



UNIVERSIDAD DE GRANADA

Facultad de Ciencias

GRADO EN FÍSICA

TRABAJO FIN DE GRADO

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Presentado por:

D. José Francisco Orta García

Curso Académico 2021/2022

Resumen

Conocer con precisión las propiedades de los material es muy importante para el avance tecnológico, pues constantemente se requieren nuevas sustancias para una gran variedad de aplicaciones.

En este trabajo se realiza una revisión bibliográfica sobre caracterización mecánica de materiales para después fabricar muestras de hidrogeles y elastómeros y someterlas a diversos esfuerzos estáticos y dinámicos.

De estos experimentos se extrae información sobre la respuesta del material a estos esfuerzos mediante el cálculo de parámetros de interés como el módulo de Young o la tangente de pérdidas.

Para finalizar se lleva a cabo una comparación de los resultados obtenidos con las propiedades encontradas en la bibliografía para otros materiales.

Abstract

Precise knowledge of material properties is very important for technological progress, since new substances are constantly needed for a wide variety of applications.

In this work, a literature review is carried out on the mechanical characterization of materials to then produce samples of hydrogels and elastomers and subject them to various static and dynamic stresses.

Based on these experiments, information on the material's response to these stresses is extracted by calculating parameters of interest such as the Young's modulus or the loss tangent.

Lastly, the obtained results are compared to those found in the literature for other materials.

Índice

1	Introducción	4
1.1	Objetivos	4
2	Fundamento teórico	5
2.1	Esfuerzo y deformación	5
2.2	Análisis mecánico estático	6
2.2.1	Curvas esfuerzo-deformación en análisis uniaxial	6
2.2.2	Esfuerzo y deformación reales	8
2.2.3	Test de impacto	9
2.3	Análisis mecánico dinámico	10
2.3.1	Diferencias y similitudes con los procesos estáticos	10
2.4	Hidrogeles	12
2.5	Elastómeros	13
3	Metodología y materiales	13
3.1	Preparación de muestras	13
3.1.1	Preparación de geles de alginato	13
3.1.2	Preparación de geles de poliacrilamida (PAAM)	14
3.1.3	Preparación de elastómero	14
3.2	Caracterización reológica de las muestras preparadas	15
3.2.1	Caracterización bajo esfuerzos oscilatorios de cizalla	15
3.2.2	Caracterización bajo esfuerzos de compresión	15
3.2.3	Caracterización bajo esfuerzos de tracción	15
3.2.4	Absorción de energía en ensayos de impacto	16
4	Resultados y discusión	19
4.1	Caracterización reológica bajo esfuerzos oscilatorios de cizalla	19
4.2	Caracterización reológica bajo esfuerzos de tracción	24
4.3	Caracterización reológica bajo esfuerzos de compresión	26
4.4	Caracterización reológica mediante ensayos de impacto.	29
4.5	Comparación de resultados	31
5	Conclusiones	33
	Referencias	35

1 Introducción

A lo largo de la segunda mitad del siglo XIX, los científicos comenzaron a observar que al someter a algunos materiales a determinados esfuerzos (fuerza por unidad de área), estos mostraban una deformación que evolucionaba con el tiempo. Esto quiere decir que su comportamiento no era constante en el tiempo, mostrando una deformación aproximadamente lineal con el esfuerzo aplicado en un inicio (siguiendo la Ley de Hooke) y sin embargo alejándose de la linealidad súbitamente llegado un esfuerzo concreto que dependía del material. Cuando dejaba de aplicarse la fuerza, parte de la deformación se recuperaba casi instantáneamente, mientras que la otra parte tardaba un tiempo o quedaba como una deformación permanente.

Esta respuesta dependiente del tiempo que mostraban estos materiales es a lo que hoy llamamos *viscoelasticidad*, una propiedad típica en los materiales poliméricos [2].

La tecnología avanza a una gran velocidad hoy en día, y un desarrollo tan ambicioso precisa de materiales que presenten las propiedades exactas buscadas en cada aplicación concreta. Para ello, es fundamental la caracterización de los materiales ya existentes y la búsqueda de otros nuevos. En concreto, la caracterización mecánica es de suma importancia en diversas áreas de trabajo, siendo una de las más destacadas el desarrollo de prótesis médicas, pues las condiciones en las que estas funcionan son muy específicas y se necesitan características muy concretas.

1.1 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es realizar una caracterización mecánica de diversos materiales poliméricos. Para ello se realizará una revisión bibliográfica, que permitirá conocer los conceptos fundamentales sobre la caracterización mecánica de materiales y las propiedades que presentan los materiales poliméricos con los que se trabajará.

Tras la revisión se prepararán varios materiales poliméricos, tanto hidrogeles como un elastómero. Se ensayarán distintas composiciones y se seleccionarán las más adecuadas para su tratamiento y caracterización.

Entonces se llevará a cabo la caracterización en sí, sometiendo a los materiales a esfuerzos de tracción, compresión y oscilatorios de cizalla, así como a ensayos de impacto. Se medirán las respuestas de los materiales a estos esfuerzos y se obtendrán parámetros que los caracterizan, como el módulo de Young, la tenacidad del material, la tangente de pérdidas, etc

2 Fundamento teórico

A continuación se definen magnitudes mecánicas de interés y, posteriormente, los tipos de materiales con los que se trabajará.

2.1 Esfuerzo y deformación

Dado que la fuerza necesaria para producir una deformación dada en un material depende claramente del tamaño de la muestra con la que se trabaja, los valores empleados para describir propiedades mecánicas se normalizan con la geometría. De esta manera podemos comparar resultados de muestras de distintos tamaño y forma. Así definimos el *esfuerzo* y la *deformación*, valores que se usan en lugar de la fuerza y el cambio de longitud producido para tener en cuenta la geometría de la muestra. El esfuerzo o tensión se define como la fuerza que actúa por unidad de área, por lo que se trabaja con unidades de presión en este caso. Rigurosamente, dado un punto P de un cuerpo sometido a fuerzas conocidas, si ΔA es el elemento de superficie que rodea a P en un plano transversal cualquiera y $\Delta \vec{F}$ la fuerza aplicada sobre P , el vector esfuerzo se define como:

$$\vec{\sigma} = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta \vec{F}}{\Delta A} \quad (2.1)$$

En un objeto tridimensional el esfuerzo queda correctamente descrito por un tensor simétrico de segundo orden, que representa el esfuerzo por componentes aplicado sobre un diferencial de volumen.

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Visualizando este tensor aplicado sobre un elemento diferencial de volumen se tiene:

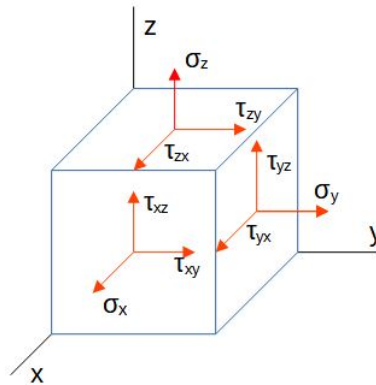


Figura 1: Componentes del tensor de esfuerzos.

Tal y como se puede observar en la figura 1 las componentes de la diagonal del tensor, σ_i , están referidas a los esfuerzos normales en las direcciones de los ejes cartesianos, mientras que el resto de componentes τ_{ij} representan los esfuerzos de cizalla ejercidos sobre el plano perpendicular al eje i en dirección j .

La deformación, por otra parte, es más sencilla de comprender con ejemplos en dos dimensiones, fácilmente extrapolables a casos tridimensionales. Dada una superficie inicialmente cuadrada que se deforma tal y como se aprecia en la figura 2,

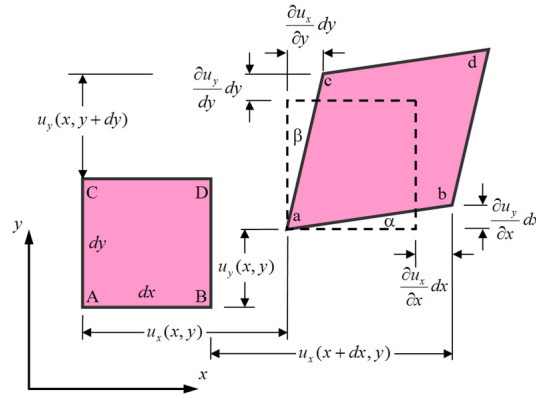


Figura 2: Deformación lineal y de cizalla de dos dimensiones. Imagen tomada de [6].

podemos definir los elementos del tensor simétrico de deformación como:

$$\varepsilon_{ii} = \frac{\partial u_i}{\partial x_i} ; \quad \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.3)$$

Donde llamamos u_i a las componentes del vector desplazamiento (es decir, la diferencia entre las posiciones iniciales y finales) y x_i a las coordenadas cartesianas [1, 3].

2.2 Análisis mecánico estático

El estudio estático de las propiedades mecánicas de un material consiste en obtener parámetros de caracterización mediante la realización de experimentos que se centren en la aplicación de esfuerzos constantes en el tiempo.

2.2.1 Curvas esfuerzo-deformación en análisis uniaxial

El tipo más común de tensión que se ejerce sobre una muestra es la uniaxial, es decir, se somete a la sustancia a esfuerzos de compresión, tracción o cizalla en una sola dirección.

En caso de aplicar esfuerzos de tracción o compresión el esfuerzo y la deformación a los que se somete un espécimen se obtienen mediante:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} ; \quad \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.4)$$

Donde A_0 y L_0 son el área y la longitud iniciales. También es común expresar la deformación en forma de porcentaje, así, una muestra que ha doblado su longitud habría experimentado una deformación del 100 %.

Por convenio los esfuerzos compresivos son negativos y los de tracción positivos, al igual que las deformaciones. Representando el esfuerzo uniaxial aplicado sobre una

muestra frente a la deformación provocada por este, se puede obtener información sobre algunas características mecánicas importantes de la sustancia, como su rigidez, su capacidad de deformación antes de romperse, o los puntos de fluencia y rotura.

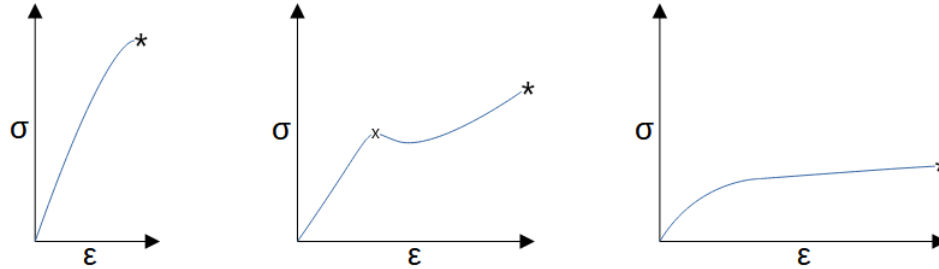


Figura 3: Ejemplos de curvas de esfuerzo-deformación.

En la figura 3 se muestran varios ejemplos de gráficas de esfuerzo frente a deformación, donde * representa el punto de rotura. Observando la gráfica de la izquierda se puede concluir que se elaboró experimentando con un material rígido (es decir, resistente a la deformación) que soportaba bajos niveles de deformación, ya que se necesitan grandes esfuerzos para conseguir una deformación pequeña. La curva central muestra un material algo menos rígido que sí es capaz de exponerse a grandes deformaciones antes de romperse, y donde el punto de fluencia (marcado con una *x*) es fácil de localizar, siendo este donde ya ocurrieron cambios importantes a nivel estructural en la muestra y a partir del cual se pierde el comportamiento lineal. El último caso es una sustancia capaz de afrontar grandes deformaciones sin ofrecer mucha resistencia (ya que no es necesario aplicar grandes esfuerzos para producir deformaciones considerables).

Es común observar un tramo inicial de deformación lineal en muchos materiales, donde se obedece la ley de Hooke:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.5)$$

La pendiente de la recta es E , el módulo de Young, muy utilizado para describir las propiedades mecánicas de un material. Conocer el módulo de Young de un material nos da una idea de su rigidez, siendo más rígidos cuanto mayor sea su E .

Cuando un material abandona su zona de comportamiento lineal (si la tiene) se dice que ha sobrepasado el punto de fluencia. Entonces cuando se deje de aplicar fuerza sobre la muestra esta no revertirá la deformación por completo instantáneamente, pudiendo el resto ser recuperada con el paso del tiempo, o quedar una deformación permanente.

Los materiales capaces de soportar grandes deformaciones plásticas (no elásticas, luego cuando deja de aplicarse la fuerza externa no recuperan su forma original) son llamados *dúctiles*, en oposición a los materiales *frágiles*.

Se puede obtener la energía total absorbida por un material por unidad de volumen para llegar a un punto dado de deformación calculando el área bajo una curva de esfuerzo-deformación.

$$U_r = \int_0^\varepsilon \sigma d\varepsilon \quad (2.6)$$

Se llama *tenacidad* a la energía absorbida por el material por unidad de volumen antes de romperse, es decir, sustituyendo el límite superior de la integral en la ecuación (2.6) por la deformación en el punto de rotura.

En cambio, la *resiliencia* es la energía absorbida por unidad de volumen en el punto de fluencia, es decir, sustituyendo en el límite superior de la integral de la misma ecuación del caso anterior la deformación en el punto de fluencia [3].

Por otro lado, si el esfuerzo aplicado es de cizalla, la pendiente de la zona lineal en las gráficas de esfuerzo frente a deformación no será el módulo de Young, si no el llamado módulo de rigidez G . Además, en el contexto de la deformación por fuerzas de cizalla suele emplearse γ en lugar de ε para referirse a la deformación, por lo que en este trabajo se empleará γ cuando se esté haciendo mención a deformaciones por cizalla. Entonces se tiene que:

$$\sigma = G\gamma \quad (2.7)$$

El módulo de rigidez está relacionado con el de Young, pero no deben confundirse, pues no son lo mismo.

2.2.2 Esfuerzo y deformación reales

Aunque anteriormente se definieron σ y ε en función del área y la longitud iniciales, estos valores no se mantienen constantes, por lo que los valores reales de esfuerzo y deformación dependerán del punto de la muestra donde se evalúen. Por ejemplo, es común que cuando un espécimen se somete a esfuerzos de tracción, este ceda primero en sus zonas más débiles, formando de esta manera lo que se denomina *cuello*. Un cuello es una zona de menor sección que el resto de la pieza, donde el esfuerzo local es, por tanto, mayor. En materiales poliméricos, objeto de nuestro estudio, los cuellos tienden a propagarse por la muestra conforme se continúan aplicando fuerzas.

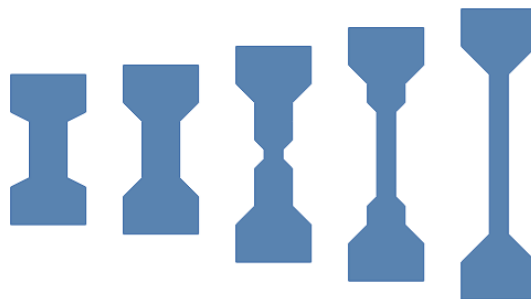


Figura 4: Formación de cuellos en materiales poliméricos, la figura de la izquierda muestra el estado inicial y la de la derecha el final.

En muchas de las representaciones esfuerzo-deformación elaboradas usando los valores definidos en las ecuaciones 2.4, observamos un máximo local en el esfuerzo aplicado (en la gráfica central de la figura 3 es claramente apreciable). Este máximo no es real,

siempre debemos someter a mayor esfuerzo a la pieza para lograr una mayor deformación, pero en este máximo local es donde se genera el cuello.

De esta manera se definen el *esfuerzo real* σ_T y la *deformación real* ε_T , para tener en cuenta las variaciones de sección [3].

$$\sigma_T = \frac{F}{A} ; \quad \varepsilon_T = \int_{L_0}^{L_f} \frac{dL}{L} = \ln \frac{L_f}{L_0} \quad (2.8)$$

Donde F es la fuerza aplicada sobre un área A y L_0 y L_f son las longitudes inicial y final respectivamente.

Si además el volumen se conserva (en deformaciones muy pequeñas por ejemplo), podemos escribir:

$$\sigma_T = \sigma(1 + \varepsilon) ; \quad \varepsilon_T = \ln(1 + \varepsilon) \quad (2.9)$$

2.2.3 Test de impacto

Para medir la tenacidad de un material suelen realizarse pruebas de impacto, consistentes en golpear la muestra con un péndulo midiendo la altura que alcanza este después de romper la muestra. Se calcula la energía absorbida a partir de la altura perdida por el péndulo, tras lo que se puede obtener la tenacidad del material T dividiendo la energía absorbida entre la sección a la altura del punto de rotura. Entonces se tendrá la tenacidad en unidades de J/m^2 .

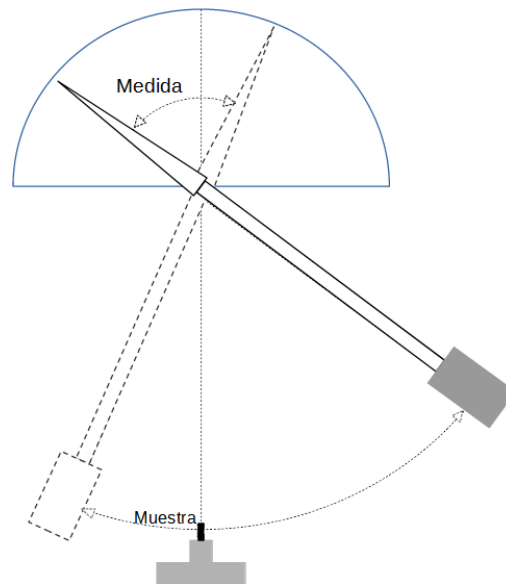


Figura 5: Dispositivo para el análisis de la resistencia a impactos de materiales.

Los métodos Charpy e Izod son los más utilizados para este tipo de experimentos. La única diferencia entre estos es la colocación de la muestra, tal y como se observa en la figura 6

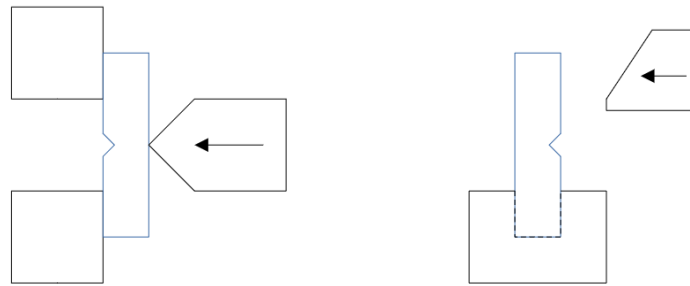


Figura 6: Pruebas Charpy (izquierda) e Izod (derecha)

Donde en la figura de la izquierda se está observando el montaje desde arriba (luego la muestra está colocada en horizontal con respecto al yunque de sujeción) y en la de la derecha se observa desde un lateral (luego la muestra está colocada en vertical con respecto al yunque). Es común hacer pequeñas muescas en los especímenes para controlar su punto de rotura. Estas muescas son como grietas artificiales en la estructura, por lo que se puede evaluar el comportamiento del material frente a las imperfecciones y debilidades estructurales [3].

2.3 Análisis mecánico dinámico

Para caracterizar un material dinámicamente, se suelen realizar experimentos en los que se aplican fuerzas o deformaciones variables en el tiempo, siendo común en los experimentos un tipo de dependencia oscilatoria con una frecuencia fija o variable. Este tipo de análisis puede complementar al estático para permitir una mayor profundidad en el estudio de los materiales objetivo. Por ejemplo, se pueden fijar una frecuencia de 1 Hz y variar la amplitud de deformación dentro de un rango. Esto permite obtener cada segundo información sobre la respuesta del material ante una deformación de amplitud ϵ .

Este procedimiento de barrido de rangos de una condición de trabajo también es aplicable a la frecuencia. Ciertas aplicaciones prácticas de los materiales poliméricos podrían conllevar exposiciones a esfuerzos periódicos de distintas frecuencias, por lo que conocer la respuesta de estos es esencial [4].

2.3.1 Diferencias y similitudes con los procesos estáticos

De la misma manera que cuando se ejercen fuerzas no oscilatorias, cuando se aplican fuerzas sinusoidales sobre una muestra esta se comporta inicialmente de forma lineal, obediéndose la Ley de Hooke.

Aplicando una deformación sinusoidal en la región de comportamiento lineal de una muestra, la respuesta de esta dependerá de la naturaleza del material que la compone.

Si se aplica una deformación tal que:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (2.10)$$

donde ω es la frecuencia angular. La deformación producida tendrá la forma:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.11)$$

Donde δ no es más que el desfase entre el esfuerzo y la deformación. Si el material muestra un comportamiento elástico ideal entonces $\delta = 0$ y el esfuerzo y la deformación estarán en fase, mientras que si este tiene un comportamiento viscoso ideal entonces $\delta = 90^\circ$ y se encontrarán en oposición de fase. Los materiales poliméricos muestran un comportamiento viscoelástico, mixto entre los dos mencionados anteriormente, por lo que $0^\circ < \delta < 90^\circ$.

La ecuación (2.11) puede reescribirse como:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad (2.12)$$

Conociendo esto se introduce un módulo complejo E^* , definido mediante la expresión:

$$E^* = E' + iE''; \text{ con } E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta), \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad (2.13)$$

Se llamará *módulo de almacenamiento* a E' , que representa la energía elástica acumulada, y *módulo de pérdidas* a E'' , que dará información sobre la energía disipada (y se relacionará con el comportamiento viscoso del material). Es útil también observar la tangente de pérdidas $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$ para estudiar la relación entre la energía almacenada y la disipada. Ninguno de estos módulos es igual al de Young y es importante no confundirlos [4].

En el caso particular de los esfuerzos oscilatorios de cizalla, el módulo complejo se denomina G^* , y los módulos de almacenamiento y pérdidas G' y G'' , respectivamente.

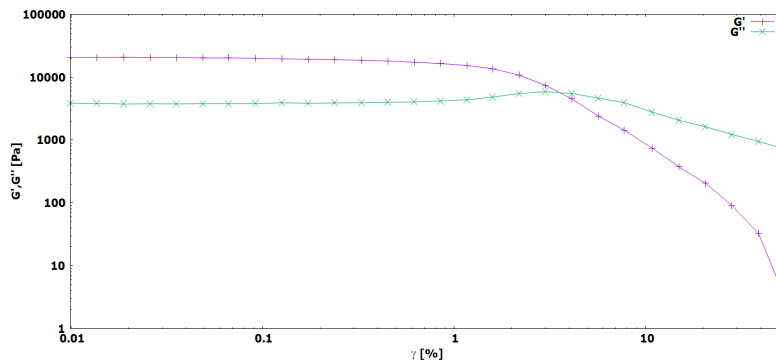


Figura 7: Respuesta típica de un sólido viscoelástico a un barrido de amplitud de deformaciones de cizalla a frecuencia constante. Se puede observar como a baja γ $G' > G''$, mientras que a altas deformaciones se tiene que $G'' > G'$.

Un material tiene un comportamiento más cercano al de un líquido ideal cuando $E'' > E'$, mientras que si $E' > E''$ su comportamiento es más próximo al de un sólido

ideal. Los materiales viscoelásticos, como las soluciones poliméricas, muestran un comportamiento intermedio, aunque se puede provocar que su conducta se acerque a uno de los dos extremos someténdolos a diferentes condiciones físicas. Por ejemplo, en la figura 7 se puede observar un barrido de amplitud de deformación de cizalla a frecuencia constante aplicado sobre una muestra de hidrogel de alginato. Cuando γ es pequeño se aprecia un comportamiento típico de un sólido elástico, mientras que si γ es grande la muestra se vuelve más viscosa que elástica [5].

2.4 Hidrogeles

Los hidrogeles son redes tridimensionales de cadenas poliméricas que poseen la capacidad de absorber grandes cantidades de agua, aumentando su volumen en el proceso, pero sin llegar a disolverse en el agua. El estado hidratado es lo que se denomina *gel*, mientras que el deshidratado es llamado *xerogel*. En este trabajo se experimentará con geles, por lo que será importante mantener el material hidratado en todo momento y asegurarnos de que no se produce la transición a xerogel, pues las propiedades cambiarían drásticamente. Los hidrogeles pueden absorber desde un 10% hasta varios cientos de veces su peso seco en agua.

Los hidrogeles se rompen fácilmente cuando se enfrentan a esfuerzos de tracción, por lo que los análisis se suelen realizar con esfuerzos de compresión y cizalla. Además, estos suelen tener un comportamiento elástico. Se puede añadir una fase sólida dispersa a un gel para modificar sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, la inclusión de partículas fibrilares (por ejemplo hilos metálicos) puede hacer el material resultante mucho más resistente a esfuerzos de tracción en la dirección de las fibras si estas se alinean.

Este tipo de geles pueden ser clasificados en distintas categorías en función de su composición, tipo de enlaces, etc. Se denominan hidrogeles *físicos* a aquellos en los que las cadenas poliméricas interactúan por medio de enlaces iónicos, puentes de hidrógeno o fuerzas hidrófobas. Este tipo de geles son *reversibles*, es decir, los enlaces formados pueden deshacerse con cambios en las condiciones físicas (adición de determinados solutos, cambios en la temperatura, el sometimiento a esfuerzos, etc). El proceso de absorción de disolvente también es reversible, por lo que se puede pasar de un hidrogel a un xerogel mediante secado para posteriormente volver a formar el hidrogel hidratándolo. En los geles *químicos*, por otra parte, las cadenas poliméricas interactúan mediante enlaces covalentes, que no son reversibles [4, 7, 8].

En general se puede distinguir entre geles físicos y químicos mediante un experimento de barrido de frecuencias (donde se mantiene constante la amplitud de deformación y se varía la frecuencia) y amplitud, pues el comportamiento de G' y G'' varía de manera distinta. En el caso de los hidrogeles químicos observamos una dependencia casi inexistente con la frecuencia tanto del módulo de almacenamiento como del de pérdida, siendo las curvas de evolución de ambos prácticamente paralelas y horizontales. Además, en ambos tipos de barrido se aprecia una notoria diferencia entre el valor de ambos

módulos, pues se suele dar que $\frac{G''}{G'} < 0.1$. Esto indica que el material es fuerte. Como norma general se cumple que G' es 1 o 2 órdenes de magnitud superior a G'' .

Los geles físicos, por otra parte, muestran una pequeña, pero apreciable, dependencia con la frecuencia y se suele cumplir que $\frac{G''}{G'} > 0.1$, luego la diferencia entre los módulos de almacenamiento y pérdida es más pequeña. Esto indica que el material es débil. Aún así se sigue mostrando un comportamiento más elástico que viscoso [5].

2.5 Elastómeros

Un elastómero es, en general, un material polimérico que reúne un grupo de características comunes, como la alta elasticidad, la viscoelasticidad y una temperatura de transición vítrea (temperatura a partir de la cual disminuyen de forma apreciable la rigidez, densidad y dureza de un material vítreo) muy por debajo de la temperatura ambiente [13]. Los elastómeros están compuestos por polímeros enlazados químicamente entre ellos, pero estos no absorben un disolvente como es el caso de los geles.

Considerando que el módulo de almacenamiento G' se relaciona con el comportamiento elástico del material y los elastómeros soportan grandes deformaciones sin salir de su zona lineal, no resulta sorprendente que en los elastómeros se observe que G' es mucho mayor que G'' , ya que el comportamiento es mucho más elástico que viscoso [14].

3 Metodología y materiales

3.1 Preparación de muestras

3.1.1 Preparación de geles de alginato

El alginato es comúnmente extraído de algas marrones (Phaeophyceae) o de biosíntesis bacteriana, siendo este un polímero aniónico (es decir, que posee una carga negativa) natural muy empleado en biomedicina [9]. Los geles de alginato son hidrogeles físicos enlazados generalmente mediante enlaces iónicos. Sus características mecánicas varían según cuanto alginato haya presente, su peso molecular y el grado de entrecruzamiento, volviéndose generalmente más rígidos si la concentración de alginato es mayor.

Se prepararon geles de alginato a concentraciones del 0.5%, 1% y 2% en masa, siguiendo un procedimiento en dos pasos para asegurar que el resultado fuese un gel con una densidad de enlaces y una distribución homogéneas. Esto significa que el proceso de gelificación se dividió en dos pasos, utilizando dos fuentes de iones de calcio de distintas características.

Se comenzó la elaboración del gel preparando la disolución polimérica a la que posteriormente se añadirían iones de calcio (Ca^{2+}). Para ello se disolvió alginato de sodio (fórmula empírica $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na})_n$) de peso molecular $M = 10000 - 600000 \text{ g/mol}$ (Pan-Reac AppliChem ITW Reagents, EEUU) en agua doblemente destilada. Posteriormente se

añadió carbonato de calcio (CaCO_3) (Sigma Aldrich, EEUU) como fuente lenta de iones de calcio y glucolactona (GDL) (Sigma Aldrich, EEUU). En concreto, la GDL sufre un proceso de hidrólisis que produce ácido glucónico, lo que acidifica el medio, aumentando la solubilidad del CaCO_3 y la liberación de iones Ca^{2+} de forma gradual. Tras extraer todas las burbujas de aire formadas durante el mezclado mediante la aplicación de ultrasonidos sobre la muestra, la mezcla se dejó reposar en una placa Petri durante 2 horas aproximadamente, tras lo que se añadió cloruro de calcio (CaCl_2) (Sigma Aldrich, EEUU) como fuente rápida de iones de calcio para finalizar la gelificación. El gel reposó en la disolución de CaCl_2 a temperatura ambiente hasta el día siguiente. Para una disolución de 5 ml de alginato de sodio se usaron 7.5 mg de CaCO_3 y 26.7 mg de GDL; dispersando primero el CaCO_3 con un agitador vortex y disolviendo posteriormente la GDL utilizando el mismo método. Finalmente se vertieron 5 ml de CaCl_2 a concentración 1 M, para saturar los enlaces del gel. Dado que al añadir el cloruro de calcio la mezcla comienza a contraerse, no es factible usar moldes en el caso de la preparación de geles de alginato, por lo que se cortaron con la forma deseada tras su completa gelificación [10].

3.1.2 Preparación de geles de poliacrilamida (PAAM)

Los hidrogeles de poliacrilamida son geles químicos, formados por enlaces covalentes. Los geles preparados tienen un alto porcentaje de agua, lo que los hace soportar poco esfuerzo antes de romperse. Además, presentan una elasticidad considerable y son pegajosos al tacto.

Para la preparación de geles de poliacrilamida se comenzó disolviendo acrilamida (AAM) (fórmula empírica $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$) (Sigma Aldrich, EEUU) y bis-acrilamida (MBAA) (fórmula empírica $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$) (Acros Organics, EEUU) en agua doblemente destilada. Por otro lado se disolvió peroxodisulfato de potasio (KPS) (fórmula empírica $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$) (Sigma Aldrich, EEUU) en agua doblemente destilada. Entonces se mezclaron ambas disoluciones y se vertieron en moldes que se colocaron en un horno a 50°C hasta el día siguiente. Para la preparación de 6.25 ml de disolución disolvimos 8.5 mg de MBAA y 0.77 g de AAM en 5.75 ml de agua mediante aplicación de ultrasonidos. Por otro lado se disuelve 1 mg de KPS en 1 ml de agua con el agitador vortex. Una vez se tienen ambas disoluciones se vierten 0.5 ml de la disolución de KPS en la de AAM y MBAA.

3.1.3 Preparación de elastómero

Para la preparación del elastómero solo hubo que mezclar bien silicona RTV para moldes (silicona sometida a vulcanización a temperatura ambiente) (Gran Velada, España) con el catalizador de composición desconocida (Gran Velada, España) y verter el resultado en los moldes correspondientes, tras lo que se deja reposar la mezcla hasta el día siguiente a temperatura ambiente. Para obtener 10 ml de elastómero líquido se mezclaron 11.873 g de silicona y 0.599 ml de catalizador.

3.2 Caracterización reológica de las muestras preparadas

3.2.1 Caracterización bajo esfuerzos oscilatorios de cizalla

Se determinaron las propiedades mecánicas de los hidrogeles y elastómeros preparados bajo esfuerzos de cizalla usando un reómetro rotacional (Physica MCR 300) con una geometría plato-plato de 20 mm de diámetro a una temperatura constante de $25.0 \pm 0.1^\circ \text{C}$. Se usaron muestras con forma de disco depositadas sobre el plato inferior del reómetro para estos experimentos.

Los protocolos de medida constaban de tres pasos fundamentales. Para comenzar se determinó la zona viscoelástica lineal del material (donde la relación entre esfuerzo y deformación es lineal) mediante un barrido incrementando la amplitud de deformación γ_0 a frecuencia constante de 1 Hz. Haciendo uso de estas medidas se obtuvieron valores de los módulos de almacenamiento G' y pérdidas G'' en función de γ_0 . El segundo paso consistía en realizar un barrido de frecuencias, variando f dentro de un intervalo que variaba con el material, con una deformación fija y perteneciente a la zona viscoelástica lineal del material. De esta manera se obtuvieron datos de G' y G'' en función de la frecuencia. Por último se volvió a realizar un barrido de amplitud de deformación con $f = 1 \text{ Hz}$, pero en esta ocasión el intervalo de deformaciones fue más grande y se sobrepasó el punto de rotura de la muestra, de manera que se obtuvieron datos para todo el intervalo de deformaciones de interés.

Durante todo el procedimiento se mantuvo una fuerza normal de 0.1 N aplicada sobre la muestra para asegurar que existía contacto entre el plato y el hidrogel.

3.2.2 Caracterización bajo esfuerzos de compresión

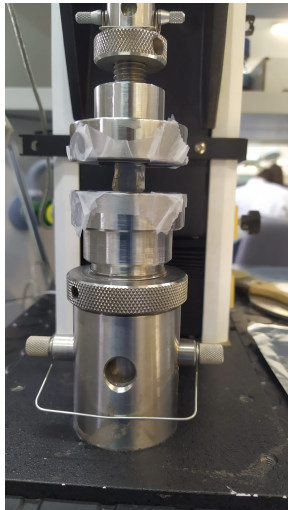
Las propiedades reológicas de los especímenes se determinaron usando el sistema de ensayos universales Instron serie 6800 de columna única con los platos de compresión instalados.

Se realizaron ensayos consistentes en comprimir la muestra con una velocidad de 0.05 mm/s a temperatura ambiente y observar su respuesta hasta la rotura.

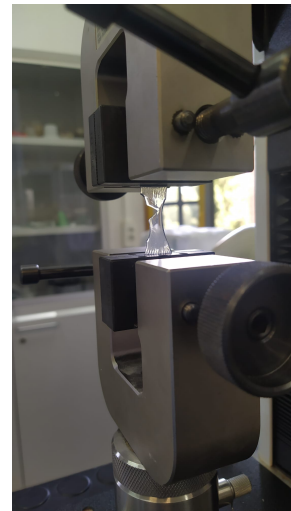
3.2.3 Caracterización bajo esfuerzos de tracción

Para determinar las características de los especímenes bajo esfuerzos de tracción se siguió un procedimiento muy similar al llevado a cabo para compresión, usando también el sistema de ensayos universales Instron serie 6800 de columna única, en este caso con las mordazas de tracción instaladas, visibles en la figura 8b.

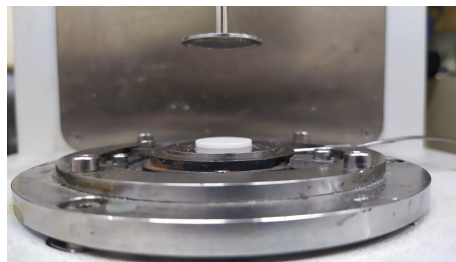
Los ensayos consistieron en traccionar la muestra a una velocidad de 0.05 mm/s a temperatura ambiente y observar su respuesta hasta la rotura. Antes de realizar las medidas se impuso una fuerza de precarga inicial para asegurar que la muestra se encontrará en tensión.



(a) Muestra de alginato en el montaje de compresión.



(b) Muestra de alginato en el montaje de tracción.



(c) Muestra de elastómero en el montaje de cizalla.

Figura 8: Montajes experimentales para los ensayos de compresión, tracción y cizalla.

3.2.4 Absorción de energía en ensayos de impacto

Para la realización de esta parte del trabajo adaptamos y construimos un modelo de un aparato de ensayos de impacto de diseño pendular, modificando los tomados de [11] y [12]. El aparato construido consta de dos modos de trabajo, una configuración de péndulo largo (en el que la barra de sujeción sumada al martillo mide 347.7 mm) y otra configuración de péndulo corto (donde la barra y el martillo suman una longitud de 189.7 mm) en la que se manejan fuerzas menores, más indicada para materiales frágiles.

Para estimar la energía que es capaz de transmitir el péndulo en un impacto a máxima velocidad se realizaron una serie de cálculos teóricos, obteniéndose varios valores distintos por diferentes vías. Se calculó la energía mediante un cálculo básico de la ener-

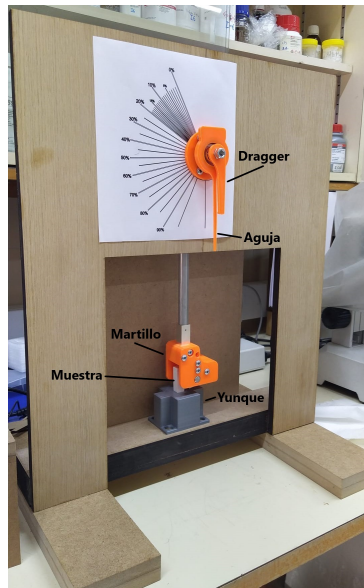
gía potencial máxima que posee el péndulo en su punto de altura máxima. También se realizó una estimación más burda, aproximando el martillo como una esfera de igual masa y grabando un vídeo a cámara lenta del péndulo en funcionamiento para obtener la velocidad angular máxima mediante el uso del software *Tracker*. Con esta información se calculó la energía cinética máxima que alcanza el aparato. Por último se aproximó el martillo como un prisma rectangular de dimensiones similares al que se le sustrajo una de sus esquinas (de manera que se le sustrajo un prisma triangular a un prisma rectangular), calculando el momento de inercia y obteniendo la energía cinética máxima. Las energías obtenidas para los distintos cálculos se exponen en la tabla 1.

Método	E [J]
Obtención de E_p^{max}	1.774 ± 0.006
Obtención de E_c^{max} aproximando martillo por esfera	1.118 ± 0.007
Obtención de E_c^{max} aproximando martillo por prisma	1.035 ± 0.008

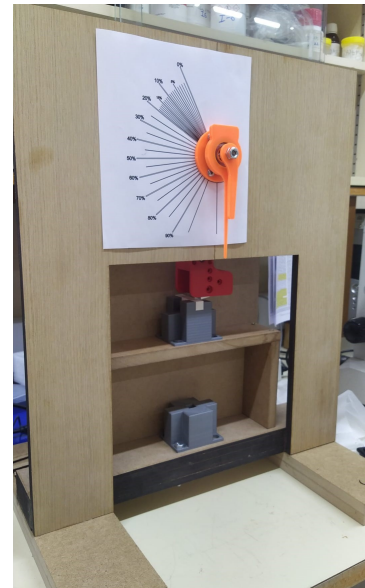
Tabla 1: Energías teóricas para el péndulo obtenidas de distintas maneras.

Para la construcción de este aparato se solicitó la construcción de una estructura en madera a la empresa ILO CREACIONES y se recurrió al Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada para la elaboración de las piezas metálicas del aparato. El resto de piezas fueron fabricadas en plástico PLA (el ácido poliláctico es un polímero biodegradable muy empleado en impresión 3D) empleando las impresoras 3D ofrecidas por el espacio Bibliomaker de la biblioteca de la Facultad de Ciencias.

Algunos de los modelos 3D de las piezas fueron obtenidos de [11] y procesados empleando el software *Ultimaker Cura*. Puesto que el aparato consiste en una modificación de los modelos obtenidos de [11] y [12], algunas de las piezas en 3D fueron modeladas desde cero empleando el programa *Solidworks*.



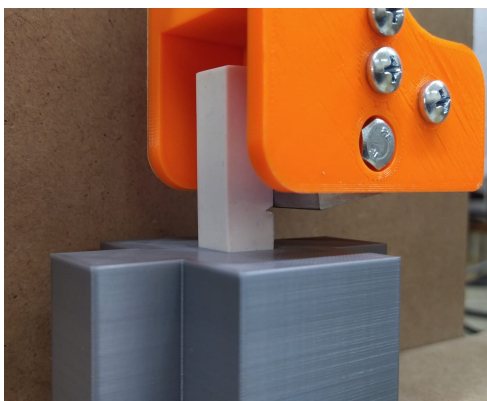
(a) Configuración de péndulo largo.



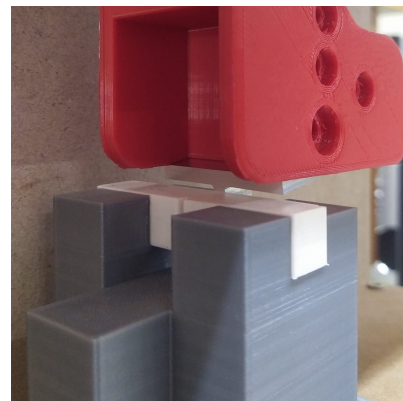
(b) Configuración de péndulo corto.

Figura 9: Aparato de impacto construido en sus dos configuraciones.

El aparato posee una escala en la parte frontal que permite medir el porcentaje de energía absorbido por la muestra en el ensayo. Para realizar una medida se comienza realizando un ensayo sin muestra para fijar el 0. La escala esta elaborada de manera que al usar la configuración de péndulo largo la aguja queda apuntando al 0%, mientras que si usamos la configuración de péndulo corto el 0 en energía absorbida se desplaza y es necesario tenerlo en cuenta a la hora de tomar medidas. Aunque se realicen medidas con péndulo largo es aconsejable realizar siempre un ensayo sin muestra para asegurar que los rodamientos están bien engrasados y la aguja y el *dragger* o arrastrador están correctamente ajustados.



(a) Muestra de elastómero en la configuración Izod de impacto.



(b) Muestra de elastómero en la configuración Charpy de impacto.

Figura 10: Imágenes en detalle de los modos de operación del aparato.

El martillo del péndulo, tal y como se puede advertir en la figura 10a posee una lámina de hierro o aluminio (en función de la energía que se quiera manejar) que golpea a la muestra en el lugar donde se le realizó una muesca. Además se imprimieron dos martillos de distinta masa para, para conseguir energías de impacto diferentes. La versión naranja se imprimió con una densidad de llenado del 35 % (lo que implica que el martillo no es macizo, si no que se llena un 35 % del interior de PLA), mientras que la versión roja se imprimió con una densidad del 15 %, por lo tanto es notablemente más ligera. Las muestras utilizadas tanto en ensayos Izod como Charpy son de $12.7 \times 12.7 \times 63.5$ mm.

Los experimentos llevados a cabo consistieron en dejar caer el péndulo siempre desde la misma altura, colocando las muestras cada vez en la misma posición. En este trabajo solo se experimentó con la configuración Izod y empleando el péndulo largo.

4 Resultados y discusión

4.1 Caracterización reológica bajo esfuerzos oscilatorios de cizalla

Se comenzó la serie de experimentos a realizar con la preparación de elastómeros e hidrogeles de acrilamida y alginato al 0.5 %, 1 % y 2 % en masa con forma de disco de 20 mm de diámetro. Se trató de elaborar hidrogeles de alginato al 3 % en masa, pero resultó muy complicado trabajar con ellos por la elevada contracción que sufrían en el proceso de gelificación y por la alta viscosidad de la disolución de partida.

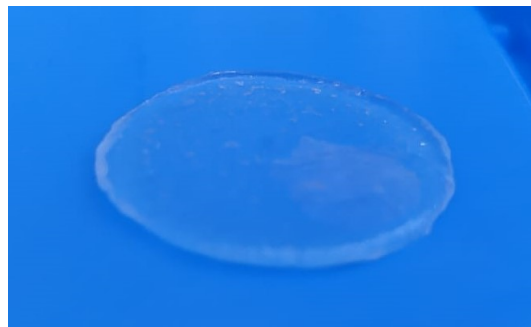
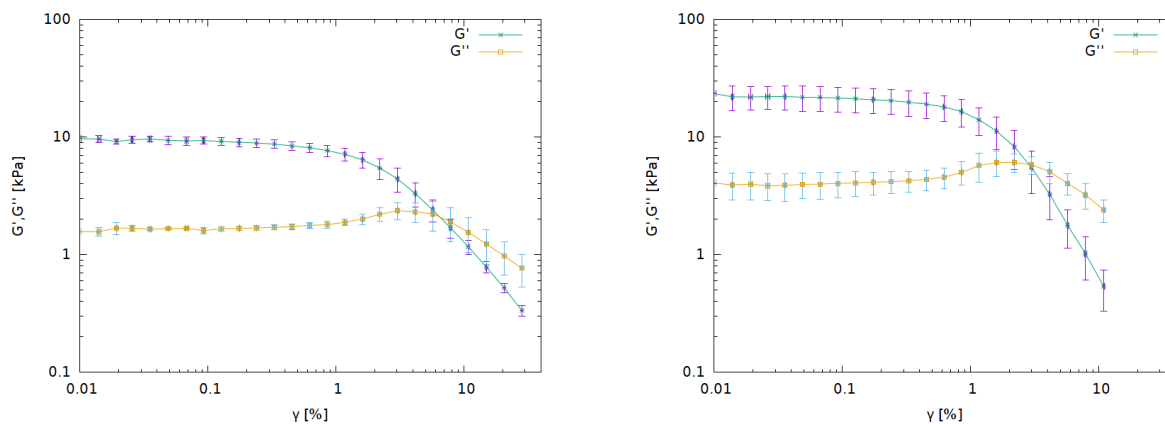


Figura 11: Muestra de hidrogel de alginato del 0.5 % tras ser sometida a esfuerzos oscilatorios de cizalla.

En la figura 11 se puede apreciar una muestra para ensayos de cizalla de gel de alginato del 0.5 % w/w. La mayoría de muestras de alginato presentaban un aspecto similar, siendo más rígidas y translúcidas cuanto mayor era la concentración de alginato. Los geles de acrilamida exponían una apariencia también similar, aunque un tacto muy distinto, siendo pegajosos y muy elásticos. Además contenían pequeñas burbujas en su interior, formadas en el horno cuando parte del agua presente se evaporaba y no lograba escapar de la mezcla parcialmente gelificada. La figura 8c presenta una muestra para cizalla de elastómero, similar en forma al resto, pero opaco, elástico y más tenaz.

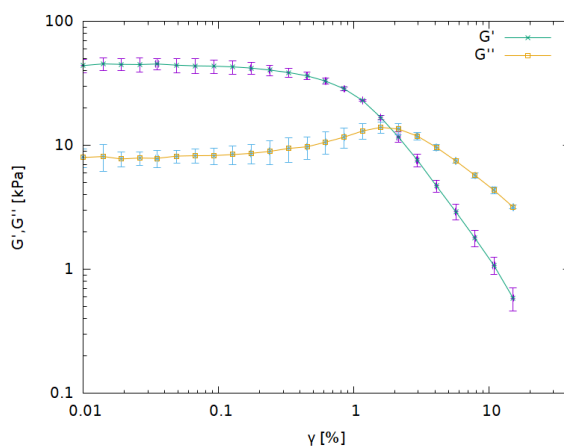
Para comenzar, se analizó la dependencia de los módulos de almacenamiento (G') y

de pérdida (G'') con la amplitud de deformación γ .



(a) Respuesta a esfuerzos de cizalla del gel de alginato 0.5 % w/w.

(b) Respuesta a esfuerzos de cizalla del gel de alginato 1 % w/w.



(c) Respuesta a esfuerzos de cizalla con diferente amplitud del gel de alginato 2 % w/w.

Figura 12: Dependencia de G' y G'' con γ para los hidrogeles de alginato, nótese que las tres gráficas tienen las mismas escalas. Se representa la media de 3 medidas distintas.

En la figura 12 se representan las medias de las medidas realizadas para 3 muestras distintas de cada tipo de hidrogel de alginato, de manera que el error que aparece es la desviación típica. Como se observa, a bajas amplitudes de deformación G' y G'' se mantienen aproximadamente constantes. Esta es la región viscoelástica lineal del material, donde el material puede recuperar su estado inicial si dejan de aplicarse la fuerza que lo deforma. Al aumentar la deformación G' comienza a disminuir y G'' muestra

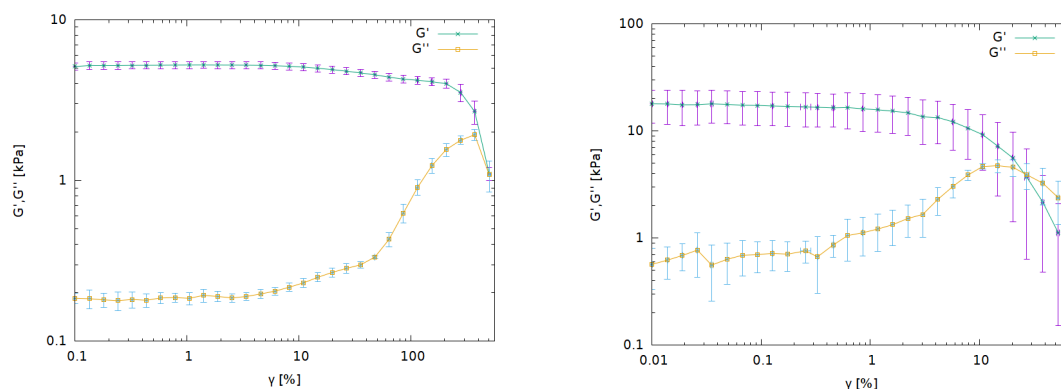
un pequeño máximo en un punto próximo al cruce con G' . El máximo del módulo de pérdidas es el punto de fluencia del material. Es notable percatarse de que la adición de más alginato al gel no cambia demasiado la dependencia de sus módulos de almacenamiento y pérdidas con la deformación, aunque el punto de fluencia ocurre a menor γ si la concentración de alginato crece, además de aumentar el valor de los módulos. Esto ocurre porque una mayor concentración de alginato conlleva una mayor cantidad de enlaces entre cadenas, lo que aumenta la rigidez del material y lo hace menos deformable. Tal y como se destacó con anterioridad, en general se puede diferenciar un gel físico de uno químico por el comportamiento de G' y G'' . Para ello, se ha calculado el valor de la tangente de pérdidas. Los valores obtenidos para las zonas lineales de los geles de alginato se presentan a continuación.

	$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$
0.5% w/w	0.179 ± 0.011
1% w/w	0.190 ± 0.006
2% w/w	0.189 ± 0.008

Tabla 2: Tangentes de pérdidas medias en la zona lineal de los distintos hidrogeles de alginato estudiados.

Se aprecia que en todos los casos $\frac{G''}{G'} > 0.1$, criterio que se fijó para que se cumpliera que un gel era débil, por lo que los resultados encajan dentro de los esperados.

En el caso de los hidrogeles de poliacrilamida, se siguió un procedimiento análogo al caso del alginato, obteniéndose los datos presentados en la figura 13a.



(a) Respuesta a esfuerzos de cizalla del gel de poliacrilamida. (b) Respuesta a esfuerzos de cizalla del elastómero.

Figura 13: Dependencia de G' y G'' con γ para el gel de poliacrilamida y el elastómero. Se representa la media de 3 medidas distintas.

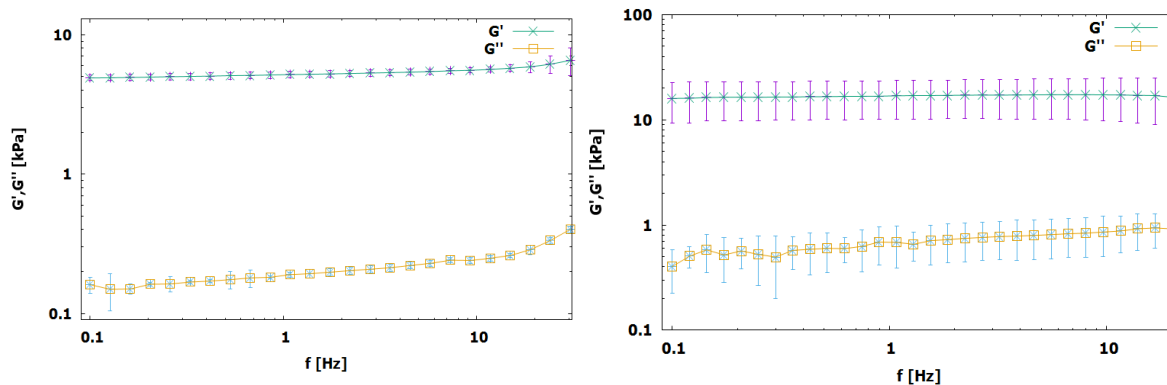
El comportamiento de los módulos es en esencia similar al observado en el caso

de los geles de alginato, de nuevo en la zona lineal observamos que los módulos de almacenamiento y pérdidas se mantienen aproximadamente constantes para después cruzarse aproximadamente coincidiendo con el máximo de G'' . Se advierte que la deformación soportada por estos geles es muy superior a los de alginato, como también es la superioridad de G' a G'' . En este caso la media de la tangente de pérdidas es $\tan(\delta) = 0.039 \pm 0.004$, muy inferior a la cota de 0.1 impuesta para diferenciar geles fuertes y débiles.

Por último, se llevo a cabo un procedimiento equivalente al realizado con los geles para el elastómero. En la figura 13b se exponen los resultados. Se aprecia que el comportamiento de los módulos de almacenamiento y pérdidas es, de nuevo, similar al ya tratado. En la zona lineal el valor de G' es bastante superior al de G'' , lo que revela su comportamiento elástico, aunque como se aprecia en la posición del punto de fluencia, no es capaz de soportar deformaciones tan grandes como las que resiste el gel de PAAM.

La tangente de pérdidas obtenida es $\tan(\delta) = 0,049 \pm 0,005$, siendo esta inferior a 0.1. Esto es coherente con el hecho de que los elastómeros se forman mediante enlaces químicos.

Posteriormente se observó la dependencia de G' y G'' con la frecuencia y se generaron las gráficas que se exponen a continuación.



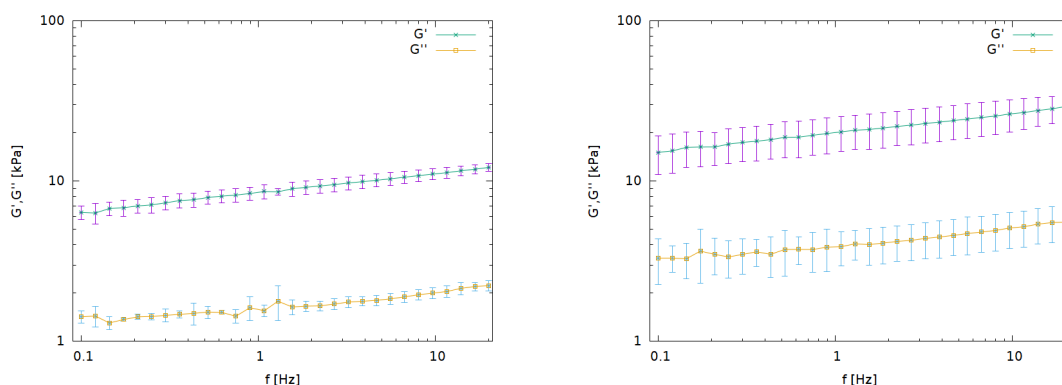
(a) Respuesta a esfuerzos de cizalla del gel de poliacrilamida.

(b) Respuesta a esfuerzos de cizalla del elastómero.

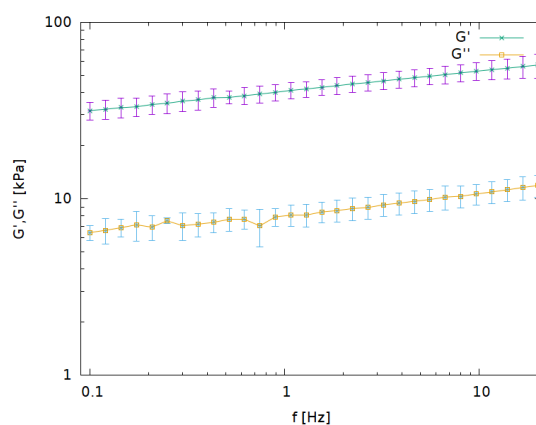
Figura 14: Dependencia de G' y G'' con f para el gel de poliacrilamida y el elastómero. Se representa la media de 3 medidas distintas.

En la figura 14 se muestran los módulos de almacenamiento y pérdidas frente a la frecuencia para el hidrogel de PAAM y el elastómero. Como se puede apreciar, el comportamiento de estos materiales es cercano al de un sólido elástico ideal, ya que G' y G'' apenas dependen de f . Esta dependencia tan pequeña con f es típica de los materiales poliméricos formados mediante enlaces covalentes, tal y como se comentó en

el fundamento teórico.



(a) Respuesta a esfuerzos de cizalla del gel de alginato 0.5 % w/w. (b) Respuesta a esfuerzos de cizalla del gel de alginato 1 % w/w.



(c) Respuesta a esfuerzos de cizalla de diferente frecuencia del gel de alginato 2 % w/w.

Figura 15: Dependencia de G' y G'' con f para los hidrogeles de alginato. Se representa la media de 3 medidas distintas.

En la figura 15 se aprecia que los módulos de almacenamiento y pérdidas tienen una dependencia pequeña con la frecuencia, aumentando con f ligeramente. Un material ideal tendría unos módulos G' y G'' independientes de f , pero estos geles muestran algunos rasgos de disolución polimérica, como la leve dependencia con la frecuencia de los módulos de almacenamiento y pérdidas. Esto entra dentro de los resultados esperados para un hidrogel físico. Además resulta notable que al aumentar la concentración de alginato aumenta el valor de los módulos, al igual que en los barridos de amplitud.

4.2 Caracterización reológica bajo esfuerzos de tracción

Los experimentos realizados empleando esfuerzos de tracción se llevaron a cabo para muestras de hidrogeles de poliacrilamida y alginato (de 0.5 %, 1 % y 2 % en masa) y con elastómeros de silicona comercial.

Todas las muestras se confeccionaron con forma de hueso, siendo similares al estado inicial expuesto en la figura 4.

La figura 8b muestra un espécimen de hidrogel de alginato en proceso de rotura, finalizando el experimento. Todas las muestras presentan aspectos similares a los mostrados en los experimentos de cizalla, variando únicamente su forma.

Se generaron curvas de esfuerzo frente a deformación relativa para estudiar el comportamiento de las muestras.

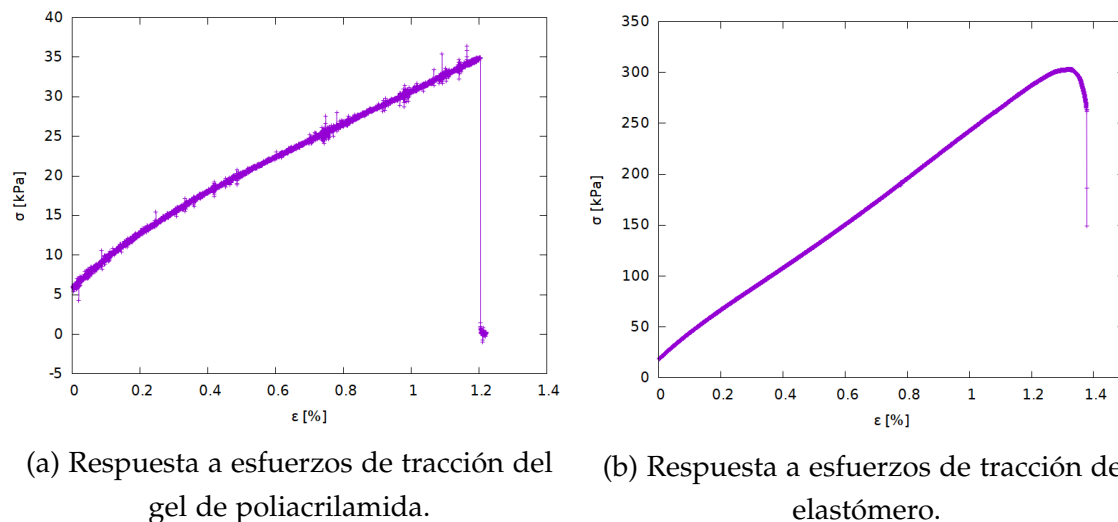


Figura 16: Gráficas de esfuerzo frente a deformación relativa para una muestra de gel de PAAM y otra de elastómero en ensayos de tracción.

En la figura 16 se exponen las curvas de esfuerzo frente a deformación relativa para el gel de poliacrilamida y el elastómero. Al contrario que para los ensayos de cizalla, en estos casos no se colocan barras de error en las gráficas. Esto es así porque en este caso se obtiene una gráfica por cada muestra examinada, mientras que en cizalla se representaba el promedio de los valores promedio y se obtenía el error mediante la desviación estándar.

En este caso se pueden observar los puntos de rotura claramente, representados como descensos bruscos en el esfuerzo aplicado. Además, resulta notable que estos materiales apenas salen de su zona lineal antes de la rotura, no llegándose a abandonar en ningún momento en algunos casos (como ocurre en el caso mostrado en la figura 16a).

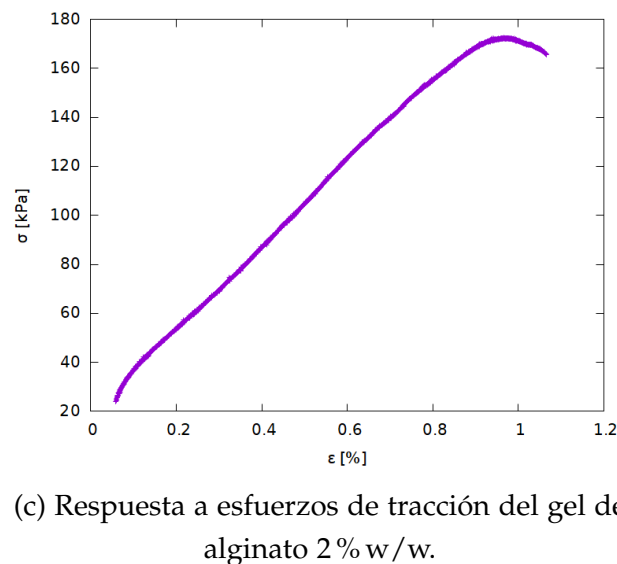
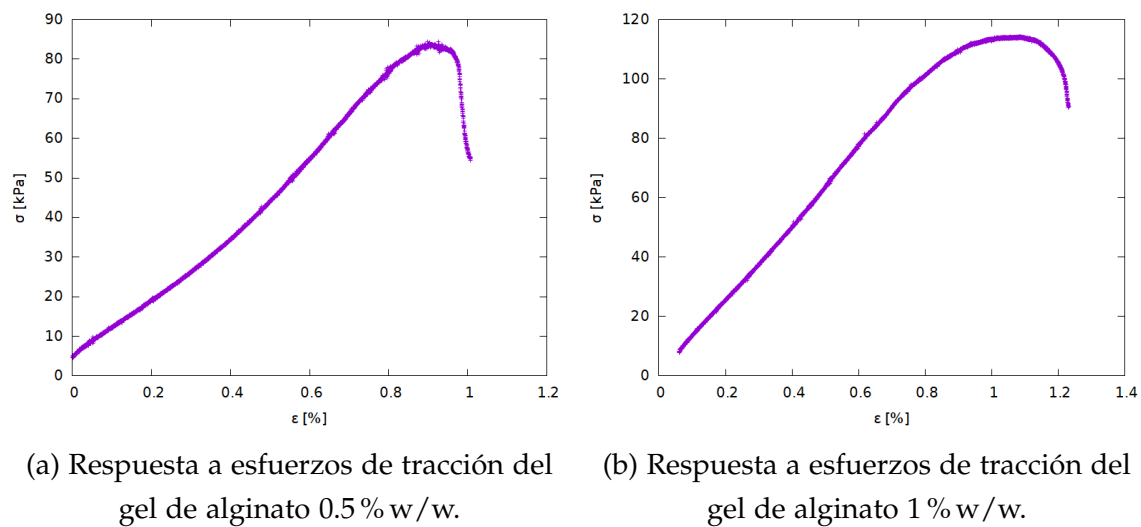


Figura 17: Gráficas de esfuerzo frente a deformación relativa para algunas de las muestras de gel de alginato en ensayos de tracción.

En la figura 17 se muestran las curvas de esfuerzo frente a deformación relativa para los hidrogeles de alginato. Estos geles resultaron difíciles de ajustar a las mordazas del instrumento, por lo que cuando se ejercía la suficiente fuerza durante el ensayo tendían a resbalar en lugar de romperse. Es por esto que el punto de rotura no es visible en las gráficas correspondientes a estas muestras. La figura 17 también deja apreciar la dependencia del esfuerzo soportado por los hidrogeles con la concentración de alginato, siendo el esfuerzo resistido directamente proporcional a la concentración de alginato.

Observando la figura 16b se advierte que las muestras de elastómero resisten deformaciones mayores que los hidrogeles y soportan esfuerzos mucho más grandes.

Los hidrogeles de acrilamida, sin embargo, soportaron muy poco esfuerzo aplicado, deformándose considerablemente aplicando muy poca fuerza, tal y como permite ver la figura 16a.

La zona lineal es claramente visible en las gráficas. Se ajustará una recta a cada una de las muestras examinadas y se obtendrá un valor del módulo de Young E . Con los datos obtenidos de los experimentos realizados se llevaron a cabo una serie de ajustes lineales en el intervalo de deformación $\varepsilon \in [0.2\%, 0.5\%]$, puesto que todas las muestras medidas se encontraban en su zona lineal en este intervalo. La recta ajustada fue de la forma $f(x) = ax + b$, de donde podemos deducir observando la ecuación (2.5) que $a = E$. Se realizaron ajustes para tres muestras de cada material y se calculó el módulo de Young como el valor medio de los tres módulos obtenidos. En la tabla 3 se muestran los resultados.

Material	E [kPa]
Gel alginato 0.5 % w/w	72 ± 6
Gel alginato 1 % w/w	116 ± 6
Gel alginato 2 % w/w	174 ± 3
Gel poliacrilamida	32.5 ± 2.2
Elastómero	215 ± 5

Tabla 3: Módulos de Young bajo tracción obtenidos para las muestras examinadas.

El módulo de Young refleja la rigidez de un material, por lo que observando la tabla 3 se puede afirmar que el elastómero comercial analizado resultó ser el material más fuerte, con un módulo de Young un 23.6% mayor que el hidrogel de alginato al 2% w/w. El gel de poliacrilamida tiene un E un 121.5% más grande que el del gel de alginato al 0.5% w/w.

Estos resultados demuestran que, en contra de lo que se podría pensar, los geles físicos no tienen por qué ser menos rígidos que los químicos. Esto es así porque no solo es importante el tipo de enlace mediante el que interaccionan las cadenas poliméricas para determinar la rigidez de un material, si no también la densidad de estos y su ordenamiento. Esto hace que los geles físicos resulten muy interesantes, pues, además de poder llegar a ser resistentes, presentan reversibilidad.

4.3 Caracterización reológica bajo esfuerzos de compresión

Los materiales con los que se realizaron los experimentos de compresión fueron los mismos que en los apartados anteriores.

Las muestras se prepararon con forma cilíndrica, variando sus dimensiones con el material, pues las muestras de alginato tuvieron que ser cortadas a mano debido al efecto de contracción en la gelificación, que impide el empleo de moldes.

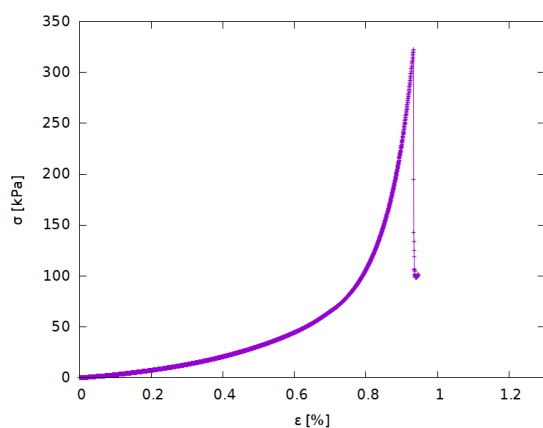
En la figura 18 se aprecia una de las muestras preparadas para ensayos de compresión. En la figura 8a se advierte una muestra de alginato colocada en el montaje de compresión.



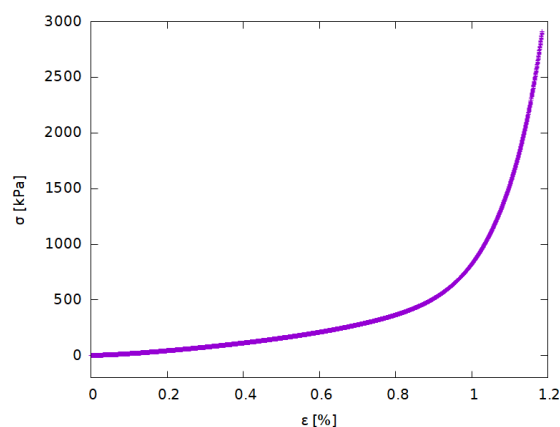
Figura 18: Muestra de elastómero para compresión.

Las muestras de poliacrilamida presentaban una geometría similar a la de las de elastómero, pues fueron preparadas en el mismo molde, pero, como es característico de este hidrogel, eran transparentes y se adherían al tocarlas.

A continuación se presentan curvas de esfuerzo frente a deformación para los materiales medidos.



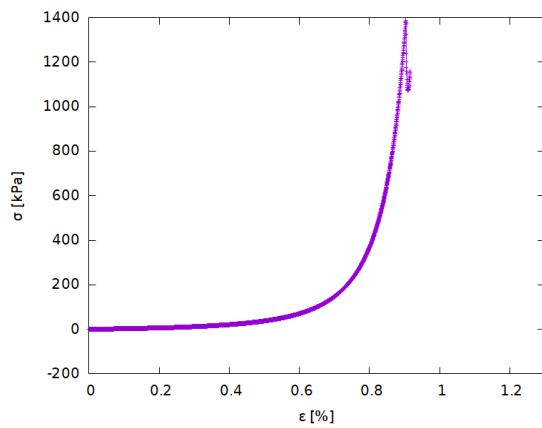
(a) Respuesta a esfuerzos de compresión del gel de poliacrilamida.



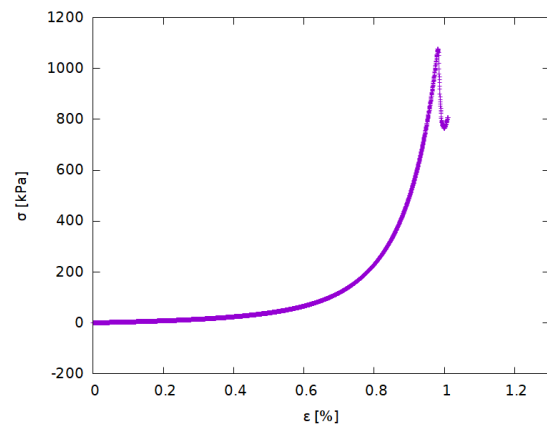
(b) Respuesta a esfuerzos de compresión del elastómero.

Figura 19: Gráficas de esfuerzo frente a deformación relativa para una muestra de gel de PAAM y otra de elastómero en ensayos de compresión.

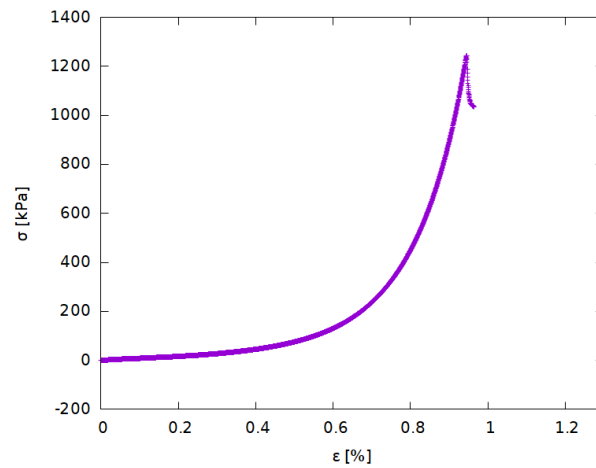
La figura 19 presenta el comportamiento del hidrogel de poliacrilamida y la silicona comercial. Como se puede apreciar, el elastómero resiste tanto las deformaciones relativas como los esfuerzos más grandes, no llegando a romperse ninguna de las muestras examinadas. Las muestras de acrilamida destacan por el poco esfuerzo que son capaces de resistir antes de llegar al punto de rotura, no alcanzándose ni si quiera los 350 kPa.



(a) Respuesta a esfuerzos de compresión del gel de alginato 0.5 % w/w.



(b) Respuesta a esfuerzos de compresión del gel de alginato 1 % w/w.



(c) Respuesta a esfuerzos de compresión del gel de alginato 2 % w/w.

Figura 20: Gráficas de esfuerzo frente a deformación relativa para algunas de las muestras de gel de alginato en ensayos de compresión.

En la figura 20 se presentan las curvas de esfuerzo frente a deformación para los hidrogeles de alginato, en las que se pueden apreciar dos zonas lineales y el punto de rotura del material, en forma de un pico en el esfuerzo.

Dado que en las gráficas mostradas existen dos zonas lineales se podrían obtener dos módulos de Young, pues el comportamiento, aunque lineal en ambas, es diferente en cada una de ellas. Para comprobar con que zona debemos trabajar, se calculó la pendiente de ambas zonas lineales de una muestra de hidrogel de alginato al 2 % w/w y se comparó con los valores obtenidos de E en tracción. Los resultados fueron $E_1 = 102.7 \pm 0.5$ kPa y $E_2 = 5370 \pm 40$ kPa. Como se puede apreciar, el módulo en la primera zona lineal es

similar al expuesto para este material en tracción (tabla 3), mientras que el de la segunda zona es mucho mayor. En un material ideal, E es independiente del tipo de esfuerzo aplicado, pero en este caso se trabaja con materiales reales y se espera una diferencia, aunque manteniéndose dentro del mismo orden de magnitud. Entonces, se hará uso de la primera zona lineal para obtener el módulo de Young. La segunda zona lineal es causa de lo que se conoce como endurecimiento por deformación.

Para la obtención de los módulos de Young de la primera zona lineal de las muestras examinadas se siguió el mismo procedimiento que para las muestras de tracción, ajustando una recta en un intervalo de deformaciones donde todas las muestras estuviesen en su zona lineal. En este caso se llevaron a cabo los ajustes en el intervalo $\varepsilon \in [0\%, 0.4\%]$ y se obtuvieron los módulos de Young expuestos en la tabla 4.

Material	E [kPa]
Gel alginato 0.5 % w/w	46.1 ± 1.9
Gel alginato 1 % w/w	65 ± 5
Gel alginato 2 % w/w	92 ± 8
Gel poliacrilamida	49.9 ± 0.6
Elastómero	294 ± 3

Tabla 4: Módulo de Young en compresión obtenidos para las muestras examinadas.

Como se puede apreciar, existe una diferencia muy notable entre el módulo de Young de la silicona comercial examinada y el resto de materiales, siendo su E mucho mayor.

En cuanto a los geles de alginato, se observa que al aumentar la concentración de alginato en el hidrogel aumenta su módulo de Young.

Si se comparan los resultados expuestos en las tablas 3 y 4 se advierte que los módulos de Young obtenidos son notablemente distintos entre sí, aunque manteniéndose en el mismo orden de magnitud. Según la teoría los E obtenidos deben ser los mismos independientemente del tipo de ensayo que se emplee para obtenerlos. Las diferencias apreciadas se deben a que en teoría se analizan materiales ideales que responden igual a los esfuerzos de tracción y compresión. En este caso utilizamos materiales reales, que varían su respuesta en función de cómo se hayan entrecruzado los polímeros que los forman y el tipo de enlaces que los forman.

4.4 Caracterización reológica mediante ensayos de impacto.

Se realizaron ensayos de impacto sobre muestras de gel de poliacrilamida y alginato al 1 % w/w. Solo se examinaron muestras de gel de alginato para una concentración por el alto coste de la elaboración de muestras, ya que como se ha comentado las muestras de gel de alginato no pueden ser preparadas usando moldes, por lo que era necesario preparar un gran bloque de gel del que cortar las muestras.

Tampoco se realizaron ensayos para muestras de silicona porque el aparato construido no es capaz de romperlas. La elevada elasticidad del material provoca que la muestra sea capaz de deformarse lo suficiente como para dejar pasar el martillo sin romperse en el proceso.

Tras realizar ensayos para tres muestras de los materiales examinados, se obtuvieron las tenacidades medias expuestas en la tabla 5.

Material	Energía empleada para el cálculo	T [J/m^2]
PAAM	E_p^{max}	1530 ± 110
	$E_{c,esfera}^{max}$	960 ± 70
	$E_{c,prisma}^{max}$	890 ± 60
Alginato 1 % w/w	E_p^{max}	2400 ± 400
	$E_{c,esfera}^{max}$	1540 ± 240
	$E_{c,prisma}^{max}$	1430 ± 220

Tabla 5: Tenacidades obtenidas para los materiales examinados empleando las distintas energías calculadas.

Como se puede apreciar, las tenacidades obtenidas varían considerablemente con el método empleado para su estimación. Esto se podría solucionar si se dispusiera de más tiempo realizando experimentos concretamente para estimar la energía con la que impacta el péndulo con precisión.

Además se advierte que el error para las tenacidades del alginato es bastante notable, debido una vez más a la dificultad de la elaboración de muestras con este material. Al tener que cortar las muestras a mano, estas son mucho más toscas que las elaboradas con moldes. A esto se suma el hecho de que al verter el $CaCl_2$ sobre una capa tan gruesa de gel e iniciar el segundo paso del proceso de gelificación, el resultado no es del todo homogéneo, ya que la superficie en contacto directo con el cloruro gelifica rápidamente y provoca que menos cloruro llegue a las zonas internas.

Aunque las estimaciones no son demasiado precisas sí permiten observar el orden de magnitud de la tenacidad de un material de forma muy sencilla, por lo que los resultados no son malos. Se advierte, por ejemplo, que el hidrogel de alginato al 1 % de concentración en masa es considerablemente más tenaz que el gel de poliacrilamida.

4.5 Comparación de resultados

Dado que uno de los principales campos de investigación relacionados con la caracterización de materiales poliméricos es el desarrollo de prótesis médicas, resulta interesante comparar la información obtenida para los materiales analizados con datos bibliográficos de distintos tejidos y sustitutos poliméricos de estos. En las tablas 6 y 7 se resumen los resultados obtenidos para los materiales examinados y se añaden algunas propiedades de otros tantos para comparar.

Material	E_{tracc} [kPa]	E_{comp} [kPa]	T [J/m^2]
Gel alginato 0.5% w/w	72 ± 6	46.1 ± 1.9	-
Gel alginato 1% w/w	116 ± 6	65 ± 5	~ 1800
Gel alginato 2% w/w	174 ± 3	92 ± 8	-
Gel PAAM	32.5 ± 2.2	49.9 ± 0.6	~ 1100
Silicona comercial	215 ± 5	294 ± 3	-
Hueso cortical [16]	-	$(4400 \pm 500)10^3$	-
Hueso trabecular [16]	-	$(670 \pm 50)10^3$	-
Músculo esquelético (rata) [15]	100	-	-
Elastómero de silicona (prótesis maxilofacial) [18]	$(4.9 \pm 0.4)10^3$	-	-
Caucho [17]	$6 \cdot 10^3$	-	-
Cemento óseo (PMMA) [19]	-	-	4100 ± 500
Cartílago [20], [21]	240 – 850	5000 – 25000	-

Tabla 6: Resultados obtenidos en este trabajo para pruebas de compresión, tracción e impacto comparados con datos extraídos de la bibliografía para otros materiales.

Como se puede apreciar, los materiales examinados en este trabajo son varias veces menos rígidos y tenaces que los tejidos de hueso e incluso que el cartílago. De entre los materiales caracterizados en este trabajo, podemos concluir que el más rígido es el elastómero comercial, pues su módulo de Young es notablemente mayor que los del resto. Además, resulta notable el hecho de que los hidrogeles de alginato presenten un módulo de Young menor en compresión que en tracción, mientras que los geles de PAAM y el elastómero presentan un módulo mayor en compresión. Esto podría deberse a que en las pruebas de compresión el hidrogel de alginato comienza a expulsar el agua absorbida durante su formación, cambiando su estructura y sus propiedades. Además, las pruebas de impacto dejaron ver que el gel de alginato al 1% w/w es notablemente más tenaz que el hidrogel de poliacrilamida.

El hecho de que el cemento óseo y el elastómero de silicona para prótesis maxilofacial

presenten una rigidez tan elevada en comparación con todos los materiales con lo que se trabajó deja ver el amplio rango de propiedades que pueden ofrecer los materiales poliméricos.

Material	G' [kPa]	G'' [kPa]	$\tan(\delta)$
Gel alginato 0.5 % w/w	9.3 ± 0.6	1.65 ± 0.09	0.179 ± 0.011
Gel alginato 1 % w/w	21 ± 5	4.0 ± 0.8	0.190 ± 0.006
Gel alginato 2 % w/w	44 ± 5	8.2 ± 1.3	0.189 ± 0.008
Gel PAAM	5.16 ± 0.22	0.20 ± 0.03	0.039 ± 0.004
Silicona comercial	17 ± 6	0.8 ± 0.3	0.049 ± 0.005
Cartílago [20], [21]	$\sim 80 \cdot 10^3$ (bovino) $\sim 40 \cdot 10^3$ (humano)	$\sim 18 \cdot 10^3$ (bovino) $\sim 8 \cdot 10^3$ (humano)	~ 0.225 (bovino) ~ 0.2 (humano)
Gel alginato 1 % w/w (CaCl_2 6mM) [22]	$\sim 20 \cdot 10^{-3}$	$\sim 6 \cdot 10^{-3}$	~ 0.3
Gel alginato 1 % w/w (CaCl_2 45mM) [10]	~ 5	~ 0.7	~ 0.14
Gel de PAA 35 % w/w [23]	~ 10.1	~ 9.1	~ 0.9

Tabla 7: Resultados obtenidos en este trabajo para pruebas de cizalla comparados con datos extraídos de la bibliografía para otros materiales.

En la tabla 7 se presenta una comparativa de los resultados de la caracterización bajo esfuerzos oscilatorios de cizalla con datos bibliográficos. Los módulos G' y G'' expuestos son los valores medios en la zona lineal.

Los distintos geles de alginato presentes en la tabla fueron elaborados empleando CaCl_2 a distintas concentraciones, de forma que es visible la dependencia de los módulos de almacenamiento y pérdidas con el número de iones de calcio presentes. Tal y como se puede apreciar, una mayor concentraciones de CaCl_2 hace aumentar tanto G' como G'' . Esto es coherente con la teoría, ya que cuantos más iones Ca^{2+} se empleen, más enlaces entre cadenas poliméricas se formarán, haciendo el gel más rígido.

Para preparar el hidrogel de alginato en [22] se empleó un método distinto al seguido en este trabajo, pero los hidrogeles de [10] sí se elaboraron siguiendo el mismo procedimiento, por lo que la comparación de módulos de almacenamiento y pérdidas en función de la concentración de iones de calcio es válida.

El gel de ácido poliacrílico (PAA) presenta un módulo de almacenamiento similar al de los geles de alginato del 0.5 % w/w analizados, aunque su módulo de pérdidas es mucho mayor, provocando que presente una tangente de pérdidas muy grande, cercana a 1. Este tipo de geles se implantan en pacientes que padecen osteoporosis (pérdida de resistencia en los huesos) para acelerar la regeneración del tejido óseo y paliar los efectos de la enfermedad, por lo que su elevada viscosidad es adecuada para moldearse a la forma de los poros del hueso sin llegar a filtrarse.

5 Conclusiones

En este trabajo se han podido cumplir, a grandes rasgos, todos los objetivos propuestos en su inicio.

Para ello se realizó una revisión bibliográfica, pudiéndose comprender los principios de la caracterización mecánica de materiales y exponiendo algunas de las distintas vías para obtener información sobre el comportamiento de un material en ciertas condiciones, como son los ensayos estáticos de compresión, tracción e impacto o los dinámicos de cizalla.

Con esta información se procedió a la preparación de hidrogeles y elastómeros, pudiéndose caracterizar hidrogeles de alginato a tres concentraciones distintas, hidrogeles de poliacrilamida y un elastómero de silicona comercial.

Se llevaron a cabo ensayos bajo esfuerzos oscilatorios de cizalla empleando especímenes de todos los materiales con forma de disco de 20 mm de diámetro. Se realizaron barridos de frecuencia y amplitud de deformación, obteniéndose los módulos de almacenamiento y pérdidas en distintas condiciones, que se representaron gráficamente.

En el caso de hidrogeles de alginato, se concluyó que se llega al punto de fluencia a menor deformación si la concentración de alginato en el gel es mayor. Además, se comprobó que los valores de la tangente de pérdidas para todos los geles se encontraban por encima del valor límite de 0.1 que caracteriza a los hidrogeles físicos, por lo que los resultados fueron coherentes.

Se observó que los geles de poliacrilamida soportaban deformaciones en cizalla muy superiores a los de alginato e incluso a las muestras de elastómero. Además, también se obtuvo una tangente de pérdidas muy inferior a la de los geles de alginato, de $\tan \delta = 0.039 \pm 0.004$, lo que coloca al gel de PAAM muy por debajo de la cota de 0.1 que diferencia a los geles físicos de los químicos.

En los ensayos de cizalla sobre los elastómeros de silicona se confirmó que la dependencia de G' y G'' con la amplitud de deformación es, en esencia, la misma para todos los materiales analizados, mostrándose comportamientos muy similares en todos los ensayos. La tangente de pérdidas calculada para la silicona reafirma que este tipo de materiales se forman mediante enlaces químicos.

Además, en los barridos de frecuencia se pudo comprobar que, tal y como se explicó en el fundamento teórico, la dependencia con la frecuencia de G' y G'' es menor en los materiales que se forman mediante enlaces covalentes.

También se apreció que en el caso de los geles de alginato, los módulos de almacenamiento y pérdida crecen cuando se aumenta la concentración de cloruro de calcio, lo que es coherente con la teoría.

En los ensayos estáticos bajo esfuerzos de tracción se elaboraron varias gráficas de esfuerzo frente a deformación, en las que solo se pudo observar el punto de rotura para geles de poliacrilamida y elastómeros, pues los de alginato tendían a resbalar y no era posible apretar las mordazas lo suficiente sin llegar a romperlos.

Realizando ajustes lineales a las nubes de puntos obtenidas en la zona lineal se pudieron obtener los módulos de Young de todos los materiales estudiados, obteniéndose de esta manera una medida cuantitativa de la resistencia del material frente a esfuerzos de tracción. Se concluyó que el elastómero es el material más rígido de los examinados, con un $E = 215 \pm 5$ kPa, frente al gel de poliacrilamida, que posee un módulo de Young de tan solo $E = 32.5 \pm 2.2$ kPa, posicionándolo como el menos rígido. Además, se advirtió que en el caso de los geles de alginato el aumento de la concentración de alginato conlleva un aumento en la rigidez, tal y como se esperaba.

Para los ensayos de compresión se siguió un procedimiento análogo al caso de los ensayos de tracción. En las gráficas de esfuerzo frente a deformación se pudieron observar los puntos de rotura de todos los materiales menos el del elastómero, ya que este no llegaba a romperse con las fuerzas aplicadas (hasta 400 N). Los módulos de Young obtenidos también posicionaron al elastómero como el material más rígido de entre los estudiados con un $E = 294 \pm 3$ kPa, pero en este caso el menos rígido resultó ser el gel de alginato al 0.5 % w/w, con un módulo de Young de $E = 46.1 \pm 1.9$ kPa.

La caracterización frente a impactos fue posible gracias a que pudimos adaptar y construir un modelo externo de péndulo de impactos. Tras el montaje se pudo obtener la tenacidad de los geles de poliacrilamida y de los geles de alginato al 1 % w/w. Se obtuvieron varias tenacidades para cada material debido a que la energía de impacto del péndulo se obtuvo a partir de distintas aproximaciones, por lo que solo se pudo obtener una estimación del orden de magnitud de la tenacidad de los materiales. Esto se podrá solucionar más adelante llevando a cabo una serie de medidas con materiales cuya tenacidad sea conocida para calibrar el péndulo. Aún así las tenacidades obtenidas son válidas para comparar nuestros materiales entre sí, obteniéndose que el gel de alginato es notablemente más tenaz que el de poliacrilamida.

Por último, se realizó una búsqueda bibliográfica en la que se hallaron distintos parámetros de interés de varios materiales. En las comparaciones se apreció el gran rango de variación en sus propiedades que se es capaz de obtener empleando únicamente materiales poliméricos.

Referencias

- [1] R.M. Christensen, (1979). *Mechanics of composite materials*. Krieger.
- [2] Macosko, (1994). *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. Wiley-VCH.
- [3] L. Draghi, (2017). *Static and uniaxial characterization of polymer biomaterials*. En *Characterization of Polymeric Biomaterials*. Elsevier.
- [4] L. De Nardo, S. Farè, (2017). *Dynamico-mechanical characterization of polymer biomaterials*. En *Characterization of Polymeric Biomaterials*. Elsevier.
- [5] A. Borzacchiello, F. Della Sala, L.A. Ambrosio, (2017). *Rheometry of polymeric biomaterials*. En *Characterization of Polymeric Biomaterials*. Elsevier.
- [6] Sanpaz. (2008, 15 septiembre). Deformation (physics). Wikipedia.
[https://en.wikipedia.org/wiki/Deformation_\(physics\)#/media/File:2D_geometric_strain.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Deformation_(physics)#/media/File:2D_geometric_strain.svg)
- [7] Díez Peña, Eva (2004). *Desarrollo y caracterización de hidrogeles poliméricos con aplicación en la liberación controlada de fármacos*. [Tesis]
<https://eprints.ucm.es/id/eprint/4407/>
- [8] Hoffman, A. S. (2002, 17 enero). Hydrogels for biomedical applications. *Adv Drug Deliv Rev*.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X12002700>
- [9] Lee, K. Y., Mooney, D. J. (2012). *Alginate: properties and biomedical applications*. *Progress in polymer science*, 37(1), 106–126.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>
- [10] Cristina Gila-Vilchez, Ana B. Bonhome-Espinosa, Pavel Kuzhir, Andrey Zubarev, Juan D. G. Duran, and Modesto T. Lopez-Lopez , (2018). *Rheology of magnetic alginate hydrogels*, *Journal of Rheology* 62, 1083-1096
<https://doi.org/10.1122/1.5028137>
- [11] Samuel Park (Cosworth_). *Izod Impact Strength Testing Apparatus V2.1*. Thingiverse.
<https://www.thingiverse.com/thing:4829841>
- [12] Stefan H (CNCKitchen). *IZOD Impact Test Machine*. Thingiverse.
<https://www.thingiverse.com/thing:3511769>
- [13] Zhang, S. (2004) *Tribology of Elastomers*. Elsevier Gezondheidszorg.
https://books.google.es/books?id=bq_yC7itrHQC&dq=elastomers+definition&lr=&hl=es&source=gbs_navlinks_s
- [14] BELLAN, C., BOSSIS, G. (2002). *Field dependence of viscoelastic properties of Mr elastomers*. *International Journal of Modern Physics B*, 16(17n18), 2447–2453.
<https://doi.org/10.1142/S0217979202012499>

- [15] Levental, I., Georges, P. C., Janmey, P. A. (2007). *Soft biological materials and their impact on cell function*. *Soft Matter*, 3(3), 299–306. <https://doi.org/10.1039/b610522j>
- [16] Fuentes, E., Sáenz de Viteri, V., Igartua, A., Martinetti, R., Dolcini, L., Barandika, G. (2010). *Structural Characterization and Mechanical Performance of Calcium Phosphate Scaffolds and Natural Bones: A Comparative Study*. *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*, 8(3), 159–165. <https://doi.org/10.5301/JABB.2010.6092>
- [17] Tenebe, O.G., Madufor, I.C., Ayo, M.D., Ojinmah, N. (2013). *Mechanical properties of natural rubber filled with carbonized dikanut shell (Irvingia wombolu) and carbonized rubber seed shell (Hevea brasiliensis)*. *Macromolecules*, 9(2), 78-84. <https://acortar.link/BJit84>
- [18] Hatamleh, M. M., Watts, D. C. (2010). *Mechanical properties and bonding of maxillo-facial silicone elastomers*. *Dental Materials*, 26(2), 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.10.001>
- [19] Lewis, G., Mladsi, S. (2000). *Correlation between impact strength and fracture toughness of PMMA-based bone cements*. *Biomaterials*, 21(8), 775–781. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(99\)00226-4](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(99)00226-4)
- [20] Little, C. J., Bawolin, N. K., Chen, X. (2011). *Mechanical Properties of Natural Cartilage and Tissue-Engineered Constructs*. *Tissue Engineering Part B: Reviews*, 17(4), 213–227. <https://doi.org/10.1089/ten.teb.2010.0572>
- [21] Temple, D. K., Cederlund, A. A., Lawless, B. M., Aspden, R. M., Espino, D. M. (2016). *Viscoelastic properties of human and bovine articular cartilage: a comparison of frequency-dependent trends*. *BMC Musculoskeletal Disorders*, 17(1). <https://doi.org/10.1186/s12891-016-1279-1>
- [22] Cuomo, F., Cofelice, M., Lopez, F. (2019). *Rheological Characterization of Hydrogels from Alginate-Based Nanodispersion*. *Polymers*, 11(2), 259. <https://doi.org/10.3390/polym11020259>
- [23] Zhao, Y., Li, Z., Jiang, Y. et al. (2020). *Bioinspired mineral hydrogels as nanocomposite scaffolds for the promotion of osteogenic marker expression and the induction of bone regeneration in osteoporosis*. *Acta Biomaterialia*, 113, 614–626. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.06.024>