

15) SUPERPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA en TERMOPLÁSTICOS y ECUACIÓN de WLF

Superposición Tiempo-Temperatura

Hemos visto que si estiramos un fundido muy rápidamente, exhibirá un alto módulo, característico de los vidrios. Análogamente, si cargamos a un vidrio durante muchos años, observaremos una deformación, con bajo módulo, característico de una goma o un fundido. Esta correspondencia tiempo-temperatura puede expresarse como sigue.

Principio de Equivalencia y Superposición: el comportamiento viscoelástico a una T se relaciona con el comportamiento viscoelástico a otra T mediante un simple cambio en la escala de tiempos. Con escalas de tiempo logarítmicas, dichos cambios de escala equivalen a simples corrimientos de toda la curva en $\log t$.

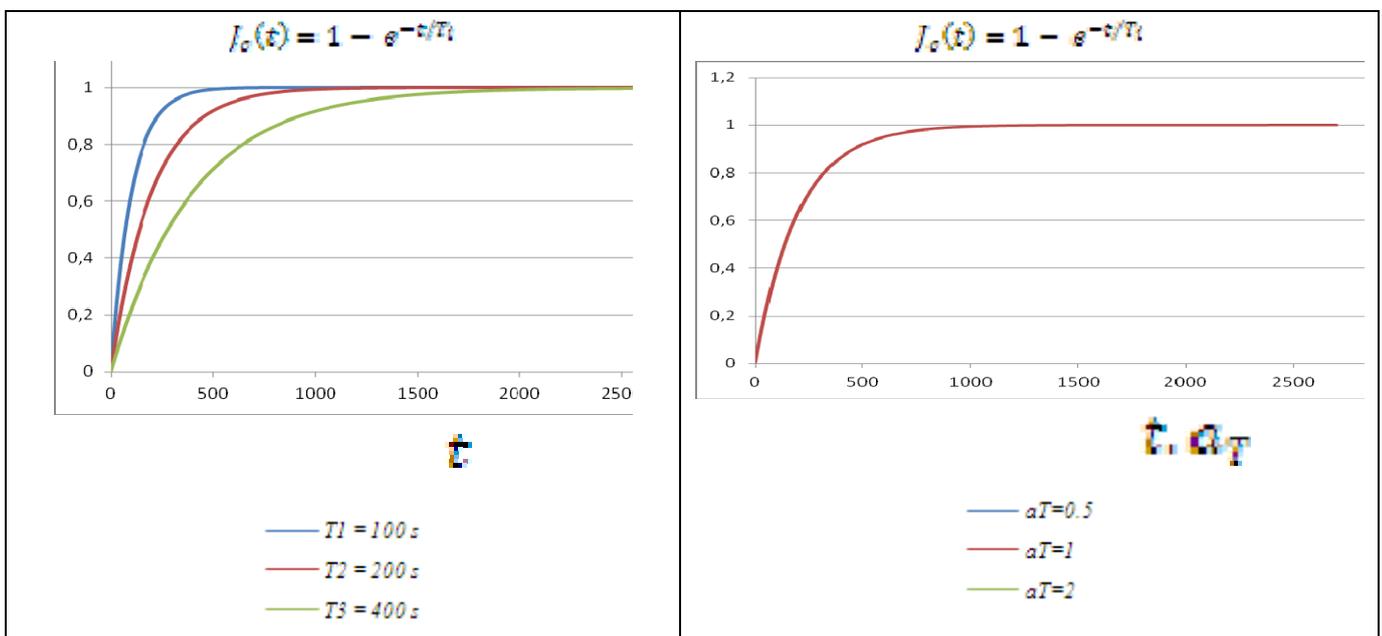
Apliquemos la equivalencia t - T a ensayos de “creep”, de relajación a deformación constante, y oscilatorios.

a) Superposición en “Creep”/ Relajación

a.1) Ejemplos Simulados Ideales

Supongamos que las evoluciones de las variaciones temporales de la Compliancia del “Creep” (J_c) y del Módulo de Relajación (E_r) a distintas temperaturas ($T_1 < T_2 < T_2$) responden a funciones exponenciales; y grafiquemos dichas evoluciones empleando escalas lineales y logarítmicas para los tiempos.

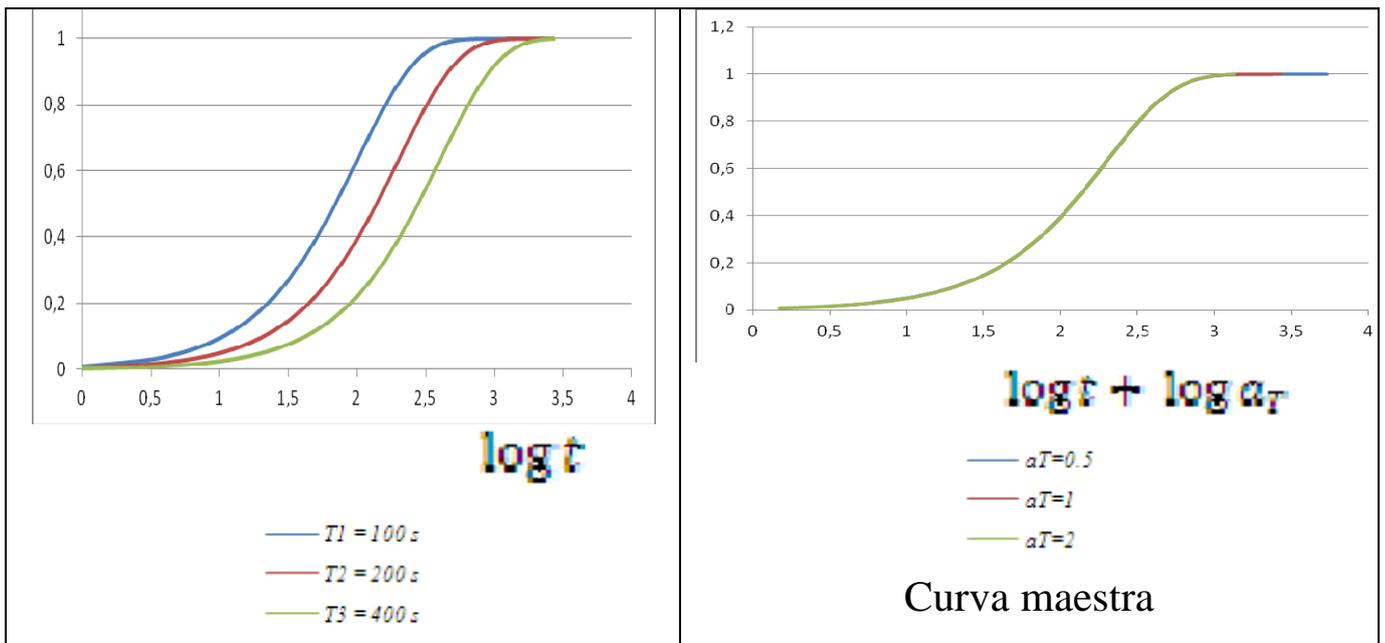
a.1.1) Compliancias de “creep” (J_c)



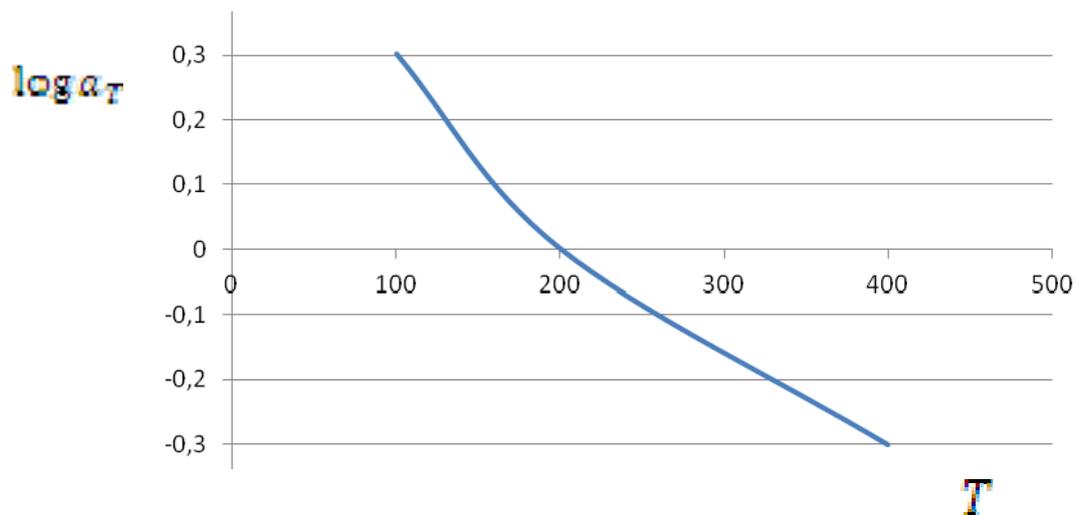
Empleando ejes lineales de t y tomando a la curva de $T_1 = 200$ s como referencia, las otras curvas pueden superponerse a la de referencia multiplicando a sus ejes de t por apropiados factores de corrimiento a_T ($= 2$ y $0,5$).

Alternativamente, si se emplean ejes de $\log t$, las curvas resultan desplazadas unas con respecto a otras en $\log a_T$ ($= +0,301$ y $-0,301$).

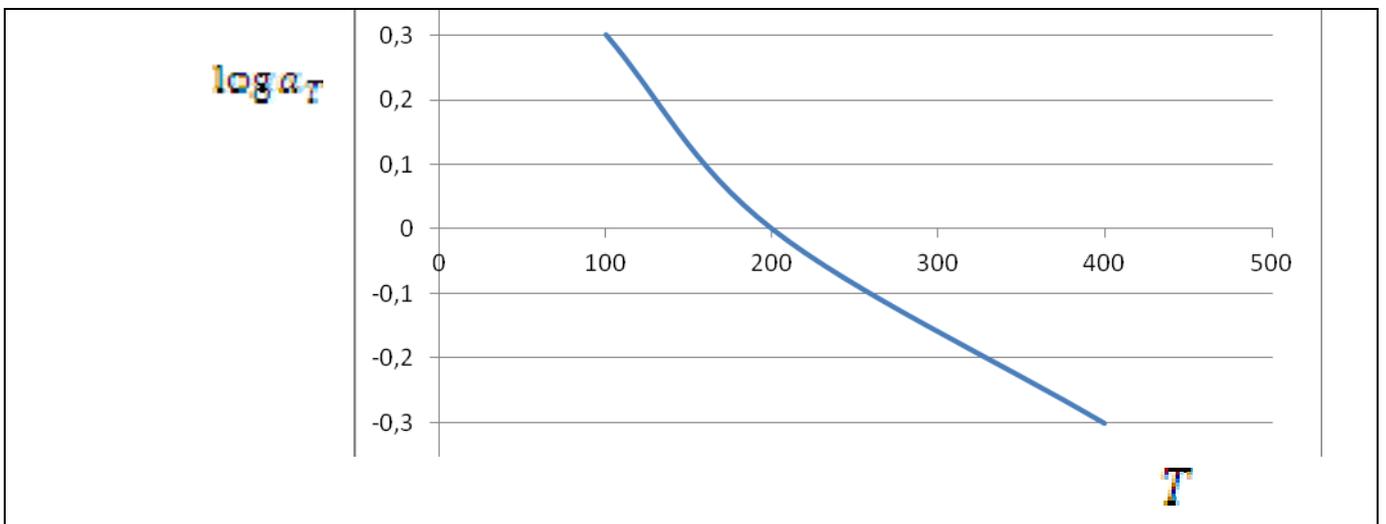
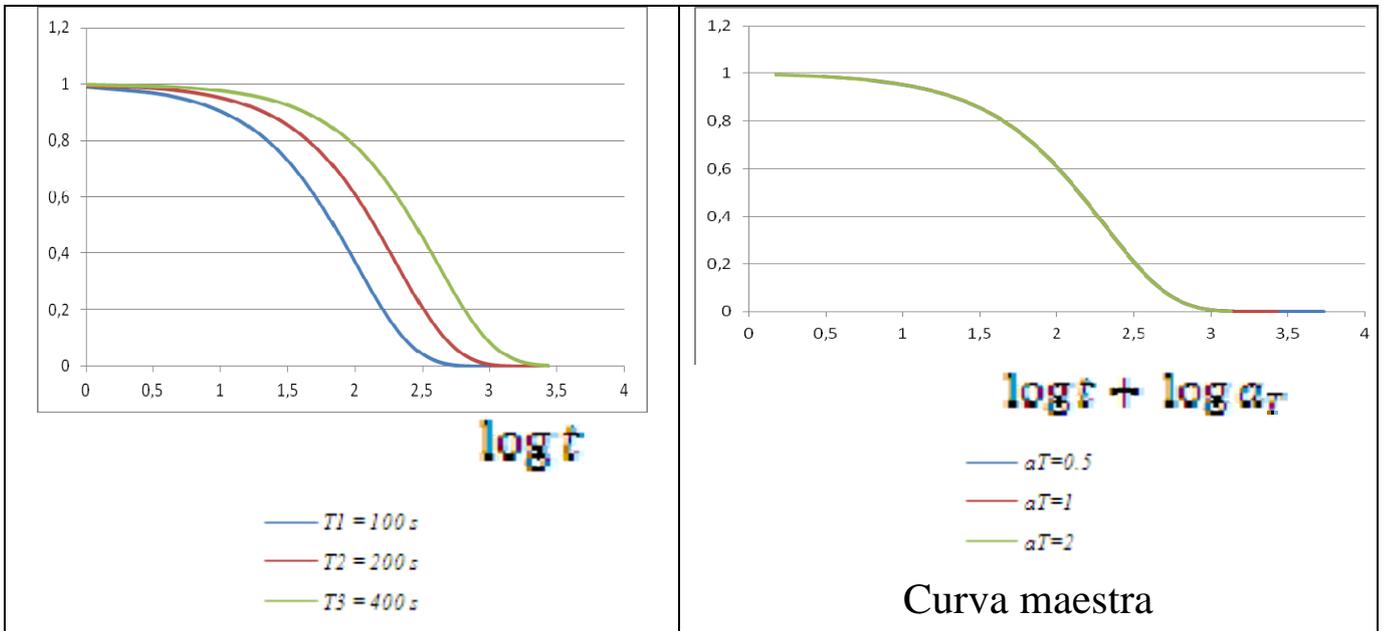
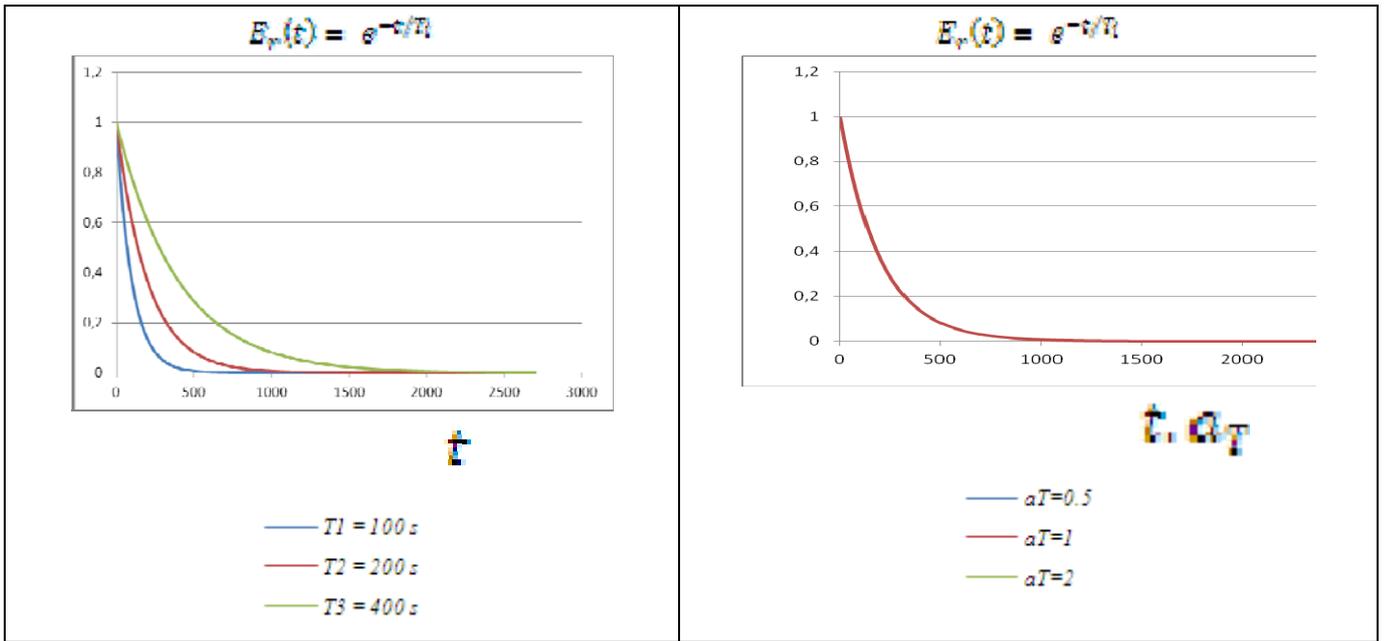
Adoptando a $T_0 = T_2$ como temperatura de referencia y mediante apropiados corrimientos en el eje $\log t$, se puede confeccionar una única curva “maestra”, que extrapola la original e incluye valores de tiempos no medibles (mayores y menores).



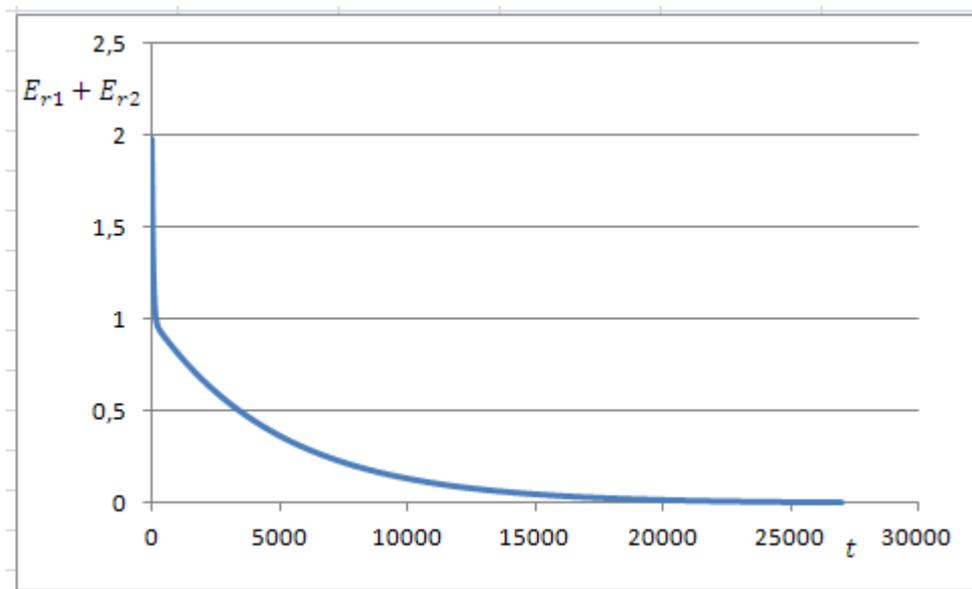
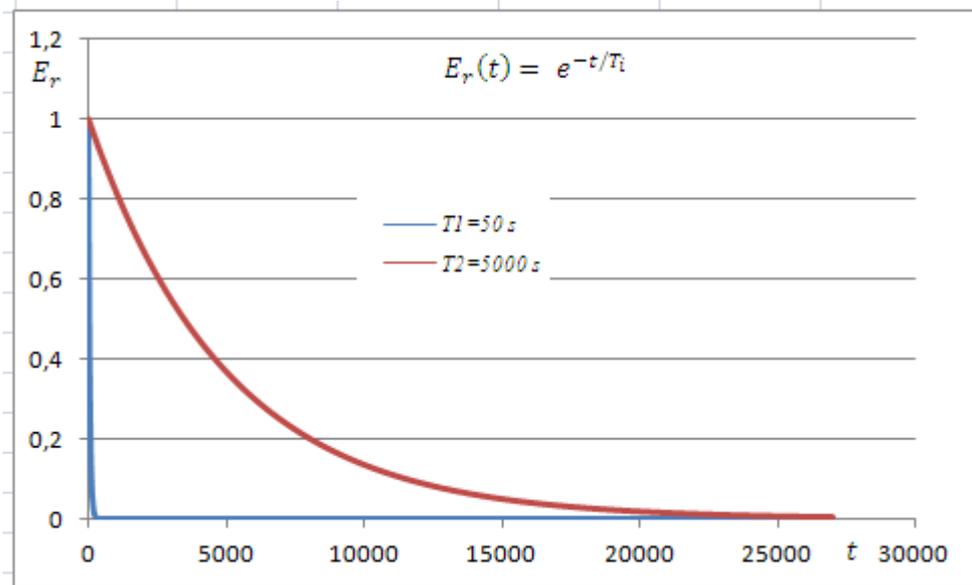
La curva maestra se asocia a la siguiente curva de corrimientos:



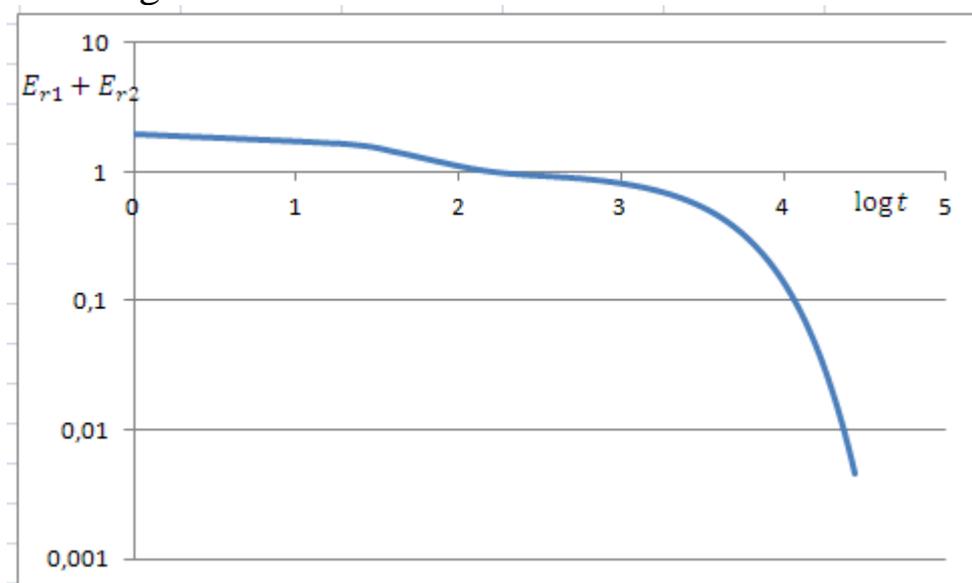
a.1.2) Módulo de Relajación (E_r)



Supongamos ahora que operan aditivamente 2 modos de relajación de muy distintos tiempos medios (50 y 5000 s):



En escala doble logarítmica:



a.2) Ejemplo Experimental: relajación del PMMA a distintas temperaturas

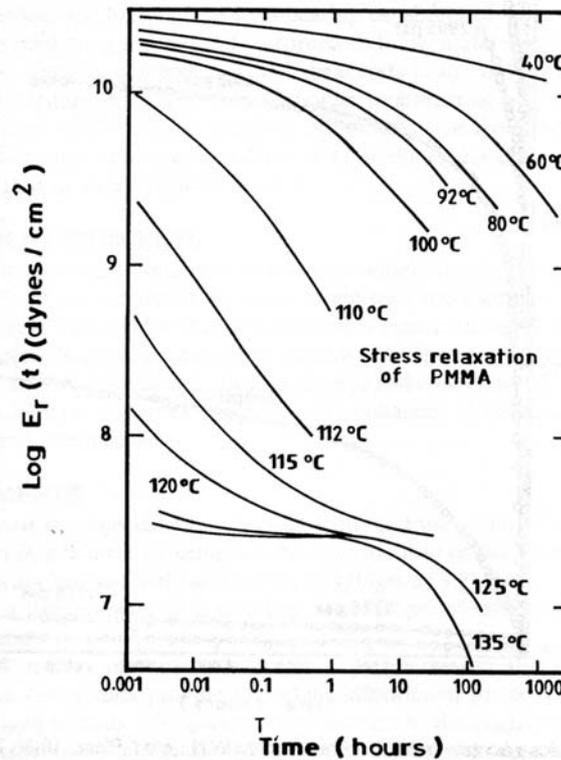


Figure 13.5 Log $E_r(t)$ vs. log t for unfractionated poly(methyl methacrylate). (From McLoughlin, J.R. and Tobolsky, A.V., *J. Colloid Sci.*, 7, 555, 1952. With permission.)

Curva maestra de un polímero hipotético (de $T_g = 0^\circ\text{C}$)

Por la equivalencia $t-T$, corremos las curvas de $T < T_0$ hacia la izquierda, y las de $T > T_0$ hacia la derecha; anotando los correspondientes factores de corrimiento.

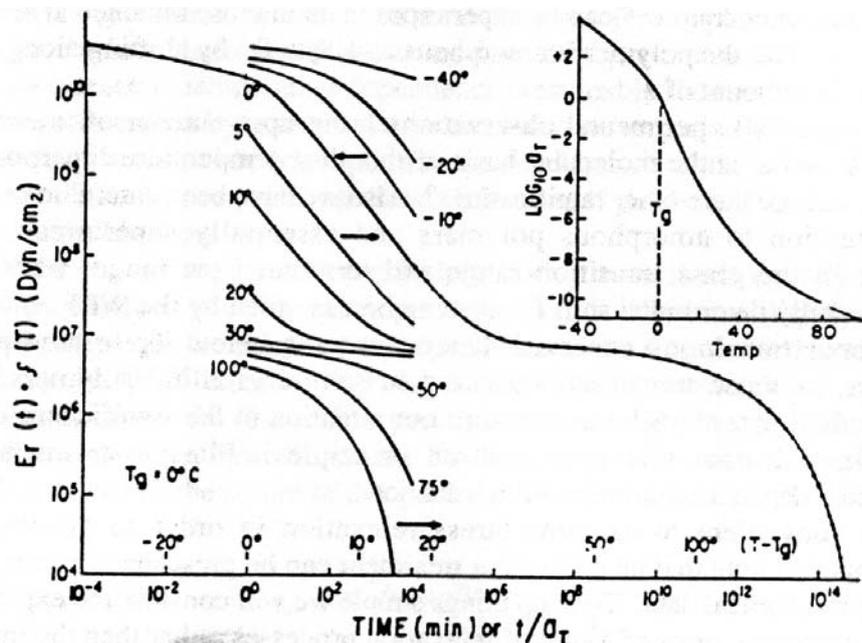


Figure 11.36 Construction of a stress relaxation master curve for a hypothetical polymer with a T_g of 0°C . Reproduced with permission from L. E. Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1974.

Resulta una curva maestra enormemente expandida a T_0 , que muestra la equivalencia $t-T$ en el eje de abscisas.

Con la curva maestra y el gráfico de corrimiento podemos trasladar adecuadamente la curva maestra para estimar la caída del módulo a cualquier otra $T \geq T_g$, etc.

b) Superposición en ensayo oscilatorio

Al elevar T a partir de una referencia T_0 , se aceleran los procesos de relajación molecular y se aumenta el volumen libre. Sin embargo, la correspondiente caída en el módulo de almacenaje (o de aumento en la compliancia) puede compensarse exactamente con una apropiada disminución en la frecuencia angular ω (cuyo efecto es equivalente al de reducir el volumen libre).

Analicemos ensayos de DMA con barridos en frecuencias y a distintas T .

Ej.: Poli(n-octilmetacrilato): Compliancias de almacenaje para variaciones de f entre 15 y 5000 Hz y de T entre -14 y 130 °C ($T_g \cong 30$ °C)

En cada experimento, se mantiene T constante y se barre en f .

Se representa $\log J'$ vs. $\log f$.

Notar que las altas Compliancias se corresponden con los bajos Módulos, y viceversa.

Se observa una máxima pendiente a $T = 30$ °C [= T_g del poli(*n*-octilmetacrilato)].

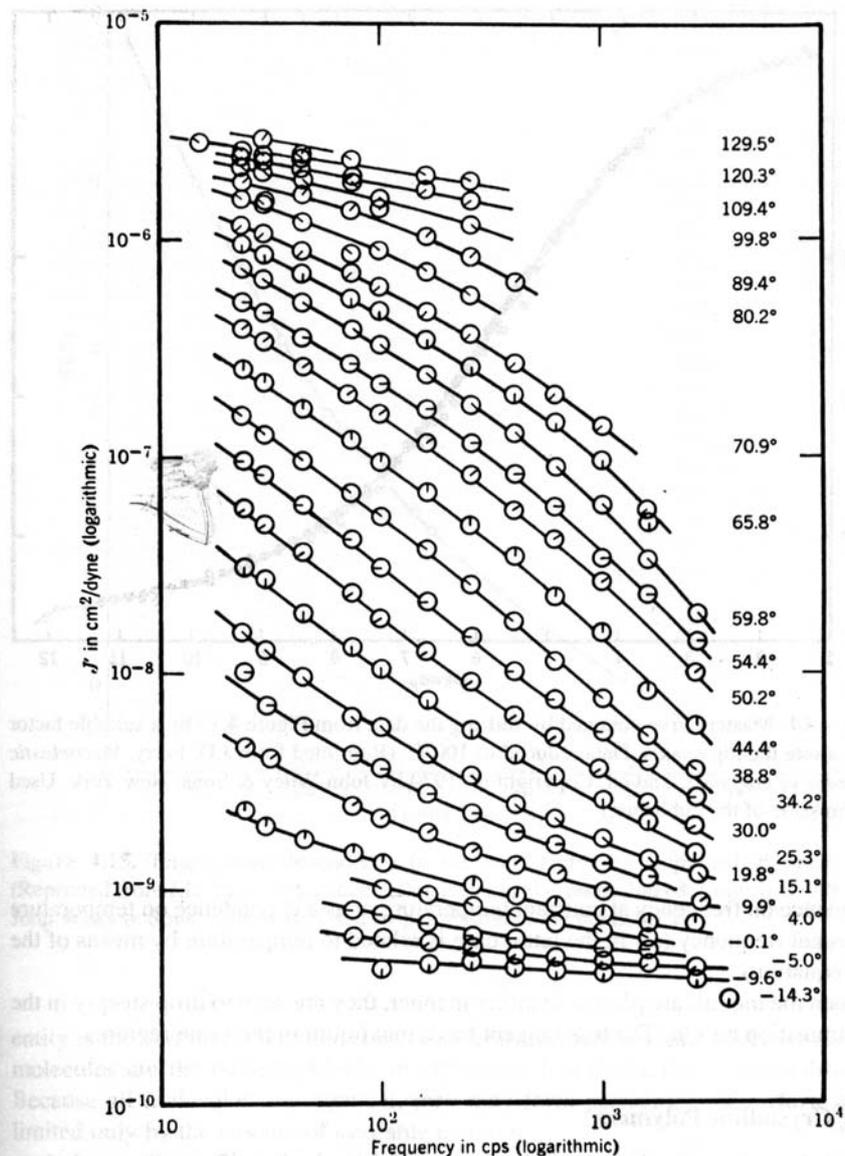


Figure 4.13. Storage compliance of poly (*n*-octylmethacrylate) plotted against frequency at temperatures indicated. (Reprinted from J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 2nd ed. Copyright © 1970 by John Wiley & Sons, New York. Used by permission of the publisher.)

Curva Maestra y Factor de Corrimiento para $T_{ref} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($> T_g$):

Obtenemos la curva maestra y el gráfico del factor de corrimiento mediante apropiados corrimientos de las curvas de compliancia de T constante de la página anterior en $\log \omega$ ($= \log \frac{f}{2\pi}$) hasta superposición.

A T_0 , se extienden los valores de la Compliancia de Almacenaje hasta $f = 10^{12}$ Hz (o tiempos cortísimos).

Representamos en abscisas a $\log(\omega a_T) = \log \omega + \log a_T$.

A T_0 , $\log a_T = 0$; ($a_T = 1$).

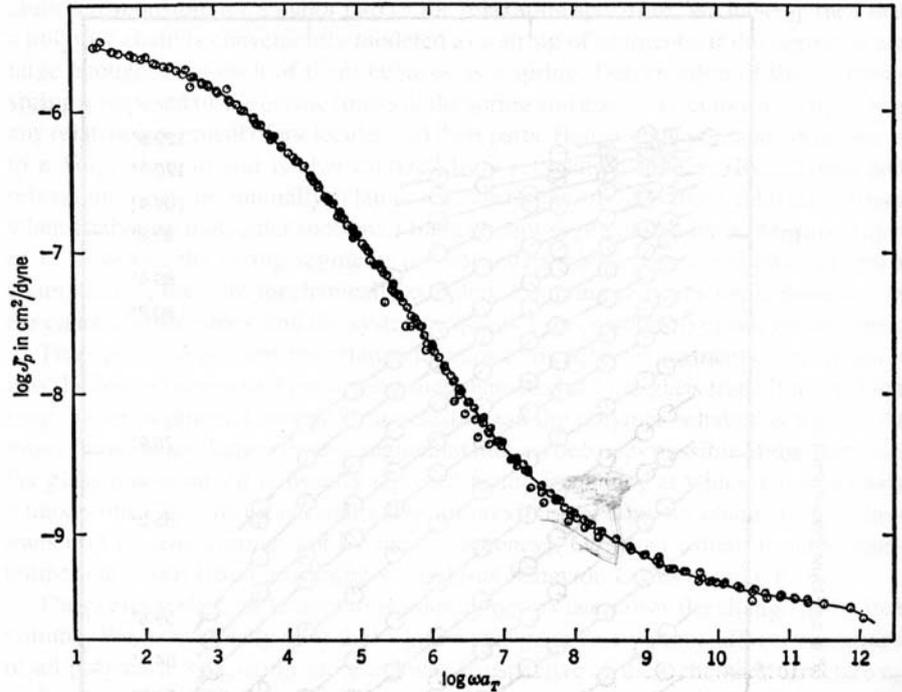


Figure 4.14. Master curve obtained by shifting the data from Figure 4.13 by a suitable factor $\log a_T$ along the $\log \omega$ axis. Data reduced to 100°C . (Reprinted from J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of polymers*, 2nd ed. Copyright © 1970 by John Wiley & Sons, New York. Used by permission of the publisher.)

Con el gráfico del Factor de Corrimiento, podemos estimar la función $\log J'$ vs. $\log f$ a cualquier otra $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

P. ej., a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\log a_T \cong 2$, por lo que la curva de arriba se corre en 2 unidades a la izquierda. (A menores T se obtienen los mismos valores de compliancia con frecuencias más bajas.)

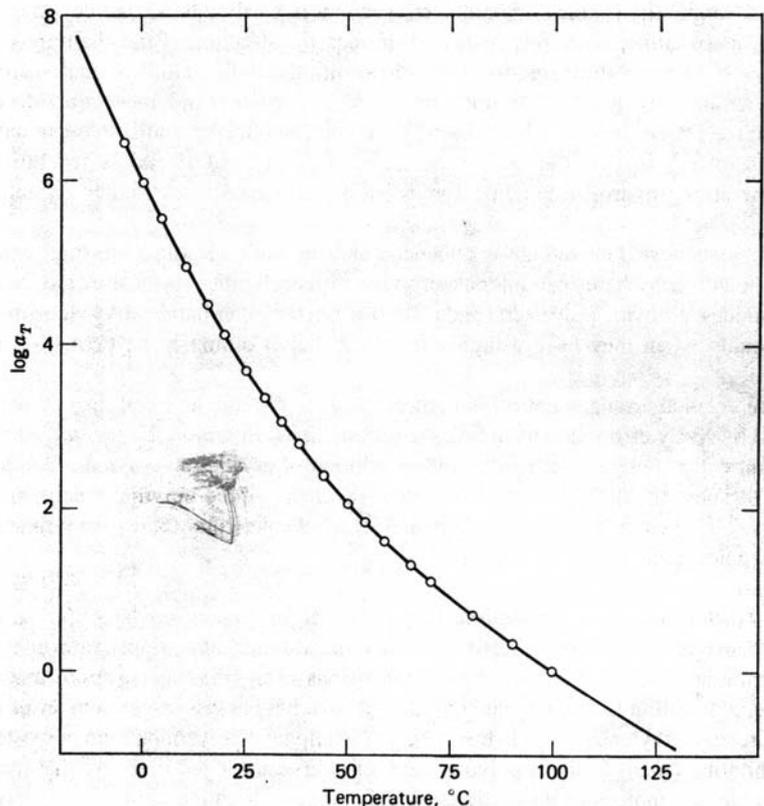


Figure 4.15. Temperature dependence of the shift factor a_T employed in Figure 4.14. (Reprinted from J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 2nd ed. Copyright © 1970 by John Wiley & Sons, New York. Used by permission of the publisher.)

Corrimiento horizontal mediante la ecuación de Williams, Landel y Ferry (WLF)

La fórmula de WLF permite calcular en forma *a priori* el corrimiento horizontal esperable en función de T , para una T de referencia T_0 :

$$\log a_T = -C_1^0 \frac{T - T_0}{C_2^0 + T - T_0} \quad (1)$$

Si bien la fórmula tiene una base teórica, finalmente deben ajustarse 2 parámetros empíricos (que curiosamente resultan bastante universales para un gran número de termoplásticos amorfos a temperaturas mayores a sus T_g en hasta 100 °C).

Para amorfos a $T \geq T_g$, es común adoptar $T_0 = T_g$; y en tal caso:

$$\log a_T = -C_1^g \frac{T - T_g}{C_2^g + T - T_g} \quad (C_1^g \cong 17.44; C_2^g \cong 51.6) \quad (2)$$

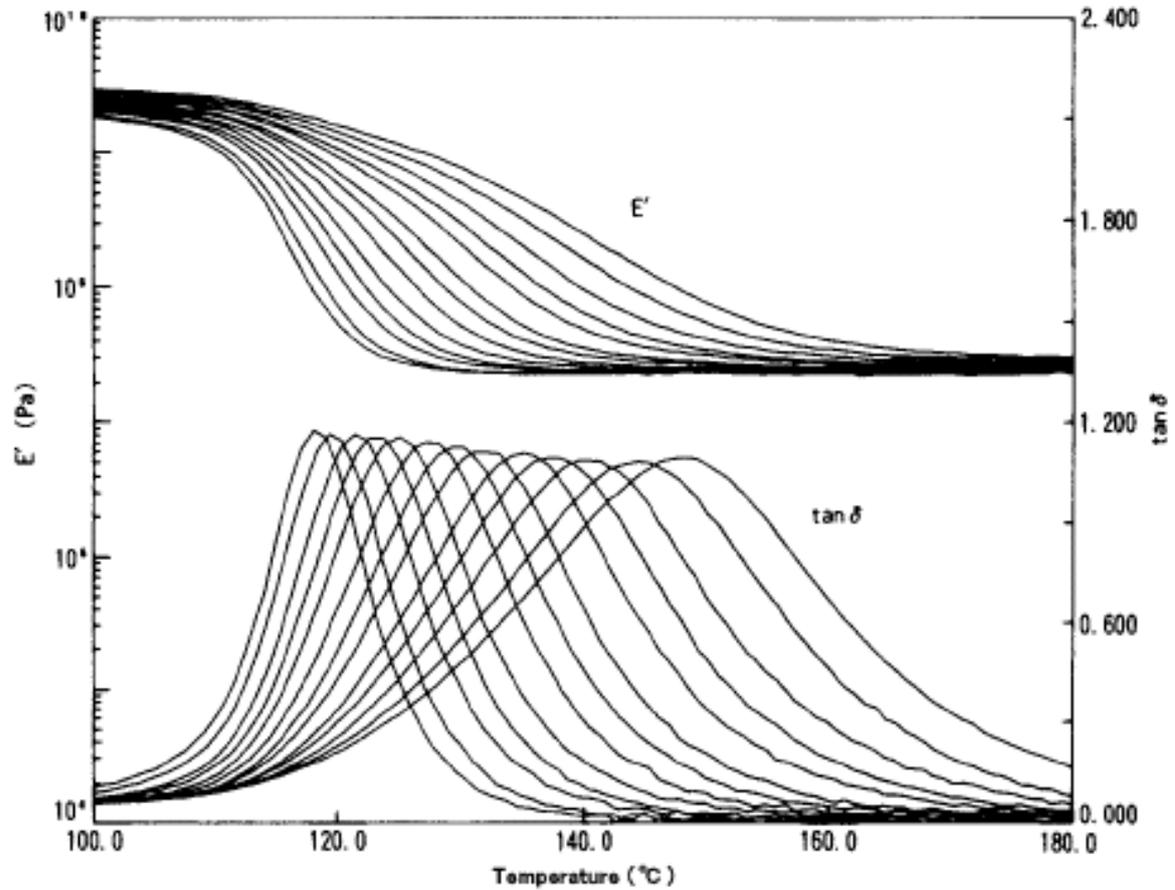
Table 10.3 WLF parameters

Polymer	C_1'	C_2'	T_g , K
Polyisobutylene	16.6	104	202
Natural rubber (Hevea)	16.7	53.6	200
Polyurethane elastomer	15.6	32.6	238
Polystyrene	14.5	50.4	373
Poly(ethyl methacrylate)	17.6	65.5	335
"Universal constants"	17.4	51.6	

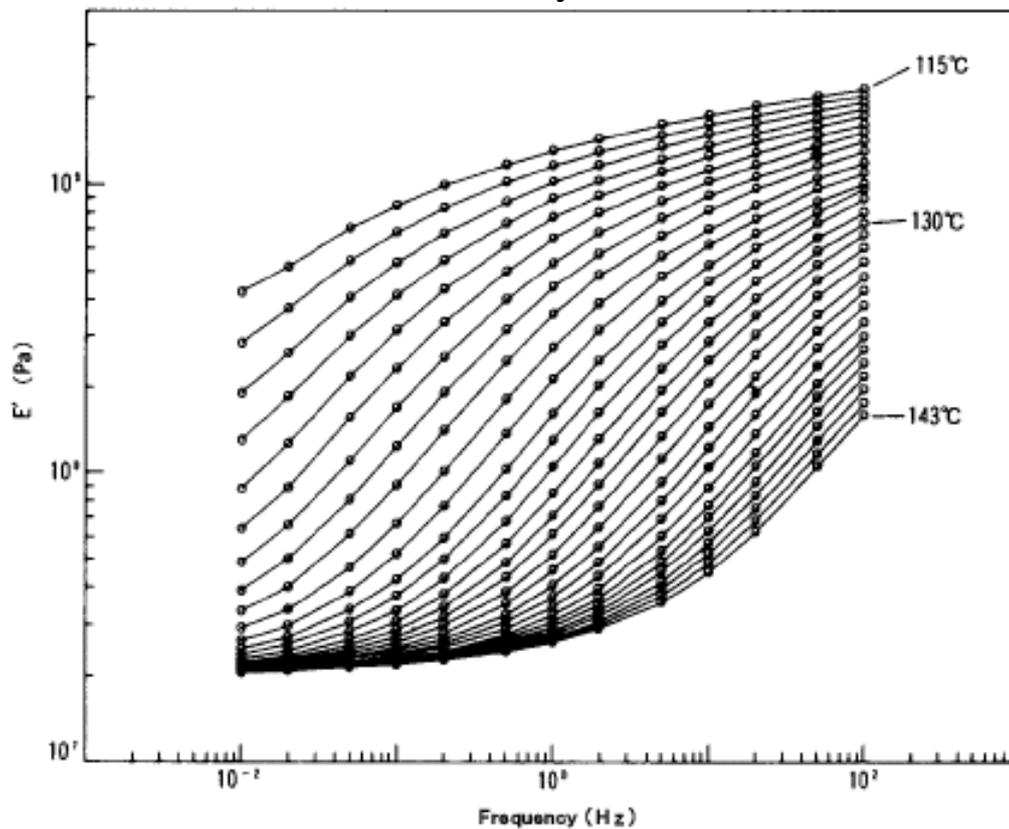
Source: J. J. Aklonis and W. J. MacKnight, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, Wiley-Interscience, New York, 1983, Table 3-2, p. 48.

Para $T < T_g$, el factor a_T se calcula más genéricamente mediante una expresión que relaciona entre sí a los tiempos de relajación a la T deseada y a la T de referencia.

Ej.: DMA del PMMA, con barrido de frecuencias entre 0,01 y 100 Hz y a varias temperaturas entre 100 y 180 °C ($T_{g_{PMMA}} \cong 110 \text{ °C}$)



Seleccionando las mediciones entre 115 y 143 °C, se obtiene:



Adoptando $T_0 = 130 \text{ °C}$, obtenemos la curva maestra:

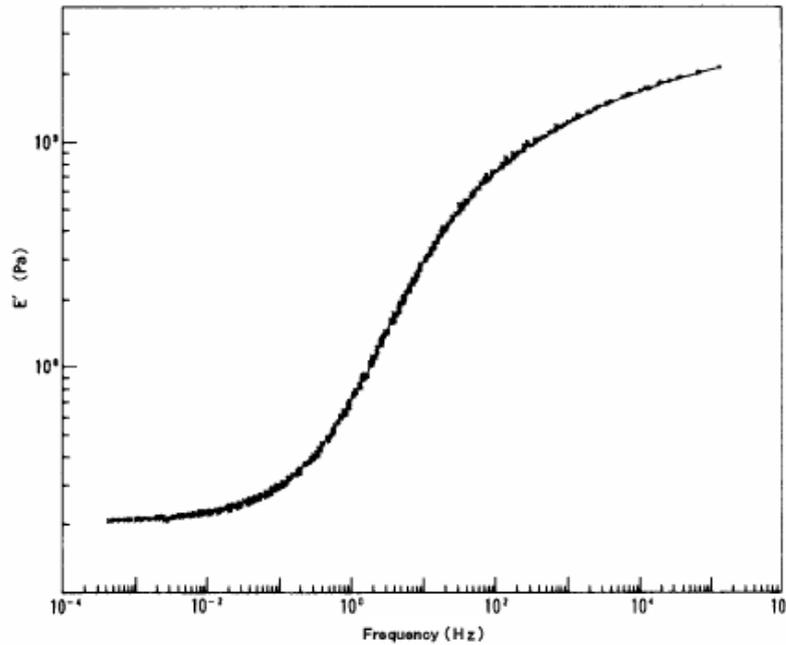


Figure 3 The master curve on the main dispersion of poly(methylmethacrylate)
Reference temperature : 130°C
Glass transition : 100°C

En este caso, resulta útil representar el gráfico de corrimientos de la forma: $\log a_T$ vs. $1/T$, para poder ajustarlo con una línea recta:

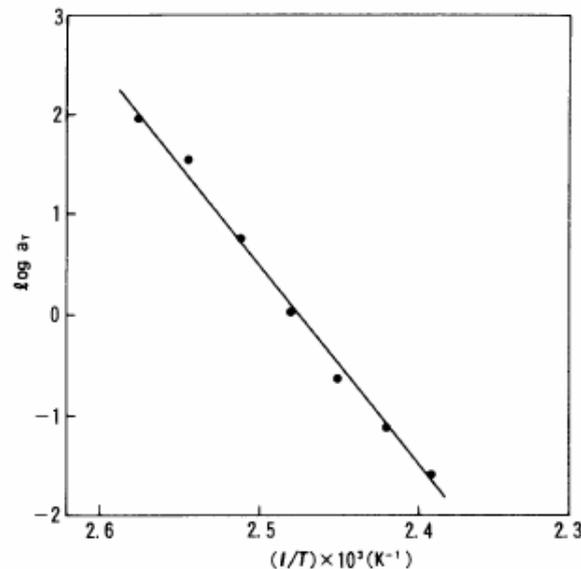


Figure 4 $\log a_T$ vs. $1/T$ plot of the main dispersion of poly(methylmethacrylate)

La recta ajustada, se obtuvo por aplicación directa de la ec. (2) de WLF, y empleando los coeficientes “universales” informados.

Los tramos lineales de $\log a_T$ vs. $1/T$ permiten estimar energías de activación aparentes del tipo Arrhenius, que se asocian a tiempos medios de relajación molecular entre T y T_0 .