12) DMTA OSCILATORIO: MÓDULOS COMPLEJOS y VISCOSIDADES COMPLEJAS

Sistemas Lineales ante Entradas de Deformación Sinusoidales: Casos Límite

	Entrada: Deform. de Corte	**Relación Entrada-Salida**	**Salida: Tensión de Corte**
a) Sólido 100% Elástico	$\boldsymbol{\gamma(t) = \gamma_0 \,\mathrm{sen}(\omega t)} \longrightarrow$ (γ_0: amplitud de la deformación); (ωt: ángulo en rad)	Ley de Hooke al corte: $\boldsymbol{\tau(t) = G_0\, \gamma(t)}$ $\boldsymbol{(G_0 \equiv \frac{\tau_0}{\gamma_0})}$ $\tau(t) = G_0\, \gamma_0 \,\mathrm{sen}\,(\omega t)$	$\longrightarrow \boldsymbol{\tau(t) = \tau_0 \,\mathrm{sen}(\omega t)}$ (En fase con la entrada.)
b) Fluido 100% Viscoso	$\boldsymbol{\gamma(t) = \gamma_0 \,\mathrm{sen}(\omega t)} \longrightarrow$ $\dot{\gamma}(t) = \frac{d}{dt}[\gamma_0 \,\mathrm{sen}(\omega t)]$ $\dot{\gamma}(t) = \boldsymbol{\gamma_0\, \omega \cos(\omega t)}$	$\boldsymbol{\tau(t) = \eta\, \dot{\gamma}(t)}$ $\tau(t) = \eta\, \gamma_0\, \omega \cos(\omega t)$ $\eta\, \gamma_0\, \omega \equiv \tau_0$ $\boxed{(\eta = \frac{\tau_0}{\gamma_0\, \omega} \equiv \frac{G_0}{\omega})}$	$\longrightarrow \boldsymbol{\tau(t) = \tau_0 \cos(\omega t)}$ $\boldsymbol{(\tau_0 = \eta\, \gamma_0\, \omega)}$ $[\eta\, \gamma_0\, \omega] = \frac{N\, s}{m^2}\frac{1}{s} = Pa$ $G_0 = \omega\, \eta$ (Adelantado 90° con la entrada.)

Nótese que el mismo ensayo provee (a cada ω) tanto G_0 como η (el módulo y la viscosidad son 2 expresiones equivalentes del mismo fenómeno).

c) Material Viscoelástico Lineal

En este caso, esperamos desfasajes tensión-deformación intermedios entre 0 y 90º; y el valor del desfasaje provee una medida de la relación entre la energía disipativa irreversible (o de pérdida por respuesta viscosa) y la energía potencial reversible (o de almacenaje por respuesta elástica).

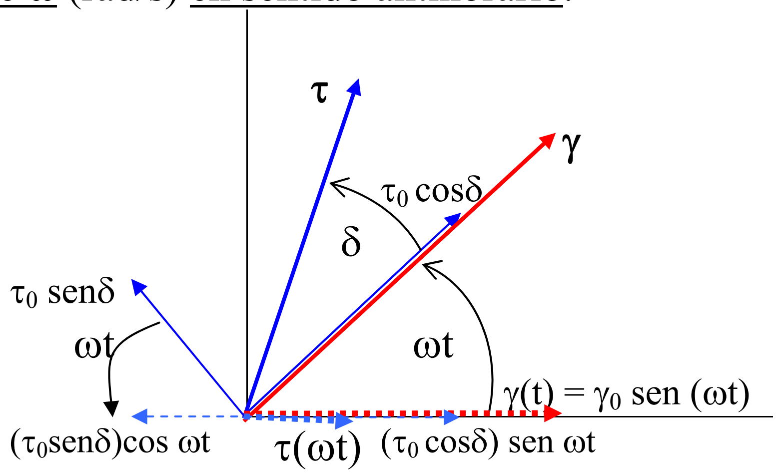
Sistema Causal	$\tau(t) = \tau_0 \,\mathrm{sen}\,(\omega t)$	$\rightarrow$	$\gamma(t) = \gamma_0 \,\mathrm{sen}\,(\omega t - \delta)$; $(0 < \delta < 90^\circ)$
Sistema No Causal	$\gamma(\omega t) = \gamma_0 \,\mathrm{sen}\,(\omega t)$ (1)	$\rightarrow$	$\tau(\omega t) = \tau_0 \,\mathrm{sen}\,(\omega t + \delta)$ (2) $(0 < \delta < 90^\circ)$

De (2):

$$\tau(\omega t) = (\tau_0 \cos\delta) \operatorname{sen} \omega t + (\tau_0 \operatorname{sen}\delta) \cos \omega t \qquad (3)$$

La ec. (3) equivale a descomponer el vector de la tensión en 2 componentes: uno en fase con la elongación (de módulo $\tau_0 \cos\delta$), y otro adelantado en 90º a la elongación (de módulo τ_0 senδ).

Interpretación geométrica. Supongamos que $\boldsymbol{\tau}$ y $\boldsymbol{\gamma}$ sean fasores, es decir vectores de módulos τ_0 y γ_0, desfasados en δ rad, y que rotan a velocidad angular constante ω (rad/s) en sentido antihorario.



Nótese que todos los términos de las ecs (1-3) están representadas por las proyecciones de los distintos fasores sobre el eje horizontal.

Supongamos primero que el material es un sólido viscoelástico, y expresemos por lo tanto la relación entrada-salida en funcion de los módulos de corte.

Multiplicando y dividiendo el miembro derecho de la ec. (3) por γ_0, resulta:

$$\tau(\omega t) = \gamma_0 \left[\left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos\delta\right) \operatorname{sen} \omega t + \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \operatorname{sen}\delta\right) \cos \omega t\right]$$

Definimos: $\boxed{\mathbf{G_0} \equiv \frac{\tau_0}{\gamma_0}}$, y entonces:

$$\tau(\omega t) = \gamma_0 \left[(G_0 \cos\delta) \operatorname{sen} \omega t + (G_0 \operatorname{sen}\delta) \cos \omega t\right]$$

También definimos:

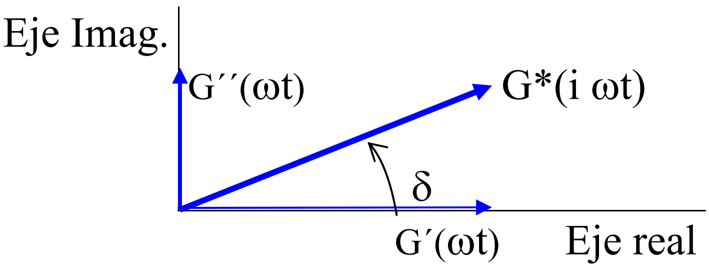
Mód. de almacenaje: $\boxed{\mathbf{G'(\omega) \equiv G_0 \cos \delta(\omega t)}}$ [Escalar en fase con $\gamma(\omega t)$]

Mód. de pérdida: $\boxed{\mathbf{G''(\omega) \equiv G_0 \operatorname{sen} \delta(\omega t)}}$ [Escalar ortogonal a $\gamma(\omega t)$]

$$\boxed{\tau(\omega t) = \gamma_0 \left[G'(\omega) \operatorname{sen} \omega t + G''(\omega) \cos \omega t\right]}$$

Como en el estudio de las corrientes alternas, los cálculos dinámicos se simplifican si se reemplazan las funciones trigonométricas temporales de senos y cosenos por una única función de variable compleja que incluye en sí misma a la relación entrada-salida.

A tales efectos, adoptamos a los fasores ortogonales entre sí γ y τ **senδ** como ejes (real e imaginario) de un sistema de coordenadas cartesianas giratorias. Como G´y G´´ están en fase con γ y τ **senδ** respectivamente; supondremos que dichos módulos son los componentes real e imaginario puro de un *Módulo Complejo* G*(i ωt).
En coordenadas cartesianas:



$$\mathbf{G^*(i\,\omega t) = G'(\omega t) + i\,G''(\omega t)}$$

$$G^*(i\,\omega t) = G_0\,[\cos\delta(\omega t) + i\,\mathrm{sen}\,\delta(\omega t)]; \qquad \boxed{G_0(\omega t) = \frac{\tau_0}{\gamma_0}}$$

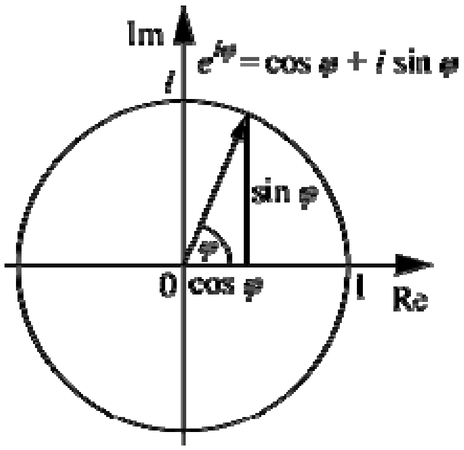
La tensión de salida se calcula multiplicando la amplitud del fasor de entrada (γ_0) por G*(i ωt): $\boxed{\tau(\omega t) = \gamma_0\, G^*(i\,\omega t)}$

Tangente de pérdida: $\boxed{\mathbf{tan}\ \delta(\omega) \equiv \dfrac{G''(\omega)}{G'(\omega)}}$ [Adimensional].

Tan δ relaciona a la energía que se pierde en forma de calor con la energía que se recupera en forma elástica.

En coordenadas polares:

Fórmula de Euler:



$$\mathbf{G^*(i\,\omega t) \equiv G_0(\omega t)\; e^{(i\,\omega t)}}$$

∗ Valor absoluto: $|\mathbf{G^*(\omega t)}| = \mathbf{G_0(\omega t)} = \dfrac{\tau_0}{\gamma_0}\,\mathbf{(\omega t)};$

∗ Argumento: $\angle\mathbf{G^*(i\,\omega t) = \delta(\omega t)}$
Y también:

∗ $|\mathbf{G^*(\omega t)}| = \sqrt{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2}$

∗ $\boldsymbol{\delta(\omega)} = \mathbf{arctan}\ \dfrac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$

En un ensayo de respuesta en frecuencia, (y luego de alcanzada la operación periódica), el módulo complejo queda definido a cada ω por:

- Valor absoluto = G_0 = Relación de amplitudes τ_0/γ_0; y
- Desfasaje δ entre tensión y deformación.

- Material elástico puro: $\boxed{|G^*| = G'(\omega) = G_0 = \frac{\tau_0}{\gamma_0}}$; $G''(\omega)=0$; $\tan\delta = 0$.
- Material viscoso puro: $\boxed{|G^*| = G''(\omega) = G_0 = \omega\eta}$; $G'(\omega) = 0$; $\tan\delta = \infty$.
- <u>Sólido viscoelástico normal</u>: $G' >> G'' \Rightarrow$ $\boxed{|G^*| \cong G' \text{ y } \tan\delta \cong \delta}$.
  - Valores típicos: $G' = 10^9$ Pa; $G'' = 10^7$ Pa; $\tan\delta = 0{,}01$.
  - G´´ es máximo alrededor de la Tg.

Formas equivalentes de representar los resultados de las mediciones:

- $|G^*(\omega t)| + \tan\delta(\omega t)$; o
- $G'(\omega t) + G''(\omega t)$.

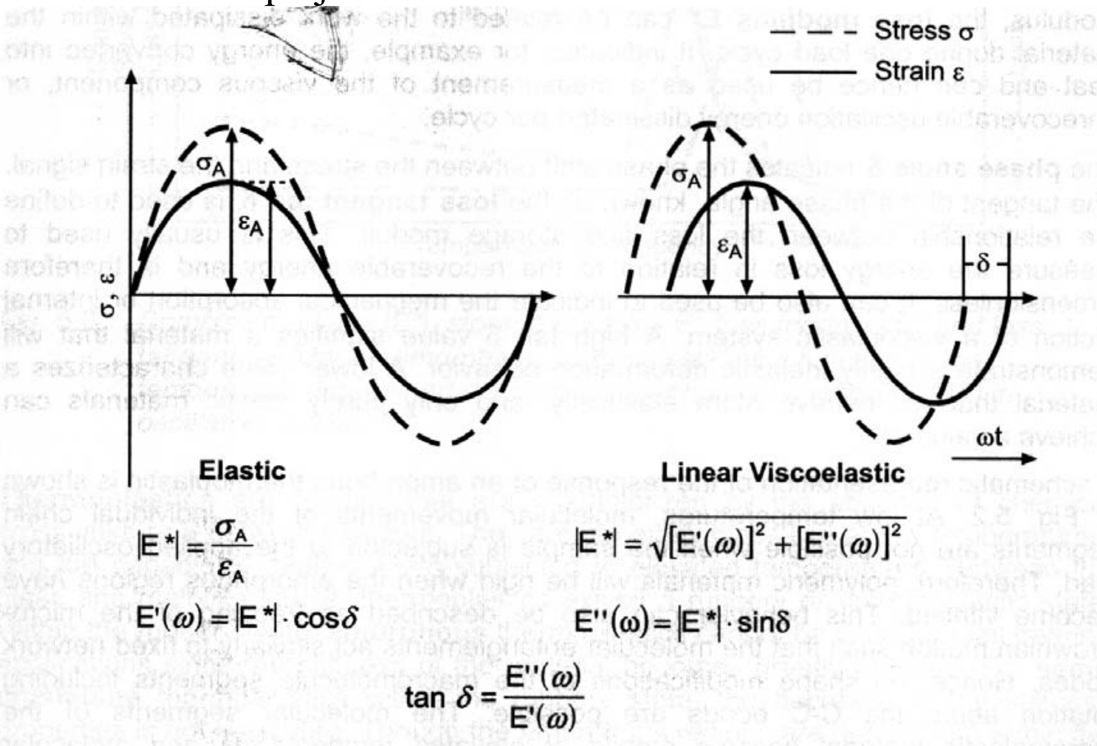
Para sólidos, como $|G^*| \cong G'$, es más usual representar sólo:

- $G'(\omega) + \tan\delta(\omega)$,
- o incluso únicamente $G'(\omega)$.

En los gráficos de respuestas en frecuencia, es común emplear escalas logarítmicas cuando los módulos (o las frecuencias) varían en varios órdenes de magnitud.

El módulo complejo combina a 2 ó más parámetros mecánicos en un único número complejo, y esto simplifica los cálculos del <u>álgebra lineal</u>.
Sin embargo, nótese que las constantes de físicas son siempre números <u>reales</u>, y en las expresiones complejas finales <u>sólo tienen sentido físico los valores absolutos de los módulos y el valor del desfasaje</u>.

Análogamente al ensayo de corte, en ensayos oscilatorios <u>a la tracción</u> se define un módulo complejo E*:



Potencia Disipada y Viscosidad Compleja

Hemos visto que:

- Energía Absorbida/ U. Vol. en corte: $U^* = \int_0^{\gamma} \tau \, d\gamma$

En un ensayo oscilatorio con $\dot{\gamma} = \gamma_0 \, \omega \cos(\omega t)$, puede demostrarse que:

- Potencia Disipada/ U. Vol. en corte: $W/V = \tau \dfrac{d\gamma}{dt} = \tau \, \dot{\gamma} = \gamma_0^{2} \, \omega \, \dfrac{G''}{2}$

Análogamente a las definiciones de viscosidad en los <u>ensayos de corte a distintos</u> $\dot{\gamma}$ constantes, y reemplazando en la última ($\tau = \eta \, \dot{\gamma}$), se definen:

- <u>Viscosidad Real</u> (ahora función de ω en lugar de $\dot{\gamma}$):

$$\boxed{\eta(\omega) \equiv \frac{W/V}{(d\gamma/dt)^2} = \frac{G''(\omega)}{\omega}}$$

- <u>Viscosidad Estacionaria a $\omega \to 0$</u>:

$$\boxed{\eta_0 = \lim_{\omega \to 0} \eta(\omega) = \lim_{\omega \to 0} \frac{G''(\omega)}{\omega}}$$

Sólido elástico o líquido viscoso?

Como contracara de los módulos complejos de corte en "sólidos", se define la viscosidad compleja de corte en "fluidos":

- Viscosidad Compleja $\eta^*(i\,\omega)$:

$$\eta^*(i\,\omega) \equiv \frac{G^*(i\,\omega)}{\omega} = \frac{G''(\omega)}{\omega} - i\,\frac{G'(\omega)}{\omega} \equiv \eta'(\omega) - i\,\eta''(\omega)$$

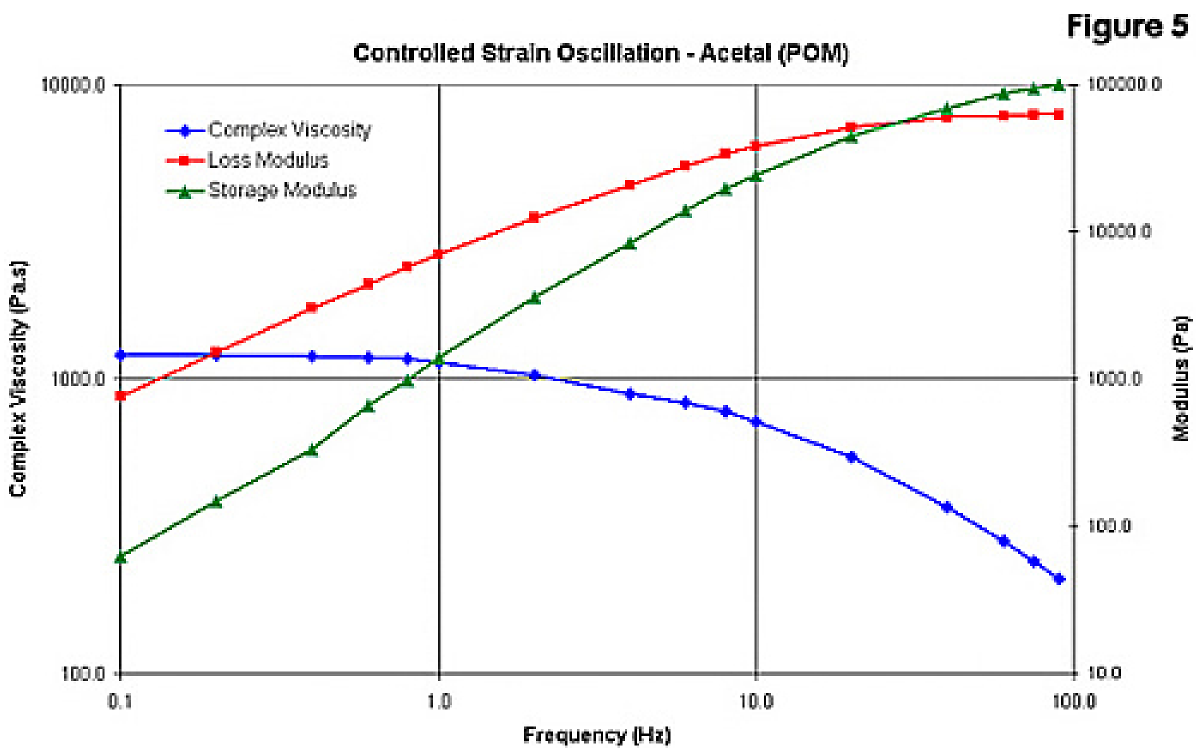
- $\eta' = \dfrac{G''(\omega)}{\omega}$: medida de la pérdida irreversible de energía;
- $\eta'' = \dfrac{G'(\omega)}{\omega}$: medida de la energía elástica almacenada.

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\sqrt{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2}}{\omega} = \frac{G_0}{\omega} \qquad \begin{aligned} G'(\omega) &= G_0 \cos\delta(\omega t) \\ G''(\omega) &= G_0 \operatorname{sen}\delta(\omega t) \end{aligned}$$

Si en lugar del módulo complejo de corte, midiéramos del módulo complejo elongacional, entonces definimos:

$$\eta^*(\omega) \equiv \frac{E^*}{\omega\, 2(1-\nu)}$$

Ej.: DMA isotérmico del poli(óxido de etileno) o "acetal" –(-O-CH_2-)*n*–:
Representamos el valor absoluto de la viscosidad compleja y los correspondientes módulos de pérdida y almacenaje en un amplio rango de frecuencias:



Notar la similitud entre la curva azul anterior y la Fig. 40:

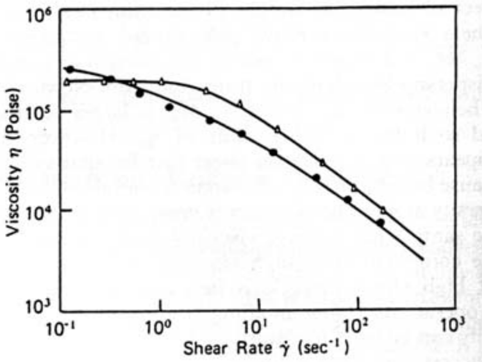


FIGURE 40. Viscosity–shear rate results for polystyrene melts with different molecular weight distributions. The filled symbols represent data for a commercial polystyrene ($M_w = 260\,000$; $\overline{M}_w / \overline{M}_n \sim 2.4$). The open symbols represent data for a nearly monodisperse polystyrene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

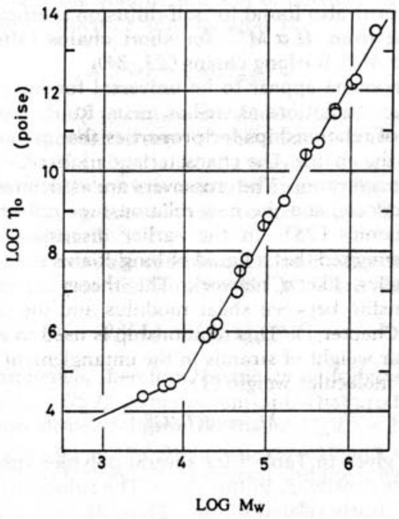
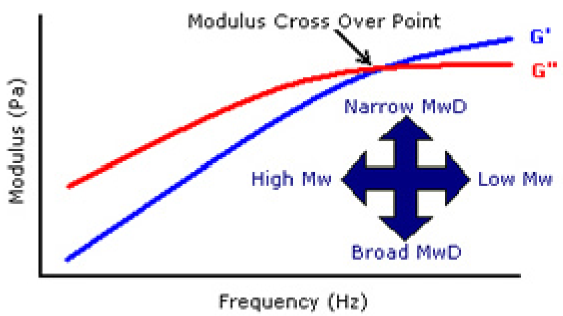
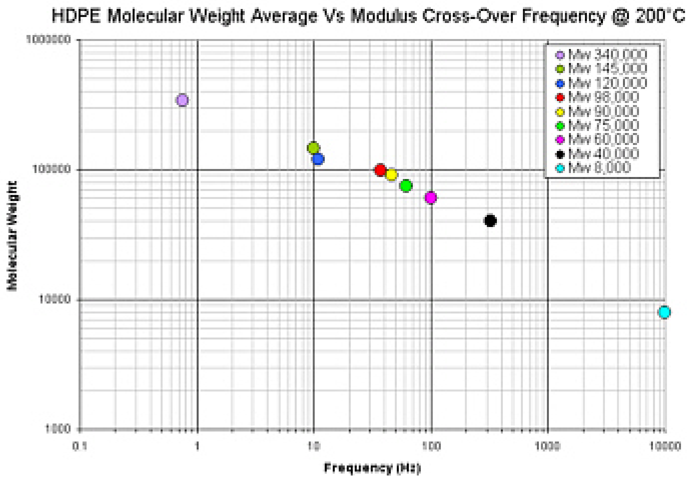


FIGURE 32. Zero shear viscosity (at constant monomeric friction coefficient) versus molecular weight for nearly monodisperse polyisoprene. The two lines have slopes of 1.0 and 3.7. (Reproduced from reference 21. Copyright 1972 American Chemical Society.)

In Fig. 5, the limiting (plateau) viscosity reached at low frequency is indicative of a material's zero shear viscosity and therefore it's molecular weight.
The point at which the G' & G" curves cross over can also be a good indication of magnitude of molecular weight and molecular weight distribution:





The relationship of G' to G" are preferable for describing the visco-elastic response of the material.
Phase angle or Tan phase (Tan Delta) is a good indicator of phase transitions (e.g. Tg) when measurements are made as a function of temperature.

Thus, oscillatory DMTA or rheometry measurements are ideal for detecting discrete changes in sample structure and can be used for discriminating batch to batch variance in pre-process Quality Control testing of bought-in materials, degradation of materials during processing resulting in chain scission / cross linking, and failures in service due to e.g. UV / thermal / chemical degradation.
Materials which cannot be dissolved to enable molecular characterisation by Gel Permeation Chromatography (GPC) such as Acetal (POM) & ECTFE can however be easily characterised using oscillatory rheometry.