ERREOLOGIAREN HASTAPENAK

Antxon Santamaria & Jesus Mari Aizpurua

ELHUYAR Kimika-Taldea

udako euskal unibertsitatea

Altza bilduma - 3



Aurrerki Kutxa Munizipalak

Babestutako argitarapena

Edición patrocinada por la

Caja de Ahorros Municipal
de San Sebastian

ELHUYAR KIMIKA-TALDEA

ERREOLOGIAREN HASTAPENAK

ANTXON SANTAMARIA, Fisika zientzietan doktorea
Donostiako Kimika-Fakultateko Erreologi Laborategia

JESUS MARI AIZPURUA, Kimika zientzietan lizentziatua
Donostiako Kimika-Fakultateko Kimika Organikoko Laborategia

IRUDIGILEA: Jose Luis Martinez
MAKETA: M.Karmen Urdangarin

(C) Copiryght: ELHUYAR KULTUR ELKARTEA
Argitaletxea: ZUBIZE, S.A.
I.S.B.N.: 84-86158-21-4
Lege Gordailua:
Inprimategia: DONOSTI AURREZKI-KUTXA

AITZIN SOLASA

Donostiako Kimika-Fakultatean 1978-79 ikasturtean hasi nintzen Erreologia gaia irakasten eta euskaraz irakasten baita ere, kurtso hartako ikasle talde baten euskarazaletasunak bultzatuta.

Geroztik, urtez-urte, ez da Erreologia asignaturan euskaldun talderik faltatu eta hasieran abentura **amateur** bat besterik izan ez zitekeena, gaur egun euskararen konkistatxo berri bat bezala kontsidera daiteke; Erreologia -bi **errez**- eskubide osoz idatz dezakegu, **Rheology = Reologia**, garai batean idatzi genuen bezala.

Izan ere, teoria zein laborategi-lanak, Lizentziatur Tesiak eta Tesi Doktoralak, euskaraz garatu izan dira, Erreologiaren hizkuntzaz eta mamiaz pizkanaka-pizkanaka, gero eta gehiago jabetuz.

Orain, *Jesus Mari Aizpuruaren* eskutik, **Erreologiaren Hastapenak** liburua aurkezten dut, asignatura hau euskaraz ikasten dutenen lana errazteko -beraien desesperazioa horren handia izan ez dadin- eta Kimika Makromolekularraren arloan diharduten ikertzaileek, Erreologian, sarritan erabili beharko luketen makulua dela ikus dezaten.

Eskertzekoa dut *Gonzalo Martín Guzmán* irakasleak nigan ipini zuen konfiantza, Makromolekulen Departamenduaren baitan Erreologia Laborategia gara nezan. *Don Gonzalo* izan zen Erreologiaren mundu berrira abiatu ninduena.

Jesus Mari Aizpurua, izan dudan ikasle onentakoa, gaur Kimika Organikoko departamentuan ikertzaile fina, liburu honen egile kidea da. Benetan eskertzekoa da bere lana, *Jesus Mari*ren egile-partizipaziorik gabe liburu hau ezinezkoa bait litzateke.

Nire esker beroenak ere *Juanjo Peña* eta *Mª Eugenia Muñoz*eri, laborategiko lankideak, ikerketa lanetan etsigabekoak, Erreologia zertan den egunetik egunera aurki arazten digutenak. Halaber, *Jose Luis Martinez* ***"Einstein"***-i, denbora batez laborategiko partaidea eta liburu honen marrazkien egilea.

Esker bereziak *Inaki Irazabalbeitia*ri, liburu honen egiazko **alma mater**-a. Bere laguntzaz, insistentziaz eta apur bat ere bere mehatsupean egin bait da liburu hau.

A. Santamaria

Donostia, 1983.eko Azaroak 8

OHARRA: Liburu honek Euskararako Kabinete Teknikoaren diru-laguntza izan du.

A U R K I B I D E A

Orr.

AITZIN SOLASA 3

AURKIBIDEA 5

1.- ERREOLOGIA ETA JOKAERA BISKOELASTIKOA 7

1.1.Sarrera 9 - 1.2.Deborah-ren zenbakia 10 - 1.3.Jokaera biskoelastikoa eta besteak 12 - 1.4.Deformazioa. Tentsioa eta denbora: ekuazio konstituegileak 14 - 1.5.Mozte-fluxu monodirekzionala; liskatasuna eta tentsio normalak 19.

2.- JOKAERA BISKOELASTIKOA ADIERAZTEKO EXPERIMENTUAK..... 25

2.1.Denborarekin linealki erlazionatuta dauden experimentuak 27 - 2.2.Mozte-experimentu dinamikoak edo bibrazio--experimentuak 31 - 2.3.Liskatasun dinamikoa 35 - 2.4.Tentsio/deformazio erlazio lineala luzatze sinple eta konpresio-experimentuetan 37

3.- JOKAERA BISKOELASTIKOA POLIMEROTAN 43

3.1.Adibide modura hartutako sistema polimerikoen deskripzioa 45 - 3.2.Fluxu motela edo creep delakoa 47 - 3.3.Tentsio-lasaikuntza modulua 51 - 3.4.Pilatze- eta galtze-moduluak 52

4.- LISKATASUNA ETA TENTSIO NORMALAK POLIMEROETAN 57

4.1.Liskatasuna polimeroetan 59 - 4.2.Polimeroen parametro molekularren eragina liskatasunean 60 - 4.3.Liskatasuna disoluzioetan 64 - 4.4.Tentsio normalak eta parametro molekularrak 66

5.- LISKATASUNAREN TENPERATURAREKIKO DEPENDENTZIA..... 71

5.1.Sarrera 73 - 5.2.Gainezartze-metodoa 73 - 5.3.Eragin-kortze-energia eta parametro molekularrak 79 - 5.4.Williams/Landel eta Ferry-ren ekuazioa eta bolumen librearen teoria 81

Orr.

6.- POLIMEROEN LISKATASUN-TEORIAK..... 89

6.1.Sarrera 91 - 6.2.Free draining delako polimeroa eta babeste hidrodinamikoa 92 - 6.3.Bueche-ren teoria 98 - 6.4.Korapilatzearen teoria 100 - 6.5.Polimero polidispertsuen kasua 102

7.- ERREOMETRIA 107

7.1.Sarrera 109 - 7.2.Hileodi-biskosimetria 109 - 7.3.Mutur-efektuak; Bagley-ren zuzenketak 114 - 7.4.Biskosimetria birakaria 117 - 7.5.Beste neurketa-motak 123

8.- PUZTEA ETA DISTORTSIOA..... 129

8.1.Puztea eta distortsioa 131 - 8.2.Distortsioarengain eragiten duten aldagai fisiko-kimikoak 134 - 8.3.Fluxu ez-egonkorra azaltzeko proposatutako mekanismoak; adierazpen erreologikoa 138

9.- HARI-ZUNTZEN ERREOLOGIA 143

9.1.Sarrera 145 - 9.2.Fluxu extentsionalaren azterketa 146 - 9.3.Luzatze-liskatasunaren determinazio experimentala 149 - 9.4.Parametro molekularren eragina 153 - 9.5.Tiratze-erresonantzia 154

10.- ERREOLOGIAREN BESTE ZENBAIT ALOR..... 159

10.1.Elikagaien erreologia 161 - 10.2.Elikagaien erreologiari buruzko zenbait adibide 161 - 10.3.Esegidura industrialen erreologia 165 - 10.4.Esegidura industrialen zenbait erabilpen 169

A.ERANSKINA..... 175

B.ERANSKINA..... 179

1.- ERREOLOGIA ETA JOKAERA BISKOELASTIKOA.

1.1.- SARRERA

1.2.- DEBORAH-REN ZENBAKIA

1.3.- JOKAERA BISKOELASTIKOA ETA BESTEAK

1.4.- DEFORMAZIOA. TENTSIOA ETA DENBORA: EKUAZIO KONSTITUEGILEAK

1.5.- MOZTE-FLUXU MONODIREKZIONALA; LISKATASUNA ETA TENTSIO NORMALAK

1.1.- SARRERA

1928.urteko udan, **Pensilvannia**-ko **Easton**-en, *Reiner*, *Bingham* eta beste ikertzaile batzuren arteko bilera batetik sortu zen gaur egun Erreologia bezala ezagutzen dena. *Reiner*-ek dionez, horrelako elkarrizketa izan omen zuten (1):

Bingham-ek, hurbildu eta honela esan zidan: ***Hona hemen zu eta biok. Zu injinerua eta ni kimikaria, biok elkarrekin lanean, problema berdinetan murgilduak. Koloideen kimikaren garapenarekin egoera hau gero eta arruntagoa izango da. Gure problema amankomun hauetaz aritzeko Fisikaren adar berri bat sortu behar dugu.***

Nik, zera erantzun nion: ***Fisikaren adar hori jadanik sortuta dago: ingurune jarraien mekanika da bere izena.***

Ez, ez, izen horrek ez du balio *erantzun zuen Bingham-ek,* ***horrelako izen batek kimikariak izutzea besterik ez luke egingo.***

Beraz, *Bingham* -ek hizkuntza klasikoen irakasle baten aholkua jaso ondoren, **Erreologia** (Rheology; **reo** grezieraz isuri da) izena asmatu zuen, *Heraklito*-ren **παντα ρει** (gauza guztiak isurtzen dira) esaera zientzia berriaren **motto** bezala hartuz.

Reiner-ek adierazten digunez, *Bingham* izan zen, beraz, Erreologia zientzia berriaren sortzailea. Erreologia hitzaren zentzu etimologikora lotzen bagara, **Fluxuaren zientzia** dela esan dezakegu, eta, beraz, ez litzateke baizik eta Mekanikaren atal bat besterik izango.

Baina ez ditugu ahaztu behar Bingham-en hitzak. Ikertzaile honen iritziz, zerbait berria behar zen. Koloideen kimikak sortzen zituen problemen aurrean, kimikari, fisikari eta injineruek elkartu zitzakeen zientzia bat. Eta hau ezin zitekeen Mekanikaren atal bat soilik izan; aurrerantzean, Erreologian kimikariek parte handia hartuko zuten eta ingurune jarraien mekanika ez zen Erreologiaren zati bat baizik izango.

1930.tik aurrera, koloideen kimikak izugarrizko aurrerapenak jasan zituen eta makromolekula edo polimeroen kimikari irekizion bidea. Geroztik, Erreologia eta polimeroen zientzia elkarrekin joan izan dira beti zientziaren bidetik.

Baina Erreologia ez zen polimeroetara bakarrik mugatu. Material guztietan, bai solido nahiz likidoen antzekoetan, eraikigintza-materialetan nola elikagaietan, Mekanika klasikotik apartatzen ziren portaera fisikoak azaltzen ziren. Hortaz, eredu berriak eraiki behar jokaera plastikoa, jokaera ez-newtondarra edo jokaera biskoelastikoa azaltzeko; tresna eta aparatu berriak diseinatu behar neurketa berriak egiteko. Industria eta ikerketaren arteko loturak indartuz joan ziren eta erreometria desarroilatzen zen bitartean, barne-egitura eta propietate erreologikoen arteko erlazioen ezagueran sakontzen zen.

Erreologiak bere bidea jarraitzen zuen. *Bingham*-en lehen hitzek bere esangura osoa hartzen zuten, eta Erreologia Fisika eta

Kimikaren sail bat bezala kontsideratzen hasi zen. Horrela sortu zi ren **British Society of Rheology, American Society of Rheology, Deutsche Rheologische Gesellschaft** eta abar, Fisika eta Kimika Elkarteen atalak bezala. Espainian ere, 1980.an *(Last but not least)* **Sociedad Española de Reología** sortu da, **Real Sociedad Española de Física** eta **Real Sociedad Española de Química** elkarteen baitan, talde espezializatua bezala.

Gaur egun Erreologiak, zientzia bezala, bere erabateko finkotasuna aurkitu duela esan dezakegu. Aldizkari bereziak argitaratzen dira, mintegi ugari egiten da, unibertsitate nola industria eta laborategi ofizialetan, ikerkuntzan eta irakaskuntzan milaka erreologilarik dihardu lanean (Estatu Batuetan bakarrik, 2.000 inguru).

Erreologia hitzaren esangura (**Fluxuaren zientzia**) zabaldu egin da eta gaur egun, tentsioa, deformazioa eta denbora aldagaiak edonolako materialentzat erlazionatzen dituen zientzia dela esan dezakegu. Hona hemen, adibide bezala, laurtero egiten den Nazioarteko Erreologia Kongresuaren zortzigarren edizioko egitarauaren laburpena (2):

Hastapenak:	Gai Orokorrak
	Teoria
Fluidoak :	Fluidoen Dinamika
	Erreometria
	Polimero-disoluzioak
	Polimero urtuak
	Esegidurak
Aplikazioak:	Polimeroen prozesaketa
	Kautxuak
	Polimero solidoak
	Bioerreologia
	Miszelanea (labainkariak, elikagaiak, etab.)

Ikuspegi desberdinetatik begira daiteken mundu zabala da beraz, Erreologiaren mundua. Fisikari, kimikari, injineru, biologilari etabarrek elkarrekin lana egiteko eremu aberatsa, *Bingham*-ek espero zuena baino gehiago, agian.

1.2.- DEBORAH-REN ZENBAKIA

Heraklito-ren esaerak **gauza guztiak isurtzen dira**, material solido eta likidoen arteko dialektikara garamatza. Material oro isurtzeko gauza bada, Erreologiak **solidoekin** ere egin beharko du lana. Baina **solidoen** erlaxazioa, lasaikuntza, amore ematea, oso motela da, motelegia batzutan gure experimentuak aurrera eramateko.

Solido eta likidoen arteko mugak, *Heraklito* -ren esaeraren arabera, ondo finkatu gabe zeudela ikusi zuen *Reiner*-ek eta **Heraklito Iluna** argitu nahirik, oinarrizko kontzeptu bat sortu zuen: **Deborah-ren zenbakia.**

Hona hemen *Reiner* inspiratu zuen *Deborah* -ren salmoaren zatia:

Mendiak, bai eta Sinai ere, isuriz doaz Jaunaren aurrean

Heraklito-ren esaerarekin konparatuz, kantu honek zerbait berria eskaintzen digu. *Deborah Heraklito* baino areago doa. Gauza guztiak isuriz doaz; mendiak ez dira beraz, exzepzioa izango, baina *Deborah*-k dionez, mendiak ez dira gizonaren aurrean isuritzen, **Jaunaren aurrean** baizik. Zergatik ez zigun *Heraklito*ilunak puntu hau argitu?. Irakurleak Erreologia/Teologia nahaste-borraste hau barkatuko digutelakoan gaude, batez ere gauzak argitzeko balio baldin badu; ez bait dugu ahaztu behar gizonaren behaketa/experimentazio denbora finitoa dela eta Jaunarena berriz, infinitoa. Beraz, gizonak ezin dezake ikus -bere bizi guztia horretara eskeintzen badu ere- mendi baten fluxua, azken hau motelegia bait da. Baina Jaunak (edo behaketa-denbora infinitoa izan dezakeen izaki batek) bai; zeren eta, zer dira 10^{30} segundo (mendi batek egiteko eta desegiteko, isurtzeko, behar duen denbora) behaketa-denbora 10^{60} segundotakoa denean?.

Hau, guzti hau kontutan izanik, *Reiner*-ek honela definitu zuen Deborah-ren zenbakia:

$$De = \frac{\text{Lasaikuntza-denbora}}{\text{Behaketa-denbora}}$$

Lasaikuntza-denbora, tentsio baten aurrean material batek aurkezten duen exponentzialaren funtzioagatik kalkula daiteke. Material batzuek azkarrago etsitzen dute, lasaitzen dira, besteak baino. Gure eguneroko bizian likidoak bezala kontsideratzen ditugunak,lasaikuntza-denbora txikiak dauzkate; adibidez, uraren lasaikuntza-denbora 10^{13} segundotan ebaluatzen da. Bestalde, solidoek lasaikuntza-denbora askoz ere handiagoak dituzte.

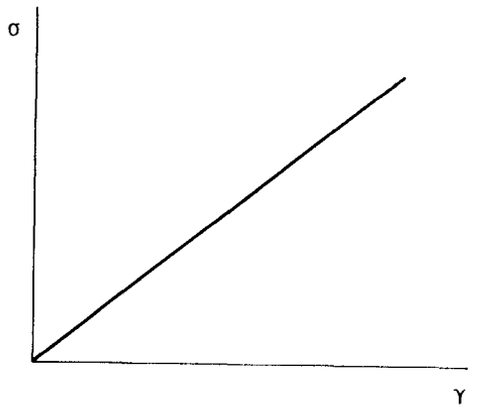
Behaketa-denbora da Deborah-ren zenbakian agertzen den aldagaia. Behaketa-denbora nahi adina txikia edo handia kontsidera badezakegu, ura solidoa bezala jo dezakegu eta mendiak likidoak bezala. Izan ere, likidoa tentsio mekanikoaren menpean etengabe formaz aldatzen ari dela kontsideratu ohi da, eta hori gertatuko litzateke mendiekin behaketa-denbora 10^{60} segundo balitzateke. Ukaren kasuan, behaketa-denbora oso txikia kontsideratuz (adibidez 10^{20} sg) urak solido baten portaera izango luke denbora horretan bere forma ez bait litzateke aldatuko, nahiz eta aplikatutako tentsioa handia izan. Ur-molekulek ez lukete mugitzeko denborarik izango eta ez litzateke deformazio kontinuorik sortuko. Solido eta likido kontzeptuak, beraz, denborarekiko erlatiboak dira, eta *Reiner*-ek Deborah-ren zenbakia sortu zuenean zera ezarri zuen: $De \longrightarrow \infty$ denean, solido antzeko jokaera baten aurrean aurkitzen gara eta $De \longrightarrow 0$ denean, likido antzeko joera izango dugu. Baina $De = \infty$ berdintza behaketa-denbora asko gutxituz ere lor daiteke eta $De = 0$ berriz, behaketa-denbora handiak bihurtuz.

Azken finean, *Heraklito* ilunaren esaera beti beteko da, behaketa-denbora ∞ egiten baldin bada; kasu horretan $De = 0$ izango bait da eta, beraz, edozein materiala likidoa izango da, eta isuri egingo da.

1.3.- JOKAERA BISKOELASTIKOA ETA BESTEAK

Gure lanean, gure ikerketetan, eguneroko bizian ordea, ez dugu teorian eskeintzen ari garen aukera zabala izaten. Irakurleak ebalua dezake, segundotan, zein den -ikertzaileok daramagun bizitza latz honetan- lor dezakegun behaketa-denborarik handiena. Eta hori, lanpostua pentsatzen genuen baino lehenago ez badugu galtzen!. Beraz, konforma gaitezen dugunarekin eta saia gaitezen Erreologia gure mugetara finkatzen. Zorionez, liburu honetan ikusi ahal izango dugun bezala, tenperatura gure laguntzailea izango da, eta tenperatura/denbora gainezarmenak bide berriak eskeiniko dizkigu.

Solido kontzeptuan gehiago sakontzeko, *Hooke* arkitektu ingelesarengan jo behar dugu, 1676.urtean berak proposatutako esaera-ra, hain zuzen: **Ut tensio, sic vis**; hots, nolako tentsioa, halako deformazioa. Hori da solido hookear edo ideal batetan gertatzen dena, 1.irudian adierazten den bezala.



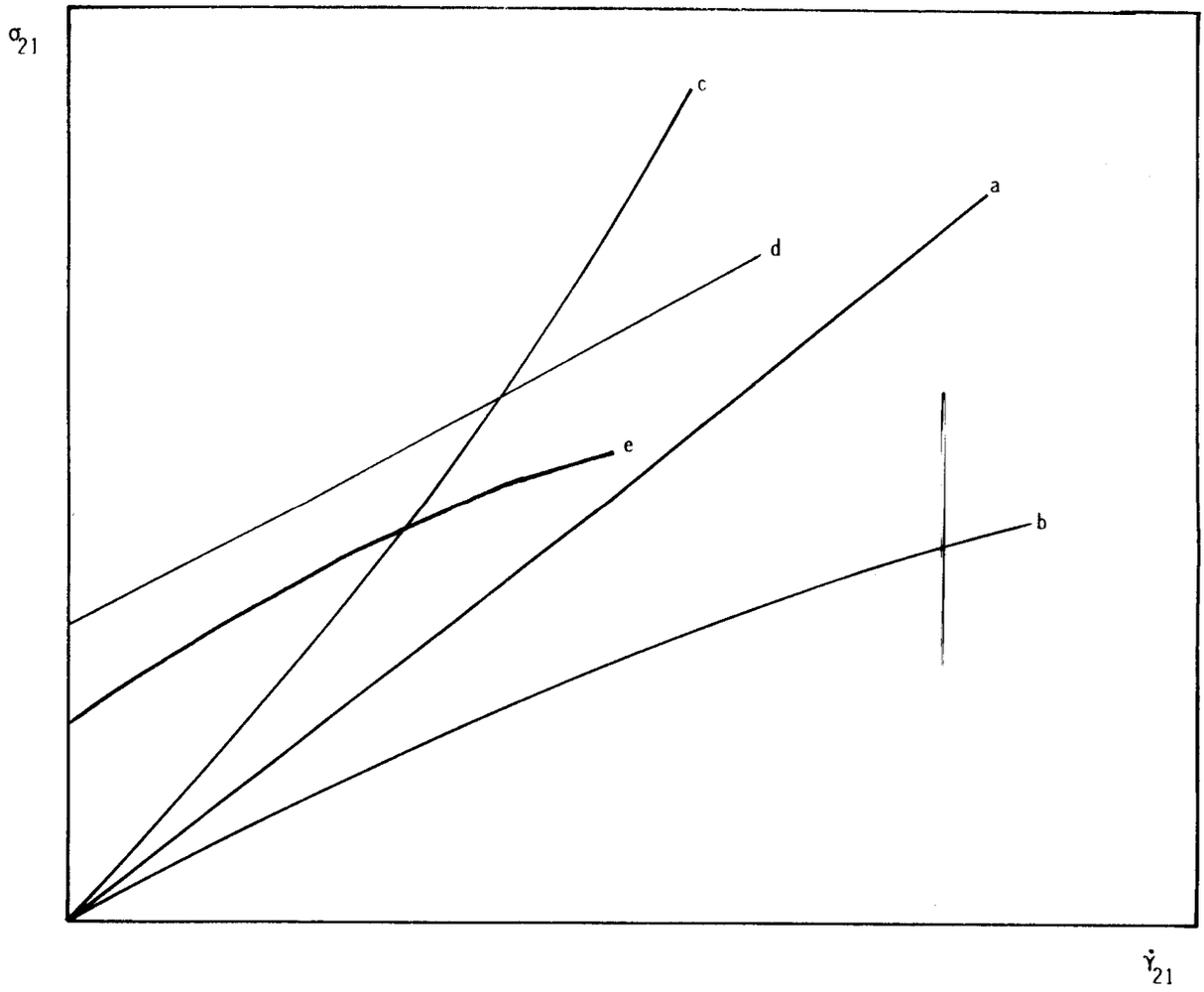
1.Irudia: Tentsio,σ, eta deformazioa, γ, arteko erlazioa solido Hookear batentzat.

Eta, denborarekin zer?, galde egin diezaiokegu gure buruei. Ba, denborarekin ezer ez, erantzungo liguke *Hooke*-k bere solidoa ideala bait da, eta honela izanik behin ere ez bait da erlaxatzen edo lasaitzen; bere egiturak ez du behin ere amore ematen. Solido ideal, *Hooke*-ren solido honek bai, baina,zerk edo nork ez du etsitzen gaur egun?...

Hortaz, solido hookear ideal honetan tentsioa eta deformazioaren arteko erlazioa konstante mantentzen da denborarekiko. Bestalde, tentsioa ezarri eta deformazioa lortu ondoren, tentsioa ezarri eta deformazioa lortu ondoren, tentsioa erretiratzen badugu, solidoak bere hasierako forma birreskuratuko du; fenomeno honi elastikotasuna esan ohi zaio. Elastikotasuna eta **materialen memoria** kontzeptu sinonimo bezala kontsidera ditzakegu, zentzu zabal batean behintzat.

Material solido idealek memoria infinitoa izango lukete eta guztiz elastikoak izango lirateke; denbora iragan ala, memoria hau ez zaie ahultzen, barne-egiturak etsigabe diharduelarik. Azken finean, mundu honetan bizi garenontzat Deborah-ren zenbakia infinitoa da.

Likidoei dagokienez, likido newtondarra dugu adibiderik txintxoena. Likido idealak bere forma etengabe aldatzen du, eta ezin daiteke, beraz, deformazioaz hitzegin kasu honetan. Deformazioa denborarekin etengabe aldatzen doa, baina deformazio-abiadura konstante mantentzen da. Kasu honetan materialaren jokaera liskatsua edo biskosoa dela esan ohi da; liskatasuna tentsioa eta deformazio-abiaduraren arteko erlazioa da eta konstantea mantentzen da, 2.irudiak adierazten digun bezala.



2.Irudia: Zenbait likidoen jokaera mozte fluxuan: a) Newtondarra, b) ez-newtondarra, pseudoplastikoa, c) ez-newtondarra, dilatantea, d) Bingham-ekoa edo plastikoa.

Likido newtondarrek energia guztia xahutu edo disipatu egiten dute, ez dira, beraz, batere elastikoak, ezin bait dute inolaz ere beren forma orginala birreskura. Hauen memoria zero dela esan dezakegu, ahin txikia bait da berauen lasaikuntza-denbora. Nahiz eta behaketa-denborarik txikiena kontsideratuko bagenu ere, likido newtondar idealek likido bezala jokatuko lukete, beraien Deborah-ren zenbakia zero delako.

Hooke eta *Newton*, solido elastiko ideala eta likido liskatsu ideala, hona hemen gure eremuaren mugak. Eta, tartean zer?; ba... tartean dena, errealitatea, material ororen egiazko jokaera, erreologoek sinplifikatzen saiatzen garen jokaera konplexuak. Adibidez, polimero urtu baten erlaxazio edo lasaikuntza-denbora 10^2 segundo delarik eta experimentazio-denbora ere 10^2 segundo baldin bada, nola sailka material hori?, likido liskatsu ala solido elastiko bezala?.

Erantzuna, irakurleari salomonikoa iruditzen bazaio ere, materiala **biskoelastikoa** dela da. Elastikoa da, kapaz bait da energia pilatzeko eta egoera orginala maila batean gogoratzeko, baina halaber, liskatsua da energia xahutzen duelako eta memoria azkar galtzen duelako.

Polimero solido baten jokaera ere biskoelastikoa da; lasai kuntza-denbora likidoaren kasuan baino altuagoa bada ere, denboraren iraganarekin fluxu motela edo **creep** delakoa agertzen da, ez guztiz solido ez likido den egoera bat aurkeztuz. Batzuetan jokaera hori ikusteko ikerleak pazientzia apur bat beharko du izan (ordu batzuk, egun batzuk, hilabete pare bat...) baina **ars longa, vitae brevis** izanik ere, polimeroen biskoelastikotasuna behintzat ondo atzeman daiteke.

Baina, jokaera biskoelastikoa ez da polimeroetan bakarrik azaltzen. Adibidez, esnearen gaina, odol koagulatua, jogurta,mamia, irinaren masa, gelatinak eta hainbat eta hainbat produktuk biskoelastikotasun nabarmena adierazten dute.

Biskoelastikotasunak, beraz, Erreologiaren alor handi bat betetzen du, baina ez eremu osoa. Badaude likido guztiz liskatsuak direnak; hots, biskoelastikotzat ezin kontsidera daitezkeenak, baina newtondarrak ere ez direnak. Likido hauei **likido ez-newtondarrak** esaten zaie eta **pseudoplastikoak** ala **dilatanteak** izan daitezke. 2.irudian ikus dezakegun bezala, kasu hauetan liskatasuna (σ eta γ-ren arteko erlazioa) ez da konstantea mantentzen, likido newtondarretan bezala. Pseudoplastikoen kasuan liskatasuna gutxituz doa deformazio-abiadura handitzen den neurrian, dilatanteetan alderantzizkoa gertatzen delarik. Polimero urtu eta disolbatu gehienak, biskoelastikoak izatez gainera, pseudoplastikoak dira. Jokaera dilatantea nahiko arraroa da, baina zenbait plastisoletan ager daiteke. Odola, tomate-salda, platano-pureak eta anitz sopa eta saltsa pseudoplastikoak dira.

Bingham-en jokaera plastikoa ere aipagarria da. Jokaera hau 2.irudian agertzen dugu. Dakusagunez, tentsio kritiko bat lortu arte deformazio-abiadura zero da, jokaera solido batena dela adierazi. Baina behin tentsio hori gaindituz, jokaera, likido newtondarrena edo likido ez-newtondarrena izan daiteke. Pintura plastikoak eta zenbait plastisolek jokaera hau aurkeztu behar dute benetan erabilgarriak izan daitezen. Izan ere, brotxaren bidez tentsio kritikoa gainditzen dugu eta pintura pareta batean igurtzi dezakegu (mozte-fluxua lortuz), baina brotxaren indarrik gabe, grabitatearen eragina ez da nahikoa pintura behera amiltzeko, tentsio kritikoa baino txikiagoa bada behintzat. Bingham-en jokaera plastikoa, lokats-suspentsiotan, patata-pureetan, mantekilan eta beste produktu askotan ere ikus daiteke.

Hauek dira Erreologiak aztertzeko proposatzen dizkigun zenbait jokaera. Jokaera berezi hauetan sakontzeko, saiakuntza bereziak egin behar, baina hauetan parte hartuko duten aldagaiak, beti honako hauek izango dira: tentsioa, deformazioa (edo deformazio-abiadura) eta denbora.

1.4.- DEFORMAZIOA. TENTSIOA ETA DENBORA: EKUAZIO KONSTITUEGILEAK

Bai jokaera biskoelastikoaren kasuan eta baita jokaera elastikoaren kasuan ere, deformazio-egoera, puntu batetan, deformazio-tentsorearen bidez agertzen da. Puntu horri elementu kubiko bat

dagokiola kontsideratzen badugu, deformazio-tentsoreak kubo horren angeluen eta dimentsioen aldaketak adieraziko dizkigu. Deformazio--abiadura tentsoreak, dimentsio eta angelu-aldaketa horien denborare kiko deribatua adierazten du. Halaber, tentsio-egoera tentsore baten bidez (tentsio-tentsorearen bidez, hain zuzen) emana datorkigu. Tentsio-tentsoreak, elementu kubiko honen azaletan eragiten duten indarrak agertzen ditu.

Deformazio infinitesimal baten kasuan, deformazio-tentsorearen osagaiak honela adierazten dira, koordenatu cartesiarretan:

$$\gamma_{ij} = \begin{pmatrix} 2\dfrac{\partial u_1}{\partial x_1} & \dfrac{\partial u_2}{\partial x_1} + \dfrac{\partial u_1}{\partial x_2} & \dfrac{\partial u_3}{\partial x_1} + \dfrac{\partial u_1}{\partial x_3} \\ \dfrac{\partial u_2}{\partial x_1} + \dfrac{\partial u_1}{\partial x_2} & 2\dfrac{\partial u_2}{\partial x_2} & \dfrac{\partial u_2}{\partial x_3} + \dfrac{\partial u_3}{\partial x_2} \\ \dfrac{\partial u_3}{\partial x_1} + \dfrac{\partial u_1}{\partial x_3} & \dfrac{\partial u_2}{\partial x_3} + \dfrac{\partial u_3}{\partial x_2} & 2\dfrac{\partial u_3}{\partial x_3} \end{pmatrix} \qquad (1)$$

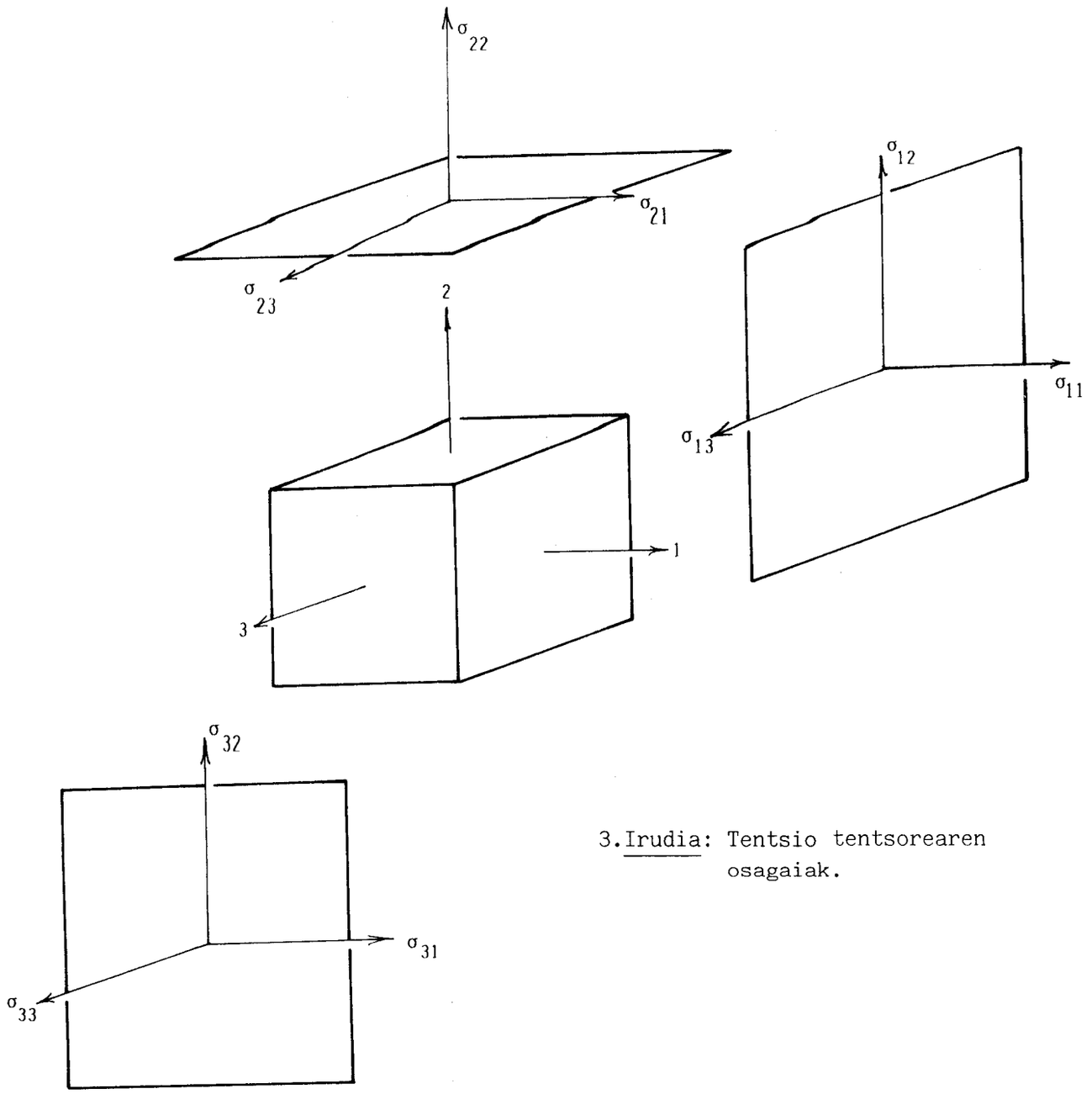
x_i (i=1,2,3) deformazioa aztertzen ari garen puntuaren koordenatuak dira eta u_i, deformazioaren ondorioz puntuak izandako desplazamendua; adibidez, $u_i = x_i - x_i^o$, o goi-indizeak hasierako egoera (deformaziorik eza) adierazten duelarik.

Deformazio-abiadura tentsorea berdin formulatzen da, baina u_i-ren ordez v_i (desplazamendu-abiadura $\partial u_i/\partial t$) erabiliz.

Deformazioarekin eta honek denborarekiko daukan dependentziarekin, tentsio-egoera agertzen da. Tentsioa adierazteko tentsio-tentsorea erabiltzen da:

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \qquad (2)$$

Tentsio-tentsorearen esanahi fisikoa ikusteko, kontsidera dezagun 3.irudia.

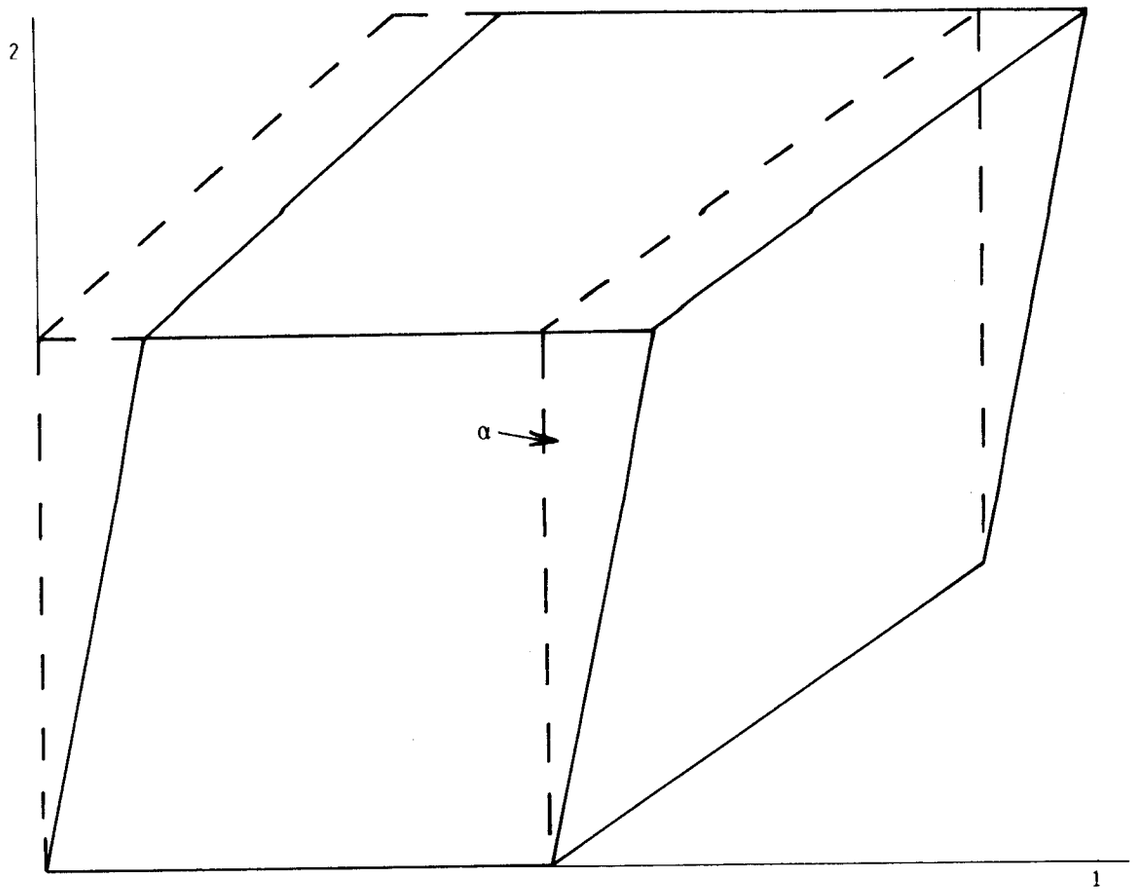


3.Irudia: Tentsio tentsorearen osagaiak.

Irudi honetan ikusi ahal dugun bezala, i azpindizeak aurpegi bakoitzari dagokion direkzioa adierazten du eta j azpindizeak indarraren direkzioa. Tentsio normalak i=j denean azaltzen dira.

Definitu ditugun tentsoreak eta hauen arteko erlazioak erabiltzen ohitzeko, Erreologian askotan kontsideratzen den kasu bat aztertuko dugu: mozte-experimentu baten kasua.

Mozte sinplearen kasuan, elementu kubikoaren aurkako bi aurpegiek mugimendu erlatibo bat aurkezten dute, batak bestearekiko irristatze-efektu bat sortuz, 4.irudiak erakusten duen bezala.



4.Irudia: Mozte sinplea elementu kubiko batetan.

Irudi honetan dakusagunez, 1,3 azala, 1 direkzioan irristatzen da. Deformazio-tentsorea koordenatu cartesiarretan, 1 ekuazioaren bidez emana datorkigu eta kasu berezi honetan, osagai guztiak zero direla ikus dezakegu, $\partial u_1/\partial x_2 = tg\ \alpha \simeq \alpha$ ez ezik, beraz:

$$\gamma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \gamma_{12} & 0 \\ \gamma_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (3)$$

$$\gamma_{21} = \gamma_{12} = \frac{\partial u_1}{\partial x_2} = tg\ \alpha \simeq \alpha \quad \text{delarik}$$

Bestalde, tentsio-tentsorea, 3.irudia kontutan hartuz, kasu berezi honetarako, honako hau da:

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (4)$$

$\sigma_{21} = \sigma_{12}$ delarik, simetri kontsiderazioak direla medio. Mozte sinplearen kasuan, beraz, tentsio-tentsoreak eta deformazio-tentsoreak zero ez den osagai bakar bat dute: σ_{21} eta γ_{21} banan-bana. γ_{21} deformazioa eta σ_{21} tentsioa denboraren funtzio dira eta ekuazio baten bidez loturik daude. Ekuazio honi ekuazio konstituegilea esaten zaio eta jokaera biskoelastikoa agertzen du.

Ekuazio konstituegileak (bat baino gehiago bait dago) oso sinpleak dira mozte sinplearen kasuan. Adibidez, $\sigma_{21}(t)$ mozte-tentsioa deformazioaren historiaren arabera honela ipin daiteke:

$$\sigma_{21}(t) = \int_{-\infty}^{t} G(t-t')\ \dot{\gamma}_{21}(t').dt' \qquad (5)$$

Ekuazio honetan, aldaketa sekuentzialen eraginak aditiboak, gehigarriak, direla kontsideratzen da (hortik integral-forma). Integralak $\dot{\gamma}_{21}$ deformazio-abiaduraren historia osoa betetzen du, $-\infty$-tik (denboraren gauean galdutako unea!) oraintxe bertako unea markatzen duen t-raino; historian zehar, t' instante bakoitza kontuan hartuz. $G(t-t')$ lasaikuntza-modulua da. Lasaikuntza edo erlaxazio-moduluaren zentzu fisikoa aurreago ikusiko dugu.

5.ekuazioa integratuz, honako adierazpen alternatiboa lortzen da:

$$\sigma_{21}(t) = \int_{-\infty}^{t} m(t-t')\ \gamma_{21}(t').dt' + G(0).\ \gamma_{21}(t) \qquad (6)$$

Ekuazio honetan, integralak γ_{21} deformazioaren historia betetzen du eta $m(t-t') = dG(t-t')/dt'$ memoriaren funtzioa da.

Aldaketa sekuentzialen eraginak aditiboak direla kontutan hartuz, deformazioa tentsioaren deribatuaren funtzio bezala ipin daiteke:

$$\gamma_{21}(t) = \int_{-\infty}^{t} J(t-t')\ \dot{\sigma}_{21}(t').dt' \qquad (7)$$

$J(t-t')$ konpliantza funtzioa da eta, lasaikuntza-moduluaren kasuan bezala, bere esangura fisikoa aurreago (2.ikasgaian) ikusi ahal izango dugu.

Ekuazio konstituegileak, beraz, mozte-experimentuetan tentsioaren edo deformazioaren egoera adierazten digute, $G(t-t')$, $J(t-t')$ edo $m(t-t')$ funtzioak ezagutuz gero.

Erreologiaren eginkizun inportante bat funtzio hauek determinatzea eta materialaren egiturarekin dituzten erlazioak aztertzea izango da.

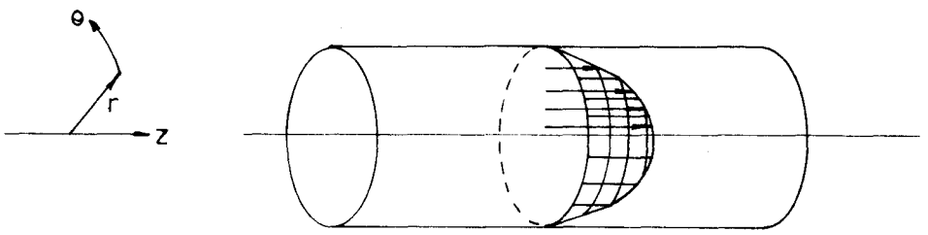
1.5.- MOZTE-FLUXU MONODIREKZIONALA; LISKATASUNA ETA TENTSIO NORMALAK

Erreologiaren atal garrantzitsu bat fluxuari dagokio eta bereziki mozte-fluxu sinpleari. Hainbat eta hainbat problema erreologiko fluxu sinplearen mailan planteatzen da: Poiseuille-k odolaren higidura zainetan aztertzen zuenean mozte-fluxua kontsideratzen zuen, extrusioaren bidez plastikozko pieza bat egiterakoan mozte-fluxu sinplea sortarazten da, hortzak garbitzeko pasta bere tubotik ateraaraztean mozte-fluxu sinple bat desarroilatzen ari gara, mendi batetik behera emeki isuriz doan glaziarraren mugimendua aztertzeko fluxu sinplearen ekuazioak hartu beharko ditugu kontutan, etabar, etabar.

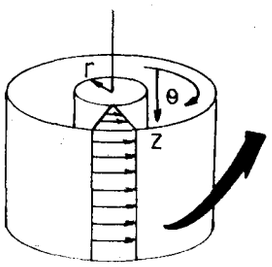
Mozte-fluxua gerta dadin, materialak limitazio geometriko bat jasan behar du. Adibidez, hodi batean dagoelarik, materialak pareten limitazioa pairatzen duelako sortuko da moztea edo ebakidura. Mozte-fluxurik sinpleena (mozte-fluxu sinplea esango dioguna) abiadurak direkzio bakarra duenean gertatzen da.

Fluxu-ekuazioak planteatzeko hiru direkzio kontsideratuko ditugu: 1.direkzioa fluxuarena da; hots, abiaduraren direkzio bakarra (beraz, $v = (v_1, 0, 0)$), 2.direkzioa, abiaduraren aldaketaren direkzioa da, eta 3.direkzioa neutroa da.

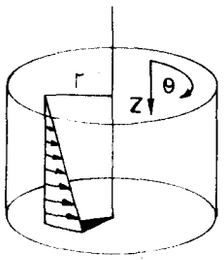
1.TAULA.



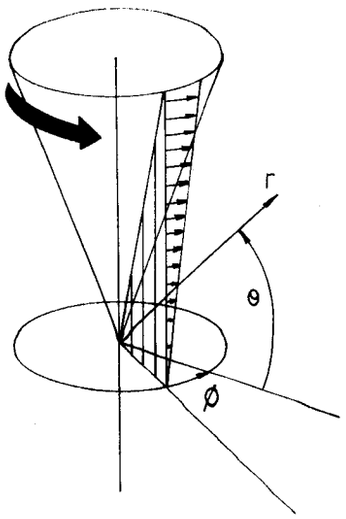
Poiseuille fluxua		
1	2	3
z	r	θ



Couette fluxua		
1	2	3
θ	r	z



Xafla paralelo fluxua		
1	2	3
θ	z	r



Kono xafla	1	2	3
fluxua	Φ	θ	r

1.Taulan mozte-fluxu sinplearen lau kasu kontsideratzen ditugu, hiru lehenengoetan koordenatu zilindrikoak erabiltzen dira eta laugarrengoan koordenatu esferikoak. Taula horretan agertzen ez den bosgarren kasu aipagarri bat ere kontsidera dezakegu: likido bat planu okertu baten azaletik jaurtikiz gero fluxua era monodirekzionalekoa izango litzateke eta berau aztertzeko koordenatu cartesiarrak erabiltzea izango litzateke komenigarriena.

1.Taulan dakusagunez, limitazio geometrikoak direla medio, materialaren elementu guztiek ez dute abiadura berdina. Geometriaren arabera, posizio erlatiboen funtzioan, elementu batzuk besteak baino azkarrago mugitzen dira. Adibidez, 3.kasuan (xafla paraleloak), beheko xafla biraka ari da, goikoa geldirik dagoen bitartean. Beheko aldean dauden material-elementuak azkarrago mugituko dira, goiko aldean daudenak baino.

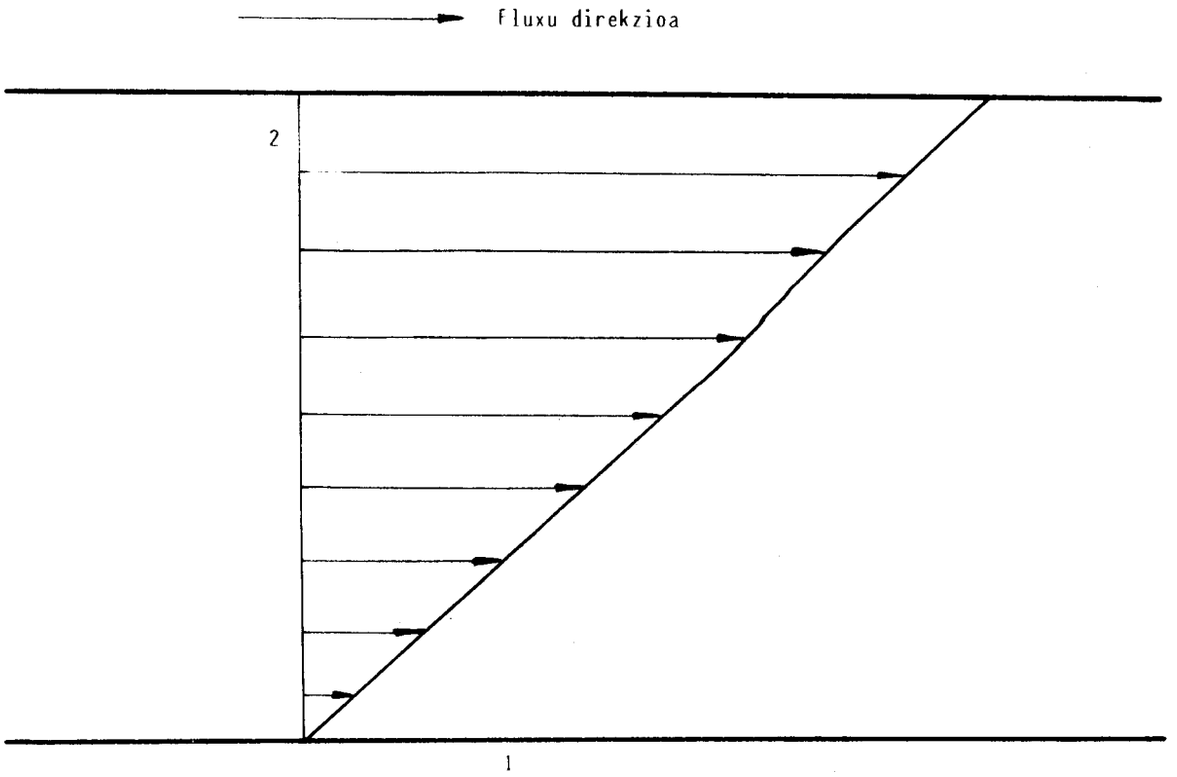
Abiaduraren posizioarekiko dependentzia, limitazio geometrikoen eta elementuen arteko frikzio edo marruskaduren ondorioa da.

Deformazio-abiadura tentsorearen definizioa kontutan hartuz (1.ekuazioan v_i ipiniz u_i-ren partez) hau izango genuke:

$$\dot{\gamma}_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{dv_1}{dx_2} & 0 \\ \frac{dv_1}{dx_2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (8)$$

$\dot{\gamma}_{21} = dv_1/dx_2$ adierazpenari deformazio-abiadura, abiadura-gradientea edo mozte-abiadura esan ohi zaio.

5.irudian, 1.taulan agertzen diren fluxuak detailean ikusten dira. Materialaren bi xafla edo lama paralelo kontsideratuko bagenituzke, irudian agertzen den mugimendu erlatiboa izango genuke.



5.Irudia: Mozte fluxua

Tentsioari dagokionez, materialaren egoera tentsio-tentsoreaz datorkigu emana. Kanpoko indarrei erantzuna bezala sortzen dira materialaren tentsioak. Adibidez, **Poiseuille-n fluxua** gerta dadin tuboaren muturretan ΔP presio-diferentzia bat izan behar da; bestela ez dago mugimendurik ez eta ere mozte-fluxurik. Presio-diferentzia ezartzen denean, materialak tentsioak desarroilatzen ditu eta mozte-fluxua sortzen da.

Likido newtondar baten kasuan, edo hobeto esanda, energia pilatzeko gauza ez den material batetan (soilki liskatsua, beraz) desarroilatzen diren tentsio bakarrak mozte-tentsioak izango dira. Tentsio-tentsorea, hortaz, hauxe izango da:

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{21} & 0 \\ \sigma_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (9)$$

Mozte-fluxu monodirekzionalentzat, tentsioa eta deformazio-abiadura liskatasunaren bidez erlazionatzen dira:

$$\eta = \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}_{21}}$$

Liskatasuna, materialaren elementuen arteko (molekulak edo molekula-agregazioak) marruskadura-indarren neurketa da. Gero eta liskatasuna handiagoa izan, orduan eta kanpo-indar handiagoa ezarri beharko da deformazio-abiadura jakin bat lortzeko. Sistemari ematen zaion energia guztia marruskadura-indar horiek gainditzeko eta deformazio-abiadura bat lortzeko erabiltzen da, eta ezin daiteke berreskura.

Liskatasuna, normalki, **C.G.S.** unitatetan ematen da:

$$\text{Poise} = \frac{\text{dina/cm}^2}{\text{sg}}$$

Liskatasun txikiko likidoetan centipoise = 10^{-2} poise erabiltzen da. Liskatasun handiko materialetan **M.K.S.** unitateak ere erabiltzen dira, tentsioa **Pascal** = **Newton/m**^{2}-tan emanez: **Pascalxsg**$^{-1}$.

Ordain arte esan dugunak, energia pilatzeko gauza ez diren likidoentzat balio du. Baina lehen esan dugun bezala, badaude zenbait likido energia pilatzeko gai direnak, likido biskoelastikoak, esaten baterako. Mozte-fluxu monodirekzionala ere plantea daiteke, noski, likido biskoelastikoentzat; erantzuna, ordea, desberdina izango da.

Likido askotan -hauen artean likido polimerikoak dira nagusienetarikoak- mozte-fluxu sinplean desarroilatzen diren tentsioak ez dira bakarrik σ_{21} mozte-tentsioak, tentsio normalak ere sortzen bait dira. Likido biskoelastikoetan, beraz, mozte-fluxuan agertzen diren tentsioak honako tentsio-tentsorearen bidez adierazten dira:

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{21} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \qquad (10)$$

Tentsio normalak, σ_{11}, σ_{22}, σ_{33} jokaera biskoelastikoarekin erlazionatuta daude, beraz, eta aurreago ikusiko dugun bezala, polimeroen prozesaketan garrantzi teknologiko handia daukate.

Likido **klasikoetan**, liskatasuna nahikoa bada, material baten fluxu-joera ondo ezagutzeko, likido biskoelastikoetan liskatasuna ez da nahikoa, mozte-tentsioaz aparte, tentsio normalak agertzen bait zaizkigu. Likido biskoelastiko bat ongi ezaugarritzeko, hiru funtzio beharko ditugu:

$$\eta = \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}}$$

$$\psi_1 = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\dot{\gamma}^2} \qquad (11)$$

$$\psi_2 = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{\dot{\gamma}^2}$$

ψ_1, tentsio normalen diferentzi nagusiaren funtzioa eta ψ_2 tentsio normalen diferentzi bigarrenaren funtzioa dira. Azken hau ez da hain garrantzitsua. Ez da erraza izaten ψ_1 eta ψ_2-ren neurketa, tentsio normalen efektu makroskopikoak ez bait daude oraindik ondo finkatuak. Hala ere, azkeneko urteotan aurrerakada handiak eman izan dira funtzio hauek determinatzeko, zazpigarren ikasgaian ikusiko dugun bezala. Jokaera biskoelastikoaren agerpen honetan (tentsio normalen agerpena, alegia) sistemari ematen zaion energia guztia ez da xahutzen, parte bat berreskuratzen bait da. Honela, polimeroa hileodi batetik extruitu ondoren (Poisseuille-ren fluxua) puztu egiten da -hots, hileodiaren diametroa baino handiagoa da polimero--hariarena- energia berreskuratu dela adieraziz (ikus 8.ikasgaia).

ERREFERENTZIAK

ERREFERENTZIA OROKORRAK

- R.B.Bird, R.C.Armstrong, Ole Hassager "Dynamics of Polymeric Liquids" Vol.1, John Wiley and Sons (1977).
- J.D.Ferry "Viscoelastics Properties of Polymers". John Wiley and Sons (1980).

ERREFERENTZIA BEREZIAK

1.- C.Truesdell, VIII. International Congress on Rheology (Naples 1980) pg.1, Vol.1, Astarita eta al. argitaratua. Plenum Press (New York).

2.- VIII. International Congress on Rheology (Naples 1980) Egitarau Nagusia.

2.- JOKAERA BISKOELASTIKOA ADIERAZTEKO EXPERIMENTUAK.

2.1.- DENBORAREKIN LINEALKI ERLAZIONATUTA DAUDEN EXPERIMENTUAK

2.2.- MOZTE-EXPERIMENTU DINAMIKOAK EDO BIBRAZIO--EXPERIMENTUAK

2.3.- LISKATASUN DINAMIKOA

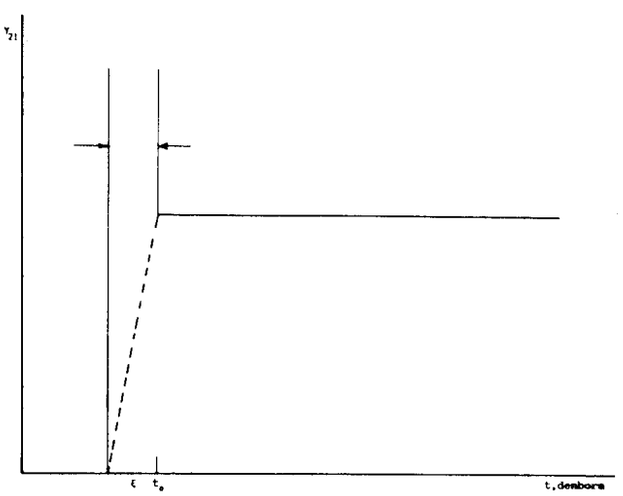
2.4.- TENTSIO/DEFORMAZIO ERLAZIO LINEALA LUZATZE SINPLE ETA KONPRESIO-EXPERIMENTUETAN

2.1.- DENBORAREKIN LINEALKI ERLAZIONATUTA DAUDEN EXPERIMENTUAK

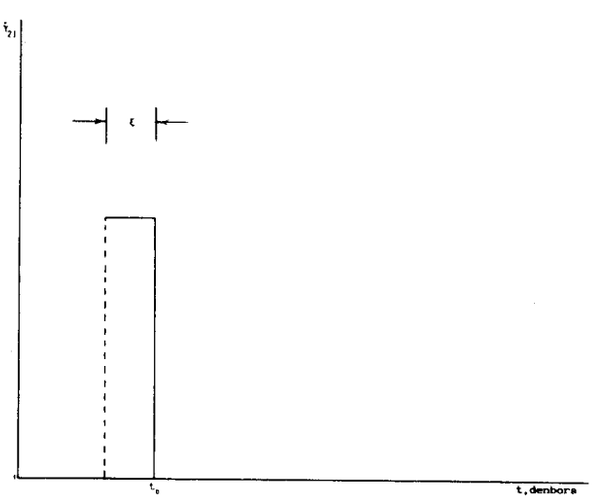
Bi saiakuntza-mota kontsideratuko ditugu atal honetan: tentsio-lasaikuntzazko experimentua eta fluxu motela edo **creep** delako experimentua.

2.1.1.- TENTSIO-LASAIKUNTZA EDO ERLAXAZIOA.

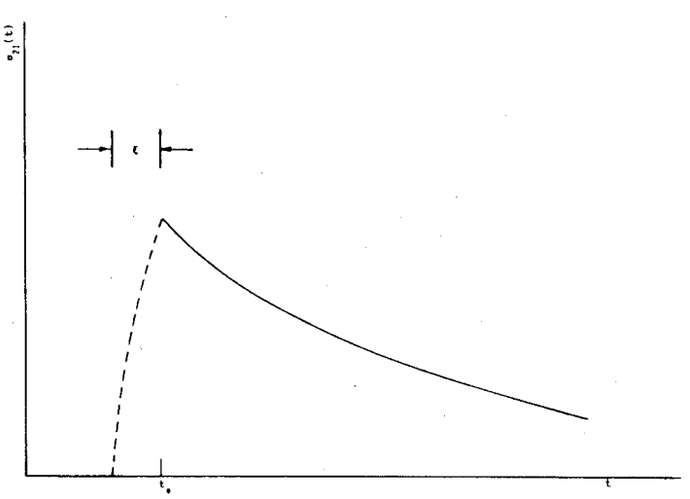
Eman dezagun γ_{21} mozte-deformazio bat sortzen dugula material batetan, deformazio hau $t>t_0$ izatean mantentzen dugularik, 1. irudian ikus daitekeen bezala. σ_{21} tentsioa, edozein t denboran adierazteko, 1.5.ekuazio konstituegilea erabil dezakegu, $\dot{\gamma}_{21}$ funtzioa eza gutuz gero. 2.irudiak $\dot{\gamma}_{21}$ (t) funtzioa ematen digu.



1.



2.



3.

1.2.3.Irudiak: Tentsio-lasaikuntza edo erlaxazioa experimentua.

1.5.ekuazioa, beraz, era honetan adierazten da kasu bere zi honetarako:

$$\sigma_{21}(t) = \int_{t_0-\xi}^{t_0} G(t-t')(\gamma_{21}/\xi)\, dt' \qquad (1)$$

$\dot{\gamma}_{21}$ deformazio-abiadura zero bait da deformazioa hasi baino lehen eta baita ere deformazioa amaitu ondoren. Batezbestearen teorema kontutan hartuz, 1.ekuazioa honela idatz daiteke:

$$\sigma_{21}(t) = (\gamma_{21}/\xi)\, \xi\, G(t-t_0+\epsilon\xi) \qquad 0 \leq \epsilon \leq 1 \qquad (2)$$

$t = 0$ egingo bagenu:

$$\sigma_{21}(t) = \gamma_{21}\, G(t+\epsilon\xi) \qquad (3)$$

Denbora handietako, ξ (deformazio osoa lortzeko behar den denbora) arbuiagarria da eta honako adierazpena izango dugu:

$$\sigma_{21}(t) = \gamma_{21}\, G(t) \qquad (4)$$

Ekuazio honetan, γ_{21} konstantea dela azpimarratu behar dugu.

Beraz, tentsioaren eboluzioa denboran zehar azaltzen duena $G(t)$ lasaikuntza-modulua da. 3.irudian $\sigma_{21}(t)$ funtzioaren lasaikuntza agertzen dugu material biskoelastiko batentzat eta material elastiko ideal batentzat.

Material elastiko idealarentzat (hookearrarentzat) ez dago inongo lasaikuntzarik, deformazioa eta tentsioaren arteko erlazioa konstantea mantentzen delarik. Kasu honetan, beraz, G konstantea da eta tentsioa zati deformazioa besterik ez da. *Hooke*-k esandako **nolako tentsioa halako deformazioa** betetzen da, eta G-ri elastikotasun-modulua esaten zaio.

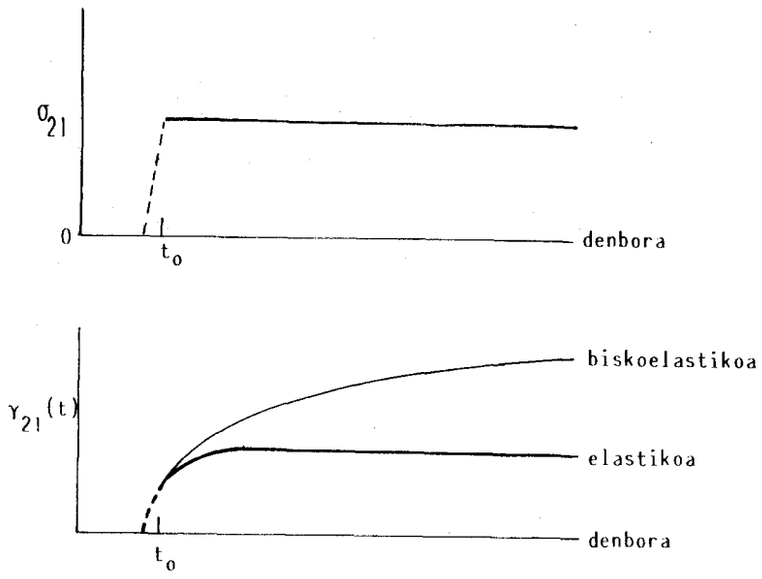
Alderantziz, material biskoelastikoetan, deformazioa konstante mantenduz, tentsioa ahultzen doa, denborarekin materiala erlaxatzen edo lasaitzen (amore ematen) bait doa. Materialaren etsipena adierazten duen funtzioa $G(t)$ da.

2.1.2.- "CREEP" EXPERIMENTUA.

Kasu honetan (ikus 4.irudia) σ_{21} mozte-tentsio bat aplikatzen zaio materialari eta konstante mantendu ere denboran zehar. $\gamma_{21}(t)$ deformazio-funtzioa denborarekiko edozein unean jakiteko 1.7. ekuazioa erabili beharko dugu. Tentsio-lasaikuntzaren kasuan emanda ko urrats berberak jarraituz adierazpen hau lortzen dugu:

$$\gamma_{21}(t) = \sigma_{21} \cdot J(t) \qquad (5)$$

J(t)-ri konpliantza funtzioa esaten zaio eta deformazioaren denborarekiko aldaketa adierazten du. Material elastikoetan ez dago deformazio-aldaketarik denborarekin, J=1/G delarik. Material biskoelastikoentzat, generalean, $J(t) \neq 1/G(t)$ da experimentuen denbora-mailak desberdinak izaten bait dira.



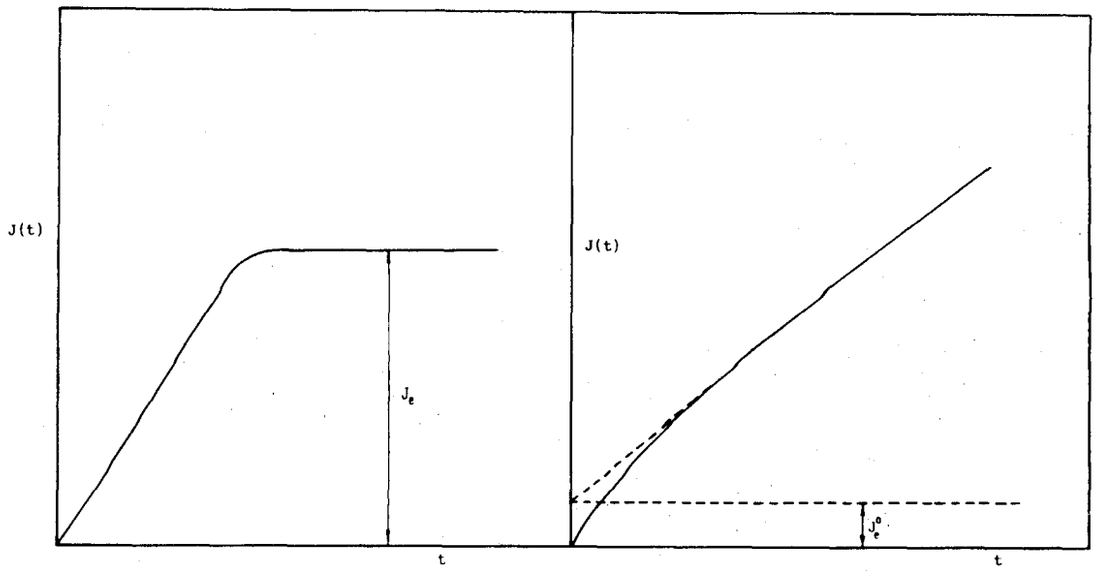
4.Irudia: **Creep** experimentua.

Jokaera elastikoan, 4.irudian ikus dezakegun bezala, deformazioa une batetik aurrera, ez da gehiago handitzen. Jokaera elastikoaren adibide bezala polimero sareatuak kontsidera ditzakegu (polimero-kateen artean zubi kimikoen bidez osatutako sareak dituztenak; adibidez, kautxu bulkanizatuak). Bestalde, polimero ez-sareatuek jokaera biskoelastiko tipikoa agertzen dute. 5.irudian ikus ditzakegu bi jokaera desberdin hauek.

Jokaera elastikoan, J_e, oreka-konpliantza, defini dezakegu, deformazioa konstante egiten denean, deformazioa zati tentsioa adierazten duena.

Jokaera biskoelastikoaren kasuan, J_e^0, fluxu-konpliantza definitzen dugu, J(t) funtzioaren zati lineala t=0-ra extrapolatuz, 5.b.irudian ikus daitekeen bezala. Ez dugu ahaztu behar 5.b.irudian adierazten duguna fluxua dela (motela izan daiteke, baina azken finean fluxua da), deformazioa denborarekin handituz bait doa etengabe. J(t) funtzioaren alde lineala era honetara adieraz daiteke:

$$J(t) = J_e^0 + t/\eta \qquad (6)$$



a) Jokaera elastikoa b) Jokaera biskoelastikoa

5.Irudia: Jokaera elastikoa eta jokaera biskoelastikoa **Creep** experimentuan.

lehenengo gaiak (J_e^0 , fluxu-konpliantzak) fluxuaren elastikotasuna adierazten du, bigarrenak, liskatasuna, zeren $\eta = \sigma_{21} / \dot{\gamma}_{21}$ bait da eta beraz,

$$\gamma_{21}(t) = \frac{\sigma_{21}}{\eta} \cdot t$$

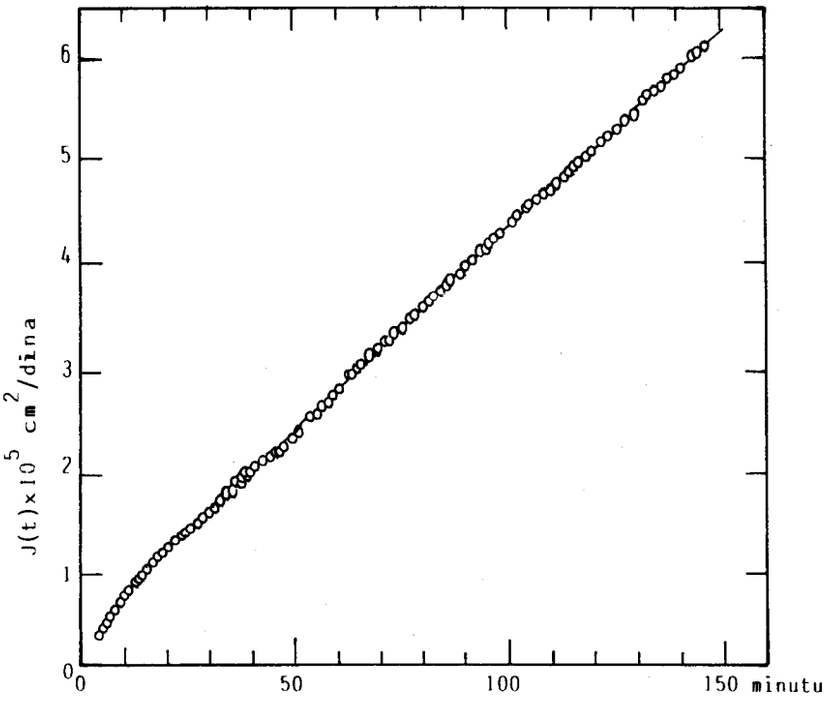
bezala adieraz bait daiteke.

Kautxu batetan (polimero sareatuak) jokaera elastikoa da eta 6.ekuazioan $J(t) = J_e^0$ egiten da. Honek esan nahi du ez dagoela inongo fluxurik, liskatasuna $\eta \longrightarrow \infty$ bait da; jokaera, beraz, soilki elastikoa da.

Beste muturreraino joaz, materiala soilki liskatsua balitz, $J_e^0 = 0$ izango litzateke eta $J(t) = t/\eta$ izango genuke, inongo elastikotasunik ez dagoela adieraziz.

6.irudian polidimetilsiloxanoaren adibidea ipintzen dugu (1). Polimero hau ez dago sareatua eta 25°C-tara eginiko **creep** saiakuntzak adierazten duenez, jokaera biskoelastikoa aurkezten du.

6.irudian 6.ekuazioa aplikatzen badugu, elastikotasuna $J_e^0 = 6 \times 10^{-5}$ **cm²/dina** eta liskatasuna $\eta = 15 \times 10^8$ **poise** direla ikus dezakegu.

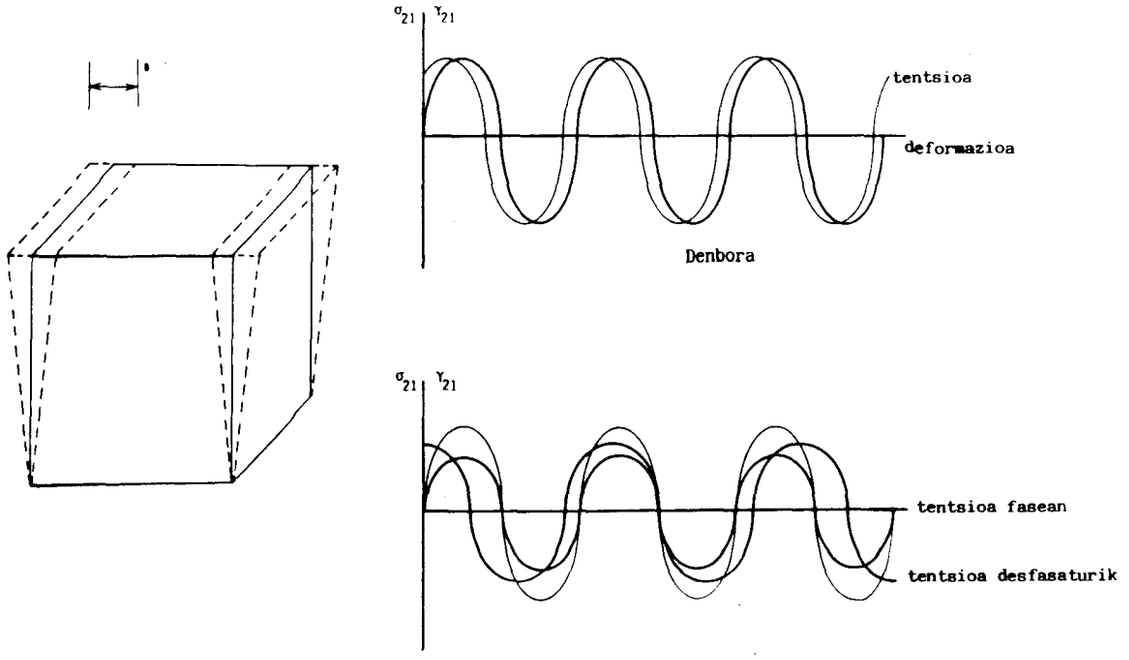


6.Irudia: **Creep** experimentua polidimetilsiloxanoarentzat (Pisu molekularra $2,7 \times 10^6$; tenperatura 25°C) (1.erref.).

Normalki, **creep** edo fluxu motelaren experimentuak liskata sun handiak (saiakuntza-denbora handiak, hilabetekoak batzutan) neurtzeko erabiltzen dira, adibidez 10^{11} **poisekoak**. Zazpigarren ikasgaian ikusiko dugun bezala, erreometroek ez dute 10^9 **poise** baino lis katasun handiagorik neurtzen.

2.2.- MOZTE-EXPERIMENTU DINAMIKOAK EDO BIBRAZIO-EXPERIMENTUAK

σ_{21} mozte-tentsioa eta γ_{21} mozte-deformazioa denborarekin sinusoidalki (periodikoki) aldatzen direnean, experimentu dinamiko edo bibrazio-experimentu bat burutzen ari garela esaten da. 7.irudian agertzen ditugu bibrazio-experimentu bat burutzen ari garela esaten da. 7.irudian agertzen ditugu bibrazio-experimentu baten oinarriak.



7.Irudia: Geometria eta denbora perfilen mozte sinple experimentu dinamiko baten kasuan.

Irudi honetan ikusten denez, elementu kubiko batek mozte-deformazioa jasoko du, baina deformazioaren norantza denborarekin aldatuko da. Bestalde, aipagarria da tentsioa eta deformazioaren arteko desfasea, honek determinatzen bait du jokaera-mota (elastikoa, liskatsua edo biskoelastikoa).

Mozte-experimentua denez gero, 1.5, 1.6 edo 1.7.ekuazioak erabili beharko ditugu. Kontsidera dezagun, lehenik, deformazioa era honetara aldatzen dela denborarekin:

$$\gamma_{21} = \gamma_{21}^{o} \cdot \sin \omega t \qquad (7)$$

γ_{21}^{o} deformazioaren balio maximoa da eta ω frekuentzia. 7.ekuazioa deribatuz, deformazio-abiadura lortzen dugu:

$$\dot{\gamma}_{21} = \omega \gamma_{21}^{o} \cdot \cos \omega t \qquad (8)$$

$\sigma_{21}(t)$ tentsioa determinatzeko 1.5.ekuazioa aplikatuko dugu $t-t' = s$ eginaz.

$$\sigma_{21}(t) = \int_0^{\infty} G(s)\omega\gamma_{21}^{o} \cdot \cos \omega(t-s)\, ds =$$

$$= \gamma_{21}\left[\omega\int_0^{\infty} G(s).\sin \omega s ds\right]\sin \omega t + \gamma_{21}^{o}\left[\omega\int_0^{\infty} G(s) \cos\cos ds\right]\cos \omega t \qquad (9)$$

Ekuazio hau beste era honetara ipin daiteke:

$$\sigma_{21}(t) = \gamma^{o}_{21}\,(G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \qquad (10)$$

$$G'(s) = \int_0^{\infty} G(s).\sin \omega s.ds \qquad \text{pilatze-modulua delarik}$$

eta

$$G''(s) = \int_0^{\infty} G(s).\cos \omega s.ds \qquad \text{galtze-modulua delarik}$$

7. eta 10.ekuazioak elkar konparatuz ikus dezakegun beza la, G'(s) pilatze-modulua deformazioarekin fasean dago eta G"(s) galtze-modulua 90° desfasaturik.

Beraz, lehen aipatu dugun bezala, tentsioa desfasatuta dago denborarekiko. Desfase honi δ deituz eta erlazio trigonometriko arruntak kontutan hartuz:

$$\sigma_{21} = \sigma^{o}_{21}.\sin(\omega t+\delta) = \sigma^{o}_{21}.\cos\delta.\sin\omega t + \sigma^{o}_{21}.\sin\delta.\cos\omega t \qquad (11)$$

10. eta 11.ekuazioal elkar konparatuz, zera lortzen dugu:

$$G'(s) = \frac{\sigma^{o}_{21}}{\gamma^{o}_{21}} . \cos\delta$$

$$G''(s) = \frac{\sigma^{o}_{21}}{\gamma^{o}_{21}} . \sin\delta \qquad (12)$$

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{G''(s)}{G'(s)}$$

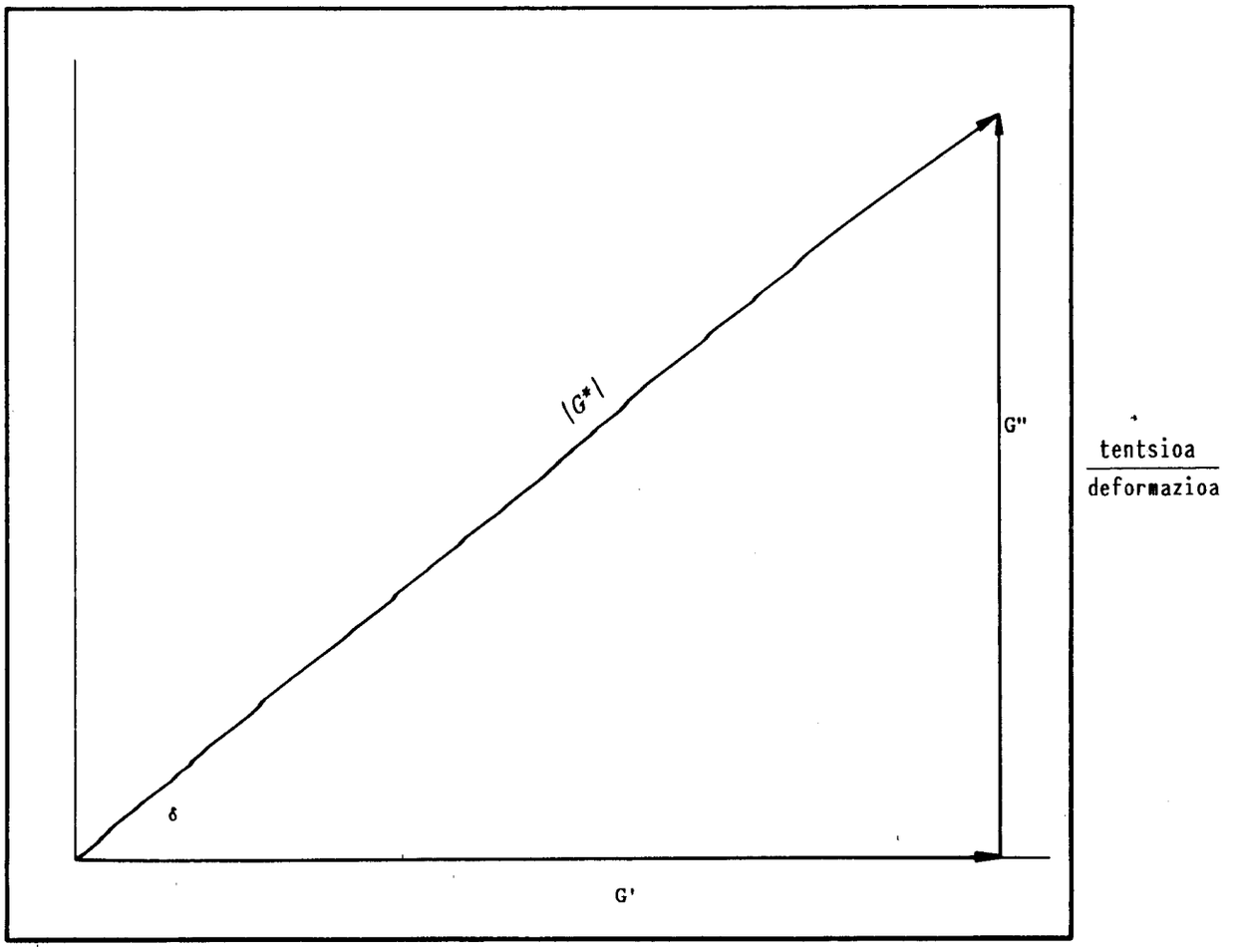
Maiztasun jakin batetara, neurketa dinamiko bakoitzak bi kantitate independente ematen dizkigu: G' eta G". Hauetatik tg δ lor daiteke, azken funtzio honi galtze-tangentea esaten zaiolarik.

Sarritan, notazio konplexua erabiltzea interesgarria izaten da, horretarako modulu konplexu bat definituz:

$$\sigma^{*}_{21}/\gamma_{21} = G^{*} = G' + G'' \qquad (13)$$

$$|G^{*}| = \frac{\sigma^{o}_{21}}{\gamma^{o}_{21}} = \sqrt{G'^{2} + G''^{2}} \qquad (14)$$

8.irudiak, plano konplexuan, bektoreak osatzen dituen bi osagaiak agertzen ditu.



8.Irudia: Bibrazio-experimentu baten modulo konplexuaren osagaiak.

Argi nabari da G', deformazioarekin fasean dagoen tentsioa eta deformazioaren arteko erlazioa dela. Bestalde, G" deformazioarekin 90° desfasaturik dagoen tentsioa zati deformazioa izango da.

Materiala guztiz elastikoa izango balitzateke G'(s) bakarrik existituko litzateke, G"(s) zero izanik. Beste muturrean, materiala soilki liskatsua balitz G'(s) zero izango litzateke eta G"(s)-ek zero ez den balio bat hartuko luke. Material biskoelastikoetan, ordea, G'(s) eta G"(s)-ek zero ez diren balioak hartzen dituzte.

Lasaikuntza-moduluarentzat egin dugun desarroiloa konpliantza funtzioarentzat ere egin daiteke, honako adierazpena lortuz:

$$J^* = \frac{\gamma_{21}^*}{\sigma_{21}} = \frac{1}{G^*} = J' - iJ'' \qquad (15)$$

Pilatze-konpliantza, J', tentsioarekin fasean dagoen deformazioa eta tentsioaren arteko erlazioa da. Galtze-konpliantza, J", tentsioarekin 90° desfasaturik dagoen deformazioa eta tentsioaren arteko erlazioa da. Bai G' nola J' pilatze funtzioak dira, beraz, sistemak pilatzen duen energiaren ezaugarri dira biak. Alderantzizkoa gertatzen da G" eta J" funtzioekin, biek sistemaren xahuketa edo galerak adierazten bait dituzte. Galtze-tangenteari dagokionez (12.ekuazioa)

tg $\delta = J''/J'$ erara ere adieraz daiteke.

Nahiz eta $J^* = 1/G^*$ izan, (J', G') osagai errealak eta (J'', G'') imaginarioak ez dira hain sinpleki erlazionatzen. 13. eta 15.ekuazioak landuz gero, honako ekuazioetara hel gintezke:

$$J' = \frac{G'}{G'^2 + G''^2} = \frac{1/G'}{1+tg^2\,\delta}$$

$$J'' = \frac{G''}{G'^2 + G''^2} = \frac{1/G''}{1+(tg^2\,\delta)^{-1}} \qquad (16)$$

$$G' = \frac{J'}{J'^2 + J''^2} = \frac{1+J'}{1+tg^2\,\delta}$$

$$G'' = \frac{J''}{J'^2 + J''^2} = \frac{1/J''}{1+(tg^2\,\delta)^{-1}}$$

Neurgailu desberdinak erabiliz, 10^{-5} -10^{8} Hz eremuan egin daitezke neurketa dinamikoak, baina neurgailu komertzial klasikoek bakarrik 2 edo 3 hamarreko eskalak betetzen dituzte. Hala eta guztiz ere, aurreago (5.kapituluan) ikusiko dugun tenperatura/maiztasuna gainezarmen-metodoak posibilitate zabalak eskeintzen ditu maiztasun--eremua hedatzeko.

2.3.- LISKATASUN DINAMIKOA

Tentsio aldakorraren efektuak beste funtzio biskoelastikoen bidez ere azter daitezke. Adibidez, deformazio-abiadurarekin fasean dagoen tentsio zati deformazio-abiadura defini dezakegu. Magnitude honek, liskatasunaren dimentsioak ditu eta liskatasun konplexua zati η' erreala da. Lehen G^* definitzen denuen bezala, η^* defini dezakegu: $\eta^* = \eta' - i\,\eta''$. Kontutan izan behar dugu deformazioa sinusoidalki aldatzen denean era honetara adieraz daitekela:

$$\gamma(t) = \gamma^{o}.e^{i\omega t}$$

beraz, deformazio-abiadura: $\dot{\gamma}(t) = i\omega\,\gamma^{o}.e^{i\omega t} = i\omega\gamma(t)$

Lasaikuntza-modulua aztertzen genuenean planteatutakoa (13.ekuazioa) kontutan hartuz:

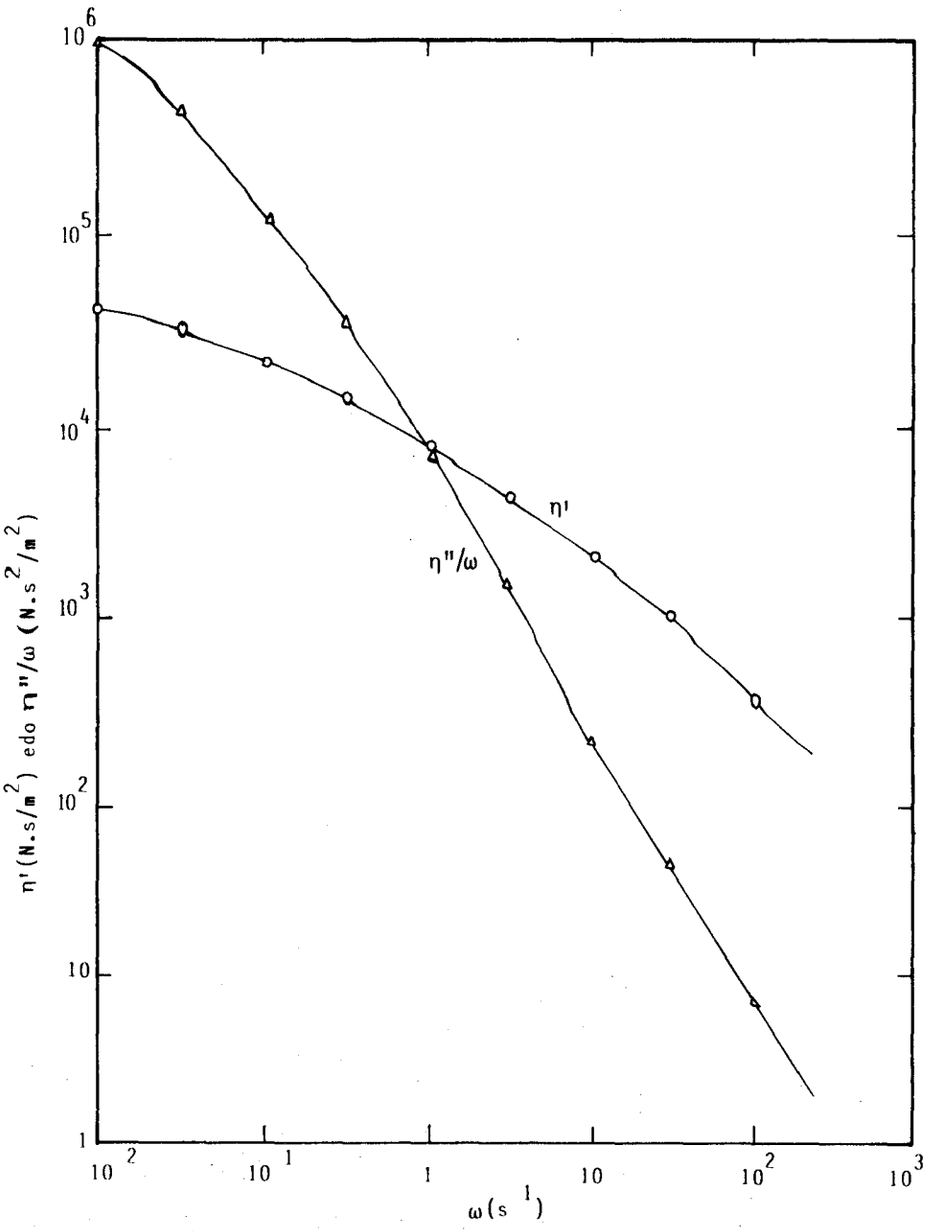
$$\eta^* = \frac{G^*}{i.\omega}$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \qquad (17)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega}$$

Fasean dagoen osagaiari, η' osagai erreala, askotan liskatasun dinamikoa esaten zaio eta oso funtzio interesgarria da, batez ere polimeroen kasuan, frekuentzi edo maiztasun baxuetara liskatasun dinamikoak eta η liskatasunak (11.ekuazioa) balio berdinak hartzen bait dituzte.

9.irudian liskatasun konplexuaren osagai erreala eta osagai imaginarioa aurkezten ditugu polietilenoaren kasuarentzat (2):



9.Irudia: Liskatasun konplexu edo dinamikoaren bi osagaiak, polietileno urtuarentzat (2.erref.).

Irudian ikus dezakegunez, η' zatiak **plateau** zona bat agertzen du frekuentzi baxuetara. Maiztasuna handitzen den heinean, liskatasun konplexua gutxituz doa, oreka-fluxuan η liskatasunarekin gertatzen den bezala, ebakidura deformazio-abiadura handitzean: seigarren kapituluan aztertuko ditugu jokaera honi azalpena ematen dioten teoriak.

Cox eta *Merz*-ek (3) honako adierazpen enpirikoa proposatzen dute liskatasun dinamikoa eta oreka-liskatasuna elkar erlazionatzeko:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|_{\omega=\dot{\gamma}} \qquad (18)$$

Adierazpen hau, batez ere maiztasun baxuetara, nahiko ondo betetzen dela esan dezakegu, batez ere polimero urtu eta disolbatuentzat.

G' eta J' pilatze-funtzioak kontsideratzen ditugun bezala, η'' ere pilatze-funtzioa izango da. Aitzitik, η', G" eta J" modura sistemak galtzen duena adierazten digute. Adibidez, likidoa soilki liskatsua baldin bada, ez du inongo elastikotasunik izango eta $\eta''=0$ izango da, η' osagaia bakarrik dagoelarik. Lortutako emaitzak, experimentu dinamikoak uraren kasuan egiten direnean lortutakoen berberak dira.

2.4.- TENTSIO/DEFORMAZIO ERLAZIO LINEALA LUZATZE SINPLE ETA KONPRESIO-EXPERIMENTUETAN

Ebakidura sinplearen kasuan, forma-aldaketa bat dago baina ez dago bolumen-aldaketarik; honek gauzak asko errazten ditu eta erabiltzen diren ekuazio konstituegileak oso sinpleak dira. Badago ordea beste deformazioa forma eta bolumen-aldakuntzaz gertatzen dena. Kasu hauetan beste ekuazio konstituegile konplikatuagoak behar dira. Hauetako bat *Coleman* eta *Noll*-en (4) ekuazioa da:

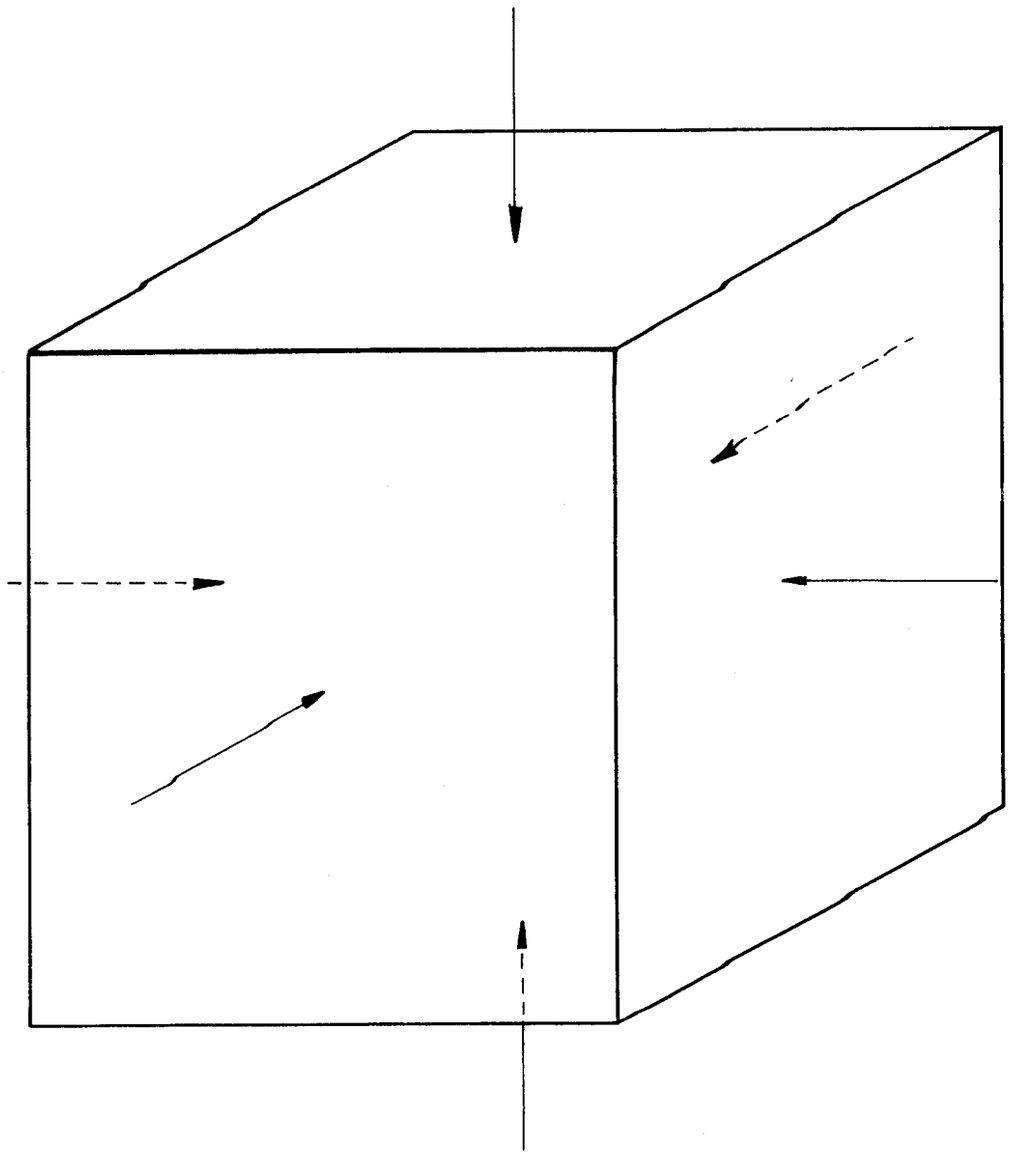
$$\sigma_{ij}(t) = \int_{-\infty}^{t} \left\{ G(t-t') \left[\dot{\gamma}_{ij} - \frac{1}{3}\sum \dot{\gamma}_{kk}\ \delta_{ij} \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{3}{2} K(t-t') \left(\frac{1}{3}\sum \dot{\gamma}_{kk}\ \delta_{ij}\right) \right\} dt' \qquad (19)$$

Ekuazio honetan δ_{ij} **Kronecker-en delta** da, **G(t-t')** lehen definitu dugun ebakidura lasaikuntza-modulua da eta **K(t-t')** lasaikuntza-modulu bolumetrikoa da, hain zuzen bolumenaren lasaikuntza edo erlaxazioa adierazten duena. Ekuazio honek beraz forma-aldaketak eta bolumen-aldaketak hartzen ditu kontuan. Bi kasu kontsideratuko ditugu: konpresio-experimentua eta luzatze-experimentu sinplea.

2.4.1.- KONPRESIO-EXPERIMENTUAK.

Kontsidera dezagun elementu kubiko bat eta, bere aurpegietan eraginaz, bolumena alda arazi dezaketen indar normalak, 10. irudiak adierazten duen bezala.



10.Irudia: Konpresioaren geometria.

Presio hidrostatikoa, $-P = \sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$ bakarrik dugu beraz, eta tentsioaren beste osagaiak zero dira. Bestalde, presioa aurpegi guztietan berdina denez gero, $\dot{\gamma}_{kk}$ deformazioaren hiru osagaiak berdinak izango dira eta $\dot{\gamma}_{ij} = 0$. Hau kontutan izanik, 19.ekuazioa honela adieraz daiteke:

$$-P = \frac{3}{2} \int_{-\infty}^{t} K(t-t') \; \dot{\gamma}_{kk} \; . \; dt' \qquad (20)$$

Bolumen-aldaketa erlatiboa, $\Delta V/V$, konstante mantenduz, P presioaren lasaikuntza biskoelastikoa azter dezakegu. 1.ekuaziotik 4.ekuaziora bihurtzeko emandako urratsak errepikatuz (definizioz $\Delta V/V = 3/2 \; \gamma_{11}$ delarik) adierazpen honetara heltzen gara:

$$P(t) = - \frac{\Delta V}{V} \cdot K(t) \qquad (21)$$

$K(t)$ konpresio-lasaikuntza modulua da eta presioaren lasaikuntzaren desarroiloa adierazten du, 4.ekuazioak ebakidura-tentsioaren lasaikuntza adierazten duen bezala.

Beste kasu batetan, P presioa konstante mantentzen bada, $\Delta V/V$ aldaketa denborarekin azter daiteke, **creep** konpresio-experimentua egiten delarik. Kasu honetan, 5.ekuazioaren antzekoa izango genuke:

$$\frac{\Delta V}{V}(t) = -P.B(t) \qquad (22)$$

$B(t)$ konpresio-konpliantza bezala defini dezakegu. Materiala elastikoa baldin bada, denboraren eraginik ez dagoela kontutan izanik:

$$\frac{\Delta V}{V} = -P.B \qquad (23)$$

Hots, B, konpresibilitate-faktorea β bilakatzen zaigu:

$$\beta = - \frac{1}{P} \frac{\Delta V}{V} \Rightarrow - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \qquad (24)$$

Ebakiduraren kasuan kontsideratutako experimentu dinamikoak ere aplikagarriak dira konpresioaren kasuan. Honela:

$$K^* = K' + iK''$$

eta

$$B^* = B' - iB'' \qquad (25)$$

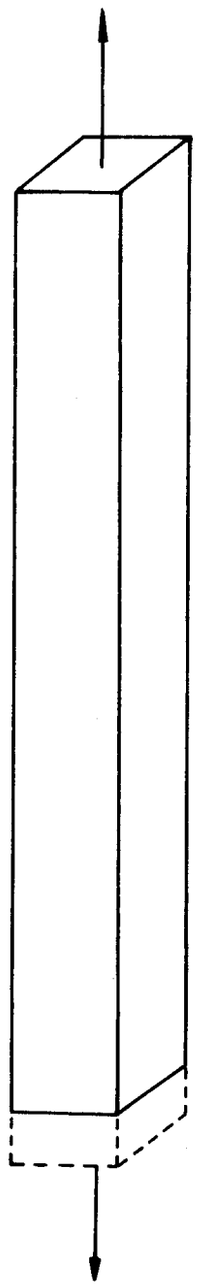
defini daitezke.

2.4.2.- LUZATZE-EXPERIMENTU SINPLEAK.

Kasu honetan (11.irudia) elementu kubikoa direkzio batetan luza-arazten da, beste bi direkzioetan aldaketa berdina gertatzen delarik.

γ_{11} positiboa da, $\gamma_{22} = \gamma_{33}$ negatiboa (edo deformazio txikietan zero kontsidera daiteke). Dagoen tentsio bakarra σ_{11} da. Deformazio honen antzekoa gertatzen da, adibidez, hari edo zuntzen produkzioan. 19.ekuazioa antzaldatuz, beste adierazpen hau lor daiteke:

$$\sigma_{11} = \int_{-\infty}^{t} \left\{ G(t-t') \left[\dot{\gamma}_{11} - \frac{1}{3}(\dot{\gamma}_{11} + 2\dot{\gamma}_{22}) \right] + \frac{3}{2} K(t-t') \left[\frac{1}{3}(\dot{\gamma}_{11} + 2\dot{\gamma}_{22}) \right] \right\} dt' \qquad (26)$$



11.Irudia: Luzatze sinplearen geometria.

Kasu honetan, lasaikuntzaren azterketa zertxobait konplikatuagoa da, bi lasaikuntza-modulu agertzen baitzaizkigu, G(t) eta K(t). 1.4.ekuazioetan egindako integrazioaren antzekoa errepikatuz:

$$\left.\begin{aligned}\sigma_{11}(t) &= \left(\frac{2}{3}\gamma_{11} - \frac{2}{3}\gamma_{22}\right) G(t) + \\ &+ \frac{3}{2}\left(\frac{1}{3}\gamma_{11} + \frac{2}{3}\gamma_{22}\right) K(t) \\ \sigma_{22}(t) &= \left(-\frac{1}{3}\gamma_{11} + \frac{1}{3}\gamma_{22}\right) G(t) + \\ &+ \frac{3}{2}\left(\frac{1}{3}\gamma_{11} + \frac{3}{2}\gamma_{22}\right) K(t)\end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Albo-tentsiorik ez dagoenez gero, $\sigma_{22}=0$ egin dezakegu eta γ_{22} bi ekuazioen artean ezabatuz, $\sigma_{11}(t)$ era honetara adieraz daiteke:

$$\sigma_{11}(t) = \varepsilon\left[\frac{9.G(t).K(t)}{G(t)+3.K(t)}\right] = \varepsilon.E(t)$$

$$\varepsilon = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} = \frac{1}{2}\gamma_{11} \text{ delarik.} \quad (28)$$

Solido elastiko baten kasuan, oreka lortzerakoan ez dago tentsioaren denborarekiko dependentziarik eta honek **Young-en modulua** definitzera garamatza:

$$E = \frac{9GK}{G+3K} \quad (29)$$

Creep izeneko experimentua ere egin daiteke luzatze sinplearen kasuan. Honetan, luzatze edo tiratze-tentsioa konstantea mantenduko genuke eta deformazioa handitzen joango litzateke denborarekin, materiala biskoelastikoa delarik. Ebakiduraren kasuan garatu genituen eragiketa matematikoak kontutan izanik, zera lortuko genuke:

$$\varepsilon(t) = \sigma_{11}\, D(t) \quad (30)$$

D(t) luzatze-konpliantza da eta ebakidura-eta konpresio-konpliantzekin honela dago erlazionaturik:

$$D(t) = \frac{J(t)}{3} + \frac{B(t)}{9} \qquad (31)$$

Polimeroetan, oso arrunta izaten da $K(t)$-ren balioa $G(t)$, $J(t)$ eta $B(t)$-rena baino ehundaka aldiz handiagoa izatea. Kasu honetan, 28. eta 31.ekuazioak honako beste hauetan bilakatzen dira:

$$E(t) = 3.G(t)$$

$$D(t) = \frac{J(t)}{3} \qquad (32)$$

Luzatze-experimentu sinpleak, beraz, ebakidura-moduluak lortzeko bide bat eskeiniko liguke.

Luzatze-modulu dinamikoak ere lor daitezke, ebakiduraren kasuan egin ditugun planteamenduak errepikatuz: $E^* = E' + iE''$ eta $D^* = D' - iD''$ luzatzerako pilatze eta galtze-moduluak definituz.

ERREFERENTZIAK

ERREFERENTZIA OROKORRAK

- J.D.Ferry "Viscoelastic Properties of Polymers" John Wiley and Sons (1980). Kapitulu hau liburu honen lehenengo kapituluan oinarritzen da.

ERREFERENTZIA BEREZIAK

(1) J.Klein. Macromolecules. 11,852 (1978).

(2) J.Meissner. Pure and Appl.Chem. 42,551 (1975).

(3) W.P.Cox and E.H.Merz, J.Polym.Sci. 28,619 (1958)

(4) B.D.Coleman and W.Noll, Rev.Mod.Phys. 33,239 (1961).

3.- JOKAERA BISKOELASTIKOA POLIMEROTAN

3.1.- ADIBIDE MODURA HARTUTAKO SISTEMA POLIMERIKOEN DESKRIPZIOA

3.2.- FLUXU MOTELA EDO CREEP DELAKOA

3.3.- TENTSIO-LASAIKUNTZA MODULUA

3.4.- PILATZE- ETA GALTZE-MODULUAK

Bigarren kapituluan azaldu ditugun experimentuek, material bakoitzarentzat tentsio eta deformazioaren arteko erlazioa, denbora eta maiztasunaren aurrean ematen digute. Honela, material bakoitzaren ezaugarri mekanikoak espektroen bidez azal daitezke eta, halaber, espektro hauek materialaren barne-egiturarekin erlaziona. Honi **espektroskopia mekanikoa** esaten zaio eta beste espektroskopiek (adibidez erresonantzia magnetiko nuklearrak) betetzen ez duten eremu bat osatzen du. Nolanahi ere, espektroskopia mekanikoak eman dezakeen informazioa ez dela hain zehatza aitortu beharrean gaude.

Kapitulu honetan polimeroek agertzen duten jokaera biskoelastikoaren atal bat osatzen saiatuko gara; espektro mekanikoak azalduko ditugu eta azkenik, hauen berezitasunak kimiko-fisikoki agertzen ahaleginduko gara.

3.1.- ADIBIDE MODURA HARTUTAKO SISTEMA POLIMERIKOEN DESKRIPZIOA

Espektroskopia mekanikoaren ezaugarriak argitzeko zortzi polimero-sistema hartuko ditugu. Lehenengo lau sistemak sareatugabeko polimeroak dira; likido biskoelastikoak dira, ez bait dute oreka-konpliantzarik agertzen eta denbora luzeetara fluxu liskatsua aurkezten bait dute.

I. **Polimero-disoluzio diluitu bat.** Honetan biskoelastikotasuna ez da nabarmenki agertzen eta disolbatzailearen jokaera newtondarra da nagusiena. Adibide bezala, **PS** poliestireno ataktikoa **Aroclor** izeneko disolbatzailean (difenilo kloratu bat) disolbatua kontsideratuko dugu. Kontzentrazioa 0,015 **g/ml** da; disolbatzailearen liskatasuna 25°C-tara 2,57 **poise** eta polimeroaren pisu molekularra (pisuan hartutako batezbestekoa) M_w = 860000, banaketa estua duelarik. Aztertuko ditugun datuak ebakidura dinamikoan 25°C-tara lortutakoak izango dira.

Polimeroen disoluzio diluituak batez ere eredu teorikoak baiezta ahal izateko erabiltzen dira. Sistema hauetan polimero-molekulak bata bestearekiko nahiko urrun daudenez gero, independenteki jokatzen dutela kontsidera daiteke eta honela, molekula isolatuen eraginean oinarritzen diren teoriak (6.kapitulua) azter daitezke.

II. **Pisu molekular txikiko polimero amorfoa.** Adibide bezala pisu molekularra M_w = 10500 duen poli(binil azetatoa) hartuko dugu. **Creep** experimentuan, ebakidura- moduan, lortutako datuak aztertuko ditugu. Experimentuak tenperatura desberdinetara eginak izan dira, baina gainezarmen-metodoa erabiliz (ikus 5.kapitulua) datu guztiak 75°C-tara superposatu dira. Pisu molekularra hain txikia dela eta, molekulak oso laburrak dira (polimerizazio-maila osatzen duten unitate-kopurua: 120) eta elkarrekin dituzten interekintzak ez dira, beraz, inportanteak. *Büeche*-k (1) dionez, higidura molekularrak eta konfigurazio-aldaketak disoluzio diluitue tan gertatzen diren antzekoak dira.

III. **Pisu molekular handiko polimero amorfoa.** Pisu molekular-banake ta estua duen poliestireno bat kontsideratuko dugu. Bere pisu molekularra: M_w = 600000. Ebakidura-moduan egindako **Creep** edo fluxu motelaren experimentuek (100°C-tara gainezarriak) emandako datuak agertuko ditugu. II.adibidearekin konparatuz, diferentziarik nabarmenena pisu molekularrean datza. Zenbait autorek (2-3) agertu izan duen bezala, pisu molekular kritiko batetik gora (polimeroaren arabera, 4000-tik 30000-ra alda daitekeena) molekulen elkarrekintzak indartsuak izan daitezke. Elkarrekintza hauen benetako jatorria ongi ezagutzen ez bada ere, (ikus 4.atala) korapilatze baten antzekoa dela onartu ohi da. Pisu molekularraren balio kritiko bat gaindituz gero, molekulak elkarrekin korapilatzen edo katramilatzen has daitezke. Korapilatzea dela medio, distantzia luzeko elkarrekintzak sortzen dira molekulen artean eta bakarkako jokaera aurkeztu beharrean, jokaera kolektiboa aurkezten dute.

IV. **Pisu molekular handia eta albotalde gangorrak dituen polimero amorfoa.** Pisu molekularra M_w = 3620000 duen poli(n-oktil metakrilatoa) kontsideratuko dugu adibide bezala. Datuak ebakiduran egindako **creep** experimentuetatik hartuta daude eta 100°C-tara gainezartzen dira. III.adibidearekin (hura ere pisu molekular handikoa) konparatuz gero, oraingo kasu honetan monomero bakoitzak ester talde malgu bat daramala dakusagu. Pisu molekularraren hiru-laurdenak talde hauen kontribuzioari zor zaizkio; bolumen osoaren parte txiki bat besterik ez dute betetzen polimero-kateen hezurdurek.

Hemendik aurrera ikusiko ditugun ondorengo lau adibideak, solido biskoelastikoak bezala har daitezke fluxu liskatsurik azaltzen ez dutelako eta tentsioa aldagabe mantenduz oreka-deformazio batetara heltzen direlako.

V. **Pisu molekular handiko polimero amorfoa, beira-trantsizioko tenperaturatik behera.** Kasu honen adibidetzat pisu molekular altuko poli(metil metakrilato) bat hartuko dugu. Polimero honen beira-trantsizioa 100°C-tan dago eta hemen kontsideratuko ditugun experimentuak (ebakidura-tentsioaren lasaikuntza eta ebakidura-**creep**-a -22°C-tara daude eginak. Beira-trantsiziotik hain behera, polimero-kateen higidurak ez dira posible, ez bait dago nahiko energia termikorik inongo konfigurazio-aldaketarik gerta dadin. Kanpoko tentsio mekanikoak ezartzerakoan materialaren erantzuna solido zurrun batena izango da eta sor daitezkeen deformazio txikiak higidura oso lokalen ondorioa izango dira.

T_g beira-trantsizioa -5.kapituluan definituko dugu zehazki- zer den aurrera dezakegu. T_g tenperaturatik gora α expantsio-koefiziente termikoa likido bati dagokiona da, hots $\alpha \simeq 6 \times 10^{-4}$ **grad**$^{-1}$. Tenperatura jaitsi arazten badugu molekulen tarteko bolumen askea kolapsatu egiten da, eta T_g -tik behera $\alpha \simeq 2 \times 10^{-4}$ **grad**$^{-1}$ egiten da, molekulen higidura oso neketsua bihurtzen dela adieraziz.

VI. **Zertxobait sareatuta dagoen polimero amorfoa. Hevea** izeneko kautxu natural bat, piska bat bulkanizatua, hartuko dugu adibide bezala. Experimentu dinamikoak, luzatze modura eginak eta **creep** experimentuak luzatze sinplean, 25°C-tara gainezarriak erabiliko dira.

Kasu honetan egitura molekularra hari malguez osatutako sare bat da. Sare-zelula bakoitza osatzen duten hari-zatiei 4000-ko pisu molekularra dagokie.

VII. **Oso gutxi sareatuta dagoen polimero amorfo bat.** Estireno/butadieno kopolimeroa %23,5 poliestireno duena eta dikumil peroxidoz bulkanizatua, hartuko dugu adibidetzat. Experimentu dinamikoak eta **creep** experimentuak luzatze sinplean, 25°C-tara gainezarriak aztertuko ditugu.

Kasu honetan, VI. kasuan baino sare ahulagoa izango dugu; zelulak handiak izango dira. Sare-zelula bat osatzen duten hari-zatiek 24000-ko pisu molekularra dute eta kopolimeroaren pisu molekularra (bulkanizatu baino lehen) 100000 zela kontutan hartuz, sareatze-maila gutxi dagoela molekula bakoitzean esan dezakegu.

VIII. **Polimero oso kristalinoa.** Polietileno bat hartuko dugu adibidetzat: giro-tenperaturara ρ = 0,965 **g/ml** bezain dentsitate altua duen kristalizazio-maila handiko polimeroa. Datuak tentsio-lasaikuntzarenak izango dira, 20°C-ko erreferentzi tenperaturara gainezarriak.

Polimeroa material kristalinoaz osatutako matriz bat bezala kontsidera daiteke; lamelak eta zuntzak kristal-akatsen ezaugarri bezala ere baditu. Bere baitan zona ordenatuak, nahiz zona desordenatuak agertzen dira.

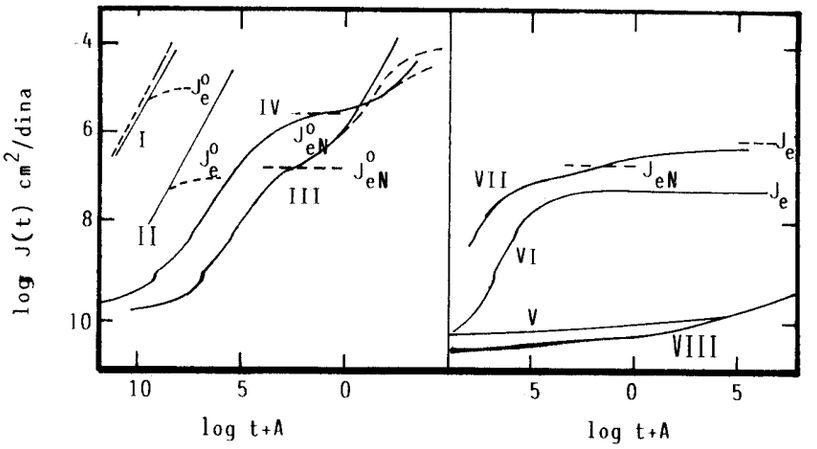
Kapitulu honetan zortzi sistema polimeriko hauen jokaera biskoelastikoa aztertzen saiatuko gara.

3.2.- FLUXU MOTELA EDO "CREEP" DELAKOA

Konpliantza funtzioa, **J(t)**, bigarren kapituluan izan da aztertua. Han ikusi genuenez, (2.5.irudia) konpliantza denbora aurrean irudikatuz gero, **J** eta η parametroak lor zitezkeen. Baina **J(t)**-ren azterketa sakonago bat egin nahi badugu, denbora-tarte handiagoak kontsideratu beharko ditugu. Horregatik, erabiliko dugun eskala logaritmo bikoitza izango da eta lortuko ditugun grafikoak ez dute zerikusi handirik izango bigarren kapituloko 5.irudiarekin.

Konpliantza, $cm^2/dina$ eta $m^2/dina = (Pascal)^{-1}$ unitateetan emango dugu eta VI. eta VIII.sistementzat ez ezik, **J(t)** mozte-konpliantza aztertuko dugu. Aipatutako bi sistema horientzat **E(t)** luzatze-konpliantza aztertuko dugu.

Polimero-sistema desberdinen kurbak nahas ez daitezen, **A** lerrakuntza-faktorea erabiliko dugu. **A** faktorearen balioak guztiz arbitrarioki hartuak izan dira: I.sistemarentzat **A**=-5 da; II., **A**=-6; III., **A**=-9; IV., **A**=0; V., **A**=-7; VI., **A**=0; VII., **A**=-1; VIII., **A**=2.



1.Irudia: **Creep** konpliantza zortzi sistementzat.

1.irudian **creep** konpliantza zortzi sistementzat aurkezten dugu; likido antzekoak ezkerretara eta solido antzekoak eskubitara. Denbora txikietara, **J(t)**, 10^{-10} **cm²/dina** (10^{-9} **Pa**$^{-1}$) baliora hurbiltzen da: balio hau solido zurrun bati dagokio eta denbora-eskalaren zona honi zona beiratsua esaten zaio. Konpliantzaren balio hain txikiak denboraren eskala honetan ia inolako higidurarik ez dagoela adierazten digu. V.sisteman gure arreta ipintzen badugu, beira-trantsiziotik behera -katearen hezurduraren higidura ia guztiz blokeatuta dago- **J(t)**-ren balioa denbora-eskalan zehar konstante mantentzen dela (bere balioa $\simeq 10^{-10}$ **din/cm²** delarik) esan dezakegu. Honek, beraz, **J(t)** $\simeq 10^{-10}$ **din/cm²** denean mugimendu molekularrik ez dagoela esatera bultzatzen gaitu. Zenbait sistementzat (II, III, IV, V eta VIII) **J(t)** balio horretara hurbiltzen dela dakusagu, irudian erabilitako denboratan; beste sistementzat, ordea, denbora oraindik txikiagoak beharko genituzke, **J(t)** = 10^{-10} **cm²/din** lortzeko. Balio txiki horietako konpliantzari, **konpliantza beiratsua**, J_g, esaten zaio eta, teorian behintzat, sistema guztiek hartu beharko lukete J_g balioa denborak zerorantz jotzen duenean.

Beste muturrera joaz (denbora handietara hain zuzen) likido biskoelastikoen **J(t)** funtzioa mugarik gabe azten dela dakusagu. Jokaera hau liskatasunaren kontribuzioari zor zaio, baina **J(t)** - t/η_o egin ondoren, J_e^o balioa lor daiteke. I.sisteman, adibidez, J^o = $10^{-3.2}$ **cm²/dina** da, II.-an, 10^{-7} **cm²/dina** eta III.-an, $10^{-5.8}$ **cm²/dina**. IV.sisteman, ordea, ez da J_e^o baliorik lortzen, denbora handiagoak behar direlako kasu honetan, pisu molekularra eta korapilatzeak handiak bait dira eta molekulen mugimendua zailagoa. Bigarren kapiutuluan aipatu dugun bezala, J_e^o-k fluxuaren elastikotasuna adierazten du. Sareaturik dauden sistementzat (VI. eta VII.) **J(t)**-k denbora altuetara, J_e , baliora jotzen du. J_e oreka-konpliantza da eta kautxuen elastikotasunaren teoriaren arabera, sarearen hari-parteen pisu molekularrarekiko proportzionala da. Beraz, gero eta sistema sareatuagoa, orduan eta hari-parteen pisu molekularra txikiagoa (txikiagoak izango bait dira sare-zelulak) eta J_e ere txikiagoa, VI. eta VII.sistemen konparazioak adierazten duen bezala.

Biak, J_e^o eta J_e, sistemak pilatzen duen energia adierazteko erabiltzen diren parametroak dira, baina lehenengoak fluxuarentzat balio du eta bigarrenak tentsio-deformazio oreka lortutako kasuarentzat. Beste bi solido biskoelastikoek (V. eta VII.) ez dute orekarik lortzen denbora altuetara ere, eta konpliantza oraindik piskanaka handituz doala ikus daiteke.

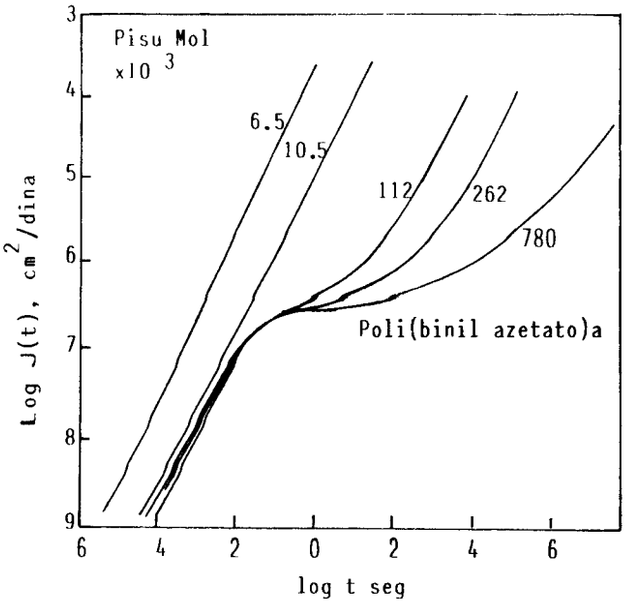
I.sistemarentzat, konpliantza funtzioa ezin daiteke experimentalki zuzenean lortu, baina neurketa dinamikoen bidez ebalua daiteke (adibidez, *Ninomiya* eta *Ferry*-k (4) lortutako adierazpen honen bidez: $J(t) = [J'(\omega) + 0{,}4\ J''(0{,}4\ \omega) - 0{,}014\ J''(10\ \omega)]_{\omega=1/t}$).

Aurkezten dugun irudian I.sistema, disolbatzailearekin konparatzen da (ikus lerro puntuduna). Azken honek, likido newtondarra denez gero, ez du osagai elastikorik eta, beraz, $J(t) = t/\eta_s$ izango da. Sistemaren konpliantza disolbatzailearena baino piska bat txikiagoa da; nolanahi ere diferentzia nabarmenagoa egiten da denbora handitzean, polimero-molekulek deformazioa galerazi egiten baitute. Polimero-molekulei ere leporatu behar zaie J_e^o-ren existentzia, disolbatzailezko molekula txikiak ez bait dira kapaz energia pilatzeko, denbora-eskala honetan behintzat.

Eskalaren erdialdeko denborak kontsideratuz, bi jokaera desberdina ikus daitezke. Alde batetik polimero sareatuak, $J(t)$-ren igoera-maila bakar batez aurkezten dutenak, eta beste aldetik pisu molekular handiko polimero ez-sareatu amorfoak, maila bikoitza aurkezten dutenak. Polimero sareatuetan maila bakar honek beira/kautxu trantsizioa adierazten du; trantsizio honek ez du oinarri termodinamikorik eta denboraren aurrean materialak duen erantzun desberdina bakarrik adierazten du. Kautxu egoeran oreka elastikoa posible da VI.sistemarentzat nabarmena den bezala; VII.sisteman oreka ez da horren garbi ikusten.

III. eta IV. polimero-sistemen kasuetan, erdialdean, zona launa ikus daiteke, maila bikoitza sortaraziz. Zona laun honetan, une batean behintzat, oreka lortzen dela onartu behar dugu, deformazioa eta tentsioaren arteko erlazioa konstante mantentzen bait da. Oreka probisional (probisionala, denbora handitzean desagertzen delako) honi J_N^o deitzen zaio. Dirudienez, zona laun hau, J_N^o-ren sortzea hain zuzen, korapiloek osatzen duten sasi-sarearen ondorioa da. Molekulen katramilatzez egindako sasi-sarea deformazioa geldi arazteko gauza da eta honela oreka lortzen da. Denbora igarotzean, ordea, sasi-sareak ezin dezake iraun eta etsi egiten du, deformazioari aleak zabalduz.

2.irudian zona launa sakonkiago aztertzen dugu, izan ere irudi honetan pisu molekular desberdineko poli(binil azetato)ak kontsideratzen bait ditugu. Ikus daitekeenez, pisu molekularra txikia denean (6800; 10000) ez da zona launik agertzen, baina pisu molekularra handia denean (110000; 2600000; 700000) deformazioa geratu egiten da Δt tartean, eta gero jarraitu egiten du. Katramilatze edo korapilatzeak sortzen duen sasi-sarea pisu molekularrak altuak direnean bakarrik gertatzen da. Honen arabera, M_c, pisu molekular kritikoa definitu izan da; pisu molekularra M_c baino handiagoa denean korapiloak gerta daitezke eta honela deformazioa gera arazten duen



2.Irudia: **Creep** experimentua PVA-rentzat 75°-tan. (2.erref.).

(zona launa) sasi-sare bat sortzen da. Pisu molekularra M_c baino txikiagoa bada, ordea, korapiloak ez dira hain probableak eta sasi-sarea ez da sortzen, deformazioa inongo oztoporik gabe denborarekin handituz. Korapiloen ezaugarri kimikoa ez bada oso ondo ezagutzen ere, oso kontzeptu erabilia da; pisu molekular kritikoak zera adierazi ko luke: molekula batek beste batekin katramilatzeko kapaz izan dadin behar duen luzera minimoa.

Kautxuetan, bulkanizazioaren bidez sortzen diren sareak lotura kimikoez osatuta daude, baina pisu molekular handiko polimero amorfoetan sortutako sasi-sareen ezaugarria korapiloetan datza eta korapiloak fisikoki (korapilo fisikoak) sortzen direla kontsideratu ohi da.

Kautxuen teoria klasikoa (5) jarraituz, oreka-konpliantza sistemaren barne-egituraren funtzioan ipin daiteke:

$$J_e = \frac{1}{KNT} \qquad (1)$$

T tenperatura absolutua da, **K** Boltzmann-en konstantea eta **N** sareatze-maila; hots, sarean parte hartzen duten segmentu-kopurua bolumen unitateko. Adierazpen hau nahiko ondo betetzen dela experimentalki ikusi izan da eta honela, bulkanizazio-prozesu batetan **N**-ren balioa kontrolatuz gero, konpliantza-oreka J_e, jakin ahal izango dugu.

Zenbait autorek (6-7) teoria klasikoetan oinarrituz, korapiloek osatzen duten sasi-sarearentzat ere 1.ekuazioaren antzekoak lortu dituzte. Honela, korapiloek sortarazten duten J_N^o konpliantza-oreka era honetara adierazten dute:

$$J_N^o = \frac{M_c}{\rho RT} \qquad (2)$$

ρ dentsitatea, R gasen konstantea, T tenperatura absolutua eta M_c pisu molekular kritikoa direlarik. Dakusagunez, J_N^0-ren balioa M_c-ren funtzioa da eta 2.irudian agertzen den bezala, M pisu molekularra gero eta handiagoa bada ere ez da horregatik J_N^0 aldatzen. Pisu molekular kritikoa, M_c, polimero bakoitzaren ezaugarria da, honela, poliestirenoaren kasuan M_c = 34000 da, polietilenoaren kasuan M_c=4000, etabar eta egitura kimikoarekin (katearen zinbeltasunarekin hain zuzen) erlazionatuta dago. Beraz, J_N^0 polimeroaren egitura kimikoarekin M_c-ren bidez erlazionatuta dagoela esan dezakegu. Beste kapituluetan ikusi ahal izango dugun bezala, M_c eta korapiloen kontzeptuak Erreologiaren beste ataletan ere aurkituko ditugu.

2.irudian, Δt pisu molekularrarekin handitu egiten dela ikusten dugu. Hau era honetara adieraz daiteke (6):

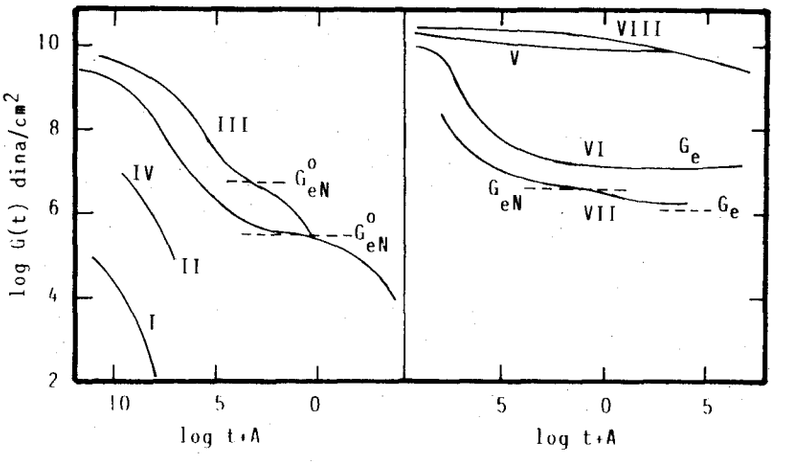
$$\Delta t = 2.4 \log \frac{M}{M_c} \qquad (3)$$

Beraz, $M=M_c$ izatean $\Delta t=0$ izango litzateke eta, hortaz, ez litzateke zona launik izango. Bestalde, $M<M_c$ denean, adierazpenak ez du zentzurik, Δt negatiboa egiten bait da.

2. eta 3.ekuazioak konbinatuz eta polimeroen espektro mekanikoak izanik (J(t) vs. t irudikapenak izanik) berauen M pisu molekularra eta M_c pisu molekular kritikoa finka daitezke.

3.3.- TENTSIO-LASA KUNTZA MODULUA

Tentsio-lasaikuntza bigarren kapituluan deformazio konstantepeko tentsioa zati deformazioa bezala definitu izan da. Adibide bezala hartu ditugun zortzi sistemen jokaerak -experimentu honi dagokionez- 3.irudian aurkezten ditugu.



3.Irudia: Tentsio-lasaikuntza modulua zortzi sistementzat.

Zenbait zonetan $G(t)$ gutxi gora behera $1/J(t)$ da eta orohar 3.irudia, 2.irudiak ispilu batetan -t ardatza izanik- emango lukeen islada da. $J(t)$ denborarekin motelki aldatzen den zonetan nabarmenagoa da $G(t)$ eta $J(t)$-ren kidetasuna. Honela, denbora baxuetan, $G(t)$-k balio konstante bat, G_g, hartzen du (behintzat III, IV, V, VI. eta VIII.sistementzat) $G = 10^{10}$ **dina/cm²** J_g-ren alderantzizkoa delarik. Bestalde, denbora altuetan sistema sareatuentzat (VI. eta VII.) $G(t)$-k balio konstante batetarantz jotzen du eta $G_e = 1/J_e$, oreka-modulua izenekoa, lortzen da. 1.ekuazioa G_e kalkulatzeko erabil daiteke, noski.

Denbora altuetan, sareatuta ez dauden polimero amorfoen kasuetan $G(t)$ oso azkar jaisten da. Zona honi **bukaera zona** esan ohi zaio eta polimeroaren pisu molekularraren banaketa estua baldin bada τ_i lasaikuntza-denbora defini daiteke.

Erdialdean gertatzen dena G_N^0 parametroaren bidez azal daiteke. $G_N^0 \simeq 1/J_N^0$ da eta J_N^0-ri buruz esan ditugun gauzak aplikagarriak dira G_N^0-rentzat ere. Kasu honetan erdialdean agertzen den zona launak denbora-tarte batetan behintzat, tentsioa ez dela lasaitzen adierazten digu. Gero, deformazioa beti konstante mantenduz, denboraren eraginaz lehen aipatu dugun sasi-sarea makaldu egiten da eta tentsioaren lasaikuntzak aurrera jarraitzen du. Korapiloek sortzen duten sasi-sarea desagertarazteko behar den denbora Δt izango da, $J(t)$ funtzioan ikusten genuen bezala.

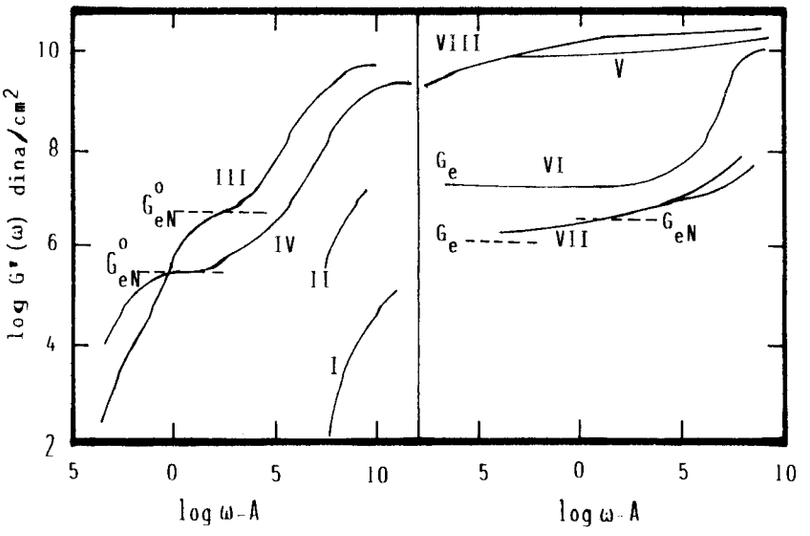
Konpliantza funtzioa adieraztean eman ditugun azalpen orokorrak baliogarriak dira lasaikuntza-moduluarentzat ere. Kasu hartan tentsioa zen konstante mantentzen zena eta honetan ordea, deformazioa; baina bi kasuetan materialaren barne-egituraren erantzuna denboran zehar, mekanismo berdinez emana dago.

Nolanahi ere, aipatu behar dugu likidoen elastikotasunari buruzko tentsio-lasaikuntzazko experimentuek ezin dezaketela informaziorik eman, ezin bait da lortu G_N^0 parametrorik, **creep** experimentuetan J_N^0 lor zitekeen bezala.

3.4.- PILATZE- ETA GALTZE-MODULUAK

Pilatze-modulua, $G'(\omega)$, deformazioarekin fasean dagoen tentsioa eta deformazioaren arteko erlazioa da. Sistema polimeriko desberdinetan deformazio-anplitude berdinak ezartzen baditugu, $G'(\omega)$ moduluak sistema bakoitzak pilatzen duen energia ziklo batean adieraziko digu. Adibide bezala kontsideratu ditugun zortzi kasuen espektroa, 4.irudian agertzen dugu.

Tentsio-lasaikuntza, $G(t)$, eta $G'(\omega)$ pilatze-modulua, pilatzen den energiaren ezaugarri direnez gero, bi funtzio hauen forma berdintsua izango da. Dinamikoki ω frekuentziara egin dena, denbora-experimehntuetan $t = 1/\omega$ denborara agertuko da; moduluaren ardatzarekiko $G'(\omega)$ funtzioa ispilu batek $G(t)$ funtzioaz emango lukeen irudia da. Bereziki (3. eta 4.irudiak konparatuz) $G(t)$ gutxi aldatzen den zonetan, $G(t) \simeq G'(1/t)$ betetzen da eta honela G_g frekuentzi altuetan (denbora laburretan) eta G_e frekuentzi txikietan (denbora luzeetan) agertzen zaizkigu.

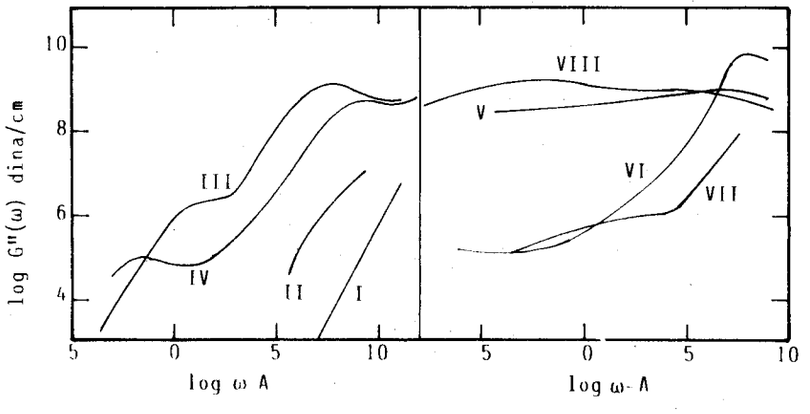


4.Irudia: Pilatze-modulua zortzi sistementzat.

Lasaikuntza-moduluan denbora luzeetan **bukaera zona** genuen. Pilatze-funtzioan erantzun fisiko-kimiko berdina aurkitzen dugu frekuentzia baxuetan; $G'(\omega)$ oso txikia egiten da hain zuzen, tentsioa eta deformazioaren arteko desfasea 90°-ra hurbiltzen delarik eta pilatzen den energia gero eta txikiagoa bilakaturik. Bukaera zonaren azkeneko zatian $G'(\omega)$, ω^2-rekiko proportzionala egin daiteke, III. sistemarentzat gertatzen den bezala. Irudikapena logaritmo bikoitza denez gero, agertzen den malda 2 da. Proportzionaltasun-konstantea $A_G = |G'/\omega^2|_{\omega \to 0}$ polimeroaren pisu molekularraren banaketarekin erlazionatuta dago, baina frekuentziaren berredura 2 izateak ez du zerikusirik pisu molekularraren estutasuna edo zabaltasunarekin.

Erdialdeko zonan, korapiloak azaltzen diren zonan, gutxi gora behera, $G(t) \simeq G'(1/t)$ betetzen dela esan dezakegu eta oraingoan ere pisu molekular handiko polimeroentzat zona launa agertzen zaigu.

Galtze-modulua, $G''(\omega)$, 5.irudian aurkezten dugu eta sistemak xahutzen duen energiaren adierazle bat da.



5.Irudia: Galtze-modulua zortzi sistementzat.

Lehen definitu dugun bezala, deformazioarekiko 90° desfasaturik dagoen tentsioa zati deformazioa izango da. Funtzio honek agertzen dituen zenbait berezitasun ez dira oraindik ongi ulertzen eta lan honetan aspektu argituenak bakarrik aurkeztuko ditugu. $G'(\omega)$ funtzioa gutxi aldatzen den zonetan, jokaera nahiko elastikoa dela esan dezakegu, energia-pilaketa konstante mantentzen delako, eta, beraz, $G''(\omega)$ galtze-funtzioa $G'(\omega)$ pilatze-funtzioa baino txikiagoa izango delako. Honela, 5.irudian $G''(\omega)$-ren minimoak ikusten ditugu III. eta IV.sistementzat, $G'(\omega)$ funtzioak zona launa aurkezten duen frekuentzi berdinetan. V. eta VIII.sistementzat $G' >> G''$ gertatzen da sistema hauek ez bait dute errazki energiarik xahutzen, deformazio makroskopiko gutxi jasotzen bait dute, tentsioa oso gutxi lasaitzen delako (ikus 1. eta 3.irudiak).

Frekuentzi baxuetan, G'', ω-rekiko proportzionala izan ohi da likidoentzat, I, II, eta III.sistementzat ikus daitekeenez. IV.sistemarentzat oraindik frekuentzia baxuagoak beharko genituzke proportzionaltasun lineala lortzeko. Liskatasun dinamikoa kontsideratuz (ikus bigarren kapitulua) $\eta' = G''/\omega$ dugu eta, beraz, G''/ω konstante mantentzen bada, η' ere konstante mantenduko da.

Liskatasun newtondarrak, (η_0), $\eta_0 = \lim_{\omega \to 0} \eta'$ ekuazioa betetzen duela ikusi izan da, beraz, $G'' = \omega . \eta_0$ adierazpena idatz dezakegu frekuentzi baxuetan behintzat. I.sistemarentzat, formula hori frekuentzi gama osoan betetzen dela dakusagu, likido horren jokaera ia guztiz newtondarra dela adieraziz.

Solidoentzat ere (irudiaren eskubiko aldean) frekuentzi baxuetara jokaera berdina ikusi ahal izango genuke, baina horretarako experimentalki ezin lor daitezkeen frekuentziak erabili beharko genituzke. Frekuentziaren zona oso baxu honetan Erreologiaz baino Teologiaz hitzegin beharko genuke eta *Deborah*-ren kantuaren esanahia gogoratu behar.

Badaude beste pilatze- eta galtze-funtzioak ere, bigarren kapituluan ikusi dugun bezala. Funtzio hauen esangura fisiko-kimikoa $G'(\omega)$ eta $G''(\omega)$ funtzioen antzekoa da, baina funtzio hauentzat garapen bereziak egiteak ez duela penarik merezi pentsatzen dugu.

ERREFERENTZIAK

ERREFERENTZIA OROKORRAK

- J.D.Ferry. "Viscoelastic Properties of Polymers". John Wiley and Sons (1980). Kapitulu hau liburu honen bigarren kapituluan oinarritzen da.
- W.W.Graessley. Adv.Polym.Sci. 16,1 (1974) 38-70 orrialdeak

ERREFERENTZIA BEREZIAK

1.- F.Bueche. "Physical Properties of Polymers" 3-garren kapitulua. Interscience Publisher New York (1962).

2.- R.S.Porter and J.E.Johnson. Chem. Rev. 66,1 (1966).

3.- G.C.Berry and T.G.Fox. Adv. Polym. Sci. 5,261 (1968).

4.- K.Ninomiya and J.D.Ferry. J.Colloid Sci. 14,36 (1959).

5.- L.R.G.Treloar. "Introduction to Polymer Science" 4-garren kapitulua, Wykeham Publications, London (1974).

6.- J.D.Ferry, R.F.Landel and M.L.Williams. J. Appl. Phys. 26,359 (1959).

7.- F.Bueche. Op. Cit. 9-garren kapitulua.

4.- LISKATASUNA ETA TENTSIO NORMALAK POLIMEROETAN.

4.1.- LISKATASUNA POLIMEROETAN

4.2.- POLIMEROEN PARAMETRO MOLEKULARREN ERAGINA LISKATASUNEAN

4.3.- LISKATASUNA DISOLUZIOETAN

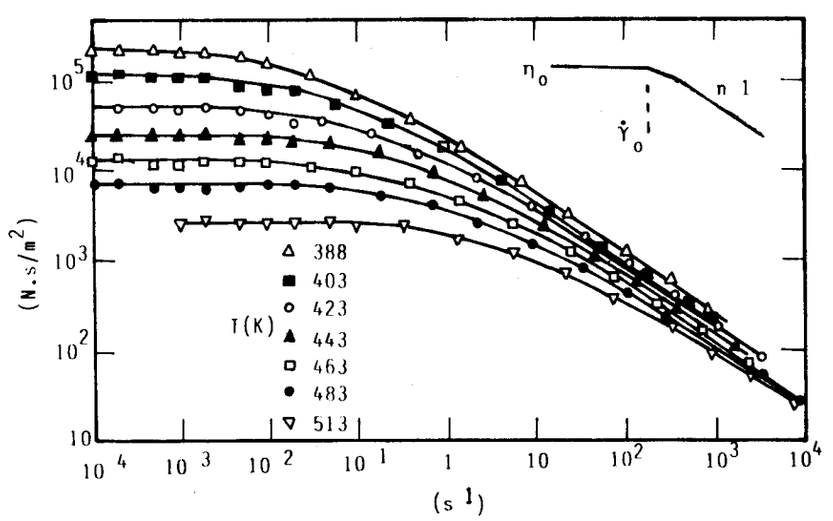
4.4.- TENTSIO NORMALAK ETA PARAMETRO MOLEKULARRAK

4.1.- LISKATASUNA POLIMEROETAN

Lehendabiziko kapituluan adierazi dugun bezala, likido biskoelastikoetan mozte-fluxuaren ezaugarriak erabat finkatuak geratzen dira hiru funtzio hauek ezagutuz gero: η, ψ_1 eta ψ_2.

Liskatasuna, (η), da funtzio hauetatik ongien ezagutzen dena eta baita ere garrantzirik handiena duena, bai teknologikoki, bai zientifikoki.

Polimeroak likido biskoelastikoak bezala bi eratara ager daitezke: polimero urtuak eta polimero disolbatuak. Kapitulu honetan aztertuko ditugun likido polimerikoak polimero urtuak eta polimero-disoluzio kontzentratuak izango dira gehienbat. Bi kasu hauetan liskatasunaren funtzioak hartzen duen forma tipikoa deformazio-abiadurаren aurrean, 1.irudian ikusten dugu(1). Honek ez du esan nahi, ordea, polimero guztiek beti forma hori aurkezten dutenik. Badago besterik, gero ikusiko dugun bezala.



1.Irudia: Liskatasuna mozte deformazio abiadura aurrean,tenperatura desberdinetan polietileno urtuarentzat. (1.erref.).

Irudian ikus daitekeenez, nahiz eta tenperatura desberdinak kontsideratu, $\dot{\gamma}$ baxuetan liskatasuna konstante mantentzen da, jokaera newtondarra edo lineala agertuz; $\dot{\gamma}$ handitzean liskatasuna gutxituz doa, jokaera pseudoplastikoaren ezaugarria, hain zuzen. Liskatasun-kurba bat ondo mugatzeko hiru parametro beharko ditugu (ikus 1.irudiaren gohiko detailea). Lehenengo parametroak liskatasunaren balioa **plateau** edo zona launean adierazi beharko digu: η_0 (liskatasun newtondarra) izango da parametro hori. Bigarren parametroak ez-newtondartasuna (pseudoplastikotasuna) non hasten den adieraziko digu; hots, gradientearen zein baliotik aurrera hasten den $\eta(\dot{\gamma}) < \eta_0$ izaten. Parametro hau $\dot{\gamma}_0$ ikurrez adieraziko dugu eta, zehaz kiago definitzeko, zenbait autore jarraituz (2),

$$\left| \frac{\eta_0}{\eta\ (\dot{\gamma})} \right|_{\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0} = 0.8$$

erabil dezakegu.

Hirugarren parametroa pseudoplastikotasunaren indize edo maila bat izango da. Pseudoplastikotasuna handia bada, liskatasuna oso azkar jaitsiko da deformazio-abiadurarekin eta $\log \eta(\dot{\gamma})$ vs $\log \dot{\gamma}$ grafikan, malda handiagotu egingo da. Parametro hau definitzeko *Ostwald*-en **berredura-legearen** eredua erabiliko dugu (3). Lege honen arabera, gradiente altuetan $\eta = m.\dot{\gamma}^{n-1}$ berdintza betetzen da, eta ondorioz, irudikapen logaritmikoan n-1 malda duen zuzena agertuko da. Gure berredura n izango da. Adibidez, n=1 baldin bada, η=kte izango da eta ez da pseudoplastikotasunik izango; n=0 denean pseudoplastikotasuna maximoa izango dugu, malda -1 izango bait da. Polimeroetan, hortaz, ia beti, $0 < n < 1$ izango da eta zenbat eta n txikiagoa izan, $\eta(\dot{\gamma})$-ren $\dot{\gamma}$-kiko dependentzia hainbat eta nabarmenagoa izango da.

Definitu ditugun hiru parametro hauek -η_0, $\dot{\gamma}_0$ eta n- polimero baten liskatasuna nahiko ondo ezaugarritzen dutela esan dezakegu. Adibidez, 1.irudian polimeroa berdina izanik, tenperatura desberdinetan egindako neurketak ditugu. Tenperaturak, η_0 eta $\dot{\gamma}_0$ nabarmenki mugatzen ditu (η_0 ia ehun aldiz txikiagoa egiten da) baina ez du hain eragin inportantea n parametroan (malda ia berdina da tenperatura guztietan).

Polimeroen parametro edo aldagai fisiko-kimikoen eragina liskatasunean aztertzerakoan, η_0, $\dot{\gamma}_0$ eta n parametroen gain duten influentzia aztertu beharko dugu. Adibidez, ezin esan polietilenoaren kasuan liskatasuna txikiagoa dela 513 K-etara 388 K-etara baino,hau ez bait da beti egia: 1.irudian dakusagunez, 388 K-etan liskatasuna $\dot{\gamma} = 10^3$ seg^{-1}-tara kontsideratzen badugu, balio hau 513 K-etan eta $\dot{\gamma} = 10^{-2}$ seg^{-1}-ri dagokiona baino txikiagoa izango da.

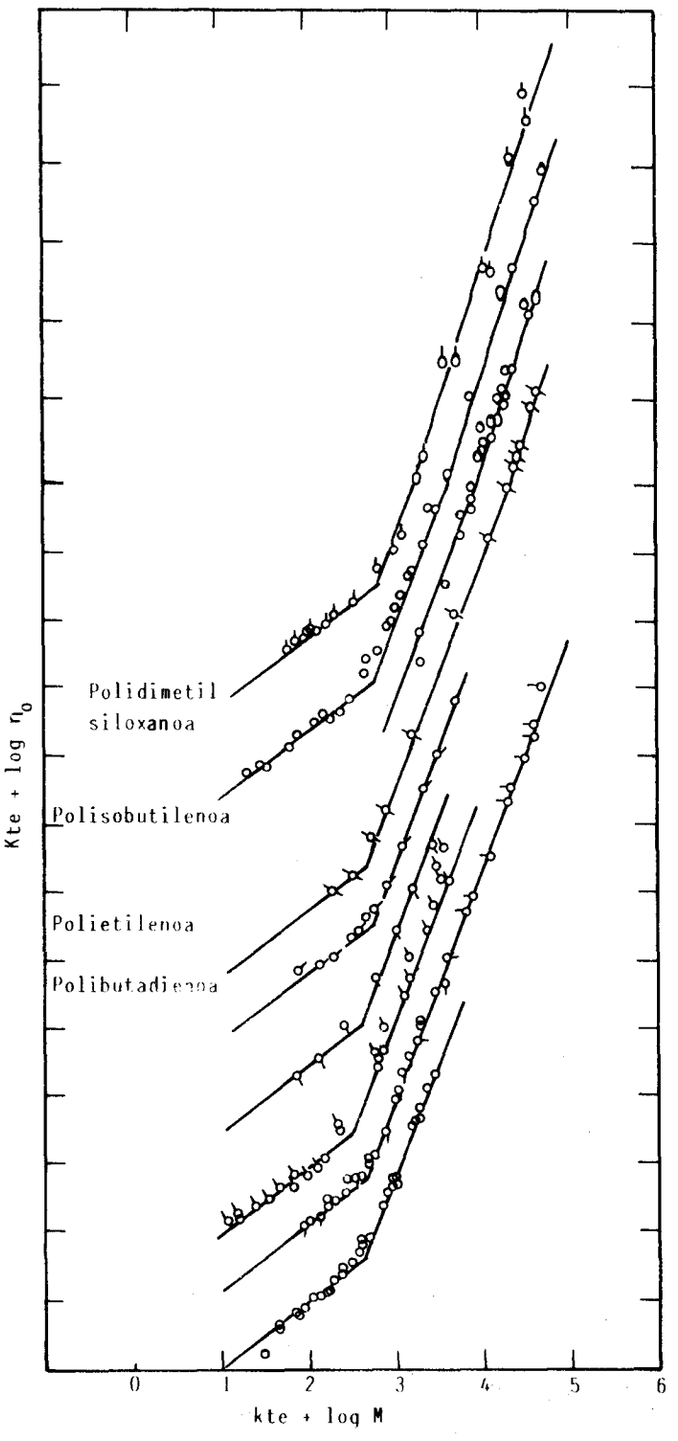
Arretaz ibili beharko dugu, beraz, liskatasunaren balioetaz mintzatzen garenean eta aipatu ditugun η_0, $\dot{\gamma}_0$ eta n parametroak kontutan izan beharko ditugu.

4.2.- POLIMEROEN PARAMETRO MOLEKULARREN ERAGINA LISKATASUNEAN

Aldagai kimiko-fisikoek eragin nabarmena dute liskatasunean. Adibidez, tenperaturaren influentzia 1.irudian ikusi ahal izan dugu; aldagai honen eraginari buruz sakonkiago arituko gara 5.ikasgaian.

Atal honetan kontsideratuko ditugun parametroak, pisu molekularra, pisu molekularraren banaketa eta adarkatzea izango dira. Ez dugu, beraz, kontutan izango egitura kimikoa (formula kimikoa), aldagai honen eragina ere 5.ikasgaian ikusiko bait dugu.

Liskatasun ez-newtondarra ezaugarritzen duten hiru parametroak kontsideratuz, η_0, $\dot{\gamma}_0$ eta n, lehenengoarekin hasiko gara. Pisu molekularraren eragina η_0-an 2.irudian (4) aurkezten dugu polimero lineal desberdinentzat.



2.Irudia: Pisu molekularra eta liskatasun newtondarra, η_0, arteko erlazioa zenbait polimero urtuentzat. (4.erref.).

Nahiz eta polimero hauen egitura kimikoa diferentea izan, **log** η_0 vs. **log** M_w funtzioaren jokaera berdina da guztientzat: kasu bakoitzean datuak bi zuzenetara doi daitezke, zuzen hauen maldak berdinak direlarik.

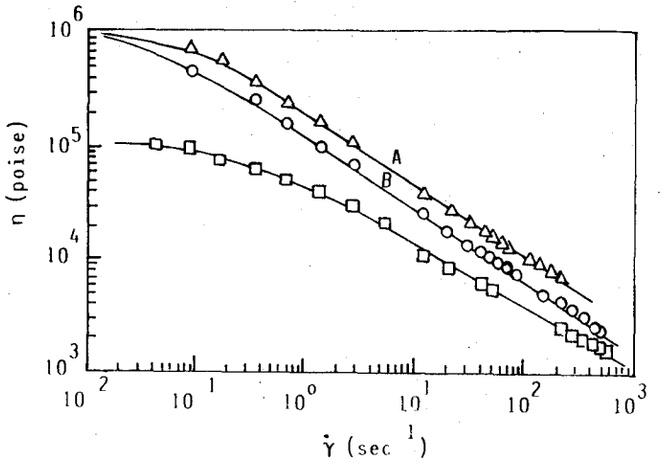
Polimero linealek, beraz, honelako jokaera aurkezten dute la esan dezakegu:

$$\eta_0 = K.M^a \begin{cases} a = 1 & M < M_c \\ a \simeq 3.4 & M > M_c \end{cases}$$

Pisu molekularra gero eta handiagoa izanik, liskatasuna ere orduan eta handiagoa izango da. Hau logikoa da pentsatzen baldin badugu makromolekula gero eta luzeagoa izanik zailago izango zaiola higitzen eta xahutze- edo disipatze-energia handiagoa izango dela. Baina kontutan izan behar dugu pisu molekular kritiko batetik gora ($M > M_c$) pisu molekularraren eragina ere nabarmenagoa dela. Honela, $M > M_c$ denean, pisu molekularra bikoiztu egiten badugu, η_0 liskatasun newtondarra hamar aldiz handiagoa egiten da.

Beraz, pisu molekular kritikoak bi mekanismo edo jokaera diferente bereizten ditu. Hirugarren kapituluan mintzatu gara M_c-ri buruz eta pisu molekular honetatik gora molekulen artean korapiloak sortzen direla esan dugu. Korapiloen eragina agertzen zaigu berriz ere, baina orain liskatasuna funtzioan. Pisu molekularra handituz, korapiloek osatzen duten sasi-sarea gero eta tinkoagoa izango da eta fluxua sortarazteko beharko den σ_{21} mozte-tentsioak handiagoa izan beharko du, liskatasuna asko handitzen delarik. Pisu molekular kritikotik behera ez dago, ordea, korapilorik eta liskatasuna pisu molekularrarekin handitzen bada, molekulak gero eta mardulagoak direlako izango da.

Pisu molekularraren banaketaren eta adarkatzearen eragina η_0-an ez dira hain nabarmenak eta gutxiago ikasi izan dira. Dirudienez, M_w/M_n erlazioaren balioak ($M_w/M_n = 1$ banaketa estuetan eta $M_w/M_n \gg 1$ banaketa zabaletan) ez du eraginik η_0-an. Bi polimerok, nahiz eta M_n batezbesteko pisu molekularra zenbakiz desberdina izanik, bien M_w berdina bada η ere berdina izango dute. Jokaera hau 3.irudian (5) ikus daiteke: A eta B polimeroen M_w berdintsua da ($(M_w)_A = 200000$; $(M_w)_B = 170000$) baina A kasuan $M_n = 14000$ delarik $(M_w/M_n)_A = 14$ dugu eta B kasuan $M_n = 2000$ izanik, $(M_w/M_n)_B = 85$.



3.Irudia: Liskatasuna mozte--deformazio abiadura aurrean polietileno desberdinentzat (5.erref.).

Bi polimero hauek (dentsitate altuko polietilenoak hain zuzen) pisu molekular-banaketa zabala dute, baina B-ren kasuan banaketa zabalagoa izateak ez dakarkio η_0-ren aldaketa handirik, irudian, zona launean ikus daitekeen bezala.

Adarkatzearen eragina ere ez da askotan zehazki aztertua izan. Kasurik ikasiena polietilenoarena da (6-11) eta atera den ondorioa adartzearen presentziak liskatasuna jaitsi arazten duela izan da. Jokaera hau 3.irudian ikus daiteke. Aipatu dugun bezala, A eta B dentsitate altuko polietileno linealak dira (adarkatugabeak), baina C, ordea, dentsitate baxuko polietileno adarkatu bat da; C-ren pisu molekular-banaketaren zabalera M_w/M_n = 20 da, A-ren antzekoa, beraz. 3.irudian ikus daitekeenez, C polimeroaren liskatasun newtondarra B eta A polimeroena baino hamar aldiz txikiagoa da eta gainontzeko parametro molekularrak berdintsuak direnez gero, diferentzia hau adarkadurek sortua izango litzateke.

Halaz ere, adarkatzearen eragina ez da teorikoki ongi ulertzen. Zenbait autorek dionez (8)(11), adartzeak korapilotasuna lagundu beharrean, ahuldu egiten du (molekulak esfera itxi bat osatzen duelako) eta honela liskatasuna jaitsi egiten da.

Liskatasun ez-newtondarra ezaugarritzeko behar dugun bigarren parametroa $\dot{\gamma}_0$ da, hain zuzen jokaera ez-newtondarraren hasiera adierazten digun parametroa. Aldagai honetan pisu molekularrak eta pisu molekular-banaketak nabarmenki eragiten dute. *Porter* eta *Johnson* (12) izan ziren honi buruz argien mintzatu zirenak eta, honetan ere, korapiloak presente zeudela baieztatu zuten. Pisu molekularra gero eta txikiagoa eginez gero, $\dot{\gamma}_0$ -ren balioa handiagoa egingo da, 1.irudian tenperatura-handitzearekin gertatzen den bezala. Gainera, pisu molekularra $M < M_c$ baldin bada, ez dugu $\dot{\gamma}_0$ -rik aurkituko, jokaera ez-newtondarra agertzen ez delako (agian, deformazio-abiadura oso altuetan ager zitekeen). Beraz, *Porter* eta *Johnson*-i jarraituz, $\dot{\gamma}_0$ parametroa pisu molekular kritikotik gora bakarrik existi daiteke. Beste hitzetan esanda, korapilatuta dauden sistemetan $\dot{\gamma}_0$ kalkula daiteke, jokaera ez-newtondarra agertzen delako, baina molekulak korapilatzeko gauza ez diren sistemetan (laburregiak direlako, gaixoak) jokaera beti newtondarra izango da, nahiz eta gradiente handi samarrak erabili, eta $\dot{\gamma}_0$-k ez du zentzurik izango. Noski, molekulak gero eta korapilatuagoak badaude, $\dot{\gamma}_0$ txikiagoa izango da; horregatik pisu molekularra handitzean $\dot{\gamma}_0$ -ren balioa gutxitu egingo da. Pisu molekular-banaketari dagokionez, polimero lineal guztientzat ikusi denez, gero eta banaketa zabalagoa, orduan eta gradiente baxuagoetan hasten da ez-newtondartasuna. Hots, M_w/M_n handitzean $\dot{\gamma}_0$ gutxitu egiten da. Jokaera honen adibidea 3.irudian ikus daiteke, lehen aipatu ditugun A eta B polimeroak konparatuz.

Ez-newtondartasuna adierazten duen beste parametroa n aldagaia da. n berredura gero eta baxuagoak ez-newtondartasun nabarmenagoa adierazten digu; alderantziz, n=1 denean, jokaera newtondarra da. Kasu honetan pisu molekularraren banaketak ez duela garrantzi handirik esan dezakegu, bibliografia kontutan hartzen badugu (13) n berredura ez da, beraz, aldatzen banaketa zabalagoa ala estuagoa eginaz.

Pisu molekularraren eragina ez da oso ikertua izan, baina beti ikusi izan da M_w handitzen den neurrian n gutxitu egiten dela jokaera ez-newtondarra sendotuz. *Porter* eta *Johnson*-en lanak kontsideratuz $M < M_c$ denean $n \simeq 1$ dela ikusi izan da, korapilo-gabeziak jokaera newtondarra bait dakar berekin. Arlo honetan, aipagarria da, Donostiako Kimika Fakultateko Erreologia-laborategian polies tirenoarentzat lortutako adierazpena (14):

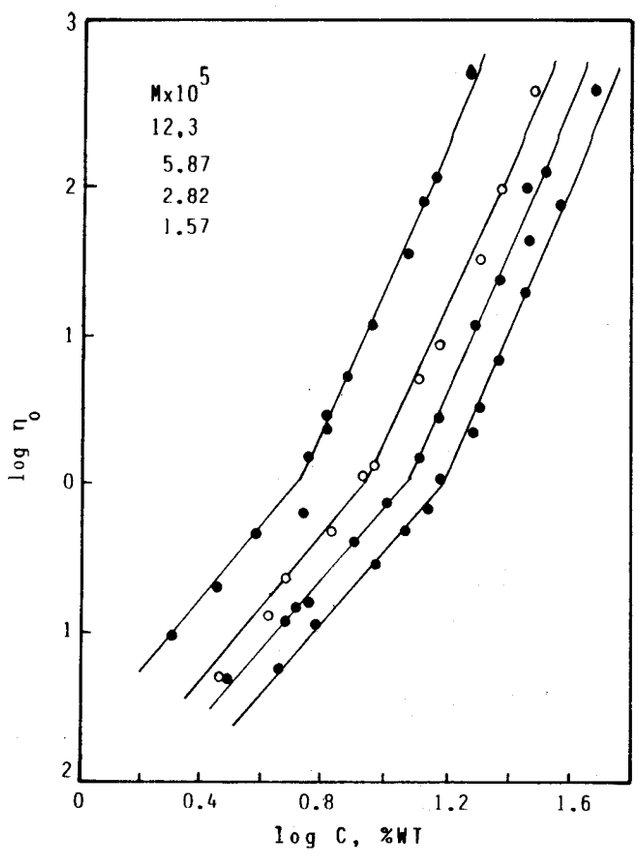
$$n = 1000\ M_w^{-0.66}$$

Ekuazio honen arabera, $M_w \cong 35000$ denean, $n=1$ izango da, eta hain zuzen, poliestirenoaren pisu molekular kritikoa $M_c = 35000$ da, beste autorek beste metodoak erabiliz lortu duten bezala. Beraz, adierazpen hau, $M > M_c$ denean, baliogarria izan daiteke.

4.3.- LISKATASUNA DISOLUZIOETAN

Lehen aipatu dugun bezala, polimero likidoak bi eratara ager daitezke: polimero urtuak bezala eta polimero disolbatuak bezala. Orain arte adierazi duguna polimero urtuentzat izan da, baina polimero-disoluzioentzat ere baliogarria da. Hots, aurreko atalean agertzen zaizkigun parametroen eragina berdina izango da polimero--disoluzioentzat. Hala ere, polimero-disoluzioen kasuan beste aldagai bat agertzen zaigu: kontzentrazioa. Disolbatzailearen elkarrekintza kimikoa polimeroarekin ez dugu oraingoz sakonduko honek daukan eragina ez bait da garrantzitsua, batez ere kontzentrazio altuetan.

Zona launeko η_0-ri dagokionez, liskatasunean kontzentrazioak duen eragina 4.irudian (12) aurkezten dugu.



4.Irudia: Liskatasun newtondarra vs. kontzentrazioa poliestireno/tolueno sistemarentzat, 40°C-tan. (12.erref.)

Kasu honetan pisu molekular desberdineko poliestirenoak ditugu. Beste polimeroentzat jokaera berdina ikus daiteke; hots, kontzentrazioa handitzean liskatasun newtondarra handitu egiten dela eta **log** η_0 **vs. log C** irudikapena bi zuzenetara doi daitekela. Adie-

razpen matematikoa honako hau izango litzateke:

$$\eta_0 = K.C^b \begin{cases} C > C_c & b \quad \text{5-etik 10-era,} \\ & \quad \text{sistemaren arabera} \\ C < C_c & b \simeq 2 \end{cases}$$

Pisu molekularrak duen eraginarekin konparatuz, badaude berdintasunak eta diferentziak. Bi kasuetan malda aldatu egiten da balio kritiko bat gainditzean (M_c edo C_c), liskatasun-aldaketa nabarmenagoa bilakatuz. Kontzentrazioaren eragina, bestalde, ez da berdina sistema guztientzat (b aldatu egiten da polimero batetik bestera) pisu molekularraren eragina (polimero guztientzat a = 3.4) berdina den bitartean.

Adibidez, poliestireno/dioktil ftalato sistemaren kasuan b = 10 da kontzentrazio kritikotik gora (15), baina poli(binil kloruro)/ziklohexano sistemaren kasuan b = 5 da kontzentrazio altuetan (16).

Kontzentrazio kritikoaren zentzu fisikoa honako hau izango litzateke: kontzentrazioa txikia denean molekulak, nahiz eta luzeak izan, isolatuta dabiltza disolbatzaileak osatzen duen itsasoan, bale galduak balira bezala. Kontzentrazioa handitzean molekulak elkarrekin topo egiten dute eta korapiloak posible bihurtzen dira ezagutzen dugun sasi-sarea sortuz. Kontzentrazio kritikoa, beraz, korapiloak sor daitezen behar den kontzentrazio minimoa da. Baina kontutan behar dugu izan, molekulak txikiak baldin badira ez direla gauza izango korapilatzeko nahiz eta polimero-kontzentrazioa oso altua bada ere. Molekulak, bestalde, oso luzeak baldin badira, kontzentrazio baxuetan ere korapilatuko dira. Kontzentrazio kritikoa eta pisu molekularra alderantziz proportzionalak dira:

$$C_c = \frac{M_c}{M_w}$$

Adibidez, poliestirenoaren pisu molekular kritikoa 35000 dela onartuz, 3.500.000-eko pisu molekularra duen poliestireno bati dagokion kontzentrazio kritikoa 1-eko 0.01 izango da, hau da %1. Bestalde, M_w = 35000 izango balitzateke, kontzentrazio kritikoa %100 izango litzateke.

Kontzentrazioak $\dot{\gamma}_0$ balioan ere badu bere eragina, nahiz eta kuantitatiboki aztertua izan ez bada ere. Kasu guztietan ikusi izan denez, kontzentrazioa handitzean $\dot{\gamma}_0$ -ren balioa gutxiagotu egiten da; hau da, ez-newtondartasuna gradiente baxuetan agertzen da.

Pseudoplastikotasun-indizea n kontzentrazioak eraginduta dagoela ikusi izan da zenbait ikerlanetan. *Harris*-ek (17) honelako adierazpena lortzen du poliestireno/tolueno sistemaren kasuan:

$$n = 0{,}63 \log (C.M_n) - 1.46$$

beraz, n gero eta txikiagoa bihurtzen da kontzentrazioa edo pisu molekularra handitzerakoan.

4.4.- TENTSIO NORMALAK ETA PARAMETRO MOLEKULARRAK

Lehendabiziko kapituluan adierazi dugun bezala, jokaera biskoelastikoa ondo adierazteko tentsio normalen diferentzi nagusia, $\sigma_{22} - \sigma_{11}$, finkatu behar dugu. Tentsio normalen diferentzi nagusiak extrusio osteko puztea, muturretako presio-galerak, **rod climb** delakoa eta beste fenomeno elastikoen ikerketa zehatza egiteko determinatu behar ditugu.

Parametro molekularrek liskatasunaren gain duten eragina nabarmena dela ikusi dugu orain arte: tentsio normalen diferentzi nagusian eragin hori hain aztertua izan ez bada ere, zenbait puntu azpimarratzea interesgarria da.

Fluxu konpliantza, J_e^0 eta tentsio normalen diferentzi nagusia formula honen bidez daude erlazionaturik:

$$J_e^0 = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{2\,\sigma_{21}^2}$$

Egitura likidoa eta elastikotasunaren arteko interekintza ikertzerakoan, J_e^0 da gehienbat erabili izan den funtzioa. Funtzio hori zehazki determinatzea ez da gauza erraza eta sarritan polimero batentzat emaitza desberdinak lortu izan dira, erabilitako metodoaren arabera. Metodo dinamikoak **creep** experimentuak, kono/xafla sistema eta besteak erabili izan dira J_e^0 kalkulatzeko. Orain arte egin diren lanen arabera, pisu molekularraren banaketa da J_e^0 funtzioan eragiten duen parametrorik nagusiena. Honako erlazioa lortu izan da experimentalki polimero-multzo zabal batentzat (18-20):

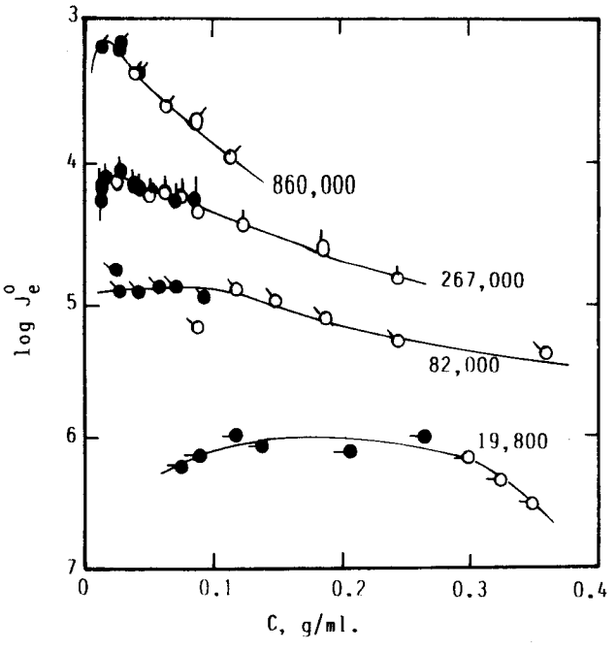
$$J_e^0 = K \cdot \frac{M_z \cdot M_{z+1}}{M_w}$$

K konstantea aldatu egiten da polimeroz-polimero, baina Rouse-ren (21)* teoriaren arabera $K = 0.4/\rho RT$ da.

Pisu molekularraren eta kontzentrazioaren eragina gero eta aztertuagoak dira, baina orain arte lortu diren emaitzak ez dira oso argiak. Adibidez, zenbait autoren arabera (22-23) J_e^0 kontzentrazioaren karratuarekin alderantziz proportzionala izango litzateke eta, CM_w handia denean, pisu molekularrarekiko independentea.

* Rouse-ren teoria ez dugu liburu honetan aztertuko. Hala ere, 6.kapituluan argibide batzuk ematen dira malguki/bola ereduaz mintzatzen garenean.

Bestalde, $J_e^0 \propto C^{-1}$ betetzen dela ikusi izan da (24). Rouse-ren teoria disoluzioentzat aplikatuz gero (hasieran, teoria hau disoluzioentzat proposatu zen) $K = 0,4/CRT$ izango genuke, beraz, eta $J_e^0 \propto C^{-1}$ litzateke.



5.Irudia: Pisu molekular desberdineko poliestirenoak **aroclor**-en disolbatuak. Fluxu konplantza J_e^0 eta kontzentrazio arteko erlazioa. (25.erref.).

5.irudian (25) J_e^0 kontzentrazioaren aurrean aurkezten dugu, pisu molekular desberdineko poliestirenoentzat, **aroclor** disolbatzailean. Ikus dezakegunez, pisu molekularra gutxitzean J_e^0 ere gutxitu egiten da, baina kontzentrazioaren eragina ez da hain argi ikusten, batez ere pisu molekular txikietan.

Aipagarria da zenbait polimeroen jokaera bitxia ere; adibidez, **PVC**-rena: gure laborategian (26) lortutako datuen arabera $J_e^0 \propto C$ izango bait litzateke.

ERREFERENTZIAK

ERREFERENTZIA OROKORRAK

- W.W.Graessley. Adv. Polym. Sci. 16,1 (1974) 37-70 eta 125-150 orrialdeak.
- C.D.Han. "Rheology in Polymer Processing" (4-garren kapitulua) Academic Press. New York (1976)
- R.B.Bird, R.C.Armstrong, Ole Hasager. "Dynamics of Polymeric liquids". (4-garren kapitulua, lehenengo bolumena). John Wiley and sons. (1977).
- A.Santamaria. Tesi Doktorala. Bilboko Zientzi Fakultatea (1980)

ERREFERENTZIA BEREZIAK

1.- J.Meissner, Kunststoffe. 61,576 (1971).

2.- W.W.Graessley, Acc. Chem. Res. 10,332 (1977).

3.- W.Ostwald, Kolloid-Z. 36,99 (1925).

4.- G.C.Berry and T.G.Fox, Adv. Polym. Sci. 5,261 (1968).

5.- C.D.Han, T.C.Yu and K.U.Kim. J.Appl. Polym. Sci. 15,1149 (1971).

6.- W.L.Peticolas and J.Wattins. J. Am. Chem. Soc. 79,5083 (1957).

7.- L.D.Moore, G.R.Greear and J.O.Sharp. J. Polym. Sci. 59,339 (1962).

8.- F.Bueche. J. Chem. Phys. 40,484 (1964).

9.- R.N.Shroff and M.Shider. Polym. Eng. Sci. 11,200 (1971).

10.- S.Kumar. J. Polym. Sci.: Macro. Rev. 1,288 (1980).

11.- R.N.Shroff and M.Shida. J. Appl. Polym. Sci. 26,1847 (1981).

12.- R.S.Porter and J.F.Johnson. Chem. Rev. 66,1 (1966).

13.- S.Middleman. J. Appl. Polym. Sci. 11,417 (1967).

14.- G.M.Guzman, J.J.Peña eta A.Santamaria. Elhuyar 7,2(1981); G.M.Guzman A.Santamaria. Rev. Plast. Modern. 1981ko Iraila. 303 orr.

15.- M.Martinez. Lizenziatura Tesina. Donostiako Kimika Fakultatea. 1981.

16.- G.Pezzin and N.Gligo. J. Appl. Polym. Sci. 10,1 (1966).

17.- E.K.Harris Jr. J. Appl. Polym. Sci. 17,1679 (1973).

18.- S.Onogi, T.Masuda and K.Kitagawa. Macromolecules. 3,109 (1970).

19.- W.W.Graessley, S.D.Glasscock and R.I.Crawley. Trans. Soc. Rheol. 14, 519 (1970).

20.- J.Vlachopoulos and M.Marie. Trans. Soc. Rheol. 16,699 (1972).

21.- P.E.Raouse Jr. J. Chem. Phys. 21,1272 (1953); J.D.Ferry, M.L.Williams and D.M.Stern. J. Chem. Phys. 22,987 (1954).

22.- D.J.Plazek, E.Riande, H.Markovitz and N.Raghupathi. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 17,2189 (1979).

23.- W.W.Graessley and L.Segal. Macromolecules. 2,49 (1969).

24.- M.Sakai, T.Fujimoto and M.Nagasawa. Macromolecules. 5,786 (1972).

25.- L.A.Holmes and J.D.Ferry. J. Polym. Sci. C 23,291 (1968).

26.- A.Santamaria, M.E.Muñoz eta J.J.Peña. J. Appl. Polym. Sci. (argitaratzeko).

5.- LISKATASUNAREN TENPERATURAREKIKO DEPENDENTZIA.

5.1.- SARRERA

5.2.- GAINEZARTZE-METODOA

5.3.- ERAGINKORTZE-ENERGIA ETA PARAMETRO MOLEKULARRAK

5.4.- WILLIAMS/LANDEL ETA FERRY-REN EKUAZIOA ETA BOLUMEN LIBREAREN TEORIA

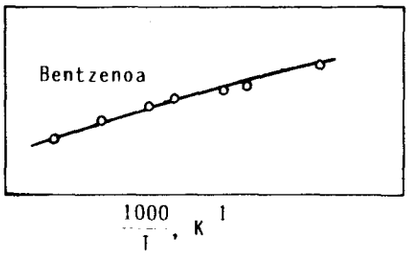
5.1.- SARRERA

4.1.irudian ikusten genuen bezala, tenperaturak eragin handia dauka polimeroen liskatasunean. Izan ere, zientzia desberdinen historian zehar, liskatasuna tenperatura handitzean txikiagoa egiten dela ikusi izan da likido guztientzat, ez bakarrik polimeroentzat. Horra hor odolaren, esnearen, eztiaren, etabarren kasuak.

Likido organiko sinpleetan *Arrhenius-Da Andrade* (1) izeneko legearen antzeko ekuazioa betetzen da:

$$\eta(T) = A.\exp\ (B/T) \qquad (1)$$

adibidez, 1.irudian bentzenoaren kasua aurkezten dugu.



1.Irudia: Bentzenoaren liskatasuna tenperaturaren inbertsuaren aurrean.

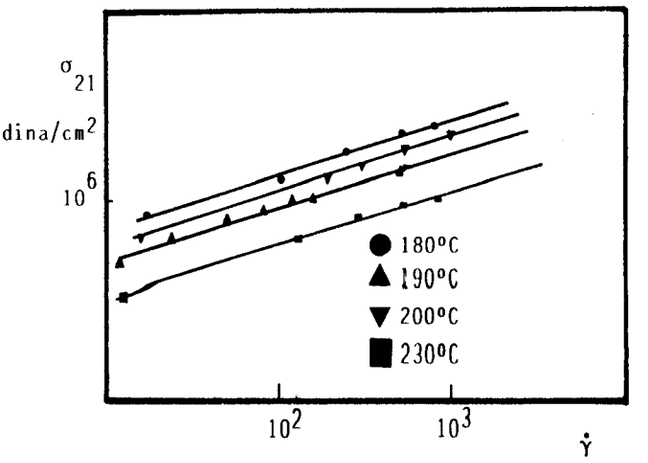
Polimeroen kasuan, tenperatura/liskatasuna dependentziak bi zona berezi aurkezten ditu: tenperatura baxuetan, T_g beira-trantsiziotik T_g +100-era, *Williams-Landel* eta *Ferry*-ren (2) ekuazioa betetzen da, eta tenperatura altuetan (T_g +100-etik gora) Arrhenius-motako ekuazioa.

Williams-Landel-Ferry-ren ekuazioa **bolumen librearen** teoriaren adierazpen matematikoa da, eta Arrhenius-en ekuazioa **fluxu eraginkortua** delako teoriarena.

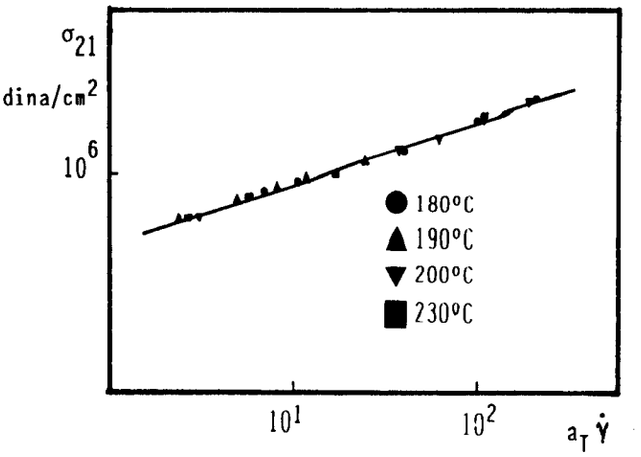
Kapitulu honetan polimeroentzat lortzen diren η **vs.** T erlazio enpirikoak eta aipatu ditugun fluxu-teoriak elkar uztartzen saiatuko gara.

5.2.- GAINEZARTZE-METODOA

4.1.irudian dauzkagun η **vs.** $\dot{\gamma}$ kurbek tenperatura desberdinetan forma berdina dutela dakusagu. Beraz, batzuek besteekiko lerratuz gero, kurba bakar bat lor dezakegu. 5.2. eta 5.3.irudietan (3) argiago ikus daiteke esaten ari garena:



2.Irudia: Fluxu kurbak (σ_{21}, vs. $\dot{\gamma}$) tenperatura desberdinetan poliestireno batentzat (3.erref.).



3.Irudia: 2.irudian agertzen diren kurben gainezartzea, a_T lerratze-faktorea erabiliz (3.erref.).

2.irudian fluxu-kurbak σ_{21} vs $\dot{\gamma}$ aurkezten ditugu poliestireno baten kasuarentzat; a_T lerratze-faktore baten bidez kurba guztiak superposatu edo gainezartzen ditugu 3.irudian ikus daiteken modura. Tenperatura bakoitzari a_T lerratze-faktore bat dagokio:

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_R)} \qquad (2)$$

Eta kasu berezi honetan σ_{21} =kte. hartuz gero,

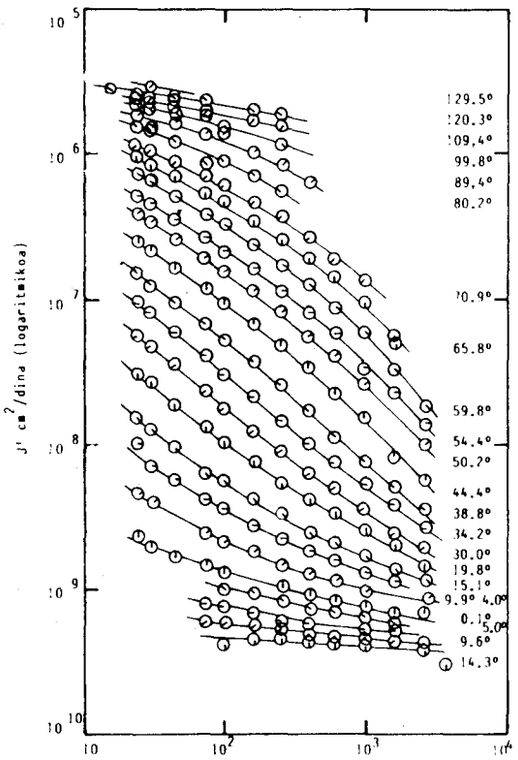
$$a_T = \frac{\dot{\gamma}(T_R)}{\dot{\gamma}(T)} \qquad (3)$$

dugula baiezta dezake irakurleak.

Erreferentzi tenperaturan, $a_T=1$ da, eta kurba guztiak lerratu egiten dira erreferentzi tenperaturari dagokion kurbaren gainean ezartzeko. 3.irudian, abzisetan $\dot{\gamma}$ izan beharrean, orain $a_T\dot{\gamma}$ aldagaia dugu; horregatik gainjartzeari aldagai laburtuen metodoa ere esaten zaio. Seigarren kapituluan ikusiko ditugun teorien arabera, polimeroen jokaera biskoelastikoa adierazteko lasaikuntza-denbora bat definitu behar dugu. τ_1 lasaikuntza-denbora eta η_0 liskatasun newtondarra linealki erlazionaturik daude (ikus 6.kapitulua) eta, beraz, lerratze-faktorearen beste definizio bat honako hau izango litzateke:

$$a_T = \frac{\tau_1(T)}{\tau_1(T_R)}$$

Beraz, lerratze-faktorea finkatzeko ez da beharrezkoa liskatasunaren neurketarik egitea, baldin eta lasaikuntza-denborak beste metodoen bidez lortzen baditugu (adibidez, $G(t)$ lasaikuntza-modulua neurtuz).



4.Irudia: Pilatze konpliantza $J'(\omega)$ poli(n-oktil metakrilato) batentzat, tenperatura desberdinetan (4.erref.).

Gainezartze-metodoa beste funtzio biskoelastikoentzat ere aplikagarria da, tenperatura desberdinetara agertzen diren kurbak itxura berdintsua izanez gero (edo, gutxienez, elkarrengandik gertu dauden kurbak berdintsuak baldin badira). Adibidez, 4.irudian (4) J' pilatze-konpliantza poli(n-oktil metakrilato) batentzat aurkezten dugu. Kurba guztiek ez dute forma berdina, baina ondoan dauden bi kurbak kontsideratuz, itxura berdinekoak bezala onar ditzakegu. Kasu honetan erreferentzi tenperatura T_R =373 K hartuz gero, kurba bakoitzaren xirristatzea edo desplazamendua ikusiz, a_T kalkulatuko genuke. Kurba bat ondoan duenarengana desplazatuko dugu eta beste

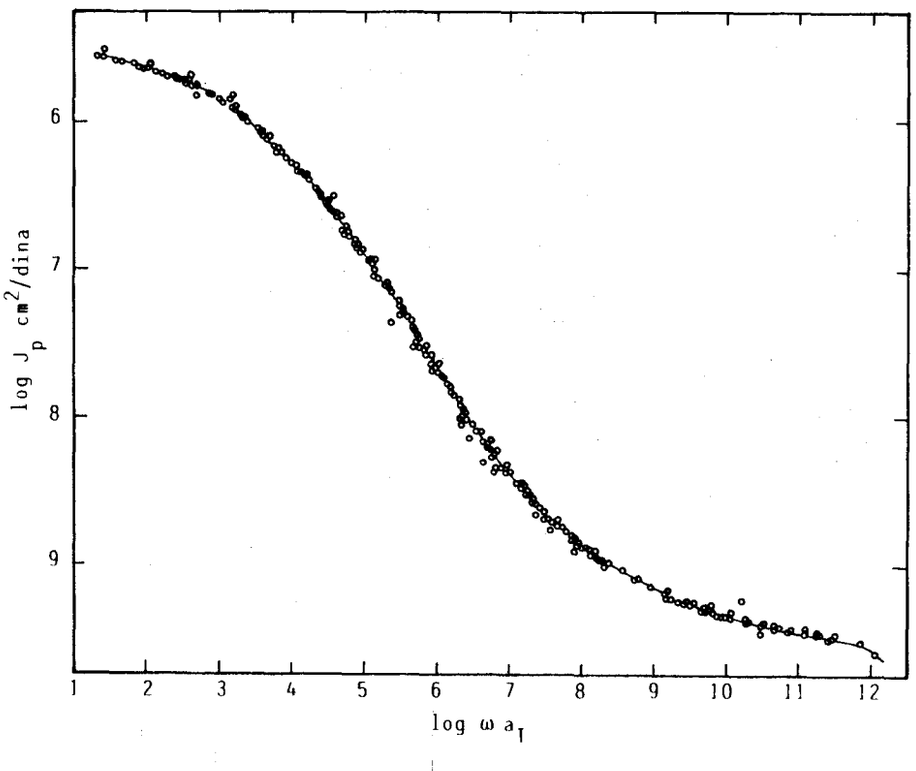
hau hurrengoarengana, etabar, honela 1.taula lortzen dugularik (4):

1.TAULA

T, K	log $T\rho/T_0 p_0$	$\Delta \log a_T$	$\log a_T$	$-\frac{T-T_0}{\log a_T}$
268.2	-0.11			16.29
273.1	-0.11		5.98	16.74
277.2	-0.10	0.42	5.56	17.27
283.1	-0.10	0.61	4.95	18.22
288.3	-0.09	0.46	4.49	18.90
293.0	-0.08	0.36	4.13	19.42
298.5	-0.08	0.43	3.70	20.20
303.2	-0.07	0.33	3.37	20.80
307.4	-0.07	0.29	3.08	21.45
312.0	-0.06	0.29	2.77	22.10
317.6	-0.05	0.35	2.42	22.98
323.4	-0.05	0.32	2.10	23.74
327.6	-0.04	0.23	1.87	24.40
333.0	-0.04	0.27	1.60	25.00
339.0	-0.03	0.27	1.33	25.55
344.1	-0.03	0.22	1.11	26.05
353.4	-0.02	0.37	0.74	e
362.6	-0.01	0.34	0.40	e
373.0	0	0.39	0.01	e
382.6	0.01	0.31		
393.5	0.02	d		
402.7	0.02	d		

a = erreferentzi tenperatura T_0 = 373.2 K

Abzisetan ω aldagaia ipini beharrean $\omega.a_T$ aldagai laburtua ipintzen badugu, 5.irudian (4) agertzen zaigun kurba nagusia lortzen dugu.



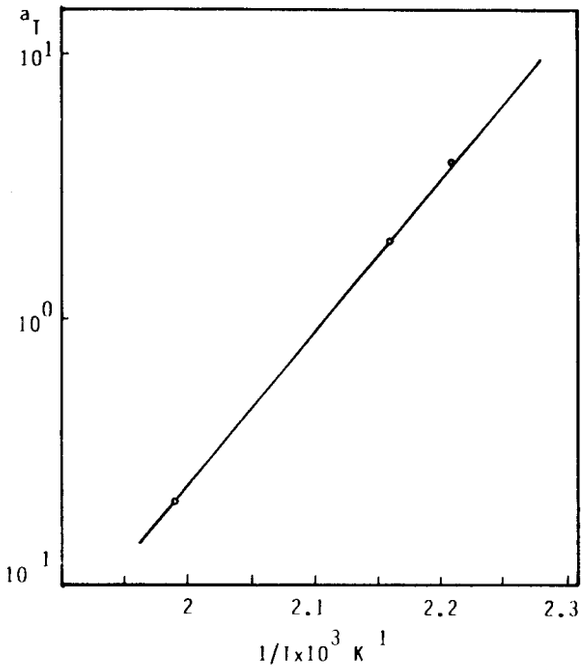
5.Irudia:

Kurba nagusia, gainezartze metodoa 4.garren irudian agertutako kurbei aplikatuta.

Kurba nagusi honen abantailak begibistan daude. Adibidez, experimentalki lortzen genituen datuek $10\text{-}10^4$ Hz frekuentzi saila betetzen zuten (4.irudia) eta orain 5.irudian dakusagunez, $10\text{-}10^{12}$ Hz saila betetzen dute. Hortaz, materialaren jokaera 10^{12} Hz-tan jakin dezakegu, nahiz eta frekuentzia altu hori experimentalki lortzeko posibilitaterik ez eduki.

Orain arte aipatu ditugun bi kasuetan a_T lerratze-faktorea tenperatura bakoitzarentzat diferentea da, baina zein da a_T -ren dependentzia tenperaturarekiko?

Ikasgai honetan liskatasunaz hitzegiten ari garenez, lehenengo kasua bakarrik kontsideratuko dugu oraingoz. Poliestirenoaren kasuan, erreferentzi tenperatura T_R =200°C hartuz gero, a_T -ren balioak 1/T-ren aurrean 6.irudian (3) aurkezten ditugu.



6.Irudia: Lerratze-faktorea, a_T, tenperaturaren inbertsoaren aurrean, erreferentzi tenperatura T =200°C hartuz (3.erref.)

Kasu honetan $T_g \leq T_g$ + 100 betetzen dela esan dezakegu, $T_g \simeq$ 90°C bait da poliestirenoarentzat. Irudian agertzen den funtzioa era honetara adieraz daiteke:

$$a_T = 3.7\times10^{-13} \exp \frac{13550}{T} \qquad (4)$$

Ekuazio hau **fluxu eraginkortuaren** teoriaren arabera azal daiteke. Teoria hau *Eyring* -ek (5) sortu zuen, likido sinpleentzat, baina gero polimeroentzat zabaldua izan da. Autore honek dionez, likido baten molekula bakoitza energia potentzialeko **putzu** batean sartuta dago. **Putzu** hau, ondoan dauzkan molekulen interekintzez sortzen da, molekulen banaketak ez-regulartasunak aurkezten bait ditu eta honela **zuloak** agertzen dira. Fluxuaren oinarrizko prozesua molekularen jauzia izango litzateke -dagoen **putzutik** ondoan duen zulora pasatuz-. Fluxuaren aurkako erresistentzia (liskatasuna, azken fi-

nean) molekulak gainditu behar duen energia potentzialeko hesitik dator. Prozesu hau eta erreakzio kimiko baten **eraginkortzea** berdintsuak bezala kontsidera daitezke, eta honela:

$$\eta = K.\exp\left[\frac{E_a}{RT}\right] \qquad (5)$$

Adierazpen honetan E_a eraginkortze-energia fluxu liskatsuarentzat izango da. E_a-ren zentzu fisikoa, polimeroen kasuan, makromolekula baten zati edo segmentu batek posizio batetik beste posizio batetara **jauzi** egiteko behar duen energia da. *Eyring*-en teoria **bolumen librearen** teoriarekin ere erlaziona daiteke; sistema baten bolumen librea molekulen ezregulartasunek sortzen duten **zuloez** osatua izango litzateke, eta eraginkortze-energia **zulo** berriak sortzeko (bolumen librea handitzeko, beraz) behar den energia.

4. 2. eta 5.adierazpenak konparatzen baditugu poliestirenoaren eraginkortze-energia, kontsideratzen ari garen tenperaturetan behintzat, 27 **Kcal/mol** dela baiezta dezakegu. Horrek esan nahi du, 5.ekuazioaren arabera, liskatasuna bi aldiz txikiagoa egiteko sistemari eman behar diogun energia termikoak 180°C-tik 190°C-ra pasatzeko dagokiona izan behar duela. Hau da, tenperatura 10°C bakarrik aldatuz gero liskatasuna bi aldiz txikiagoa egiten da.

Beste polimeroen kasuan lortzen diren eraginkortze-energiak desberdinak dira. 2.taulan eraginkortze-energiak aurkezten ditugu polimero desberdinentzat.

2.TAULA.

Polimeroa	E (Kcal/mol)	Erreferentzia
PDMS	4	(6)
cis-PB	5	(7)
PE (lineala)	6	(8)
PP	10	(9)
PE (adartua)	12	(8)
PIB	15	(10)
PVA	15	(10)
PS	25	(11)
P-α-Metil estireno	30	(10)
Bisfenol A-azido isoftalikoa	35	(12)
PMMA	35	(13)

* ikus apindizeak sinboloen esannahiarako.

Eraginkortze-energia hauek T_g +100 tenperaturatik gora izan dira kalkulatuak, eta tenperaturarekin ez direla aldatzen ikusi izan da. Ez du, beraz, tenperaturak eraginik eraginkortze-energietan. Baina, zein aldagaiek mugatzen dute E_a energia?

5.3.- ERAGINKORTZE-ENERGIA ETA PARAMETRO MOLEKULARRAK

Eraginkortze-energian lau faktoren eragina aztertuko dugu: pisu molekularra, pisu molekularraren banaketaren zabaltasuna, adarkatzea eta egitura kimikoa.

Pisu molekularrak, pisu molekular kritikotik gora behintzat, ez dauka influentziarik eraginkortze-energian. Honela ikusi izan da zenbait polimero desberdinetan. Adibidez, polietilenoaren kasuan (8), poliestirenoaren kasuan (3)(11) eta polipropilenoaren kasuan (9) pisu molekularrak desberdinak izanik ere, E_a-k balio berdina aurkezten zuen egitura kimikoa berdina zuten polimeroentzat.

Pisu molekularrak E_a-n ez eragiteak badu bere azalpena fluxu eraginkortuaren teorian. Izan ere, ez-eragite honek jauzi egiten duten molekula-zatiak 30-40 atomoz osatuta daudela baieztatuko luke (14). Honela, zati edo segmentu molekular hauek zinetikoki independentean izango lirateke eta pisu molekularrak, ez bada nahiko txikia (katearen 30-40 atomori dagokiona hain zuzen), ez du eraginik segmentuaren higikortasunean. Segmentu edo zatien higikortasunaren jatorria egitura kimikoan oinarrituko dela aurrera dezakegu.

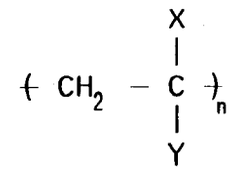
Pisu molekularraren banaketaren zabaltasunak, pisu molekularrak bezala, ez du influentziarik eraginkortze-energian. Hau, lehen aipatu ditugun polimeroentzat experimentalki ikusi izan da, eta gainera, segmentu edo zati molekularren mugikortasunean (fluxu eraginkortuaren teoria jarraituz) ez luke inongo influentziarik izango.

Adarkatzeari dagokionez, parametro honen eragina ez da oso aztertua izan. Polietilenoaren kasuan izan da ikertua: dentsitate baxuko polietilenoa oso adarkatua dago eta dentsitate altukoa, alderantziz, lineala da.

Polietilenoaren eraginkortze-energia adarkatzearekin batera handitu egiten dela ikusi izan da (8) (ikus 2.taula). Gainera, polietileno adartuetan E_a mozte-tentsioaren funtzioa da; σ_{21} handitzean eraginkortze-energiak balio txikiagoak hartzen ditu. Adartzearen kontribuzioaren mekanismoa ez da oraindik ongi ezagutua. Zenbait burutapen egin da (15) agian, adarkatzeak fluxu-segmentuaren dimentsioak handitu egiten dituela esanez, eta honela eraginkortze-energia ere handitu egiten dela, baina oraingoz ez dago argibide sakonik gai honetaz.

Hasieran aipatu ditugun faktoreen artean bat bakarrik gelditzen zaigu: egitura kimikoa. Hain zuzen, hau da liskatasuna/tenperatura erlazioaren eraginkortze-energian, paperik nagusiena jokatzen duen faktorea. Fluxu-unitatea 30-40 atomoz osatuta dagoen segmentua baldin bada, zati honen higikortasuna izango da, azken finean, eraginkortze-energiaren balioa mugatzen duena. Higikortasuna handia izan daiteke molekula sinplea bada, baina txikia molekulak albo talde edo pisu handiko zatiak baldin badaramatza. Adibidez, polietilenoaren monomero-molekularen sinpletasunak eraginkortze-energia txikia dakar berekin, baina zelulosaren konplexutasunak aldiz, eraginkortze-energia handiak. Hala ere, molekularen **sinpletasuna** nahiko kontzeptu arrunta da eta gauzak zehazkiago aztertzen saiatuko gara, zenbait autoren eskutik (10)(13)(15)(16).

Eraginkortze-energia eta egitura kimikoa kuantitatiboki erlazionatuz egin zen lehenengo lanak (16), eraginkortze-energia albo taldeen bolumen molarrarekin erlazionatzen zuen. Teoria edo eredu honek beren hezurdura karbono-atomoz osatutako poliestirenoentzat ba karrik balio du, eta bereziki, honelako egitura dutenentzat:



Polimero hauek polibinilidenikoak dira, X eta Y albotaldeak direlarik. Kasurik sinpleena polietilenoa da, non X=H, Y=H bait dira. X eta Y, albotaldeek, bolumen molar bat betetzen dute, eta bolumen hau zenbat eta handiagoa izan, higikortasuna hainbat eta txikiagoa izango da; beraz, E_a handiagoa. Atomo bakoitzaren kasurako bolumen molarra kalkulatu izan da eta honela, H-ari 3.7 ml dagokiola ikusi izan da, C-ari 14.8 ml, etabar.

Adibidez, PE-ren kasuan albotaldeek betetzen duten bolumena V_{X+Y} = 7.4 ml da, PP-aren kasuan V_{X+Y} = 29.6 ml da, etabar. Bolumen bakoitzari dagokion E_a kontsideratuz V_{X+Y} vs. E_a irudikapena egin daiteke eta ekuazio enpiriko hau lortu ere bai:

$$\log E_a = 0.78 + 6\times10^{-3} \; V_{X+Y} \qquad (6)$$

Adierazpen hau nahiko baliogarria dela ikusi izan da eta irakurleak 2.taulan agertzen diren polimero polibinilidenikoentzat konprobaketak egin ditzake.

Beste lan batzuren arabera (10)(13) eraginkortze-energia faktore esterikoekin erlaziona daiteke. Faktore esterikoa, σ, molekularen flexibilitatearen neurri bat da. Kasu honetan ez dugu kontutan eduki behar hezurdura karbonoz osatuta dagoen ala ez, beraz, eredu honek, printzipioz behintzat, polimero guztientzat balio du.

Faktore esterikoa honela defini dezakegu (ikus *Bueche*-ren liburua (erref. orok.) gai honetan sakontzeko):

$$\sigma = \frac{[\bar{L}_o]^2}{[\bar{L}_{of}]^2} \qquad (7)$$

$[\bar{L}_o]^2$ polimero-kateen mutur-mutur distantzien karratuen batezbestekoa da, mugaketa guztiak kontutan hartuz (balentzi angelua, atomoen arteko errepultsio-indarrak, etab.).

$[\bar{L}_{of}]^2$ polimero-kateen mutur distantzien karratuen batezbestekoa da, balentzi angeluen mugaketa bakarrik kontutan hartuz.

Lehenengo kasuan, mugaketa gehiago dugunez gero, lotu-rek askatasun gutxiago izango dute edozein posizio hartzeko eta hone la mutur-mutur distantzia handiagoa izango da bigarren kasuan bai-no.

Beraz, $\sigma > 1$ izango da beti. Baina molekula bat malgua denean mugaketa txikiagoa izango da eta honela σ-ren balioa unitate tik gertu egongo da. Alderantzizko jokaera aurkeztuko du molekula zurrun batek. Honela, gutapertxa izeneko kautxu naturalaren kasuan σ=1.46 dugu, baina zelulosaren kasuan $\sigma \geq 4$. Beraz, flexibilitatea edo zurruntasuna σ faktorearen bidez kuantifika ditzakegu, 3.taulan ikus dezakegun bezala:

3.TAULA.

Polimeroa	σ
Gutapertxa	1.46
PDMS	1.6
PB	1.71
PiB	1.9
Azido poliakrilikoa	1.96
PMMA	2.19
PS	2.35
Zelulosa	4

* ikus apindizeak sinboloen esannahiarako.

Taula honetan agertzen zaizkigun polimeroen eraginkortze--energiak kontutan hartzen baditugu, σ handitzean E_a handitzen dela ikus dezakegu. Porter eta Johnson-ek (10) honelako erlazioa lortu zu-ten, hain zuzen:

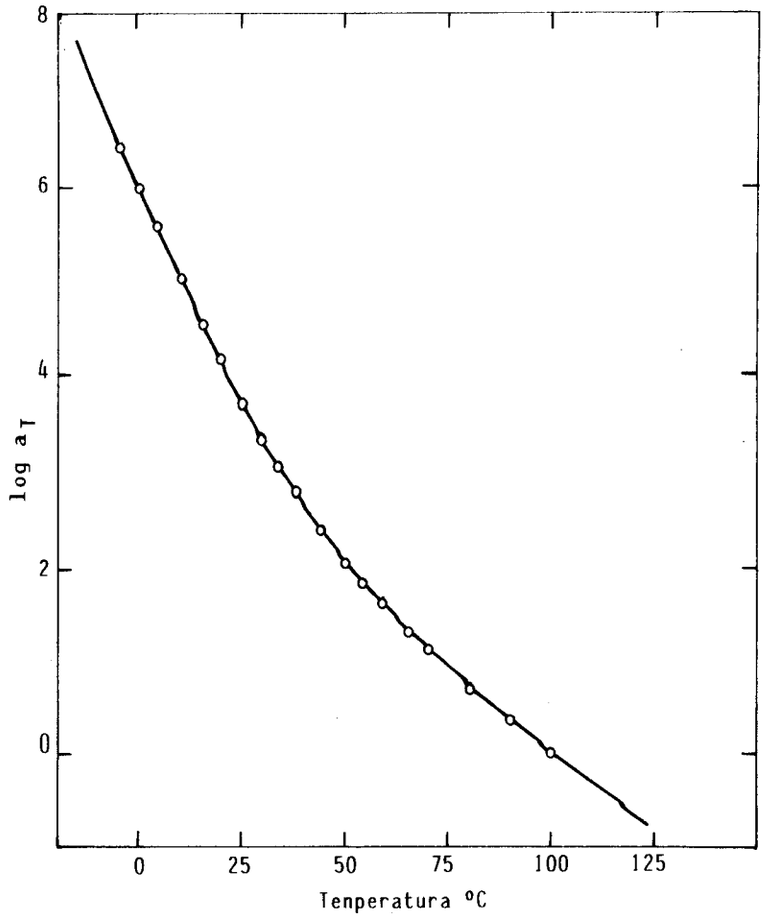
$$\ln E_a = 0.044 + 9.3 \log \sigma \qquad (8)$$

Ekuazio honek E_a-ren balio oso zehatzak ematen ez baditu ere, nahiko baliogarritzat jo dezakegu.

Azkeneko urteotan ikerketa gehiago egin izan da gai honi buruz, baina lan orokorrak egin beharrean, aipatutako ereduetan ager tzen diren akatsak aztertu egin dira. Hildo honetan, interesgarria da poliolefinek, beren albotaldeen luzera 5 karbonotakoa baino han-diagoa denean, agertzen duten desbidazioa (13).

5.4.- WILLIAMS/LANDEL ETA FERRY-REN EKUAZIOA ETA BOLUMEN LI-BREAREN TEORIA

Izul gaitezen 4. eta 5.irudietan aurkezten dugun poli(n--oktil metakrilato)aren kasura. Polimero honen beira-trantsizioa $T_g \simeq 273$ K denez gero, sarreran aipatu dugun Williams-Landel eta Fe rry-ren ekuazioa izango da aplikagarria eta ez Arrehnius-ena. Kasu honetan aztertzen ari garen funtzio biskoelastikoa $j'(\omega)$ izanik, he-men ere a_T lerratze-faktorea kalkulatu dugu (ikus 1.taula).



7.Irudia: Lerratze-faktorea, a_T, tenperaturaren aurrean, poli(n-oktil metakrilato) batentzat. Erreferentzi tenperatura $T_R = 100°C$.

Lerratze-faktorearen tenperaturarekiko dependentzia ondo aztertzeko 7.irudian **log** a_T, T-ren aurrean irudikatu dugu. Argi dago ez dela Arrhenius-en ekuazioa betetzen, baina zein ekuazioa betetzen du grafika horrek?.

Williams-Landel eta Ferry-k (17) poliisobutilenoarekin hasi eta beste polimeroekin jarraituz, horren antzeko kurbak lortu zituzten $T < T_g + 100$ tenperaturetan eta funtzio biskoelastiko desberdinekin. Kurba hauen forma matematikoa honako hau zela ikusi zuten:

$$\log a_T = \frac{-C_1^0 (T-T_0)}{C_2^0 + T - T_0} \qquad (9)$$

C_1^0 eta C_2^0 konstanteak direlarik eta T_0 erreferentzi tenperatura bat.

Adierazpen hau lortzeko, $T-T_0/\log a_T$ vs. $T-T_0$ irudikapena egin behar da. T_0 egokia aurkituz gero, irudikapena zuzen bat izango da. Zuzen honen malda s, eta mozte-puntua i direlarik, ekuazio hauek izango ditugu:

$$C_1^0 = -1/s \qquad \text{eta} \qquad C_2^0 = i/s$$

9.ekuazioari Williams-Landel eta Ferry-ren **(W-L-F)** ekuazioa esaten zaio eta lehen aipatu dugun bezala, polimero askorentzat betetzen da $T < T_g + 100$ denean. Gure kasu berezira itzuliz, 7.irudiari dagokion **W-L-F** ekuazioa hau izango da:

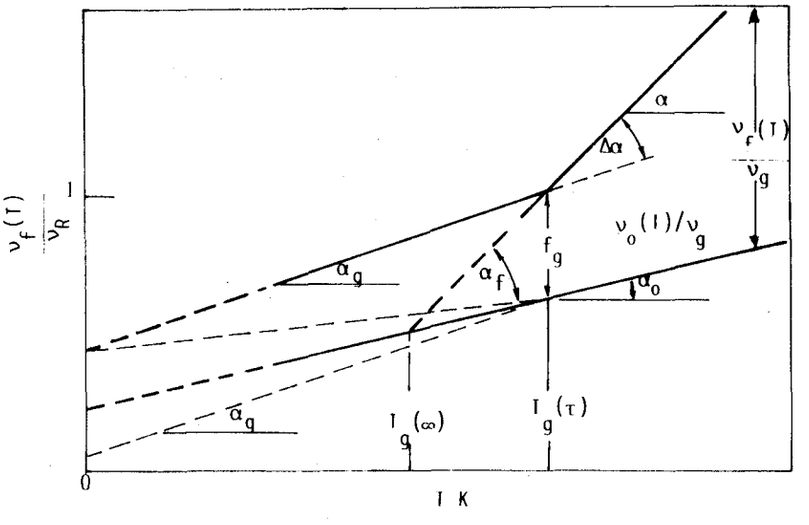
$$\log a_T = \frac{7.60\ (T-373)}{227.3\ (T-373)} \qquad (10)$$

Garai batetan polimero guztientzat ekuazio **unibertsala** bezala kontsideratu zian zen **W-L-F**-ren ekuazio berezi hau:

$$\log a_T = \frac{-17.44\ (T-T_g)}{51.6 + T - T_g} \qquad (11)$$

Hots, polimero baten T_g beira-trantsizio tenperatura jakinez gero, -17.44 eta 51.6 **konstante unibertsalen** bidez, a_T edozein tenperaturetan kalkula genezakeen adierazpen horren bidez. Gaur egun balio horiek (-17.44 eta 51.6) ez direla konstanteak ikusi izan da eta polimeroz-polimero aldatzen direla konstatatu izan da. Nolanahi ere, **W-L-F** ekuazioaren itxura, 9.ekuazioa hain zuzen, unibertsala bezala kontsidera daiteke, polimero guztiek betetzen bait dute.

Sarreran aipatu dugunez, **W-L-F** ekuazioa bolumen librearen teoriarekin erlaziona daiteke. Bolumen librearen kontzeptua ez badago oso zehazki definitua ere, oso erabilgarria (eta erabilia) dela esan behar dugu. *Eyring*-en teoriaz mintzatzen ginenean, ez-regulartasunak zirela medio molekulen artean **zuloak** sortzen zirela esaten genuen. Bolumen librea, V_f, zulo hauen batura izango litzate eta tenperaturaren eraginak bolumen librea handituko luke; honela, tenperaturaren eraginaz bolumen librea handitzean difusio-prozesu guztiak (eta hauen artean, fluxu liskatsua, noski) erraztu egingo lirateke. Bolumen totala gramo batekiko (bolumen espezifikoa), bolumen librea gehi bolumen betea izango da; teoria honen arabera: $V = V_0 + V_f$. Bolumen betea, V_0, molekulen bolumen soila da; hau da, *Van der Waals*-en erradioari dagokion bolumena eta molekulak bibratzeko behar duen bolumena. T_g -tik gora tenperatura handitzean, bolumen librea da gehienbat handitzen dena, baina bolumen betea ere handitzen da.



8.Irudia: Bolumen espezifikoa, bolumen librea eta bolumen betearen aldaketa tenperaturarekiko.

8.irudian bolumen espezifiko totalaren aldaketa tenperaturarekin irudikatzen dugu. Dakusagunez, T_g tenperaturan, α expantsio-koefiziente termikoak aldaketa bat jasaten du. Bolumen betearen eboluzioa hipotetikoa da, ezin bait da neurtu experimentalki, eta era berean V_f -ren aldaketa irudian agertzen den modukoa dela suposatzen da.

8.irudian aurkezten duguna sinplifikatuz, V_0 eta V_f ez direla asko aldatzen T_g -tik behera eta, T_g -tik gora, V_f , V_0 baino gehiago handitzen dela esan dezakegu. Expantsio-koefiziente termikoari, α-ri, dagokionez, $T > T_g$ denean $\alpha_f = \alpha - \alpha_0$ betetzen dela esan dezakegu, 8.irudiaren arabera.

Kontuan izan behar dugu erabiltzen ari garen ereduan bolumen beteari dagokion expantsio-koefiziente termikoa $\alpha_0 > 0$ dela. Bolumen betearen handitzea bibrazioen gehitzeaz etorriko litzateke, eredu honen arabera; baina beste erduetan, $\alpha_0 = 0$ dela kontsideratzen da; hots, bolumen beteak ez duela aldaketarik jasaten tenperaturarekin.

1957-ean *Doolittle*-k (18) honako adierazpena proposatu zuen liskatasunarentzat:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B(V-V_f)}{V_f} \qquad (12)$$

A eta B tenperaturarekiko dependentziarik ez duten bi konstante direlarik. Beraz, adierazpen honetan liskatasuna ez dator tenperaturaren funtzio bezala, bolumen librearen funtzio bezala baizik. Bolumen librea handitzean liskatasuna handitzen dela ikus dezakegu, hain zuzen.

Bestalde, lehen aipatu dugun bezala, W-L-F ekuazioa bolumen librearen teoriarekin erlaziona daiteke. Jarraipenean erlazio hori *Doolittle*-n ekuazioaren bidez lortzen dela ikusiko dugu.

Williams-Landel eta *Ferry* -ren ekuazioaren forma orokorra 9.ekuazioan adierazi dugu. Ekuazio honetan agertzen den a_T lerratze -faktorea, 2.ekuazioan agertzen den erara azal daiteke. Beraz, 2. eta 9.ekuazioak konbinatuz:

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = \frac{-C_1^0 (T-T_0)}{C_2^0 + T - T_0} \qquad (13)$$

Ekuazio honetan, eta Doolitle-n ekuazioan agertzen diren liskatasunak, (η), newtondarrak bezala kontsideratzen dira, gradientearen eragina ager ez dadin.

12. eta 13. ekuazioak konbinatuz:

$$\log a_T = \frac{B}{2.303} \left[\left(\frac{V-V_f}{V_f} \right)_T - \left(\frac{V-V_f}{V_f} \right)_{T_0} \right] \qquad (14)$$

Bolumen librearen erlazioa bolumen totalarekiko, $f=V_f/V$, aldagaia erabiliz:

$$\log a_T = \frac{B}{2.303}\left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_0}\right) \qquad (15)$$

f bolumen libre espezifikoa, T tenperatura da, eta f_0 bolumen libre espezifikoa T_0 tenperaturara. Aldagai honen aldakuntza tenperaturarekiko lineala dela kontsidera dezakegu eta, 8.irudia kontutan hartuz, adierazpen hau idatzi:

$$f = f_0 + \alpha_f (T-T_0) \qquad (16)$$

f-ren adierazpen hau 15.ekuazioan sartuz gero:

$$\log a_T = \frac{-\frac{B}{2.303.f_0}(T-T_0)}{\frac{f_0}{\alpha_f} + (T-T_0)} \qquad (17)$$

eta ekuazio hau 9.ekuazioarekin gaiaz-gai konparatuz gero:

$$C_1^0 = \frac{B}{2.303.f_0} \qquad C_2^0 = \frac{f_0}{\alpha_f} \qquad (18)$$

Hau da, W-L-F ekuazioaren konstanteak eta bolumen librearen teoriaren parametroak (f_0, B, α_f) erlazionatu ditugu. Nolanahi ere, nahiz eta C_1^0, C_2^0 konstanteak ezagutu, hiru parametro eta bi ekuazio ditugu. *Ferry*-k (19) azaltzen duenez $B \simeq 1$ dela kontsidera daiteke eta era honetan, W-L-F ekuazioa determinatuz f_0 bolumen librea T_0 tenperaturan eta α_f koefiziente termikoa jakin ditzakegu.

Kasurik interesgarriena, $T_0 = T_g$ denean gertatzen da (11. ekuazioa). Lehen esan dugun bezala, 11.ekuazioa ez da ekuazio unibertsala, polimeroz-polimero C_1^g eta C_2^g konstanteek ez bait dituzte beti balio berdinak hartzen, baina C_1^g nahiko gutxi aldatzen dela ikusi izan da. Adibidez, polimero ezagutuenen zerrenda bat kontsideratuz C_1^g 15.3-tik 18.1-era aldatzen dela dakusagu. Alderantziz, C_2^g-ren aldaketa askoz ere handiagoa da. 18.ekuazioa kontuan hartzen badugu, $B \simeq 1$ dela onartuz, f_g kalkula dezakegu. Aipatu dugun polimero-zerrendarako $f_g = 0.025 \pm 0.005$ dela ikusten da. Hots, polimero guztiek beira-trantsizio tenperaturan bolumen librearen balio berdina aurkezten dute. Honek, beira-trantsizio tenperaturaren definizio berri batetara garamatza: bolumen librearen balioa $f_g = 0.025$ izan dadin behar den tenperatura. Beraz, beira-trantsizioa iso-bolumen librearen egoera dela esan dezakegu, *Fox* eta *Flory*-ren (20) ikuspegia onartuz.

Poli(n-oktil matakrilato)aren kasuan $J'(\omega)$ erabiltzen genuen bezala, Williams, Landel eta Ferry-ren ekuazioa edozein aldagai biskoelastikoa neurtuz lor daiteke; T_0 erreferentzi tenperaturatik T_g erreferentziara pasatuz geo (aldagai-aldaketa sinple baten bidez) 11.ekuazioaren antzekoa lortuz gero, bolumen librearen parametroak

ezagutu ditzakegu. Edo inongo aldaketarik egin gabe, α_g, T_o tenperaturan jakin dezakegu. Orain ere, beste kasuetan bezala, neurketa erreologikoen bitartez polimeroen barne-egituran murgil gaitezke eta honela, fisiko-kimikak eskeintzen dituen teknika desberdinak erabiliz, eredu teorikoen orokortasuna baieztatu.

ERREFERENTZIAK

ERREFERENTZIA OROKORRAK

- F.Bueche. "Physical Properties of Polymers". (4.garren kapitulua) Interscience Publishers. New York (1962)
- G.M.Guzmán. "Fundamentos de Reología". Revista de Plásticos Modernos. Madrid (1963)
- J.D.Ferry. "Viscoelastic Properties of Polymers". 11-garren kapitulua. John Wiley and sons (1980)
- G.V.Vinogradov and Y.A.Malkin. "Rheology of Polymers". 104-116 eta 230--280 orrialdean. Mir Publishers. Moscow (1980)
- A.Santamaria. Tesi Doktorala. Bilboko Zientzia Fakultatea (1980).
- J.J.Peña. Tesi Doktorala. Bilboko Zientzia Fakultatea (1982).

ERREFERENTZIA BEREZIAK

1.- E.N.Da Andrade, Nature. 125,309,582 (1930)

2.- M.L.Williams, R.F.Landel and J.D.Ferry. J. Am. Chem. Sci. 77,3701 (1955).

3.- A.Santamaria and G.M.Guzmán. Polym. Eng. Sci. 22,365 (1982).

4.- J.D.Ferry. Op. Cit. 265 orrialdea; 268 orrialdea.

5.- H.Eyring and J.D.Hirschfelder, J. Phys. Chem. 41,249 (1937)

6.- T.Kataoka and S.Ueda, J. Polymer Sci. B. 4,317 (1966)

7.- J.T.Gruver and G.Kraus. J. Polymer. Sci. A, 2,797 (1964).

8.- R.A.Mendelson, Trans. Soc. Rheology. 9,53 (1965).

9.- R.A.Mendelson. J. Polym. Sci. Polymer Letters. 5,295 (1967)

10.- R.S.Porter and J.F.Johnson. J. Polym. Sci. Part C 15,373 (1966)

11.- R.A.Mendelson. Polym. Eng. Sci. 16,690 (1976).

12.- R.A.Mendelson. Polym. Eng. Sci. 23,79 (1983).

13.- V.P.Privalko and Y.S.Lipatov. J. Polym. Sci. Polym. Phys. 14,1725 (1976).

14.- A.Tager. "Physical Chemistry of Polymers". (10-garren kapitulua) Mir Publishers. Moscow (1978).

15.- R.S.Porter, J.R.Knox and J.F.Johnson. Trans. Soc. Rheology. 12,409 (1968).

16.- H.Schott. J. Applied Polym. Sci. 6,529 (1962).

17.- M.L.Williams, R.F.Landel and J.D.Ferry. J. Am. Chem. Soc. 77,3701 (1955).

18.- A.K.Doolittle and D.B.Doolittle. J. Appl. Phys. 28,901 (1957).

19.- J.D.Ferry. Op. cit. 287 orrialdea.

20.- T.G.Fox and P.J.Flory. J. Appl. Phys. 21,581 (1950).

6.- POLIMEROEN LISKATASUN-TEORIAK.

6.1.- SARRERA

6.2.- "FREE DRAINING" DELAKO POLIMEROA ETA BABESTE HIDRODINAMIKOA

6.3.- BUECHE-REN TEORIA

6.4.- KORAPILATZEAREN TEORIA

6.5.- POLIMERO POLIDISPERTSUEN KASUA

6.1.- SARRERA

Polimeroen liskatasuna aztertzeko erabili izan diren teoria gehienak disoluzio diluituentzat eginak izan dira. Disoluzio kontzentratuentzat eta polimero urtuentzat eginak izan diren teoriak diluituentzat egindakoen hedapenak dira gehienak.

Disoluzio **diluitua** eta **kontzentratua** kontzeptu erlatiboak direnez gero, erizpide zehatz bat beharko dugu. Erizpidea honako hau izan daiteke: makromolekulen arteko elkarrekintzarik (polimero/polimero elkarrekintzarik) ez dagoenean eta disolbatzaile/makromolekula elkarrekintzak bakarrik daudenean, disoluzioa diluitua dela kontsideratu ohi da. Disoluzio kontzentratuetan, ordea, polimero-molekulek elkarrekin elkarrekiten dute, korapiloak direla medio.

Erizpide hau, zehatza bada ere, zenbakiz adierazi ahal izan behar dugu, eta horretarako liskatasun intrintsekoa definitzen dugu:

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \left[\frac{\eta - \eta_s}{C.\eta_s} \right] \qquad (1)$$

η polimero/disolbatzaile sistemaren liskatasun newtondarra da, **C** kontzentrazioa **dl/g**-tan adierazia eta η_s disolbatzailearen liskatasuna.

Disoluzio diluitua -polimero/disolbatzaile elkarrekintzak bakarrik dituena- $C[\eta] \leqslant 1$ betetzen denean agertuko da. Aurreago ikusiko dugun bezala, erizpide honek badu pisu molekular kritikoarekin eta sasi-sarearekin zerikusia, $[\eta]$ eta pisu molekularra proportzionalak bait dira.

Eskema sinple baten arabera, polimero disolbatuak bi faseko sistemak bezala kontsidera daitezke, disolbatzaile-molekulak eta polimero-molekulak presente bait daude hauetan. Hori dela eta, polimeroen liskatasunaren teorian lehenik aipatu izan zen eredua, *Einstein*-ek (1) esfera-esegidura baten liskatasuna aztertzeko proposatutako eredua izan zen. Einstein-ek eredu hau 1905-ean sortu zuen eta garai hartan polimeroen kontzeptu kimikoa ez zen existitzen, eta hortaz, esfera-esegiduraren ereduak ez zuen, noski, zerikusirik polimeroekin. Baina aurreago, polimeroen zientzia sortu zenean eta makromolekulek disolbatzailearen presentzian hari-esfera itxura hartzen zutela proposatu zenean, Einstein-en ereduak egunkortasuna hartu zuen. Izan ere, Einstein-ek esferak likido batetan dispertsatuak kontsideratzen zituen, eta polimeroak ere disolbatzailean dispertsatuak zeuden esferak izan zitezkeen.

Eredu honen arabera, sistemaren η liskatasuna adierazpen honen bidez datorkigu emana:

$$\eta = \eta_s + 2.s\,\Phi \qquad (2)$$

non η_s likidoaren liskatasuna bait da eta Φ esferen bolumen frakzionala. Ekuazio hau nahiko erabilgarria bezala agertu izan da, baldin eta $\Phi < \%1$ betetzen bada eta esferak solido aldakaitzat kontsideratzen badira. Bolumen frakzionala handiagoa denean, beste gaiak kuadratikoak, etab.) sortu behar dira datu experimentalak doitzeko. Polimero-disoluzioen arloan egin izan diren saioak, ekuazio hau erabiliz, ondorio kaxkarrak eman izan dituzte, azken finean makromolekula ez bait da esfera aldakaitz eta zurrun bat, alderantziz baizik. Hala ere, Einstein-en ekuazioa ez da guztiz zokoratua izan polimeroen arloan eta zenbait kasutan aplikagarria dela ikusi izan da. Adibidez, polimero bat kargatzen denean; hau da, propietateak hobetzeko produktu ez-organikoak (talkoa, beira-bolatxoak, etab.) eransten zaizkionean, urtuaren liskatasunak esfera-esegiduraren eredia jarraitzen du.

Kapitulu honetan liskatasun newtondarra eta liskatasun ez-newtondarraren teoriak aztertuko ditugu. Hasieran, gauzak gehiegi **korapila** ez daitezen, liskatasun newtondarra (gradientearen eraginik gabekoa, beraz) azaltzeko dauden teoriak aurkeztuko ditugu, eta ondoren, gradientearen eragina hartuko dugu kontutan.

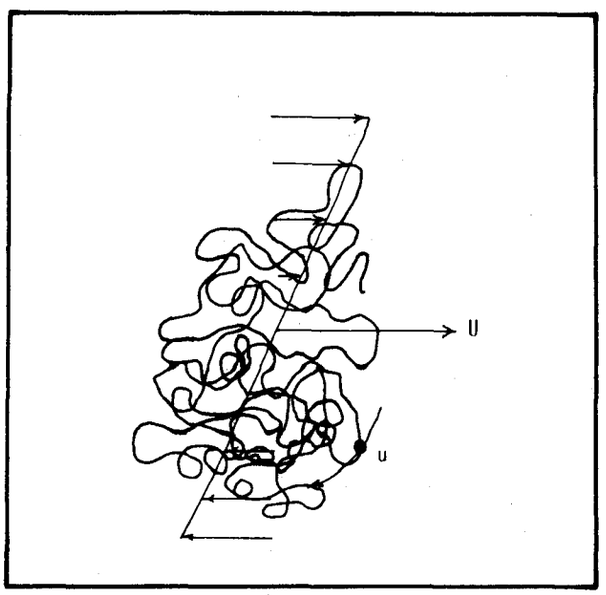
6.2.- "FREE DRAINING" DELAKO POLIMEROA ETA BABESTE HIDRODINAMIKOA

Lehen aipatu dugun bezala, polimeroek osatzen dituzten hari-esferak ez dira solido aldakaitz eta zurrunak.

Esfera solido baten kasuan, disolbatzailea ezin da sartu esferaren barnera eta disolbatzaileak bakarrik bustiko du esferaren azala. Alderantziz, makromolekula batek hartzen duen hari-esfera forma kontsideratzen badugu disolbatzaileak askatasun gehiago duela eta esfera horren erdigunera sartzea posible zaiola pentsa dezakegu. Makromolekularen kasuna, disolbatzaileak librekiago (**free**) busti (**draining**) ditzake bazter eta zati guztiak.

Free draining ereduaren arabera, disolbatzaileak hari-esferen barnera sartzeko duen askatasuna totala da; beste ereduetan askatasun hori mugatuta dago eta, beste muturrean, Einstein-en ereduan, askatasuna zero da.

Debye-k, 1946-an (2) molekula/molekula interekintzarik ez dagoenerako eredu bat proposatu zuen. Eredu honetan makromolekulak bata bestearekiko isolatuta eta disolbatzaileaz guztiz bustiak izan zitezkela (**Free draining**) kontsideratzen zuen. 1.irudian ikus dezakegun bezala, makromolekula disolbatzailean murgilduta dagoenez gero, abiadura-gradientearen eraginak jasotzen ditu. Grabitate-zentruarekiko goiko partean dauden monomeroak eskubi aldera mugituko dira eta beheko partean daudenak ezkerraldera, higidura birakari bat sortzen delarik. *Debye*-ek frogatu zuenez, higidura birakariaren abiadura angeluarra $\omega = \frac{1}{2}\dot{\gamma}$ zen. Monomero baten (edo monomero-talde baten) posizio erlatiboa grabitate-zentruarekiko (x_1 , x_2) koordenatuez emana badago, bere abiadura erlatiboa hau izango da:



1.Irudia: Abiadura-gradientearen eragina makromolekularengan. U grabitate-zentruaren abiadura da eta u monomero baten abiadura.

$$U = (\omega x_2 , -\omega x_1 , 0) = (\tfrac{1}{2}\dot{\gamma} x_2 , -\tfrac{1}{2}\dot{\gamma} x_1 , 0) \qquad (3)$$

Bestalde, grabitate-zentruaren abiadura, tinko dagoen sistemarekiko, $U = (\dot{\gamma}, x_2 , 0, 0)$ dela onartuz, monomeroaren disolbatzailearekiko abiadura erlatiboa honako hau izango da:

$$U_r = U - u = \tfrac{1}{2}\ \dot{\gamma}\ (x_2 , -x_1 , 0) \qquad (4)$$

Orain, ξ monomeroaren frikzio edo marruskadura-koefizientea bezala definitzen badugu (monomero guztiek ξ berdina dutelarik) monomero bakoitzak jasotzen duen higitze-erresistentzia **F** indarra izango da:

$$F = \xi\ (U-u) \qquad (5)$$

eta, erresistentzia hau gainditzeko behar den lanak, monomero bakoitzarentzat ε energi xahuketa sortarazten du:

$$\varepsilon = F(U-u) = \tfrac{1}{4}\ \xi\ \dot{\gamma}^2\ (x_1^2 + x_2^2) \qquad (6)$$

Monomero bat bakarrik kontsideratu beharrean monomero guztiak kontsideratzen baditugu, banaketa sinple bat egin beharko dugu, **Free draining** ereduaren arabera monomero guztiak berdin jokatzen bait dute, nahiz esferaren zentrualdean noia azalean egon. Honela, makromolekula batentzat xahutzen den energia:

$$\varepsilon = \frac{1}{4}\,\xi\,\dot{\gamma}^2 \sum_{i=1}^{N} (x_1^2 + x_2^2)_i \qquad (7)$$

Adierazpen honetan **i** azpiindizeak monomero bakoitzaren lokalizazioa adierazten du eta **N** monomero-kopurua edo polimerizazio-maila da.

Azkenik, bolumen unitatean ν makromolekula dagoela kontsideratuz Φ bolumen unitateko energia-xahuketa hauxe izango da:

$$\Phi = \frac{1}{4}\,\nu\,\xi\,\dot{\gamma}^2 \sum_{i=1}^{N} (x_1^2 + x_2^2)_i \qquad (8)$$

Kontutan izan behar dugu, 8.ekuazioan makromolekula guztien **N** polimerizazio-maila (monomero-kopurua) berdina dela; honek esan nahi du banaketa guztiz estuko polimero ideal bat kontsideratzen ari garela eredu honetan.

Debye-k, beste ikerlarien lanetan oinarrituz R_e makromolekula baten erradioa era honetan adierazi du:

$$R_e^2 = \frac{5}{2N} \sum_{i=1}^{N} (x_1^2 + x_2^2)_i \qquad (9)$$

Beraz, 8. eta 9.ekuazioak konbinatuz eta liskatasuna xahutzen den energia zati gradientearen karratua dela kontsideratuz:

$$\eta_p = \frac{\Phi}{\dot{\gamma}^2} = \frac{1}{10}\,\nu\,\xi\,N\,R_e^2 \qquad (10)$$

Ekuazio honetan agertzen den η_p liskatasuna disolbatzaile-polimero sistemaren η liskatasun **osoari**, polimeroak egiten dion kontribuzioa da. Hortaz, disolbatzaile/polimero sistemaren liskatasuna, η, bi osagaien batuketaz datorkigu emana:

$$\eta = \eta_p + \eta_s \qquad (11)$$

η_s , disolbatzailearen liskatasuna izanik.

Liskatasun intrintsekoaren definiziora jotzen badugu (1. ekuazioa) zera idatz dezakegu:

$$[\eta] = \lim_{C \to 0} \frac{\eta - \eta_s}{C \cdot \eta_s} = \lim_{C \to 0} \frac{\eta_p}{C \cdot \eta_s} \qquad (12)$$

Bestalde, polimerizazio-maila eta N_o Avogrado-ren zenbakia, honela erlazionatzen dira:

$$\nu N = \frac{C}{m} \cdot N_0 \qquad (13)$$

m monomeroaren pisu molekularra delarik.

10., 12. eta 13.ekuazioak elkarrekin konbinatuz, liskatasun intrintsekoaren adierazpen hau daukagu:

$$[\eta] = \frac{N_0 \cdot \xi \cdot R_e^2}{10 \cdot \eta_s \cdot m} \qquad (14)$$

Zenbait autoren (3) kalkuluen arabera, R_e esferaren erradioa, M makromolekularen pisu molekularrarekin (banaketa guztiz estua denez, $M=M_n=M_w$) linealki erlazionatuta dago, eta beraz:

$$[\eta] = K_m \cdot M \qquad (15)$$

Ekuazio honetan, K_m konstantea monomeroaren egitura kimikoak markatzen dituen ξ eta m faktoreen funtzioa izango da, eta halaber, disolbatzailearen liskatasunarena. Liskatasun intrintsekoak, beraz, M pisu molekularraren influentzia izango du, baina bai eta ere egitura kimikoarena, ξ marruskadur-koefizientea azken honen funtzioa bakarrik bait da.

Debye-ren teoria zuzena den ala ez probatzeko, neurketa experimetalak egin behar dira eta ez, gainera, edozein polimeroarekin, pisu molekular-banaketa oso estuko polimero batekin baizik.Gaur egun laborategietan M_w/M_n 1.1 aurkezten duten polimeroak aurki daitezke eta Debye-ren teoria baieztatzea ez da gauza zaila; alde batetik $[\eta]$ neurtu (ikus 7.kapitulua) eta beste aldetik pisu molekularra neurtu (osmometriaz, argi-dispertsioz, etab.) eta 15.ekuazioa betetzen den ikusi. Zoritxarrez, Debye-ren teoriarentzat ekuazio hori ez da gehienetan betetzen, beste hau baizik:

$$[\eta] = K_m \cdot M^{\alpha} \qquad (16)$$

α konstanteak 0.5 eta 1-en arteko balioa hartzen du.

Debye-ren teoria alde batera utzi beharrean, ikerlari batzuk (eta *Debye*-k berak ere) (4)(5) beronek dauzkan hipotesi batzuk errepasatu zituen. Honela, **free draining** hipotesia onartezina kontsideratu zuten. Hots, nahiz eta *Debye* -ren planteamendu orokorra zuzena izan, ezin ziteken onartu monomero guztiak berdin zirela bustiak disolbatzaileaz; barnealdean zeudenak babestuagoak zeudela (disolbatzailearen efektuaren aurrean) kanpoaldean zeudenak baino kontsideratu zen.

Honela sortu zen **babeste hidrodinamikoaren** teoria. *Debye* eta *Bueche* (4) eta *Kirkwood* eta *Riseman* (5) izan ziren babeste hidrodinamikoaren teoria aurrera atera zutenak. Bi ikertzaile-taldeen ar-

tean badago zenbait diferentzia, baina planteamendu orokorrak berdi nak direla esan dezakegu.

Babeste hidrodinamikoa kuantifikatzeko, babeste-parametro bat, (σ), definitzen dute:

$$\sigma^2 = \frac{3.N.\xi}{4\pi R_e \cdot \eta_s} \qquad (17)$$

Adierazpen honetan agertzen diren aldagai guztiak ezagu- nak dira.

Aipatutako ikerlarien lanak jarraituz, liskatasun intrintse koa era honetan azal daiteke:

$$[\eta] = \frac{4\pi R_e^3 . N_0}{3M} \varphi(\sigma) \qquad (18)$$

Ekuazio honetan $\varphi(\sigma)$ funtzioak babestearen gaitasuna edo efikazia adierazten du; hots, zein puntutaraino diren kapaz azala- -aldeko monomeroak erdialdeko monomeroak babesteko edo zaintzeko. Adibidez, babestea zero balitz (inongo protekziorik ez, beraz) $\varphi(\sigma)$ funtzioak hartuko lukeen balioa honako hau izango litzateke:

$$\varphi(0) = \frac{\sigma^2}{10} \qquad (19)$$

kasu honetan 17., 18. eta 19.ekuazioak konbinatuz:

$$[\eta] = \frac{N}{M} \frac{R_e^2 \; N_0 \; \xi}{10 \; \eta_s} \qquad (20)$$

Pisu molekularren banaketa guztiz estua dela onartuz, **M=m.N** da eta 20.ekuazioa eta 13.ekuazioa berdina direla dakusagu. Beraz, $\varphi(0) = \sigma^2/10$ kasuak (babeste zero dagokiona, hain zuzen) **free draining** eredura garamatza eta honela babeste hidrodinamikoa- ren kasu berezi bat agertzen zaigu.

Beste muturrean babeste infinitoaren kasua dugu. Orain babestea erabatekoa da eta azal-aldeko monomeroek ematen duten ba- besa zentru-aldeko monomeroak inongo bustidurarik izan ez dezaten adinakoa da. Kasu honetan $\varphi(\sigma)$ funtzioak balio hau hartzen du:

$$\varphi(\infty) = \frac{5}{2} \qquad (21)$$

21.ekuazioak eta 18.ekuazioak konbinatuz eta liskatasun intrintsekoaren definizioa kontutan hartuz, honako adierazpena lor- tzen dugu:

$$\eta = \eta_s + 2.5\ C.\eta_s \frac{4\pi N_0}{3M} R_e^3 \qquad (22)$$

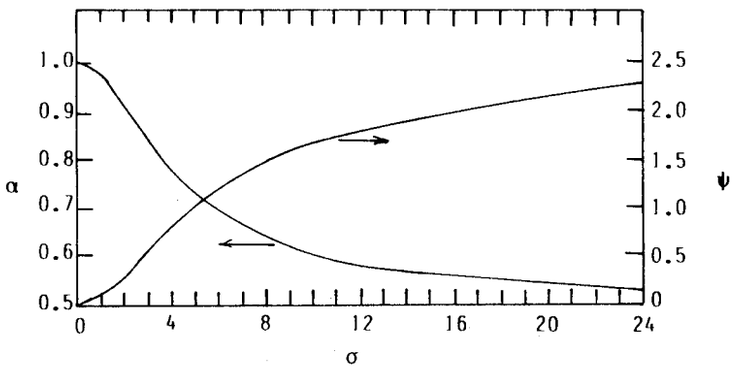
Ekuazio hau eta *Einstein*-ek proposatutakoa (2.ekuazioa) berdinak dira, molekula polimerikoak betetzen duen bolumen frakzionala

$$\Phi = \frac{4\pi R_e^3}{3} \cdot \frac{N_0 . C}{M}$$

dela onartzen baldin badugu.

Beraz, kasu berezi honetan ere, babeste hidrodinamikoaren ereduak balio du, babestea infinitoa denean molekula polimerikoek esfera solidoak bezala jokatzen dutela adierazten bait du.

Aipatu ditugun bi kasu hauek jokaera-eremuaren muturretan daudelarik, polimeroen jokaera normala tartean dagoela esan behar dugu. Izan ere polimero baten jokaerak 16.ekuaziora eraman behar gaitu. *Debye* eta *Bueche*-k 16.ekuazioan agertzen den α parametroa eta $\varphi(\sigma)$ eta σ parametroak erlazionatu zituzten lan experimentala eta teorikoa erabiliz. Erlazio hori 2.irudian agertzen da.



2.Irudia: Babeste hidrodinamikoaren teoriaren funtzioak.

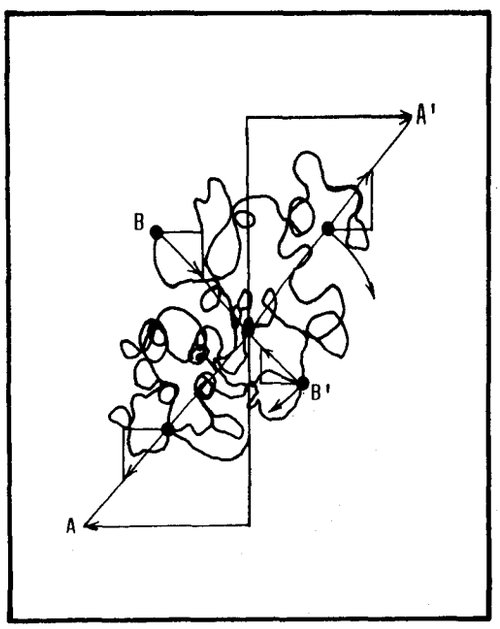
Irudi honetan ikus dezakegunez, babesa handitzean α gutxitu egiten da eta inongo babesik ez dagoenean $\alpha=1$ egiten da 16. ekuazioa 14.ekuazioan bilakatzen delarik.

Teoria hau frogatzeko molekulen neurriak (adibidez, R_e erradioa) neurtu izan dira argi-dispertsioa delako teknikaren bidez. Emaitzak ez direla txarrak izan esan dezakegu. Adibidez, 10^6 g/mol pisu molekularra duen poliestireno batentzat 16.ekuazioa aplikatuz, toluenoaren km=0.037 eta α=0.62 direlarik, $[\eta]$=196 cm^3/g liskatasun intrintsekoa lortzen da. 2.irudian agertzen diren erlazioak aplikatuz α=0.62 balioari dagozkion beste parametroen neurriak $\varphi(\sigma)$=1.63 eta σ=9.2 dira. $\varphi(\sigma)$-ren eta $[\eta]$-ren balio berezi hauek 18.ekuaziora eramanaz R_e=500 Å dela ikusten dugu; argi-dispertsioaren teknika experimentalaren bidez lortzen den R_e-ren balioa R_e=500-550 Å da, teoriak aurreratutako balioa onargarria bezala kontsidera dezakegularik.

6.3.- BUECHE-REN TEORIA

Orain arte ikusi ditugun teorietan lortzen genituen liskatasunek ez zuten gradientearen eraginik agertzen. Izan ere, erabilitako ereduetan determinatzen den liskatasuna [η], liskatasun intrintsekoa bait da, eta honen jokaera newtondarra dela kontsideratzen bait da. Baina polimeroen liskatasunaren alderditik bereziena beren jokaera ez-newtondarra da eta azken hau experimentalki eta teorikoki aztertzeak Erreologiaren alor nagusi bat betetzen du.

Jokaera ez-newtondarra teorikoki lehenik aztertu zuena *Bueche* (6) izan zen. Sarritan gertatzen den bezala, bere eredua ez zen izan erabat berria, Debye-ren ereduan oinarritua bait zen. **Free draining** eredua aztertzen genuenean molekula polimerikoak osatzen duen esferak bi higidura (traslazioa eta biraketa) zituela ikusten genuen. Bueche-ren teoria berriak hirugarren higidura bat dagoela proposatzen du: esferen luzatze-laburtze higidura hain zuzen.



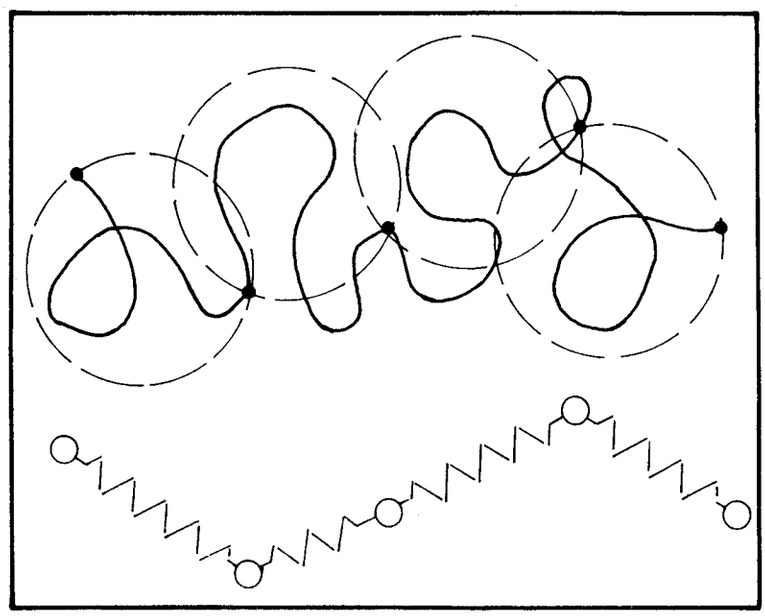
3.Irudia: Bueche-ren teoriaren arabera makromolekula esferak duen mugimendua.

Kontsidera dezagun 3.irudian agertzen dugun molekula polimerikoa. 1.irudian genekusagunez, molekula eskubi aldera higitzen da eta gainera, higidura birakari bat izango du. 2.irudian errotatze-higidura zehazkiago aztertzen da. **A-A'** ardatzean dauden monomeroen higidura bi osagaitan deskonposatzen da; bata, **A-A'** ardatzarekiko elkartzuta da eta beste, **A-A'** direkzioa duena, zentrutik urruntze-higidura da. Bestalde, **B-B'** ardatzean dauden monomeroak, zentrutik urrundu beharrean, zentrurantz higitzen dira. Monomeroaren posizioaren arabera, higidura zentruratzea ala zentrutik urruntzea izan daiteke; molekulek biratze-higidura dutenez gero, une batetik bestera monomeroaren higidura hedatzen joaten da. Honela, molekulek luzatze (monomeroak zentrutik urruntzen direnean)-laburtze (monomeroak zentrurantz biltzen direnean) mugimendu sinusoidal bat azalduko dute, Bueche-ren teoriaren arabera.

Hiru higidurak kontutan hartuz (traslazioa, biraketa eta luzatze-laburtzea), *Bueche*-k sistemak xahutzen edo disipatzen duen energia kalkulatu egin zuen eta hemen garatuko ez dugun prozesu konplikatu baten bidez (prozesu honen atal bat Debye-ren teoria azaltzerakoan agertu dugu) honako adierazpen hau lortzen zuen:

$$\frac{\eta - \eta_s}{\eta_0 - \eta_s} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{N} \frac{(\dot{\gamma}\lambda_1)^2}{n^2 (n^4 + \dot{\gamma}^2 \lambda_1^2)} \left[2 - \frac{(\dot{\gamma}\lambda_1)^2}{n^4 + \dot{\gamma}^2 \lambda_1^2} \right] \qquad (23)$$

Ekuazio honetan η liskatasuna $\dot{\gamma}$ gradientean hartuta kontsideratzen da, η_0 liskatasun newtondarra da, η_s disolbatzailearen liskatasuna da, λ_1 lasaikuntza-denbora bat eta n eredu mekanikoa garatzerakoan agertzen den parametro bat.



4.Irudia: Malguki/bola ereduaren irudikapena.

23.ekuazioan baiezta dezakegunez, $\dot{\gamma}$ gradientea handitzean η liskatasuna jaitsi egiten da, jokaera ez-newtondarra adierazi z.

Lasaikuntza-denborari dagokionez, bere esangura fisikoa Bueche-ren teoriak erabiltzen duen eredu mekanikoari lotuta dago. Izan ere, Bueche-ren teorian sakonduz, esfera molekularra malguki/bola segmentuez osatuta bezala kontsideratzen da (ikus 4.irudia) eta sistema honek disipatzen duen energia aztertzerakoan lasaikuntza-denbora bat agertzen da, bere balioa hau delarik:

$$\lambda_1 = \frac{12(\eta_0 - \eta_s)\, M}{\pi^2\, C\, R\, T} \qquad (24)$$

Bueche-ren teoria extrapolatuz, polimero urtuetara ere aplika daiteke. Kasu honetan disolbatzailerik ez litzateke izango eta $\eta_s = 0$. Gainera, C kontzentrazioaren ordez ρ dentsitatea ipini beharko dugu 24.ekuazioan.

Debye-ren ereduan bezala, Bueche-ren teorian ere, kontsideratzen den molekula polimerikoaren pisu molekular-banaketa guztiz estua da eta horregatik teoria hau frogatzeko egin diren experimentuak ez dira ugariak izan. Nolanahi ere, zenbait ikerlariek (7-9) ereduaren baliogarritasuna frogatu izan dute; adibidez, polidimetilsiloxanoarentzat eta poliestirenoarentzat.

6.4.- KORAPILATZEAREN TEORIA

Orain arte ikusi ditugun teorietan molekula polimerikoa unitate edo gauza independentea bezala kontsideratu dugu. Hau da, molekula disolbatzailean murgilduta dago eta bere higidurak aztertzen ditugu, xahutzen duen energia liskatasunarekin erlazionatzen dugularik; gero, molekula bakoitzari gertatzen zaionaren batuketa eginaz sistemaren liskatasuna lortzen dugu.

Ez dago, beraz, eredu hauetan, molekula/molekula elkarrekintzarik, molekulak independenteki jokatzen dutelaren hipotesia onartuz. Zuzena ote da hipotesi hau?

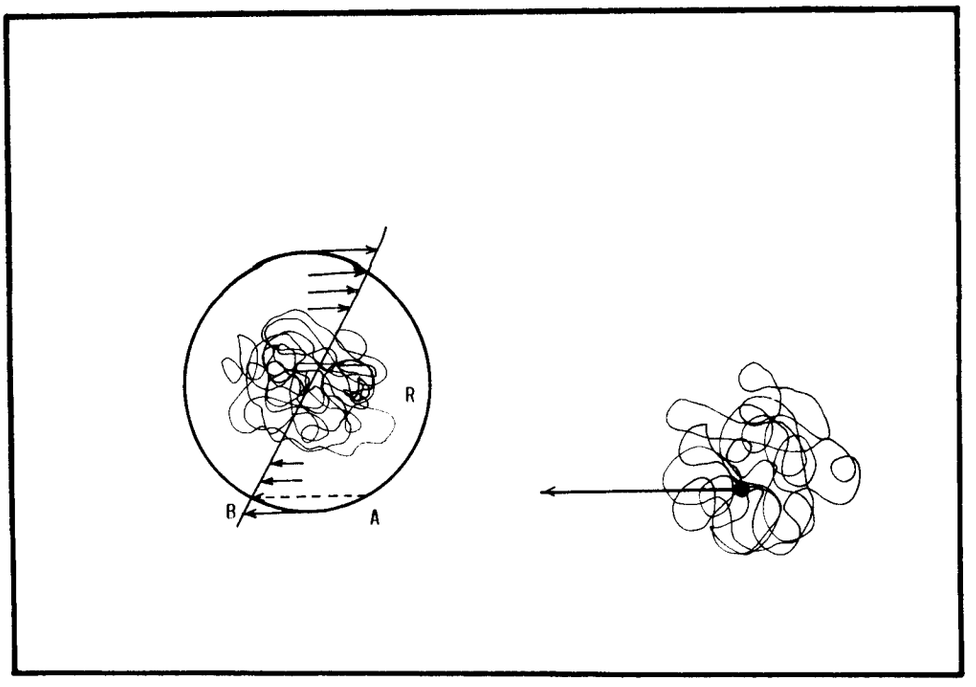
Maila batean baietz esan beharko dugu , Debye eta Bueche-ren teorien emaitzak nahiko onak bait dira, baina, bestalde, laugarren kapituluan azaldu ditugun liskatasuna/pisu molekularra eta liskatasuna/kontzentrazioa erlazioak kontutan hartuz, hipotesi horrek disoluzio ez-diluituentzat ez duela sentidu asko dakusagu.

Izan ere, laugarren kapituluan ikusten genuenez, kontzentrazio eta pisu molekular kritiko batetik gora, molekulak elkarrekin korapilatzen dira eta unitate independenteak izan beharrean multzo agregatuak (eta azken finean, sasi-sare bat) bilakatzen dira. Ez da, beraz, oso logikoa $M > M_c$ edo $C > C_c$ kasuetan betetzen den Bueche-ren eredua aplikatzea, korapiloen existentzian sinesten baldin badugu behintzat.

Korapiloen teoriaren hastapenak *Lodge* ikerlariak (10) sortu zituen, korapiloek osatzen duten sasi-sarearengain mozte-tentsioak eduki zezaken eragina aztertu zuenean. Ebakitze-tentsioak eduki zezaken eragina aztertu zuenean. Ebakitze-tentsioaren ekintzaz sasi-sarea ahulduz doala frogatu zuen *Lodge*-k, liskatasunaren balioa gutxitzen delarik. Teoriaren lehenengo hastapenetan, ordea, ez da aztertzen gradiente altuetan gertatzen dena.

Graessley-ek, 1965-an (11) korapilatzearen teoria sakondu zuen eta gaur egun bere teoria da ezagunena eta probatuena. *Graessley*-ek ez du sasi-sareaz hitzegiten bere teoriaren garapenean, eta bai, ordea, korapiloen sorkuntza edo osatzeaz. *Debye* eta *Bueche*-ren bidea jarraituz, molekula esferikoa bezala kontsideratzen du, baina

biratze edo luzatze-laburtze higidurei kaso egin gabe, molekulak bata bestearekiko desplazatzen direla kontsideratzen du. Abiadura-gradientearen arabera, molekulen arteko desplazamendu erlatiboa azkarragoa edo motelagoa izango da.



5.Irudia: Graessley-ren korapilatze teoriaren une kritikoa. Bi makromolekulak korapilatuko ote?

5.irudian aurkezten dugu molekulen arteko higidura dela eta, gerta daitekeena. Bi molekula esferiko nahiko gertu gurutzatzen badira (beren grabitate-zentruen distantzia $d < 2R_e$ izanik) molekulek dauzkaten adar askatuak katramilatu egin daitezke eta honela, lehen bi unitate independente zirenak, orain unitate (handiago) bakar bat izango da. Unitate berri hau bere aldetik, beste polimero-molekula batekin katramila daiteke, prozesua ugaltzen delarik. Zein dira kontzentrazio jakin batetara korapilatze-prozesu hau kontrolatzen duten aldagaiak?; *Graessley*-ren arabera, bi: molekula esferikoen erradioa eta molekulen arteko abiadura erlatiboa.

Lehen ikusi dugun bezala, molekularen erradioa eta pisu molekularra linealki erlazionatuta daude eta, bestalde, molekulen arteko abiadura erlatiboa gradienteak mugatzen du. Beraz, azken finean, pisu molekularra eta abiadura-gradientea dira korapilatze-prozesua kontrolatzen duten aldagaiak.

Graessley-ek korapilatze-probabilitate bat definitzen du. Pisu molekularra pisu molekular kritikoa baino txikiagoa edo kontzentrazioa kontzentrazio kritikoa baino txikiagoa baldin bada, probabilitatea handitu egingo da, lehenengo kasuan molekulak handiagoak direlako eta bigarrenean, molekula gehiago dagoelako. Abiadura-gradienteari dagokionez, hau handia baldin bada, molekulak oso azkar

gurutzatuko dira, eta ez dute denborarik izango korapilatzeko. Alderantziz, gradiente baxuetan, molekulak emeki higitzen direnez gero, denbora-tarte handiz dihardute gurutzatzen eta esferen adar askatuen katramilatzea oso probablea da. Beraz, azken finean, gradientearen eragina, denboraren eragina da.

Bere teoria matematikoki garatuz gero, honako ekuazio hau lortzen da:

$$\frac{\eta-\eta_s}{\eta_0-\eta_s} = 2\pi\left[\mathrm{Cot}^{-1}\,\theta + \frac{\theta(1-\theta)^2}{(1+\theta^2)^2}\right] \qquad (25)$$

$$\theta = \frac{\lambda_1\,\dot{\gamma}}{2}\,\frac{\eta-\eta_s}{\eta_0-\eta_s}$$ delarik, polimero urtuetan $\eta_s = 0$.

Adierazpen honetan agertzen den λ_1 lasaikuntza-denbora 24.ekuazioan datorrena da, baina bere esangura fisikoa desberdina da. Kasu honetan λ_1 zera da: bi molekulak gurutzatzeko igaro behar duen denbora minimoa, korapiloa posible izan dadin. Beraz, gradienteak lagatzen duen gurutzatze-denbora λ_1 baino txikiagoa baldin bada, ez da korapilorik osatuko.

Eredu honen arabera, eta 25.ekuazioan ikus daitekenez, gradientea handitzean liskatasuna gutxitzen joango da, korapiloak gero eta ez-probableagoak izango bait dira. Ez dugu ahaztu behar korapiloek unitate handiagoak sortarazten dituztela eta unitate handiago hauen higidura baldarragoa izango dela (liskatasuna handiagoa).

Graessley-ren eredua hasiera batean ez zen oso frogatua izan, beste ereduen antzera honek ere bakarrik pisu molekular-banaketa estuko polimeroentzat balio zuelako, baina probatua izan zen kasuetan oso emaitza onak aurkeztu zituen (12-15).

6.5.- POLIMERO POLIDISPERTSUEN KASUA

Orain arte aztertu ditugun eredu guztiak pisu molekularraren banaketa guztiz estua zela kontsideratzen zuten, baina errealitatean egunero erabiltzen ditugun polimero komertzialak ez dira erabat monodispertsuak izaten. Honela, $M_w/M_n \simeq 1$ izan beharrean $M_w/M_n > 2$ dela esan dezakegu. Hau oraindik nabarmenagoa da poliolefinen kasuan, non $M_w/M_n > 7$ izan bait daiteke.

Aipatu ditugun ereduetan polimeroen polidispertsitatea kontsideratzea posible izan dadin, *Middleman*-ek (16) ereduen antzaldaketa bat proposatzen du. Autore honek proposatzen dituen aldaketak ez dira oinarrizkoak, ez bait ditu ereduaren hipotesiak zalantzan jartzen; pisu molekularra agertzen den adierazpenetan aldaketa bakar

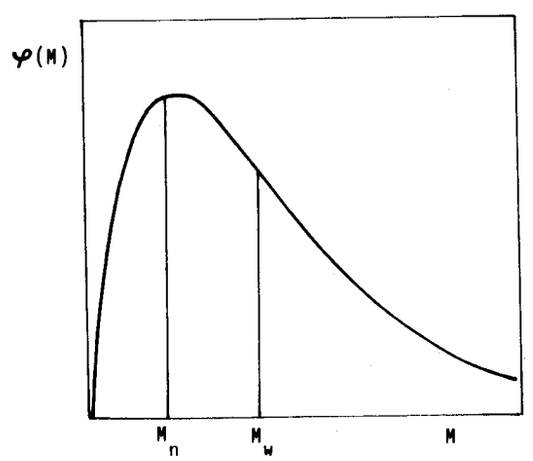
bat proposatzen du.

Adibidez, Bueche-ren teoria onartuz, 23.ekuazioa honela geratuko litzateke polimero polidispertsu batentzat:

$$\frac{\eta - \eta_s}{\eta_0 - \eta_s} = \int_0^{\infty} \frac{M^2 \varphi(M) \; F(\lambda, \dot{\gamma})}{M_w . M_n} \; dM \qquad (26)$$

Ekuazio honetan $F(\lambda, \dot{\gamma})$ 23.ekuazioaren bigarren atala da eta $\varphi(M)$ pisu molekularraren banaketaren funtzioa da. Banaketak $M_w/M_n = 1$ berdintza beteko balu $M = M_w = M_n$ izango litzateke eta 25. ekuazioa 23.ekuazioa bihurtuko zen.

Polimeroen polidispertsitatea Bueche-ren teorian sartu dugun bezala, Graessley-ren teorian ere sar dezakegu; kasu honetan 26.ekuazioan $F(\lambda_1, \dot{\gamma})$ izan beharrean, $F(\theta, \dot{\gamma})$ (25.ekuazioaren bigarren atala) izango genuke.

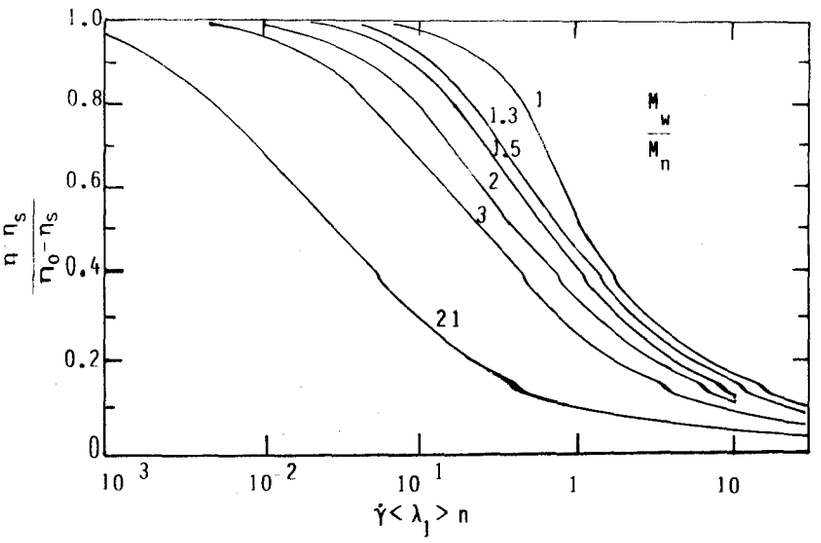


6.Irudia: Polimero baten pisu molekular-banaketa klasikoa.

Middleman-en proposaketaren punturik latzena $\varphi(M)$ finkatzea da. Pisu molekularraren banaketak gehienetan banaketa normalaren itxura hartzen du, 6.irudian ikus dezakegunaren antzekoa hain zuzen, baina normaltasun horretatik desbidazioak ere agertzen dira (adibidez **isats** luzeek, moda ezkerreratu edo eskubiratu egin dezakete). $\varphi(M)$ funtzio matematikoak banaketa guztiak adierazteko gauza izan behar du. Adibidez, proposatu izan den adierazpen bat honako hau da (16).

$$\varphi(M) = \frac{B^A \; M^{A-1} \; e^{-BM}}{\Gamma(A)} \qquad (27)$$

Ekuazio honetan $\Gamma(A)$ **gamma funtzioa** da eta **A** eta **B** doi daitezkeen parametroak. $M_n = A/B$ eta $M_w/M_n = (A-1)/A$ betetzen da.



7.Irudia: Bueche-ren teoriaren hedapena polimero polidispertsuentzat.

27.ekuazioa erabiliz, *Middleman*-ek 7.irudian agertzen den kurba-saila eratu zuen. Kurba-sail honetan ikus daitekeenez, pisu molekularraren banaketa zabaltzen den neurrian ez-newtondartasuna gradiente baxuagoetan hasten da, experimentalki lortzen diren (ikus 4.kapitulua) emaitzekin kausituz.

Gaur egun konputagailu berriek eskaintzen dituzten posibilitateei esker, $\varphi(M)$ funtzioa gero eta hobeto finka daiteke eta honela, Bueche eta Graessley-ren ereduak sistema polidispertsuetara heda daitezke.

ERREFERENTZIAK

ERREFERENTZIA OROKORRAK

- S.Middleman. "The Flow of High Polymers". Interscience New York (1969). Kapitulu hau liburu honen 4-garren kapituluan oinarrituta dago.
- F.Bueche. "Physical properties of polymers". Interscience New York (1962).
- J.Ansorena. Tesi Doktorala. Donostiako Kimika Fakultatea (1980) (Graessley-ren teoriaren desarroiloa).

ERREFERENTZIA BEREZIAK

1.- A.Einstein. Ann. der Phys. 19,289 (1906).

2.- P.Debye. J.Chem.Phys. 14,636 (1946).

3.- P.J.Flory, C.A.J.Joeve and A.Ciferri. J. Polym. Sci. 34,337 (1959).

4.- P.Debye and A.Bueche, J. Chem. Phys. 16,573 (1948).

5.- J.Kirwood and J.Riseman. J. Chem. Phys. 16,565 (1948).

6.- F.Bueche. J. Chem. Phys. 22,1570 (1954).

7.- G.Vinogradov and N.Prozorovskaya. Rheol. Acta. 3,156 (1964).

8.- J.Dunleavy and S.Middleman. Trans. Soc. Rheol. 10:1,157 (1966).

9.- G.Seely, A. I. Ch. E. J. 10,56 (1964).

10.- A.S.Lodge, Trans. Faraday Soc. 52,120 (1956).

11.- W.W.Graessley, J. Chem. Phys. 43,2696 (1965).

12.- W.W.Graessley. J. Chem. Phys. 47,1942 (1967).

13.- Y.Ito and S.Shishido. J. Polym. Sci. 13,35 (1975).

14.- T.Shimida, P.L.Horng and R.S.Porter. Trans. Soc. Rheol. 24(6),783 (1980).

15.- J.J.Iruin, G.M.Guzman and J.Ansorena. Makromol. Chem. 182,2789 (1981).

16.- S.Middleman, J. Appl. Polym. Sci. 11,417 (1967).

7.- E R R E O M E T R I A .

7.1.- SARRERA

7.2.- HILEODI-BISKOSIMETRIA

7.3.- MUTUR-EFEKTUAK, BAGLEY-REN ZUZENKETAK

7.4.- BISKOSIMETRIA BIRAKARIA

7.5.- BESTE NEURKETA-MOTAK.

7.1.- SARRERA

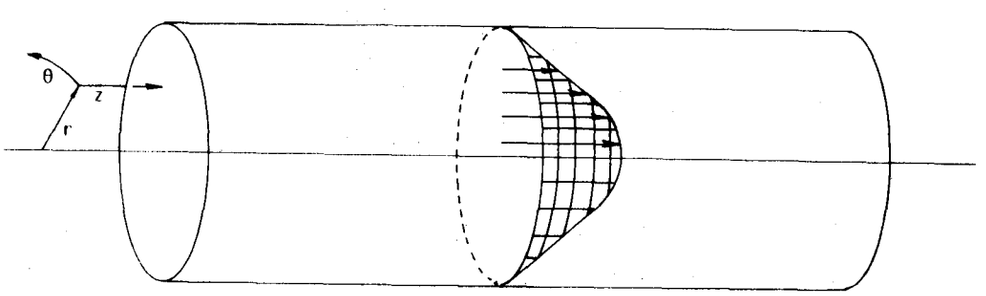
Orain arte aipatu eta erabili ditugun funtzio erreologikoak neurtu egin behar dira. Sarritan, neurketa hauek ez dira errazak izaten eta lortzen diren hurbilketak ez dira beti fidagarriak, baina teknologiaren eta batez ere elektronikaren aurrerapenei esker, funtzio biskoelastikoen neurketaz arduratzen den Erreologiaren atala -erreometria- asko desarroilatu dela azken urteotan onartu behar dugu. Hildo honetan, aipagarria da azken 15-20 urtetan erreometriaren arloan sortu diren etxe komertzialen kopurua. Bibliografian (1) ikus dezakegunez, polimero urtuen arloan bakarrik, 40 enpresa ari dira munduan zehar erreometroak egiten eta komerzializatzen. Kontutan izan behar dugu, bestalde, ikerketa-zentru eta laborategi askok beraien erreometro bereziak diseinatzen dituztela behar espezifikoei erantzuna emateko eta, lehen instantzian behintzat, komertzializatzeko intentziorik gabe (*Brooklyn Institute of Technology, Princeton University, University of Pitsburg, BASF Mess und Prüflaboratorium*, eta beste anitz).

Erreometria desarroilatzeko teknologia inportantea izanik ere, Erreologiaren oinarriak ondo ezagutzea oinarrizko premia da. Horregatik, erreometriaren arloa ezin da bakarrik teknologoen eskutan utzi, zientifikoek ere parte hartu behar dute, batez ere fenomeno biskoelastikoen jokaera bereziek neurgailu berriak sortzeko ematen dituzten posibilitateak argitzeko.

Kapitulu honetan funtzio biskoelastiko gehienak kalkulatzeko erabiltzen diren metodoak adieraziko ditugu, baina batez ere liskatasuna funtzioaren determinazioari dagokionak sakonduko ditugu.

7.2.- HILEODI-BISKOSIMETRIA

Hileodi-biskosimetria hodi batetan gertatzen den fluxuan oinarritzen da. Poiseuille-ren fluxua ere esaten zaio, autore honek egin bait zituen lehenengo azterketak fluxu honi buruz. Lehenengo ikasgaian (1.taula) aipatu ditugun mozte-fluxuen arteko bat dugu; abiadura **Z** direkazioan da eta abiaduraren gradientea **r** direkzioan, 1.irudian ikus daitekeen bezala.



1.Irudia: Poiseuille-ren fluxua.

Fluxua orekatua baldin bada eta tubo edo hileodiaren erradioa R izanik, bolumenaren fluxu-abiadura, Q, $V_z(r)$ abiadurarekin honela dago erlazionatuta:

$$Q = \int_0^R 2\pi r\, V_z(r)\, dr = \pi R^2 \langle v \rangle \qquad (1)$$

<v> masaren batezbesteko abiadura delarik. Adierazpen hau integratuz:

$$Q = \left| \pi r^2\, V_z \right|_0^R - \int_0^R \pi r^2 \frac{d\, V_z}{dr}\, dr \qquad (2)$$

1.irudian agertzen diren baldintzak ezarriz, $V_z = 0$, r=R denean, eta honela:

$$Q = -\int_0^R \pi r^2 \frac{d\, V_z}{dr}\, dr \qquad (3)$$

Mozte-fluxu sinplearen kasuan, lehenengo kapituluan ikusten genuen deformazio-abiaduraren tentsorearen osagai guztiak zero dira,

$$\frac{d\, V_z}{dr} = \dot{\gamma}_{12} \equiv \dot{\gamma}_{21}$$

osagaia ez ezik.

Deformazio-abiadura eta tentsioa (kasu berezi honetan mozte-deformazioa eta mozte-tentsioa) funtzio batez erlazionatuta daude ($\dot{\gamma}_{21} = f(\sigma_{21})$, hain zuzen ere) eta gure helburua funtzio hori lortzea da.

Momentuaren kontserbazioaren printzipioa aplikatuz, ekuazio dinamikoak lortzen ditugu (ikus A.eranskina) eta kasu berezi honetan koordenatu zilindrikoei dagokien Z direkzioko ekuazioa honela geratzen da:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\, \sigma_{rz}) \qquad (4)$$

Lehenengo ikasgaian proposatutako notazioaren arabera $\sigma_{rz} \equiv \sigma_{21}$ izango da. Bestalde, ekuazioa integratuz:

$$[r\, \sigma_{rz}]_0^R = \left[\frac{r^2}{2} \frac{\partial P}{\partial z} \right]_0^R \qquad (5)$$

Hodiaren luzera, L, eta ezarritako presioa, ΔP, baldin badira, paretetan agertzen den mozte-tentsioa, σ_ω, honako hau izango da:

$$\sigma_\omega = \frac{R \; P}{2 L} \tag{6}$$

Ekuazio honen bigarren atalean agertzen diren aldagai guztiak zuzenki neur daitezke; beraz, ekuazio honen bidez liskatasunean parte hartzen duen parametro bat -mozte-tentsioa- neurtzen dugu. Baina oraindik $\dot{\gamma}_{21}$ deformazio-abiadura eta σ_{21} mozte-tentsioa lotzen dituen funtzioa lortu behar dugu. Mozte-tentsioari dagokionez, $\partial P/\partial z$ presio-gradientea konstantea dela onartuz (beraz $\partial P/\partial z = \Delta P/L$), bere balioen edozein puntuan $\sigma_{21} = r\Delta P/2L$ izango da. Bestalde, bolumenaren fluxu-abiaduraren (Q-ren) ekuazioan mozte-tentsioaren adierazpenak sartzen baditugu:

$$r = \frac{2 . \sigma_{21} \; . L}{\Delta P} \tag{7}$$

beraz, 1.ekuazioa:

$$Q = \int_0^{\sigma_\omega} \pi \left[\frac{2 \sigma_{21} \, L}{\Delta P} \right]^2 f(\sigma_{21}) \; \frac{2L}{\Delta P} \; d \, \sigma_{21} \tag{8}$$

Azken ekuazio hau integratuz:

$$Q = \frac{\pi R^3}{\sigma_\omega^3} \int_0^{\sigma_\omega} \sigma_{21}^2 \, f(\sigma_{21}) \; d \, \sigma_{21} \tag{9}$$

Fluxu newtondarrari dagokion abiadura-gradiente bat definidezakegu:

$$\Phi \, (\sigma_{21}) = \frac{4 \; Q}{\pi R^3} \tag{10}$$

9. eta 10.ekuazioak elkar konbinatuz:

$$\Phi \, (\sigma_{21}) = \frac{4}{\sigma_\omega^3} \int_0^{\sigma_\omega} \sigma_{21}^2 \, f(\sigma_{21}) \; d \, \sigma_{21} \tag{11}$$

Ekuazio hau σ_{21}-rekiko deribatuz:

$$\frac{d \, \Phi \, (\sigma_{21})}{d \, \sigma_\omega} = \frac{-12}{\sigma_\omega^4} \int_0^{\sigma_\omega} \sigma_{21}^2 \, f(\sigma_{21}) \; d \, \sigma_{21} + \frac{4}{\sigma_\omega} \, f(\sigma_\omega) \tag{12}$$

Eta hemendik $f(\sigma_\omega)$ atera daiteke:

$$f(\sigma_\omega) = \dot{\gamma}_\omega = \frac{3}{4}\,\Phi(\sigma_{21}) + \frac{\sigma_\omega}{4}\,\frac{d\,\Phi(\sigma_{21})}{d\,\sigma_\omega} \qquad (13)$$

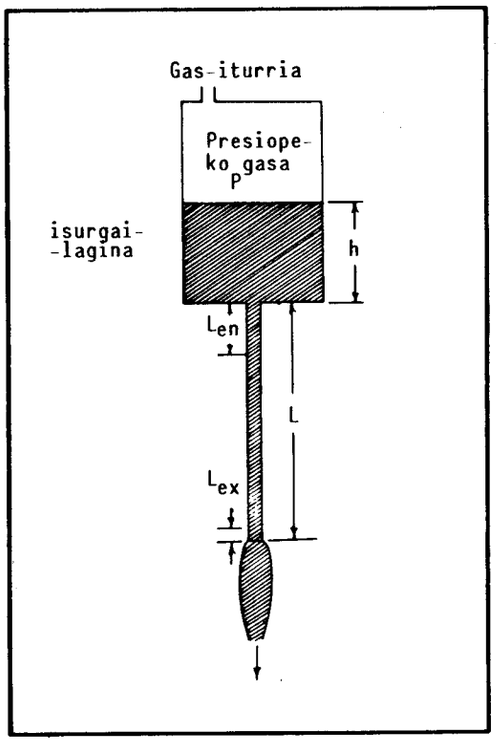
$\dot{\gamma}_\omega$, hileodiaren paretetako gradientea delarik.

Ekuazio honi Weissemberg-en ekuazioa (2) esaten zaio eta bertan agertzen diren aldagaiak experimentalki neur daitezke. Honela, hileodiaren R erradioa eta Q neurtuz gero, $\Phi(\sigma_{21})$ kalkulatzen da (10. ekuazioa) eta ezartzen den ΔP presioa eta L hileodiaren luzera neurtuz σ_ω atera daiteke (6.ekuazioa).

$d\,\Phi(\sigma_{21})/d\,\sigma_\omega$ gaiari dagokionez, grafikoki lor daiteke, behin eta $\Phi(\sigma_{21})$ vs. σ_ω irudikatu ondoren.

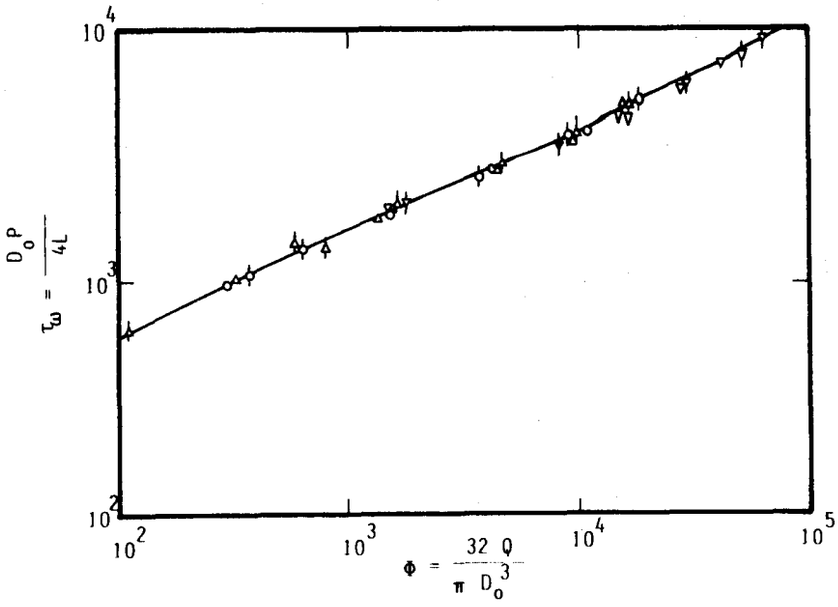
Beraz, 13. eta 6.adierazpenen bidez liskatasuna kalkulatzeko behar ditugun bi elementuak jakin ditzakegu ($\eta(\dot{\gamma}) = \sigma_\omega / \dot{\gamma}_\omega$).

Laborategietan erabiltzen diren hileodi-biskosimetroak bi motatakoak izaten dira. Likidoaren liskatasuna oso txikia denean **Ubbelohde** izeneko beirazko biskosimetroa erabiltzen da; kasu honetan presioa grabitatearen eraginez sortzen da eta Q beiran markatuta dagoen tarte batetik igarotzeko behar den denbora neurtuz kalkulatzen da. Honelako biskosimetroak liskatasun intrintsekoak ($[\eta]$) neurtzeko erabiltzen dira. Polimeroen erreologian sortzen diren liskatasun handiak neurtzeko (adibidez, polimero urtu edo kontzentratuenak) hileodizko extrusio-biskosimetroak erabiltzen dira. Tresna hauen eskema 2.irudian aurkezten dugu.



2.Irudia: Babeste hidrodinamikoaren teoriaren funtzioak.

Materiala hileodiatik zehar pasa dadin, presio handiak behar dira eta hauek lortzeko aire konprimatuaz baliatzen dira tresna hauek. Presioa, transduktore elektromagnetikoen bidez neurtzen da, eta erregistratu ere bai; pistoiaren abiadura, halaber, elektromekanikoki finkatzen da. Bolumenaren fluxu-abiadura, **Q**, konstante mantentzen da (masaren kontzentrazioaren printzipioa betetzen delako) eta, horregatik, aldagai honek balio berdina du toberan eta hileodian; beraz, pistoiaren abiadura jakinez gero, **Q** kalkula dezakegu, $Q = \pi R_T^2 V_p$ ekuazioaren bidez.



3.Irudia:

Karboximetilzelulosako ur-esegiduraren fluxu datuak. (Erref. Middleman)

3.irudian extrusio-biskosimetro baten bidez lortutako datuen irudikapena aurkezten dugu. Kasu honetan irudikapena logaritmo bikoitza egin dugu, dauzkagun datuek eskala handia betetzen zutelako. Datu hauek 13.ekuaziora eramanez, liskatasuna edozein gradientean jakin dezakegu.

Irudikapen logaritmo bikoitz honetan agertzen den zuzenari dagokion ekuazioa honako hau da:

$$\log \sigma_{21} = \log K + n \log \Phi \qquad (14)$$

edo, beste era batetara adieraziz:

$$\sigma_{21} = K\ \Phi^n \qquad (15)$$

14. eta 15.ekuazioak polimero urtuentzat gradiente altuetan betetzen dira normalki; beste likidoentzat -likido newtondarrentzat, adibidez- ekuazio horietan agertzen den n-ren balioa 1 da.

13. eta 15.ekuazioak konbinatuz, honelako erlazioa lortzen dugu:

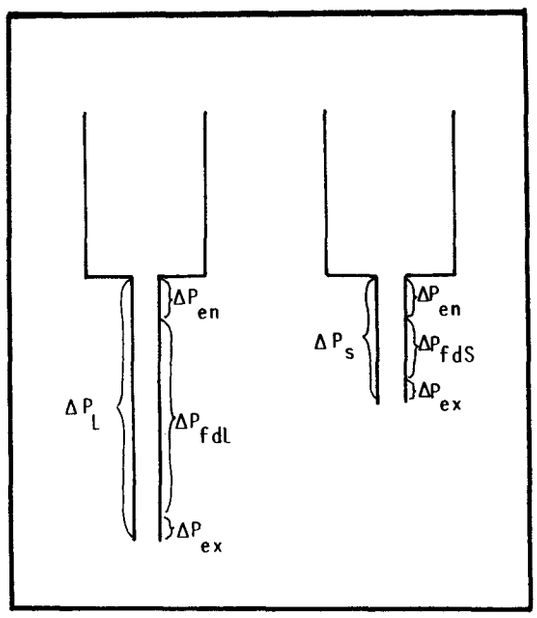
$$\dot{\gamma}_{\omega} = \left[\frac{3n+1}{4n}\right] \Phi \qquad (16)$$

Ekuazio honek abiadura-gradiente eta Φ aldagaia erlazionatzen dizkigu; likido newtondarren kasuan $n=1$ delarik, $\dot{\gamma} = \Phi$ izango da. Horregatik Φ aldagaiari **gradiente newtondarra** esaten diote zenbait autorek.

7.3.- MUTUR-EFEKTUAK; BAGLEY-REN ZUZENKETAK

Hileodi-biskosimetria aztertzeko erabili ditugun ekuazioek oreka-egoerako eta fluxu laminatuarentzako balio dute. Hodi batetan, ordea, horrelako baldintzak ez dira beti betetzen; adibidez, hodiaren sarreran eta irteeran gertatzen den fluxua ez da mozte-fluxu sinplea, beste tentsioak (luzatze-tentsioak, hain zuzen) agertzen bait dira. Bestalde, fluxu laminatua gerta dadin, Reynolds-en zenbakiak $R_e = \langle v \rangle \Delta P/\eta$ balio baxuak hartu behar ditu. Dena dela, hau ez da problema, polimeroen erreologian η oso handia izaten bait da beste likidoekin konparatuz.

Polimeroen erreologian mutur-efektuak (sarreran eta irteeran orekarekiko desbideraketak sortzen dituzten efektuak) oso nabarmenak dira eta berezitasun hau jokaera biskoelastikoarekin erlaziona tuta dago.

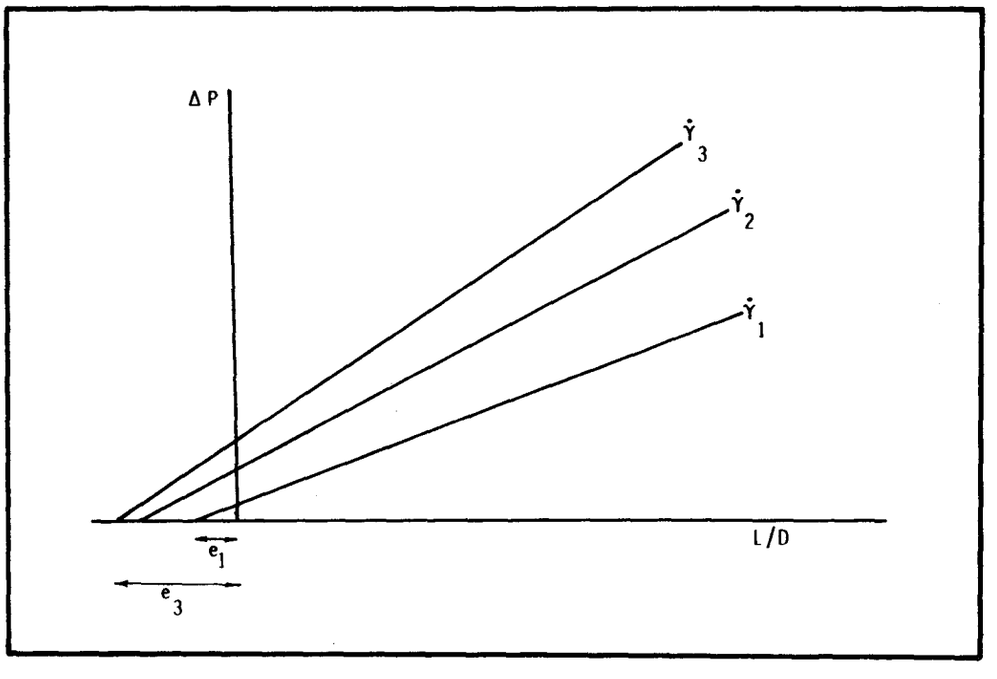


4.Irudia: Hodi batetan gertatzen den fluxuaren hiru zonak.

4.irudian hodi batetan gertatzen den fluxua hiru zonetan banatu dugu: lehenengo zonan, sarreran, oraindik ez da mozte-fluxu sinplea garatu eta ΔP_{en} presioa behar dugu zona horretatik likidoa isuri arazteko; bigarren zonan mozte-fluxu sinplea dugu, presioa ΔP_{fd} delarik; hirugarren zonan, irteeran, fluxua ez da mozte sinplearen kasukoa, orekarekiko desbideraketak sortzen bait dira eta presioa ΔP_{ex} izango bait da. Esandakoa kontutan hartuz, likidoa hoditik zehar pasa dadin ezarri behar den presioa honela adieraz dezakegu:

$$\Delta P_T = \Delta P_{en} + \Delta P_{fd} + \Delta P_{ex} \qquad (17)$$

Hodia luzea baldin bada, $\Delta P_{fd} \gg \Delta P_{en}$, ΔP_{ex} izango da eta mutur-efektuak arbuiagarriak izango dira. Baina hodia laburra baldin bada, edo likidoaren ezaugarri biskoelastikoengatik ΔP_{en} eta ΔP_{ex} handiak baldin badira, 17.ekuazioa kontutan hartu beharko dugu. Honela, mozte-tentsioa kalkulatzeko 6.ekuazioa erabiltzen dugun adierazpenean hori oreka eta fluxu laminatuarentzako (mozte-fluxu sinplerako) lortua bait dago, eta hori aipatutako bigarren zonan bakarrik betetzen bait da. Baina nola lortu experimentalki ΔP_{fd}-ren balioa?... Zeren, guk hileodi-biskosimetroaren bidez neurtzen duguna ΔP_T bait da eta tresnak ez digu esaten nola banatzen den presio hori.



5.Irudia: Bagley-ren irudikapenak.

Galdera honi erantzuteko *Bagley*-ek (3) metodo bat proposatu zuen: hileodi bakarra erabili beharrean, L/D desberdineko hiru edo lau hileodi erabili behar dira eta lortutako presioa L/D-ren aurrean irudikatu gradiente bakoitzarentzat. Hau eginaz, 5.irudian agertzen diren zuzenak lortzen dira. Zuzen hauei dagozkien ekuazioek honelako adierazpen orokorra dute:

$$\Delta P_T = \Delta P_{ext} + m \cdot \frac{L}{D} \qquad (18)$$

Ekuazio honetan dakusagunez, L/D=0 denean presioa ez da zero, ΔP_{ext} baizik. Azken balio honek mutur-efektuak adierazten dizkigu eta kasu honetan, $\Delta P = \Delta P_{en} + \Delta P_{ex}$ berdintza beteko da, $\Delta P_{fd} = 0$ delako. Bestalde, 17. eta 6.ekuazioak konbinatuz (6.ekuazioan agertzen den ΔP, ΔP_{fd} dela onartuz):

$$\Delta P_T = \Delta P_{ext} + 4\,\sigma_\omega\,(L/D) \qquad (19)$$

Orain, 18. eta 19.ekuazioak elkarrekin konparatzen baditugu:

$$m = 4\,\sigma_\omega$$

edo (20)

$$\sigma_\omega = \frac{m}{4}$$

Beraz, mutur-efektuak daudenean Bagley-ren metodoaren bidez, ΔP_{ext} eta σ_ω mozte-tentsioa kalkula daitezke.

Bagley-k metodo hau garatu zuenean zenbait likido desberdin konparatu zituen, tartean likido polimeriko eta ez-polimerikoak zuedelarik. Likido newtondar klasikoek ΔP_{ext} txikiak ($\simeq 0$) aurkezten zituzten. Alderantziz, likido ez-newtondarrek (polietileno urtuak, bereziki) ΔP_{ext} askoz ere handiagoak ematen zituzten. Jokaera diferente hau biskoelastikotasunarekin erlazionatu izan da; gero eta likidoaren elastikotasuna handiagoa izan, ΔP_{ext} ere handiagoa izango da, zenbait autorek ikusi duten bezala (3-7).

5.irudian Y ardatza X direkzioan distantzia egokia mugituz gero, 19.ekuazioa beste era honetan ipin dezakegu:

$$\Delta P_T = 4\,\sigma_\omega\,(\frac{L}{D} + n_B) \qquad (21)$$

Ekuazio honetan $n_B = \Delta P_{ext}/4\,\sigma_\omega$ izango da, parametro honi Bagley-ren zuzenketa deitzen zaiolarik. Irudian ikus dezakegunez, n_B gradientearekin handitzen doa. *Philippoff* eta *Gaskins*-ek (4) Bagley-ren zuzenketa, n_B, bi gaietan deskonposa zitekeela proposatu zuten:

$$n_B = n_C + S_R \qquad (22)$$

Lehenengo gaiari Couette-ren zuzenketa esan zioten, liskatasunaren kontribuzioa adierazten du. S_R berreskuratzen den deformazio elastikoa da eta tentsio normalen diferentzi nagusiarekin honela dago erlazionatuta:

$$S_R = \frac{N_1}{2\,\sigma_{21}} \qquad (23)$$

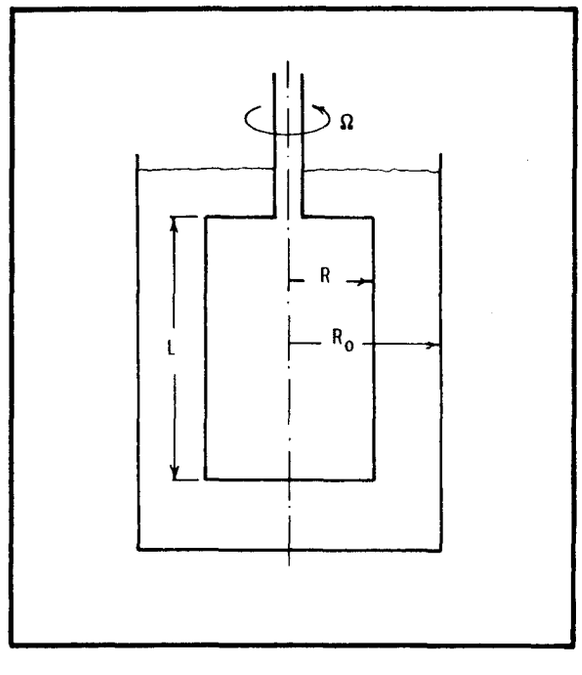
Philippoff eta *Gaskins*-ek n_B vs. σ_{21} irudikapena lineala zela ikusi zuten eta irudikapen honetatik S_R determinatzea posible zelarik, elastikotasuna kalkulatzeko bide hori proposatu zuten. Gaur egun bide hori ez da oso zehatza kontsideratzen, baina zenbait kasutan hurbilketa kualitatibo bezala onar daiteke.

7.4.- BISKOSIMETRIA BIRAKARIA

Mozte-fluxu sinplea sistema birakarietan ere sor daiteke, 1.taulan adierazi dugun bezala. Sistema birakariak gero eta erabiliagoak dira neurketa erreologikoak egiteko, liskatasun oso desberdineko likidoak trata bait daitezke sistema honetan. Polimeroei dagokionez, adibidez, disoluzioak nahiz polimero urtuak neur daitezke biskosimetro-mota hauetan. Sistema birakari hauen artean erabilienak bi dira: zilindro ardatzkideen sistema (Couette-ren fluxua) eta kono/xafa delako sistema.

7.4.1.- ZILINDRO ARDATZKIDEEN SISTEMA.

Zilindro ardatzkideen sistema 6.irudian aurkezten dugu. Bertan, barneko zilindroa jirabiran dabil kanpokoa geldirik dagoen bitartean. Likidoa bi zilindroen artean kokatzen da eta bertan abiadura-gradiente bat sortzen da.



6.Irudia: Zilindro ardatzkideen sistema.

Ikus daitekeenez, direkzio bakar bateko fluxua dugu,abiadura honako hau delarik:

$$V \equiv (V_\theta, 0, 0); \quad V_\theta = V_\theta(r) = r.\omega(r) \tag{24}$$

Irudiaren arabera, r=R denean $\omega(r)=\Omega$ berdintza beteko da, hau da, barneko zilindroaren abiadura da $\omega(r)=0$ izango da $r=R_0$ denean. Deformazio-abiadura tentsorearen definizioa kontutan hartuz, mozte sinplearen fluxurako ekuazio hau izango dugu:

$$\dot{\gamma}_{12} \equiv \dot{\gamma}_{21} = \frac{d.V_1}{d.X_2} \tag{25}$$

1 eta 2 azpiindizeei banan-bana θ eta r direkzioak dagozkielarik. Koordenatu zilindrikoetan, 26.ekuazioa honela adieraziko litzateke:

$$\dot{\gamma}_{21} = r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{V\theta}{r}\right) + \frac{1}{r} \frac{\partial Vr}{\partial \theta} \tag{26}$$

eta 24.ekuazioa kontutan hartuz:

$$\dot{\gamma}_{21} = -r \frac{d\omega}{dr} \tag{27}$$

Barneko zilindroa mugitzen denean, bi zilindroen artean dagoen likidoak erresistentzia ezarriko dio mugimendu honi. Erresistentzia honek T momentua sortzen du:

$$T = F \times d = \sigma_R . 2\pi . R . L \tag{28}$$

σ_R barneko zilindroan eragiten duen mozte-tentsioa da. 28. eta 29. ekuazioetan liskatasuna kalkulatzeko behar ditugun elementuak ditugu, baina oraindik ez dugu beraien arteko erlaziorik ikusi. A eranskinean aurkezten ditugun ekuazioetatik kasu honi dagokiona hartuz:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \sigma_{r\theta}) = 0 \tag{29}$$

Ekuazio honetatik

$$\frac{d}{dr} = \frac{-2\ \sigma_{r\theta}}{r} \cdot \frac{d}{d\ \sigma_{r\theta}}$$

operadorea defini dezakegu, eta operadore hau 29.ekuazioan txertatuz:

$$\dot{\gamma} = 2\,\sigma_{r\theta}\,\frac{d\,\omega}{d\,\sigma_{r\theta}} = f(\sigma_{r\theta}) \qquad (30)$$

Experimentalki neur ditzakegun aldagaiak T eta Ω dira; beraz, 30 ekuazioan aldaketaren bat egin beharko dugu.

30.ekuazioa honela antzaldatzen badugu:

$$d\omega = \frac{1}{2\,\sigma_{r\theta}}\,f(\sigma_{r\theta})\;d\,\sigma_{r\theta} \qquad (31)$$

Ekuazio hau integratuz:

$$\omega\Big]_{r=R_0}^{r=R} = \int_{\sigma_{R_0}}^{\sigma_R} \frac{1}{2\,\sigma_{r\theta}}\,f(\sigma_{r\theta})\;d\,\sigma_{r\theta} \qquad (32)$$

Ekuazio honi ondorengo muga-baldintzak ezarriko dizkiogu:

$r = R$ denean $\omega = \Omega$
$r = R_0$ denean $\omega = 0$

beraz, $$\Omega = \int_{\sigma_{R_0}}^{\sigma_R} \frac{1}{2\,\sigma_{r\theta}}\,f(\sigma_{r\theta})\;d\,\sigma_{r\theta} \qquad (33)$$

Azken ekuazio hau diferentziatuz:

$$\frac{d\,\Omega}{d\,\sigma_R} = \frac{1}{2}\left[\frac{f(\sigma_R)}{\sigma_R}\cdot\frac{d\,\sigma_R}{d\,\sigma_R} - \frac{f(\sigma_{R_0})}{\sigma_{R_0}}\cdot\frac{d\,\sigma_{R_0}}{d\,\sigma_R}\right] \qquad (34)$$

Bestalde, sistemaren geometria kontuan izanik, 29.ekuazio tik zera ondoriozta dezakegu:

$$r^2\,\sigma_{r\theta} = \text{kte.} \qquad \text{beraz:} \qquad R^2\,\sigma_R = R^2\,\sigma_{R_0}$$

eta diferentziatuz:

$$\frac{d\,\sigma_{R_0}}{d\,\sigma_R} = \frac{R^2}{R_0^2} = S^2 \qquad (35)$$

S aldagaiak sistemaren geometria adierazten du, eta 34.ekuazioan sartuz:

$$2\,\frac{d\,\Omega}{d\,\sigma_R} = \frac{f(\sigma_R)}{\sigma_R} - \frac{S^2\,f(\sigma_{R_0})}{\sigma_{R_0}} \qquad (36)$$

Hau, Couette-ren fluxuaren ekuazio orokorra da. Kasurik sinpleena likidoak betetzen duen tartea infinitua denean gertatzen da; orduan S=0 da, eta 36.ekuazioa era honetan geratzen da:

$$2\,\sigma_R \frac{d\,\Omega}{d\,\sigma_R} = f(\sigma_R) \qquad (37)$$

Neur daitezken parametroak Ω eta T direla eta, ekuazio hau honela ipiniko dugu:

$$\dot{\gamma} \equiv f(\sigma_R) = 2\,\Omega \frac{d\ln\Omega}{d\ln T} \qquad (38)$$

Beraz, tresnak ematen dizkigun Ω eta T aldagaiak erabiliz gero, 38.ekuazioaren bidez $\dot{\gamma}$ jakin dezakegu eta 28.ekuazioaz σ_R finkatuz, liskatasuna ($\eta(\dot{\gamma}) = \sigma_R/\dot{\gamma}$) kalkulatuko dugu. Nolanahi ere, 38.ekuazioa $S < 0.1$ denean bakarrik onar daiteke, beste kasutan sartzen den errorea handiegia bait da. Kasu orokorrean 36.ekuazio diferentziala iteraziozko metodo baten bidez kalkula daiteke, honelako soluzioa emanez:

$$\dot{\gamma} \equiv f(\sigma_R) = 2\,\Omega \sum_{p=0}^{\infty} S^{2pm}\, m(S^{2p}\,\sigma_R) \qquad (39)$$

ekuazio honetan: $m = \dfrac{d\log\Omega}{d\log\sigma_R}$ delarik.

Beraz, **log Ω vs. log σ_R** (edo **log T**) irudikatuz m kalkula dezakegu, eta 39.ekuaziotik $\dot{\gamma}$ atera.

Polimeroetan, bai disoluzioak osatuz, eta baita ere urtuta daudenean berreduren legea sarritan betetzen da deformazio-abiadura altuetan. Berreduren legea betetzen denean **log Ω vs. log σ_R** zuzen bat izaten da eta m, beraz, konstantea; orduan 39.ekuazioa progresio geometriko sinple bat bilakatzen da, bere ebazpena honako hau delarik:

$$\dot{\gamma} \equiv f(\sigma_R) = \frac{2\,m\,\Omega}{1 - S^{2m}} \qquad (40)$$

40. eta 28.ekuazioez liskatasuna zuzenki atera daiteke. Likido newtondarretan 40.ekuazioa gehiago sinplifikatzen da: kasu honetan m=1 izango bait da:

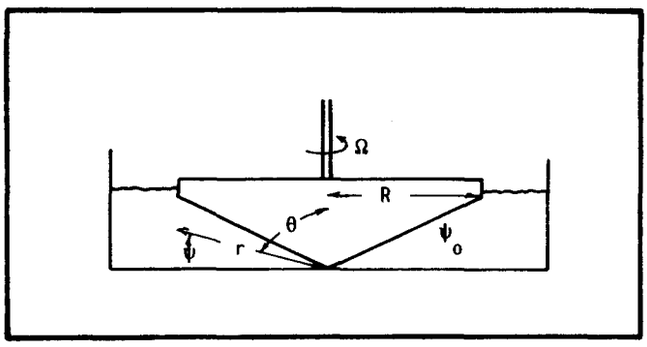
$$\dot{\gamma} \equiv f(\sigma_R) = \frac{2\,\Omega}{1 - S^2} \qquad (41)$$

Normalki, honelako erreometro edo biskosimetroen fabrikatzaileek beren erabilkera-liburuetan 41.ekuazioa ematen duten barne-zilindroaren abiadura (Ω) gradiente bilakatzeko. Kontutan izan behar dugu, ordea, ekuazio honek likido ez-newtondarrentzat bakarrik

balio duela, eta polimero gehienentzat 40.ekuazio aplikatu beharko dugula, errorerik izatea nahi ez badugu (8).

7.4.2.- KONO ETA XAFLAZ OSATURIKO SISTEMA.

Kono eta xafla delako sistema 7.irudian aurkezten dugu. Kasu honetan konoak Ω abiaduraz bira egiten du, beheko xafla tinko dagoelarik. Neurtu behar dugun lagina bien arteko tartean dago.



7.Irudia: Kono eta xafla sistema.

Sistema honetan sortzen den mozte-fluxu sinplea aztertzeko koordenatu esferikoak erabiliko ditugu: fluxuaren direkzioa Φ da, abiaduraren osagai bakarra V_Φ delarik, eta abiadura aldatuz doalarik, bai θ direkzioan eta baita r direkzioan ere.

Abiadura bi direkzioetan aldatzen denez gero, moztearen osagaiak bi izango dira: $\dot{\gamma}_{\Phi\theta} \equiv \dot{\gamma}_{\theta\Phi}$ eta $\dot{\gamma}_{\Phi r} \equiv \dot{\gamma}_{r\Phi}$.

Deformazio-abiadura tentsorea koordenatu esferikoetan adieraziz, bi osagai hauek honela geratuko lirateke:

$$\left.\begin{aligned} \dot{\gamma}_{\Phi\theta} &= \frac{-\sin\theta}{r}\,\frac{\partial}{\partial\theta}\,\frac{V_\Phi}{\sin\theta} \\ \dot{\gamma}_{\Phi r} &= -r\,\frac{\partial}{\partial r}\,\frac{V_\Phi}{r} \end{aligned}\right\} \qquad (42)$$

Momentu angeluarraren kontserbazioaz ateratzen diren ekuazio dinamikoak aplikatuz (ikus A eranskina) kasu berezi honetan:

$$\frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial r}\,(r^2\,\sigma_{r\Phi}) + \frac{\partial\,\sigma_{\theta\Phi}}{\partial\theta} + \sigma_{r\Phi} + 2\,\sigma_{\theta\Phi}\,\mathrm{cotg}\,\theta = 0 \qquad (43)$$

Ekuazio honetan dakusagunez, mozte-tentsioaren bi osagai aldatu gabe mantentzen ditugu, deformazio-abiaduraren bi osagaiei dagozkienak, hain zuzen.

7.irudiaren arabera, honako muga-baldintzak ditugu kasu honetan:

$$\left.\begin{aligned} \psi &= 0 \text{ denean, } V_\Phi = 0 \\ r &= 0 \text{ denean, } V_\Phi = 0 \\ \psi &= \psi_0 \text{ denean, } V_\Phi = \Omega r \sin\left(\frac{\pi}{2} - \psi_0\right) \end{aligned}\right\} \qquad (44)$$

Muga-baldintza hauek kontutan hartuz abiadura, bi aldagaien funtzioa izanik, honela adieraz daiteke:

$$V_\Phi = f(r,\psi) = r.g(\psi) \qquad (45)$$

eta 45.ekuazioa 42.ekuaziora eramanaz:

$$\dot{\gamma}_{\Phi r} = -r \frac{\partial}{\partial r} \frac{r.g(\psi)}{r} = 0$$

beraz, deformazio-abiadura tentsorearen zero ez den osagai bakarra $\dot{\gamma}_{\Phi\theta}$ izango da. Hau dela eta, $\sigma_{\Phi r}=0$ izango da, 43.ekuazioa honela geratuz:

$$\frac{\partial \sigma_{\theta\Phi}}{\partial \theta} + 2\,\sigma_{\theta\Phi}.\,\mathrm{cotg}\,\theta = 0 \qquad (46)$$

Ekuazio diferentzial hori ebatzi eta gero lortzen den soluzioa hauxe da:

$$\sigma_{\theta\Phi} = \frac{C_1}{\sin^2 \theta} \qquad (47)$$

Konoa mugitzen denean, likidoaren liskatasunak T momentua sortarazten du:

$$T = \int_0^R [\sigma_{\theta\Phi}]\,[2\pi r^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{2} - \psi_0\right)]\,dr \qquad (48)$$

Ekuazio hau integratuz eta 47.ekuazioa kontutan hartuz:

$$C_1 = \frac{3\,T}{2\,\pi R^3}$$

koelastikoeta solido biskoelastiko **biguinak** aztertzeko erabiltzen diren sistemen geometriak aurkezten ditugu. Funtzio biskoelastikoen definizioaren arabera (ikus 2.kapitulua) sistema horiek era batera ala bestera erabiliko dira.

Adibidez, konpliantza funtzioa aztertzeko, **creep** experimentua sistema birakari batean egitea aukeratzen baldin badugu, T momentu mekanikoa ahalik eta azkarren ezarri beharko dugu eta gero, deformazioa nola aldatzen den ikusi. Gaur egun, deformazioaren eboluzioa transduktore elektromekanikoen bidez erregistra daiteke. Neurketak ez du, beraz, zailtasun berezirik.

8.irudian aurkezten ditugun sistemen faktore geometrikoak honako hauek dira:

a) **Xafla paraleloen arteko mozte sinplea:**

$$\frac{\gamma_{21}}{\sigma_{21}} = \frac{b\ X_1}{f}$$

$$b = \frac{A}{h}$$

b) **Eraztun-fluxua:**

$$\frac{\gamma_{21}}{\sigma_{21}} = \frac{b\ X_1}{f}$$

$$b = \frac{2\pi L}{\ln q - \frac{(q^2-1)}{(q^2+1)}} \qquad q = \frac{R_2}{R_1}$$

c) **Zilindro ardatzkideen arteko fluxu birakaria:**

$$\frac{\gamma_{21}}{\sigma_{21}} = b\,\alpha\,T$$

$$b = \frac{4\pi L}{\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2}}$$

d) **Tortsio-fluxua kono eta xafla sisteman:**

$$\frac{\gamma_{21}}{\sigma_{21}} = b\,\alpha\,T$$

$$b = \frac{2\pi R^3}{3\theta}$$

e) Xafla paraleloen arteko tortsio-fluxua:

$$\frac{\gamma_{21}}{\sigma_{21}} = b\,\alpha\,T$$

$$b = \frac{\pi R^4}{2\,h}$$

f) Bi zilindro ardatzkideen arteko ardatz-mugimendua:

$$\frac{\gamma_{21}}{\sigma_{21}} = \frac{bx}{f}$$

$$b = \frac{2\,\pi\,L}{\ln \frac{R_2}{R_1}}$$

g) "Sandwich" delako mozte sinplea:

$$\frac{\gamma_{21}}{\sigma_{21}} = \frac{b\,X_1}{f}$$

$$b = \frac{A_1}{h_1} + \frac{A_2}{h_2}$$

h) Luzatze sinplea:

$$\frac{\epsilon}{\sigma_T} = \frac{b\,X_1}{f}$$

$$b = \frac{A}{L}$$

i) Barra errektangeluarretan burututako tortsioa:

$$\frac{\gamma_{21}}{\sigma_{21}} = \frac{b\,\alpha}{T}$$

$$b = \frac{c\,d^3\,q(\frac{C}{d})}{16\,h}$$

Lehen aipatu dugun bezala, aztertu behar den funtzioaren arabera sistema egokia aukeratuko dugu; adibidez, ekuazioetan agertzen diren f indarrak eta T momentuak, oszilatorioki aldatuko dira neurtu nahi dugun funtzioa dinamikoa baldin bada (G', G", etab.). Normalki, tresna komertzialek funtzio biskoelastikoak neurtzeko posibilitate ugari eskeintzen dituzte, geometria desberdinak konbinatuz ex-

perimentu estatiko ala dinamikoak egiteko posibilitatea aurkeztuz, etab... Baina, hala ere, materialen erantzun biskoelastikoa oso zabala denez gero, tresna bat baino gehiago behar da materialaren jokaera biskoelastikoa egoera guztietan ezagutzeko.

Tentsio normalen diferentzia nagusiak, N_1 -ek, tratamendu berezia merezi du. Izan ere, funtzio honek polimero-prozesaketan paper garrantzitsua jokatzen du (ikus 8.kapitulua) eta bere determinazioa, erraza ez bada ere, interesgarria da. Deformazio-abiadura baxuetan, kono/xafla sistema bereziki egokitua erabili izan ohi da N_1 kalkulatzeko. Egokitasun berezia zera honetan datza: likidoaren elastikotasuna dela eta, tentsio normalak agertzen dira eta hauek kono eta xaflaren artean elkarurruntze-indarrak sortzen dituzte; indar hauek neurtzeko presio-transduktore bat ipintzen da konoan edo xaflan.

Goian esandakoak kontutan izanik eta hemen agertzen ez dugun desarroiloa jarraituz, N_1, F eta R elkar lotzeko honelako adierazpena lortzen da (9):

$$N_1 = \frac{2\,F}{\pi R^2} \qquad (54)$$

F, kono eta xafla elkarrengandik aldaratzen dituen indarra da.

Deformazio-abiadura altuetan kono/xafla sistemak ez du balio, distortsioak sortzen direlako, eta beste metodo batzuk erabiltzen dira. Azken urteotan zenbait ikerlariek (10-12) ΔP_{ex} hodi baten irteera-presioaren (ikus 17.ekuazioa) inplikazio biskoelastikoak frogatu dituzte, honelako ekuazioa lortuz:

$$N_1 = \Delta P_{ex} + \sigma_\omega \frac{d(\Delta P_{ex})}{d\,\sigma_\omega} \qquad (55)$$

Beraz, σ_ω bakoitzari dagokion ΔP_{ex} finkatuz gero, N_1 kalkula dezakegu.

Determinatzea ez da, ordea, gauza sinplea. Bagley-ren metodoak ΔP_{ext} ematen digu, baina ez ΔP_{ex} eta ΔP_{ext}. Gaur egun neurketak egiteko presio-transduktoreak erabiltzen dira hodian zehar. Honela, presio-perfila egin daiteke eta, extrapolazioz, ΔP_{ex} lortu.

ERREFERENTZIAK

ERREFERENTZIA OROKORRAK

- J.M.Dealy. "Rheometers for molten plastics". Van Nostrand Reinhold (1982).
- S.Middleman. "The flow of high polymers". Interscience. New York (1969)
- K.Walter, Editor. "Rheometry: Industrial Aplications". Research Studies Press. John Wiley and sons (1980).

ERREFERENTZIA BEREZIAK

1.- J.M.Dealy. "Rheometers for molten plastics". 9,10 eta 11 kapituluak.

2.- K.Weissemberg, Z. Physic-Chemie, A145, 1 (1929).

3.- E.B.Bagley, Trans. Soc. Rheol. 5,355 (1961); J. Appl. Phys. 28,624 (1957).

4.- W.Philippoff and F.H.Gaskins. Trans. Soc. Rheol. 2,263 (1958).

5.- T.Kataoka and S.Ueda, J. Appl. Polym. Sci. 12,939 (1968).

6.- D.P.Thomas and R.S.Hagan. Polym. Eng. Sci. 9,164 (1969).

7.- P.K.Agarwal, E.B.Bagley and C.T.Hill. Polym. Eng. Sci. 18,228 (1978).

8.- M.Martinez, Lizentziatura Tesina.Donostiako Kimika Fakultatea (1981); A.Santamaria, G.M.Guzman, M.E.Muñoz eta M.Martinez. Bienal de Fisica y Química. Santander (1982).

9.- R.B.Bird, R.C.Armstrong and O.Hassager. "Dynamics of Polymers Fluids" vol.1 (173 orrialdea). John Wiley and Sons (1977)

10.- C.D.Han, Trans. Soc. Rheol. 18,163 (1974).

11.- J.M.Davies, J.F.Hutton and K.Walters, J. Phys. D. Appl. Phys. 6,2259 (1973)

12.- D.V.Boger and M.M.Den, J. Non-Newt. Fluids. Mech. 6,163 (1980).

8.- P U Z T E A E T A D I S T O R T S I O A

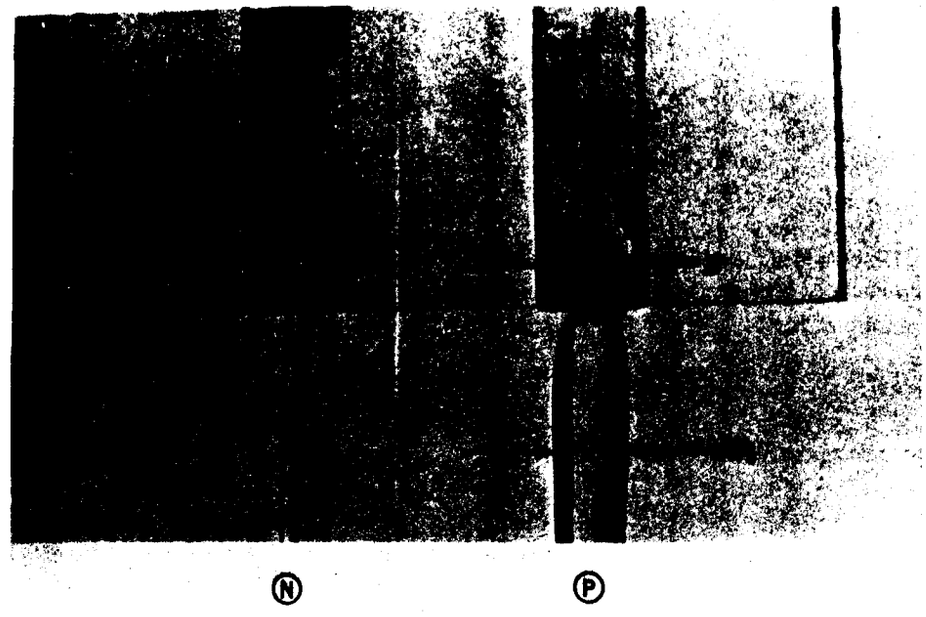
8.1.- PUZTEA ETA DISTORTSIOA

8.2.- DISTORTSIOARENGAN ERAGITEN DUTEN ALDAGAI FISIKO-KIMIKOAK

8.3.- FLUXU EZ-EGONKORRA AZALTZEKO PROPOSATUTAKO MEKANISMOAK; ADIERAZPEN ERREOLOGIKOA

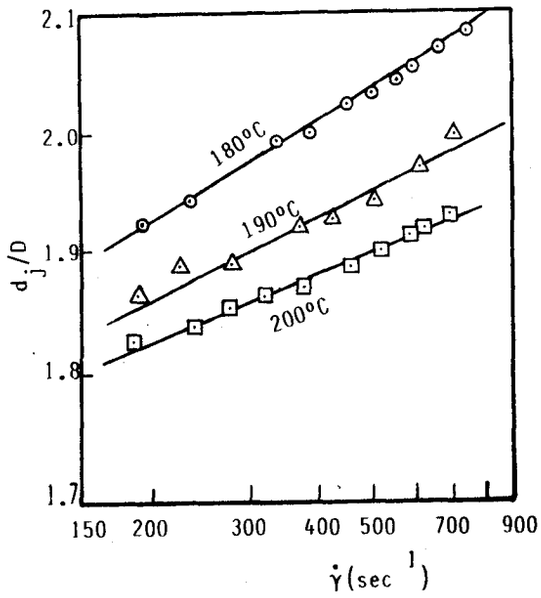
8.1.- PUZTEA ETA DISTORTSIOA

Likido polimerikoen elastikotasunaren ondorioen artean extrusio osteko puzteak garrantzi teknologiko handia izan dezake. Efektu hau zertan datzan lehenengo ikasgaian azaldu dugu eta 7.2. eta 8.1.irudietan ikus daiteke. Azpimarratzekoa da, zenbait kasutan lortzen den puztea %200-koa izan daitekeela; hots d_j extruituaren diametroaren D hileodiaren diametroarekiko erlazioa $d_j/D = 3$ dela. Fenomeno honek, beraz, injekzio eta extrusio-prozesuetan eragin handia izan dezake, zeren azken finenan, moldeatutako produktuari ematen zaion itxura berezia efektu honen araberakoa izango bait da.



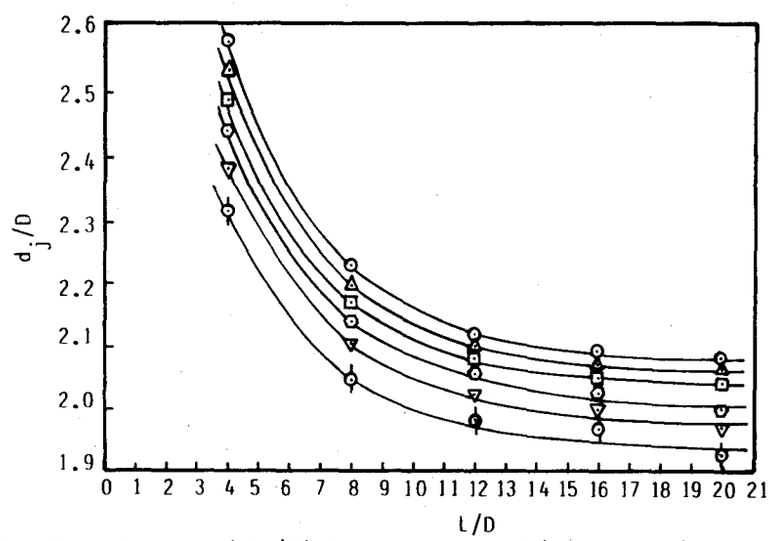
1.Irudia: **N** likido newtondarra da (silikona bat) eta **P** **PMMA** polimeroaren disoluzio bat. Extrusio osteko puztea nabarmena da bigarren kasuan.

Extrusio osteko puzte-efektuaren lehenengo berria eman zuen autorea *Barus* ikertzailea izan zen (1) eta horregatik, zenbaitek **Barus efektua** ere esaten dio elastikotasunaren manifestazio honi. Hasiera batetan ez zen gauza argia zein izan zitekeen puzte anormal honen jatorria, baina polimeroetan beste likidoetan baino askoz ere nabarmenagoa izateak (ikus 1.irudia) polimeroen berezitasunak aztertzera bideratu zituen ikertzaileak. Likido polimerikoen berezitasunen artean, energia pilatzeko duten gaitasuna (elastikotasuna) da nabarmenetakoa. Baina, zergatik erlazionatu puztea eta elastikotasuna?. Hona hemen galdera honi erantzun diezaioketen zenbait experimentu.



2.Irudia: Puztea (d_j/D) deformazio--abiaduraren aurrean dentsitate altuko polietileno batentzat (Erref.Han).

2.irudian d_j/D puztea $\dot{\gamma}$ deformazio-abiaduraren aurrean aurkezten dugu, tenperatura desberdinetan. Ikus dezakegunez, puztea gero eta handiagoa egiten da $\dot{\gamma}$ gradientea handitzen den neurrian. Hau era honetan adieraz daiteke: gradientea handitzerakoan sistemari ematen zaion energia handiagoa izango da; beraz, puztea ere nabarmenagoa. Interpretazio honek elastikotasuna kontsideratzen du puztearen iturburu bezala.



3.Irudia: Puztea (d_j/D) hileodiaren **L/D** luzera/diametroa erlazioaren aurrean polietileno batentzat. (Erref.Han)

Bestalde, 3.irudian puztea hileodiaren **L/D** luzera/diametroa erlazioaren aurrean aurkezten dugu, tenperatura desberdinetan. **L/D** handitzen den neurrian d_j/D gutxitzen dela ikusten dugu, balio konstante bat hartu arte. Jokaera honen interpretazioa ere elastikotasunaren bidez eman daiteke. Izan ere, polimeroa **memoria** galtzen duen material bat izango litzateke eta honela, **L/D** handia izatean polimeroak denbora luzeak igaro beharko lituzke hileodiaren barnean (berdin gertatuko litzateke $\dot{\gamma}$ txikia denean) sarreran ezarritako deformazioa **ahaztuz**. Horregatik, polimeroak deformazio gutxi berreskuratzen du hileodiaren irteeran, puzte txikia sortuz. Alderantziz, **L/D** txikia denean (edo $\dot{\gamma}$ handia denean) materialak ez du hainbeste denbora behar **ahazteko** eta puztea handia izaten da.

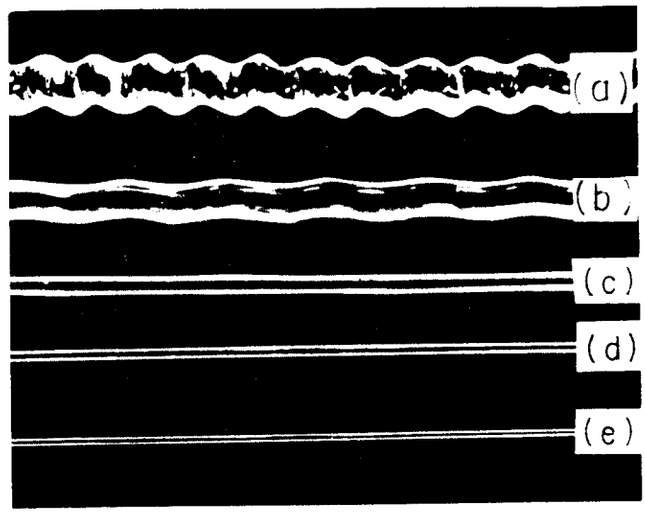
2. eta 3.irudietan beha dezakegun bezala, tenperatura handitzeak puztearen gutxitzea dakar berekin; jokaera hau orokorra da elatikotasunaren beste neurrietan, adibidez, N_1 neurtzerakoan. Beraz, honek ere elastikotasuna puztearekin erlazionatuta dagoela pentsatzera bultzatzen gaitu.

Elastikotasuna eta extrusio osteko puztearen erlazioan sakonduz, 1970.an *Tanner*-ek (2) N_1 eta d_j/D erlazionatzen zituen ekuazio bat proposatu zuen, denborarekin ahultzen den **memoria** bat erabiliz; **KBKZ** (3) izeneko ekuazio konstituegilea, hain zuzen ere:

$$N_1 = 2\,\sigma_{21}\left[2\left(\frac{d_j}{D}\right)^6 - 2\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (1)$$

Ekuazio honen bidez eta beste metodoen bidez lortutako N_1-en balioak bat datozela ikusi izan da zenbait polimeroentzat (4).

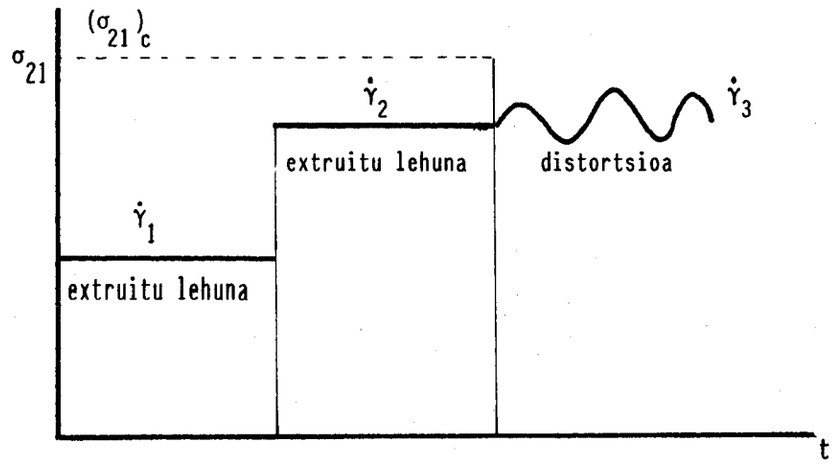
Puztearen mugetan, hau da puztea gero eta handiagoa egiterakoan, extruitu lehunak lortu beharrean extruitu kizkurtuak agertzen dira. Fenomeno honi distortsioa deritzo, eta polimeroaren arabera, era desberdinekoa izan daiteke, 4.irudian ikus dezakegun bezala.



4.Irudia: Puztea haunditzean distortsioa sortu daiteke, **a** eta **b** kasuetan gertatzen den bezela.

Zeresanik ez, honelako fenomenoak garrantzi handia duela polimeroen prozesaketaren industrian. Puztea gradientearekin handitzen den neurrian (ikus 2.irudia) gradiente berezi batetan extruituak puztu egin beharrean, distortsioa aurkeztea gerta daiteke. Gradiente honi **gradiente kritikoa** esaten zaio, eta fluxu-kurbak kontutan hartuz, mozte-tentsio kritiko bat dagokio. Beraz, polimeroa extruitzerakoan, zenbat eta gradientea (edo mozte-tentsioa) handiagoa izan, orduan eta puzte handiagoa beharko dugu. Dena dela, gradiente kritiko batetara iritsiz gero, distortsioak sortzen dira.

Distortsioa, normalki, begibistaz konprobatzen da; hots, polimero extruituak kizkurtasunak aurkezten dituela frogatuz. Nolanahi ere, kasu batzuetan tentsioa vs. denbora irudikapenean ere agertzen da. Adibidez, 5.irudian, tentsio kritikotik behera (distortsiorik eza) σ_{21} vs. t grafika zuzen bat da, baina distortsioa hasten denean σ_{21} vs. t kurbak ostzilazioak aurkezten ditu.



5.Irudia: Tentsioa vs. denbora, tentsio kritikotik behera (extruitu lehuna) eta tentsio kritikotik gora (distortsioa).

Irudi honetan $\dot{\gamma}_3 > \dot{\gamma}_c > \dot{\gamma}_2 > \dot{\gamma}_1$ izango lirateke. Gradientea oraindik gehiago handituko balitz σ_{21}-ren ostzilazioak are eta nabarmenagoak izango lirateke.

8.2.- DISTORTSIOARENGAN ERAGITEN DUTEN ALDAGAI FISIKO-KIMIKOAK

Puztea eta elastikotasunaren arteko erlazioak kontutan hartuz, elastikotasunarengan eragiten duten aldagaiek (ikus 4.kapitulua) era berean eragingo dute puztearengan ere.

Adibidez, azpimarratzekoa da pisu molekularraren banaketak J_e^0-rengan duen influentzia. Izan ere, polidispertsitatearen handitzeak J_e^0-ren handitzea dakar berekin, laugarren kapituluan ikusi dugun bezala; polidispertsitatearen eragina d_j/D-an ere berdina da. Eta berdina gertatzen da beste aldagai fisikokimikoek duten eraginarekin.

Distortsioari dagokionez eta bere jatorriaren adierazpena eman aurretik, honako aldagaien eragina kontsideratuko dugu: pisu molekularra, pisu molekularren banaketa, adarkatzea, tenperatura eta hileodiaren geometria.

Bagley-ek (5) M_w pisu molekularra eta tentsio kritikoa (non distortsioa hasten bait da) alderantziz erlazionatuta zeudela -hots, $M_w \cdot \sigma_{21} = c^{te}$ erlazioa betetzen zela- frogatu zuen, polietilenoaren kasuarentzat ere betetzen dela ikusi izan da, adibidez, poliestirenoarentzat (6) eta polimetakrilatoentzat (7).

Pisu molekularren banaketari dagokionez, polidispertsitateak distortsioa erraztu egiten du; aldiz, sistema monodispertsuetan distortsioa zailago gertatzen da. *Vlachopoulos* eta *Alam*-ek (8) berres kuratzen den deformazio elastiko kritikoa $(S_R)_c$ polidispertsitatearekin erlazionatzen dute poliestirenoaren kasuan:

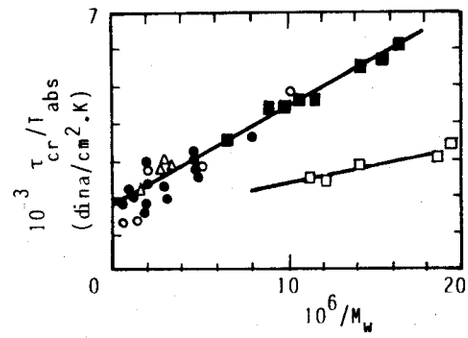
$$(S_R)_c = \frac{2.65}{\frac{M_z \cdot M_{z+1}}{M_w^2}} \qquad (2)$$

$(S_R)_c$, distortsioa hasten denean deformazio elastikoak hartzen duen balioa da. Azpimarratzekoa da poliestirenoa guztiz monodispertsua denean, $M_n = M_w = M_z = M_{z+1}$, $(S_R)_c = 2.65$ dela. Berreskuratzen den deformazio elastikoaren definizioa (7-23.ekuazioa) eta Tanner-en adierazpena (1.ekuazioa) kontutan hartuz, distortsioa hasten denean, ekuazio hau izango dugu poliestireno monodispertsu batentzat:

$$(S_R)_c = 2.65 = \left[2 \left(\frac{d_j}{D} \right)^6 - 2 \right]^{\frac{1}{2}} \qquad (3)$$

Beraz, distortsioak agertu baino lehen, extrutia d_j/D = = 1.285 balioraino puztu daiteke. Hortaz, tentsio gehiago ezarriz, puzte handiagoak sortarazi beharrean, distortsioa sortuko litzateke. d_j/D = 1.285 balioa baxuegia da bibliografian (4,5) aurki daitezken balioekin konparatuz, horregatik 3.ekuazioa ezin daiteke guztiz fidagarria bezala kontsideratu. Nolanahi ere, beste ikertzaile batzuk 3. ekuazioak polimero desberdinekin agertzen duen jokaera kualitatiboa ontzat eman dute.

Adarkatzearen eragina ez da sakonki aztertu orain arte. Ezagutzen diren lanak polietilenoaren kasuarentzat dira, eta kontrako emaitzak aurkezten dituzte.



6.Irudia: Mozte-tentsio kritikoaren dependentzia pisu molekularrarekiko (**A** polimero linealak; **B** dentsitate baxuko polietileno adartua) (8.erref.).

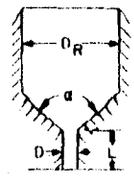
6.irudian *Vlachopoulos* eta *Alam*-ek poliolefina linealen eta polietileno adarkatuen mozte-tentsio kritikoek balioak **vs.** pisu molekularra aurkezten dute. Pisu molekularra gero eta handiagoa denean, tentsio krtikoa baxuagoa dela ikusten dugu, lehen aipatutakoa betetzen delarik. Pisu molekularra konstantea kontsideratuz, adarkatzeak tentsio kritikoa jaitsi arazten duela dakusagu; beraz, autore hauen

lana onartuz, adartzeak izateak distortsioaren sorrera erraztu egingo luke. *Starck* eta *Lindberg*-ek (9), aitzitik, mozte-tentsio (edo gradiente) altuagoetan adartzeak, distortsioa gerta arazten duela diote.

6.irudian agertzen diren bi zuzenen ekuazioak hauek dira:

$$\left.\begin{array}{l} \text{poliolefina linealak} \quad \dfrac{(\sigma_{21})_c}{T} = 1717 + \dfrac{2.7\times10^8}{M_w} \\ \text{polietileno adartuak} \quad \dfrac{(\sigma_{21})_c}{T} = 1317 + \dfrac{10^8}{M_w} \end{array}\right\} \qquad (4)$$

Ekuazio hauetan ikus daiteken bezala, tenperatura gero eta hnadiagoa eginaz, tentsio kritikoaren balioa ere handiagoa bihurtzen da. Tenperatura handitzeak, beraz, distortsioaren arriskua tentsio altuetara atzeratzen du. Jokaera hau guztiz orokorra dela esan dezakegu, polimero guztientzat betetzen bait da; gauza jakin da, prozesaketa-teknologoen artean, distortsioa sortzen denean, tenperatura igotzea komeni dela efektu ez-nahi hau desager dadin.

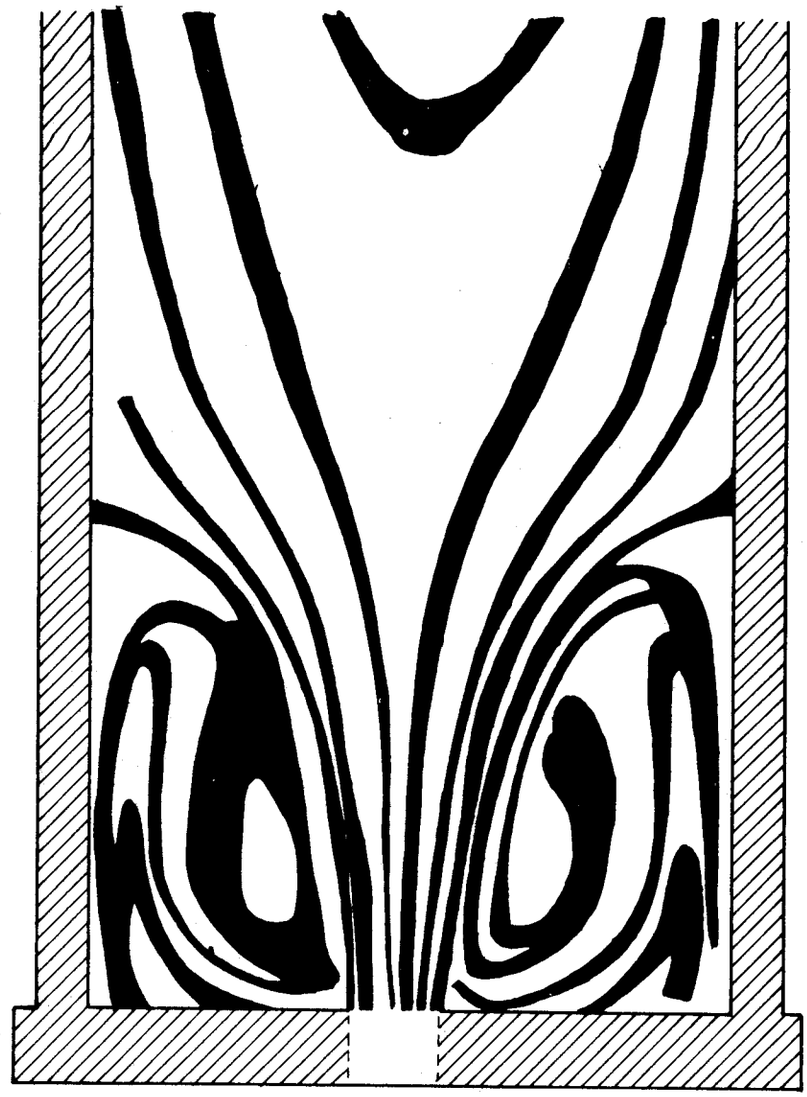


7.Irudia: Hileodi eta toberaren itxura geometrikoa.

7.1.irudian aurkezten dugun extrusio-tresnaren eskema aldagai erreologikoak neurtzeko erabiltzen da, baina errealitatean polimeroen industrian erabiltzen diren tresnak hileodi eta tobera diferenteak izaten dituzte. 7.irudian hileodi eta toberen itxura geometrikoa aurkezten dugu. Irudi honetan agertzen diren aldagaiek eragin berezia dute distortsioan. Honela, α , sarrera-angelua, gero eta txikiagoak distortsioa zailagoa bihurtzen du. Adibidez, 7.1.irudiaren kasuan $\alpha = 180°$ izango litzateke eta, baldintza berdinetan, mozte-tentsio kritikoa minimoa.

D_R/D erlazioa gero eta handiagoa baldin bada, tentsio kritikoa txikiagoa izango da,beraz,distortsiorik gerta ez dadin,D_R/D-ren balioa ahalik eta txikiena egitea komeniko da. Luzera/diametroa, L/D, erlazioari dagokionez, distortsioa errazago sortuko da L/D txikia denean.

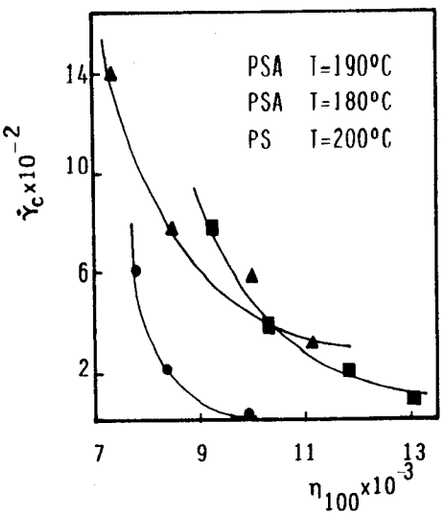
Aldagai geometriko hauen eragina likido polimerikoak sarreran osatzen duen perfilarekin erlazionatuta dago.



8.Irudia: Fluxu-lerroak **zona hilak** aurkeztuz.

8.irudian dakusagunez, polimeroak hileodian sartzerakoan osatzen dituen fluxu-lerroek **zona hilak** sortzen dituzte. **Zona hil** hauek toberaren alboetan aurkitzen dira eta beraietan fluxu-lerroak itxiak izaten dira. **Zona hilak** agertzen diren kasuetan distortsioa errazago gertatzen dela ikusi izan da (10); α txikia denean **zona hilak** ez dira osatzen eta distortsioa ez da hain errazki agertzen. Gauza bera gertatzen da D_R/D txikia denean.

Distortsioarengain eragiten duten beste faktoreen artean aipagarria da bi fasez osaturiko sistemetan (adibidez, polimero desberdinen nahastetan) gertatzen dena. Honela, poliestirenoari polietilenoa kantitate txikitan erantsiz gero, gradiente kritikoa handitu egiten da (11). Bestalde, inpaktu handiko poliestirenoak (poliestireno eta polibutadienoz osatutako bi fasetako sistemak) 9.irudian aurkezten dugun jokaera du: liskatasuna handitzean distortsioa errazago sortzen da.



9.Irudia: Liskatasunaren eragintasuna distortsioan.

8.3.- FLUXU EZ-EGONKORRA AZALTZEKO PROPOSATUTAKO MEKANISMOAK; ADIERAZPEN ERREOLOGIKOA

Distortsioa sortarazten duen fluxu ez-egonkorraren jatorria adierazteko zenbait eredu eskaini izan dira (12): Reynolds-en turbulentzia, disipatutako beroaren eragina, kabitazioa eta elastikotasuna. Posibilitate guztiak aztertuko ditugu eta bakoitzak dituen akats teorikoak azpimarratuko ditugu.

Turbulentzia, abiadura kritiko batetik gora likidoetan agertzen den fenomenoa da. Abiadura kritiko hori Reynolds-en zenbakiak 1000 eta 1500-ren arteko balioa hartzen duenean sortzen da. Reynolds-en zenbakia honela adierazten da:

$$R_e = \frac{V \rho R}{\eta} = \frac{Q}{R \eta} \cdot \frac{\rho}{\pi} \qquad (5)$$

V fluxuaren batezbesteko abiadura, ρ dentsitatea, **R** hileodiaren erradioa, η liskatasuna eta **Q** fluxu-abiadura bolumetrikoa direlarik.

Arrazoi bat baino gehiago dago turbulentziaren hipotesia distortsioaren iturburua bezala ez kontsideratzeko. Nahikoa da, adibidez, distortsioa polimero urtuetan gertatzen gogoratzea, eta hauetan liskatasuna 10^4 poisekoa (edo gehiagokoa izaten dela; polimero tipiko baten kasuan Reynolds-en zenbakiak 1000 balioa hartzeko, erradioa 0.25 **cm** izanik, abiadurak **V** = $4x10^6$ **m/sg**-koa izan beharko luke. Argi dago, polimeroetan, disportsioa abiadura askoz ere baxuagoetan agertzen dela. Ez da, beraz, oso probablea turbulentzia distortsioarekin zuzenki lotuta egotea, hasiera batetan pentsa genezakean bezala.

Fluxuan, energiaren zati bat elastikoki disipatzen da eta beste zati bat liskatuki disipatu egiten da, beroa sortuz. Beroa disipatzerakoan sistemaren tenperatura igotzen da liskatasuna jaisten delarik (ikus 5.kapitulua). Hileodiaren paretetan erdialdean baino energia gehiago disipatzen dela ikusi izan da, beraz, tenperatura-gradientea (paretetatik erdialdera doana) sortuko da, liskatasun-gradiente bat dagokiolarik. Zona desberdinetan liskatasun diferenteak egoteak ez-egonkortasunak sortaraz zitzakeen, distortsioa emanez. Hipotesi hau, ordea, baztertua izan da, *Lupton* eta *Regester* (13) ikerlariek egindako lanak argitaratu ondoren. Izan ere, polietilenoaren kasuan disipazioz sortzen zen tenperatura-aldaketa 2°C-takoa zela ikusi zuten. Tenperatur aldaketa honek eragin dezaken liskatasun-aldaketa oso txikia da eta inolaz ere ez ez-egonkortasunak sortarazteko adinakoa.

Kabitazioaren fenomenoa fluxu ez-egonkorrarekin erlazionatuta kontsideratu izan da (14). Kabitazioa, polimeroak pilatzen duen energia **azal berri** bat eratzeko behar dena baino handiagoa izatean gertatzen da. Polimeroa hileoditik ateratzean puztu egiten bada **azal berri** bat (kapa berri bat aintzinakoaren gainean) sortzen delako da, eta hau gerta dadin energia bat behar da. Energia soberan baldin badago, azal lehun bat sortu beharrean azal distortsionatu bat sortzen da. Azken finean, kabitazioa eta elastikotasuna erlazionaturik dauden bi fenomeno dira; lehenengoa gertatzearren, materialak energia pilatu behar bait du, eta hau, elastikoa delako gertatzen da.

Tordella (15) kabitazioaren adierazpenaren aurka agertzen Izan ere, *Tordella*-k dionez, kabitazioaren hipotesia egiazkoa balitz, hileodiaren **L/D** erlazioa handiagoa izatean extruituaren azal berria eraikitzeko (eta distortsioa sortzeko) energia gehiago beharko litzateke eta, azken finean, gradiente kritikoak **L/D**-ren funtzioa izan beharko luke. *Tordella*-ren ustetan, gradiente kritikoa eta **L/D** independenteak dira eta, hau onartuz, bere kritika egokia da. Baina azken urteotan ikusi izan denez (eta guk ere lehen aipatu dugunez) **L/D** handitzean distortsioa gradiente handiagoetan agertzen da. Beraz, egungo experimentuen argiaren aurrean, kabitazioaren hipotesiak ez du kritika seriorik, *Tordella*-ren arrazonamendua desegin dela ikusi ondoren.

Gaur, autore gehienek distortsioa likido polimerikoen elastikotasunarekin erlazionatzen dute. Elastikotasuna eta kabitazioaren arteko erlazioa aipatu dugunez gero, elastikotasunaren eta kabitazioaren adierazpenak zaku berean sar ditzakegu.

Distortsioa puztearen kasu limitea bezala kontsideratzen da. Tanner-en adierazpenean (1.ekuazioa) berreskuratzen den deformazio elastikoa, $S_R = N_1 / 2\ \sigma_{21}$, puztearen funtzioa da; puztea handitzean S_R handitzen da.

S_R pilatzen den energiaren neurri bat da; energia hau gehiegizkoa baldin bada $(S_R)_c$ (deformazio elastiko kritikoa) balioa gainditzen da eta materiala puztu beharrean distortsionatu egiten da.

Distortsioan eragiten duten aldagai fisiko-kimikoak erakartzen baditugu (aurreko puntua) distortsioa errazten dutenak elastikotasuna ere handitzen dutela ikusi ahal izango dugu. I.taulan adierazten dugu eskematikoki jokaera hau; elastikotasuna eta distortsioaren arteko lotura -lehenengoa gero eta handiagoa denean bigarrena gradiente baxuagoetara agertuko da- ukaezinezkoa dela ondoriozta dezakegu.

I-TAULA

Aldagaia	Distortsioa	Elastikotasuna	Erreferentzia
M_w ↑	$\dot{\gamma}_c$ ↓	S_R ↑	(5)
Polidispertsitatea ↑	$\dot{\gamma}_c$ ↓	S_R ↑	(kapitulu honetan)
Nahasteak; η ↓	$\dot{\gamma}_c$ ↑	S_R ↓	(11)
T ↑	$\dot{\gamma}_c$ ↑	S_R ↓	(kapitulu honetan)
α ↑	$\dot{\gamma}_c$ ↓	S_R ↑	(16)
L/D ↑	$\dot{\gamma}_c$ ↑	S_R ↓	(kapitulu honetan)
D_R/D ↑	$\dot{\gamma}_c$ ↓	S_R ↑	(kapitulu honetan)

ERREFERENTZIAK

ERREFERENTZIA OROKORRAK

- J.P.Tordella in "Rheology-Theory and Applications" Volume 5. 2-garren kapitulua. F.R.Eirich Editorea, Academic Press (1969).
- E.B.Bagley and H.P.Schreiber in "Rheology-Theory and Applications". Volume 5. 3-garren kapitulua, F.R.Eirich Editorea, Academic Press (1969).
- R.S.Lenk. "Polymer Rheology". Hamargarren kapitulua. Applied Science Publishers (1978).
- S.Middleman. "Fundamentals of Polymer processing". Hamalaugarren kapitulua. McGraw-Hill (1977).

ERREFERENTZIA BEREZIAK

1.- J.Barus. Am. J. Sci. 45 (No.3), 87 (1893).

2.- R.I.Tanner, J.Polym Sci.: Part A-2, 8,2067 (1970).

3.- A.Kaye, Coll. Aeronautics, Granfield, Notes, No. 134 (1962); B.Bernstein, E.Kearsley and L.Zapas, Trans. Soc. Rheol. 7,391 (1963).

4.- A.Santamaria. Tesis Doctoral. Fac. Ciencias. Bilbo (1980).

5.- E.B.Bagley. Trans. Soc. Rheol. 5,355 (1961).

6.- R.S.Spencer and R.E.Dillon, J.Colloid. Sci. 4,241 (1949).

7.- J.J.Benbow, R.N.Brown and E.R.Howells, Colloq. Intern. Centre. Natl. Rech. Sci. (Paris) No. 98 (1960).

8.- J.Vlachopoulos and M.Alam. Polym. Eng. Sci. 12,184 (1972).

9.- P.Starck and J.L.Lindberg. Angew. Makromol. Chem. 75,1 (1979).

10.- T.F.Ballenger, I.J.Chen, J.W.Crowder, G.E.Hagler, D.C.Bogue and J.L. White. Trans. Soc. Rheol. 15,195 (1971).

11.- C.D.Han and R.R.Lamonte, Polym. Eng. Sci. 11,385 (1971); 12,77 (1972)

12.- J.P.Tordella. Op. Cit. 85 orrialdea.

13.- J.M.Lupton and J.W.Regester. Polym. Eng. Sci. 5,235 (1965).

14.- J.F.Hutton. Nature. 203,175 (1964).

15.- J.P.Tordella. Op. cit. 87 orrialdea.

16.- C.D.Han. "Rheology in Polymer Processing". 321 orrialdea. Academic Press (1976).

9.- H A R I - Z U N T Z E N E R R E O L O G I A .

9.1.- SARRERA

9.2.- FLUXU EXTENTSIONALAREN AZTERKETA

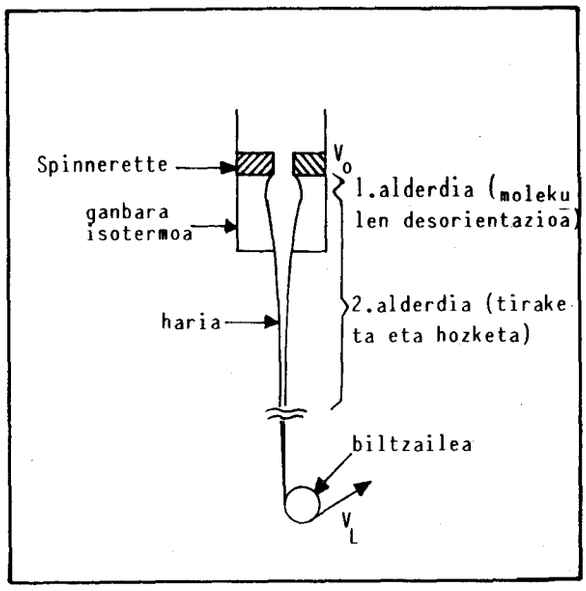
9.3.- LUZATZE-LISKATASUNAREN DETERMINAZIO EXPERIMENTALA

9.4.- PARAMETRO MOLEKULARREN ERAGINA

9.5.- TIRATZE-ERRESONANTZIA

9.1.- SARRERA

Azkeneko hiru hamarkadetan, zuntz sintetikoen harilgintzak aurrerakada izugarriak egin ditu. Material berriak sortzeaz aparte, harilketa-teknika berriak sortu dira eta zuntzen industriak etengabeko aurrerakada jasan duela esan dezakegu.



1.Irudia: Harilgintzaren eskema.

Gauzak asko sinplifikatuz, zuntzen harilketa 1.irudian agertzen dugunaren antzekoa da. Prozesu horretan zenbait problema erreologiko -eta ez-erreologiko- agertzen dela begibistakoa da. Adibidez, polimeroa hileodian dagoen bitartean mozte-fluxu baten zurrean aurkitzen gara, baina gero polimeroak tiratze-prozesu bat jasatzen du, eta hamen beste fluxu-mota bat gertatzen da, luzatze-fluxua hain zuzen.

Gaur egun hiru harilketa-metodo erabiltzen dira:

a) Polimero urtuen harilketa.
b) Harilketa bustia.
c) Harilketa lehorra.

Azkeneko biak polimero-disoluziotaz baliatzen dira. Urtuen kasuan, meteriala hoztu egiten da solidotzeko; harilketa bustian, ordea, sistema solidotzeko disolbatzailea kentzen duen erreakzio kimiko bat erabiltzen da.

Hirugarren kasuan, disolbatzailea beroaren eraginez bapo ratzen da. a) metodoaren bidez, lorturiko zuntzen artean, nylona, poliestirenoa, poliolefinak atab. ditugu.

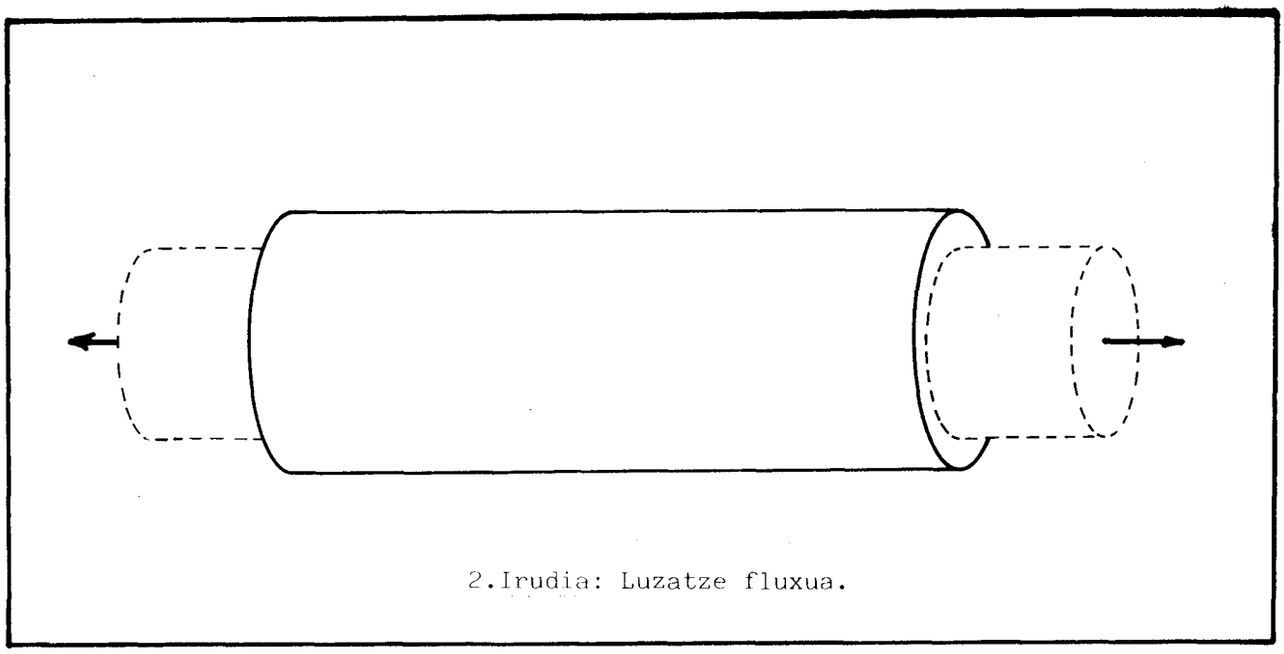
b) eta c) metodoak ez dira hain erabiliak eta problema tekniko gehiago aurkezten dituzte (adibidez, disolbatzaile-hondarrak eliminatu beharra); nolanahi ere, berotuz erraz degradatzen diren materialen hariak egiteko metodo hauek derrigorrez erabili behar dira. Adibidez, **PVC** eta zuntz akrilikoak arilkatzeko bi metodo hauek erabiltzen dira.

1.irudian agertzen diren V_0 extrusio-abiadura eta V_L tiratze-abiaduraren arteko V_0/V_L erlazioak zuntzaren produkzioa mugatzen du. Izan ere, V_L/V_0 kontrolatuz, hariaren lodiera eta produkzio-abiadura alda daitezke, baina kontuan izan behar da V_L/V_0 handitzean, distortsioa eta azken finean etendura gerta daitezkela.

Ikuspegi erreologiko batetik begiratuta, zuntz baten ontasuna, V_L/V_0-ren balioa gero eta handiagoa eginaz lortuko da, distortsioak sortzen ez diren bitartean, noski.

9.2.- FLUXU EXTENTSIONALAREN AZTERKETA

Luzatze-fluxua edo fluxu extentsionala 2.irudian agertzen dugu.



2.Irudia: Luzatze fluxua.

Kasu honetan, deformazioa era honetan adieraz daiteke:

$$u_1 = x_1 - x_0 \neq 0$$

$$u_2 = x_2 - x_0 \neq 0$$

$$u_3 = x_3 - x_0 \neq 0$$

eta, deformazioa eta deformazio-aldaketa direkzio berdinean doanez gero:

$$\frac{\partial u_1}{\partial x_1} \neq 0 \qquad \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \neq 0 \qquad \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \neq 0$$

$\partial u_i / \partial x_j$-ren gainontzeko osagaiak zero direlarik. Deformazio tentsorea, beraz, honako hau izango da:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \end{pmatrix}$$

Deformazio-abiadura tentsoreari dagokionez, honelako adierazpena onar daiteke:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial v_1}{\partial x_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial v_2}{\partial x_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial v_3}{\partial x_3} \end{pmatrix}$$

Mozte edo ebakitze-fluxu sinplean, gradientea honela definitzen genuen: $\dot{\gamma} = \partial v_1 / \partial x_2$. Oraingoan ere, luzatze-gradiente bat definitu dezakegu. 1.direkzioa nagusia bezala kontsideratzen badugu (direkzio horretan deformazioa handiena delako), luzatze-gradientea edo gradiente extentsionala hauxe izango da:

$$\dot{\gamma}_E = \frac{\partial v_1}{\partial x_1} \tag{1}$$

Kontinuitate-printzipioa kontutan hartuz, zera idatziko dugu:

$$\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3} = 0 \tag{2}$$

eta, simetria dela eta:

$$\frac{\partial v_2}{\partial x_2} = \frac{\partial v_3}{\partial x_3} \tag{3}$$

Ekuazio hauek konbinatuz, deformazio-abiadura tentsorea era honetan adieraz daiteke:

$$\begin{pmatrix} \dot{\gamma}_E & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\gamma}_{E/2} & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\gamma}_{E/3} \end{pmatrix}$$

Tentsioari dagokionez, 2.irudian agertzen dena kontsideratuz (kontuan izan 1.irudian planteatzen den luzatze-fluxua, 2.irudian aurkezten duguna dela) osagai normalak bakarrik izango ditugu eta kasurik sinpleena honako hau izango da:

$$T_{11} \neq 0 \qquad T_{22} = T_{33} = 0$$

Tentsioaren bi osagaiak kontutan hartuz; hots, presio isotropikoa eta osagai dinamikoa tentsio tentsorearen gaiak kasu orokorrean honela adierazten dira:

$$T_{ij} = -p\,\delta_{ij} + \sigma_{ij} \tag{4}$$

δ_{ij} Kronecker-en koefizientea delarik.

Definizioz, presio isotropikoa hau da:

$$-p = \frac{1}{3}\,(T_{11} + T_{22} + T_{33}) \tag{5}$$

Gure kasu sinple honetan $T_{22} = T_{33} = 0$ denez gero:

$$-p = \frac{1}{3}\,T_{11} \tag{6}$$

Eta, 4.ekuazioa erabiliz:

$$T_{11} = \frac{1}{3}\,T_{11} + \sigma_{11} \tag{7}$$

beraz:

$$T_{11} = \frac{3}{2}\,\sigma_{11} \tag{8}$$

Mozte-fluxu sinplearen kasuan, liskatasuna (mozte-tentsioa zati gradientea: $\eta = \sigma_{21}/\dot{\gamma}$) definitzen genuen bezala, kasu honetan

luzatze-liskatasuna edo liskatasun extentsionala honako hau izango da:

$$\eta_E = \frac{T_{11}}{\dot{\gamma}_E} = \frac{3}{2}\,\frac{\sigma_{11}}{\dot{\gamma}_E} \qquad (9)$$

Izan ere, liskatasunaren definizio orokor bat ekuazio konstituegile honen bidez eman daiteke (1):

$$\sigma_{ij} = \eta_0 \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \qquad (10)$$

Luzatze-fluxuan $\partial v_1 / \partial x_1 = \dot{\gamma}_E$ denez gero:

$$\sigma_{11} = 2\,\eta_0 \cdot \dot{\gamma}_E \qquad (11)$$

Eta luzatze-liskatasunaren definizioa erabiliz (9.ekuazioa)

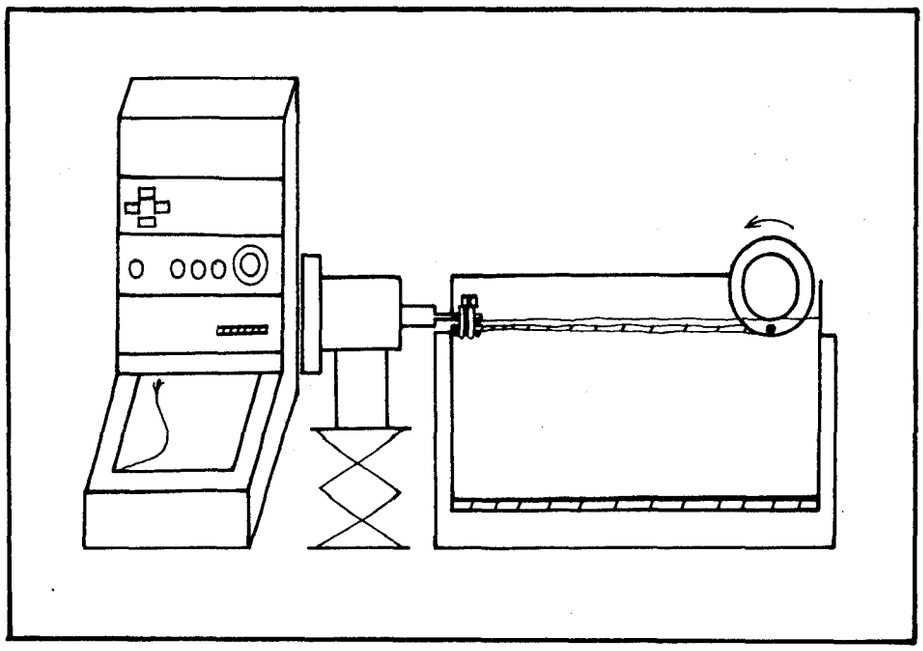
$$\eta_E = 3\,\eta_0 \qquad (12)$$

Erlazio honi **Trouton-en legea** (2) esaten zaio eta deformazio-abiadura baxuetarako bakarrik balio du; hots, liskatasunak (luzatze-liskatasuna nola mozte-liskatasuna) gradientearekiko dependentziarik ez duenerako.

9.3.- LUZATZE-LISKATASUNAREN DETERMINAZIO EXPERIMENTALA

Luzatze-liskatasunari buruz argitaratutako lanak ez dira oso ugariak. Alde batetik luzatze-liskatasunaren garrantzi teknologiko eta zientifikoa mozte-liskatasunarena baino murritzagoa delako eta bestetik bere determinazioa zailagoa delako. Orain dela urte gutxi arte ez da tresna komertzialik izan luzatze-liskatasuna kalkulatzeko, baina gaur egun aldagai biskoelastiko honek dituen inplikazio fisiko-kimiko eta teknologikoak argi agertu direnean, zenbait etxe komertzialek beren neurgailuak plazaratu dituzte. Adibidez, *Rheometrics* etxearen **Extensional Rheometer** tresna eta *Ceast*-eko **Rheoscope** izeneko neurgailuak aipa daitezke.

Luzatze-liskatasuna determinatzeko metodorik zehatzena fluxu orekatu kontrolatu bat lortzea eta bertan σ_{11} eta $\dot{\gamma}_E$ kalkulatzea da.



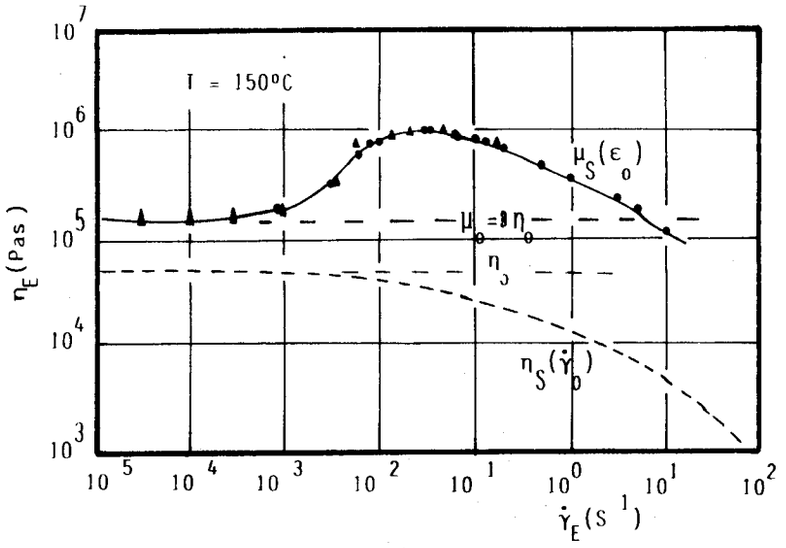
3.Irudia: Luzatze-liskatasuna determinatzeko tresna (3.erref.).

3.irudian Tennessee-ko Unibertsitatean (3) eta Alemaniako BASF-eko laborategietan sortutako tresna sinple bat aurkezten dugu (*Rheometrics*-eko tresnaren oinarria). Aparatu honen funtsa hauxe da: silikona-oliozko bainu batek tenperatura konstantea mantentzen duen bitartean, bere baitan polimerozko hari-laginak tiratze-prozesu bat pairatzen du, zelula eta gurpilaren artean. Hariaren luzera **L** baldin bada (normalki 20 **cm** gutxi gora behera), gurpilaren **R** erradioa, eta bere abiadura angeluarra **Ω**, luzatze-gradientea honako hau izango da:

$$\dot{\gamma}_E = \frac{dV_1}{dx_1} = \frac{V}{L} = \frac{R\,\Omega}{L} \qquad (13)$$

Tentsioari dagokionez, zelulan neurtzen da eta erregistragailu baten bidez σ_{11} vs. t grafika egiten da. Oreka lortzen denean (sarritan hau ez da gauza erraza izaten) σ_{11}-ren balioa eta 13.ekuazioaren bidez lortutako $\dot{\gamma}_E$ -ren balioa, 9.ekuaziora eramaten dira luzatze-liskatasuna lortuz.

Gurpila mugi arazten duen motorra kontrolatuz, **Ω** abiadura alda daiteke eta honela, luzatze-liskatasuna gradiente desberdinetan lortu.



4.Irudia: Luzatze-liskatasuna eta mozte-liskatasuna gradientearen aurrean **LDPE** polimeroarentzat (7.erref.).

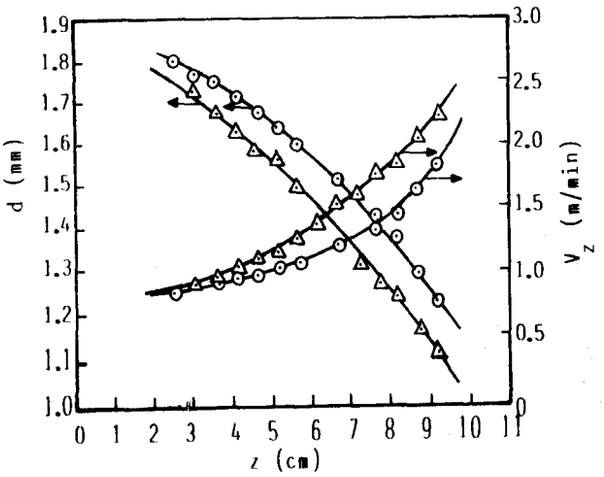
4.irudian metodo honen bidez lortutako η_E vs. $\dot{\gamma}_E$ grafika aurkezten dugu **LDPE** polimeroarentzat. Irudian dakusagunez, luzatze-liskatasuna (mozte-liskatasunak bezala) gradiente baxuetan jokaera lineala aurkezten du baina gero, gradientearen arabera, aldatuz joaten da maximo bat aurkeztuz mozte-liskatasunak ez bezala. Kasu berezi honetan behintzat, Trouton-en legea ($\eta_E \simeq 3\,\eta_0$ gradiente baxuetan) betetzen dela azpimarratu behar dugu.

Beste bide bati jarraituz zenbait ikertzailek (4-5) zuntzen harilkatze-prozesua erabili dute luzatze-liskatasuna kalkulatzeko. 1. irudian agertzen dugu prozesu honen muina. Kasu honetan ezin daiteke gradiente konstante bat lortu eta horregatik metodo hau ez da lehen aipatu duguna bezain zehatza. Halaz ere bide honen bitartez lor daiteken informazioa ikuspegi teknologikoari dagokionez, interesgarria da.

Harilkatze-prozesua filmatuz (edo argazkiak eginaz) zuntzaren diametroaren eboluzioa 1 direkzioan (Z direkzioan, kasu honetan) jakin daiteke; **d(z)** vs. z grafika egin daiteke, beraz. Grafika honetatik Z direkzioko abiadura -eta abiadura-aldaketa- lor daitezke, honelako adierazpenaren bidez:

$$V_z(z) = \frac{4\,W}{\rho\,\pi\,d(z)^2} \qquad (14)$$

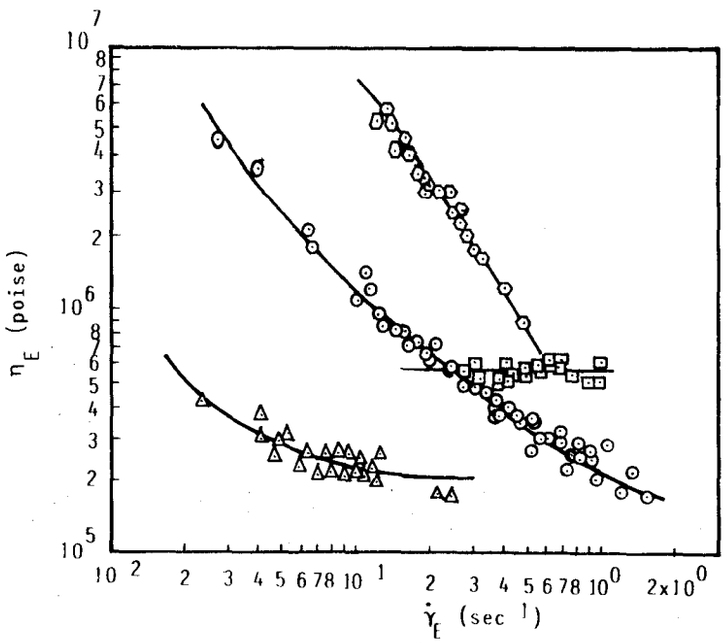
W fluxu/masaren abiadura eta ρ dentsitatea direlarik.



5.Irudia: Diametroa eta abiadura Z-ren aurrean polipropilenoaren kasuan V_L/V_0 desberdinentzat (Θ V_L/V_0=90.4; $\blacktriangle$ V_L/V_0 = =212) (Erref. hau).

5.irudian, diametroa eta abiadura Z-ren aurrean aurkezten ditugu polipropilenoaren kasuarentzat. Espero genezakean bezala, Z handitzean hari meheagoa bihurtzen delarik, abiadura handiagoa egiten da. 5.irudian agertzen den V_z vs. Z irudikapena erabiliz, luzatze-gradientea $\dot{\gamma}_E = dV/dz$ (kurbaren malda, beraz) kalkula dezakegu. Lehen aipatu dugun bezala, horrela lortzen den gradientea ez da konstantea, malda Z-rekin aldatzen bait da.

Tentsioa, σ_{11}, tentsiometro edo transduktore baten bidez kalkulatzen da eta 9.ekuazioa erabiliz luzatze-liskatasuna lor daiteke.

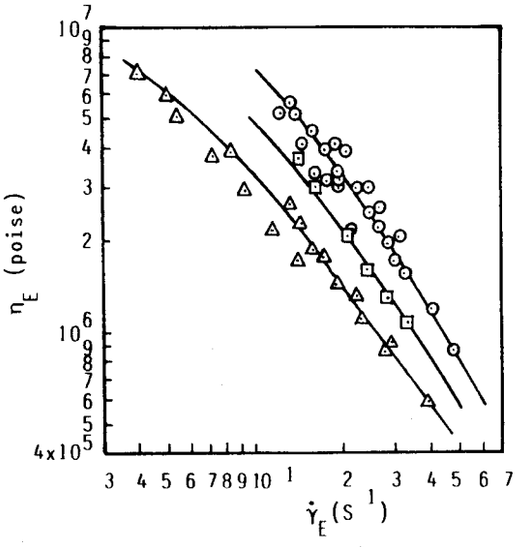


6.Irudia: Luzatze-liskatasuna deformazio abiadura aurrean (**HDPE** 220°C-tan; **PP** 180°C-tan; **LDPE** 220°C-tan).

6.irudian metodo honen bidez lortutako luzatze-liskatasunak aurkezten ditugu zenbait polimeroentzat. Ikus dezakegunez, kurben itxurek ez dute zerikusi handirik 4.irudian aurkezten dugunarekin. Hau, espero zitekeen gauza bat da, zeren azken metodo honetan ez bait da fluxu orekaturik lortzen, gradientea konstante mantentzen ez delako. Horregatik, metodo honen zehaztasuna eta zientifikotasuna kezkan jarri behar dira.

9.4.- PARAMETRO MOLEKULARREN ERAGINA

Mozte-liskatasunarengain eragiten duten aldagaiak aztertuak izan dira 4.kapituluan; gai horri buruz ikerlan handia egina dago, eta nahiz eta zenbait puntu oraindik ilun egon, ikerlariek ikuspegi orokorra badutela esan dezakegu. Luzatze-liskatasunari buruz daukagun informazioa, aitzitik, ez da baizik eta lehenengo urratsei dagokiena. Izan ere, orain arte egin diren ikerketak, eskasak (6-7) eta ez oso sistematikoak izan bait dira. Hala ere, ukaezina da pisu molekularra, adarkatzea eta beste zenbait parametro fisiko-kimikoen eragina luzatze-liskatasunean eta harilkatze-gaitasunean. Horregatik, fenomeno hauek ahalik eta zehazkien jakitea premiazkoa da zuntz-harien fabrikaziorako.

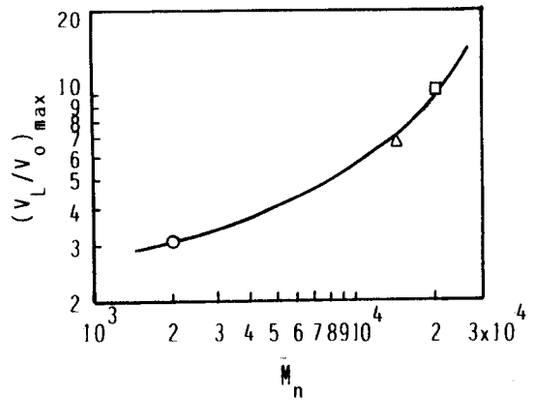


7.Irudia: Luzatze-liskatasuna pisu molekular banaketa desberdineko dentsitate altuko polietilenoentzat (M_w/M_n=84; M_w/M_n=16; M_w/M_n=8) (Erref. hau).

7.irudian, luzatze-liskatasunean pisu molekularraren banaketak duen eragina ikus dezakegu; polidispertsitatea handitzean liskatasuna handiagoa egiten dela dakusagu. *White* eta bere laguntzaileek (8), bestalde, polidispertsitatea handitzeak liskatasunaren gradientearekiko dependentzia aldatu egiten duela ikusi izan dute polipropilenoaren kasuan; banaketa zabaltzean liskatasuna gutxitu egiten da gradientearekin, baina sistema monodispertsuetan liskatasuna handitu egiten da gradientearekin.

Orain arte behintzat, ez da ikusi pisu molekularraren eragin garbirik luzatze-liskatasunean. Adarkatzeari dagokionez, batez ere dentsitate baxuko polietilenoa (LDPE) (polietileno adarkatua) aztertu izan da. 4.irudian agertzen den maximoaren jatorria adarkatzean zetzala esan ohi da (6), baina *Munstedt*-ek (7) maximo hori polietileno linealentzat ere ikusi izan du.

Luzatze-liskatasuna aztertu beharrean, zenbaitetan zuntz batek harilkatzeko eskeintzen duen gaitasuna ikertu izan da; hots, V_L/V_0 erlazioaren balio maximoa (ikus 1.irudia) haria eten gabe.Noski, zuntz bat gero eta hobeagoa izango da $(V_L/V_0)_M$ ahalik eta handiena denean.



8.Irudia: Abiadura-erlazio maximoa pisu molekularraren aurrean (Erref. hau).

Adibidez, 8.irudian, 7.irudian genituen material berberen $(V_L/V_o)_M$ -ak aurkezten ditugu; banaketa hestutzeak abiadura-erlazio maximoa handitu egiten duela ikus daiteke, harilkatze-gaitasuna hobeagotuz.

Harilkatze-gaitasunari (**Spinnability** delakoari) buruz zuntz-fabrikatzaileek sekretu asko gordetzen dituzte, eta arlo honetan unibertsitateko ikertzaileok sarritan atzeratuta gabiltzala onartu behar dugu. Adibidez, 1-taulan hiru polimero komertzial ditugu eta harilkatze-gaitasunaren diferentziak erabat handiak direla ikus dezakegu (5066-155). Bi poliestirenoek, gainera, pisu molekularra eta pisu molekular banaketa berdintsua dute (9). Non datza, beraz, bi poliestireno hauen arteko diferentzia, baten harilkatze-gaitasuna bestearena baino askoz ere handiagoa izateko? Ah..., hori *Dow Chemical Company*-ari galdetu beharko genioke, baina nahiz eta Bilbon fabrika bat eduki, ez liguteke erantzunik emango.

1-TAULA

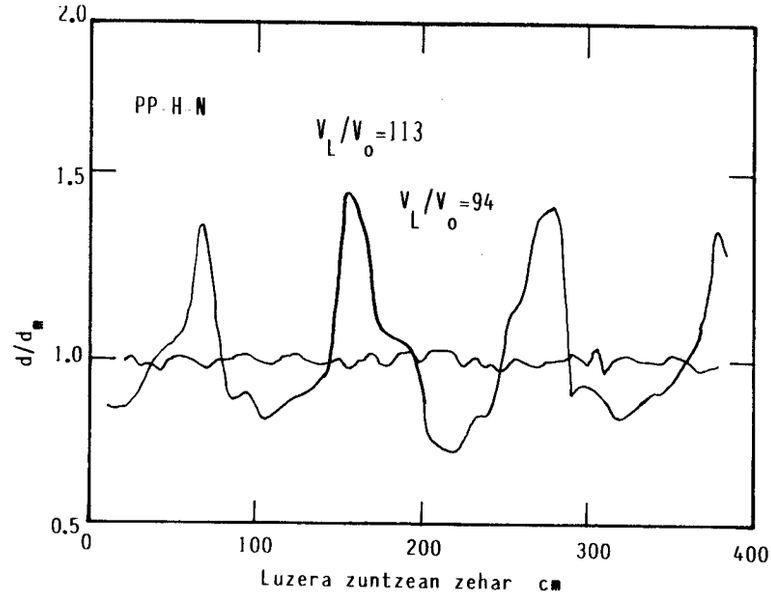
Polimeroa	**Izen komertziala**	**Gaitasuna $(V_L/V_o)_u$**
Dentsitate altuko polietilenoa	Union Carbide (DUDJ 5140)	155
Poliestirenoa	Dow Chemical (Styron 686)	366
Poliestirenoa	Dow Chemical	5096

9.5.- TIRATZE-ERRESONANTZIA

Fibrak harilkatzean, zuntzen homogeneitatea lortzea, hau da diametroa konstantea izatea, garrantzi handiko gauza da. Zenbaitetan, ordea, tiratze-erresonantzia edo V_L/V_o erlazioa handia denean, diametroaren ostzilazio periodikoak agertzen dira harien produkzioa ondatuz. Diametro-ostzilazioak sortzen dituen efektu honi **tiratze-erresonantzia** (**draw resonance**) esaten zaio (10).

Tiratze-erresonantzia eta zortzigarren kapituluan aztertu dugun distortsioa erlazionaturik daude, baina bi fenomeno desberdin dira. Distortsioa, mozte-fluxutik sortzen den ez-egonkortasuna da,eta

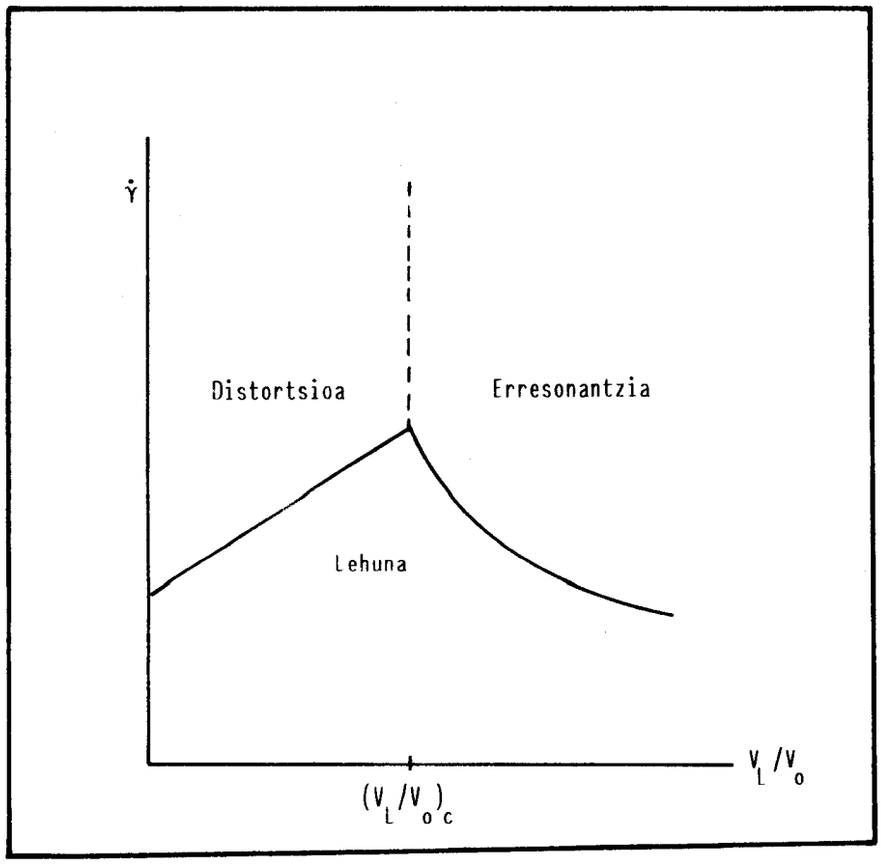
tiratze-erresonantzia agertzeko luzatze-fluxua beharrezkoa da. Bestalde, distortsioan ez dago periodikotasunik eta tiratze-erresonantzian aldiz, diametroaren alterazioak denboran zehar ordenaturik daude, 9.irudian ikus dezakegun bezala.



9.Irudia: Diametroaren alterazioak tiratze-erresonantzia dagoenean. (12.erref.).

Irudi honetan beha daiteken bezala, V_L/V_0 abiadura-erlazioa txikia denean (9.4) diametroaren aldaketa ez da nabarmena eta desbidazioak batezbestekoarekiko arbuiagarriak dira. Aitzitik, abiadura-erlazioa handia denean, V_L/V_0 = 113, diametroaren ostzilazioak oso nabarmenak dira hariaren ez-uniformetasuna agertuz. Distantziarekin edo denborarekin diametroaren balioak errepikatzen doazela ikus daiteke, tiratze-**erresonantzia** izenari bere izena emanez.

Zenbait kasutan, distortsioa eta tiratze-erresonantzia prozesu berean ager daitezke. Hau da, adibidez, harilkatze-prozesuaren kasua: hileodian distortsioa sor daiteke mozte-fluxua gertatzen delako, eta, halaber, tiratzea dagoelako, luzatze-fluxuak erresonantzi efektua sortaraz dezake. Hileodi batetik ateratzen den extruitua distortsioa desager arazi dezakegu (11). Tiratzeak, beraz, distortsioa ezaba dezake, baina tiratze-abiadura oso handia bilakatzen baldin bada, erresonantzia ager daiteke. Esaten dugunaren eskema grafikoa 10.irudian aurkezten dugu: distortsioari dagokionez, V_L/V_0 handitzeak $\dot{\gamma}_c$ -ren handitzea dakar berekin, baina tiratze-erresonantziari dagokionez, alderantziz gertatzen da. Kontutan izan behar dugu bestalde, V_0 abiadura (ikus 1.irudia) $\dot{\gamma}$ aldagaiari lotuta dagoela (ikus zazpigarren ikasgaia) eta V_0 ahalik eta handiena (beraz, $\dot{\gamma}$ ahalik eta handiena, halaber) izatea interesgarria dela produkzioa ugaria izan dadin.



10.Irudia: V_L/V_o eta distortsioa arteko erlazio grafikoa.

Azken finean, beraz, 10.irudian agertzen diren aldagaiak gehien komeni zaigun eran konbinatu beharko ditugu. Asko produzitze ko goseak itxutzen bagaitu, tiratze-erresonantziaren efektua agertuko da, eta haria erabiltezina izango da.

Tiratze-erresonantziari buruz egin diren ikerketak gehienbat praktikoak izan dira, efektu negatibo hau ekiditzeko erremedioen bila. Ikusi izan denez, tenperatura handitzeak erresonantziaren ager ketaren posibilitateak murrizten ditu. Zenbait aldagaien eragina II. taulan aurkezten dugu.

II-TAULA

Aldagaia	Tiratze-erresonantzia
T ↑	$(V_L/V_o)^*_c$ ↑
L/D ↑	$(V_L/V_o)_c$ ↑
D_R/D ↑	$(V_L/V_o)_c$ ↑
α ↑	$(V_L/V_o)_c$ ↓

*: $(V_L/V_o)_c$ abiadura-erlazioa erresonantzia hasten denean.

II.taulan eta zortzigarren kapituluan aurkezten genuen I.taula elkar konparatuz, bietan agertzen diren aldagaien eragina $\dot{\gamma}_c$ eta $(V_L/V_0)_c$ parametroetan berdina dela ikusten da. Honek tiratze-erresonantzia elastikotasunarekin erlazionatzera bultza gaitzake. Hala ere, oraindik ez da ikerketa sakonik egin gai honi buruz. Adibidez, parametro fisiko-kimiko molekularren eragina ia ez da ikertua izan.

Zentzu honetan argitaratu diren ikerketa bakarrak *White* eta bere laguntzaileenak (8)(12) izan dira. Ikerketa hauetan, **a Yamamoto-ren zenbakia** tiratze-erresonantziarekin erlazionatzen da. Yamamoto-ren zenbakia lasaikuntza-denboraren adierazpenean agertzen den parametro bat da:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1+a\,\tau_0\,\dot{\gamma}} \qquad (15)$$

$\tau = \frac{N_1}{2\,\sigma_{21}\,\dot{\gamma}}$ lasaikuntza-denbora delarik.

Dentsitate baxuko polietilenoek (LDPE) a txikia aurkezten dute (a=0.3) eta tiratze-erresonantzia ager dadin V_L/V_0 oso handiak behar dituzte. Alderantziz, polipropilenoek (PP) eta dentsitate altuko polietilenoek (HDPE) Yamamoto-ren zenbaki handia dute (a=1.2) eta tiratze-erresonantzia V_L/V_0-ren balio baxuetan agertzen da. Beste polimeroek, poliestirenoek adibidez, a-ren eta V_L/V_0-ren erdibideko balioak hartzen dituzte.

ERREFERENTZIAK

ERREFERENTZIA OROKORRAK

- C.D.Han. "Rheology in Polymer Processing". Academic Press (1976) 8-garren eta 12-garren kapituluak.
- S.Middleman. "Fundamentals of polymer processing". McGraw-Hill (1977) 14-garren kapitulua.

ERREFERENTZIA BEREZIAK

1.- S.Middleman. "The Flow of High Polymers". Interscience New York (1969) 5.orrialdea.

2.- F.T.Trouton. Proc. Roy. Soc. A77,426 (1906).

3.- Y.Ide and J.L.White. J. Appl. Polym. Sci. 22,1061 (1978).

4.- I.J.Chen, G.E.Hagler, L.E.Abbot, D.C.Bogne and J.L.White. Trans. Soc. Rheol. 16,473)1972).

5.- D.Acierno, J.N.Dalton, J.M.Rodriguez and J.L.White. J. Appl. Polym. Sci. 15,2395 (1971).

6.- J.Meissner. Rheol. Acta. 10,230 (1971).

7.- H.M.Laun and H.Munstedt. Rheol. Acta. 17,415 (1978).

8.- W.Minoshima, J.L.White and J.E.Spruiell. Polym. Eng. Sci. 20,1166. (1980).

9.- C.D.Han and Y.W.Kim. J. Appl. Polym. Sci. 18,2589 (1974).

10.- C.D.Han. Op. cit. 304 orrialdea.

11.- C.D.Han. Op. cit. 317.orrialdea.

12.- J.L.White and W.Minoshima. Polym. Eng. Sci. 21,1113 (1981).

10.- ERREOLOGIAREN BESTE ZENBAIT ALOR.

10.1.- ELIKAGAIEN ERREOLOGIA

10.2.- ELIKAGAIEN ERREOLOGIARI BURUZKO ZENBAIT ADIBIDE

10.3.- ESEGIDURA INDUSTRIALEN ERREOLOGIA

10.4.- ESEGIDURA INDUSTRIALEN ZENBAIT ERABILPEN

10.1.- ELIKAGAIEN ERREOLOGIA

Elikagaiek, usain, kolore eta zapore berezia eskeintzeaz aparte, jokaera mekaniko bereziak ere agertzen dituzte. Elikagaiak deformatzen saiatzen garenean (gazta-pusketa bat ebakitzen edo mantekila ogi-gainean igurzten dugunean) era batera ala bestera erreakzionatzen dute. Gogorrak, biguinak, gomatsuak, liskatsuak, etenezinak, iheskorrak, zauliak etabar izan daitezke. Ipar Ameriketan egindako inkesta baten arabera (1-2), elikagaien erantzun mekanikoentzat hitz berezi eta nahiko ongi mugatuak (baina ez, ordea, esanahi zientifiko argikoak) erabiltzen ditu jendeak. Adibidez, **soft** hitzari dagokion eligaia galdetzean %50-ek **patata** erantzun zuen eta **crumbly** hitzari **pastela** zegokiola %70-ek erantzun zuen. **Soft, crumbly, crunchy, crispy, tacky, gooly** eta horrelako hitz amerikarrak, euskaraz, frantsesez ala gazteleraz itzultzea gauza zaila da eta, egia esan, oraindik ez da egin lurralde hauetan horrelako inkestarik. Dena dela, kontutan hartzekoa da Ipar Ameriketan publizitateak duen eragina eta honek sortzen dituen sentsazio eta hitz berriak.

Elikagaien industriak neurketa eta tratamendu erreologiko asko erabiltzen ditu; ogiaren masa lantzean, txokolatea moldeatzean, patata-pureari sendotasuna ematean, sortzen diren/tentsio/deformazio/egitura erlazioak erreologikoki azter daitezke. Azken urte hauetan, elikagaien teknologiari buruzko laborategiak desarroilatu diren mailan, elikagaien erreologia ere sendotu egin da. Duela gutxi, **Le Monde** egunkariaren iragarki batetan **Jougourthen Erreologian** espezialista bat eskatzen zuten. Ez dakigu zenbat hautagai aurkeztuko ziren, baina bat baino gehiago izango zirelakoan gaude. Elikagaien artean joera erreologiko guztiz ezberdinak agertzen dira eta, amerikanoek egindako inkestak baino piska bat serioagoak izanez, 1. Taulan zenbait jokaera erreologikoei dagokien elikagai batzuk aurkezten ditugu.

1.TAULA

Likido newtondarrak:	Ura, esne gordina, sakarosa-disoluzioa (karameloak egitekoa), olioa, zenbait ezti, edari alkoholiko gehienak, aragi-zukua.
Likido ez-newtondarrak:	Zenbait ezti, esne kondentsatua, zenbait zopa, gomak (karbohidratuak), tomate-zukua.
Material plastikoak:	(Bingham erakoak): Mahonesa, katsup-a, mantekila, mazapana, mostaza, esnegaina, txokolatea, jougurtha.
Material biskoelastikoak:	txokolatea, esne kondentsatua, gelatina, irin-maza, jougurtha, zenbait pastel, zenbait ezti.

10.2.- ELIKAGAIEN ERREOLOGIARI BURUZKO ZENBAIT ADIBIDE

Elikagaien erreologia aztertzean, egitura eta propietate erreologikoen arteko erlazioa bilatzea izaten da gauzarik interesgarriena. Adibidez, esnearen kasuan, ia %87-an urez osatua dagoe-

nez gero, jokaera newtondarra agertzea logikoa da. Esnearen liskatasuna ur-portzentaiaren arabera finka daiteke, eta honela, liskatasuna neurtuz, esneak zenbat ur duen jakin daiteke. Esne kondentsatuaren kasuan, uraren proportzioa askoz ere txikiagoa delarik, fluxua beste aldagai batzuk mugatzen dute. Ez dugu ahaztu behar esneak %4 koipe, %5 azukre (laktosa) eta %3 proteina (kaseina) ere baduela, beraz, hauek ere paper bat jokatuko dute fluxua mugatzerakoan. Egin izan diren azterketek (3) zera frogatu dute: ez koipeak eta ezta laktosak ere ez dutela eragin handirik liskatasunean, baina kaseinaren presentzia oso garrantzitsua dela. Izan ere, kaseinaren presentziak ematen bait dio esneari (ur gutxi duenean) bere jokaera ez-newtondarra.*

Azpimarratu behar dugu, kaseina makromolekula bat dela, eta bere kateak luzeak direlako sortzen direla fluxuan horrelako aldakuntzak. Elikagaien teknologian ere polimeroek (kasu honetan polimero naturalek) badute beren eragina. Eztiaren kasua ere, nahiko interesgarria da. I. Taula aztertuz, zenbait eztiren jokaera newtondarra dela eta beste batzurena ez-newtondarra dela esan dezakegu. Zer diferentzia dago bi ezti-mota hauen artean?. Gai hau duela urte batzuk aztertua izan zen, eta ondorioa nahiko bitxia da.

Eztia, erleek egindako azukre-disoluzio kontzentratu batez eta beste zenbait produktu minoritarioz osatutako elikagaia da. Loreek nektarra ekoizten dute eta erleek, **inbertasa** izeneko entzimaren bidez, nektarraren transformazioa lortzen dute, II. Taulan ikus daiteken bezala.

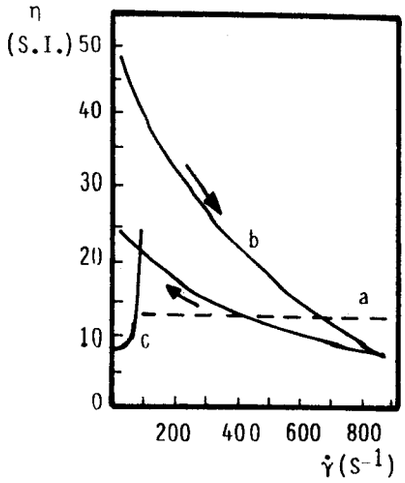
2.TAULA

Nektarra		Eztia	
%20 Sakarosa		Glukosa	%35
	Inbertasa →	Fruktosa	%40
	ur-galtze prozesua	Ura	%15
%80 Ura		Besteak	%10

II. Taulan agertzen den "besteak" atalean sakarosa, proteinak, dextrosak, azido organikoak, bitaminak, mineralak, polena, bakteriak etabar sartzen dira.

Jarraipenean ikusiko dugunez, nahiz eta portzentaia baxuan aurkitu (%10), elementu hauek eragin handia dute eztiaren erreologian. Ezti batzuk, irusta-eztiak adibidez, jokaera newtondarra agertzen dute, azukre-disoluzio sinple batek agertzen duen bezala.

* Beraz, neurketa erreologiko errazen bidez, esne kondentsatuak duen proteina-maila jakin liteke.



1.Irudia: Txilar-eztiaren liskatasuna.

Alderantziz txilar-eztiak, 1b. irudiak erakusten duen jokaera aurkezten du; jokaera nabarmenki ez-newtondarra eta denborarekiko dependentzia agertzen duena.

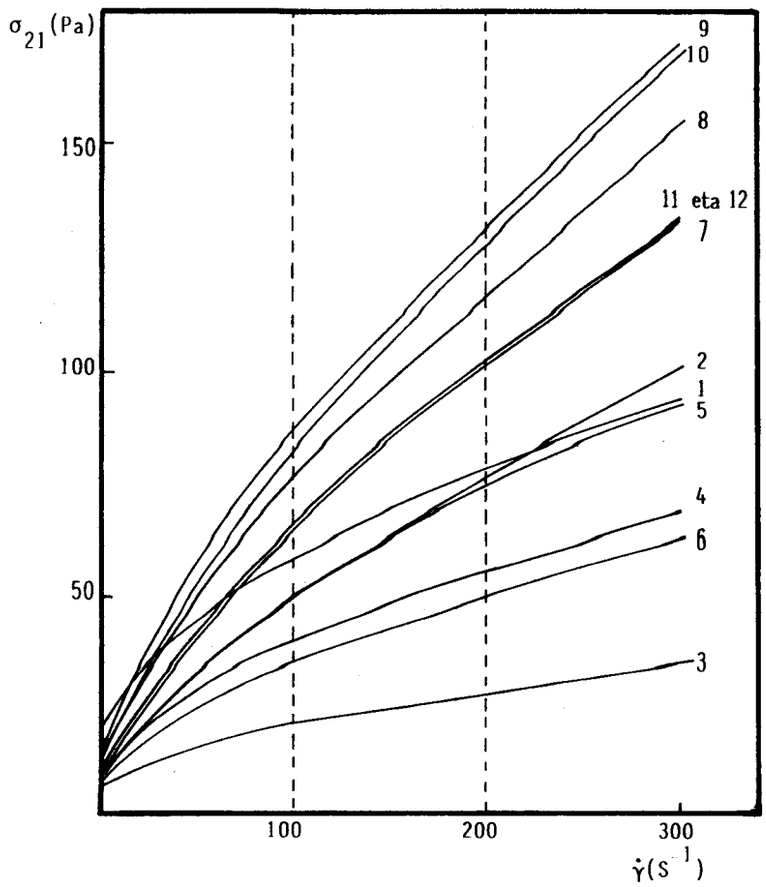
Gauza jakina da, txilar-eztiak gel antzeko zerbait osatzen duela abaraskan eta zaila izaten dela zentrifugazioaren bidez banatzea. Irabiaketaren bidez, bere liskatasuna gutxitu egiten da, baina berriro geldirik utzita, liskatasuna berreskuratzen du; aldaketa 200 aldikoa izan daiteke.

Jones -ek (4) orain dela urte batzuk frogatu zuenez, txilar-eztiaren jokaera ez-newtondarra, substantzia honek bere baitan daraman proteina batek sortua da. Izan ere, **%10 besteak** produktuen artean badago totalaren **%1** osatzen duen proteina. Proteina hau txilar-eztiatik eliminatuz gero, jokaera newtondarra bihurtzen da. Bestalde, proteina hau irusta-eztiari erantsiz gero, honen jokaera - berez newtondarra - ez-newtondarra bilakatzen da. Proteinaren eragina, beraz, ukaezina da.

Eukalipto-eztiak aurkezten duen jokaera ere ez-newtondarra da, baina dilatantatea (ikus 1-c irudia), beraz, irabaiketaz liskatasuna handitzen doa, gutxitzen joan beharrean. Liskatasun-handitze prozesu hau harilkatze-fenomenoarekin lotuta dago: ***Eucalip tus ficifolia*** izeneko loreetatik ateratzen den eztiaz 2 metroko hariak egin daitezke, etenik sortu gabe. Eukalipto-eztiaren jokaera berezi hau **dextranoaren %7**-ko presentzian datza, Jones-ek frogatu zuenez. Dextranoa makromolekula naturala da $(C_6H_{10}O_5)_n$, n 8000) eta azetona erabiliz eztiatik bereiz daiteke. Behin eukalipto-eztiaren dextranoa erauzi ondoren, jokaera dilatantea desagertu egiten da, eta newtondartasun sinple baten aurrean aurkitzen gara. Saiakuntza bi aldetara egin daitekela frogatzeko, dextranoa irusta-eztiari gehituz, honek jokaera dilantantea aurkezten duela ikusten da. Eukalipto-eztiak dituen ezaugarri biskoelastikoak ere azpimarratzekoak dira (**Weissemberg-en efektua**, etab.).

Elikagaien erreologian jokaera plastikoa edo Bingham-ena oso arrunta da. Adibidez, pureak, tentsio-maila bat ezartzen ez zaion bitartean, solido baten antzera jokatzen du (ez bait da isurtzen). Baina tentsio-maila hori gainditzean, purea isuri egiten

dela esan dezakegu. Honen antzeko zerbait gertatzen da mantekilaren kasuan ere; ogian igurzteko tentsio minimo bat ezarri beharko zaio, ez bait da **berez** (edo grabitateak sortutako tentsioaz) zabaltzen.



2.Irudia: Albertxigo-purearen fluxu-kurbak ($\sigma_{21} - \dot{\gamma}$). (16.erref).

2. Irudian albertxigo-purearen fluxu-kurbak aurkezten ditugu. Irudian ikus dezakegunez, tentsioak balio minimo bat (10 eta 20 Pascal artekoa, purearen arabera) ez badu hartzen, deformazio-abiadura zeroan mantentzen da, ez dago berez fluxurik. Tentsio minimo kritiko hori gainditzean deformazio-abiadurak balio gero eta handiagoak hartzen ditu, jokaera fluxu ez-newtondarrari dagokiona delarik. Material elastikoen ezaugarri mekanikoak bi parametroen bidez eman daitezke: fluxua gertatzeko behar den tentsio kritikoa σ_c, eta berredura-legean (ikus 4. kapitulua) agertzen den n berretzailea. III. Taulan zenbait elikagai, pintura, polimero eta plastisol baten, plastikotasun-parametroak aurkezten ditugu, elkar konparatzeko.

3.TAULA

Elikagaia	σ_c (Pascal)	n	Erreferentzia
Banana-purea (20°C)	27	0.51	(5)
Mahonesa (20°C)	46	0.40	(5)
Jougurtha (20°C)	39.5	0.64	(5)
Txokolate esneduna (35°C)	11.5-15	-	(6)
Esnegabeko txokolatea (35°C)	15.5-23.2	-	(6)
Margarina (30°C)	51 (?)	-	(7)
Pintura polimerikoa (25°C)	20.75	1	(8)
PVC plastisolak	40-75	1	(9)
ABS kopolimeroa	3000	0.4	(10)

III. Taulan aurkezten ditugun produktuak zeharo desberdinak badira ere, denak material plastikoak dira. Zein da, beraz, produktu batek izan behar duen berezitasuna plastikotasuna ager dezan?. Experientziak dionez, orain arte agertu izan diren produktu plastiko guztiak bi fasez (sistema bifasikoz) osatuta daude. Baina, sistema bifasikoa izateak ez du berez plastikotasuna garantizatzen. Ikusi izan denez, fase batek **solidoaren** papera egin behar du, eta besteak **likidoarena.** Adibidez, **ABS** kopolimeroaren kasuan, akrilonitrikoak eta estirenoak fase jarraia osatzen duten bitartean, butadienoak **solido** dispertsu bezala jokatzen du. Margarinaren kasuan, mikroskopioz ikus daiteken bezala, fase likido bat dago, olioa hain zuzen, eta fase solido bat, koipe-kristalak. Txokolatearen kasuan, azukre xehetuak eta kakaoaren erauzkin lehorrak, fase dispertsua osatzen dute, ta kakaoaren mantekak fase jarraia. Txokolatearen plastikotasuna adierazteko, saiakuntza xinple bat egin daiteke: bandeja batetan, 80ºC-tara, txokolate-pusketa bat ipintzen badugu, berau biguindu egingo da, baina bere forma gorde egingo du. Ondoren, bandejari kolpe bat ematen badiogu, txokolateak bere forma galduko du, eta bandejan isuriko da.

10.3.- ESEGIDURA INDUSTRIALEN ERREOLOGIA

Materialen artean, likido-esegidurek talde garrantzitsu bat osatzen dute eta beren erabilpen industrialak kontaezinak dira. Pinturak, paper-gainazalak, zeramika, zementuak, perforazio-lohiak, botikak, lodigai limikoak eta hainbat produktu industrial likido-esegiduretan (ur-esegiduretan ala beste likidoen esegiduretan) oinarritzen dira. Produktu hauen erreologia ezagutzea oso inportantea da. Alde batetik, material hauek erabiltzerakoan, gehienetan fluxu-prozesuak gertatzen direlako. Adibidez, pintura bat orma batetan zabaltzean edo botika-esegidura bat odolarekin batera zainetan nahastuz doanean. Beste alde batetik, partikula esegituen erlazio fisiko-kimikoak aztertzeko tresna bat bezala ere balio du erreologiak. Adibidez, partikulen interekintza kimikoak edo partikulen itxura eta tamainak fluxu-propietateengan eragin handia dutelarik, neurketa erreologiko sinpleak eginaz **hor barnean** zer gertatzen den jakin ahal izango dugu.

Garrantzi industriala duten ia esegidura gehienek jokaera ez-newtondarra agertzen dute, eta askok Bingham-en jokaera plastikoa. Jokaera berezi hau argitzeko honako faktore hauek izan beharko ditugu kontutan:

a) **Partikulen arteko elkartze-hurruntze indarrak** (elektrostatikoak, Van der Walls-enak, browndarrak). Indar hauek ez dira konstanteak eta tentsioa ezarriz alda daitezke. Adibidez, partikulen artean hidrogeno-zubiz osatutako egitura bat sor daiteke, esegidura geldirik dagoenean, baina mozte-tentsio berezi bat ezartzean hidrogeno-zubiak apur daitezke, egitura guztiak porrot eginez. Honek, jokaera plastikoa argituko luke, zeren, tentsio baxuetan hidrogezo-zubiz eraikitako egitura mantenduko bait litzateke (ez litzateke beraz, fluxurik izango) baina tentsio altuetan, partikulek beren askatasuna berreskuratzen dutelarik, fluxua posible izango litzateke. Pentsa beza irakurleak hidrogeno-zubiz osatutako egitura, irabiaketa mekanikorik gabe, kimikoki ere desager arazi daitekela.

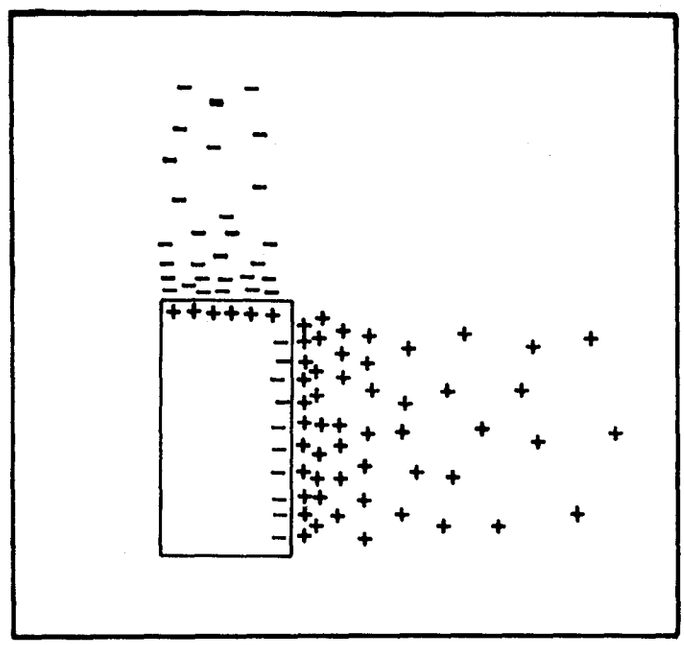
b) **Zenbaitetan, esegidurei polimero-kantitate apur bat erantsi ohi zaie.** Adibidez, kaolinitazko, $(Al_2(OH)_4(Si_2O_5))_2$, ur-esegidurei pisu molekular altuko poliakrilatoak gehitzen zaizkie (11) kaolinitazko partikulen batezbesteko dimentsioa 0.5 µ-takoa da, eta poliakrilatoaren makromolekulek 20 µ-tako kateak osatzen dituzte; kate hauen mutur batek partikula bat atxiki dezake, eta beste muturrak beste partikula. Honela, polimeroak zubiaren papera egiten duelarik, kaolinitazko partikulen artean egitura bat osa daiteke.

Beste kasutan, polimeroak fase likidoan disolbatzen dira. Adibidez, ur-esegiduretan almidoia botaz gero, azken hau uretan disolbatuko da, eta esegiduraren propietate erreologikoak nabarmenki aldatuko dira, makromolekularen presentzia dela eta. Adibidez, esegidura bati kolore-pigmentuak paperean finkatzeko almidoia gehitzen zaionean, efektu biskoelastikoak agertzen dira.

c) **Esegidura batzutan erabiltzen diren partikulen** (adibidez, filosilikatoen) **egitura bereziak zenbait likodoren absortzioa posiblezta-tzen du** (12). Absortzio hau, partikulen azaleran gertatzen da, likidoak geruza bat osatzen duelarik. Mozte-deformazio abiadura altuetan, geruza hau partzialki desager daiteke, **partikula/likido absorbitua** konplexuaren bolumen-kontzentrazioa gutxitu araziz eta honen ondorioz, liskatasuna jaitsi araziz.

d) **Esegiduran dauden partikulek, traslazio-higidurak eta higidura birakariak izan ditzakete.** Hori dela eta, elkarren arteko interferentzia mekanikoak gerta daitezke, batez ere, partikulen itxura fibra edo elipsoide baten antzekoa baldin bada. Kasu hauetan sasi-korapilatzeak gertatzen dira partikulen artean eta egitura nahiko egonkorrak eraiki daitezke. Hau da, adibidez, zenbait magnesio-silikatok (13) ur-esegiduretan eta likido organikoen esegiduretan agertzen duten jokaera. Azpimarratzekoa da, mekanikoki sortzen den egitura hau kimikoki sortzen den egitura baino sendoagoa izan daitekela (9).

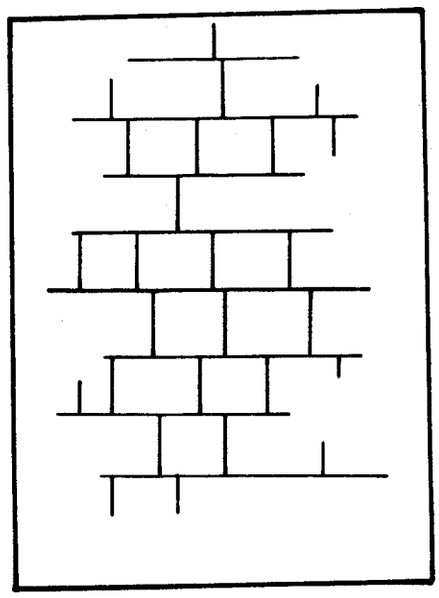
Bestalde, irabiaketa handia denean, deformazio-abiadura altuetan beraz, partikulak elkarrekin talka egin dezakete eta apurtu ere bai, fluxu-propietateak aldatu araziz. Deformazio-abiadura altuetan liskatasuna nabarmenki jaisten denean partikulen apurketa gertatzen dela suposa dezakegu.



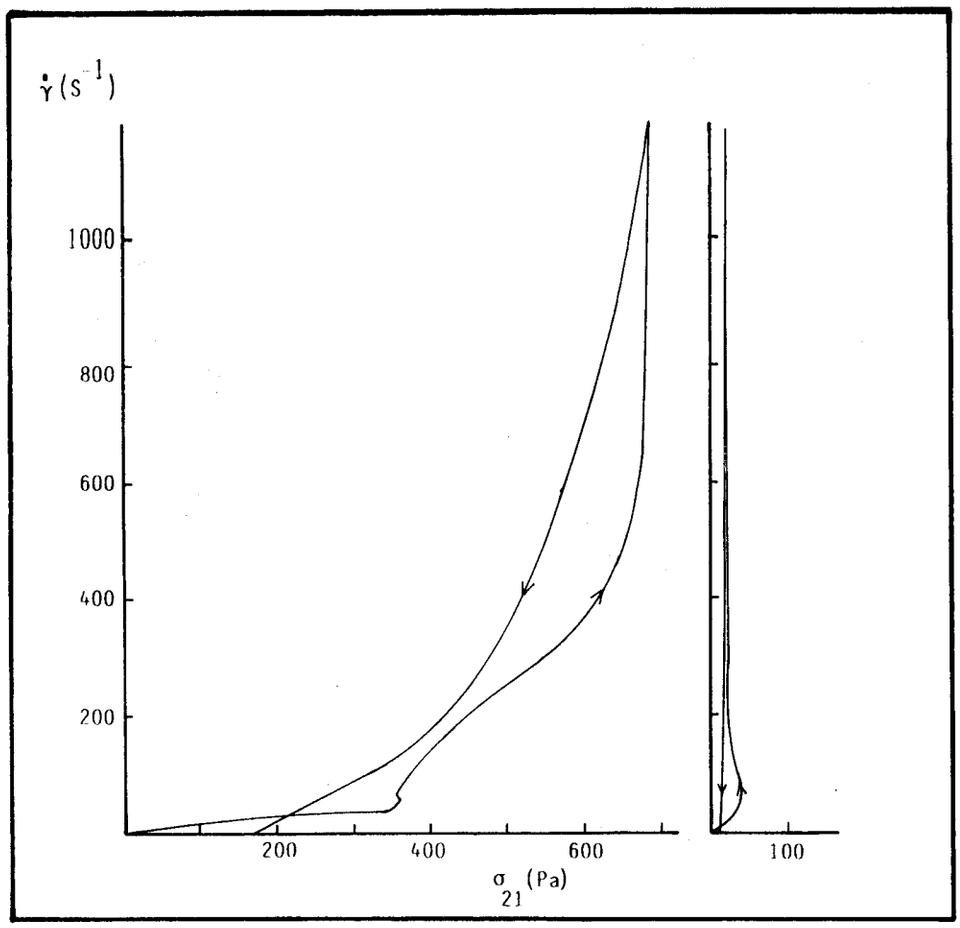
3.Irudia: Kaolinitaren partikula baten inguruko karga elektrikoen banaketa. (14 erref.)

Aipatu dugun bezala, partikulen arteko elkarrekintzak egitura egonkorrak eraikitzea posible da. Egitura hauek eraikitzeko eta deseraikitzeko tratamendu kimikoak oso interesgarriak dira. Tratamendu kimiko ezagunenak eta erabilienak, flokulazio azidoa eta desflokulazio alkalinoa dira. Flokulazioaren bidez, partikulek, flokuloak edo malutak, osatzen dituzte konplexu agregatu handiagoak sortuz. Flokulo hauek esegiduraren erreologian garrantzi handia dute, gorago aipatu dugun bezala. Flokulazio azidoa izeneko tratamendu kimikoaren bidez, malutak eta konplexu agregatuak sortaraz daitezke. Adibidez, kaolinita duen ur-esegidura baten kasuan, kaolinitaren partikula baten inguruko karga elektrikoak 3. irudian ikusten dugun erara banatuko dira (14). Karga-banaketa honen ara bera, partikulen arteko interekintza posible da, eta 4. irudian aurkezten dugun **karta-gaztelua** izeneko egiturak osatzen dira.

Alderantziz, urari produktu alkalino bat gehituz, **pH** faktorea 7 baino handiagoa izatean, 3. irudian aurkezten dugun karga-banaketa ezinezkoa izango da, eta flokulo edo malutak ez dira osatuko.



4.Irudia: Karta-gaztelua izeneko egitura.



5.Irudia: Fluxu kurbak papera tratatzeko erabiltzen den esegidura baten kasuarentzat. a) Flokulazio azidoa. b) %0.3 NaOH erantsia (deflokulazioa)(Erref. Walters)

5. irudian, fluxu-propietateetan flokulazioak eta desflokulazioak duen eragina ikus dezakegu. Flokulazioak jokaera plastikoa eta itzulezintasuna sortarazten dituela ikus daiteke; alderantziz, desflokulazioak fluxua asko errazten duela eta jokaera itzulgarria bihurtzen duela esan dezakegu.

10.4.- ESEGIDURA INDUSTRIALEN ZENBAIT ERABILPEN

Lehen aipatu dugun bezala, esegiduren aplikazio industrialak ugariak dira. Hauetako zenbait garatuko ditugu jarraipenean. Plastisolak, gero eta gehiago erabiltzen ari dira automobilgintzan, batez ere ibilgailuen azplikaldeen geruza babesle bezala. Plastisolak, funtsean, **PVC** polimerozko partikulen esegidurak dira (9), likido euskarria platifikatzaile izeneko likido organiko bat delarik (adibidez, dioktil ftalatoa). Sarritan **spray** modura ere erabiltzen dira; hots, presioa ezarriz, plastisola hauts bihurtuz, edozein azalaren gainean heda daiteke. Plastisolen pripietate erreologikoak oso bereziak izan behar dute. Alde batetik, **spray**-gailuen edo pistolaren zulotik ateratzean ahalik eta erresistentzia gutxiena eskeini behar dute. Honek, deformazio-abiadura altuetan liskatasunak baxua izan behar duela esan nahi du; jokaera pseudoplastikoa, beraz, derrigorrezkoa da fluxua gero eta errazagoa izan dadin presioa (eta abiadura) handitzen diren mailan. Bestalde, behin aplikatuz gero, tratatu dugun azaletik plastisola ez dadila isuri interesatzen zaigu. Plastisola azalean hedatuta dagoenean, berarengan eragiten duen tentsioa grabitateak sortutakoa da;produktuak jokaera plastikoa badu, tentsio hau ez da nahikoa izango isuria posible bihurtzeko. Plastisolen liskatasunak, beraz, ahalik eta handiena izan behar du deformazio-abiadura baxuetan, eta ahalik eta baxuena deformazio-abiadura baxuetan, eta ahalik eta baxuena deformazio-abiadura altuetan. Hau lortzeko, plastisolen oinarriari (**PVC** + likido organikoa) beste produktuak gehitu behar zaizkio. Hauen artean **tixotropia-eragileak** azpimarratzekoak dira. Hauek, Mineral ez-organikozko partikulak (silikatoak gehienetan) dira eta likidoan esegitzean -lehengo galderan argitu dugun erara- plastikotasuna posible egiten duten egitura kimiko edo fisikoak osatzen dituzte.

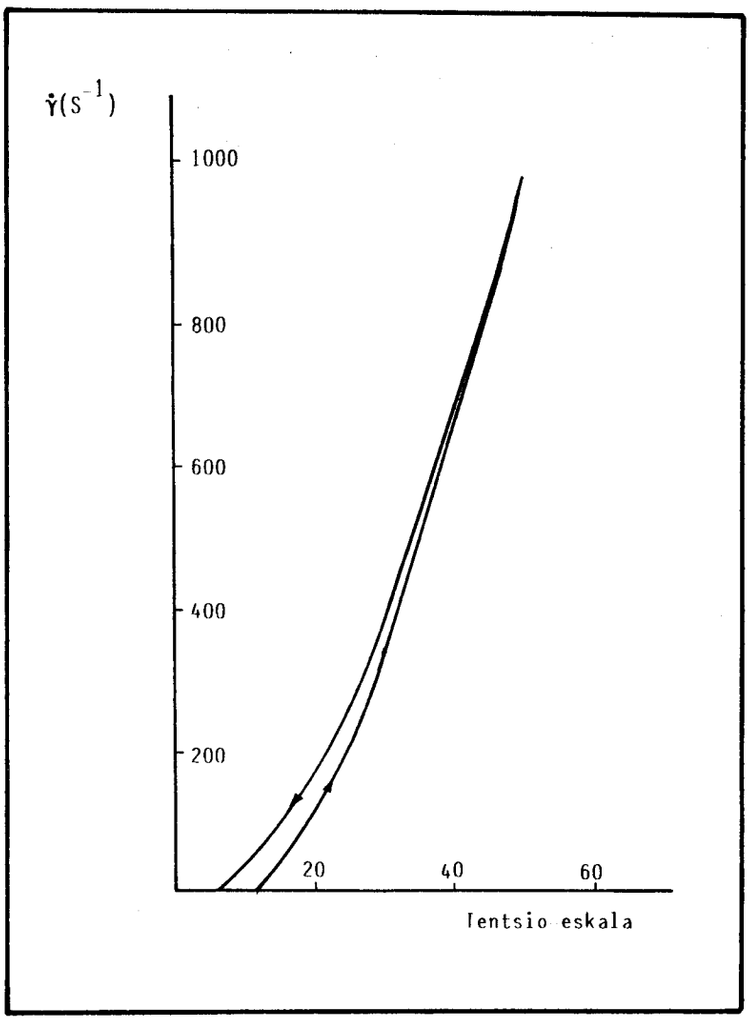
Plastisolen munduan, denborak produktuetan duen eragina ere kontutan izan behar da. Izan ere, plastisola fabrikatu eta erabili artean denbora-tarte luze bat igaro daiteke, eta propietate erreologikoak bere eragina paira dezakete, adibidez, poliemeroa plastifikatzailean disolbatzen hasten delako. Faktore hauek kontrolatzeko eta **zahartze**-prozesua ahalik eta makalena izan dadin, azterketa erreologikoak eta tratamendu fisiko-kimiko bereziak beharrezkoak dira.

Industriagintzaren beste atal guztiz ezberdin batetara joaz, interesgarria izan daiteke harkaitz-zulatze prozesuetan erabiltzen diren lohien erreologia. Harkaitzak zulatzea, edo orokorrago edozein lur-mota zulatzea, beharrezkoa izaten da, adibidez, prospekzio geologikoetan eta petrolio-bilketan.

Zulagailuak higidura birakariaz egiten du zuloa eta bere lana errazteko, aspaldidanik erabili izan dira taladroa eta zuloaren artean jaurtikitzen diren lohiak. Sinplifikatuz, lohi hauek,

Couette edo zilindro ardatzkideen motako fluxua jasango dute. Lohia ren eginkizuna bete dadin, zenbait propietate erreologiko izan beharko ditu. Adibidez, labaintzeko likido newtondar bat erabil genezakean, baina errotatze-abiadura handietan likido pseudoplastiko bat aproposagoa izango da, liskatasun txikiagoa izango bait du. Bestalde, zenbait kasutan, taladroak harkaitz porotsuak zulatzen dituenean, lohi-esegidura labainkorra galtzea gerta daiteke, harkaitzaren poroetatik isuriz doalako. Hau izan daiteke, adibidez, harkaitz hareatsuen kasua. Lohi-esegidura labainkorra gal ez dadin, bere liskatasunak ahalik eta handiena izan behar du. Azken hau, itxuran behintzat, gorago esan dugunarekin kontrajarria dago, baina kontuan izan behar dugu taladroa geldirik dagoenean iragazten dela lohia poroetatik. Beraz, abiadura txikietan liskatasuna handia bada, eta abiadura altuetan liskatasuna baxua baldin bada, bi baldintzak bete ahal izango ditugu. Jokaera plastikoa eta pseudoplastikoa duen esegidura bat erabili beharko dugu.

Lohi hauek, lur edo harkaitz-apurrak zuloaren hondoan pila ez daitezen, laguntza eskein dezakete. Beren dentsitatea ahalik eta altuena delarik, harkaitz-apurrek gora joko dute eta errazago kanporatuko dira.



6.Irudia: Fluxu-kurba %6 Bentonita esegidurarentzat (Erref. Walters).

6. irudian lohi-esegidura labainkari baten fluxu-kurbak aurkezten ditugu. Ikus daitekenez, mozte-abiadura altuetan (taladroaren abiadura altuei dagokiona) tentsioa handitzen doa baina malda -hots, liskatasuna- abiadura baxuetan baino txikiagoa da. Irudi honetan agertzen dugun esegidura labainkaria honako elementu hauek osatzen dute: ura (esegidura oinarria), sodio bentonita, karboximetil zelulosa eta barita. Osagai hauetatik, bakoitzak bere papera betetzen du. Sodio bentonita monmorilonitaz ($Al_{x-2}\ Mg_x\ Si_4$) osatuta dago; monmorilonitaren konfigurazio bereziak (geruza tetrahedriko eta okaedrikoak) (12), **gel** itxurako egitura nahiko egonkorra sortarazten du, uretan esegitzean. Egitura honek plastikotasuna posible bihurtzen du (gogora **a** eta **b** faktoreak).

Karboximetil zelulosa polimero naturalak jokatzen duen papera, **b** faktorearen bigarren atalean adierazten da. Izan ere, polimero honek, polimero gehienak bezala, jokaera pseudoplastikoa aurkezten du uretan disolbatzean, beraz, honak lohi-esegiduraren pseudoplastikotasuna eragingo du.

Barita izeneko mehari dagokionez, bere dentsitatea 4.5 g/cm^3 da eta esegidurari gehitzean honen dentsitatea handitzen da, harkaitz eta lur-apurren flotazioa lagunduz.

Botikak era askotara aurkez daitezke beren kontsumoreko: oreak, kremak, ukenduak, tabletak, hautsak, likidoak, etab. Nahiz eta kasu gehienetan erreologia oso aspektu garrantzitsu eta interesgarria izan (adibidez, kremak ondo igurtzeko, esegidura batek bere propietateak denboran zehar mantentzeko, pastila bat irensgarria izan dadin, etab.) liburu honetan txertatzen diren esegiduretaz bakarrik mintzatuko gara.

Txertatzen diren botikek, funtsean, bi prozesu erreologiko jasatzen dituzte: xiringan gertatzen den fluxua eta odolarekin batera zainetan barrena isurtzean gertatzen den fluxua. Bi kasuetan, Poiseuille-ren fluxua da. Gainera ez dugu ahaztu behar Poiseuille-ren ikerketaren lehenengo helburua odolaren fluxua zainetatik zehar aztertzea izan zela.

Likido newtondar baten 2 **ml**, 0.2 **mm**-ko diametroa duen txertatze-horratz batetik 10 segundotan pasatzen bada, prozesu honetan gertatzen den mozte-deformazio abiadura $2.5 \times 10^5\ sg^{-1}$-takoa izango da (ikus 7. kapitulua). Baldintza berdinetan, baina 0.5 **mm** dituen horratz bat erabiliz, mozte-abiadura $1.6 \times 10^4\ sg^{-1}$-takoa izango da. Bestalde, xiringaren tobera edo pistoiak eragiten duen partean sortzen diren deformazio-abiadurak askoz ere txikiagoak izango dira. Mozte-deformazio abiaduraren aldaketa handiak izan daitezke, beraz, txertaketan. Botika bat, esegidura- gisa txertatzeko, nahiz eta berez oso eraginkorra bada ere, jokaera dilatantea aurkezten badu, ez da erabilgarria izango. Txertaketan sortzen diren deformazio-abiadura altuetan liskatasuna handitzen badoa (jokaera dilatantea) prozesua ozo zaila izango da.* Hori dela eta, txertaketara-

* Are gehiago, esegidurak jokaera biskoelastikoa (puztea, etab.) agertzen badu.

ko esegidurak prestatzen direnean, botikaren eraginkortasun medikoa ez ezik, jokaera pseudoplastikoa (edo gutxienez newtondarra) lortzeko formulazioak egin behar izaten dira.

Zentzu honetan, interesgarria da, adibidez, prokaina penizilina G delakoaren ur-esegiduren erreologia kontsideratzea (15). Botika honen fluxu-kurba aztertuz, honako berezitasunak azpimarra daitezke: tentsio minimo bat behar dela fluxua izan dadin (plastikotasuna), jokaera pseudoplastikoa gertatzen dela fluxua dagoenean eta sistemaren itzulgarritasuna, hots, denboraren ez-eraginkortasuna agertzen dela. Pseudoplastikotasunaren interes praktikoa txertatzeko unean agertzen da, gorago esan dugun bezala. Baina, pseudoplastikotasunaren eta itzulgarritasunaren ekintza esegidura zainetan sartzen denean nabaritzen da. Izan ere, hauei esker, esegidurak deposito nahiko tinkoa (oso liskatsua) osatzen bait du lehen unean, eta gero, piskanaka-piskanaka, antibiokikoa odol-korrontean sartuz joaten da, bere ekintza eraginkorragoa bihurtuz.

ERREFERENTZIAK

ERREFERENTZIA OROKORRAK

- H.G.Muller "Introducción a la reologia de los alimentos" Editorial Acribia Zaragoza (1978).

- K.M.Beazley in "Rheometry: Industrial Applications" Edited by K.Walters Research Studies Press (1980).

ERREFERENTZIA BEREZIAK

1.- A.S.Szczesmiak. Food Technol. 27,74,1971.

2.- G.W.White, J.Fd.Technol. 5,1 (1970).

3.- G.M.Bateman and P.F.Sharp, J.Agric. Res. 36,647 (1928).

4.- J.Price-Jones. The Rheology of Honey. G.W.Scott-Blair. Foodstuffs, their plasticity, fluidity ando Consistency. North Holland (1953).

5.- D.De Kée ando G.Turcotte. Chem. Eng. Commum. 6,273 (1980).

6.- J.W.Robbins. Presented at the 33rd Annual Production Conference of the Pennsyilvania Manufacturing Confectiones Association. May 1979.

7.- M.Blackman. Trans. Farad. Soc. 44,205 (1948).

8.- R.Lapasin, A.Papo ando G.Torriano, VIII International Congress on Rheology Naples (1980). Astarita et al. argitaratua Plenum Press (New York). 569 orrialdea.

9.- Xabier Oregi Tomasena. Tesina de Lidenciatura. Facultad de Ciencias Químicas. San Sebastián (1983).

10.- H.Münstedt. Polym. Eng. Sci. 21,259 (1981).

11.- K.M.Beazley. Op.Cit. 343 orrialdea.

12.- H.Van Olphen "Clay Colloid Chemistry". John Wiley and sons (1977). 5-garren kapitulua.

13.- A.Grace. Sylodex Agents thixotropiques et epaisissant (Kraft S.A. Laborategiko liburutegian).

14.- H.Van Olphen. Op. Cit. 7-garren kapitulua.

15.- S.S.Ober, H.C.Vicent, D.E. Simon and K.J.Frederic, J.Am.Pharm. Assoc. 47,667 (1958).

16.- E.Costell, G.Clemente y L.Durán. Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment. 22,539 (1982).

A. ERANSKINA

1.TAULA

Koordenatu kartesiarrak (x, y, z)

Ekuazio dinamikoak:

$$\text{x osagaia: } \rho\left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x\frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_x}{\partial z}\right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \left(\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial z}\right) + \rho g_x \quad (A)$$

$$\text{y osagaia: } \rho\left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x\frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_y}{\partial z}\right) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \left(\frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zy}}{\partial z}\right) + \rho g_y \quad (B)$$

$$\text{z osagaia: } \rho\left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x\frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}\right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \left(\frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z}\right) + \rho g_z \quad (C)$$

2.TAULA

Koordenatu zilindrikoak (r, θ, z)

Ekuazio dinamikoak:

$$\text{r osagaia: } \rho\left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z\frac{\partial v_r}{\partial z}\right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\sigma_{rr}) + \frac{1}{r}\frac{\partial \sigma_{r\theta}}{\partial \theta} - \frac{\sigma_{\theta\theta}}{r} + \frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial z}\right) + \rho g_r \quad (A)$$

$$\theta \text{ osagaia: } \rho\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial \theta}{\partial v_\theta} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z\frac{\partial v_\theta}{\partial z}\right) = -\frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial \theta} + \left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\sigma_{r\theta}) + \frac{1}{r}\frac{\partial \sigma_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \sigma_{\theta z}}{\partial z}\right) + \rho g_\theta \quad (B)$$

$$\text{z osagaia: } \rho\left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}\right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\,\sigma_{rz}) + \frac{1}{r}\frac{\partial \sigma_{\theta z}}{\partial \theta} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z}\right) + \rho g_z \quad (C)$$

3.TAULA

(r, θ, φ) koordenatu esferikoak

Ekuazio dinamikoak:

r osagaia:

$$p\left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin\theta}\frac{\partial v_r}{\partial \phi} - \frac{v_\theta^2 + v_\phi^2}{r}\right)$$

$$= -\frac{\partial p}{\partial r} + \left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\sigma_{rr}) + \frac{1}{r \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sigma_{r\theta}\sin\theta) + \frac{1}{r \sin\theta}\frac{\partial \sigma_{r\phi}}{\partial \phi} - \frac{\sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\phi\phi}}{r}\right) + pg_r \quad (A)$$

θ osagaia:

$$p\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin\theta}\frac{\partial v_\theta}{\partial \phi} + \frac{v_r v_\theta}{r} - \frac{v_\phi^2 \cot\theta}{r}\right)$$

$$= -\frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial \theta} + \left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\sigma_{r\theta}) + \frac{1}{r \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sigma_{\theta\theta}\sin\theta) + \frac{1}{r \sin\theta}\frac{\partial \sigma_{\theta\phi}}{\partial \phi} + \frac{\sigma_{r\theta}}{r} - \frac{\cot\theta}{r}\sigma_{\phi\phi}\right) + pg_\theta \quad (B)$$

φ osagaia:

$$p\left(\frac{\partial v_\phi}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\phi}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_\phi}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin\theta}\frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} + \frac{v_\phi v_r}{r} + \frac{v_\theta v_\phi}{r}\cot\theta\right)$$

$$= -\frac{1}{r \sin\theta}\frac{\partial p}{\partial \phi} + \left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\sigma_{r\phi}) + \frac{1}{r}\frac{\partial \sigma_{\theta\phi}}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin\theta}\frac{\partial \sigma_{\phi\phi}}{\partial \phi} + \frac{\sigma_{r\phi}}{r} + \frac{2\cot\theta}{r}\sigma_{\theta\phi}\right) + pg_\phi \quad (C)$$

B. ERANSKINA

A

a = Yamamoto-ren zenbakia
a_T = lerratze-faktorea
ABS = akrilonitrilo/butadieno/estirenoa

B

$B(t)$ = konpresio-konpliantza
B^* = konpresio-konpliantza konplexua

C

C = kontzentrazioa
C_c = kontzentrazio kritikoa

D

d_j = extruituaren diametroa
d_j/D = puzte-koefizientea
D = hileodiaren diametroa
D_e = Deborah-ren zenbakia
D_R = toberaren diametroa
D_R/D = Tobera eta hileodiaren arteko diametro-erlazioa
$D(t)$ = luzatze-konpliantza

E

E_a = Eraginkortze-energia
$E(t)$ = Young-en modulua

F

f = bolumen libre espezifikoa
F = indarra

G

G_e = oreka-modulua
G_N^o = oreka probisionaleko modulua
$G'(s)$ = pilatze-modulua
$G''(s)$ = galtze-modulua
$G(t)$ = lasaikuntza-modulua
G^* = Lasaikuntza-modulu konplexua

H

HDPE = dentsitate altuko poli(etileno)a

J

J_e = oreka-konpliantza
J_e^o = fluxu-konpliantza
J_g = konpliantza beiratsua
J_N^o = oreka probisionaleko fluxu-konpliantza

J' = pilatze-konpliantza
J'' = galtze-konpliantza
$J(t)$ = konpliantza-funtzioa
J^* = konpliantza-funtzio konplexua

K

K = Boltzmann-en konstantea
$K(t)$ = lasaikuntza-modulu bolumetrikoa
K^* = lasaikuntza-modulu bolumetriko konplexua

L

L = luzera
L/D = hileodi baten luzera/diametro erlazioa
LDPE = dentsitate baxuko poli(etileno)a

M

M_c = pisu molekular kritikoa
M_w/M_n = polidispertsitatea (polisakabanatze-indizea)

N

n = pseudoelastikotasun-indizea
n_B = Bagley-ren zuzenketa
N = sareatze-maila
N_1 = tentsio normalen diferentzi nagusia
N_o = Avogadro-ren zenbakia

P

p = presio isotropikoa
P = presioa
PB = poli(butadieno)a
PDMS = poli(dimetilsiloxano)a
PE = poli(etileno)a
PIB = poli(isobutileno)a
PMMA = poli(metil metakrilato)a
PP = poli(propileno)a
PS = poli(estireno)a
PVA = poli(binil azetato)a

Q

Q = fluxu-abiadura

R

R = erradioa; gasen konstantea
R_e = Reynolds-en zenbakia; makromolekula baten erradioa

S

S_R = berreskuratutako deformazio elastikoa
$(S_R)_c$ = distortsioaren hasierako deformazio elastikoa

T

t = denbora
T = momentua; tenperatura absolutua
T_g = beira-trantsiziozko tenperatura
T_R = erreferentzia-tenperatura

U

U_i = desplazamendua

V

<v> = masaren batezbesteko abiadura
V_i = desplazamendu-abiadura
V_L = tiratze-abiadura
V_0 = extrusio-abiadura; bolumen soila
V_f = bolumen librea

X

X_i = puntu baten koordenatua

α = sarrera-angelua; expantsio-koefiziente termikoa

β = konpresibilitate-faktorea

γ = deformazioa

$\dot{\gamma}$ = deformazio-abiadura

$\dot{\gamma}_c$ = deformazio-abiadura kritikoa

γ_{ij} = deformazio-tentsorea

$\dot{\gamma}_{ij}$ = deformazio-abiaduraren tentsorea

$\dot{\gamma}_E$ = deformazio-abiadura elongazionala

$\Gamma(A)$ = gamma funtzioa

δ = desfasea

δ_{ij} = Kronecker-en delta

tg δ = galtze-tangentea

$\Delta V/V$ = bolumen-aldaketa erlatiboa

η = liskatasuna

$[\eta]$ = liskatasun intrintsekoa

η' = liskatasun dinamikoa

η'' = liskatasunaren irudizko osagaia

η_E = liskatasun elongazionala

η^* = liskatasun konplexua

η_o = liskatasun newtondarra

λ = lasaikuntza-denbora

ξ = deformazio-denbora; marruskadura-faktorea

ρ = dentsitatea

σ = tentsioa; faktore esterikoa; babeste hidrodinamikoa

σ_{ij} = tentsio-tentsorea

$\sigma_{11} - \sigma_{22}$ = tentsio normalen diferentzia nagusia

$\sigma_{22} - \sigma_{33}$ = tentsio normalen diferentzia bigarrena

τ = lasaikuntza-denbora

$\varphi(\sigma)$ = babeste-gaitasunaren funtzioa

Φ = bolumen frakzionala; gradiente newtondarra

$\Phi(\sigma_{21})$ = abiadur gradientea

ψ_1 , ψ_2 = funtzio biskoelastikoak

ω = frekuentzia

$\omega(r)$ = abiadura angeluarra

Ω = abiadura angeluarra