

Desarrollo de un sistema para el estudio de propiedades reológicas

Raúl Reyes Ortíz, Hermilo Zarco García* y Octavio Alvarez-Fregoso
 Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Departamento de Polímeros*,
 Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, Ciudad Universitaria,
 Apartado Postal 70-360, Delegación Coyoacán 04510 México, D.F. Fax: 5616 1371

En este trabajo, describimos el proceso de reparación, actualización, calibración y aplicación experimental, de un sistema reológico para el estudio de resinas poliméricas con énfasis en el cálculo de su viscosidad. Es claro que las aplicaciones de este estudio cubren varias áreas de ciencia de materiales, en particular aquellos aspectos de protección al desgaste entre superficies de contacto por medio de aceites de viscosidad controlada a nivel laboratorio.

In this work, we described the repair process, update, calibration and experimental application, of a rheology system for the study of polymer resins with emphasis in the calculation of their viscosity. It is clear that the applications of this study cover several areas of materials science, in particular those protection aspects to the wear between contact surfaces by means of viscosity oils controlled at laboratory level.

PACS: 06; 84.20; 07.50; 84.30.S; 84.30.W

1. Introducción

El progreso de un país se basa fundamentalmente en el desarrollo industrial de toda índole. En la industria se presenta la necesidad de proteger de la fricción y desgaste a diferentes partes de maquinaria que están en contacto y en movimiento. Estas superficies en contacto necesitan de un material adicional que las proteja. Normalmente, dicho material es un lubricante líquido (aceites) o semisólido (grasas) que disminuyen la fricción entre superficies sólidas. Una de las alternativas para evitar la fricción y el desgaste de piezas en movimiento, consiste en hacer la superficie de contacto con cierta porosidad que permita una ligera absorción superficial de los lubricantes [1].

La ciencia de los materiales tiene como objetivo principal, el desarrollar nuevas y mejores aleaciones metálicas, para la fabricación de piezas de maquinaria con superficies de contacto semiporosas, resistentes al desgaste por trabajo, al absorber los elementos lubricantes que minimizan la fricción [2]. Es por esto, entre muchas otras, que la ciencia de materiales dedicada al estudio de las superficies tiene grandes aplicaciones. En particular el estudio de la protección al desgaste de piezas de maquinaria en contacto superficie-superficie es de carácter multidisciplinario, ya que intervienen aspectos de la ciencia de superficie como la Ingeniería, la Química y en gran medida la Reología. Esta última se especializa en el estudio de los fluidos en particular en determinar su viscosidad, estática, dinámica y de cizalla. En consecuencia, los estudios reológicos son de gran importancia en industrias como la aceitera, de grasas, farmacéutica como la de vaselinas y cremas; química como la de resinas poliméricas y de maquinaria de alta precisión [3]. Por otro lado, históricamente Isaac Newton en él "*Principia*" publicada en el año de 1687, es el primero en formular una descripción matemática de la

resistencia de un fluido a deformarse o fluir cuando una tensión es aplicada. El modelo teórico consiste en considerar dos placas paralelas conteniendo un fluido, con áreas iguales "A" separadas una distancia "dx" y moviéndose en la misma dirección con velocidades V_1 y V_2 . Se supone que la fuerza requerida para mantener dicha diferencia de velocidades es proporcional a la diferencia de velocidades a través del fluido, o gradiente de velocidades,

por lo cual, la razón $\frac{F}{A}$ se expresa como:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dV}{dx} \quad (1)$$

donde η es una constante para un determinado material y se denomina viscosidad; el gradiente de velocidades $\frac{dV}{dx}$,

es una medida de la velocidad a la cual, capas intermedias se mueven respecto unas de otras. A dicho gradiente se le denomina velocidad de cizalla. El término $\frac{F}{A}$ indica la fuerza por unidad de área para producir la acción de cizalla, denominándose esfuerzo de cizalla o tensión de cizalla [4].

Newton asume que todos los materiales tienen, a una temperatura dada, una viscosidad que es independiente de la velocidad de cizalla. Los fluidos para los cuales la viscosidad es una constante son denominados fluidos Newtonianos, los que no cumplen dicha condición son fluidos no Newtonianos.

El primer viscosímetro rotacional lo desarrolla Couette en 1888 logrando el manejo de tensiones de flujo por efecto de la gravedad. Este consiste en aplicar rotación en una geometría de dos cilindros concéntricos que permiten realizar mediciones de cizalla en un fluido de viscosidad baja y de alta movilidad como el agua [5,13]. Un

instrumento capaz de rotar continuamente fue desarrollado en el año 1891 por Davis, Deer y Warburton en la escuela londinense de farmacia, este instrumento usa turbina y cojinetes de aire [5].

En 1970, se desarrolló un instrumento a base de un motor de inducción, para evitar los problemas asociados con la turbina de aire, sobre todo, el relacionado con la resistencia a un máximo torque de 5 Nw [5].

Un sistema ampliamente utilizado, actualmente, para la medición de constantes de deformación en fluidos, es el sistema cono-placa. Este, es un dispositivo como el que se ilustra en la figura 1. Su operación se basa en colocar un fluido entre una placa y un cono circular; la placa Pm gira con velocidad angular w y el cono Pe se encuentra sujeto en su parte superior a una barra de torsión. La barra de torsión tiene como objetivo el medir el esfuerzo tangencial en función de las deflexiones producidas. Esto, se obtiene por medio de un brazo de palanca que está conectado por un extremo a la barra de torsión y por el otro al núcleo de un transformador diferencial variable lineal (LVDT) [6].

Dada la geometría y dimensiones del instrumento, la barra de torsión al someterse a determinada magnitud de deformación angular - generada por el contacto con el fluido a caracterizar, depositado sobre la placa cónica giratoria inferior Pm -, transmite tal desplazamiento Δ_T al transductor superior Ttor, que determina la torsión a través de un brazo de palanca de 10 cm equivalente a $10^5 \mu\text{m}$; dimensión requerida para mantener la proporción en las unidades de la constante de la barra de torsión K_T en $\text{dinas}\cdot\text{cm}/\text{rad}$ y la viscosidad en poises ($\text{dinas}\cdot\text{sg}/\text{cm}^2$); 10 poises equivalente a $1.0 \text{ Nw}\cdot\text{sg}/\text{m}^2$, unidades utilizadas comúnmente en equipos que calculan la viscosidad. El factor de ángulo de deflexión con el desplazamiento del núcleo del transductor es del orden de 1.0 rad equivalente a $10^5 \mu\text{m}$ y el factor de desplazamiento en el LVDT se ajusta a $1.0 \text{ mv}/\mu\text{m}$ en un intervalo lineal de -1.2 mm a $+1.2 \text{ mm}$ con referencia centrada en cero. La viscosidad se calcula a partir de la ecuación:

$$\eta(\gamma) = \frac{\theta_0 \Delta_T K_T}{120 \omega a^3} \quad (2)$$

donde γ es la velocidad de cizalla o gradiente de velocidades; θ_0 es el ángulo de el cono; Δ_T es la deflexión de la barra en micras, registrada por el transductor LVDT del cabezal de torsión; K_T es la constante de la barra de torsión, w es la velocidad angular y a es el radio del cono[7].

La primera diferencia de esfuerzos normales \mathcal{U}_1 se obtiene por medio de la ecuación:

$$\mathcal{U}_1 = \frac{2\Delta_N K_N}{\pi a^2} \quad (3)$$

donde Δ_N es la deflexión normal libre producida en el extremo de la barra de fuerza normal en μm ; K_N es la constante de elasticidad de la barra de fuerza normal con un valor de $953 \text{ dinas}/\mu\text{m}$ y a es el radio del cono [7].

Dado que el flujo queda caracterizado por las funciones materiales o viscoelásticas η y \mathcal{U}_1 ; dependientes de la velocidad de deformación γ para un líquido Newtoniano la viscosidad η es una constante y $\mathcal{U}_1=0$, condición de esfuerzos normales cero, ecuación 3, para toda γ ; se requiere la medición de η y \mathcal{U}_1 .

Con el "Reómetro rotacional" se pueden realizar pruebas de cizalla oscilatorias, dinámicas rotacionales y combinaciones de ambas. En una prueba de cizalla simple, se mide la deflexión tangencial Δ_T , la deflexión normal Δ_N y la frecuencia de rotación ω con lo que se caracteriza reológicamente el fluido. Para la medición de las variables mecánicas es necesario determinar la deflexión de la barra de torsión Δ_T , la deflexión normal libre de la barra de fuerza normal Δ_N y la separación de cono-placa. Para lo cual, normalmente se utilizan transductores de desplazamiento LVDT, cuyas señales son procesadas por un sistema electrónico de buena resolución, estable, de funcionamiento sencillo y accesible su mantenimiento y reparación. Dichas características esenciales son las que se requieren en el diseño de un sistema, cuyo objetivo consiste en determinar propiedades reológicas con buena precisión para aplicarse en investigación y desarrollo de polímeros.

2. Desarrollo experimental.

El Reogoniómetro Weissenberg modelo R-19 de marca Sangamo Weston no contaba con las condiciones mínimas de operación; se desarrolló un sistema electrónico acoplado a un sistema mecánico, previamente recuperado y se ajustó a condiciones de operación óptima (figura 1).

El sistema electrónico original se deshecho por ser obsoleto, caro y de mantenimiento complicado y no estar en funcionamiento. El diseño del sistema electrónico

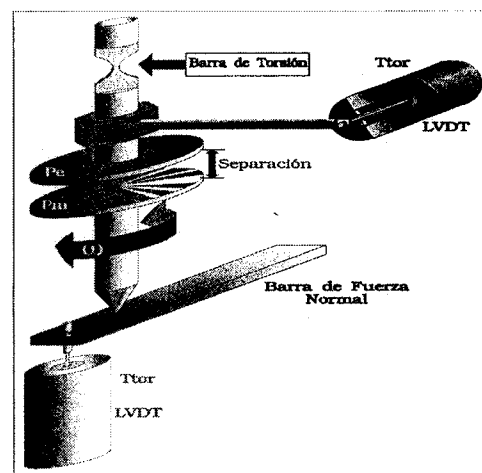


Figura 1. Sistema mecánico con transductores LVDT.

basándose en dispositivos de estado sólido se fundamentó considerando lo siguiente:

- a) Las mediciones reales a procesar.
- b) Las respuestas de los transductores LVDT y su calibración,
- c) Ajuste de las barras de torsión en relación a la magnitud e intervalo de operación.

Como resultado del análisis de (a), (b) y (c) se ilustra el nuevo sistema basándose en un diagrama por bloques, (figura 2).

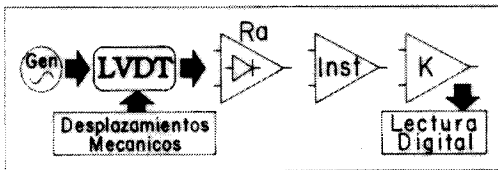


Figura 2. Diagrama de bloque del sistema electrónico y acoplamiento mecánico.

Donde el transductor es un elemento inductivo denominado LVDT que consta de un inductor primario y como secundario un par de impedancias divididas, con núcleo móvil de fricción despreciable. Dicho transductor se polariza por medio de una señal senoidal de frecuencia fija a cristal de cuarzo y amplitud constante, garantizando que las únicas variaciones generadas, serán producto del cambio en la inductancia mutua, para desplazamientos del núcleo. Dichas variaciones o señales de corriente alterna (AC) son convertidas en variaciones de corriente directa (DC), en la etapa denominada Rectificador Activo (Ra). Estas variaciones en DC contienen toda la información útil, pero aun existen señales espurias denominadas señales de ruido, por lo que el uso del amplificador de instrumentación (Inst) juega un papel determinante en el tratamiento de la señal libre de ruido; a la vez, generando una nueva señal susceptible de modificación dando las características finales de la función de transferencia deseada [8-10]. Para obtener un funcionamiento a bajo ruido, mínimo costo y mantenimiento, se optó por elaborar el sistema de control a partir de un cristal de cuarzo y compuertas inversoras LM7404 (C_1, C_2, C_3), con lo cual, se genera una oscilación de 4 MHz; que se aplica a un divisor de frecuencia en un arreglo de circuitos integrados LM7493 y LM7490 [8], obteniéndose una señal cuadrada de 5 kHz, que a su vez se aplica a un integrador LM741(OP₁) [9,11], resultando una señal triangular simétrica. Dicha señal alimenta a un circuito resonante con $Q=100$ y amplificación en resonancia de 3. Finalmente con una etapa reforzadora a nivel 12Volts pico y 5 kHz, se obtiene un generador altamente estable en frecuencia y de señal senoidal pura. Esta señal se aplica al primario de cada uno de los transductores que es un elemento inductivo denominado LVDT que consta de un devanado primario y dos secundarios en un arreglo coaxial.

Una variación de desplazamiento del núcleo (figura 3), genera una señal diferencial de voltaje en el secundario; esta señal, se rectifica en un par de operacionales T_1, T_2 (MC1747) obteniendo una señal diferencial en voltaje directo. Esta señal, así procesada, es referida en modo común en un amplificador T_3 (MC1747), obteniendo una señal de voltaje DC con referencia a tierra. En todo este proceso la posición inicial del núcleo ha sido sin referencia alguna, es decir, no es de interés que el núcleo se encuentre en alguna posición preestablecida; sin embargo, es necesario establecer un punto de referencia respecto al corrimiento del núcleo. Este punto de referencia se logra establecer con la suma de la señal de voltaje DC referida a tierra, con un voltaje variable en un sumador K_1 , como se indica en la figura 3.

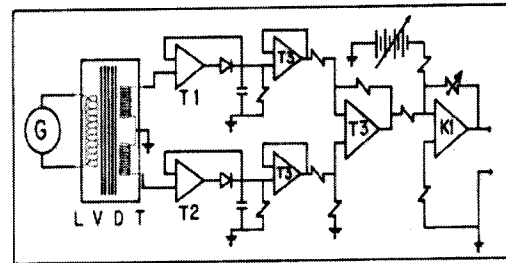


Figura 3. Diagrama circuital con acoplamiento óptimo de impedancias.

Como proceso final se amplifica la señal anterior por un factor específico para que la relación desplazamiento-voltaje sea de 1 Volt/mm denominado factor de escala. En la figura 4(a)(b) y (c) se ilustra el sistema completo para estudios reológicos. Al lado derecho de la foto (a) se muestran por comparación los sistemas electrónicos. La caja grande es el sistema anterior y la caja pequeña arriba de ésta, es el diseño propuesto. La foto (b) muestra el sistema de bulbos antiguo y la foto (c) el sistema actual.

En estas condiciones, al sistema se le pueden adaptar diferentes geometrías como cono y plato, platos paralelos (ambos cónicos), lo cual ha facilitado la medición de la fuerza normal, los movimientos y ángulos de fase entre la onda de alimentación y la señal de respuesta del material a prueba (figura 4).

Como consecuencia directa del sistema electrónico diseñado, el actual instrumento reológico permite obtener mayor información que la proporcionada por los viscosímetros convencionales, ya que se puede calcular la viscosidad y modulo de elasticidad de un material a partir de la determinación de las fuerzas tangenciales y normales como función de la velocidad de deformación (γ), se pueden realizar pruebas de: cizalla oscilatorias, dinámicas rotacionales y una combinación de ambas. Además, se pueden estudiar materiales isotrópicos y anisotrópicos [7].

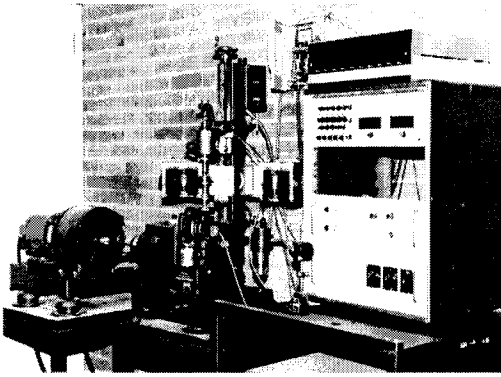


Figura 4.a) Sistema reológico para investigación. Sistema mecánico y electrónico. La caja grande al lado derecho es el equipo obsoleto y la caja encima es nuestro diseño electrónico.

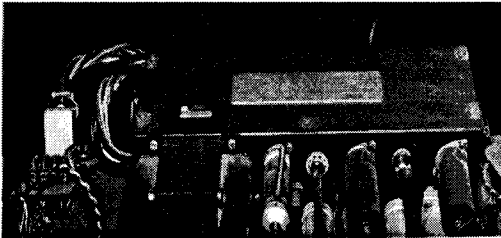


Figura 4.b) Equipo obsoleto a base de bulbos.

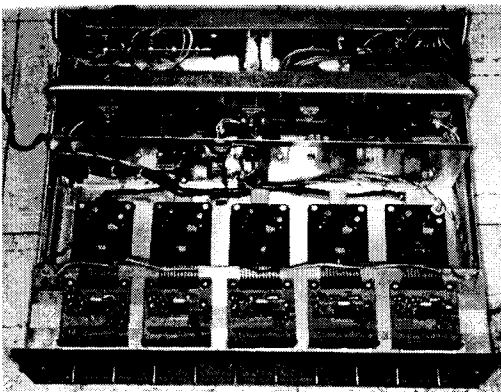


Figura 4.c) Nuestro diseño electrónico.

4. Resultados

El sistema se calibró inicialmente, por medio de un líquido Newtoniano (estándar de calibración) a base de silicio con una viscosidad de 5 poises ($T = 25^{\circ} C \pm 2$), utilizando barras de tamaño estándar con número 5.5, 6.5 y 7.0 con constantes de torsión respectivamente (8.18, 52.18 y 99.76) $\times 10^6$ dinas-cm/rad. El intervalo de velocidades de deformación $\dot{\gamma}$ fué de 1.08×10^{-1} a 857.90 rad/s; radio del cono $a = 3.75$ cm; ángulo del cono 1.98 grados; separación entre placas 76 μm , a temperatura ambiente, la viscosidad promedio calculada $\eta(\dot{\gamma})$ fué de 5.0 ± 0.2 poises. Con la lectura de la deflexión normal Δ_N se calcula la diferencia

de esfuerzos v_1 . Para éste líquido de calibración, la lectura de deflexión $\Delta_N \approx 0 \mu m$, por lo que v_1 es prácticamente cero, obteniendo la gráfica de la figura 5, que indica la característica de un fluido Newtoniano, es decir que $\eta(\dot{\gamma}) = \text{constante}$.

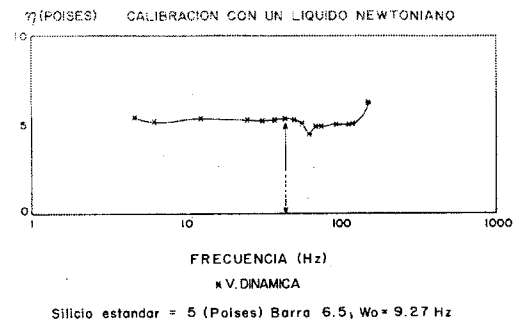


Figura 5. Comportamiento de Líquido newtoniano paracalibración. Estándar Silicio = 5 Poises

Cada punto en la gráfica anterior, representa el valor promedio de cinco medidas efectuadas en las mismas condiciones. Como resultado de ésta calibración se recomienda esperar 15 minutos después de ser encendido el sistema, para alcanzar su estabilidad térmica; el sistema mecánico debe estar en un lugar nivelado y libre de vibraciones. Con estas condiciones las lecturas de Δ_T y Δ_N son reproducibles con una precisión del 96 % [7].

Para verificar la calibración del equipo electrónico para fluidos no-Newtonianos se utilizó como líquido de referencia una solución de poliácridamida al 6 % (V referencia) y una solución de poliácridamida a una concentración del 0.6 % [15]. Las condiciones de operación son las mismas que para las del líquido Newtoniano. El comportamiento de la viscosidad de la solución de poliácridamida se analizó en el intervalo de frecuencias de 0.108 a 271.57 Hz. a una temperatura ambiente de 23 ± 2 °C. En la figura 6 se muestra el comportamiento reológico que indica claramente que la viscosidad disminuye monótonicamente conforme aumenta la frecuencia. La comparación entre la referencia (V referencia) y la poliácridamida al 0.6 % (figura 6) indicó que los datos son reproducibles con una precisión del 97 %, por lo cual, el equipo se consideró calibrado y adecuado para realizar investigación respecto a: viscosidad, determinación de esfuerzos normales, viscosidad dinámica, módulo de pérdidas y de viscosidad compleja.

El sistema puede calcular viscosidades desde 1.0×10^{-3} a 5.0×10^7 poise; equivalente a 1.0×10^{-4} a 5.0×10^6 Nw-sg/m (materiales como el agua en estado líquido hasta polímeros fundidos), los rangos de cizalla para el manejo como viscosímetro simple es desde 7×10^{-3} a 9×10^3 Hertz. Como ejemplo de aplicación del sistema al desarrollo e investigación de polímeros. En la figura 7 se ilustra un comportamiento reológico de polímeros iónicos y

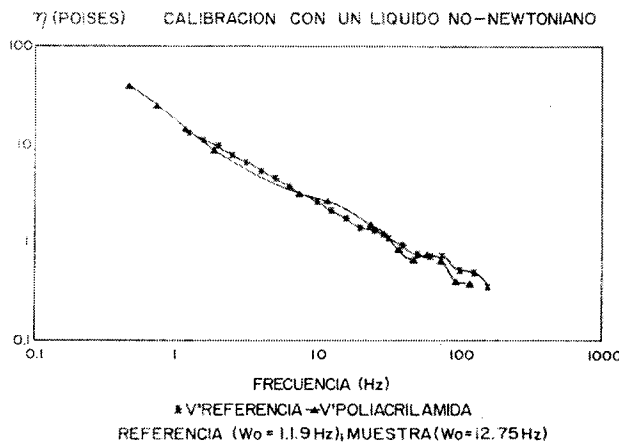


Figura 6. Comportamiento viscoelástico no-Newtoniano para calibración. Referencia estándar

el efecto de la concentración de surfactantes en la viscosidad dinámica. Es claro que $\eta(\gamma)$ varía; por lo cual, este polímero es de carácter no-Newtoniano.

Su viscosidad se incrementa notoriamente al incrementar el porcentaje de surfactante iónico Aerosol OT [bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio] (AOT).

En la figura 8, se muestra el efecto de diversos cationes y su concentración en la viscosidad, donde se observa que un incremento en concentración aumenta considerablemente los efectos viscosos del Li y la P2VP a bajas frecuencias, en cuanto a los zwitteriones (macromolécula que contiene cargas electrostáticas opuestas unidas covalentemente) [14,15] de Ca^{2+} y Na^{1+} no influye fuertemente.

Por último, este equipo se aplica actualmente para estudiar cristales líquidos de carácter liotrópico [16].

Conclusiones.

Con éste desarrollo se ha logrado obtener un sistema que sustituye a uno comercial, que puede resolver necesidades industriales y de investigación con las ventajas de que su calibración, reparación y mantenimiento resulta de gran facilidad, puesto que es un diseño propio, y con

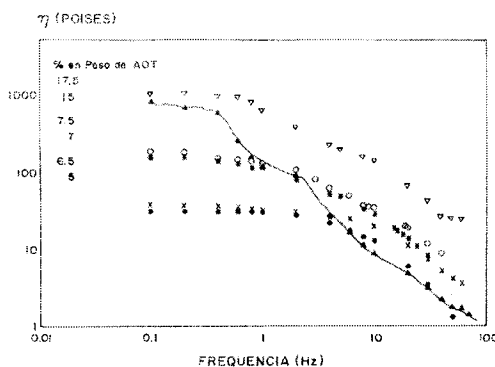


Figura 7. Efecto de la concentración de surfactante en la viscosidad dinámica de un polímero iónico.

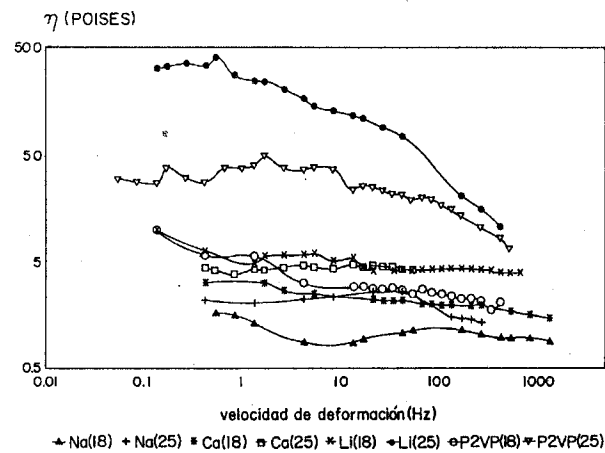


Figura 8. Variación de la viscosidad con el contenido cationico (Na; Ca; Li; P2VP) en sulfobetainas al 25 y 18 por ciento.

componentes de uso común en el sistema electrónicos convencional. Al estar constituido con componentes de estado sólido su tiempo de estabilización es menor que uno de válvulas eléctricas, el cual es del orden de 30 minutos y altamente variable por efecto del envejecimiento que sufren las válvulas electrónicas. También las vibraciones mecánicas no alteran su funcionamiento y su calibración se mantiene por tiempos mayores, situación que no pasa en un sistema de válvulas eléctricas. Este sistema se aplicó en determinar el comportamiento reológico de polímeros iónicos. En particular, en poli(visilpiridina-sulfopropilbetainas [P4VP y P2VP]) con un 60 % de grupos iónicos y un surfactante iónico [Aerosol OT [bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio] (AOT). Logrando estudiar el efecto de la concentración y tipo de catión sobre las propiedades reológicas de dos polímeros iónicos como son los ionómeros (polizwitteriones) de una serie de sulfobetainas alifáticas ó aromáticas. Actualmente se aplica en la investigación de cristales líquidos, con lo cual, se demuestra la versatilidad de nuestro diseño [16].

Agradecimientos

Agradecemos al Dr. Octavio Manero B. del IIM-UNAM y al M. en C. Mario Valdés Marquez por apoyo y facilidades brindadas para la realización de este sistema. También a E. Antonio Caballero R por su respaldo técnico.

Referencias

[1] Theory and practice of tribology. CRC Press, volume 1 (1983),
 [2] Theory and practice of tribology. CRC Press, volume 2 (1992),
 [3] P.Sherman Industrial rheology with particular reference to foods, pharmaceuticals, and cosmetics (Academic Press, London and NewYork, 1970)
 [4]Manual Viscosímetro Brookfield Sinchro-Lectric, (1990)

- [5] H. A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Rheology, Elsevier (1989).
- [6] Analog Data Manual, Signetics (1982).
- [7] Mario Valdés Márquez, *Estudios Reológicos de Polímeros Iónicos*, Tesis Fac. Ciencias UNAM 1992.
- [8] The TTL Data Book for Design Engineers Second Edition Texas Instruments (1976).
- [9] Benjamin C. Kuo, *Automatic Control Systems*, prentice-hall, Inc. (1991)
- [10] Cyrus W. Cox, William L. Reuter, *Circuits, Signals; and Networks*. Collier Mc. Milland International Editions (1969).
- [11] Linear Data Book National Semiconductors (1980)
- [12] Manual del Reogoniómetro Weisenberg R-19, (1980)
- [13] F. N. Cogswell, *Polymer Melt Rheology* George Godwin (1981).
- [14] Bredas, J., *Macromoleculas* 21,1633 (1988)
- [15] Neil, S, Davidson, *Macromoléculas* 21, 112, (1988)
- [16] Mario Valdés, Octavio Manero, J. Felix A. Soltero and Jorge E. Puig, *Rheology of Lyotropic Liquid l T, Crystals of Aerosol OT*, Journal of Colloid and Interface Science 160, 59 (1993).