

Estado elástico

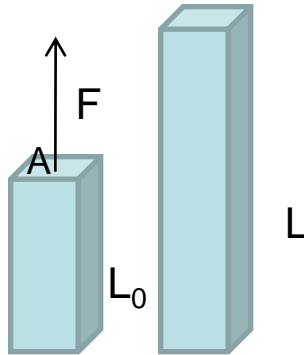
1. Elasticidad

Elastómeros (gomas o cauchos) – son un tipo de polímeros con propiedades elásticas no habituales que se deforman fácilmente al aplicar un pequeño esfuerzo y recuperan su estado inicial al detener dicho esfuerzo.

Para poder cuantificar esta propiedad se emplea el **modulo de Young, E**, que se define:

Modulo de Young (E)

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} (N / m^2 = Pa)$$



Donde, σ es la tensión aplicada y ε la deformación producida:

Tensión aplicada σ

(fuerza aplicada por unidad de área)

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Deformación obtenida ε

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0}$$

En la siguiente tabla se muestran algunos valores del modulo de Young (E) de diferentes materiales a temperatura ambiente.

Material	E (GPa)
Grafeno	1000
Acero	220
Cobre	120
Vidrio	60
Granito	30
Poliestireno	3,4
Nylon	2
Caucho	0,002

Cuando el material es rígido el modulo de Young es elevado, mientras que si se deforma con facilidad el modulo de Young es pequeño.

La mayoría de los materiales cuando se tensan, aunque limitada, presentan una región elástica, en la que el material recupera sus dimensiones originales cuando se elimina la tensión.

Como la deformación resultante está relacionada con el grado de movimiento de los átomos en sus condiciones de equilibrio, sustancias tales como los metales y el vidrio tiene límites elásticos que raramente exceden el 1%.

Para los polímeros de cadena larga, las uniones covalentes entre los átomos de las cadenas permiten una deformación considerable, que se acompaña de un cambio de conformación, lo que puede llegar a permitir grandes deformaciones. De forma que la propiedad que presenta el caucho y otros elastómeros no es exclusiva, sino que en las condiciones adecuadas potencialmente podría observarse en cualquier material polimérico.

Por ejemplo, para poder deformar un 1% un hilo de acero ($d = 1\text{mm}$) son necesarios 1600 N, mientras que para el caso del caucho (mismo diámetro y deformación) son necesarios solamente 0,01 N.

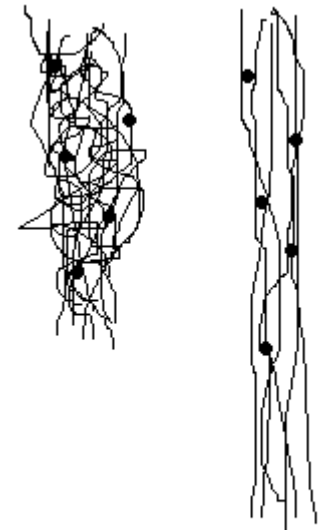
2. Características generales de los elastómeros

Características generales de los elastómeros:

- Deben estar por encima de su temperatura de transición vítrea.
- Tener capacidad de alargarse y contraerse.
- No deben ser cristalinos, o si lo son deben tener un grado de cristalinidad bajo.
- Deben deformarse sin romperse.
- Al detenerse la fuerza ejercida sobre ellos deben ser capaces de volver a su estado inicial.

Los polímeros para comportarse como elastómeros deben cumplir una serie de **condiciones estructurales**:

1. Deben estar formados por cadenas largas y flexibles.
2. Las interacciones intermoleculares deben ser pequeñas.
3. Las cadenas poliméricas deben estar enlazadas formando una red.



A

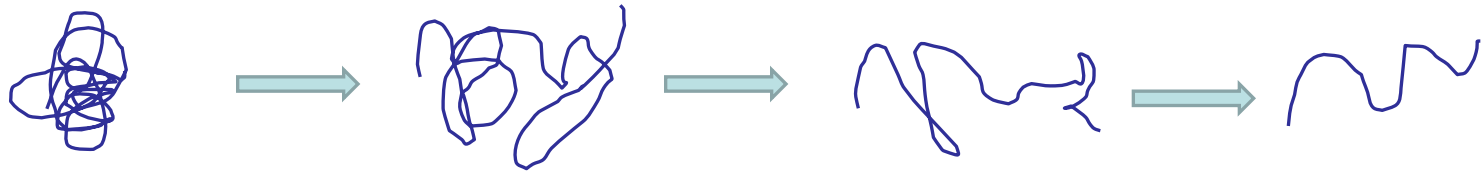
B

[Imagen de Mdufalla publicada en http://en.wikipedia.org/wiki/Elastomer#mediaviewer/File:Polymer_picture.svg](http://en.wikipedia.org/wiki/Elastomer#mediaviewer/File:Polymer_picture.svg)

Cadenas largas y flexibles

Esta condición está relacionada con la capacidad y facilidad que tienen estos materiales para deformarse.

Si las cadenas poliméricas son largas y flexibles y además no se ejerce ningún esfuerzo mecánico sobre ellas, éstas adquirirán la forma de un ovillo estadístico. Al aplicar un esfuerzo mecánico las cadenas cambian de conformación, siempre y cuando tengan capacidad para hacerlo y estén en una temperatura superior a la T_g . En general los elastómeros están constituidos por polímeros de T_g baja.

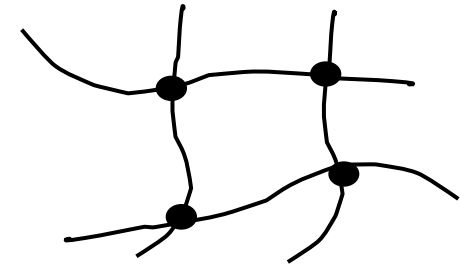


Interacciones intermoleculares pequeñas

Si las interacciones entre las cadenas son demasiado fuertes, éstas difícilmente podrán cambiar de conformación, por lo que no se podrán extender. En general, los polímeros son amorfos (o de muy baja cristalinidad), y están formados por cadenas no polares de forma que las interacciones intermoleculares son limitadas.

Cadenas unidas químicamente formando una red

Para que los elastómeros sean capaces de recuperar su forma inicial las cadenas deben estar entrecruzadas a través de uniones, químicas (elastómeros clásicos) o físicas (elastómeros termoplásticos), de lo contrario deslizarían entre sí. A pesar de estas uniones, las cadenas no pierden la capacidad de extenderse, ya que los tramos de cadena entre dos nudos son largos y la flexibilidad se mantiene.



Se denomina densidad de nudos al número de puntos de entrecruzamiento que hay por unidad de volumen del material. Si la densidad de nudos es muy elevada la longitud de los tramos entre nudos se acorta y el material se vuelve rígido.

Teniendo en cuenta la densidad de nudos se pueden definir dos tipos de redes:

Redes abiertas – Densidad de nudos pequeña. Los tramos de cadena que unen dos nudos son largos, entre 50-150 unidades repetitivas, por lo que su flexibilidad no está apenas limitada.

Redes cerradas – Gran densidad de nudos. Los tramos de cadena son cortos, por lo que se pierde flexibilidad y el material es más rígido.

3. Caucho

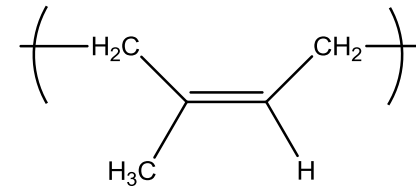


Uno de los primeros elastómeros conocidos fue el caucho natural obtenido a partir de la savia del *Hevea Brasiliensis*. Este biopolímero ahora también puede ser sintetizado a partir de su monómero, *cis-isopreno*:

http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rubber_tapped.JPG Public Domain

El caucho históricamente ha sido considerado el elastómero más importante y presenta la siguiente estructura química:

Poli(cis-isopreno)



Sin embargo, la estructura TRANS conocida como GUTTA-PERCHA, a pesar de ser también un biopolímero tiene unas características muy diferentes a las del caucho. Ambos tiene una Tg de 70°C, pero:

TRANS → es cristalino, lo que hace que su estructura sea más rígida, debido a su empaquetamiento.

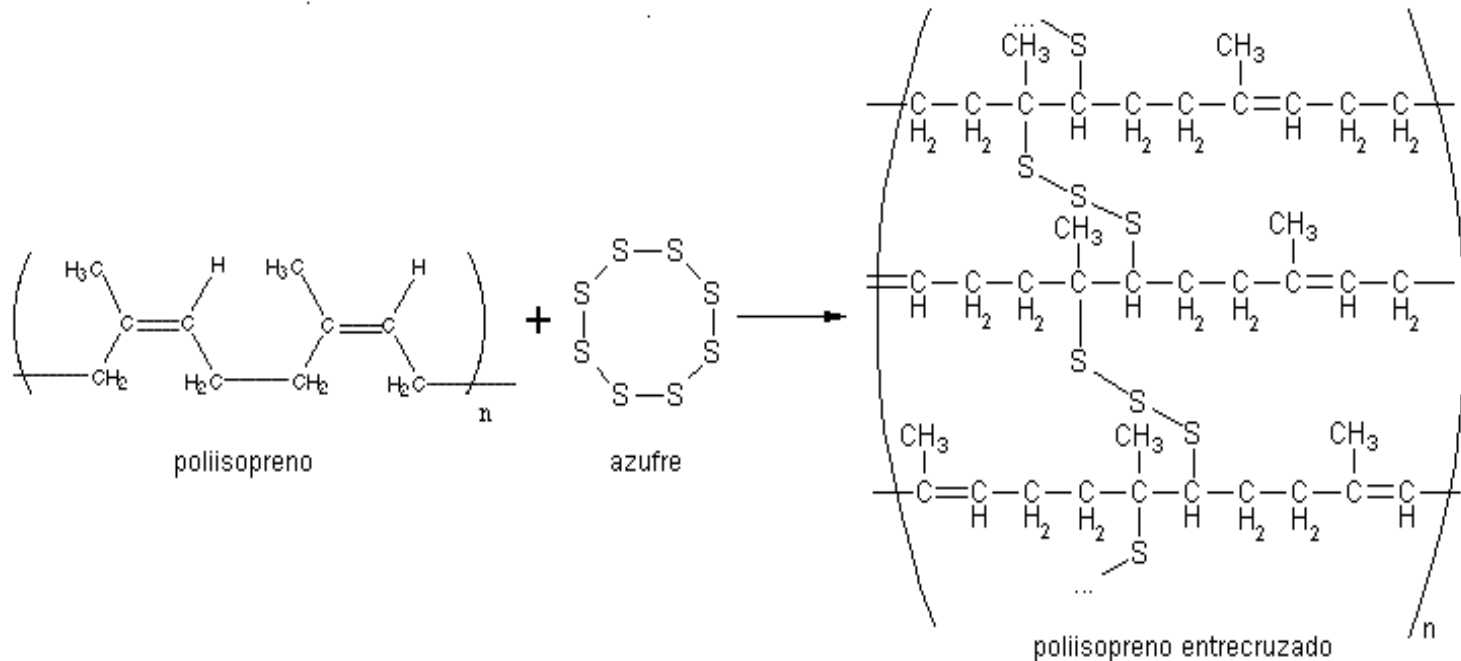
CIS → Amorfo, más flexible.

4. Elastómeros - Vulcanización

La mayoría de los elastómeros tienen **enlaces dobles** en su estructura, éstos posibilitan el entrecruzamiento químico de las cadenas, conocido como vulcanización de los elastómeros.

Vulcanización

En este proceso las cadenas de polímero se unen y entrecruzan, por medio de puentes de azufre.



Para que el proceso de vulcanización tenga lugar deben cumplirse una serie de condiciones:

- Debe haber un aporte de energía.
- Deben estar presentes grupos químicos idóneos.
- Debe añadirse un agente de vulcanizado.

Aporte energético – Se conoce como vulcanización en caliente, a las reacciones entre el caucho y el azufre o entre otros polímeros y peróxidos orgánicos ya que necesitan de un aporte de calor. Como aporte de energía, además, se puede utilizar radiación electromagnética (Rayos X, UV...).

No obstante, las siliconas se pueden vulcanizar a baja temperatura mediante el proceso conocido como RTV (Room Temperature Vulcanization). Para ello las siliconas deben presentar sustituyentes acetoxi que reaccionan fácilmente con el agua produciendo ácido acético.

Grupos químicos adecuados

Las cadenas poliméricas deben tener centros reactivos: dobles enlaces, átomos de hidrógeno capaces de reaccionar con los peróxidos, grupos polares...

Rotura homolítica del peróxido



Abstracción de un hidrógeno del polímero



Formación del entrecruzamiento



Agente de vulcanizado

Es el reactivo encargado de dar comienzo al proceso de vulcanización y puede ser :

- De acción directa - después de reaccionar forma parte de la estructura del elastómero.
- De acción indirecta - activa los centros reactivos pero, posteriormente, no forma parte de la cadena.

Habitualmente para acelerar y facilitar el proceso de vulcanización se utilizan agentes acelerantes como, por ejemplo, el óxido de zinc.

La cantidad de agente de vulcanizado es muy importante en las propiedades del elastómero final, ya que hace variar sus propiedades.

↓ cantidad de agente de vulcanizado → mayor elasticidad del material

↑ cantidad de agente de vulcanizado → red más cerrada, el material será mas rígido

Si el número de uniones es muy elevado el elastómero puede llegar a ser un termoestable.

Si añadimos un 5% de azufre al caucho se obtiene una goma con aplicaciones elásticas, mientras que si se añade un 30-40% se obtiene un material termoestable, llamado **EBONITA**, que es un material muy rígido usado habitualmente como aislante.



[Batería de Ebonita](#)

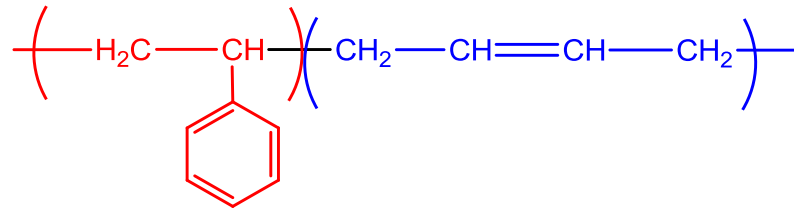
[Imagen de Madcrad publicada en](#)

http://es.wikipedia.org/wiki/Bater%C3%ADa_el%C3%A9ctrica#mediaviewer/Archivo:Ebonita4.jpg

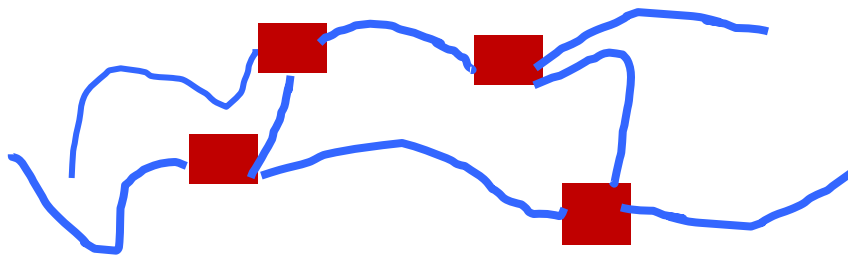
5. Elastómeros termoplásticos

A diferencia de los elastómeros clásicos en este tipo de polímeros los entrecruzamientos no son enlaces covalentes, sino enlaces físicos. Estos elastómeros generalmente consisten en copolímeros en bloque (multifásicos), compuestos por una fase rígida (amorfa o cristalina) y otra flexible.

Así el copolímero SBR, poli(estireno-b-butadieno) es un elastómero termoplástico.



A temperatura ambiente el bloque de poliestireno es rígido ($T_g = 100^\circ\text{C}$), mientras que el bloque de polibutadieno es flexible ($T_g = -90^\circ\text{C}$). Al aplicar un esfuerzo se produce un cambio conformacional en el bloque elástico mientras que el rígido evita el desplazamiento de las cadenas y permite recuperar la forma original.



Rojo – dominio rígido (S)

Azul – dominio flexible (B)

6. Termodinámica de la elasticidad

Los materiales elásticos presentan un comportamiento muy peculiar que los diferencia de otros materiales, que consiste en que al ser calentados aumenta la fuerza que hay que ejercer para deformarlos.

A continuación analizaremos el origen del comportamiento del material elástico desde un punto de vista termodinámico. Para simplificar las expresiones consideraremos que el volumen es constante, ya que si no lo hiciéramos las interacciones variarían. A volumen y temperatura constante se emplea la energía libre de Helmholtz, $A(V,T)$.

$$A = U - T \cdot S, \text{ diferenciando,}$$

$$dA = dU - T \cdot dS - S \cdot dT,$$

como $dU = TdS - pdV + fdL$, siendo f la fuerza deformadora y dL la variación de longitud durante el estiramiento, a $v = \text{cte}$, $dU = TdS + fdL$



$$dA = -S \cdot dT + f \cdot dL$$

La energía libre de Helmholtz, que depende de la temperatura y de la elongación, será una función de estado, por tanto:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial L} \right)_{V,T} = f \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial A}{\partial L} \right)_{V,T} \right)_{V,L} = \left(\frac{\partial}{\partial L} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,L} \right)_{V,T} \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L} = - \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{V,T}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,L} = -S$$

Derivando A con respecto a L a V y t constante se obtiene:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial L}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{V,T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{V,T}$$

Como $\left(\frac{\partial A}{\partial L}\right)_{V,T} = f$ se obtiene:

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{V,T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{V,T}$$

Término energético

Término entrópico

o lo que es lo mismo

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{V,T} - T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,L}$$

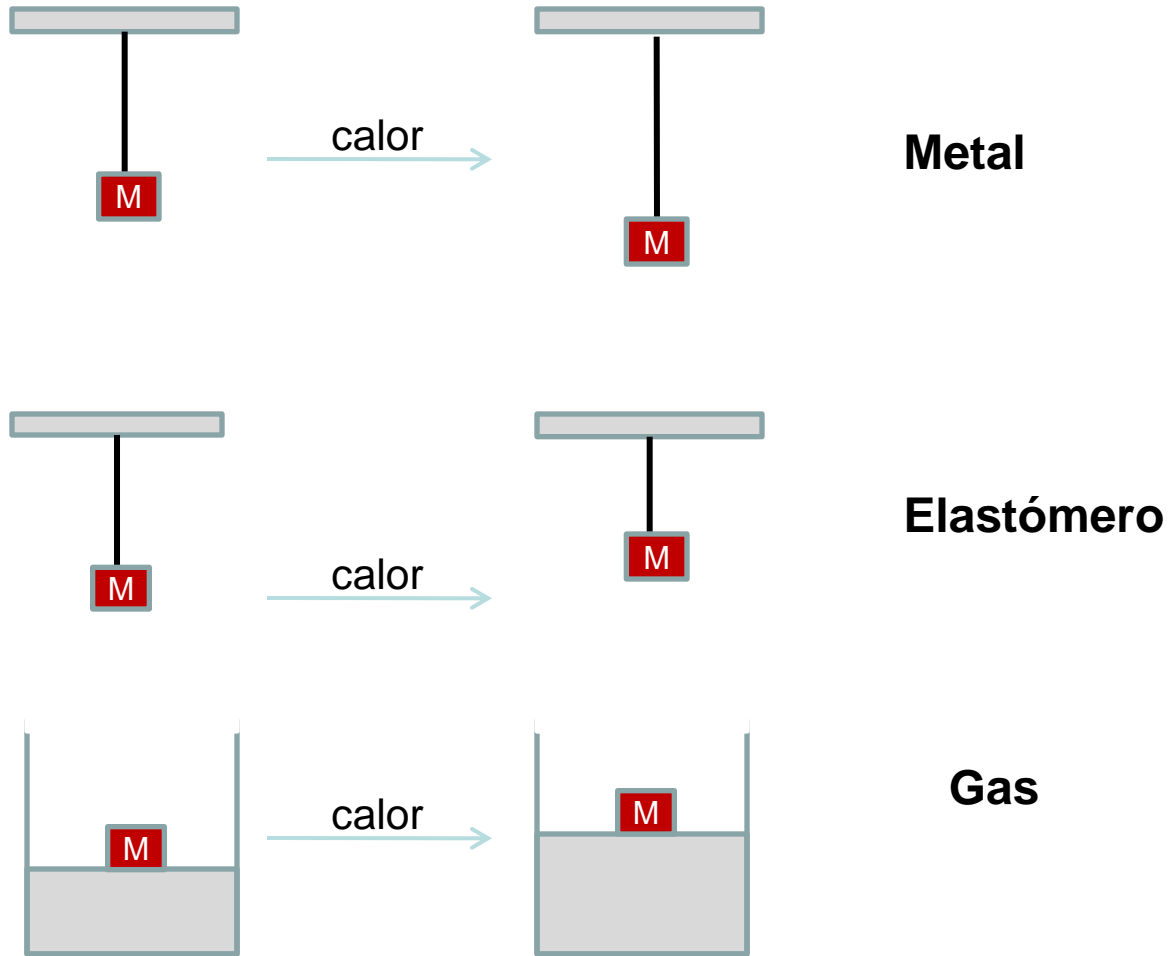
ECUACIÓN DE ESTADO DE LOS ELASTÓMEROS

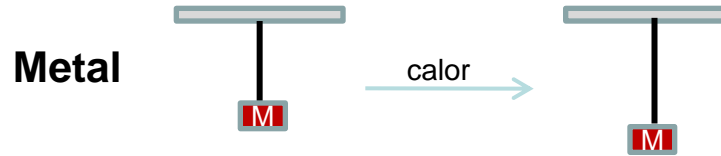
Por tanto, la fuerza de deformación tiene dos componentes, una energética y otra entrópica.

Al estudiar la variación de energía durante el estiramiento de un elastómero experimentalmente se observa que ésta es prácticamente nula. El estado inicial del elastómero (ovillo estadístico) es un estado de máxima entropía. Al estirar, la fuerza ejercida no se emplea en hacer variar la energía interna (ángulos y longitudes de enlace) sino en realizar variaciones de conformación que hacen disminuir la entropía. Por este motivo, la fuerza recuperadora en elastómeros tiene un carácter básicamente entrópico.

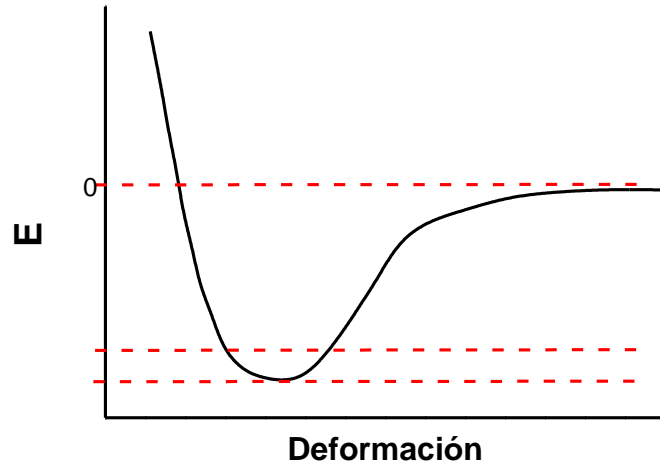
Se conoce como elastómero ideal a aquél para el que no existe ninguna variación de energía interna durante el estiramiento y la fuerza sólo contiene el término entrópico.

A continuación se analiza el comportamiento elástico en tres materiales diferentes:





Cuando las deformaciones son pequeñas los metales tienen comportamiento elástico. Si de un hilo de acero se cuelga un peso, éste se alargará. Al estar sometido a un peso constante las distancias entre los distintos átomos que lo forman aumentan, lo que provoca un aumento en la energía interna del metal.



Al quitar el peso los átomos vuelven a su estado inicial, su estado de mínima energía. La variación de entropía es muy pequeña ya que los átomos conservan de alguna manera su lugar en la estructura del metal.

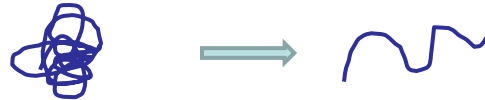
$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{V,T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{V,T}$$

El segundo término es despreciable, por lo que en este caso el comportamiento elástico es energético y no entrópico. Es decir, como la fuerza se mantiene constante, un aumento en U provoca un aumento en L, y viceversa.

Elastómero



El caso del elastómero es diferente del metal. Así, al someter a un elastómero a un peso constante, éste se deforma con facilidad. Al estirarse cambia de conformación pero no varía su ángulo de enlace, lo que hace que la entropía del sistema se reduzca y, por lo tanto, disminuya el número de las conformaciones accesibles.



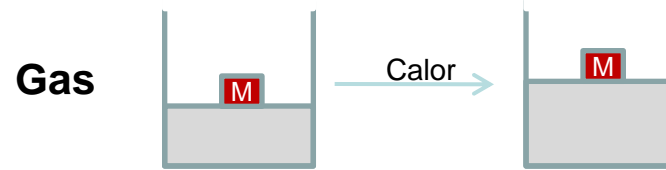
El término de energía interna puede considerarse despreciable, y la fuerza elástica es en este caso entrópica:

$$f = \cancel{\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{V,T}} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{V,T}$$

Al aumentar la temperatura a peso constante, aumenta el término entrópico como consecuencia del aumento del número de conformaciones accesibles a la molécula, es decir, hay más energía para vencer las barreras de potencial.

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{V,T}$$

Dado que aparece un signo menos, si el peso permanece constante, dL debe ser negativo, el elastómero se contrae. Ésto explica el hecho de que al calentar un elastómero estirado, éste se contrae.



Si analizamos el caso de los gases, la disminución inicial de volumen al colocar un peso sobre él también es debida a un descenso en la entropía, es decir, el gas tiene menor número de ordenaciones posibles.

Al aumentar la temperatura, a una presión constante, aumenta su entropía y su volumen.

7. Teoría estadística de la elasticidad del caucho

Hasta ahora se ha empleado la termodinámica clásica, es decir, macroscópica, para estudiar el estado elástico. La termodinámica estadística relaciona magnitudes macroscópicas y microscópicas, y permite así a partir de la estructura microscópica de la malla estudiar las características mecánicas de los elastómeros.

Para poder aplicar la termodinámica estadística se definen unos modelos que describen al elastómero:

- Modelo de red afín
- Modelo de malla fantasma (Phantom Network Model)

Ambos modelos describen redes formadas por cadenas en forma de ovillo estadístico y nudos, las cuales pueden cambiar de conformación, pero se diferencian en las deformaciones que describen.

Modelo afín

En todas las cadenas se produce la misma deformación, tanto microscópica como macroscópica, es decir, la deformación se transmite a los nudos. Responde a deformaciones pequeñas.

Modelo de malla fantasma

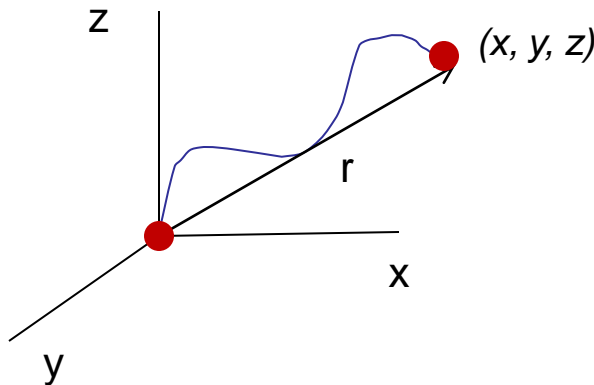
A nivel microscópico la deformación en todas las cadenas no es igual. Los desplazamientos de los nudos no son dependientes de los de las cadenas circundantes. Responde a deformaciones grandes.

Modelo de red afín.

Se basa en las siguientes hipótesis:

- Las cadenas entre nudos pueden representarse por cadenas que siguen una estadística gaussiana.
- Todos los estados conformacionales tienen la misma energía.
- La deformación es idéntica tanto a nivel macroscópico como microscópico.
- La red sin deformar es isotrópica.
- El volumen permanece constante a lo largo de toda la deformación.

Si las cadenas siguen una estadística gaussiana cada una de ellas puede representarse en un sistema de coordenadas y ser descrita por una función de distribución.



$$P(x, y, z) = \left(\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{2 \langle r^2 \rangle_0}}$$

La termodinámica estadística relaciona la energía libre de Helmholtz con la función de distribución.

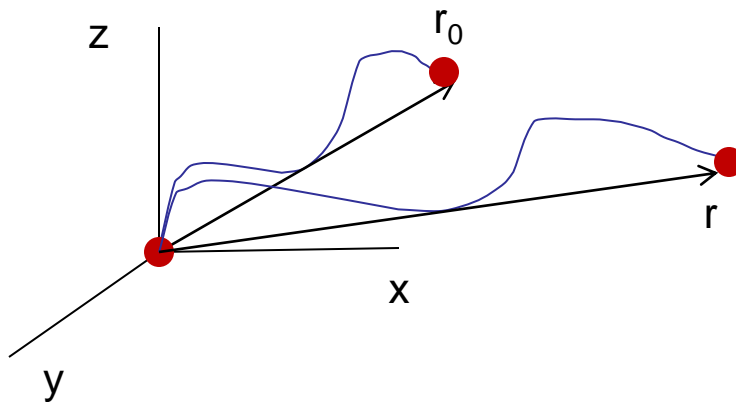
$$A = -k \cdot T \cdot \ln P$$

En una cadena de una red afín la energía libre de Helmholtz es:

$$A = -kT \left(\frac{3}{2} \ln \left(\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle_0} \right) - \frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{2 \langle r^2 \rangle_0} \right)$$

Expresión que a temperatura constante se puede simplificar como:
($x^2 + y^2 + z^2 = r^2$)

$$A_0 = C + kT \frac{3r^2}{2 \langle r^2 \rangle_0}$$



r_0 , sin deformar

r , deformado

En la deformación las coordenadas están relacionadas:

$$x = \lambda_x x_0 \quad y = \lambda_y y_0 \quad z = \lambda_z z_0$$

Siendo λ_x la deformación en el eje x, λ_y la deformación en el eje y, λ_z la deformación en el eje z.

Considerando que existen n cadenas en la red (segmentos entre nudos) y que la deformación es isotrópica, a partir de la expresión anterior se puede llegar a obtener la siguiente expresión para la variación de la energía libre de Helmholtz en la deformación:

$$\Delta A = \frac{1}{2} nkT (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

Expresión general para toda deformación afín en una red.

Para el caso en el que la deformación es longitudinal, que es el caso más habitual, si se considera que el volumen permanece constante se cumplirá:

$$\Delta A = \frac{1}{2} nkT \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)$$

Dado que:

$$f = \left(\frac{\partial(\Delta A)}{\partial L} \right)_{v,T} = \left(\frac{\partial(\Delta A)}{\partial \lambda} \right)_{v,T} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial L} \right)_{v,T}$$



$$\Delta A = \frac{1}{2} nkT \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)$$

$$f = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{1}{2} nkT \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \right) \frac{\partial}{\partial L} \left(\frac{L}{L_0} \right) = \frac{nkT}{L_0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

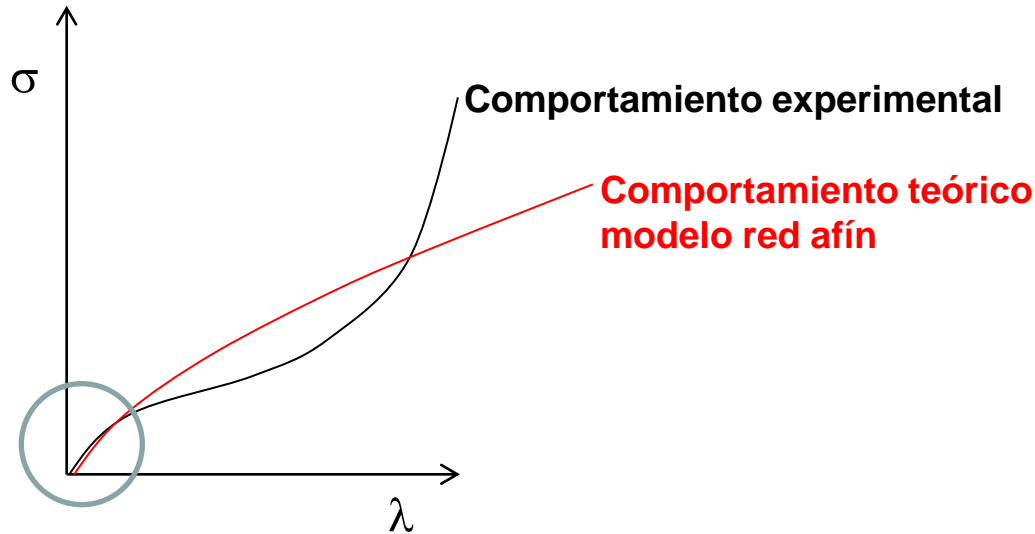
Expresando la ecuación anterior en función de la tensión aplicada, σ :¹

$$\sigma = \frac{f}{A_0} = \frac{nRT}{V_0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = NRT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

N= moles de cadenas por
unidad de volumen

Por tanto, se deduce que la tensión y la deformación no son directamente proporcionales, como ocurre en un muelle (ley de Hooke) y que para una determinada deformación, cuanto mayor es la temperatura mayor será la tensión a aplicar y cuanto mayor es N, es decir mayor es el entrecruzamiento, mayor tensión habrá que aplicar en la deformación.

¹ (R = N_A·K) (N = n/V)



Al comparar las expresiones teóricas obtenidas por este modelo y la experimentación, se observa, tal y como se representa en la figura, que los mejores ajustes se producen para deformaciones pequeñas. Las grandes desviaciones observadas a deformaciones grandes se atribuyen a procesos de cristalización inducida y comportamiento no gaussiano de las cadenas cuando éstas se encuentran muy estiradas.

Modelo de la malla fantasma

Según este modelo la deformación macroscópica se transmite a los nudos mediante la fuerza retráctil de las cadenas. El modelo de malla fantasma conduce, para una deformación λ_x en el eje x, λ_y en el eje y, λ_z en el eje z, a la variación de la energía libre de Helmholtz siguiente:

$$\Delta A = \frac{1}{2} A_\phi n k T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

Obteniéndose para la tensión aplicada, σ en función de la deformación, λ , la siguiente expresión:

$$\sigma = A_\phi NRT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad A_\phi = 1 - \frac{2}{\phi}$$

A_ϕ es una constante que depende de la funcionalidad de los nudos, ϕ , es decir, el número de cadenas que parten de él. Suele ser 3 o 4.

A partir de datos experimentales se ha encontrado que para deformaciones pequeñas el modelo afín es el más adecuado, mientras que para deformaciones grandes lo es el modelo de malla fantasma.

8.Desviaciones de la teoría estadística

Los modelos estudiados consideran las redes como si fuesen perfectas, pero en la práctica las redes tienen defectos que originan desviaciones.

Se pueden describir dos tipos de desviaciones:

- de estructura de red
- de comportamiento no gaussiano

Estructura de red

Teóricamente las cadenas son isotrópicas y están todas unidas. Sin embargo, en las redes reales algunas de las cadenas tienen extremos libres, y éstas no contribuyen al comportamiento elástico, son cadenas no efectivas.

Al alargar un elastómero, la fuerza se transmite a lo largo de los nudos a las cadenas enlazadas en sus extremos pero las cadenas libres por el contrario no se deforman. Por lo que en una red, desde el punto de vista mecánico, no todas las cadenas serán efectivas, sólo lo serán aquellas que están unidas por sus extremos. El número de segmentos de cadena efectivos, N_e , puede definirse como, :

$$N_e = \frac{\rho}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right)$$

M_c – Peso molecular de las fracciones de cadenas entrecruzadas

M – Peso molecular del polímero antes de entrecruzarse

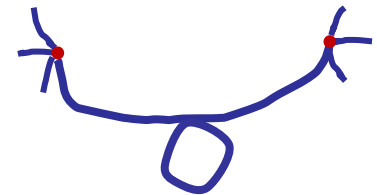
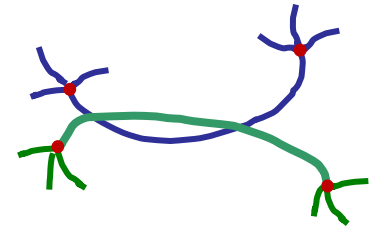
ρ – densidad del polímero sin entrecruzarse

De tal forma que considerando una funcionalidad de 4, la tensión σ ejercida para realizar una deformación λ , queda definida como:

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

Defecto de red

- Nudo físico – actúa como un entrecruzamiento, en contra de la deformación.
- Circuito cerrado – no actúa ni a favor ni en contra de la deformación
- Enredo – sucede con cadenas largas, es muy importante en las deformaciones pequeñas y se asemejan a los nudos físicos, pero en las deformaciones grandes son capaces de cambiar de conformación.



Comportamiento no Gaussiano

Para seguir un comportamiento gaussiano las cadenas deben ser largas pero con una conformación no muy extendida. Así, cadenas cortas de 4-5 eslabones y no flexibles no seguirán un comportamiento gaussiano.

Las cadenas flexibles seguirán el comportamiento gaussiano cuando:

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} \lll nl \quad nl - \text{longitud máxima extremo-extremo}$$

Al aproximarse al valor nl las cadenas dejan de seguir el comportamiento gaussiano, cosa que sucede para deformaciones muy grandes. En este estado más estirado las cadenas adoptan menos conformaciones que las previstas para un comportamiento gaussiano, lo que prevé una variación de entropía mayor que la teórica, es decir una fuerza recuperadora mayor, que explica las elevadas tensiones a aplicar para deformaciones altas en la región de desviación de los modelos teóricos.

