

## Caracterización reológica en el punto de gel del poli (óxido de etileno) y el poli( $\epsilon$ -caprolactona): Influencia de la temperatura en los módulos viscoelásticos

### Rheological characterization at the gel point of poly (ethylene oxide) and poly( $\epsilon$ -caprolactone): Influence of temperature on viscoelastic moduli

Alejandro Ortiz Fernández <sup>1</sup>

Emilio Pérez Pacheco <sup>2</sup>

#### RESUMEN

El punto de gel es una transición reológica fundamental en sistemas poliméricos, caracterizada por la igualdad entre los módulos viscoelásticos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ), y resulta determinante para comprender la procesabilidad y estabilidad estructural del material. En este trabajo se analizó de manera comparativa la reología en el punto de gel del poli (óxido de etileno) (PEO) y el poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), evaluando la influencia de la temperatura sobre los módulos viscoelásticos y la viscosidad compleja. Los ensayos reológicos se realizaron a 80, 100 y 120 °C, identificando el punto de gel a partir de la condición  $G' \approx G''$  para cada polímero. Los resultados muestran que el PEO alcanza el punto de gel a frecuencias angulares que aumentan con la temperatura, pasando de 1.80 rad s<sup>-1</sup> a 80 °C hasta 2.70 rad s<sup>-1</sup> a 120 °C. En este intervalo, los valores de  $G'$  y  $G''$  permanecen prácticamente constantes, con valores cercanos a 4.6–5.0 Pa, mientras que la viscosidad compleja disminuye de 2.92 Pa·s a 2.32 Pa·s al incrementar la temperatura. Por su parte, el PCL presenta el punto de gel a frecuencias ligeramente menores, entre 1.60 rad s<sup>-1</sup> y 2.10 rad s<sup>-1</sup>, pero con módulos viscoelásticos superiores, alcanzando valores de  $G'$  y  $G''$  de aproximadamente 5.1 Pa a 80 °C y hasta 5.6 Pa a 120 °C. Asimismo, la viscosidad compleja del PCL se mantiene más elevada (3.38–3.65 Pa·s), indicando una mayor contribución elástica en el punto de gel. Estos resultados evidencian diferencias significativas en la respuesta viscoelástica y en los mecanismos de reorganización molecular de ambos polímeros bajo condiciones térmicas equivalentes. Los parámetros reológicos obtenidos en el punto de gel proporcionan directrices valiosas para la definición de ventanas de procesamiento, permitiendo un mejor control del procesamiento en fusión, la extrusión de filamento y los procesos de manufactura aditiva dependientes de la temperatura, como la fabricación por filamento fundido (FFF).

**PALABRAS CLAVES:** punto de gel, propiedades reológicas, módulos viscoelásticos.

<sup>1</sup> Profesor-Investigador. Programa Educativo de Ingeniería en Materiales. Tecnológico Nacional de México. Campus ITS Calkiní (ITESCAM). Cuerpo Académico Bioprocesos, [aeortiz@itescam.edu.mx](mailto:aeortiz@itescam.edu.mx), <https://orcid.org/0000-0002-9689-2124>

<sup>2</sup> Profesor-Investigador. Programa Educativo de Ingeniería en Materiales. Tecnológico Nacional de México. Campus ITS Calkiní (ITESCAM). Cuerpo Académico Bioprocesos, [eperez@itescam.edu.mx](mailto:eperez@itescam.edu.mx), <https://orcid.org/0000-0003-2242-1183>



## Caracterización reológica en el punto de gel del poli (óxido de etileno) y el poli( $\epsilon$ -caprolactona): Influencia de la temperatura en los módulos viscoelásticos

**Fecha de recepción:** 26 de enero, 2026.

**Fecha de aceptación:** 11 de marzo, 2026.

### ABSTRACT

The gel point represents a critical rheological transition in polymeric systems, characterized by the equality between the elastic ( $G'$ ) and viscous ( $G''$ ) viscoelastic moduli, and plays a key role in defining material processability and structural stability. In this study, a comparative analysis of the gel point rheology of poly (ethylene oxide) (PEO) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) was conducted, focusing on the influence of temperature on viscoelastic moduli and complex viscosity. Rheological measurements were performed at 80, 100, and 120 °C, and the gel point was identified under the condition  $G' \approx G''$  for each polymer. The results indicate that PEO reaches the gel point at angular frequencies that increase with temperature, from 1.80 rad s<sup>-1</sup> at 80 °C to 2.70 rad s<sup>-1</sup> at 120 °C. Across this temperature range,  $G'$  and  $G''$  remain nearly constant, with values between 4.6 and 5.0 Pa, while the complex viscosity decreases from 2.92 Pa·s to 2.32 Pa·s as temperature increases. In contrast, PCL exhibits gel point behavior at slightly lower angular frequencies, ranging from 1.60 rad s<sup>-1</sup> to 2.10 rad s<sup>-1</sup>, but with consistently higher viscoelastic moduli.  $G'$  and  $G''$  values increase from approximately 5.1 Pa at 80 °C to 5.6 Pa at 120 °C, accompanied by higher complex viscosity values in the range of 3.38–3.65 Pa·s, indicating a more pronounced elastic contribution at the gel point. These findings reveal significant differences in the viscoelastic response and molecular reorganization mechanisms of PEO and PCL under equivalent thermal conditions. The obtained rheological parameters at the gel point provide valuable guidelines for defining processing windows, enabling improved control over melt processing, filament extrusion, and temperature-dependent additive manufacturing processes such as fused filament fabrication (FFF).

**KEYWORDS:** gel point, rheological properties, viscoelastic module.

### INTRODUCCIÓN

La caracterización reológica de polímeros en estado fundido y en condiciones de transición estructural es un componente central para el diseño de materiales y la definición de parámetros de proceso en manufactura avanzada. En particular, las mediciones viscoelásticas en régimen oscilatorio (SAOS) permiten cuantificar, a través del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y el módulo de pérdida ( $G''$ ), la fracción de energía elástica almacenada y la energía disipada durante una deformación cíclica. Estas magnitudes, junto con su dependencia con la frecuencia y la temperatura, constituyen descriptores sensibles de la microestructura, la movilidad segmentaria y los mecanismos de relajación en materiales poliméricos. Revisiones recientes enfatizan que el análisis conjunto de  $G'$ ,  $G''$  y su razón ( $\tan \delta$ ) ofrece una vía robusta para relacionar “estructura–reología–procesabilidad” en sistemas poliméricos complejos, incluyendo mezclas, materiales biodegradables y formulaciones funcionales [1].

Dentro de este marco, el punto de gel representa una transición reológica crítica que marca el paso desde un comportamiento predominantemente líquido hacia uno con respuesta tipo sólido, asociado a la formación de una red continua (química o física) o a un estado de conectividad/entrelazamiento efectivo. En la práctica, el punto de gel se identifica por criterios reológicos que capturan el carácter



## Caracterización reológica en el punto de gel del poli (óxido de etileno) y el poli( $\epsilon$ -caprolactona): Influencia de la temperatura en los módulos viscoelásticos

“crítico” de la transición. Un criterio ampliamente aceptado, atribuido a Winter y Chambon, establece que en el punto de gel la respuesta viscoelástica exhibe un escalamiento de potencia con la frecuencia para ambos módulos ( $G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^n$ ), de modo que  $\delta$  se vuelve independiente de la frecuencia; esta condición proporciona una huella experimental clara para localizar la transición bajo excitación oscilatoria [2]. En paralelo, la evolución de los espectros viscoelásticos con la temperatura se utiliza para mapear ventanas de proceso (p. ej., rangos de viscosidad y de rigidez elástica) relevantes para extrusión, mezclado en fusión y deposición de filamento.

La dependencia térmica de la viscoelasticidad en polímeros fundidos no solo refleja cambios de movilidad y fricción segmentaria, sino también transformaciones microestructurales (p. ej., reorganización de dominios, cambios en la densidad de entrelazamientos efectivos, y efectos de cristalización/semicristalinidad). En ese sentido, se ha mostrado que el módulo dinámico de soluciones y fundidos puede colapsar a formas universales al escalar con variables reducidas, lo que refuerza la utilidad del análisis en frecuencia y temperatura para comparar materiales con arquitecturas distintas bajo una base común de viscoelasticidad lineal [3]. Sin embargo, esta “comparabilidad” se complica cuando los polímeros difieren de forma marcada en polaridad, cristalinidad, y mecanismos dominantes de relajación, lo cual vuelve especialmente valiosos los estudios comparativos bajo protocolos experimentales equivalentes.

En este contexto, el poli (óxido de etileno) (PEO) y el poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) constituyen dos plataformas poliméricas de alto interés por su relevancia tecnológica y por sus contrastes fisicoquímicos. El PEO es un polímero altamente flexible e hidrofílico, con capacidad de formar interacciones específicas (p. ej., con aditivos o fases polares) y con aplicaciones que abarcan desde formulaciones funcionales hasta matrices procesables por fusión. Por su parte, el PCL es un poliéster biodegradable y semicristalino ampliamente empleado en desarrollos biomédicos y de ingeniería, con punto de fusión relativamente bajo (alrededor de 60 °C, dependiendo de masa molar y cristalinidad), lo que condiciona su estabilidad térmica y su ventana de procesamiento. La literatura reciente sobre materiales basados en PCL, por ejemplo, en mezclas y sistemas biodegradables, subraya cómo su morfología y transiciones térmicas impactan tanto el desempeño mecánico como la respuesta en fusión y su compatibilidad con rutas de manufactura [4].

Un desafío adicional, particularmente importante para polímeros biodegradables y sensibles a temperatura, es que las mediciones reológicas pueden verse afectadas por degradación termo-oxidativa o por cambios estructurales inducidos por el historial térmico, generando “artefactos” que alteran la interpretación de la viscoelasticidad. Estudios recientes han enfatizado la necesidad de diseños experimentales y criterios de análisis que mitiguen estos efectos al evaluar propiedades reológicas de polímeros biodegradables, sobre todo cuando se busca inferir conclusiones de procesabilidad a partir de mediciones dinámicas [5]. En este sentido, el enfoque centrado en el punto de gel y en el balance  $G' - G''$  resulta útil, ya que proporciona un marcador reproducible del cambio de régimen mecánico, siempre que se controle adecuadamente la historia térmica, el tiempo de residencia y las condiciones de ensayo.

La motivación aplicada de estudiar la reología (y transiciones viscoelásticas) se intensifica en manufactura aditiva por deposición de filamento, particularmente en fused filament fabrication (FFF), donde el material debe satisfacer simultáneamente requisitos de flujo en boquilla, estabilidad dimensional post-extrusión y capacidad de coalescencia/adhesión intercapa. Revisiones recientes describen cómo la dinámica de flujo del fundido, el enfriamiento/solidificación y la caracterización de propiedades del material se integran para predecir deformación del filamento, tensiones residuales y calidad de unión, destacando el papel de parámetros reológicos en el control del proceso [6]. Además, trabajos recientes en impresión 3D de polímeros y mezclas muestran una correlación directa entre microestructura del fundido, tiempos de relajación, hinchamiento a la salida de la



## Caracterización reológica en el punto de gel del poli(óxido de etileno) y el poli( $\epsilon$ -caprolactona): Influencia de la temperatura en los módulos viscoelásticos

boquilla y ventana de velocidades de extrusión imprimibles, reforzando la idea de que la viscoelasticidad no solo “describe” el material, sino que guía criterios cuantitativos de imprimibilidad y estabilidad geométrica [7].

A pesar de la amplia adopción de PEO y PCL en formulaciones y desarrollos de manufactura, persisten vacíos en la comparación directa de su comportamiento viscoelástico en condiciones de transición tipo gel bajo variación térmica, particularmente cuando el análisis se formula en términos de criterios reológicos del punto de gel (p. ej., balance  $G' \approx G''$  y/o independencia de  $\tan \delta$  con la frecuencia). La mayoría de los reportes tienden a enfocarse en un solo polímero, en mezclas específicas, o en ventanas de proceso sin establecer una referencia comparativa clara entre polímeros con naturalezas contrastantes. Esta brecha limita la construcción de reglas de selección de material basadas en propiedades fundamentales (p. ej., la relación entre rigidez elástica y disipación viscosa cerca de transiciones críticas), especialmente relevantes cuando se pretende optimizar procesamiento en fusión, extrusión de filamento y FFF.

En consecuencia, un análisis comparativo de la reología en el punto de gel de PEO y PCL bajo condiciones térmicas controladas contribuye en dos niveles: (i) fundamental, al esclarecer cómo la temperatura modula el balance entre mecanismos elásticos y viscosos en polímeros con movilidad y cristalinidad distintas; y (ii) tecnológico, al traducir parámetros reológicos en criterios para definir ventanas de proceso y sensibilidad térmica, con impacto directo en rutas como extrusión, compounding y manufactura aditiva. Este tipo de aproximación anclada en métricas reológicas cuantificables y criterios aceptados para transiciones tipo gel permite, además, conectar el desempeño en laboratorio con variables de proceso industrial y con exigencias de estabilidad y repetibilidad en fabricación avanzada.

### JUSTIFICACIÓN

El punto de gel representa una transición crítica en los sistemas poliméricos, en la cual el material pasa de un comportamiento predominantemente viscoso a uno viscoelástico sólido, definiendo de manera directa su procesabilidad, estabilidad estructural y desempeño final. Aunque la reología del punto de gel ha sido ampliamente estudiada en sistemas termoestables y redes reticuladas, existe una carencia de estudios comparativos que analicen este fenómeno en polímeros termoplásticos semicristalinos e hidrofílicos con arquitecturas moleculares contrastantes, como el poli(óxido de etileno) (PEO) y el poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL). El PEO y el PCL presentan diferencias fundamentales en polaridad, flexibilidad de cadena, grado de cristalinidad y sensibilidad térmica, lo que sugiere mecanismos de gelación y respuestas viscoelásticas distintas en condiciones de calentamiento. Sin embargo, la comparación directa de sus módulos viscoelásticos ( $G'$  y  $G''$ ) en el punto de gel bajo variación térmica no ha sido abordada de manera sistemática, a pesar de su relevancia en aplicaciones emergentes como procesamiento reológico controlado, manufactura aditiva, formulación de biopolímeros y sistemas funcionales dependientes de temperatura. Comprender cómo la temperatura modula el equilibrio entre los módulos elástico y viscoso en el punto de gel de estos polímeros permite establecer criterios reológicos fundamentales para la selección de materiales, optimizar ventanas de procesamiento y predecir la estabilidad mecánica de sistemas poliméricos sometidos a condiciones térmicas variables. En este contexto, el presente estudio aporta un enfoque inédito al analizar comparativamente la reología en el punto de gel del PEO y el PCL, contribuyendo al entendimiento fundamental de la transición sol-gel en polímeros con naturalezas fisicoquímicas contrastantes y fortaleciendo la base científica para su uso en aplicaciones avanzadas.

## Caracterización reológica en el punto de gel del poli (óxido de etileno) y el poli( $\epsilon$ -caprolactona): Influencia de la temperatura en los módulos viscoelásticos

### METODOLOGÍA

#### Materiales

Se emplearon poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) con un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 80,000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  y densidad de 1.15  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Sigma-Aldrich), así como poli(óxido de etileno) (PEO) con  $M_n$  de 100,000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , densidad de 1.20  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Polysciences). Ambos polímeros fueron utilizados tal como se recibieron, asegurando la ausencia de aditivos o plastificantes que pudieran alterar su respuesta reológica intrínseca. Previo a los ensayos reológicos, las muestras fueron secadas en estufa de vacío con el fin de eliminar humedad residual y evitar efectos de degradación o variaciones inducidas por agua durante las mediciones térmicas.

#### Caracterización reológica

Las propiedades reológicas de cada polímero en estado fundido se determinaron mediante el uso de un reómetro rotacional Rheometric System (TA Instruments AR-1000), utilizando una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro. Todas las mediciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno, con el objetivo de minimizar posibles procesos de degradación termo-oxidativa durante el ensayo. Los experimentos se llevaron a cabo a temperaturas isotérmicas de 80, 100 y 120 °C, seleccionadas para cubrir un intervalo representativo del comportamiento viscoelástico de ambos polímeros en la región de transición hacia el punto de gel. Para cada condición térmica, las muestras se mantuvieron el tiempo suficiente para asegurar la estabilización térmica antes de iniciar las mediciones. Los ensayos se realizaron en régimen de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud (SAOS), verificando previamente que la deformación aplicada se encontrara dentro de la región viscoelástica lineal. Se efectuaron barridos de frecuencia angular ( $\omega$ ) en el intervalo de 0.1 a 100 Hz, empleando una amplitud de deformación constante de 0.15 %. Durante los ensayos dinámicos se determinaron el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de pérdida ( $G''$ ), la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ), así como las contribuciones asociadas a la energía de disipación viscosa ( $\eta'$ ) y a la energía elástica almacenada ( $\eta''$ ), parámetros que permiten describir de manera integral la respuesta viscoelástica de los sistemas poliméricos estudiados.

#### Determinación del punto de gel

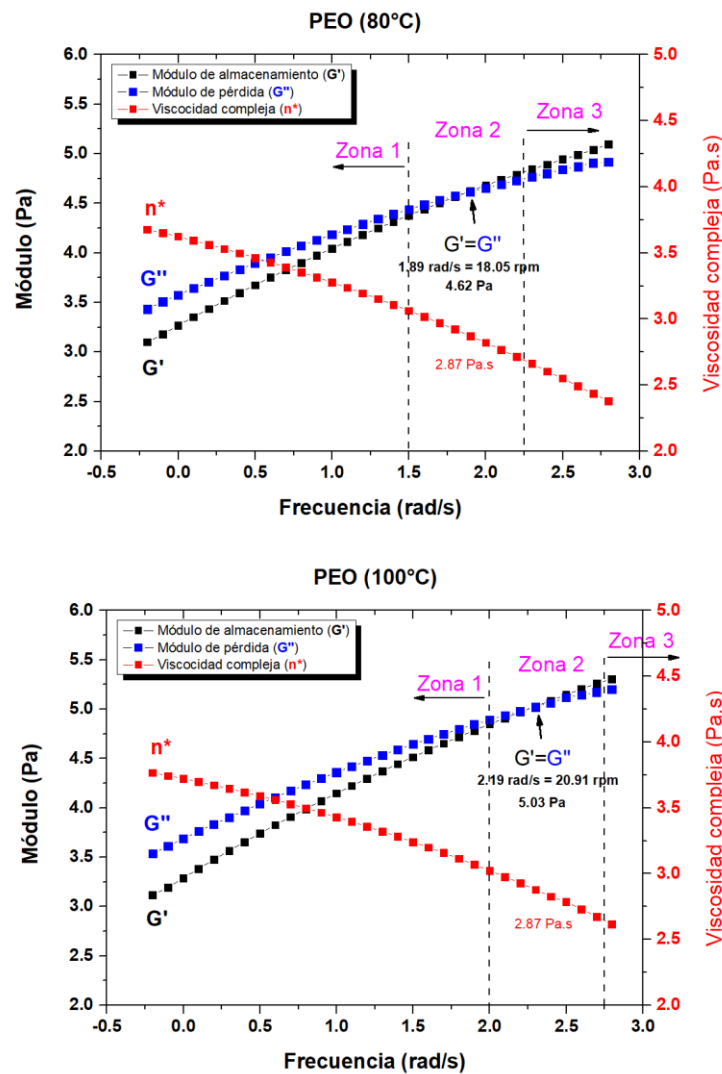
El punto de gel para cada polímero y condición térmica se identificó a partir del criterio reológico del cruce entre los módulos  $G'$  y  $G''$ , es decir, cuando  $G' \approx G''$  durante el barrido de frecuencia. La frecuencia angular correspondiente a este cruce se consideró representativa de la transición sol-gel del material. En el punto de gel se registraron los valores de  $G'$ ,  $G''$  y  $\eta^*$ , permitiendo establecer una comparación directa del comportamiento viscoelástico del PCL y del PEO bajo condiciones térmicas equivalentes, así como evaluar su relevancia para procesos de transformación en estado fundido.

### RESULTADOS

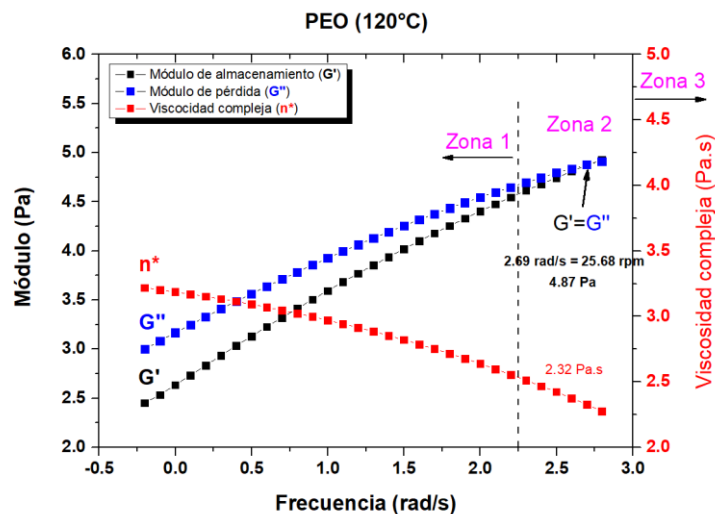
La Figura 1 muestra el comportamiento reológico del poli (óxido de etileno) (PEO) en función de la frecuencia angular a 80, 100 y 120 °C, evidenciando una transición viscoelástica claramente definida en todo el intervalo térmico estudiado. En las tres condiciones se identifican tres regiones reológicas características: a bajas frecuencias, el módulo de pérdida es mayor que el módulo de almacenamiento ( $G'' > G'$ ), lo que indica un comportamiento predominantemente viscoso; al incrementar la frecuencia, ambos módulos convergen hasta alcanzar el cruce  $G' = G''$ , asociado al punto de gel; y finalmente, a frecuencias más altas, el módulo de almacenamiento supera al módulo de pérdida ( $G' > G''$ ), reflejando una respuesta dominada por el carácter elástico del material. De manera simultánea, la viscosidad compleja disminuye progresivamente con la frecuencia, mostrando un comportamiento típico de adelgazamiento por cizalla, característico de polímeros en estado

**Caracterización reológica en el punto de gel del poli (óxido de etileno) y el poli( $\epsilon$ -caprolactona): Influencia de la temperatura en los módulos viscoelásticos**

fundido. El efecto de la temperatura se manifiesta principalmente en el desplazamiento del punto de gel hacia frecuencias angulares mayores, lo que sugiere una mayor movilidad molecular y una reducción del tiempo característico de relajación del PEO conforme aumenta la temperatura. Este comportamiento dinámico observado en la Figura 1 se cuantifica en la Tabla 1, donde se reportan los valores del punto de gel identificados bajo la condición  $G' = G''$ . Los datos muestran que la frecuencia angular del punto de gel aumenta de aproximadamente  $1.9 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  a  $80^\circ\text{C}$  hasta  $2.7 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  a  $120^\circ\text{C}$ , mientras que los valores de los módulos viscoelásticos en el cruce permanecen prácticamente constantes, en el intervalo de  $4.6\text{--}5.0 \text{ Pa}$ , independientemente de la temperatura. Asimismo, la viscosidad compleja en el punto de gel presenta una disminución con el incremento de la temperatura, pasando de valores cercanos a  $2.9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  a  $2.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , lo que indica una menor resistencia al flujo en condiciones térmicas más elevadas.



**Caracterización reológica en el punto de gel del poli (óxido de etileno) y el poli( $\epsilon$ -caprolactona): Influencia de la temperatura en los módulos viscoelásticos**



**Figura 1. Comportamiento reológico del poli (óxido de etileno) (PEO).**

En conjunto, la descripción cualitativa de la Figura 1 y la cuantificación presentada en la Tabla 1 demuestran que la temperatura controla principalmente la dinámica de relajación y la fluidez del PEO, mientras que la rigidez viscoelástica crítica asociada al punto de gel permanece prácticamente inalterada. Este comportamiento resulta relevante para la definición de ventanas de procesamiento en fusión, extrusión de filamento y manufactura aditiva, donde el control simultáneo de la movilidad molecular y de la respuesta mecánica del material es fundamental.

**Table 1. Propiedades reológicas del PEO en el punto de Gel.**

Temp (°C)	w (rad/s)	w (rpm)	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\eta^*$ (Pa.s)
80	1.89	18.05	4.62	4.61	2.87
100	2.19	20.91	5.03	5.02	2.87
120	2.69	25.68	4.87	4.87	2.32

La Figura 2 presenta el comportamiento reológico del poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) en función de la frecuencia angular a 80, 100 y 120 °C, mostrando una transición viscoelástica bien definida en todo el intervalo térmico analizado. De manera similar al PEO, se identifican tres regiones reológicas características: a bajas frecuencias, el módulo de pérdida domina sobre el módulo de almacenamiento ( $G'' > G'$ ), lo que indica un comportamiento predominantemente viscoso; a frecuencias intermedias, ambos módulos convergen hasta alcanzar el cruce  $G' = G''$ , correspondiente al punto de gel; y a frecuencias más elevadas, el módulo de almacenamiento supera al módulo de pérdida ( $G' > G''$ ), reflejando una respuesta elástica o tipo sólido del material. Asimismo, la viscosidad compleja disminuye progresivamente con el incremento de la frecuencia, evidenciando un comportamiento no newtoniano de adelgazamiento por cizalla, característico de polímeros fundidos procesables.

El incremento de la temperatura produce un desplazamiento sistemático del punto de gel hacia frecuencias angulares mayores, aunque dicho desplazamiento es menos pronunciado que el

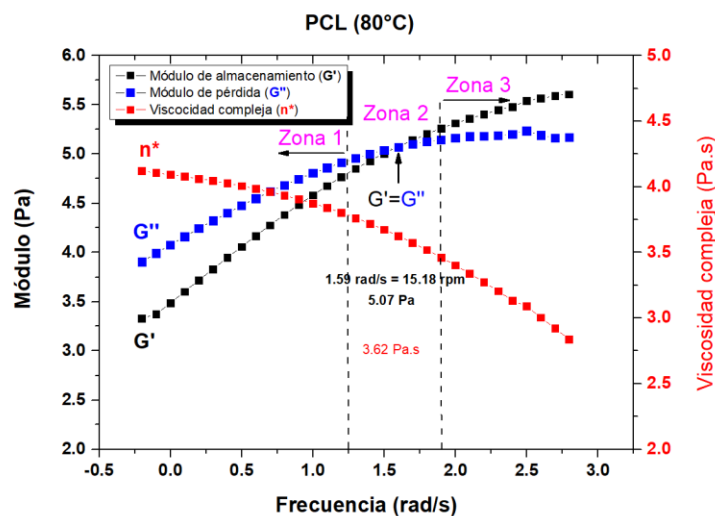


**Caracterización reológica en el punto de gel del poli (óxido de etileno) y el poli( $\epsilon$ -caprolactona): Influencia de la temperatura en los módulos viscoelásticos**

observado para el PEO. Esta tendencia indica que, si bien la movilidad molecular del PCL aumenta con la temperatura, su estructura semicristalina y las interacciones intermoleculares propias del poliéster confieren una respuesta viscoelástica más rígida en comparación con el PEO. Este comportamiento cualitativo observado en la Figura 2 se resume cuantitativamente en la Tabla 2, donde se reportan los parámetros reológicos correspondientes al punto de gel.

Los datos de la Tabla 2 muestran que la frecuencia angular del punto de gel del PCL aumenta de aproximadamente  $1.6 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $2.1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . A diferencia del PEO, los valores de los módulos viscoelásticos en el punto de cruce son consistentemente más elevados, incrementándose de alrededor de  $5.1 \text{ Pa}$  a  $5.6 \text{ Pa}$  con el aumento de la temperatura. Este comportamiento sugiere una mayor contribución elástica del PCL en la transición sol-gel, asociada a una red física más resistente y a una menor flexibilidad de cadena. Asimismo, la viscosidad compleja en el punto de gel se mantiene en valores relativamente altos, en el intervalo de  $3.3\text{--}3.6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , indicando una mayor resistencia al flujo en comparación con el PEO bajo condiciones térmicas equivalentes.

En conjunto, la información cualitativa de la Figura 2 y la cuantificación presentada en la Tabla 2 evidencian que el PCL presenta una transición viscoelástica más rígida y menos sensible a la temperatura que el PEO. Estas características reológicas resultan relevantes para aplicaciones donde se requiere mayor estabilidad mecánica durante el procesamiento en fusión, así como para la definición de ventanas de extrusión y manufactura aditiva, donde un mayor control del comportamiento elástico del material puede ser determinante para la estabilidad dimensional y la calidad del producto final.



Caracterización reológica en el punto de gel del poli (óxido de etileno) y el poli( $\epsilon$ -caprolactona): Influencia de la temperatura en los módulos viscoelásticos

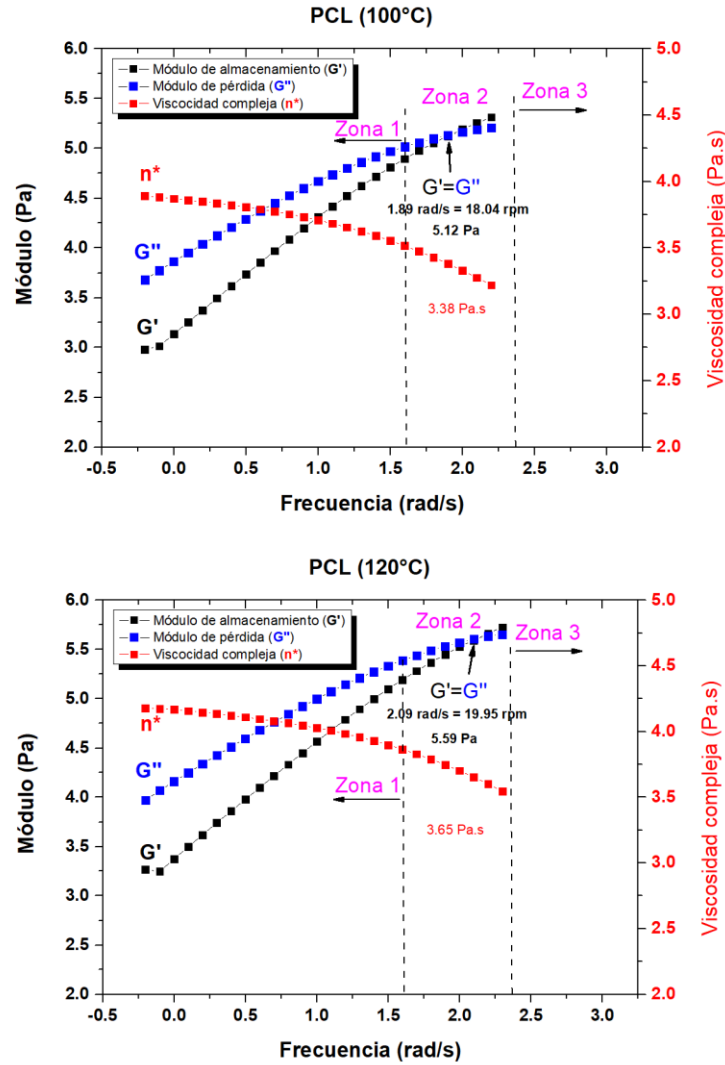


Figura 2. Comportamiento reológico del poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL).

Table 2. Propiedades reológicas de la PCL en el punto de Gel.

Temp (°C)	w (rad/s)	w (rpm)	$G'$ (Pa)	$G''$ (Pa)	$\eta_1^*$ (Pa.s)
80	1.59	15.18	5.07	5.07	3.62
100	1.89	18.04	5.12	5.13	3.38
120	2.09	19.95	5.59	5.60	3.65



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- **Discusión comparativa PEO vs PCL (Figura 1–Tabla 1 vs Figura 2–Tabla 2)**

Los resultados reológicos comparativos muestran que PEO y PCL presentan transiciones viscoelásticas bien definidas en el intervalo de 80–120 °C, identificables por el cruce  $G' \approx G''$ . Este criterio es ampliamente usado para localizar el punto de gel o condición crítica de transición viscoelástica en ensayos oscilatorios, ya que implica un balance entre contribuciones elásticas y viscosas ( $\tan \delta \approx 1$ ) [8].

- **Efecto de la temperatura en la cinética viscoelástica (desplazamiento de  $\omega_{gel}$ )**

En ambos polímeros, el aumento de temperatura desplaza el cruce  $G'=G''$  hacia frecuencias angulares mayores, lo cual es consistente con una reducción del tiempo característico de relajación ( $\lambda \sim 1/\omega_{gel}$ ) y con el incremento de movilidad segmentaria al calentar. Este comportamiento es coherente con los marcos modernos de reología estructural, donde la temperatura “acelera” los procesos de relajación y reconfiguración microestructural, modificando la respuesta en frecuencia [1].

Comparativamente, PEO exhibe  $\omega_{gel}$  más alto en el rango estudiado, mientras que PCL muestra  $\omega_{gel}$  ligeramente menor, sugiriendo que, bajo condiciones térmicas equivalentes, el PEO alcanza el balance crítico  $G'=G''$  a una dinámica más rápida. Esto es consistente con la alta flexibilidad de cadena del PEO y su tendencia a responder con relajaciones más rápidas; en contraste, PCL, al ser un poliéster semicristalino, suele presentar restricciones estructurales y un comportamiento en fusión más “resistente” (mayor contribución elástica efectiva). Evidencia reciente sobre PCL en contextos de procesamiento/impresión confirma su carácter shear-thinning y la sensibilidad de  $G'/G''$  al control térmico en rangos de procesamiento [9].

- **Diferencias en “rigidez crítica” y resistencia al flujo ( $G'=G''$  y  $\eta^*$ )**

Un hallazgo clave es que PCL mantiene valores de  $G'=G''$  más altos que PEO en el punto de cruce, y además presenta  $\eta^*$  más elevada en el mismo evento reológico. En términos de física del fundido, esto indica que, en la condición crítica, el PCL conserva una respuesta más sólida-elástica (mayor soporte mecánico) y una mayor resistencia al flujo que el PEO. Esta combinación ( $G'/G''$  más altos y  $\eta^*$  mayor) se interpreta como una red física/entrelazamiento efectivo más “robusto” o con mayor oposición a deformación a escala oscilatoria, algo consistente con tendencias reportadas para termoplásticos (incluidos biodegradables) donde la reología distingue de forma sensible cambios estructurales y de arquitectura molecular [10].

En el caso del PEO, el hecho de que  $\eta^*$  disminuya más marcadamente con la temperatura (y que los módulos en el cruce permanezcan relativamente cercanos) es congruente con un material cuya procesabilidad mejora más rápidamente al incrementar T, manteniendo una rigidez crítica moderada. Esta lectura encaja con la visión actual de usar parámetros reológicos como “mapa” de ventana de proceso: a mayor temperatura, menor viscosidad compleja y menor demanda energética para flujo, lo cual es particularmente relevante en extrusión [10].

- **Implicaciones para procesamiento en fusión, extrusión y FFF**

Desde la perspectiva de manufactura, el contraste PEO–PCL es útil para definir estrategias de proceso: PCL ( $\eta^*$  mayor y  $G'=G''$  más alto en el cruce) tiende a ofrecer mayor estabilidad mecánica del fundido y potencialmente mejor “soporte” dimensional tras la deposición; sin embargo, puede requerir mayor energía/presión de extrusión. Estudios recientes que correlacionan reología y

## Caracterización reológica en el punto de gel del poli (óxido de etileno) y el poli( $\epsilon$ -caprolactona): Influencia de la temperatura en los módulos viscoelásticos

comportamiento de impresión/material extrusión en PCL respaldan que su respuesta en  $G'/G''$  y el shear-thinning son determinantes para ajustar temperatura y condiciones de impresión [9].

PEO ( $\eta^*$  menor en el cruce y  $\omega_{gel}$  más alto) sugiere flujo más fácil a temperaturas elevadas y una transición hacia régimen elástico a frecuencias mayores, lo que puede ser favorable para extrusión de filamento cuando se busca menor resistencia al flujo; sin embargo, puede demandar mayor control para evitar pérdida de estabilidad geométrica si la elasticidad efectiva es insuficiente al salir de boquilla (dependiendo de enfriamiento y solidificación).

Estas consideraciones son coherentes con revisiones recientes sobre FFF, donde se enfatiza que la ventana de proceso depende del equilibrio entre capacidad de flujo ( $\eta^*$ ) y respuesta elástica ( $G'$ ) para controlar estabilidad del cordón, coalescencia inter-capa y distorsión [6].

- **Consideraciones de integridad térmica y confiabilidad del análisis**

Finalmente, dado que ambos polímeros son susceptibles a cambios inducidos por historial térmico, es importante subrayar que la interpretación de tendencias con temperatura debe considerar posibles artefactos por degradación o evolución estructural durante el ensayo. En biopolímeros, trabajos recientes recomiendan enfoques de reología con control temporal y estrategias para mitigar artefactos, especialmente cuando se pretende traducir parámetros reológicos a criterios de proceso [5].

- **Síntesis comparativa**

En conjunto, los datos muestran que PEO responde con  $\omega_{gel}$  más elevado y menor  $\eta^*$  a temperaturas altas (mejor fluidez), mientras que PCL exhibe mayor rigidez crítica ( $G'=G''$ ) y mayor  $\eta^*$  (mayor soporte elástico y resistencia al flujo). Esta divergencia confirma que la temperatura modula principalmente la dinámica de relajación en ambos, pero la arquitectura/microestructura del PCL favorece una transición crítica más "rígida", lo que tiene consecuencias directas para definir ventanas de procesamiento en fusión, extrusión y FFF

## CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES

En este estudio se realizó una caracterización reológica comparativa en el punto de gel del poli (óxido de etileno) (PEO) y del poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) bajo condiciones isotérmicas de 80, 100 y 120 °C, empleando ensayos de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud. En ambos sistemas se identificó de manera clara la transición viscoelástica asociada al cruce entre los módulos de almacenamiento y pérdida ( $G' \approx G''$ ), confirmando la validez del criterio reológico para la determinación del punto de gel en polímeros termoplásticos.

Los resultados evidencian que el incremento de la temperatura desplaza el punto de gel hacia frecuencias angulares mayores en ambos polímeros, lo que indica una reducción del tiempo característico de relajación y un aumento en la movilidad segmentaria. Sin embargo, se observaron diferencias significativas en la magnitud de los parámetros reológicos críticos. El PEO presenta valores de  $G'$  y  $G''$  prácticamente constantes en el punto de gel y una disminución notable de la viscosidad compleja con la temperatura, lo que refleja una mayor facilidad de flujo y una respuesta dinámica más sensible al calentamiento. En contraste, el PCL exhibe valores más elevados de los módulos viscoelásticos y de la viscosidad compleja en el punto de gel, asociados a una mayor contribución elástica y a una estructura viscoelástica más rígida, característica de su naturaleza semicristalina.

## Caracterización reológica en el punto de gel del poli (óxido de etileno) y el poli( $\epsilon$ -caprolactona): Influencia de la temperatura en los módulos viscoelásticos

Desde un punto de vista aplicado, estos comportamientos reológicos diferenciados implican que el PEO es más favorable para procesos donde se requiere alta fluidez y menor resistencia al flujo, mientras que el PCL ofrece mayor estabilidad mecánica en la transición viscoelástica, lo cual puede ser ventajoso en operaciones de procesamiento en fusión que demandan control dimensional. En conjunto, los parámetros reológicos obtenidos en el punto de gel proporcionan criterios cuantitativos para la definición de ventanas de procesamiento, contribuyendo al diseño y optimización de procesos como la extrusión de filamento y la manufactura aditiva dependiente de la temperatura, en particular la fabricación por filamento fundido (FFF).

Finalmente, este trabajo aporta una base experimental sólida para la comparación directa entre polímeros con arquitecturas moleculares contrastantes, fortaleciendo la comprensión de la relación entre temperatura, dinámica viscoelástica y procesabilidad en sistemas poliméricos, y abriendo la posibilidad de extender este enfoque a mezclas, compósitos y formulaciones funcionales.

## REFERENCIAS

- Ilyin, S. O. (2024). Structural rheology in the development and study of complex polymer materials. *Polymers*, 16(17), 2458. <https://doi.org/10.3390/polym16172458>
- oudazi, R. (2025). Gel polymer electrolytes: definitions, classification, rheology, and interfacial properties. *Soft Matter*. <https://doi.org/10.1039/D5SM00673B>
- Lee, H., Lee, J., Ahn, H. J., Hwang, W. R., & Cho, K. S. (2024). Scaling of the linear viscoelasticity of entangled poly (ethylene oxide) aqueous solutions. *Journal of Rheology*, 68(4), 509-522. <https://doi.org/10.1122/8.0000757>
- Negaresh, M., Javadi, A., & Garmabi, H. (2024). Poly (lactic acid)/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) blends: the effect of nanocalcium carbonate and glycidyl methacrylate on interfacial characteristics. *Frontiers in Materials*, 11, 1377340. <https://doi.org/10.3389/fmats.2024.1377340>
- Torabi, H., Zarrin, H., & Behzadfar, E. (2025). Mitigating degradation-induced artifacts in rheological modeling of biopolymers using time-resolved rheology. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 05509. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2025.105509>
- Enriconi, M., Rodriguez, R., Araújo, M., Rocha, J., García-Martín, R., Ribeiro, J., ... & Rodríguez-Martín, M. (2025). A Comprehensive Review of Fused Filament Fabrication: Numerical Modeling Approaches and Emerging Trends. *Applied Sciences*, 15(12), 6696. <https://doi.org/10.3390/app15126696>

