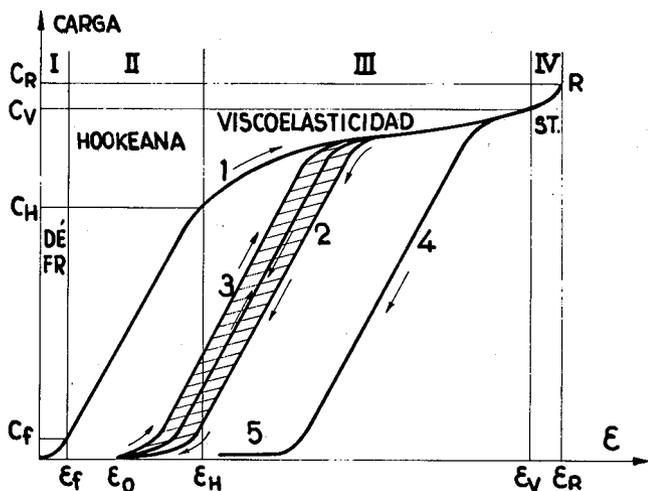


## II. RELACIONES PROPIEDADES REOLOGICAS Y ESTRUCTURAS

### 1. INTRODUCCION

Si consideramos el diagrama carga-alargamiento de una probeta de una fibra, por ejemplo de una fibra artificial clásica: la viscosa, se pueden discernir varias zonas. Fig. 11. La zona I corresponde al desrizado de la fibra que requiere cierta carga  $c_f$  a la cual corresponde un alargamiento  $\epsilon_f$ , que puede ser considerado como el verdadero origen de los alargamientos; la zona II corresponde a la parte «hookeana» del diagrama en la cual las cargas y las deformaciones son proporcionales y la elasticidad, inmediata; la zona III es la denominada viscoelástica en la cual aparece la elasticidad diferida: esto se traduce por la formación de un ciclo 2-3 cuando se disminuye la carga y se la aumenta luego: la superficie de este ciclo es trabajo perdido que se disipa en calor (frotamiento interior). Si se repiten estas cargas y descargas el ciclo se reduce y al cabo de  $n$  ciclos, el ciclo se reduce a una línea única: se ha alcanzado entonces el acondicionamiento mecánico; todo sucede como si el origen de las deformaciones estuviera en  $\epsilon_0$ .



11

Si se aumenta la carga hasta  $C_i$  y se la suprime luego, el trayecto de regreso 4 termina por un arrastre 5. Si la fibra se moja entonces en agua caliente —sin tensión— el arrastre continúa eventualmente hasta 0.

En otras palabras, la deformación «permanente» plástica, deja de ser permanente por el hecho del tratamiento acuoso en caliente y se manifiesta como reversible. Esto significa también que las nociones de elasticidad diferida y de plasticidad, son relativas.

En la zona II, el módulo elástico relativamente elevado sugiere la existencia de una elasticidad de cohesión, mientras que lo que sucede en la zona III recuerda los fenómenos entrópicos.

Según las teorías clásicas la zona II dependería de las regiones fuertemente organizadas denominadas cristalinas, mientras que la zona III estaría regida por las regiones amorfas de la fibra. Sin embargo es difícil admitir que las partes de fuerte cohesión se deforman antes que las partes de débil cohesión.

Para comprender mejor lo que sucede, vamos a profundizar en estas nociones de elasticidad de cohesión, de elasticidad entrópica, y de viscoelasticidad.

## 2. ELASTICIDAD DE COHESION EN UN CRISTAL

Un cristal está compuesto de moléculas, de átomos o de iones en gran número. Las teorías actuales referentes a las fuerzas intermoleculares no explican más que las interacciones entre algunas moléculas simples.

Una molécula se define (Buckingham, 1970) como un grupo de átomos (o un átomo único) por su energía de enlace muy grande en relación con la energía de agitación térmica (igual a  $1/2 kT$  por grado de libertad). De este hecho, pueden crearse interacciones entre la molécula y su espacio circundante sin que ella pierda su identidad. La fuerza  $f$  que interviene en la interacción entre dos moléculas monoatómicas puede definirse por:  $f = \partial u / \partial r$ , donde « $u$ » es la energía potencial y  $r$  el vector internuclear. Si se trata de moléculas poliatómicas, también debe tenerse en cuenta la vibración y la rotación de los núcleos. La energía de interacción es generalmente pequeña en relación con las energías electrónicas y vibracionales, pero puede ser grande en relación con la diferencia de niveles de rotación.

De hecho, la evaluación de la energía debe hacerse en función de la posición relativa y de la orientación de las moléculas; para simplificar la aproximación, se considera una energía global, siendo clásica la representación de  $u$ , energía potencial identificada con la energía de interacción, en función de la distancia  $r$ ; la forma de la curva resulta de los efectos a corto y largo radios de acción, efectos que varían con  $r^{-n}$  o con  $e^{-Ar}$  de las diferentes contribuciones; electrostática, magnética, de inducción (o de polarización), de dispersión, de «resonancia», y de recubrimiento. Cada una de estas contribuciones pueden manifestarse por una atracción ( $u$  «negativa», es decir:  $\partial u / \partial r$  positivo) o una repulsión ( $\partial u / \partial r$  negativo), con un efecto aditivo o no aditivo.

Por este hecho, es ilusorio querer dar una expresión exacta sencilla teniendo en cuenta todos estos efectos y especialmente en el caso de sustancias macromoleculares.

Para el fin de nuestras consideraciones adoptaremos pues una visión esquemática, global, cualitativa y clásica.

Supongamos un cristal formado por moléculas monoatómicas de una sola especie; si se secciona el cristal en dos partes, se puede expresar la energía potencial del sistema constituido por las dos mitades del cristal en función de la distancia  $r$  que separa estas dos mitades (Fig. 13).

La distancia  $r_0$  corresponde a la que existía entre las dos mitades antes de la separación. Si se quisiera reducir esta distancia, las fuerzas de repulsión prevalecerían, lo que se traduce en la forma de la curva de energía potencial (13a) en su primer tramo; la distancia  $r_0$  corresponde a una posición de equilibrio.

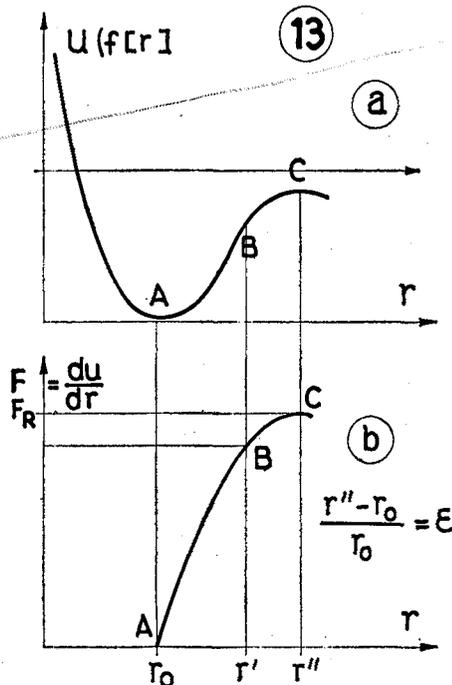
Si aumentamos la distancia, la fuerza exterior necesaria para esta separación crecerá hasta el momento en que, a la distancia  $r''$ , toma su valor máximo para disminuir rápidamente; esta fuerza máxima puede ser asimilada a la resistencia a la tracción, y la distancia:  $(r'' - r_0)$ , relacionada con  $r_0$ :

$\frac{r'' - r_0}{r_0} \times 100$  (para expresarla clásicamente en porcentaje) corresponde al alargamiento a la rotura.

Mientras el alargamiento impuesto por la fuerza exterior permanezca inferior a  $(\frac{r'' - r_0}{r_0} \times 100)$ , si se suprime la acción de la fuerza exterior, las fuerzas de atracción, de cohesión volverán a llevar la distancia a  $r_0$ . En este caso se habla de elasticidad de cohesión.

Sería el origen de la deformación «hookeana», para la cual la fuerza exterior es proporcional al desplazamiento, y eso de manera «inmediatamente» reversible, aunque según la curva Fig. 13b, la fuerza no sea rigurosamente proporcional a  $r$ .

Cuando se ha superado el alargamiento elástico, nos encontramos con una deformación plástica, irreversible esta vez, la cual es el resultado de un deslizamiento que ocurre en planos bien definidos, paralelos a un plano reticular llamado: «plano de deslizamiento» que sigue a la «dirección de deslizamiento»; el deslizamiento empieza cuando la componente de los esfuerzos cortantes a lo largo de la dirección de deslizamiento alcanza un valor crítico: «el umbral de plasticidad» llamado a veces «constante de Schmidt». Estos umbrales de plasticidad para probetas metálicas, son en general mucho más débiles que el límite calculado a partir de los datos, por ejemplo, de calor de sublimación o de compresibilidad hidrostática, que estiman globalmente las energías de interacción o de enlace. Esta debilidad relativa de los materiales es imputada a las dislocaciones: son defectos localizados en hileras de red: bajo el esfuerzo, estos defectos se desplazan y el deslizamiento sería entonces el resultado del barrido del plano de deslizamiento por una línea de dislocación, este barrido se haría por «saltos», el esfuerzo que habría que proporcionar sería el que es necesario al desplazamiento que sigue



a un salto: así se explica que este esfuerzo sea notoriamente menor que el que requeriría el desplazamiento en bloque de todo un plano sobre su vecino. En un cristal, el movimiento de una dislocación vendría determinado por un esfuerzo y una temperatura.

En resumen, en un cuerpo cristalino, la elasticidad «hookeana» sería imputable a las fuerzas de cohesión, y la deformación plástica a un deslizamiento que es el resultado de un barrido del plano de deslizamiento por una línea de dislocaciones:

Cuando se permanece en la zona de la elasticidad perfecta, los átomos no escapan de su posición de equilibrio. En la deformación elástica haciendo intervenir solamente la cohesión del material, la energía desplegada es absorbida por los átomos modificando su energía interna (Fig. 13a:  $U f(r)$  «vuelve a subir»). A esta modificación corresponde un aumento de volumen; al suprimir el esfuerzo, la energía que había sido desplazada por éste es restaurada integralmente.

### 3. ELASTICIDAD ENTROPICA (DE CAUCHO)

En reposo, el elastómero se revela por difracción a los rayos X, como amorfo. Sin embargo, como indica su nombre, es «altamente elástico», es decir que la deformación importante (varias centenas de %) es (prácticamente) inmediatamente reversible si se suprime el esfuerzo necesario para su alargamiento. Su elasticidad no es pues de «cohesión», sino de origen entrópico.

El modelo de elasticidad entrópica es el *gas perfecto*: su elasticidad se traduce por la ley de Mariotte:  $pV = \text{cste}$ , y para la temperatura  $T$ , esta constante es  $RT$ .

Por definición, para el gas perfecto, las interacciones entre elementos cinéticos son nulas o por lo menos despreciables, no hay ninguna fuerza de cohesión entre las diferentes partículas.

La presión de este gas es debida esencialmente a los choques de las moléculas contra las paredes; la elasticidad se manifiesta sencillamente por *una expansión a temperatura constante*. El trabajo suministrado al exterior es:

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p \, dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{RT \, dV}{V} = RT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Como el trabajo de expansión se hace a temperatura constante, la energía interna  $U$  —que depende sólo de la temperatura, según la ley de Joule— no varía. Por consiguiente todo el calor:  $Q$  suministrado por el termostato para mantener la temperatura constante durante la expansión, es igual a  $W$ . De lo que se deduce:

$$\frac{\Delta Q}{T} = R (\ln V_B - \ln V_A) = \Delta S$$

La variación de volumen corresponde pues únicamente a una variación de la entropía; en otros términos, la entropía aumenta con el aumento de volumen: el mecanismo de elasticidad del gas perfecto reside, pues, en *el principio de que un sistema tiende siempre a aumentar su entropía, a aumentar su estado de desorden, para adoptar la configuración más probable*. En el caso del gas perfecto, el efecto del trabajo de compresión será reducir la entropía del gas, es decir hacerlo pasar de un estado a otro de menor probabilidad; por el hecho de la elasticidad entrópica, tenderá a recobrar su estado más probable a la temperatura  $T$ . Este principio de la entropía es general.

Para obtener la elasticidad entrópica de un sólido macromolecular, es preciso

asegurar la posibilidad de desorden, pues, con fuerzas de interacción moleculares reducidas; para evitar el deslizamiento indefinido que corresponde entonces a una salida *irreversible*, es necesario religar sólidamente, de lugar en lugar, las macromoléculas, constituyendo una red tridimensional de mallas muy grandes en relación con un segmento C-C. Estas consideraciones han sido la base de los trabajos de Meyer y de su escuela (1932, 1935), de Kuhn (1934, 1936) que han marcado el desarrollo de las teorías termodinámicas de la elasticidad del caucho de las cuales recordaremos lo esencial.

Para efectuar una deformación en un elastómero, hay que efectuar una cantidad de trabajo  $dW$ . Si esta deformación es reversible, recuperable, este trabajo corresponde a una modificación de la energía interna del material y el que reagrupa los cambios de calor  $dQ$  que acompañan a la deformación y el trabajo mecánico  $dW$  de ésta:  $dU = dQ + dW$ .

Se supone una deformación débil, o suficientemente progresiva para que el proceso pueda ser considerado como reversible:  $dU = TdS + dW$ .

Para un elastómero, se verifica que el coeficiente de Poisson es del orden de 0,49 a 0,5; por consiguiente, el volumen no cambia, y se considera la energía libre de Helmholtz:  $F = U - TS$ .

Cuando la extensión se efectúa, al equilibrio,

$$dW = dF = dU - TdS - SdT$$

y como se trabaja a temperatura constante,

$$dW = dU - TdS = dF.$$

Si una fuerza  $f$  produce según tal proceso isotermo y reversible, una variación de longitud  $dl$  sin cambio de volumen:  $dW = fdl$ , resultando de ello:

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,v} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,v}$$

Dos causas de naturaleza diferente originan la fuerza: —por una parte, la que está en relación con la energía interna ligada a la modificación de distancias entre ciertos átomos desplazándose en el campo de sus propias fuerzas mutuas de interacción (es decir en relación con la elasticidad de cohesión)— por otra parte, la que está en relación con la entropía, con el nivel de orden en el seno del material (es decir en relación con la elasticidad entrópica).

Para diferentes temperaturas y a  $l$  constante el coeficiente de temperatura de la fuerza:

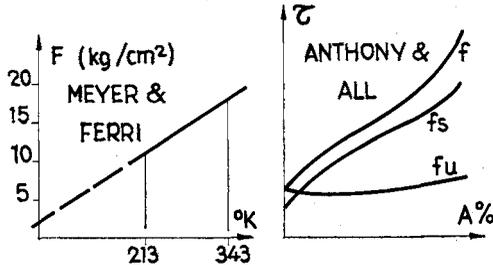
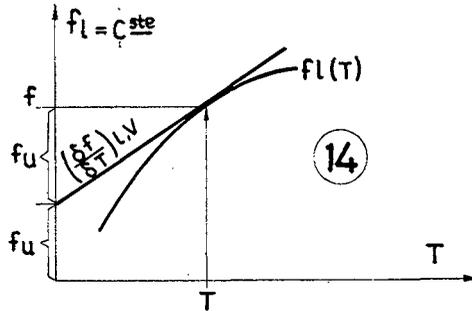
$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,v} = - \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,v} \text{ lo que da: } f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,v} + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,v} T$$

ya sea  $f = f_u + f_s$ , ya sea, traducido gráficamente (Fig. 14) con  $f$  que crece con  $T$  con  $T$ .

Si la curva  $f(T)$  es una recta, es que las variaciones de energía interna y las variaciones de entropía con el alargamiento son independientes de la temperatura; si esta recta pasa por el origen, es que el término de energía interna es cero: Meyer y Ferri (1935) comprobaron que para una probeta de caucho vulcanizado con 8% de azufre que  $f$  crece linealmente con  $T$  (entre 213 y 343°K) y la extrapolación a  $T = 0^\circ\text{K}$  proporciona una ordenada próxima a cero en el origen, lo que significa que la contribución debida a la variación de la energía interna es despreciable delante de la que es debida al efecto de la variación de entropía.

Estos resultados suscitan un cierto número de observaciones:

$$f = \left[ \frac{\delta U}{\delta l} \right]_{T,V} - T \left[ \frac{\delta f}{\delta T} \right]_{l,V} = f_u + f_s$$



a) A la elasticidad de origen entrópico corresponde un módulo de  $10^3$  a  $10^5$  más débil que el que corresponde a la elasticidad de cohesión de un cristal.

b) La deformación reversible que corresponde a la elasticidad entrópica es del orden de  $10^3$  mayor que la que corresponde a la elasticidad de cohesión de un cristal.

c) Se ha admitido que no había variación de volumen; de hecho, es preciso tener en cuenta una dilatación como efecto de la temperatura: es por eso que en lugar de una longitud constante, es preferible considerar una relación de extensión  $T_i = (L/L_0) T_1$  a las diferentes temperaturas  $T_i$ : en relación con la variación de volumen sería preciso tener en cuenta el efecto de una presión hidrostática  $P : PdV$  que, para los elastómeros es de  $10^3$  a  $10^4$  veces fdl.

d) Por último es preciso igualmente tener en cuenta la cristalización por estiramiento (que empieza para el caucho a partir del 300 % de alargamiento) y que impone la introducción del factor: calor de recristalización.

En resumen, así, en relación con la elasticidad de cohesión, la elasticidad del caucho se distingue por su efecto, cuando se eleva la temperatura de la probeta, el módulo aumenta lo que se traduce experimentalmente:

— para mantener un elastómero a longitud de extensión constante, la fuerza necesaria debe crecer,

— recíprocamente, si se mantiene la fuerza constante, la longitud disminuye.

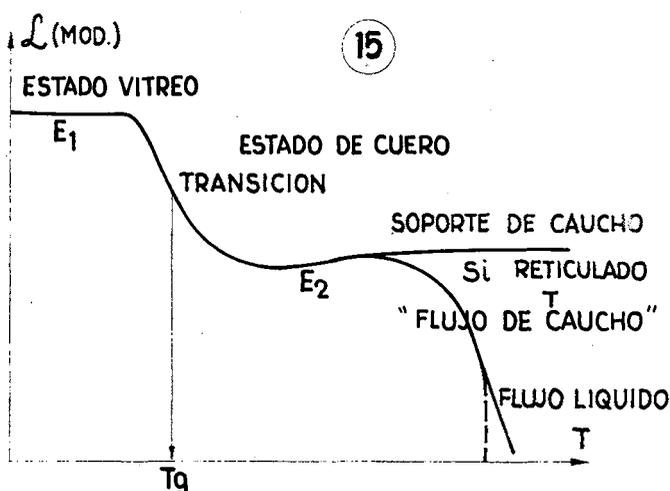
Por otra parte, si se estira bruscamente un elastómero, éste se calienta. Por último, la elasticidad entrópica se manifiesta a volumen constante. Todos estos



A una temperatura  $T$  suficientemente superior a  $T_g$  (e incluso a  $T_F$ ) su comportamiento es el de un líquido viscoso, por lo menos para débiles cizallamientos y en tanto no se descomponga.

Para una temperatura entre estos dos límites, el polímero tendrá un comportamiento denominado «viscoelástico», y debido a ello el módulo de elasticidad que corresponde a la componente elástica será fuertemente dependiente del tiempo y de la temperatura.

Una de las formas prácticas de estudiar el comportamiento reológico es seguir el (logaritmo del) módulo de cizallamiento o de tracción observado después de un tiempo dado constante, en función de la temperatura (Fig. 15).



El comportamiento viscoelástico se manifiesta tanto en el estado vítreo como en los estados «de aspecto de cuero», de caucho y líquido, pero con unas componentes viscosa y elástica de importancia relativa muy diferentes.

Este es el motivo por el cual el problema ha sido tratado esencialmente de manera global en lo que se refiere a fenómeno viscoelástico, que se distingue de la elasticidad pura (de respuesta instantánea, reversible y totalmente recuperable desde el punto de vista: trabajo) por una respuesta no inmediata, no del todo reversible ni totalmente recuperable desde el punto de vista: trabajo.

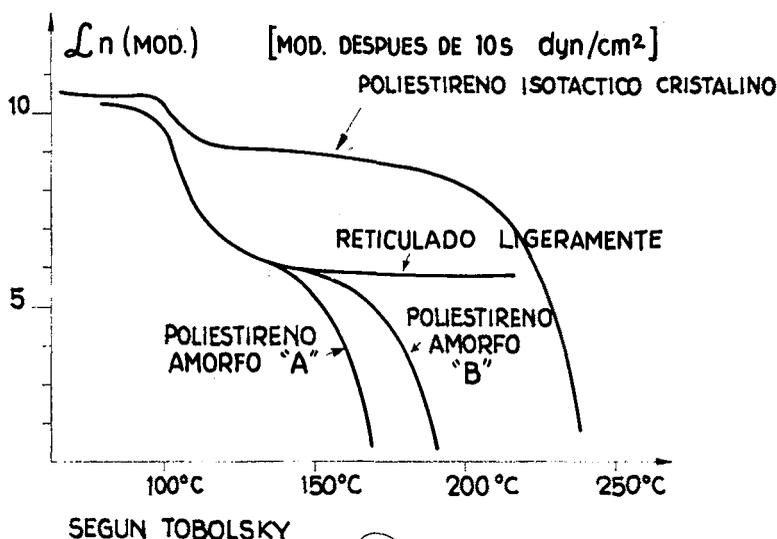
Así sometiendo bruscamente una probeta de polímero a una sollicitación mantenida constante, la deformación del polímero no se establece instantáneamente: todo sucede como si hubiera primero una fracción de respuesta casi-instantánea y otra que se establecerá sólo progresivamente.

En efecto, la substancia macromolecular mixta, no puede ser considerada como un cuerpo homogéneo de una sola fase; si groseramente se puede distinguir una fase cristalina y una fase amorfa, existen continuidades entre ellas; cada región reacciona al esfuerzo según un modo diferente, y el esfuerzo ya no puede ser homogéneo a escala de las cristalitas: habrá fuertes concentraciones de esfuerzo en las proximidades de los campos de transición; el equilibrio de las fases será roto por la deformación y los cambios podrán modificar la importancia de las fases: la entropía disminuye con la deformación, por el hecho también de una cristalización por estiramiento y de una mejor orientación en el campo amorfo; la pseudoreticulación engendrada por la participación de ciertas macromoléculas de las dos fases en evolución, modifica también las posibilidades de flujo.

Debido a ello, para tratar de separar la incidencia de las componentes «cristalina» y «amorfa» se recurre todavía a la experimentación directa.

Así se puede seguir la evolución del módulo  $\log E$  en función de la temperatura para un cuerpo en estado más o menos cristalino.

Tobolsky (1967) ha descrito el comportamiento de un poliestireno isotáctico (semi-cristalino) y de 2 poliestirenos esencialmente amorfos A y B, siendo A de masa molar más débil que B y al mismo tiempo ha puesto de manifiesto sobre estos 2 productos la incidencia de una débil reticulación (Fig. 16).



Se puede comprobar que la influencia de la masa molecular sólo se hace sentir a temperatura superior a  $T_g$ , en el campo del flujo elástico y del flujo líquido: una masa molar más grande desplaza esta parte de la curva  $\log E = f(T)$  hacia las temperaturas más elevadas; en cambio una *ligera reticulación* conduce a un comportamiento de caucho idéntico *cualquiera que sea la masa molecular*.

Este acercamiento pone de manifiesto los comportamientos por encima de  $T_g$  según las estructuras amorfas o cristalinas. Por otra parte, muestra que por debajo de  $T_g$ , la elasticidad es sensiblemente la misma que el polímero sea semi-cristalino o amorfo: la parte «cristalina» no parece dar más que una débil contribución suplementaria —en relación con la del campo amorfo vítreo— a la cohesión del conjunto. Además, ya que el módulo no varía mucho con la temperatura en el campo vítreo, parece indicar que se trate de una elasticidad de cohesión que domina.

Es verdad que la puesta en evidencia de la variación de módulo con la temperatura es difícil y delicada. Así, F. Linhardt (1966) ha demostrado la necesidad de operar rápida y bruscamente para no correr el riesgo de disimular el efecto entrópico por el efecto de flujo que se superpone y que es relativamente tanto más importante cuanto más elevada es la temperatura.

Otro aspecto del comportamiento viscoelástico es su carácter de *no-equilibrio*. En efecto, cuando se somete una substancia macromolecular a un esfuerzo fijo, se observa un *retraso* en la deformación; en el caso de un ciclo cerrado de deformación, eso se traduce por un *bucle de histéresis*, en el diagrama fuerza-deformación contrariamente a lo que se observa para una deformación en régimen

«hookeano»: este bucle representa una *energía disipada*. Cuanto más *baja es la temperatura*, más inmovilizados son los esfuerzos y más elevados se vuelven ciertos tiempos de retardación: la evolución espontánea hacia el equilibrio es lenta y en consecuencia, el bucle de histéresis será más importante. El *no-equilibrio mecánico* originará esta disipación de energía.

La disipación de energía es posible, incluso si el equilibrio mecánico es permanente; en efecto, las variaciones de volumen o de estructura que ocasiona la deformación provocan variaciones de temperatura como hemos visto —y en sentido inverso según se trate de cohesión o de entropía— el flujo de calor irreversible ocasiona, en virtud del segundo principio de la termodinámica, una disminución de energía cuando se ha vuelto a cerrar el ciclo; en este caso el *no-equilibrio térmico* originará la disipación de energía.

Una tercera forma de no-equilibrio puede intervenir, inherente a la estructura mixta: la deformación mecánica puede favorecer el ordenamiento de la fase amorfa e incluso su avance hacia el estado cristalino; el equilibrio de las dos fases cristalina y amorfa sólo puede hacerse progresiva y lentamente, y no podría ser alcanzado en el curso del ciclo mecánico propuesto: de ello resulta una *histéresis de "fase"* que ocasiona igualmente una disipación de energía: se trata aquí del *no-equilibrio de fase*.

Esta noción de no-equilibrio es fundamental. La contribución de cada una de las tres formas de no-equilibrio va en el mismo sentido: el bucle de histéresis mecánica es el resultante de las tres energías de disipación, que se traducen por una disipación de energía mecánica, transformada en calor con elevación de temperatura más o menos importante en función de las posibilidades de evacuación del calor así producido.

## 5. CASO DE LOS TEXTILES

Nuestra nueva hipótesis de trabajo será pues la siguiente: fuera de la parte periférica de orientación radial (la «piel», «cutícula» o «membrana primaria»...) la gran masa de una fibra está constituida por partes fuertemente organizadas, las fibrillas, las cristalitas, a cuyo alrededor se encuentran partes poco organizadas, «amorfas». En la interfase cristalina-amorfa, actuarán interacciones dependiendo de «enlaces secundarios» (interacciones Van der Waals, hidrógeno) consolidadas eventualmente, poco o mucho, por las moléculas que participan de los dos campos y que llamaremos por comodidad «cadenas intermedias».

Como quiera que la región «hookeana» es inmediatamente reversible, depende de una elasticidad de cohesión, pero que no concierne a las cristalitas, esta cohesión debe trabajar *ya sea en las interfases cristalinas amorfas, o en el seno mismo del campo amorfo*.

En efecto, la «cohesión» no es más que el resultado del campo de interacciones múltiples que pueden ejercerse especialmente en los puntos de acercamiento suficiente de cadenas, después de todo relativamente orientadas y no total y completamente apelonadas, desordenadas como si fueran libres e independientes dentro de un disolvente que las hinchara... Como los módulos observados son muy inferiores a los que deberían dar teóricamente las cristalitas, eso significaría que las interacciones son más débiles por el hecho del número más restringido de posibilidades de «enlaces secundarios» —de puntos de «contacto».

Por analogía con lo que parece suceder con los metales, se puede pensar que la cohesión en el origen de esta «elasticidad de cohesión» interviene esencialmente al nivel de las interfases.

Las interfases desempeñarán igualmente el papel de dislocaciones en el origen

de deslizamientos cuando la deformación haya superado el límite elástico de cohesión. Por analogía con un metal, el barrido del plano de deslizamiento por una línea de dislocación se haría por «Saltos» al nivel del «agujero», que se desplaza progresivamente: el esfuerzo que hay que proporcionar es el que es necesario para el desplazamiento del defecto que sigue un «salto», esfuerzo mucho menor del que requeriría el desplazamiento global de todo un plano sobre su vecino: la temperatura de transición vítrea es la temperatura a partir de la cual todo esfuerzo incluso muy pequeño aplicado en el plano de deslizamiento provocará el desplazamiento de la línea de interfase; por debajo de esta temperatura eso no podrá hacerse más que si el esfuerzo alcanza un valor umbral que es el esfuerzo límite de la elasticidad «hookeana». Esta temperatura corresponde a la intensidad de las vibraciones térmicas suficiente para romper las interacciones en las interfases. La adición de un «plastificante» de efecto «rompedor de enlaces» por la perturbación que trae a las interacciones en la interfase y en el seno del campo amorfo, hace el mismo efecto que una elevación de temperatura: así la fibra de viscosa mojada ya no tiene elasticidad «hookeana» de «cohesión» a temperatura ordinaria.

Las cadenas «medianeras» desempeñan ciertamente un papel importante de reticulación, a modo de un (ligero) vulcanizado, y facilitarán «la memoria» de las posiciones relativas iniciales de los campos cristalinos y amorfos.

Por eso, si hay un deslizamiento por una parte y orientación de las zonas amorfas por otra, en el momento en que se suprimen los esfuerzos de carga, el campo amorfo podrá obrar por un mecanismo entrópico para recuperar su estado inicial y provocar la vuelta elástica más o menos lenta y más o menos completa según las condiciones de estiramiento y de temperatura.

Por otra parte, la sollicitación mecánica de tensión tendrá por efecto en la zona amorfa, provocar una redistribución de los «agujeros»: en el estado desordenado, los agujeros serán numerosos y pequeños; en el estado «de tensión» ordenado, para un mismo volumen global de «agujeros», habrá menos, pues se encuentran reagrupados en "*agujeros más grandes*" y probablemente más accesibles.

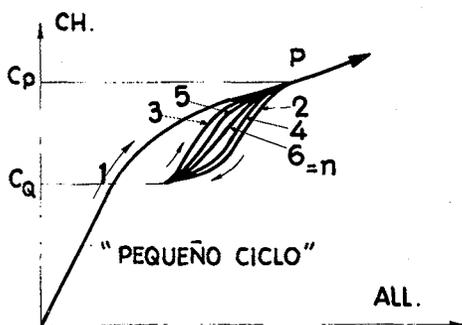
Este modelo tiene igualmente la ventaja de explicar por qué los «pequeños ciclos repetidos» (Champetier, 1965) (Fig. 17) de deslastrado parcial del esfuerzo y de reposición bajo carga durante algunos períodos, conduce a la estimación de un módulo elástico en la zona III, y que evoluciona según el alargamiento impuesto previamente.

La evolución de este módulo podría estar en relación con la modificación de las condiciones de cohesión de la interfase después de cierto deslizamiento, o incluso eventualmente de cohesión en el seno del campo amorfo, pues los módulos aparentes evolucionan (Fig. 17 según Champetier) en el sentido de un aumento, así pues las interacciones son mejoradas por el hecho de contactos más numerosos por mejor paralelización de las cadenas.

Nos resta decir una palabra acerca de la parte periférica. Estando ésta compuesta de macromoléculas más bien orientadas radialmente, podemos esperar una estructura similar a la del «alma» pero con superficies de hendidido, de dislocación, dirigidas hacia el centro. Eso se confirma, en ciertos casos, de modo visual por ciertos clisés obtenidos por Sotton.

## 6. LOS ESTADOS DE LAS MATERIAS TEXTILES

Para un metal se considera el estado sólido, luego por encima de una temperatura de fusión neta y fija, correspondiendo a una transición de primer orden, con un calor latente de fusión, el metal pasa al estado líquido. No sucede lo



SEGUN CHAMPETIER



17

mismo con las fibras textiles: algunas de ellas se descomponen antes de fundirse. Igual que para todas las sustancias macromoleculares se puede más o menos fácilmente distinguir una serie de estados en las transiciones más o menos francas. Es clásico considerar los diversos estados siguientes de una sustancia macromolecular:

— Puede estar en un *estado rígido*, «inmovilizado», vítreo y según la temperatura, se puede poner de manifiesto y discernir numerosas transiciones secundarias en función del aumento de los grados de libertad: oscilaciones más amplias, movimientos con modificación de los ángulos de valencia, movimientos de cadenas laterales... sin alcanzar sin embargo la libre rotación c-c.

— Por encima de la temperatura  $T_g$  de *transición vítrea* (llamada también: «transición plastoelástica», P. DUBOIS, 1973) toma un *estado viscoelástico* para el cual los segmentos de macromoléculas son animados por movimientos de oscilaciones y de rotación alrededor de su eje, sin gran cambio de la orientación general; es lo que se ha llamado el *movimiento microbrowniano* por oposición al movimiento macrobrowniano correspondiente al desplazamiento del centro de gravedad de toda una molécula como resultante de los desplazamientos de los segmentos que la componen (Kuhn W. 1934, 1939, Eyring y col. 1941). En estado de reposo, es decir en ausencia de todo esfuerzo, el movimiento microbrowniano lleva las moléculas del polímero al estado del mayor desorden estadístico posible; este movimiento contribuirá a cambiar la forma de las moléculas sin intervención exterior.

En estado de reposo, los centros de gravedad de las macromoléculas permanecen en posiciones estables y fijas. Bajo el efecto de un esfuerzo, los movimientos microbrownianos y macrobrownianos se verán afectados. El esfuerzo será sopor-

tado por las fuerzas de restablecimiento de la estructura en el estado más desordenado: después de la supresión del esfuerzo exterior, el movimiento microbrowniano originará la vuelta hacia una configuración análoga a la configuración inicial de desorden: entonces se habla de *elasticidad entrópica*.

Los movimientos macrobrownianos tendrán por consecuencia el flujo plástico de la materia, tanto más difícilmente reversible cuanto más importante sea este último.

Si existen algunos enlaces fijos, raros, verdaderas reticulaciones, la vuelta hacia la configuración inicial se verá facilitada, y si la movilidad de los segmentos es bastante grande, la respuesta elástica puede ser casi instantánea (por ejemplo: hilo de caucho vulcanizado, en caso contrario se habla también de elasticidad de caucho), el estado de equilibrio se alcanzará sólo después de cierto tiempo: se hablará entonces de "*elasticidad retardada*" o "*diferida*".

Si se aumenta más la temperatura, se alcanza la fusión, para la cual todas las cadenas se vuelven móviles y pueden deslizarse bajo el efecto de un esfuerzo; este estado no nos interesa aquí.

Aunque la temperatura de transición vítrea no sea neta (depende principalmente de la velocidad de enfriamiento de la substancia macromolecular) se asimila frecuentemente el estado vítreo a un estado sólido frágil.

En efecto, el estado vítreo corresponde a una inmovilización de los movimientos moleculares en relación con una viscosidad importante, generalmente del orden de  $10^{11}$  poises; cuanto más baja sea la temperatura, tanto más elevada será esta viscosidad y más difíciles los movimientos moleculares.

El comportamiento reológico *instantáneo* de una substancia macromolecular en estado vítreo recuerda al de un metal: se puede poner de manifiesto un comportamiento "*hookeano*" con un módulo elástico generalmente del orden de  $10^{10}$  a  $10^{12}$  dinas/cm.<sup>2</sup> (por % de alargamiento) es decir  $10^4$  a  $10^6$  daN/cm.<sup>2</sup> aproximadamente.

Al pasar al estado viscoelástico, a una temperatura T comprendida entre T<sub>g</sub> y T<sub>f</sub>, el módulo elástico cae a  $10^6$  —  $10^8$  dinas/cm.<sup>2</sup>, es decir  $10^1$  a  $10^2$  daN/cm.<sup>2</sup> aproximadamente. (A. J. Staverman, F. Schwarzl, 1956).

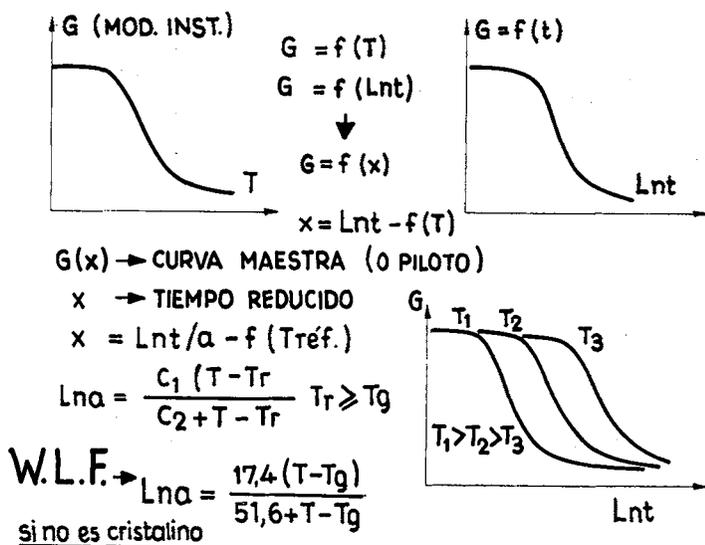
En cambio, si se sigue la evolución del módulo de *elasticidad instantánea en función de la temperatura*, se obtiene la curva clásica en forma de segundo pie de una n.

Y si se sigue la *evolución del módulo de elasticidad en función del logaritmo del tiempo t* (curvas de relajación de esfuerzo) se obtiene una curva del mismo aspecto. Si esta evolución del módulo G en función del tiempo t se sigue para diferentes temperaturas, se obtiene una familia de curvas del mismo aspecto, que se corresponden por traslación, según el principio de la equivalencia: tiempo-temperatura.

G depende pues de (ln t) y de (T); lo que permite definir una magnitud x partiendo de  $G(\ln t, T) = G(x)$ , con  $x = \ln t - f(T)$  ya que el módulo decrece si la temperatura aumenta, y G(x) siendo la curva «principal» o «piloto» o «reducida». (Fig. 18).

Todo sucede como si, cuando la temperatura del material se aumenta de un valor de referencia T<sub>r</sub> a un valor T, todos los tiempos de respuesta característicos de cada mecanismo fueran multiplicados por un mismo factor «a»: esto describe perfectamente el efecto primario de la temperatura que acelera la respuesta a una sollicitación. De hecho, f(T) es prácticamente independiente de la naturaleza del cuerpo vítreo (vidrio mineral, orgánico, polímero) y sigue la marcha:  $f(T) = \ln a + f(T_r)$ ; de lo cual se deduce:  $x = \ln \frac{t}{a} - f(T_r)$ , o:  $x = \ln \frac{t}{a} + \text{cte.}$

Por eso a x le llama también el «tiempo reducido».



Para estos *cuerpos vítreos*, la marcha casi universal de  $f(T)$  ha sido comprobada por Williams, Landel y Ferry (1955) habiendo probado que:

$$\ln a = \frac{c_1 (T - T_r)}{c_2 + T - T_r}$$

cualquiera que sea el valor de  $T_r$ , mientras que  $T$  y  $T_r$  sean superiores o iguales a  $T_g$ . Para  $T_r = T_g$  la constante  $c_1$  toma por valor: 17,4 y  $c_2$ : 51,6 lo que da la relación denominada W.L.F.

Es preciso, sin embargo, insistir en el hecho que esta relación W.L.F. permanece aproximativa (BUVET y ROBINET) y sólo se aplica bien a los cuerpos vítreos y tanto peor cuanto más cristalina sea una sustancia macromolecular.

Es evidente entonces que si, bajo el efecto de la temperatura y de un esfuerzo, hay una modificación de la cristalinidad, ya no hay correspondencia entre las curvas  $G(T)$  y  $G(\ln t)$ . Esto podría explicar también por qué según el tipo de sollicitación considerada, la temperatura de transición vítrea aparente cambia.

En efecto el comportamiento viscoelástico de las *sustancias macromoleculares* depende más bien de sus zonas amorfas y eventualmente de la interfase cristalina-amorfa: las fibras textiles naturales, celulósicas principalmente (algodón, lino, ramio) como tienen un contenido muy fuerte de partes cristalinas (80 a 95 %) tendrán un comportamiento viscoelástico muy restringido en relación con el de las fibras cuyos porcentajes de cristalinidad y de orientación son mucho más débiles.

Por esta razón, algunos investigadores textiles (Brown, 1955; Press, 1957) han estado tentados de asimilar la temperatura de transición vítrea a una temperatura de «fusión del campo amorfo», queriendo expresar con ello, que las cadenas macromoleculares de hecho, en este campo, toman un comportamiento viscoso, viscoelástico. Este comportamiento sería la consecuencia del relajamiento

suficiente más allá de  $T_g$  de los enlaces en el campo amorfo para permitir un movimiento microbrowniano y macrobrowniano.

Según los puntos de vista clásicos sobre los líquidos, un líquido presenta un orden a pequeña distancia y un desorden a gran distancia: el modo de rodear un elemento mediante otros colocados en su cercanía inmediata caracteriza la estructura del líquido, pero con un arreglo imperfecto, con lagunas tanto más numerosas cuanto más elevada sea la temperatura. En un vidrio, existe esta misma estructura de desorden, pero el desorden existe sólo en el espacio, permanece prácticamente fijo en el tiempo (en un intervalo de tiempo «razonable» a escala humana), mientras que en el líquido, el desorden está a la vez en el tiempo y en el espacio. El desorden en el tiempo no es otro que la autodifusión del líquido debida a la existencia de lagunas: sin embargo sólo es posible cuando la energía térmica de las moléculas (o de los trozos de moléculas para los polímeros) permite a estos elementos de estructura franquear las "barreras de potenciales" que separan la posición de equilibrio que ocupan de otra posición de equilibrio. El número de «saltos» por unidad de tiempo es función del número de lagunas, de la altura de las barreras de potenciales y de la temperatura según la fórmula general ARRHENIUS, lo que forma la base de los «Rate Processes» de Eyring y col (1941).

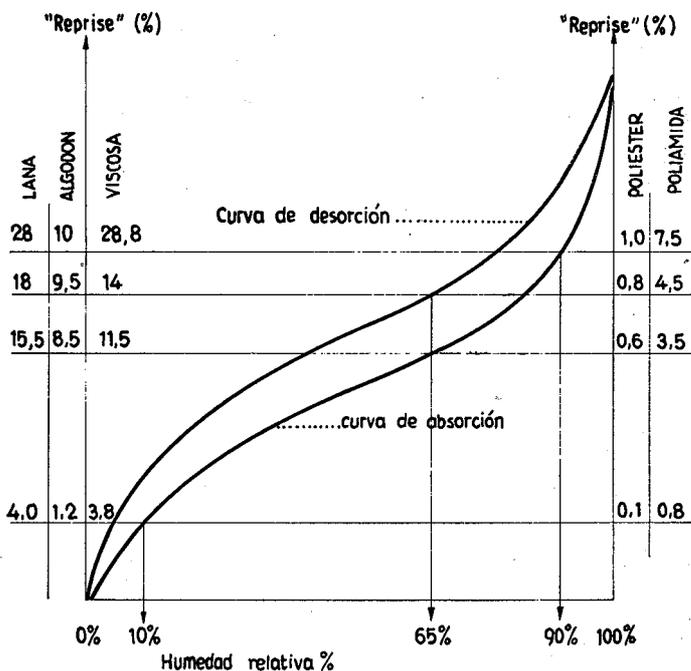
El estado vítreo corresponde a una inmovilización de esta autodifusión a consecuencia de la falta de energía suficiente para franquear las barreras de potencial (ver por ejemplo: Mathieu, 1958). Estas corresponden a los enlaces que pueden existir de lugar en lugar en el seno del campo amorfo, principalmente en el caso de fibras textiles; estos enlaces pueden ser de varias clases: interacciones: Van der Waals, hidrógeno y eléctrico («puentes salinos»), covalencia (por ejemplo: «puente» cistínico en la lana). Por ello cabe esperar cierta distribución de barreras de potencial y en consecuencia a una extensión de la  $T_g$ . Asimismo, la adición de un agente susceptible de modificar las interacciones Van der Waals e hidrógeno (lo que se ha llamado «rompedor de enlace hidrógeno» tendrá igualmente un efecto sobre los valores de las barreras de potencial y por consiguiente sobre la  $T_g$ .

Es bien conocido que la adición de «plastificante» rebaja la  $T_g$ ; (es clásico explicar esta acción por el efecto sobre el volumen libre, que es otro modo de abordar el problema y sobre el cual no insistiremos aquí). Así, el agua, que tiene un cierto efecto «rompedor de enlace hidrógeno», desempeña el papel de un plastificante.

Ahora bien, las fibras higroscópicas tienen contenidos de agua diferentes según su estado de equilibrio higrométrico: son pues sensibles a la atmósfera que las rodea y su comportamiento dependerá, en gran medida, de su contenido de humedad. Por este motivo, las caracterizaciones reológicas (y de fatiga) sólo tienen sentido si son efectuadas en una atmósfera que se mantiene constante en temperatura y sobre todo en humedad; para las fibras de origen natural o artificial, particularmente higroscópicas que, en condiciones denominadas «normales» (20°C, 65 % de H. R.), fijan más del 10 % de agua, no es indiferente considerar el (casi)-equilibrio de desorción o el (casi)-equilibrio de adsorción, pues el contenido de agua de un caso a otro puede variar en más del 1 % (en condiciones normales), con un efecto no despreciable sobre sus propiedades físicas. (Fig. 19).

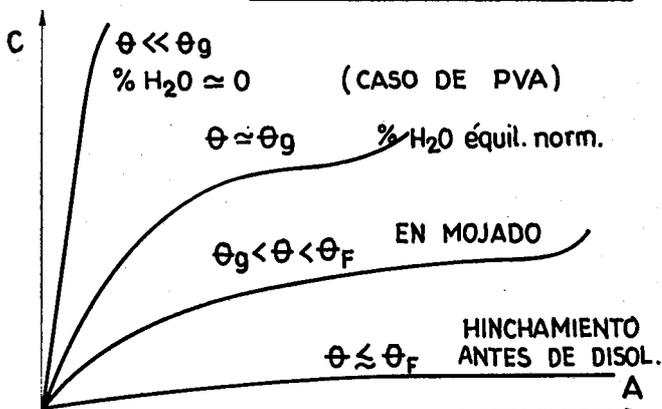
Por tanto para definir el estado de una materia textil, es preciso conocer no sólo su temperatura, sino también su contenido en agua, y el modo de llegar al (casi)-equilibrio de «sorción». Por este motivo también los ensayos mecánicos sobre materias textiles se efectúan en atmósfera acondicionada, habiéndose normalizado un «clima» de 20°C con 65 % de H. R.

ISOTERMAS DE SORCION  
(20°C)



19

ESTADOS CORRESPONDIENTES



19bis

Se puede así concebir verdaderos «estados correspondientes» en los cuales la temperatura y el contenido de plastificante (agua) desempeñan un papel similar y/o complementario para modificar la marcha de los diagramas. (Fig. 19 bis).

Se puede hablar de «espectros reológicos» relativos a las componentes elásticas inmediata, diferida, y plástica, cuya importancia relativa varía con la temperatura y el contenido en agua.

## 7. CONCLUSIONES

El conocimiento de las estructuras ha permitido explicar los fenómenos de deformación, pero no hemos abordado aún el caso extremo de la rotura «catástrofe» local, fallo localizado. Así, si se carga más y más y más una fibra, se llega a la carga de rotura por la cual la probeta se rompe; pero también se puede obtener la rotura cargando con una fuerza dada, constante, esperando que se produzca la catástrofe: se habla de fatiga estática.

La fatiga estática es una prueba bajo esfuerzo, mantenida constante, durante una duración tal que aparezcan los fallos.

Según la intensidad de la carga, la duración puede variar enormemente. Así, la prueba de tracción hasta la rotura clásica puede ser considerada como un caso límite de fatiga estática: la duración  $dt$  de «mantenimiento» de la carga impuesta siendo muy débil; sin embargo, el resultado obtenido depende sobre todo de las condiciones de puesta bajo tensión (modo, velocidad) incluso si se opera a temperatura y en atmósfera constantes.

En la práctica, para estudiar la fatiga estática, se aplica un esfuerzo  $\sigma$  (inferior al esfuerzo de rotura inmediata) y se anota el tiempo  $t$  necesario hasta la aparición del fallo, de la rotura. Variando  $\sigma$ , se observan diferentes  $t$ , y llevando  $\sigma$  (o  $\log \sigma$ ) en función de  $\log t$ , se obtienen generalmente rectas, de pendiente negativa, para varias décadas de tiempo: tal representación se llama a veces: «diagrama de Woehler», aunque no se trate de fatiga dinámica.

Según Sluzker, A. (1970), la menor tensión, hasta en el campo «hookeano» (que provoca deformaciones «instantáneas» inferiores al 1%), conduciría también a la rotura, si la duración de mantenimiento bajo tensión fuese suficientemente grande («duraciones astronómicas»).

Siempre según Sluzker, los investigadores rusos del Instituto JOFFE bajo la dirección de S. Schurkow han demostrado que si se sitúan los esfuerzos  $\sigma$  en función de los logaritmos de las duraciones del recorrido  $t$ , se obtienen sistemáticamente para diferentes temperaturas, unas rectas que, prolongadas, se cortan todas hacia  $10^{-13}$  s (Fig. 20), es decir un valor del orden de magnitud de la duración de las oscilaciones térmicas de los átomos: esto indica que la agitación térmica sería el origen de la iniciación de la fractura catastrófica observada en la fatiga estática.

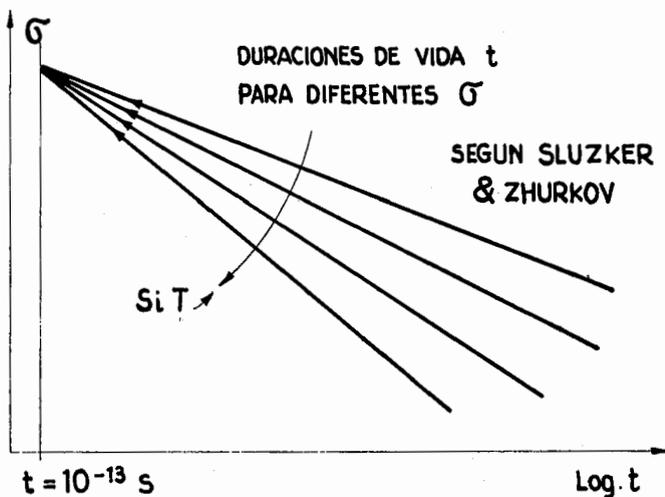
Saquemos de todo esto las conclusiones prácticas recordando todo lo que es susceptible de regir el comportamiento reológico de un material:

— su historia reológica.

— su estado, es decir su contenido en plastificante (agua, disolvente, etc...) y su temperatura.

Por esta razón, antes de efectuar un ensayo dinamométrico, es necesario fijar bien las condiciones en las que la materia textil se presenta.

Para seguir la normalización actual, se coloca la materia en absorción en la atmósfera normal a 65 % H. R. y a 20°C. Para estar seguro de encontrarse en la isoterma de absorción, se coloca la materia en atmósfera a menos de 10 % de



(20)

humedad relativa. Esto puede obtenerse calentando a  $50^{\circ}\text{C}$  el aire que a  $20^{\circ}\text{C}$  se encuentra a 65% de H. R.; después de algunas horas la fibra está suficientemente seca, se la coloca entonces 24 h. en atmósfera a 65% de H. R. y a  $20^{\circ}\text{C}$  para efectuar los ensayos.

Si la fibra lleva ensimaje, éste puede desempeñar el papel de plastificante y por consiguiente es preciso tenerlo en cuenta: la fibra de síntesis entregada por el productor lleva ensimaje: su comportamiento reológico puede ser diferente del de la fibra que no lo lleva, es decir, en el estado en que se encontrará cuando se utilice.

Una vez tenidas en cuenta todas estas bases, podemos abordar el aspecto «reometría práctica».