

## 10) ELASTICIDAD y FLUJO VISCOSO

### La ELASTICIDAD: un proceso reversible

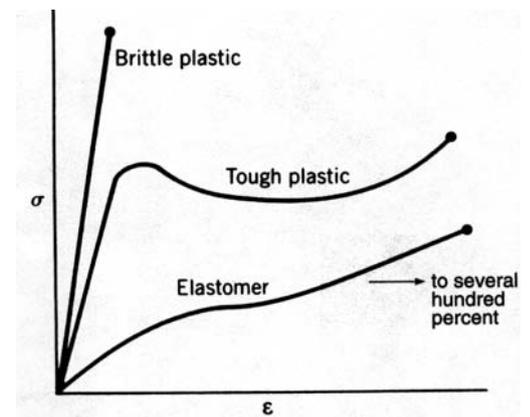
En un material elástico ideal, los movimientos ante tensiones son muy rápidos y reversibles, y la pieza recupera completamente la forma original luego de eliminada la tensión.

Se presentan 2 casos extremos de elasticidad:

- en plásticos rígidos y quebradizos: sólo a muy pequeñas elongaciones; y
- en elastómeros: a grandes elongaciones.

Al aumentar T:

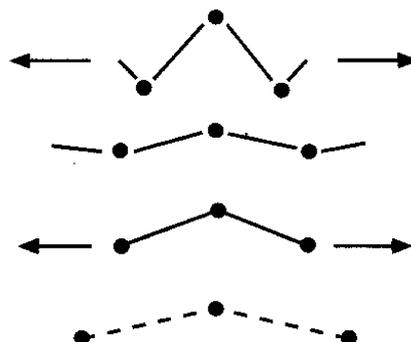
- en un vidrio: mód. Young disminuye;
- en un elastómero: mód. Young aumenta (¡!).



### Tipos de Elasticidad

1) *Por cambios en la E. Interna de Tensión (resorte entálpico en sólidos vítreos)*

En sólidos vítreos, sólo se permiten pequeñas elongaciones antes de la rotura, que involucran pequeños apartamientos de los átomos alrededor de sus posiciones fijas de equilibrio. Los estiramientos involucran a las uniones covalentes y a las (mucho menos importantes) fuerzas atractivas intermoleculares.

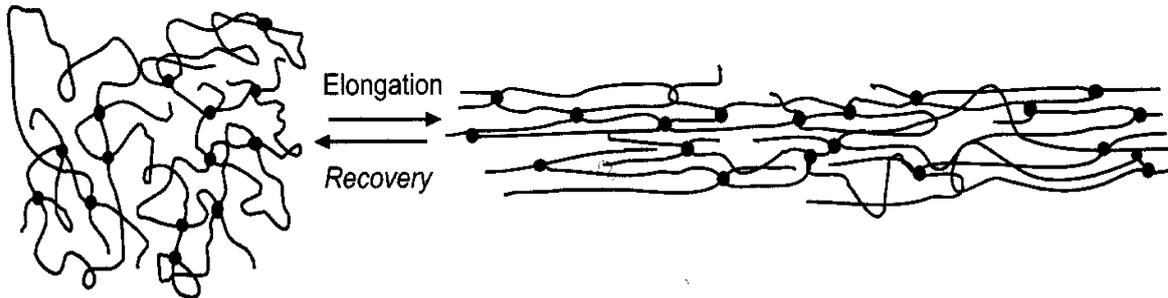


Elastic

Valence Angle and  
Distance Distortions

## 2) Por cambios en la Entropía Conformacional (resorte entrópico en elastómeros)

Goma vulcanizada a  $T > T_g$ : permite elongaciones de hasta 1000% sin rotura.

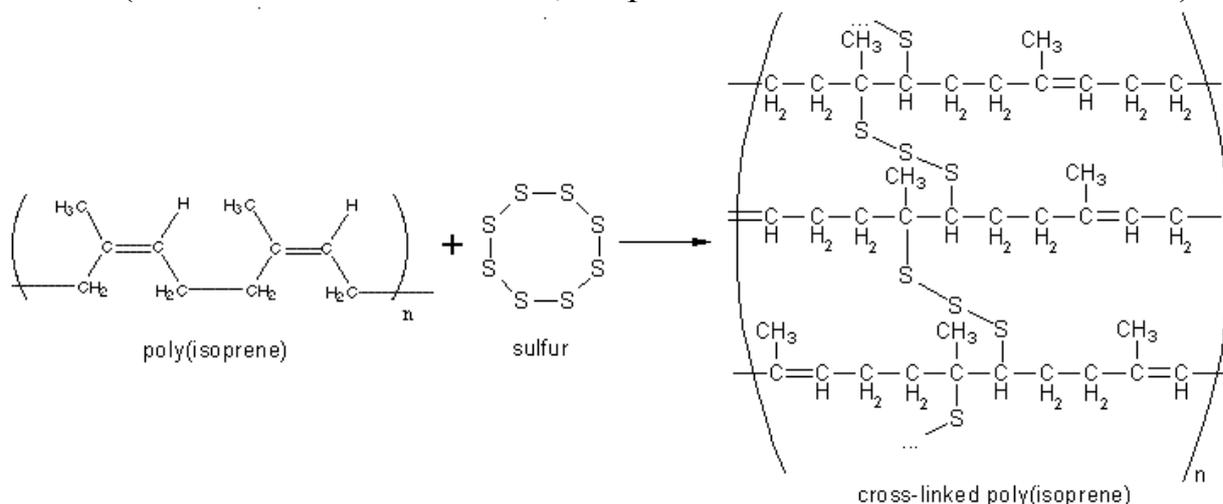


Durante el estiramiento, el volumen del elastómero permanece prácticamente constante. Es decir, que en dicho proceso disminuye muy poco la distancia media entre cadenas. Esto sugiere que ocurren muy pequeñas variaciones de energía interna por cambios en las interacciones intermoleculares, mientras que sí ocurren importantes reducciones en la entropía conformacional.

## Elastómeros

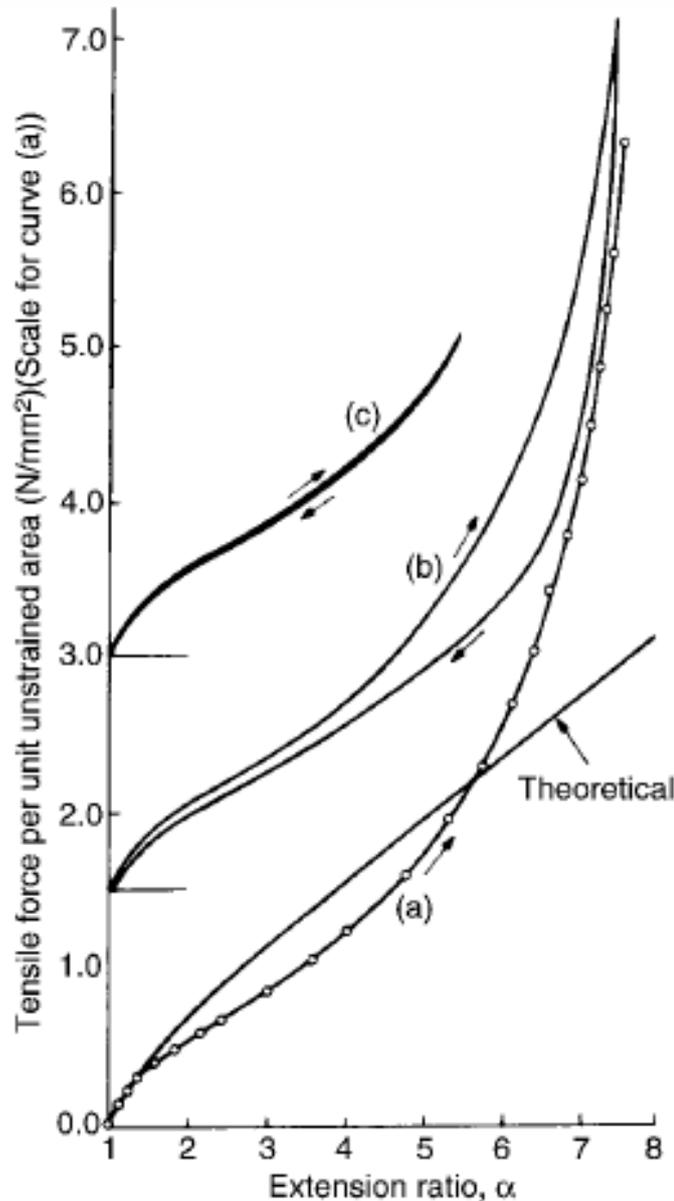
Para que un material polimérico sea una **goma**, se requieren: a) cadenas flexibles; b) bajas atracciones intermoleculares; y c) ausencia espontánea de cristalinidad (aunque sí es deseable la cristalinidad reversible inducida por estiramiento). Esto requiere de materiales amorfos con  $T_g$ 's subatmosféricas.

La goma base se transforma en un **elastómero** por vulcanización o curado en un molde (o menos frecuentemente, en procesos continuos de extrusión):



En el PI vulcanizado, el módulo aumenta a altas extensiones porque el alineamiento de cadenas promueve cristalizaciones reversibles.

## Elastómero ante Tracción-Elongación a $\dot{\epsilon} = \text{cte.}$



En todos los casos, hasta deformaciones relativamente pequeñas (p. ej., de hasta 0,3 ó 30%), el material responde a la Ley de Hooke, con módulo elástico prácticamente constante.

(c) Con estiramientos de hasta  $\epsilon = 5$  ó 500%, el material se comporta como elástico no lineal pero reversible (sin histéresis mecánica).

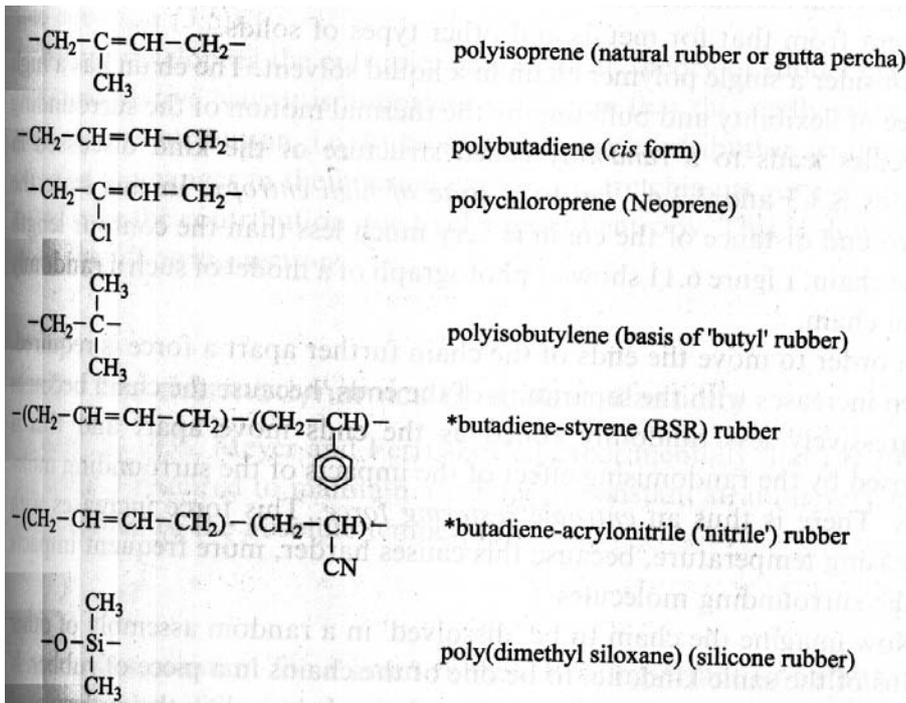
(b) Con estiramiento hasta  $\epsilon = 7$  (ó 700%), el material continúa elástico pero en forma irreversible (con histéresis mecánica).

(a) Material no lineal estirado hasta la rotura a  $\epsilon > 7$  (ó 700%).

La curva teórica no tiene en cuenta el aumento del módulo por cristalización.

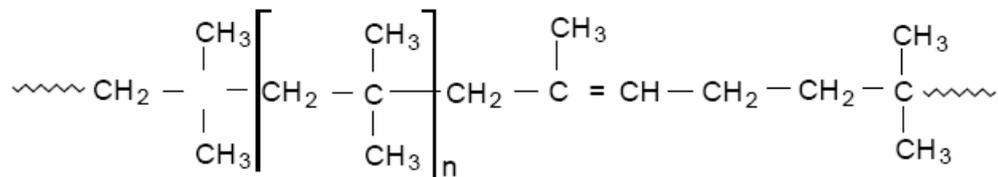
Con el agregado de negro de humo y a estiramientos relativamente pequeños, el material continúa elástico, pero exhibe ciclo de histéresis. Es decir, se tiene un material resiliente que permite evacuar energía en forma de calor.

## Principales Gomas Industriales



**Fig. 6.10** Repeat units of some important natural and synthetic rubbers. In the copolymers marked with an asterisk the respective monomer units occur in a random sequence along the chain (but see also section 12.3.3).

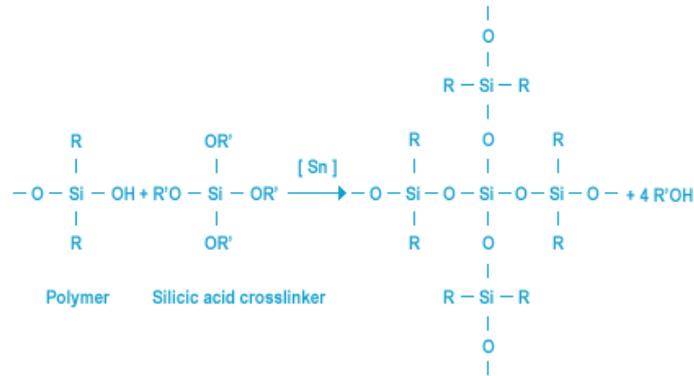
- Homopolímeros diénicos (PI, cisPB, PCI): la alta flexibilidad molecular se debe al bajo impedimento estérico de las simples ligaduras contiguas a las dobles ligaduras en la cadena principal, a las bajas atracciones intermoleculares, y al hecho de que sólo cristalicen reversiblemente con altas elongaciones.
- Poliisobutileno: exhibe una baja Tg (= -70 °C).  
El PIB es poco cristalino por la simetría molecular y por las fuerzas intermoleculares débiles (de Van del Waals). Sin embargo, cristaliza reversiblemente en elongación. El PIB no es vulcanizable. Para vulcanizarlo, se lo copolimeriza con isopreno. La goma generada se llama “caucho butilo” [un poli(isobutileno-*co*-isopreno) con 2-5% de isopreno].



El elastómero resultante es saturado (y por lo tanto químicamente estable) y además es impermeable a los gases (es el material de las cámaras de neumáticos).

- Copolímeros SBR y NBR: no exhiben cristalinidad a altas elongaciones.
- Siliconas: poseen una alta flexibilidad de cadena por el -O- en cadena principal. Se parte de aceites siliconados hidroxiterminados (un prepolímero). Este luego se vulcaniza mediante agentes entrecruzantes;

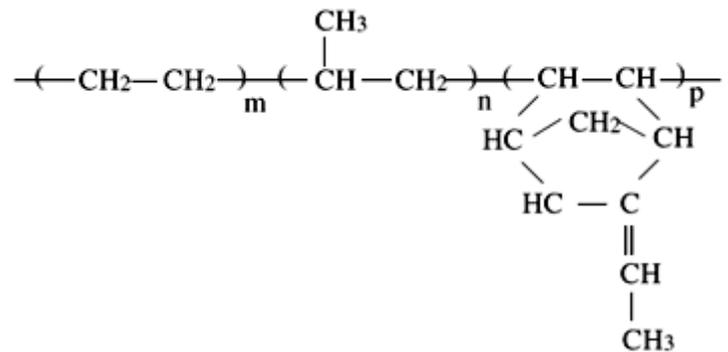
como p.ej. un éster del ácido silícico, que genera potencialmente puntos de ramificaciones tetrafuncionales:



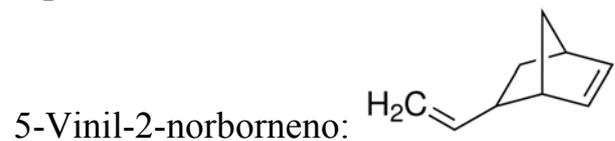
Otra goma importante:

- Goma EPDM: terpolímero de etileno, propileno y un comonomero diénico.

Las secuencias cortas de etileno y propileno evitan la cristalinidad.



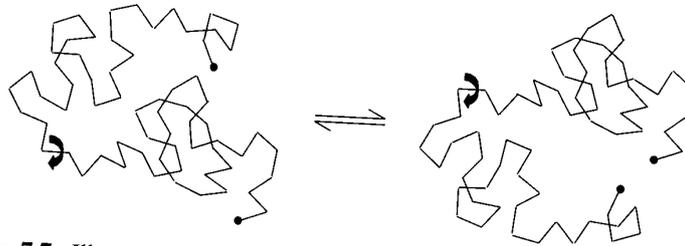
Comonomeros diénicos típicos del terpolímero EPDM:



## Resorte Entrópico

Consideremos una cadena polimérica en solución ideal, es decir: en ausencia de interacciones entre átomos y con cadenas perfectamente flexibles.

Las energías asociadas a cambios conformacionales son muy pequeñas, porque sólo involucran a rotaciones alrededor de uniones químicas simples:



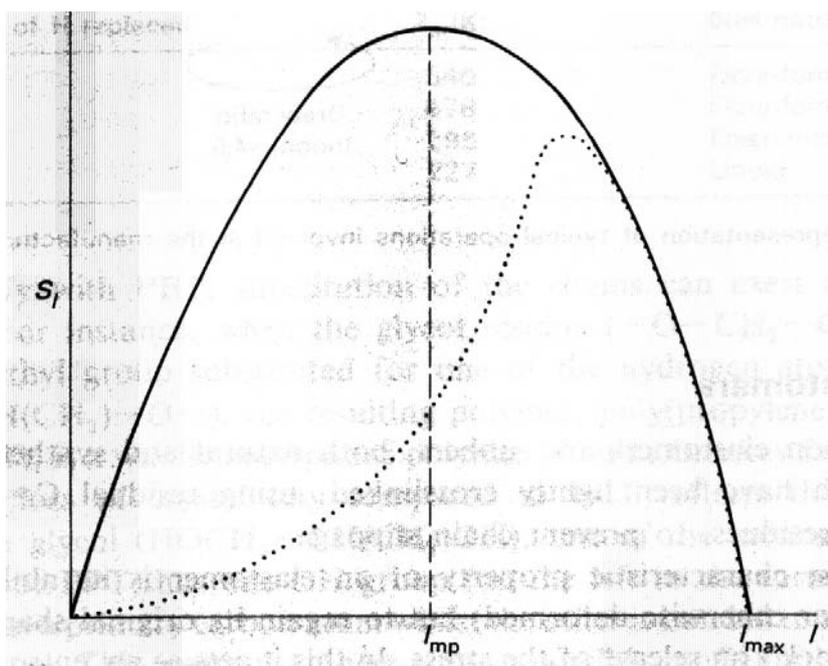
**Figure 7.7.** Illustration of the reduction in the end-to-end separation of a polymer chain end achieved by altering the conformation about a single backbone bond.

La entropía conformacional de una única molécula lineal  $S_l$  es proporcional al  $\ln$  del  $N^\circ$  posible de configuraciones moleculares  $\Omega_l$ :

$$S_l \propto k \ln \Omega_l \quad (k: \text{cte. de Boltzmann}).$$

En ausencia tensiones, existe una distribución de probabilidades para la distancia extremo-a-extremo  $l$ . Adquiere valores nulos en  $l = 0$  y en  $l = l_{\text{máx.}}$  y alcanza un valor más probable  $l_{\text{mp}}$  cuando  $S_l$  es máximo (curva continua). Cuando la molécula se estira por encima de  $l_{\text{mp}}$ , se reduce la entropía conformacional total.

### Entropía Conformacional ( $S_l$ ) vs. Distancia Extremo a Extremo ( $l$ )



*Curva continua: caso de molécula sin estirar:*

*Curva punteada: caso de molécula estirada (p. ej., debido a un flujo):*

El número de conformaciones se reduce mucho a bajos  $l$  pero menos a altos  $l$ , por lo que el máximo de entropía conformacional se corre hacia la derecha.

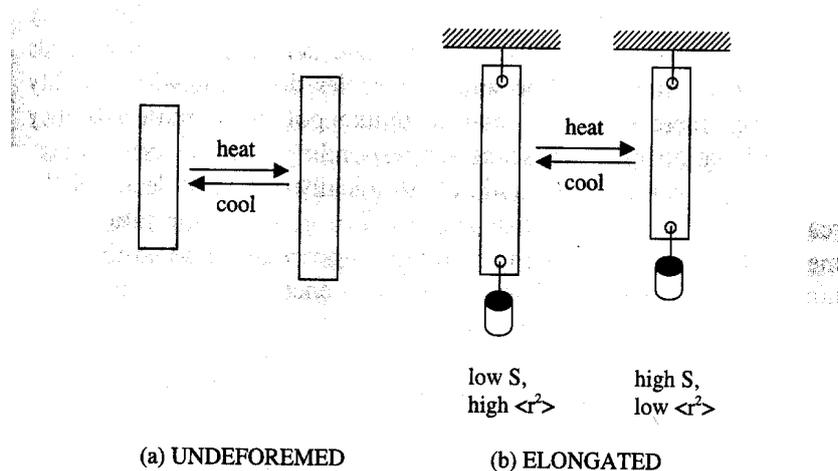
Y aumentando  $T$ , se eleva todo el diagrama.

En una goma vulcanizada, las atracciones intra- e intermoleculares se compensan, porque cada molécula está rodeada por otras de la misma naturaleza química. En definitiva, ocurre una situación esencialmente similar a la descrita con una sola molécula, pero con muchas cadenas estirándose simultáneamente.

## Termodinámica de las deformaciones

Una probeta elastomérica exhibe comportamientos térmico-mecánicos muy distintos al de la mayoría de los materiales:

- al calentarla en ausencia de tensión, se estira por el incremento en la cinética molecular; pero
- al calentarla cuando está estirada bajo tensión constante, se contrae por el incremento de la entropía configuracional con  $T$  (aumenta el módulo elástico).



Length changes in rubber samples upon heating and cooling. In (b) the deforming force is suggested by the weight hanging from the rubber band.

\* \* \*

*Resumiendo...*

Ante una aplicación de fuerzas extensionales, y en base a mediciones y a consideraciones termodinámicas, puede demostrarse que:

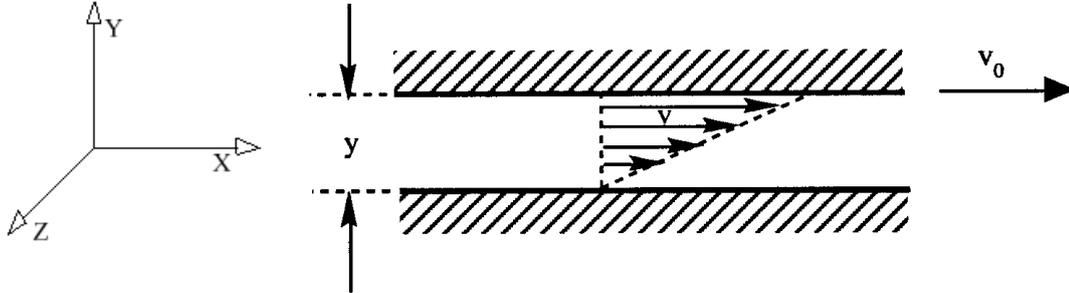
- en metales o sólidos vítreos, se estiran las uniones químicas sin resbalamiento molecular y domina el cambio en energía libre asociada a las fuerzas intermoleculares; y
- en elastómeros, las uniones químicas se modifican muy poco pero el número de configuraciones moleculares se reducen enormemente, por lo que resulta dominante el cambio en la entropía conformacional.

# EL FLUJO VISCOSO: un proceso irreversible

## Ensayo de Corte en Líquidos

$F_{xz}$ : fuerza necesaria para mover a la pared superior (en plano xz) a  $v_0$ .

- Esfuerzo o Tensión de Corte (“Shear Stress”):  $\tau_{xy} = \frac{F_{xz}}{A_{xz}}$  [N/m<sup>2</sup>]



La velocidad del fluido en la cara superior se transmite hacia abajo por fricción molecular irreversible, generando un flujo laminar.

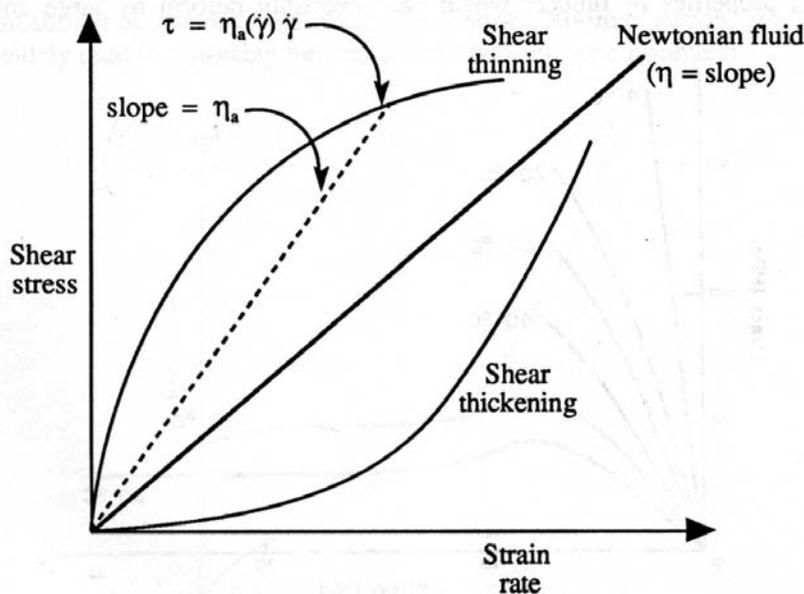
*Fluido lineal ideal*: genera un perfil de velocidades lineal. Esta aproximación puede siempre lograrse adoptando valores pequeños para  $v_0$  e  $y$ .

En tal caso:

- Vel. de Def. (“Strain Rate”) o Vel. de Corte (“Shear Rate”):

$$\dot{\gamma}_{xy} = \frac{d}{dt} \left( \frac{dx}{dy} \right) = \frac{dv}{dy} = \frac{v_0}{y} \text{ (fluido lineal)} \quad [s^{-1}]$$

## Esfuerzo de Corte vs. Vel. de Deformación en Fluidos Newtonianos y No Newtonianos:



$$\tau_{xy} = \eta \dot{\gamma}_{xy}$$

Unidades de la viscosidad  $\eta$ :

$$\begin{aligned} 1 \text{ Pa s} &= 1 \text{ (N/m}^2\text{) s} \\ &= 1 \text{ PI (Poiseuille)} \\ &= 10 \text{ dyn s/cm}^2 \\ &= 10 \text{ P (Poise)} \end{aligned}$$

Figure 11.16 Schematic plot of shear stress versus strain rate for Newtonian and non-Newtonian fluids.

$\eta$ : es una medida de la resistencia al flujo generada por fuerzas de fricción entre las moléculas de un fluido. Depende de factores como las relaciones intermoleculares y el volumen libre en fundidos. Por ello, se espera que  $\eta$  dependa fuertemente de la masa molar y de la temperatura.

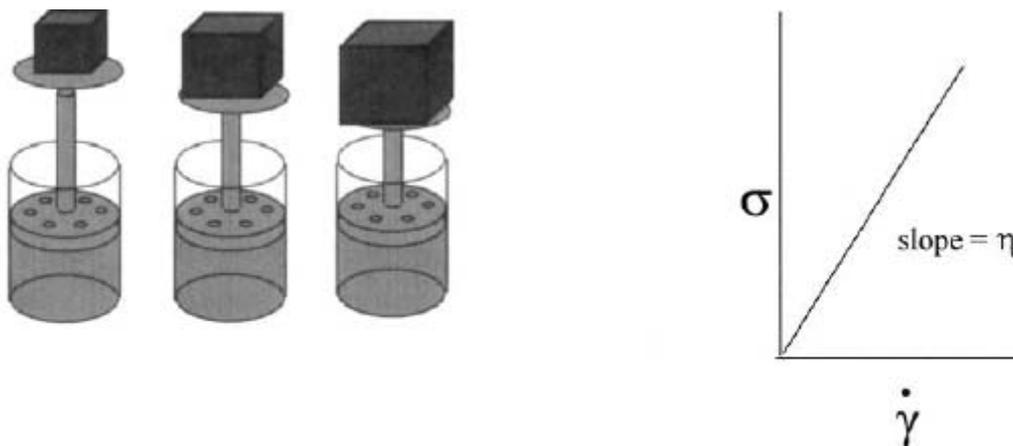
*Viscosidades medias típicas:*

**Table 10.5 Viscosities of some common materials (51)**

Composition	Viscosity, Pa·s	Consistency
Air	$10^{-5}$	Gaseous
Water	$10^{-3}$	Fluid
Polymer latexes	$10^{-2}$	Fluid
Olive oil	$10^{-1}$	Liquid
Glycerine	$10^0$	Liquid
Golden syrup	$10^2$	Thick liquid
Polymer melts	$10^2-10^6$	Toffee-like
Pitch	$10^9$	Stiff
Plastics	$10^{12}$	Glassy
Glass	$10^{21}$	Rigid

## Fluidos Newtonianos

Los fluidos más comunes de moléculas pequeñas como el agua, los gases, los aceites y la glicerina, son básicamente newtonianos.

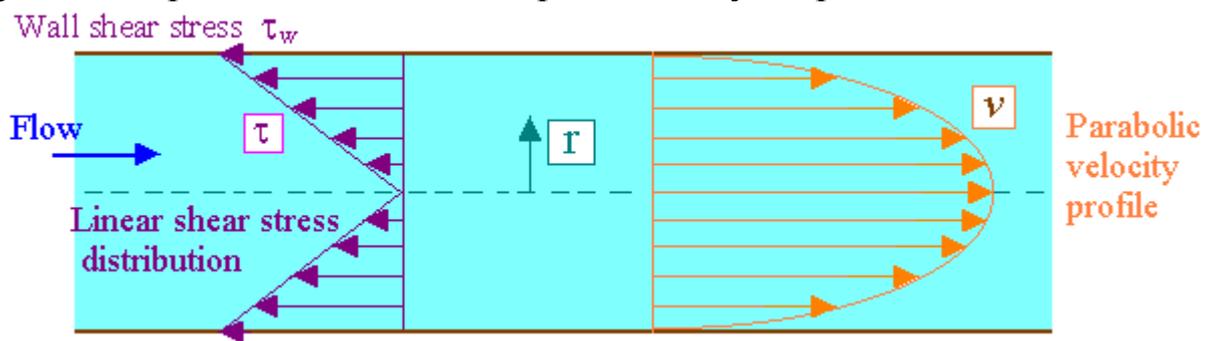


**FIGURE 2.11 Newton's Law and dashpot.** Flow is dependent on the rate of shear and there is no recovery seen. A dashpot, examples of which include a car's shock absorber or a French press coffee pot, acts as an example of flow or viscous response. The speed at which the fluid flows through the holes (the strain rate) increases with stress!

$$\tau_{xy} = \eta \dot{\gamma}_{xy} \quad (\eta = \text{cte.})$$

### Fluido newtoniano en régimen laminar:

Se genera un perfil de velocidades parabólico y un perfil de tensiones lineal:



### Fluidos No-Newtonianos

En fluidos no newtonianos, la ecuación de Newton sólo se verifica con esfuerzos de corte pequeños.

Definimos:

- Viscosidad Aparente:

$$\tau = \eta_a (\dot{\gamma}) \dot{\gamma}_{xy}$$

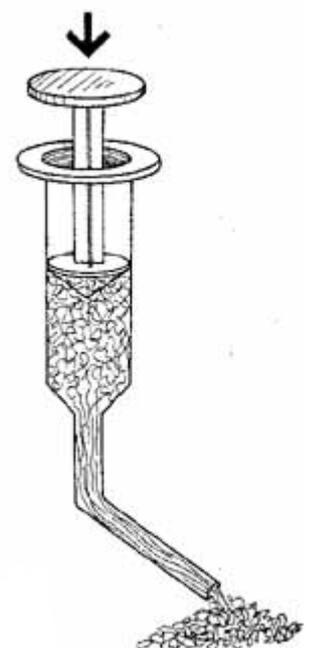
- Viscosidad a velocidad de corte nula:

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta_a (\dot{\gamma})$$

En flujos poliméricos, el comportamiento más común es la pseudoplasticidad. Ocurre por un estiramiento y desentrevamiento molecular a altas velocidades de deformación.

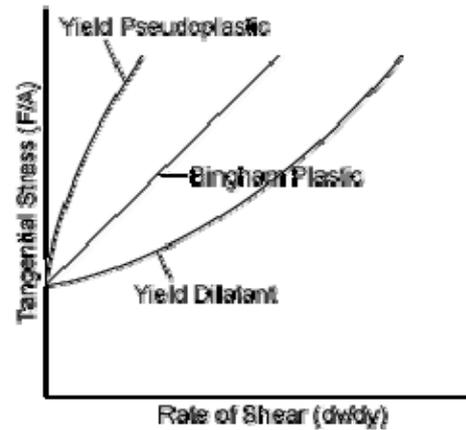
Ej.: Fijador de cabello [un gel acuoso de poli(acetato de vinilo-co-vinil pirrolidona)]. Sin aplicarle esfuerzos, el gel no fluye y queda pegado a la mano. Pero en cambio, frotado entre los dedos luce poco viscoso (como una glicerina).

Al terminar el flujo, las moléculas estiradas tenderán a reovillarse, denotando la naturaleza levemente elástica de los fluidos, que como las gomas vulcanizadas reaccionan como un resorte entrópico.



En el caso de los termoplásticos fundidos, se requiere aplicar una tensión mínima para que se desenreden y comiencen a fluir (pseudoplasticidad con “yield”).

Ej. de fluidos dilatantes: masa de harina y agua.



Video que compara el agua y el engrudo:

<http://www.youtube.com/watch?v=bLiNHqwgWaQ>

En algunos sistemas, la viscosidad cambia con el tiempo:

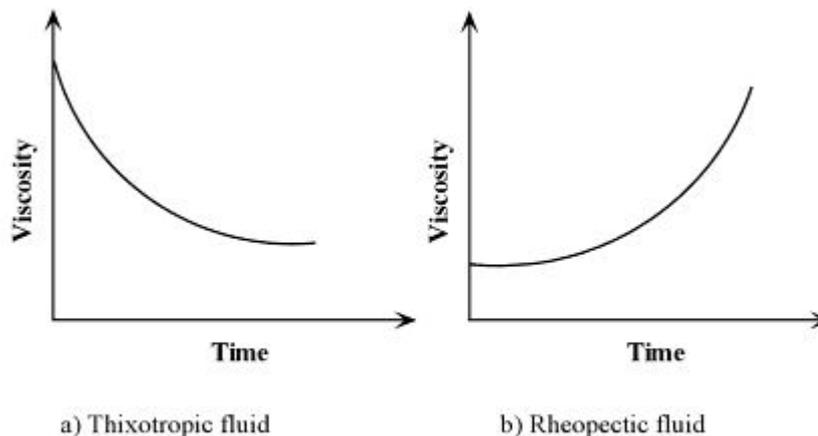
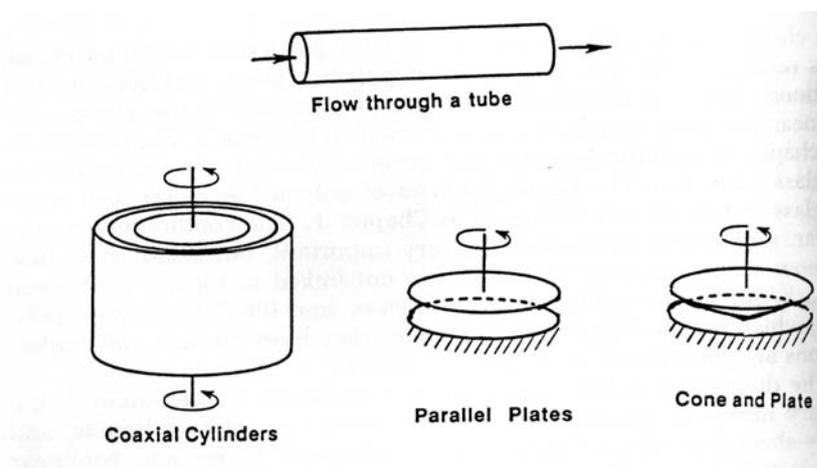


Figure 1.3. Change in Viscosity of time-dependent non-Newtonian fluids.

## Viscosímetros/ Reómetros



En los viscosímetros giratorios, se impone una velocidad angular constante a una de las partes, y se mide el torque necesario luego de alcanzar un flujo laminar estable (relación causa-efecto invertida).

El  $\dot{\gamma}$  generado está determinado por la velocidad angular impuesta y por el espesor del fluido entre las placas.

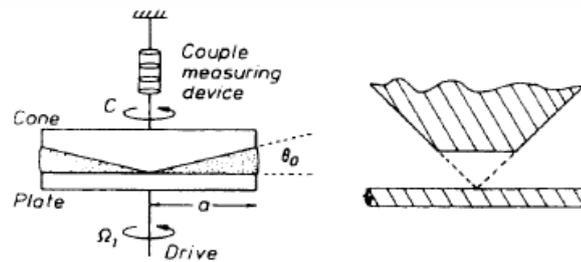


Figure 10.22 The cone-and-plate viscometer, showing the cone on top, a rotating plate, and couple attached to the cone. The inset shows a form of truncation employed in many instruments (52).

En cilindros coaxiales y equipos de cono y plato, se procura aplicar un perfil de velocidades lineal, con  $\dot{\gamma}$  constante.

Video de viscosímetro rotacional Brookfield: <https://www.youtube.com/watch?v=AGcyXbASPZ>  
c

## FLUIDOS PSEUDOPLÁSTICOS

Representemos ahora viscosidad aparente vs. velocidad de deformación.

**Soluciones poliméricas:**

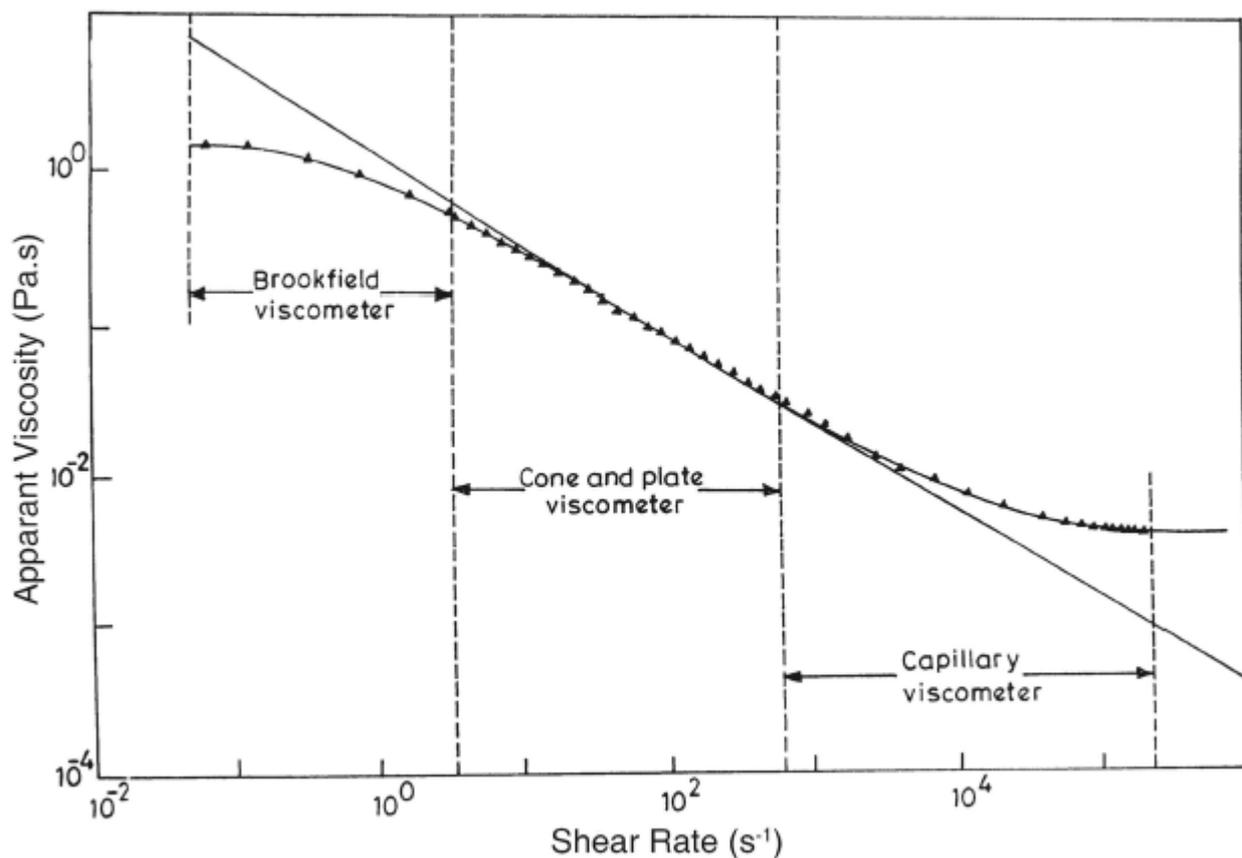


Fig. 5 Demonstration of zero shear and infinite shear viscosities for a polymer solution

Las soluciones poliméricas exhiben también mesetas de viscosidad a muy altas velocidades de deformación, con:

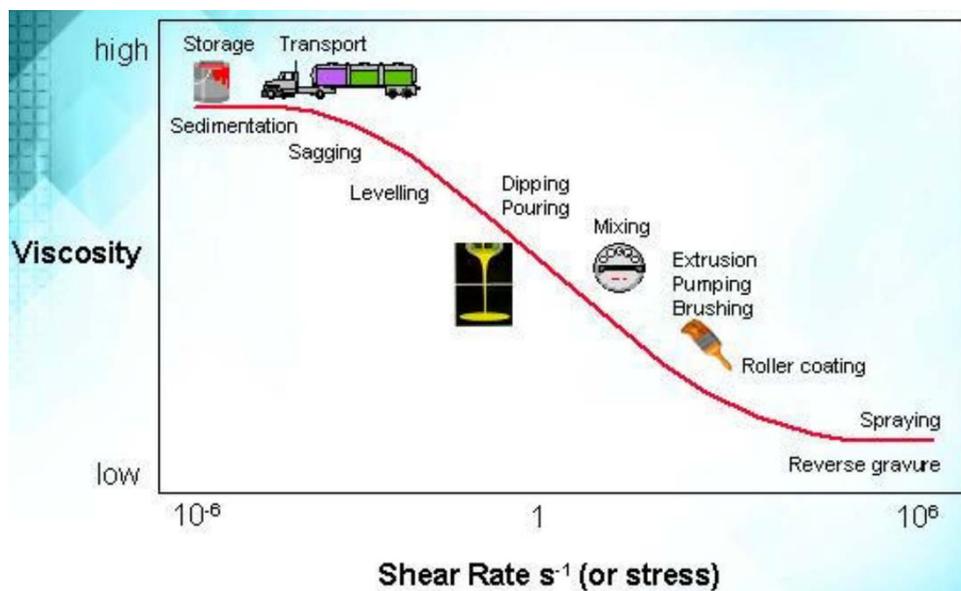
- Viscosidad a muy alta velocidad de corte:

$$\eta_{\infty} = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \eta_a(\dot{\gamma})$$

En muchos casos,  $\eta_{\infty}$  es sólo algo mayor que la viscosidad del solvente.

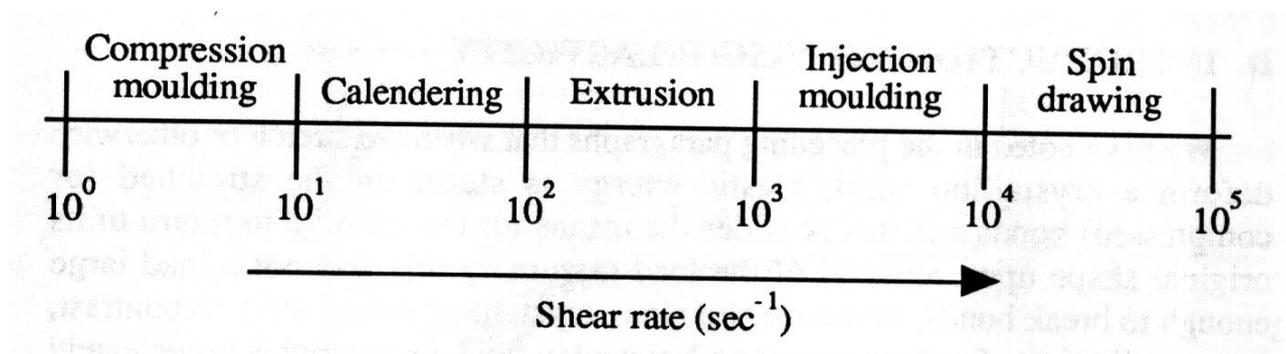
Este tipo de comportamiento se observa en soluciones poliméricas pero en ningún otro caso (fundidos, mezclas, espumas, emulsiones, o suspensiones).

Ej.: Caso de una pintura (una solución o dispersión polimérica pseudoplástica)



La pintura reacciona en una forma que es técnicamente favorable: al aplicarla con pincel o con soplete, su viscosidad aparente es baja, pero luego de aplicada sobre una pared, no fluye por gravedad debido a un aumento en la viscosidad aparente.

*Valores típicos de  $\dot{\gamma}$  en el procesamiento de termoplásticos*

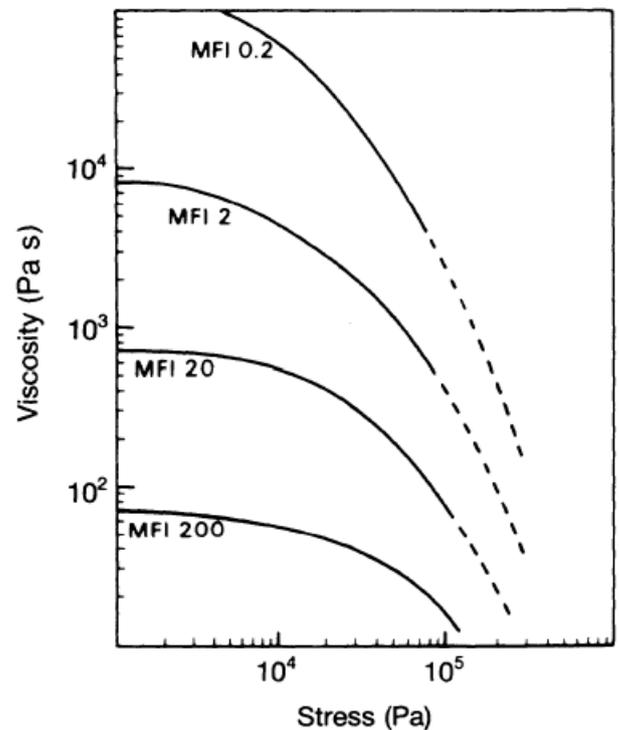
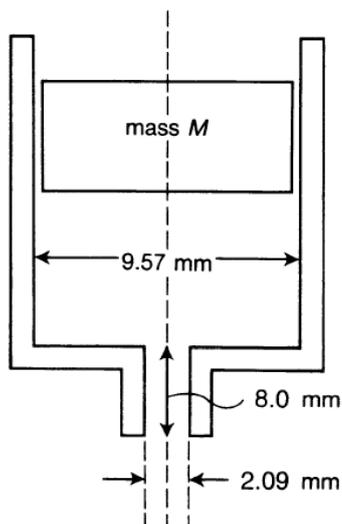


## Melt Flow Index

Es una medida técnica sencilla que se relaciona en forma inversa con la viscosidad.

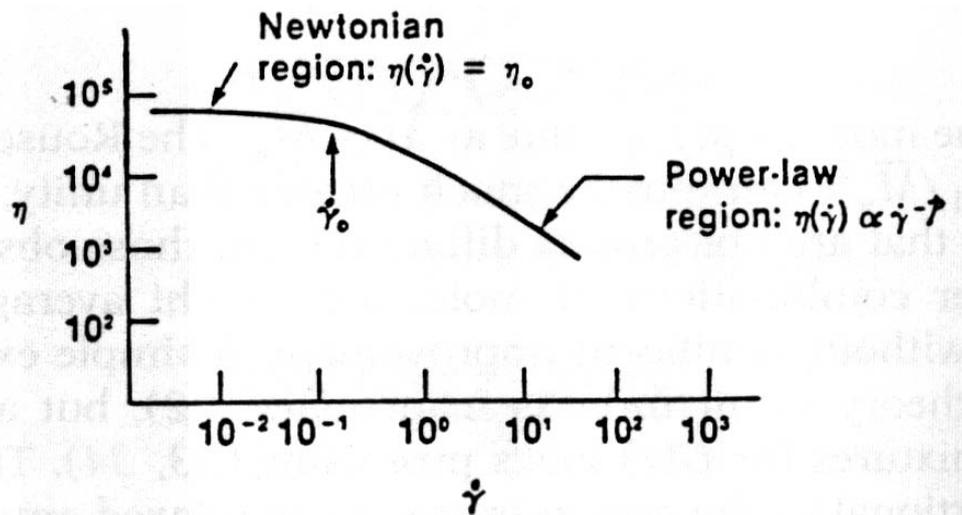
MFI: Masa de polímero, en gramos, que fluye en 10 min. a través de un capilar de diámetro y longitud especificadas debido a la presión aplicada con pesos conocidos, y a temperaturas controladas.

Ej.: Fundido de LDPE de distintas masas molares a 170 °C:



## Seudoplasticidad: Región de potencia

Representamos  $\eta_a$  vs.  $\dot{\gamma}$  en diagrama doble logarítmico:



El diagrama queda definido por 2 asíntotas rectas: una horizontal representativa de la región newtoniana, y otra inclinada representativa de la región de la potencia.

Nótese que la región de potencia ocurre sólo en un cierto rango de  $\dot{\gamma}$  (los fluidos reales presentan valores máximos y mínimos de  $\eta_a$ ).

En la región de potencia, adoptamos la siguiente funcionalidad entre la tensión y la vel. de deformación:

$$\tau = K_2 \dot{\gamma}^n$$

- $K_2$ : Índice de consistencia; [Pa s<sup>n</sup>]
- $n \leq 1$ : Potencia (=1 con ley de Newton).

Como  $\tau = \eta_a \dot{\gamma}$ :

$$\eta_a = K_2 \dot{\gamma}^{(n-1)}$$

**Table 10.6** Typical power-law parameters of a selection of well-known materials for a particular range of shear rates (52)

Material	$K_2$ (Pa·s <sup>n</sup> )	$n$	Shear rate range (s <sup>-1</sup> )
Ball-point pen ink	10	0.85	10 <sup>0</sup> –10 <sup>3</sup>
Fabric conditioner	10	0.6	10 <sup>0</sup> –10 <sup>2</sup>
Polymer melt	10,000	0.6	10 <sup>2</sup> –10 <sup>4</sup>
Molten chocolate	50	0.5	10 <sup>-1</sup> –10
Synovial fluid	0.5	0.4	10 <sup>-1</sup> –10 <sup>2</sup>
Toothpaste	300	0.3	10 <sup>0</sup> –10 <sup>3</sup>
Skin cream	250	0.1	10 <sup>0</sup> –10 <sup>2</sup>
Lubricating grease	1,000	0.1	10 <sup>-1</sup> –10 <sup>2</sup>

## Efectos del Peso Molecular, la Dispersidad y la T sobre $\eta_0$

### a) Efecto del peso molecular medio en polímeros lineales

Bajos polímeros: de hasta 500 átomos de C en la cadena principal:

$$\eta_0 = K_b (DP)_w^{1.0}$$

$(DP)_w$ : grado de polim. medio en peso.

Altos polímeros:

$$\eta_0 = K_a (DP)_w^{3.4}$$

En este caso, al duplicar la masa molar,  $\eta_0$  crece  $2^{3.4} \approx 10$  veces!

El  $M$  crítico se relaciona con el  $M$  entre pts de enredamiento.

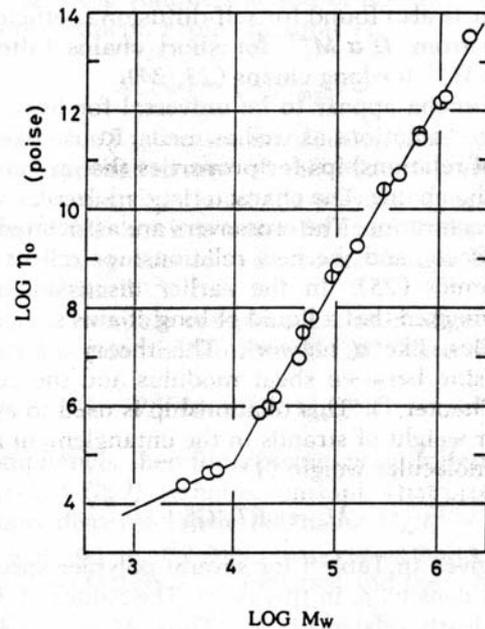


FIGURE 32. Zero shear viscosity (at constant monomeric friction coefficient) versus molecular weight for nearly monodisperse polyisoprene. The two lines have slopes of 1.0 and 3.7. (Reproduced from reference 21. Copyright 1972 American Chemical Society.)

### b) Efecto de la Dispersidad en polímeros lineales

Triángulos blancos:  
PS fundido de  $M_w$   
160000 y  $M_w/M_n$   
<1,2.

Puntos negros: PS  
fundido de  $M_w$   
260000 y  $M_w/M_n$  2,4.  
Este material es  
menos Newtoniano o  
viscoelástico lineal.  
La fracción de bajas  
masas molares actúa  
como lubricante de las  
cadenas largas. y  
reduce  $\eta_a$  aún a bajos  
 $\dot{\gamma}$ .

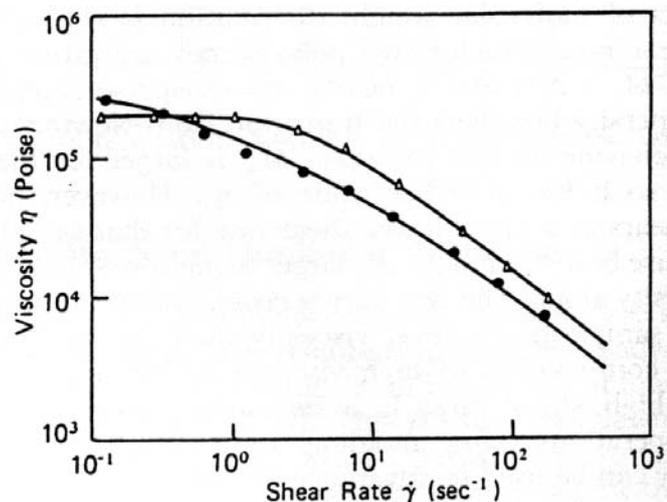
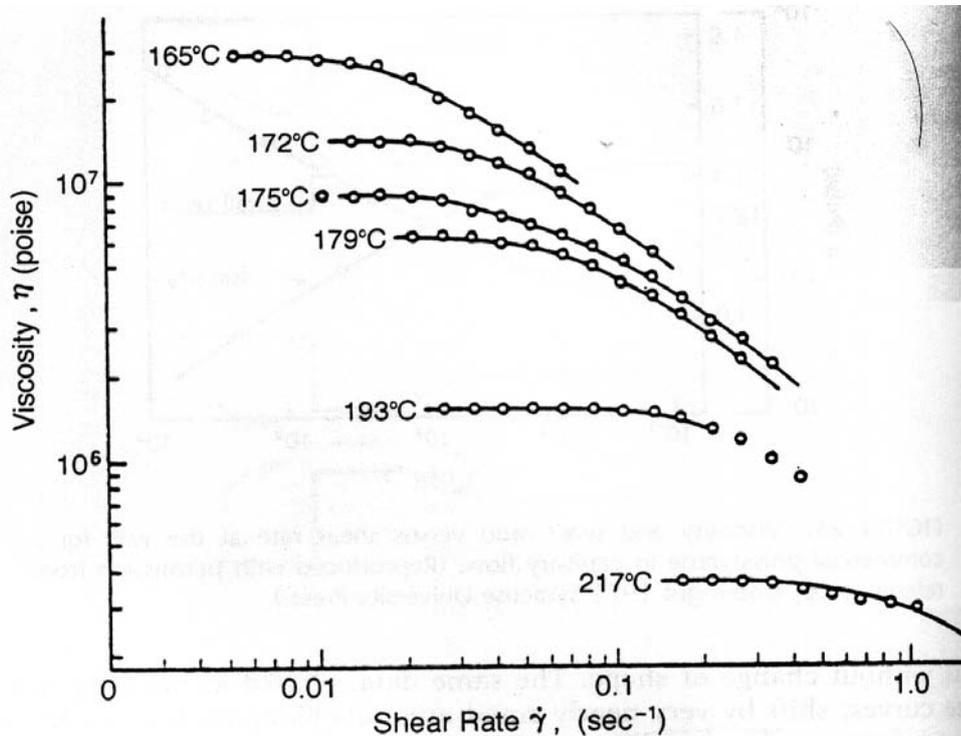


FIGURE 40. Viscosity–shear rate results for polystyrene melts with different molecular weight distributions. The filled symbols represent data for a commercial polystyrene ( $M_w = 260\,000$ ;  $\bar{M}_w / \bar{M}_n \sim 2.4$ ). The open symbols represent data for a nearly monodisperse polystyrene ( $\bar{M}_w = 160\,000$ ;  $\bar{M}_w / \bar{M}_n < 1.1$ ). (Reproduced with permission from reference 16. Copyright 1975 Syracuse University Press.)

### c) Efecto de la Temperatura

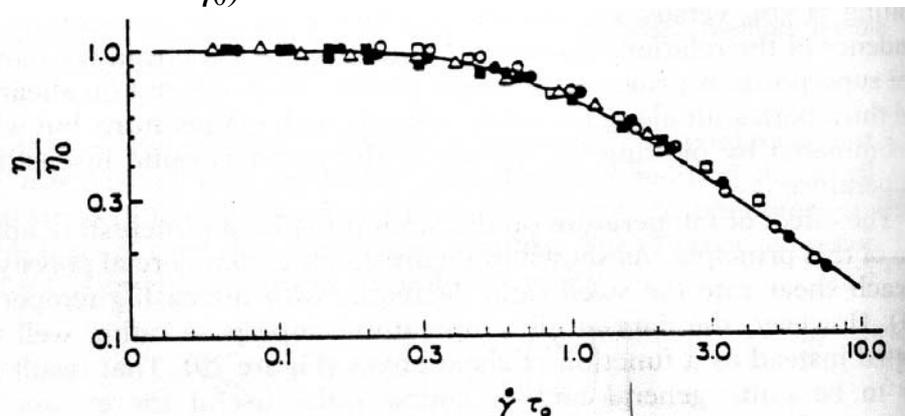
En una dada muestra, la viscosidad del fundido baja fuertemente con la temperatura:



**FIGURE 26.** Viscosity versus shear rate for a nearly monodisperse polystyrene at several temperatures. (Reproduced with permission from reference 17. Copyright 1974 John Wiley and Sons, Inc.)

El efecto de bajar  $T$  es similar al de aumentar  $M$ .

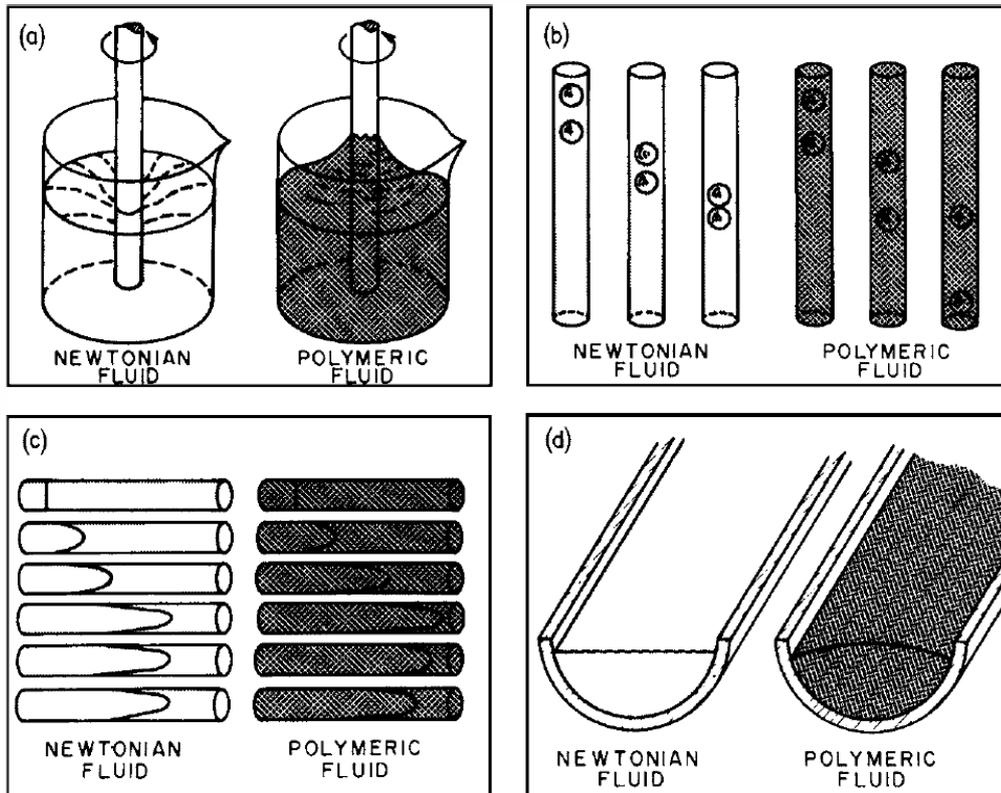
El conjunto de curvas anteriores se puede representar mediante una única curva maestra que resulta independiente de  $T$  y de los valores mínimos de  $\dot{\gamma}$ ,  $\eta_0$  y  $\tau_0$  (la tensión finita a  $\eta_0$ ):



**FIGURE 27.** Viscosity–shear rate master curve for results shown in Figure 26. The various symbols represent data obtained at different temperatures. (Reproduced with permission from reference 17. Copyright 1974 John Wiley and Sons, Inc.)

## Comportamientos de Fluidos Newtonianos vs. No-Newtonianos

Luego de ser estirados en flujos de corte, los fluidos poliméricos No-Newtonianos reaccionan elásticamente al reducirse las tensiones.



**FIGURE 8** Several experiments illustrating the differences between a Newtonian fluid and a polymeric fluid. (a) The surface of a Newtonian fluid is depressed near a rotating rod, whereas a polymeric fluid tries to climb the rod. (b) When two spheres are dropped one after the other into a Newtonian liquid, the second sphere always catches up and collides with the first one. In the polymeric liquid, if we wait a critical length of time between dropping the spheres, the spheres tend to move apart. (c) The two fluids are being pumped into circular tubes. The figure shows successive snapshots. The pump is turned off after the fourth frame. The Newtonian fluid comes to rest, whereas the polymeric liquid recoils, illustrating a "memory effect." (d) When flowing in a trough, the surface of the Newtonian fluid is flat, except for a meniscus effect, whereas the polymeric liquid has a slightly convex surface. [From Bird, R. D., and Curtiss, C. F. (1984). *Phys. Today* 37, 36–43.]

### (a) Efecto Weissenberg.

Mientras que un fluido Newtoniano es forzado hacia radios mayores por efecto inercial, el polímero se acumula contra el cilindro giratorio. Las cadenas son extendidas por la rotación, pero los enredamientos generan una fuerza reactiva elástica que eleva el material para reducir el corte.

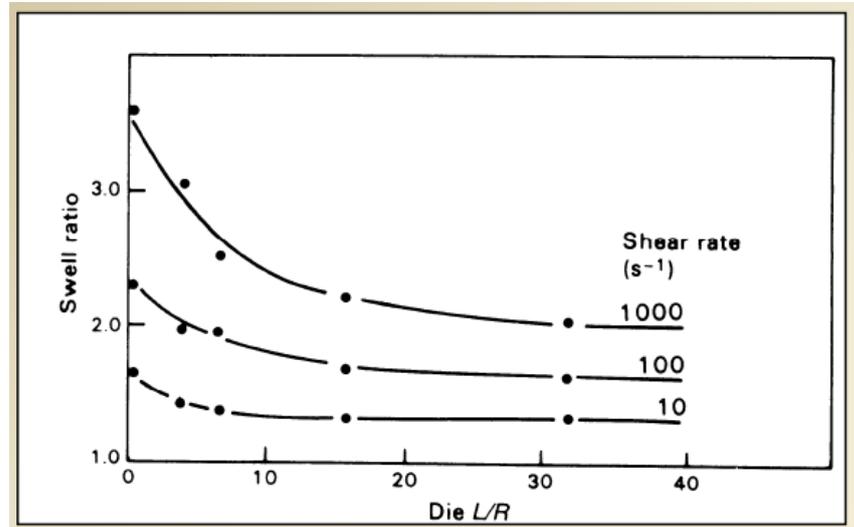
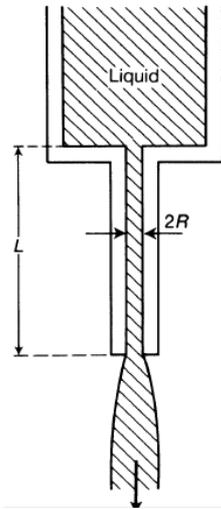


**Figure 10.20** Molecular forces involved in the Weissenberg effect. Note polymer orientation and entanglements.

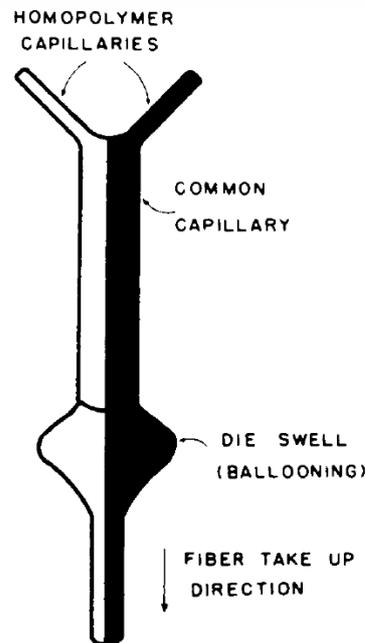
## Hinchamiento a la salida de una tobera de extrusión (“die swell”)

a) Extrusión de PP a 210 °C

$$\text{Relación de hinchamiento (“swell ratio”)} = \frac{\text{Diámetro extrudado}}{\text{Diámetro del capilar}}$$



b) Coextrusión de 2 fibras poliméricas de distintos coeficientes de expansión térmica. Permite producir fibras enrolladas para alfombras:



**Figure 10.21** Bicomponent fibers are often used in the manufacture of rugs, because a mismatch in the expansion coefficients causes curling on cooling. However, the second normal forces must match, so that the die swell on both sides is the same (56).

“Understanding Material Properties by Identifying Key Rheological Characteristics” (Malvern)

[https://www.brainshark.com/malvern/vu?pi=zEkzQ8a25z125wz0&tx=enews\\_dec11](https://www.brainshark.com/malvern/vu?pi=zEkzQ8a25z125wz0&tx=enews_dec11)

“A Basic Introduction to Rheology”

[https://www.brainshark.com/malvern/basic\\_rheology/z8WzK09z0z0](https://www.brainshark.com/malvern/basic_rheology/z8WzK09z0z0)