

# Viscoelasticidad lineal

V. Lorenzo

ETSII. Universidad Politécnica de Madrid

## INTRODUCCIÓN

En los Planes de Estudios de las Ingenierías es habitual encontrar asignaturas con títulos similares a «Elasticidad y Resistencia de Materiales» y «Mecánica de los Fluidos». En estas asignaturas, se presentan, entre otros, dos modelos límites de comportamiento mecánico: el sólido elástico ideal y el fluido newtoniano. Bajo ciertas condiciones que se dan con bastante frecuencia en la práctica diaria, estos modelos son capaces de describir con la precisión suficiente el comportamiento de algunos materiales; de ahí que sean utilizados de forma habitual por el técnico en el Proyecto. Existen otros materiales para los cuales la respuesta a una sollicitación mecánica es intermedia entre la de ambos modelos límites. Estos materiales se conocen con el nombre de sólidos viscoelásticos y, entre ellos, cabe citar a los polímeros.

Antes de entrar a discutir las peculiaridades del comportamiento mecánico de estos sistemas, se va a recordar de una forma rápida cuál es el significado de cada uno de los términos que forman parte del título de esta charla. Es decir, qué es un sistema lineal y cuáles son las características más importantes de los dos modelos límite.

## 1.- COMPORTAMIENTO LINEAL

En la discusión que sigue se va a emplear las letras R y S para representar la respuesta de un sistema y las sollicitaciones a las que está sometido.

Para poder afirmar que un sistema presenta un comportamiento lineal, se deben cumplir las siguientes condiciones:

$$R(S_1 + \dots + S_n) = R(S_1) + \dots + R(S_n)$$

$$R(\lambda.S) = \lambda.R(S)$$

La primera de estas expresiones, que se conoce con el nombre de principio de superposición, afirma que, cuando se aplican de modo simultáneo varias sollicitaciones, la respuesta del sistema es la suma de las respuestas que se observarían si cada una de las sollicitaciones actuase por separado.

Para que se cumplan las dos condiciones previas, es necesario que la respuesta y la sollicitación estén relacionadas por una ecuación diferencial lineal de coeficientes constantes:

$$\sum s_i \cdot d^i S / dt^i = \sum r_j \cdot d^j R / dt^j$$

La resolución de esta ecuación permite el análisis del sistema en el dominio temporal. Si se aplica la transformada de Laplace a esta última expresión resulta:

$$\mathcal{L}(R) = \mathcal{G}(s) \cdot \mathcal{L}(S)$$

donde  $\mathcal{G}(s)$  se conoce con el nombre de función de transferencia. Esta última ecuación pone de manifiesto una de las características más importantes de este tipo de sistemas: la respuesta de un sistema lineal se puede caracterizar, en principio, con un experimento único. En efecto, si se mide la respuesta a una sollicitación predeterminada, es posible calcular  $\mathcal{G}(s)$  y,

una vez que se conoce  $\mathcal{G}(s)$ , se puede predecir la respuesta del sistema ante cualquier sollicitación arbitraria.

El principio de superposición junto con el hecho de que cualquier función puede escribirse como combinación lineal de funciones trigonométricas (transformadas y series de Fourier) abren otra posibilidad para el estudio de los sistemas lineales: el análisis en el dominio de la frecuencia. Cuando el sistema se somete a una sollicitación del tipo  $S_0 \cdot \text{sen}(\omega t)$ , la solución de la ecuación diferencial que describe su comportamiento vendrá dada por  $R_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta)$  donde  $R_0/S_0$  y  $\delta$  dependen de  $\omega$ . De acuerdo con lo apuntado en el párrafo anterior, la dependencia de  $R_0/S_0$  y  $\delta$  en  $\omega$  contiene toda la información sobre el comportamiento del sistema. Es decir, permite predecir la respuesta a una sollicitación cualquiera.

Una cuestión interesante es la de determinar las condiciones bajo las que el comportamiento de un sistema se puede considerar lineal. Esta pregunta admite dos respuestas: una obvia y otra más profunda que abre un abanico de posibilidades enorme. La obvia es cuando la ecuación que define el sistema sea estrictamente lineal, situación que no es frecuente, y la menos evidente es cuando las variaciones de la sollicitación sean lo suficientemente pequeñas. En efecto, cualquier ecuación diferencial puede ser linearizada en torno a un valor predeterminado de la variable independiente y esta aproximación será válida siempre que se consideren valores de ésta relativamente próximos al fijado para desarrollar en serie. Evidentemente, el significado de la expresión «valores próximos» varía para cada caso concreto, pero, es importante destacar, que en muchas situaciones reales las variaciones de la sollicitación se pueden considerar pequeñas y, en consecuencia, resulta aplicable el formalismo de los sistemas lineales.

Para ampliar estas ideas se puede consultar cualquier texto sobre teoría de sistemas o la literatura general sobre regulación automática.

## 2.- EL SÓLIDO ELÁSTICO

Se dice que un sólido presenta un comportamiento elástico cuando la relación que existe entre una deformación de cizalla impuesta,  $\gamma(t)$ , y la tensión necesaria para producirla,  $\tau(t)$ , viene dada por una ley del tipo:

$$\tau(t) = G \cdot \gamma(t)$$

donde  $G$  es el módulo de cizalla. Esta ecuación muestra que la respuesta de un sólido elástico es instantánea: no existe retraso entre  $\tau$  y  $\gamma$ . Si, además,  $G$  es una constante, se cumplen las condiciones de linealidad y se dice que el material se comporta como un sólido elástico ideal.

Cuando a un sólido elástico ideal se le impone la deformación de cizalla:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t),$$

hay que aplicar un esfuerzo que viene dado por:

$$\tau = G \cdot \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t).$$

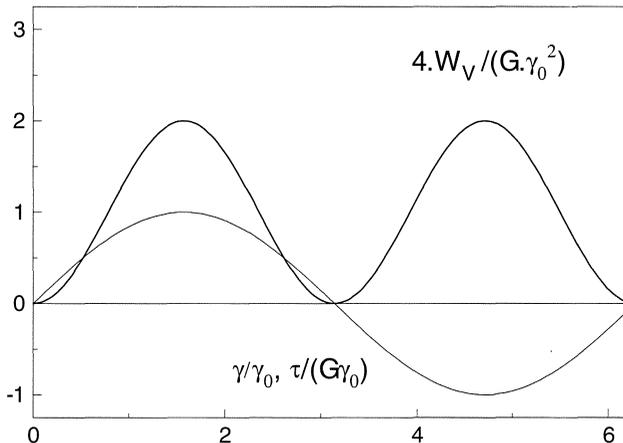


Figura 2.1. Sólido elástico ideal sometido a una deformación senoidal:  
Variación con el tiempo de la energía elástica.

Resulta interesante discutir a partir de este resultado cómo evoluciona la energía aportada al material en el proceso de deformación. Esta energía coincide con el trabajo realizado por las fuerzas externas y su densidad volumétrica viene dada por:

$$W_v = \int_0^t \tau \cdot d\gamma = \int_0^\gamma \tau \cdot d\gamma / dt \cdot dt = G \cdot \gamma_0^2 \cdot (1 - \cos(2 \cdot \omega t)) / 4$$

La figura 2.1 muestra conjuntamente la evolución temporal de  $W_v$ , la de  $\gamma$  y la de  $\tau$ . Se puede observar que conforme el valor absoluto de la deformación impuesta al material aumenta, la energía almacenada crece y que cuando la primera magnitud disminuye,  $W_v$  también lo hace, anulándose para  $\gamma = 0$ . Es decir, la energía elástica almacenada se libera cuando la deformación cesa.

### 3.- EL LÍQUIDO VISCOSO

La relación entre la deformación impuesta y la tensión necesaria para provocarla en un líquido viscoso viene dada por la expresión:

$$\tau = \eta \cdot d\gamma / dt$$

donde  $\eta$  representa la viscosidad. Cuando esta magnitud es una constante se habla de un fluido newtoniano y el sistema presenta un comportamiento lineal.

Si a un material de estas características se le aplica una deformación senoidal:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t),$$

resulta:

$$\tau = \eta \cdot \gamma_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) = \eta \cdot \gamma_0 \cdot \omega \cdot \text{sen}(\pi/2 - \omega t)$$

y

$$W_v = \gamma_0^2 \cdot \omega \cdot \eta \cdot (2 \cdot \omega t - \text{sen}(2 \cdot \omega t)) / 4.$$

Las dos primeras ecuaciones muestran que la deformación y la tensión en un fluido newtoniano están desfasadas  $\pi/2$  mientras que la última indica que, al contrario de lo que sucede para el sólido elástico ideal, toda la energía de deformación se disipa en forma de calor como consecuencia del rozamiento viscoso medido por  $\eta$ .

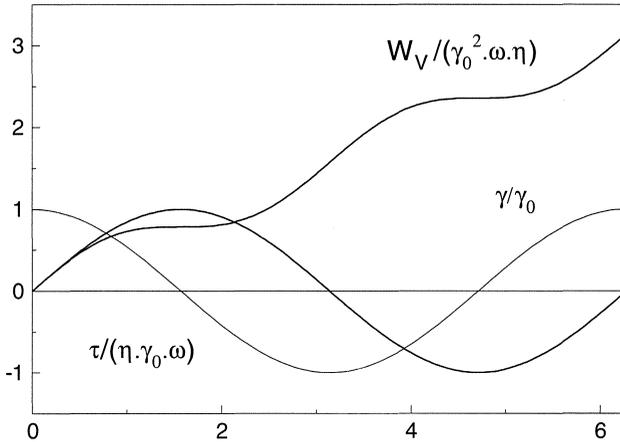


Figura 3.1. Fluido newtoniano sometido a una deformación senoidal: evolución temporal de la energía disipada.

Del análisis conjunto de este apartado y el anterior, se pueden adivinar algunas de las características de la respuesta de un material viscoelástico a una sollicitación senoidal:

1. La tensión y la deformación presentarán un desfase que estará comprendido entre 0 y  $\pi/2$  y resultará más importante cuanto mayor sea la contribución de la componente viscosa.

2. Una parte de la energía aportada por el trabajo de las fuerzas exteriores se disipará en forma de calor y otra parte se almacenará como energía elástica. La cantidad de energía disipada resultará mayor cuanto más grande sea el desfase entre  $\tau$  y  $\gamma$ .

## 4.- LA RESPUESTA DE UN SÓLIDO VISCOELÁSTICO A UNA DEFORMACIÓN IMPUESTA

### 4.1.- EL ENSAYO DE RELAJACIÓN DE TENSIONES

En este ensayo se mide la evolución temporal de la tensión aplicada cuando un material se somete a un escalón de deformación:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot u(t)$$

donde  $u(t)$  es el escalón de Heaviside:

$$\begin{aligned} u(t - t') &= 0 \text{ para } t < t' \\ u(t - t') &= 1 \text{ para } t > t'. \end{aligned}$$

En este caso, la deformación viene dada por la expresión:

$$\tau(t) = G(t) \cdot \gamma_0$$

donde  $G(t)$  se conoce con el nombre de módulo. Evidentemente, el principio de causalidad (la causa debe preceder al efecto) limita el intervalo de definición de  $G$  a valores positivos de la variable independiente.

La forma más sencilla que puede tomar el módulo es la de una caída exponencial:

$$G(t) = G_R + (G_U - G_R) \cdot \exp(-t/\tau_\gamma)$$

donde  $\tau_\gamma$  se conoce con el nombre de tiempo de relajación. La evolución temporal del módulo se representa en la figura 1 del apartado 8, donde se puede comprobar que prácticamente toda la relajación se produce en un intervalo de dos décadas en torno a  $\tau_\gamma$  (entre  $0.1 \cdot \tau_\gamma$  y  $10 \cdot \tau_\gamma$ ).

La cinética de la relajación de tensiones en los polímeros es más lenta de la predicha por este modelo: se extiende varias décadas. Para describir la relajación de tensiones en estos materiales caben dos modificaciones del modelo propuesto:

La primera consiste en describir el módulo por medio de una combinación lineal de exponenciales:

$$G(t) = G_U + \sum g_i \cdot \exp(-t/\tau_i)$$

con

$$\sum g_i = G_U - G_R$$

mientras que la segunda consiste en emplear como función de relajación una exponencial extendida:

$$G(t) = G_U + (G_R - G_U) \cdot \exp(-(t/\tau)^\beta) \\ (0 < \beta \leq 1).$$

Esta función se conoce con el nombre de Kohlrausch-Williams-Watts o con las siglas KWW.

#### 4.2.- EL ESPECTRO DE TIEMPOS DE RELAJACIÓN

Como ya se ha señalado, la relajación de tensiones en los polímeros se puede describir por medio de una combinación lineal de exponenciales. Si el número de tiempos de relajación que se considera es suficientemente grande, se puede pasar de una distribución discreta a una distribución continua de tiempos de relajación caracterizada por la función de distribución  $g(\tau)$ :

$$G(t) = G_U + \int_0^\infty g(\tau) \cdot \exp(-t/\tau) \cdot d\tau.$$

El espectro de tiempos de relajación,  $H(\tau)$ , se define habitualmente por medio de la expresión:

$$H(\tau) = \tau \cdot g(\tau),$$

de modo, que la última expresión se puede reescribir en la forma:

$$G(t) = G_U + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \cdot \exp(-t/\tau) \cdot d(\ln \tau).$$

Las distribuciones empíricas más sencillas que se pueden emplear para representar el espectro de tiempos de relajación de polímeros resultan de la combinación de distribuciones «caja»:

$$\begin{aligned} H(\tau) &= \text{cte. para } \tau_1 \leq \tau \leq \tau_2 \\ H(\tau) &= 0 \text{ para } \tau < \tau_1 \text{ y } \tau > \tau_2 \end{aligned}$$

y de distribuciones de «cuña»:

$$\begin{aligned} H(\tau) &= \text{cte.} \cdot \tau^{-1/2} \text{ para } \tau_3 \leq \tau \leq \tau_4 \\ H(\tau) &= 0 \text{ para } \tau < \tau_3 \text{ y } \tau > \tau_4 \end{aligned}$$

donde el exponente  $-1/2$  se puede justificar teóricamente en términos de modelos basados en los modos normales de vibración de las cadenas macromoleculares.

#### 4.3.- RESPUESTA A UNA DEFORMACIÓN ARBITRARIA

Para predecir cuál es la tensión que actúa sobre un material viscoelástico lineal al que se le impone una deformación arbitraria,  $\gamma(t)$ , hay que manejar los resultados del ensayo de relajación de tensiones junto con el principio de superposición. Para este tipo de solicitaciones, el principio de superposición se conoce con el nombre de Boltzmann, quien lo formuló en 1876 para explicar los resultados de Weber y Kolhrausch sobre el comportamiento de hilos sometidos a esfuerzos de torsión. La idea básica es representar la función  $\gamma(t)$  como suma de escalones de deformación infinitesimales  $\Delta\gamma = d\gamma/dt' \cdot \Delta t'$  que actúan en los instantes  $t'$ . La contribución individual de cada uno de estos escalones a la tensión es:

$$\begin{aligned} \Delta\tau(t) &= 0 \text{ para } t < t' \\ \Delta\tau(t) &= d\gamma/dt' \cdot \Delta t' \cdot G(t - t') \text{ para } t > t'. \end{aligned}$$

Si se suman las contribuciones individuales y se pasa al límite cuando  $\Delta t' \rightarrow 0$ , se llega a:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \cdot d\gamma/dt' \cdot dt',$$

expresión que permite evaluar el valor de la tensión en función de la deformación impuesta.

## 5.- LA RESPUESTA DE UN SÓLIDO VISCOELÁSTICO A UNA TENSIÓN IMPUESTA

### 5.1.- EL ENSAYO DE FLUENCIA

En este ensayo, se somete al material a ensayar a un escalón de tensión,  $\tau = \tau_0 \cdot u(t)$ , y se mide la evolución temporal de la deformación provocada por el esfuerzo impuesto:

$$\gamma(t) = J(t) \cdot \tau_0$$

donde la función  $J(t)$  definida para  $t > 0$  se conoce con el nombre de capacitancia. Del mismo modo que en el ensayo de relajación de tensiones, la forma más sencilla de describir los resultados de un ensayo de fluencia es a través de una función exponencial:

$$J(t) = J_U + (J_R - J_U) \cdot (1 - \exp(-t/\tau_\sigma))$$

donde  $\tau_\sigma$  se conoce como el tiempo de retardo.

Por las mismas razones que se indicaron con anterioridad, este modelo no permite aproximar de una forma satisfactoria el comportamiento de un polímero, de modo que es necesario recurrir de nuevo a una combinación lineal de exponenciales o a una exponencial extendida.

## 5.2.-EL ESPECTRO DE TIEMPOS DE RETARDO

Por procedimientos análogos a los descritos en el párrafo 4.2, es posible describir la respuesta de un sólido viscoelástico en un ensayo de fluencia a través de una distribución continua de tiempos de retardo,  $L(\tau)$ :

$$J(t) = \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \cdot (1 - \exp(-t/\tau)) \cdot d(\ln \tau).$$

## 5.3 DEFORMACIÓN PROVOCADA POR UNA TENSIÓN ARBITRARIA

La obtención de la expresión que relaciona una tensión arbitraria con la deformación que provoca se obtiene por un procedimiento paralelo al del apartado 4.3 y se llega a:

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(t - t') \cdot d\tau/dt' \cdot dt'$$

## 6. ENSAYOS DINÁMICOS

Como ya se ha indicado en el apartado 1, el comportamiento mecánico de un material se puede estudiar tanto en el dominio del tiempo como en el de la frecuencia. La primera de estas aproximaciones es la que se ha discutido en los apartados 4 y 5, mientras que la segunda se va a tratar en éste.

Si se aplica una tensión que varía senoidalmente

$$\tau = \tau_0 \cdot \text{sen}(\omega t)$$

a un sólido viscoelástico, tras un período transitorio cuya extensión depende de  $\omega$  y  $L(\tau)$ , se alcanza el régimen permanente en el que la deformación viene dada por la expresión:

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) = \gamma_0 \cdot \cos \delta \cdot \text{sen}(\omega t) + \gamma_0 \cdot \text{sen} \delta \cdot \cos(\omega t) = \\ &= \tau_0 \cdot (J' \cdot \text{sen}(\omega t) - J'' \cdot \text{sen}(\omega t - \pi/2)). \end{aligned}$$

El examen de la identidad anterior muestra que la deformación se puede descomponer en dos sumandos: uno que está en fase con la tensión y otro que está retrasado  $\pi/2$ . El primero de ellos evalúa las contribuciones elásticas, mientras que el segundo está relacionado con las contribuciones viscosas. De acuerdo con lo indicado anteriormente,  $J'$  determina la energía elástica almacenada mientras que  $J''$  permite calcular la energía disipada como consecuencia del rozamiento viscoso. De ahí, las denominaciones de capacitancia de almacenamiento y de capacitancia de pérdidas para  $J'$  y  $J''$ , respectivamente, y la de tangente de pérdidas para

$$\tan \delta = J''/J'.$$

La expresión que relaciona la deformación con la tensión sugiere de forma inmediata la utilización de notación compleja del mismo modo que se hace, por ejemplo, al estudiar la teoría de circuitos en corriente alterna. Así, se puede definir una capacitancia compleja por medio de la expresión:

$$J^*(\omega) = J'(\omega) - iJ''(\omega)$$

donde

$$i = \sqrt{-1}.$$

Se puede desarrollar un tratamiento paralelo para estudiar la respuesta de un sólido viscoelástico al que se le impone una deformación senoidal. En este caso, se introduce el concepto de módulo complejo:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega).$$

## **7.- RELACIONES ENTRE LAS DIFERENTES FUNCIONES VISCOELÁSTICAS.**

En el apartado 1 se apuntó que, conocida la respuesta de un sistema lineal a una sollicitación, es posible determinar su respuesta frente a cualquier sollicitación arbitraria. En consecuencia, si se conoce cualquiera de las funciones que caracterizan la respuesta mecánica de un sólido

viscoelástico lineal, se puede calcular el resto de las funciones viscoelásticas. Para no recargar con desarrollos matemáticos este resumen, se presentan a continuación algunos de los resultados más importantes sin demostración. Se sugiere que, con el fin de autoevaluar la comprensión de los apartados previos, se verifiquen estas expresiones.

### **Relación entre G(t) y J(t):**

Cuando se trabaja con sólidos elásticos, es inmediato comprobar que  $G \cdot J = 1$ . Para materiales viscoelásticos, la situación es algo más compleja y se cumple:

$$\int_0^t G(t') \cdot J(t - t') \cdot dt' = t \Leftrightarrow \mathcal{L}(G) \cdot \mathcal{L}(J) = 1/s^2.$$

### **Relación entre G(t) y H(t):**

La ecuación que permite calcular G cuando se conoce H se ha recogido en el apartado 4.2. Para determinar H a partir de G, hay que invertir el cálculo anterior, es decir, hay que resolver una ecuación integral cuya solución viene dada por una transformada de Laplace inversa. Este problema no es fácil de resolver por lo que en ocasiones se pueden utilizar aproximaciones como la de Alfrey que se recoge a continuación:

$$H(\tau) \approx - dG(t)/d(\ln t)|_{t=\tau}.$$

### **Relación entre J(t) y L(\tau):**

En este caso, se pueden hacer consideraciones análogas a las del párrafo anterior. Una aproximación al espectro de tiempos de retardo viene dada por:

$$L(\tau) \approx dJ(t)/d(\ln t)|_{t=\tau}.$$

### **Relación entre J\* y G\*:**

Esta relación resulta ser muy sencilla:

$$G^* \cdot J^* = 1.$$

### Relaciones entre G y G\*:

La obtención de G\* a partir de G es inmediata a partir de la expresión obtenida en el apartado 5.3:

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t') \cdot \text{sen}(\omega t') \cdot dt'$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t') \cdot \text{cos}(\omega t') \cdot dt',$$

es decir, G' y G'' son proporcionales a las transformadas seno y coseno de G(t). Para determinar G a partir de G' o de G'', basta con invertir las transformadas

$$G(t) = 2/\pi \int_0^{\infty} G'(\omega) / \omega \cdot \text{sen}(\omega t) \cdot d\omega$$

$$G(t) = 2/\pi \int_0^{\infty} G''(\omega) / \omega \cdot \text{cos}(\omega t) \cdot d\omega.$$

Otras relaciones exactas y aproximadas, además de la demostración de las anteriores, se pueden encontrar en la literatura que se cita en la bibliografía que se recoge al final de este texto.

## 8.- EL SÓLIDO LINEAL STANDARD

En este apartado se pretende describir la respuesta de un sólido lineal standard, un modelo muy sencillo que presenta de modo cualitativo todos los detalles importantes del comportamiento viscoelástico lineal. El módulo para este sistema viene dado por la expresión:

$$G(t) = G_R + (G_U - G_R) \cdot \exp(-t/\tau_\gamma)$$

donde  $G_U$  es el valor sin relajar del módulo que mide la respuesta instantánea del material, es decir, que está relacionado con la contribución elástica, y  $G_R$  es el valor del módulo relajado que está asociado a la respuesta al cabo de un tiempo infinito. Las contribuciones de tipo viscoso vienen controladas por el tiempo de relajación,  $\tau_\gamma$ .

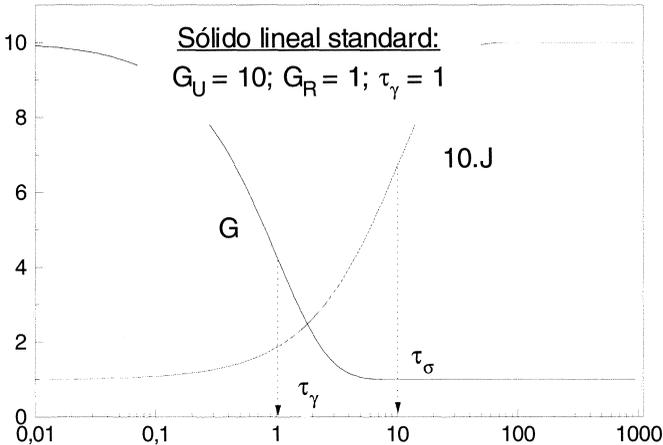


Figura 8.1. Variación del módulo, G, y de la capacitancia, J, para el sólido lineal standard.

En la figura 8.1 donde se observa que para tiempos cortos comparados con  $\tau_\gamma$  el módulo se mantiene constante con un valor próximo a  $G_U$  y que cuando  $t \gg \tau_\gamma$ , el módulo se aproxima de forma asintótica a  $G_R$ . También se puede comprobar que casi toda la caída del módulo se produce en un intervalo de dos décadas en torno al tiempo de relajación.

Una vez que se conoce  $G(t)$ , es posible determinar la tensión que hay que aplicar para provocar una deformación prefijada:

$$\tau(t) = G_R \cdot \gamma(t) + (G_U - G_R) \cdot \exp(-t/\tau_\gamma) \cdot \int_{-\infty}^t \exp(t'/\tau_\gamma) \cdot d\gamma/dt' \cdot dt',$$

de donde se puede obtener la ecuación diferencial que rige el comportamiento del sistema:

$$\tau_\gamma \cdot G_U \cdot d\gamma/dt + G_R \cdot \gamma = \tau_\gamma \cdot d\tau/dt + \tau_\gamma$$

una ecuación lineal de coeficientes constantes conforme a lo señalado en el apartado 1.

Por medio de las relaciones del apartado 7 y a partir de  $G(t)$ , se pueden determinar el resto de las funciones viscoelásticas para el sólido lineal standard. Se puede comprobar que:

$$J(t) = J_U + (J_R - J_U) \cdot (1 - \exp(-t/\tau_\sigma))$$

donde  $J_U$  y  $J_R$  coinciden con  $G_U^{-1}$  y  $G_R^{-1}$ , respectivamente, y se cumple que:

$$\tau_\sigma = \tau_\gamma \cdot G_U / G_R.$$

De la expresión anterior se sigue que  $\tau_\gamma$  es menor que  $\tau_\sigma$ .

En la figura 8.1 se observa que  $J$  es una función creciente de  $t$  que varía de forma acusada en las proximidades de  $t = \tau_\sigma$  que, en este caso, es igual a 10 s.

Los resultados que se obtienen cuando se realizan ensayos dinámicos con este material vienen resumidos por las expresiones:

$$J' = J_U + (J_R - J_U) / (1 + \omega^2 \tau_\sigma^2)$$

$$J'' = (J_R - J_U) \omega \tau_\sigma / (1 + \omega^2 \tau_\sigma^2)$$

$$G' = G_R + (G_U - G_R) \omega^2 \tau_\gamma^2 / (1 + \omega^2 \tau_\gamma^2)$$

$$G'' = (G_U - G_R) \omega \tau_\gamma / (1 + \omega^2 \tau_\gamma^2)$$

$$\tan(\delta) = G''/G' = J''/J'$$

y se representan en las figuras 8.2 y 8.3

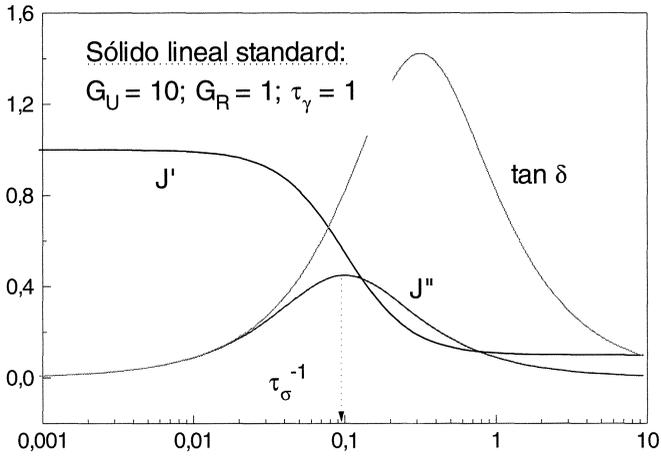


Figura 8.2. Representación de las componentes de la capacitancia compleja ( $J^* = J' - i.J''$ ) para el sólido lineal standard.

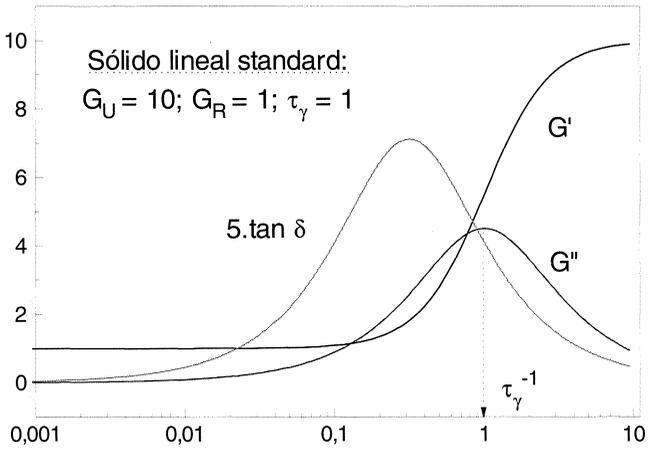


Figura 8.3. Módulos de almacenamiento,  $G'$ , y de pérdidas,  $G''$ , del sólido lineal standard en función de la frecuencia,  $\omega$ .

En estas figuras se ve que los máximos de las componentes imaginarias del módulo y la capacitancia aparecen para las frecuencias inversas de  $\tau_\gamma$  y de  $\tau_\sigma$ , respectivamente, mientras que el de la tangente de pérdidas se tiene para  $\omega = (\tau_\gamma \cdot \tau_\sigma)^{-1/2}$ . Igualmente, se puede comprobar que la anchura en el valor medio de los picos de  $G''$  y de  $J''$  es de 1'4 décadas, un resultado coherente con la cinética de la fluencia y de la relajación de tensiones.

Los espectros de tiempos de relajación y de retardo para el sólido lineal standard vienen dados por las expresiones:

$$\begin{aligned} H(\tau) &= (G_U - G_R) \cdot \delta(\tau - \tau_\gamma) \\ L(\tau) &= (J_R - J_U) \cdot \delta(\tau - \tau_\sigma), \end{aligned}$$

es decir, son proporcionales a una función  $\delta$  de Dirac.

Para finalizar con este apartado, se va a considerar cuál es la respuesta del sólido lineal standard a un pulso de tensión:

$$\begin{aligned} \tau(t) &= 0 \text{ para } t < 0 \text{ ó } t > t_0 \\ \tau(t) &= \tau_0 \text{ para } t > 0 \text{ y } t < t_0. \end{aligned}$$

A fin de ilustrar el uso del principio de superposición lineal, el pulso de tensión se va a descomponer en dos escalones:

$$\tau(t) = t_0 \cdot (u(t) - u(t - t_0)).$$

De acuerdo con lo anterior, resulta:

$$\gamma(t) = \tau_0 \cdot (J(t) - J(t - t_0)),$$

de modo que, para  $t > t_0$ , se tiene:

$$\gamma(t) = (J_R - J_U) \cdot \tau_0 \cdot (\exp(t_0/\tau_\sigma) - 1) \cdot \exp(-t/\tau_\sigma).$$

Esta expresión muestra un fenómeno característico de los sólidos viscoelásticos: a diferencia de lo que sucede para los sólidos elásticos, la

energía de deformación almacenada no se libera de forma instantánea. En los sólidos viscoelásticos, se observa una recuperación elástica retardada. Además, cuando la tensión se anula, también puede quedar una deformación permanente, aunque este no es el caso para el modelo que se está discutiendo.

## 9.- EL PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA

En 1943 Leaderman observó que las curvas de fluencia obtenidas a distintas temperaturas próximas eran similares y que se podía hacer coincidir una curva con la obtenida a una temperatura inmediatamente superior sin más que desplazarla hacia la izquierda. Por este método se puede obtener una curva llamada maestra que permite predecir el comportamiento mecánico del polímero en un intervalo de tiempo mucho mayor que el accesible por medio de los experimentos habituales. De hecho, en la literatura se pueden encontrar curvas de fluencia que presentan valores del módulo para tiempos de  $10^{14}$  s ( $3 \cdot 10^6$  años) que, evidentemente, no son el resultado de medidas directas.

La figura 9.1 ilustra el procedimiento de superposición tiempo-temperatura para un sólido lineal standard con  $G_U = 10$  y  $G_R = 1$  y con un  $\tau_\sigma$  que varía con la temperatura de acuerdo con la ley:

$$\tau_\sigma = 5 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-6000/T).$$

La figura 9.1.a muestra los resultados de ensayos de fluencia de 100 s de duración realizados a diferentes temperaturas y la 9.1.b, la curva maestra para una temperatura de  $280^\circ$  K. Se puede observar como por este método es posible extender las predicciones de los experimentos hasta los 4500 s.

La idea que subyace bajo este principio de superposición es que experimentos realizados a diferentes temperaturas permiten explorar distintas porciones de la misma curva maestra. Es decir, los resultados que se obtie-

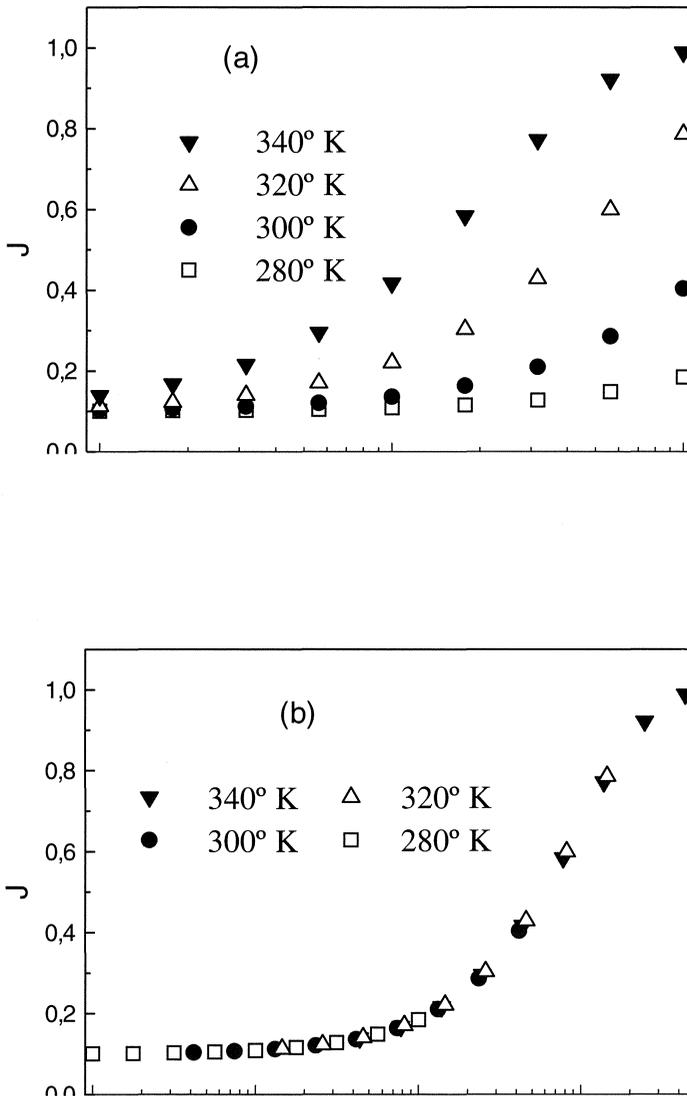


Figura 9.1. La figura b muestra la curva maestra construida a partir de los datos de la figura a para el sólido lineal que se describe en el texto.

nen al cabo de cierto tiempo a una temperatura determinada son representativos del comportamiento del polímero al cabo de un tiempo mayor/menor a una temperatura más alta/baja. Dicho de otro modo, las variables tiempo y temperatura influyen de un modo parecido sobre el resultado del experimento.

Una pregunta que surge de inmediato es: ¿cuál es la física que hay detrás de este resultado empírico? Una respuesta cualitativa a la anterior pregunta es que el proceso de la deformación macroscópica viene controlado por una serie de mecanismos microscópicos cuyo tiempo característico disminuye al aumentar la temperatura siguiendo una ley que depende de la naturaleza del mecanismo en cuestión. Así, cuando la temperatura crece, la cinética de cada uno de los mecanismos microscópicos se acelera y, en consecuencia, la deformación macroscópica evoluciona con mayor velocidad. Ahora bien, esta explicación no justifica el hecho de que la forma de las curvas de fluencia se mantenga invariante. Para que suceda ésto, además es necesario que la influencia de un incremento de temperatura sobre la cinética de cada uno de los mecanismos elementales sea la misma.

En efecto, supóngase que una variación de temperatura provoca un desplazamiento horizontal del espectro de tiempos de retardo sobre una escala logarítmica sin modificar su forma (Figura 9.2). Esta hipótesis que se puede formular por medio de la expresión:

$$L(\tau, T) = L(a_T \tau, T_0)$$

donde  $a_T$  es una función de la temperatura que se conoce con el nombre de factor de desplazamiento y  $T_0$  es la temperatura de referencia (es evidente que  $a_{T_0}$  debe ser 1).

De acuerdo con lo anterior, el módulo a la temperatura  $T$  resultará:

$$\begin{aligned} (G(t, T) - G_U)/(G_U - G_R) &= \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau, T) \cdot (1 - \exp(-t/\tau)) \cdot d(\ln \tau) = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} L(a_T \tau, T_0) \cdot (1 - \exp(-t/\tau)) \cdot d(\ln \tau) = (G(a_T t, T_0) - G_U)/(G_U - G_R). \end{aligned}$$

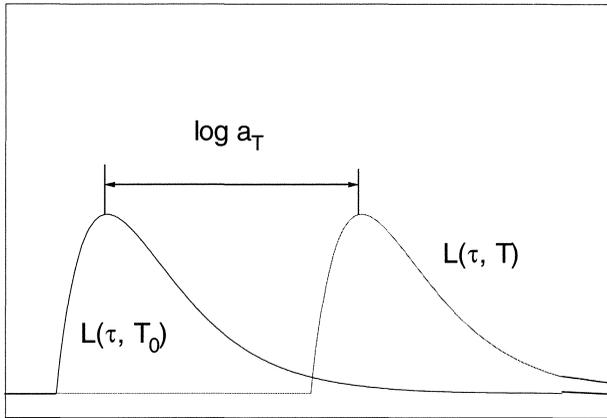


Figura 9.2. Efecto de la temperatura sobre el espectro de tiempos de retardo.

Cuando para un material se cumple esta condición, se dice que el sistema es termorreológicamente simple (TRS). Nótese que la linealidad y la simplicidad termorreológica no se implican mutuamente. Es decir, pueden existir, y de hecho existen, sistemas no lineales que son TRS y sistemas no lineales que no lo son.

Antes de continuar conviene hacer un par de precisiones sobre la discusión anterior:

En primer lugar, hay que señalar que la descripción que se ha dado del principio de superposición tiempo-temperatura es una versión simplificada. Si se pretende ser más riguroso, es necesario incluir la influencia de la temperatura sobre  $G_U$  y  $G_R$ , lo que lleva a la consideración de desplazamientos verticales en el proceso de construcción de la curva maestra. Si se desea más información sobre este extremo, se pueden consultar las referencias que se recogen en la bibliografía .

En segundo lugar, hay que destacar que, dadas las peculiaridades de los sistemas lineales, si las operaciones que se han descrito son válidas para una de las funciones viscoelásticas, deben serlo para todas las demás.

De acuerdo con la discusión anterior, la construcción de la curva maestra requiere conocer la dependencia de  $a_T$  en la temperatura.

Williams, Landel y Ferry (WLF) comprobaron de forma empírica en 1955 que, para temperaturas comprendidas entre la de la transición vítrea,  $T_g$ , y  $T_g + 100^\circ \text{K}$ , el factor de desplazamiento para los polímeros viene dado por la expresión:

$$\log a_T = -C_1^g \cdot (T - T_g) / (C_2^g + (T - T_g)).$$

Además, verificaron que para muchos polímeros la constante  $C_1^g$  resultaba próxima a  $17'4$  y la  $C_2^g$ , lo era a  $51'6^\circ \text{K}$ . La ecuación empírica WLF se ha justificado posteriormente tanto en términos de la teoría del volumen libre como en términos termodinámicos.

Cuando la temperatura es menor que  $T_g$ , los movimientos cooperativos de los segmentos de las cadenas están bloqueados, de modo que sólo son posibles movimientos segmentales localizados. En estas condiciones, las dependencias de los tiempos de relajación y de retardo en la temperatura vienen dadas por una ley de tipo Arrhenius:

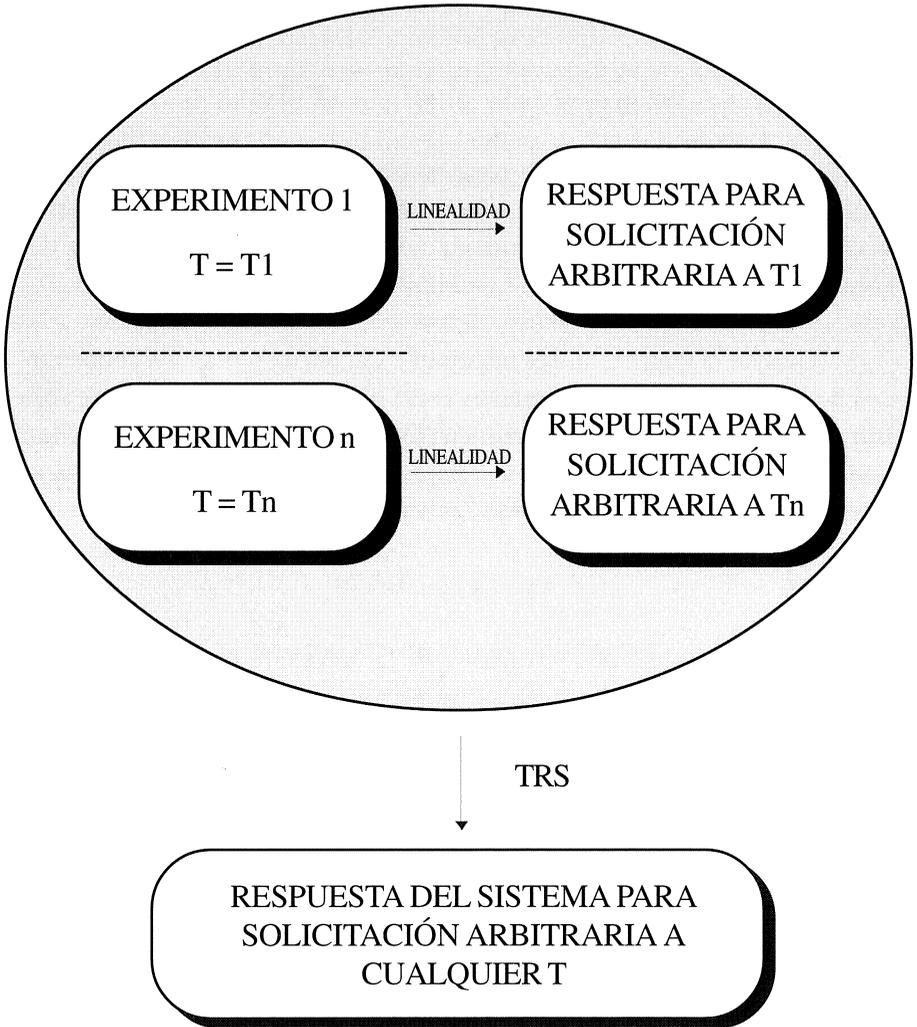
$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta H/kT)$$

siendo  $\Delta H$  la entalpía de activación y  $k$  la constante de Boltzmann. En consecuencia, el factor de desplazamiento resulta ser:

$$\log a_T = - \Delta H/kT \cdot (1/T - 1/T_0)$$

## 10.- CONCLUSIONES

Una vez que se ha alcanzado este punto, se van a recapitular los resultados de los apartados anteriores. A la luz de lo que se ha discutido previamente, cabe concluir que la caracterización mecánica de un sistema lineal que es TRS se puede realizar siguiendo el esquema que se presenta a vuelta de página.



Algunas de las limitaciones de esta aproximación, así como los procedimientos experimentales y los resultados más importantes se discutirán en las próximas conferencias.

## 11.- BREVE BIBLIOGRAFÍA

La viscoelasticidad lineal es un tema que, con mayor o menor extensión, se recoge en la mayoría de los textos generales sobre polímeros.

Si se desea profundizar en este campo, además de las referencias básicas citadas, conviene utilizar algunas referencias específicas, como el texto de Ferry (J.D. Ferry: *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1980) por su completitud y rigurosidad o el de McCrumm y otros (N.G. McCrum, B.E. Read y G. Williams: *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Dover Publication, Inc., Nueva York, 1991) que, aunque algo antiguo: es una reedición del texto publicado en 1967, presenta una metodología muy didáctica y recoge de forma sistemática los resultados experimentales disponibles en la fecha de la primera publicación.

Además, se puede consultar cualquiera de los textos sobre propiedades mecánicas de polímeros, entre los que conviene resaltar el de L.E. Nielsen y R.F. Landel: *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1994.

Soy consciente de que se podrían añadir muchas más referencias junto con una relación de revistas especializadas, pero en este apartado no se pretende dar una revisión bibliográfica, simplemente se busca introducir al alumno en el tema, sugiriéndole algunas referencias que resultaron especialmente útiles al autor.