

TESE DE DOUTORAMENTO

UTILIZACIÓN DE MÉTODOS REOLÓGICOS NO LINEALES (LAOS, OSP, 1D SAOS, 1D LAOS PARALLEL SUPERPOSITION) EN LA CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS REPRESENTATIVAS DE FAMILIAS CON CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DEFINIDAS.

CARLOS ALBERTO GRACIA FERNÁNDEZ



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

2017

TESE DE DOUTORAMENTO

UTILIZACIÓN DE MÉTODOS REOLÓGICOS NO LINEALES (LAOS, OSP, 1D  
SAOS-1D LAOS, PARALLEL SUPOERPOSITION) EN LA CARACTERIZACIÓN DE  
MUESTRAS REPRESENTATIVAS DE FAMILIAS CON CARACTERÍSTICAS  
MECÁNICAS DEFINIDAS.

CARLOS ALBERTO GRACIA FERNÁNDEZ

Directores:  
RAMÓN ARTIAGA DÍAZ  
ANA ALVÁREZ GARCÍA

DEPARTAMENTO DE ENXEÑERÍA INDUSTRIAL II



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

2017

**Dr. Ramón Pedro Artiaga Díaz**, *profesor titular de universidad del área de conocimiento de ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica, del departamento de Ingeniería Naval e Industrial, de la Universidad de A Coruña* y **Ana Álvarez García**, *profesora contratada doctora del área de Construcciones Navales, del departamento de Ingeniería Naval e Industrial, de la Universidad de A Coruña*

**CERTIFICAN:**

Que **D. Carlos Alberto Gracia Fernández**, Licenciado en Física, ha realizado bajo nuestra dirección el trabajo **“UTILIZACIÓN DE MÉTODOS REOLÓGICOS NO LINEALES (LAOS, OSP, 1D SAOS-1D LAOS, PARALLEL SUPERPOSITION) EN LA CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS REPRESENTATIVAS DE FAMILIAS CON CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DEFINIDAS”**. Dicho trabajo reúne las condiciones necesarias de originalidad y rigor científico para ser defendido públicamente y optar al grado de doctor

**Dr. Ramón Pedro Artiaga Díaz**

**Dra. Ana Álvarez García**

**En A Coruña, de Marzo de 2017**

*A Silvia*

# *Agradecimientos*

*A mis directores de tesis Ramón Artiaga y Ana Álvarez García por la confianza depositada y por su apoyo en todo momento.*

*A todos los compañeros del grupo de investigación Propiedades Térmicas y Reológicas de Materiales (PROTERM) por la ayuda prestada en todo momento, Muy especialmente a Jorge López Beceiro.*

*A Aadil Elmoumni, Gracias por tu apoyo*

*A Aly Franck por sus útiles consejos y por introducirme en el mundo de la Reología*

*A mi familia, por estar siempre ahí*

*A Diego e Irene, por su amor incondicional y su alegría y energía eternas. Por enseñarme que siempre se puede un poquito más.*

*A Silvia, porque sin ti, esta tesis no tendría sentido*

## RESUMEN

La mayoría de los procesos industriales que tienen lugar sobre materiales semisólidos o líquidos se producen fuera del régimen lineal. Por lo tanto, el estudio de las propiedades viscoelásticas de dichos materiales debería ser realizado fuera del rango lineal. Sin embargo, hasta el momento, los estudios viscoelásticos acostumbran a ser realizados dentro del régimen lineal extrapolando después el resultado fuera del mismo.

Los ensayos oscilatorios son básicos para una completa caracterización del comportamiento viscoelástico. Los ensayos oscilatorios se pueden realizar fuera del rango de viscoelasticidad lineal en modo cizalla oscilatoria de gran amplitud (Large Amplitude Oscillatory Shear/LAOS).

Existen una serie de problemas experimentales asociados a dichos ensayos que impiden una correcta caracterización. Además, una correcta interpretación de los resultados es, en muchos de los casos, difícil de conseguir.

Por este motivo se ha propuesto un nuevo método para trabajar fuera del régimen lineal. Este método se denomina superposición ortogonal (Orthogonal Superposition/OSP). En este tipo de ensayos, se cizalla la muestra con una velocidad de corte determinada y se miden las propiedades viscoelásticas en un movimiento oscilatorio perpendicular a la cizalla. Este movimiento oscilatorio está dentro del régimen lineal pero los valores de los módulos viscoelásticos son función de la velocidad de cizalla aplicada por lo que se puede estudiar cómo influye dicha cizalla en las propiedades reológicas en su conjunto.

Es posible además utilizar el método OSP para producir cizalla en la muestra en dos direcciones simultáneamente de forma oscilatoria. De esta forma se puede estudiar la anisotropía de un material de forma sencilla

El objetivo de este proyecto de tesis es utilizar todas estas técnicas en diferentes clases de materiales desde newtonianos hasta pseudoplásticos y viscoplásticos intentando comprender sus fundamentos, integrando los métodos y proporcionando una metodología coherente que permita una correcta interpretación de los resultados.

En algunos casos, se han diseñado y fabricado nuevos útiles OSP con la geometría modificada para poder utilizarlos con materiales que responden a campos eléctricos o magnéticos.

## RESUMO

A maioría dos procesos industriais nos que hay involucrados materiais líquidos ou semisólidos, producense fora do réxime lineal. Polo tanto, o estudo das propiedades viscoelásticas deses materiais debería ser feita fora do rango lineal.

Sin embargo, ditos estudos viscoelásticos normalmente están feitos dentro do réxime lineal, extrapolando o resultado despois fora do mesmo.

Os ensaios oscilatorios son básicos para entender completamente o comportamento viscoelástico. Ditos ensaios podense realizar fora do rango lineal en modo LAOS (Large Amplitude Oscillation Shear / Cizalla Oscilatoria de Gran Amplitude)

Existen unha serie de problemas experimentais asociados a ditos ensaios que impoñen unha correcta caracterización. Ademais, unha correcta interpretación dos resultados é, en moitos casos, difícil de conseguir.

É por isto motivo polo que se propon un novo método para traballar fora do réxime lineal. Dito método denomínase OSP (Orthogonal Superposition/Superposición Ortogonal).

Nos ensaios OSP, a mostra é cizallada con unha velocidade de corte determinada e méidense as propiedades viscoelásticas nun movemento oscilatorio perpendicular á cizalla.

O movemento oscilatorio está dentro do réxime lineal pero os valores dos módulos viscoelásticos son función da velocidade de cizalla aplicada polo que pódese estudar cal é a influencia da cizalla nas propiedades reolóxicas no seú conxunto.

É posible ademais utilizar a tecnoloxía OSP para producir cizalla en dos direccións espaciais simultaneamente de forma oscilatoria. De esta forma pódese estudiala anisotropía dun material de forma sinxela.

O obxectivo de este proxecto de tesis é utilizar todas estas técnicas en diferentes clases de materiais dende newtonianos ata pseudoplásticos ou viscoelásticos intentando comprender os seus fundamentos, integgrando métodos e proporcionando unha metodoloxía coherente que permita unha correcta interpretación física dos resultados.

Nalgúns casos, rediseñamos adaptación da Geometría OSP para poder ser utilizada en materiais que responden a campos eléctricos ou magnéticos.

## **ABSTRACT**

Most industrial processes occurring on semi-solid or liquid materials occur outside the linear regime. Therefore, the study of the viscoelastic properties of such materials should be performed outside the linear range. However, up to now, the viscoelastic studies are usually performed within the linear regime and then, the results are extrapolated out of it.

Oscillatory tests are basic for a complete characterization of viscoelastic behavior. Oscillatory tests can be performed outside the range of linear viscoelasticity in LAOS (Large Amplitude Oscillatory Shear) mode.

There are a number of experimental problems associated with such tests that prevent proper characterization. In addition, a correct interpretation of the results is, in many cases, difficult to achieve.

For this reason a new method for working outside the linear regime has been proposed. This method is called OSP (Orthogonal superposition). In this type of tests, the sample is sheared with a determined shearing rate and the viscoelastic properties are measured in an oscillatory movement perpendicular to the shear. This oscillatory movement is within the linear viscoelastic range but the values of the viscoelastic modules are a function of the shear rate applied so that it is possible to study how the shear affects the rheological properties as a whole.

It is also possible to use the OSP Technology to produce shear in the sample in two simultaneous directions of oscillation. In this way the anisotropy of a material of simple form can be studied

The objective of this thesis project is to use all these techniques in different kinds of materials from Newtonian to pseudoplastic or viscoplastic, trying to understand its fundamentals, integrating the methods and providing a coherent methodology that allows a full physical interpretation of the results.

For this, in some cases, adaptations of the OSP Geometry have been designed to be able to be used in materials that respond to electric or magnetic fields.



**Capítulo 1. Introducción y Objetivos** \_\_\_\_\_ **3**

**Capítulo 2. Materiales** \_\_\_\_\_ **7**

**2.1 Polímeros.** \_\_\_\_\_

2.1.1 Polímeros. Generalidades	7
2.1.2 Poliuretanos Termoplásticos	8
2.1.3 Materias Primas en la Preparación de los poliuretanos	9
2.1.4 Morfología y propiedades de los poliuretanos termoplásticos	11

**2.2 Nanotubos de carbono.** \_\_\_\_\_

2.2.1 Información básica	17
2.2.2 Clasificación de los nanotubos de carbono	20
2.2.3 Propiedades	24
2.2.3.1. Reactividad química	24
2.2.3.2. Propiedades mecánicas	25
2.2.3.3. Propiedades térmicas	25
2.2.3.4. Propiedades eléctricas	26
2.2.3.5. Propiedades ópticas	26

**2.3 Materiales compuestos. Generalidades** \_\_\_\_\_

2.3.1 Generalidades	27
2.3.2 Nanocompuestos poliméricos	32

**2.4 Fluidos electro reologicos** \_\_\_\_\_ **34**

**2.5 Fluidos magneto reologicos** \_\_\_\_\_ **36**

**2.6. Materiales utilizados** \_\_\_\_\_ **40**

**2.7. Bibliografía del capítulo** \_\_\_\_\_ **43**

**Capítulo 3. Técnicas experimentales** \_\_\_\_\_ **53**

**3.1. Análisis Dieléctrico** \_\_\_\_\_

3.1.1. Introducción teórica	53
-----------------------------	----

**3.2. Análisis Reológico** \_\_\_\_\_ **59**

3.2.1. Introducción teórica	59
3.2.2 Viscoelasticidad	61
3.2.3. Tipos de ensayos reológicos	63

**3.4. Bibliografía del capítulo** \_\_\_\_\_ **67**

**Capítulo 4. Equipo experimental** \_\_\_\_\_ **71**

**4.1. Reómetro de Deformación Controlada** \_\_\_\_\_ **71**

**4.2. Reómetro de Esfuerzo Controlada** \_\_\_\_\_ **73**

4.2.1. Accesorio Dieléctrico (CMT)	76
4.2.2 Accesorio Magneto Reologico	78

<b>4.3. Procedimientos experimentales</b>	<b>80</b>
<b>4.4. Termogravimetría</b>	<b>81</b>
4.3.1. Descripción del equipo	83
4.3.2. Calibrado	85
4.3.3. Procedimiento experimental	86
<b>4.5 Calorímetro Diferencial de Flujo Modulado.</b>	<b>86</b>
4.3.1. Descripción del equipo	86
4.3.2. Calibrado	88
4.3.3. Procedimiento experimental	89
<b>4.6. Bibliografía del capítulo</b>	<b>90</b>
<b>Capítulo 5. Resultados experimentales</b>	<b>93</b>
<b>Capítulo 6. Conclusiones</b>	<b>177</b>

## Listado de abreviaturas

**T<sub>g</sub>** : Temperatura de transición vítrea,

**TPU**: Thermoplastic Polyurethane (Poliuretano termoplástico)

**SWCNT**: nanotubos de carbono de pared simple

**MWCNT**: nanotubos de carbono de pared múltiple

**DWCNT**: nanotubos de carbono de pared doble

**CNT**: nanotubos de carbono

**MRFluids**: Fluidos Magneto-Reológicos

**ERFluids**: Fluidos Electro-Reológicos.

**LAOS**: Large Amplitud Oscillation Shear (Cizalla Oscilatoria de Gran Amplitud)

**SAOS**: Large Amplitud Oscillation Shear (Cizalla Oscilatoria de Gran Amplitud)

**OSP**: Orthogonal Superposition (Superposición ortogonal)

# **CAPÍTULO 1**



## Capítulo 1. Introducción y objetivos

### 1.1 Introducción

La reología es una técnica de medida ampliamente utilizada tanto en la industria como en las universidades y tanto en control de calidad como en investigación y desarrollo. Es una técnica extremadamente versátil, que proporciona una enorme cantidad de información y que permite desde reformular productos, hasta ayudar a diseñar procesos industriales, conocer comportamientos en aplicación etc etc.

Por estas mismas razones, existen ocasiones en que no se explota todo su potencial.

Desde hace algunos años, en los laboratorios de reología fundamental, se vienen diseñando nuevos procedimientos y técnicas reológicas que aumentan las capacidades de ensayo de los reómetros tradicionales.

Estas novedades también vienen marcadas porque cada vez, los materiales investigados son más complejos y necesitan de estas técnicas avanzadas para una mejor comprensión de su estructura y propiedades.

Ejemplos de estos nuevos materiales los encontramos en el campo de los Nanocompuestos donde materiales como los polímeros termoplásticos son reforzados con cargas que presentan alguna dimensión en escala nanométrica. En nuestro caso se han utilizado Nanotubos de Carbono de Doble Pared (MWCNTs).

Otros ejemplos los encontramos en materiales cuyas propiedades reológicas, mecánicas y ópticas, son función de estímulos externos que pueden ser de muy diferentes tipos como estímulos magnéticos o eléctricos.

## **1.2 Objetivos.**

La idea principal del presente trabajo es la exploración de técnicas reológicas avanzadas. Exploración, por ejemplo, en el sentido de problemas experimentales o teóricos que llevan aparejados estas técnicas. Se intentará, una vez identificados dichos problemas, buscar soluciones como la realización de simulaciones para comprenderlos o rediseñando geometrías o accesorios.

Exploración también con el objeto de intentar comprender qué tipo de información pueden proporcionar a mayores de las técnicas reológicas tradicionales. Para ello, buscaremos materiales tipo, es decir, materiales que presenten propiedades y comportamientos que sean susceptibles de ser estudiados mediante estas técnicas reológicas avanzadas.

Por otra parte, cuando hablamos de técnicas reológicas avanzadas, nos referimos fundamentalmente a ensayos de cizalla oscilatorios de alta deformación (LAOS), Superposición ortogonal de flujo más oscilatorio (OSP) y Superposición Ortogonal oscilatorio en dos dimensiones (2D SAOS).

Para conseguir lo mencionado, se han realizado simulaciones de flujo en la geometría OSP, se ha rediseñado dicha geometría para que fuese posible aplicar campos eléctricos y magnéticos en fluidos electro-reológicos y magneto-reológicos con el objetivo de crear anisotropía en el material.

Los materiales utilizados en los ensayos han sido Nanocompuestos poliméricos, Fluidos Electro-reológicos y Fluidos Magneto reológicos.

## **CAPÍTULO 2**



## Capítulo 2. Materiales

### 2.1. Polímeros

#### 2.1.1. Polímeros. Generalidades

Existen muchas definiciones del concepto de polímero.

Una definición bastante precisa de lo que es un polímero fue dada por Metanomski en 1993:

*“Sustancia compuesta por moléculas caracterizadas por la repetición múltiple de una o más especies de átomos o grupos de átomos (unidad repetitiva constitucional) unidas entre sí en cantidades suficientes para proporcionar un conjunto de propiedades que no varían marcadamente al añadirle o quitarle una o varias de las unidades repetitivas constitucionales”.*

A esta unidad repetitiva se le da el nombre de monómero. La unión debida a enlaces químicos entre estos monómeros para formar polímeros es lo que se conoce como polimerización. Los enlaces pueden ser:

- Primarios. En ellos intervienen fuerzas covalentes que presentan una adhesión entre monómeros muy fuerte.
- Secundarios. Son debidos a interacciones más débiles (Van Der Waals, dipolo-dipolo, atracción de masas, etc)

Los polímeros pueden presentar distintas configuraciones dependiendo de las interacciones químicas entre los monómeros que lo forman. Así se dice que existen polímeros lineales, ramificados de cadena corta y de cadena larga, en forma de escalera, de estrella, de red, etc.

A su vez estas interacciones químicas determinan sus propiedades macromoleculares según las cuales los polímeros se pueden clasificar en tres grandes grupos:

- Termoplásticos. Deben su nombre a la capacidad que tienen de ablandarse y plastificarse. Cuando son calentados, las moléculas grandes se convierten en otras mayores hasta alcanzar la solidificación. Su estructura suele ser lineal, con o sin ramificaciones y sus moléculas quedan entrelazadas, pero sin reticular, por medio de enlaces covalentes.
- Elastómeros. Se caracterizan por admitir elevadas deformaciones que pueden llevarlos hasta 2 ó 3 veces su longitud original que recuperan cuando cesa el esfuerzo. Son también, fundamentalmente, polímeros de red.
- Termoestables. Son aquellos que por efecto de un agente inductor, como el calor o agentes químicos, sufren una serie de reacciones químicas que conducen a una alta reticulación, dando así lugar a un producto generalmente infusible o insoluble.

Dentro de los polímeros termoplásticos se encuentran los Poliuretanos termoplásticos de los cuales pasaremos a hablar a continuación.

### **2.1.2 Poliuretanos Termoplásticos**

El origen de los poliuretanos se remonta al desarrollo de la química del isocianato en 1849, cuando el químico alemán A. Wurtz [1] sintetizó el primer isocianato alifático y el primer uretano. Posteriormente, Hoffman preparó el primer isocianato aromático, y en 1884 Hentschel desarrolló la reacción entre aminas y el fosgeno, que a día de hoy se utiliza como síntesis comercial de isocianatos [2].

En 1929 el equipo de Du Pont encabezado por W. Carothers desarrolló la síntesis de diferentes polímeros como el Nylon, Dacrón y el Neopreno pasando a ser patentes de la casa Du Pont. Paralelamente, el profesor Otto Bayer y colaboradores, de los laboratorios de I.G. Farben de Leverkusen Industrie (Alemania), motivados por la investigación de la búsqueda y desarrollo de materiales similares a los obtenidos por Du Pont, llegan a la síntesis de poliuretanos termoplásticos elastómeros, TPU, mediante la poliadición entre diisocianatos y glicoles [3,4,5].

La producción de los poliuretanos a escala industrial comenzó a realizarse años más tarde en 1940 [6,7,8], cuando se empezaron a comercializar materias primas para fabricar espumas flexibles y elastómeros de poliuretano.

Los poliuretanos son hoy en día materiales de gran aplicación industrial, abarcando un amplio campo de aplicaciones tales como la industria automovilística, cableado en la industria eléctrica y electrónica, componentes del calzado, fibras en la industria textil, sellantes y recubrimientos en la industria marina, equipos deportivos, aplicaciones de ingeniería, materiales biocompatibles en ingeniería médica, etc.

Los poliuretanos termoplásticos elastómeros, a diferencia de los elastómeros entrecruzados, presentan una estructura entrecruzada reversible a través de los enlaces de hidrógeno, por lo que pueden ser procesados mediante las distintas técnicas de conformación utilizadas para los materiales termoplásticos [9,10] y con la ventaja adicional de ser susceptibles al reciclado.

### **2.1.3 Materias primas en la preparación de los poliuretanos**

Las propiedades de los poliuretanos van a depender de múltiples factores, entre los que destacan la naturaleza de los reactivos empleados en la síntesis de los mismos. Los reactivos utilizados en la síntesis de los poliuretanos termoplásticos elastómeros de cadena lineal son tres:

- un poliol bifuncional de alto peso molecular,
- un diisocianato,
- y un diol bifuncional de bajo peso molecular [10,11].

Además de estos tres componentes básicos, se utilizan también distintos tipos de catalizadores y aditivos para la mejora del procesado o para la mejora de las propiedades del poliuretano para la aplicación deseada [12,13].

Los poliuretanos se caracterizan por tener en su estructura grupos uretano (ver Figura 2.1). Estos polímeros se obtienen por reacción de policondensación entre un diol o poliol y un diisocianato o poliisocianato. Además, el diol o poliol y el diisocianato o poliisocianato pueden reaccionar con extendedores de cadena de tipo dioles o polioles y diaminas o aminas de bajo peso molecular.

Si se utilizan reactivos bifuncionales se obtienen poliuretanos termoplásticos lineales, mientras que si se utilizan reactivos trifuncionales o polifuncionales se



### 2.1.4. Morfología y propiedades de los poliuretanos termoplásticos

La estructura primaria del poliuretano se debe a la naturaleza química, al tipo, peso molecular y distribución de los segmentos flexibles y rígidos, y determina en gran medida tanto la estructura secundaria como la orientación tridimensional de las cadenas en la estructura terciaria [11]. Tal y como se ha comentado, los poliuretanos termoplásticos elastómeros se pueden considerar copolímeros de bloque con una estructura primaria segmentada en segmentos flexibles y rígidos tal y como se representa en el apartado a) de la Figura 2.3.

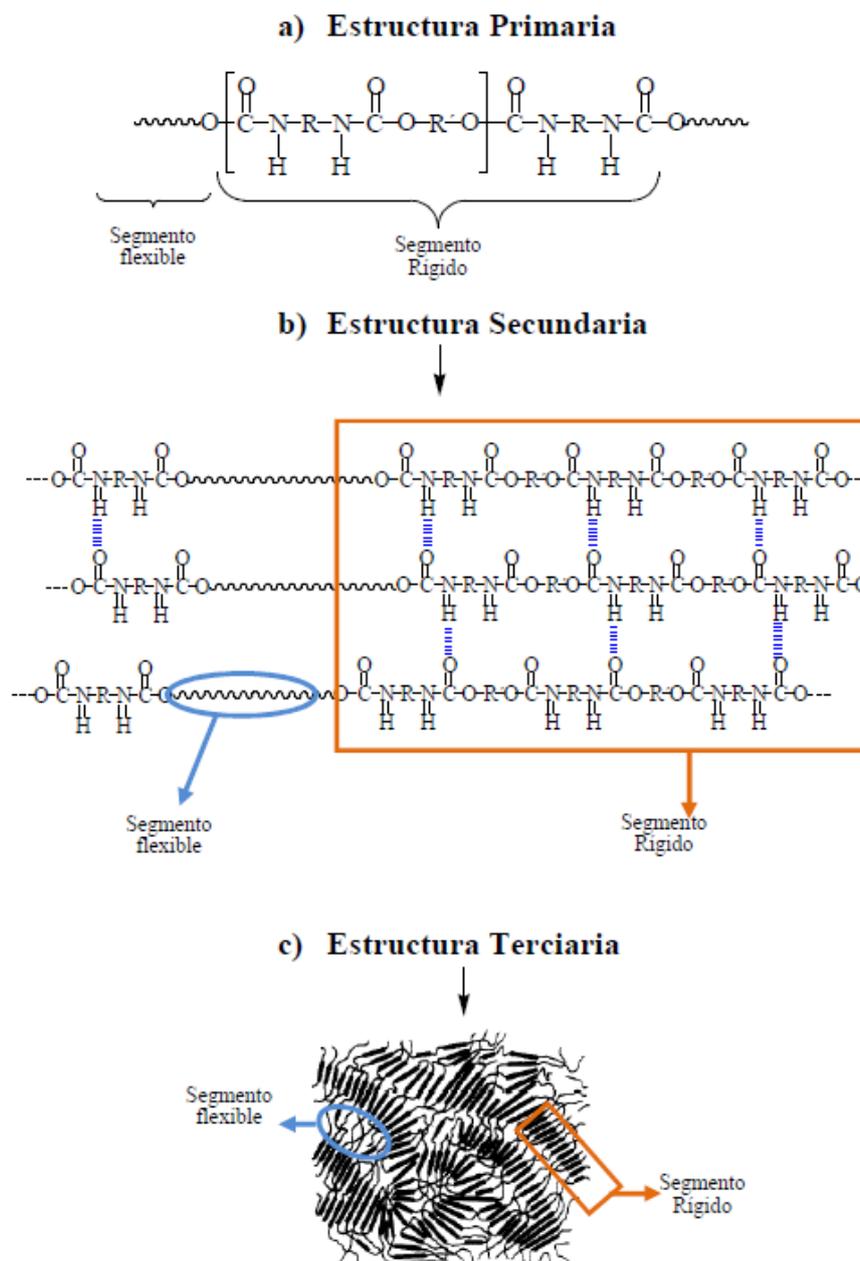


Figura 2.3. a) Estructura primaria, b) secundaria en los poliuretanos y c) estructura terciaria segregada en dominios rígidos y flexibles.

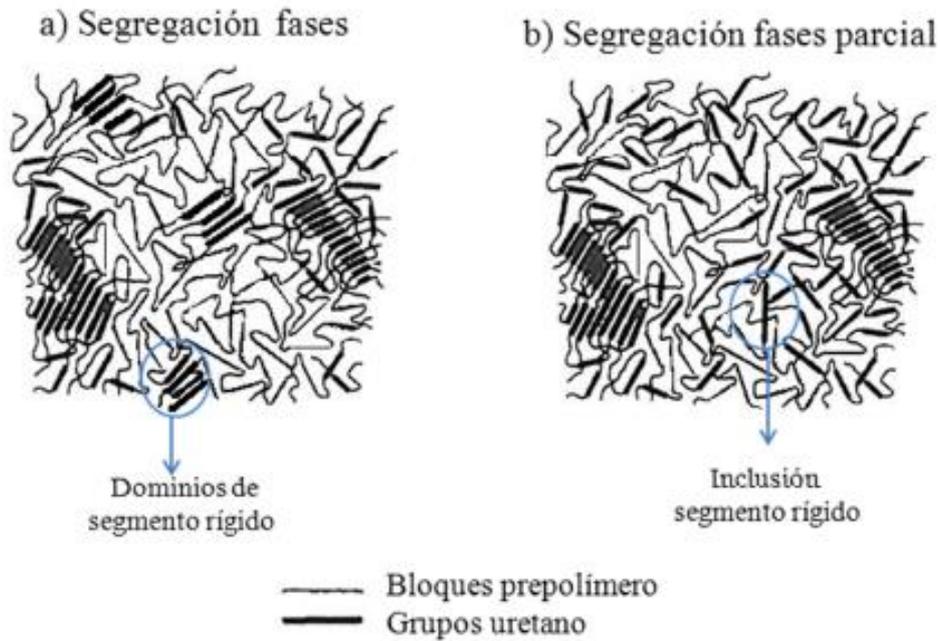
Los segmentos flexibles están compuestos por el macrodiol de alto peso molecular con temperaturas de transición vítreas por debajo de temperatura ambiente, de naturaleza apolar y con parámetros de solubilidad bajos. Los segmentos rígidos están formados por el diisocianato y el extendedor de cadena, cuya temperatura de transición vítrea se encuentra por encima de la temperatura ambiente. A diferencia del segmento flexible, los segmentos rígidos tienen una naturaleza polar y parámetros de solubilidad altos [14]. Debido a la incompatibilidad termodinámica entre los segmentos rígidos y los segmentos flexibles [15,16], el segmento rígido tiende a asociarse mediante enlaces de hidrógeno con cadenas vecinas de segmento rígido, mientras que el segmento flexible se enmaraña entre sí, dando lugar a una estructura terciaria segregada en fases, esto es, a una morfología de microdominios de segmento flexible y microdominios de segmento rígido. En el apartado b) de la Figura 2.6 se representa la estructura secundaria debida a la formación de los enlaces de hidrógeno. La estructura secundaria del poliuretano se debe a la formación de los enlaces de hidrógeno entre cadenas próximas de segmento rígido, de tal manera que existirán zonas con mayor o menor organización según la proximidad y localización entre cadenas. Los enlaces de hidrógeno tienen lugar entre el grupo carbonilo  $-C=O$ , de los grupos uretano de una cadena de segmento rígido y los grupos  $-NH$  de uretano de las cadenas vecinas de segmento rígido en dirección perpendicular a la cadena polimérica [17]. Dichos enlaces disminuyen con la temperatura, por lo que las propiedades se verán afectadas con su variación [18,19]. La estructura terciaria implica una morfología segregada en fases como se ha comentado, donde las cadenas de segmento flexible están enmarañadas entre sí formando dominios ricos en segmento flexible y las cadenas de segmento rígido están enlazadas mediante enlaces de hidrógeno formando dominios de segmento rígido. En el apartado c) de la Figura 2.6 se muestra la morfología de un poliuretano con una estructura terciaria. En esta estructura terciaria los poliuretanos podrán tener una estructura con mayor o menor grado de cristalinidad o grado amorfo, que dependerá tanto de la naturaleza de los reactivos como de la proporción entre isocianato y alcohol.

No obstante, distintos estudios han constatado que la separación de fases no es total sino que es parcial [20,21,22], y que el grado de separación microfásica depende de múltiples factores como son: la naturaleza química de los segmentos flexibles y de los segmentos rígidos, la proporción entre ambos, la afinidad entre los segmentos rígidos consigo mismos y entre los segmentos rígidos y segmentos flexibles, las condiciones de preparación del poliuretano, etc [10,23]. La afinidad entre

los segmentos rígidos dependerá en gran medida de la simetría del diisocianato y del extendedor de cadena y de la movilidad relativa de las cadenas [24], por lo que será un factor a tener en cuenta a la hora de seleccionar los reactivos de partida.

La estructura segregada en fases de los poliuretanos hace que presenten excelentes propiedades mecánicas [25,26,27], ya que los microdominios de segmento rígido actúan como puntos de entrecruzamiento físico en la matriz flexible proporcionando rigidez al poliuretano y los microdominios flexibles le confieren las propiedades elastoméricas. Los microdominios flexibles controlarán las propiedades a bajas temperaturas y los microdominios rígidos controlarán las propiedades a altas temperaturas [26,27]. Si en la estructura del poliuretano predominan los segmentos blandos, el poliuretano presentará una alta deformabilidad, mientras que si predominan los segmentos rígidos, el poliuretano perderá capacidad elastomérica, aumentará la rigidez, aumentarán los puntos de fusión del poliuretano y la resistencia a la abrasión.

Además de las excelentes propiedades mecánicas, otra de las ventajas de los poliuretanos termoplásticos elastómeros es que la estructura entrecruzada es reversible a través de los enlaces de hidrógeno entre los dominios de segmento rígido y su dependencia con la temperatura. Esto hace que puedan ser calentados y procesados mediante cualquier técnica, ya sea por inyección, extrusión, etc<sup>10</sup>, a diferencia de los elastómeros entrecruzados que no pueden ser procesados una vez conformados. Por otra parte, la estructura parcialmente segregada en fases supone que, además de las interacciones entre las cadenas de segmento rígido, podrán tener lugar enlaces de hidrógeno entre los grupos  $-NH$  y los grupos  $-C=O$  de los grupos uretano del segmento rígido con los grupos funcionales del segmento flexible [19,28,29,30]. Esto supondrá, a nivel de microdominios, una inclusión de segmento rígido en el microdominio flexible, y viceversa, una inclusión de segmento flexible dentro de los microdominios de segmento rígido. En este aspecto se hablará de una mayor o menor miscibilidad entre dominios, entendiendo como miscibilidad la inclusión de segmento dentro del microdominio flexible y viceversa. En la Figura 2.4 se muestra de forma esquemática la estructura de un poliuretano separado en fases, en a), y la estructura de un poliuretano con miscibilidad de fases, en b).



**Figura 2.4. Representación esquemática de: a) un poliuretano separado en fases y b) un poliuretano con miscibilidad de fases.**

La miscibilidad en poliuretanos provocará un aumento en el valor de la temperatura de transición vítrea del segmento flexible, una disminución de la temperatura de transición vítrea del segmento rígido y una disminución de los puntos de fusión del poliuretano. Por el contrario, temperaturas de transición vítrea del segmento flexible bajas y puntos de fusión altos indicarán gran segregación de fases. Distintos autores [27,28,29] han remarcado el hecho de que para obtener unas buenas propiedades del poliuretano, es necesario que exista separación de fases, pero si existe demasiada separación de fases, la interfase entre los microdominios de segmento rígido y de segmento flexible podrá tener puntos de tensión y producir fragilidad en el material.

La relación entre la estructura y las propiedades térmicas, físicas y mecánicas de los poliuretanos ha sido objeto de estudio por numerosos autores [70,79]. Dependiendo de la estructura y/o morfología del poliuretano, éste podrá presentar un intervalo muy amplio de propiedades. Como ya se ha comentado, la morfología está determinada por la estructura primaria, la cual es dependiente la composición química, longitud de las cadenas y distribución de los segmentos flexibles y rígidos, y de la estructura, debida a las interacciones mediante enlaces de hidrógeno entre los

segmentos rígidos y los segmentos flexibles. En este sentido, la elección de los segmentos flexibles y de los segmentos rígidos, así como de la proporción entre ambos serán determinantes en la morfología del poliuretano y en las propiedades finales.

A continuación se resume las principales relaciones estructura propiedades basadas en el efecto de los segmentos rígidos y flexibles sobre las propiedades finales del poliuretano.

Las cadenas moleculares del segmento flexible son las que le confieren al poliuretano las propiedades elastoméricas. La movilidad de las cadenas del segmento flexible está influenciada por la naturaleza química y por la longitud de las mismas. De forma general, para conseguir propiedades elastoméricas es necesario utilizar segmentos flexibles con pesos moleculares altos [26,27]. Un aumento del peso molecular mejora la elongación a ruptura, mientras que se produce una disminución de la dureza y del módulo.

La separación de fases aumenta con el aumento de la longitud de las cadenas de segmento flexible y con la disminución de la polaridad de las mismas [26]. Un aumento de la longitud de las cadenas de segmento flexible implica un mayor número de interacciones entre las cadenas y conlleva la formación de una estructura más ordenada. La disminución de la polaridad de las cadenas, implica una disminución de grupos funcionales polares, o una disminución de la polaridad del grupo funcional de las cadenas de segmento flexible, lo que conlleva una menor interacción entre segmentos flexibles y rígidos, y favorece la interacción de los segmentos rígidos entre sí. En este sentido, la utilización de poliésterdioles en la síntesis de poliuretanos frente a los poliéterdioles, supone un aumento en la polaridad del segmento flexible, por lo que, por un lado las interacciones entre las cadenas de segmento flexible serán mayores, y además se favorece más la interacción entre segmentos flexibles y rígidos. El mismo efecto tiene lugar si se comparan los poliuretanos obtenidos mediante policarbonatodiolos, en los que aumenta la polaridad del grupo funcional del segmento flexible, lo que conlleva un aumento de las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tracción [28,29].

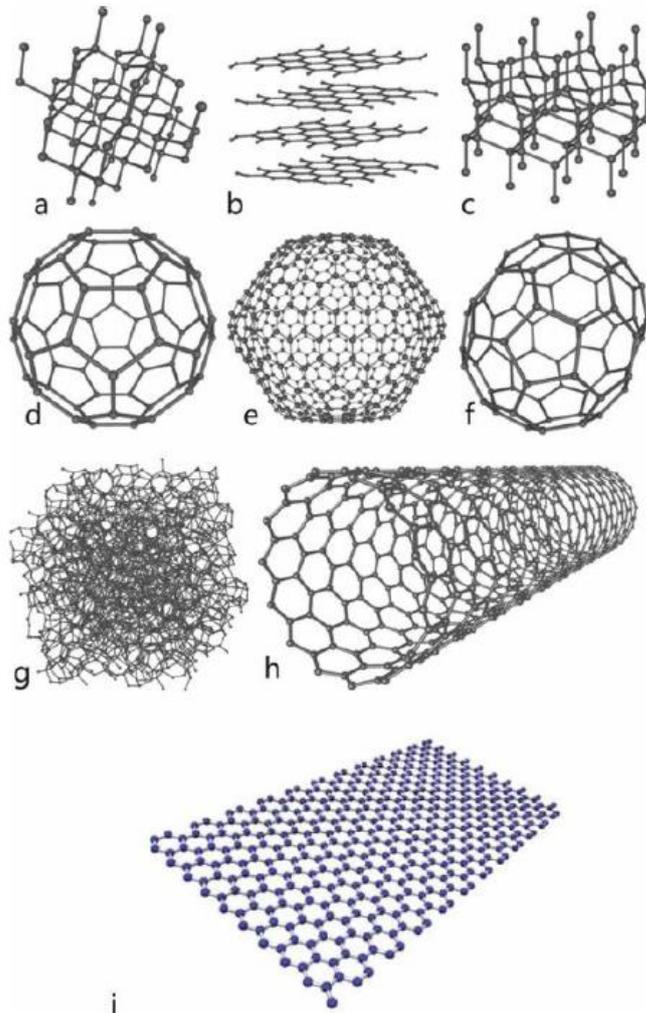
El segmento rígido está constituido por la unión química del diisocianato y del extendedor de cadena. Tanto la naturaleza química del segmento rígido como la proporción del mismo en el poliuretano tienen una gran influencia en la segregación de

fases y en las propiedades del poliuretano [31,32, 33]. Como ya se ha comentado, en la morfología del poliuretano, los segmentos rígidos de cadenas vecinas tienden a asociarse entre sí mediante enlaces de hidrógeno dando lugar a microdominios de segmento rígido. Estos microdominios actúan como puntos de entrecruzamiento físico y de relleno, reforzando la matriz flexible y proporcionando rigidez al poliuretano<sup>82</sup>. Las cadenas de segmento rígido asociadas entre sí formando dominios de manera más menos ordenada le proporciona al poliuretano cierto grado de cristalinidad. No obstante, se ha encontrado que los microdominios de segmento rígido pueden ser amorfos, paracristalinos, o microcristalinos [17,34], en función de la naturaleza y simetría del diisocianato y del extendedor de cadena, en función de las condiciones de preparación, etc [33]. En los poliuretanos preparados con altos contenidos de segmento rígido, la longitud de las cadenas de segmento rígido será mayor, lo que implica una mayor extensión de microdominios de segmento rígido con mayores temperaturas de fusión. El intervalo de temperatura en el cual comienza la fusión de los microdominios de segmento rígido determinará la temperatura de reblandecimiento del poliuretano. Por encima de esa temperatura el material presentará un comportamiento termoplástico y podrá ser procesado mediante las distintas técnicas de transformación.

## 2.2 Nanotubos de carbono

### 2.2.1. Información básica

El carbono se puede encontrar en varias formas alotrópicas de las cuales, las más comunes son: el diamante, el grafito y el carbono amorfo (Imágenes a,b y g de la Figura 2.5. Las morfologías sintéticas, como el grafeno (imagen i de la Figura 2.5), los fullerenos (imágenes d, e y f de la figura 2.5 y figura 2.5 ) y los nanotubos (imagen h de la Figura 2.14) son costosas, pues no se encuentran en estado natural, y son difíciles de fabricar. Sin embargo, todas ellas presentan diferentes propiedades que no presentan las formas alotrópicas comunes y que las hacen muy interesantes. Es por ello que hay un creciente interés científico en estas estructuras, tanto a nivel sintético como en su incorporación para materiales compuestos [34, 35, 36, 37].



**Figura 2.5 Formas alotrópicas del carbono: a: diamante, b:grafito, c: diamante hexagonal, d: fullereno c60, e: fullereno c540, f: fullereno c70, g: carbono amorfo, h: nanotubo, i:grafeno [38]**

Los nanotubos de carbono [45-49] son estructuras nanométricas unidimensionales formadas por carbono. Son filamentos submicrométricos de

estructura altamente gráfica, obtenidas por la interacción de distintos catalizadores con hidrocarburos gaseosos [50-52]

La historia de los nanotubos tiene distintas interpretaciones en la literatura [47]. Se tiene constancia de la primera observación de nanotubos de pared múltiple en los años 50 [48], si bien es comúnmente aceptado que su producción data de los años 1970 [49], con la preparación de filamentos de carbono mediante la descomposición de hidrocarburos a altas temperaturas en presencia de partículas de metales de transición.

La preparación de nuevas especies carbonosas alcanzó un hito con el descubrimiento de los fullerenos por Kroto y Smalley en los años 1980 [50]. Los fullerenos son nanoesferas formadas por 60 a 70 átomos de carbono, unidos de forma covalente, presentando una alternancia de pentágonos y hexágonos de forma similar a un balón de fútbol [51]. A principios de los años 1990 los descubridores de los fullerenos planteaban la posibilidad de la existencia de nanotubos de carbono de pared simple como un caso particular de fullerenos.

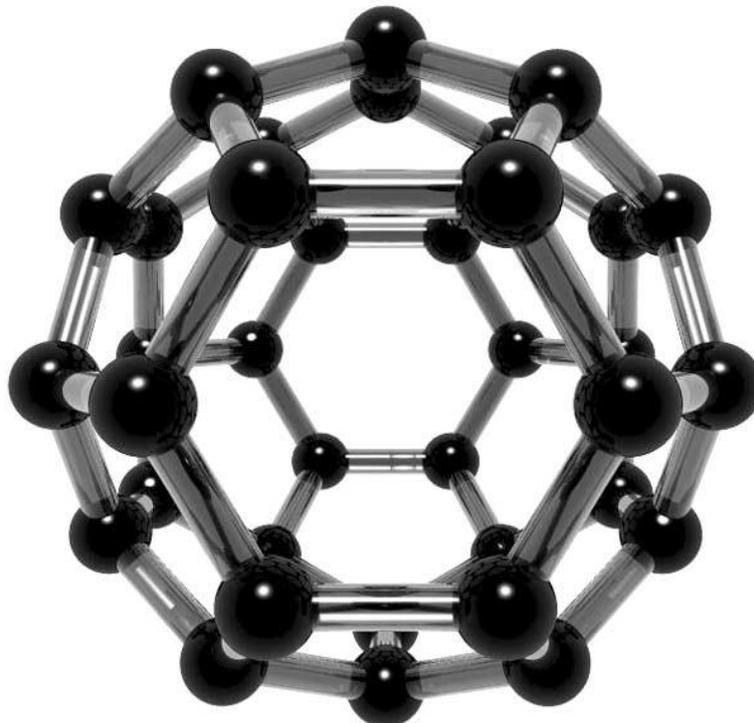


Figura 2. 6. Estructura atómica de un fullereno  $C_{36}$  [46]

El verdadero hito que marca el descubrimiento de los nanotubos de carbono se presenta en agosto de 1991, cuando S. Iijima, publicó la observación directa mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HR-TEM de estructuras tubulares gráficas con los bordes terminados [53]. Mientras que la observación experimental inicial de Iijima se limitó a nanotubos de carbono de pared múltiple MWCNT, menos de dos años después se descubrió experimentalmente la existencia de nanotubos de carbono de pared simple SWCNT, por el propio Iijima y su grupo en los laboratorios de NEC y Bethune y colaboradores en el laboratorio Almaden de IBM [54-55].

La importancia de estos trabajos radica en que suponen un punto de inflexión entre las predicciones teóricas elaboradas con anterioridad y la demostración experimental de su existencia.

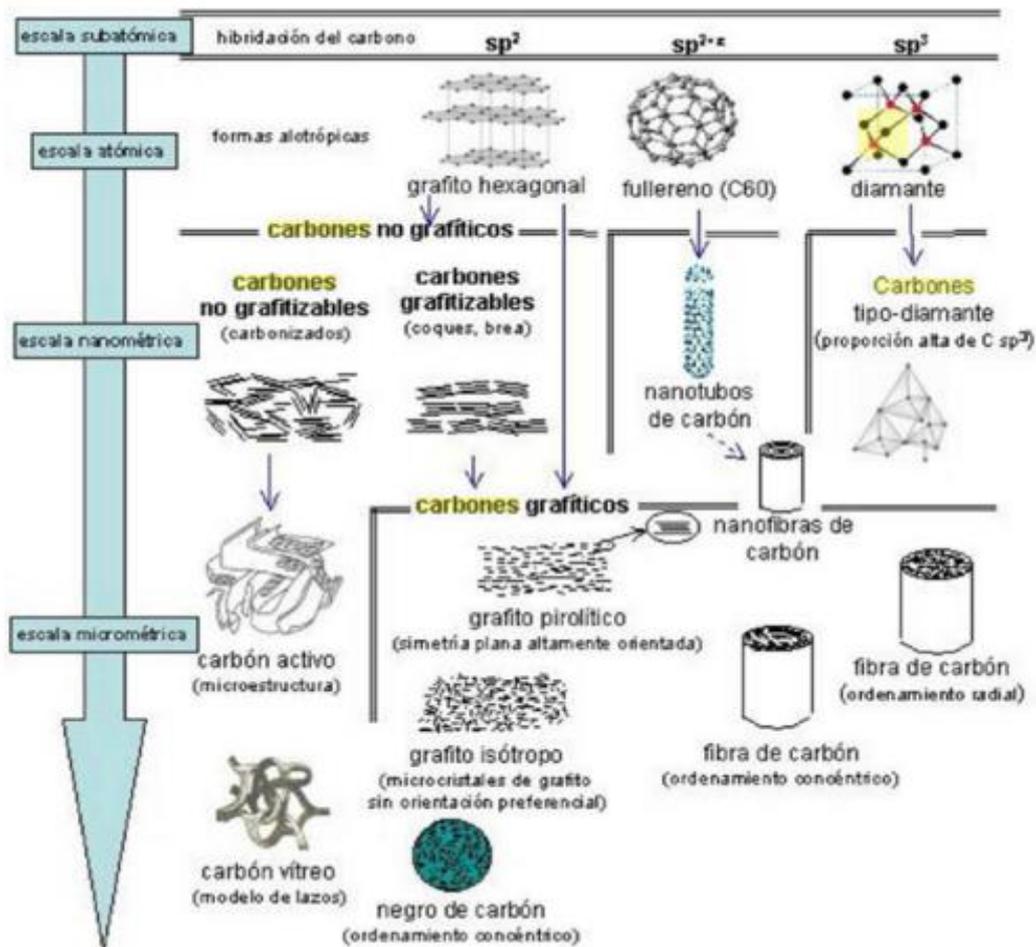


Figura 2. 7. El Carbón en la Vida Cotidiana [56]

### 2.2.2. Clasificación de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono pueden considerarse una capa de grafeno, es decir, una red bidimensional de carbonos unidos formando una estructura hexagonal o de panal de abeja, enrollada sobre sí misma formando una estructura tubular. Otras estructuras derivadas del grafeno [57] son los fullerenos y el grafito, tal y como puede observarse en la figura 2.8. Los nanotubos de carbono suelen tener al menos una estructura hemisférica de fullereno en sus extremos.

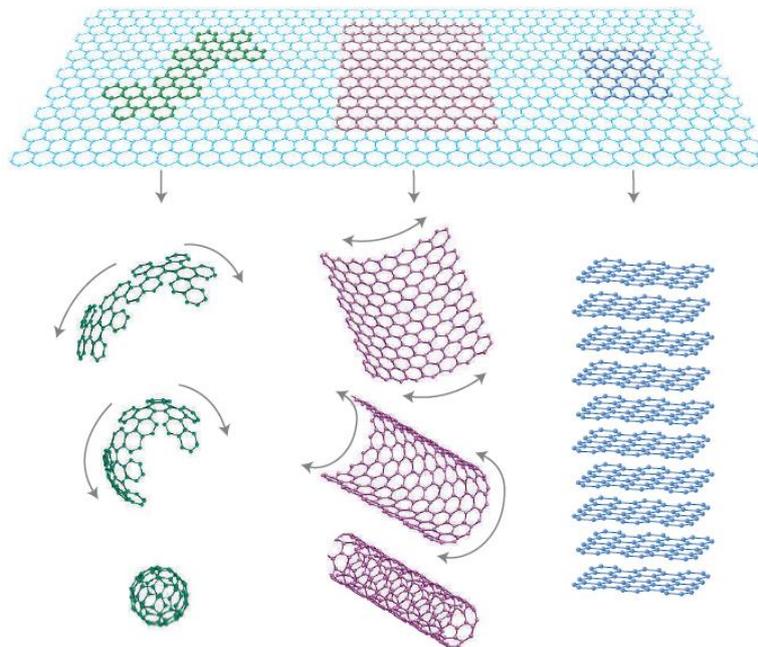
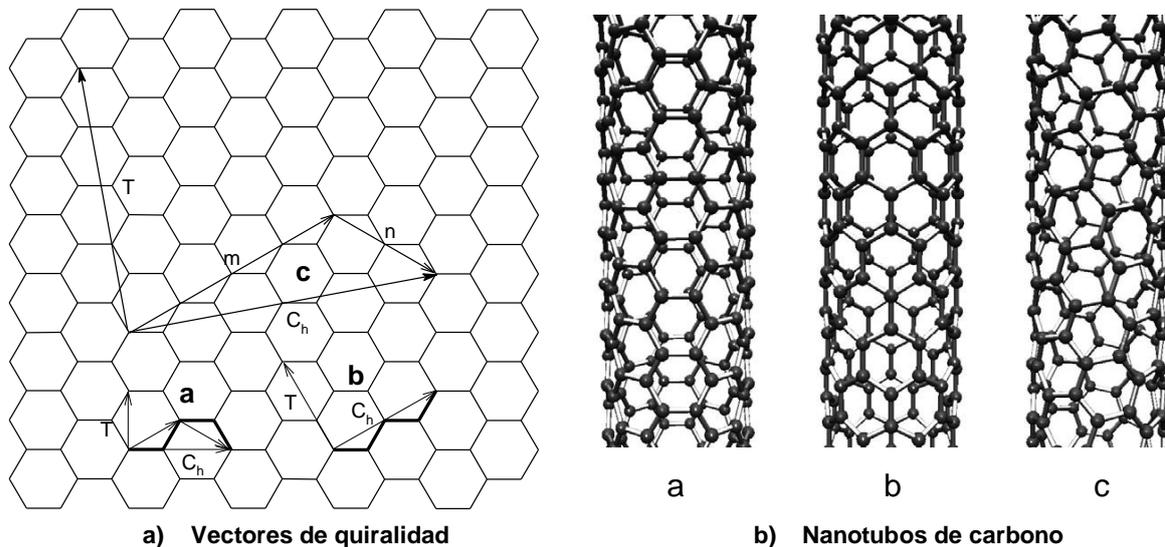


Figura 2.8. Evolución del grafeno en distintas especies gráficas: fullerenos 0D, nanotubos 1D y grafito 3D.

Según el ángulo de arrollamiento de los CNT, éstos presentan una estructura atómica en forma de zigzag, en forma de sillón, o con una quiralidad. Para definir la quiralidad se utiliza un esquema de nomenclatura en base a dos coordenadas vectoriales  $n$  y  $m$ , siendo  $n$  el número de carbonos atravesados por el vector  $\vec{C}_n$ , trazado a partir de la unión de dos átomos de carbono en disposición 1,3 del anillo hexagonal y  $m$  el número de carbonos atravesados por el vector  $\vec{C}_m$ , trazado a partir de la unión de dos átomos de carbono en disposición 5,3. Si  $n = m$ , nos encontramos ante unos nanotubos tipo sillón; si  $m = 0$ , se trata de nanotubos tipo zigzag. En cualquier otro caso tenemos nanotubos denominados quirales, indicando  $(n,m)$  la

quiralidad. El vector que define la quiralidad se define como  $\vec{C}_h$ , y representa la colocación de los átomos de carbono a lo largo de la circunferencia del nanotubo. Las tres disposiciones se muestran en la

**Figura 2.** La estructura quiral de los nanotubos tiene vital importancia, especialmente en cuanto a que determina sus propiedades electrónicas y térmicas.



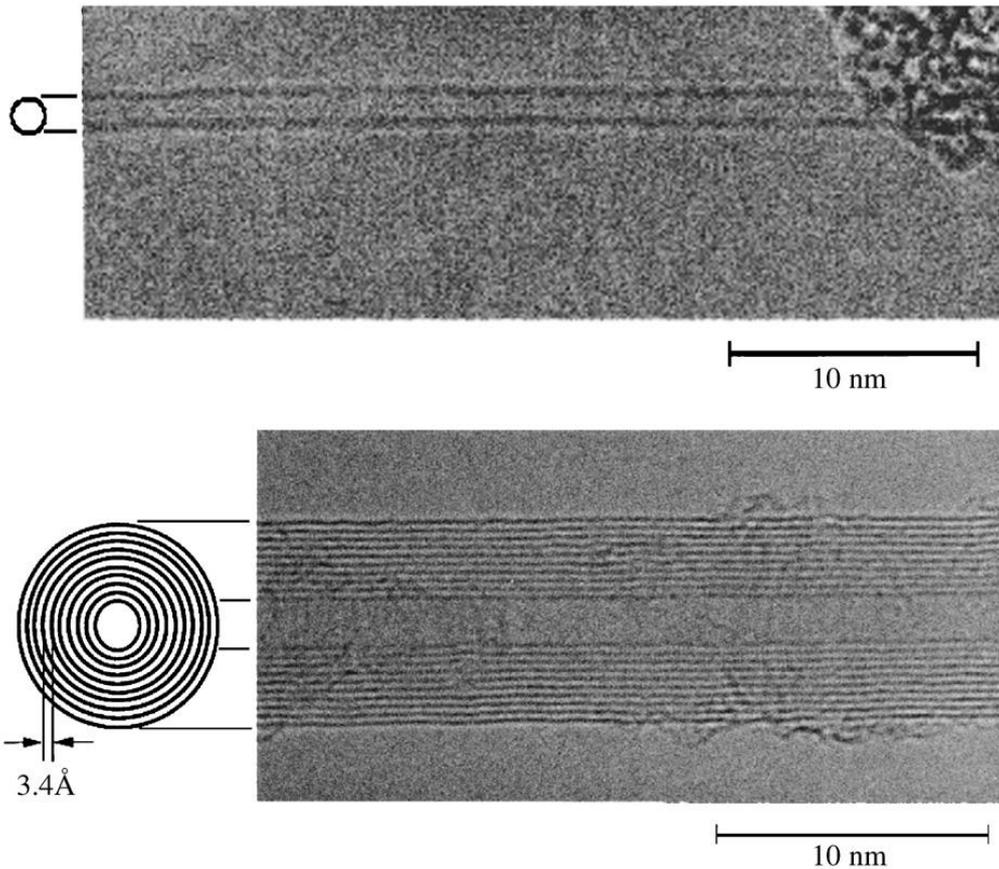
**Figura 2.9.** Esquema descriptivo de la quiralidad en nanotubos de carbono y representación molecular de los mismos. a) Nanotubo tipo sillón ( $m=n$ ). b) Nanotubo tipo zigzag ( $m,0$ ). c) Nanotubo quiral ( $m,n$ ).

Según su morfología, los nanotubos pueden clasificarse en nanotubos de pared simple (SWCNT), cuando consta de una única estructura y nanotubos de pared múltiple (MWCNT), si está constituida por varios tubos anidados. Dentro de esta última clase, se encuentran los nanotubos de carbono de pared doble (DWCNT), que sólo tienen dos tubos concéntricos.

Los nanotubos de pared múltiple (MWCNT) se pueden considerar como una “colección” de nanotubos de pared simple (SWCNT) concéntricos con diferentes diámetros. La longitud y el diámetro de estas estructuras difiere bastante de los SWNTs y, por lo tanto, sus propiedades son también muy diferentes.

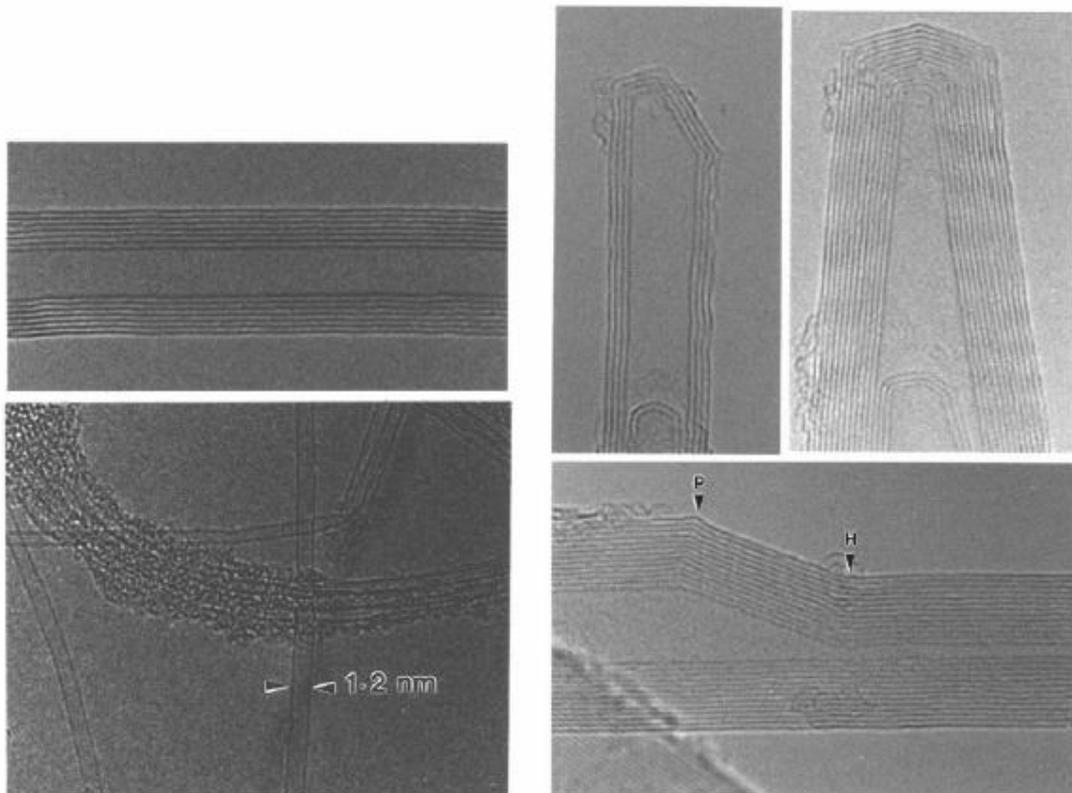
Los nanotubos de pared simple suelen presentarse agrupados en haces de varias decenas, mientras que los nanotubos de pared múltiple según se producen, se observan enmarañados.

En la Figura 2.10 se muestran micrografías TEM de los distintos tipos de nanotubo, según el número de capas de grafeno que los constituyen.



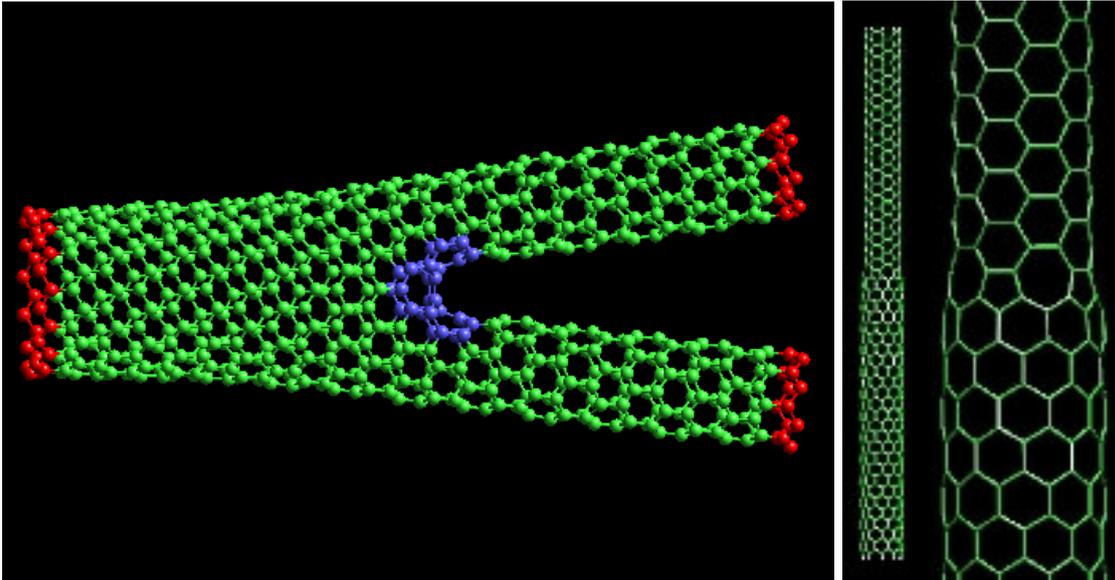
**Figura 2.10. Micrografías TEM de un SWCNT (arriba) y un MWCNT (abajo)**

Los nanotubos a menudo presentan una serie de defectos que les confiere una estructura real diferente de la ideal. (Figura 2.11). Entre los defectos observados mediante técnicas como HR-TEM se encuentran pérdida de la cabeza semiesférica en los finales del mismo, torsiones y flexiones, huecos en la estructura cristalina, defectos tipo Stone-Walls, o alteraciones heptágono o pentágono que dan lugar a alteraciones en el diámetro o dobleces en los nanotubos. Estos defectos confieren propiedades interesantes pero no se abordarán en el presente estudio.



**Figura 2.11: Diferentes estructuras de MWNTs. Arriba-Izquierda: sección transversal de un MWNT. Se observan claramente las diferentes paredes. La separación entre ellas es de 0.34nm. La rotación sobre el eje de simetría es lo que nos proporciona el MWNT. Arriba-Derecha: Extremo de MWCNTs con forma de cono, simétrico y no-simétrico. Abajo-Izquierda: un SWNT con un diámetro de 1,2nm y conjunto de SWNTs recubiertos de carbono amorfo. Abajo-derecha: un MWNT con defectos. En el punto P un defecto pentagonal y en el punto H un defecto heptagonal.[53]**

Cabe mencionar que los de carbono no son los únicos nanotubos existentes (esto es, la única estructura unidimensional hueca de tamaño nanométrico), existiendo muchas otras especies con distinta composición química y estructura unidimensional, tales como fibras, cables, varas, cinturones y tubos de calcogenuros de molibdeno, selenio, telurio [58].



**Figura 2.12:** Izquierda: Ramificación en forma de Y, los defectos se marcan en azul. Derecha: Una transición de un metálico a un SWNT semiconductor. El cambio se realiza mediante la inserción de pentágonos y heptágonos. [59]

### 2.2.3. Propiedades

En este apartado se describen las propiedades generales más significativas de los nanotubos de carbono que aportan valor añadido a los composites de matriz polimérica con dichas estructuras carbonosas.

#### Reactividad Química

La reactividad química de los CNT [59], comparada con las láminas de grafeno, aumenta debido a la curvatura de la superficie curvada de los CNT.

La reactividad del nanotubo de Carbono está directamente relacionada con el desequilibrio del orbital-pi causado por el aumento de la curvatura. Por lo tanto, se debe hacer una distinción entre la pared y los extremos del nanotubo. Por la misma razón, un menor diámetro del nanotubo provoca un aumento de la reactividad. Se ha demostrado que es posible realizar una modificación química tanto de la pared como de los extremos del nanotubo. Por ejemplo, la solubilidad de los CNTs en diferentes solventes puede ser controlada de esta manera. Sin embargo, un estudio directo de cómo influyen las modificaciones químicas en el comportamiento del nanotubo es

difícil de llevar a cabo ya que las muestras de nanotubos no son, todavía, lo suficientemente puras.

## Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas están relacionadas con la estructura molecular del grafeno.

Los enlaces en el plano del grafeno, son enlaces covalentes  $\sigma$ , de mucha mayor energía que los enlaces perpendiculares al plano, enlaces  $\pi$ , de menor energía. Los estudios teóricos iniciales sobre SWCNT [58, 60, 61] indican módulos de Young de hasta 5,5 TPa, si bien estudios posteriores sitúan el módulo en torno a 0,8 TPa, que depende del diámetro del nanotubo [62]. Estudios similares para MWCNT indican una resistencia de 1–1,2 TPa [63].

En cuanto a los resultados experimentales, se han encontrado valores de módulo de 0,3 a 1,47 TPa para SWCNT y de 0,3 a 1,8TPa para MWCNT. La gran variedad en los resultados obtenidos se deben a la diferente naturaleza en su procesos de fabricación, a los defectos presentes en los nanotubos y a la dificultad para medir las propiedades mecánicas, especialmente en los SWCNT que siempre aparecen agrupados en haces tras su síntesis. El modo de fallo predominante en los MWCNT es un fenómeno de desvainamiento entre los nanotubos interiores y los exteriores [64]. En los haces de nanotubos suceden efectos similares antes de la ruptura del haz. Las resistencias máximas obtenidas son superiores a los 50 TPa, y el alargamiento máximo a rotura es de 5,3%.

## Propiedades térmicas

Es sabido que otras especies alotrópicas del carbono como el diamante y el grafito (en su dirección planar) tienen unas conductividades térmicas muy elevadas. Lo cual plantea de inicio la posibilidad de que los nanotubos de carbono presenten asimismo conductividades elevadas. Berber et al. [59] predijeron teóricamente la conductividad térmica de SWCNT individuales en 6600 W/m·K a temperatura ambiente, mucho mayor que la del diamante. Estudios experimentales sobre nanotubos individuales, sitúan los valores de conductividad en torno a 3000 W/m·K

tanto para SWCNT como para MWCNT. Sin embargo, la conductividad del material en bruto es del orden de 100–102 W/m·K, debido a que el dominio cristalino es muy pequeño, y no se presenta una continuidad semejante a la de los metales conductores como cobre, plata, oro, etc., que presentan conductividades del orden de 3·10<sup>2</sup> W/m·K.

Además de la alta conductividad que presentan estos nanomateriales, los CNT exhiben una importante estabilidad térmica. En este sentido su resistencia a la oxidación es mucho mayor que la de que la de otras especies carbonosas como los fullerenos, grafito y el diamante [66]. Estudios en argón no muestran transformación térmica detectable a temperaturas inferiores a 1000 °C, indicando la ausencia de ruptura por pirólisis o cambio de estructura molecular [67].

### **Propiedades eléctricas**

El enlace  $\pi$  de la estructura gráfica de los nanotubos, responsable de que el electrón implicado se mueva libremente por la estructura cristalina, proporciona a los nanotubos unas características electrónicas únicas. En el caso de los nanotubos la conductividad depende de la quiralidad. En este sentido, deben coincidir los vectores de onda cuantizados en la dirección del nanotubo, con los vectores de onda que atraviesan los puntos de Fermi, situados en las esquinas de las celdas hexagonales. En concreto un nanotubo de carbono es conductor si  $|n - m| = 3k$  [43,68]. Esta continuidad electrónica también se puede justificar mediante el modelo de enlace de valencia de los sextetos aromáticos de Clar [69], donde sólo en las condiciones anteriormente citadas para los nanotubos metálicos, existe aromaticidad en todos los electrones- $\pi$ , cosa que no sucede para los nanotubos semiconductores. Sin embargo, la curvatura de los nanotubos modifica las energías de enlace  $\pi/\sigma$  y  $\pi^*/\sigma^*$ , de manera que esta relación no se cumple exactamente, dependiendo la conductividad eléctrica de la quiralidad y del diámetro del nanotubo [70-72].

### **Propiedades ópticas**

Las propiedades ópticas hacen referencia a la absorción luminosa, fotoluminiscencia y dispersión Raman.

La absorción óptica en los nanotubos de carbono proviene de la transición electrónica entre la banda de conducción y la de valencia, de manera que puede distinguirse el tipo de nanotubo por la frecuencia de la radiación absorbida. Se ha observado una fuerte absorción luminosa en el rango desde el ultravioleta cercano (200 nm) hasta el infrarrojo lejano (200  $\mu\text{m}$ ) de un papel de nanotubos fabricada por CVD [73].

Este fenómeno se debe a la presencia de diversos gaps de energía, por la variedad de quiralidades existentes, y reflexiones entre los nanotubos enmarañados, haciendo un magnífico cuerpo negro.

La fotoluminiscencia es un fenómeno que se produce por la absorción de la luz, generando un estado excitado y la posterior reemisión de luz de menor energía, regresando el material a su estado inicial. La fotoluminiscencia de los SWCNT se polariza a lo largo del eje del tubo permitiendo monitorizar la orientación. La fotoluminiscencia también indica la quiralidad de los nanotubos, así como si hay agrupamiento de los mismos en haces y la influencia de disolventes, surfactantes y aditivos en las propiedades ópticas.

En cuanto a la dispersión Raman, los nanotubos presentan una fuerte respuesta, que además es resonante. Mediante la técnica de espectroscopia Raman, se puede caracterizar la estructura, dispersión y propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono.

## **2.3. Materiales compuestos.**

### **2.3.1. Generalidades.**

Los composites o materiales compuestos son sistemas que constan de al menos dos fases: una fase continua denominada *matriz*, y una fase dispersa denominada *material* de refuerzo. Con esta combinación se busca la transferencia de propiedades del refuerzo a la matriz al incorporar pequeñas cantidades de éste, sin sacrificar las de ambos componentes por separado, dando lugar a materiales más eficientes en multitud de aplicaciones [74]<sup>2</sup>.

Dentro de este tipo de materiales se pueden diferenciar tres tipos de matrices[69]<sup>3</sup>: metálica (MMC), cerámica (CMC) o polimérica (RP), y varios tipos de refuerzo: fibras continuas o cortas (elementos en forma de hilo), whiskers, partículas, estructuras laminares, etc. [76]

De los tres tipos de matrices:

*Materiales compuestos de matriz metálica:* Los materiales metálicos se caracterizan por sus buenas propiedades elásticas y resistentes, además de por presentar una elevada tenacidad de fractura. Sin embargo, presentan temperaturas de trabajo relativamente bajas (especialmente aquellos metales de mayor uso y menor costo) para determinadas aplicaciones en las que su uso es interesante (en comparación con las cerámicas). La incorporación de refuerzos de naturaleza cerámica (tales como partículas o fibras cerámicas) mejora notablemente el comportamiento a alta temperatura de los metales, posibilitando su uso en aplicaciones donde la exigencia térmica sea mayor.

*Materiales compuestos de matriz cerámica:* Los materiales cerámicos se caracterizan por su capacidad de trabajo a altas temperaturas, a las cuales son capaces de mantener muy buenas propiedades elásticas y resistentes. Presentan una resistencia química elevada y una conductividad térmica muy baja. Sin embargo, su tenacidad de fractura es muy baja y limita enormemente su uso en aplicaciones de responsabilidad mecánica elevada. La incorporación de refuerzos de naturaleza cerámica (fibras cerámicas o partículas con transformaciones de fase inducidas por estados de tensión) incrementa su tenacidad de fractura de forma notable

*Materiales compuestos de matriz polimérica:* Los materiales poliméricos se caracterizan por sus buenas propiedades elásticas y resistentes específicas, fruto de su baja densidad. Presentan además una baja conductividad térmica y eléctrica junto con una buena resistencia química. La incorporación de refuerzos de carácter cerámico, tales como la fibra de vidrio o de carbono, o incluso poliméricas (Kevlar o polietileno) permite notables incrementos de las propiedades mecánicas globales, sin un incremento importante de la densidad media del material

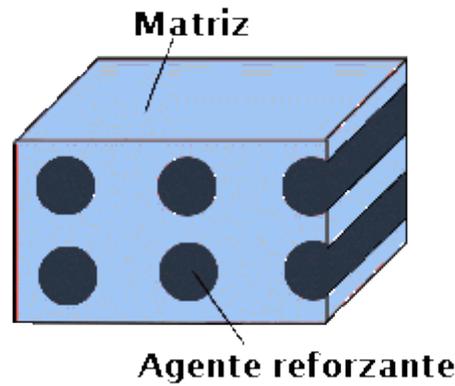


Figura 2.13 [87]

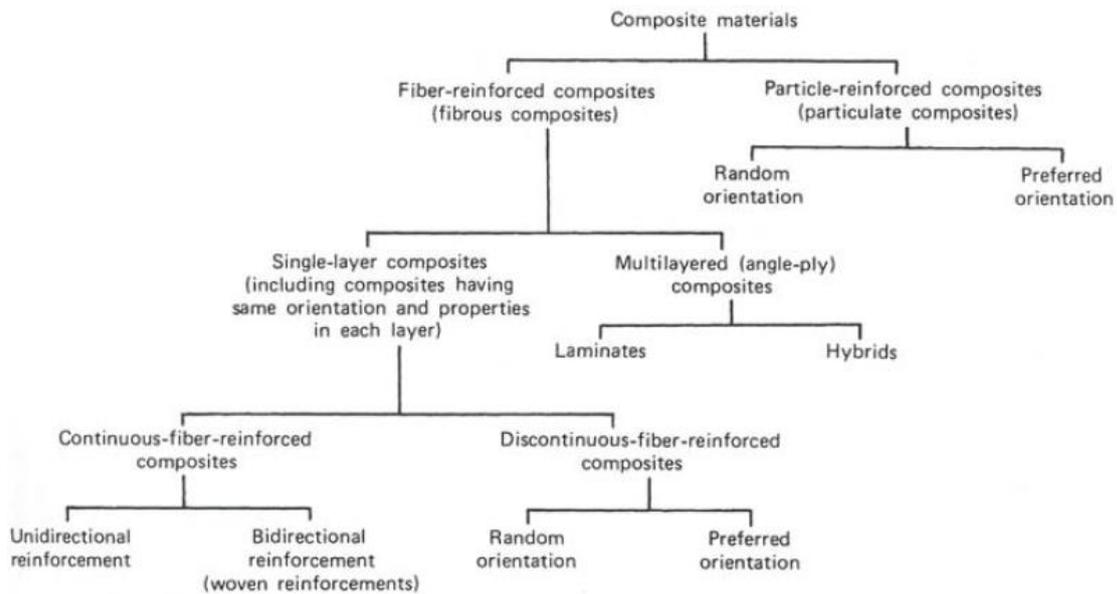
En aplicaciones estructurales, los materiales de refuerzo son los constituyentes principales que soportan las sollicitaciones mecánicas, debido a sus elevados valores de resistencia y rigidez. Análogamente, en el caso de aplicaciones electrónicas, la carga aporta las propiedades eléctricas y/o magnéticas requeridas para cada aplicación particular. La matriz por su parte, tiene la función de ligar el material de refuerzo, protegerlo del deterioro por agentes externos y asegurar una distribución estable y homogénea [72].

Producto	Componente de carbono	Otro componente	Forma y características	Aplicaciones		
Plásticos reforzados con fibras de carbono (CFRP)	Refuerzo (ver materiales simples)	Resinas termoestables	Composites con distinta orientación de las fibras: continuas (1D, 2D, 3D), cortadas (isótropos).	<b>Aeroespacial (~70%):</b> Estructura primaria de aviones (alas, fuselaje, superficies de control, estabilizadores verticales [A310 Airbus, Boeing 777]). Cuerpos de satélites. Brazo de la lanzadera espacial. Cuerpo de paneles solares de satélites. Antenas espaciales y reflectores, etc. <b>Material deportivo (~20%):</b> Raquetas de tenis y bádmiton, palos de golf, cañas de pescar, esquíes, partes de veleros. <b>Automóviles:</b> Ejes, ruedas, partes del motor. <b>Industria:</b> Robots, plantas químicas, instrumentación médica, cuchillas rotatorias <b>Electricidad y calor:</b> Disipadores electrostáticos y de calor (VGCF+polietileno) <b>Refuerzo estructural:</b> En láminas pueden ser usados para recubrir (y así reforzar) elementos estructurales deteriorados, como pilares de puentes o vigas.		
					Epoxi (Bisfenol A epoxi; TetraGlicidil Metileno DiAnilina [TGMDA])	
					Fenólica (PF) de catálisis ácida (Novolak + hexamina)	
					Fenólica (PF) de catálisis básica (Resol)	
					Poliimididas termoestables (de adición [API = p.ej. Bismaleimididas BMI [poliimida tipo epoxi]] y de condensación [CPI])	
		Resinas termoplásticas	Temperaturas de operación: Epoxis (<150°C), BMI (205-245°C), Poliimididas (260-315°C), PBI (315-370°C)			
						Esteres de cianato
						Éteres poliarilicos (PEK, PEEK)
						Poliimididas termoplásticas (LARC-TPI; NR-150-B2; Polieuterimida; Poliimida 2080; Amida Imida)
						Sulfuro de Polifenileno (PPS)
Moléculas ordenadas						
			Polietileno			
			Nomex, Kevlar (enlaces amida). Polímeros que forman líquidos cristalinos			
VGCF						
				Xydar, Vectra (enlaces éster)		
		Poliibencimidazol (PBI)				

**Tabla 2.2. Clasificación materiales carbonosos Carbono/polímero [79]**

Al igual que en el caso de la matriz, la naturaleza del material de refuerzo puede ser metálica, cerámica o polimérica. Los refuerzos se suelen clasificar en función de su geometría: partículas, monofilamentos, fibra corta y fibra larga. Destacan, por sus propiedades, las fibras cerámicas (fibras de vidrio, carbono, boro, carburo de silicio, alúmina, nitruros...) y las fibras poliméricas (fibras de aramida, polietileno...). En el seno de un material compuesto, pueden coexistir varios tipos de refuerzos que aporten distintas características al material final.

La distribución y dispersión de unos constituyentes en los otros se consigue por mezcla física...: Como consecuencia de que el refuerzo se dispersa en la matriz mediante métodos físicos, existe en la mayoría de casos la capacidad de controlar su disposición incidiendo sobre los métodos de fabricación. Se pueden obtener así distintos tipos de materiales según la disposición (orientación y distribución) del refuerzo en la matriz (figura 2.14).



**Figura 2.14**

La particularidad de los materiales nanocompuestos o nanocomposites es que, al menos una de las fases dispersas en la matriz, tiene alguna de sus dimensiones de menos de 100 nm. Además, cuando esta longitud es del mismo orden o menor que

una cierta longitud crítica, que define el comportamiento magnético, eléctrico, etc, las propiedades de los materiales nanométricos difieren notablemente de las encontradas en sus análogos no nanoestructurados. Es por esto que el control de las dimensiones a escala nanométrica abre un amplio abanico de posibilidades en el desarrollo de materiales compuestos con propiedades completamente nuevas [80].

Al sector aeroespacial se le puede considerar como el sector responsable del inicio del desarrollo masivo de los materiales compuestos, y es, junto con el sector aeronáutico civil y militar donde, en las dos últimas décadas, se ha llevado a cabo una mayor implantación de este tipo de materiales. Los requerimientos de peso y las extremadamente exigentes y variables condiciones de servicio a las que se ven sometidos los elementos que conforman cualquier dispositivo aeroespacial o aeronáutico, hacen que la mayoría de materiales tradicionales no sean idóneos para una gran multitud de elementos. Esto ha llevado a un paulatino aumento de estructuras, tanto en número como en responsabilidad de las mismas, realizadas en materiales compuestos. El beneficio obtenido ha sido una considerable reducción en el peso de las aeronaves que ha permitido reducir el consumo de carburante y aumentar su capacidad de carga.

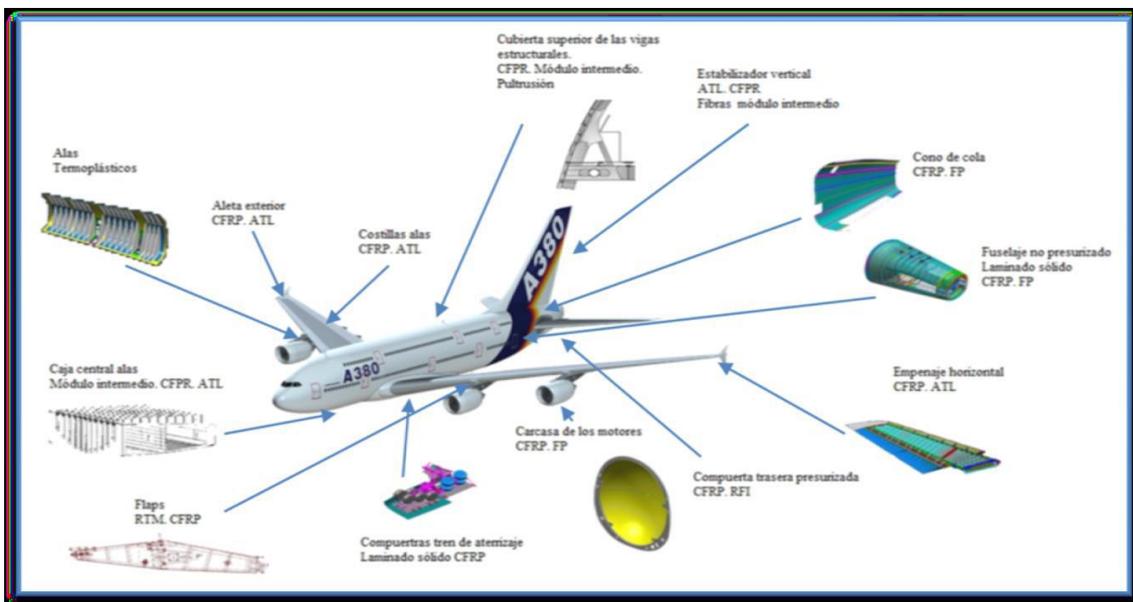


Figura 2.15. Uso de materiales compuestos en un Airbus 380 [81]

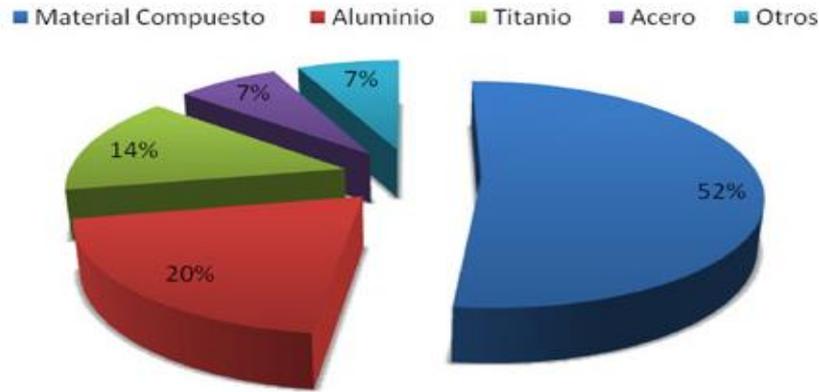


Figura 2.16. Distribución de material en peso en el Airbus A350 XWB. [81]

### 2.3.2. Nanocomposites poliméricos

Reforzar los polímeros con una segunda fase es una práctica habitual desde hace muchos años para mejorar las propiedades inherentes de los plásticos. Ejemplos de esta práctica serían la obtención de composites poliméricos con fibras de carbono o de vidrio, el refuerzo con cargas inorgánicas como el  $\text{SiO}_2$  o  $\text{CaCO}_3$ . Sin embargo, los nanocomposites poliméricos representan una alternativa especialmente novedosa, que ha despertado una gran expectación debido a las excelentes propiedades mecánicas, ópticas, magnéticas, eléctricas, barrera a los gases, retardo de llama y resistencia al rayado, que se consiguen con pequeñas cantidades de nanoaditivo.

Los principales nanocomposites están formados por nanoarcillas, nanopartículas y nanotubos pero también se pueden incluir los POSS (nanopartículas que combinan segmentos orgánicos e inorgánicos en estructuras con forma de jaula), las nanofibras, los nanotubos de pared múltiple, los nanocables y los nanohilos.

La Tabla 2.1 muestra un resumen de los principales fabricantes de nanocomposites y algunas de las aplicaciones comerciales, lideradas por la industria del automóvil, que ha diseñado nanocomposites conductores para fabricar depósitos de combustible que disipen las cargas electrostáticas o piezas que puedan pintarse aplicando cargas eléctricas.

Las propiedades barrera que exhiben los nanocomposites las aprovecha la industria del envase y embalaje para fabricar botellas y films que incrementen el tiempo de vida útil de los productos alimenticios.

La industria electrónica usa los nanocomposites para diseñar condensadores a partir de films e integrarlos en circuitos, electrolitos poliméricos para baterías, microinterruptores ópticos e inteligentes y sensores.

Las nanopartículas deben tener una longitud inferior a 100 nm. Una dispersión uniforme de las nanopartículas produce una enorme superficie de contacto entre éstas y la matriz del polímero. La causa de las excepcionales cualidades que exhiben los nanocomposites es el aumento de las interacciones polímero–nanopartícula, que limitan las conformaciones que puede adoptar las cadenas del polímero. Se explicaría, por tanto, que pequeñas concentraciones de nanofases modifiquen de manera sorprendente las propiedades de los polímeros. Otra variable a tener en cuenta es la posible organización espacial de las nanofases en la matriz del polímero, que depende de la forma de las mismas, esférica, tubular (monodimensional como los nanotubos) o laminar (bidimensional como las nanoarcillas).

<b>Compañía</b>	<b>Nombre comercial</b>	<b>Matriz</b>	<b>Nanofase</b>	<b>Características</b>	<b>Industria</b>
Sabic	Noryl GTX	PPO/Nylon	CNT	Conductividad	Automóvil
Lanxess	Durethan	Poliamida	Nanoarcilla	Propiedades barrera	Film para envase
Basell USA	Hifax	TPO	Nanoarcilla	Incremento de módulo, resistencia al rayado	Automóvil
Honeywell	Aegys OX	Nylon	Nanoarcilla	Propiedades barrera	Botellas de cerveza, films
Hybrid Plastics	Nanoreinforced	POSS	POSS	Retardante de llama	Varias
Hyperion Catalysis	Fibril	PETG, PBT, PPS, PC, PP	CNT	Conductividad	Automóvil, electrónica
Kabelberk Eupen AG		EVA	CNT, nanoarcilla	Retardante de llama	Cables
Mitsubishi	Imperm	Nylon	Nanoarcilla	Propiedades barrera	Envase alimentario

Noble Polymer	Forte	PP	Nanoarcilla	Propiedades de impacto	Automóvil
PolyOne	Nanoblend	Poliiolefinas, TPO	Nanoarcillas	Propiedades barrera, impacto...	Envase, automóvil...
Putsch Kunststoffe GmbH	Elan XP	PP/PS	Nanoarcilla	Resistencia al rayado	Automóvil
RTP Company	Nanotube Compounds	Nylon, PC, HIPS, PBT, PPS, PEI...	CNT	Conductividad	Electrónica, automóvil
UBE	Ecobesta	Nylon 12	Nanoarcilla	Propiedades mecánicas	Automóvil
Yantai Haili		UHMWPE	Nanoarcilla		Tuberías resistentes a terremotos

**Tabla 2.1. Proveedores de nanocomposites y aplicaciones.**

Dentro de las matrices poliméricas, los Poliuretanos termoplásticos, presentan una gran versatilidad. Tienen aplicaciones en distintos sectores tecnológicos y su gran

## 2.5 Fluidos Electro-reológicos.

Un fluido electro-reológico es una suspensión de partículas conductoras dispersadas en un fluido aislante. El tamaño de partícula puede variar desde unos pocos nanómetros a varios micrómetros, con una fracción de volumen generalmente de alrededor de 20% a 30%. Primero descubierto por WM Winslow en 1947, este líquido tiene propiedades muy interesantes, tanto de punto de vista científico y tecnológico. Dependiendo del campo eléctrico aplicado, las propiedades reológicas de un fluido ER se cambian significativamente. Esto proporciona una "solidificación" incluso del fluido. Este fenómeno se puede explicar en un macroscópicamente mediante la capacitación de campo de la fibra paralela por las partículas. Estas fibras generan una unión entre los electrodos y por lo tanto aumentan la viscosidad del fluido.

El alcance de este fluido es muy prometedor debido a que hay varias ventajas. La respuesta es rápida y el fenómeno es totalmente reversible. Fluidos ER también se

consideran materiales "inteligentes" y consumen poca energía. Se han propuesto varias aplicaciones. Sin embargo, la tensión umbral habitual unos pocos fluido kPa ER no es suficiente para aplicaciones industriales reales. Otro problema es su estabilidad.

La característica reológico de un fluido ER se muestra mediante un diagrama de flujo que muestra la variación de la tensión de cizallamiento frente a velocidad de cizallamiento. El modelo Bingham se utiliza a menudo para describir un fluido ER ideal.

Recientemente, el equipo Weijia Weng ha conseguido desarrollar una nueva generación de fluido ER con un límite elástico superior a 100 kPa. El fenómeno descubierto por investigadores chinos se llama así "Efecto gigante ER".

En el presente trabajo se ha utilizado una suspensión de almidón en aceite de silicona.

El almidón es el carbohidrato más común en la dieta humana y forma parte de multitud de alimentos como patatas, maíz, arroz... El almidón puro es insoluble en agua fría y en alcohol. El almidón tiene multitud de aplicaciones industriales como producción de azúcares en comida procesada y como adhesivo en el proceso de fabricación del papel. Esta es quizás la razón de porque es uno de los polisacáridos más estudiados. Particularmente, las dispersiones de almidón han sido estudiadas por varios autores [82,83,84] mediante reología.

El almidón está constituido por dos compuestos de diferente estructura:

- Amilosa: Está formada por  $\alpha$ -D-glucopiranosas unidas por centenares o miles (normalmente de 300 a 3000 unidades de glucosa) mediante enlaces  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  4) en una cadena sin ramificar, o muy escasamente ramificada mediante enlaces  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  6). Esta cadena adopta una disposición helicoidal y tiene seis monómeros por cada vuelta de hélice. Su ele constituir del 25 al 30 % del almidón.
- Amilopectina: Representa el 70-75 % restante. También está formada por  $\alpha$ -D-glucopiranosas, aunque en este caso conforma una cadena altamente ramificada en la que hay uniones  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  4), como se indicó en el caso anterior, y muchos

enlaces  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  6) que originan lugares de ramificación cada doce monómeros. Su peso molecular es muy elevado, ya que cada molécula suele reunir de 2000 a 200 000 unidades de glucosa.

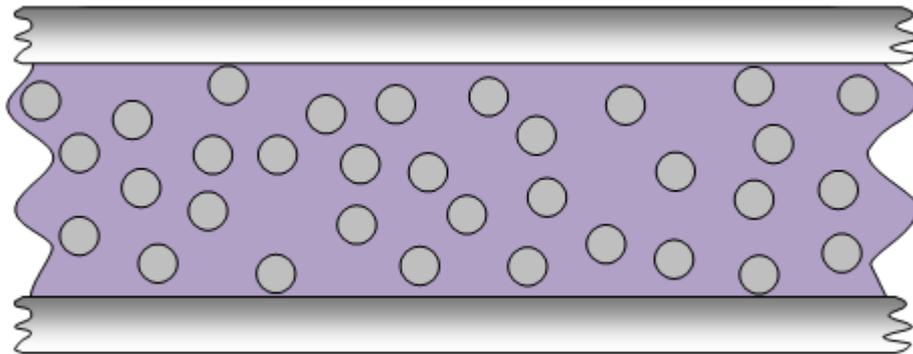
## 2.6 Fluidos MagnetoReológicos

Los Fluidos Magneto-Reológicos son materiales inteligentes que presentan una transición reversible desde un comportamiento tipo líquido hasta un comportamiento tipo sólido.

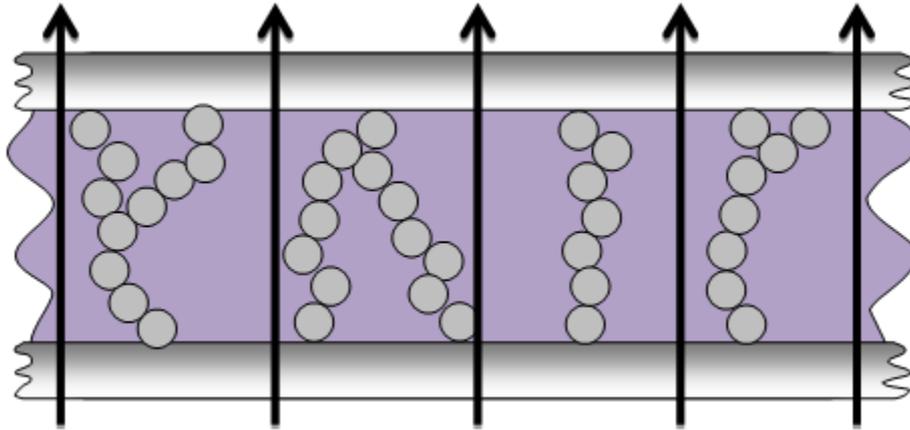
Los fluidos magnetoreológicos más habituales están compuestos por partículas magnetizables de tamaños micrométricos o nanométricos suspendidas en un fluido base.

En ausencia de un campo magnético aplicado, los fluidos Magneto-reológicos muestran el comportamiento tixotrópico típico de las suspensiones coloidales. Sin embargo, cuando están inmersos en un campo magnético externo, las partículas son magnetizadas y se atraen unas a otras, formando agregados floculados o redes a lo largo de la dirección del campo aplicado. Esta respuesta es inmediata tardando únicamente del orden de milisegundos.

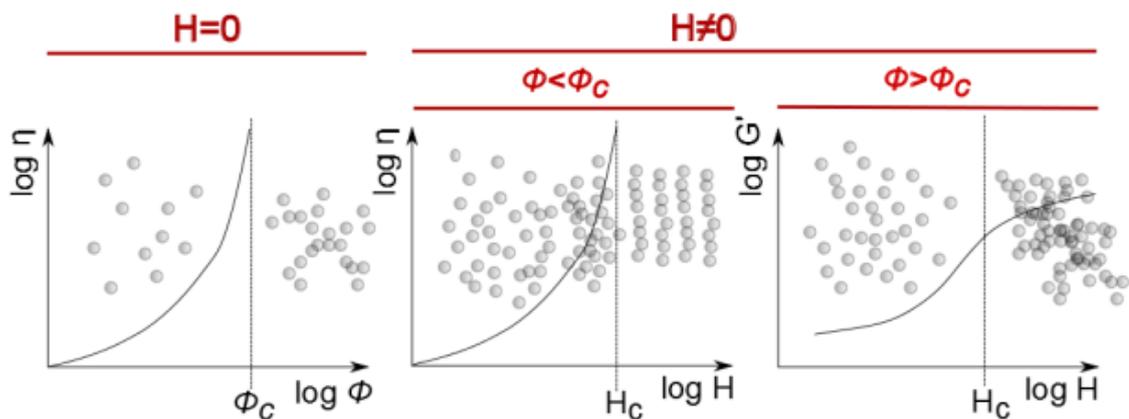
En la siguiente Figura podemos ver un esquema macroscópico de lo que ocurre en la muestra.



a) En ausencia de campo magnético externo



b) En ausencia de campo magnético externo



c) En ausencia de campo magnético externo

Figura 2.17; comportamiento de suspensiones sensibles al campo magnético.

Esta respuesta a la aplicación de un campo magnético externo, conocido como efecto Magneto-reológico, cambia de forma radical las propiedades reológicas macroscópicas del material, lo que proporciona la posibilidad de cambiar las propiedades del material como su esfuerzo de fluencia o su viscosidad, controlando la magnitud del campo magnético aplicado [85]. Esta propiedad hace que los fluidos magneto-reológicos sean capaces de reaccionar rápidamente y adaptarse a estímulos externos. Las propiedades de los fluidos MR han sido caracterizadas durante años [86-90]

La capacidad de controlar las propiedades mecánicas de los fluidos magneto-reológicos es la base de multitud de aplicaciones tecnológicas de los fluidos MR, tales como embragues y amortiguadores. Para estas aplicaciones, parámetros reológicos como la viscosidad, los módulos viscoelásticos o el esfuerzo de fluencia, son de extraordinario interés. Los principales parámetros que definen un material magnetoreológico son:

Desde el punto de vista de su composición:

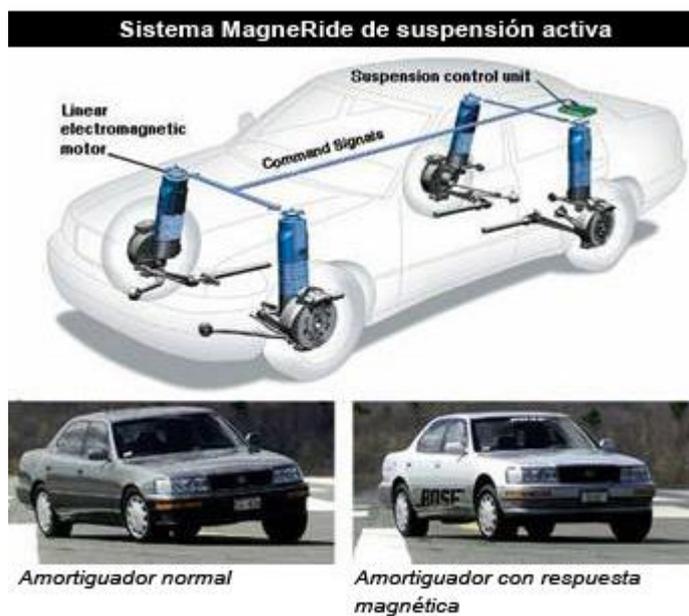
- La naturaleza de las partículas
- La concentración de las partículas
- La densidad de las partículas.
- La distribución de la forma de las partículas y su relación de aspecto.
- La distribución de tamaño de las partículas. Cuanto más pequeñas son las mismas, se supone que se reducen los impactos entre partículas mejorando la durabilidad del fluido.
- La naturaleza del fluido portador.
- La densidad del fluido portador.
- La polaridad del fluido portador.
- El carácter oxidante / reductor del fluido portador.
- La viscosidad del fluido portador.
- Los aditivos adicionales.
- La temperatura.

Desde el punto de vista de su comportamiento:

Límites de viscosidad alcanzables a temperatura ambiente (23° C).

- Velocidad de respuesta a las variaciones del campo magnético.
- La resistencia a la fatiga, al desgaste, nº de ciclos. Depende de la temperatura y del campo aplicado. Se debería marcar 23°C (mantener isoterma), a un campo medio del rango de la aplicación y ver como varía con el tiempo la temperatura. Comprobar la distribución del tamaño de partícula al final y la viscosidad frente a la temperatura.

Como comentábamos, Los fluidos magneto-reológicos, se están utilizando principalmente en amortiguadores para aplicaciones en automoción. Los amortiguadores pueden llenarse con fluido magneto-reológico en lugar de aceite convencional, actuando el dispositivo con un electroimán, permite que la viscosidad del fluido (y por ende la cantidad de amortiguamiento proporcionada por el amortiguador) pueda ser variada de acuerdo a la preferencia del conductor o de manera dinámica para proporcionar control de estabilidad. Existe una marca registrada comercial denominada MagneRide que permite, de esta manera, alterar el factor de amortiguación en respuesta a las condiciones.



**Figura 2.18;**

También se están utilizando en amortiguadores en construcción civil, como pueden ser en puentes, edificios con dispositivos antisismos, etc. Permiten contrarrestar el movimiento que se produce en un puente debido al viento, como se presenta en la siguiente figura.

Además, muchos instrumentos o herramientas que se basan en fluidos MR trabajan en modos que producen tensión, compresión, aplastamiento y flexión en dichos materiales [91, 92].

En la actualidad, una gran cantidad de investigadores se centran en la caracterización del comportamiento de los fluidos magneto-reológicos en la dirección de la cizalla. Sin embargo, a pesar de la importancia de los otros modos de operación, la literatura en estos otros modos de trabajo es escasa [93, 94]. En este momento, no existe una comparación profunda entre los diferentes modos de deformación en cizalla (en diferentes direcciones respecto a las columnas creadas) y la deformación en compresión.

## **2. 6 Materiales Utilizados**

### **Nanocompuesto TPU, MWCNTs**

En el caso de los ensayos realizados en los nanocompuestos TPU-MWCNTs, la matriz es un poliuretano termoplástico que consiste en un 50 % de segmento rígido y 50 % de segmento blando. Los MWCNTs consisten en multitud de cilindros concéntricos que han sido comprados a la empresa Helix, Texas, US. La pureza ronda el 99 % determinada por cromatografía. La longitud es del orden de 0.5 a 40  $\mu\text{m}$  y el área específica superficial de 40 a 300  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Las concentraciones de MWCNTs fueron 0, 2.8, 3.7, 5.2, 6 y 10 %.

### **Fluido Electro-reológico**

Las muestras consisten en una suspensión de un 10 % de almidón en aceite de silicona. El almidón ha sido proporcionado por Sigma-Aldrich con un peso molecular de 342.3- El aceite de silicona es un S600 proporcionado por Cannon S.A.

El mezclado fue realizado a 40° C y a continuación se dejó la muestra durante 12 horas a esa temperatura mientras se producía una agitación magnética. El almidón consiste en gránulos cilíndricos en un rango de tamaños desde 1 a 100  $\mu$ . El contenido en agua del almidón es del 12 %. La viscosidad del aceite de silicona a 25° C es de 1.1 Pa·s.

## **Fluido Magneto-reológico**

El fluido magnetoreológico utilizado es el fluido LORD MRF-132DG de la casa Commercial LORD S.A. Consiste en partículas magnetizables de tamaño micrométrico en suspensión en un fluido base hidrocarburo. La viscosidad a 40° C es de 112 mPa s. La densidad es de 2.95 a 3.15 g/cm<sup>3</sup>. El contenido en sólidos en % es del 80.98. El Flash point es mayor de 150° C. La temperatura de operación va de -40° C hasta 130° C.



## 2.7. Bibliografía

- [1] Wurtz, A.; J. Liebigs, J. On the compounds of cyanuric acid and cyanic with oxide of ethyl, methyloxyd, and the resulting products of amyloxyd, acetyl and metacetylharnstoff, methylamine, ethylamine, valeramin. *Ann Chem.* 1849, 71, 326-342.
- [2] Saunders, J.H; Frisch, K.C. *Polyurethanes: Chemistry and Technology.* Robert E. Krieger Pub: Florida, 1987, Part I, pp 1-13.
- [3] Bayer, O.; Rinke, H.; Siefken, W.; Ortner, L.; Schild, H. Ger. Patent (to I.G. Farbenindustrie) 728981, 1942.
- [4] Bayer, O. The diisocyanate polyaddition process (polyurethanes). Description of a new principle for building up high molecular compounds. *Angew. Chem.* 1947, A59, 257-272.
- [5] Bayer, O.; Müller, E.; Petersen, S.; Piepenbrink, H.P.; Windemuth, E. New types of highly elastic substances. *Vulcollans, Rubb. Chem. Technol.* 1950, 23, 812-818.
- [6] Christ, A.E.; Hanford, W.E. U.S. Patent (to du Pont) 233639, 1940.
- [7] Brit. Patent (to ICI) 580 524, 1940, Brit. Patent 574 134, 1942.
- [8] Pinten, P. Ger. Patent (to A.G. Dynamit) 932 633, 1943.
- [9] Mark, H.F. *Encyclopedia of polymer science and technology*, 3 ed.; Wiley-Interscience: New York, 2001.
- [10] Woods, G. *The ICI Polyurethanes Book*, 2<sup>a</sup> ed.; John Wiley and Sons: New York, 1990.
- [11] Oertel, G. *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Applications, Properties*, 2<sup>a</sup> ed.; Hanser: Munich, 1993, pp 7-116.
- [12] Yun, S.; Im, H.; Kim, J. The effect of different hard segments in polyurethane on the electrical conductivity of polyurethane grafted multi-walled carbon nanotube/polyurethane nanocomposites. *Synth. Met.* 2011, 161, 1361-1367.
- [13] Chen, H.; Zheng, M.; Sun, H.; Jia, Q. Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites. *Mater. Sci. Eng.* 2007, A, 445-446, 725-730.
- [14] Li, Y.; Ren, Z.; Zhao, M.; Yang, H.; Chu, B. Multiphase structure of segmented polyurethanes: effects of hard-segment flexibility. *Macromolecules.* 1993, 26, 612-622.

- [15] Cooper, S.L.; Tobolsky, A.V. Properties of linear elastomeric polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* 1966, 10, 1837-1844.
- [16] Cooper, S.L.; Tobolsky, A.V. Anomalous depression of rubbery modulus through crosslinking. *J. Appl. Polym. Sci.* 1967, 11, 1361-1369.
- [17] Bonart, R.; Morbitzer, L.; Hentze, G. X-ray investigations concerning the physical structure of cross-linking in urethane elastomers. II. Butanediol as chain extender. *J. Macromol. Sci., Physics.* 1969, B3(2), 337-356.
- [18] Coleman, M.M.; Lee, K.H.; Skrovanek, D.J.; Painter, P.C. Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperatura studies of a simple polyurethane. *Macromolecules.* 1986, 19, 2149-2157.
- [19] Lee, H.S.; Wang, Y.K.; Hsu, S.L. Spectroscopic analysis of phase separation behavior of model polyurethanes. *Macromolecules.* 1987, 20, 2089-2095.
- [20] Bogart, J.W.C.V.; Gibson, P.E.; Cooper, S.L. Structure-property relationships in polycaprolactone-polyurethanes. *J. Polym. Sci.* 1983, 21, 65-95.
- [21] Koberstein, J.T.; Leung, L.M. Compression-molded polyurethane block copolymers. 2. Evaluation of microphase compositions. *Macromolecules.* 1992, 25, 6205-6213.
- [22] Hu, W.; Koberstein, J.T. The effect of thermal annealing on the thermal properties and molecular weight of a segmented polyurethane copolymer. *J. Polym. Sci.: PartB: Polym. Phys.* 1994, 32, 437-446.
- [23] Kultys, A.; Rogulska, M.; Pikus, S. New thermoplastic segmented polyurethanes with hard segments derived from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and methylenebis (1,4-phenylenemethylenethio) dialcanols. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 123, 331-346.
- [24] Koberstein, J.T.; Stein, R.S. Small-angle X-ray scattering studies of microdomain structure in segmented polyurethane elastomers. *J. Polym. Sci.: Part B.: Polym.Phys.* 1983, 21, 1439-1472.
- [25] Smith, T.L. Strength of elastomers- A perspective. *Polym. Eng. Sci.* 1977, 17, 129-143.
- [26] Saunder, J.H. The relations between polymer structure and properties in urethans. *Rubb. Chem. Technol.* 1960, 1259-1292.
- [27] Speckhard, T.A.; Cooper, S.L. Ultimate tensile properties of segmented polyurethane elastomers: Factors leading to reduced properties for polyurethanes based on nonpolar soft segmentos. *Rubb. Chem. Technol.* 1986, 59, 405-431.

- [28] Martin, D.J.; Meijs, G.F.; Renwick, G.M.; Gunatillake, P.A.; McCarthy, S.J. Effect of soft segment CH<sub>2</sub>/O ratio on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 60, 557-571.
- [29] Martin, D.J.; Meijs, G.F.; Renwick, G.M.; McCarthy, S.J.; Gunatillake, P.A. The effect of average soft segment length on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers. I. Characterization of the series. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 62, 1377-1386.
- [30] Kultys, A.; Rogulska, M.; Pikus, S.; Skrzypiec, K. The synthesis and characterization of new thermoplastic poly(carbonate-urethane) elastomers derived from HDI and aliphatic-aromatic chain extenders. *Eur. Polym. J.* 2009, 45, 2629-2643.
- [31] Huang, S.L.; Lai, J.Y. Structure-tensile properties of polyurethanes. *Eur. Polym. J.* 1997, 33, 1563-1567.
- [32] Yoon, K.H.; Yoon, S.T.; Park, O.O. Damping properties and transmission loss of polyurethane. I. Effect of soft and hard segment compositions. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 75, 604-611.
- [33] Lee, D.K.; Tsai, H.B. Properties of segmented polyurethanes derived from different diisocyanates. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 75, 167-174.
- [34] Clough, S.B.; Schneider, N.S.; King, A.O. Small-Angle X-ray scattering from polyurethane elastomers. *J. Macromol. Sci.: Phys.* 1968, B2(4), 641-648.
- [35] Liu Z, Bai G, Huang Y, Ma Y, Du F, Li F, Guo T, Chen Y, "Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites". *Carbon* 2007;45 (4) 821-827.
- [36] Mahmoodi M, Arjmand M, Sundararaj U, Park S, "The electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of injection moulded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites". *Carbon* 2012;50(4):1455-1464.
- [37] Che RC, Zhia CY, Liang CY, Zhou XG, "Fabrication and microwave absorption of carbon nanotubes/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel composite". *Appl Phys Lett.* 2006;88(3):033105.
- [38] Yang Y, Gupta MC, Dudley KL, "Towards cost-efficient EMI shielding materials using carbon nanostructure-based composites". *Nanotechnology* 2007;18:345701.
- [39] F. Qin and C. Brosseau, "A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles". *J. Appl. Phys.* 111, 061301 (2012).

- [40] R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, Y. Koga, "Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization", *Carbon* 35, 1654-1658 (1997).
- [41] Ajayan PM. Nanotubes from carbon. *Chemical Reviews*, vol. 99(7), pp. 1787-1800 (1999).
- [42] Dresselhaus MS, Dresselhaus G y Avouris P. Eds., *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*. Springer, Berlin; New York. (2001).
- [43] Endo M, Iijima S y Dresselhaus MS. Eds., *Carbon nanotubes*. Pergamon, Oxford; Tarrytown N.Y. (1996).
- [44] Ma P-C y Kim J-K. "Carbon Nanotubes for Polymer Reinforcement". CRC; Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA. (2010).
- [45] Saito R, Dresselhaus MS y Dresselhaus G. Eds., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, UK. (1998).
- [46] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, Spain, L., Goldberg, H.A, "Graphite Fibres and Filaments", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany (1988).
- [47] J.L. Figueiredo, C.A. Bernardo, R.T.K. Baker, K.J. Hüttinger. "Carbon Fibers Filaments and Composites", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. Netherlands, 1990.
- [48] N. Latorre, T. Ubieto, C. Royo, E. Romeo, J.I. Villacampa, E. Sánchez Blas, A. Monzón. "Materiales nanocarbonosos: nanotubos y nanofibras de carbono: Aspectos básicos y métodos de producción". *Ingeniería Química* 417, (2004) 200-208
- [49] MONTHIOUX M y KUZNETSOV V. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, vol. 44(9), pp. 1621-1623 (2006).
- [50] RADUSHKEVICH LV y LUKYANOVICH VM. O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, vol. 26, pp. 88-95 (1952).
- [51] OBERLIN A, ENDO M y KOYAMA T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth*, vol. 32(3), pp. 335-349 (1976).
- [52] KROTO HW, HEATH JR, O'BRIEN SC, CURL RF y SMALLEY RE. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, vol. 318, pp. 162-163 (1985).
- [53] KADISH K y RODNEY SR. Eds., *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*. Wiley-Interscience, New York. (2000).

- [54] Piskoti, C. Yarger, J. and Zettl, A. *A new carbon solid, C<sub>36</sub>* Nature **393**, 771 (1998)
- [55] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, vol. 354(6348), pp. 56-58 (1991).
- [56] BETHUNE DS, KLANG CH, DE VRIES MS, GORMAN G, SAVOY R, VAZQUEZ J y BEYERS R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, vol. 363(6430), pp. 605-607 (1993).
- [57] IJIMA S y ICHIHASHI T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, vol. 363(6430), pp. 603-605 (1993).
- [58] Menéndez Díaz, J. Angel; “El Carbón en la Vida Cotidiana: De la Pintura Rupestre Al Ascensor Espacial”. ISBN: 9781479386086, (2012)
- [59] GEIM AK y NOVOSELOV KS. The rise of graphene. *Nature Materials*, vol. 6(3), pp. 183-191 (2007).
- [60] XIA Y, YANG P, SUN Y, WU Y, MAYERS B, GATES B, YIN Y, KIM F y YAN H. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*, vol. 15(5), pp. 353-389 (2003).
- [61] Niyogi, S., Hamon, M. A., Hu, H., Zhao, B., Bhowmik, P., Sen, R., Itkis, M. E., and Haddon, R. C., *Accounts of Chemical Research*, 35, (12), (2002)
- [62] SINNOTT SB, SHENDEROVA OA, WHITE CT y BRENNER DW. Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations. *Carbon*, vol. 36(1–2), pp. 1-9 (1998).
- [63] YAKOBSON BI y AVOURIS P. Mechanical properties of carbon nanotubes, in *Carbon Nanotubes*. vol. 80, DRESSELHAUS, MS, DRESSELHAUS, G, y AVOURIS, P, Eds., ed Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001, pp. 287-327.
- [63] GAO G, ÇAĞIN T y GODDARD WA. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, vol. 9(3), pp. 184-191 (1998).
- [64] HERNÁNDEZ E, GOZE C, BERNIER P y RUBIO A. Elastic properties of C and B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> composite nanotubes. *Physical Review Letters*, vol. 80(20), pp. 4502-4505 (1998).
- [65] YU M-F, LOURIE O, DYER MJ, MOLONI K, KELLY TF y RUOFF RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, vol. 287(5453), pp. 637-640 (2000).
- [66] BERBER S, KWON Y-K y TOMÁNEK D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, vol. 84(20), pp. 4613-4616 (2000).

- [67] PANG LSK, SAXBY JD y CHATFIELD SP. Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97(27), pp. 6941-6942 (1993).
- [68] THOSTENSON ET, LI C y CHOU T-W. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, vol. 65(3-4), pp. 491-516 (2005).
- [69] SAITO R, FUJITA M, DRESSELHAUS G y DRESSELHAUS M. Electronic structure of graphene tubules based on C60. *Physical Review B*, vol. 46(3), pp. 1804-1811 (1992).
- [70] ORMSBY JL y KING BT. Clar valence bond representation of  $\pi$ -bonding in carbon nanotubes. *The Journal of organic chemistry*, vol. 69(13), pp. 4287-4291 (2004).
- [71] ODOM TW, HUANG J-L, KIM P y LIEBER CM. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, vol. 391(6662), pp. 62-64 (1998).
- [72] OUYANG M, HUANG J-L y LIEBER CM. Scanning tunneling microscopy studies of the one-dimensional electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 53(1), pp. 201-220 (2002).
- [73] WILDÖER JWG, VENEMA LC, RINZLER AG, SMALLEY RE y DEKKER C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, vol. 391(6662), pp. 59-62 (1998).
- [74] MIZUNO K, ISHII J, KISHIDA H, HAYAMIZU Y, YASUDA S, FUTABA DN, YUMURA M y HATA K. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106(15), pp. 6044-6047 (2009).
- [75] Jose L. Mesa Rueda, "Materiales compuestos (composites)", Ed. EKER, 2006.
- [76] J. L. Gonzáles Díez, "Materiales Compuestos", Fondo Editorial de Ingeniería Naval, 1995
- [77] Juan José Viladoms Weber, "Análisis de las propiedades de los materiales compuestos sometidos a tensión o reflexión", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Mecánica, UDLAP, 2003.
- [78] Bhagwan D. Agarwal, Lawrence J. Brotman, and K. Chandrashekhara, "Analysis and performance of fiber composites". John Wiley & Sons, 2006
- [79] Santiago Poveda Martínez, "Lecturas Complementarias: Materiales Compuestos", Ingeniería Gráfica: Metodologías de Diseño para Proyectos, Universidad Politécnica de Madrid.
- [80] Gregorio Marbán, Conchi Ania, Boletín Grupo Especializado del Carbón, N° 9, art.1, (2008)

- [81] Fernando Palacio Parada, "Nanomateriales".  
[http://www.phantomsnet.net/Resources/files/Nanomateriales\\_alta.pdf](http://www.phantomsnet.net/Resources/files/Nanomateriales_alta.pdf). Accedido en enero de 2016.
- [82] Derkach; Rheology of emulsions. *Adv Colloid Interface Sci.* 151: 1-23 (2009)
- [83] Lagarrigue, S. Alvarez G. The Rheology of Starch Dispersions at High Temperatures and high Shear Rates: a review. *J. Food Eng.* 50: 189-202. (2001)
- [84] Lawal OS, Lechner MD, Kulicke WM The synthesis conditions, characterizations and thermal degradation studies of an etherified starch from an unconventional source. *Polym Degrad Stab.* 93: 1520-2528. (2008)
- [85] Ginder, J. M., "Rheology controlled by magnetic fields," *Enc. Appl. Phys.* 16, 487–503 (1996)
- [86] Phulé, P. P., and J. M. Ginder, "The materials science of field-responsive fluids," *MRS Bull.* 23, 19–21 (1998)
- [87] Bossis, G., E. Lemaire, O. Volkova, and H. J. H. Clercx, "Yield stress in magnetorheological and electrorheological fluids: A comparison between microscopic and macroscopic structural models," *J. Rheol.* 41, 687-704 (1997)
- [88] Bossis, G., O. Volkova, S. Lacis, and A. Meunier, "Magnetorheology: Fluids, Structures and Rheology," *Lect. Notes Phys.* 594, 202–230 (2002);
- [89] de Vicente et al. Magnetorheology: a review *Soft Matter*, 2011,7, 3701-3710;
- [90] Bossis et al. Outstanding magnetorheological effect based on discontinuous shear thickening in the presence of a superplasticizer molecule, *Applied Physics Letters* 109, 111902 (2016)
- [91] Carmignani C, Forte P, Rustighi E; Design of a novel magnetorheological squeeze-film damper. *Smart Mater Struct* 15:164–170 (2006);
- [92] Wang J, Feng N, Meng G, Hahn EJ; Vibration control of rotor by squeeze film damper with magnetorheological fluid. *J Int Mater Syst Struct* 17:353–357 (2006)
- [93] William Kordonski and Sergei Gorodkin, The behavior of a magnetorheological (MR) fluid under compressive deformation, *J. Rheol.* 60, 129 (2016)
- [94] Pavel Kuzhir & Modesto T. López-López & Grigory Vertelov & Christophe Pradille & Georges Bossis, Shear and squeeze rheometry of suspensions of magnetic polymerized chains *Rheol Acta* 47:179–187 (2008)



# **CAPÍTULO 3**

UTILIZACIÓN DE MÉTODOS REOLÓGICOS NO LINEALES (LAOS, OSP, 2D SAOS, SUPERPOSICION PARALELA) EN LA CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS REPRESENTATIVAS DE FAMILIAS CON CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DEFINIDAS

## Capítulo 3. Técnicas Experimentales

### 3.1. Análisis Dieléctrico

#### 3.1.1. Análisis Dieléctrico. Introducción teórica

El Análisis Dieléctrico (DEA) mide los cambios en las propiedades de un polímero como respuesta a la aplicación de un campo eléctrico periódico (variable con el tiempo). Complementa perfectamente las otras técnicas de análisis térmico identificando las transiciones en las propiedades eléctricas del material [1].

Detecta las propiedades dieléctricas (permitividad, factor de pérdida y conductividad, la transición vítrea, transiciones secundarias, fenómenos reológicos como mínimos de viscosidad, polimerización y entrecruzamiento, relajaciones dipolares, y conductividad iónica) [2].

Una de sus principales ventajas frente a las demás técnicas es que cubre un rango de frecuencias de trabajo mucho más amplio. Y, sobre todo, cabe destacar su extrema sensibilidad a los pequeños cambios que se producen en las propiedades de los materiales, transiciones que no se pueden detectar con otras técnicas [3]<sup>3</sup>.

En especial, el DEA complementa muy bien al Análisis Dinamomecánico (DMA) en la caracterización de los movimientos internos en los polímeros. Ambos tipos de experimentos son capaces de detectar relajaciones viscoelásticas en las que se observa la misma relación entre la frecuencia y la temperatura. Pero solamente las relajaciones que implican reorientaciones de los dipolos<sup>1</sup> bajo un campo oscilante se ven dieléctricamente.

---

<sup>1</sup> Un *dipolo* es un enlace químico que tiene una distribución no balanceada de carga en una molécula. Una parte es parcialmente negativa y la otra parcialmente positiva. Los dipolos permanentes existen en ausencia de un campo eléctrico aplicado, y son causados por las diferencias en electronegatividad de los átomos ligados (por ejemplo, el enlace carbonilo C = O, C – N).

Los dipolos inducidos son aquellos que se crean al aplicar el campo eléctrico, el cual ocasiona la redistribución de los electrones compartidos entre los átomos ligados con negatividad similar.

Debido a que el campo eléctrico interactúa directamente con los dipolos en un material, el DEA en ocasiones, tiende a ser más sensible a los movimientos locales mientras que el DMA muestra sus señales más fuertes para relajaciones como la transición vítrea, que implica cantidades relativamente grandes de materia.

El análisis dieléctrico es una de las pocas técnicas capaces de seguir la transformación completa de un termoestable, desde el paso de una resina de alto peso molecular a un sólido (red de peso molecular infinito [2]).

Las medidas dieléctricas se realizan situando una muestra del material que va a ser estudiado entre dos electrodos de oro, entre los cuales se aplica un voltaje que va a depender del tiempo, y se mide la corriente resultante. El voltaje aplicado va a producir un campo eléctrico en la muestra, en respuesta, a dicho voltaje, la muestra puede polarizarse eléctricamente e incluso conducir carga neta desde un electrodo al otro. La relación entre el voltaje aplicado y la corriente producida es lo que se conoce como admitancia.

El campo creado al aplicar un voltaje sinusoidal produce una polarización sobre la muestra, produce una oscilación con la misma frecuencia que éste, pero desfasada un ángulo  $\theta$ . El ángulo de desfase se mide también comparando el voltaje aplicado con la corriente medida [4].

La interpretación de las medidas dieléctricas supone que el comportamiento de la muestra puede ser representado por una admitancia *lineal e independiente del tiempo* [5].

La condición de linealidad implica que la relación entre el voltaje aplicado y la corriente producida por dicho voltaje siguen una relación proporcional. Si una muestra tiene un comportamiento lineal, la intensidad depende proporcionalmente de la magnitud del voltaje aplicado. Todas las experiencias dieléctricas dejan de ser fiables para campos eléctricos del orden de  $10^6$  V/cm. Sin embargo para campos eléctricos cuyos valores están 5 ó 6 órdenes de magnitud por debajo de dicho valor, Coln [6]<sup>6</sup> ha demostrado que no existen efectos no lineales para resinas epoxi en estado líquido antes del proceso de curado. Nuestras medidas se van a realizar con valores del campo eléctrico de pocos voltios y por lo tanto podemos suponer que el comportamiento de la muestra puede considerarse lineal [5].

Sin embargo para la condición de invarianza temporal debemos decir que, estrictamente hablando, la admitancia medida es dependiente del tiempo. A pesar de ello, los modelos usados suponen la no dependencia temporal. La justificación de ello radica en el hecho de que las propiedades de la muestra varían insignificamente durante el intervalo requerido para realizar una única medida. Por lo tanto, la frecuencia del voltaje aplicado no debe ser menor de 0,1 Hz [5]. En nuestros experimentos, las frecuencias utilizadas van a ser superiores a este límite.

La admitancia está directamente relacionada con dos características fundamentales de un material - conductancia y capacitancia – en función del tiempo, temperatura y frecuencia.

La capacitancia (C) y la conductancia (1/R) se calculan utilizando las siguientes ecuaciones:

$$C(\text{faradios}) = \frac{I_{\text{medida}} \operatorname{sen} \theta}{V_{\text{aplicada}} 2\pi f} \quad [3.1]$$

$$1/R(\text{mhos}) = \frac{I_{\text{medida}} \cos \theta}{V_{\text{aplicada}}} \quad [3.2]$$

donde:

R = resistencia (ohmios).

I = corriente.

V = tensión.

f = frecuencia aplicada (Hertzios)

$\theta$  = desplazamiento del ángulo de fase.

Según la figura 3.1

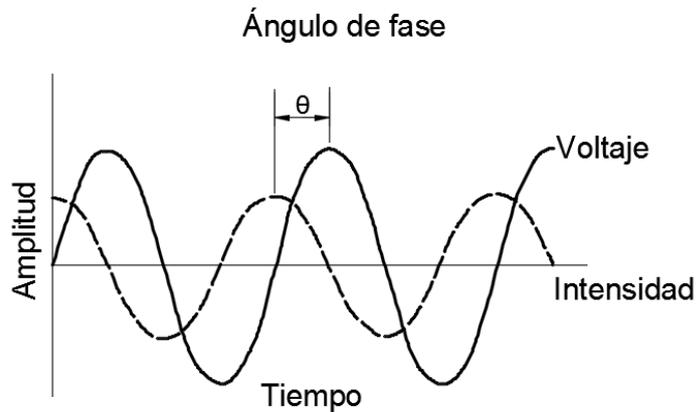


Figura 3.1 Voltaje e intensidad frente al tiempo.

La naturaleza capacitiva de un material es la habilidad de éste para almacenar carga eléctrica y la naturaleza conductiva es la habilidad para transferirla. Aunque estas propiedades eléctricas ya son de gran importancia en sí mismas, se puede decir que lo son más aún ya que están directamente relacionadas con la actividad molecular (cinética química, reología y movilidad molecular).

Los datos experimentales se presentan en términos de la constante dieléctrica compleja, definida como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad [3.3]$$

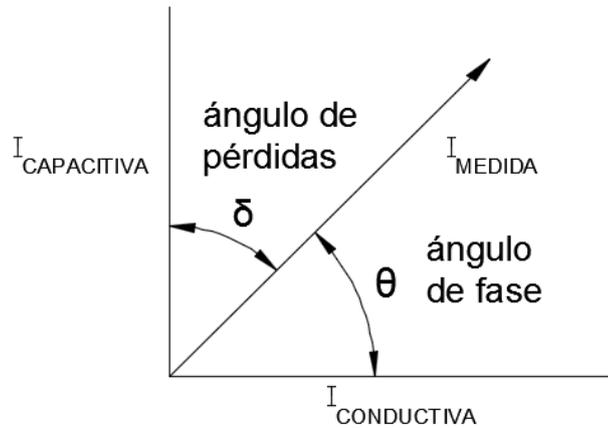
donde  $\varepsilon'$  es la permitividad real (referida a  $\varepsilon_0$ ),  $\varepsilon''$  es el factor de pérdidas (también referida a  $\varepsilon_0$ ), y  $\varepsilon_0$  es la permitividad absoluta en el vacío ( $8.85 \times 10^{-12}$  F/m).

La disipación se expresa como:

$$\text{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon' \quad [3.4]$$

donde

$\delta$  es el ángulo de fase entre el voltaje de entrada y la corriente de salida (ver figura 3.2).



**Figura 3.2. Desfase entre el voltaje de entrada y la corriente de salida**

Experimentalmente se registran los valores de la permitividad real  $\epsilon'$  e imaginaria  $\epsilon''$ , y son calculados la conductividad iónica  $\sigma$  y el factor de disipación  $\operatorname{tg} \delta$ .

$\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  y  $\operatorname{tg} \delta$  son adimensionales. La conductividad iónica tiene dimensiones de mhos/cm, i.e., (ohm-cm)<sup>-1</sup>.

$\epsilon'$  es proporcional a la capacitancia y  $\epsilon''$  es proporcional a la conductancia.  $\sigma$  deriva de la medida de  $\epsilon''$ .

La permitividad  $\epsilon'$  y el factor de pérdida  $\epsilon''$  nos proporcionan ambos información sobre el movimiento molecular.  $\epsilon'$  es una medida del alineamiento de los dipolos, mientras que  $\epsilon''$  representa la energía que se necesita para alinear los dipolos y mover los iones.

Se puede decir que, tanto  $\epsilon'$  como  $\epsilon''$ , tienen dos aportaciones bien diferenciadas:

$\epsilon' = (\text{permitividad debida a los dipolos inducidos}) + (\text{permitividad debida a la alineación de los dipolos})$

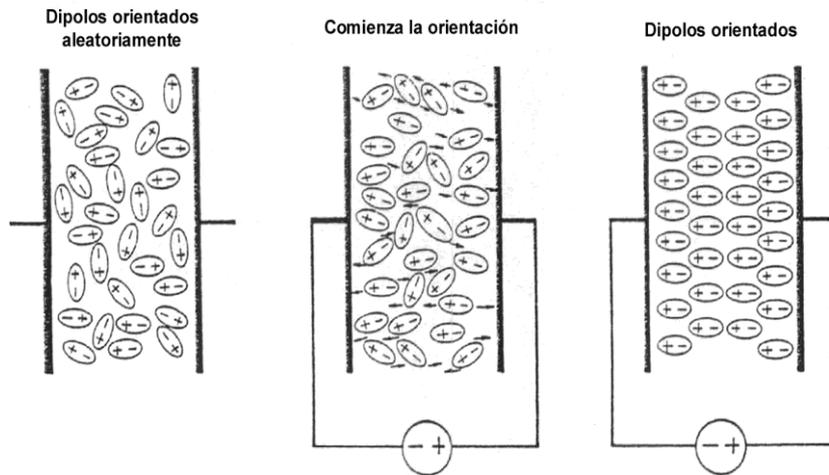


Figura 3.3. Orientación de los dipolos bajo la acción de un campo eléctrico

$$\varepsilon'' = (\text{factor de pérdidas del dipolo}) + (\text{transmisión iónica})$$

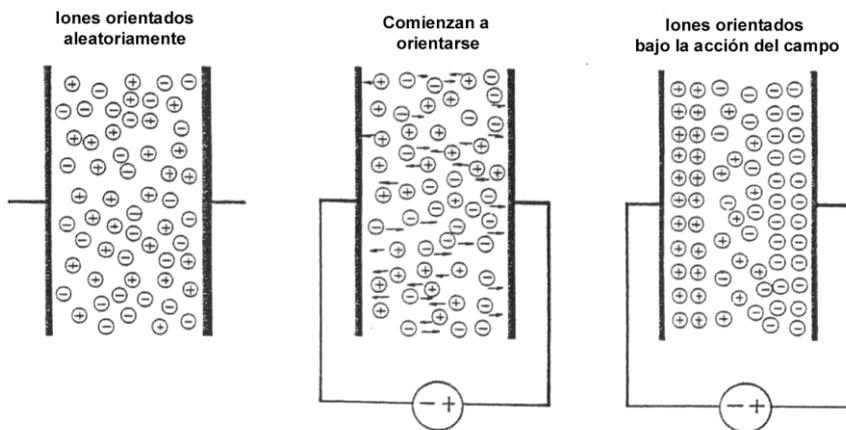


Figura 3.4. Orientación de los iones bajo la acción de un campo eléctrico

Las ecuaciones de Debye clásicas relacionan  $\varepsilon'$  y  $\varepsilon''$  con la frecuencia del campo alterno de la siguiente forma:

$$\varepsilon' = \varepsilon_u + \frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_u)}{1 + (2\pi f \tau)^2} \quad [3.5]$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_u) 2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2} + \frac{\sigma}{2\pi f \varepsilon_0} \quad [3.6]$$

donde:

$\epsilon_u$  = permitividad no relajada (contribuyen únicamente las polarizaciones atómica y electrónica).

$\epsilon_r$  = permitividad relajada (contribuyen las polarizaciones atómica, electrónica y dipolar).

$\tau$  = tiempo de relajación molecular.

$\sigma$  = conductividad iónica.

$\epsilon'$  presenta valores pequeños en polímeros a baja temperatura, esto es, por debajo de las transiciones térmicas, debido a que las moléculas se encuentran inmovilizados en el estado vítreo y los dipolos no pueden moverse para alinearse al campo eléctrico. Por otro lado, y por la misma razón,  $\epsilon'$  es baja en resinas extremadamente entrecruzadas.

$\epsilon''$  como se ha comentado, está directamente relacionada con la conductividad iónica. Para sistemas ya curados, esta no es significativa mientras el polímero no alcance temperaturas muy por encima de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Por lo tanto  $\epsilon''$  representa la energía que se requiere para alinear los dipolos por debajo y en un rango determinado (de 50 a 100° C) por encima de la  $T_g$ .

## 3.2 Análisis Reológico.

### 3.2.1 Introducción teórica.

La respuesta de casi todos los materiales a campos de fuerzas mecánicas, eléctricas y ópticas [16]. El estudio de las repuestas a estos campos de fuerzas nos permite determinar respectivamente las propiedades reológicas, dieléctricas y de birrefringencia de los materiales. De acuerdo con la segunda ley de a termodinámica, parte de la energía involucrada debe ser disipada invariablemente, y parte de esta almacenada.

En reología, la perturbación es una fuerza mecánica, y la respuesta es una deformación que en algunos casos se convierte en un flujo. Parte de la energía involucrada en la deformación es almacenada elásticamente, y parte es disipada a través de mecanismos viscosos. Debido a que parte de la energía es disipada, la respuesta siempre se produce después de la perturbación en un tiempo determinado el cual dependerá de la duración de la perturbación. El establecimiento de relaciones entre o ecuaciones constitutivas que asocien las fuerzas que actúen en el material y su respuesta (deformación o flujo) es uno de los principales objetivos de la reología. De

todas formas, esta no es una tarea fácil, debido a la dependencia en el tiempo de la respuesta.

Uno de los casos más simples es considerar un sólido ideal en donde el tiempo de respuesta es cero [6]. Si se aplica una fuerza ( $F$ ) en la dirección del eje de un cilindro de un material de longitud  $L_0$  y área transversal  $A_0$ . Para deformaciones infinitesimales:

$$F = k A_0 (L - L_0) \quad [3.7]$$

donde

$L$  es la longitud del cilindro deformado.

La constante de proporcionalidad  $k$  depende de la naturaleza del material y las dimensiones iniciales de  $L_0$  y  $A_0$ . Además, para valores constantes de  $L - L_0$  y  $A_0$ , la fuerza es inversamente proporcional a la longitud original de la probeta. De acuerdo con esto, la fuerza viene dada por:

$$f = EA_0 \frac{L - L_0}{L_0} \quad [3.8]$$

donde  $E = kL_0$ . El parámetro  $E$ , llamado módulo de elasticidad, es independiente de la geometría de la probeta y consecuentemente representa una propiedad característica del material. De [3.28] obtenemos la ecuación de Hooke:

$$\sigma = E\varepsilon \quad [3.9]$$

donde  $\sigma$  ( $F/A_0$ ) es la fuerza por unidad de área o tensión y  $\varepsilon$  ( $(L - L_0)/L_0$ ) es la deformación.

El caso del sólido ideal se ilustra en la figura 3.5

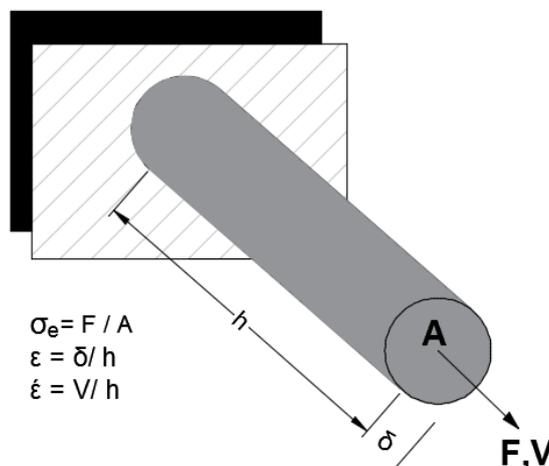


Figura 3.5 Diagrama para flujo en extensión uniaxial.

El caso opuesto al de los sólidos es de los líquidos ideales (Figura 3.6). La energía almacenada de un líquido viscoso ideal es cero. Aunque estrictamente hablando, no existe un líquido real que cumpla esta hipótesis, líquidos de bajo peso molecular se aproximan a este comportamiento. Consideremos un líquido colocado entre dos platos paralelos. Es aplicada una fuerza  $F_A$  de cizalla al plato superior de área  $A$  que provoca su movimiento con velocidad constante  $v$  mientras que el plato inferior permanece quieto. Asumimos que los dos platos por una distancia  $h$  relativamente pequeña y que  $v$  es lo suficientemente pequeño para que el flujo sea laminar. La experiencia nos indica que la tensión de cizalla  $\sigma$  ( $F/A$ ) viene dada por:

$$\sigma = \frac{F}{A} = \eta \dot{\gamma} \quad [3.10]$$

donde  $\dot{\gamma}$  ( $v/h$ ) es la velocidad de deformación y  $\eta$ , la viscosidad.

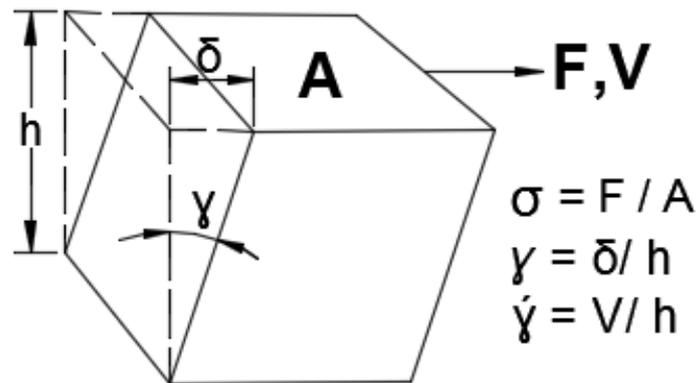


Figura 3.6 Diagrama para flujo en esfuerzo cortante.

### 3.2.2 Viscoelasticidad

La deformación perfectamente elástica y el flujo perfectamente viscoso son idealizaciones que se cumplen en algunas condiciones límite. En general, la materia condensada presenta una memoria estructural evanescente, y la velocidad a la cual el sistema que ha sido perturbado olvida la configuración que ha tenido en el pasado define su naturaleza líquida o sólida.

En líquidos comunes, la reorganización molecular ocurre muy rápidamente y la memoria estructural a nivel molecular es muy corta. La respuesta es esencialmente viscosa a menos que la frecuencia del experimento sea muy alta. Consecuentemente el tiempo de relajación, definido como el tiempo necesario para que el sistema olvide la configuración que presentaba anteriormente a la perturbación, es muy pequeño.

En sólidos, por otro lado, la relajación de la estructura a nivel molecular necesita de tiempos extremadamente altos. La respuesta es esencialmente elástica.

Desde un estricto punto de vista, la materia condensada exhibe un comportamiento viscoelástico, aunque la habilidad para detectar respuestas elásticas o viscosas depende en muchos casos de la escala de tiempos del experimento.

Usualmente, la naturaleza sólida o líquida de un material es expresada mediante el número de Deborah,  $N_D$ , definido como:

$$N_D = \frac{\tau}{\tau_{\text{exp}}} \quad [3.11]$$

donde  $\tau$  puede ser tomado provisionalmente en ordenes de magnitud como el tiempo que necesita la relajación de la fuerza en completarse y  $\tau_{\text{exp}}$  es la escala de tiempos del experimento. Para líquidos ordinarios  $\tau \rightarrow 0$  y  $N_D \approx 0$ , mientras que para sólidos ordinarios  $\tau \rightarrow \infty$  y  $N_D \rightarrow \infty$ . Para los llamados sistemas viscoelásticos, los valores de  $\tau$  y  $\tau_{\text{exp}}$  son comparables y el número de Deborah de estas sustancias es del orden de la unidad.

Los polímeros son los sistemas viscoelásticos más importantes. Por encima de la temperatura de transición vítrea, la respuesta de estos materiales a un campo mecánico perturbativo involucra varios tipos de movimientos moleculares. Por ejemplo, la reordenación de las cadenas flexibles puede ser muy rápido en la escala de longitud de una unidad repetitiva. Estos movimientos implican algún tipo de cooperatividad en las transiciones conformacionales que las producen. La cooperatividad ocurre incluso si la relajación se propaga a lo largo de las cadenas, envolviendo un número creciente de segmentos de red principal en el tiempo. A tiempos muy largos, tiene lugar un desentrecruzamiento de las cadenas, y el tiempo de relajación asociado a este proceso muestra una fuerte dependencia del peso molecular y de la arquitectura molecular del sistema. Este desentrecruzamiento gobierna el flujo del mismo. Como consecuencia de la complejidad de las respuestas moleculares, las cadenas

poliméricas exhiben una ancha distribución de tiempos de relajación que se extienden sobre varias décadas en el dominio de tiempos o frecuencias. A tiempos pequeños, la respuesta es esencialmente elástica, mientras que a tiempos largos es principalmente viscosa. Obviamente, la componente elástica de la deformación es recuperable mientras que la componente viscosa no lo es.

La compleja relación entre la distorsión configuracional producida por un campo perturbativo en polímeros y los movimientos Brownianos que relajan esta distorsión hace difícil establecer relaciones entre tensión-deformación. De hecho, la tensión en un punto del sistema depende no solo de la deformación en ese punto sino también en la historia previa de la deformación de ese material.

### 3.2.3. Tipos de ensayos reológicos

Veremos a continuación diferentes tipos de ensayos experimentales muy comunes en reología.

En primer lugar, es posible imponer una deformación en cizalla en un tiempo determinado y observar el comportamiento de la tensión en función del tiempo (Figura 3.7)

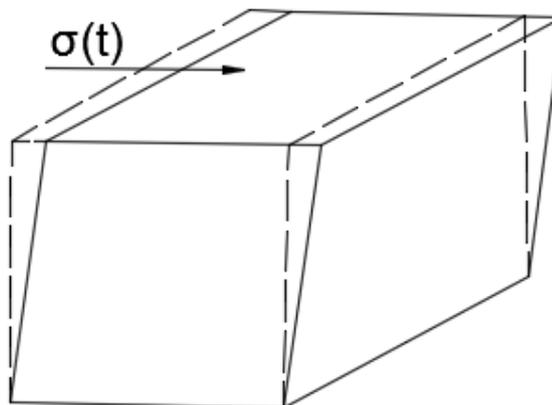


Figura 3.7. Esquema simple que representa la tensión aplicada en un esfuerzo en cizalla.

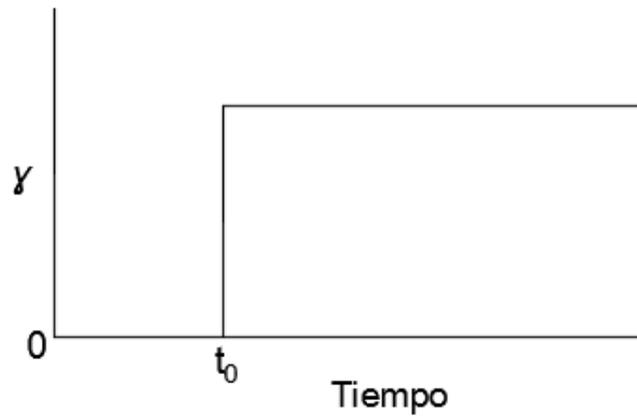


Figura 3.8.  $\gamma$  en un experimento de relajación.

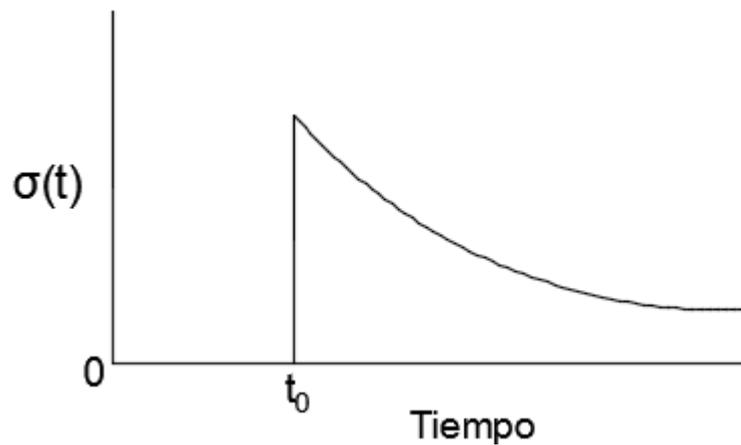


Figura 3.9.  $\sigma(t)$  en un experimento de relajación.

En general, es posible expresar la dependencia de la tensión en función del tiempo como:

$$\sigma(t) = \gamma \cdot G(t) \quad [3.12]$$

$G(t)$  describe por tanto, la dependencia de la tensión necesaria para mantener una deformación con el tiempo.

*Experimentos dinámicos.*

Otro tipo de ensayos son aquellos en los que la deformación aplicada varía periódicamente, usualmente de forma sinusoidal con una frecuencia medida en ciclos/segundo ( $\nu$ ) o en radianes/segundo ( $\omega$ ) (figura 3.10). Si el comportamiento

viscoelástico es lineal, se encuentra que la tensión también presenta un comportamiento sinusoidal pero en general, no con la misma fase.

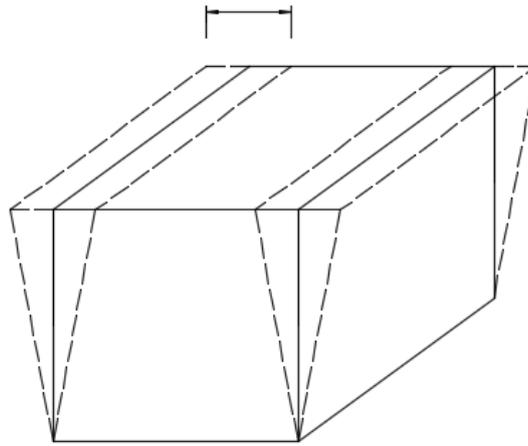


Figura 3.10 Representación esquemática de una deformación sinusoidal.

Tenemos entonces que:

$$\gamma = \gamma^0 \text{sen} \omega t \quad [3.32]$$

Donde

$\gamma^0$  es la amplitud máxima de la deformación.

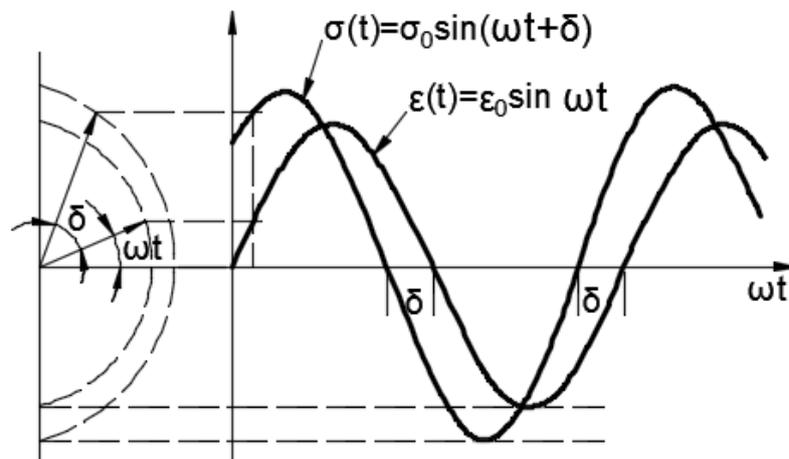
Por lo tanto:

$$\sigma = \sigma^0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad [3.33]$$

donde

$\sigma^0$  es la amplitud máxima de la tensión.

Presentamos las dos ondas en la figura 3.11.



**Figura 3.16. Esquema de una tensión oscilatoria que sigue a una deformación también de tipo oscilatorio.**

Aplicando la propiedad trigonométrica del seno de la suma, tenemos que:

$$\sigma = \sigma^0 \cos \delta \text{sen} \omega t + \sigma^0 \text{sen} \delta \cos \omega t \quad [3.34]$$

Está claro que el término en  $\text{sen} \omega t$  está en fase con  $\gamma$  y el término en  $\cos \omega t$  está  $90^\circ$  en desfase con la deformación.

Es posible demostrar también que la tensión se puede expresar como:

$$\sigma = \sigma_0 (G' \text{sen} \omega t + G'' \cos \omega t) \quad [3.35]$$

Donde  $G'$  y  $G''$  son dos funciones dependientes del tiempo.  $G'$  es el llamado módulo de almacenamiento y  $G''$  es el llamado módulo de pérdida. Comparando las ecuaciones [3.34] y [3.35] llegamos a que:

$$G' = \left( \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \cos \delta \quad \text{y} \quad G'' = \left( \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \text{sen} \delta \quad [3.36]$$

En  $G'$  y  $G''$  tenemos los dos casos ideales de sólido y líquido.

Si el sólido es ideal:

$$\sigma = G\gamma$$

por lo tanto  $\sigma$  y  $\gamma$  están en fase con lo que  $\delta$  es cero.

Esto implica que:

$$G' = \sigma^0 / \gamma^0 \text{ y } G'' = 0.$$

Para un sólido ideal, la energía almacenada en forma de energía potencial elástica es máxima y las pérdidas de energía debido a la viscosidad, cero.

Si el líquido es ideal:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

donde

$$\dot{\gamma} = \gamma^0 w \cos wt = \gamma^0 w \sin\left(wt + \frac{\pi}{2}\right) \quad [3.13]$$

por lo tanto  $\delta$  es igual a  $90^\circ$  y  $\sigma$  y  $\dot{\gamma}$  están en oposición de fase.

Entonces:

$$G' = 0 \text{ y } G'' = \sigma^0 / \gamma^0. \quad [3.14]$$

Para un líquido ideal, la componente elástica es cero y la componente de pérdidas máxima.

Es necesario hacer notar que para el caso de muestras sólidas, generalmente la notación usada para el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas es  $E'$  y  $E''$  respectivamente con un significado físico similar al presentado para  $G'$  y  $G''$ .

### 3.4 Bibliografía

- [1] Brown, M. E. "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry", Vol.1: Principles and Practice, Elsevier Science B. V., 1998.
- [2] E.A. Turi, "Thermal Characterization of Polimeric Materials", Academic Press, Inc, San Diego, 1997.
- [3] B.J. Hunt and M.I. James, "Polymer Characterisation", Blackie Academic and Professional., Great Britain, 1993.
- [4] TA Instruments, "Universal Analysis: Operator's Manual", 1999.
- [5] Stephen D. Senturia/ Norman F. Sheppard, Jr., "Dielectric Analysis of Thermoset Cure", Advances in Polymer Science, 80, Springer- Verlag Berlin
- [6] Howard A. Barnes, "A Handbook of Elementary Rheology" Cambrian Printers 2000.



## **CAPÍTULO 4**

UTILIZACIÓN DE MÉTODOS REOLÓGICOS NO LINEALES (LAOS, OSP, 2D SAOS, SUPERPOSICION PARALELA) EN LA CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS REPRESENTATIVAS DE FAMILIAS CON CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DEFINIDAS

## Capítulo 4 . Equipos Experimentales

### 4.1 Reómetro de Deformación controlada.

El reómetro ARES G2 (Advanced Rheometer Expansion System) presenta una diferencia conceptual muy importante los reómetros de esfuerzo controlado. En el ARES, el motor que genera la deformación de cizalla y el transductor que recoge el par producido en la muestra, están completamente separados (Figura 4.15). Esto implica una de las características más importantes de este tipo de reómetros: la ausencia de inercia introducida por el motor en el sistema. La inercia del transductor es asimismo despreciable. La relación entre la deformación y el par es utilizada para obtener las magnitudes características del análisis mecánico y reológico.

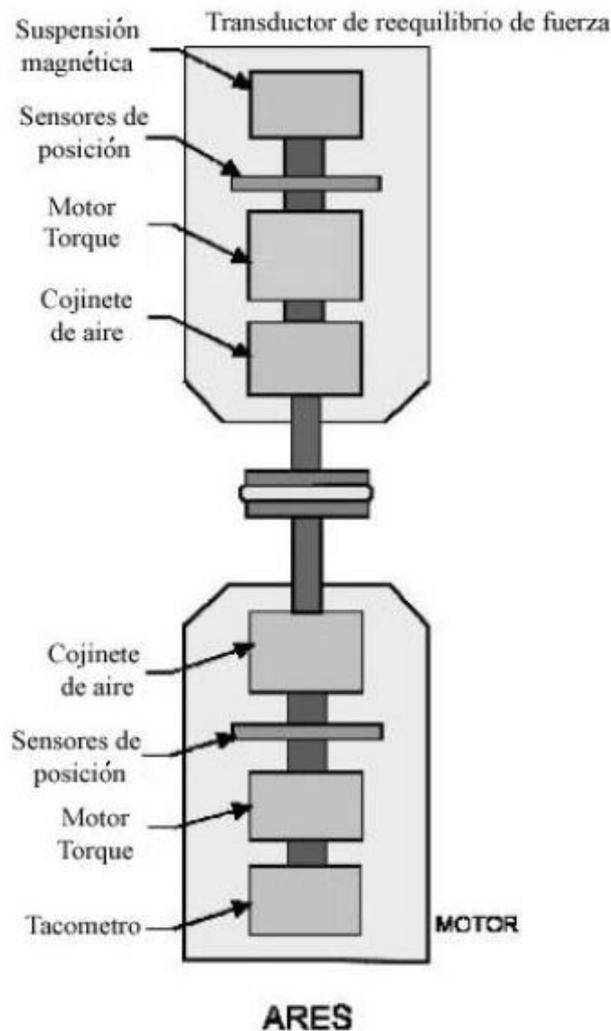
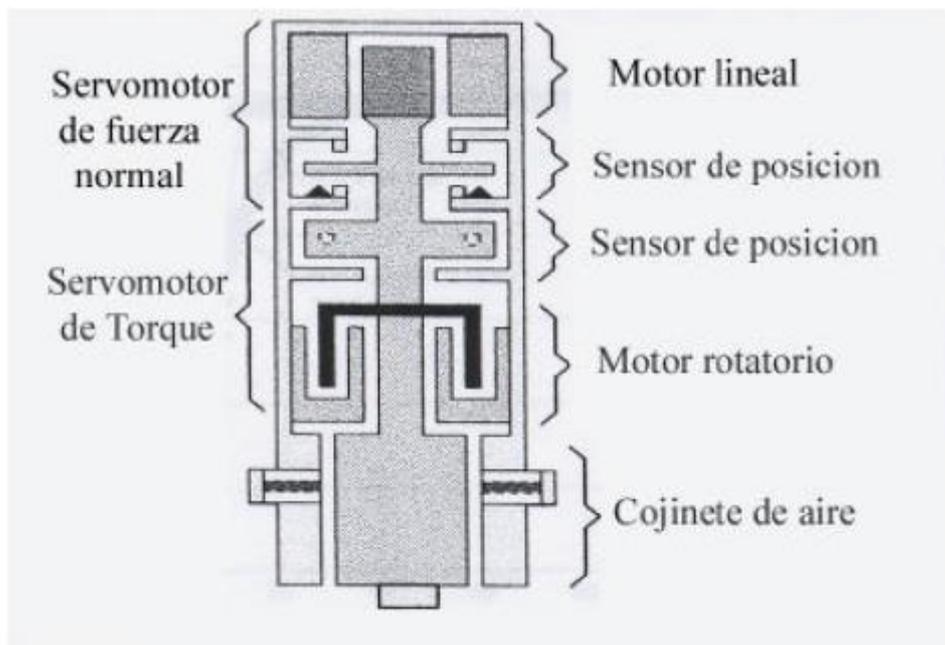


Figura 4.1 Esquema de los principales componentes del ARES.

Funcionamiento del transductor:

El transductor que mide el par va en la cabeza superior del reómetro. La figura 4.2 muestra un esquema del transductor de reequilibrio par/fuerza. El sensor de posición capacitiva permite una medida precisa de la posición angular. Un par aplicado por la muestra al vástago superior forzará al sensor fuera de su posición de cero. El actuador (motor situado en la cabeza superior) genera un par de reacción que conduce a dicho vástago a la posición original. El valor absoluto del par generado por el motor es igual al par ejercido por la muestra si la fricción es despreciable. La fuerza normal es medida de forma similar al par.



**Figura 4.2. Esquema del transductor de reequilibrio fuerza/par.**

Por lo tanto, las características más importantes de este reómetro son:

1. Reómetro con tecnología SMT (Separate Motor and Transducer), motor y transductor separados.

2. El Motor LS de alto rendimiento controla precisa y directamente la velocidad de cizalla y la deformación y desplazamiento angulares sin necesidad de usar un *feedback loop*. El Motor LS posee las siguientes características:

- **Strain Control:** el motor es capaz de generar una amplitud dinámica de deformación con un rango de  $5\mu\text{rad}$  a  $500\text{ mrad}$  y una resolución mínima de  $0.03 \times 10^{-6}\text{ rad}$ .
- **Stress Relaxation:** el motor es capaz de realizar experimentos directos de *step-strain* sin la necesidad de recurrir a un *feedback loop*.
- **Steady Rate Range:** de  $2 \times 10^{-6}\text{ rad/s}$  a  $200\text{ rad/s}$  con una exactitud en todo el rango del 99.9%. El reómetro proporciona *shear* en estos rangos tanto en sentido de las agujas del reloj como en el contrario.
- **Rango de Frecuencias:** el rango de frecuencias que genera el motor va desde  $10^{-5}$  hasta  $200\text{ rad/s}$ .

4. Transductor con tecnología FRT (*Force-Rebalance Transducer*) para medir el *torque* y la fuerza normal.

- **Axial/Normal Force Range:** de 0.002 hasta 20 N con una resolución mínima de 0.01N y una linealidad e histéresis mejores de 0.5% y 1% respectivamente en todo el rango de escala.

5. Control de temperatura:

El reómetro ARES-LS1 incluye un plato peltier con un rango de temperatura de  $-30$  a  $150^\circ\text{C}$  y una estabilidad de  $0.01^\circ\text{C}$ . La velocidad de calentamiento y enfriamiento es de  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 4.2 Reómetro de Esfuerzo Controlado

Sir Isaac Newton (c. 1700) fue el primero en formular una descripción matemática de la resistencia de un fluido a la deformación o flujo cuando se aplica sobre él una tensión. Él describió esta resistencia como la viscosidad. Aunque Cotte desarrolló el primer viscosímetro rotacional (c. 1890), la viscosidad era medida

fundamentalmente, usando la la fuerza producida por el flujo gravitacional. Muchas de las técnicas actuales usan este principio.

El desarrollo de un instrumento electromecánico, que usan motores síncronos, y las versiones electrónicas, que usan servomotores de control de velocidad, hacen que la variación controlada sea la técnica más usada para los instrumentos reológicos.

El primer instrumento de tensión controlada, capaz de una rotación continua, fue desarrollado por Davis, Deer, y Warburton [4] en la escuela farmacéutica de Londres. Este instrumento usaba una turbina de aire y un cojinete de aire.

En 30 años, el desarrollo de la tecnología ha hecho posible la producción de nuevos equipos más completos.

### Descripción del equipo

A continuación se muestra un esquema del equipo utilizado (DHR2 de la casa TA Instruments, stress control)

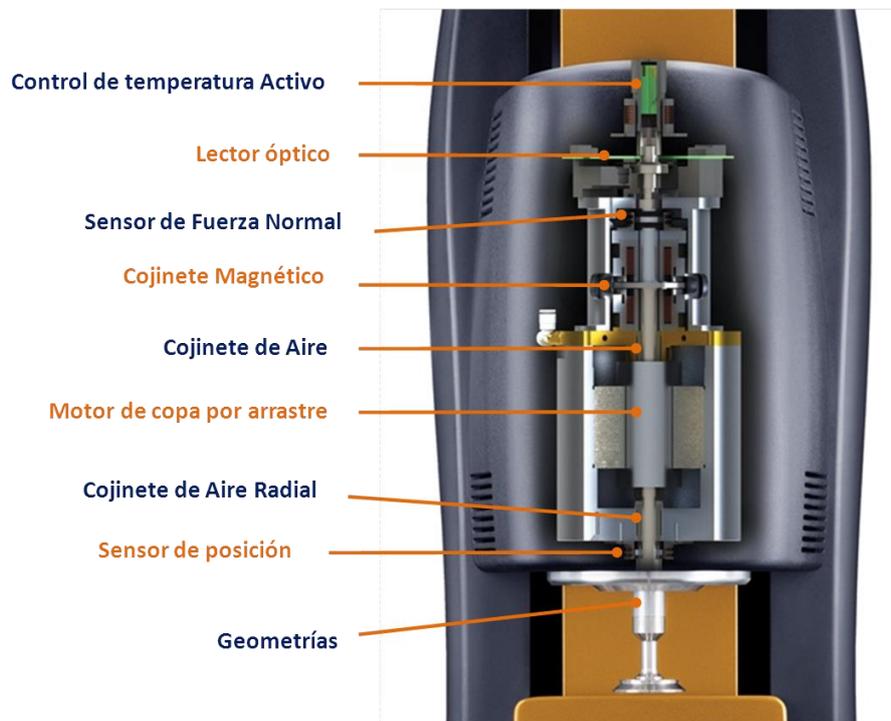


Figura 4.3 Esquema de los componentes fundamentales del DHR2

### Cojinete

El cojinete magnético utiliza la tecnología de suspensión magnética para conseguir una fricción mínima. El aire utilizado para los cojinetes radiales, es previamente filtrado y deshumidificado.

### Conexión a geometría.

El equipo cuenta con varios accesorios que permiten trabajar con diferentes geometrías y ensayos. Cada una de estas geometrías cuenta con una extensión que se introduce en lo que denominamos en el esquema, conexión a geometría. De esta forma, el equipo sabe que accesorio es el que se está utilizando y este es a su vez controlado.

### Transductor de fuerza normal

Cuando un líquido viscoelástico es sometido a un esfuerzo cortante, es posible que se genere una fuerza a lo largo del eje de rotación de la plato-plato o cono-plato.

El equipo mantiene fija la geometría superior. La fuerza es entonces detectada en la geometría inferior mediante el uso de tecnología altamente sensible.

## **Calibración**

La primera calibración que es necesario realizar para proceder con los ensayos experimentales es la denominada “rotacional mapping”.

Debido a la manera de trabajar del cojinete magnético en el que no entraremos ya que no es el objetivo de esta tesis, dicho cojinete presentará pequeñas variaciones en su comportamiento cuando el eje realiza una revolución.

Combinando la posición angular absoluta obtenida mediante el codificador óptico con el microprocesador que controla el motor, estas pequeñas variaciones pueden ser mapeadas automáticamente y almacenadas en la memoria. Para crear un

mapa, el software rota el cojinete de aire a una velocidad fija, monitorizando el torque requerido para mantener la velocidad durante una rotación completa de 360°. El número de puntos en el mapa (y la velocidad de rotación usada) es dependiente del tipo de mapeado usado.

Estas variaciones almacenadas en la memoria, le permiten crear al software, una línea base de corrección del torque.

Otra calibración necesaria es la de la inercia. El vástago superior conjuntamente con el plato, presentan una inercia debido a la masa que poseen. Una vez cargada la geometría en el programa de control, se realiza la calibración de la inercia. El equipo realiza una rotación del vástago en la que la velocidad de giro es aumentada gradualmente.

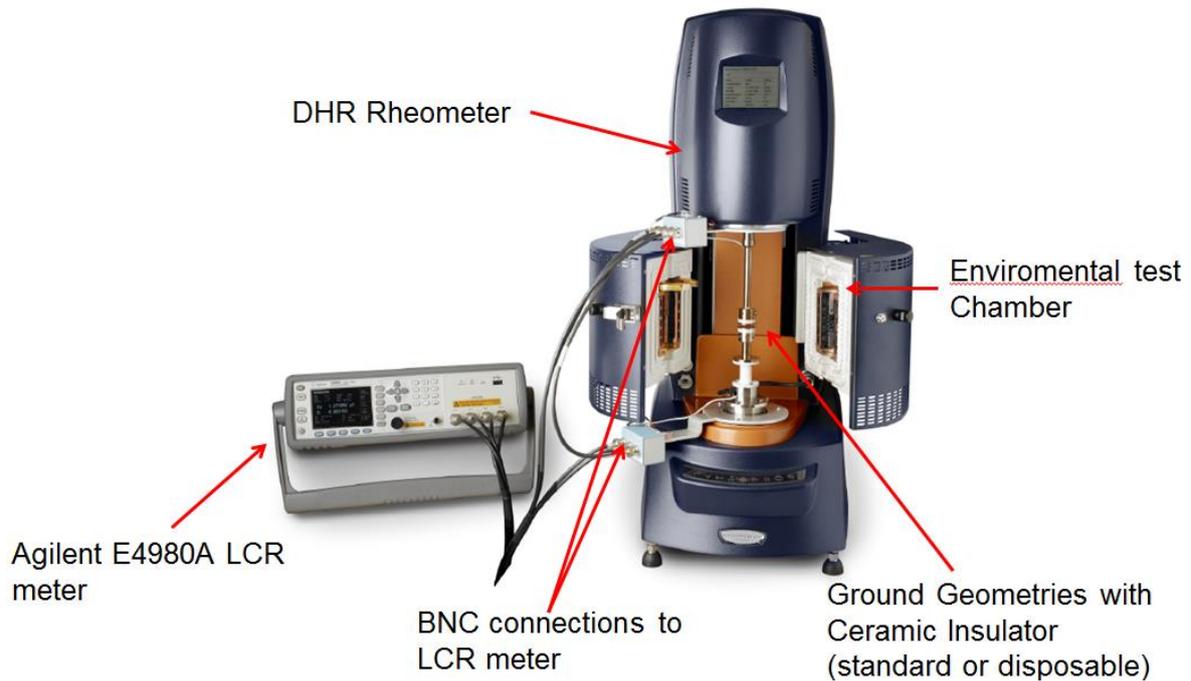
La diferencia entre el torque producido y la respuesta en posición obtenida es utilizada para calcular la inercia. Este dato a su vez, se utiliza más tarde en la corrección del ángulo de desfase entre la fuerza y la deformación para los ensayos de esfuerzo en forma sinusoidal.

Una vez realizadas las calibraciones necesarias, necesitamos introducir una referencia en la posición de los platos paralelos. Para ello, el equipo gira el plato superior mientras disminuye la distancia entre los platos. Una vez que los dos platos se han tocado, almacena la posición del plato superior como la del cero. De esta forma, cuando queremos que los platos se sitúen a una distancia determinada, el cero estará tomado efectivamente en la distancia cero entre platos

#### **4.2.1. Accesorio Dieléctrico**

El reómetro DHR2 permite el acople de un módulo dieléctrico para la medida de las propiedades dieléctricas.

Éste es el esquema de dicho accesorio:



**Figura 4.4. Esquema**

El accesorio dieléctrico consta fundamentalmente de las siguientes partes:

1. El generador de onda sinusoidal modelo Agilent bridge LCRmeter 4980<sup>a</sup>. Es decir, es un puente dieléctrico que proporciona un rango de frecuencias desde 20 Hz hasta 2 MHz y un rango de voltajes desde 0,005 V hasta 20 V. La salida máxima de intensidad es de 200 mA.
2. En el panel frontal del puente Agilent, tenemos 4 cables BCN, dos para la intensidad y dos para el voltaje.
3. Dichos cables dos a dos (V e I) se conectan a las geometrías inferior y superior. Estas geometrías desechables de 20 mm de aluminio están aisladas del resto del reómetro mediante dos piezas cerámicas.
4. El reómetro, como se observa en el esquema anterior dispone de un horno para producir el curado por convección. Sin embargo, en nuestro caso, ese horno no se encuentra en el equipo ya que produciríamos el efecto de aumento de temperatura por efecto Joule.

## Calibraciones del accesorio dieléctrico

### Calibración del Puente LCR

En este apartado se describen las calibraciones necesarias referidas al Agilent modelo E4980A. Dichas calibraciones se realizan mediante el software TRIOS. TRIOS automáticamente reconoce la presencia del Puente LCR y únicamente permite hacer dichas calibraciones cuando detecta la presencia del generador de onda LCR.

Realizaremos entonces las calibraciones automáticas vía TRIOS.

Primero se verifica que el LCR está conectado al equipo y que el software TRIOS muestra LCR Meter: Enabled

Existen fundamentalmente dos calibraciones a realizar:

- i. La primera se denomina "Open Calibration". En este caso, lo que quiere medir son las desviaciones en la capacitancia debidas al cable transmisor del voltaje/intensidad. Se le pide al equipo que, después de hacer el "zero gap", la geometría superior se sitúe a 25 mm de la inferior. Es decir, el circuito está abierto. El LCR mide entonces la capacitancia corrigiéndola en caso de que sea necesario. Para confirmar que se ha realizado correctamente, el valor de la Capacitancia debe ser menor de 0.01pF.
- ii. La segunda se denomina "Short Calibration". En este caso, lo que se corrige es la resistencia debida al sistema de medida. Para ello, se sitúan ambas geometría (plato/plato) en contacto aplicando una fuerza normal de 10 N. Una vez la resistividad residual es medida y corregida, la resistividad debe ser menor de 2 ohmios.

#### 4.2.2 Accesorio Magneto Reológico para el reómetro DHR3.

El campo magnético es aplicado sobre la muestra mediante un solenoide electromagnético que rodea un núcleo ferromagnético localizado justo debajo del lato que soporta la muestra.

Este solenoide genera un campo magnético perpendicular a la superficie del palto inferior, siendo uniforme en intensidad y que presenta líneas de campo paralelas en toda la muestra.

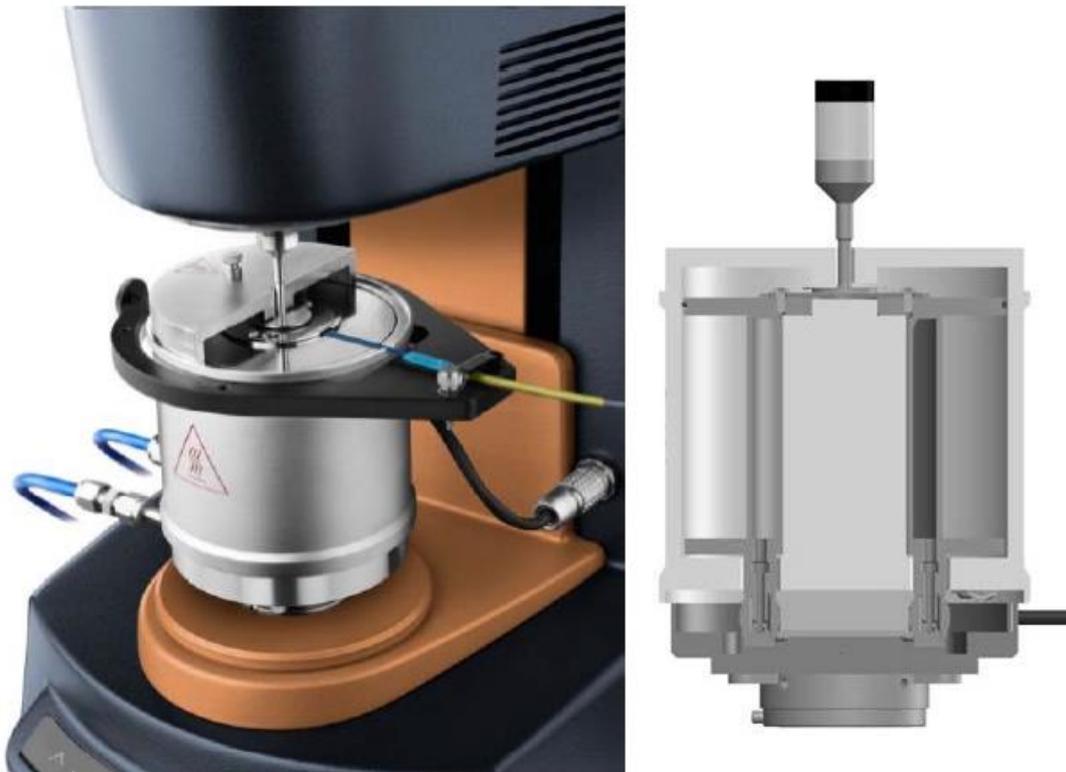
Las dos partes simétricas de la cubierta cierran el circuito magnético. Es decir, guían a las líneas de campo magnético hacia el exterior.

La cubierta debe, por lo tanto, estar en todo momento colocada en su posición correcta. De esta forma no se generará ninguna intensidad de campo que pueda interferir con el cojinete magnético.

El campo magnético es controlado mediante un Sistema de control cerrado utilizando una sonda Hall colocada justo debajo del plato inferior. Esta sonda proporciona una medida directa del campo magnético y le sirve al equipo, ajustando la intensidad de corriente en el solenoide, para conseguir la intensidad de campo requerida la cual es guardada en el fichero de datos juntos a las variables reológicas..

El valor máximo de  $B$  es de 1 T. La geometría utilizada es un plato de 20 mm en acero no ferromagnético.

La temperatura de la muestra es controlada por un circulador externo que mediante un circuito de control cerrado cambia la temperatura y el flujo del fluido refrigerante.



**Figura 4.5: Esquema del accesorio Magneto-Reológico**

El tipo de diseño del cojinete magnético permite el movimiento oscilatorio axial por lo que es posible obtener las propiedades viscoelásticas del material en ensayos de compresión.

### **4.3 Procedimientos Experimentales Reológicos**

#### **4.3.1 TPU/MWCNTs**

Para el caso de los ensayos realizados en los composites TPU/MWCNTs. Los ensayos fueron llevados a cabo en el equipo SMT ARES-G2..

Los dos tipos de ensayos fueron realizados a 180° C en atmósfera de Nitrógeno.

Barridos en frecuencia a deformaciones dentro del Rango de Viscoelasticidad lineal en cizalla oscilatoria de baja amplitud (SAOS).

Barridos en amplitud a la frecuencia de 1 Hz, tanto cizalla oscilatoria de baja amplitud (SAOS), de media amplitud (MAOS) y de alta amplitud (LAOS).

La geometría utilizada ha sido el plato de 25 mm de diámetro.

#### **4.3.2 Fluidos ElectroReologicos**

Para los ensayos en los fluidos electroreológicos, se ha utilizado el equipo SMT ARESG2 con la Geometría modificada ElectroOSP

Se han realizado fundamentalmente dos tipos de ensayos:

Condiciones experimentales 1: Potenciales eléctricos constantes de 0,5, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000, y 4000 V, movimiento oscilatorio axial a la frecuencia de 1 Hz, y a la amplitud de 0.02 % la cual está dentro del rango de viscoelasticidad lineal.

Tanto el potencial eléctrico como la amplitud y la frecuencia se han mantenido constantes durante el ensayo. Simultáneamente, la parte inferior de la geometría OSP gira a una velocidad constante produciendo una velocidad de cizalla desde  $0.01 \text{ s}^{-1}$  hasta  $100 \text{ s}^{-1}$  (Esta rampa se ha repetido a todos los potenciales eléctricos mencionados).

Condiciones experimentales 2: Velocidad de cizalla constante durante el ensayo a las velocidades de cizalla de 0.01, 0.03, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 y  $1 \text{ s}^{-1}$ . Al mismo tiempo, se realiza una rampa de voltaje desde 0 a 4000 C a 400 V/min manteniendo una oscilación axial a la amplitud y frecuencia constante de 0.02 % y 1 Hz. En el momento de llegar a 4000 V, el potencial eléctrico pasa a tener un valor de cero.

#### **4.2.5.3 Fluidos MagnetoReologicos**

En el caso de los Fluidos Magneto-Reologicos, se han realizado ensayos reológicos en los dos equipos SMT (ARESG2) y CMT (DHR3).

En el caso de los ensayos en el equipo ARESG2, se ha utilizado una geometría OSP en plástico para permitir la presencia de campos magnéticos como se explica detalladamente. Los ensayos fundamentalmente se basan en barridos de frecuencia a deformaciones dentro del Rango de Viscoelasticidad lineal a campos magnéticos de 0 mT y 5 mT tanto en el plano de movimiento XY como en la dirección axial.

En el caso de los ensayos en el equipo DHR3 con accesorio magnético, los ensayos realizados han sido asimismo barridos en frecuencia (0,01 a 10 Hz) dentro del rango de viscoelasticidad lineal a campos magnéticos de 0 mT y 5 mT. En este caso, además de los ensayos típicos de cizalla se han realizado ensayos en compresión aprovechando la tecnología de cojinete magnético. La amplitud ha sido de 1 micra. El gap es de 300 micras por lo que no hay cambios significativos en el perfil de flujo magnético durante el ensayo.

#### **4.4 Termogravimetría**

El equipo utilizado ha sido el analizador simultáneo 2960 de TA Instruments. La técnica combinada TGA / DTA /DSC combina tres técnicas de análisis térmico,

TGA , DTA y DSC en un ambiente de medida. Es una técnica muy adecuada para detectar y cuantificar de forma exacta y precisa, estudios de absorción-desorción en atmosferas reactivas, porcentajes de humedad, cenizas o residuo, porcentajes de solventes volátiles, porcentajes de negros de carbono presentes en una formulación, calcinación y así como cálculos de tiempos de oxidación, puntos y entalpías de fusión de polímeros y materiales inorgánicos, estabilidad térmica de materiales, así como cuantificar calores de reacción, cristalización, determinación de porcentajes de gypsum en cementos, análisis térmico del gypsum, análisis térmico de elastómeros y estudios en la caracterización del hormigón, como también estudios de nanomateriales para el sector de la construcción y el sector de energía.

El SDT proporciona medidas simultáneas de cambio de peso (TGA) y flujo diferencial de calor (DSC) en una misma muestra desde temperatura ambiente hasta 1.500 °C. Incorpora un diseño de doble brazo horizontal con compensación automática de dilatación del astil. La señal DSC de flujo de calor se normaliza dinámicamente en función de la señal instantánea de peso a cada temperatura.

El analizador termogravimétrico SDT 2960 posee un horno de arrollamiento bifilar, el cual se mueve horizontalmente facilitando así la carga y descarga de la muestra.

Los componentes fundamentales del sistema son:

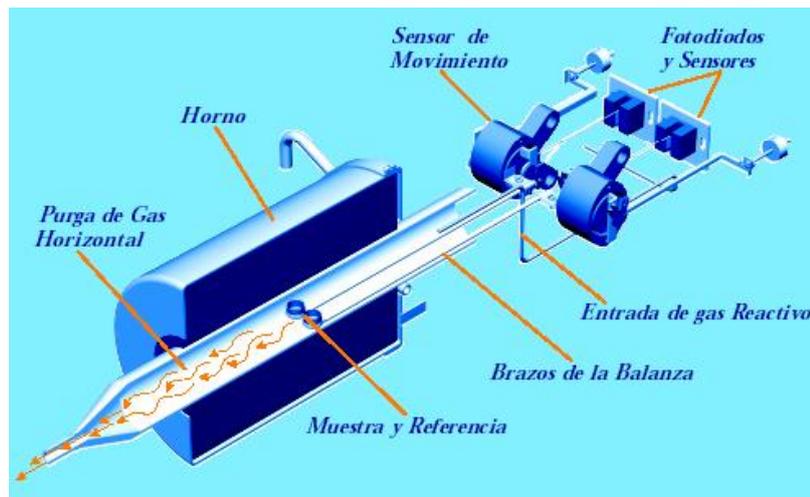


Figura 4.6. Esquema SDT

El rango de Temperaturas del sistema va desde ambiente a 1500°C, pudiéndose alcanzar velocidades de calentamiento desde 0.1 °C/min hasta 100°C/min (en incrementos de 0.01 °C/min) y velocidades de enfriamiento de hasta 50°C/min.

Sensibilidad de la pesada de 0.1  $\mu\text{g}$ , con una variación máxima de la línea de base (ambiente a 1500°C) inferior a 50  $\mu\text{g}$ .

Balanza horizontal de doble balanza y doble brazo paralelo (muestra y referencia) en el mismo horno (ver gráfico 4.6).

El brazo que corresponde a la muestra está registrando continuamente los cambios de peso que se producen en la muestra, mientras el brazo que corresponde a la referencia corrige efectos en tiempo real como P.ej. expansión de las guías a alta temperatura, cambios en el gas de purga (contenido, nivel de flujo,...), humedad en la atmósfera, etc. que son independientes a la muestra pero que si no se tuvieran en consideración se obtendrían resultados erróneos [6]

Medida directa de la temperatura de la muestra y referencia, necesaria para garantizar la medida exacta de las temperaturas de transición y de la señal de DTA y DSC.

Resolución y sensibilidad de la señal DTA de 0.001°C, con una estabilidad de la línea de base (ambiente a 1500°C) inferior a 0.3°C.

A continuación se presenta un esquema del termopar de medida y de la capsula de muestra y de referencia.

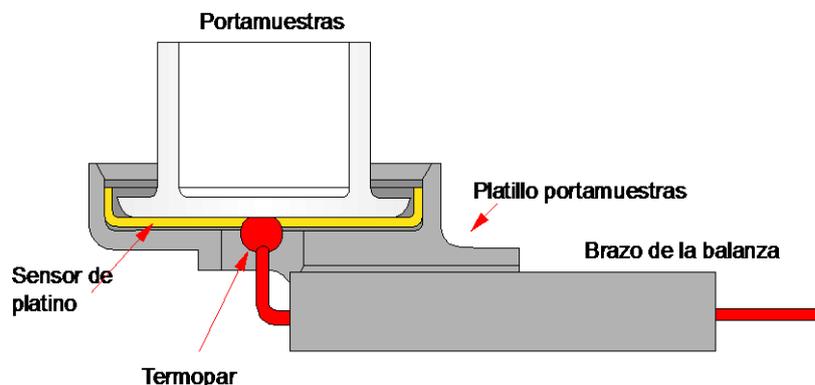


Figura 4.7. Esquema del termopar y cápsulas

La calibración de temperatura se realizó con 5 puntos con patrones metálicos de alta pureza, y utilizando zafiro para asegurar resultados exactos en DSC y DSC normalizado por el peso, tanto en compuestos inorgánicos como en polímeros.

Las señales que proporciona el equipo son:

- % Peso
- Peso Total
- Temperatura
- Tiempo
- Derivada y segunda derivada de peso frente a tiempo o temperatura
- Curvas de adsorción y desorción
- Diferencia de Temperatura
- Flujo de calor (en mW o en W/g)
- Flujo de calor corregido o normalizado por el peso.
- Calores de reacción
- Derivada de la diferencia de Temperatura frente al tiempo (velocidad de calentamiento)

Con esas señales se puede obtener la siguiente información en las muestras del presente trabajo:

- Temperaturas de transiciones
- Temperatura máximas de pico
- Temperatura de Onset y final de transiciones
- Pérdida de peso en micro g, mili g, % peso, etc
- Estabilidad térmica

En los ensayos se han utilizado capsulas de platino debido a su gran estabilidad y a que no hay ningún componente en nuestras muestras que pueda alear con el platino.

### 4.3.2. Calibración del SDT

Es necesario calibrar el equipo SDT 2960 periódicamente y siempre que se cambie de gas de purga [7].

Las calibraciones del SDT incluyen los siguientes procedimientos:

- • Calibración de la señal de peso TGA. Para ello se realizaron dos ensayos, Uno sin capsulas (en vacío) y otro con dos pesos de calibración cada uno en una posición de muestra y referencia.
- • Calibración de la señal de Delta T. Se utiliza el mismo ensayo sin cápsulas del paso anterior.
- • Calibración de Temperatura: La calibración de temperatura se basa del punto de fusión de metales estándar de alta pureza. Para ello se utilizaron 5 patrones, Zinc (419 °C), plomo (232 °C), aluminio (661 °C), plata (961 °C), oro (1064 °C) y níquel. El onset de los puntos de fusión de estos estándares se comparada con el teórico referenciado en la literatura y se calcula la diferencia de temperaturas que es la utilizada para la calibración de temperatura.
- • Calibración del Flujo de Calor (DSC). La calibración del flujo de calor se basa en el análisis de la curva de Cp del zafiro en un rango de temperatura de 200° C a 1500° C y en el calor de fusión del metal Zinc de alta pureza. Para esta calibración se realiza en primer lugar un ensayo utilizando dos capsulas de alúmina vacías (90 µL) tanto para posición de referencia como para posición de muestra en el rango de temperaturas deseado y a la velocidad de 10° C/min. A continuación se introduce en la capsula de muestra un zafiro estándar como muestra. LA capacidad calorífica medida se compara con la de la literatura en múltiples temperaturas. Se ajusta matemáticamente la diferencia entre ambas Cps teórica y medida y se genera una curva de calibración de flujo de calor (E-curve).

En un tercer ensayo, se mide la entalpía de fusión del Zinc metal de pureza > 99 %. La división de la entalpia teórica (108.7 J/g) por la medida es calculada como la constante de celda.

#### **4.3.3. Procedimiento experimental con STD:**

Antes de empezar cualquier ensayo, nos debemos asegurar que las capsulas están limpias. Para el procedimiento de limpieza de la cápsula de platino se utiliza un mechero Bunsen con el que se calienta la capsula hasta que haya desaparecido cualquier resto del ensayo anterior. Si no es así, se puede introducir la cápsula en un ácido (fluorhídrico por ejemplo) a una concentración del 5 %.

Una vez que nos hemos asegurado de que las cápsulas están limpias, las colocamos encima de cada termopar de platino/rodio y procedemos a la tara. Cuando el peso es estable, el equipo mide exactamente el peso de cada capsula y posiciona la variable peso a cero tanto en la posición de muestra como de referencia.

El equipo está listo para introducir la muestra en la capsula correspondiente y comenzar el ensayo el cual ha sido llevado a cabo a una velocidad de calentamiento de 10° C/min desde temperatura ambiente hasta 500° C con una cantidad de masa de 20 mg.

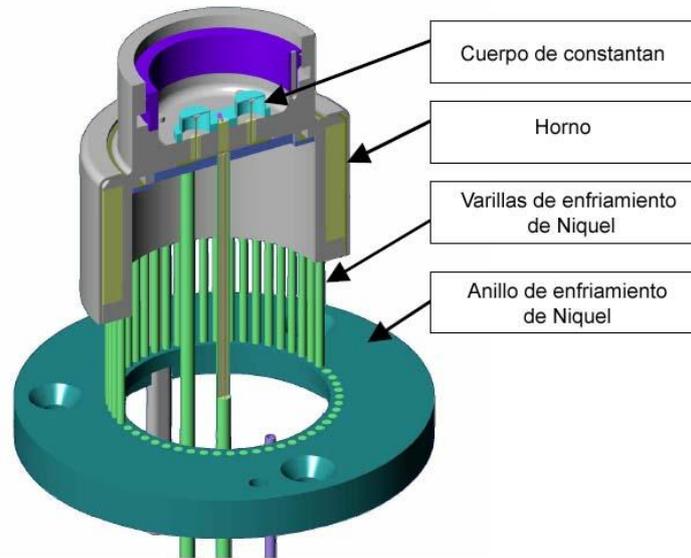
### **4.5 Calorímetro Diferencial de Flujo Modulado.**

#### **4.2.1 Descripción del equipo.**

El calorímetro Q2000 consta fundamentalmente de tres partes:

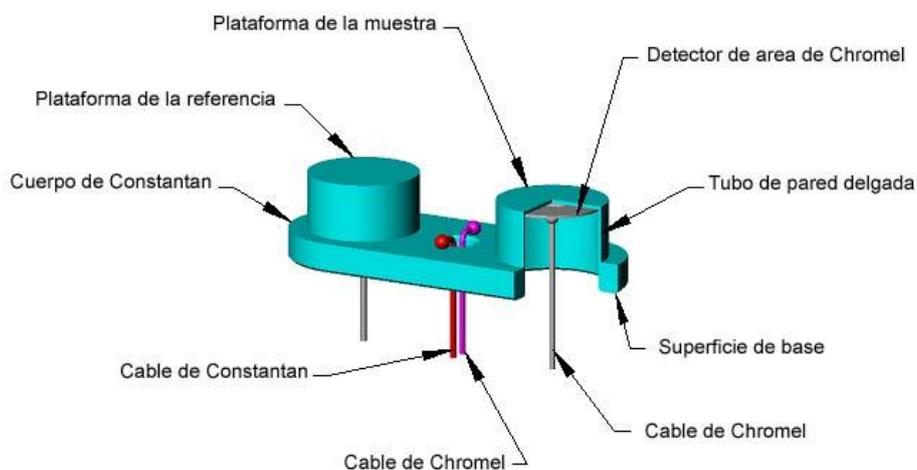
- a) El instrumento que contiene el sistema electrónico.
- b) La celda que contiene los termopares que monitorizan el flujo de calor diferencial y la temperatura (Figura 4.8). Dicha celda cuenta con un cuerpo de constantan que forma las dos plataformas en las que se situarán las

cápsulas. Un bloque transmisor del calor del horno de plata cubierto con un par de tapas cierra el montaje del sensor.



**Figura 4.8 Esquema de la celda del calorímetro Q2000.**

La muestra elegida y la referencia inerte se colocan en cápsulas que a su vez son situadas en las plataformas. El calor es transferido a través del cuerpo de constantan a las cápsulas de muestra y referencia. Dentro del cuerpo de constantan existen 3 sensores que registran temperaturas (Figura 4.9). Uno de ellos está situado justo en el centro del cuerpo entre las dos plataformas y es el denominado sensor Tzero. Los otros dos están situados debajo de las plataformas y son llamados termopares de área.



**Figura 4.9 Esquema del cuerpo y de los sensores del calorímetro Q2000.**

Estos termopares de área mencionados están formados por las uniones soldadas creadas entre la parte inferior de las plataformas y los discos de Chromel. Los cables de Chromel están soldados a los discos de Chromel con el objetivo de medir la diferencia de temperaturas entre la plataforma de la muestra y la de referencia. La base del cuerpo tiene dos cables de Chromel y constantan (termopares) soldados a ella entre las dos plataformas. Este par de dispositivos miden la temperatura de la base del cuerpo de constantan.

c) Un accesorio de enfriamiento.

#### Sensor Tzero.

El termopar Tzero(Figura 4.13) se utiliza para medir las asimetrías de la celda que causan los artefactos en la línea de base son eliminados.



Figura 4.10. Celda T-Zero

#### **4.2.2 Calibrado.**

El DSC modulado requiere las mismas calibraciones básicas que el DSC convencional (línea base, temperatura y flujo de calor). Además, debido a que la determinación de la capacidad calorífica es un primer paso necesario para el cálculo de los flujos de calor reversible e irreversible, debe realizarse en primer lugar su calibración que en los equipos de la serie Q como el que utilizamos en este trabajo, es ejecutada al calibrar el sensor Tzero.

- Calibración del sensor Tzero. Esta calibración requiere dos experimentos. El primero se realiza sin muestras ni cápsulas (línea base). El segundo se realiza con discos de zafiro (sin cápsulas) en ambas posiciones de muestra y referencia. Ambos métodos utilizan el mismo método comenzando con una calibración a una temperatura inicial, manteniéndola constante durante 5 minutos y posteriormente calentando (o enfriando) a una velocidad constante hasta una temperatura final que se mantiene durante otros 5 minutos. El rango de temperaturas deberá ser, por lo menos, tan ancho como el que se va a utilizar en las medidas posteriores. Los mejores resultados se obtienen cuando la velocidad de calentamiento es la misma que la de los experimentos que se realicen a continuación y cuando se usan el mismo gas de purga y la misma velocidad de flujo de gas. Los resultados de estos ensayos son usados para determinar los cuatro coeficientes de medida del flujo de calor de la celda. La determinación de los coeficientes de los sensores es la primera calibración que debe hacerse en el Q2000. Después de la calibración del sensor Tzero es necesario realizar la calibración de la entalpía.

- Calibración de la entalpía. Esta calibración se realiza mediante un experimento con un metal estándar en el que dicho material es calentado a través de su punto de fusión. El flujo de calor calculado es comparado con el valor teórico. La constante de calibración entálpica es la relación entre estos dos valores.

- Calibración de Temperatura. Está basada en un experimento en el cual un elemento con punto de fusión conocido (por ejemplo el indio) es calentado atravesando su punto de fusión. El punto de fusión así obtenido es comparado con el conocido, y la diferencia entre las dos temperaturas es calculada para la calibración. El mismo archivo que el usado para la calibración de la entalpía.

#### **4.2.3 Procedimiento experimental.**

En general, los pasos necesarios para completar con fiabilidad un ensayo calorimétrico en el equipo Q2000 son los siguientes:

- Calibrar el equipo.
- Seleccionar el tipo de cápsula. En nuestro caso, el material de la cápsula ha sido el aluminio.

- Crear o elegir el procedimiento e introducir la información necesaria a través del software.
- Seleccionar el gas de purga y su velocidad. El gas de purga ha sido el nitrógeno como en las medidas dieléctricas a una velocidad de 0,05 l/min.
- Cargar la muestra y cerrar la tapa de la celda.
- Comenzar el experimento.

Programa utilizado.

Ensayo dinámico a una velocidad de calentamiento de 10° C/min desde 20° C hasta 190° C.



# **CAPÍTULO 5**



## Capítulo 5 Resultados experimentales

### 5.1 Presentación de técnicas no lineales, simulación de geometría OSP y rediseño de Geometría OSP

La teoría reológica presentada está basada en que la muestra presenta una respuesta lineal. Sin embargo, existen multitud de ocasiones en que las deformaciones impuestas presentan valores fuera del régimen lineal. Desde otro punto de vista, realizar medidas fuera del régimen lineal proporciona más información a la hora de caracterizar el comportamiento y la estructura interna del material ensayado.

Uno de los primeros autores en expresar matemáticamente esta idea y de proporcionar un encuadre matemático en el que poder interpretar los resultados obtenidos fue M. Wilhelm [1]

Debido a que pueden presentarse varios comportamientos al trabajar fuera del régimen lineal, empezaremos suponiendo que la viscosidad es no newtoniana dependiente de la velocidad de cizalla pero no del tiempo de cizalla. También asumiremos entonces que la viscosidad es independiente del signo de la velocidad de cizalla. Es decir que la viscosidad presenta una simetría en relación al sentido de la velocidad de cizalla. Esto puede expresarse de la siguiente forma:

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}) = \eta(-\dot{\gamma}) = \eta(|\dot{\gamma}|) \quad [5.1]$$

En la transición del régimen newtoniano al no newtoniano o ley de potencia, podemos aproximar la viscosidad a una serie polinómica con respecto a la velocidad de cizalla de la siguiente forma:

$$\eta = \eta_0 + a|\dot{\gamma}| + b|\dot{\gamma}|^2 + \dots \quad [5.2]$$

Imponemos entonces una perturbación sinusoidal de deformación libre de armónicos. Es decir:

$$\gamma = A_0 \sin \omega_1 t \quad [5.3]$$

Por lo tanto, la velocidad de deformación será:

$$|\dot{\gamma}| = |\omega_1 A_0 \cos \omega_1 t| \quad [5.4]$$

Aplicando el análisis de Fourier sobre el valor absoluto de la velocidad de cizalla, obtenemos:

$$\begin{aligned} |\dot{\gamma}| &= |\omega_1 A_0 \cos \omega_1 t| = \omega_1 A_0 |\cos \omega_1 t| \\ |\dot{\gamma}| &= \omega_1 A_0 \left[ 2/\pi + 4/\pi \left( \frac{\cos 2\omega_1 t}{1 \cdot 3} - \frac{\cos 4\omega_1 t}{3 \cdot 5} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\cos 6\omega_1 t}{5 \cdot 7} - \dots \right) \right]. \end{aligned} \quad [5.5]$$

Nótese que solo hay contribución de los armónicos pares ya que la función valor absoluto del coseno se repite cada  $180^\circ$  y solo los armónicos pares presentan también dicha repetición.

Al introducir la expresión [3.43] en la expresión [3.39] y teniendo en cuenta la relación entre la fuerza generada en la muestra y la viscosidad de la misma, se obtienen las siguientes expresiones:

$$F \propto \eta \dot{\gamma}$$

$$F \propto (\eta_0 + a|\dot{\gamma}| + b|\dot{\gamma}|^2 \dots) \cos \omega_1 t$$

$$F \propto \left[ \eta_0 + a(d' + b' \cos 2\omega_1 t + c' \cos 4\omega_1 t \dots) \right. \\ \left. + b(d' + b' \cos 2\omega_1 t + c' \cos 4\omega_1 t \dots)^2 \dots \right] \cos \omega_1 t \quad [5.6]$$

$$F \propto [d'' + b'' \cos 2\omega_1 t + c'' \cos 4\omega_1 t + \dots] \cos \omega_1 t$$

Por lo tanto, tenemos finalmente que la fuerza viscosa es función de términos que contiene únicamente armónicos impares.

$$F \propto A \cos \omega_1 t + B \cos 3\omega_1 t + C \cos 5\omega_1 t + \dots \quad [5.7]$$

Los coeficientes A, B, C, de la expansión de Fourier pueden ser medidos en un ensayo con deformaciones fuera del régimen lineal analizando la oscilación de respuesta en esfuerzo y descomponiendo dicha oscilación como suma de armónicos

impares. Dichos coeficientes contienen la información buscada en relación al comportamiento fuera del régimen lineal y de la estructura interna de la muestra.

EL siguiente paso por lo tanto, en la estudio de la posible utilización de la técnica de la transformada de Fourier asociada al análisis de respuestas mecánicas no lineales sería un trabajo en el que se intentase revelar el sentido físico de los coeficientes de Fourier y su relación con las propiedades buscadas.

Sin embargo, es de consenso en la literatura relacionada con este tema que la interpretación y la extracción de información de dichos coeficientes es una tarea ardua y que no proporciona conclusiones directas.

Para intentar solucionar este problema, R. Ewoldt, et. al. [2] desarrollaron un nuevo marco de trabajo, una nueva aproximación al análisis de los datos mecánicos fuera del régimen lineal.

Dentro del Régimen lineal,  $G'(w)$  y  $G''(w)$  a una temperatura determinada, definen completamente el comportamiento reológico. Sin embargo, debido a la presencia de armónicos en el régimen no lineal, ambas magnitudes visco elásticas deja, como hemos visto, de poseer toda la información del comportamiento mecánico. Se llamará a partir de ahora a dichos magnitudes visco elásticas  $G_1'$  y  $G_1''$  ya que realmente son los módulos correspondientes al primer armónico.

En primer lugar, se recupera el concepto de esfuerzo elástico  $\sigma'(\sin wt)$  y esfuerzo viscoso  $\sigma''(\sin wt)$ . Esta es una de las primeras ideas que pueden permitir dotar de un sentido físico más claro a los valores de los coeficientes obtenidos del ajuste de la fuerza o esfuerzo viscoso con respecto a la velocidad de deformación ya que utilizando el esfuerzo elástico y el esfuerzo viscoso, tendremos dos sets de coeficientes, unos vinculados a la deformación (que es proporcional a la función seno) otros vinculados a la velocidad de deformación (que es proporcional a la función coseno).

Uno de los problemas del ajuste polinómico de los coeficientes en la aproximación de Wilhelm es que dichos coeficientes no son solución única y por lo tanto, al existir más de una solución posible, la interpretación de dichos coeficientes se hace más complicada.

Ewoldt et al. Sugieren la utilización de los polinomios de Chebyshev con el objetivo de solucionar el problema anterior. Los polinomios de Chebyshev de primera clase son simétricos y ortogonales en un dominio finito  $-1 \leq x \leq 1$ , entre otras propiedades, y además, pueden ser fácilmente convertidos en los coeficientes de Fourier lo cual asimismo, dota de significado físico a estos últimos.

Utilizando entonces dichos coeficientes, tenemos que las contribuciones elástica y viscosa a la respuesta de stress medido pueden ser reescritas como:

$$\begin{aligned}\sigma'(x) &= \gamma_0 \sum_{n \text{ odd}} e_n(\omega, \gamma_0) T_n(x) \\ \sigma''(y) &= \dot{\gamma}_0 \sum_{n \text{ odd}} v_n(\omega, \gamma_0) T_n(y)\end{aligned}\quad [5.8]$$

Donde  $T_n(x)$  es el polinomio Chebyshev de primer orden de orden  $n$ . En esta notación,  $e_n$  se refiere a los coeficientes de Chebyshev elásticos y  $v_n$  a los coeficientes de Chebyshev viscosos.

En el régimen lineal, la ecuación [3.44] recupera la forma lineal siendo  $e_1 = G_1'$  y  $v_1 = G_1''/\omega$ .

En este momento, se puede dar de sentido físico a los coeficientes.

Una contribución positiva del polinomio de orden  $n=3$ ;  $T_3(x) = 4x^3 - 3x$  produce un mayor stress a la deformación máxima que el producido simplemente por la contribución de primer orden. Por lo tanto,  $e_3 > 0$  corresponde a un “strain-stiffness” intraciclo de esfuerzo elástico, mientras que  $e_3 < 0$  indica “strain-softening”.

De forma similar, un valor positivo de  $v_3$  representa “shear-thickening” y  $v_3 < 0$  representa shear-thinning.

Los coeficientes de Chebyshev pueden ser relacionados de forma sencilla con los coeficientes de Fourier:

$$\begin{aligned}
 e_n &= G'_n (-1)^{\frac{n-1}{2}} \\
 v_n &= \frac{G''_n}{\omega} = \eta'_n
 \end{aligned}
 \tag{5.9}$$

Siendo n siempre impar.

Hasta ahora, se ha definido los coeficientes de Chebychev del tercer armónico tanto para el esfuerzo elástico como para el esfuerzo viscoso. DE la misma forma, se podrían definir los coeficientes de los armónicos quinto, séptimo y así sucesivamente. Normalmente, los coeficientes de los armónicos más altos suelen simplemente presentar la misma forma que los coeficientes de los armónicos más bajos pero alcanzando valores similares a más altas deformaciones. Lo que se necesita ahora es definir dos coeficientes, tanto para la parte elástica como viscosa que contengan toda la información referida a los armónicos hasta un valor finito pero elevado n.

De esta forma se define S como el índice “shear-thickening” o espesamiento en cizalla.

$$S = (4e_3 + 4e_5 + 4e_7 + \dots) / (e_1 + e_3 + e_5 + e_7 + \dots)
 \tag{5.10}$$

Donde S = 1 para una respuesta lineal, S > 0 indica “strain-stiffening” o aumento de rigidez con la deformación, y S < 0 indica “strain-softening” o reblandecimiento con la deformación.

De forma similar, podemos definir el índice “shear-thickening” como

$$T = (4v_3 + 4v_5 + 4v_7 + \dots) / (v_1 + v_3 + v_5 + v_7 + \dots)
 \tag{5.11}$$

Donde T=0 indica una respuesta lineal de un único armónico fundamental, T>0 indica una respuesta “shear-thickening” o de espesamiento con la velocidad de cizalla y T<0 indica una respuesta “shear-thinning” o de disminución de la consistencia con la velocidad de cizalla.

## 5.2 Superposición paralela

Por supuesto, en los ensayos rotacionales a suficiente velocidad de cizalla, también se trabaja fuera del régimen lineal. Sin embargo, en ese tipo de ensayos solo disponemos de la magnitud viscosidad (dejando aparte los esfuerzos normales) para intentar caracterizar el material de la mejor manera posible. Es decir, no disponemos de la componente elástica ni de la componente viscosa.

Pero es posible seguir contando con la información que proporciona los ensayos oscilatorios con deformaciones dentro del régimen lineal, y además forzar al material a estar fuera del régimen lineal aplicando un esfuerzo o velocidad de cizalla suficientemente alto. Es decir, la muestra estaría fuera del régimen lineal, no por la deformación oscilatoria sino por una rotación superpuesta a una oscilación con deformaciones dentro del régimen lineal.

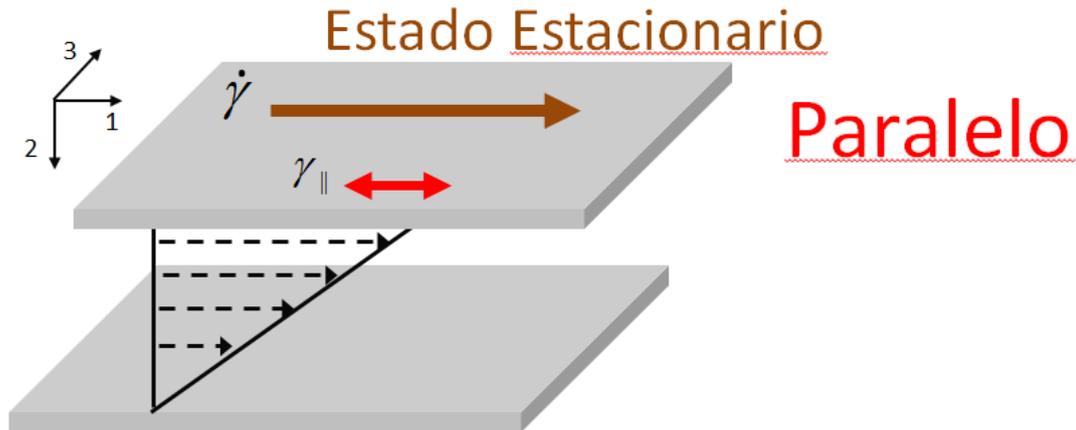
En los ensayos de superposición, la cizalla en estado estacionario y los movimientos oscilatorios se aplican a la muestra simultáneamente [3-6]. Los vectores de dirección de los dos movimientos pueden ser paralelos (superposición paralela) o presentar un ángulo recto (superposición transversa u ortogonal). En ambos casos, se pueden definir los módulos viscoelásticos análogamente a los de una oscilación simple.

En este momento, nos centraremos en la superposición paralela. En superposición paralela, la velocidad de cizalla a bajas amplitudes viene dada por [7]:

$$\sigma_{yx}(\dot{\gamma}, \gamma_0, t) = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} + G_{||}^*(\omega, \dot{\gamma}, \gamma_0) \cdot \gamma_0 \sin \omega t \quad [5.12]$$

Donde  $G_{||}^*$  es el modulo complejo paralelo,  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de cizalla en estado estacionario,  $\eta$  es la viscosidad en estado estacionario,  $\gamma_0$  y  $w$  son la amplitud y la frecuencia de la oscilación superimpuesta. Por lo tanto, podremos obtener fácilmente

$G_{||}'$  y  $G_{||}''$ . Se puede ver un esquema en la siguiente figura.



### 5.1. Representación esquemática del flujo y movimiento oscilatorio paralelos.

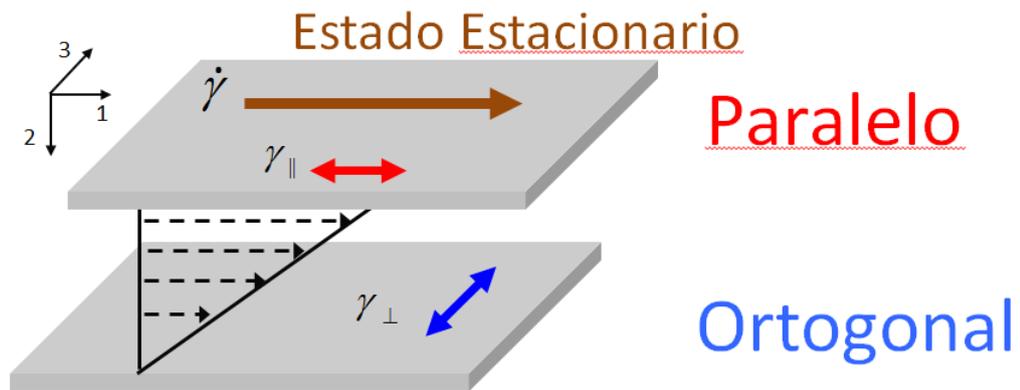
Aunque esta técnica tiene un potencial enorme a la hora de caracterizar materiales fuera del rango lineal, presenta un problema experimental grave que se deriva de consideraciones matemáticas que trataremos a continuación y que también mostraremos con ejemplos en el apartado experimental.

Se puede resumir dicho problema en que los dos movimientos interfieren el uno en el otro creando valores negativos en los módulos paralelos por lo que la interpretación de dichos módulos se vuelve complicada [8].

Antes de entrar en las explicaciones matemáticas del problema comentado, introduciremos la Técnica de la superposición ortogonal:

### 5.3 Superposición ortogonal (OSP, Orthogonal Superposition)

En el siguiente esquema se representa la diferencia entre la superposición paralela y la superposición ortogonal:



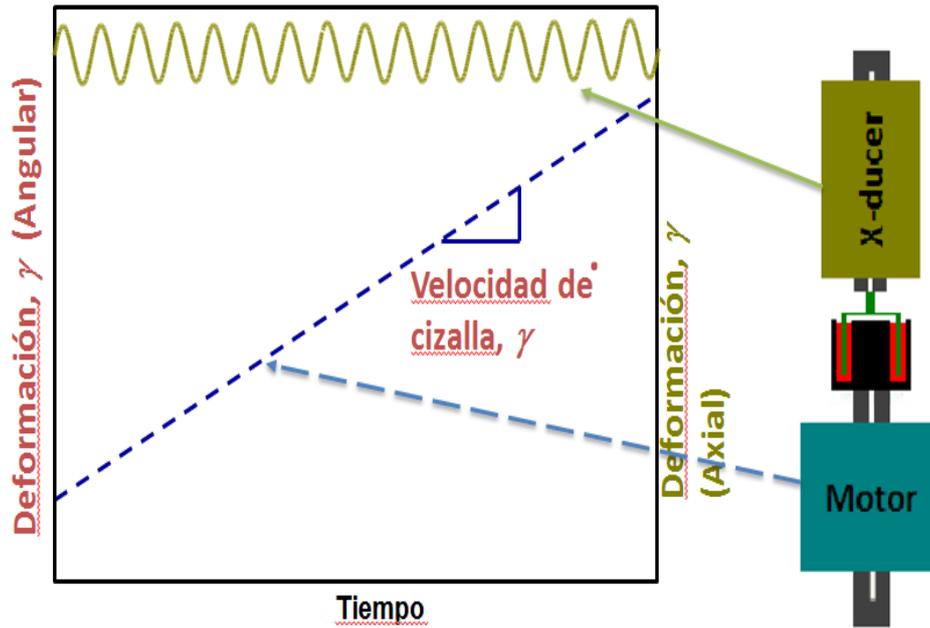
## 5.2. Representación esquemática del flujo y movimiento oscilatorio ortogonal y paralelos.

En el caso de la superposición ortogonal, el movimiento oscilatorio y el movimiento de flujo se realizan en direcciones perpendiculares.

EL diseño de una geometría especial, permitiría no solo realizar medidas simultáneas de flujo y oscilatorias sino oscilatorias en dos direcciones perpendiculares.

Pasamos ahora a introducir dicha geometría que a partir de ahora definiremos como geometría OSP.

En la geometría de cilindros concéntricos de doble pared, tenemos entonces que el cilindro interno presenta un movimiento oscilatorio en la dirección axial, es decir, en la dirección del eje Z.



**5.3. Representación esquemática del transductor que ejerce la deformación axial (movimiento oscilatorio arriba y abajo) y el motor que produce el momento en el plano XY (tanto oscilatorio como rotacional).**

Por lo tanto, Es necesario la utilización de un equipo con transductor y motor separados.

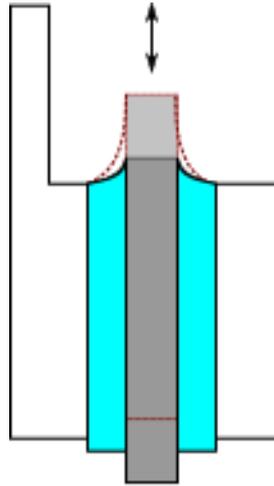
Desde un punto de vista instrumental tenemos la siguiente situación. En la parte inferior del reómetro, existe un motor que ejecuta un movimiento de deformación tanto oscilatorio como en rotación. Dispone de un sensor de desplazamiento que gracias a un sistema de control cerrado, proporciona la información necesario a dicho motor para ejecutar el esfuerzo necesario para conseguir la deformación requerida.

En la cabeza superior del reómetro, existe un transductor de esfuerzo que detecta el esfuerzo generado por la muestra al verse sometida a una deformación en el plano XY.

La cabeza superior del reómetro, utilizando la tecnología del transductor de fuerza axial que consta fundamentalmente de un cojinete magnético horizontal, produce un momento oscilatorio en el eje Z que es medido por un sensor de desplazamiento axial. Por lo tanto, en este caso de las medidas oscilatorias en el eje Z, el reómetro presenta la configuración típica de motor/transductor combinados por lo

que el problema inercial que ocurre sobre todo a altas frecuencias deberá ser tenido en cuenta.

Sin embargo, la geometría de cilindros concéntricos de doble pared presenta dos problemas experimentales. Uno se refiere al término de fuerza introducido por la tensión superficial del líquido medido.



#### **5.4 Representación esquemática de la tensión superficial entre la muestra y el cilindro interior en movimiento.**

Al producirse el movimiento oscilatorio en el eje Z, la tensión superficial de la muestra, la cual es una constante, es medida por el transductor superior el cual no distingue entre fuerza viscosa o fuerza por tensión superficial. Por lo tanto, se va a producir una sobreestimación de la viscosidad compleja y de los módulos viscoelásticos.

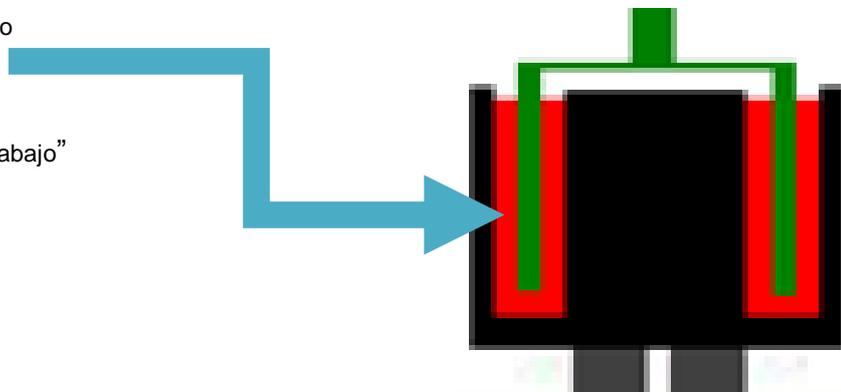
Para eliminar este problema, se ha rediseñado la geometría de tal forma que la superficie de contacto entre la muestra y la geometría en la zona superficial de la muestra sea la mínima posible. Esto se muestra en el siguiente esquema (5.5)



**5.5. Representación esquemática de la tensión superficial de la geometría OSP y de la zona donde se redujo la superficie de contacto entre geometría y muestra.**

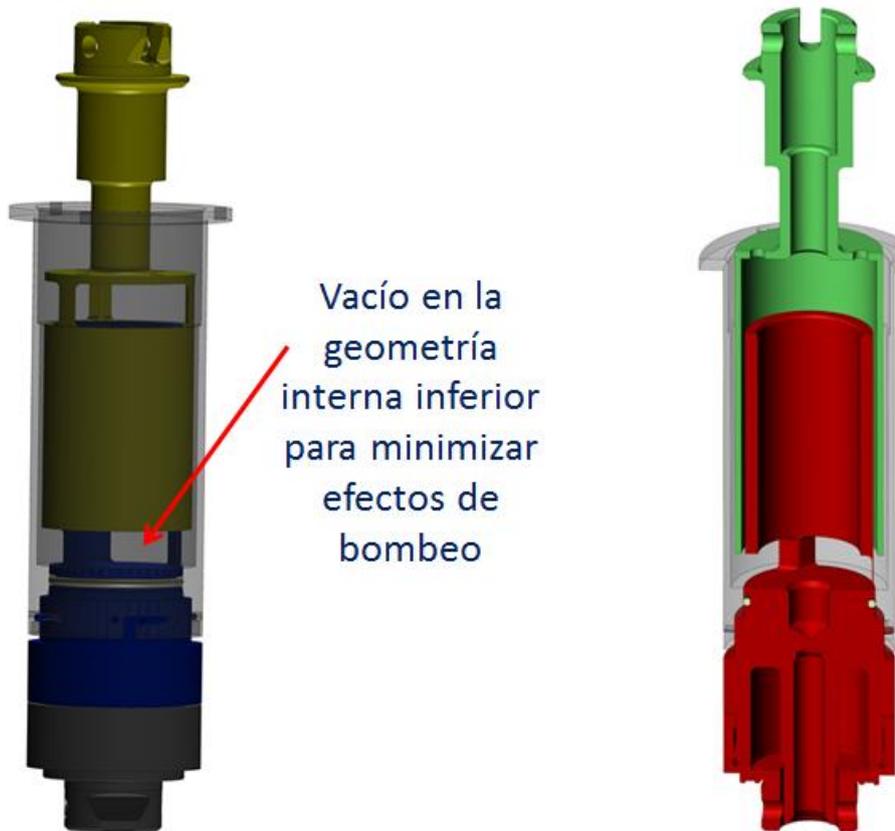
Existe otro problema experimental asociado al movimiento oscilatorio en el eje Z de la geometría superior. Son los denominados efectos de bombeo que introducen otro término en la fuerza medida por el transductor que, de nuevo sobreestiman la viscosidad compleja y los módulos viscoelásticos medidos.

Efectos de bombeo cuando la geometría superior (verde) se mueve oscilatoriamente “arriba y abajo”



**5.6. Representación esquemática de los efectos de bombeo en la parte inferior de la geometría OSP.**

Para minimizar el problema del bombeo se ha rediseñado la geometría, abriendo la parte central para que la muestra pueda entrar y salir libremente. Esto se muestra en los siguientes esquemas:



**5.7 Representación esquemática de la abertura en la parte inferior y central de las componentes de la geometría OSP.**

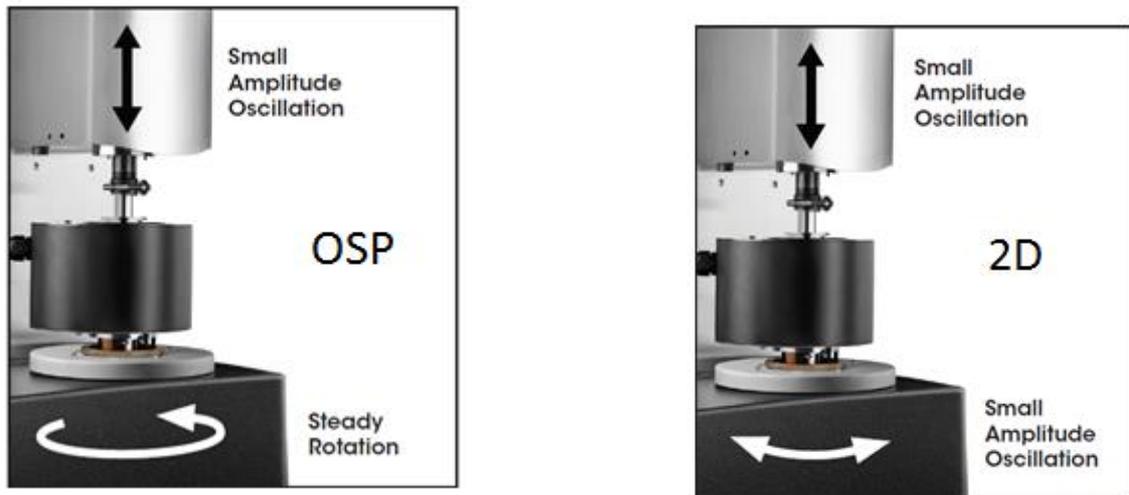
Finalmente entonces, la geometría OSP consta de tres partes:



**5.8 Fotografía de las 3 partes de la geometría OSP.**

Las dos partes de la izquierda de la fotografía 3.23 se ensamblan formando un todo la cual va encajada en el motor situado en la parte inferior del reómetro, la parte derecha de la fotografía muestra la geometría con las aberturas para minimizar los efectos de tensión superficial y que va encajada en la parte superior del reómetro ARES G2.

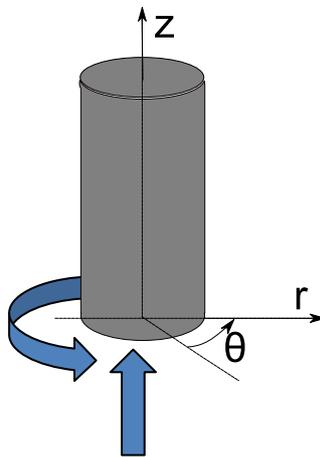
Por lo tanto, los dos principales tipos de medidas que se pueden realizar son medidas bidimensionales oscilatorias (2D) y medidas donde existe rotación más oscilación (OSP).



3.24. Modos de Trabajo de la geometría OSP.

Exponemos a continuación los conceptos matemáticos asociados a las capacidades experimentales de este diseño OSP.

La notación utilizada se basará en coordenadas cilíndricas para una mayor simplicidad.



### 5.9 Coordenadas Cilíndricas.

En el caso de medidas en dos dimensiones donde se producen movimientos oscilatorios tanto en el eje z como en la dirección theta, las deformaciones superpuestas sobre la muestra son:

$$\gamma_r = 0$$

$$\gamma_\theta = \gamma_\theta^\circ \sin(\omega t)$$

[5.13]

$$\gamma_z = \gamma_z^{\circ} \sin(\omega t + \delta_{\gamma})$$

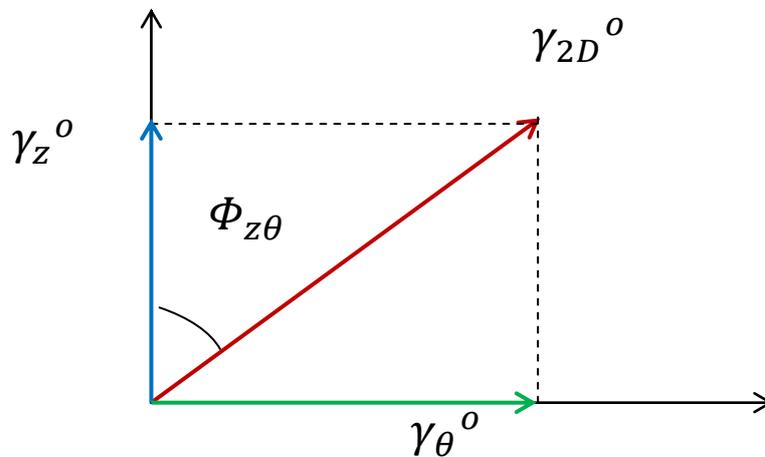
Y por lo tanto, los esfuerzos generados por la muestra son

$$\sigma = 0$$

$$\sigma_{\theta} = \sigma_{\theta}^{\circ} \sin(\omega t + \delta_{\theta}) \quad [5.14]$$

$$\sigma_z = \sigma_z^{\circ} \sin(\omega t + \delta_z)$$

En un instante de tiempo dado, la deformación real de la muestra será  $\gamma_{2D}^{\circ}$  y el ángulo del vector dirección con la vertical será  $\Phi_{z\theta}$  y ambos vendrán dados por:



### 5.10 Deformación axial, angular y total.

$$\gamma_{2D}^{\circ} = \sqrt{\gamma_{\theta}^{\circ 2} + \gamma_z^{\circ 2}}$$

$$[5.15]$$

Y

$$\Phi_{z\theta} = \tan^{-1} \left( \frac{\gamma_{\theta}^{\circ}}{\gamma_z^{\circ}} \right)$$

$$[5.16]$$

Cuando  $\delta_{\gamma} = 0$ , el ángulo  $\Phi_{z\theta}$  no cambia de valor en el ciclo de medida

En caso contrario, el ángulo  $\Phi_{z\theta}$  va cambiando dentro de un mismo ciclo de medida

La respuesta en esfuerzo resultante es calculada de las componentes  $\theta$  and  $z$ :

$$\sigma_{2D}^{\circ} = \sqrt{\sigma_{\theta}^{\circ 2} + \sigma_z^{\circ 2}}$$

$$[5.17]$$

Y los esfuerzos viscoso y elástico con respecto a las deformaciones impuestas son:

$$\sigma'_{2D} = \sqrt{\sigma_{\theta}'^2 + \sigma_z'^2} = \sqrt{\sigma_{\theta}^{o2} \sin^2 \delta_{\theta} + \sigma_z^{o2} \sin^2 \delta_z}. \quad [5.18]$$

$$\sigma''_{2D} = \sqrt{\sigma_{\theta}''^2 + \sigma_z''^2} = \sqrt{\sigma_{\theta}^{o2} \cos^2 \delta_{\theta} + \sigma_z^{o2} \cos^2 \delta_z}. \quad [5.19]$$

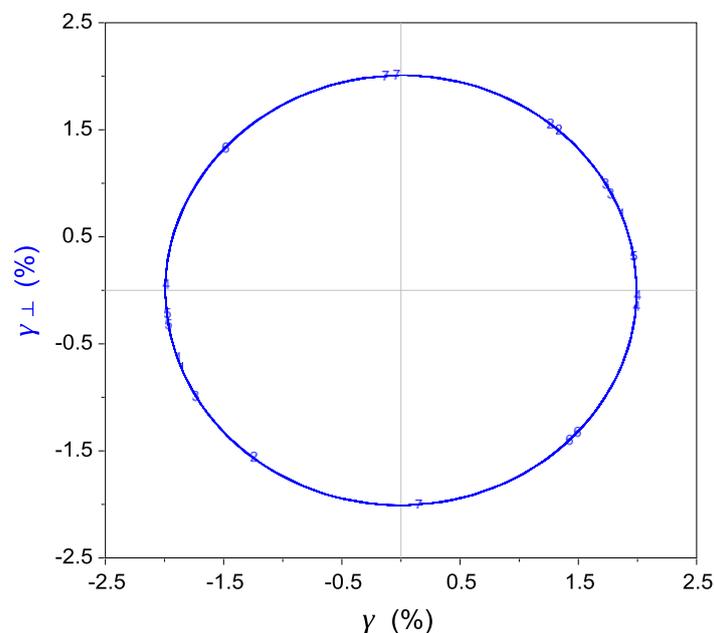
Por lo tanto, los módulos viscoelásticos y el ángulo de fase serán:

$$[5.20] \quad G'_{2D} = \frac{\sigma'_{2D}}{\gamma^o_{2D}} \quad G''_{2D} = \frac{\sigma''_{2D}}{\gamma^o_{2D}} \quad \delta_{2D} = \tan^{-1} \frac{G''_{2D}}{G'_{2D}}$$

Cuando  $\delta_{\gamma} = \pi/2$  y  $\gamma_{\theta} = \gamma_z$ , la deformación es bidimensional, escaneando circularmente el plano 2D en un cada período.

El ensayo oscilatorio bi dimensional con una fase distinta de cero es el experimento adecuado para realizar medidas transitorias ya que la deformación resultante de forma helicoidal permite un escaneado completo del plano de cizalla en un único período [9]

Si se representa la deformación axial versus la deformación angular, siendo  $\delta_{\gamma} = \pi/2$  and  $\gamma_{\theta} = \gamma_z$ , el plot de Lissajous generará un círculo.



### 5.11 Deformacion axial versus deformacion angular.

- Si el material es isotrópico, el plot de Lissajous del esfuerzo angular versus axial es también un círculo.
- Si el material es anisotrópico, el plot de Lissajous del esfuerzo angular versus axial presenta una forma no circular.

#### **5.4 Rediseño de la Geometría OSP.**

A partir de este momento, a la geometría presentada en las figuras 3.22 y 3.23 se le denominará geometría OSP para mayor comodidad.

Fundamentalmente consta de dos partes. Una de ellas es el cilindro de una sola pieza que va encajado en la cabeza superior del reómetro. Es decir, es la geometría que realiza el movimiento oscilatorio axial. A esta parte la llamaremos parte superior de la geometría OSP.

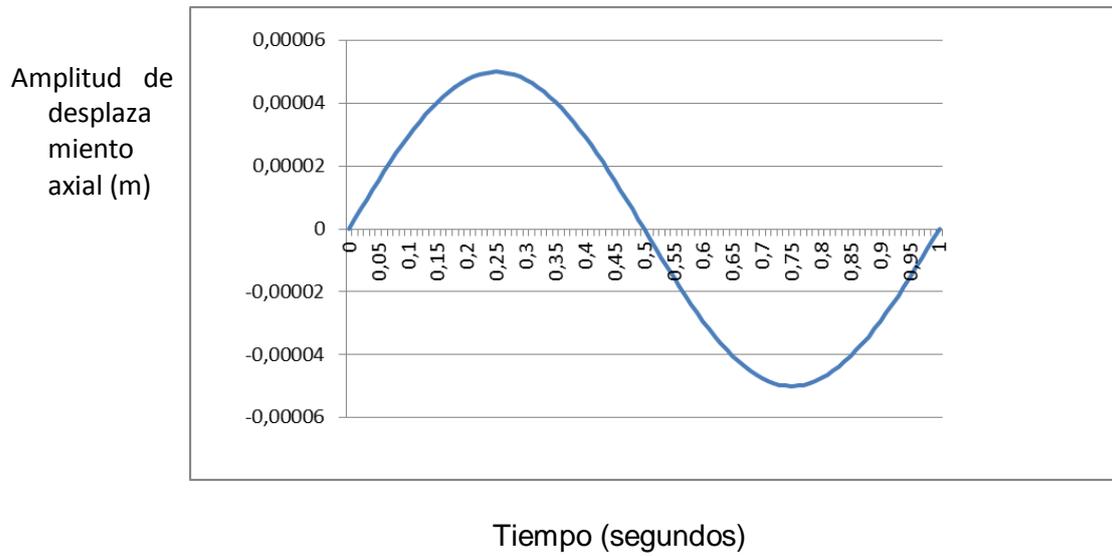
La otra parte consta de dos piezas y es fundamentalmente el contenedor donde se deposita la muestra y que realiza el movimiento angular en el plano XY. A esta parte la denominaremos parte inferior de la geometría OSP.

En el apartado anterior, se han comentado dos problemas de la geometría de cilindros concéntricos de doble pared, cuando se intentó utilizar como geometría OSP; el bombeo y la tensión superficial, y cuál fue el rediseño de la geometría para intentar minimizar dichos problemas.

Queda fuera del presente objetivo de dicha tesis, explicar todos los ensayos y comprobaciones que han sido realizados por la empresa TA Instruments y por investigadores independientes tanto de universidades como de centros de investigación pero, en resumen, se ha observado, que el efecto de tensión superficial es completamente residual pero que el efecto de bombeo, aunque minimizado, sigue presentando una componente en el esfuerzo axial que introduce una desviación en el valor medido de la viscosidad del orden del 15 %. Es decir, que existe una sobreestimación en el esfuerzo axial de ese orden.

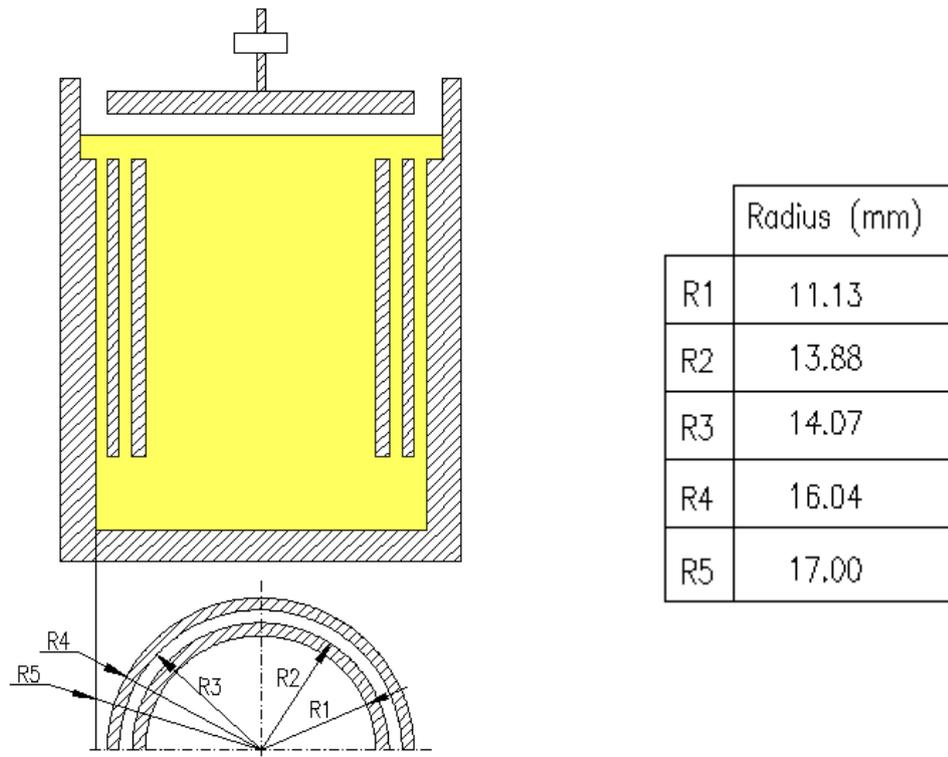
Con el objetivo de comprender mejor cual el origen de dicha discrepancia entre la viscosidad medida y la teórica, se ha realizado una simulación bidimensional de la geometría, imponiendo un movimiento oscilatorio en el eje zeta de la geometría

superior de 50 micras (especificación máxima del reómetro) y frecuencia de 1 Hz como se representa en la Figura 3.18. El fluido simulado será aceite newtoniano (100 Pa·s).



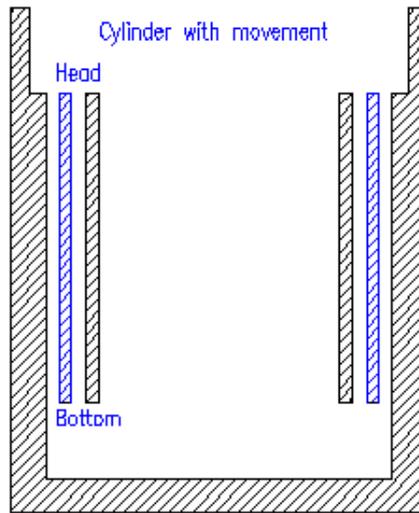
### 5.12 Desplazamiento axial versus tiempo (segundos).

Las dimensiones de la geometría, tal y como es comercializada se presentan en la Figura 3.29.



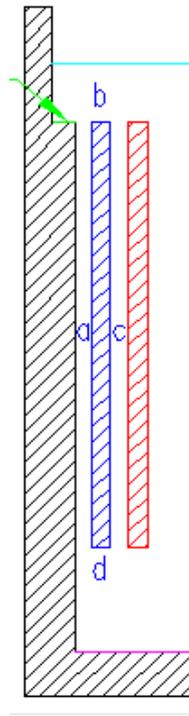
### 5.13 Radios interiores y exteriores de las geometrías superior e inferior que forman la geometría OSP al completo.

En resumen, en la simulación, provocamos un movimiento en la geometría superior, (en azul en la Figura 3.31)



**5.14 Esquema de la simulación. En azul, el volumen que presenta el movimiento oscilatorio en el eje Z.**

El corte transversal bidimensional de la geometría superior presenta entonces 4 caras en contacto con la muestra, a, b, c y d (Figura 5.15)

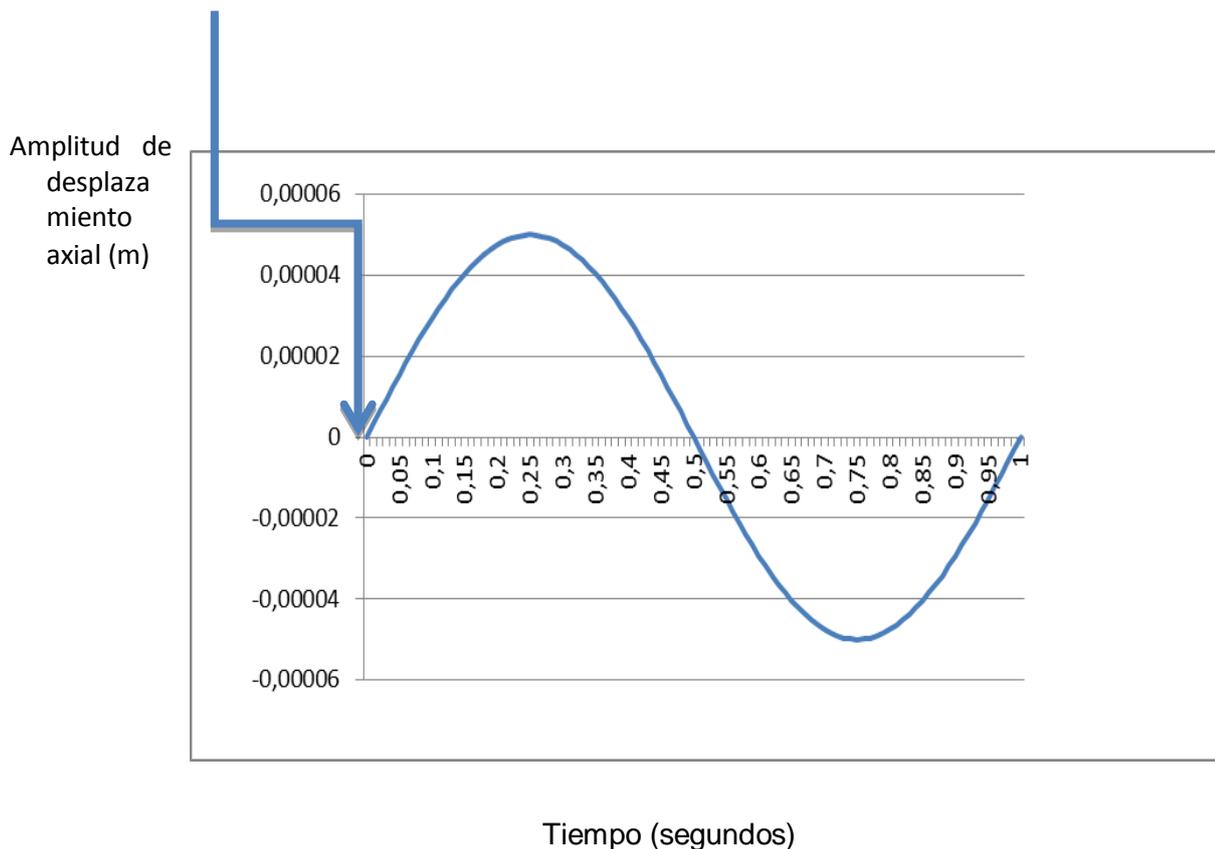


**5.15 Caras a, b, c y d de la geometría OSP (corte transversal).**

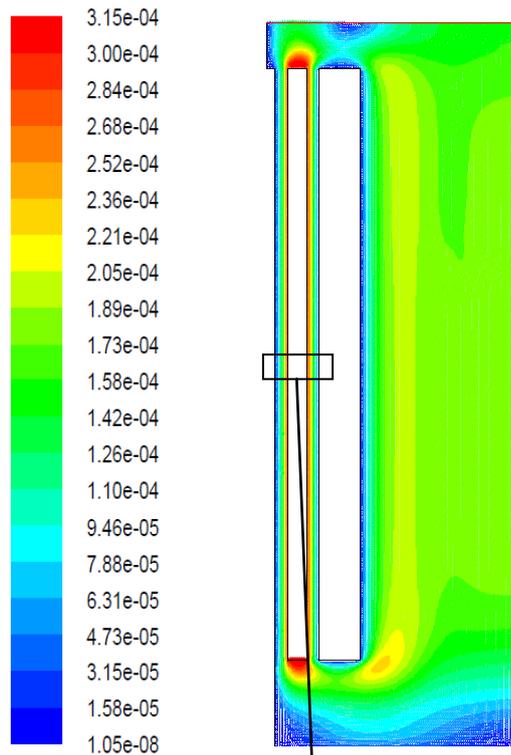
Como respuesta al movimiento oscilatorio de la geometría superior, aparecerán, en las 4 caras de la geometría, esfuerzos cortantes y normales. Es decir, en las caras a y c, los esfuerzos serán de cizalla y vendrán provocados por la resistencia al movimiento provocado por la muestra, Es decir, por su viscosidad. Las fuerzas de las caras b y d, serán fuerzas producidas en la misma dirección del movimiento. Es decir, no son fuerzas de cizalla sino fuerzas de presión. Dichas fuerzas, deberían ser mínimas comparadas con las fuerzas viscosas ya que en caso contrario, se produce una sobreestimación de la viscosidad.

A continuación mostramos la simulación del flujo en distintos instantes del ciclo oscilatorio.

**En el tiempo  $t = 0$ .** (Máxima velocidad de la geometría al paso por la posición central)



**5.16 Desplazamiento axial versus tiempo (segundos).**

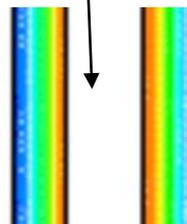


**Figura 5.17** Escala de colores y simulación de la geometría OSP ( $t = 0$  s)

La representación de colores muestra en rojo velocidades máximas y en azul velocidades mínimas. Solo se representa la mitad de la geometría ya que existe una simetría especular perfecta.

En la superficie del líquido se ha impuesto una condición de contorno de presión atmosférica.

En primer lugar, comentaremos la situación que deberíamos encontrar en la simulación si el diseño de la misma fuese perfecto. Es decir, existiría un gradiente de velocidades de cizalla (de colores) en los gaps interior y exterior, es decir entre R5 y R4 y entre R3 y R2. Máxima velocidad en las paredes a y c y mínima velocidad en las paredes que corresponden a R5 y R2. Esta situación se observa perfectamente en la simulación (Figura 3.34).



**5.18** Magnificación de la zona central.

Asimismo, las fuerzas en las caras b y d deberían ser cero para que no existiese contribución de fuerzas de presión pero obviamente dichas contribuciones no pueden ser cero, al tener las caras b y d una cierta longitud. La cuestión es cuantificar dicha contribución.

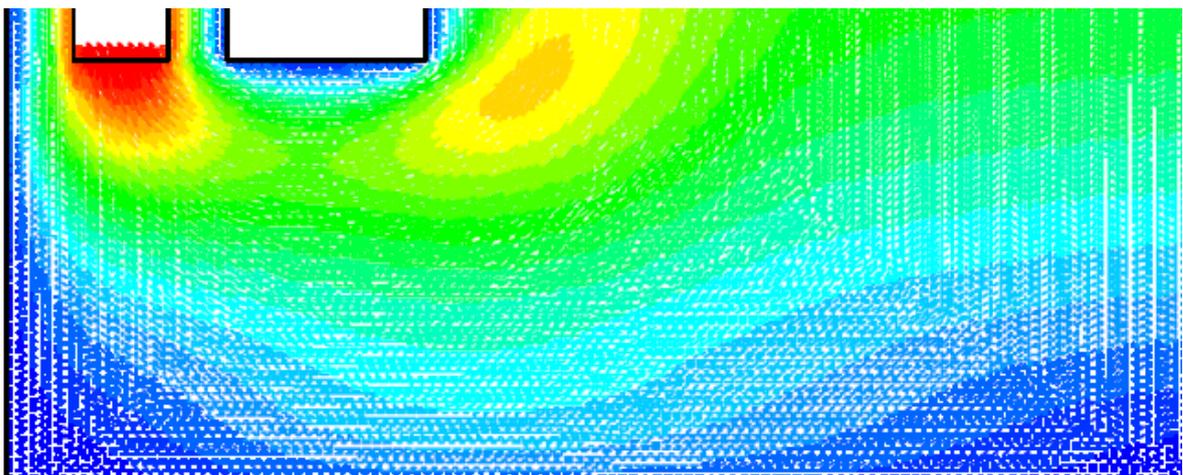
En una situación ideal, las velocidades en posiciones del fluido alejadas de las caras y fuera de los dos gaps, deberían ser prácticamente cero.

Sin embargo, se observa en la simulación, realizada en una posición donde la velocidad de desplazamiento de la geometría es máxima, que las velocidades en posiciones alejadas de la geometría móvil, no son despreciables.

La velocidad de la geometría en la posición central que corresponde a  $t = 0$  es máxima y es de  $3,15 \times 10^{-4}$  m/s que coincide con el máximo en la escala de colores para el fluido. Lo que nos indica que la simulación es, hasta punto, correcta.

En la parte derecha de la Figura 3.33 nos encontramos con velocidades del orden de  $1$  a  $1,5 \times 10^{-4}$  m/s lo cual es del orden de magnitud de la velocidad en las caras de la geometría móvil. Es decir, existe una propagación de velocidades a través del fluido aun considerando que los gaps presentan una dimensión mucho menor que el conjunto del volumen de muestra.

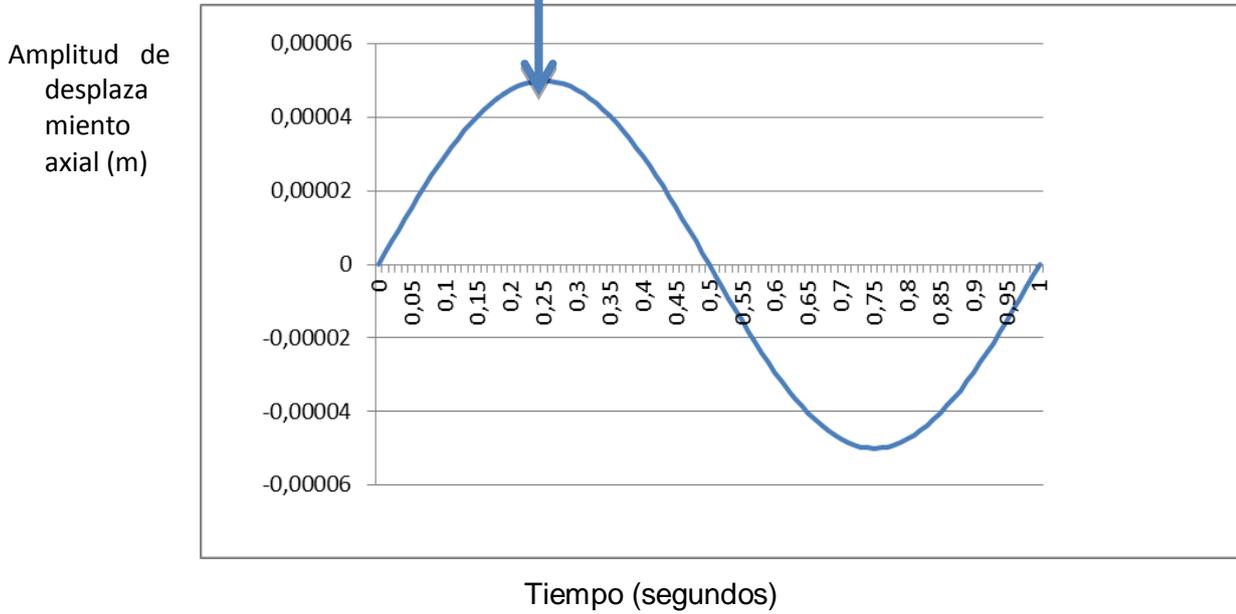
También se observa en la Figura 3.33 la presencia de un vórtice justo en la esquina inferior derecha de la parte fija de la geometría inferior. Mostramos en la siguiente Figura una magnificación de la Figura 3.33.



**Figura 5.19 Magnificación de la parte inferior de la simulación mostrada en la Figura 5.17.**

**En el tiempo  $t = 0,25$  s.** (Velocidad cero de la geometría al alcanzar el desplazamiento máximo).

Mostramos ahora la simulación en el instante de tipo  $t = 0,25$  s. Es decir al desplazamiento máximo de 50 micras y por lo tanto a velocidad de desplazamiento cero.



### 5.20 Desplazamiento axial versus tiempo (segundos).

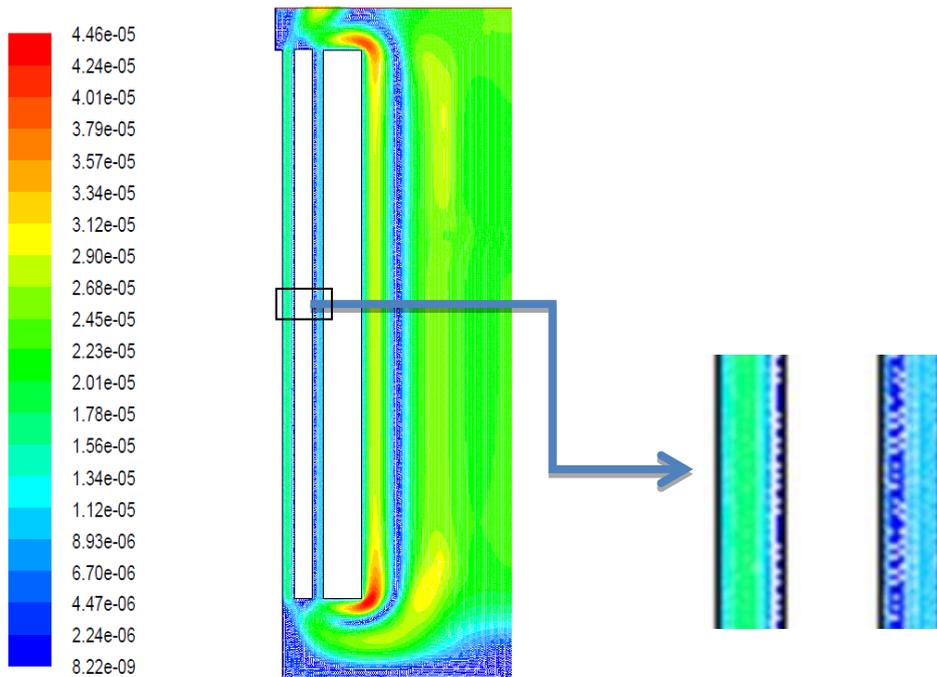
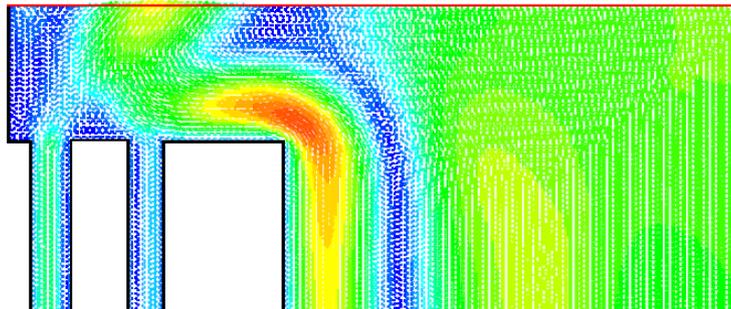


Figura 5.21 Escala de colores y simulación de la geometría OSP ( $t = 0,25$  s)

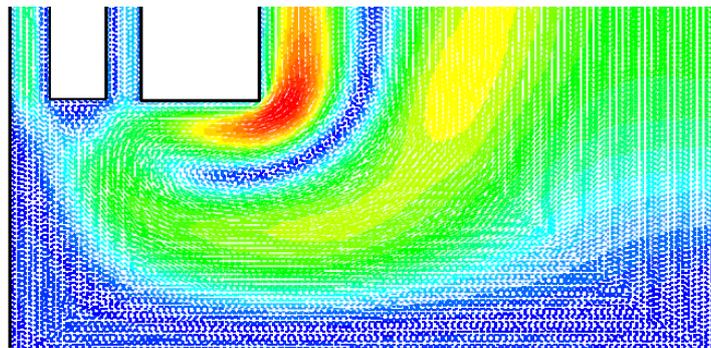
En la Figura 3.36 se observa que, dentro de ambos gaps, las velocidades son como máximo de  $0.29 \times 10^{-4}$  m/s lo que es un orden de magnitud menor que la máxima velocidad, y justo en las paredes a y c, las velocidades son del orden de  $0,000082 \times 10^{-4}$  m/s lo que es de esperar ya que justo lo esperado ya que la velocidad de la geometría es cero. Esa velocidad no es exactamente cero simplemente por la forma utilizada del mallado.

Se observa también que en las caras b y d, las velocidades son también próximas a cero lo cual es lógico.

Es interesante observar la presencia de dos vórtices en las equinas superior e inferior de la parte interior de la geometría inferior. Realizamos una magnificación en las Figuras 5.22 a y 5.22 b.



5.22 a)

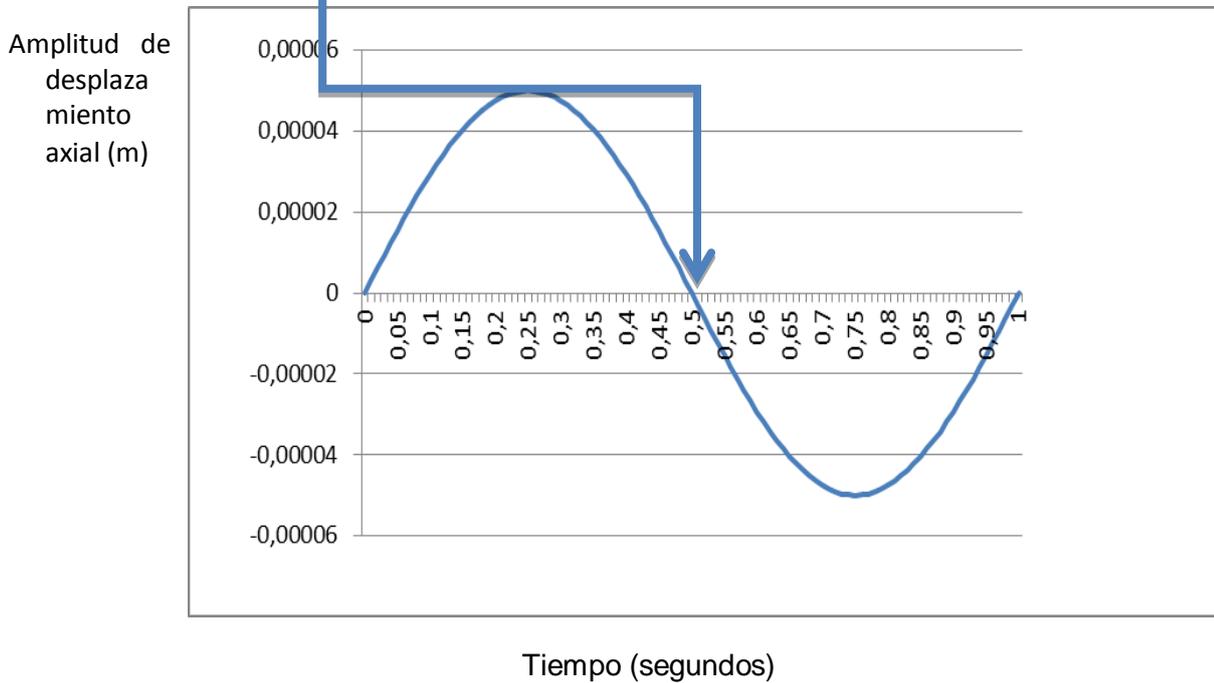


5.22 b)

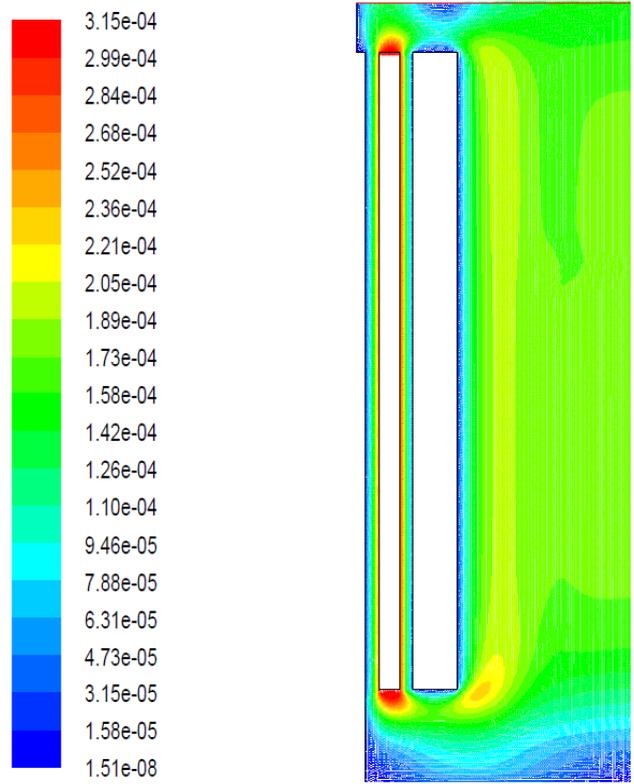
**Figura 5.22 Simulación de la geometría OSP ( $t = 0,25$  s) en la parte superior (5.22 a) e inferior (5.22 b) de la misma.**

Pasamos a hora al instante de tiempo 0,5 s.

**En el tiempo  $t = 0,5$  s.** (Velocidad cero de la geometría al alcanzar el desplazamiento máximo)



**5.23 Desplazamiento axial versus tiempo (segundos).**



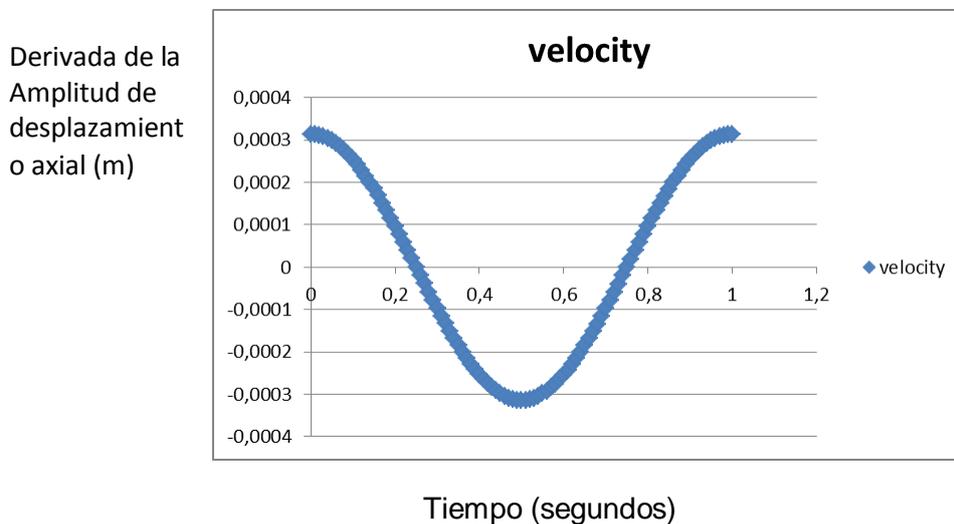
**Figura 5.24 Escala de colores y simulación de la geometría OSP ( $t = 0,5$  s)**

La Figura 5.24 muestra que los resultados de la simulación para el tiempo  $t = 0,5$  s son simétricos comparándolos con el tiempo  $t = 0$  lo cual es lógico pensando que para ambos tiempos la velocidad es máxima, cambiando únicamente el sentido de la misma.

A partir del tiempo  $t = 0.5$  s, nos encontramos en tiempos correspondientes al segundo medio ciclo de la oscilación, que son simétricos con el primer ciclo por lo que no son presentados.

Se han analizado los resultados de la simulación de manera cualitativa. A partir de este momento, se presentarán los datos cuantitativos de las fuerzas en cada una de las caras de la geometría superior a la que se le ha impuesto el movimiento oscilatorio.

Debido a que la oscilación en desplazamiento impuesta presenta una ecuación tipo seno, la velocidad de desplazamiento será tipo coseno:

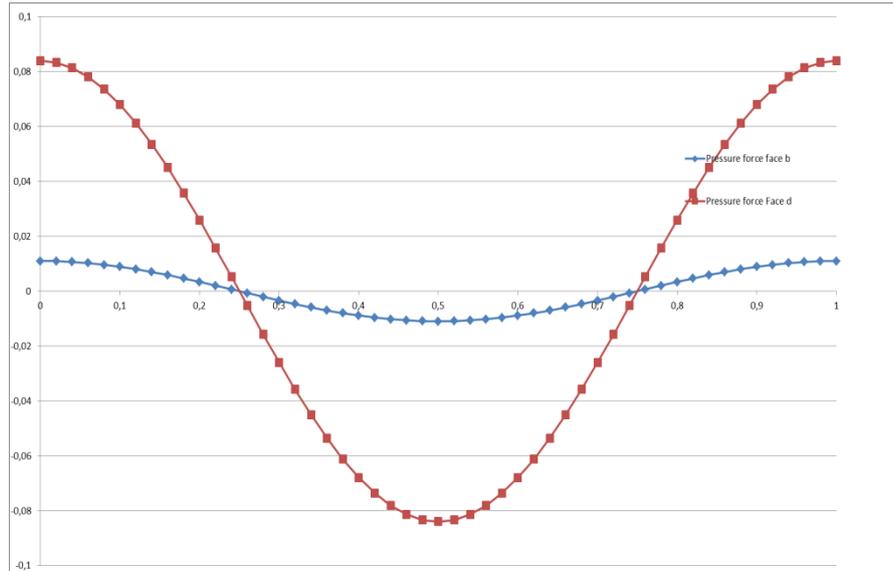


**Figura 5.25 Velocidad de la geometría en función del tiempo.**

Por lo tanto, ya que el material simulado es un aceite newtoniano, las fuerzas viscosas serán proporcionales a la velocidad de desplazamiento.

Asimismo, las fuerzas de presión también son proporcionales a la velocidad.

Fuerzas de Presión en las caras b y d



Tiempo (segundos)

**Figura 5.26 Fuerzas de Presión en las caras b y d en función del tiempo para un ciclo de medida/simulación.**

En la Figura 3.40, se observa que, efectivamente, las fuerzas de presión presentan una forma tipo coseno, estando en fase con la velocidad de la geometría superior. Los valores de las fuerzas de presión pico-cero son:

Amplitud de la Fuerza de Presión en la cara b = 0,011 N

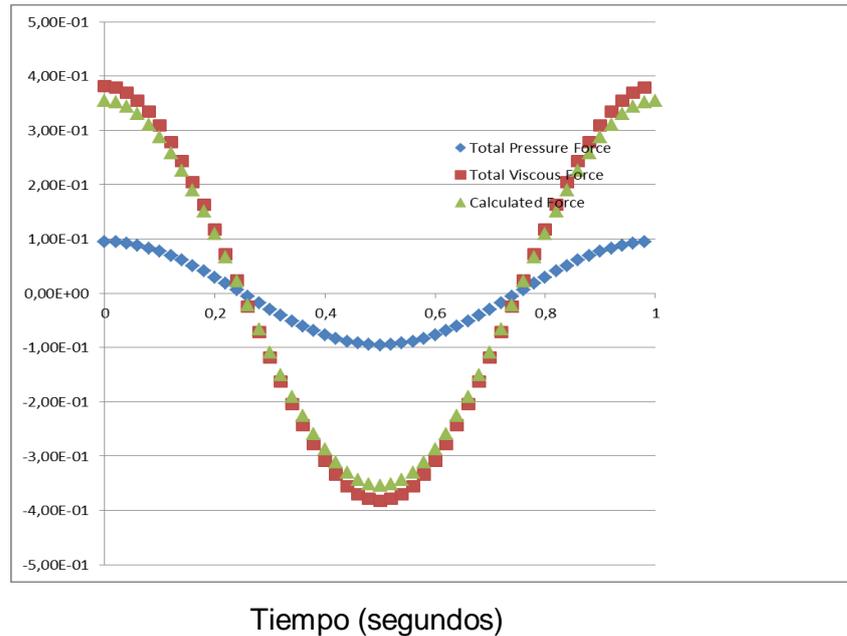
Amplitud de la Fuerza de Presión en la cara d = 0,084 N.

Amplitud de la Fuerza de Presión Total (suma de la cara b más cara d) = 0,095 N.

La fuerza de Presión en la cara b es alrededor de un 13 % de la cara d. Por lo tanto, y como era de esperar, la fuerza de presión que más contribuye es la de la cara d aunque la de la cara b no es despreciable.

La cuestión es si las fuerzas de presión son despreciables o no con respecto a las fuerzas viscosas. Para que la geometría nos proporcione valores correctos de viscosidades y módulos viscoelásticos, las fuerzas viscosidad deberían ser mucho mayores que las fuerzas de presión. A continuación presentamos los valores de las Fuerzas Total (suma de todas las caras) tanto de Presión como Viscosa así como la Fuerza teórica que debería ejercer la geometría superior para alcanzar el desplazamiento de 50 micras comandado.

Fuerzas total  
de Presión y  
Viscosas, y  
fuerza Teórica



**Figura 5.27 Fuerza Total de Presión, Fuerza Total Viscosa y fuerza teórica calculada caras b y d en función del tiempo para un ciclo de medida/simulación.**

Los valores de la amplitud de las fuerzas de la Figura 3.41 se muestran a continuación.

Amplitud de la Fuerza Teórica = 0,355 N

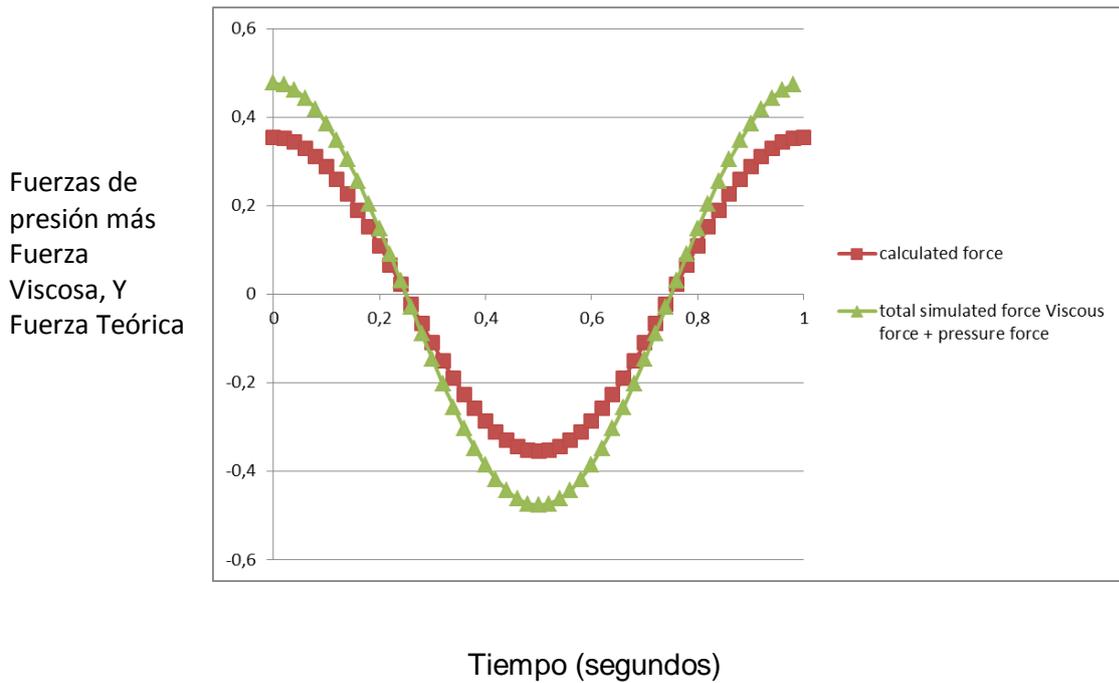
Amplitud de la Fuerza Viscosa Total = 0,382 N.

Amplitud de la Fuerza de Presión Total = 0,095 N.

Lo primero que se observa es una ligera discrepancia entre la Fuerza Viscosa total y la Fuerza Teórica del 7 %. Es decir, la Fuerza Viscosa Total es un 7 % mayor de lo esperado. Este resultado es importante ya que en un principio supusimos que las únicas fuerzas que nos harían sobreestimar la viscosidad serían las fuerzas de presión. Más adelante se volverá sobre este resultado.

La Fuerza Total de Presión es un 26 % mayor que la Fuerza Teórica. Esta sobreestimación no es en absoluto despreciable.

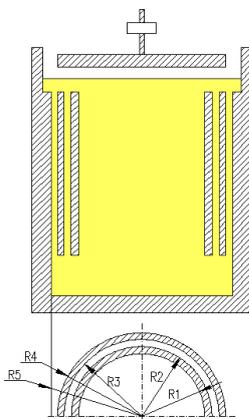
Por lo tanto, la oscilación de fuerza sumando las fuerzas viscosidad y las de presión en todas las caras será un 33 % mayor que la fuerza teórica.



**Figura 5.28** Fuerzas de Presión más Fuerza Viscosa, Fuerza Teórica en función del tiempo para un ciclo de medida/simulación.

En resumen, en esta geometría OSP, en las medidas oscilatorias axiales, tenemos una sobreestimación de la viscosidad mayor del 30 %. Este problema, se puede resolver fácilmente, con un factor de calibración. Sin embargo, con el objetivo de eliminar la necesidad de dicho factor, y con un segundo objetivo de entender mejor cuales son los motivos de la discrepancia, se ha realizado un cambio en las dimensiones de la geometría obteniendo una nueva simulación.

Las nuevas dimensiones (manteniendo los gaps) son:

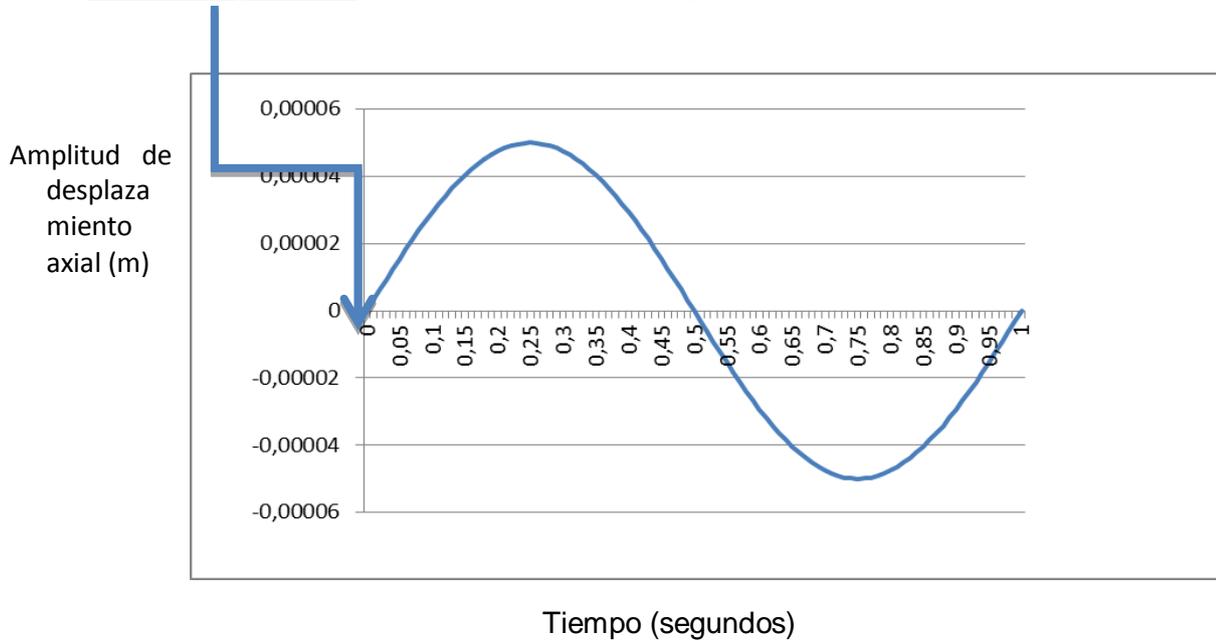


Geometría cilindro reducido a la mitad	
	Radios (mm)
R1	12,13
R2	14,88
R3	15,07
R4	16,04
R5	17,00

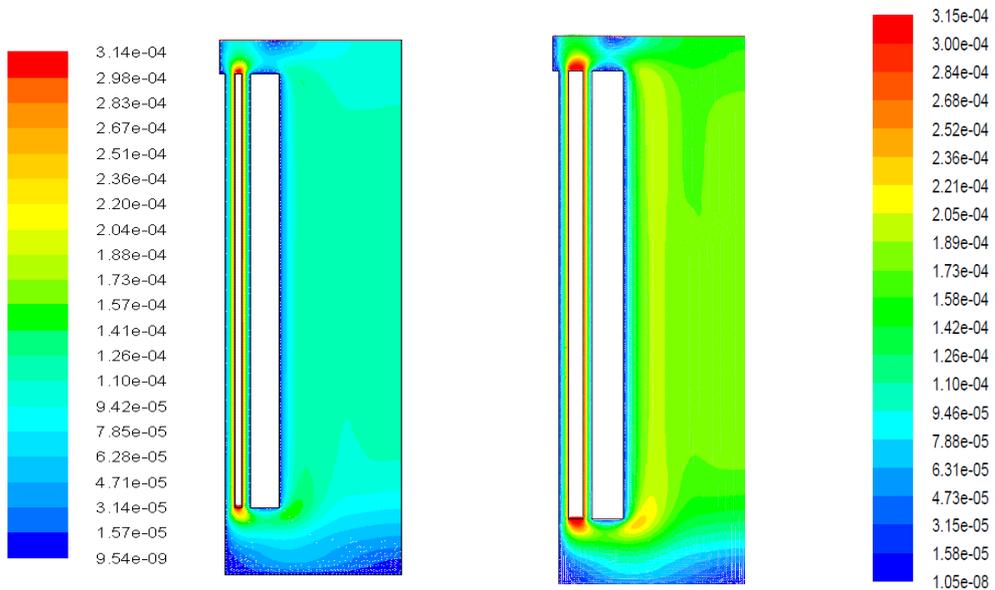
**Figura 5.29** Nuevas dimensiones reduciendo a la mitad el cilindro superior que realiza la oscilación axial.

Presentamos de nuevo las simulaciones para distintos tiempos. En la imagen de la izquierda presentamos las simulaciones con la geometría de pared reducida y a la derecha con las dimensiones originales ya presentadas, con fines visualmente comparativos.

**En el tiempo  $t = 0$ .** (Máxima velocidad de la geometría al paso por la posición central)



**5.30 Desplazamiento axial versus tiempo (segundos).**



Geometría reducida

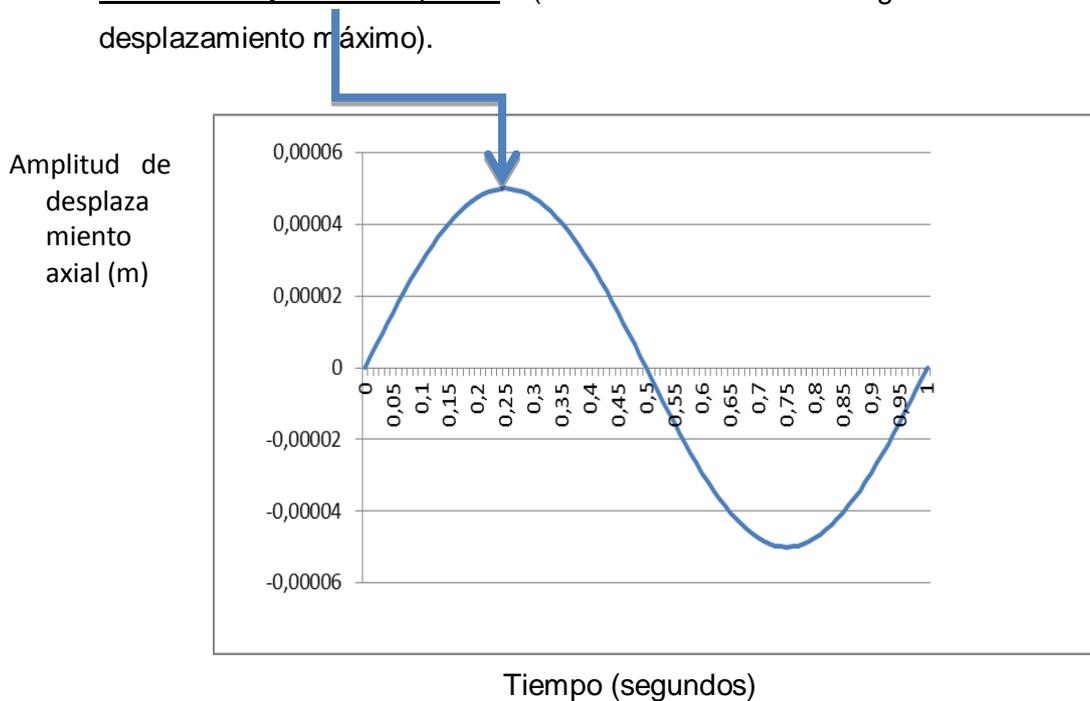
Geometría Original Estándar

**Figura 5.31 Escala de colores y simulación de las geometría OSP ( $t = 0$  s)**

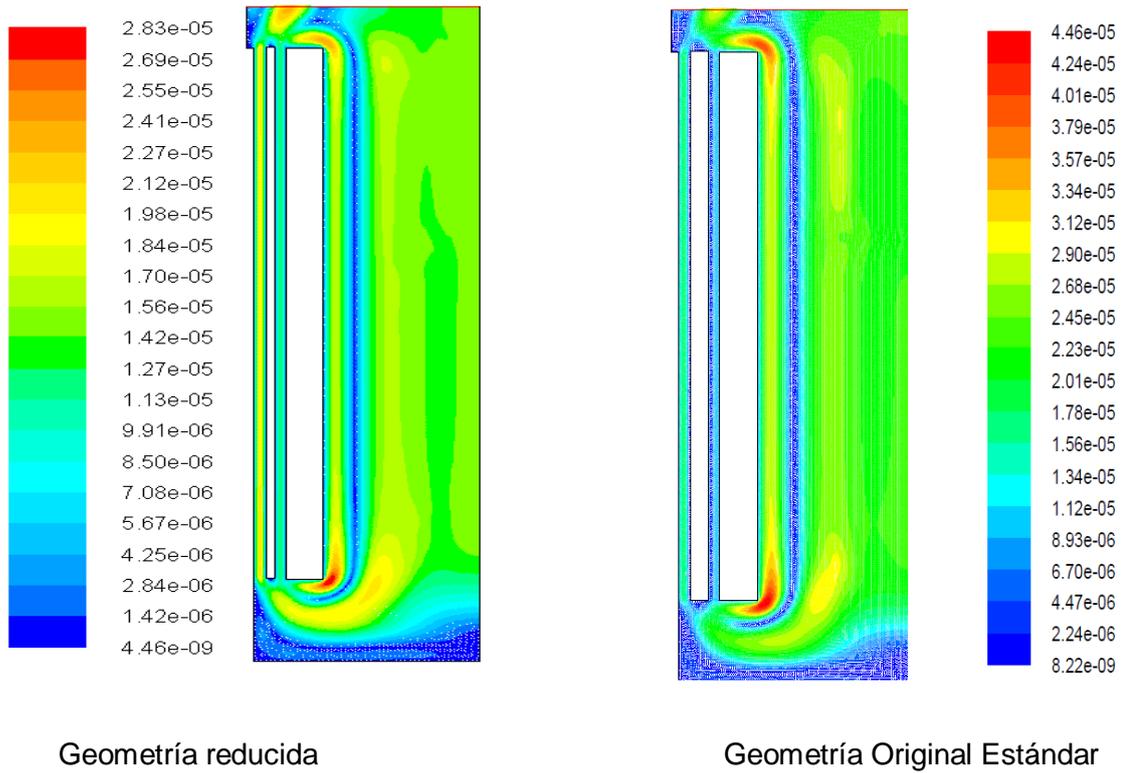
Se observa en la Figura 5.31 que la velocidad mínima alcanzada es menor ( $9.54 \cdot 10^{-9}$ ). La simulación deja de mostrar el vórtice que se produce en la esquina inferior derecha y la escala de colores muestra menores velocidades en las zonas centrales e inferior y superior. Sin embargo, la velocidad en las paredes de la geometría móvil es exactamente igual en ambos casos. Las líneas rojas de alta velocidad justo en las caras superior e inferior son menores ahora y se extienden en menor medida. Todo ello nos lleva a pensar que la reducción de la anchura produce un menor efecto de bombeo.

Presentamos ahora las simulaciones comparativas para el tiempo de 0,25 s.

**En el tiempo  $t = 0,25$  s.** (Velocidad cero de la geometría al alcanzar el desplazamiento máximo).



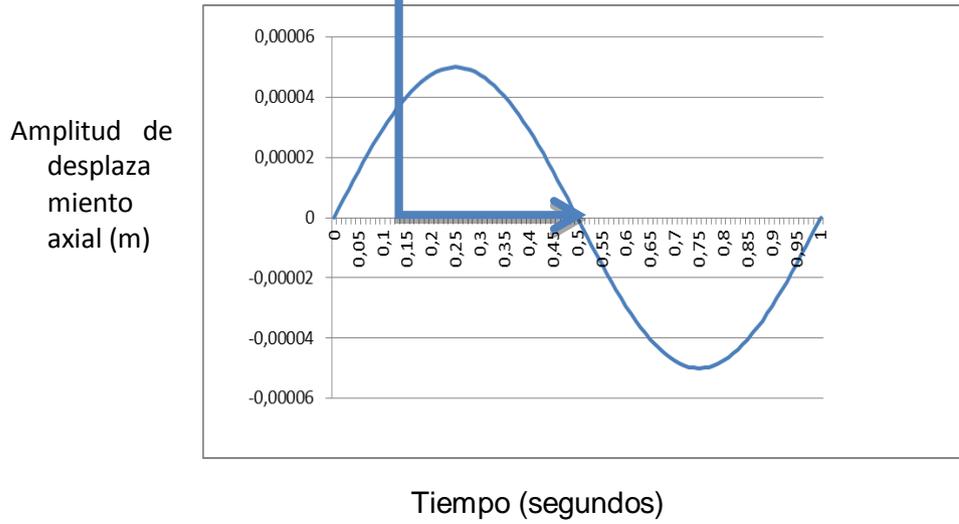
**5.32 Desplazamiento axial versus tiempo (segundos).**



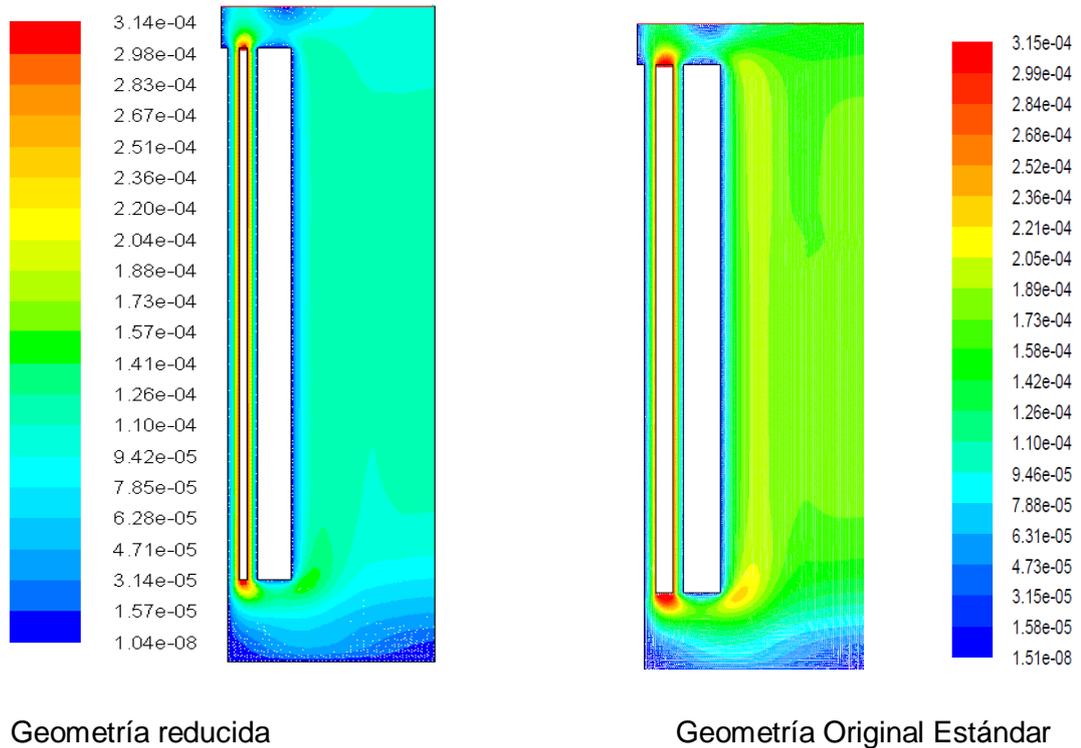
**Figura 5.33** Escala de colores y simulación de las geometría OSP ( $t = 0,25$  s)

En la Figura 5.33 se observa que la velocidad máxima alcanzada en cualquier punto del fluido es aproximadamente la mitad en el caso de la geometría reducida y de forma general se ha reducido las velocidades en todo el fluido.

**En el tiempo  $t = 0,5$  s.** (Velocidad cero de la geometría al alcanzar el desplazamiento máximo)



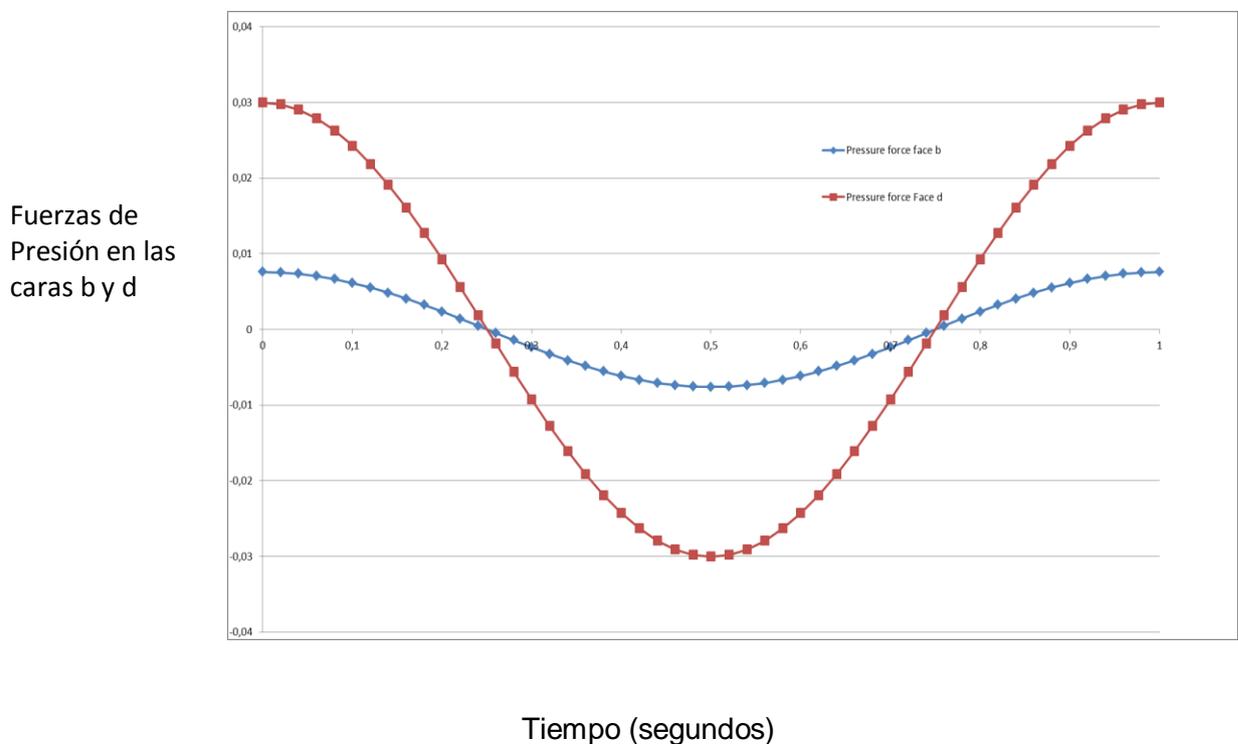
**5.34 Desplazamiento axial versus tiempo (segundos).**



**Figura 5.35 Escala de colores y simulación de las geometría OSP ( $t = 0,5$  s)**

La situación y las conclusiones que se pueden extraer de la Figura 3.46 (tiempo 0,5 s) son muy parecidas a las de la Figura 3.44 (tiempo 0 s).

Pasamos ahora a cuantificar las fuerzas viscosas y las fuerzas de presión. Es decir, hemos visto de manera cualitativa, en las Figuras 3.44, 3.45 y 3.46, que se puede intuir que el efecto de bombeo es menor. Es decir, que las fuerzas de presión va a ser menores en comparación con las viscosas. Presentamos ahora los resultados numéricos de dichas Fuerzas.

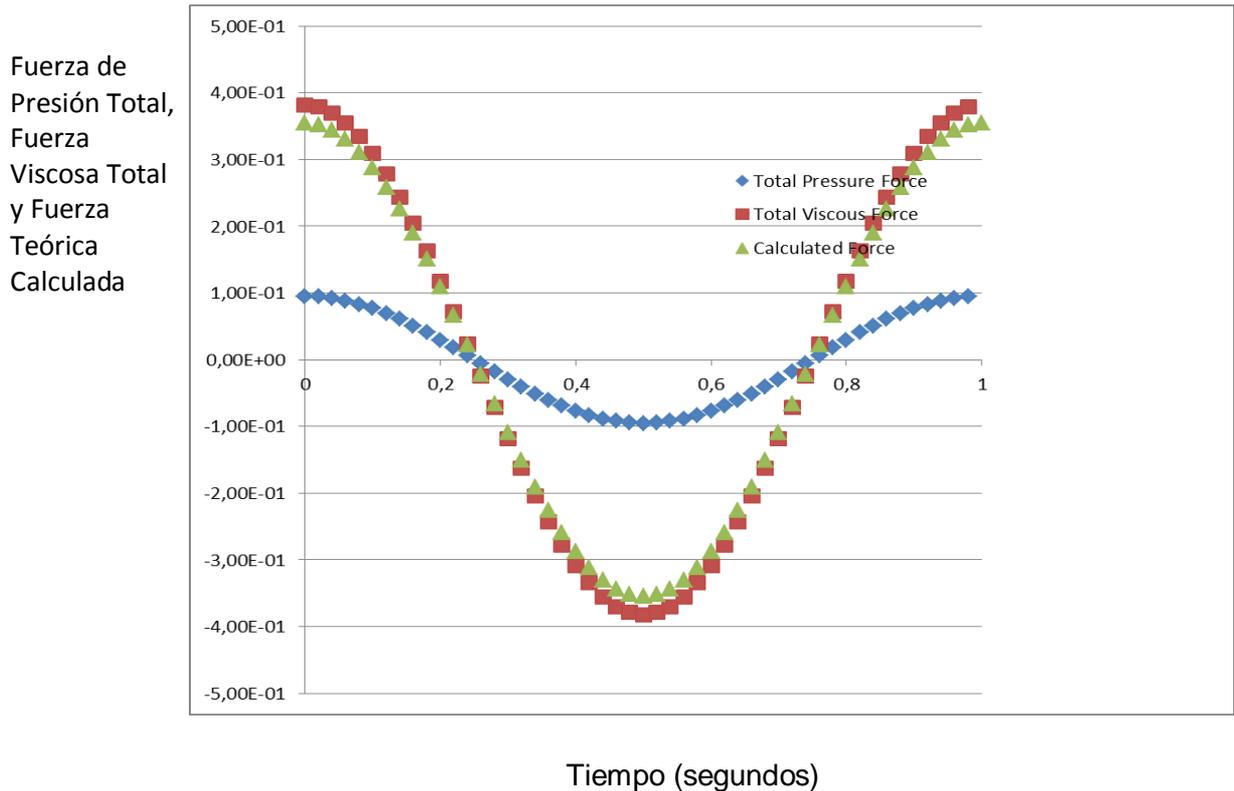


**Figura 5.36 Fuerzas de Presión en las caras b y d en función del tiempo para un ciclo de medida/simulación.**

Los resultados de las amplitudes para las sinusoides de la Figura 3.47 son:  
 Amplitud de la Fuerza de Presión en la cara b = 0,0076 N  
 Amplitud de la Fuerza de Presión en la cara d = 0,0300 N  
 Amplitud de la Fuerza de Presión Total (b + d) = 0,0376 N

Las amplitudes se han reducido considerablemente. Presentaremos los resultados más adelante en una tabla comparativa.

En la siguiente Figura se muestra, en un ciclo, la Fuerza Viscosa Total y la Fuerza de Presión Total (suma de todas las caras) además de la fuerza teórica calculada a través de la viscosidad teórica de la muestra simulada.



**Figura 5.37 la Fuerza Viscosa Total, la Fuerza de Presión Total, y Fuerza Teórica en función del tiempo para un ciclo de medida/simulación.**

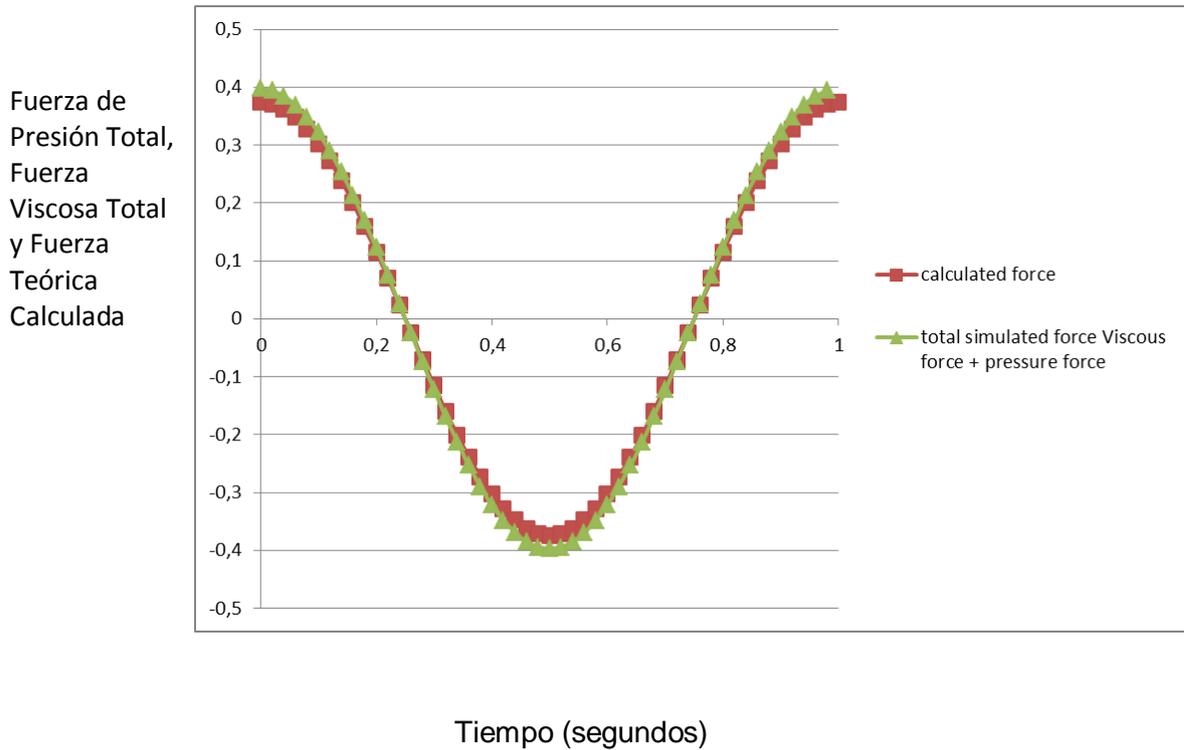
Los resultados de las amplitudes para las sinusoides de la Figura 5.37 son:

Amplitud de la Fuerza Teórica Calculada =  $0,374$  N

Amplitud de la Fuerza Viscosa Total =  $0,36$  N

Amplitud de la Fuerza de Presión Total =  $0,0376$  N

A continuación mostramos en una Figura, los resultados de la suma de todas las Fuerzas, Viscosas y de Presión, en todas las caras, y la Fuerza Teórica.



**Figura 5.38 la Fuerza Viscosa Total, la Fuerza de Presión Total, y Fuerza Teórica en función del tiempo para un ciclo de medida/simulación.**

Los resultados de las amplitudes para las sinusoides de la Figura 3.49 son:

Amplitud de la Fuerza Teórica Calculada = 0,374 N

Amplitud de la Fuerza Viscosa más la Fuerza de Presión = 0,3976 N

Presentamos todos los valores obtenidos de las Fuerzas para ambas geometrías en la Siguiete Tabla así como la disminución en tanto por ciento de los valores de la geometría reducida a la geometría estándar.

	Presión cara d	Presión cara d	Fuerza de presión total	Fuerza Viscosa	Fuerza de presión Total más fuerza Viscosa	Fuerza teórica
Geometría estándar	0,0110	0,0840	0,0950	0,3820	0,4770	0,355
Geometría reducida	0,0076	0,0300	0,0376	0,3600	0,3976	0,347
Reducción %	30,9	64,3	60,4	5,8	16,6	2,3

**Tabla 1. Valores de la Fuerzas calculadas a través de la simulación así como de la teórica para ambas geometrías (reducida y estándar)**

Pasamos ahora a analizar los resultados mostrados en la Tabla anterior.

La Fuerza de presión en la cara b (superior) se reduce un 30,9 % siendo la reducción en la cara d del 64,3 %. Es decir, la Fuerza invertida en bombear la muestra se reduce en un total de un 60,4 %. Es una disminución muy considerable que nos ayuda a entender, de donde vienen las discrepancias entre las viscosidades medidas y las esperadas en el movimiento oscilatorio Axial.

En la Geometría reducida, la Fuerza total de presión es del 10,4 % de la Fuerza Viscosa. Este es un valor mucho más aceptable que el del 24,8 % para la geometría estándar.

Para el caso de la geometría estándar, la fuerza total medida por el equipo es 25,5 % mayor que la teórica. Para la geometría reducida esta diferencia es del 3,7 %.

En este punto, lo que se ha demostrado es que la geometría OSP comercialmente disponible presenta una desviación de la fuerza medida en la dirección axial. Siguiendo especificaciones del fabricante, se ha calibrado esta desviación utilizando un aceite patrón S600 de Cannon Standards. De todas formas, queda por resolver una cuestión. Dicha desviación puede ser función de la viscosidad. O dicho de otro modo, si un material presenta pseudoplasticidad, quizás la desviación sea función de la velocidad de cizalla aplicada. Este es un tema abierto que necesitará de más investigación.

Una de las ventajas de los estudios mediante Reología de Superposición Ortogonal, como ya se había comentado, es que es posible estudiar la anisotropía de las muestras, ya que trabajando en modo 2 D, generamos dos oscilaciones mecánicas tanto en Axial como en el plano XY (en coordenadas cilíndricas, movimiento del ángulo theta). Por lo tanto, si el material presenta anisotropía, los módulos viscoelásticos mostrarán diferencias en ambos movimientos.

Podemos intentar abordar este tema desde otro punto de vista. Si de alguna manera, con un estímulo externo, somos capaces de generar anisotropía una vez que el material está dentro de la Geometría OSP, podremos estudiar con esta técnica, tanto cualitativamente como cuantitativamente el tipo de anisotropía en función del estímulo externo aplicado.

Existe además una limitación propia del transductor de fuerza axial que impide una medida adecuada de muestras de baja viscosidad. Por lo tanto, cuanto mayor es la viscosidad, más facilidad de medida. Sin embargo, muestras demasiado viscosas son difíciles de posicionar en los gaps correspondientes. Por lo tanto, un material que presentase baja viscosidad a la hora de ser cargado en la geometría, pero bajo ciertas condiciones, aumentase su viscosidad una vez dentro de la geometría, sería ideal para ser investigado por la técnica OSP.

Existen dos clases de materiales que son adecuados para este estudio. Los fluidos ElectroReológicos y los Fluidos MagnetoReológicos. Los resultados experimentales se muestran en el apartado de "Resultados Experimentales".

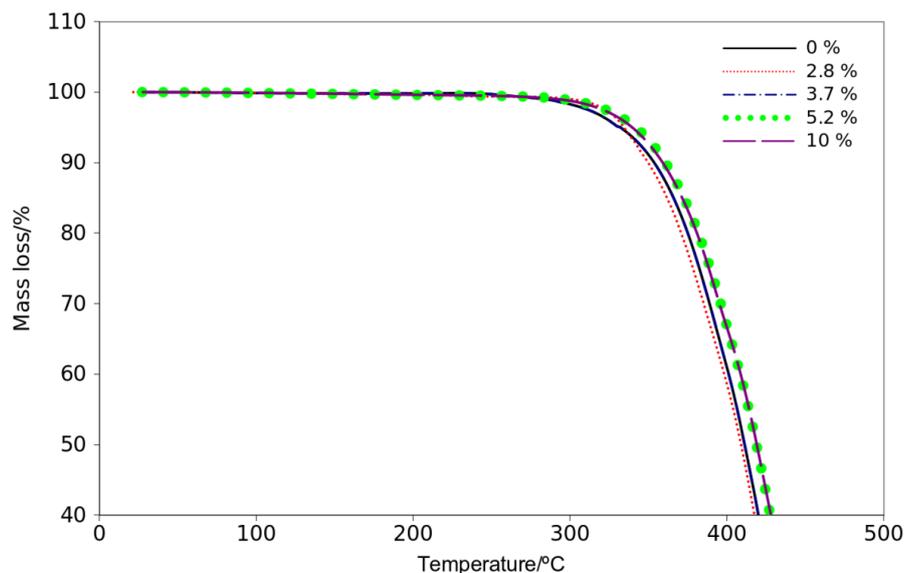
## 5.5 LAOS aplicado a Nanocompuestos

En primer lugar, se mostrará el estudio realizado utilizando la Técnica LAOS en la caracterización de nanocompuestos de Poliuretanos termoplásticos

Como se ha comentado, una de las cuestiones más relevantes a la hora de preparar nanocompuestos es el nivel de dispersión alcanzado. Altos niveles de dispersión aumentan el beneficio generado por la aparición de propiedades inherentes a la interfase. Existen varios métodos para caracterizar estas dispersiones pero uno de los más utilizadas es la reología que proporciona información acerca de la concentración de percolación, el grado de dispersión y las propiedades de la interfase. Generalmente, las medidas reológicas oscilatorias se realizan dentro del rango de viscoelasticidad lineal, es decir, a bajas deformaciones (SAOS, small amplitude oscillation shear). Sin embargo, estas medidas no muestran la información completa de la estructura de la dispersión.

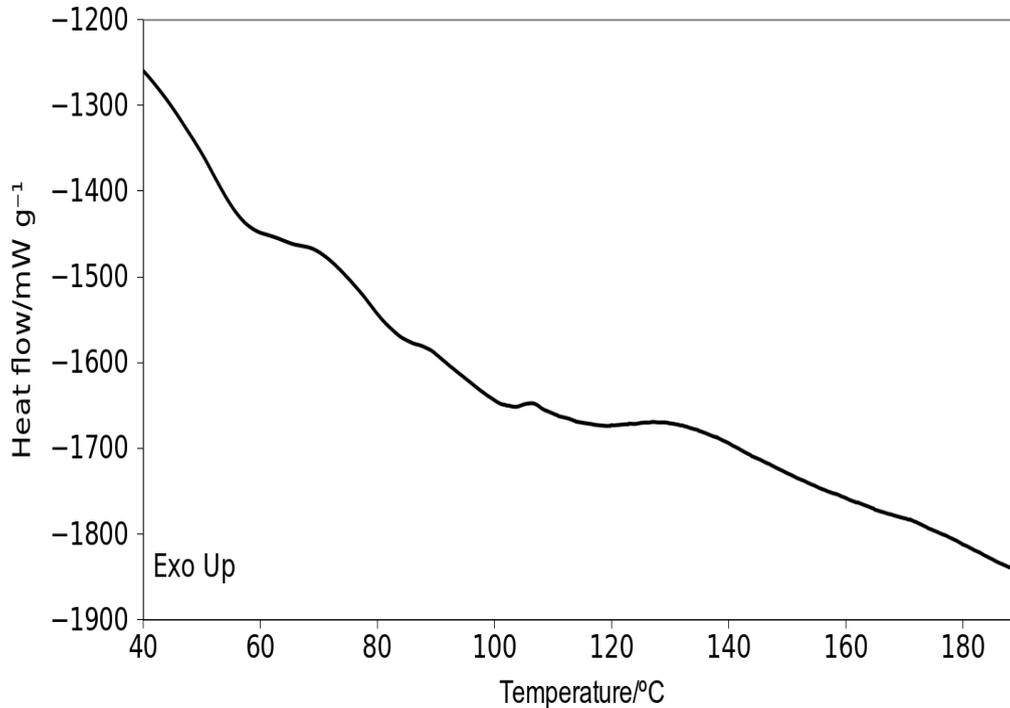
Utilizaremos para la discusión de los datos, el marco de trabajo desarrollado por Edwoldt et al. [1]

Debido al hecho de que los ensayos han sido realizados a 180° C, se ha utilizado la técnica de termogravimetría para verificar que, a esa temperatura, no existen problemas de degradación térmica. Los resultados de la Figura 1 muestran que no hay ninguna pérdida de masa apreciable hasta los 250° C.



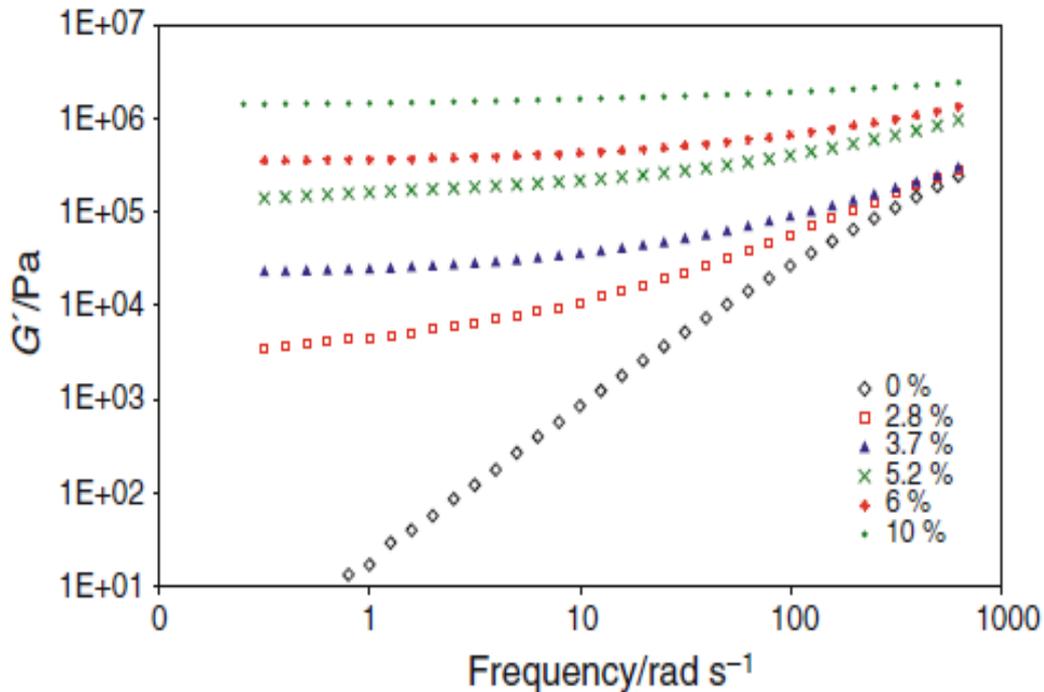
**Fig 5.39 .Pérdida de masa en función de la temperatura en ensayos realizados a una velocidad de calentamiento de 10° C/min en atmósfera de Nitrógeno.**

Asimismo, se ha realizado un ensayo de DSC, Calorimetría Diferencial de Barrido para comprobar que a la temperatura de 180° C el material está completamente fundido y no existen eventos termodinámicos o cinéticos. El resultado se muestra en la Figura 5.40.



**Fig 5.40 Termograma obtenido a la velocidad de calentamiento de 10° C/min en atmósfera de Nitrógeno.**

Atendiendo a los ensayos reológicos, en primer lugar, las dispersiones a las diferentes concentraciones se han caracterizado mediante barridos en frecuencia oscilatorios con una deformación dentro del rango de viscoelasticidad lineal (SAOS). Los resultados, que se muestran en la Figura 3, corresponden al perfil típico de esta clase de sistemas.

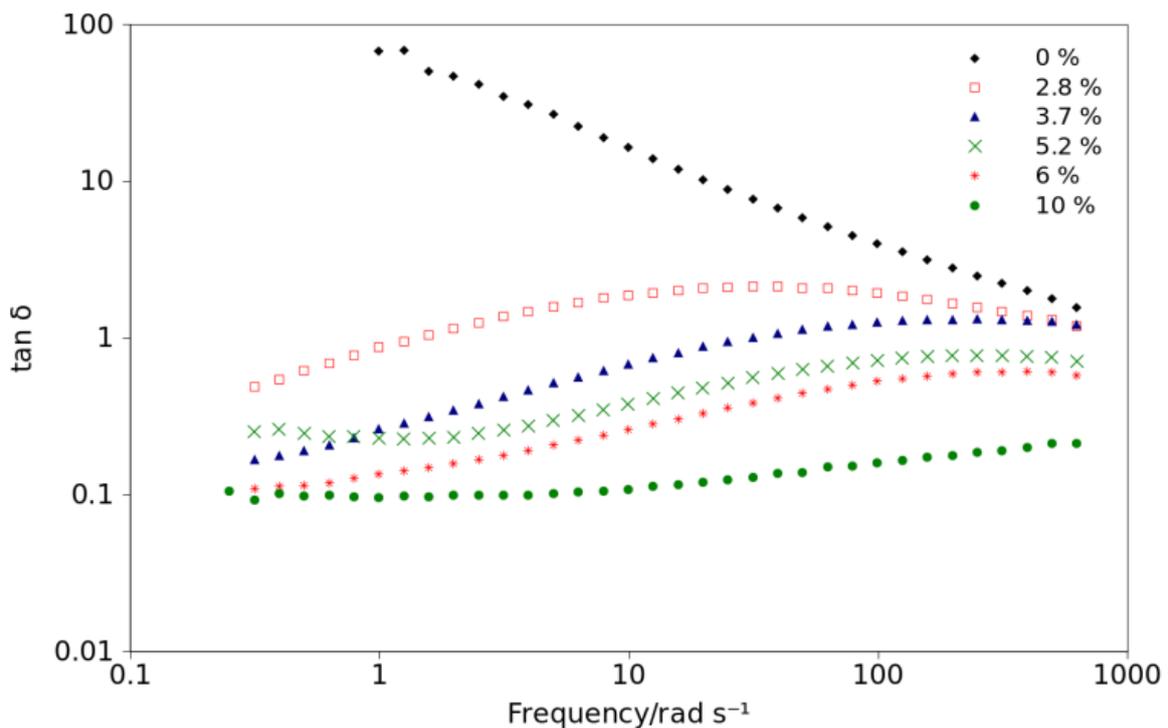


**Fig 5.41 Valores del módulo elástico  $G'$  en función de la frecuencia obtenida para todas las muestras a diferentes concentraciones.**

La tendencia de  $G'$  versus  $f$  obtenida para la concentración del 0 % muestra el resultado esperado para este tipo de sistemas. La teoría de la viscos elasticidad lineal predice que para polímeros termoplásticos lineales, la pendiente en escala logarítmica de  $G'$  versus frecuencia presenta una pendiente de 2. Intentando explicar este comportamiento sin utilizar expresiones matemáticas, al disminuir la frecuencia, se está aumentando el tiempo de observación, dejando tiempo al polímero a que se relaje (fluya) y por lo tanto disminuye su módulo elástico. Sin embargo, cuando existe algún tipo de estructura en la muestra, aunque aumentemos el tiempo de observación, dicho material no va a fluir en una escala de tiempos de observación razonable. Esto es lo que ocurre en la muestra a la concentración del 2,8 % de MWCNTs. A dicha concentración, se observa la aparición de un plateau a bajas frecuencias debido a la estructura percolada creada por los nanotubos de carbono. Un aumento del contenido en MWCNTs provoca un incremento en el valor plateau ( $G'_0$ ). Es posible cuantificar la fracción de volumen mínimo necesaria para que se forme una red percolada de MWCNTs utilizando la siguiente relación entre  $G'_0$  y la fracción de volumen de los nanotubos:

$$G'_0 \propto (\varphi - \varphi_{per})^{\nu} \quad [5.21]$$

Del ajuste de los datos de  $G'_0$  y la fracción de volumen de los nanotubos se obtiene una concentración mínima de percolación del 0.52 % en peso. La representación de  $\tan \delta$  versus frecuencia también proporciona información interesante (Figura 4). A 0 % de concentración,  $\tan \delta$  muestra el típico perfil donde el Angulo de fase  $\delta$  disminuye a altas frecuencias debido a restricciones de enmarañamiento. No existe ninguna otra restricción que afecte al tiempo de relajación cuando el polímero no tiene MWCNTs. Sin embargo, a 2.8 % de concentración, es posible observar una disminución del valor de  $\tan \delta$  a bajas frecuencias. Esta disminución es debida a las restricciones a la movilidad impuestas por la red percolada de MWCNTs.



**Fig 5.42 Tan  $\delta$  versus frecuencia obtenidas a todas las concentraciones.**

La frecuencia a la que se produce el máximo en  $\tan \delta$  aumenta con el contenido en MWCNTs. Esto significa que las restricciones a la movilidad debido a la red de nanotubos aparecen a más altas frecuencias, (tiempos de observación más bajos) lo cual indica una red más rígida con más puntos de conexión entre los

MWCNTs. A bajas frecuencias, parece que  $\delta$  disminuye debido a una menor movilidad de la red. Sin embargo, a altas frecuencias, es posible apreciar que los valores de  $\tan \delta$  tienden a converger [10]. Esto podría significar que la red no afecta a los movimientos segmentales de los enmarañamientos. Estudios de tiempo temperatura superposición podrían ayudar a verificar o descartar esta hipótesis.

En este punto, intentaremos utilizar medidas fuera del régimen lineal (LAOS) y el modelo de trabajo de Ewoldt et. al. con el objetivo de analizar la respuesta en esfuerzo no lineal [11]. Se realizan entonces ensayos oscilatorios a la frecuencia de 10 rad/s y aumentando la amplitud de la deformación desde 0.1 % hasta 500 % en escala logarítmica y tomando 10 puntos por década. La Figura 5 representa el factor S en función de la deformación. .

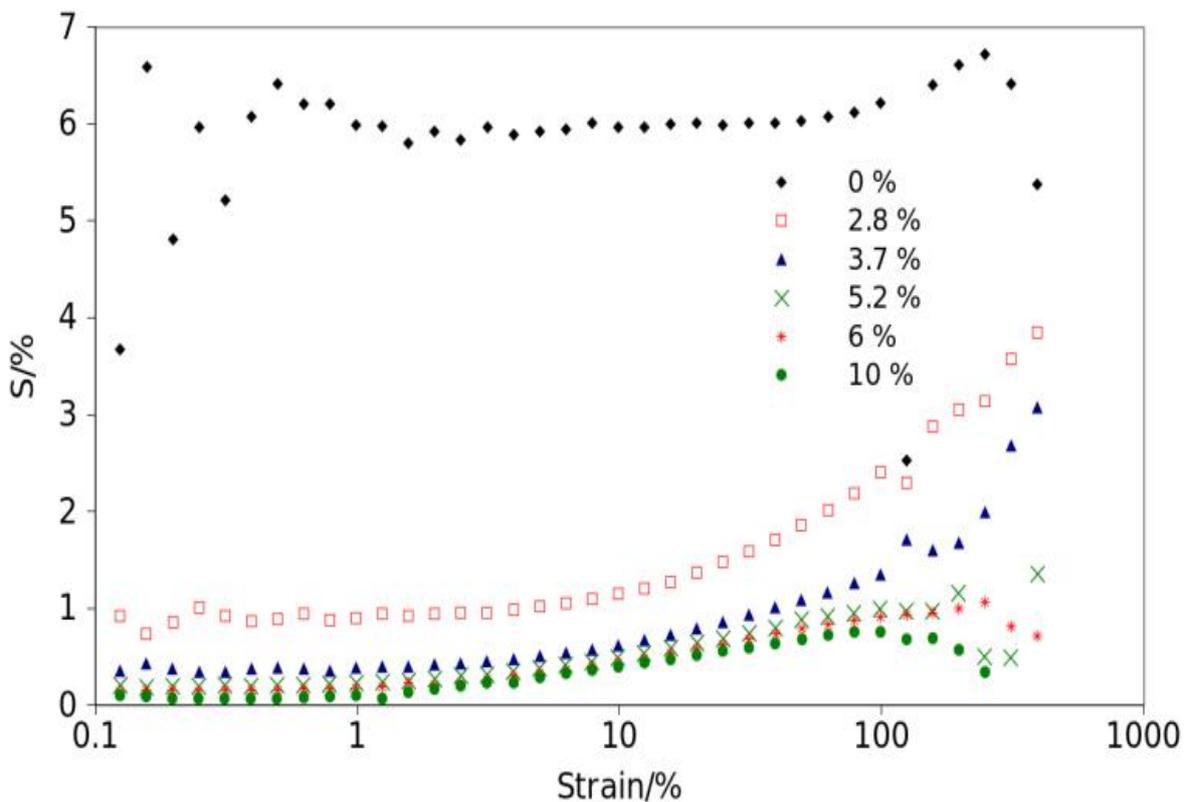
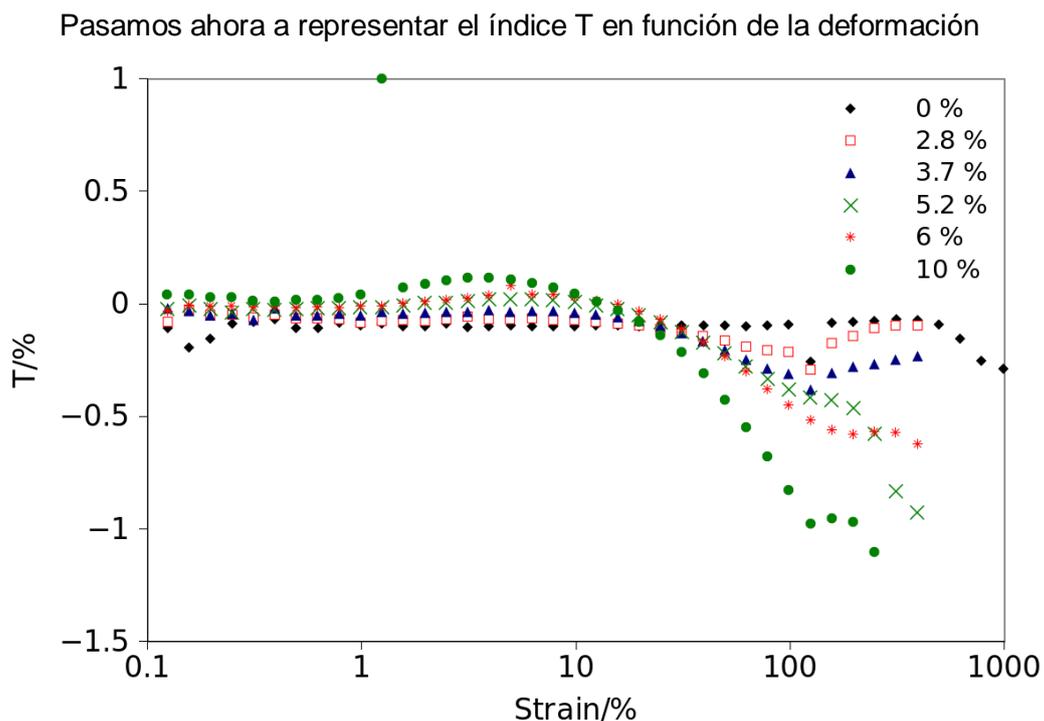


Fig 5.43 índice S en función de la deformación.

En primer lugar, se observa que los valores del índice S a bajas frecuencias son mayores a bajas frecuencias. Esto indica una enorme strain-stiffening “rigidificación con la deformación” que disminuye al aumentar la presencia de la red de nanotubos. Esto nos indica que el comportamiento strain-stiffness es creado por los

enmarañamientos de cadena que impiden la movilidad cuando la deformación aumenta. O dicho de otro modo, los esfuerzos generados al aumentar la deformación son debido a los impedimentos físicos que se forman cuando las cadenas están enmarañadas. El valor de  $S$  decrece dramáticamente al introducir un 2.8 % de MWCNTs en el polímero ya que se reducen las restricciones a la movilidad impuestas por los enmarañamientos. Al aumentar la concentración, se reducen aun más estas restricciones. A altas deformaciones, el valor de  $S$  aumenta con la deformación independientemente de la concentración. Es decir, que es un fenómeno que tiene que ver más con los enmarañamientos de cadena que a altas deformaciones presentan un esfuerzo suplementario a dicha deformación. En resumen, el incremento de la concentración de MWCNTs incrementa asimismo la rigidez de la muestra formada por la matriz y la red de nanotubos, pero asimismo disminuye la rigidez creada por los enmarañamientos. Es decir, más rigidez debida a la red y a la interfase pero menos rigidez debida a los propios enmarañamientos de cadena polimérica.



**Fig 5.44 T versus deformacion %.**

En la Figura 6 se presenta el índice  $T$  en función de la frecuencia para diferentes concentraciones de MWCNTs.  $T = 0$  indica una respuesta lineal,  $T > 0$  significa una respuesta “shear-thickening” dentro de un ciclo y  $T < 0$  representa una respuesta “shear-Thinning” dentro del ciclo.

Se observa que hasta la concentración del 20 % de deformación aproximadamente, el valor del índice T es negativo siendo su valor absoluto mayor cuando menor es el contenido en MWCNTs. Esto indica que el comportamiento “shear-Thinning” es mayor cuanto menor es la concentración.

Esto puede ser debido al hecho de que la red de nanotubos constriñe el flujo a bajas velocidades de cizalla lo cual parece lógico.

Sin embargo, a altas velocidades de cizalla, el valor de T se hace muy negativo a altas concentraciones de MWCNTs. Este comportamiento puede estar relacionado con una rotura de la red a altas velocidades de cizalla, lo cual es más notorio a altas concentraciones de MWCNTs.

A una deformación del 30 %, hay un cambio muy claro en la tendencia del índice T.

En este apartado, hemos mostrado las ventajas de trabajar fuera del régimen lineal. En los materiales termoplásticos y sobre todo si presentan cargas como los MWCNTs, no es posible realizar ensayos de flujo en reómetros estándar ya que la muestra, a partir de velocidades de cizalla de 0,1 o 1 s<sup>-1</sup> no permanece dentro del gap de la geometría. Por lo tanto, la única manera de trabajar fuera del régimen lineal es utilizando la técnica y el análisis LAOS.

Ahora bien, en algunas ocasiones, o bien porque la viscosidad de la muestra es suficientemente baja o por otros motivos, es posible trabajar en flujo rotacional con lo que estaremos fuera del régimen lineal si la velocidad de cizalla es suficientemente alta.

### **5.6 Fluidos ElectroReologicos.**

Como ya se ha comentado, los Fluidos electroreologicos son adecuados para su estudio mediante la utilización de la Técnica OSP.

En primer lugar, se ha necesitado rediseñar una geometría OSP estándar para poder aplicar campos eléctricos continuos entre las superficies de contacto entre la geometría OSP y la muestra en ambos gaps.

La forma de la nueva herramienta Electro-OSP, que así pasaremos a nombrarla a partir de ahora, se describe en la Figura 7, se ha diseñado para intentar restringir, tanto la cizalla como el campo eléctrico en las regiones justo en medio de los cilindros. Es decir, dentro de los gaps. Un campo eléctrico uniforme se puede conseguir mediante dos cilindros concéntricos conductores y manteniendo una diferencia de potencial constante entre ellos.

En el diseño de la geometría Electro-OSP, se utilizan 3 cilindros coaxiales, estando el central y los dos más internos y externos a potencial cero, es decir, conectados a tierra (0 V). El cilindro que corresponde a la geometría superior OSP se ha aislado eléctricamente del eje que encaja el transductor FRT situado en la parte superior del reómetro. Para ello, se ha utilizado una geometría OSP superior estándar y se ha substituido parte del eje de metal por un material cerámico.

Dicha geometría es la que está sometida a un voltaje hasta 4000 V. Dicho voltaje se transmite a la geometría superior mediante un fino cable que a su vez está conectado a un amplificador de corriente.

La temperatura del sistema se controla mediante un Sistema peltier.

Existe el riesgo de que el campo eléctrico se distorsione en las regiones próximas al los bordes de los cilindros. Con el objetivo de evaluar si la forma de la geometría es lo suficientemente eficiente minimizando los efectos eléctricos de borde, se ha realizado una simulación utilizando el software de simulación Comsol Multiphysics. Mediante Comsol, se ha ejecutado la modelización del campo eléctrico aplicando una diferencia de potencial constante V. Las ecuaciones básicas se muestran a continuación:

Bajo condiciones estáticas, la relación entre el campo eléctrico y el potencial eléctrico es:

$$E = -\nabla V \quad [5.23]$$

Donde  $E$  denota el campo eléctrico y  $\nabla$  el vector operador diferencial. La relación constitutiva entre el campo de desplazamiento eléctrico (o densidad de flujo eléctrico) y el campo eléctrico  $E$  es:

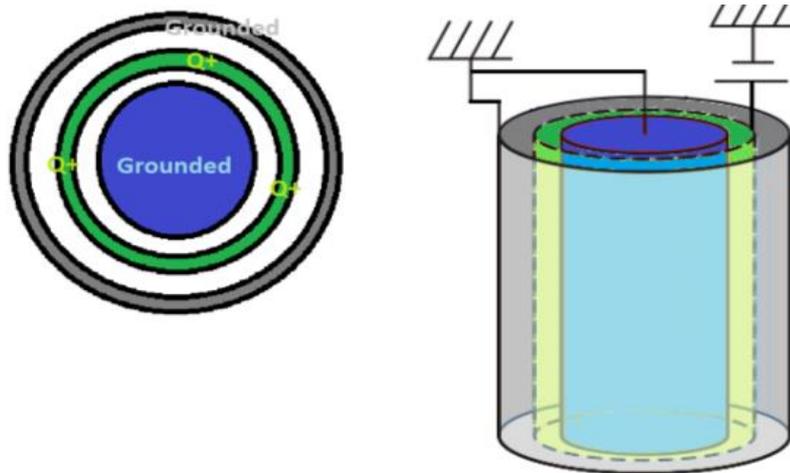
$$D = \epsilon_0 E + P \quad [5.24]$$

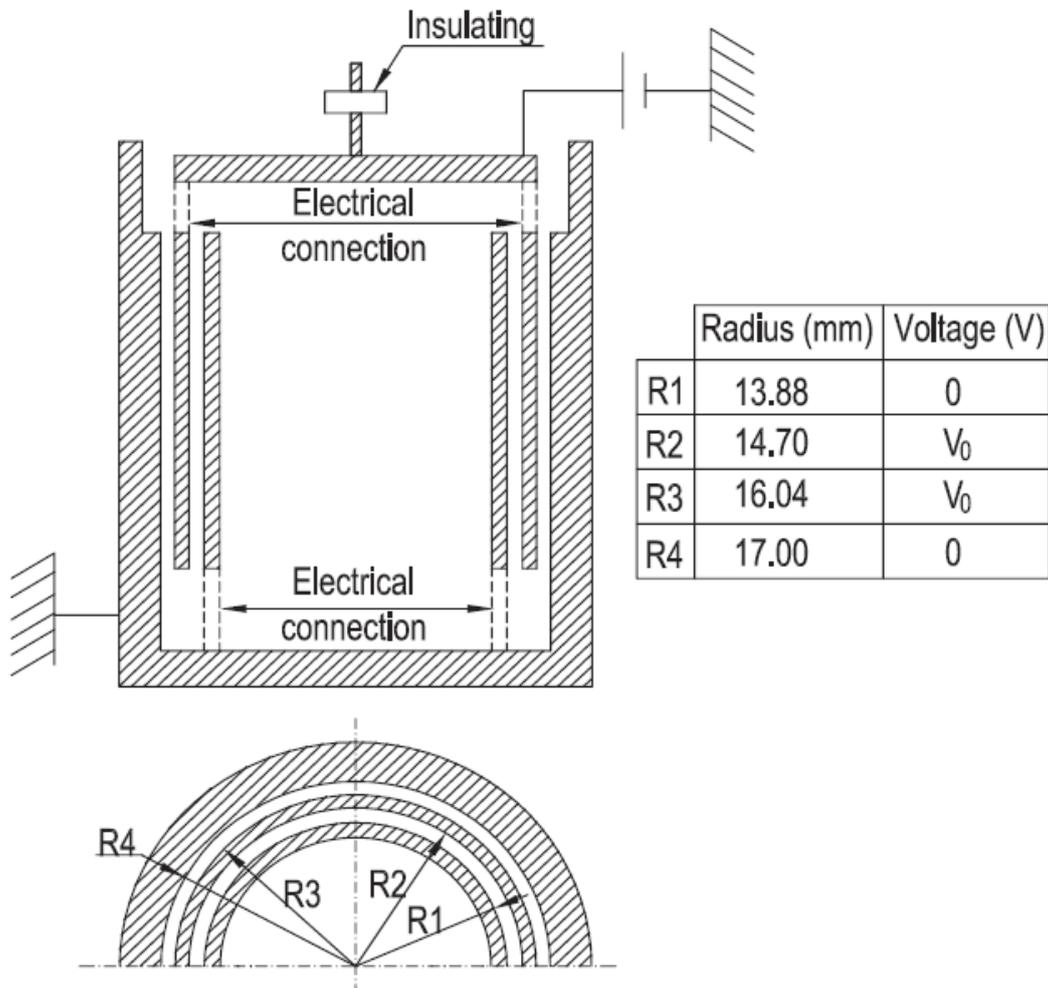
Donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $P$  la polarización eléctrica. Combinando (1) y (2), se llega a:

$$-\nabla \cdot (\epsilon_0 \nabla V - P = \rho) \quad [5.25]$$

Donde  $\rho$  es la densidad total de carga.

La Figura 7 muestra un diagrama de la Geometría electro-OSP. La simulación del campo eléctrico se ha ejecutado asumiendo que el potencial en los cilindros externos e internos es cero, mientras que el potencial en el cilindro que corresponde a la geometría superior,  $V_0$ , es 100 V con el objetivo de reproducir una de las condiciones reales de operación. Se ha asumido que no existe muestra en el gap. Simulaciones con muestra proporcionan idénticos resultados.





**Figura 5.45. Esquemas del accesorio electro-OSP**

Una vez realizada la simulación, pasamos a analizar los datos obtenidos. Obviamente, el vector campo eléctrico presenta dos componentes, que en la simulación bidimensional realizada, son la componente axial y la componente radial.

La Figura 5.45 a) muestra como la componente axial (vertical) del campo eléctrico, obtenida con ( $V_0 = 100$  V), es prácticamente cero a lo largo de la longitud (en el eje Z) de los cilindros. Se han utilizado líneas de diferentes colores para indicar diferentes distancias desde el centro de los cilindros, distancias tomadas siempre dentro de ambos gaps.

Sin embargo, en los extremos superior e inferior de los cilindros, se observa la aparición de valores distintos de cero.

Dichos valores nulos se recuperan aproximadamente a una distancia de 5 mm desde el extremo de los cilindros.

El hecho de que exista componente axial en la parte superior de la geometría no es realmente relevante ya que aunque la muestra sea orientada en la dirección axial en esa posición, no va a existir contribución a la fuerza de cizalla. Sin embargo, en la parte inferior de la geometría, debido a la presencia física del fondo de la geometría inferior OSP, sí podría existir una contribución a la fuerza de cizalla axial. El extremo inferior de la muestra, es decir, el extremo inferior de los gaps, está a 10 mm del fondo. Observando con detalle la simulación, existe un pico de fuerza axial situado a 8 mm del fondo. A 5 mm del fondo, la fuerza axial vuelve a presentar un valor de 0. Creemos por lo tanto, que no va a existir influencia de la componente axial del campo eléctrico en los módulos viscoelásticos ortogonales.

La Figura 5.45 b) muestra la componente radial del campo eléctrico a lo largo de la altura (longitud) de los cilindros. Como comentábamos, se han utilizado líneas de diferentes colores para indicar diferentes distancias desde el centro de los cilindros, distancias tomadas siempre dentro de ambos gaps.

Se puede observar que todas las líneas correspondientes a posiciones dentro del gap exterior coinciden en un valor de  $-102 \text{ V m}^{-1}$ , mientras que todas las líneas correspondientes a posiciones dentro del gap interior coinciden en un valor de  $125 \text{ V m}^{-1}$ .

Esto significa que el campo eléctrico es constante dentro de cada gap aunque el valor del campo eléctrico en el gap interior es alrededor de un 25 % mayor que el gap exterior. Esto es debido a la diferencia en las anchuras de los gaps la cual está diseñada para crear asimismo la misma deformación a una fuerza axial determinada.

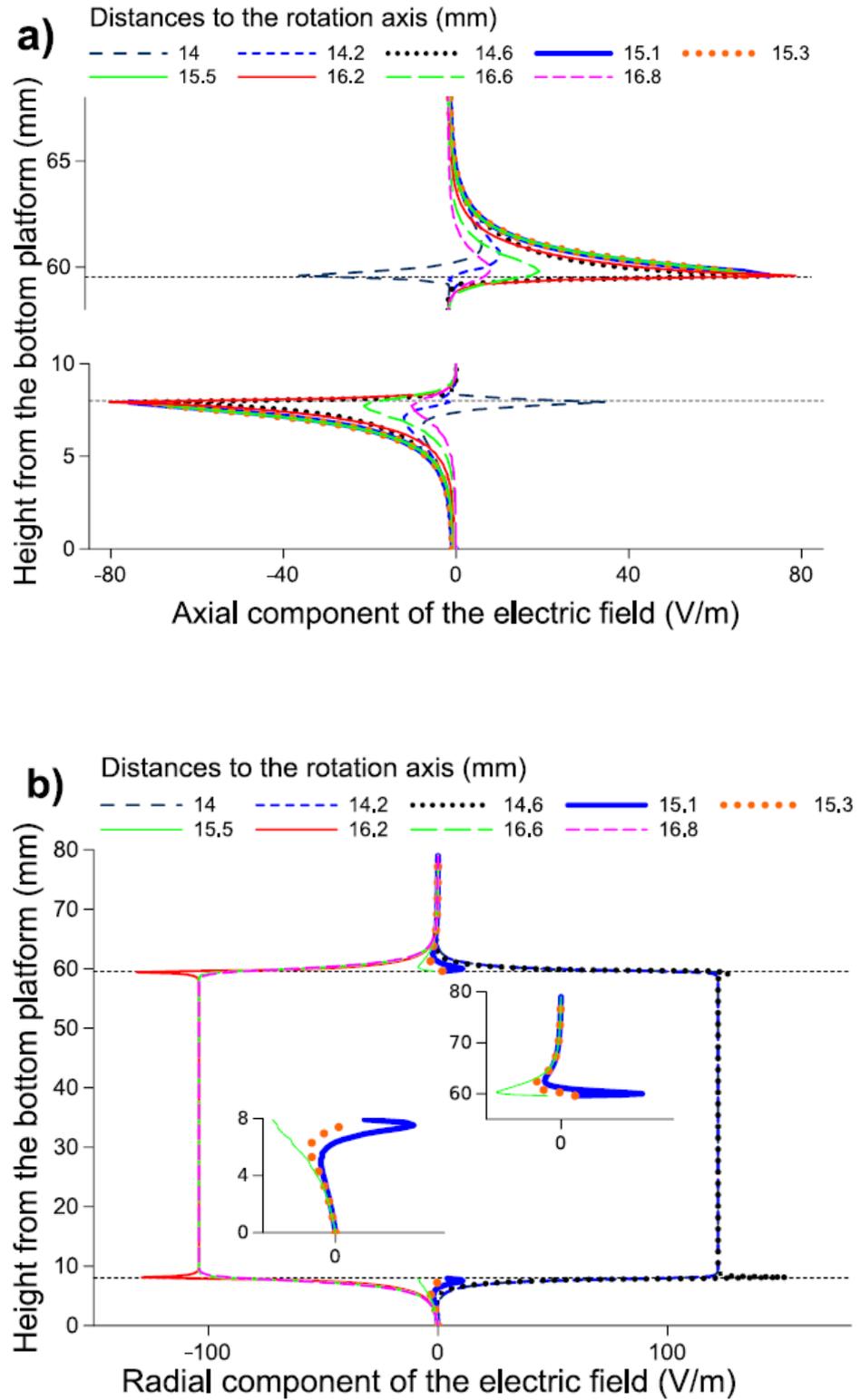


Figura 5.45 a) y 2 b). Perfiles de las componentes axial y radial del campo eléctrico para un potencial  $V_0 = 100$  V.

En resumen, se puede observar en la Figura 2 b como la componente radial del del campo eléctrico es constante en el gap 1 y gap 2 y cae súbitamente a 0 en las posiciones del eje y fuera del cilindro oscilante. La componente radial del campo eléctrico es la que produce la formación de columnas en el almidón que contribuyen al esfuerzo de cizalla axial. De los resultados podemos deducir que prácticamente todo la contribución del campo se concentra en la parte de cizalla axial dentro de ambos gaps.

Se han realizado dos tipos de ensayos, como ya se ha comentado:

Condiciones experimentales 1: Potenciales eléctricos constantes de 0,5, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000, y 4000 V, movimiento oscilatorio axial a la frecuencia de 1 Hz, y a la amplitud de 0.02 % la cual está dentro del rango de viscoelasticidad lineal. Tanto el potencial eléctrico como la amplitud y la frecuencia se han mantenido constantes durante el ensayo. Simultáneamente, la parte inferior de la geometría OSP gira a una velocidad constante produciendo una velocidad de cizalla desde  $0.01 \text{ s}^{-1}$  hasta  $100 \text{ s}^{-1}$  (Esta rampa se ha repetido a todos los potenciales eléctricos mencionados).

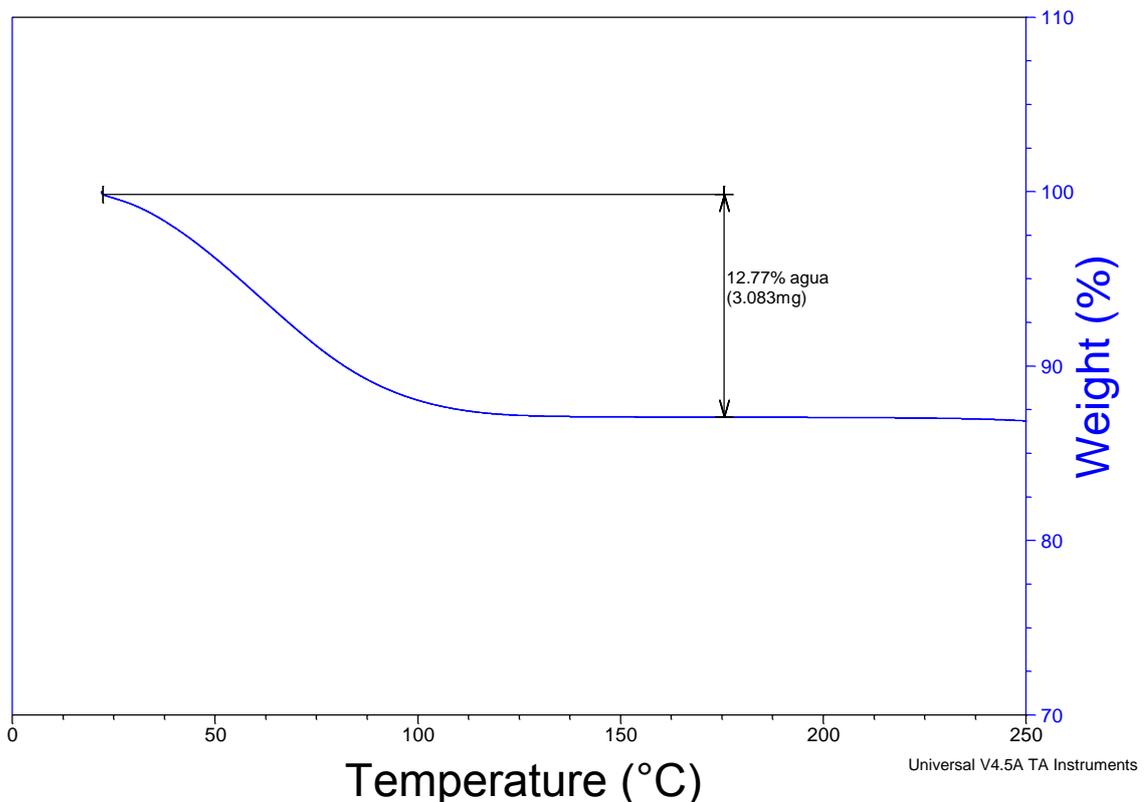
Condiciones experimentales 2: Velocidad de cizalla constante durante el ensayo a las velocidades de cizalla de 0.01, 0.03, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 y  $1 \text{ s}^{-1}$ . Al mismo tiempo, se realiza una rampa de voltaje desde 0 a 4000 C a 400 V/min manteniendo una oscilación axial a la amplitud y frecuencia constante de 0.02 % y 1 Hz. En el momento de llegar a 4000 V, el potencial eléctrico pasa a tener un valor de cero.

El número de Mason,  $M_n$ , se utiliza en el campo de los fluidos electrorreológicos y magnetoreológicos y es una medida de las interacciones entre las fuerzas hidrodinámicas originadas por la cizalla y las fuerzas de polarización debidas a los campos eléctricos. Por lo tanto, la contribución relativa de estas dos fuerzas (hidrodinámica con respecto a la de polarización) está descrita por [12,13]:

$$Mn \equiv \frac{\eta_c \cdot \dot{\gamma}}{2\epsilon_0 \cdot \epsilon_c \cdot \beta^2 \cdot E_0^2} \quad [5.26]$$

donde  $\eta_c$  es la viscosidad de la fase continua,  $\dot{\gamma}$  la velocidad de cizalla,  $\epsilon_0$  la permitividad del espacio vacío ( $8.8542 \times 10^{-12} \text{ F / m}$ ),  $\epsilon_c$  la constante dieléctrica relativa de la fase continua,  $\beta$  polarizabilidad relativa de la partícula en suspensión, y  $E_0$  es el campo eléctrico aplicado [14]. A números de Mason elevados, la velocidad de cizalla

es suficientemente elevada como para inhibir la foracion de las columnas propias de suspensiones polarizadas. Sin embargo, a números de Mason pequeños, las fuerzas de polarización son suficientes para producir dichas columnas, es decir un sistema bidimensional orientado en la dirección del campo eléctrico. El valor del campo eléctrico al cual se produce esta orientación corresponde a un número de Mason crítico,  $M_{nc}$ , que ha sido reportando que depende de la velocidad de cizalla [15].



**Figura 5.46. Peso en tanto por ciento en función de la temperatura.**

Las permitividades relativas de los granos de almidón y del aceite de silicona son, respectivamente 2.74 y 2.50  $F m^{-1}$ . Ya que estos valores son muy cercanos el uno al otro, es de esperar un valor bajo de polarizabilidad en la interfase. Sin embargo, el contenido en agua del almidón es de 12.77 % tal y como se ha medida mediante termogravimetría (figura 5.46) siendo la permitividad del agua de 77.4  $F m^{-1}$ . Este contenido en agua origina una importante diferencia en los valores de permitividad entre el aceite de silicona y los gránulos de almidón. Por lo tanto, la polarizabilidad relativa de la partícula,  $\beta$ , puede ser calculada a través de:

$$\beta = \frac{(\epsilon_p - \epsilon_c)}{(\epsilon_p + 2 \cdot \epsilon_c)} \quad [5.27]$$

Donde  $\epsilon_p$  es la constante dieléctrica de la sustancia, y  $\epsilon_c$  es la permitividad de la fase continua, en este caso, del aceite de silicona [4]. La polarizabilidad relativa resultante es de 0.57.

Cuando las fuerzas hidrodinámicas y las de polarización presentan valores aproximadamente similares a velocidades de cizalla intermedias, estas fuerzas pueden influenciarse unas a otras llegando a una interacción sinérgica o antagonista. Esta interacción se conoce como interacción anómala y puede observarse en un plot de Mason [16]. La Figura 5.47, obtenida a las diferencias de potencial de 0 y de 500 V, muestra que dicho comportamiento anómalo aparece en el rango del número de Mason de 0.5 a 2 lo cual corresponde a velocidades de cizalla de 1 s a 4 s<sup>-1</sup>.

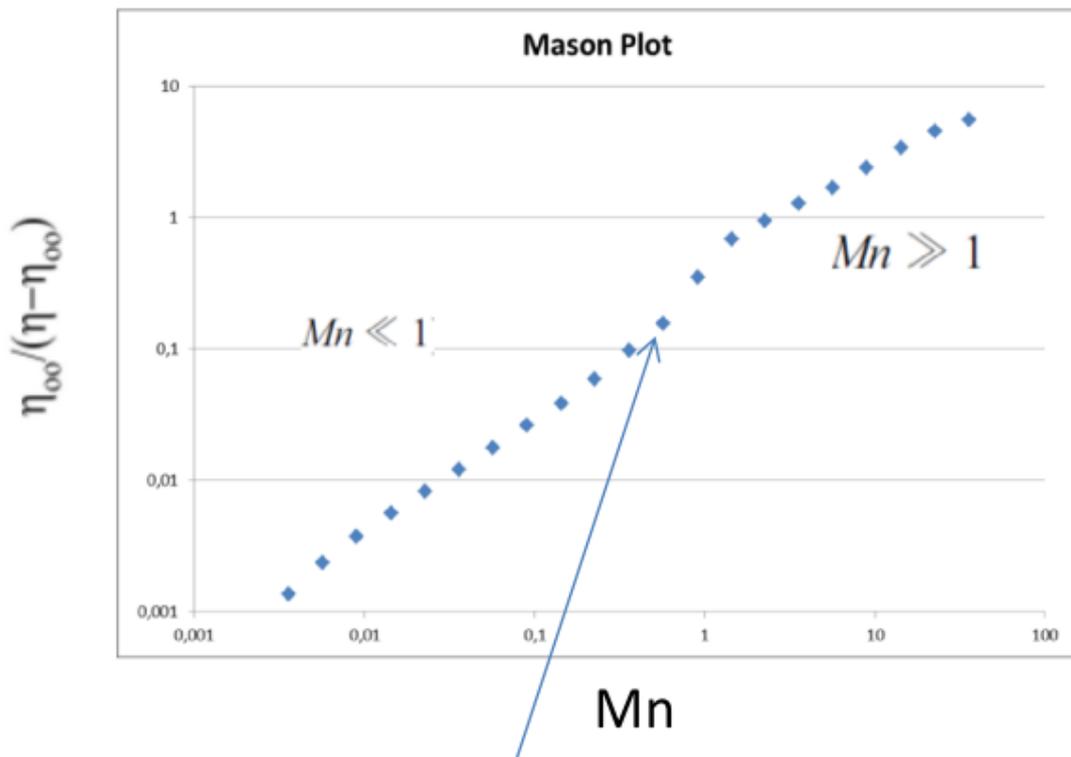
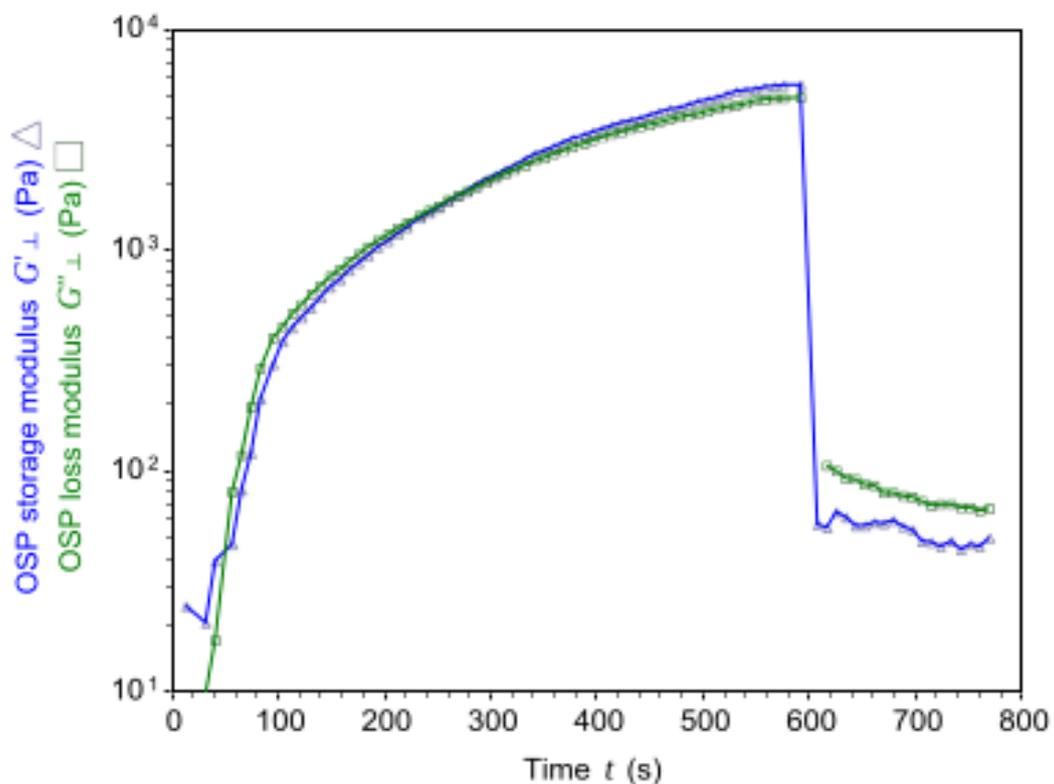
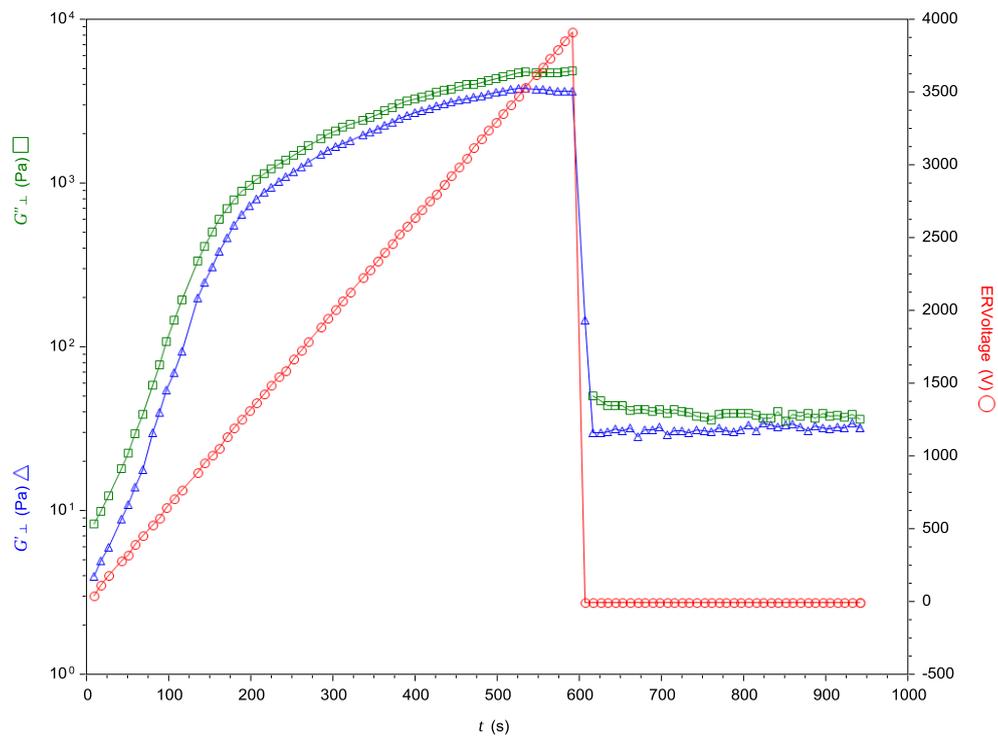


Figure 5.47. Plot del inverso de la viscosidad intrínseca versus Mn.

Con el objetivo de evaluar como el campo eléctrico provoca un cambio en la estructura y como la velocidad de cizalla afecta a dicho proceso, se han realizado varios ensayos de acuerdo con las condiciones experimentales 2. En la Figura 5.48 se presentan los módulos viscoelásticos en la dirección axial en función del tiempo

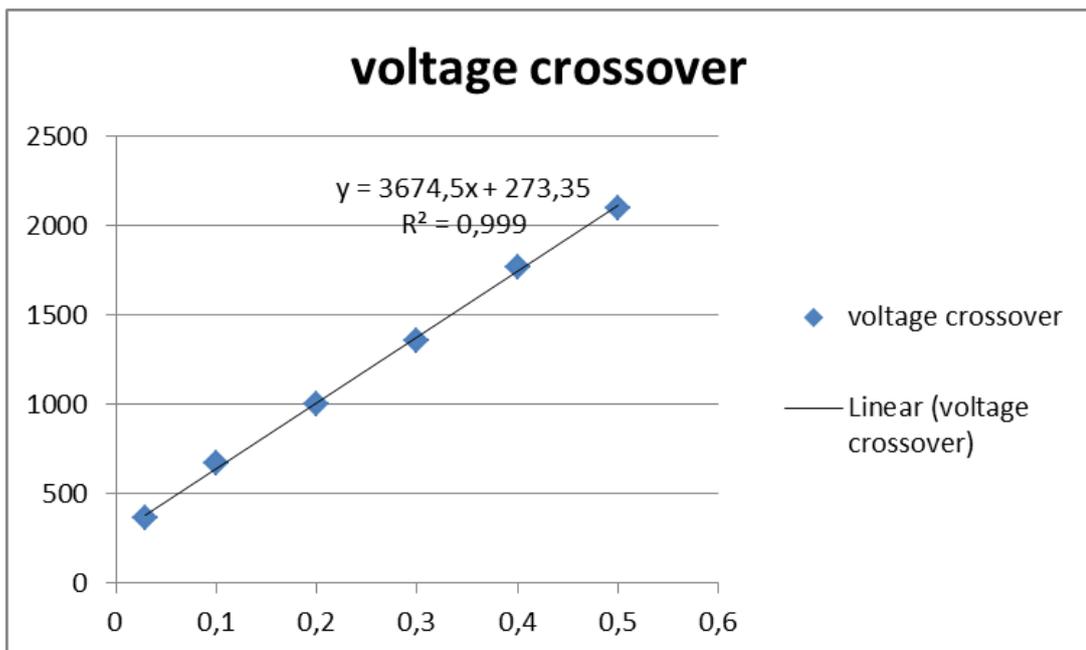
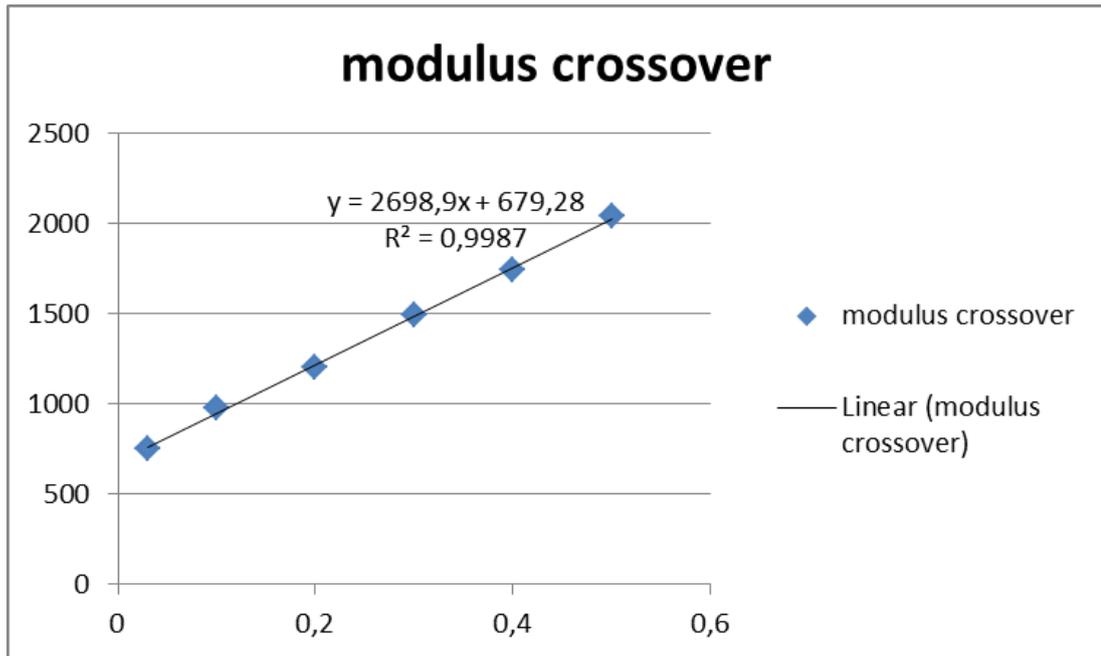
ejecutando una rampa de voltaje como se explica en las condiciones experimentales 2. A tiempos cortos, los módulos viscosos son mayores que los elásticos debido a que no se han formado las columnas orientadas. Por encima de un valor de campo eléctrico, el módulo elástico supera al módulo viscoso al formarse dichas columnas que proporciona una gran componente elástica. El punto de corte, tanto en voltaje como en módulo depende de la velocidad de cizalla aplicada ya que esta inhibe la formación de dichas columnas. Se observa un punto de corte para las velocidades de cizalla de 0.01, 0.03, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, y 0.5  $s^{-1}$ . A 0.03  $s^{-1}$ , el punto de corte aparece a 366 V y 750 Pa. Al aumentar la velocidad de cizalla a 0.4  $s^{-1}$  se produce un desplazamiento del punto de corte a voltajes y módulos mayores (1767 V y 1747 Pa) debido a que es necesario aumentar el campo eléctrico para sobreponerse al aumento de velocidad de cizalla. At 1  $s^{-1}$   $G''$  es, en todo el voltaje aplicado, mayor que  $G'$  y ya no existe punto de corte. Estos resultados no solo indican que la cizalla inhibe la formación de la estructura sino que están en acuerdo con el plot de Mason que mostraba que para condiciones donde  $Mn > 1$ , las fuerzas hidrodinámicas son suficientemente altas como prevenir la formación de una estructura promovida por las fuerzas de polarización.





**Figuras 5.48 a) y 5.48 b). Módulos viscoelásticos en la dirección axial para la velocidad de cizalla de  $0.4 \text{ s}^{-1}$  (superior) y  $1 \text{ s}^{-1}$  (inferior)**

Las Figura 5.48 a) y 5.48 b) muestra los valores del punto de corte tanto del módulo viscoelástico (5.49 a) ) como del voltaje (5.49 b) ) en función de la velocidad de cizalla. La relación en ambos casos es perfectamente lineal con regresiones de 0.9987 y 0.999.



**Figuras 5.49. Módulo en el punto de corte vs velocidad de cizalla a) y Voltaje vs. Velocidad de cizalla b).**

Por, lo tanto, se ha visto que los ensayos donde se ejecuta simultáneamente velocidad de cizalla y oscilación de forma perpendicular, en función del voltaje proporciona una visión más profunda del comportamiento de este tipo de materiales.

Otro tipo de comportamiento, muy interesante, en fluidos ER y MR consiste en un esfuerzo de fluencia en doble paso, es decir, dos esfuerzos de fluencia [17].

Pasamos ahora a utilizar las condiciones experimentales 1.

La Figura 5.50 presenta los valores del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla (plano de movimiento XY en coordenadas polares) obtenidos con diferentes potenciales eléctricos. A mayores valores de Voltaje se puede observar un doble aumento del esfuerzo con la velocidad de cizalla más claro cuanto mayor es el Voltaje.

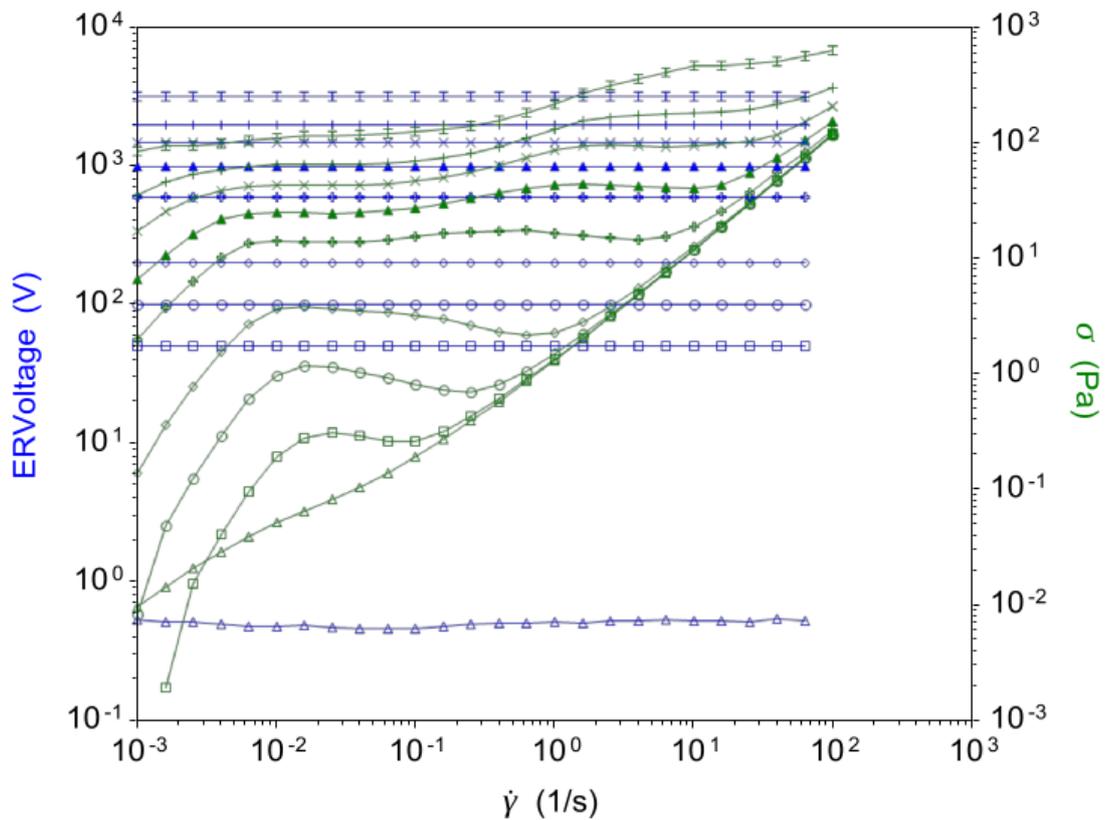


Figura 5.50. Datos de esfuerzo de cizalla a los Voltajes: 0.5, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000 y 4000 V.

A cada uno de los Voltajes aplicados, se han medida asimismo los módulos viscoelásticos en la dirección axial. Es decir, que no solo tenemos la información del esfuerzo en función de la velocidad de cizalla sino también de las propiedades viscoelásticas en función de la misma, para cada uno de los voltajes.

Elegimos el Voltaje de 600 V, presentando en la Figura 8 los módulos viscoelásticos y en la Figura 9 el ángulo de fase en función de la velocidad de cizalla.

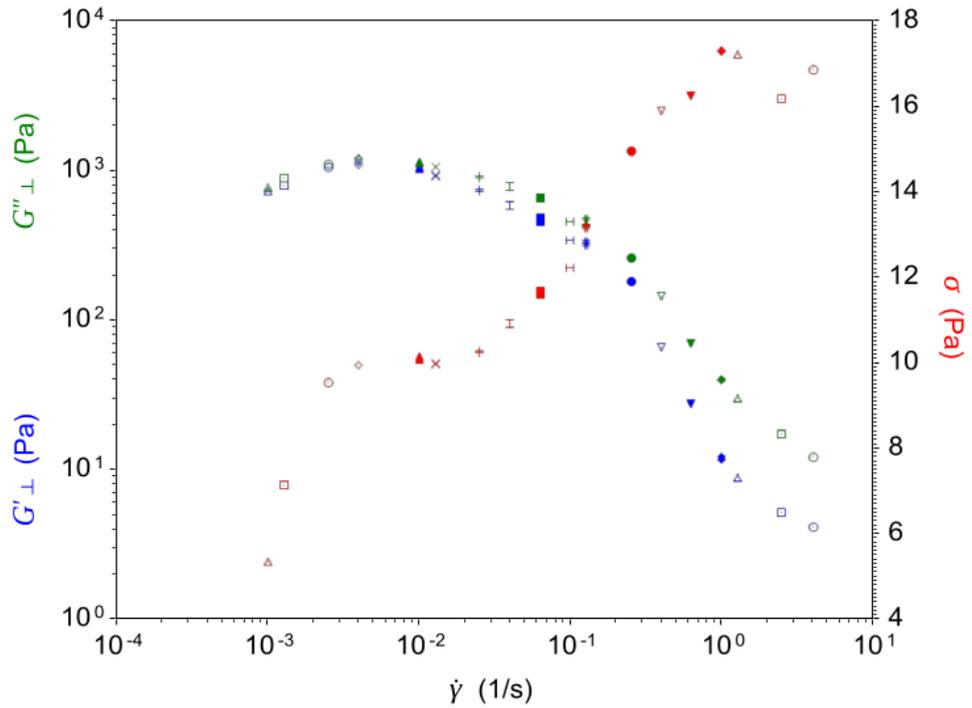


Figura 5.51. Esfuerzo de cizalla en el plano XY y módulos viscoelásticos en la dirección axial obtenidos mediante las condiciones experimentales 1 a un voltaje constante de 600 V.

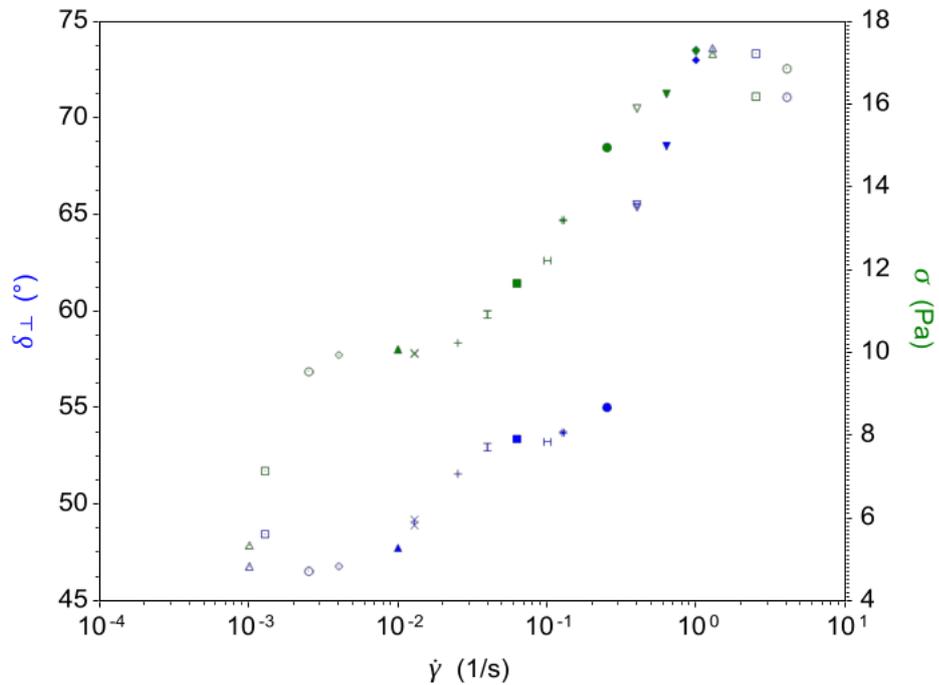


Figura 5.52. Ángulo de fase en la dirección Axial y esfuerzo de cizalla en el plano XY en función de la velocidad de cizalla a un voltaje constante de 600 V.

Se puede observar en la Figura 9 como el ángulo de fase presenta un valor constante desde  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  hasta  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  comenzado a aumentar a esta última velocidad de cizalla lo que indica un primer esfuerzo de fluencia (lo cual es corroborado por el plateau en el esfuerzo de cizalla a dicha velocidad de cizalla. A la velocidad de cizalla de  $0.06 \text{ s}^{-1}$  hasta  $0.2 \text{ s}^{-1}$  de Nuevo vemos un plateau en el ángulo de fase con valores de  $53^\circ$ . Este valor indica que “liquid-like behaviour” e indica que la estructura columna se ha perdido. Sin embargo, aumentado la velocidad de cizalla se produce un abrupto aumento del ángulo de fase hasta valores el orden de  $70^\circ \text{ C}$ . Estos resultados claramente demuestran como el esfuerzo de fluencia de dos etapas puede ser adecuadamente observado en una rotación continua a la vez que se ejecuta una oscilación perpendicular al movimiento rotacional.

### **5.7 Fluidos Magneto-Reologicos.**

En el caso de los fluidos magneto-reológicos iremos un paso más allá. Es decir, intentaremos caracterizar completamente las componentes de cizalla de la matriz de tensores  $3 \times 3$  que caracteriza el comportamiento de materiales anisotrópicos. Por lo tanto, se intentará realizar medidas reológicas oscilatorias en diferentes direcciones con respecto al campo magnético aplicado. La idea principal es, desde un punto de vista práctico, saber exactamente cuál es la relación entre las distintas mecánicas y el campo magnético aplicado no solo en la dirección perpendicular al mismo sino también en otras dos direcciones preferenciales.

En la actualidad, los accesorios magneto reológicos comerciales producen campos magnéticos en la dirección axial  $x_3$  y permiten medir el módulo de cizalla con esfuerzo aplicados la cara 3 y dirección 1. Es decir el esfuerzo aplicado es  $\sigma_{31}$ . Nótese que  $G_{31} = G_{32}$ . Sin embargo, existen aplicaciones donde es necesario conocer también las propiedades mecánicas de los fluidos Magneto Reológicos (MRfluids) en otras direcciones relativas entre el campo magnético y la deformación o el esfuerzo aplicado. Esto es debido fundamentalmente a que el campo magnético aplicado crea una anisotropía en el material. Las partículas susceptibles al campo magnético se orientan en la dirección del campo magnético creando columnas. Esto produce una anisotropía que conlleva diferencias en los módulos de cizalla en función de los sentidos y aplicaciones de las fuerzas involucradas.

En el siguiente esquema se muestran los esfuerzos aplicados en las correspondientes a los 3 ejes cartesianos y en las 3 direcciones cartesianas. Por lo tanto, el tensor de esfuerzos puede ser presentado como una matriz 3 x 3.

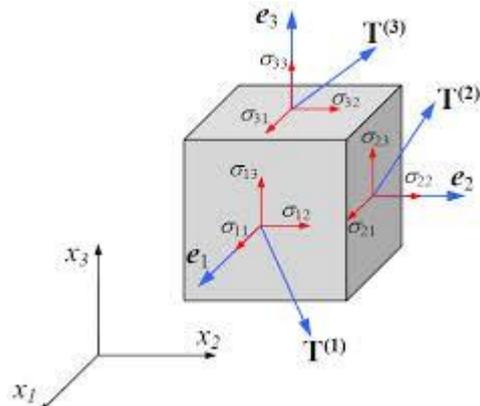


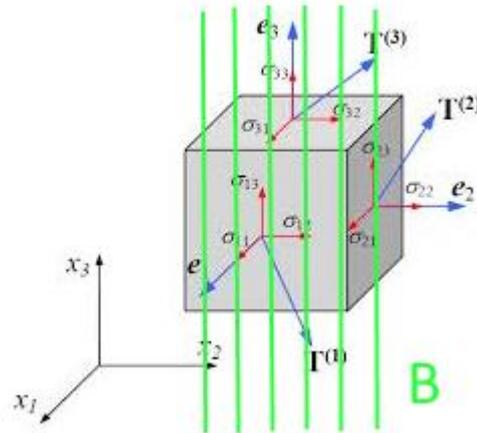
Figura 5.53. Esfuerzos en las 3 direcciones sobre las tres caras.

Por lo tanto, tendremos un módulo en cada una de las tres direcciones aplicado en cada una de las tres caras.

$$\begin{pmatrix} G_{11} & G_{21} & G_{31} \\ G_{12} & G_{22} & G_{32} \\ G_{13} & G_{23} & G_{33} \end{pmatrix}$$

Por supuesto, en esta matriz, dependiendo del tipo de anisotropía, tendremos simetrías que reducirán el número de módulos desconocidos. Volveremos un poco más adelante sobre este tema.

En los estudios de fluidos magneto-reológicos se impone una intensidad de campo magnético  $H$  que produce un campo magnético inducido  $B$  en la muestra. Presentamos en el esquema de los esfuerzos aplicados sobre un elemento de volumen, un campo magnético  $B$  inducido en la dirección cartesiana  $X_3$ . Es decir que se crea una anisotropía diferenciando el eje  $X_3$  de los otros dos ejes  $X_1$  y  $X_2$ .



**Figura 5.53. Esfuerzos en las 3 direcciones sobre las tres caras y campo magnético aplicado.**

La geometría OSP, al ser de metal ferromagnético, no permite la colocación de un solenoide rodeando la geometría que sería quizás la única manera factible de provocar un campo magnético uniforme dentro de la muestra.

Por lo tanto, mediante el software solidworks, se ha diseñado una geometría copia exacta de la geometría estándar OSP metálica. Mediante el software adecuado se ha enviado a Imprimir en 3D en un plástico denominado comercialmente Veroclear, semitransparente y rígido a temperatura ambiente que se imprime por fotopolimerización y fácilmente pulible.



**Figura 5.54. Representación en Solidworks de la geometría impresa.**

Alrededor de la geometría OSP plástica, se ha colocado un solenoide de 1000 espiras de hilo de cobre de 1 mm de diámetro. Para evitar el aumento de temperatura por efecto joule se ha recirculado agua a 20° C de forma continua por las paredes exteriores del solenoide. Se ha controlado la corriente continua a través del solenoide para que la intensidad de campo B dentro de la muestra sea de 5 mT la cual se ha medido con una sonda Hall.

A continuación se muestra un esquema explicativo (no es una simulación) de la geometría OSP y del solenoide circundante.

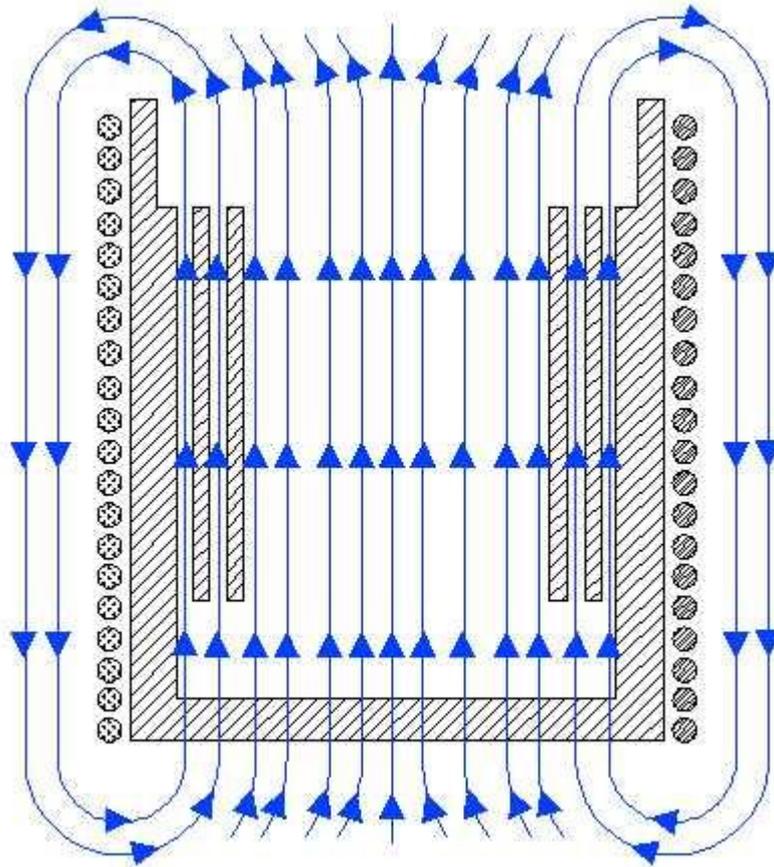


Figura 5.55. Esquema de las líneas de campo magnético.

Debido a que la geometría OSP ha sido construida en plástico no magnético, las líneas de campo no se ven afectadas por dicho plástico.

En los ensayos reológicos “standard”, plato plato o cono plato, se aplica un esfuerzo en la cara  $X_3$  en la dirección 1 o 2. Realmente el módulo obtenido es entonces  $G_{32}$  siendo igual a  $G_{31}$ .

En el caso de la geometría OSP obtenemos dos tipos de módulos viscoelásticos que son:

Para las medidas de cizalla en el plato XY ( $X_1, X_2$ ), es decir las ejecutadas por la parte inferior de la geometría OSP, tenemos que  $G_{12}$  siendo igual a  $G_{21}$

Para las medias realizadas en la dirección axial ( $X_3$ ), tenemos que  $G_{23}$  siendo igual a  $G_{13}$ .

Únicamente nos quedarían por obtener las componentes diagonales de la matriz:

$$G_{11} = G_{22} = G_{33}$$

Las cuales se han obtenido utilizando el modo DMA del accesorio magneto-reológico del reómetro de esfuerzo controlado DHR3.

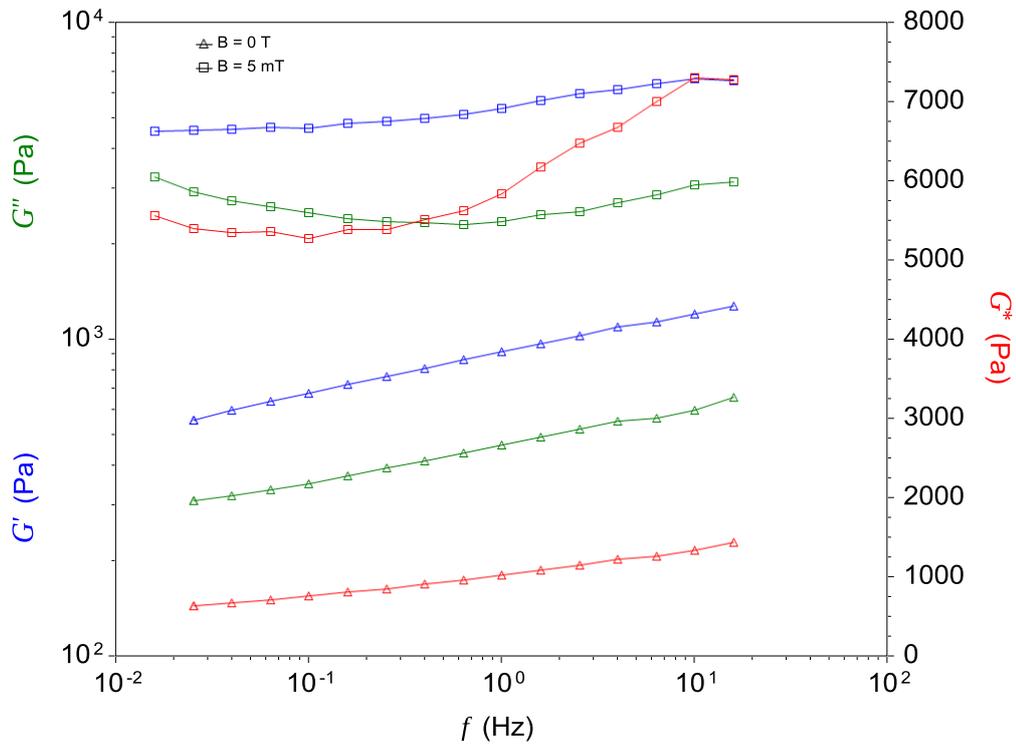
Por lo tanto, tendríamos entonces caracterizada completamente la matriz 3x3 de módulos viscoelásticos donde debido a las simetrías, necesitamos realizar 4 tipos de medidas

$$\begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{31} \\ G_{12} & G_{22} & G_{31} \\ G_{13} & G_{13} & G_{22} \end{pmatrix}$$

Realmente estos módulos deberían denominarse  $|G^*|$  ya que las medias son realizadas en oscilatorio.

Pasamos ahora a mostrar los resultados obtenidos. Se han realizado ensayos oscilatorios de barrido en frecuencia a temperatura ambiente con deformaciones dentro del régimen lineal a 0 mT y 5 mT.

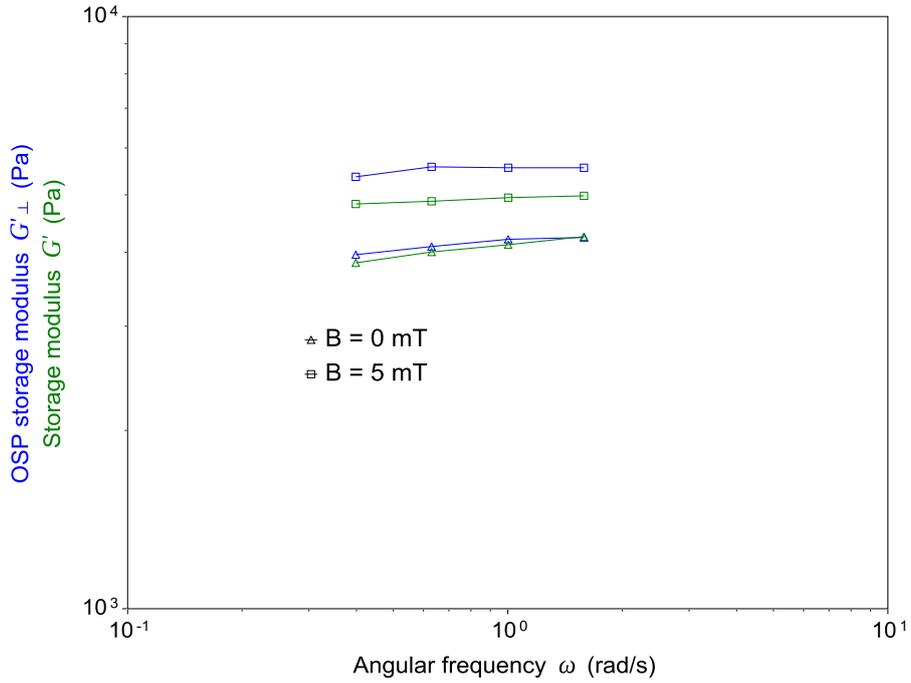
Comenzando por Los valores de  $G_{12} = G_{21}$



**Figura 5.56  $G_{32} = G_{31}$  (cizalla “standar”) versus Frecuencia a los valores de campo magnético 0 mT y 5 mT.**

Podemos observar en la figura anterior que en ambos casos tenemos un comportamiento tipo gel siendo  $G'$  superior a  $G''$  en todo el rango de frecuencia de medida. Sin embargo, al aplicar un campo de 5 mT, los módulos viscoelásticos aumentan y la pendiente de  $G'$  versus frecuencia disminuye lo que indica una mayor estructuración.

En el caso de las medidas simultaneas en 2 D realizadas con la Geometría de material plástico OSP, tenemos  $G_{12} = G_{21}$  y  $G_{23} = G_{13}$ .



**Figura 5.57  $G_{12} = G_{21}$  (Storage Modulus, Módulo de Almacenamiento) y  $G_{23}=G_{13}$  (OSP Storage modulus, OSP Módulo de almacenamiento) versus frecuencia a 2 Intensidades de flujo magnético, 0 mT y 5 mT).**

Presentamos a continuación los datos numéricos de los módulos a la frecuencia de 1 Hz.

	$G^*_{31}$	$G'_{31}$	$G''_{31}$
0 mT	1081	984	447
5 mT	5769	5272	2340
% Increase	81,2	81,3	80,89

**Tabla 2.  $G_{32} = G_{31}$  a los valores de campo magnético 0 mT y 5 mT.**

	$G^*_{12}$	$G'_{12}$	$G''_{12}$
0 mT	1086,9	989	451
5 mT	1287,2	1187	498
% Increase	15,6	16,7	9,4

**Tabla 3.  $G_{12} = G_{21}$  a los valores de campo magnético 0 mT y 5 mT.**

	$G^*_{13}$	$G'_{13}$	$G''_{13}$
0 mT	1072,6	976	445
5 mT	1262,9	1143	537
% Increase	15,1	14,6	17,1

**Tabla 4.  $G_{13} = G_{23}$  a los valores de campo magnético 0 mT y 5 mT.**

	$G^*_{11}$	$G'_{11}$	$G''_{11}$
0 mT	48645	44280	20115
5 mT	130956	119674	53118
% Increase	62	61	63

**Tabla 5.  $G_{11}$  a los valores de campo magnético 0 mT y 5 mT.**

En las tres primeras tablas, que presentan datos en cizalla, se observa que cuando no existe campo aplicado, los módulos en las tres direcciones estudiadas son muy similares, como era de esperar al ser un material isotrópico.

Al aplicar un campo magnético de 5 mT, el módulo  $G^*_{12}$  aumenta alrededor de un 80 % mientras que los módulos  $G^*_{12}$  y  $G^*_{13}$  únicamente aumentan un 15 %.

La explicación de este fenómeno radica en la formación de estructuras columnarias en la dirección Z. Esto provoca que el aumento del módulo sea mayor cuando la fuerza aplicada se produce en la dirección ortogonal a dichas columnas en un plano transversal a la dirección de dichas columnas.

Asimismo, el módulo de compresión  $G_{11} = G_{22} = G_{33}$  aumenta alrededor de un 62 %.. Es decir que el aumento del módulo es mayor en cizalla perpendicular a las columnas que en el propio módulo de compresión de las mismas.

Estos datos son muy interesantes para un diseño de una aplicación mecánica en donde se vayan a utilizar este tipo de materiales.

## 5.8 Bibliografía

- [1] M. Wilhelm, D. Maring, H.-W. Spiess, *Rheologica Acta* 37:399-405 (1998)
- [2] Ewoldt RH, Hosoi AE, McKinley GH. An ontology for large amplitude oscillatory shear flow. 124 In: Co A, Leal LG, Colby RH, Giacomin AJ, editors. *Proceedings of the 15th Int Cong Rheol*, 2008; 1135-1137.
- [3] K. Walters, *Rheometry*, Chapman and Hall, London, 1975, 201.
- [4] H.C. Booij, *Rheologica Acta*, 5 (1966) 213.
- [5] T.E.R. Jones and K. Walters, *J. Phys. A*, 4 (1971) 85.
- [6] G. de Cleyn and J. Mewis, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 9 (1981) 91.
- [7] P. Moldenaers and J. Mewis, *J. Rheology*, 37 (1993) 367.
- [8] H.C. Booij, *Rheologica Acta*, 5 (1966) 213.
- [9] Mobuchon, C., P.J. Carreau, M.-C. Heuzey, *J.Rheol.* 53, 517 (2009)
- [10] Ion Fernandez, Anton Santamaría, María Eugenia Muñoz, Pere Castell; *European Polymer Journal* 43 (2007) 3171–3176
- [11] Randy H. Ewoldt, Peter Winter, Jason Maxey, Gareth H. McKinley *Rheol Acta* (2010) 49:191–212
- [12] Marshall L, Zukoski CF, Goodwin JW. Effects of electric fields on the rheology of non-aqueous concentrated suspensions. *J Chem Soc Faraday Trans 1 Phys Chem Condens Phases* 1989;85:2785. doi:10.1039/f19898502785.
- [13] Bonnecaze RT. Yield stresses in electrorheological fluids. *J Rheol* 1992;36:73. doi:10.1122/1.550343.
- [14] Parthasarathy M, Klingenberg D. Electrorheology: Mechanisms and models. *Mater Sci Eng R Rep* 1996;17:57–103. doi:10.1016/0927-796X(96)00191-X.
- [15] Kittipoomwong D, Klingenberg DJ, Shkel YM, Morris JF, Ulicny JC. Transient behavior of electrorheological fluids in shear flow. *J Rheol* 2008;52:225. doi:10.1122/1.2794803.
- [16] Clercx HJH, Bossis G. Electrostatic interactions in slabs of polarizable particles. *J Chem Phys* 1993;98:8284. doi:10.1063/1.464534.
- [17] Juan de Vicente, J.P. Segovia-Gutierrez, C.L.A. Berli, J. de Vicente; *J. Rheol.* 56 (6), 1429-1448 (2012)



## **CAPÍTULO 6**



## **Capítulo 6. Conclusiones**

- 1 Se ha realizado una simulación de flujo en la Geometría OSP verificando que existe una contribución del término presión que produce una sobreestimación de la viscosidad. Se ha observado exactamete de donde proviene dicha sobreestimación.
- 2 Realizando otra simulación de flujo con una pared más delgada de geometría superior, se ha visto que dicha sobreestimación disminuye en gran manera. Por lo tanto, se concluye que sería necesario fabricar geometrías OSP superiores de pared lo más fina posible.
- 3 Se ha Utilizado la técnica LAOS para el estudio de Nanocompuestos de base TPU. Los resultados indican que la red de nanotubos constriñe el flujo a bajas velocidades de cizalla lo cual impediría el flujo de las cadenas de TPU. Sin embargo, a altas velocidades de cizalla, se produce una rotura de la red percolada, lo cual es más notorio a altas concentraciones de MWCNTs.
- 4 Se ha realizado una implementación adecuada de una geometría OSP adaptada a la aplicación de campos eléctricos sobre Fluidos Electrorreológicos. Gracias a dicha geometría OSP modificada, ha sido posible evaluar como el punto de cruce de los módulos varía linealmente con la velocidad de cizalla aplicada y como existe na relación perfectamente lineal del punto de corte con el potencial eléctrico. También ha sido posible realizar una caracterización más profunda del esfuerzo de fluencia en dos pasos.
- 5 Se ha llevado a cabo un diseño de una geometría no metálica OSP que ha permitido la aplicación de campos magnéticos sobre el Fluido Magneto-Reológico. Conjuntamente con medidas de cizalla estándar y de compresión, ha permitido la obtención de todos los módulos de la matriz 3 x 3 en todas las direcciones espaciales.

- 6 Se ha observado, gracias a dicha geometría, que el aumento de los módulos viscoelásticos se produce en mayor medida cuando el movimiento se produce perpendicularmente a la dirección de las columnas formadas por acción del campo magnético. El módulo de compresión también aumenta considerablemente aunque no tanto como el módulo de cizalla “estándar”.



