

## Materiales II

07\_09\_01.mcd

Los elastómeros son materiales poliméricos orgánicos que presentan elasticidad no lineal. Es posible demostrar que su módulo elástico o de Young es, en primera aproximación, independientemente de la naturaleza química de las cadenas poliméricas y varía de modo lineal sólo con el número de puntos de reticulación por unidad de volumen del elastómero del siguiente modo:

$$E = n \cdot k \cdot T \quad \text{donde } n \text{ es el número de puntos de reticulación por unidad de volumen}$$
$$T \text{ es la temperatura absoluta (en este caso } T = 300 \text{ K) y}$$
$$k \text{ es la constante de Boltzmann } k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

A su vez, la relación elástica no lineal entre el esfuerzo de tracción  $\tau$  en una dirección y la elongación relativa  $\lambda$  en la misma dirección está dada por:

$$\tau = E \cdot \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

donde la elongación relativa  $\lambda$  es la relación entre la longitud deformada y la longitud sin deformar.

Se sintetiza un elastómero a partir de polietileno y se reticula por irradiación con electrones de modo que se establece, en promedio, un enlace covalente entre cadenas de polietileno por cada 14 unidades estructurales repetitivas (UER)  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . La densidad de este polietileno reticulado es  $\rho = 914$

$\text{kg/m}^3$ . Calcula:

- cuál es el módulo elástico de este material elastomérico
- ¿qué relación existe entre este módulo elástico y el que se emplea habitualmente en la relación  $\tau = E_{\text{Young}} \cdot \varepsilon$ ?
- cuánto se alargará una muestra de sección cilíndrica de  $L = 0.11 \text{ m}$  de longitud y  $A = 0.87 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$  de sección transversal sometida a una carga de  $F = 1100 \text{ N}$ .

**Solución:** para calcular el módulo elástico es preciso determinar el número de puntos de reticulación por unidad de volumen ( $\text{m}^3$ ). La unidad estructural repetitiva del polietileno tiene una masa de:

$$M_{\text{UER}} = (2 \cdot 12 + 4 \cdot 1) \cdot 1.661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$M_{\text{UER}} = 4.651 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

En un metro cúbico de elastómero habrá por tanto:  $N_{\text{UER}} = \frac{\rho}{M_{\text{UER}}} \quad N_{\text{UER}} = 1.965 \times 10^{28} \text{ UER/m}^3$

y como existe un punto de reticulación por cada 14 UER, el módulo elástico será:

$$E = \frac{N_{\text{UER}}}{14} \cdot k \cdot T \quad E = 5.81 \times 10^6 \text{ N/m}^2$$

(un modo ligeramente más preciso de operar es tener en cuenta que si hay un punto de reticulación cada 14 UER, hay un punto de reticulación cada:  $13 \cdot (2 \cdot 12 + 4 \cdot 1) + 2 \cdot 12 + 3 \cdot 1 = 391$  umas, debido a que en el punto de reticulación el grupo funcional no es  $\text{CH}_2$  sino  $\text{CH}$ . Calculado de este modo, el módulo elástico sería:

$$\frac{\rho}{391 \cdot (1.661 \cdot 10^{-27})} \cdot k \cdot T = 5.83 \times 10^6 \text{ N/m}^2 \quad \text{es decir, una diferencia del 0.3\%}$$

Esta diferencia del 0.3%:

- es insignificante frente al error inherente en la fórmula aproximada  $E = nkT$  (que suele ser del orden del 30%)
- es insignificante frente a la precisión con que se conoce la frecuencia de puntos de reticulación (aprox. 10%)
- es incluso menor que la precisión con que se conoce la constante de Boltzmann y con la que se suele medir la temperatura.
- y está al mismo nivel de aproximación que el despreciar las contribuciones de los grupos terminales de cadena de polietileno, que son  $\text{CH}_3$  en vez de  $\text{CH}_2$

Por estas motivos es perfectamente aceptable no tener en cuenta la diferencia de masa molecular de la 14ª UER donde va el punto de reticulación)

La relación constitutiva elástica para un elastómero  $\tau = E \cdot \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$  está dada en función de la elongación

relativa  $\lambda$ , en vez de la deformación  $\epsilon$ . Puesto que se cumple  $\lambda = 1 + \epsilon$ , para pequeñas extensiones podemos desarrollar en serie de  $\epsilon$  y obtenemos:

$$\lambda - \frac{1}{\lambda^2} = 1 + \epsilon - \frac{1}{(1 + \epsilon)^2} \qquad 1 + \epsilon - \frac{1}{(1 + \epsilon)^2} = 3 \cdot \epsilon - 3 \cdot \epsilon^2 + 4 \cdot \epsilon^3 + \dots$$

Es decir, reteniendo el término de primer orden,  $\tau = E \cdot 3 \cdot \epsilon$ . Por tanto, identificando con  $\tau = E_{\text{Young}} \cdot \epsilon$ :

$$E_{\text{Young}} = 3E$$

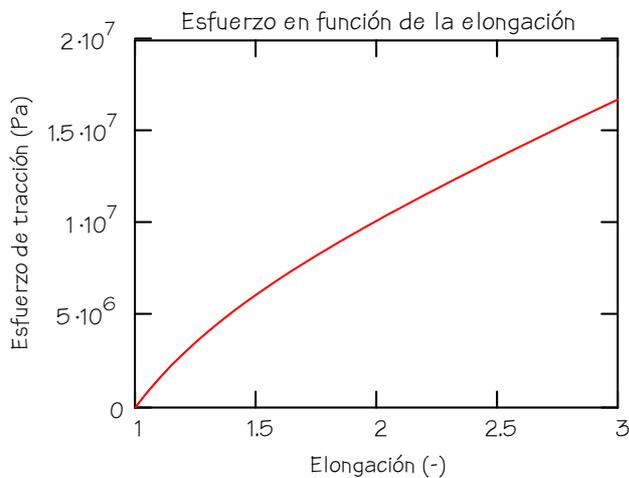
La carga a la que se somete la muestra corresponde a un esfuerzo de tracción de:

$$\tau = \frac{F}{A} \qquad \tau = 1.264 \times 10^7 \text{ N/m}^2$$



Y por último la elongación se obtiene de la relación elástica no lineal: en la que ya conocemos  $\tau$  y  $E$ . La ley elástica no lineal (esfuerzo-elongación) está representada en la siguiente figura:

$$\tau = E \cdot \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$



Esta ecuación resultante es un polinomio cúbico en  $\lambda$ , que resolvemos numéricamente por el método de Newton-Raphson:

$$f(\lambda) = \lambda - \frac{1}{\lambda^2} - \frac{\tau}{E} \qquad f_{\text{prima}}(\lambda) = 1 + \frac{2}{\lambda^3}$$

y partiendo de una aproximación inicial:

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= 1.5 \\ \lambda_1 &= \lambda_0 - \frac{f(\lambda_0)}{f_{\text{prima}}(\lambda_0)} \qquad \lambda_1 = 2.203 \\ \lambda_2 &= \lambda_1 - \frac{f(\lambda_1)}{f_{\text{prima}}(\lambda_1)} \qquad \lambda_2 = 2.354 \\ \lambda_3 &= \lambda_2 - \frac{f(\lambda_2)}{f_{\text{prima}}(\lambda_2)} \qquad \lambda_3 = 2.356 \end{aligned}$$

Y tomamos este último valor como correcto con tres cifras significativas:  $\lambda = \lambda_3$

Luego la muestra se alarga de  $L = 0.110 \text{ m}$  a  $L \cdot \lambda = 0.259$  al cargarla con  $F = 1100 \text{ N}$ .

Este problema sirve además para ilustrar i) el modo de proceder y ii) la rapidez de la convergencia del método de Newton-Raphson. La convergencia es cuadrática, lo que significa que, cuando el proceso de iteración está suficientemente cerca de la raíz buscada, el número de cifras decimales correctas se duplica con cada iteración. Para ilustrar este punto realizamos cinco iteraciones, mostrando las primeras 15 cifras significativas del resultado:

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= 1.5 \\ \lambda_1 &= \lambda_0 - \frac{f(\lambda_0)}{f_{\text{prima}}(\lambda_0)} \qquad \lambda_1 = 2.20329487182519 \\ \lambda_2 &= \lambda_1 - \frac{f(\lambda_1)}{f_{\text{prima}}(\lambda_1)} \qquad \lambda_2 = 2.35352139267927 \\ \lambda_3 &= \lambda_2 - \frac{f(\lambda_2)}{f_{\text{prima}}(\lambda_2)} \qquad \lambda_3 = 2.35580358213292 \\ \lambda_4 &= \lambda_3 - \frac{f(\lambda_3)}{f_{\text{prima}}(\lambda_3)} \qquad \lambda_4 = 2.35580402326840 \\ \lambda_5 &= \lambda_4 - \frac{f(\lambda_4)}{f_{\text{prima}}(\lambda_4)} \qquad \lambda_5 = 2.35580402326841 \end{aligned}$$

y en la siguiente iteración el resultado tendría 30 cifras significativas correctas (lo que suele exceder la precisión alcanzable con una calculadora ordinaria). En este caso existe también una fórmula analítica, análoga a la del polinomio de segundo grado, para las soluciones del polinomio de tercer grado. Aplicada a este caso, la solución analítica de la ecuación que nos ocupa es:

$$\lambda = \frac{1}{6 \cdot E} \cdot \left[ 108 \cdot E^3 + 8 \cdot \tau^3 + 12 \cdot 3^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ \frac{1}{E} \cdot (27 \cdot E^3 + 4 \cdot \tau^3) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot E^2 \right]^{\frac{1}{3}} \dots$$

$$+ \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\tau^2} + \frac{1}{3} \cdot \frac{\tau}{E}$$

$$E \cdot \left[ 108 \cdot E^3 + 8 \cdot \tau^3 + 12 \cdot 3^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ \frac{1}{E} \cdot (27 \cdot E^3 + 4 \cdot \tau^3) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot E^2 \right]^{\frac{1}{3}}$$

$\lambda = 2.35580402326841$

Se comprueba que el procedimiento numérico de Newton-Raphson produce 15 cifras significativas correctas en sólo 5 iteraciones y con un esfuerzo de cálculo comparable o inferior al de la fórmula analítica. Además, en este caso particular, un resultado con 3 cifras significativas correctas es perfectamente aceptable, con lo que el procedimiento numérico sólo requiere tres iteraciones y es notablemente menos costoso que el analítico.

