

11) INTRODUCCIÓN al ANÁLISIS DINÁMICO-MECÁNICO (DMA)

Hemos visto:

- ensayos de Tensión-Deformación en Sólidos, con ($\sigma = E \epsilon$); y
- ensayos de Tensión-Vel. de Def. en Fluidos, con ($\sigma = \eta \dot{\epsilon}$).

En ellos, el tiempo no aparece explícitamente, pero se imponen velocidades de deformación constantes y los resultados dependen del $\dot{\epsilon}$ aplicado.

Un polímero amorfo exhibe un comportamiento *vítreo* a bajas temperaturas (o a altas velocidades de deformación); *gomoso* a altas temperaturas (o muy lentas velocidades de deformación) y *viscoelástico* a temperaturas o velocidades intermedias.

El comportamiento viscoelástico significa que:

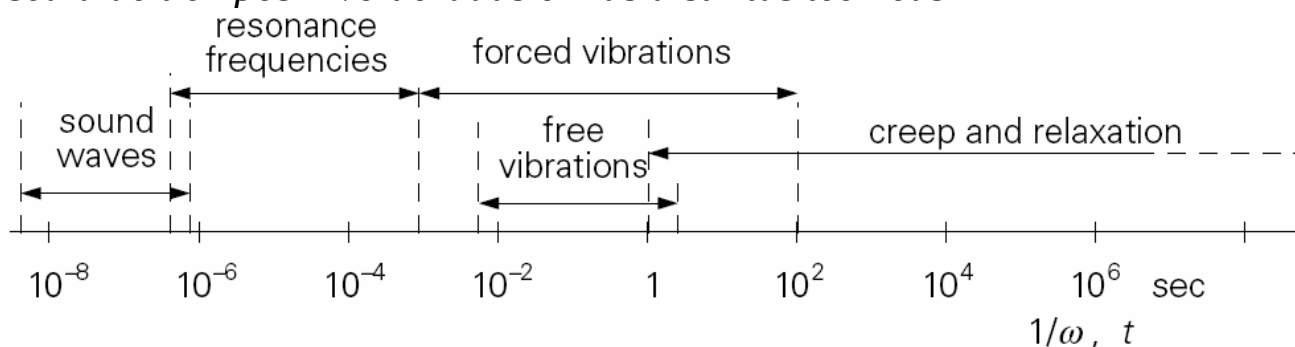
- ante un cambio escalón en la tensión, se produce un deslizamiento o “creep” no instantáneo; y
- ante un cambio escalón en la deformación, se produce una respuesta temporal en la tensión (especialmente en sólidos).

Técnicas de caracterización del comportamiento viscoelástico

Estudiaremos los siguientes comportamientos mecánico-dinámicos:

- 1) de transitorios ante ensayos escalón en la tensión (de deslizamiento/recuperación) y en el desplazamiento (de relajación de la tensión);
- 2) de oscilaciones libres amortiguadas de baja frecuencia (en péndulo vibracional de oscilación libre); y
- 3) de oscilaciones sinusoidales forzadas no resonantes en operación periódica o cuasi-periódica (en espectrómetro mecánico).

Escala de tiempos involucradas en las distintas técnicas

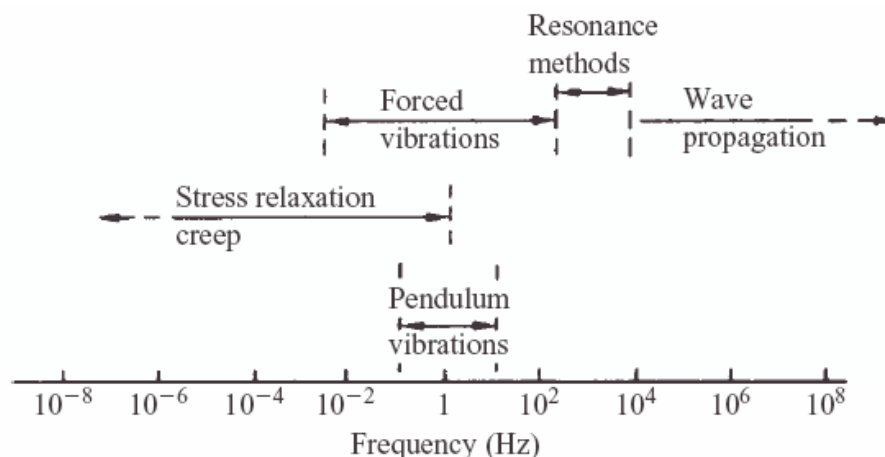


ω = velocidad angular (rad/s; s^{-1})

f = frecuencia (ciclos/s; Hz; s^{-1})

$$\omega = 2\pi f$$

Escala de frecuencias asociadas



Primera Parte: ENSAYOS ESCALÓN

1) Ensayo de Escalones en la Tensión (de Deslizamiento/ Recuperación o "Creep/ Recovery")

Se somete la muestra a una tensión constante por aplicación de una carga o peso fijos, y se mide la variación de la elongación con el tiempo.

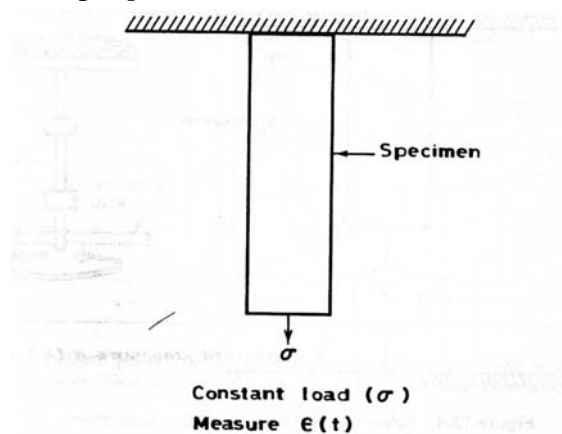
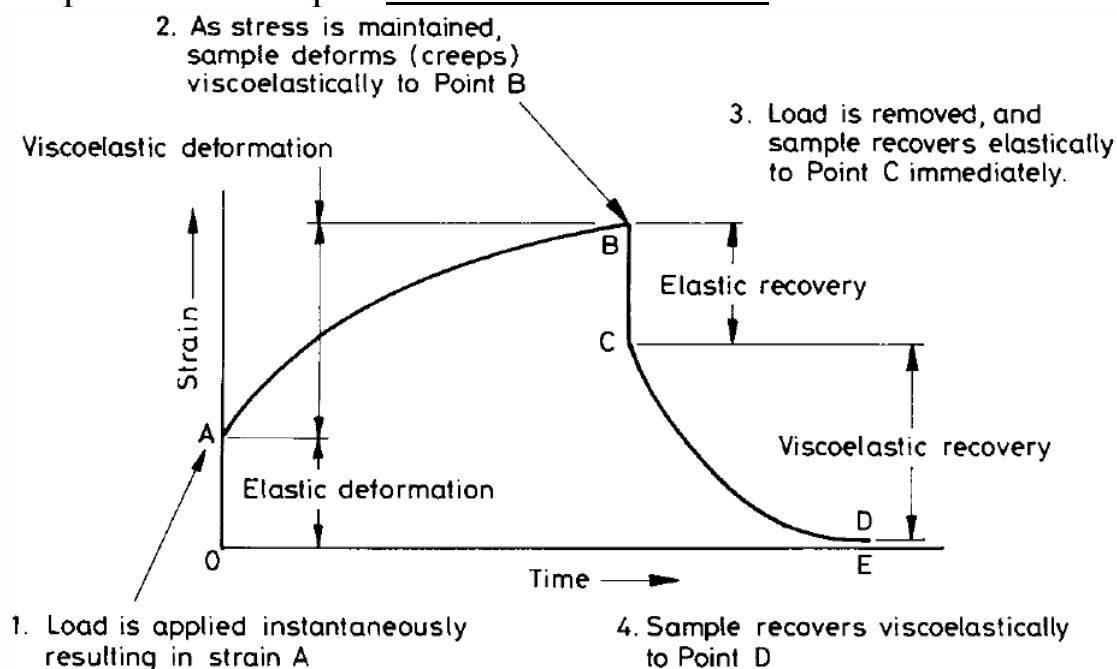


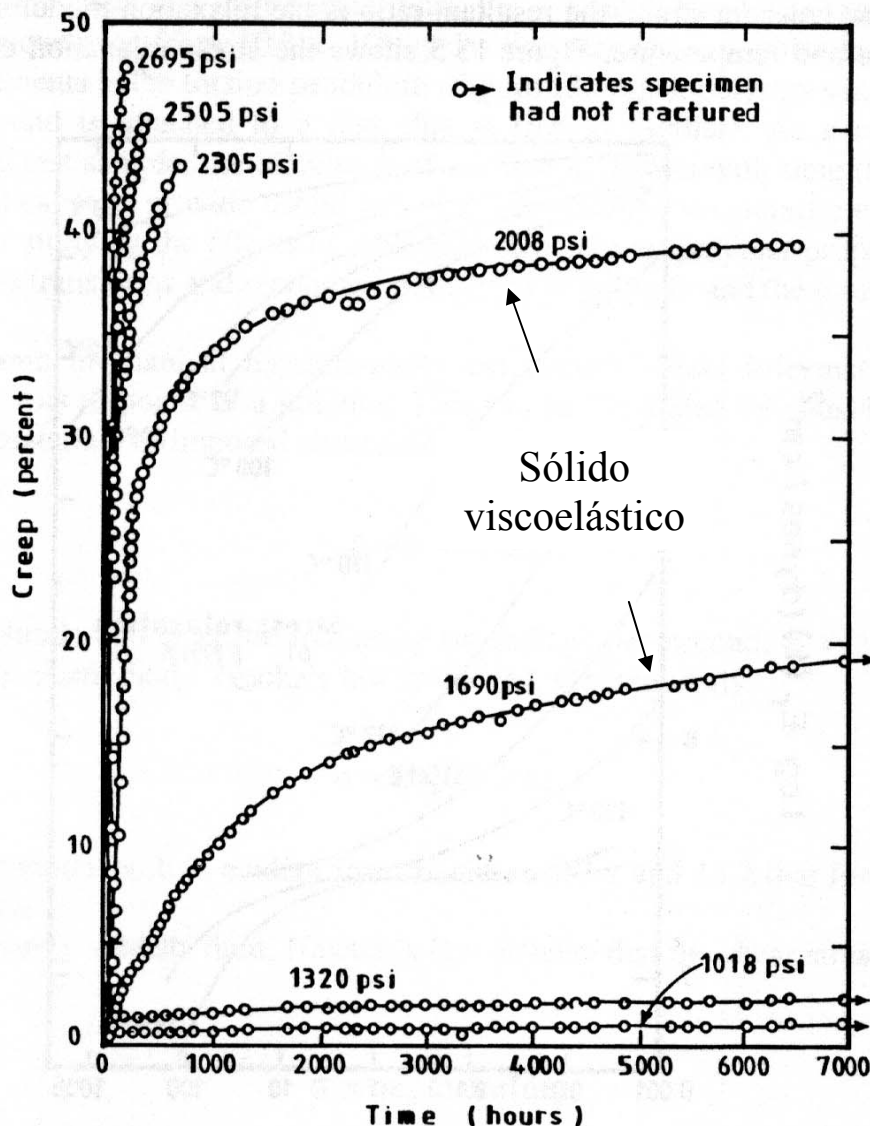
Figure 13.2 Schematic representation of creep experiment.

Respuesta de un típico material viscoelástico:



Ensayo de “creep” hasta rotura

Ej.: Acetato de celulosa a 45 °C:, aplicando tensiones constantes entre 1018 y 2695 psi

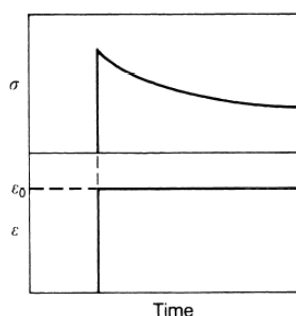
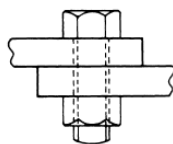


Nótese el comportamiento altamente no lineal del material, aún con las tensiones más bajas.

En lugar de representar la variación temporal de la deformación $\varepsilon(t)$, es más representativo mostrar la variación del módulo elástico ante “creep” $E_c(t) \equiv$

$$\frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad [\text{m}^2/\text{N}]; \text{ o de la compliancia ante “creep”}: J_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)}.$$

2) Ensayos Escalón en la Deformación (Relajación a Elongación Constante o “Stress Relaxation”)



Se estira la pieza instantáneamente hasta un desplazamiento fijo, y luego se mide como decae la tensión con el tiempo a medida que el polímero se relaja (las cadenas cambian su conformación, se desenrollan y deslizan unas sobre otras).

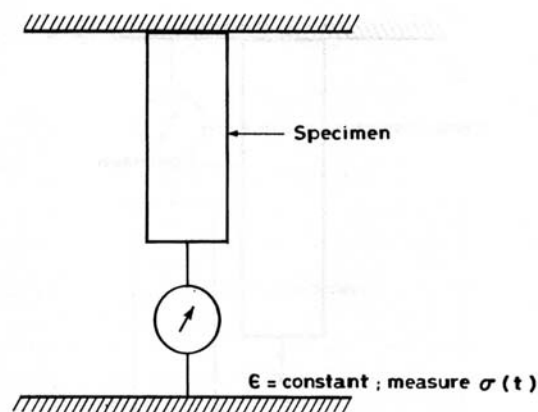


Figure 13.4 Schematic of stress relaxation experiment.

Nótese que este ensayo asume una causalidad invertida, y requeriría de una potencia infinita para estirar al material en forma instantánea. Ningún material podría resistir tal solicitud.

El ensayo puede pensarse como la respuesta ante un pulso (o idealmente un impulso) en la tensión.

Mejor que representar $\sigma(t)$, es preferible reportar el módulo elástico de relajación:

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} \quad [\text{N/m}^2]$$

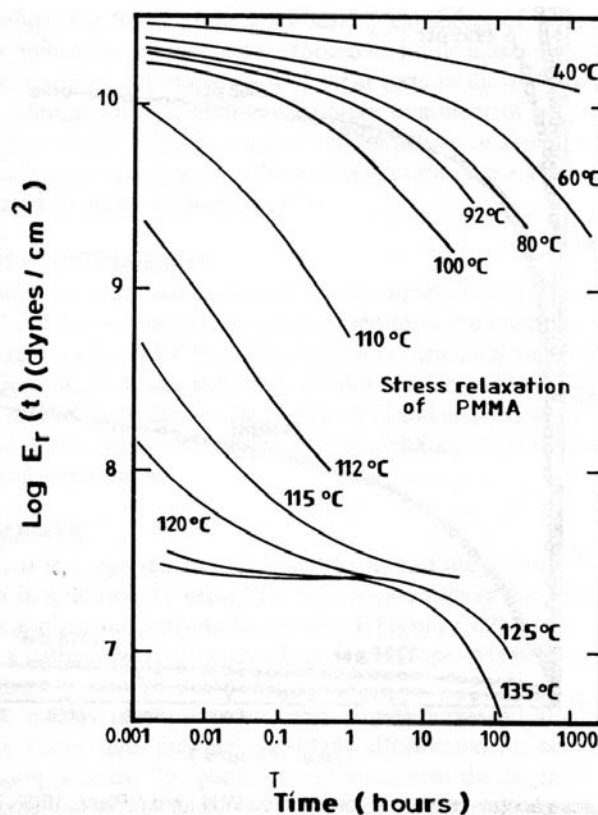
Ej.: Relajación del PMMA a distintas temperaturas:

Representamos $\log E_r$ vs $\log t$ con T como parámetro.

Los ensayos escalón sólo son posibles a tiempos relativamente grandes (> 1 s).

Veremos más adelante que por la equivalencia Tiempo del

Experimento (t)-Temperatura (T), es posible extrapolar enormemente la escala de tiempos de ensayos realizados a una T_0 fija ($> T_g$), mediante apropiados corrimientos de las curvas con $T \neq T_0$ en escalas logarítmicas.

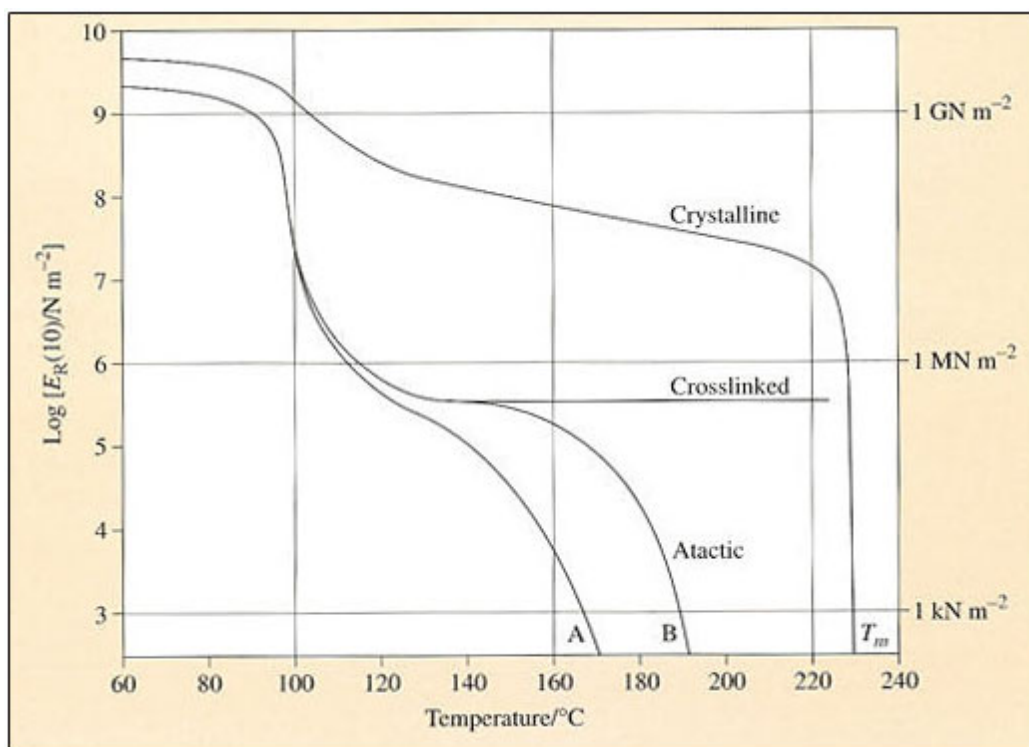


Ensayo Dinámico-Mecánico Equivalente: Ensayo (Escalón) de Relajación ante Extensión Constante a t fijo y T variable

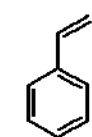
A cada T , medimos el módulo de relajación tensil E_R a un tiempo fijo (p. ej. de 10 s) y representamos $\log E_{R(10)}$ vs. T

Ej.: Relajación a la tensión de 3 tipos distintos de poliestireno ($T_g = 100^\circ\text{C}$):

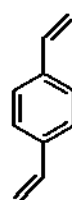
- PS atáctico amorfo, con $M_A < M_B$;
- PS isotáctico semi-cristalino ($T_m = 230^\circ\text{C}$);
- PS entrecruzado con divinil benceno (una resina termorrígida).



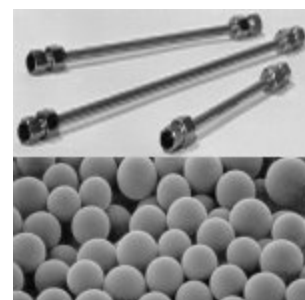
El PS entrecruzado constituye la base de las partículas (porosas o no porosas) de rellenos cromatográficos.



Styrene



Divinyl benzene



Debido a las no linealidades de los sistemas, en general se observa que:

$$J_c(t) \neq \frac{1}{E_r(t)} \neq \frac{1}{E_{R(10)}(T)}$$

Nótese que mediante estos ensayos, al material queda caracterizado por una variación temporal del módulo elástico.

Comparando los gráficos de los 2 tipos de ensayos descriptos, se ve claramente que t cortos equivalen a T bajas y t largos equivalen a T altas.

Segunda Parte: ENSAYOS OSCILATORIOS

Los ensayos escalón proveen información sobre el comportamiento viscoelástico a tiempos relativamente largos (desde segundos hasta años). Para caracterizar el material ante sollicitudes muy rápidas (y en tiempos más cortos), se emplean los ensayos dinámicos oscilatorios.

1) Oscilaciones Torsionales Libres y Amortiguadas

Péndulo de Torsión

Es un equipo simple, basa en medir las oscilaciones naturales (o libres) de probetas poliméricas cilíndricas sujetas a la torsión.

Permite determinar el Módulo de Corte y la Tangente de Pérdida a frecuencias cercanas a 1 Hz.

La masa de la probeta se considera generalmente despreciable frente a masa del péndulo de torsión.

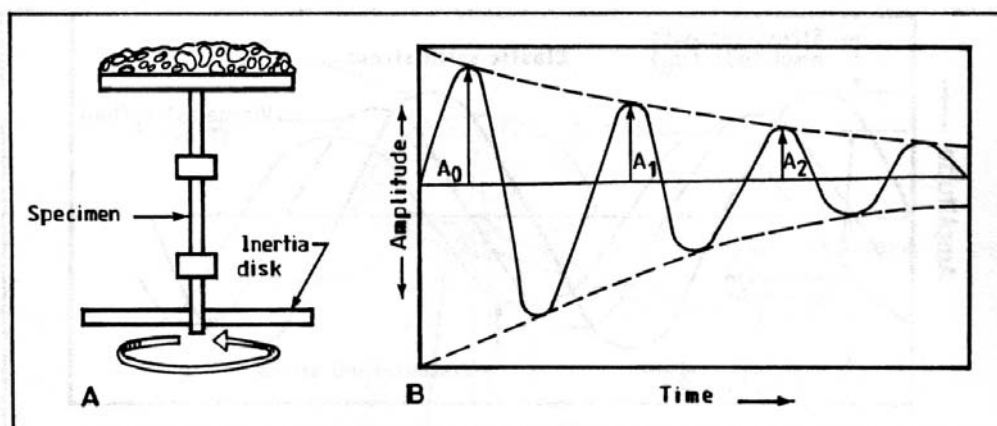
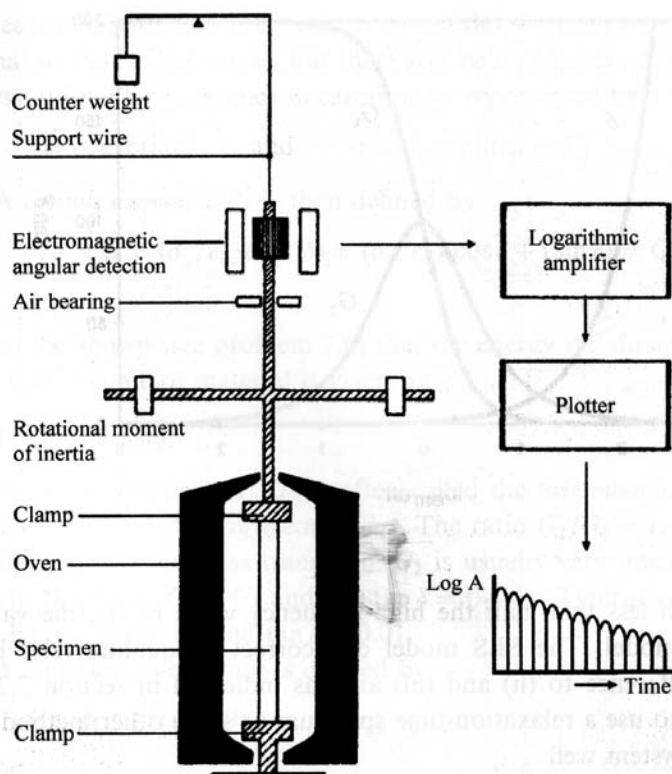


Figure 13.6 Torsion pendulum (A) is used to get data for typical response curve (B), indicating decreasing amplitude of oscillation. (From Fried, J.R., *Plast. Eng.*, 38(7), 27, 1982. With permission.)

En el esquema anterior, y debido al peso del disco de inercia, nótese que la probeta se encuentra también sometida a un estiramiento tensil. Esta complicación se evita en sistemas como el siguiente, con la probeta fija en su extremo inferior, y con el péndulo de torsión colgado desde arriba. También, el sistema que sigue permiten analiza el material a distintas temperaturas y graficar las oscilaciones angulares.

Fig. 7.12 A torsion pendulum for the determination of shear modulus and damping at frequencies near 1 Hz. The support wire has negligible torsional rigidity. (Reproduced by permission of L. C. E. Struik.)



La rigidez torsional del alambre superior se considera despreciable.

Con amortiguamientos y oscilaciones pequeñas, se ajusta el momento de inercia del sistema (I , en kg m^2) mediante los pesos de la barra transversal y se mide:

- la frecuencia de oscilación f (ciclos/s) (o la velocidad angular $\omega = 2 \pi f$ (rad/s); y
- el decremento logarítmico de la amplitud (Δ)

$$\Delta \equiv \ln (A_n/A_{n+1}) \text{ (adimensional);}$$

donde A_n es la amplitud de la n -ésima oscilación.

Puede demostrarse que la magnitud o valor absoluto del Módulo Complejo de Corte y el Desfasaje δ pueden calcularse mediante:

- Magnitud:

$$|G^*(\omega)| = G(\omega) = \frac{2 l I \omega^2}{\pi r^4} \quad \left(\text{N/m}^2 = \frac{\text{kg m}^2 \text{ m}}{\text{m}^4 \text{ s}^2} = \frac{\text{kg}}{\text{m s}^2} \right)$$

l, r : longitud y radio de la probeta cilíndrica

- Tan de Pérdida (una medida de la energía disipada):

$$\tan \delta(\omega) \cong \Delta/\pi \quad (\text{con amortiguamientos pequeños})$$

Estos últimos valores permiten calcular los componentes cartesianos [$G_1(\omega)$ y $G_2(\omega)$] del módulo complejo mediante el sistema de ecuaciones:

- o $G(\omega) = \sqrt{G_1^2 + G_2^2}$ y
- o $\tan \delta(\omega) = G_2(\omega)/G_1(\omega)$.

Ej.: Copolímero aleatorio de estireno-butadieno: resultados de un ensayo en péndulo de torsión:

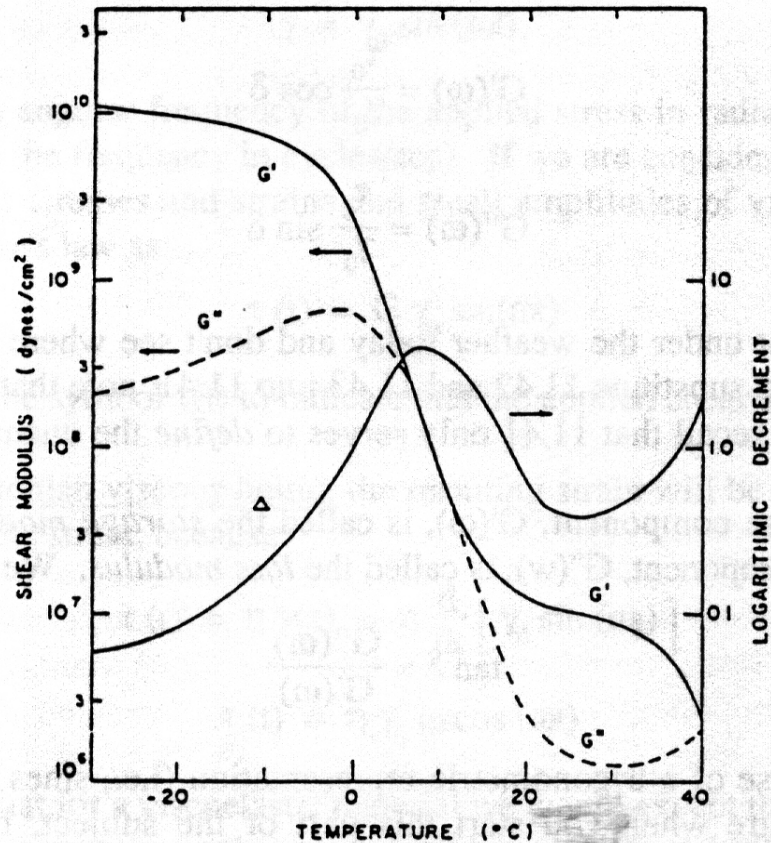


Figure 11.24 The temperature dependence of G' , G'' and the log decrement for a styrene-co-butadiene. Reproduced with permission from L. E. Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers*, Reinhold, New York, 1962.

$$\Delta = \text{Decremento logarítmico} \equiv \ln (A_{n+1}/A_n)$$

$$\Delta = \pi \tan \delta$$

Dos definiciones alternativas de T_g :

- T a la cual G'' es máxima cuando se emplean ejes lineales para G'' y T .
- T a la cual G' alcanza el valor medio entre los valores promedio de las mesetas vítrea y gomosa.

Nótese que los máximos de $\tan \delta$ (o Δ) ocurren a T 's cercanas pero mayores a T_g .

2) Oscilaciones Periódicas Forzadas (Espectrometría Mecánica o Análisis de Respuesta en Frecuencia)

El Espectrómetro Mecánico

Se impone una deformación oscilatoria sinusoidal de amplitud y frecuencia conocidas, y se mide la amplitud y el desfase δ de la tensión sinusoidal de salida en operación periódica, es decir luego de acabado el transitorio. Se repite el ensayo variando la frecuencia y/o la T.

La alternativa (menos común) es imponer una tensión sinusoidal de entrada y medir la deformación que genera.

Las sollicitaciones pueden ser de corte, elongación, flexión en 3 puntos, etc.

En general, se emplean oscilaciones lo suficientemente pequeñas como para que la relación de amplitudes entre la tensión y la deformación (σ_0/ϵ_0) dependa sólo de la T y de la frecuencia de oscilación, pero no de los valores de dichas amplitudes. De esta forma, nos estaremos limitando al estudio de materiales *viscoelásticos lineales*.

RSA III de Rheometrics: posee entradas y salidas desacopladas

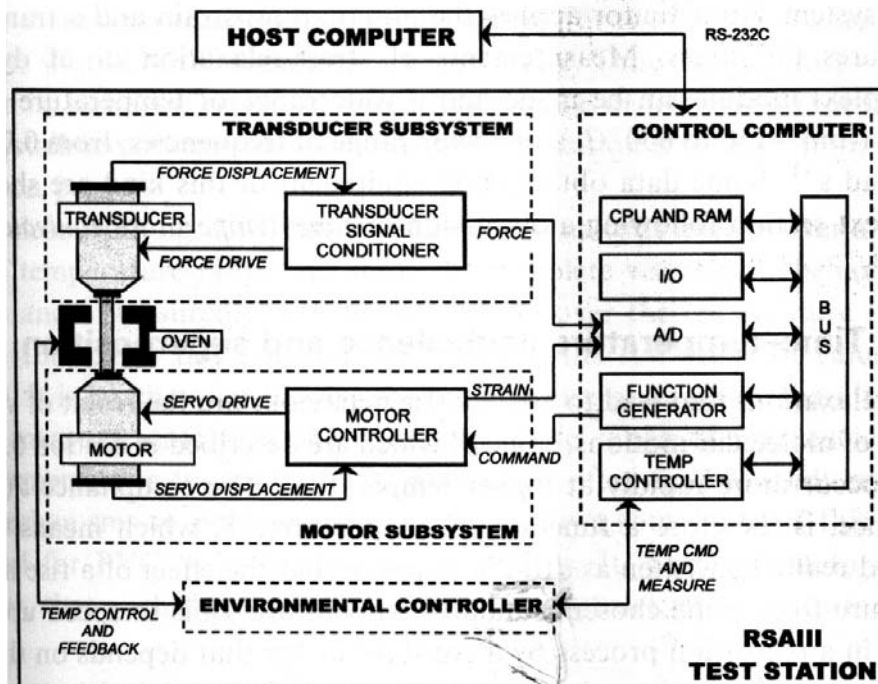
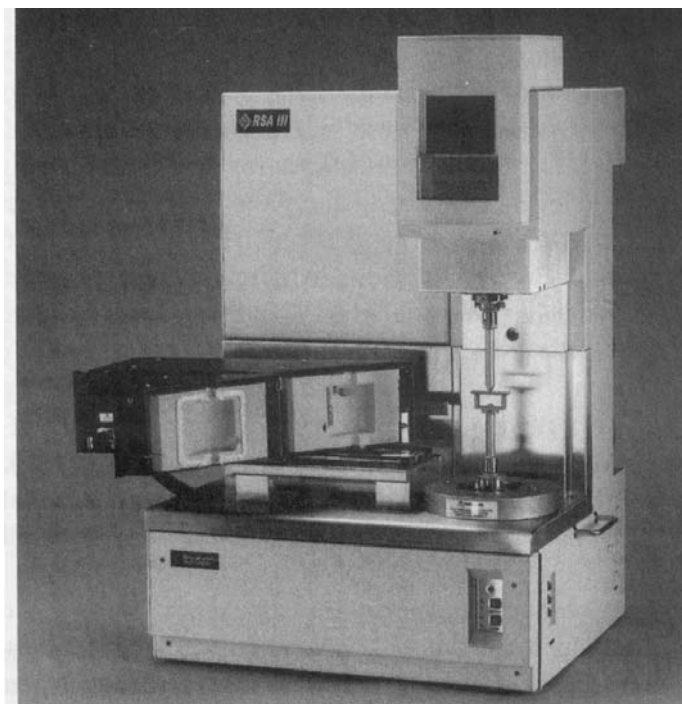


Fig. 7.13 The Rheometrics Solids Analyser RSA III. (a) A schematic diagram of the control system. (b) The oven doors are shown open with the oven drawn aside and a sample is shown ready for a bending test. (Courtesy of Rheometric Scientific GmbH.)



Un equipo más moderno es el RSA-G2 de TA Instruments

<http://www.youtube.com/tainstruments?v=BAIOE5rNSgs&lr=1>

Perkin Elmer DMA 8000:

El vástago que deforma el material también permite medir su posición.

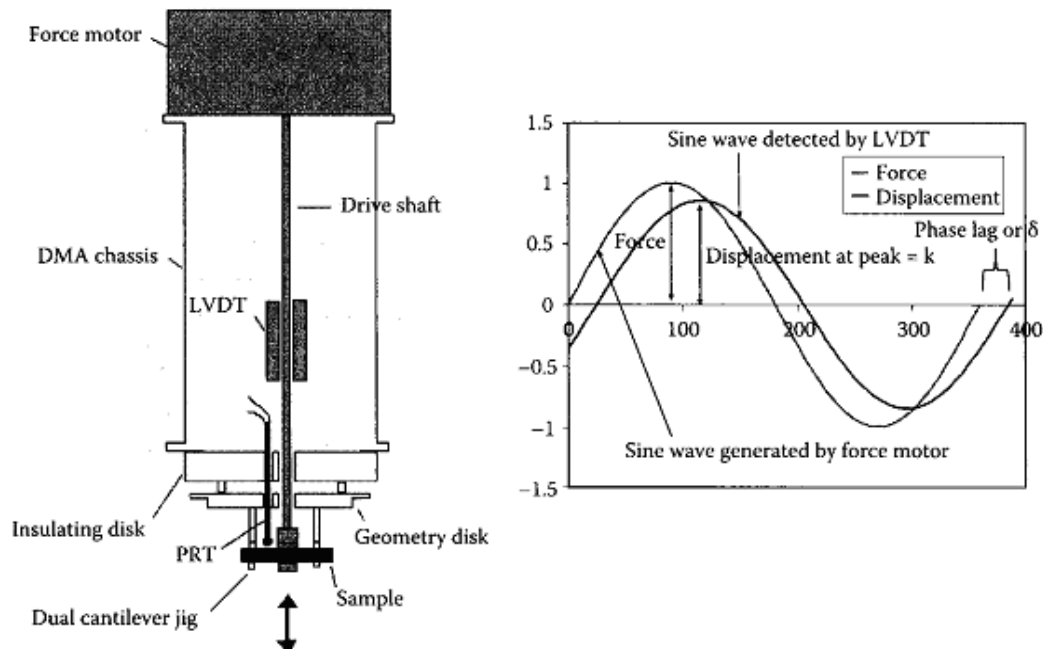


FIGURE 1.1 How a DMA works. The DMA supplies an oscillatory force, causing a sinusoidal stress to be applied to the sample, which generates a sinusoidal strain. By measuring both the amplitude of the deformation at the peak of the sine wave and the lag between the stress and strain sine waves, quantities like the modulus, the viscosity, and the damping can be calculated. The schematic above shows the PerkinElmer DMA 8000; other instruments use force–balance transducers and optical encoders to track force or position. Used with the permission of the PerkinElmer LAS, Shelton, Connecticut.

LVDT: “linear variation differential transformer” (medidor de posición).

Verificación de linealidad entrada-salida:

In this test, the frequency and temperature are held constant and the strain is varied. Strain Sweep tests are used to identify the linear viscoelastic region, LVR. Testing within the LVR provides powerful structure-property relationships, as a material's molecular arrangements are never far from equilibrium and the response is a reflection of the internal dynamic processes.

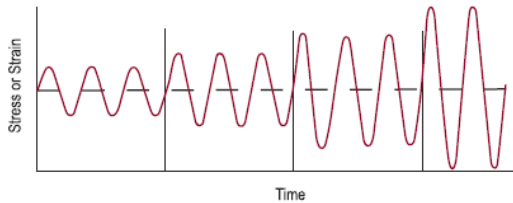


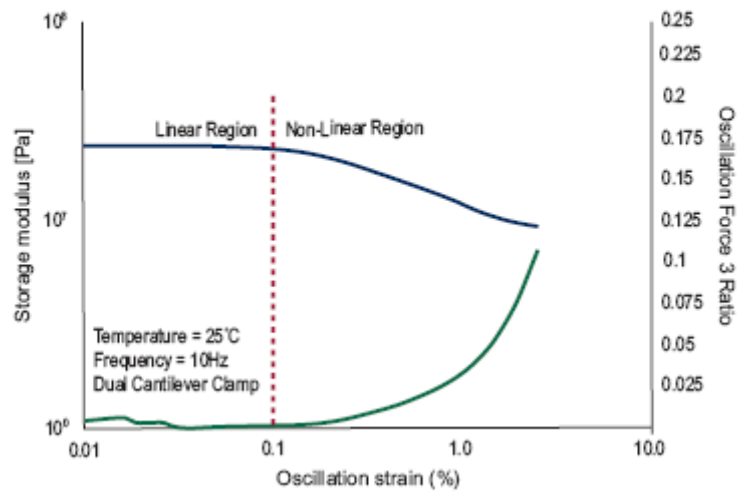
Figure 1 shows a strain sweep on a filled elastomer sample tested at 10 Hz in dual cantilever bending geometry.

At low strains, within the LVR, the modulus is independent of the strain amplitude.

At about 0.1% strain, the modulus begins to decrease in magnitude showing the end of the LVR.

Outside the LVR the output stress response to the input strain is no longer sinusoidal.

Figure 1: Strain Sweep on Elastomer



DMTA: Formas de Operación

a) Tipos de solicitudes

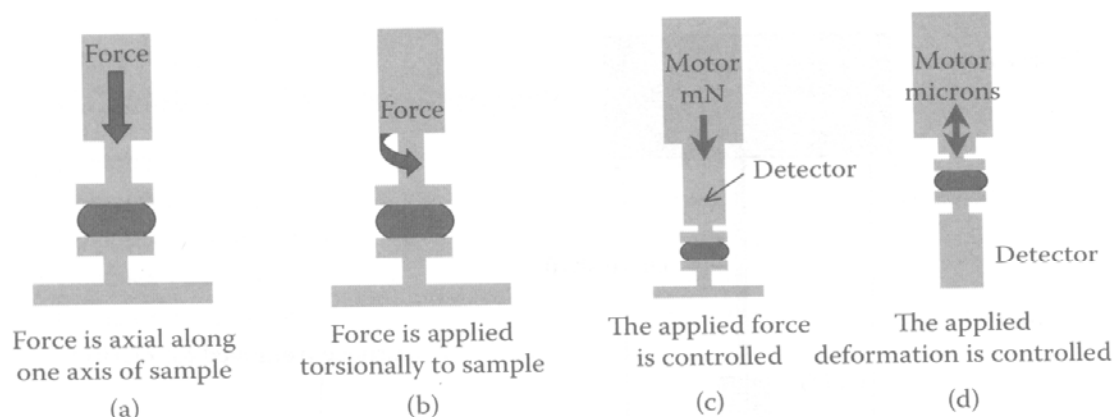


FIGURE 5.5 Types of dynamic mechanical analyzers: (a) axial, (b) torsional, (c) controlled stress, and (d) controlled strain.

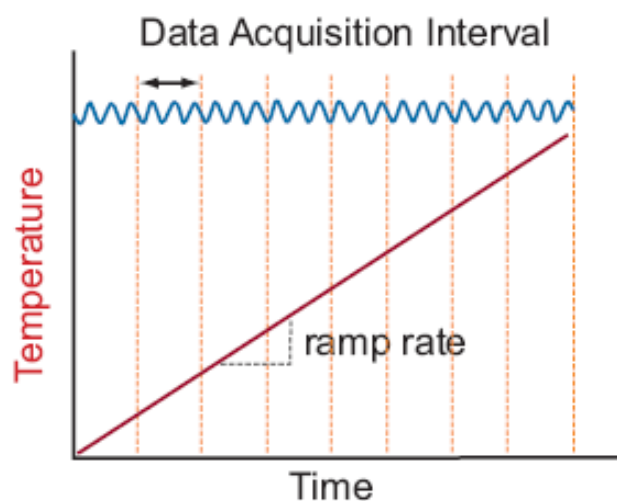
b) Modos operativos:

b.1) Isocronal con rampa de T :

Se mantiene ω constante y se varia T entre $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

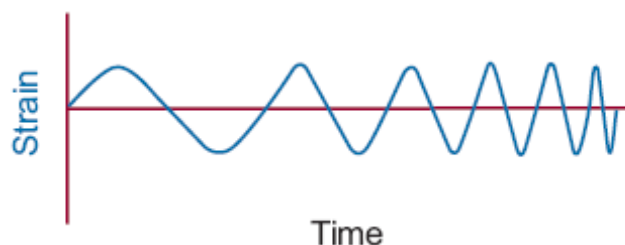
These are the most common DMA experiments. Measuring the viscoelastic properties over a range of temperatures is an extremely sensitive technique for obtaining the α or glass transition temperature, T_g , as well as any additional β or γ transitions in a material.

In a temperature ramp, a linear heating rate is applied. Typical heating rates are on the order of 1 to $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The material response is monitored at one or multiple frequencies at amplitude within the LVR with data taken at a defined time interval.



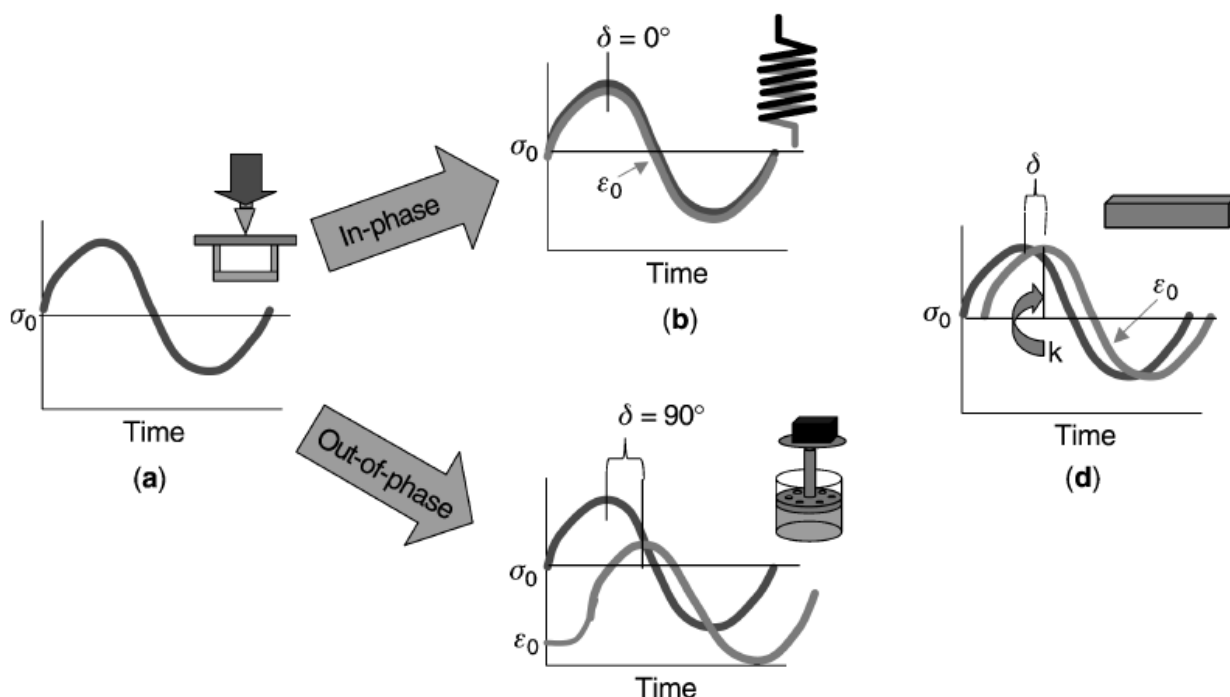
b.2) Isotérmico con rampa de Frecuencia:

Se mantiene T constante y se varia la velocidad angular ω típicamente entre 0,0001 y 500 rad/s (o f entre 0,000016–80 Hz).



Comportamientos límite y sistemas viscoelásticos

Supongamos aplicar un $\sigma(t)$ sinusoidal y medir un $\varepsilon(t)$ también sinusoidal pero retrasado en δ .



- Sólido Elástico ideal: $\sigma(t) = E_0 \varepsilon(t)$ ($\varepsilon \propto \sigma$ y $\delta = 0$)
- Fluido Newtoniano ideal: $\sigma(t) = \eta_0 \frac{d\varepsilon(t)}{dt}$ ($\dot{\varepsilon} \propto \sigma$ y $\delta = 90^\circ$)
- Sólido Viscoelástico: $\sigma(t) = \zeta??$ ($0^\circ \leq \delta \leq 90^\circ$)

Alternativamente, imponemos:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (\omega t: \text{ángulo en radianes})$$

y medimos una tensión sinusoidal de pequeña amplitud σ_0 , pero considerándola adelantada en δ con respecto a la deformación:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (0^\circ \leq \delta \leq 90^\circ)$$

Mediciones y Resultados

Supongamos una operación isotérmica donde imponemos una tensión elongacional sinusoidal de amplitud constante σ_0 , y frecuencia angular variable ω . A cada ω medimos:

- $\varepsilon_0(\omega)$; y
- $\delta(\omega)$.

De las mediciones de amplitud de salida y desfase, *calculamos* los siguientes parámetros:

- Módulo de Almacenaje (“Storage”):

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

- Módulo de Pérdida (“Loss”):

$$E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$$

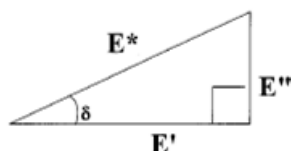
- Tangente de Pérdida:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{E''}{E'}$$

- Mód. Complejo:

$$E^*(\omega) = E' + E'' i$$

$$(i = \sqrt{-1})$$



$$|E^*(\omega)| = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} = \sqrt{E'^2 + E''^2};$$

$$\arctan \delta(\omega)$$

A cada combinaciones de ω y T:

- Módulo de Almacenaje se corresponde con el movimiento en fase con la entrada, y representa a las características elásticas del material.
- Módulo de Pérdida se corresponde con el movimiento retrasado 90° con la entrada, y representa a las características plásticas del material.
- Desfasaje: indica la naturaleza viscoelástica del material:
 - o $\delta \cong 0^\circ$ (ó $\tan \delta \cong 0$): $\Rightarrow$ material más elástico que viscoso;
 - o $\delta \cong 90^\circ$ (ó $\tan \delta \cong \infty$): $\Rightarrow$ material más viscoso que elástico;
 - o $\delta \cong 45^\circ$ (ó $\tan \delta \cong 1$): $\Rightarrow$ material viscoelástico.

Análogamente, en ensayos sinusoidales de corte con τ_0 , γ_0 y δ , definimos un módulo de corte complejo:

$$G^* = G' + G'' i$$

En elastómeros incompresibles hemos visto que la rel. de Poisson $\nu = 0,5$ y $G = E$.

Más específicamente, en viscoelásticos lineales, se verifica que $G^* \equiv E^*$, y por lo tanto los resultados de los ensayos dinámicos de corte son equivalentes a los ensayos dinámicos elongacionales.

Ejemplos de Aplicación

Ej. 1: DMTA de un Policarbonato ($T_g \approx 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)

a) Barridos isocronales con $f = 1\text{ Hz}$ pero con T creciente (a $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min.}$) entre 21° y $156\text{ }^{\circ}\text{C}$, para 3 combinaciones distintas de valores estáticos iniciales.

E' [GPa]

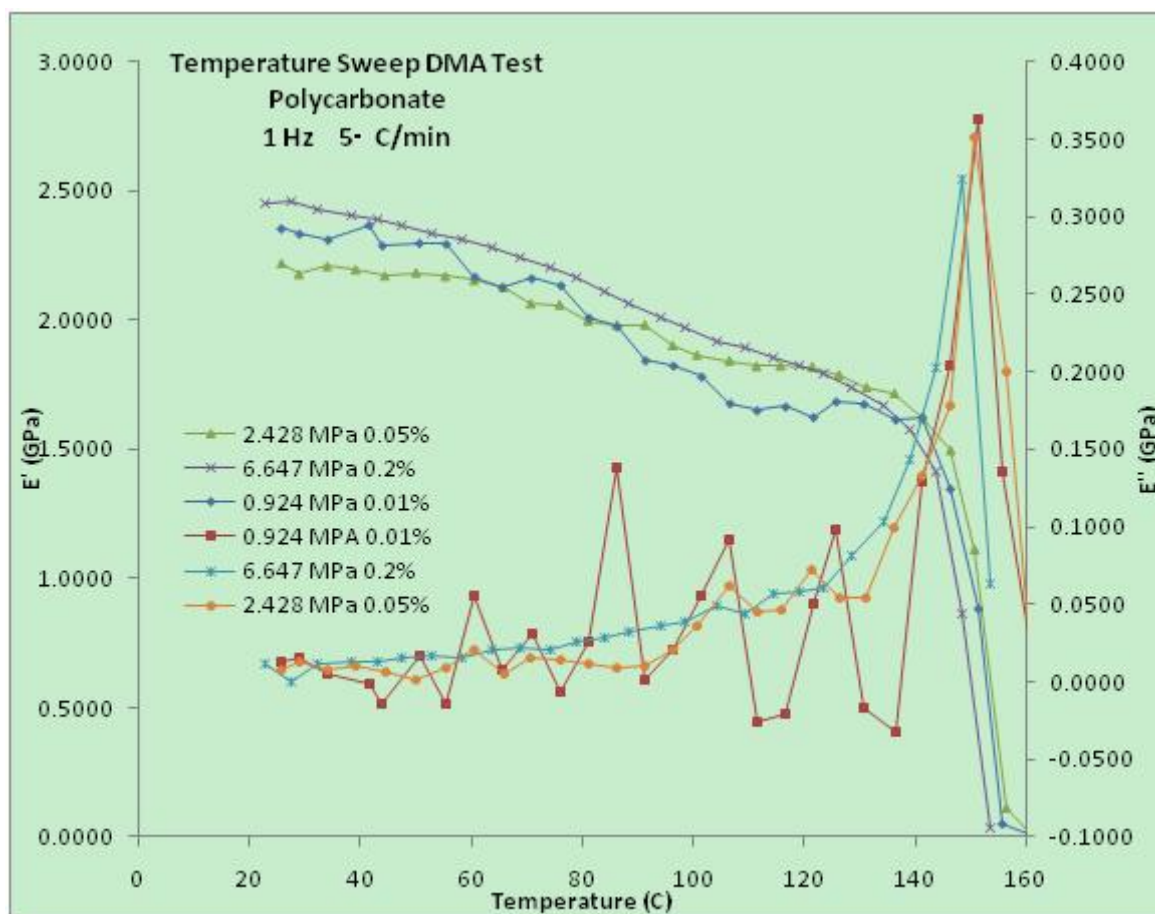
Curvas azul,
verde, y
violeta.

E'' [MPa]

Curvas roja,
naranja y
turquesa.

T creciente:
 $E' \downarrow$ y $E'' \uparrow$.

E' y E'' :
dependen
levemente de
los valores
iniciales
estáticos.



Se detecta una $T_g \approx 150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

b) Barridos isotérmicos a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, perofrecuencias variables entre 1 y 98 Hz, para 2 combinaciones distintas de los valores estáticos iniciales:

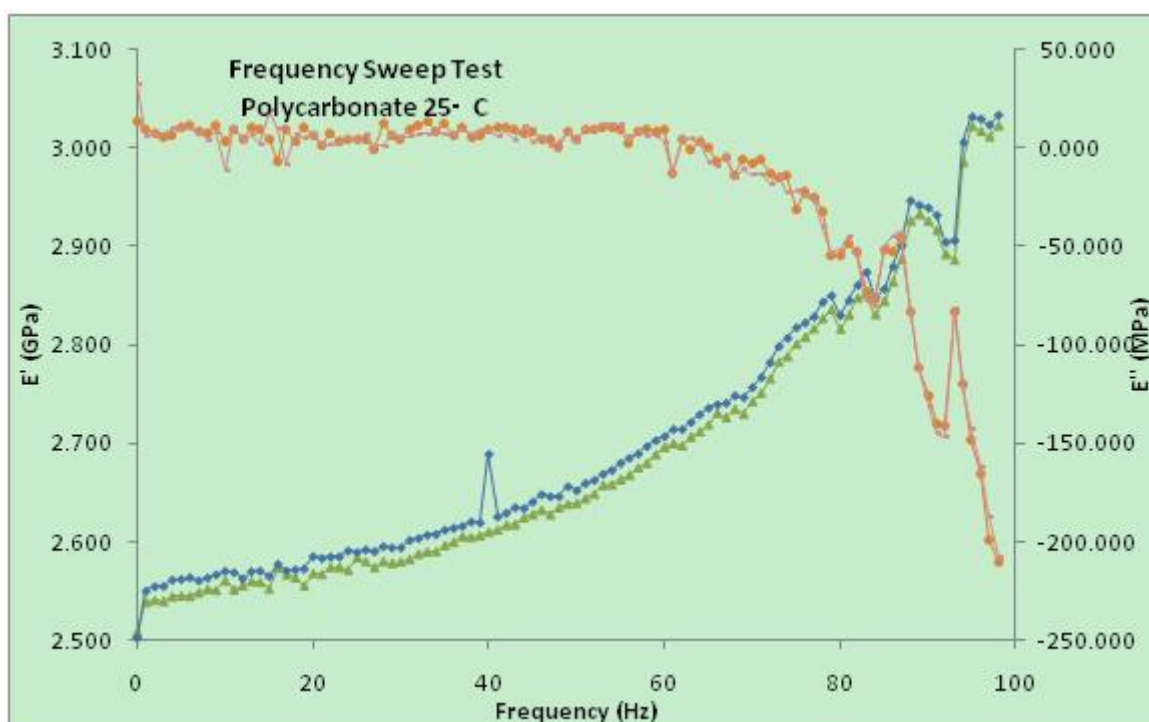
E' [GPa]

Curvas azul
y verde.

E'' [MPa]

Curvas roja
y naranja

Con f
creciente:
 $E' \uparrow$ y $E'' \downarrow$.

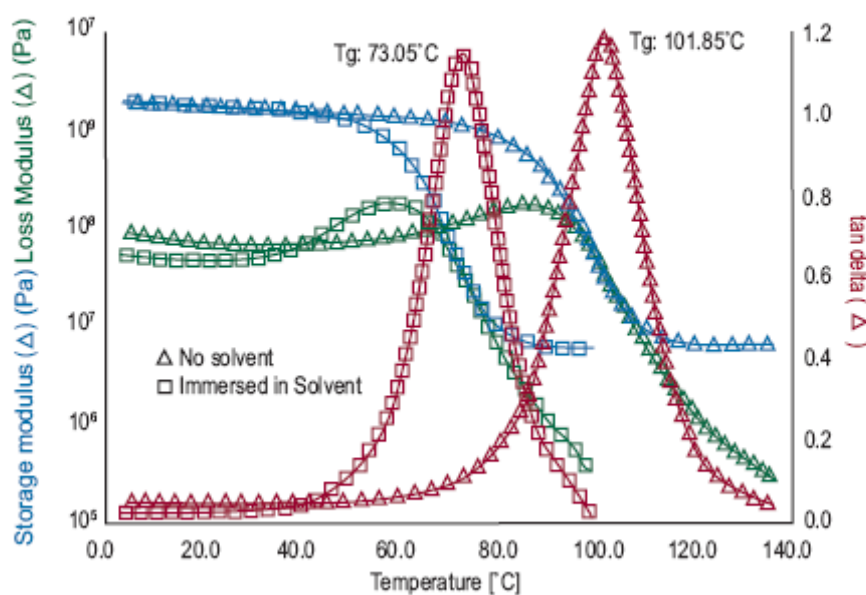


Al aumentar la frecuencia, se “congelan” los deslizamientos de cadenas y se observa un comportamiento más rígido con E' creciente y E'' decreciente.

Aumentar la frecuencia (o disminuir el tiempo de aplicación) equivalen a reducir T . Por la equivalencia T - t , el segundo ensayo nos permitirá extender el gráfico del Exp. A) hacia $T < 21\text{ }^{\circ}\text{C}$.

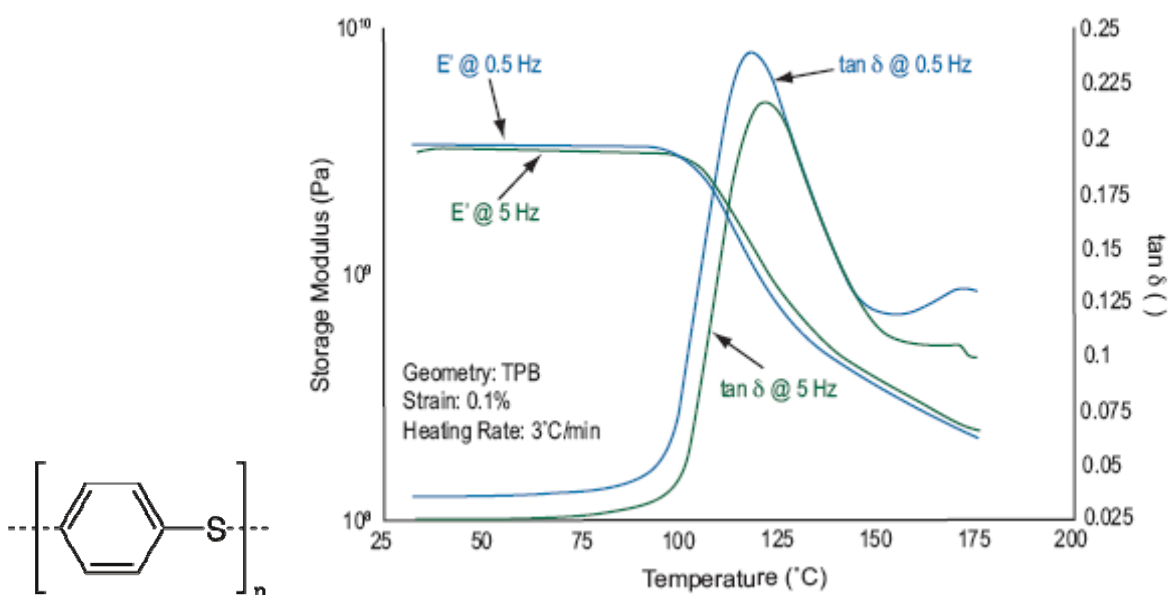
Ej. 2: Efecto sobre la T_g de un PVC hinchado con solvente

Figure 4: Effect of Solvent on Automotive Coating



Ej. 3: Efecto de la frecuencia sobre la T_g del poli(p-sulfuro de fenileno):

Figure 3: Temperature Ramp on PPS at Multiple Frequencies



Modelos Lineales No Paramétricos

Supongamos que la dinámica de los materiales estudiados está adecuadamente representada por modelos matemáticos lineales.

Ante una entrada escalón en la tensión de corte $\tau(t > 0) = \tau_0$, se produce una deformación adimensional de salida calculada como:

$$\gamma(t) = J(t) \tau_0 = \frac{\tau_0}{G(t)}$$

En general, si disponemos de la respuesta temporal de la deformación ante un impulso en la tensión $j(t)$, entonces se podrá calcular la deformación de salida ante cualquier entrada arbitraria $\tau(t)$ mediante una integral de convolución:

$$\tau(t) \longrightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} \tau(t-t_0) j(t_0) dt_0 \longrightarrow \gamma(t)$$

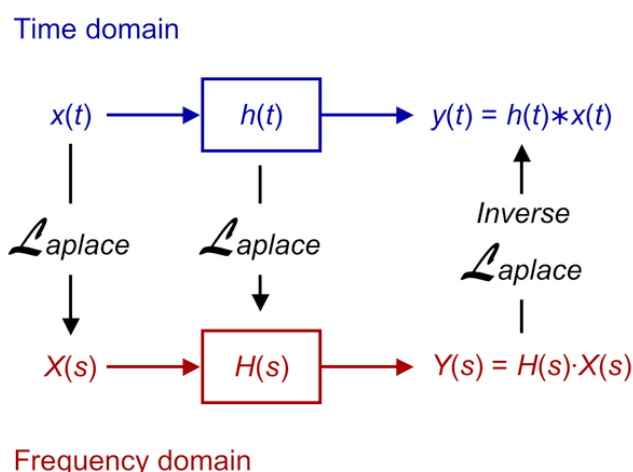
En los modelos frecuenciales obtenidos en ensayos oscilatorios, se verifica que:

$$J^*(i\omega) = \frac{1}{G^*(i\omega)} = \text{F. de transferencia} = \frac{\gamma^*(i\omega)}{\tau^*(i\omega)}$$

$$\frac{\tau^*(i\omega)}{[\text{Tr. de Fourier de } \tau(t)]} \longrightarrow J^*(i\omega) = \frac{1}{G^*(i\omega)} \longrightarrow \frac{\gamma^*(i\omega)}{[\text{Tr. de Fourier de } \gamma(t)]}$$

con: $J'(\omega) = \frac{G'}{G'^2 + G''^2}; \quad J''(\omega) = \frac{G''}{G'^2 + G''^2}$

En sistemas dinámicos lineales, las respuestas temporales ante entradas impulsivas y las respuestas en frecuencia ante entradas oscilatorias constituyen modelos dinámicos no paramétricos equivalentes entre sí. Para pasar de un dominio al otro, se aplica la Transformada/ Antitransformada Rápida de Fourier:



Módulos Complejos o Compliancias Complejas?

Son representaciones totalmente equivalentes.

Ej.: DMA de un Poliisobutileno de alta masa molar: módulos y compliancias complejas reducidas a 25 °C en un amplísimo rango de frecuencias.

- A muy altas f : $G_1 (\cong 10^9 \text{ Pa}) > G_2$ (sólido vítreo)
- A frecuencias intermedias: sólido elástico
- A muy bajas f ($< 10^{-5} \text{ Hz}$, o período > 1 día): $G_2 > G_1$ (material viscoso que tiende a fluir).

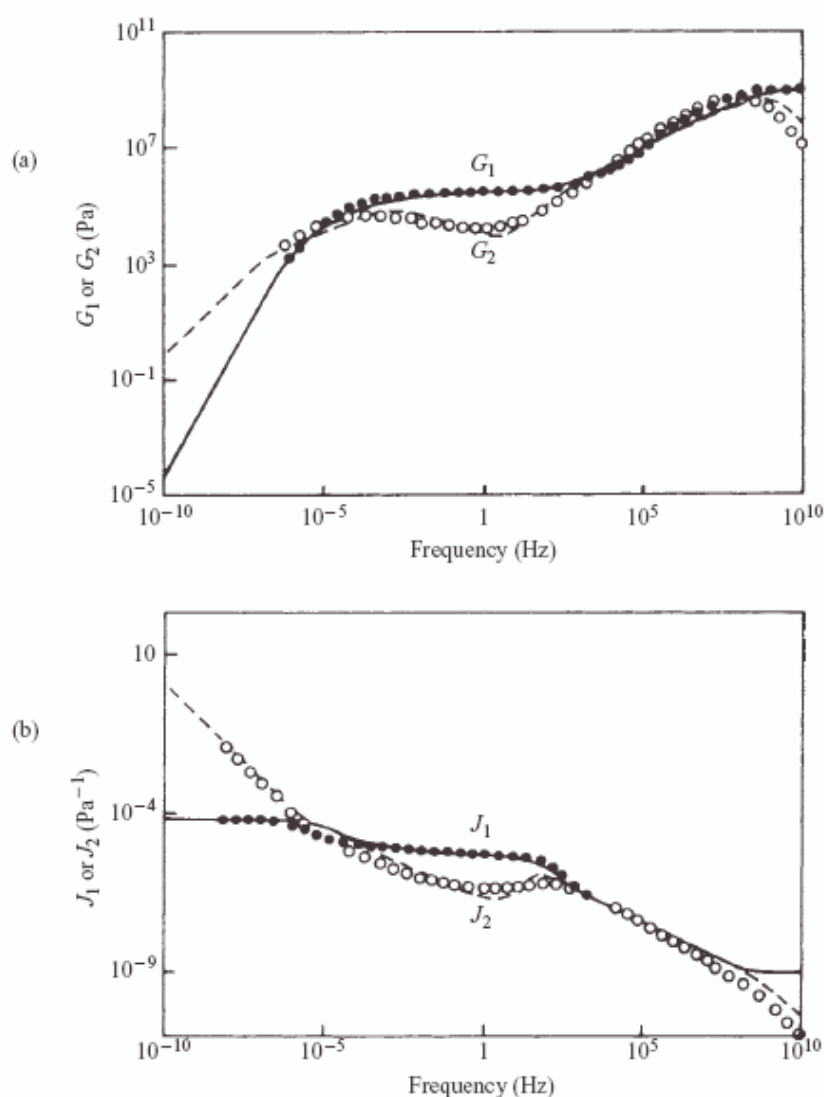
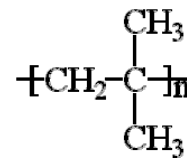


Figure 6.1 Complex shear modulus (a) and complex shear compliance (b) for 'standard' polyisobutylene reduced to 25 °C. Points from averaged experimental measurements; curves from a theoretical model for viscoelastic behaviour. (Reproduced with permission from Marvin and Oser, *J. Res. Natl. Bur. Stand. B*, **66**, 171 (1962))

Las curvas continuas y punteadas corresponden a un modelo teórico.