

# CAPÍTULO 15

## Polímeros

### 15-1 Introducción

Los polímeros, que abarcan materiales tan diversos como los plásticos, el hule o caucho y los adhesivos, son moléculas orgánicas gigantes en cadena, con pesos moleculares desde 10.000 hasta más de 1.000.000 g/mol. La *polimerización* es el proceso mediante el cual moléculas más pequeñas se unen para crear estas moléculas gigantes. Los polímeros se utilizan en un número sorprendente de aplicaciones, incluyendo juguetes, aparatos domésticos, elementos estructurales y decorativos, recubrimientos, pinturas, adhesivos, llantas de automóvil, espumas y empaques. Los polímeros son a menudo utilizados como fibra y como matriz en compuestos.

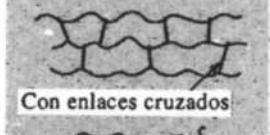
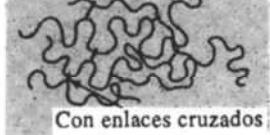
Los polímeros *comerciales* o estándar son materiales ligeros resistentes a la corrosión, de baja resistencia y rigidez, y no son adecuados para uso a temperaturas altas. Sin embargo, son relativamente económicos y fácilmente conformables en una diversidad de formas, desde bolsas de plástico a engranes metálicos y tinas de baño. Los polímeros *ingenieriles* están diseñados para dar una mejor resistencia o mejor rendimiento a temperaturas elevadas. Estos últimos se producen en cantidades relativamente pequeñas y son costosos. Algunos de los polímeros ingenieriles pueden funcionar a temperaturas tan altas como 350°C; otros, usualmente en forma de fibra, tienen resistencias superiores a las del acero.

Los polímeros también tienen muchas propiedades físicas útiles. Algunos, como el plexiglas y la lucita, son transparentes y pueden remplazar a los vidrios cerámicos. Aunque la mayor parte de los polímeros son aislantes eléctricos, los polímeros especiales (como los acetales) y los compuestos basados en polímero, poseen una conductividad eléctrica útil. El teflón tiene un bajo coeficiente de fricción y sirve de recubrimiento para utensilios de cocina antiadherentes. Los polímeros también son resistentes a la corrosión y al ataque químico. Muchas de estas propiedades serán analizadas en capítulos posteriores.

## 15-2 Clasificación de los polímeros

Los polímeros se clasifican de varias formas: primero, según la manera en que las moléculas son sintetizadas; segundo, en función de su estructura molecular y tercero, por su familia química. Sin embargo, el método más usado para describir los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico. La tabla 15-1 compara las tres clases principales de polímeros.

**TABLA 15-1** Comparación de las tres clases de polímeros

Comportamiento	Estructura general	Diagrama
Termoplástico	Cadenas lineales flexibles	
Termoestable	Red rígida tridimensional Con enlaces cruzados	
Elastómero	Cadenas lineales con enlaces cruzados Con enlaces cruzados	

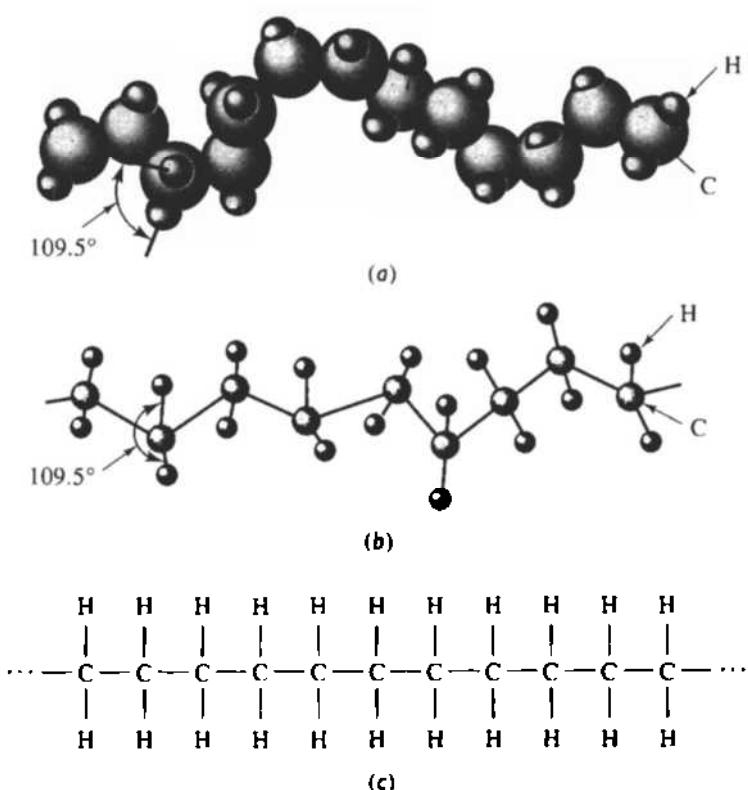
Los polímeros **termoplásticos** se componen de largas cadenas producidas al unir moléculas pequeñas o *monómeros* y típicamente se comportan de una manera plástica y dúctil. Al ser calentados a temperaturas elevadas, estos polímeros se ablandan y se conforman por flujo viscoso. Los polímeros termoplásticos se pueden reciclar con facilidad.

Los polímeros **termoestables** están compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces cruzados entre las cadenas para formar estructuras de redes tridimensionales. Estos polímeros generalmente son más resistentes, aunque más frágiles, que los termoplásticos. Los termoestables no tienen una temperatura de fusión fija y es difícil reprocesarlos una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados.

Los **elastómeros**, incluyendo el caucho, tienen una estructura intermedia, en la cual se permite que ocurra una ligera formación de enlaces cruzados entre las cadenas. Los elastómeros tienen la capacidad de deformarse elásticamente en grandes cantidades sin cambiar de forma permanentemente.

La polymerización de estos tres tipos de polímeros normalmente se inicia con la producción de largas cadenas, en las cuales los átomos se unen fuertemente con enlaces covalentes. El número y la resistencia de los enlaces cruzados le da a cada tipo sus propiedades especiales. Sin embargo, se debe hacer notar que las diferencias entre estos tres tipos a menudo es muy sutil. Por ejemplo, existe toda una continuidad de variaciones entre la estructura simple del polietileno (un termoplástico) y la estructura más compleja de los epóxicos (un termoestable).

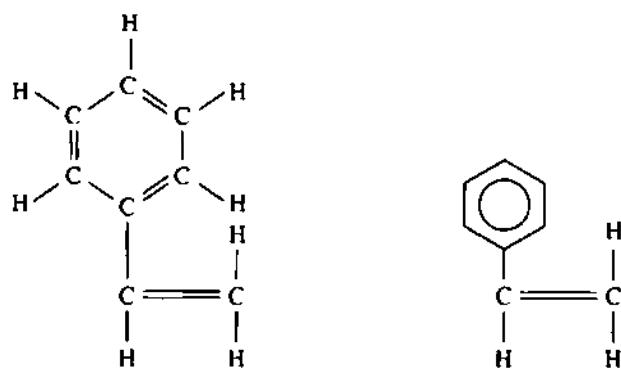
**Estructuras representativas** Todos los polímeros tienen una estructura tridimensional compleja, que es difícil de describir gráficamente. La figura 15-1 muestra tres formas con las cuales podemos representar un segmento de polietileno, el más sencillo de los polímeros



**FIGURA 15-1** Tres formas de representar la estructura del polietileno: (a) modelo sólido tridimensional; (b) modelo “espacial” tridimensional; (c) modelo bidimensional simple.

termoplásticos. La cadena de polímero está formada por una cadena principal de átomos de carbono; dos átomos de hidrógeno están enlazados a cada átomo de carbono en la cadena. Ésta gira y se retuerce en el espacio. El modelo bidimensional simple de la figura 15-1(c) incluye los elementos esenciales de la estructura del polímero y se utilizará para describir los diversos polímeros. Las líneas sencillas (—) entre los átomos de carbono y entre los átomos de carbono e hidrógeno representan un enlace covalente simple. Dos líneas paralelas (==) representan un enlace covalente doble entre átomos.

Varios polímeros tienen estructuras en anillo, como el anillo de benceno que se encuentra en las moléculas de estireno y las fenólicas (figura 15-2). Estos anillos *aromáticos* contienen



**FIGURA 15-2** Dos formas de representar el anillo de benceno. En este caso, el anillo de benceno está unido a un par de átomos de carbono, produciendo estireno.

seis átomos de carbono unidos con enlaces alternos simples y dobles. En vez de mostrar todos los átomos de un anillo de benceno, utilizamos un hexágono que contiene un círculo para ilustrar esta estructura en anillo.

**EJEMPLO 15-1**
**Diseño y selección de materiales para componentes poliméricos**

Diseñe el tipo de polímero que se puede seleccionar para las siguientes aplicaciones: guantes de cirujano, recipiente para bebidas, y poleas.

**SOLUCIÓN**

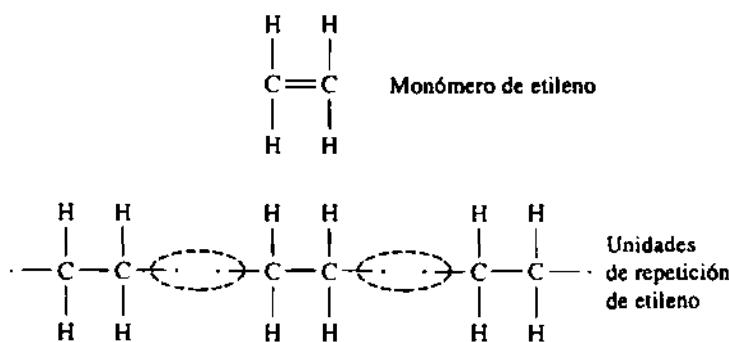
El guante debe ser capaz de estirarse mucho a fin de deslizarse sobre la mano del cirujano y, al mismo tiempo, seguir íntimamente el contorno de la mano para tener una máxima sensación de tacto durante la cirugía. Un material con grandes deformaciones elásticas, particularmente ante un esfuerzo relativamente pequeño, puede resultar apropiado; este requisito describe a un elastómero.

El recipiente para bebidas debe producirse fácilmente y ser de bajo costo. Debe tener algo de ductilidad y tenacidad de manera que no se rompa accidentalmente, dejando escapar el contenido. Un termoplástico tiene la formabilidad y ductilidad necesaria para esta aplicación.

La polea puede estar sujeta a esfuerzo y desgaste al pasar una banda por encima de ella. Para evitar el desgaste es necesario un material relativamente resistente, rígido y duro, por lo que un polímero termoestable puede ser muy apropiado. ■

### 15-3 Formación de cadenas por el mecanismo de adición

La formación del polímero más común, el polietileno (PE) a partir de moléculas de etileno, es un ejemplo de **polimerización por adición** (o crecimiento de cadenas). El etileno es un gas, de fórmula  $C_2H_4$ . Los dos átomos de carbono están unidos por un enlace covalente doble. Cada uno de estos átomos comparte dos de sus electrones con el otro, y dos átomos de hidrógeno están enlazados a cada uno de los átomos de carbono (figura 15-3). La molécula de etileno es un **monómero**.



**FIGURA 15-3** Reacción de adición para la producción de polietileno a partir de moléculas de etileno. El enlace doble no saturado del monómero se divide para producir sitios activos, que entonces atraen a unidades de repetición adicionales hacia cada uno de los extremos, para producir una cadena.

En presencia de una combinación apropiada de calor, presión y catalizadores, rompe el enlace doble entre los átomos de carbono y éste se remplaza por un enlace covalente único. Los extremos del monómero ahora son *radicales libres*; cada átomo de carbono tiene un electrón sin pareja, que puede compartir con otros radicales libres. Esta molécula reactiva es el bloque constructivo básico del polímero, se conoce a veces como *mero* o, dicho con mayor propiedad, como **unidad de repetición**.

**Enlaces no saturados** La polymerización por adición ocurre porque el monómero original tiene un enlace covalente doble entre átomos de carbono. El enlace doble es un enlace no saturado. Después de cambiar a un enlace simple, los átomos de carbono siguen unidos, pero se convierten en activos; se pueden agregar otras unidades de repetición para producir la cadena polimérica.

**Funcionalidad** La **funcionalidad** es el número de sitios en los cuales pueden unirse dos moléculas a la unidad de repetición del polímero. En el etileno hay dos sitios en cada átomo de carbono en los cuales las moléculas pueden fijarse, por lo que el etileno es bifuncional y solamente se formarán cadenas. Si hay tres o más sitios donde las moléculas pueden fijarse, se forma una red tridimensional.

### EJEMPLO 15-2

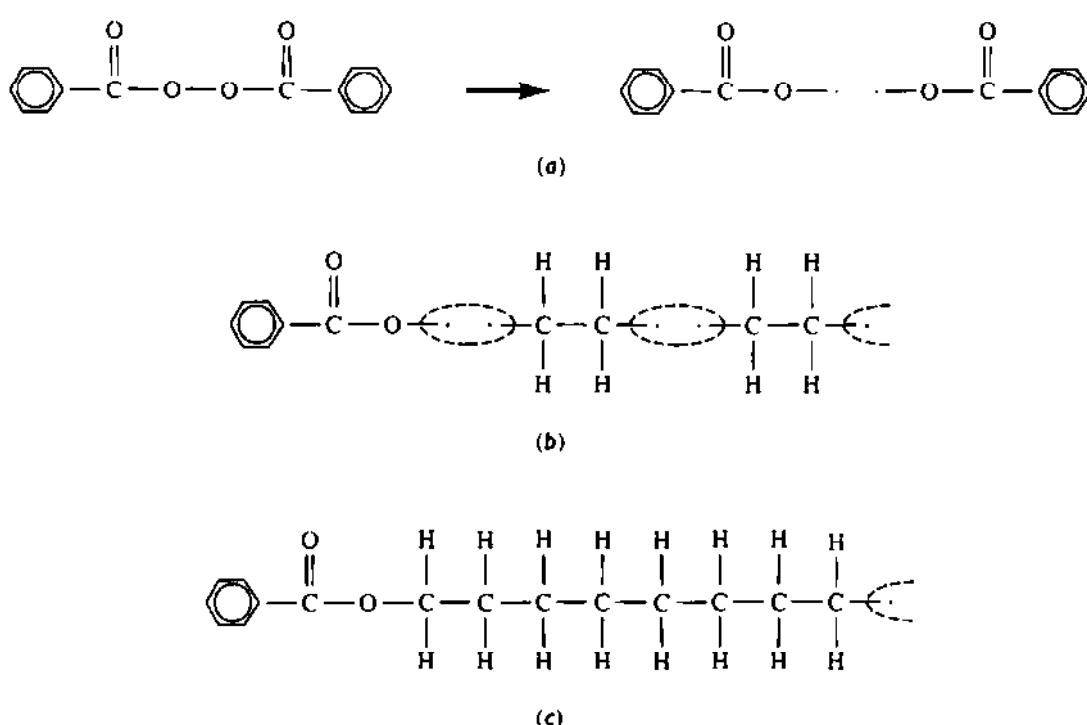
Las moléculas de fenol tienen la estructura que se muestra abajo. Las moléculas de fenol pueden unirse entre sí cuando se elimina un átomo de hidrógeno del anillo y éste participa en la reacción de condensación. ¿Cuál es la funcionalidad del fenol? ¿Se producirá una estructura en cadena o de red?

### SOLUCIÓN

Hay átomos de hidrógeno disponibles desde cualquiera de las cinco esquinas que sólo tienen átomos de este elemento. El átomo de hidrógeno del grupo OH está enlazado firmemente al anillo. Los tres átomos de hidrógeno señalados con un círculo en la figura siguiente son los más reactivos y los sitios preferidos para la reacción de condensación. Por lo tanto, la funcionalidad eficaz es tres. Dos de los sitios reactivos se utilizarán para producir una cadena; el tercero permitirá la formación del enlace cruzado y la generación de una red, es decir un polímero termoestable.



**Iniciación de la polimerización por adición** Para empezar la adición, es decir el proceso de polimerización por crecimiento de las cadenas, se añade un iniciador al monómero (figura 15-4). El iniciador forma radicales libres con un sitio reactivo, que atrae a uno de los átomos de carbono de un monómero de etileno. Cuando ocurre esta reacción, el sitio reactivo se transfiere al otro átomo de carbono del monómero y se empieza a formar una cadena. Una segunda unidad de repetición de etileno se puede fijar en este nuevo sitio, alargándose la cadena. Este proceso continuará hasta que quede formada una larga cadena de polietileno, es decir un polímero por adición.

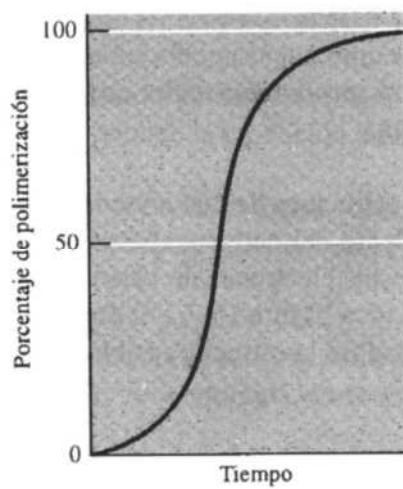


**FIGURA 15-4** La iniciación de una cadena de polietileno por crecimiento de cadena involucra (a) la producción de radicales libres a partir de iniciadores, como el peróxido de benzoilo, (b) por fijación de una unidad de repetición de polietileno a uno de los radicales del iniciador y (c) por fijación de unidades de repetición adicionales para la propagación de la cadena.

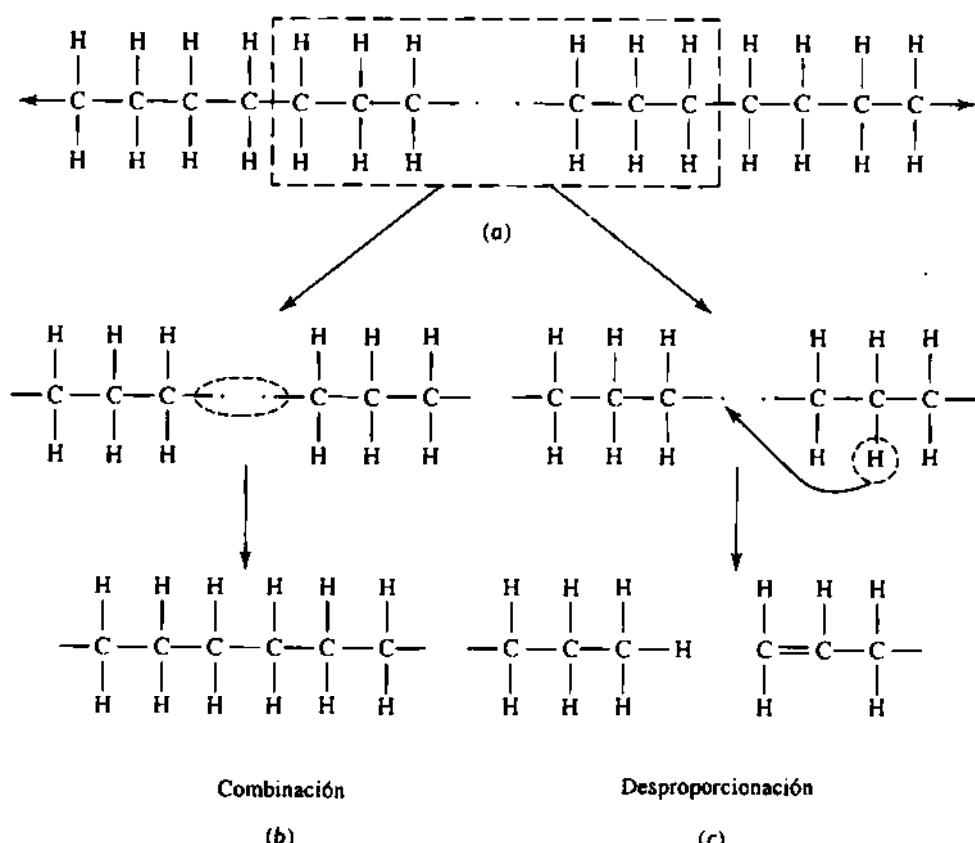
Dado que los iniciadores, que frecuentemente son peróxidos, reaccionan entre sí además de reaccionar con el monómero y sus vidas son relativamente cortas; un iniciador común es el peróxido de benzoilo (figura 15-4).

**Crecimiento de la cadena por adición** Una vez iniciada la cadena se unen a gran velocidad unidades de repetición a cada cadena, quizás a varios miles de adiciones por segundo (figura 15-5). Cuando la polimerización está casi terminada, los pocos monómeros restantes deben recorrer grandes distancias antes de alcanzar un sitio activo en el extremo de alguna cadena y, en consecuencia, la velocidad de crecimiento disminuye.

**Terminación de la polimerización por adición** Las cadenas pueden terminarse mediante dos mecanismos (figura 15-6). Primero, los extremos de las dos cadenas en crecimiento pueden unirse. Este proceso, conocido como *combinación* genera una sola cadena larga a partir



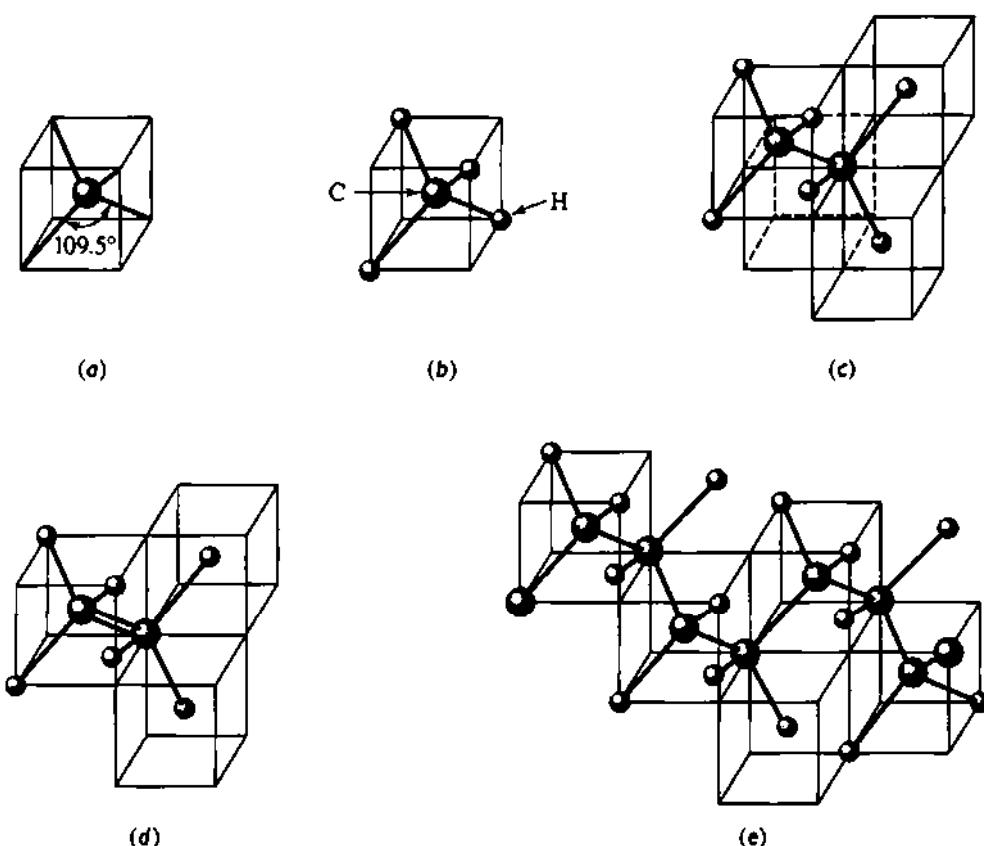
**FIGURA 15-5** Inicialmente la razón de crecimiento de las cadenas y la razón general de polimerización son lentes, pero después continúan a alta velocidad. Cuando la polimerización está casi terminada, la velocidad de nuevo se reduce.



**FIGURA 15-6** Terminación del crecimiento de cadenas de polietileno: (a) los extremos activos de dos cadenas se acercan, (b) las dos cadenas se combinan convirtiéndose en una cadena larga y (c) la redistribución de un átomo de hidrógeno y creación de un enlace covalente doble por desproporciónación causa la terminación de dos cadenas más cortas.

de dos más cortas. Segundo, el extremo activo de una cadena puede quitar un átomo de hidrógeno de otra mediante un proceso conocido como *desproporcionación*; esta reacción formará dos cadenas, en vez de combinarlas en una más larga.

**Estructura tetraédrica del carbono** La estructura de las cadenas poliméricas por adición se basa en la naturaleza del enlace covalente del carbono. Éste, como el silicio, tiene valencia cuatro. El átomo de carbono comparte sus electrones de valencia con cuatro átomos circundantes, produciendo una estructura tetraédrica [figura 15-7(a)]. En el diamante, todos los átomos en el tetraedro son de carbono produciéndose la estructura cúbica de diamante.

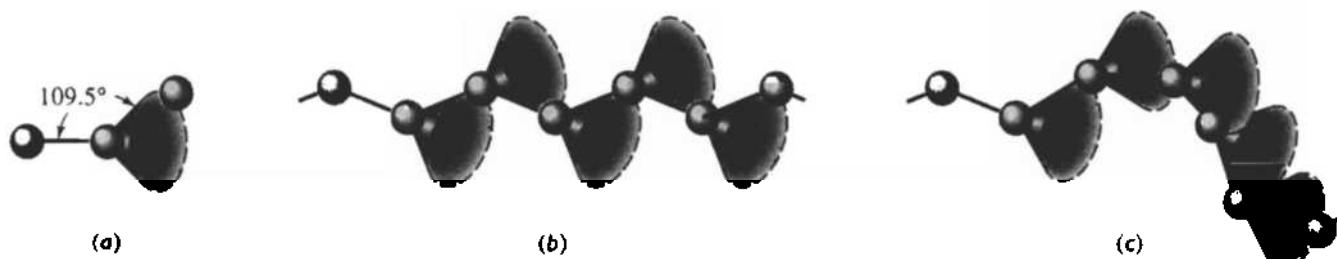


**FIGURA 15-7** La estructura tetraédrica del carbono puede combinarse en una gran diversidad de formas para producir cristales sólidos, moléculas de gas no polymerizables y polímeros: (a) tetraedro de carbono; (b) metano con enlaces saturados; (c) etano, con enlaces saturados; (d) etileno con un enlace no saturado; y (e) polietileno.

Sin embargo, en las moléculas orgánicas algunas de las posiciones dentro del tetraedro están ocupadas por hidrógeno, cloro, flúor o incluso por grupos de átomos. Dado que el átomo de hidrógeno sólo tiene un electrón que compartir, el tetraedro no puede extenderse más. La estructura en la figura 15-7(b) muestra una molécula orgánica (metano) que no puede sufrir un proceso de polymerización simple por adición, porque la totalidad de sus cuatro enlaces está cubierta por átomos de hidrógeno. El átomo inicial de carbono podría unirse mediante un enlace covalente a un segundo átomo de carbono, y con todos los demás enlaces de hidrógeno, como en el etano [figura 15-7(c)]. Pero el enlace entre átomos de carbono está saturado y, de nuevo, no puede ocurrir polymerización.

Sin embargo, en el caso del etileno, los átomos de carbono están unidos mediante un enlace doble no saturado; los otros sitios están ocupados por átomos de hidrógeno [figura 15-7(d)]. Durante la polimerización, el doble enlace se rompe y cada átomo de carbono se puede fijar a otra unidad de repetición de etileno, formando finalmente el polietileno [figura 15-7(e)].

**Forma de la cadena** Las cadenas de polímeros pueden torcerse y girar debido a la naturaleza tetraédrica del enlace covalente. La figura 15-8 ilustra dos geometrías posibles mediante las cuales una cadena puede crecer. El tercer átomo de la figura 15-8(a) puede colocarse en cualquier posición dentro del círculo manteniendo aún la direccionalidad del enlace covalente. Se puede producir una cadena recta como en la figura 15-8(b), aunque lo más probable es que quede muy retorcida, como en la figura 15-8(c).



**FIGURA 15-8** La relación angular entre enlaces en la cadena de carbono se puede satisfacer al colocar el tercer átomo de carbono en cualquier sitio dentro del círculo (a). Dependiendo de cómo se coloquen los átomos, la cadena puede ser recta (b) o muy retorcida (c).

Las cadenas se tuercen y giran en respuesta a factores externos como la temperatura o la ubicación de la siguiente unidad de repetición al agregarse a la cadena. Finalmente, las cadenas quedan entrelazadas unas con otras creciendo todas simultáneamente. La apariencia de las cadenas de polímeros es semejante a la de una cubeta llena de lombrices o al de un plato de espagueti. El entrelazamiento de las cadenas de polímeros es un mecanismo importante que le da resistencia al material. Lo mismo que pasa al tomar un puñado de lombrices de una cubeta: toda la masa tiende a conservarse junta debido a este entrelazamiento, aun cuando se esté en contacto con sólo unas cuantas lombrices. El entrelazamiento de largas cadenas, junto con los enlaces Van der Waals entre cadenas, también proporcionan resistencia al polímero lineal.

### EJEMPLO 15-3

Calcule la cantidad de iniciador de peróxido de benzoilo requerida para producir 1 kg de polietileno, de un peso molecular de 200,000 g/mol. Suponga que sólo el 20% del iniciador es realmente eficaz y que toda la terminación ocurre debido al mecanismo de combinación.

### SOLUCIÓN

Para una eficiencia del 100%, se necesita una molécula de peróxido de benzoilo por cada cadena de polietileno (uno de los radicales libres inicia una cadena, y el otro radical libre una segun-

da; después ambas cadenas se combinan en una mayor). Como el peso molecular del etileno =  $(2 \text{ C})(12) + (4 \text{ H})(1) = 28 \text{ g/mol}$

$$\frac{200,000 \text{ g/mol}}{28 \text{ g/mol}} = 7143 \text{ moléculas de etileno por cadena}$$

$$\frac{(1000 \text{ g de polietileno})(6.02 \times 10^{23})}{28 \text{ g/mol}} = 215 \times 10^{23} \text{ monómeros}$$

El mecanismo de combinación requiere que el número de moléculas de peróxido de benzoilo sea

$$\frac{215 \times 10^{23} \text{ moléculas de etileno}}{7143 \text{ etilenos/cadena}} = 0.03 \times 10^{23}$$

El peso molecular del peróxido de benzoilo es  $(14 \text{ C})(12) + (10 \text{ H})(1) + (4 \text{ O})(16) = 242 \text{ g/mol}$ . Por lo que la cantidad de iniciador que se requiere para formar los extremos de las cadenas es

$$\frac{(0.03 \times 10^{23})(242 \text{ g/mol})}{6.02 \times 10^{23}} = 1.206 \text{ g}$$

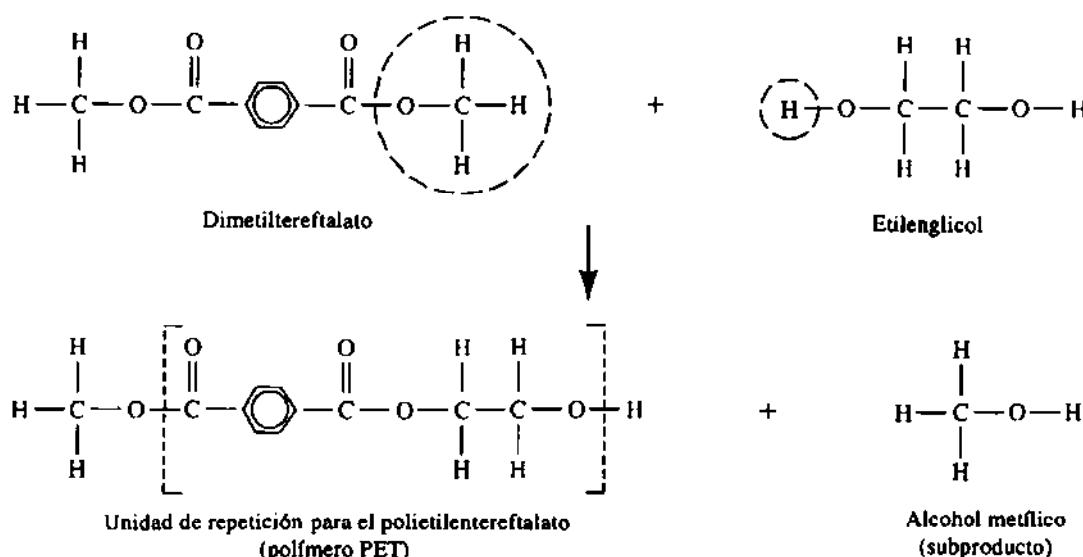
Sin embargo, sólo el 20% del iniciador es realmente eficaz; el resto se recombinan o se combina con otras moléculas y no causa iniciación de una cadena. Por lo tanto, se necesita cinco veces esta cantidad, es decir, 6.03 g de peróxido de benzoilo por cada kilogramo de polietileno.

## 15-4 Formación de cadenas por el mecanismo de condensación

Los polímeros lineales también se forman mediante **reacciones de condensación** o polimerización de *crecimiento por pasos*, produciendo estructuras y propiedades similares a las de los polímeros lineales por adición. Sin embargo, el mecanismo de la polimerización por pasos requiere que por lo menos dos monómeros distintos participen en la reacción. La polimerización del dimetiltereftalato y del etilenglicol para la producción del poliéster es un ejemplo importante (figura 15-9).

Durante la polimerización, un átomo de hidrógeno en el extremo de un monómero de etilenglicol se combina con un grupo  $\text{OCH}_3$  del dimetiltereftalato. Se genera un subproducto: el alcohol metílico, y los dos monómeros se combinan para producir una molécula más grande. Cada uno de los monómeros de este ejemplo es bifuncional, y puede continuar la polimerización por pasos mediante la misma reacción. Finalmente se produce una cadena larga de polímero, es decir un poliéster. La unidad de repetición de este poliéster está formada por dos monómeros originales: un etilenglicol y un dimetiltereftalato.

La longitud de la cadena del polímero depende de la facilidad con la cual se puedan difundir los monómeros hacia los extremos e intervenir en la reacción de condensación. El crecimiento de la cadena termina cuando ya no llegan más monómeros al extremo de las cadenas para continuar la reacción.



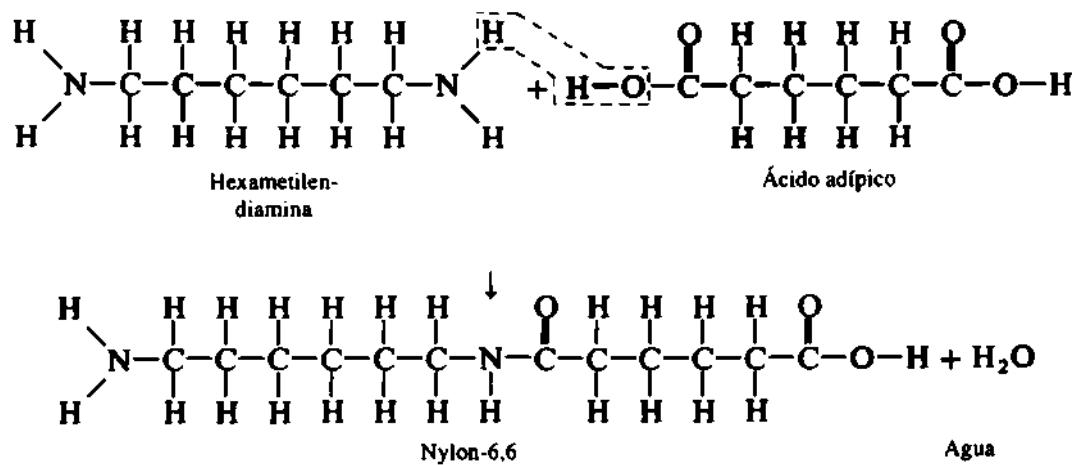
**FIGURA 15-9** Reacción de condensación para el polietilenterefthalato (PET), un poliéster común. El grupo  $\text{OCH}_3$  y un átomo de hidrógeno se extraen de los monómeros, permitiendo que estos se unan, produciendo alcohol metílico como subproducto.

#### EJEMPLO 15-4

El nylon-6,6, un polímero lineal, se produce combinando 1000 gramos de hexametilendiamina con ácido adípico. Entonces, una reacción de condensación produce el polímero. Muestre cómo ocurre esta reacción y determine cuál es el subproducto que se forma. ¿Cuántos gramos de ácido adípico se requieren y cuánto nylon-6,6 se produce, suponiendo una eficiencia del 100%?

#### SOLUCIÓN

La estructura molecular de los monómeros se ilustra a continuación. La cadena de nylon lineal se produce cuando un átomo de hidrógeno del monómero de hexametilendiamina se combina con un grupo OH del ácido adípico, para formar una molécula de agua.



Observe que la reacción puede continuar en ambos extremos de la nueva molécula; en consecuencia, se pueden formar cadenas largas. Este polímero se llama nylon-6,6 porque ambos monómeros contienen seis átomos de carbono.

Se puede determinar que los pesos moleculares de la hexametilendiamina es 116 g/mol, del ácido adípico es 146 g/mol y del agua 18 g/mol. El número de moles de agregados hexametilendiamina es igual al número de moles del ácido adípico, como se calcula a continuación:

$$\frac{1000 \text{ g}}{116 \text{ g/mol}} = 8.621 \text{ moles} = \frac{x \text{ g}}{146 \text{ g/mol}}$$

$$x = 1259 \text{ g de ácido adípico necesarios}$$

El número de moles de agua perdidos también es 8.621

$$y = (8.621 \text{ moles})(18 \text{ g/mol}) = 155.2 \text{ g de H}_2\text{O}$$

Pero cada vez que se adhiere o se fija otro monómero, se libera otra molécula de H<sub>2</sub>O. Por lo que la cantidad total de nylon producido es 1000 g + 1259 g - 2(155.2 g) = 1948.6 g. ■

## 15-5 Grado de polimerización

La longitud promedio de un polímero lineal se representa por su **grado de polimerización**, el cual es el número de unidades de repetición dentro de la cadena. El grado de polimerización también se puede definir como

$$\text{Grado de polimerización} = \frac{\text{Peso molecular del polímero}}{\text{Peso molecular de la unidad de repetición}} \quad (15-1)$$

Si el polímero contiene un solo tipo de monómero, el peso molecular de la unidad de repetición es el mismo del monómero. Si el polímero contiene más de un tipo de monómeros, el peso molecular de la unidad de repetición será la suma de los pesos moleculares de los monómeros, menos el peso molecular de subproducto.

La longitud de la cadena en un polímero lineal varía considerablemente. Algunas pueden ser bastante cortas, debido a una terminación temprana; otras pueden resultar excepcionalmente largas. Existen dos formas para definir un peso molecular promedio.

El *peso molecular* promedio por peso de cadenas se obtiene dividiendo las cadenas en rangos de tamaño y determinando qué fracción de las cadenas tienen pesos moleculares dentro de dichos rangos. El peso molecular promedio por peso  $\bar{M}_w$  es

$$\bar{M}_w = \sum f_i M_i, \quad (15-2)$$

donde  $M_i$  es el peso molecular medio de cada rango y  $f_i$  es la fracción del peso del polímero que tiene cadenas dentro de este rango.

El *peso molecular* promedio por números en cadenas  $\bar{M}_n$  se basa en la fracción numérica, en vez de la fracción de peso, de las cadenas dentro de cada rango de tamaño. Este número siempre resulta más pequeño que el peso molecular promedio por peso

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i, \quad (15-3)$$

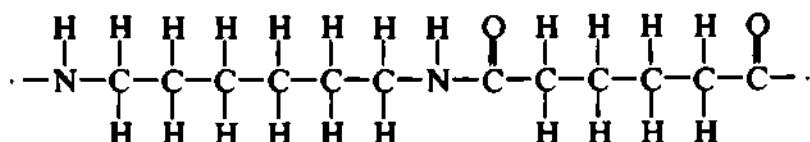
donde  $M_i$  de nuevo es el peso molecular medio de cada rango de tamaño, pero  $x_i$  es la fracción del número total de cadenas dentro de cada rango. Se pueden utilizar indistintamente  $\bar{M}_w$  o  $\bar{M}_n$  para calcular el grado de polimerización.

### EJEMPLO 15-5

Calcule el grado de polimerización, si el nylon-6,6 tiene un peso molecular de 120,000 g/mol.

### SOLUCIÓN

La reacción mediante la cual se produce el nylon-6,6 se describió en el ejemplo 15-4. La hexametilendiamina y el ácido adípico se combinan liberando una molécula de agua. Cuando se forma una cadena larga, hay en promedio una molécula de agua liberada por cada molécula de reacción. Los pesos moleculares son 116 g/mol para la hexametilendiamina, 146 g/mol para el ácido adípico y 18 g/mol para el agua. La unidad de repetición del nylon-6,6 es



El peso molecular de la unidad de repetición es la suma de los pesos moleculares de los dos monómeros, menos el peso molecular de las dos moléculas de agua liberadas:

$$M_{\text{unidad de repetición}} = 116 + 146 - 2(18) = 226 \text{ g/mol}$$

$$\text{Grado de polimerización} = \frac{120,000}{226} = 531$$

El grado de polimerización se refiere al número total de unidades de repetición dentro de la cadena. Ésta contiene 531 moléculas de hexametilendiamina y 531 de ácido adípico.

### EJEMPLO 15-6

Se tiene una muestra de polietileno que contiene 4000 cadenas con pesos moleculares entre 0 y 5000 g/mol, 8000 cadenas con pesos moleculares entre 5000 y 10,000 g/mol, 7000 cadenas con pesos moleculares entre 10,000 y 15,000 g/mol y 2000 cadenas con pesos moleculares entre 15,000 y 20,000 g/mol. Determine el peso molecular promedio por peso y el peso molecular promedio por número de cadenas.

### SOLUCIÓN

Primero, se necesita determinar la fracción numérica  $x_i$  y la fracción de peso  $f_i$  para cada uno de los cuatro rangos. En el caso de  $x_i$ , simplemente se divide el número dentro de cada rango entre 21,000 que es el número total de cadenas. Para encontrar  $f_i$ , primero se multiplica el número de cadenas por el peso molecular medio de las cadenas dentro de cada rango, dando como resultado el "peso" de cada grupo; y a continuación se encuentra  $f_i$ , dividiéndolo por el peso total de  $192.5 \times 10^6$ . Entonces se pueden utilizar las ecuaciones 15-2 y 15-3 para determinar los pesos moleculares.

Número de cadenas	$M$ medio por cadena	$x_i$	$x_i M_i$	Peso	$f_i$	$f_i M_i$
4000	2500	0.191	477.5	$10 \times 10^6$	0.0519	129.75
8000	7500	0.381	2857.5	$60 \times 10^6$	0.3118	2338.50
7000	12,500	0.333	4162.5	$87.5 \times 10^6$	0.4545	5681.25
2000	17,500	0.095	1662.5	$35 \times 10^6$	0.1818	3181.50
$\Sigma = 21,000$		$\Sigma = 1.00$	$\Sigma = 9160$	$\Sigma = 192.5 \times 10^6$	$\Sigma = 1$	$\Sigma = 11,331$

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i = 9160 \text{ g/mol}$$

$$\bar{M}_w = \sum f_i M_i = 11,331 \text{ g/mol}$$

El peso molecular promedio por peso es mayor que el peso molecular promedio por números de cadenas.

## 15-6 Arreglo de las cadenas poliméricas en los termoplásticos

En los polímeros termoplásticos típicos, los enlaces en las cadenas son covalentes, pero las largas cadenas retorcidas están sujetas entre sí por enlaces secundarios débiles además de estar entrelazadas (figura 15-10). Cuando se aplica un esfuerzo al termoplástico, los enlaces débiles entre cadenas pueden superarse y las cadenas giran y se deslizan entre ellas mismas. La facilidad con que las cadenas se deslizan depende de la temperatura y de la estructura del polímero. Se pueden observar varias temperaturas críticas, las cuales se resumen en las figuras 15-11 y 15-12.

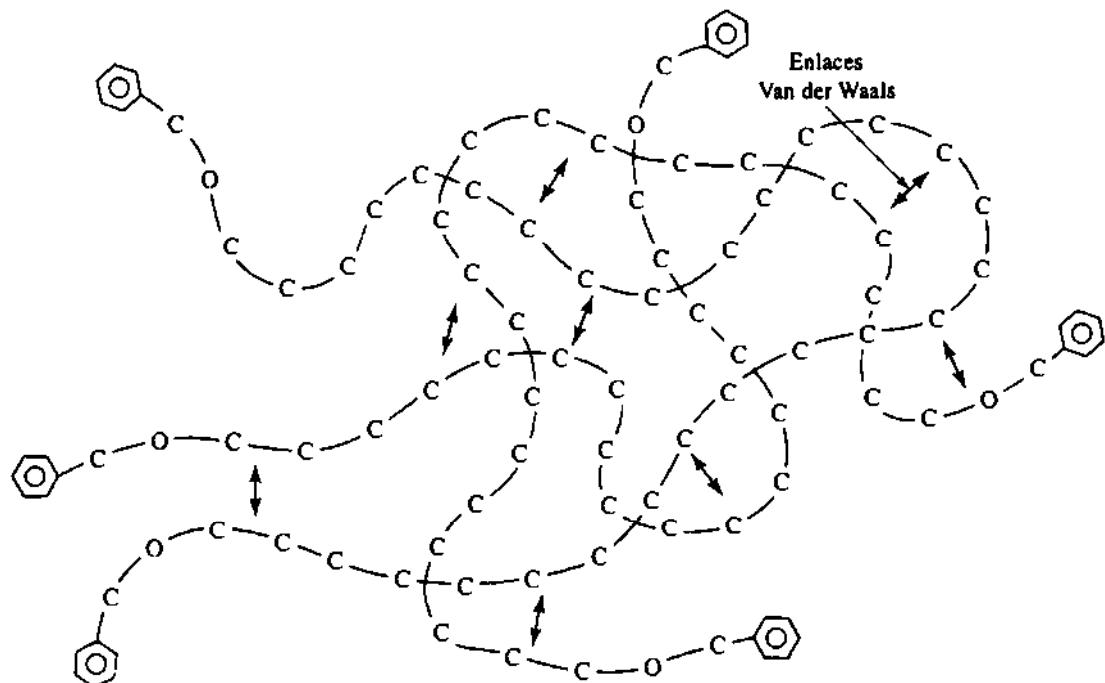
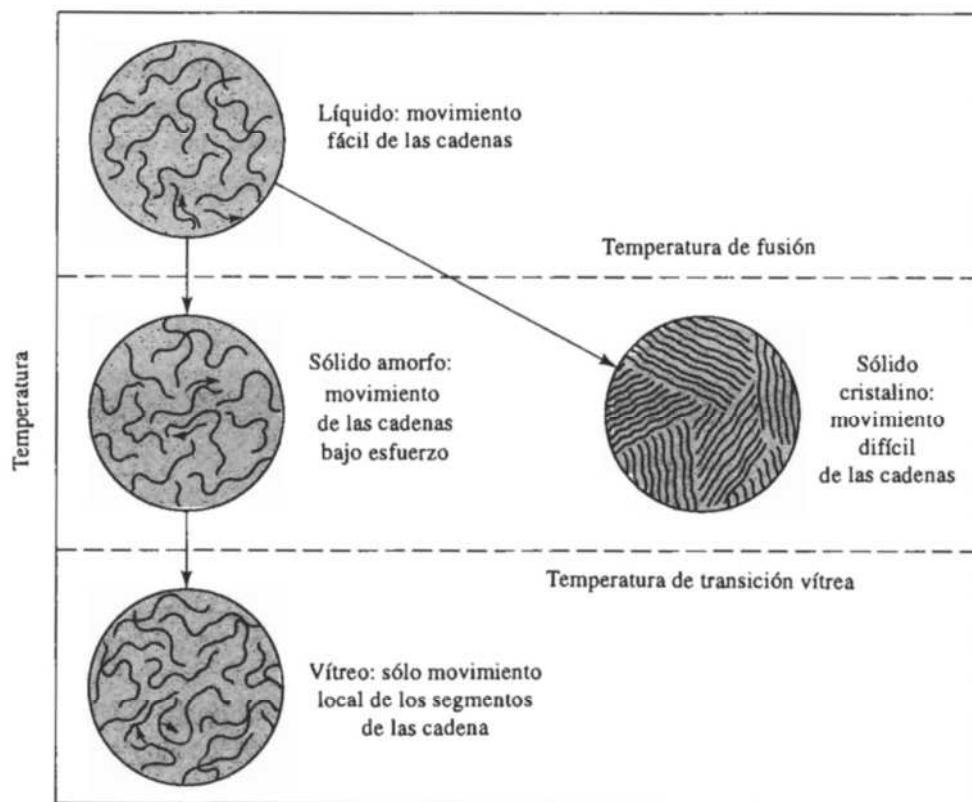
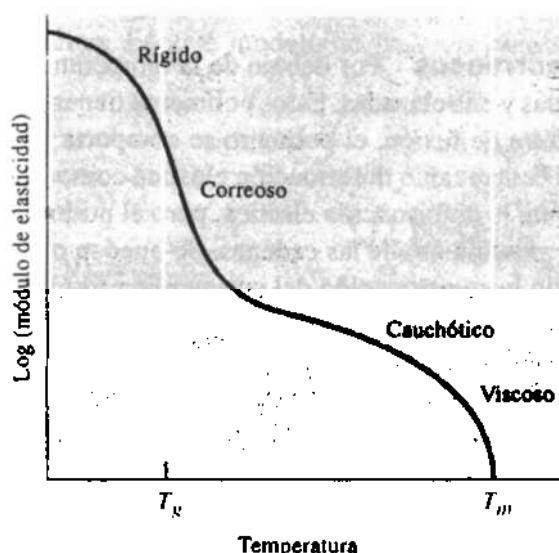


FIGURA 15-10 Las cadenas están unidas débilmente entre sí por enlaces Van der Waals y por entrelazamiento mecánico.



**FIGURA 15-11** Efecto de la temperatura en la estructura y el comportamiento de los polímeros termoplásticos.

**Temperatura de degradación** A temperaturas muy altas, los enlaces covalentes entre los átomos de la cadena lineal pueden destruirse y el polímero puede quemarse o carbonizarse. Esta temperatura  $T_d$  es la **temperatura de degradación** (o de descomposición). La exposición al oxígeno, a las radiaciones ultravioleta y al ataque por bacterias también hace que un polímero se degrade, incluso a bajas temperaturas.



**FIGURA 15-12** Efecto de la temperatura sobre el módulo de elasticidad para un polímero termoplástico amorfico.

**Polímeros líquidos** A la temperatura de fusión  $T_m$ , o por encima de ella, los enlaces entre las cadenas retorcidas y entrelazadas son débiles. Si se aplica una fuerza, las cadenas se deslizan una contra otra y el polímero fluye casi sin deformación elástica. La resistencia y el módulo de elasticidad son prácticamente cero y el polímero está listo para vaciarse y para muchos procesos de conformado. Los puntos de fusión de polímeros típicos aparecen en la tabla 15-2.

**TABLA 15-2** Temperaturas de fusión y de transición vítrea para termoplásticos y elastómeros seleccionados

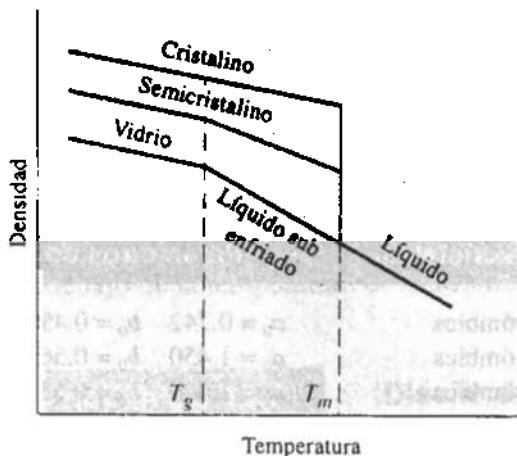
Polímero	$T_m$ (°C)	$T_g$ (°C)
<b>Polímeros por adición</b>		
Poliétileno de baja densidad (LD)	115	-120
Poliétileno de alta densidad (HD)	137	-120
Cloruro de polivinilo	175-212	87
Polipropileno	168-176	-16
Poliestireno	240	85-125
Poliacrilonitrilo	320	107
Politetrafluoroetileno (teflón)	327	
Policlorotrifluoroetileno	220	
Polimetilmetacrilato (acrílico)		90-105
ABS		88-125
<b>Polímeros por condensación</b>		
Acetal	181	-85
Nylon 6,6	265	50
Acetato de celulosa	230	
Policarbonato	230	145
Poliéster	255	75
<b>Elastómeros</b>		
Silicón		-123
Polibutadieno	120	-90
Policloropreno	80	-50
Polisopreno	30	-73

**Polímeros cauchóticos o correosos** Por debajo de la temperatura de fusión, las cadenas de polímeros siguen retorcidas y entrelazadas. Estos polímeros tienen una estructura amorfa. Justo por debajo de la temperatura de fusión, el polímero se comporta de manera *cauchótica*; cuando se le aplica un esfuerzo ocurre tanto deformación elástica como plástica. Al eliminar el esfuerzo, se recupera rápidamente la deformación elástica, pero el polímero ha quedado deformado permanentemente por el movimiento de las cadenas. Se pueden obtener grandes elongaciones permanentes, permitiendo la conformación del polímero en formas útiles por moldeado y extrusión.

A menores temperaturas, la unión entre cadenas es más fuerte, volviéndose el polímero más rígido y resistente y se observa un comportamiento correoso. Muchos de los polímeros comerciales, incluyendo el polietileno, tienen una resistencia útil bajo estas condiciones.

**Polímeros vítreos** Por debajo de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , el polímero lineal se hace duro y frágil como el vidrio. El arreglo de las cadenas de polímeros sigue siendo

amorfo. Cuando el polímero se enfriá por debajo de la temperatura de transición vítreo, ciertas propiedades, como la densidad o el módulo de elasticidad cambian a una velocidad diferente (figura 15-13).



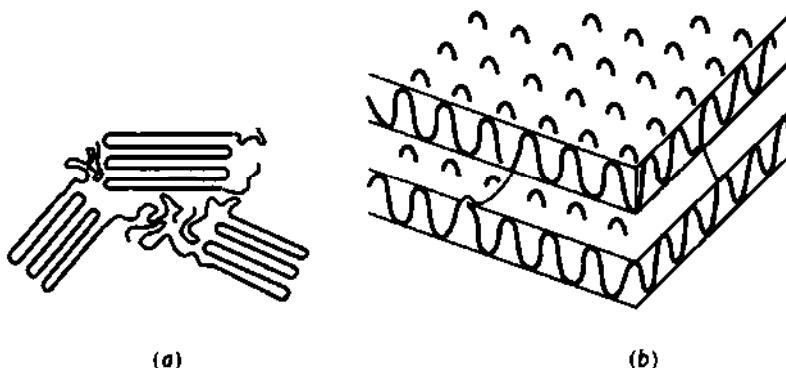
**FIGURA 15-13** La relación entre la densidad y la temperatura del polímero muestra las temperaturas de fusión y de transición vítreo.

Aunque los polímeros vítreos tienen pobre ductilidad y conformabilidad, tienen buena tenacidad, rigidez y resistencia a la termofluencia. Varios polímeros importantes, incluyendo el polietileno y el cloruro de polivinilo, tienen temperaturas de transición vítreo por encima de la temperatura ambiente (tabla 15-2).

La temperatura de transición vítreo típicamente es de 0.5 a 0.75 veces la temperatura de fusión absoluta  $T_m$ . Polímeros como el polietileno, que no tienen laterales radicales complicados fijos a la cadena principal de átomos de carbono, poseen temperaturas de transición vítreo bajas (incluso por debajo de la temperatura ambiente) en comparación con polímeros como el poliestireno, que tienen radicales más complicados.

**Polímeros cristalinos** Muchos termoplásticos se cristalizan parcialmente al ser enfriados por debajo de la temperatura de fusión y las cadenas se acercan y se alinean estrechamente a lo largo de distancias apreciables. La densidad sufre un incremento brusco cuando las cadenas, retorcidas y entrelazadas, se reorganizan en estructuras más ordenadas y compactas (figura 15-13).

En la figura 15-14 se tiene un modelo que describe el arreglo de las cadenas en un polímero cristalino. En este modelo de *cadenas plegadas*, éstas se doblan sobre sí mismas, formando



**FIGURA 15-14** Modelo de cadenas plegadas para la cristalinidad en los polímeros, mostrado (a) en dos dimensiones y (b) en tres dimensiones.

dobleces con aproximadamente 100 átomos de carbono. La cadena plegada se extiende en tres dimensiones, produciendo placas o laminillas delgadas. Los cristales pueden tomar varias formas, pero es particularmente común la geometría esferulítica mostrada en las figuras 8-12 y 15-15. Los cristales tienen una celda unitaria que describe el empaquetamiento ordenado de las cadenas. La estructura cristalina del polietileno, mostrada en la figura 3-30, es una de estas celdas unitarias. Las estructuras de varios polímeros se muestran en la tabla 15-3. Algunos polímeros son polimórficos, es decir, tienen más de una estructura cristalina.

**TABLA 15-3** Estructuras cristalinas de varios polímeros

Polímero	Estructura cristalina	Parámetros de red (nm)		
Polietileno	Ortorrómbica	$a_0 = 0.742$	$b_0 = 0.495$	$c_0 = 0.255$
Polipropileno	Ortorrómbica	$a_0 = 1.450$	$b_0 = 0.569$	$c_0 = 0.740$
Cloruro de polivinilo	Ortorrómbica	$a_0 = 1.040$	$b_0 = 0.530$	$c_0 = 0.510$
Poliisopreno (cis)	Ortorrómbica	$a_0 = 1.246$	$b_0 = 0.886$	$c_0 = 0.810$

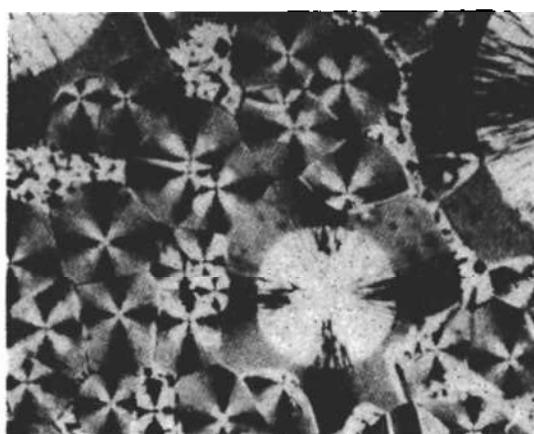
Sin embargo, siempre habrá regiones delgadas entre laminillas, así como entre las esferulitas, que son zonas de transición amorfas. El porcentaje en peso de la estructura que es cristalina puede calcularse a partir de la densidad del polímero:

$$\% \text{ en peso de material cristalino} = \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho - \rho_a)} \times 100 \quad (15-4)$$

donde  $\rho$  es la densidad medida del polímero,  $\rho_a$  es la densidad del polímero amorfio y  $\rho_c$  es la densidad del polímero completamente cristalino.

Varios factores tienen influencia sobre la capacidad de cristalización de un polímero:

1. *Complejidad.* La cristalización es muy fácil para los polímeros formados por adición simple, como el polietileno, en el cual no están sujetas a la cadena de carbono moléculas muy voluminosas o grupos de átomos que pudieran interferir con la compactación de las cadenas.



**FIGURA 15-15** Fotografía de cristales esferulíticos en una matriz amorfá de nylon ( $\times 200$ ). (De R. Brick, A. Pense y R. Gordon, Structure and Properties of Engineering Materials, 4a. Ed., McGraw-Hill, 1977.)

2. *Rapidez de enfriamiento.* Un enfriamiento lento, que permite más tiempo para que las cadenas se alineen promueve la cristalización.
3. *Recocido.* El calentamiento de una estructura amorfa justo por debajo de la temperatura de fusión proporciona la activación térmica necesaria para la nucleación y crecimiento de cristales.
4. *Grado de polimerización.* Es más difícil cristalizar polímeros de cadenas largas.
5. *Deformación.* La deformación lenta del polímero entre las temperaturas de fusión y de transición vítreas puede promover la cristalización, al alinear las cadenas, permitiéndoles acercarse entre sí.

Un polímero totalmente cristalino no exhibiría temperatura de transición vítreo, sin embargo, las regiones amorfas en los polímeros semicristalinos se transforman en polímero vítreo por debajo de la temperatura de transición vítreo (figura 15-13).

#### EJEMPLO 15-7

#### Diseño de un material polimérico aislante

Un depósito de almacenamiento para hidrógeno líquido se fabricará de metal, pero se desea recubrirlo con un polímero de 3 mm de espesor, como una capa intermedia entre el metal y capas de aislamiento adicionales. La temperatura de la capa intermedia puede bajar hasta  $-80^{\circ}\text{C}$ ; diseñe un material para fabricarla.

#### SOLUCIÓN

Se desea que el material tenga una ductilidad razonable. Conforme cambie la temperatura del depósito se desarrollan esfuerzos en el recubrimiento, debido a diferencias en la expansión térmica. No se desea que el polímero falle a causa de estos esfuerzos. Por lo anterior se requiere un material que tenga buena ductilidad o que pueda sufrir grandes deformaciones elásticas. Por tanto, se prefiere un termoplástico con una temperatura de transición vítreo por debajo de  $-80^{\circ}\text{C}$ , o un elastómero, que también tenga una temperatura de transición vítreo por debajo de  $-80^{\circ}\text{C}$ . De los polímeros enlistados en la tabla 15-2, el polietileno y el acetal son termoplásticos satisfactorios. El silicón y el polibutadieno son elastómeros aceptables.

Se puede elegir a uno de los elastómeros, ya que soportan esfuerzos térmicos al deformarse elásticamente en vez de deformarse plásticamente.

#### EJEMPLO 15-8

Un nuevo tipo de polietileno flexible y resistente al impacto, para ser utilizado como película delgada necesita tener una densidad de 0.88 a 0.915 g/cm<sup>3</sup>. Diseñe el polietileno necesario para producir estas propiedades. (La densidad del polietileno totalmente amorfo es de aproximadamente 0.87 g/cm<sup>3</sup>.)

#### SOLUCIÓN

Para producir las propiedades y densidad requeridas, se debe controlar el porcentaje de cristalinidad del polietileno. Se puede utilizar la ecuación 15-4 para determinar la cristalinidad que corresponda al rango de densidad necesario. Sin embargo, para ello se requiere conocer la densidad del polietileno completamente cristalino. Si se acepta que hay dos unidades de repeti-

ción de polietileno en cada celda unitaria, los datos de la tabla 15-3 serán útiles para calcular esta densidad (vea el ejemplo 3-16).

$$\rho_c = \frac{(4 \text{ C})(12) + (8 \text{ H})(1)}{(7.42)(4.95)(2.55)(10^{-24})(6.02 \times 10^{23})} = 0.9932 \text{ g/cm}^3$$

Se sabe que  $\rho_a = 0.87 \text{ g/cm}^3$  y que  $\rho$  varía de 0.88 a 0.915 g/cm<sup>3</sup>. La cristalinidad requerida entonces variará de

$$\% \text{ de polímero cristalino} = \frac{(0.9932)(0.88 - 0.87)}{(0.88)(0.9932 - 0.87)} \times 100 = 9.2$$

$$\% \text{ de polímero cristalino} = \frac{(0.9932)(0.915 - 0.87)}{(0.915)(0.9932 - 0.87)} \times 100 = 39.6$$

Por tanto, el polietileno debe ser procesado de tal forma que se produzca de 9.2 a 39.6% de cristalización.

## 15-7 Deformación y falla de los polímeros termoplásticos

Cuando a un polímero termoplástico se le aplica una fuerza externa, ocurren a la vez deformaciones elásticas y plásticas. El comportamiento mecánico está íntimamente ligado a la manera en que las cadenas del polímero se mueven entre sí bajo carga. La deformación es más complicada en los polímeros termoplásticos que en la mayoría de los metales y de los materiales cerámicos, ya que el proceso de deformación depende del tiempo y de la rapidez de aplicación de la carga. La figura 15-16 muestra una curva esfuerzo-deformación de un polímero termoplástico típico bajo condiciones de carga normal.

**Comportamiento elástico** En estos polímeros, la deformación elástica es resultado de dos mecanismos. Un esfuerzo aplicado hace que se estiren y distorsionen los enlaces covalentes

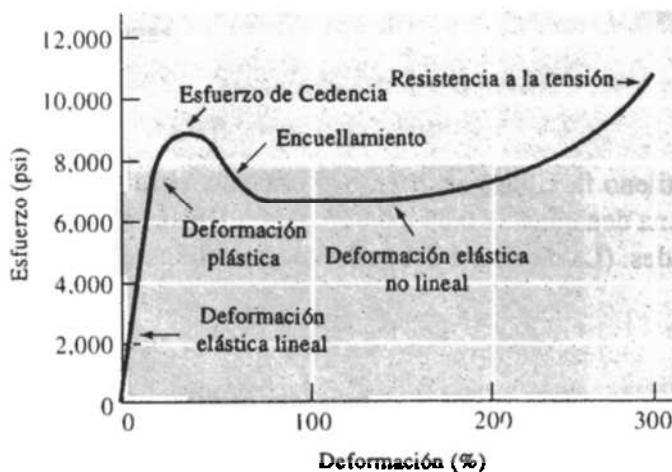


FIGURA 15-16 Curva esfuerzo-deformación del nylon-6,6, un termoplástico típico.

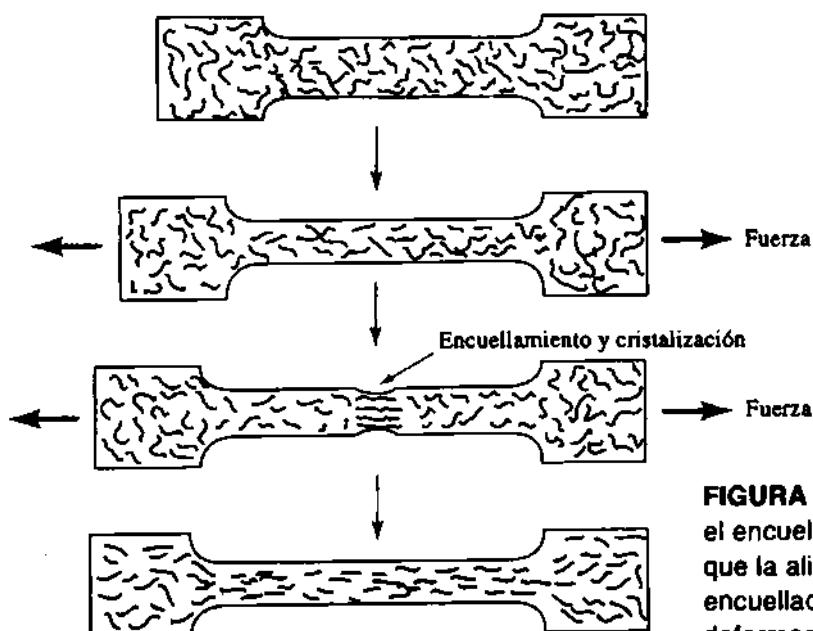
de las cadenas, permitiendo que éstas se alarguen elásticamente. Al eliminar el esfuerzo, se recuperan de esta distorsión prácticamente de manera instantánea. Este comportamiento es similar al de los metales y materiales cerámicos, que también se deforman elásticamente mediante el alargamiento de los enlaces metálicos, iónicos o covalentes.

Además, se pueden distorsionar segmentos completos de cadenas de polímeros; al eliminar el esfuerzo, los segmentos volverán a su posición original sólo después de un periodo de horas o incluso meses. Este comportamiento viscoelástico, dependiente del tiempo puede contribuir en algo al comportamiento elástico no lineal.

**Comportamiento plástico de los termoplásticos amorfos** Estos polímeros se deforman plásticamente cuando se excede al esfuerzo de cedencia. Sin embargo, a diferencia de la deformación en los metales, la deformación plástica no es una consecuencia de movimiento de dislocación. En lugar de eso, las cadenas se estiran, giran, se deslizan y se desenmarañan bajo la carga, causando una deformación permanente. Debido a este fenómeno, se puede explicar la reducción de esfuerzo más allá del punto de cedencia. Inicialmente, las cadenas pueden estar muy enmarañadas y entrelazadas. Cuando el esfuerzo es lo suficientemente alto, las cadenas empiezan a desenmarañarse y a enderezarse. También ocurre el encuellamiento, permitiendo que continúe el deslizamiento de las cadenas a esfuerzos menores. Sin embargo, finalmente las cadenas quedan casi paralelas y cercanas entre sí; para terminar la deformación y el proceso de fractura se requieren esfuerzos mayores para vencer los fuertes enlaces Van der Waals existentes entre las cadenas más estrechamente alineadas.

#### EJEMPLO 15-9

Un polímero amorfóso se estira en un ensayo de tensión. Una vez aplicada una cantidad suficiente de esfuerzo se observa el inicio del encuellamiento en un punto de la probeta. Sin embargo, este encuellamiento desaparece al seguir incrementándose el esfuerzo. Explique este comportamiento.



**FIGURA 15-17** En los polímeros amorfos el encuellamiento no es estable debido a que la alineación local endurece la región encuellada, lo que reduce su velocidad de deformación.

## SOLUCIÓN

Normalmente, cuando el encuellamiento se inicia, la sección transversal más pequeña hace que el esfuerzo en la zona de encuellamiento aumente y ésta se acelera. Sin embargo, durante el ensayo de tensión, las cadenas en la estructura amorfá se enderezan y el polímero se hace más cristalino (figura 15-17). Al empezar el encuellamiento, las cadenas en ese sitio se alinean y ese punto del polímero queda suficientemente resistente como para seguir deformándose. En consecuencia, la deformación continúa en el resto del polímero y no en la zona de encuellamiento, hasta que ésta desaparece.

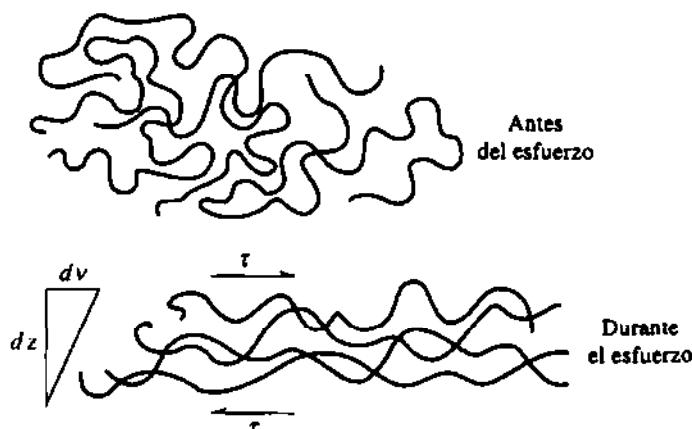
**Viscoelasticidad** La capacidad de un esfuerzo para provocar el deslizamiento de cadenas y la deformación plástica está relacionada con el tiempo y la rapidez de deformación. Si el esfuerzo se aplica lentamente (una rapidez de deformación lenta), las cadenas se deslizan fácilmente una al lado de otra; si se aplica con rapidez, no ocurre deslizamiento y el polímero se comporta de manera frágil.

La dependencia de las deformaciones elástica y plástica de los termoplásticos con el tiempo se explica mediante el comportamiento viscoelástico del material. A bajas temperaturas o a altas velocidades de carga, el polímero se comporta como cualquier otro material sólido, como los metales o los cerámicos. En la región elástica, el esfuerzo y la deformación están directamente relacionados. Sin embargo, a altas temperaturas, o a bajas velocidades, el material se comporta como líquido viscoso. Este comportamiento viscoelástico ayuda a explicar por qué el polímero se deforma bajo carga y también permite conformar el polímero convirtiéndolo en productos útiles.

La viscosidad del polímero describe la facilidad con la cual las cadenas se mueven, causando deformación. La viscosidad  $\eta$ , según se describe en el capítulo 14 y, de nuevo, en la figura 15-18, es

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dz}, \quad (15-5)$$

donde  $\tau$  es el esfuerzo cortante, el cual hace que las cadenas adyacentes se deslicen y  $dv/dz$  es el gradiente de velocidad, que está relacionado con la rapidez de desplazamiento de las cadenas,



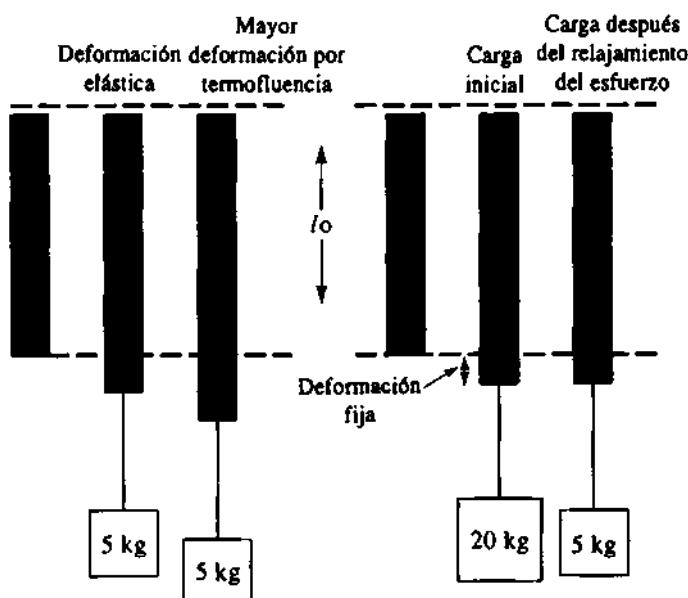
**FIGURA 15-18** Un esfuerzo cortante  $\tau$  hace que las cadenas de polímero se deslicen una sobre otra por flujo viscoso. El gradiente de velocidad,  $dv/dz$ , produce un desplazamiento de las cadenas, que depende de la viscosidad  $\eta$  del polímero.

una en relación con otra. El efecto de la temperatura sobre la viscosidad, como fue descrito en los vidrios cerámicos es

$$\eta_0 \exp\left(\frac{Q_\eta}{RT}\right), \quad (15-6)$$

donde  $\eta_0$  es una constante y  $Q_\eta$  es la energía de activación, que está relacionada con la facilidad con la cual las cadenas se deslizan una al lado de otra. Conforme se incrementa la temperatura, el polímero es menos viscoso y se deforma con mayor facilidad.

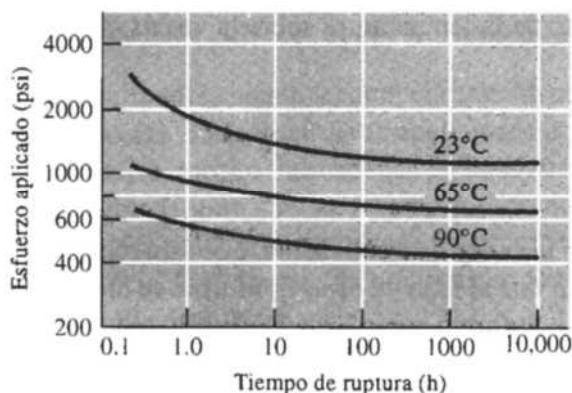
**Termofluencia** En los polímeros amorfos, la energía de activación y la viscosidad son bajas, y el polímero se deforma con esfuerzos reducidos. Cuando al polímero se le aplica un esfuerzo constante sufre con rapidez una deformación, conforme los segmentos de cadena se deforman. A diferencia de los metales o de los cerámicos, la deformación no llega a un valor constante (figura 15-19). En vez de ello, debido a la baja viscosidad la deformación sigue



**FIGURA 15-19** Comparación de la termofluencia y el relajamiento de esfuerzo. En la termofluencia (a), una carga constante hace que el polímero llegue a deformarse con el transcurso del tiempo. Sin embargo, en el caso del relajamiento del esfuerzo (b) el polímero está alargado una cantidad fija y, a lo largo del tiempo, el esfuerzo (o peso) deberá reducirse si se desea mantener una deformación fija.

incrementándose con el tiempo, conforme las cadenas se deslizan lentamente una al lado de otra. Esta condición describe la *termofluencia* del polímero y ocurre en algunos polímeros incluso a temperatura ambiente. La velocidad de termofluencia se incrementa ante esfuerzos y temperaturas superiores (reduciendo la viscosidad).

Se pueden utilizar varias técnicas para diseñar un componente a partir de los datos de termofluencia. También para los polímeros se pueden observar curvas de esfuerzo-ruptura, similares a las descritas en el capítulo 6 (figura 15-20). Para un esfuerzo aplicado y una temperatura de operación conocidos, podrá determinarse el tiempo de servicio antes de que falte el componente.

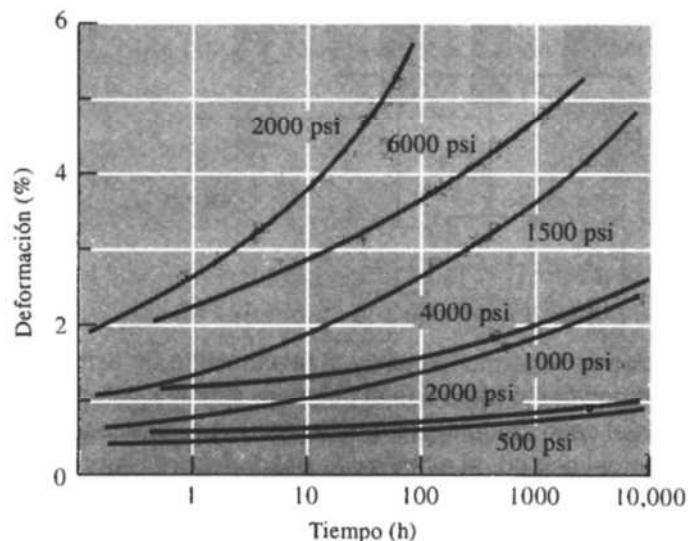


**FIGURA 15-20** Efecto de la temperatura sobre el comportamiento esfuerzo ruptura, de un polietileno de alta densidad.

Otro método para representar datos de termofluencia consiste en medir la deformación en función del tiempo y del esfuerzo aplicado (figura 15-21). El efecto del tiempo sobre las curvas de termofluencia a menudo se puede representar mediante

$$\epsilon(t) = at^n, \quad (15-7)$$

donde  $\epsilon(t)$  es la deformación que depende del tiempo, en tanto que  $a$  y  $n$  son constantes para un esfuerzo y una temperatura dados. Al predeterminar el esfuerzo máximo permisible durante la vida útil del polímero, es posible calcular el esfuerzo máximo aplicado y diseñar el componente.



**FIGURA 15-21** Curvas de termofluencia para el acrílico (PMMA) (líneas a color) y para el polipropileno (líneas negras) a 20°C y con varios esfuerzos aplicados.

#### EJEMPLO 15-10

#### Diseño de una pieza de polímero resistente a la termofluencia

Una pieza de polímero de 12 plg de largo debe resistir una fuerza a la tensión de 300 libras a 20°C y debe ser capaz de sobrevivir durante 1000 horas sin que ocurra más del 2% de cambio en su longitud. Diseñe el componente.

## SOLUCIÓN

Se pueden utilizar las curvas de termofluencia de la figura 15-21 para diseñar el componente. Al comparar el polipropileno (que cuesta aproximadamente \$0.50/lb) con el acrílico (que cuesta aproximadamente \$1.30/lb), a las 1000 horas se encuentra que el esfuerzo máximo permisible para el polipropileno es de aproximadamente 1050 psi y el correspondiente para el acrílico es de más o menos 4000 psi. Para resistir una fuerza a la tensión de 300 libras, el área transversal del componente deberá ser

$$\text{polipropileno: } A = \frac{F}{\sigma} = \frac{300 \text{ lb}}{4000 \text{ psi}} = 0.286 \text{ plg}^2$$

$$\text{acrílico: } A = \frac{F}{\sigma} = \frac{300 \text{ lb}}{4000 \text{ psi}} = 0.075 \text{ plg}^2$$

La densidad del polipropileno (PP) es de  $0.90 \text{ g/cm}^3 = 0.032 \text{ lb/plg}^3$  y la densidad del acrílico es de  $1.22 \text{ g/cm}^3 = 0.044 \text{ libras/plg}^3$ .

Para PP, el costo es  $= (\$0.50/\text{lb}) (0.286 \text{ plg}^2) (12 \text{ plg}) (0.032 \text{ libras/plg}^3) = \$0.055$

En el caso del acrílico, su costo es  $= (\$1.30/\text{lb}) (0.075 \text{ plg}^2)(12 \text{ plg}) (0.044 \text{ libras/plg}^3) = \$0.051$ .

Dado que el acrílico es más resistente a la termofluencia, el componente puede ser más pequeño y económico, aun cuando el acrílico sea tres veces más costoso que el polipropileno.

Una tercera medida de las propiedades de un polímero a las altas temperaturas y a la termofluencia es la **temperatura de deflexión** bajo carga, que es la temperatura a la cual una viga presentará deformación bajo una carga estándar. Una temperatura alta de deflexión indica una buena resistencia a la termofluencia, y permite comparar diversos polímeros. Las temperaturas de deflexión para varios polímeros se muestran en la tabla 15-4, la cual proporciona la temperatura requerida para causar una deflexión de 0.01 plg bajo una carga de 264 psi en el centro de una barra que descansa sobre soportes separados 4 plg.

**Relajación de esfuerzo** Un polímero también puede quedar sujeto a deformación constante. A fin de producir una deformación fija, inicialmente debe aplicarse un esfuerzo específico. En un metal o en un producto cerámico, el esfuerzo requerido para mantener esta deformación se mantendría constante. Sin embargo, las cadenas del polímero fluyen de manera viscosa,

**TABLA 15-4** Temperatura de deflexión para polímeros seleccionados en el caso de una carga de 264 psi

Polímero	Temperatura de deflexión ( C )
Poliéster	40
Polietileno (ultra-alta densidad)	40
Polipropileno	60
Fenólica	80
Poliamida (nylon-6,6)	90
Poliestireno	100
Polioximetileno (acetal)	130
Poliamidaimida	280
Epóxico	290

reduciéndose el esfuerzo en el material (figura 15-19). Esto se conoce como **relajación del esfuerzo** e, igual que la termofluencia, es consecuencia del comportamiento viscoelástico del polímero. Quizás el ejemplo más familiar de este comportamiento es una banda elástica (elastómero) estirada alrededor de varios libros. Inicialmente, la tensión de la banda es alta y ésta permanecerá tensa. Despues de varias semanas, la deformación de la banda no ha sido modificada (sigue rodeando completamente los libros), pero el esfuerzo se habrá reducido, esto es, la banda ya no estará tensa.

La rapidez a la cual ocurre la relajación del esfuerzo está relacionada con el **tiempo de relajación**  $\lambda$ , que es una propiedad del polímero. El esfuerzo después del tiempo  $t$  se obtiene mediante

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\lambda), \quad (15-8)$$

donde  $\sigma_0$  es el esfuerzo original. El tiempo de relajación, a su vez, depende de la viscosidad y por tanto de la temperatura

$$\lambda = \lambda_0 \exp(Q_v/RT), \quad (15-9)$$

donde  $\lambda_0$  es una constante. La relajación del esfuerzo ocurrirá más rápido a temperaturas más altas y en los polímeros con una viscosidad baja.

### EJEMPLO 15-11

### Diseño del esfuerzo inicial en un polímero

Una banda de poliisopreno debe mantener unido un paquete de varillas de acero durante un año. Si el esfuerzo de la banda es menor de 1500 psi, las varillas no se mantendrán sujetas firmemente. Diseñe el esfuerzo inicial que deberá aplicarse a la banda de poliisopreno al deslizarse sobre el acero. Una serie de pruebas mostraron que después de 6 semanas un esfuerzo inicial de 1000 psi se redujo a 980 psi.

### SOLUCIÓN

Aunque la deformación de la banda de elastómero puede ser constante, el esfuerzo se reducirá con el transcurso del tiempo debido a relajación del esfuerzo. Se puede utilizar la ecuación 15-8, así como el resultado de las pruebas iniciales para determinar el tiempo de relajación del polímero

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \\ 980 &= 1000 \exp\left(-\frac{6}{\lambda}\right) \\ -\frac{6}{\lambda} &= \ln\left(\frac{980}{1000}\right) = \ln(0.98) = -0.0202 \\ \lambda &= \frac{6}{0.0202} = 297 \text{ semanas} \end{aligned}$$

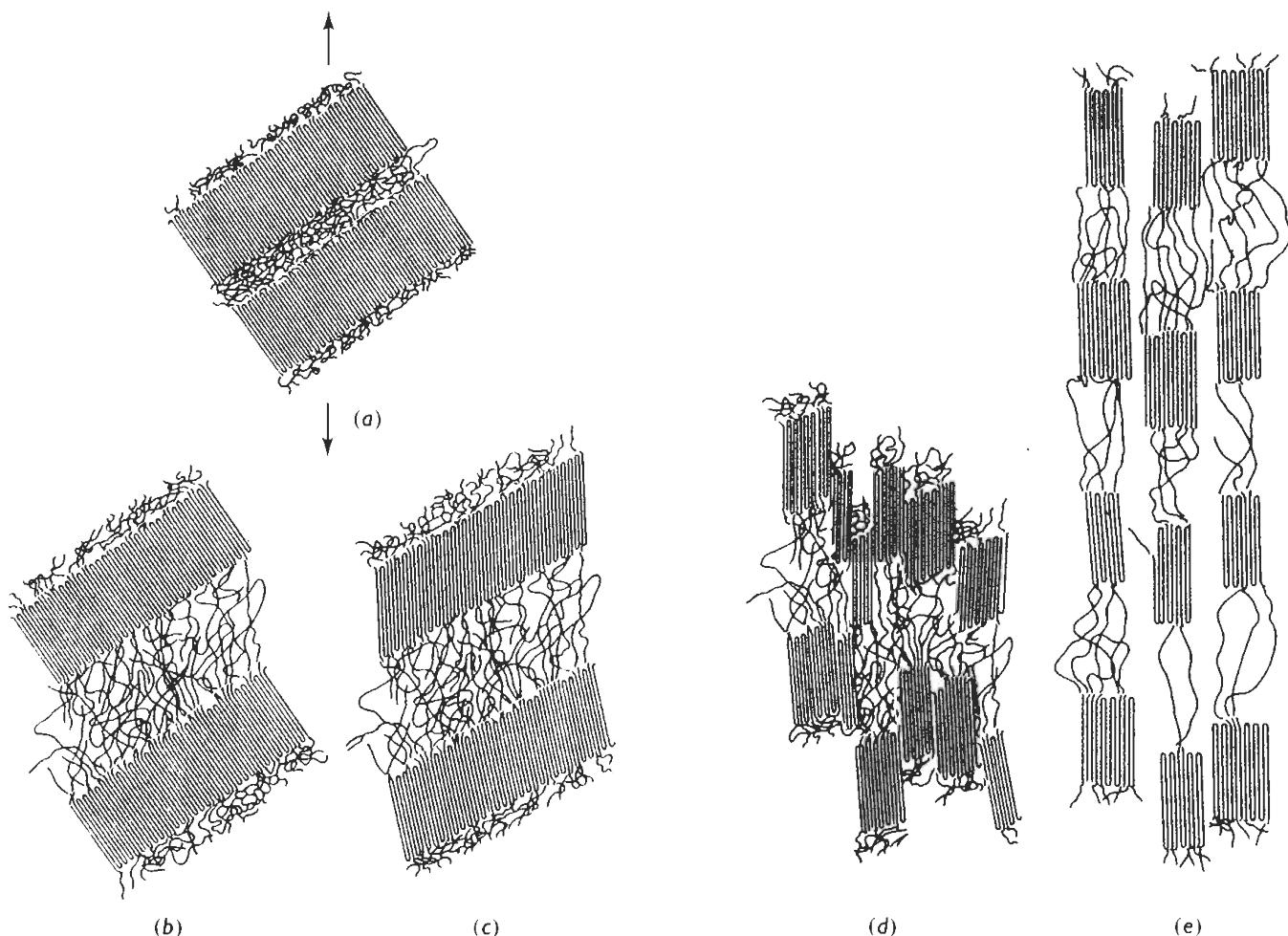
Ahora que ya se conoce el tiempo de relajación, es posible determinar el esfuerzo que debe colocarse de manera inicial sobre la banda, a fin de que, después de un año (52 semanas), aún conserve el esfuerzo de 1500 psi.

$$1500 = \sigma_0 \exp(-52/297) = \sigma_0 \exp(-0.175) = 0.839\sigma_0$$

$$\sigma_0 = \frac{1500}{0.839} = 1788 \text{ psi}$$

La banda de polisopreno debe hacerse significativamente más pequeña, de manera que se pueda deslizar sobre los materiales que va a juntar con una tensión de 1788 psi. Después de un año, el esfuerzo tendrá todavía un valor de 1500 psi.

**Impacto** El comportamiento viscoelástico también ayuda a comprender las propiedades al impacto de los polímeros. A muy altas velocidades de deformación, como en una prueba de impacto, no hay tiempo suficiente para que las cadenas se deslicen causando deformación plástica. En estas circunstancias, los termoplásticos se comportan de manera frágil y tienen valores pobres al impacto. Como lo indicó la figura 6-13, los polímeros pueden tener una temperatura de transición. A bajas temperaturas, en un ensayo al impacto se observa comportamiento frágil, en tanto que a temperaturas más elevadas, donde las cadenas se mueven con mayor facilidad, se observa un comportamiento más dúctil.



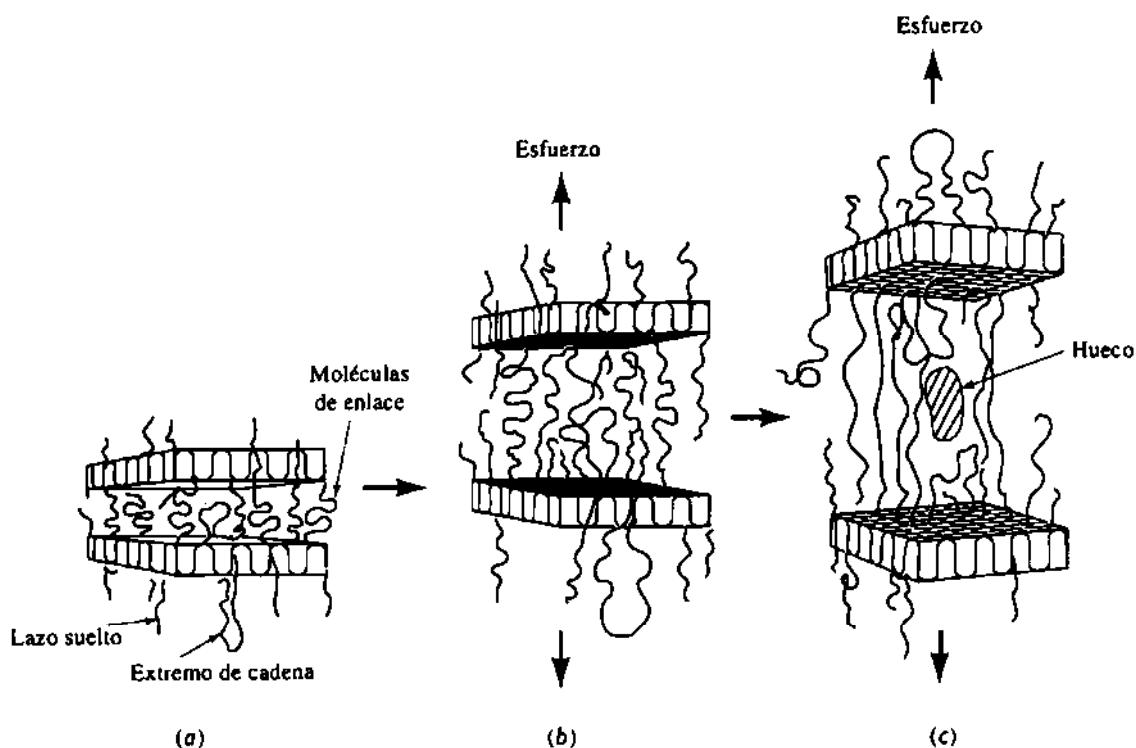
**FIGURA 15-22** Deformación de un polímero semicristalino, cuya estructura original (a) incluye laminillas cristalinas separadas por cadenas amorfas. (b) Al aplicarse un esfuerzo, las laminillas se deslizan, extendiendo las cadenas que las unen. (c) Una deformación adicional inclina las cadenas dobladas en las laminillas, extendiendo las cadenas de amarre aun más. (d) Las laminillas se rompen en bloques más pequeños. (e) Los bloques cristalinos más pequeños se alinean muy de cerca, desarrollando una orientación preferencial.

**Deformación de los polímeros cristalinos** Varios polímeros se utilizan en estado cristalino. Como se analizó anteriormente, estos materiales nunca son totalmente cristalinos. Existen pequeñas regiones entre laminillas cristalinas y entre esferulitas cristalinas que son regiones amorphas de transición. Las cadenas poliméricas en la región cristalina se extienden hacia el interior de estas regiones amorphas, como cadenas de enlace.

Cuando al polímero se le aplica una carga de tensión, las laminillas cristalinas dentro de las esferulitas se deslizan entre sí y empiezan a separarse conforme se estiran las cadenas de enlace (figura 15-22). Los dobleces entre laminillas se inclinan y alinean en dirección de la carga de la tensión. Las laminillas cristalinas se subdividen en unidades más pequeñas, deslizándose una al lado de otra, hasta que finalmente el polímero queda formado por pequeños cristales alineados, unidos por cadenas de enlace y orientados paralelamente a la carga de tensión. Las esferulitas también cambian de forma y se alargan en dirección al esfuerzo aplicado. Ante un esfuerzo continuado, las cadenas de enlace se desenmarañan o se rompen, haciendo que el polímero falle.

**Microcavidades** En los termoplásticos se crean **microcavidades**, cuando las regiones de deformación plástica aparecen en dirección perpendicular a la del esfuerzo aplicado. En los termoplásticos transparentes, como algunos de los polímeros vítreos, las microcavidades producen una región translúcida u opaca. Las microcavidades pueden crecer hasta extenderse a través de toda la sección transversal de la pieza de polímero. Pero dichas cavidades microscópicas no son grietas y, de hecho, pueden continuar soportando un esfuerzo.

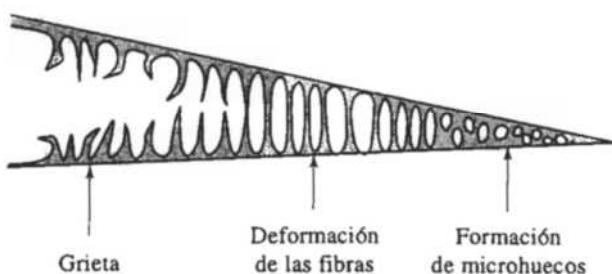
La figura 15-23 describe la forma en que se pueden crear microcavidades en un polietileno semicristalino. El proceso es similar al de la deformación plástica del polímero, pero el proceso



**FIGURA 15-23** (a) Microcavidades en un polímero semicristalino. Al aplicarse un esfuerzo, las cadenas de enlace entre laminillas adyacentes se alargan (b) y finalmente empiezan a desenmarañarse (c). A lo largo del plano de más alta deformación pueden crearse huecos, provocando grietas y la falla del polímero.

puede avanzar incluso ante un bajo esfuerzo, a lo largo de un periodo extenso. Debido al esfuerzo, las cadenas de enlace entre laminillas cristalinas se alargan y se desenmarañan. Los aditivos dentro del polímero o los factores del entorno que reducen la temperatura de transición vítrea de las regiones amorfas, promueven este desenmarañamiento. Conforme ocurre, los bloques de polímeros se separan, formándose huecos entre bloques o entre las fibras alineadas. Un comportamiento similar ocurre en los polímeros vítreos, excepto que no hay bloques cristalinos presentes para alinearse.

Las microcavidades pueden provocar la fractura frágil del polímero (figura 15-24). Conforme estos huecos crecen quedan unidos sólo por fibrillas delgadas de polímero altamente deformado; el crecimiento y alargamiento continuo de los huecos, causado por el esfuerzo aplicado, finalmente alarga las fibrillas y reduce su diámetro hasta que fallan, creando una verdadera grieta. El crecimiento de la zona de microcavidades incrementa el esfuerzo en sus extremos, creando nuevos huecos y extendiendo la región de microcavidades como la grieta. Finalmente, la grieta llega a un tamaño que le permite su propagación rápida, causando la fractura.



**FIGURA 15-24** Se pueden formar grietas a partir de la formación de microcavidades. Conforme los huecos se alargan, las fibrillas del polímero se estiran, se adelgazan y finalmente fallan conforme la grieta se ensancha. En el extremo de la región de microcavidades se desarrolla un esfuerzo más elevado, formando más microhuecos y continuando el crecimiento de la región defectuosa.

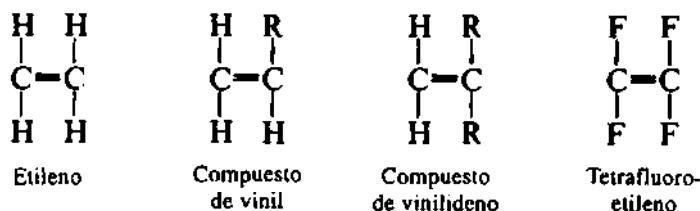
## 15-8 Control de la estructura y de las propiedades de los termoplásticos

Ahora que ya se han analizado los efectos de la deformación y de la temperatura, se examinarán algunas formas mediante las cuales es posible modificar y controlar las propiedades de los polímeros termoplásticos. Muchos de estos métodos se pueden agrupar en tres clases principales: control de la longitud de las cadenas individuales, control de la resistencia de los enlaces *dentro* de las cadenas y control de la resistencia de los enlaces *entre* cadenas.

**Grado de polimerización** Cadenas más largas, esto es, un mayor grado de polimerización, incrementan la resistencia del polímero hasta cierto punto. Conforme se incrementa la longitud de las cadenas, se enmarañan más y el polímero tiene una temperatura de fusión más elevada, una mejor resistencia y una mayor resistencia a la termofluencia. El monómero de etileno ilustra lo anterior. Típicamente el polietileno comercial tiene un bajo grado de polimerización de menos de 7000 (es decir un peso molecular menor a 200,000 g/mol). El polietileno de alto rendimiento y alta densidad tiene un grado de polimerización de hasta 18,000. Un polietileno de ultra-alto peso molecular puede tener un grado de polimerización de 150,000, lo que proporciona propiedades de impacto que exceden a las de todos los demás polímeros, además de buena resistencia y ductilidad.

**Efecto de los monómeros en el enlace entre cadenas** En esta sección, solamente se consideran los homopolímeros. Estos polímeros contienen unidades de repetición idénticas. En los homopolímeros, el tipo de monómero influye en la unión entre cadenas y en la capacidad de las mismas para girar o deslizarse entre ellas al aplicarles un esfuerzo.

A continuación se examinan monómeros que contienen sólo dos átomos de carbono en la cadena principal



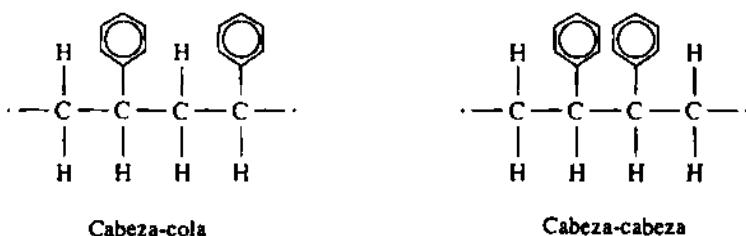
En lo anterior, R puede ser uno o más tipos de átomos o grupos de átomos. La tabla 15-5 muestra las unidades de repetición y las aplicaciones típicas para varios de estos polímeros. En el polietileno, las cadenas lineales giran y se deslizan fácilmente al aplicarles un esfuerzo, y no se forman uniones polares fuertes entre cadenas; por tanto, el polietileno tiene baja resistencia.

En los *compuestos de vinil* uno de los átomos de hidrógeno ha sido remplazado por un átomo o grupo de átomos distinto. Cuando R es cloro, se produce cloruro de polivinilo (PVC); cuando R es CH<sub>3</sub>, se produce polipropileno (PP); la adición de un anillo de benceno da poliestireno (PS); y un grupo CN resulta en poliacrilonitrilo (PAN). Generalmente, se obtiene un arreglo cabeza-cola de unidades de repetición (figura 15-25). Cuando se remplazan dos de los átomos de hidrógeno, el monómero es un *compuesto de vinilideno*, del cual son ejemplos importantes el cloruro de polivinilideno (base para el "Saran Wrap") y del polimetilmecracrilato (acrílicos como lucita y plexiglás).

El efecto de agregar otros átomos o grupos de átomos a la cadena principal de carbono en lugar de los átomos de hidrógeno, se ilustra con las propiedades típicas que se incluyen en la tabla 15-6. Átomos grandes, como el de cloro o grupos de átomos como los de metil (CH<sub>3</sub>) o de benceno dificultan a las cadenas su rotación, estirado, desenmarañado y deformación por flujo viscoso, al aplicarles un esfuerzo o al incrementarse la temperatura. Estas condiciones originan resistencia, rigidez y temperaturas de fusión más altas en el caso del polietileno. Además, algunos de los átomos o grupos de átomos más polares proporcionan enlaces Van der Waals más fuertes entre las cadenas.

El átomo de cloro en el PVC y el grupo carbono-nitrógeno en el PAN son fuertemente atraídos por uniones hidrógeno con los átomos de hidrógeno de cadenas adyacentes.

En el politetrafluoroetileno (PTFE o teflón), los cuatro átomos de hidrógeno son remplazados por flúor. El monómero de nuevo es simétrico y la resistencia del polímero no es mucho mayor



**FIGURA 15-25** Disposición cabeza-cola en comparación con cabeza-cabeza de las unidades de repetición. La más típica es la disposición cabeza-cola.

**TABLA 15-5** Unidades de repetición y aplicaciones para termoplásticos por adición seleccionados

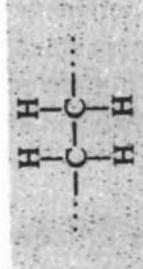
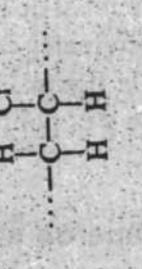
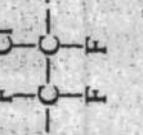
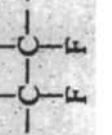
Polímero	Unidad de repetición	Aplicaciones	Polímero	Unidad de repetición	Aplicaciones
Polietileno (PE)		Películas para empaque, aislanamiento de conductores, botellas blandas, tuberías, elementos caseros	Poliacrilonitrilo (PAN)		Fibras textiles, precursor para fibras de carbón, recipientes para alimentos
Cloruro de polivinilo (PVC)		Tuberías, válvulas, coples, loseta de piso, aislanamiento para conductores, techos de vinil para automóviles	Polimetilmetacrilato (PMMA) (acrílico-plexiglás)		Ventanas, parabrisas, recubrimientos, lentes de contacto rígidos, señalizaciones iluminadas internamente
Polipropileno (PP)		Tanques, fibras para alfombras, cuerdas, empaque	Policlorotrifluoroetileno		Componentes para válvulas, juntas, tuberías, aislamiento eléctrico
Poliestireno (PS)		Empaques y espumas aislantes, paneles de iluminación, componentes de aparatos, rejillas para huevo	Politetrafluoroetileno (teflón) (PTFE)		Sellos, válvulas, recubrimientos no adherentes

TABLA 15-6 Propiedades de termoplásticos seleccionados

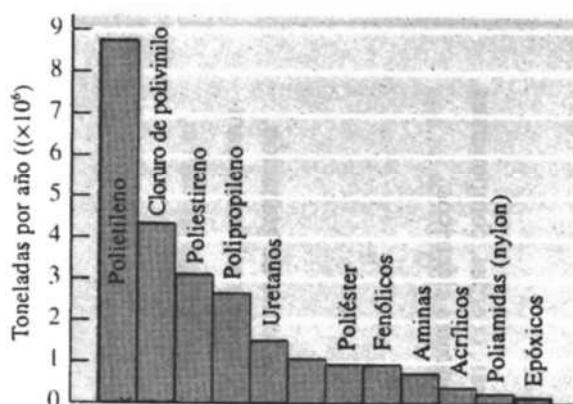
	Resistencia a la tensión (psi)	Elonga- ción %	Módulo elástico (psi)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Impacto Izod (pies libra/plg)
<b>Polietileno (PE):</b>					
Baja densidad	3,000	800	40,000	0.92	9.0
Alta densidad	5,500	130	180,000	0.96	4.0
Ultra alto peso molecular	7,000	350	100,000	0.934	30.0
Cloruro de polivinilo (PVC)	9,000	100	600,000	1.40	
Polipropileno (PP)	6,000	700	220,000	0.90	1.0
Poliestireno (PS)	8,000	60	450,000	1.06	0.4
Poliacrilonitrilo (PAN)	9,000	4	580,000	1.15	4.8
Polimetilmetacrilato (PMMA) (acrílico, plexiglás)	12,000	5	450,000	1.22	0.5
Policlorotrifluoroetileno	6,000	250	300,000	2.15	2.6
Politetrafluoroetileno (PTFE, teflón)	7,000	400	80,000	2.17	3.0
Polioximetileno (POM) (acetal)	12,000	75	520,000	1.42	2.3
Poliamida (PA) (nylon)	12,000	300	500,000	1.14	2.1
Poliéster (PET)	10,500	300	600,000	1.36	0.6
Policarbonato (PC)	11,000	130	400,000	1.20	16.0
Poliimida (PI)	17,000	10	300,000	1.39	1.5
Polietereterketona (PEEK)	10,200	150	550,000	1.31	1.6
Sulfuro de polifenileno (PPS)	9,500	2	480,000	1.30	0.5
Sulfona de poliéter (PES)	12,200	80	350,000	1.37	0.6
Poliamidaimida (PAI)	27,000	15	730,000	1.39	4.0

que la del polietileno. Sin embargo, el enlace C—F permite que el PTFE tenga un alto punto de fusión, con la ventaja adicional de bajo coeficiente de fricción y la no adherencia, que hacen al polímero útil tanto para cojinetes como para utensilios de cocina.

Según se ilustra en la figura 15-26, polímeros simples como el polietileno, el cloruro de polivinilo, el poliestireno y el polipropileno son los de más uso y siempre están disponibles a bajo costo (tabla 15-7).

**Efecto de los monómeros en los enlaces entre cadenas** Un gran número de polímeros, que típicamente se utilizan para aplicaciones especiales y en cantidades relativamente pequeñas, se forman a partir de monómeros complejos, con frecuencia por el mecanismo de condensación. En la cadena se pueden incorporar anillos o grupos aromáticos de oxígeno, nitrógeno, azufre y benceno. La tabla 15-8 expone las unidades de repetición y las aplicaciones típicas para varios de estos polímeros complejos. El polioximetileno o el acetal es un ejemplo sencillo, en el cual la cadena principal contiene átomos alternantes de carbono y oxígeno. Varios de estos polímeros, incluyendo las poliimidas y el polietereterketona (PEEK), son materiales aerospaciales importantes.

Como los enlaces entre cadenas son más resistentes, la rotación y el deslizamiento de éstas es más difícil, lo que resulta en resistencias más elevadas, en mayor rigidez y en más altos



**FIGURA 15-26** Consumo anual típico de varios polímeros en Estados Unidos. Todos los demás corresponden a menos de 3 millones de toneladas.

puntos de fusión que los polímeros por adición simple (tabla 15-2). En algunos casos, particularmente en los policarbonatos, se pueden obtener buenas propiedades al impacto a partir de estas complejas cadenas (tabla 15-6).

**Polímeros cristalinos líquidos** Algunas de las cadenas termoplásticas complejas se hacen tan rígidas que funcionan como varillas, incluso cuando se calientan por encima del punto de fusión. Estos materiales son **polímeros cristalinos líquidos** (LCP). Algunos poliésteres aromáticos y poliamidas aromáticas o aramidas son ejemplos de polímeros cristalinos líquidos, y se utilizan como fibras de alta resistencia (según se verá en el capítulo 16). El kevlar, una poliamida aromática, es el más conocido de los LCP y se utiliza como fibra de refuerzo para aplicaciones aerospaciales y para chalecos a prueba de balas.

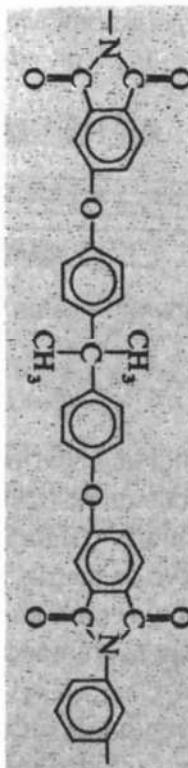
**TABLA 15-7** Costo aproximado de los polímeros en bruto (1988)

Polímero	Dólares por libra
Polietileno (baja densidad) .....	0.40
(ultra alto peso molecular) .....	1.10
Poliestireno .....	0.30
Cloruro de polivinilo .....	1.25
Polimetilmetacrilato .....	1.30
Polipropileno .....	0.50
Acetal .....	1.85
Poliéster (PET) .....	1.70
Nylon-6,6 (poliamida) .....	2.20
Policarbonato .....	2.10
PEEK .....	21.50
Polieterimida .....	4.80
ABS .....	1.20
Polímero cristalino líquido .....	16.00
Polibutileno .....	1.45
Elastómero termoplástico .....	1.80
Amina .....	1.00
Fenólicos .....	0.60

TABLA 15-8 Unidades de repetición y aplicaciones de termoplásticos complejos

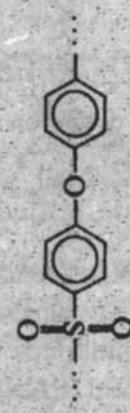
Polímero	Unidad de repetición	Aplicaciones
Polioximetileno (acetal)(POM)		Accesorios de plomería, plumas, cojinetes, engranajes, aspas de ventilador
Poliamida (nylon) (PA)		Cojinetes, engranajes, fibras, cuerdas, componentes de automotores, componentes eléctricos
Poliéster (PET)		Fibras, película fotográfica, cinta de grabación, contenedoras de agua caliente, recipientes para bebidas
Policarbonato (PC)		Carcasas eléctricas y aparatos, componentes automotrices, cascos de fútbol americano, botellas retornables

Poliamida (PI)



Adhesivos, tableros de circuito, fibras para el transbordador espacial

Polieteterketona (PEEK)



Aislamientos y recubrimientos eléctricos de alta temperatura

Sulfuro de polisileno (PPS)



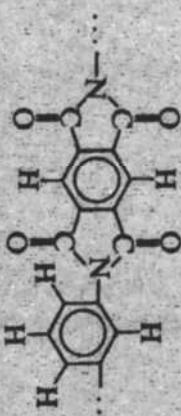
Recubrimientos, componentes para manejo de fluidos, componentes electrónicos, componentes para secadores de pelo

Sulfona de poliéster (PES)



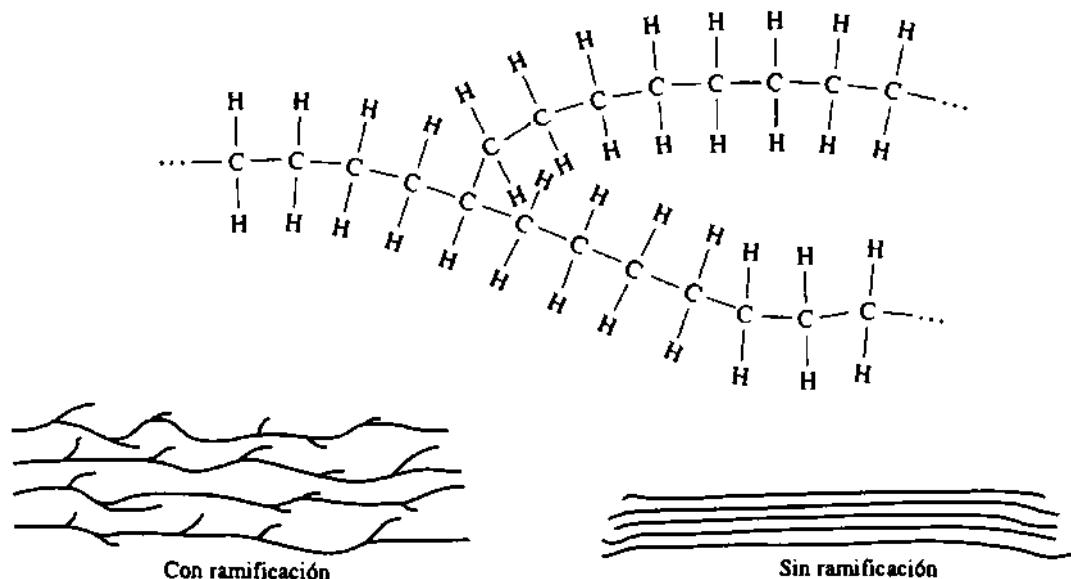
Componentes eléctricos, cafeteras, secadores de pelo, componentes de hornos de microondas

Poliamidaimida (PAI)



Componentes electrónicos, aplicaciones aerospaciales y automotrices

**Ramificación** La **ramificación** ocurre cuando un átomo unido a la cadena lineal principal es eliminado y remplazado por otra cadena lineal (figura 15-27). Esto puede ocurrir varias veces cada 100 átomos de carbono en la cadena principal del polímero. La ramificación reduce la tendencia a la cristalización y a la compactación de las cadenas, reduciendo, por lo tanto, su densidad, su rigidez y la resistencia del polímero. El polietileno de baja densidad (LD), que tiene muchas ramificaciones, es más débil que el polietileno de alta densidad (HD), que prácticamente no tiene ramificaciones (tabla 15-6).



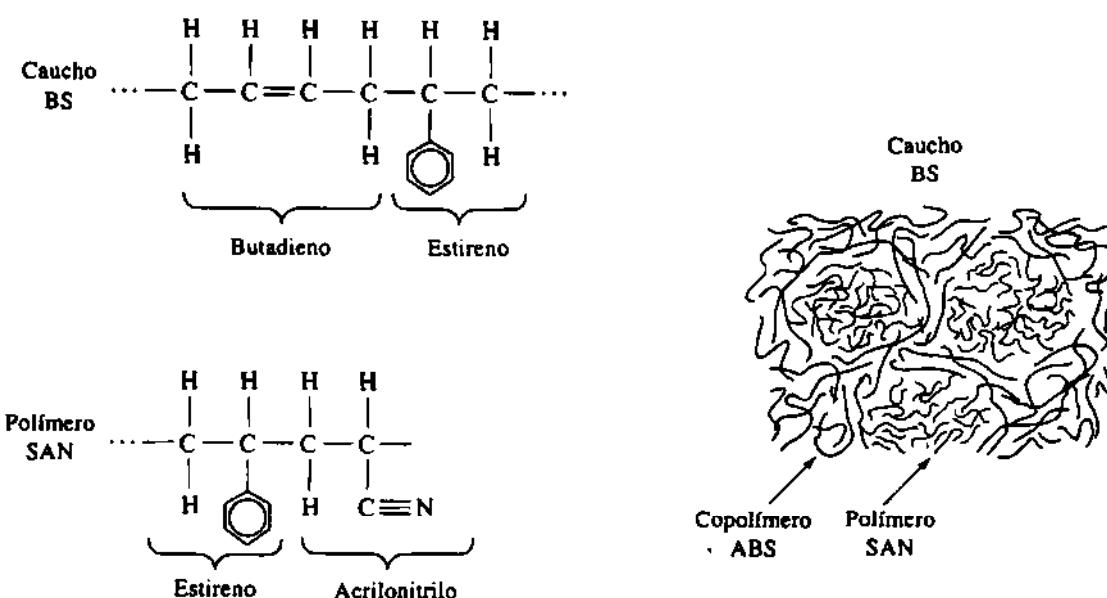
**FIGURA 15-27** La ramificación puede ocurrir en los polímeros lineales y hace más difícil la cristalización.

**Copolímeros** Los **copolímeros** son cadenas de adición lineal compuestas de dos o más tipos de moléculas. El ABS, compuesto de acrilonitrilo butadieno (un elastómero sintético) y de estireno es uno de los materiales poliméricos más comunes (figura 15-28). El estireno y el acrilonitrilo forman un copolímero lineal (SAN) que sirve de matriz. El estireno y el butadieno también forman un polímero lineal, el caucho BS que actúa como material de relleno. La combinación de ambos copolímeros le da al ABS una excelente combinación de resistencia, rigidez y tenacidad.

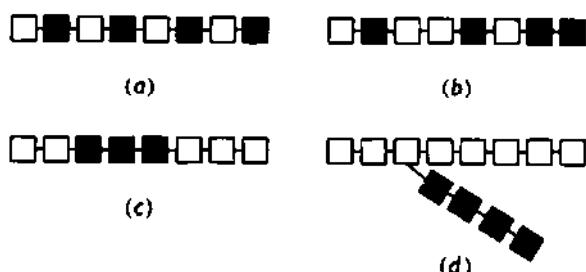
Otro copolímero común contiene unidades de repetición de etileno y propileno. En tanto que el polietileno y el polipropileno se cristalizan con facilidad, el copolímero se mantiene amorfo. Cuando éste es entrelazado, se comporta como un elastómero.

El arreglo de los monómeros en un copolímero puede tomar varias formas (figura 15-29). Éstas incluyen polímeros alternados, polímeros aleatorios, polímeros en bloque y copolímeros injertados.

**Tacticidad** Cuando se forma un polímero a partir de unidades de repetición no simétricas, la estructura y las propiedades quedan determinadas por la posición de los átomos o grupos de átomos no simétricos. Esta situación se conoce como **tacticidad** o estereoisomerismo. En el arreglo sindiotáctico, los átomos o grupos de átomos ocupan alternativamente posiciones en lados opuestos de las cadenas lineales. Los átomos están todos en el mismo lado de la cadena



**FIGURA 15-28** La copolimerización produce el polímero ABS, que realmente está conformado por dos copolímeros injertados, el SAN y el BS.

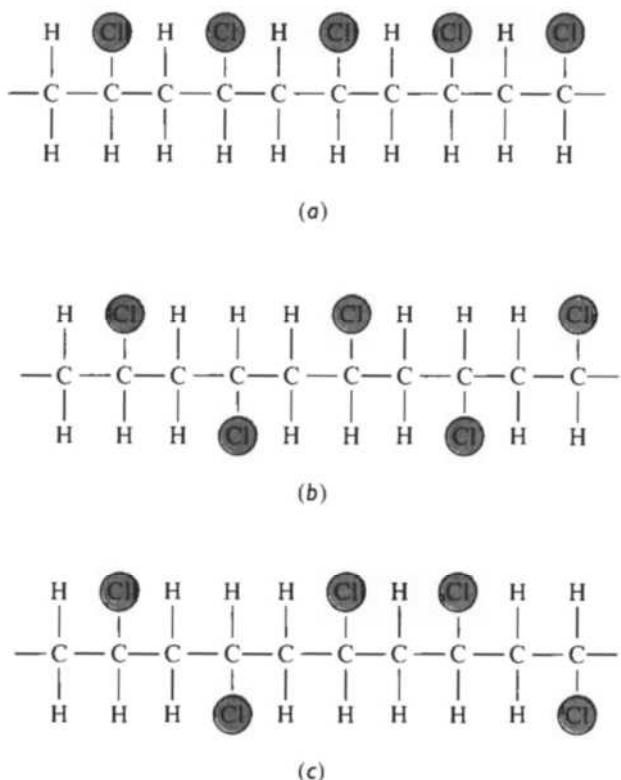


**FIGURA 15-29** Cuatro tipos de copolímero: (a) monómeros alternos, (b) monómeros aleatorios, (c) copolímeros en bloque y (d) copolímeros injertados. Los bloques abiertos presentan un tipo de monómero; los bloques sólidos representan un segundo tipo de monómero.

en los polímeros *isotácticos*, en tanto que la disposición de los átomos es aleatoria en los polímeros *atácticos* (figura 15-30).

La estructura atáctica, que es la menos regular y la menos previsible, tiende a generar un empaquetamiento pobre, poca densidad, bajas resistencias y rigidez, y mala resistencia al calor o al ataque químico. Los polímeros atácticos tienen más probabilidades de presentar una estructura amorfa con una temperatura de transición vítrea alta. Un buen ejemplo de la importancia de la tacticidad ocurre en el polipropileno. El polipropileno atáctico es un polímero amorfio en forma de cera, con malas propiedades mecánicas, en tanto que el polipropileno isotáctico puede cristalizarse y es uno de los polímeros comerciales de uso más extendido.

**Cristalización y deformación** Como se ha visto anteriormente, promover la cristalización del polímero también ayuda a incrementar su densidad, su resistencia al ataque químico y sus propiedades mecánicas, incluso a temperaturas más altas; todo lo anterior debido a una unión más fuerte entre cadenas. Además, la deformación enderezza y alinea las cadenas, produ-



**FIGURA 15-30** Tres posibles arreglos de monómeros no simétricos: (a) isotáctico, (b) sindiotáctico y (c) atáctico.

ciendo una orientación preferencial. La deformación de un polímero se utiliza para producir fibras con propiedades mecánicas en la dirección de la fibra que exceden a las de muchos metales y materiales cerámicos.

**Mezclas y aleaciones** Es posible mejorar las propiedades mecánicas de muchos termoplásticos mediante mezclas y aleaciones. Al mezclar un elastómero no miscible con el termoplástico, se produce un polímero de dos fases, como en el ABS. El elastómero no se introduce en la estructura como un copolímero, pero en cambio contribuye a absorber energía y a mejorar la tenacidad. Los policarbonatos utilizados para producir cabinas transparentes de aeronaves son endurecidos de esta manera mediante elastómeros.

### EJEMPLO 15-12

Compare las propiedades mecánicas del polietileno LD, del polietileno HD, del cloruro de polivinilo, del polipropileno y del poliestireno, y explique las diferencias en función de su estructura.

### SOLUCIÓN

Obsérvese la resistencia máxima a la tensión y el módulo de elasticidad correspondiente a cada polímero.

Polímero	Resistencia a la tensión (psi)	Módulo de elasticidad (ksi)	Estructura
Polietileno LD	3000	40	Altamente ramificado, estructura amorfa con monómeros simétricos.
Polietileno HD	5500	180	Estructura amorfa con monómeros simétricos pero muy poca ramificación
Polipropileno	6000	220	Estructura amorfa con pequeños grupos laterales de metilo
Poliestireno	8000	450	Estructura amorfa con grupos laterales de benceno
Cloruro de polivinilo	9000	600	Estructura amorfa con grandes átomos de cloro como grupos laterales

Se puede concluir que:

1. La ramificación, que reduce la densidad y el empaquetamiento de las cadenas, disminuye las propiedades mecánicas del polietileno.
2. La adición a la cadena de átomos o de grupos de átomos distintos al hidrógeno incrementa la resistencia y la rigidez. El grupo metilo en el polipropileno consigue alguna mejoría, el anillo de benceno del estireno proporciona mejores propiedades y el átomo de cloro en el cloruro de polivinilo aporta un gran incremento en propiedades.

## 15-9 Elastómeros (hules)

Un cierto número de polímeros lineales naturales y sintéticos conocidos como *elastómeros* presentan gran cantidad de deformación elástica al aplicarles una fuerza. Bandas elásticas, llantas de automóviles, empaques en forma de anillos en O, mangueras y aislamiento para conductores eléctricos son usos comunes de estos materiales.

**Isómeros geométricos** Algunos monómeros, con estructuras diferentes aunque tengan una misma composición, se conocen como **isómeros geométricos**. El isopreno o caucho natural es un ejemplo importante (figura 15-31). El monómero incluye dos enlaces dobles entre átomos de carbono; este tipo de monómero se conoce como un **dieno**. La polymerización ocurre al romper los dos enlaces dobles, creando en el centro de la molécula un enlace doble nuevo y sitios activos en ambos extremos.

En la forma *trans* del isopreno, el átomo de hidrógeno y el grupo metilo en el centro de la unidad de repetición se localizan en lados opuestos del enlace doble recién formado. Este arreglo forma cadenas relativamente rectas; el polímero cristalino forma un polímero rígido duro, que se llama *gutapercha*.

Sin embargo, en la forma *cis*, el átomo de hidrógeno y el grupo metilo se localizan en el mismo lado del enlace doble. Esta geometría diferente hace que las cadenas poliméricas se desarrolleen con una estructura altamente enroscada, evitando una gran compactación y gene-

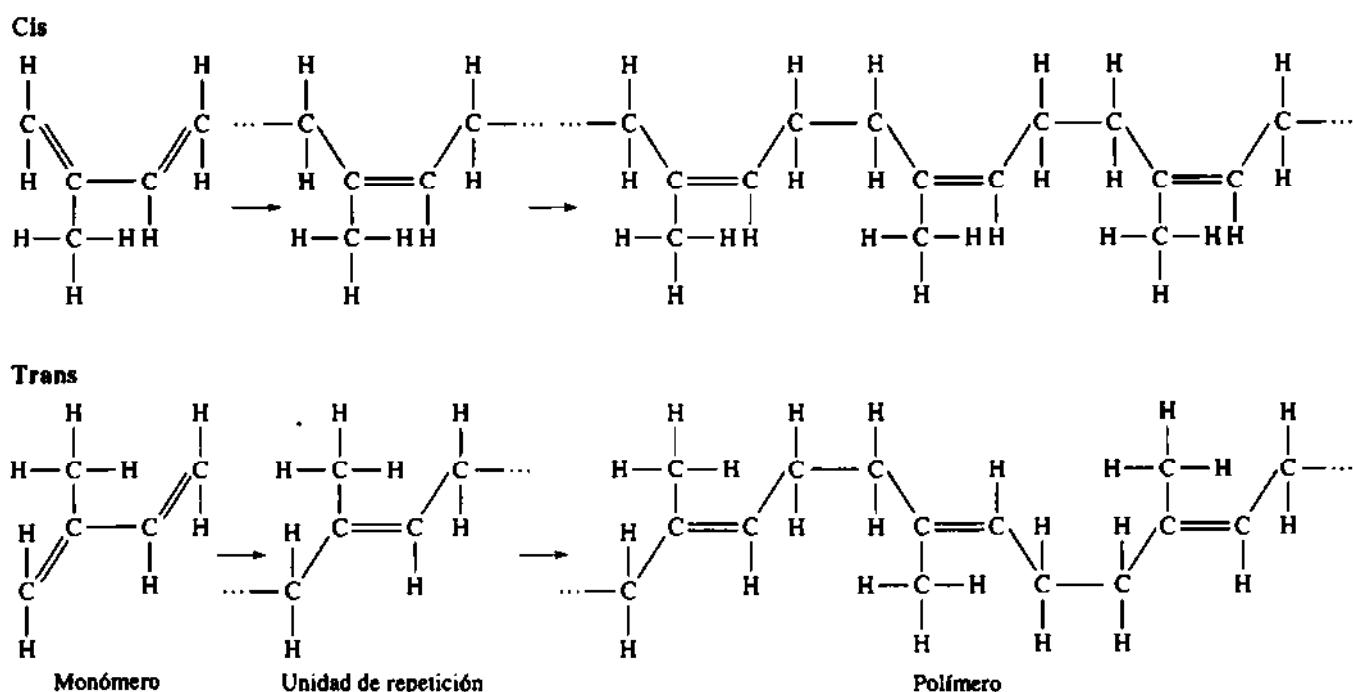


FIGURA 15-31 Estructuras *cis* y *trans* del isopreno.

rando un polímero cauchótico amorfo. Si al cis isopreno se le aplica un esfuerzo, el polímero se comporta de manera viscoelástica. Las cadenas se desenroscan y los enlaces se estiran produciendo una deformación elástica, pero las cadenas también se deslizan entre sí, produciendo una deformación plástica no recuperable. El polímero se comporta como un termoplástico en vez de elastómero (figura 15-32).

**Enlaces cruzados** Se puede evitar la deformación plástica viscosa y al mismo tiempo mantener una gran deformación elástica mediante **enlaces cruzados** de las cadenas. La **vulcanización**,

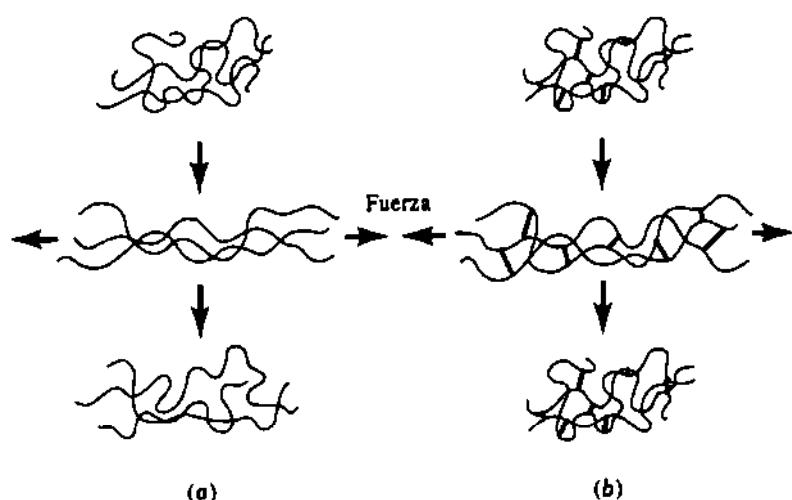
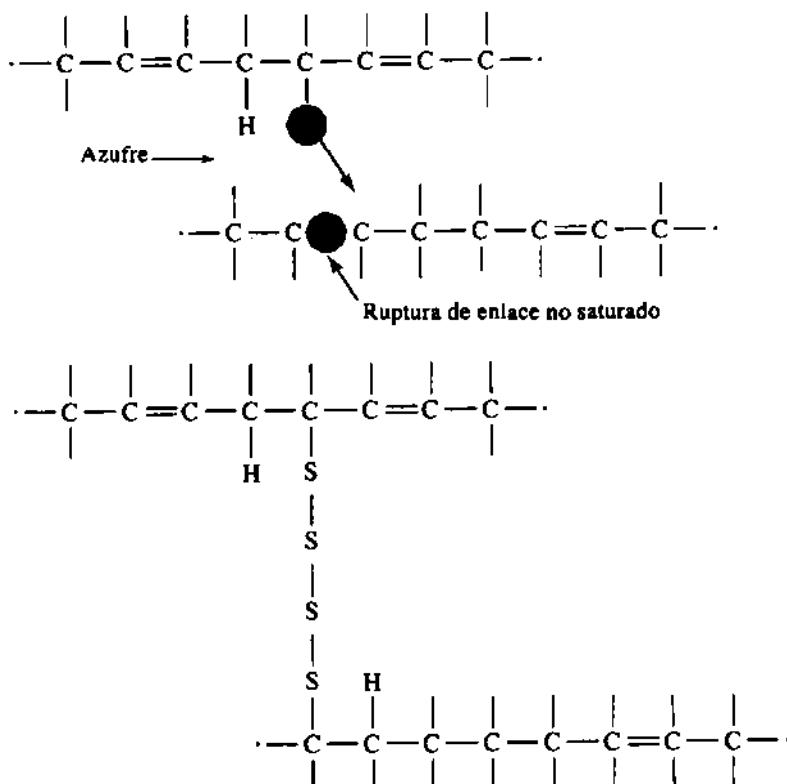


FIGURA 15-32 (a) Cuando un elastómero no contiene enlaces cruzados, la aplicación de una fuerza causa a la vez deformación elástica y plástica; una vez removida la carga, el elastómero queda permanentemente deformado. (b) Cuando existen enlaces cruzados, el elastómero quizás pueda sufrir una deformación elástica grande; sin embargo, al eliminar la carga, el elastómero vuelve a su forma original.



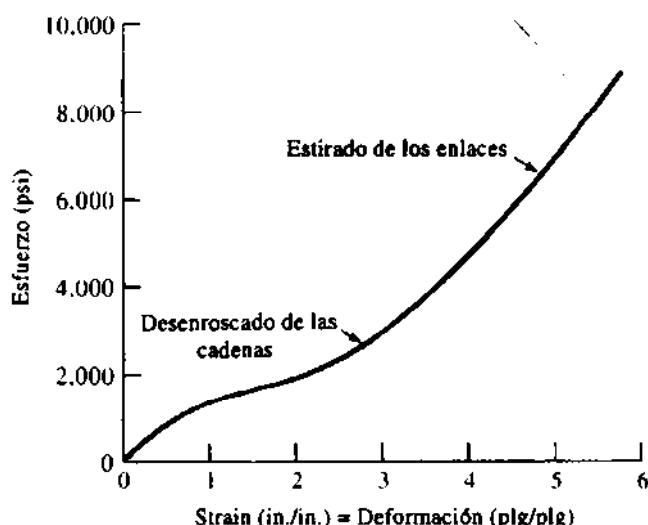
**FIGURA 15-33** Enlaces cruzados en las cadenas de poliisopreno, que pueden formarse al introducir cadenas de átomos de azufre. Los sitios de fijación de las cadenas de azufre aparecen mediante el reacomodo o pérdida de un átomo de hidrógeno, o por ruptura de un enlace no saturado.

que utiliza átomos de azufre es un método común para formar enlaces cruzados. La figura 15-33 describe la forma en que se pueden enlazar cadenas de polímeros mediante tiras de átomos de azufre, al procesar el material y conformarlos a temperaturas de aproximadamente 120 a 180°C. Los pasos de la formación de enlaces cruzados pueden incluir el reacomodo de un átomo de hidrógeno y el remplazo de uno o más de los enlaces dobles por enlaces sencillos. El proceso de ligadura no es reversible. En consecuencia, el elastómero no es fácilmente recicitable.

La curva esfuerzo deformación de un elastómero aparece en la figura 15-34. Toda la curva representa deformación elástica; por lo que los elastómeros presentan un comportamiento elástico no lineal. Inicialmente, se reduce el módulo de elasticidad por el desenroscado de las cadenas. Sin embargo, una vez extendidas las cadenas, ocurre deformación elástica adicional al estirarse los enlaces, con un módulo de elasticidad más elevado.

La elasticidad del caucho se determina mediante el número de enlaces cruzados, o la cantidad de azufre agregada al material. Bajas adiciones de azufre dejan al caucho blando y flexible, como en las bandas elásticas y los guantes de hule. Si se incrementa el contenido de azufre, se limita el desenroscado de cadenas y el caucho se hace más duro, más rígido y más frágil, como el que se utiliza en los montajes de motor. Típicamente, se agrega del 0.5 al 5 por ciento de azufre para formar en los elastómeros los enlaces cruzados.

**Elastómeros típicos** Los elastómeros, que son polímeros amorfos, no se cristalizan fácilmente durante su proceso. Tienen una baja temperatura de transición vítrea y las cadenas se pueden deformar elásticamente con facilidad al aplicar una fuerza. Los elastómeros típicos (tablas 15-9 y 15-10) cumplen con estos requisitos.



**FIGURA 15-34** Curva esfuerzo-deformación de un elastómero. Casi toda la deformación es elástica; por tanto, el módulo de elasticidad varía conforme cambia la deformación.

El poliisopreno es un caucho natural. El policloropreno o neopreno es un material común para mangas y aislamientos eléctricos. Muchos de los elastómeros sintéticos de importancia son copolímeros. El caucho de butadienoestireno (BS), que también es uno de los componentes del ABS (figura 15-28) se utiliza en llantas de automóvil. Otros elastómeros importantes son las siliconas, que se basan en cadenas compuestas de átomos de silicio y oxígeno. Los cauchos de silicón proporcionan resistencia a altas temperaturas, permitiendo usar el elastómero a temperaturas tan altas como 315°C.

**Elastómeros termoplásticos** Los elastómeros termoplásticos (TPE) son un grupo especial de polímeros, que no se basan en los enlaces cruzados para producir gran cantidad de deformación elástica. La figura 15-35 muestra la estructura de un copolímero de bloque estireno butadieno, diseñado de tal forma que las unidades de repetición del estireno están localizadas sólo en los extremos de las cadenas. Aproximadamente, el 25 por ciento de la cadena está compuesta de estireno. Los extremos de estireno de varias cadenas forman dominios de forma esférica. El estireno tiene una alta temperatura de transición vítreo; en consecuencia, los dominios son resistentes y rígidos, y mantienen las cadenas fuertemente unidas. Las áreas cauchóticas que contienen unidades de repetición de butadieno están localizadas entre los dominios de estireno; estas porciones del polímero tienen una temperatura de transición vítreo por abajo de la temperatura ambiente y, por tanto, se comportan de una manera blanda y cauchótica. La deformación elástica ocurre mediante el movimiento recuperable de las cadenas; sin embargo, a temperaturas normales los dominios de estireno evitan el deslizamiento de las cadenas.

Los copolímeros en bloque de estireno butadieno difieren del caucho BS analizado anteriormente, en que no son necesarios los enlaces cruzados de los monómeros de butadieno y de hecho no son ni siquiera deseables. Al aplicar calor al elastómero termoplástico, el estireno se calienta por arriba de la temperatura de transición vítreo, se destruyen los dominios y el polímero se deforma de manera viscosa, esto es, se comporta como cualquier otro termoplástico, haciendo que su fabricación resulte muy fácil. Al enfriarse el polímero, se vuelven a formar los dominios y el material regresa a sus características de elastómero. En consecuencia, los elastómeros termoplásticos se comportan como termoplásticos ordinarios a temperaturas elevadas y como elastómeros a temperaturas bajas. Este comportamiento también permite que los elastómeros termoplásticos se puedan reciclar con mayor facilidad que los convencionales.

TABLA 15-9 Unidades de repetición y aplicaciones de elastómeros seleccionados

Polímero	Unidad de repetición	Aplicaciones
Poliisopreno		Llantas
Polibutadieno		Llantas industriales, montajes contra vibración
Poliisobutileno		Tubería, aislamiento, recubrimientos
Policloropreno (neopreno)		Mangueras, vainas para cable
Butadieno-estireno (caucho BS o SBR)		Llantas
Butadieno-acrilonitrilo		Juntas, mangueras para combustible
Silicona		Juntas, sellos

TABLA 15-10 Propiedades de elastómeros seleccionados

	Resistencia a la tensión (psi)	Elongación (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Poliisopreno	3000	800	0.93
Polibutadieno	3500		0.94
Poliisobutileno	4000	350	0.92
Policloropreno (neopreno)	3500	800	1.24
Butadieno estireno (caucho BS o SBR)	3000	2000	1.0
Butadieno-acrilonitrilo	700	400	1.0
Silicona	1000	700	1.5
Elastómero termoplástico	5000	1300	1.06

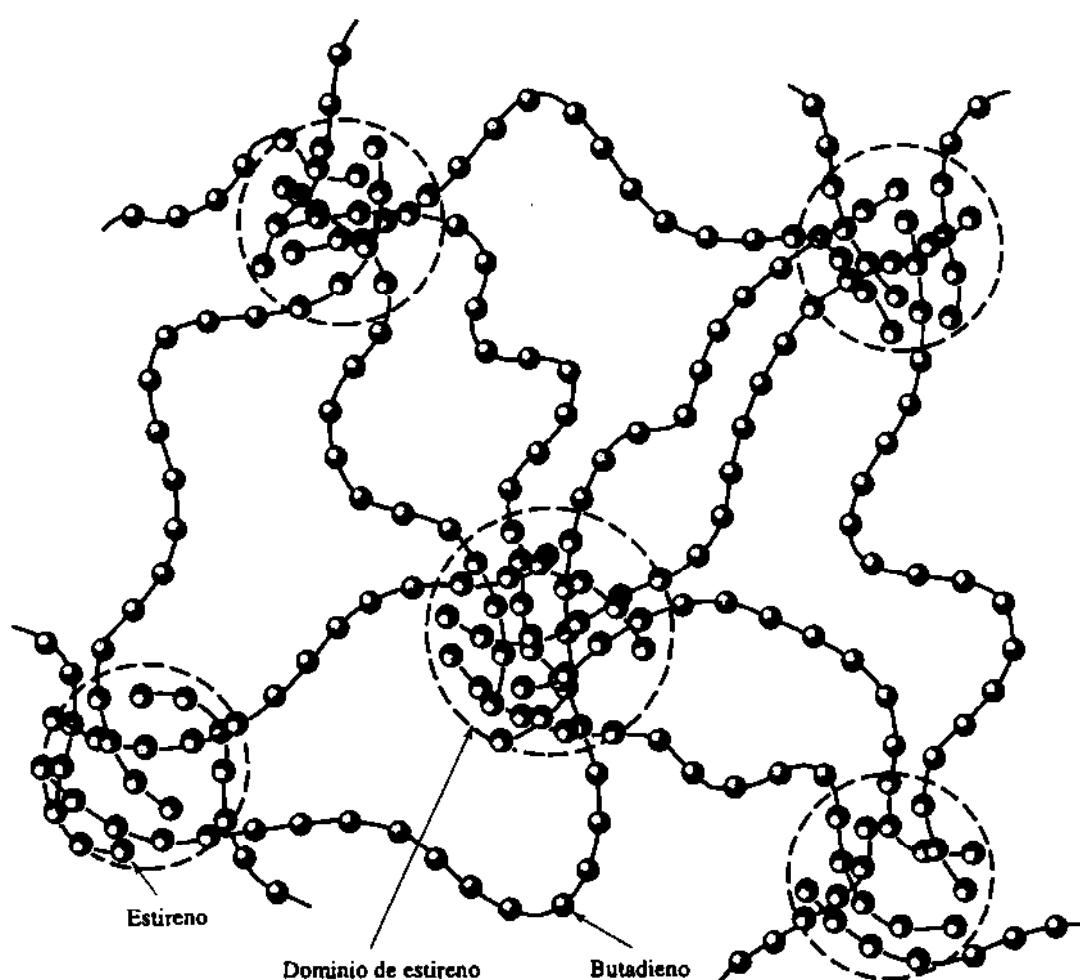


FIGURA 15-35 Estructura del copolímero SB en un elastómero termoplástico. La naturaleza vítrea de los dominios de estireno le dan un comportamiento elástico, sin enlaces cruzados del butadieno.

## 15-10 Polímeros termoestables

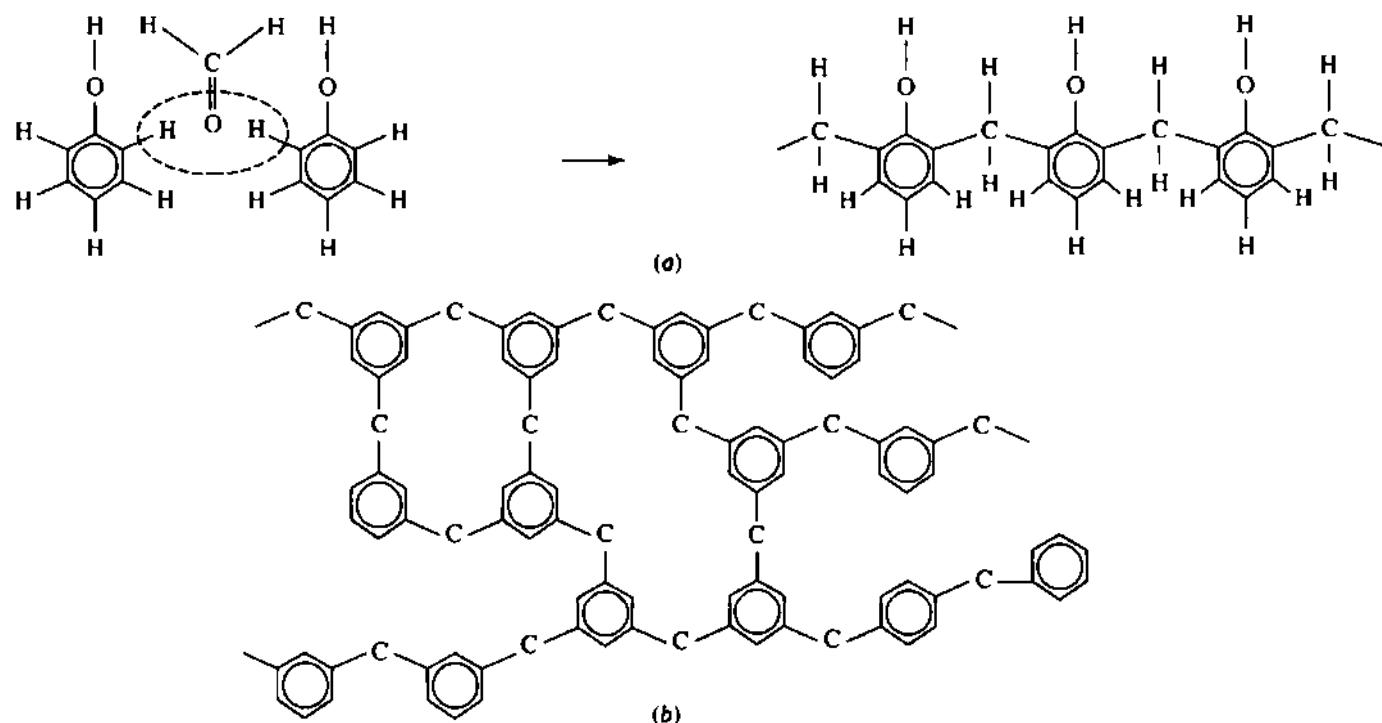
Los termoestables son cadenas de polímeros con enlaces altamente cruzados, que forman una estructura de red tridimensional. Ya que las cadenas no pueden girar ni deslizarse, estos polímeros poseen buena resistencia, rigidez y dureza. Sin embargo, también tienen bajas ductilidad y propiedades al impacto y una alta temperatura de transición vítrea. En un ensayo a la tensión, los polímeros termoestables presentan el mismo comportamiento de los metales o los cerámicos frágiles.

Los polímeros termoestables a menudo se inicián como cadenas lineales. Dependiendo del tipo de unidades de repetición y del grado de polimerización, el polímero inicial puede ser un sólido o una resina líquida; en algunos casos, ésta se utiliza en dos o tres partes (como en el caso de los dos recipientes de cemento epóxico de uso común). El calor, la presión, la mezcla de las varias resinas u otros métodos, inicián la formación de enlaces cruzados. Este proceso no es reversible: una vez formado, no es posible reutilizar o reciclar de manera conveniente el termoestable.

Los grupos funcionales para varios polímeros termoestables comunes se resumen en la tabla 15-11 y sus propiedades representativas en la tabla 15-12.

**Fenólicos** Los fenólicos, que son los termoestables de uso más común, se utilizan frecuentemente como adhesivos, recubrimientos, laminados y componentes moldeados para aplicaciones eléctricas o de motores. La baquelita es uno de los termoestables fenólicos más usual.

Una reacción de condensación que une las moléculas de fenol y de formaldehído producen la resina inicial fenólica lineal (figura 15-36). El átomo de oxígeno en la molécula de formaldehído reacciona con un átomo de hidrógeno en cada una de dos moléculas de fenol, liberándose agua



**FIGURA 15-36** Estructura de un fenólico. En (a) dos anillos de fenol se unen por una reacción de condensación por medio de una molécula de formaldehído. Finalmente, se forma una cadena lineal. En (b) el formaldehído en exceso sirve como agente de formación de enlaces cruzados, produciendo una red de polímero termoestable.

TABLA 15-11 Unidades funcionales y aplicaciones de termoestables seleccionados

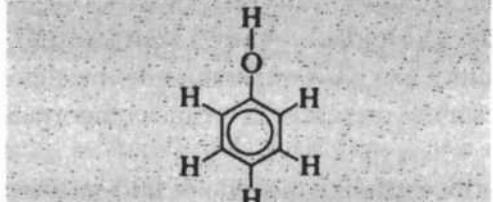
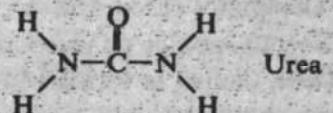
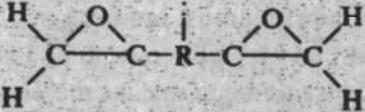
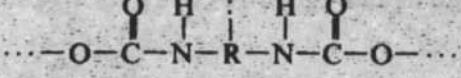
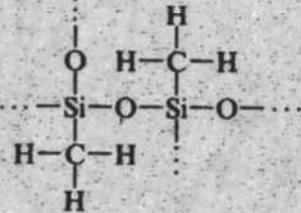
Polímero	Unidades funcionales	Aplicaciones típicas
Fenólicos		Adhesivos, recubrimientos laminados
Aminas	 Urea	Adhesivos, utensilios de cocina, moldes eléctricos
Poliésteres		Moldes eléctricos, laminados decorativos, matriz en compuestos reforzados con fibra de vidrio
Epóxicos		Adhesivos, moldes eléctricos, matrices para materiales compuestos
Uretanos		Fibras, recubrimientos, espumas, aislamiento
Silicona		Adhesivos, juntas, selladores

TABLA 15-12 Propiedades de polímeros termoestables típicos

	Resistencia a la tensión (psi)	Elongación (%)	Modulo de elasticidad (psi)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Fenólicos	9,000	2	1300	1.27
Aminas	10,000	1	1600	1.50
Poliésteres	13,000	3	650	1.28
Epóxicos	15,000	6	500	1.25
Uretanos	10,000	6		1.30
Siliconas	4,000	0	1200	1.55

como subproducto. Acto seguido, las dos moléculas de fenol se unen mediante el átomo de carbono restante en el formaldehído.

Este proceso continúa, hasta que se forma una cadena lineal de fenol formaldehído. Sin embargo, el fenol es trifuncional; una vez formada la cadena, en cada anillo de fenol existe un tercer sitio para el enlace cruzado con cadenas adyacentes.

**Aminas** Las aminorresinas, producidas por combinación de urea o monómeros de melamina con formaldehído son similares a las fenólicas. Los monómeros se unen mediante un enlace de formaldehído para producir cadenas lineales. El formaldehído excedente proporciona los enlaces cruzados necesarios para generar polímeros fuertes y rígidos, adecuados para usos como adhesivos, laminados y material de moldeo para utensilios de cocina, y equipo eléctrico como cortacircuitos, interruptores, contactos o placas de pared.

**Uretanos** Dependiendo del grado de enlaces cruzados, los uretanos se comportan como polímeros termoestables, como polímeros termoplásticos o como elastómeros. Estos polímeros encuentran aplicaciones como fibras, recubrimientos y espumas para muebles, colchones y aislamientos.

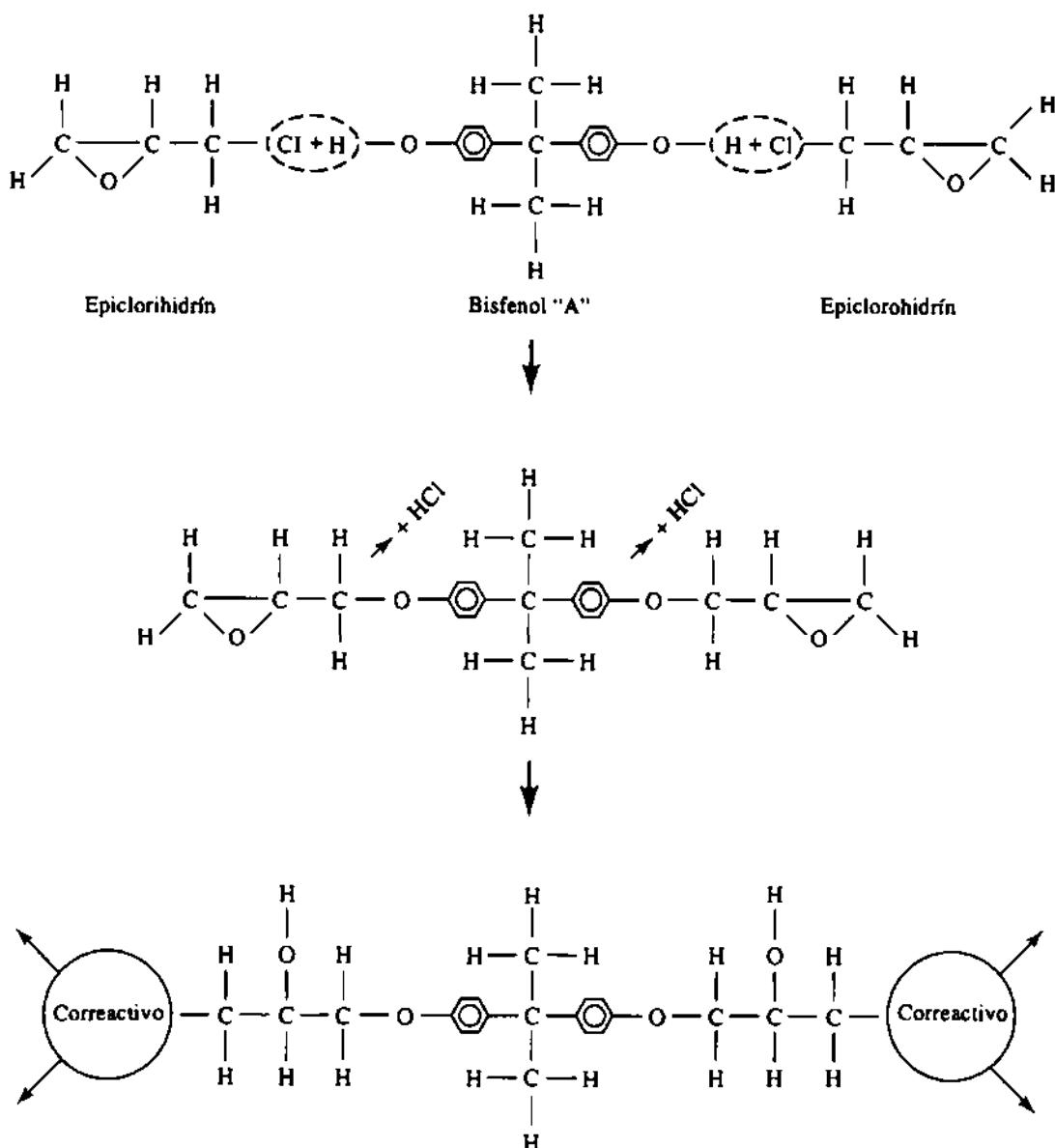
**Poliésteres** Los poliésteres forman cadenas de moléculas de ácido y alcohol mediante una reacción de condensación, dando como subproducto agua. Cuando estas cadenas contienen enlaces no saturados, una molécula de estireno puede proporcionar el enlace cruzado. Los poliésteres se utilizan como material para moldes o para vaciado en una diversidad de aplicaciones eléctricas, laminados decorativos, lanchas y equipo marino, y como matriz de materiales compuestos, como la fibra de vidrio.

**Epóxicos** Los epóxicos son polímeros termoestables, formados por moléculas que contienen un anillo cerrado C—O—C. Durante la polimerización, los anillos C—O—C se abren y los enlaces se reacomodan para unir las moléculas (figura 15-37). El más común de los epóxicos comerciales se basa en el bisfenol A, al cual se le han agregado dos unidades epóxido. Estas moléculas se polimerizan para producir cadenas y a continuación se les hace reaccionar con agentes que aceleran el curado, que proporcionan los enlaces cruzados.

Los epóxicos se utilizan como adhesivos; partes moldeadas rígidas para aplicaciones eléctricas; componentes automotores; tableros de circuitos; artículos deportivos y como matriz para materiales compuestos de alto rendimiento, reforzados con fibra para uso aeroespacial.

**Poliimidas** Las poliimidas presentan una estructura en anillo que contiene un átomo de nitrógeno. Un grupo especial, las bismaleimidas (BMI) son importantes en las industrias de aeronaves y aeroespacial. Pueden operar de manera continua a temperaturas de 175°C y no se descomponen hasta llegar a los 460°C.

**Interpenetración de redes de polímeros** Se pueden producir algunos materiales poliméricos especiales, cuando las cadenas lineales termoplásticas se entrelazan a través de una estructura termoestable, formando **redes de polímeros interpenetrantes**. Por ejemplo, se pueden introducir cadenas de nylon, de acetal y de polipropileno en un termoestable de silicón con enlaces cruzados. En sistemas más avanzados, se pueden producir dos marcos estructurales termoestables interpenetrantes.



**FIGURA 15-37** Un tipo de epóxico se prepara combinando bisfenol A con epichlorohidrín (resultando en la formación de HCl como subproducto) para producir la resina epólica. En presencia de un correactivo trifuncional, los anillos se abren y el polímero se extiende en dos direcciones.

## 15-11 Adhesivos

Los adhesivos son polímeros que se utilizan para unir otros polímeros, metales, materiales cerámicos, compuestos o combinaciones de todos los anteriores. Los adhesivos se utilizan para una diversidad de aplicaciones. Entre ellos, los más críticos son los “adhesivos estructurales” utilizados en la industria automotriz, aeroespacial, de aparatos domésticos, electrónica, de la construcción y de artículos deportivos.

**Adhesivos químicamente reactivos** Estos adhesivos incluyen a los poliuretanos, epóxicos, siliconas, fenólicos, anaeróbicos y poliimidas. Sistemas de un solo componente están

formados por una sola resina polimérica, que se cura por exposición a la humedad, al calor, o en caso de los anaeróbicos, a la ausencia de oxígeno. Los sistemas de dos componentes (como los epóxicos) se curan al combinarse dos resinas.

**Adhesivos por evaporación o por difusión** El adhesivo se disuelve, ya sea en un solvente orgánico o en agua, y se aplica a las superficies a unir. Al evaporarse el portador, el polímero restante proporciona la unión. Los adhesivos a base de agua son los preferidos, tanto por la seguridad que representan, como desde el punto de vista ecológico. El polímero puede estar totalmente disuelto en agua, o puede estar formado de látex, es decir, como una dispersión estable del polímero en el agua. Es común el uso de una amplia variedad de elastómeros, vinilos y acrílicos.

**Adhesivos de fusión por calor** Estos polímeros termoplásticos y elastómeros termoplásticos se funden al calentarse. Al enfriarse, el polímero se solidifica, uniendo los materiales. Las temperaturas de fusión típicas de los adhesivos de fusión por calor comerciales son de aproximadamente 80 a 110°C, lo que limita su uso a temperaturas elevadas. Las poliamidas y los poliésteres, que pertenecen a este grupo de adhesivos son de alto rendimiento y, por tanto, se pueden utilizar hasta los 200°C.

**Adhesivos sensibles a la presión** Estos adhesivos son principalmente elastómeros o copolímeros de elastómero que se producen en forma de película o de recubrimiento. Se requiere de presión para que el polímero se adhiera al sustrato y se utilizan para producir cintas aislantes eléctricas y de empaque, etiquetas, losetas de piso, recubrimientos para muros y películas texturizadas imitación madera.

**Adhesivos conductores** Un adhesivo polimérico puede contener un material de relleno como escamas o polvos de plata, cobre o aluminio, para proporcionar conductividad eléctrica y térmica. En algunos casos, se desea una buena conductividad térmica pero no eléctrica; el relleno para conseguir esta combinación de propiedades generalmente es de alúmina, berilia, nitruro de boro y sílice.

## 15-12 Aditivos de los polímeros

La mayor parte de los polímeros contienen aditivos, que les proporcionan características especiales.

**Rellenos** Los rellenos se agregan para varios fines. Uno de los ejemplos más conocidos es la adición de negro de humo al caucho, para conseguir la resistencia y la resistencia al desgaste de las llantas. Algunos rellenos, como las fibras cortas o escamas de materiales inorgánicos mejoran las propiedades mecánicas del polímero. Otros, que se llaman **extensores** permiten que se produzcan grandes volúmenes de material polimérico con muy poca resina, reduciendo así el costo. El carbonato de calcio, el sílice, el talco y la arcilla son extensores de uso frecuente.

**Pigmentos** Utilizados para producir colores en polímeros y pinturas, los pigmentos son partículas finamente molidas como el TiO<sub>2</sub>, que quedan uniformemente dispersas en el polímero.

**Estabilizadores** Los estabilizadores impiden el deterioro del polímero debido a efectos del entorno. Los estabilizadores térmicos se requieren para el proceso del cloruro del polivinilo; de lo contrario, pudieran eliminarse átomos de hidrógeno y cloro en forma de ácido hidroclorídrico.

haciendo frágil al polímero. Los estabilizadores también impiden el deterioro de los polímeros debido a la radiación ultravioleta.

**Agentes antiestáticos** La mayoría de los polímeros, puesto que son malos conductores, acumulan carga por electricidad estática. Los agentes antiestáticos atraen la humedad del aire hacia la superficie del polímero, mejorando la conductividad superficial del mismo y reduciendo la probabilidad de chispas o descargas.

**Retardantes de llama** Dado que se trata de materiales orgánicos, la mayoría de los polímeros son inflamables. Aditivos conteniendo cloro, bromo, fósforo o sales metálicas reducen la probabilidad de que ocurra o se extienda la combustión.

**Plastificantes** Moléculas o cadenas de bajo peso molecular, conocidas como **plastificantes** reducen la temperatura de transición vítrea, proporcionando lubricación interna y mejorando las características de conformado del polímero. Los plastificantes son de particular importancia para el cloruro de polivinilo, que tiene una temperatura de transición vítrea muy por encima de la temperatura ambiente.

**Reforzantes** La resistencia y rigidez de los polímeros se mejora al introducir filamentos de vidrio, polímeros o grafito como reforzantes. Por ejemplo, la fibra de vidrio está hecha de filamentos cortos de vidrio en una matriz de polímero.

## 15-13 Conformado de los polímeros

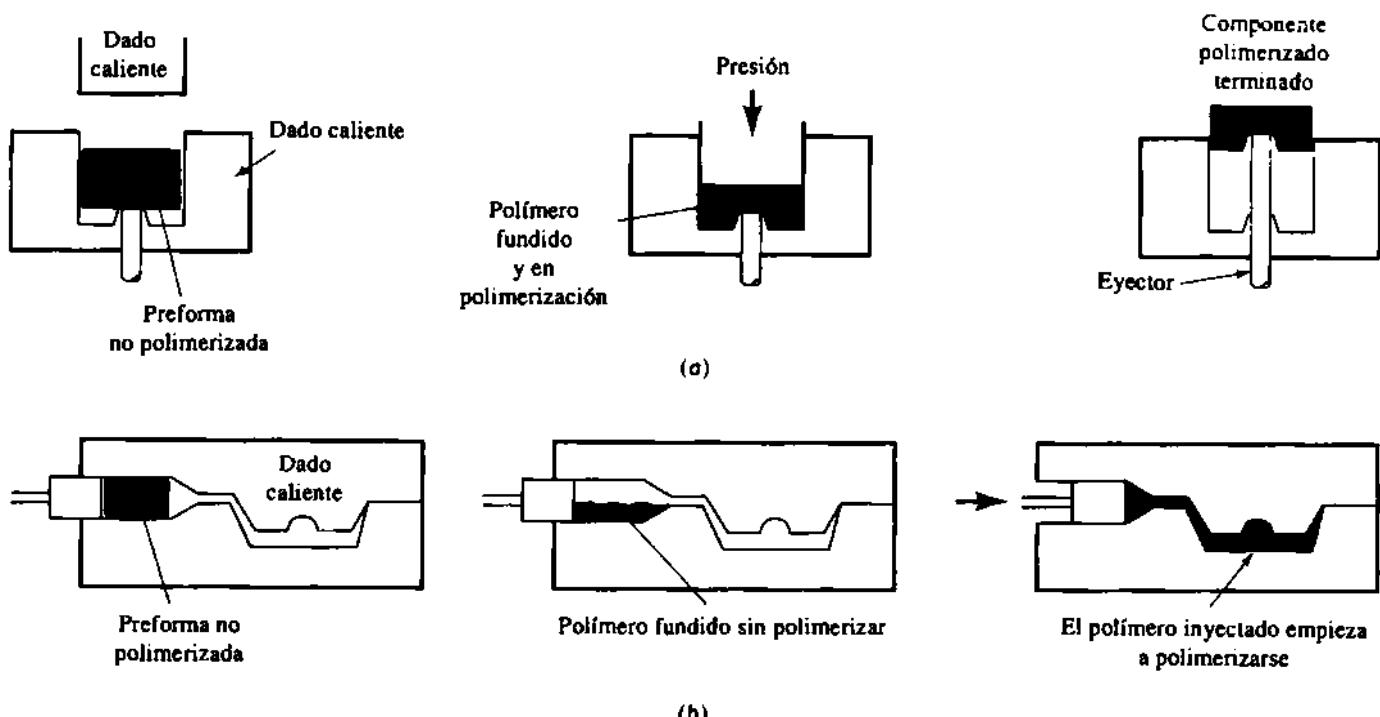
Hay varios métodos para producir formas con polímeros, incluyendo el moldeo, la extrusión y la fabricación de películas y fibras. Las técnicas que se utilizan para conformar polímeros dependen en gran medida de la naturaleza del mismo, en particular si es termoplástico o termoestable. Los procesos típicos se muestran de la figura 15-38 a la 15-40.

La mayoría de las técnicas son utilizadas para conformar los polímeros termoplásticos. El polímero es calentado a una temperatura cercana o superior a la temperatura de fusión, de tal manera que se haga plástico o líquido. Entonces, es vaciado o inyectado en un molde para producir la forma deseada. Los elastómeros termoplásticos se pueden conformar de la misma manera. En estos procesos, el material de desecho puede reciclarse fácilmente, minimizando así el desperdicio.

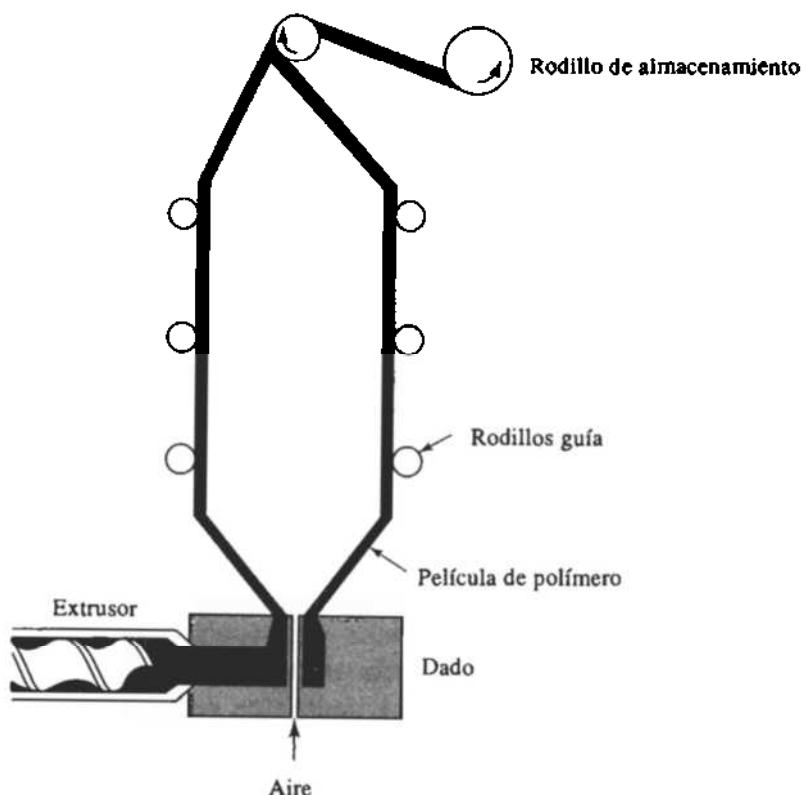
Para los polímeros termoestables se utilizan pocas técnicas de conformado, ya que una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados, ya no se pueden conformar más. Después de la vulcanización, los elastómeros tampoco pueden ser conformados adicionalmente. En estos casos, el material de desecho no puede ser reciclado.

**Extrusión** Un mecanismo de tornillo empuja al termoplástico caliente a través de un dado abierto, que produce formas sólidas, películas, tubos e incluso bolsas de plástico. En la figura 15-39 aparece un proceso especial de extrusión para la producción de películas. La extrusión puede utilizarse para recubrir conductores y cables, ya sea con termoplásticos o con elastómeros.

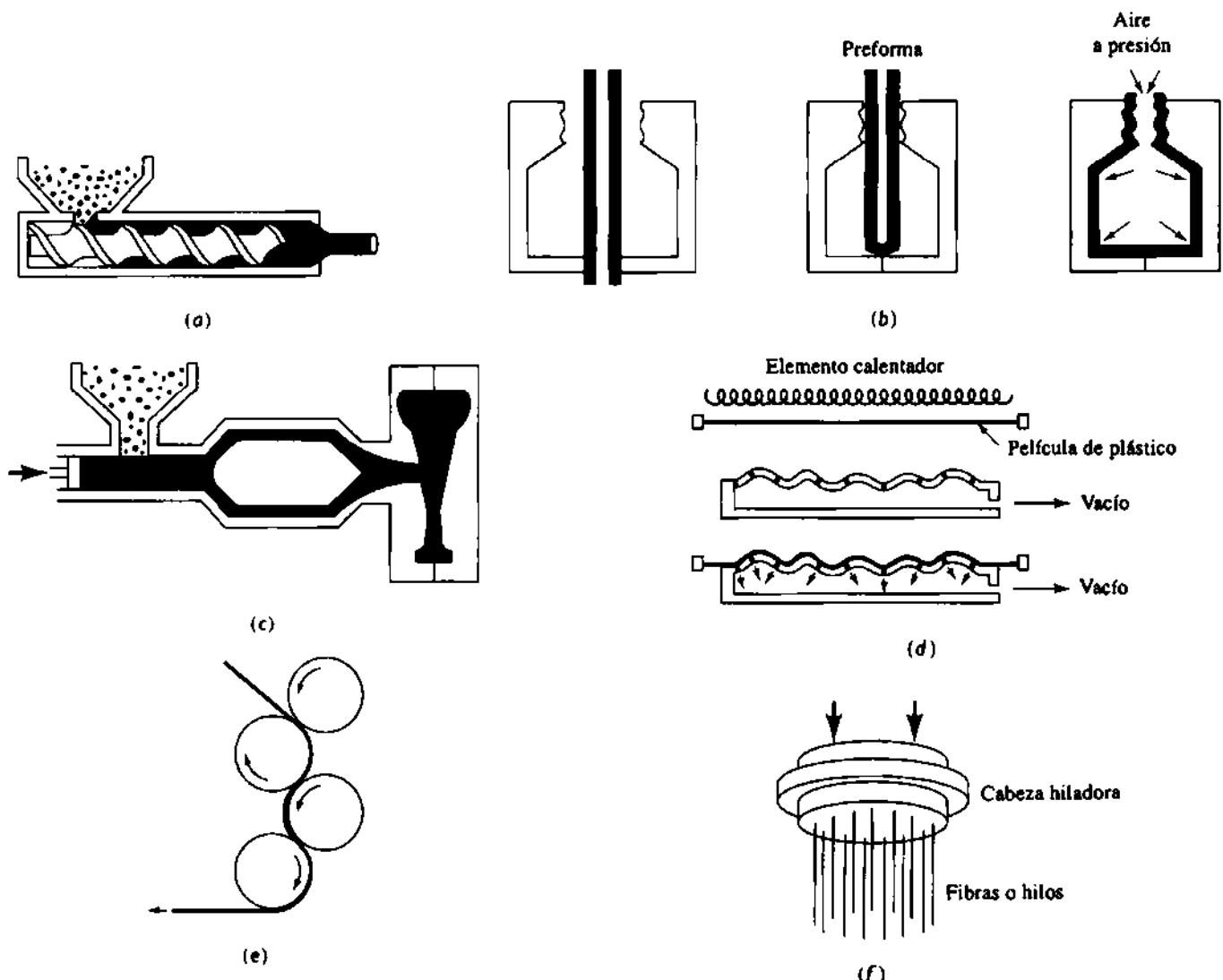
**Moldeo por soplado** Una forma hueca de termoplástico, conocida como **preforma**, es introducida en un molde y mediante la presión de un gas se expande hacia las paredes del molde. Este proceso es utilizado para producir botellas de plástico, recipientes, tanques para combustible automotriz y otras formas huecas.



**FIGURA 15-38** Procesos típicos de conformado de polímeros termoestables: (a) moldeo por compresión y (b) moldeo por transferencia.



**FIGURA 15-39** Técnica mediante la cual se pueden producir películas de polímero. La película se extruye en forma de bolsa, la cual es separada con aire a presión, mientras el polímero se enfriá.



**FIGURA 15-40** Procesos típicos de conformado para polímeros termoplásticos:  
 (a) extrusión, (b) moldeado por soplado, (c) moldeado por inyección, (d) termoformado,  
 (e) calandrado y (f) hilado.

**Moldeo por inyección** Los termoplásticos que se calientan por encima de la temperatura de fusión pueden ser forzados a entrar en un molde cerrado para producir una pieza. Este proceso es similar al moldeo por fundición a presión de los metales. Un émbolo o algún mecanismo especial de tornillo presiona para obligar al polímero caliente a entrar en el dado. Una amplia variedad de productos, como vasos, peines, engranes y botes de basura se pueden producir de esta manera.

**Termoformado** Las hojas de polímero termoplástico que son calentadas hasta llegar a la región plástica se pueden conformar sobre un dado para producir diversos productos, tales como cartones para huevo y paneles decorativos. El conformado se puede efectuar utilizando dados, vacío y aire a presión.

**Calandrado** En una calandra se vierte plástico fundido en un juego de rodillos con una pequeña separación. Los rodillos, que pudieran estar grabados con algún dibujo, presionan al

material y forman una hoja delgada del polímero, a menudo cloruro de polivinilo. Productos típicos de este método incluyen losetas de vinilo para piso y cortinas para regadera.

**Hilado** Se pueden producir filamentos, fibras e hilos mediante el hilado. El polímero termoplástico fundido se empuja a través de un dado, que contiene muchas perforaciones pequeñas. El dado, conocido como **hilador** puede girar y producir un hilado. En algunos materiales, incluyendo el nylon, la fibra puede ser posteriormente estirada para alinear las cadenas a fin de que queden paralelas al eje de la fibra; este proceso incrementa su resistencia.

**Colado** Muchos polímeros se pueden colar en moldes dejando que se solidifiquen. Los moldes pueden ser placas de vidrio, para producir hojas de plástico gruesas, o bandas de acero inoxidables para colado continuo de hojas más delgadas. Un proceso especial de colado es el **moldeo centrífugo**, en el cual el polímero fundido se vacía en un molde que gira sobre dos ejes. La acción centrífuga empuja al polímero contra las paredes del molde, produciendo una forma delgada como el techo de un remolque para acampar.

**Moldeo por compresión** Las piezas termoestables frecuentemente se forman mediante la colocación del material sólido en un dado caliente antes de la formación de los enlaces cruzados. La aplicación de altas presiones y temperaturas hace que el polímero se funda, llene el dado y de inmediato se empiece a endurecer. Con este proceso se pueden producir pequeñas carcazas eléctricas, así como defensas, cofres y paneles laterales para automóviles.

**Moldeo por transferencia** En el moldeo por transferencia de polímeros termoestables se utiliza una doble cámara. El polímero en una de las cámaras es calentado a presión. Una vez fundido se inyecta en la cavidad del dado adyacente. Este proceso permite que algunas de las ventajas del moldeo por inyección puedan ser usadas con polímeros termoestables.

**Moldeo de inyección por reacción (RIM)** Los polímeros termoestables en forma de resina líquida, primero se inyectan en una mezcladora y a continuación directamente en un molde caliente para producir una forma. El conformado y curado ocurren de manera simultánea dentro del molde. En el moldeo reforzado de inyección por reacción (RRIM), un material reforzante, en forma de partículas o fibras cortas se introduce en la cavidad del molde y es impregnado por las resinas líquidas, para producir un compuesto.

**Espumas** Se pueden producir productos de poliestireno, uretano, polimetilmetacrilato y otros polímeros que finalmente contengan espacios huecos. El polímero se produce en pequeñas bolitas que frecuentemente contienen un agente espumante, que al ser calentado se descompondrá generando nitrógeno, bióxido de carbono, pentano o algún otro gas. Durante este proceso de preexpansión, las bolitas aumentan de diámetro tanto como 50 veces y se hacen huecas. A continuación, las bolitas preexpandidas se inyectan dentro de un dado, para fundirlas y unirlas a fin de formar productos excepcionalmente ligeros, con densidades de sólo  $0.02 \text{ g/cm}^3$ . Los vasos, empaques y aislamientos de poliestireno expandido (incluyendo styrofoam), son algunas de las aplicaciones para las espumas.

## RESUMEN

Los polímeros son moléculas grandes, de alto peso molecular, producidos al unir moléculas más pequeñas, que se conocen como monómeros. Comparados con la mayoría de los metales y de los cerámicos, los polímeros tienen baja resistencia, rigidez y temperatura de fusión: sin embargo poseen baja densidad y buena resistencia química.

- Los polímeros termoplásticos son cadenas lineales, que permiten conformar fácilmente el material en formas útiles, con buena ductilidad, y que se puedan reciclar de manera económica. Los termoplásticos pueden tener una estructura amorfa, que les dé baja resistencia y buena ductilidad, siempre y cuando la temperatura ambiente esté por arriba de su temperatura de transición vítrea. Los polímeros son más rígidos y frágiles cuando la temperatura cae por debajo de la transición vítrea. Muchos termoplásticos también se cristalizan parcialmente, incrementando así su resistencia.  
Las cadenas termoplásticas se pueden hacer más rígidas y resistentes utilizando monómeros no simétricos, que incrementan la resistencia de las uniones entre cadenas y que dificultan que las cadenas se desenmarañen al aplicarles un esfuerzo. Además, muchos monómeros producen cadenas más rígidas que contienen átomos o grupos de átomos distintos al carbono; esta estructura también produce termoplásticos de alta resistencia.
- Los elastómeros son cadenas poliméricas lineales que tienen muchos enlaces cruzados. Las uniones con enlace cruzado hacen posible la obtención de deformaciones elásticas muy grandes, sin deformación plástica permanente. Al incrementar el número de enlaces cruzados, se aumenta la rigidez y se reduce la deformación elástica de los elastómeros.
- Los elastómeros termoplásticos contienen características tanto de los termoplásticos como de los elastómeros. A altas temperaturas, estos polímeros se comportan como termoplásticos y se conforman plásticamente; a bajas temperaturas, se comportan como elastómeros.
- Los polímeros termoestables están altamente ligados en una estructura de red tridimensional. Típicamente se encuentran en ellos altas temperaturas de transición vítrea, buena resistencia y comportamiento frágil. Una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados, estos polímeros no se pueden reciclar con facilidad.
- Los procesos de manufactura dependen del comportamiento de los polímeros. Procesos como la extrusión, el moldeo por inyección, el termoformado, el colado, el trefilado y el hilado son posibles debido al comportamiento viscoelástico de los termoplásticos. El comportamiento no reversible de los enlaces cruzados en los polímeros termoestables limita el número de procedimientos para procesarlos, como el moldeo por compresión y el moldeo por transferencia.

## GLOSARIO

- Aramidas** Polímeros de poliamidas que contienen grupos aromáticos de átomos en la cadena lineal.
- Copolímero** Polímero por adición, producido al unir más de un tipo de monómero.
- Dieno** Grupo de monómeros que contienen dos enlaces covalentes dobles. Estos monómeros se utilizan a menudo en la producción de elastómeros.
- Elastómeros** Polímeros que poseen una estructura de cadena altamente retorcida y parcialmente con enlaces cruzados, lo que permite que el polímero tenga una deformación elástica excepcional.
- Elastómeros termoplásticos** Polímeros que se comportan como termoplásticos a altas temperaturas, pero como elastómeros a bajas temperaturas.
- Enlace no saturado** Enlace covalente doble, e incluso triple, que une dos átomos de una molécula orgánica. Cuando un solo enlace covalente remplaza el enlace no saturado, puede ocurrir la polimerización.
- Enlaces cruzados** Unión de cadenas de polímeros para producir un polímero de red tridimensional.

**Extensores** Aditivos o rellenos de los polímeros, que producen volumen a bajo costo.

**Funcionalidad** Número de sitios en un monómero en los cuales puede ocurrir la polimerización.

**Grado de polimerización** Número de monómeros en un polímero.

**Hiladora** Dado de extrusión que contiene muchas aberturas pequeñas, a través de las cuales se presiona un polímero caliente o fundido, para producir filamentos. Al hacer girar el cabezal hilador se tuercen los filamentos formando un hilado.

**Homopolímeros** Polímeros por adición, que contienen un solo tipo de monómero.

**Isómero geométrico** Molécula que tiene la misma composición de una segunda molécula, pero con una estructura diferente.

**Microcavidades** Se producen en una región deformada plásticamente y localizada en un polímero, y puede llevar a la formación de grietas en el material.

**Monómero** Molécula a partir de la cual se produce un polímero.

**Plastificante** Aditivo que, al reducir la temperatura de transición vítrea, mejora la conformabilidad de un polímero.

**Preforma** Trozo caliente de polímero blando o fundido, que es soplado o conformado a una forma útil.

**Polímeros líquidos cristalinos** Cadenas de polímeros excepcionalmente rígidas que actúan como varillas rígidas, incluso por encima de su punto de fusión.

**Polímeros termoestables** Los que tienen muchos enlaces cruzados, para producir una estructura de red muy resistente.

**Polímeros termoplásticos** Los que se pueden recalentar y volver a fundir varias veces.

**Polymerización por adición** Proceso mediante el cual se elaboran cadenas de polímeros mediante la adición de monómeros, sin crear subproductos.

**Ramificación** Fenómeno que ocurre cuando una cadena de polímero separada se une lateralmente con otra.

**Reacción de condensación** Proceso mediante el cual se elaboran cadenas de polímero mediante una reacción química entre dos o más moléculas, produciendo un subproducto.

**Redes de polímero interpenetrantes** Estructuras poliméricas, producidas al entremezclar dos estructuras o redes poliméricas distintas.

**Reforzantes** Aditivos de los polímeros, diseñados para proporcionar una mejoría significativa a su resistencia. Las fibras son refuerzos típicos.

**Relajación de esfuerzo** Reducción del esfuerzo que actúa sobre un material, durante un periodo a una deformación constante, debido a la deformación viscoelástica.

**Tacticidad** Término que describe en monómeros no simétricos la posición de los átomos o grupos de átomos en la cadena de polímeros.

**Temperatura de deflexión** Temperatura a la cual un polímero se deformará en una cierta cantidad bajo una carga estándar.

**Temperatura de degradación** Temperatura por encima de la cual un polímero se quema, carboniza o descompone.

**Temperatura de transición vítrea** Temperatura por debajo de la cual el polímero amorfo tiene una estructura vítrea rígida.

**Tiempo de relajación** Propiedad de un polímero relacionada con la rapidez a la cual ocurre la relajación del esfuerzo.

**Unidad de repetición** Parte estructural que se repite y a partir de la cual se construye un polímero. También se conoce como *mero*.

**Viscoelasticidad** Deformación de un polímero por flujo viscoso de las cadenas o segmentos de cadenas, al aplicarles un esfuerzo.

**Vulcanización** Formación de enlaces cruzados de las cadenas de elastómero al introducir átomos de azufre a temperaturas y presiones elevadas.

## PROBLEMAS

**15-1** El peso molecular del polimetilmetacrilato (tabla 15-5) es 250,000 g/mol. Si todas las cadenas del polímero tienen la misma longitud, calcule

- el grado de polimerización y
- el número de cadenas en 1 g del polímero.

**15-2** El grado de polimerización de un politetrafluoroetileno (tabla 15-5) es 7500. Si todas las cadenas del polímero tienen la misma longitud, calcule

- el peso molecular de las cadenas y
- el número total de cadenas en 1000 g del polímero.

**15-3** La distancia entre los centros de dos átomos de carbono adyacentes en polímeros lineales es de aproximadamente 0.15 nm. Calcule la longitud de una cadena de polietileno de ultra alto peso molecular, cuyo peso molecular es 1,000,000 g/mol.

**15-4** Una cuerda de polietileno pesa 0.25 lb por pie. Si cada cadena contiene 7000 unidades de repetición, calcule

- el número de cadenas de polietileno en una longitud de cuerda de 10 pies y
- la longitud total de las cadenas en la cuerda, suponiendo que los átomos de carbono en cada cadena están separados aproximadamente 0.15 nm.

**15-5** Suponga que 20 g de peróxido de benzooflo se introducen en 5 kg de un monómero de polipropileno (tabla 15-5). Si el 30% de los grupos iniciadores son eficaces, calcule el grado esperado de polimerización y el peso molecular del polipropileno si

- todas las terminaciones de las cadenas ocurren mediante combinación y
- todas las terminaciones ocurren por desproporcionación.

**15-6** Suponga que se utiliza el peróxido de hidrógeno o agua oxigenada ( $H_2O_2$ ) como iniciador para 10 kg de monómero de cloruro de vinilo (tabla 15-5). Muestre esquemáticamente cómo el peróxido de hidrógeno iniciará las cadenas de polímero. Calcule la cantidad de peróxido de hidrógeno que se requiere para producir un grado de polimerización de 4000 (suponiendo que tiene una eficacia del 10%) si

- la terminación de las cadenas ocurre por combinación y
- si la terminación ocurre por desproporcionación.

**15-7** Un copolímero común se produce al introducir monómeros de etileno y de propileno en la misma cadena. Calcule el peso molecular del polímero producido al utilizar 1 kg de etileno y 3 kg de polipropileno, dando un grado de polimerización de 5000.

**15-8** La fórmula del formaldehído es HCHO.

(a) Dibuje la estructura de la molécula de formaldehído y la unidad de repetición.

(b) ¿El formaldehído se polimeriza para producir un polímero acetal mediante el mecanismo de adición o mediante el mecanismo de condensación (tabla 15-8)? Intente dibujar un esquema de la reacción y del polímero de acetal por ambos mecanismos.

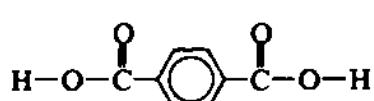
**15-9** Se desea combinar 5 kg de dimetilerftalato con etilenglicol para producir poliéster (PET). Calcule

- la cantidad de etilenglicol requerido,
- la cantidad de subproducto que se generará y
- la cantidad de poliéster producido.

**15-10** ¿Es de esperarse que el polietileno se polimerice a una velocidad más rápida o más lenta que el polimetilmetacrilato? Explique. ¿Es de esperarse que el polietileno se polimerice a una velocidad más rápida o más lenta que un poliéster? Explique.

**15-11** Se desea combinar 10 kg de etilenglicol con ácido tereftálico para producir un poliéster. A continuación se muestra el monómero del ácido tereftálico.

- Determine el subproducto de la reacción de condensación y
- calcule la cantidad de ácido tereftálico requerido, la cantidad de subproducto generado y la cantidad de poliéster producido.



**15-12** Los datos que se dan a continuación se obtuvieron para el polietileno. Determine

- el peso promedio del peso molecular y el grado de polimerización y

b) el número promedio del peso molecular y el grado de polimerización.

Rango de peso molecular (g/mol)	$f_i$	$x_i$
0-3,000	0.01	0.03
3,000-6,000	0.08	0.10
6,000-9,000	0.19	0.22
9,000-12,000	0.27	0.36
12,000-15,000	0.23	0.19
15,000-18,000	0.11	0.07
18,000-21,000	0.06	0.02
21,000-24,000	0.05	0.01

15-13 El análisis de una muestra de poliacrilonitrilo (tabla 15-5) muestra que existen seis longitudes de cadenas, con las siguientes cantidades de cadenas en cada longitud. Determine

- (a) el peso molecular promedio por peso de cadenas y el grado de polimerización y
- (b) el peso molecular promedio por números de cadenas y el grado de polimerización.

Número de cadenas	Peso molecular medio de las cadenas (g/mol)
10,000	3,000
18,000	6,000
17,000	9,000
15,000	12,000
9,000	15,000
4,000	18,000

15-14 Explique por qué se preferiría que el peso molecular promedio por número de cadenas de un polímero fuera lo más cercano posible al peso molecular promedio por peso de cadenas.

15-15 Utilizando la tabla 15-2 grafique la relación entre las temperaturas de transición vítrea y las temperaturas de fusión de los polímeros termoplásticos por adición. ¿Cuál es la relación aproximada entre estas dos temperaturas críticas? ¿Siguen los polímeros termoplásticos por condensación y los elastómeros la misma relación?

15-16 Enliste los polímeros por adición de la tabla 15-2 que pudieran resultar buenos candidatos para fabricar la ménsula que sujet a el espejo retrovisor de la parte externa de un automóvil; suponiendo que las temperaturas caen con frecuencia por debajo de cero grados celsius. Explique su elección.

15-17 Con base en la tabla 15-2 ¿cuál de los elastómeros sería el adecuado para utilizarlo como junta en una bomba para CO<sub>2</sub> líquido a -78°C? Explique.

15-18 ¿Cómo se comparan las temperaturas de transición vítrea del polietileno, del polipropileno y del polimetilmacrilato? Explique sus diferencias con base en la estructura de los monómeros.

15-19 ¿Cuáles de los polímeros por adición de la tabla 15-2 se utilizan en su estado cauchótico a temperatura ambiente? ¿Cómo se espera que estas condiciones afecten sus propiedades mecánicas, en comparación con las de los polímeros por adición?

15-20 La densidad del polipropileno es de aproximadamente 0.89 g/cm<sup>3</sup>. Determine el número de unidades de repetición de polipropileno en cada celda unitaria de polipropileno cristalino.

15-21 La densidad del cloruro de polivinilo es de aproximadamente 1.4 g/cm<sup>3</sup>. Determine el número de unidades de repetición del cloruro de vinilo, los átomos de hidrógeno, los átomos de cloro y los átomos de carbono en cada celda unitaria de PVC cristalino.

15-22 Una muestra de polietileno tiene una densidad de 0.97 g/cm<sup>3</sup>. Calcule el porcentaje de cristalinidad de la muestra. ¿Es de esperarse que la estructura de esta muestra tenga una cantidad grande o pequeña de ramificaciones? Explique.

15-23 Se espera que el cloruro de polivinilo amorfo tenga una densidad de 1.38 g/cm<sup>3</sup>. Calcule el porcentaje de cristalización en PVC con una densidad de 1.45 g/cm<sup>3</sup>. (Sugerencia: Encuentre, a partir de sus parámetros de red, la densidad del PVC completamente cristalizado, suponiendo que hay cuatro unidades de repetición por celda unitaria).

15-24 Describa las tendencias relativas para cristalizarse que tienen los siguientes polímeros. Explique su respuesta.

- (a) Polietileno ramificado en comparación con polietileno lineal.
- (b) Polietileno en comparación con copolímero polietileno/polipropileno.
- (c) Polipropileno isotáctico en comparación con polipropileno atáctico.
- (d) Polimetilmacrilato en comparación con acetal (polioximetileno).

15-25 Se encuentra que un polímero tiene una velocidad de termofluencia de 0.007 cm/cm · h, a temperatura ambiente, cuando el esfuerzo aplicado es de 18 MPa, una rapidez de termofluencia de 0.002 cm/cm · h cuando el esfuerzo aplicado es de 15.5 MPa, y una velocidad de termofluencia de 0.0009 cm/cm · h cuando el esfuerzo aplicado es de 14 MPa. Se determina que la velocidad de termofluencia depende de  $a\sigma^n$ , donde  $a$  y  $n$  son constantes. Determine las constantes  $a$  y  $n$  y el esfuerzo máximo que asegurará que el polímero no se deformará más de 2% durante un año.

15-26 Se le aplica un esfuerzo de 2500 psi a un polímero que sirve como sujetador en un ensamble complejo. A de-

formación constante, el esfuerzo cae a 2400 psi después de 100 horas. Si el esfuerzo sobre la pieza debe mantenerse por encima de 2100 psi para que dicho componente funcione correctamente, determine la vida útil del ensamble.

**15-27** Se le aplica un esfuerzo de 1000 psi a un polímero que opera bajo deformación constante; después de seis meses, el esfuerzo baja a 850 psi. Para una aplicación en particular, un componente fabricado con el mismo polímero debe mantener un esfuerzo de 900 psi después de 12 meses. ¿Cuál deberá ser el esfuerzo original sobre el polímero para esta aplicación?

**15-28** En la figura 15-20 se muestran los datos para el tiempo de ruptura del polietileno. A un esfuerzo de 700 psi, la figura nos indica que el polímero se rompe en 0.2 horas a 90°C, pero sobrevive 10,000 horas a 65°C. Suponiendo que el tiempo de ruptura está relacionado con la viscosidad, calcule la energía de activación para la viscosidad del polietileno y estime el tiempo de ruptura a 23°C.

**15-29** La figura 15-21 muestra el efecto del esfuerzo y del tiempo sobre la deformación en el polipropileno a 20°C. (a) Con estos datos determine las constantes  $a$  y  $n$  de la ecuación 15-7 por cada esfuerzo aplicado.

(b) Determine el % de deformación en el polipropileno, si se aplica un esfuerzo de 1250 psi a 20°C durante un año.

**15-30** Un polímero con forma de varilla de 10 cm de largo se utiliza bajo un esfuerzo constante de tensión. La rapidez de termofluencia medida en función de la temperatura aparece a continuación. Determine el tiempo requerido para que la varilla se estire hasta 13 cm a 85°C.

T(°C)	$d\varepsilon/dt$ (cm/cm · h)
25	0.0011
50	0.0147
75	0.1375

**15-31** De cada uno de los pares que siguen, recomienda el que posiblemente tenga las mejores propiedades al impacto a 25°C. Explique cada una de sus selecciones.

- (a) Polietileno en comparación con poliestireno.
- (b) Polietileno de baja densidad en comparación con polietileno de alta densidad.
- (c) Polimetilmetacrilato en comparación con politetrafluoroetileno.

**15-32** El polímero ABS puede ser producido utilizando diversas cantidades de monómeros de estireno, butadieno y acrilonitrilo, que están presentes en la forma de dos copolímeros: caucho BS y SAN.

- (a) ¿Cómo se ajustaría la composición del ABS, si se desea obtener buenas propiedades al impacto?
- (b) ¿Cómo se ajustaría la composición, si se desea obtener buena ductilidad a temperatura ambiente?

(c) ¿Cómo se ajustaría la composición, si se desea obtener una buena resistencia a temperatura ambiente?

**15-33** La figura 15-34 muestra la curva esfuerzo-deformación de un elastómero. Utilizando la curva, calcule y trace el módulo de elasticidad en función de la deformación y explique los resultados.

**15-34** El número máximo de sitios de enlaces cruzados en el poliisopreno es igual al número de enlaces no saturados de la cadena del polímero. Si existen tres átomos de azufre en cada cadena de enlace cruzado de azufre, calcule la cantidad que se requiere de este elemento para proporcionar enlaces cruzados en todos los sitios disponibles en 5 kg de polímero, y el porcentaje en peso de S que estaría presente en el elastómero. ¿Es esto típico?

**15-35** Suponga que se vulcaniza el policloropreno obteniendo las propiedades deseadas al agregar al polímero 1.5% de azufre por peso. Si cada cadena de enlaces cruzados contiene un promedio de cuatro átomos de azufre, calcule la fracción de enlaces no saturados que deberán ser deshechos.

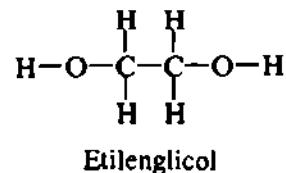
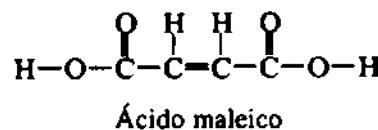
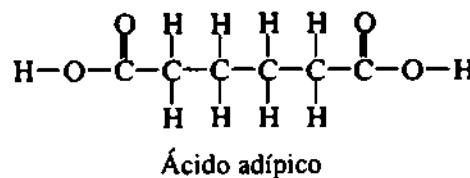
**15-36** Los monómeros del ácido adípico, del etilenglicol y del ácido maleico se muestran a continuación. Estos monómeros se pueden unir en cadenas mediante reacciones de condensación, y a continuación ligarse mediante la ruptura de enlaces no saturados, por la inserción de una molécula de estireno como agente de ligadura cruzada.

(a) Muestre cómo se puede producir una cadena lineal compuesta de estos tres monómeros.

(b) Explique la razón por la cual no se puede producir un polímero termoestable utilizando sólo ácido adípico y etilenglicol.

(c) Muestre cuánto estireno proporciona enlaces cruzados entre cadenas lineales.

(d) Si se combinan 50 g de ácido adípico, 100 g de ácido maleico y 50 g de etilenglicol, calcule la cantidad de estireno requerido para unir totalmente al polímero con enlaces cruzados.



**15-37** ¿Cuánto se requiere de formaldehído para formar enlaces cruzados en 10 kg de fenol para producir un polímero fenólico termoestable? ¿Cuánto subproducto se generará?

**15-38** Explique la razón por la cual el grado de polimerización no se utiliza por lo general para caracterizar polímeros termoestables.

**15-39** Defienda o contradiga la elección de utilizar los siguientes materiales como adhesivos de fusión en caliente para una aplicación en la cual la parte ensamblada estará sujeta a golpes:

- (a) polietileno
- (b) poliestireno
- (c) elastómero termoplástico estireno-butadieno
- (d) poliacrilonitrilo
- (e) polibutadieno

**15-40** Muchas pinturas son materiales poliméricos. Explique por qué se agregan plastificantes a las pinturas. ¿Qué les debe ocurrir a los plastificantes una vez aplicada la pintura?

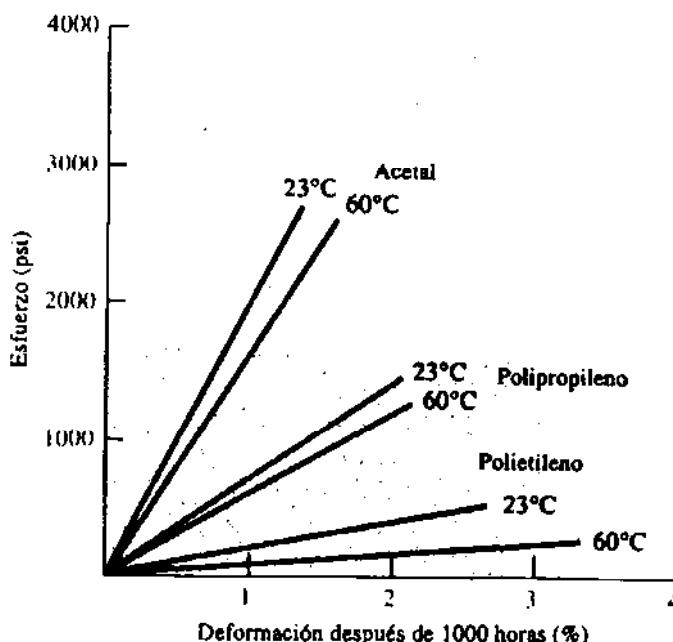
**15-41** Se desea extruir un componente complejo de un elastómero. ¿Se deberá vulcanizar el hule antes o después de la operación de extrusión? Explique.

**15-42** Suponga que un polímero termoplástico puede producirse en forma de lámina, ya sea por laminación (defor-mación) o por colado continuo (con una velocidad de enfriamiento rápida). ¿En qué caso se esperaría obtener una mayor resistencia? Explique.

## A Problemas de diseño

**15-43** La figura 15-41 muestra el comportamiento del polipropileno, del polietileno y del acetal a dos temperaturas. Se desea producir una varilla de 12 plg de largo de un polímero que operará a 40°C durante 6 meses bajo una carga constante de 500 libras. Diseñe el material y tamaño de la varilla, de forma que no ocurra más del 5% de elongación por termofluencia.

**15-44** Diseñe un material polimérico que pudiera ser utilizado para producir un engrane de 3 plg de diámetro, que



**FIGURA 15-41** Efecto del esfuerzo aplicado sobre el porcentaje de deformación por termofluencia de tres polímeros (para el problema 15-43).

se usará para transferir energía de un motor eléctrico de baja potencia. ¿Cuáles son los requisitos de diseño? ¿Qué clase de polímeros (termoplásticos, termoestables, elastómeros) pudieran ser los más apropiados? ¿Qué polímero en particular deberá considerarse en primer lugar? ¿Qué información adicional en relación con la aplicación y las propiedades del polímero se necesita para terminar el diseño?

**15-45** Diseñe un material polimérico y un proceso de conformado para producir la envoltura externa de una computadora personal. ¿Cuáles son los requisitos de diseño y de conformado? ¿Qué clase de polímeros pudieran ser los más apropiados? ¿Qué polímero en particular se podría considerar en primer lugar? ¿Qué información adicional se necesita saber?

**15-46** Diseñe una pieza o componente de un polímero que bajo un esfuerzo aplicado de 1000 psi, no presente más de 0.001 de plg/plg de deformación por termofluencia a temperatura ambiente, durante un año. Es importante tomar en consideración los costos en el diseño.