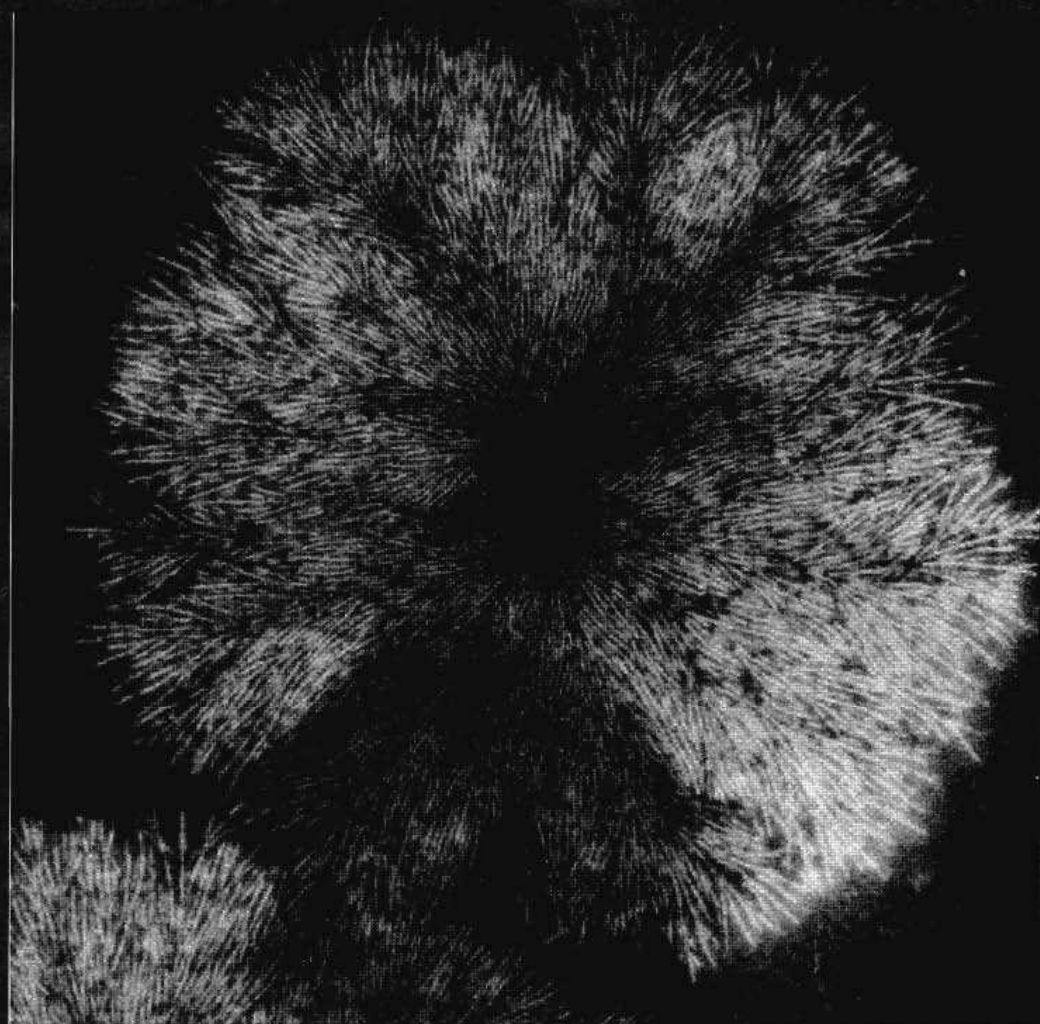


15

ESTRUCTURAS DE LOS POLÍMEROS



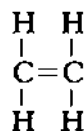
15.1 INTRODUCCIÓN

A lo largo de cientos de años se han utilizado polímeros naturales procedentes de plantas y animales. Estos materiales incluyen madera, caucho, lana, cuero y seda. Otros polímeros naturales tales como las proteínas, los enzimas, los almidones y la celulosa tienen importancia en los procesos bioquímicos y fisiológicos de plantas y animales. Desde principios del siglo XX, la moderna investigación científica ha determinado la estructura molecular de este grupo de materiales y ha desarrollado numerosos polímeros, sintetizados a partir de pequeñas moléculas orgánicas. Muchos plásticos, cauchos y materiales fibrosos son polímeros sintéticos. Desde el fin de la Segunda Guerra Mundial, el campo de los materiales se ha visto revolucionado por la llegada de polímeros sintéticos. Las síntesis suelen ser baratas y las propiedades conseguidas comparables, y a veces superiores, a las de los análogos naturales. En algunas aplicaciones, los metales y la madera se sustituyen por polímeros, que tienen propiedades idóneas y se pueden fabricar a bajo coste.

Las propiedades de los polímeros, como en el caso de los metales y de las cerámicas, están relacionadas con la estructura elemental del material. En este capítulo se estudian las estructuras molecular y cristalina de los polímeros; el Capítulo 16 trata la relación entre estructura y algunas propiedades físicas y químicas, así como los procedimientos de conformación y las aplicaciones típicas.

15.2 MOLÉCULAS DE HIDROCARBUROS

Como la mayoría de los polímeros son orgánicos, a continuación se revisan algunos conceptos fundamentales relacionados con la estructura de sus moléculas. Muchos materiales orgánicos son *hidrocarburos*: compuestos de carbono e hidrógeno con enlace interatómico covalente. Cada átomo de carbono tiene cuatro electrones que pueden participar en un enlace covalente, mientras que cada átomo de hidrógeno sólo tiene un electrón "enlazante". Se forma un enlace covalente cuando cada uno de los átomos que participan en el enlace contribuye con un electrón, como se ha representado en la Figura 2.10 para la molécula de metano (CH_4). Un enlace entre dos átomos de carbono puede implicar la compartición de dos pares de electrones y se denomina *doble enlace*. Por ejemplo, en el etileno (C_2H_4) los dos átomos de carbono están enlazados entre sí por un doble enlace y cada uno de ellos a dos átomos de hidrógeno con enlaces sencillos; como se representa en la fórmula estructural



donde — y = representan enlaces sencillos y doble, respectivamente. A veces existe, como en el acetileno (C_2H_2), el triple enlace

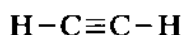


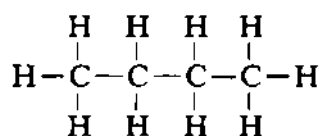
Tabla 15.1 Composición y estructura molecular de algunos compuestos parafínicos: C_nH_{2n+2}

Nombre	Composición	Estructura
Metano	CH_4	<pre> H H-C-H H </pre>
Etano	C_2H_6	<pre> H H H-C---C-H H H </pre>
Propano	C_3H_8	<pre> H H H H-C---C---C-H H H H </pre>
Butano	C_4H_{10}	.
Pentano	C_5H_{12}	.
Hexano	C_6H_{14}	.

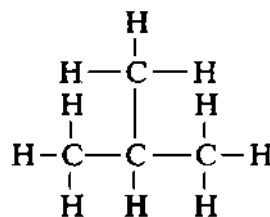
Las moléculas que tienen dobles y triples enlaces covalentes se denominan **insaturadas**. Esto significa que cada átomo no está unido al número máximo (cuatro) de otros átomos especificados por su valencia. Un doble enlace de una molécula insaturada se puede interpretar como dos enlaces sencillos. El cambio de posición de uno de estos enlaces sencillos alrededor del átomo de carbono permite la adición de otro átomo o grupo de átomos a la molécula original. En un hidrocarburo **saturado**, todos los enlaces son sencillos (y saturados) y no se pueden añadir otros nuevos átomos sin previa eliminación de los ya enlazados.

Algunos de los hidrocarburos más sencillos pertenecen a la familia de la parafina; las moléculas en forma de cadena de parafina incluyen metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}). La Tabla 15.1 indica la composición y la estructura molecular de moléculas de parafina. Los enlaces covalentes entre átomos de una molécula son fuertes, pero los enlaces de hidrógeno y de van der Waals entre moléculas son débiles; por este motivo estos hidrocarburos tienen puntos de fusión y de ebullición relativamente bajos. Sin embargo, las temperaturas de fusión y de ebullición aumentan al incrementarse el peso molecular.

El fenómeno que permite que existan hidrocarburos con la misma composición química y distinta disposición atómica recibe el nombre de **isomería**. Por ejemplo, existen dos isómeros para el butano. El butano normal tiene la estructura



mientras que una molécula de isobutano se representa como sigue:



Algunas propiedades físicas de los hidrocarburos dependen del estado isomérico; por ejemplo, las temperaturas de ebullición del butano normal y del isobutano son $-0,5$ y $-12,3^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

La estructura orgánica de los polímeros está formada por estos o por otros muchos hidrocarburos. Los grupos más comunes de hidrocarburos se indican en la Tabla 15.2, donde R y R' representan radicales orgánicos: grupos de átomos que permanecen como una simple unidad y mantienen su identidad durante las reacciones químicas. Las funciones metil, etil y bencil (CH_3 , C_2H_5 y C_6H_5) son ejemplos de radicales orgánicos.

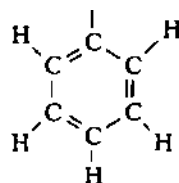
Tabla 15.2 Algunos grupos corrientes de compuestos orgánicos

Familia	Unidad característica	Compuesto representativo
Alcoholes	$\text{R}-\text{OH}$	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} $ Alcohol metílico
Éteres	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $ Éter dimetílico
Ácidos	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} $ Ácido acético
Aldehídos	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} $ Formaldehído
Hidrocarburos aromáticos	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $ Fenol

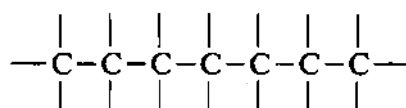
^a La estructura simplificada



significa el anillo bencénico



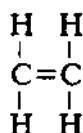
Las moléculas de los polímeros son gigantescas comparadas con las moléculas de los hidrocarburos hasta ahora discutidas. A causa de su tamaño se denominan **macromoléculas**. Dentro de cada molécula, los átomos están unidos mediante enlaces interatómicos covalentes. En la mayoría de los polímeros, estas moléculas forman cadenas largas y flexibles, cuyo esqueleto es una hilera de átomos de carbono. A menudo cada átomo de carbono adyacente (uno a cada lado) se representa esquemáticamente en dos dimensiones como sigue:



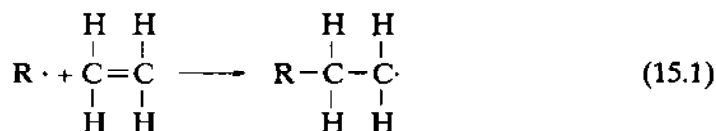
Estas largas cadenas están compuestas de entidades estructurales denominadas **unidades monoméricas** o unidades de monómero que se repiten sucesivamente a lo largo de la cadena. La partícula "mero" procede de la palabra griega *meros*, que significa parte. El término **polímero** se acuñó para designar muchas unidades monoméricas. El término "unidad monomérica" se refiere la unidad que se repite en una cadena de un polímero, mientras "monómero" se usa en el contexto de una molécula que consiste en una sola unidad monomérica.

15.4 QUÍMICA DE LAS MOLÉCULAS POLIMÉRICAS

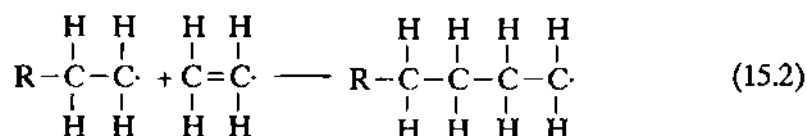
El hidrocarburo etileno (C_2H_4) es un gas a temperatura y presión ambientales y tiene la siguiente estructura molecular:



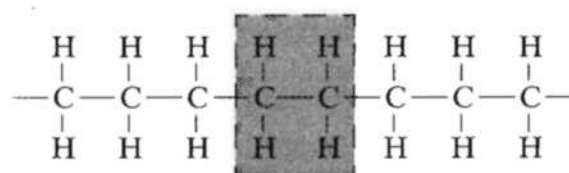
El gas etileno, en presencia de un catalizador y en las condiciones apropiadas de temperatura y presión, se transforma en polietileno (PE), que es un material polimérico sólido. Este proceso se inicia al generarse una unidad monomérica reactiva por reacción entre una sustancia catalítica ($R\cdot$) o un iniciador y el monómero etileno, del siguiente modo:



Adiciones sucesivas de unidades monoméricas de polietileno a este centro activo iniciador forma la cadena polimérica. El centro activo, o electrón desapareado (designado por \cdot), se transfiere sucesivamente a la unidad monomérica del final de la cadena. Esquemáticamente se representa así:

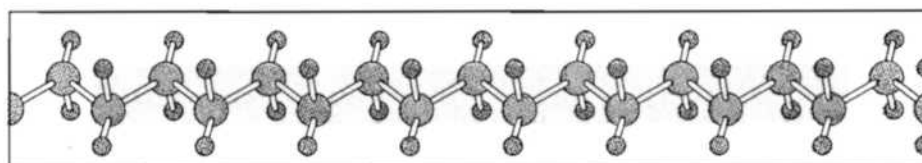


Después de la adición de muchas unidades monoméricas de etileno resulta una molécula de polietileno, parte de la cual se muestra en la Figura 15.1a. Esta representación no es del todo correcta, ya que los enlaces sencillos entre átomos de carbono no son de 180° sino de 109° . Un modelo tridimensional más real es el de átomos en posiciones zigzagueantes (Figura 15.1b) con una longitud de enlace C—C de 0,154 nm. En esta discusión la representación de la molécula polimérica se simplifica empleando un modelo de cadena lineal.



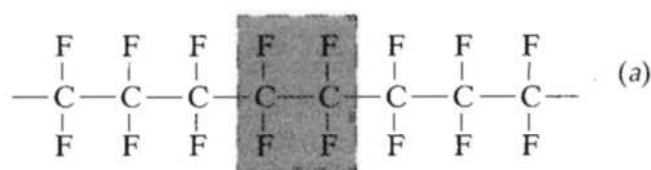
Unidad monomérica

(a)

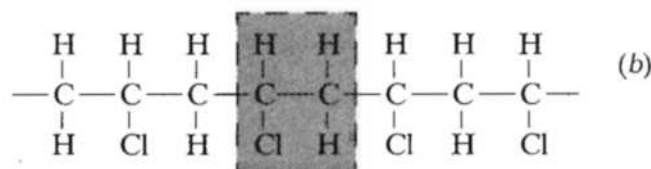


(b)

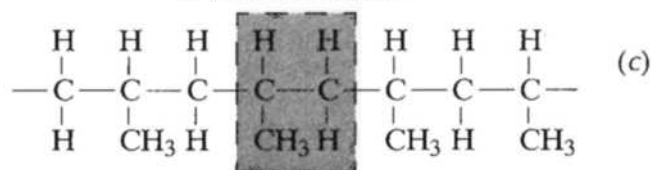
Figura 15.1 Polietileno: (a) representación esquemática de las estructuras de la unidad monomérica y de la cadena y (b) perspectiva de la cadena indicando la estructura de la espina dorsal en zigzag.



Unidad monomérica



Unidad monomérica

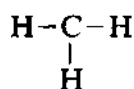


Unidad monomérica

Figura 15.2 Estructuras de la unidad monomérica y de la cadena para: (a) politetrafluoroetileno, (b) cloruro de polivinilo y (c) polipropileno.

Si en el polietileno se reemplazan todos los átomos de hidrógeno por átomos de flúor, se obtiene el politetrafluoroetileno (PTFE). Su unidad monomérica y la estructura de su cadena se muestran en la Figura 15.2a. El politetrafluoroetileno (cuyo nombre comercial es Teflón) pertenece a la familia de los polímeros denominados fluocarburos.

Otro polímero común, el *cloruro de polivinilo* (PVC) tiene una estructura que resulta ser una ligera variante de la del polietileno, pues uno de cada cuatro hidrógenos es reemplazado por un átomo de cloro. Por otro lado, la sustitución de los átomos de cloro del PVC por el grupo CH_3



genera el polipropileno (PP). Las estructuras de las cadenas del cloruro de polivinilo y del polipropileno están representadas en la Figura 15.2. En la Tabla 15.3 se dan las estructuras de la unidad monomérica de algunos de los polímeros más comunes. Algunos de estos polímeros, como el nilón (o nailon), el poliéster y el policarbonato son relativamente complejos.

Un polímero se denomina **homopolímero** si todas las unidades monoméricas de la cadena son del mismo tipo. No existen restricciones en la síntesis de polímeros que impidan la formación de otros compuestos que no sean homopolímeros y, de hecho, se pueden diseñar cadenas de dos o más unidades monoméricas, denominadas **copolímeros** (véase la Sección 15.9).

Las unidades monoméricas, como la indicada para el etileno y otros que se discuten más adelante, tienen dos enlaces activos, que les permiten unirse covalentemente a otras unidades monoméricas. Estas unidades monoméricas se denominan **bifuncionales** y pueden enlazarse con otras dos unidades para formar estructuras moleculares bidimensionales en forma de cadenas. Sin embargo, otras unidades monoméricas, como el fenol-formaldehído (Tabla 15.3) son **trifuncionales** y tienen tres enlaces activos capaces de formar estructuras moleculares tridimensionales, como se discute al final de este capítulo.

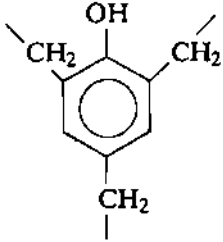
15.5 PESO MOLECULAR

Los polímeros de cadena larga tienen pesos moleculares extremadamente grandes. Durante la polimerización, cuando se sintetizan estas macromoléculas a partir de moléculas más pequeñas, no todas las cadenas de polímero crecen la misma longitud: resulta una distribución de longitudes de cadena o pesos moleculares. Generalmente se especifica un peso molecular medio, el cual se determina midiendo varias propiedades físicas, como la viscosidad y la presión osmótica.

Existen varias maneras de definir el peso molecular medio. El peso molecular medio numérico, \bar{M}_n , se obtiene distribuyendo las cadenas en una serie de intervalos de tamaño y luego determinando la fracción del número total de cadenas correspondiente a cada intervalo de tamaño (Figura 15.3a). Este peso molecular medio numérico se expresa como

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i \quad (15.3a)$$

Tabla 15.3 Estructuras de las unidades monoméricas de los 10 materiales poliméricos más utilizados

<i>Polímero</i>	<i>Unidad monomérica</i>
Poliétileno (PE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Cloruro de polivinilo (PVC)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$
Politetrafluoroetileno (PTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
Polipropileno (PP)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Poliestireno (PS)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Poli(metacrilato de metilo) (PMMA)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$
Fenol-formaldehído (Baquelita)	
Polihexametilenadipamida (nilón 66)	$-\text{N}-\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_6 - \text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
Tereftalato de polietileno (PET, un poliéster)	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}-\text{O}-$
Policarbonato	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$

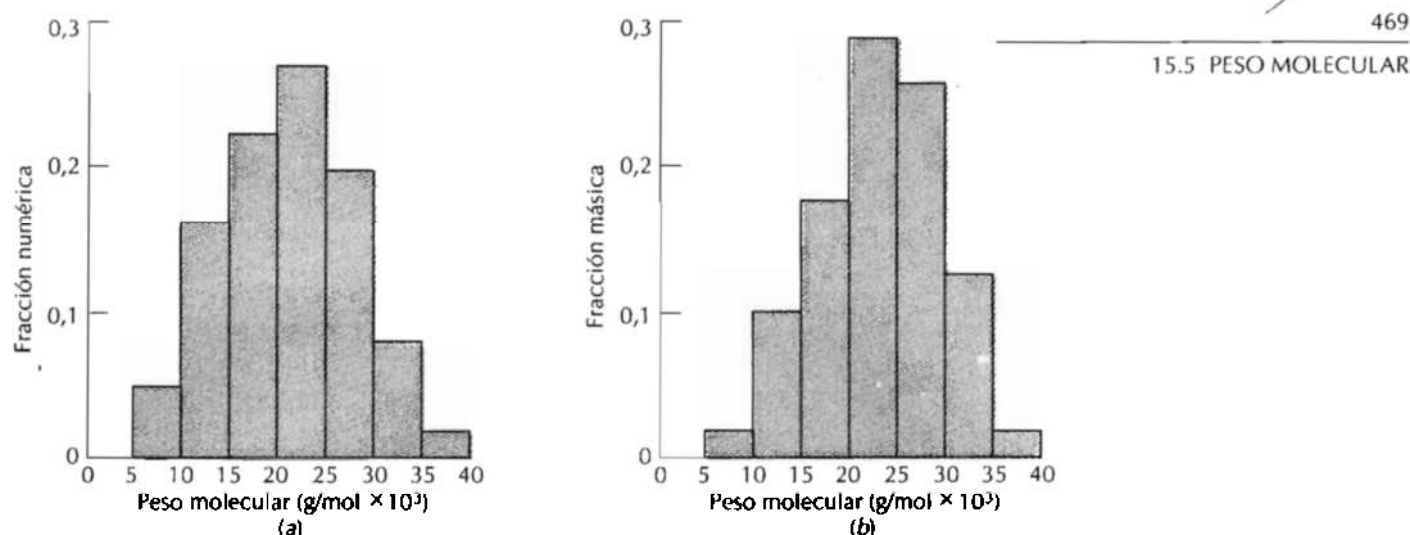


Figura 15.3 Hipotéticas distribuciones de tamaños de las moléculas poliméricas basadas en las fracciones (a) numéricas y (b) másicas de las moléculas.

donde M_i representa el peso molecular medio (intermedio) del intervalo de tamaño i , y x_i es la fracción del número total de cadenas dentro del correspondiente intervalo de tamaño.

El peso molecular medio másico, \overline{M}_w , se basa en el peso de la fracción de moléculas incluidas dentro de varios intervalos de tamaños (Fig. 15.3b). Se calcula según

$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i \quad (15.3b)$$

donde ahora M_i denota el peso molecular dentro del intervalo de tamaño i , mientras w_i significa el peso de la fracción de moléculas situadas dentro del correspondiente intervalo de tamaños. En el problema resuelto 15.1 se realizan los cálculos para obtener el promedio numérico y el promedio másico del peso molecular y en la Figura 15.4 se muestra una distribución de peso molecular típica junto con los promedios del peso molecular.

Una forma alternativa para expresar el tamaño medio de cadena de un polímero es el **grado de polimerización** n , que representa el número medio de unidades monoméricas en una cadena. Existen tanto el grado de polimerización medio numérico (n_n) como el grado de polimerización medio másico (n_w):

$$n_n = \frac{\overline{M}_n}{\overline{m}} \quad (15.4a)$$

$$n_w = \frac{\overline{M}_w}{\overline{m}} \quad (15.4b)$$

donde \overline{M}_n y \overline{M}_w son el peso molecular medio numérico y medio másico antes definidos y \overline{m} es el peso molecular de la unidad monomérica. En un copolímero con dos o más unidades monoméricas diferentes, \overline{m} se calcula

$$\overline{m} = \sum f_j m_j \quad (15.5)$$

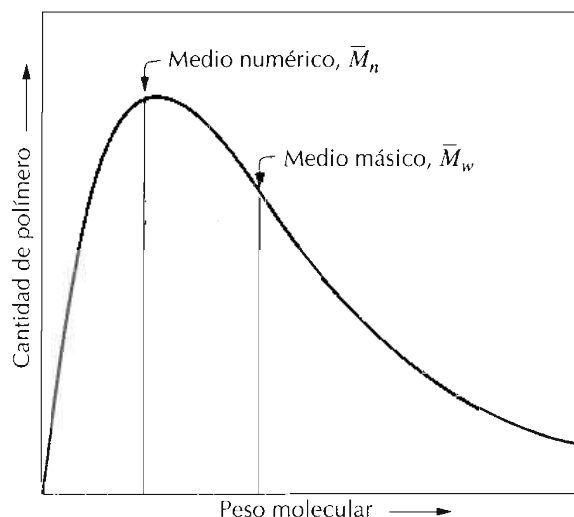


Figura 15.4 Distribución de pesos moleculares de un polímero típico.

En esta expresión, f_j y m_j son la fracción de cadenas y el peso molecular de la unidad monomérica j .

PROBLEMA RESUELTO 15.1

Supóngase que la distribución de pesos moleculares mostrada en la Figura 15.3 pertenece al cloruro de polivinilo. Para este material calcular: **(a)** el peso molecular medio numérico; **(b)** el grado de polimerización medio numérico y **(c)** el másico.

SOLUCIÓN

(a) Los datos necesarios para este cálculo, como los de la Figura 15.3, están en la Tabla 15.4a. Aplicando la Ecuación 15.3a y sumando todos los productos $x_i M_i$ (la columna de la derecha) se obtiene el peso molecular medio numérico que resulta ser 21 150 g/mol.

Tabla 15.4a Datos utilizados para calcular el peso molecular medio numérico del Problema Resuelto 15.1

Intervalo de peso molecular (g/mol)	M_i medio (g/mol)	x_i	$x_i M_i$
5000-10 000	7500	0,05	375
10 000-15 000	12 500	0,16	2000
15 000-20 000	17 500	0,22	3850
20 000-25 000	22 500	0,27	6075
25 000-30 000	27 500	0,20	5500
30 000-35 000	32 500	0,08	2600
35 000-40 000	37 500	0,02	750
			$\bar{M}_n = 21\,150$

Tabla 15.4b Datos utilizados para calcular el peso molecular medio másico del Problema Resuelto 15.1.

Intervalo de peso molecular (g/mol)	M_i medio	w_i	$w_i M_i$
5 000-10 000	7 500	0,02	150
10 000-15 000	12 500	0,10	1250
15 000-20 000	17 500	0,18	3150
20 000-25 000	22 500	0,29	6525
25 000-30 000	27 500	0,26	7150
30 000-35 000	32 500	0,13	4225
35 000-40 000	37 500	0,02	750
			$\overline{M}_w = 21\,150$

(b) Para poder aplicar la Ecuación 15.4a, a fin de determinar el grado de polimerización, conviene calcular previamente el peso molecular de la unidad monomérica. La unidad monomérica del PVC consiste en dos átomos de carbono, tres átomos de hidrógeno y un átomo de cloro (Tabla 15.3). Los pesos atómicos del C, H y Cl son 12,01, 1,01 y 35,45 g/mol, respectivamente. Para el PVC,

$$\begin{aligned}\overline{m} &= 2(12,01 \text{ g/mol}) + 3(1,01 \text{ g/mol}) + 35,45 \text{ g/mol} \\ &= 62,50 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

y

$$n_n = \frac{\overline{M}_n}{\overline{m}} = \frac{21\,150 \text{ g/mol}}{62,50 \text{ g/mol}} = 338$$

(c) La Tabla 15.4b muestra los datos del peso molecular medio másico tomado de la Figura 15.3b. Los productos $w_i M_i$ para varios intervalos de tamaño están tabulados en la columna de la derecha. \overline{M}_w es la suma de estos productos (Ecuación 15.3b) y resulta ser 23 200 g/mol.

La magnitud del peso molecular afecta a varias características del polímero. La temperatura de fusión o la temperatura de ablandamiento es una de estas características. Para polímeros con \overline{M} superior a 100 000 g/mol, la temperatura de fusión aumenta al incrementarse el peso molecular. Los polímeros de cadena muy corta, con pesos moleculares del orden de 100 g/mol, son líquidos o gases a temperatura ambiente. Los de pesos moleculares de aproximadamente 1000 g/mol son sólidos cerosos (cera de parafina) o resinas blandas. Los polímeros más interesantes como materiales son los de pesos moleculares comprendidos entre 10 000 y varios millones g/mol; a veces se denominan *altos polímeros*. La temperatura de fusión se incrementa al aumentar las fuerzas intermoleculares. En general, al prolongarse la longitud de la cadena se incrementa el grado de enlace entre las moléculas. Los enlaces intermoleculares generalmente son del tipo van der Waals y/o de hidrógeno.

15.6 FORMA MOLECULAR

No existe razón para suponer que las cadenas de las moléculas de los polímeros son estrictamente rectas, independientemente de la disposición en zigzag del esqueleto atómico (Figura 15.1b). Las cadenas con enlaces sencillos son capaces de rotar y curvarse en tres dimensiones. Al considerar la cadena de átomos de la Figura 15.5a se aprecia que el tercer átomo puede encontrarse en cualquier punto del círculo discontinuo (ver figura) y su enlace forma un ángulo de aproximadamente 109° con el enlace de los otros dos átomos. La colocación de sucesivos átomos en la cadena origina segmentos de cadenas rectas, como indica la Figura 15.5b. Por otro lado, las cadenas también pueden curvarse y retorcerse cuando los átomos situados en otras posiciones de la cadena rotan, como se indica en la Figura 15.5c¹. De este modo, una simple cadena molecular compuesta de muchos átomos puede adquirir una forma parecida a la representada esquemáticamente en la Figura 15.6, con multitud de dobleces, torceduras y pliegues². En esta figura también se indica la distancia entre los extremos de la cadena del polímero, r ; esta distancia es mucho menor que la longitud total de la cadena.

Algunos polímeros consisten en un gran número de largas cadenas de moléculas que pueden doblarse, enrollarse y plegarse de modo parecido al esquematizado en la Figura 15.6. Este comportamiento hace que las cadenas vecinas se entremezclen y se enreden extensamente. Muchas características importantes de los polímeros se deben a esta maraña molecular, como, por ejemplo, la gran elasticidad del caucho.

Alguna de las características mecánicas y térmicas de los polímeros son función de la capacidad de los segmentos de cadenas para rotar en respuesta al esfuerzo aplicado o a las vibraciones térmicas. La flexibilidad rotacional depende de la estructura y de la química de la unidad monomérica. Por ejemplo, la rotación está dificultada en una región de un segmento de cadena con doble enlace ($C=C$). La sustitución de átomos por grupos atómicos también restringe el movimiento rotacional de las cadenas. Por ejemplo, las moléculas de poliestireno, que tienen anillos bencénicos (Tabla 15.3) son más resistentes al movimiento rotacional que las cadenas de polietileno.

15.7 ESTRUCTURA MOLECULAR

Las características físicas de un polímero no sólo dependen del peso molecular y de la forma, sino que también dependen de las diferencias en la estructura de las cadenas moleculares. Las técnicas modernas de síntesis de polímeros permiten un gran control sobre varias posibilidades estructurales. En esta sección se discuten varias estructuras moleculares, entre ellas las lineales, ramificadas, entrecruzadas y reticuladas, y también varias configuraciones isoméricas.

¹ La rotación de los átomos de carbono de la cadena dentro del cono se puede impedir, en algunos polímeros, sustituyendo algunos elementos por grupos voluminosos en las cadenas vecinas.

² El término *conformación* a menudo se refiere a las características físicas de una molécula, o forma molecular, que se puede modificar por rotación de los átomos de la cadena alrededor de un enlace simple.

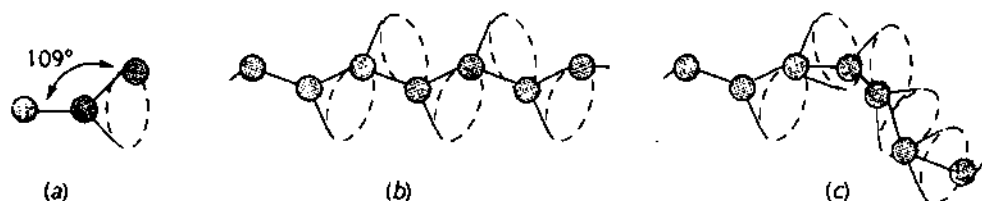


Figura 15.5 Representaciones esquemáticas de cómo la posición de los átomos de carbono (círculos llenos) en el esqueleto atómico influye en la forma de las cadenas de polímeros. En (a), el átomo que está más a la derecha puede hallarse en cualquier punto del círculo discontinuo y formar siempre un ángulo de aproximadamente 109° con el enlace de los otros dos átomos. Se generan segmentos de cadena rectos y torcidos cuando los átomos del esqueleto se sitúan como en (b) y (c), respectivamente. (Adaptada de Donald R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, 2nd edition [Boston: PWS-KENT Publishing Company, 1989], p. 517. Copyright © Wadsworth, Inc. Reproducida con permiso de PWS-KENT Publishing Company, una división de Wadsworth, Inc.)

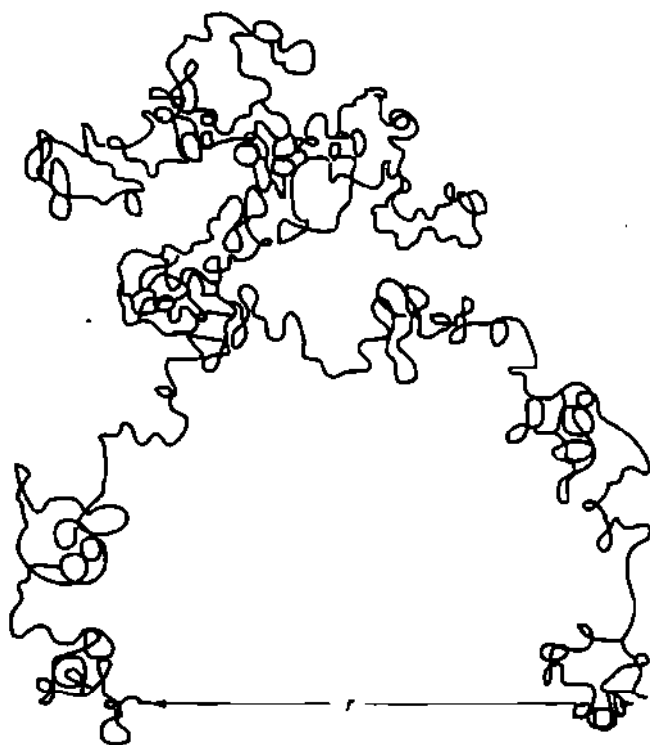


Figura 15.6 Representación esquemática de una cadena molecular de un polímero simple que tiene numerosos pliegues producidos por las rotaciones de los enlaces. (De L. R. G. Trebar, *The Physics of Rubber Elasticity*, 2ª edición, Oxford University Press, Oxford, 1958, p. 47.)

15.7.1 Polímeros lineales

En un **polímero lineal** las unidades monoméricas se unen unas a otras formando cadenas sencillas. Estas largas cadenas son flexibles y se comportan como una masa de fideos, esquematizada en la Figura 15.7a, donde cada círculo representa una unidad monomérica. Las cadenas de los polímeros lineales pueden unirse entre sí por fuerzas de van der Waals. Polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), nilón y fluorocarbonos son algunos polímeros de estructura lineal.

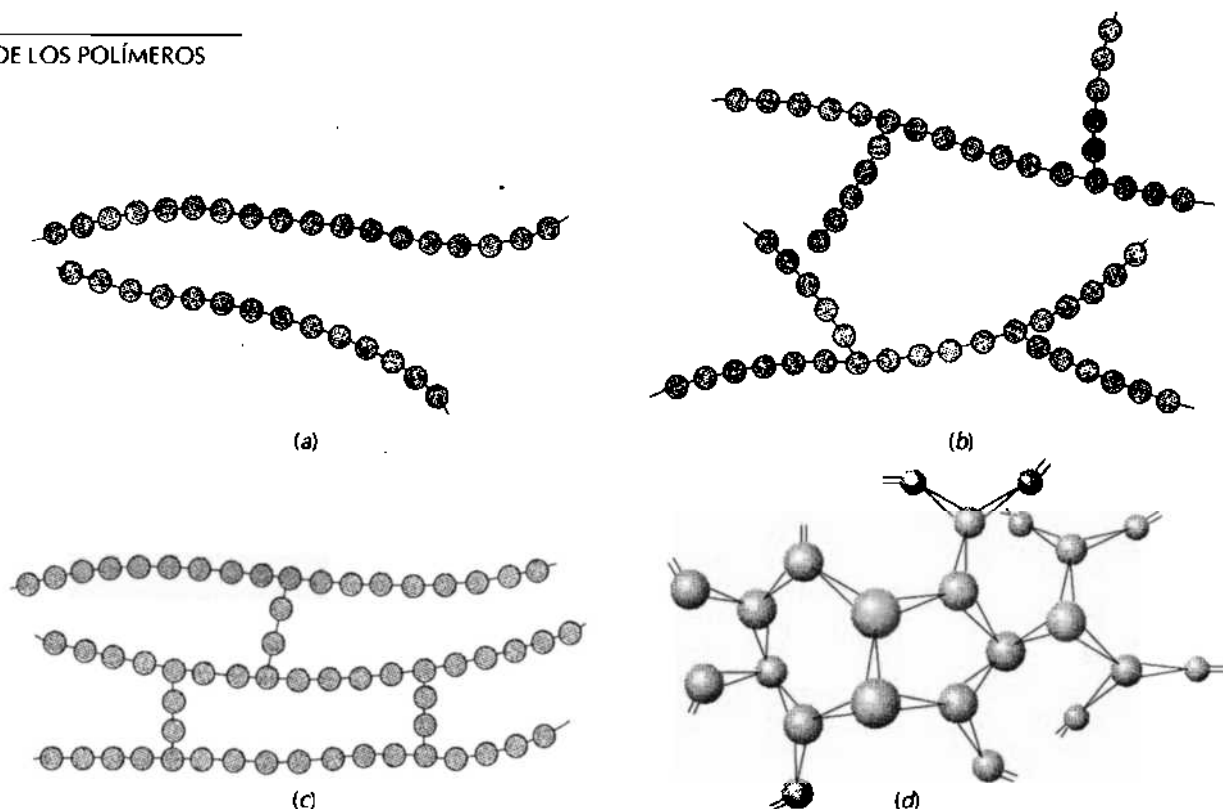


Figura 15.7 Representación esquemática de estructuras moleculares: (a) lineal, (b) ramificada, (c) entrecruzada y (d) reticulada (tridimensional). Los círculos representan unidades monoméricas.

15.7.2 Polímeros ramificados

Se sintetizan polímeros cuya cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias, como está esquematizado en la Figura 15.7b. Son los llamados **polímeros ramificados**. Las ramas, que forman parte de la cadena molecular principal, son el resultado de las reacciones locales que ocurren durante la síntesis del polímero. La eficacia del empaquetamiento de la cadena se reduce con las ramificaciones y, por tanto, también disminuye la densidad del polímero.

15.7.3 Polímeros entrecruzados

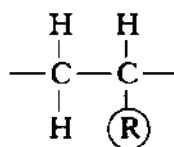
En los **polímeros entrecruzados**, cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes, como está representado en la Figura 15.7c. El entrecruzamiento se realiza durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a elevada temperatura. A menudo el entrecruzamiento va acompañado por la adición mediante enlace covalente de átomos o moléculas a las cadenas. Muchos de los materiales elásticos de caucho están entrecruzados. En la Sección 16.14 se describe el proceso que experimenta el caucho, proceso denominado vulcanización.

Las unidades monoméricas trifuncionales, que tienen tres enlaces covalentes activos, forman redes tridimensionales (Figura 15.7d) en lugar de las cadenas lineales generadas por las unidades monoméricas bifuncionales. Los polímeros compuestos por unidades trifuncionales se denominan **polímeros reticulados**. Un polímero entrecruzado, prácticamente, se puede clasificar como polímero reticulado. Estos materiales tienen propiedades mecánicas y térmicas específicas. Los polímeros epoxy y los fenol-formaldehído pertenecen a este grupo.

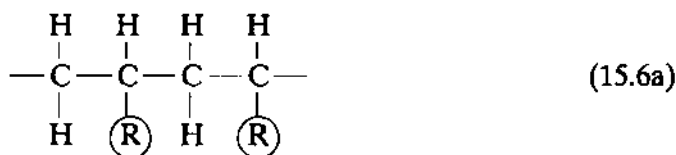
Conviene recordar que algunos polímeros no pertenecen a un solo grupo. Por ejemplo, un polímero predominantemente lineal puede tener algún número limitado de ramas y de entrecruzamiento o de reticulación bidimensional.

15.8 CONFIGURACIONES MOLECULARES

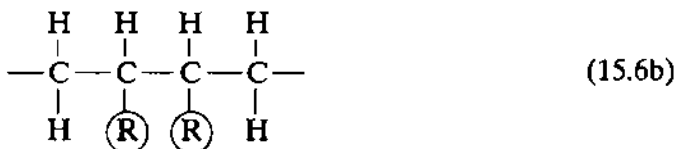
En los polímeros que tienen más de un átomo o grupo de átomos enlazados a la cadena principal, la regularidad y simetría de la disposición de este grupo repercute significativamente en las propiedades. Al considerar la unidad monomérica



donde R representa un átomo o grupo de átomos diferente del hidrógeno (p.ej., Cl, CH₃), una posible disposición es la colocación de R en carbonos alternos:



Esta configuración¹ se designa como cabeza-cola. La otra configuración posible, cabeza-cabeza, aparece cuando los grupos R se enlazan con átomos de carbono contiguos:



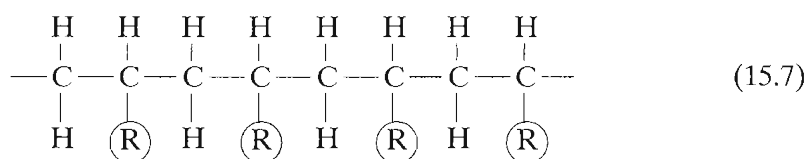
¹ El término *configuración* se refiere a la disposición de las unidades a lo largo del eje de la cadena, o a las posiciones de los átomos que sólo se alteran por escisión y posterior formación de enlaces primarios.

En la mayoría de los polímeros predomina la configuración cabeza-cola, pues en la configuración cabeza-cabeza aparece repulsión polar entre grupos R.

Las moléculas de polímeros que tienen la misma composición y varias configuraciones atómicas constituyen el fenómeno denominado isomería (Sección 15.2). Dos subclases isoméricas, la estereoisomería y la isomería geométrica, son los temas a discutir en las siguientes secciones.

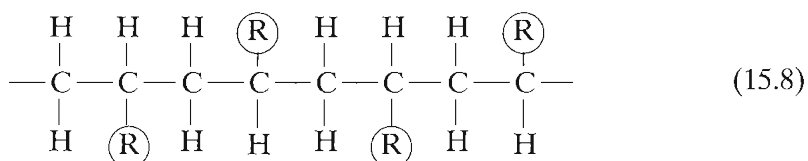
15.8.1 Estereoisomería

La **estereoisometría** indica la situación de los átomos enlazados en el mismo orden (cabeza-cola) pero con diferente disposición espacial. En un estereoisómero, todos los grupos R están situados en el mismo lado de la cadena:

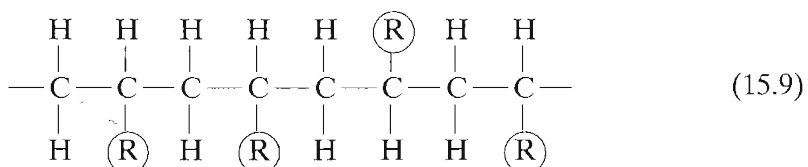


Es una **configuración isotáctica**.

En la **configuración sindiotáctica**, los grupos R alternan las posiciones de la cadena:



Si las posiciones son completamente aleatorias,



la configuración se denomina **atáctica**.

La conversión de un estereoisómero en otro (p.ej. isotático a sindiotático) no es posible por la simple rotación del enlace de cadena simple. Estos enlaces primero se deshacen y, después de una rotación apropiada, se vuelven a constituir.

En realidad, los polímeros específicos no presentan una sola configuración, pero la forma predominante depende del método de síntesis.

15.8.2 Isomería geométrica

En las unidades monoméricas que tienen dobles enlaces entre átomos de carbono son posibles otras importantes configuraciones de la cadena: los isómeros geométricos. Los átomos o radicales unidos a los carbonos que intervienen en el doble enlace pueden situarse al mismo lado o a lados opuestos de la cadena. Al considerar la unidad monomérica del isopreno con la estructura

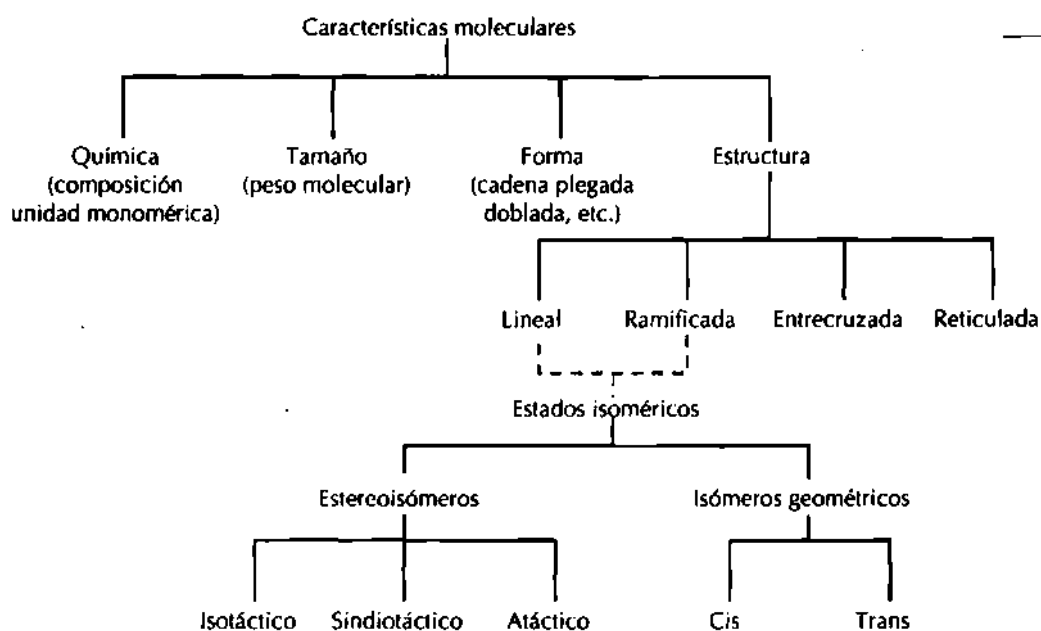
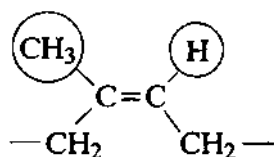
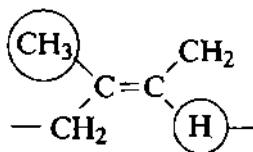


Figura 15.8 Esquema de la clasificación de las características de las moléculas poliméricas.



se aprecia que el grupo CH_3 y el átomo H se sitúan al mismo lado de la cadena. Esta estructura se denomina **cis** y el isómero resultante es el *cis*-isopreno o caucho natural. La alternativa,



con CH_3 y H en lados opuestos de la cadena, es la estructura **trans**. El *trans*-isopreno, a veces denominado gutapercha, tiene propiedades muy diferenciadas del caucho natural como consecuencia de la alteración de la configuración. La conversión de *trans* a *cis*, o viceversa, no es posible, ya que el doble enlace es excesivamente rígido y no permite la rotación de la cadena.

Resumiendo lo dicho en las secciones precedentes, las moléculas poliméricas se caracterizan por el tamaño, la forma y la estructura. El tamaño molecular se especifica por el peso molecular (o grado de polimerización). La forma molecular se relaciona con el grado de torsión, doblado y plegado de la cadena. La estructura molecular depende del modo de unión de las unidades estructurales entre sí. Son posibles, por un lado, las estructuras lineal, ramificada, entrecruzada y reticulada y, por otro, varias configuraciones isoméricas: isotáctica, sindiotáctica, atáctica, *cis* y *trans*. Estas características moleculares se presentan en el cuadro sinóptico de la Figura 15.8. Se observa

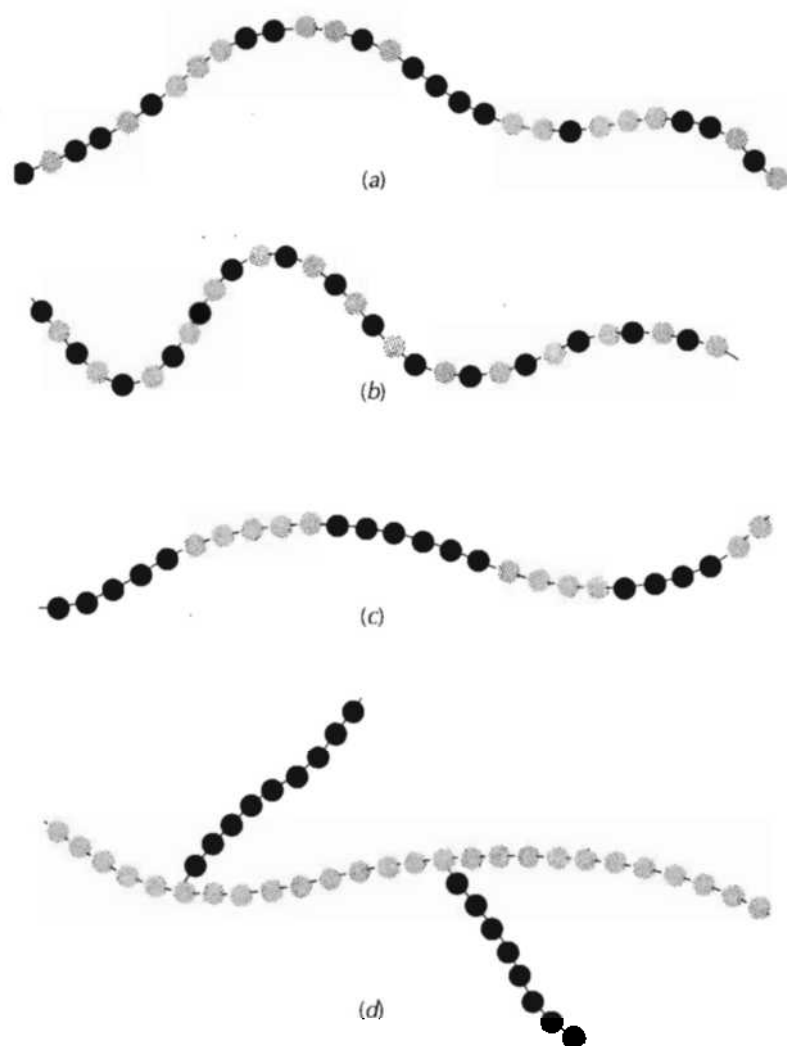


Figura 15.9 Representaciones esquemáticas de copolímeros: (a) al azar, (b) alternados, (c) en bloque y (d) de injerto. Las dos unidades monoméricas diferentes se designan por círculos negros y coloreados.

que algunos elementos estructurales no son excluyentes y por este motivo se necesita especificar la estructura molecular en función de más de un elemento. Por ejemplo, un polímero lineal también puede ser isotáctico.

15.9 COPOLÍMEROS

Los químicos y científicos dedicados a los polímeros investigan continuamente nuevos materiales que sean de síntesis fácil y de fabricación económica y que aporten propiedades adecuadas o mejores combinaciones de propiedades que las ofrecidas por los homopolímeros discutidos. Un grupo de estos materiales es el de los copolímeros.

Considérese un copolímero compuesto por dos unidades monoméricas, representadas por ● y por ◐ en la Figura 15.9. Dependiendo del proceso de polimerización y de las fracciones de las unidades monoméricas, es posible obtener diferentes tipos de secuencias en las cadenas de polímeros. Si las dos unidades monoméricas están distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena, como representa la Figura 15.9a, se denominan **copolímeros al azar**.

Tabla 15.5 Unidades monoméricas utilizadas como copolímeros del caucho

Nombre de la unidad monomérica	Estructura de la unidad monomérica
Acrilonitrilo	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$
Estireno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Butadieno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
Cloropreno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
cis-Isopreno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
Isobutileno	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Dimetilsiloxano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

En los **copolímeros alternados**, como indica su nombre, las dos unidades monoméricas se van alternando en las posiciones de la cadena, como muestra la Figura 15.9b. En los **copolímeros en bloque** las unidades monoméricas idénticas se unen en un grupo a lo largo de la cadena (Figura 15.9c). Finalmente, en los **copolímeros de injerto**, la cadena principal está formada por un solo tipo de unidad monomérica y todas las cadenas laterales están constituidas por el otro tipo de unidad monomérica (Figura 15.9d).

En las síntesis de cauchos, discutidas en la Sección 16.14, se suelen utilizar copolímeros. Las unidades monoméricas empleadas en alguno de estos cauchos se indican en la Tabla 15.5. El caucho de butadieno-estireno (SBR) es un copolímero al azar usado para fabricar neumáticos para coches. El caucho al nitrilo (NBR) es otro copolímero al azar, compuesto de acrilonitrilo y butadieno; es altamente elástico y resistente al hinchamiento frente a los disolventes orgánicos: se usa para fabricar mangueras para conducir gasolina.

15.10 CRISTALINIDAD DE LOS POLÍMEROS

El estado cristalino puede existir en los materiales poliméricos. Mientras la cristalinidad en los metales y en las cerámicas implica disposición de átomos y iones, en los polímeros implica la ordenación de moléculas y, por tanto, la complejidad es mayor. La **cristalinidad polimérica** puede considerarse como el empaquetamiento de cadenas moleculares para producir una disposición atómica ordenada. La estructura cristalina se especifica en términos de celdilla unidad, que ordinariamente son complejas. La Figura 15.10 muestra la celdilla unidad del polietileno y su relación con la estructura de la cadena molecular. Esta celdilla unidad tiene geometría ortorrómbica (Tabla 3.2). Desde luego, las cadenas moleculares también se extienden más allá de la celdilla unidad, como se aprecia en la figura.

Las sustancias moleculares constituidas por pequeñas moléculas (p.ej., agua y metano) generalmente son totalmente cristalinas (en estado sólido) o totalmente amorfas (en estado líquido). Las moléculas poliméricas, como consecuencia de su tamaño y de su complejidad, suelen ser parcialmente cristalinas (o semicristalinas) con regiones cristalinas dispersas dentro de un material amorfo. En la región amorfa aparecen cadenas desordenadas o desalineadas, condición muy común debido a las torsiones, pliegues y dobleces de las cadenas que impiden la ordenación de cada segmento de cada cadena. Otros efectos estructurales repercuten en la extensión de la cristalinidad, como se discute seguidamente.

El grado de cristalinidad de los materiales poliméricos puede variar desde completamente amorfo a casi enteramente cristalino (hasta $\sim 95\%$). Las muestras metálicas casi siempre son totalmente cristalinas, mientras que las cerámicas son o totalmente cristalinas o totalmente amorfas. Los polímeros semicristalinos tienen analogía con las aleaciones metálicas bifásicas, discutidas anteriormente.

La densidad de un polímero cristalino es mayor que la de un polímero amorfo del mismo material y peso molecular, ya que las cadenas de la estructura cristalina están más empaquetadas. El grado de cristalinidad másico se determina a partir de medidas de densidad según

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\rho_c (\rho_s - \rho_a)}{\rho_s (\rho_c - \rho_a)} \times 100 \quad (15.10)$$

donde ρ_s es la densidad de la muestra para la cual se pretende determinar el porcentaje de cristalinidad; ρ_a la densidad del polímero totalmente amorfo; ρ_c la densidad del polímero totalmente cristalino. Los valores de ρ_a y ρ_c se deben obtener por otros medios experimentales.

El grado de cristalinidad de un polímero depende de la velocidad de enfriamiento durante la solidificación y de la configuración de la cadena. Durante la cristalización, al enfriar hasta la temperatura de fusión, las cadenas enmarañadas y situadas al azar en el líquido viscoso asumen una configuración ordenada. Para que esto ocurra, las cadenas necesitan suficiente tiempo para moverse y alinearse.

La capacidad de un polímero para cristalizar está influida por la química molecular y por la configuración de la cadena. La cristalización no está favorecida en los polímeros constituidos por unidades monoméricas químicamente complejas (p.ej. poliisopreno). La cristalización tampoco se evita

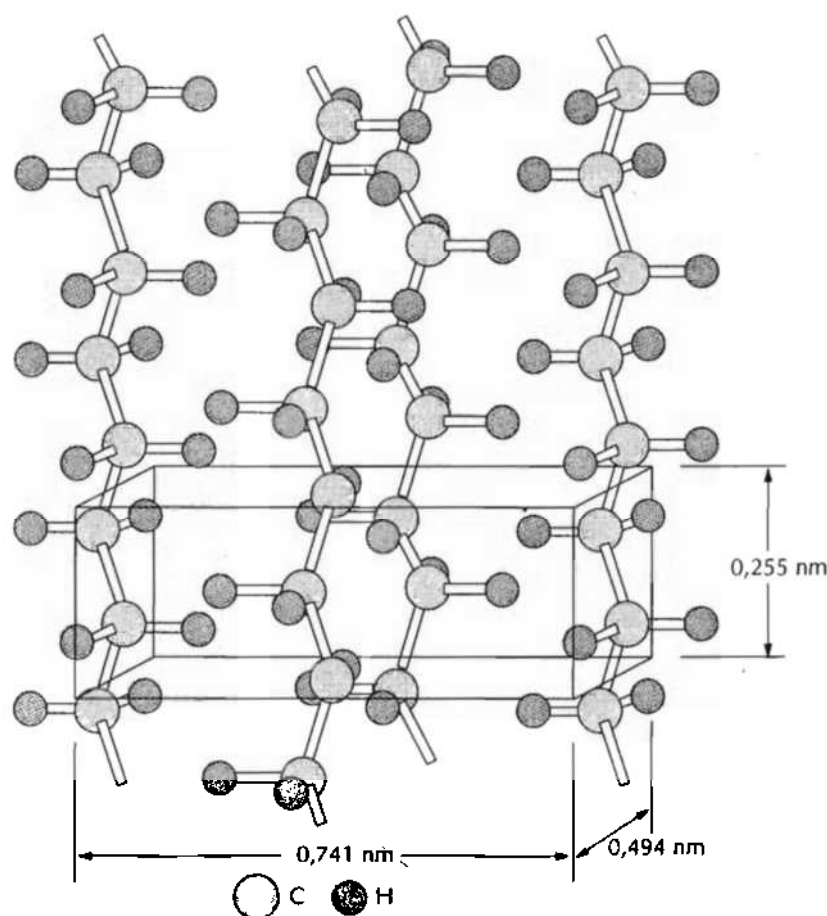


Figura 15.10 Disposición de cadenas moleculares en una celdilla unidad de polietileno. (Adaptado de C. W. Bunn, *Chemical Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, 1945, p. 233.)

fácilmente en polímeros químicamente sencillos, como polietileno y politetrafluoroetileno, incluso a velocidades de enfriamiento muy rápidas.

La cristalización es muy fácil en los polímeros lineales, puesto que no existen restricciones al alineamiento de las cadenas. Las ramas interfieren la cristalización, de modo que los polímeros ramificados nunca son totalmente cristalinos; de hecho, una ramificación excesiva pueden prevenir toda cristalización. Los polímeros reticulados son casi totalmente amorfos, mientras que los entrecruzados tienen varios grados de cristalinidad. En cuanto a los estereoisómeros, los polímeros atácticos son difíciles de cristalizar, mientras que los polímeros isotácticos y sindiotácticos cristalizan más fácilmente debido a que la regularidad de las posiciones de los grupos laterales contribuye al proceso de ordenación de las cadenas contiguas. Cuanto mayor es el tamaño de los grupos sustituyentes, menor es la tendencia a la cristalización.

Por regla general, los copolímeros con unidades monoméricas más irregulares y libremente dispuestas tienen mayor tendencia al estado amorfo. Los copolímeros alternos y en bloque siempre presentan cristalización. Los copolímeros libres y con injertos normalmente son amorfos.

El grado de cristalinidad del material polimérico repercute en sus propiedades físicas. Los polímeros cristalinos son más resistentes a la disolución y al ablandamiento térmico. Algunas de estas propiedades se discuten en los siguientes capítulos.

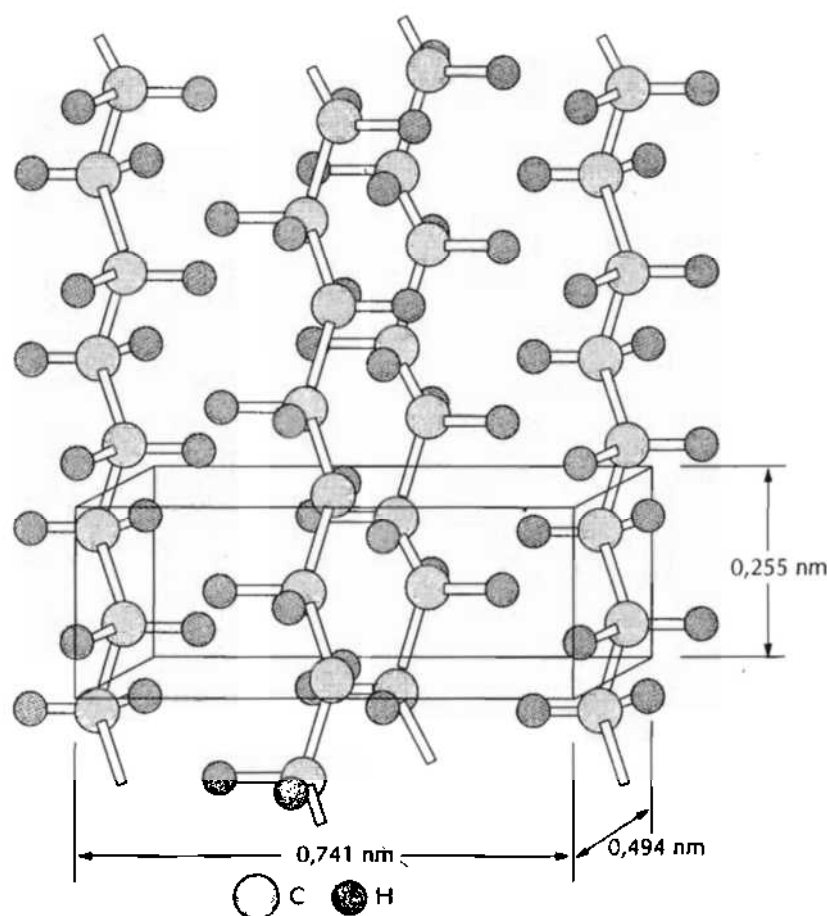


Figura 15.10 Disposición de cadenas moleculares en una celdilla unidad de polietileno. (Adaptado de C. W. Bunn, *Chemical Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, 1945, p. 233.)

fácilmente en polímeros químicamente sencillos, como polietileno y politetrafluoroetileno, incluso a velocidades de enfriamiento muy rápidas.

La cristalización es muy fácil en los polímeros lineales, puesto que no existen restricciones al alineamiento de las cadenas. Las ramas interfieren la cristalización, de modo que los polímeros ramificados nunca son totalmente cristalinos; de hecho, una ramificación excesiva pueden prevenir toda cristalización. Los polímeros reticulados son casi totalmente amorfos, mientras que los entrecruzados tienen varios grados de cristalinidad. En cuanto a los estereoisómeros, los polímeros atácticos son difíciles de cristalizar, mientras que los polímeros isotácticos y sindiotácticos cristalizan más fácilmente debido a que la regularidad de las posiciones de los grupos laterales contribuye al proceso de ordenación de las cadenas contiguas. Cuanto mayor es el tamaño de los grupos sustituyentes, menor es la tendencia a la cristalización.

Por regla general, los copolímeros con unidades monoméricas más irregulares y libremente dispuestas tienen mayor tendencia al estado amorfo. Los copolímeros alternos y en bloque siempre presentan cristalización. Los copolímeros libres y con injertos normalmente son amorfos.

El grado de cristalinidad del material polimérico repercute en sus propiedades físicas. Los polímeros cristalinos son más resistentes a la disolución y al ablandamiento térmico. Algunas de estas propiedades se discuten en los siguientes capítulos.

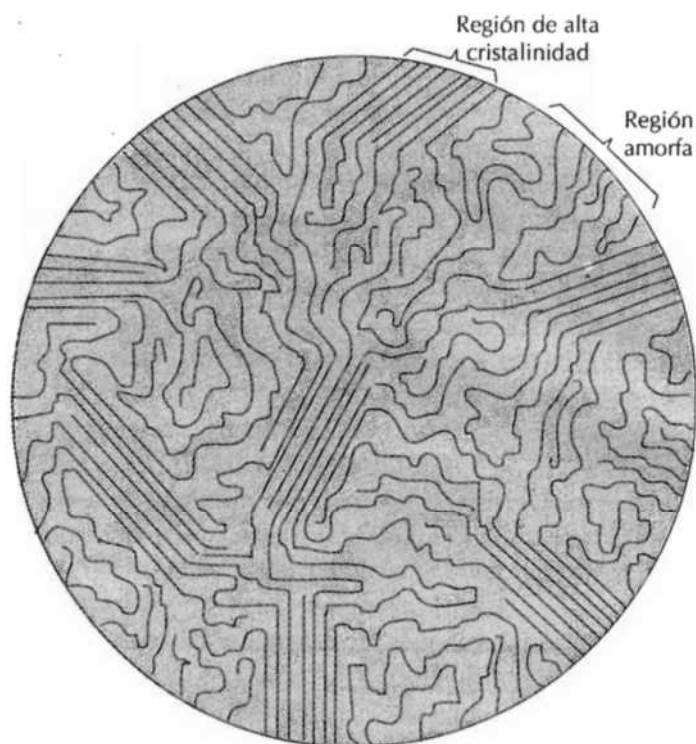


Figura 15.11 Modelo de micela con flecos de un polímero semicristalino, mostrando las regiones cristalina y amorfa. (De H. W. Hayden, W. G. Moffatt y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol III, *Mechanical Behavior*. Copyright 1965 John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducido con autorización de John Wiley & Sons, Inc.)

15.11 CRISTALES POLIMÉRICOS

A continuación se expondrán brevemente algunos modelos propuestos para describir la disposición espacial de las cadenas moleculares en los cristales poliméricos. Uno de los primeros modelos, aceptado durante muchos años, fue el de la *micela con flecos* (Figura 15.11). Se sugirió que un polímero semicristalino consta de regiones cristalinas pequeñas (**cristalitas** o micelas) con cadenas de polímeros alineadas, embebidas en una matriz amorfa compuesta de moléculas orientadas al azar. De este modo una cadena molecular simple debe pasar a través de cristalitas y de regiones amorfas.

Más recientemente, las investigaciones se han centrado en el crecimiento de los monocristales poliméricos a partir de disoluciones diluidas. Estos cristales se forman regularmente como placas delgadas (o laminillas) de aproximadamente 10 ó 20 nm de espesor y del orden de 10 μm de longitud. Frecuentemente estas laminillas forman una estructura de multicapa, como muestra la micrografía electrónica de un monocristal de polietileno, Figura 15.12. Se teoriza que cada laminilla está formada por cadenas que se pliegan una y otra vez sobre sí mismas; los dobleces de las cadenas se encuentran en las caras de la laminilla. Este modelo, denominado **modelo de cadena plegada** se ilustra en la Figura 15.13. Cada laminilla contendrá varias moléculas, pero la longitud media de las cadenas será muy superior al espesor de la laminilla. En la Fotografía en Color nº 5 se muestra una imagen de una cadena plegada real del polietileno; la imagen se obtuvo con un microscopio electrónico de barrido.

La mayoría de los polímeros en bruto que cristalizan a partir de un líquido forman **esferulitas**. Como su nombre indica, cada esferulita crece en for-

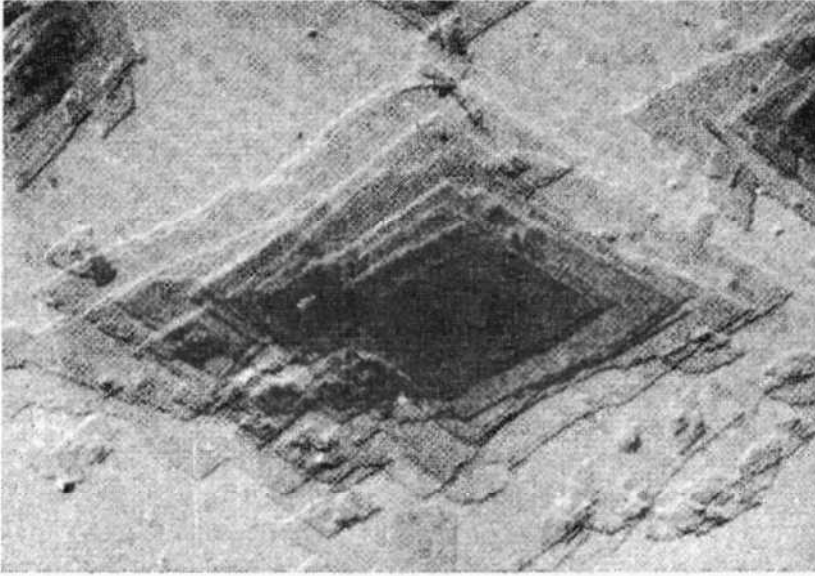


Figura 15.12 Micrografía electrónica de un monocristal de polietileno. $\times 20\,000$. (De A. Keller, R.H. Doremus, B. W. Roberts y D. Turubull, Editors. *Growth and Perfection of Crystals*. General Electric Company y John Wiley & Sons, Inc. 1958, p.498.)

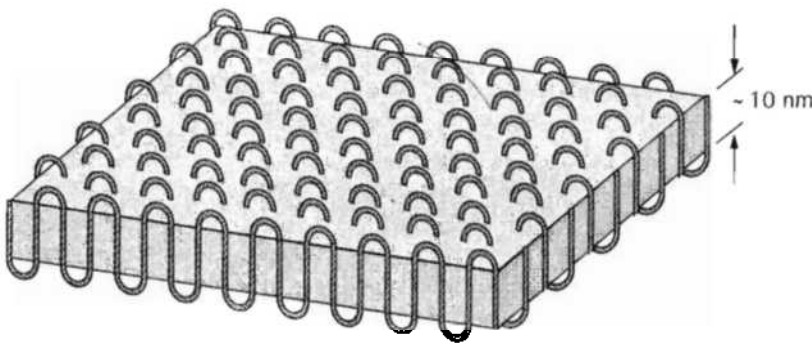


Figura 15.13 Estructura de cadenas plegadas para una cristalita polimérica laminar.

ma de esfera. En la página 461 se muestran esferulitas de caucho natural observadas mediante un microscopio electrónico de transmisión. Las esferulitas consisten en un agregado de cristalitas de cadena plegada de aproximadamente 10 nm de espesor que parten del centro. La estructura detallada de la esferulita se esquematiza en la Figura 15.14, donde se aprecia que los cristales laminares están separados por material amorfo. Las moléculas de unión conectan las laminillas contiguas a través de regiones amorfas.

A medida que la cristalización de las esferulitas se completa, los extremos de las esferas adyacentes se tocan formando límites más o menos planos, como indica la Figura 15.15, que corresponde a una micrografía del polietileno utilizando luz polarizada. Dentro de cada esferulita aparece una característica cruz de malta.

Las esferulitas de los polímeros equivalen a los granos de los metales policristalinos y de las cerámicas. Sin embargo, cada esferulita está formada por diferentes cristales laminares y por algún material amorfo. Polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, politetrafluoroetileno y nilón tienen estructura esferulítica al cristalizar a partir de un líquido.

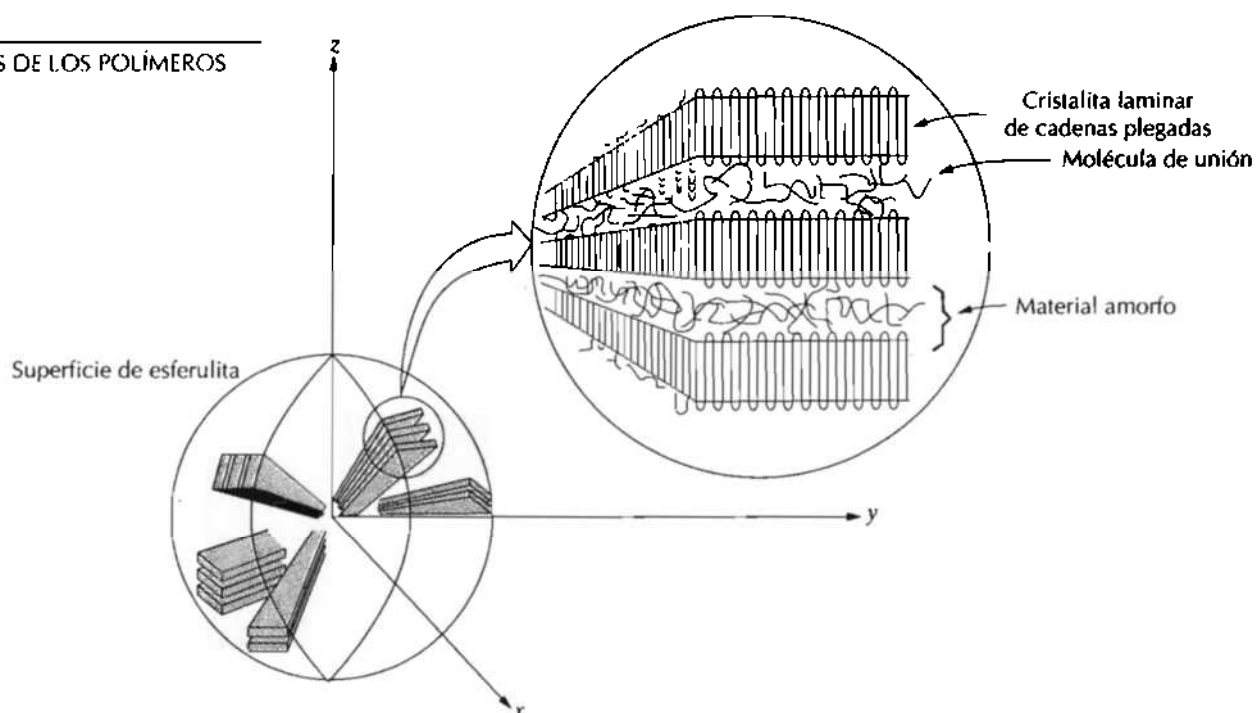
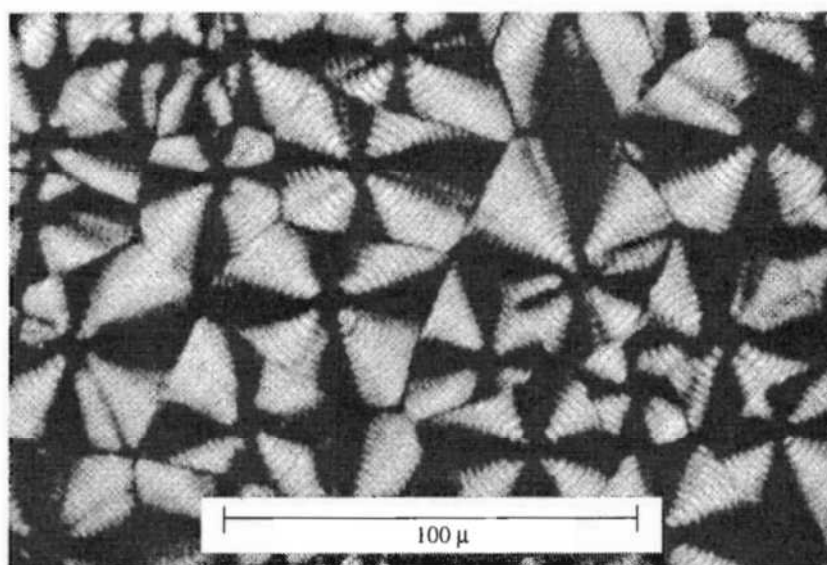


Figura 15.14 Representación esquemática del detalle de la estructura de una esferulita. (De R. H. Boyd y J. Coburn.)

Figura 15.15 Fotomicrografía de transmisión (con luz polarizada) mostrando la estructura esferulítica del polietileno. Entre dos esferulitas adyacentes se forman límites de grano lineales y dentro de cada esferulita aparece una cruz de malta. $\times 525$. (Cortesía de F. P. Price, General Electric Company.)



RESUMEN

La mayoría de los materiales poliméricos están compuestos de cadenas muy largas de átomos de carbono enlazados a varios átomos o radicales. Las unidades monoméricas son entidades muy pequeñas que se repiten y dan lugar a estas macromoléculas. En este capítulo se han presentado las estructuras

monoméricas de algunos polímeros químicamente sencillos: polietileno, politetrafluoroetileno, cloruro de polivinilo y polipropileno.

El peso molecular de los altos polímeros pueden superar el millón. No todas las moléculas son del mismo tamaño, y, por tanto, existe una distribución de pesos moleculares. Corrientemente el peso molecular se expresa en términos de los valores medios de las fracciones numéricas y másicas. La longitud de la cadena también se indica mediante el grado de polimerización: el número medio de unidades monoméricas.

Se han tratado varias características moleculares que repercuten en las propiedades de los polímeros. El enmarañamiento molecular se produce cuando las cadenas se tuercen, doblan o pliegan. Desde el punto de vista de la estructura molecular, existen las estructuras lineal, ramificada, entrecruzada y reticulada, además de los estereoisómeros isotáctico, sindiotáctico y atáctico y de los isómeros geométricos *cis* y *trans*. Los tipos de copolímeros son al azar, alternos, en bloque y de injerto.

La cristalinidad aparece cuando el empaquetamiento de cadenas moleculares genera una disposición atómica ordenada. Además de la condición amorfa, los polímeros presentan cristalinidad total o parcial. En este último caso, las regiones cristalinas están distribuidas dentro de regiones amorfas. La cristalinidad es más propia de los polímeros químicamente sencillos y que tienen cadenas simétricas y regulares.

En disoluciones diluidas, los cristales de los monopolímeros pueden crecer como delgadas láminas que tienen estructuras de cadenas plegadas. Muchos polímeros semicristalinos forman esferulitas. Cada esferulita consta de una colección de laminillas cristalinas que parten del centro.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Cis (estructura)	Estereoisometría	Polímero ramificado
Configuración atáctica	Estructura molecular	Polímero reticulado
Configuración isotáctica	Grado de polimerización	Peso molecular
Configuración sindiotáctica	Homopolímero	Química molecular
Copolímero	Insaturado	Saturado
Copolímeros alternos	Isomería	Trans (estructura)
Copolímeros de bloque	Macromolécula	Unidad monomérica bifuncional
Copolímeros al azar	Modelo de cadenas plegadas	Unidad monomérica trifuncional
Copolímeros de injerto	Monómero	
Cristalinidad polimérica	Polímero, Polímero entrecruzado	
Cristalita	Polímero lineal	
Esferulita		

BIBLIOGRAFÍA

- BAER, E., "Advanced Polymers", *Scientific American*, Vol. 255, No. 4, October 1986, pp. 178-190.
- BOVEY, F. A. y WINSLOW (Editors), *Macromolecules: An Introduction to Polymer Science*, Academic Press, New York, 1979.

- COWIE, J. M. G., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2nd edition, Chapman and Hall (USA), New York, 1991.
- Engineered Materials Handbook*, Vol. 2, *Engineering Plastics*, ASM International, Materials Park, OH, 1988.
- MEARES, P., *Polymers: Structure and Bulk Properties*, D. Van Nostrand Company, Ltd., London, 1965.
- RODRIGUEZ, F., *Principles of Polymer System*, 3rd edition, Hemisphere Publishing Company (Taylor & Francis), New York, 1989.
- SCHULTZ, J., *Polymer Materials Science*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1974.
- YOUNG, R. J. y P. LOVELL, *Introduction to Polymers*, 2nd edition, Chapman and Hall, London, 1991.
- WILLIAMS, D. J., *Polymer Science and Engineering*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1971.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

- 15.1 Diferencie polimorfismo de isomorfismo.
- 15.2 Esquematice las unidades monoméricas de los siguientes polímeros: (a) cloruro de polivinilo, (b) metacrilato de polivinilo, (c) nilón 66 y (d) policarbonato.
- 15.3 Calcule el peso molecular de las unidades monoméricas de los siguientes polímeros: (a) cloruro de polivinilo, (b) policlorotrifluoroetileno y (c) alcohol polivinílico.
- 15.4 El peso molecular medio numérico del poliestireno es 500 000 g/mol. Calcule el del grado de polimerización medio numérico.
- 15.5 (a) Calcule el peso molecular de la unidad monomérica del polipropileno. (b) Calcule el peso molecular medio másico de un polipropileno cuyo grado de polimerización medio másico es 15 000.
- 15.6 Se han tabulado los pesos moleculares de un politetrafluoroetileno. Calcule (a) el peso molecular medio numérico, (b) el peso molecular medio másico, (c) el grado de polimerización medio numérico y (d) el grado de polimerización medio másico.

Intervalo de peso molecular (g/mol)	x_i	w_i
10 000–20 000	0,03	0,01
20 000–30 000	0,09	0,04
30 000–40 000	0,15	0,11
40 000–50 000	0,25	0,23
50 000–60 000	0,22	0,24
60 000–70 000	0,14	0,18
70 000–80 000	0,08	0,12
80 000–90 000	0,04	0,07

- 15.7 Se han tabulado los pesos moleculares de algunos polímeros. Calcule (a) el peso molecular medio numérico y (b) el peso molecular medio másico. (c) Si se sabe que el grado de polimerización medio numérico de este material es 211, ¿a qué polímero de la Tabla 15.3 corresponde? ¿Por qué? (d) ¿Cuál es el grado de polimerización medio másico de este material?

Intervalo de peso molecular (g/mol)	x_i	w_i
8000–20 000	0,05	0,02
20 000–32 000	0,15	0,08
32 000–44 000	0,21	0,17
44 000–56 000	0,28	0,29
56 000–68 000	0,18	0,23
68 000–80 000	0,10	0,16
80 000–92 000	0,03	0,05

- 15.8 ¿Es posible disponer de un homopolímero con los siguientes datos de peso molecular y un grado de polimerización medio numérico de 1120? ¿Por qué sí o por qué no?
- 15.9 El polietileno de alta densidad se puede clorar induciendo la sustitución aleatoria de átomos de hidrógeno por átomos de cloro. (a) Determine la concentración de Cl (en % en peso) que se debe añadir para que la sustitución alcance el 8% de los átomos de hidrógeno originales. (b) ¿En qué difiere la cloración del polietileno de la del cloruro de polivinilo?
- 15.10 Explique la diferencia entre *configuración* y *conformación* de cadenas poliméricas.
- 15.11 La longitud total L de una molécula polimérica lineal depende de la longitud del enlace d entre átomos de la cadena, del número total de enlaces en la molécula N y del ángulo θ entre átomos de la cadena. Es decir:

$$L = Nd \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (15.11)$$

Además, la distancia media cabeza-cola r (Figura 15.6) de una serie de moléculas poliméricas es igual a

$$r = d\sqrt{N} \quad (15.12)$$

Un polietileno lineal tiene un peso molecular medio numérico de 300 000 g/mol; calcule los valores medios de L y r para este material.

- 15.12 Usando las definiciones de longitud total de la cadena molecular L (Ecuación 15.11) y de distancia media cabeza-cola r (ecuación 15.12) determinar, para el politetrafluoroetileno: (a) el peso molecular medio numérico para $L = 2000$ nm y (b) el peso molecular medio numérico para $r = 15$ nm.
- 15.13 Esquematice las porciones de una molécula lineal de polipropileno: (a) sindiotáctico, (b) atáctico y (c) isotáctico.
- 15.14 Esquematice las estructuras de la unidad monomérica cis y trans para: (a) el butadieno y (b) el cloropreno.
- 15.15 Esquematice la estructura de la unidad monomérica de cada uno de los siguientes copolímeros alternados: (a) poli(etileno-propileno), (b) poli(butadieno-estireno) y (c) poli(isobutileno-isopreno).
- 15.16 El peso molecular medio numérico del copolímero alternado poli(acrilonitrilo-butadieno) es 1 000 000 g/mol. Determine el número medio de unidades monoméricas de acrilonitrilo y de butadieno por molécula.
- 15.17 Calcule el peso molecular medio numérico de un copolímero al azar de poli(isobutileno-isopreno) cuya fracción de unidades monoméricas del isobutileno es 0,25. Suponga que esta concentración corresponde a un grado de polimerización medio numérico de 1500.

- 15.18 Se sabe que un copolímero alternado tiene un peso molecular medio numérico de 100 000 g/mol y un grado de polimerización medio numérico de 2210. Si una unidad monomérica es el etileno, ¿cuál es la otra unidad monomérica: estireno, propileno, tetrafluoretileno o cloruro de vinilo? ¿Por qué?
- 15.19 (a) Determine la relación entre unidades monoméricas de butadieno y de acrilonitrilo en un copolímero que tiene un peso molecular medio másico de 250 000 g/mol y un grado de polimerización medio másico de 4640. (b) De las siguientes posibilidades: al azar, alternado, en bloque o de injerto, ¿de qué tipo o tipos será este copolímero? ¿Por qué?
- 15.20 Copolímeros entrecruzados consistentes en 35% en peso de etileno y 65% en peso de propileno pueden tener propiedades similares a las del caucho natural. En un copolímero de esta composición, determine las fracciones de ambos tipos de unidades monoméricas.
- 15.21 Un copolímero al azar de poli(estireno-butadieno) tiene un peso molecular medio másico de 350 000 g/mol y un grado de polimerización medio másico de 5000. Calcule las fracciones de unidades monoméricas de estireno y de butadieno en este copolímero.
- 15.22 (a) Compare el estado cristalino de los metales con el de los polímeros. (b) Compare el estado no cristalino y aplíquelo a polímeros y vidrios cerámicos.
- 15.23 Explique brevemente por qué la tendencia de un polímero a cristalizar decrece al incrementarse el peso molecular.
- 15.24 Indique cuál de los dos polímeros de los pares que se dan a continuación es más cristalino y explique por qué:
- (a) Cloruro de polivinilo lineal e isostático; polipropileno lineal y atáctico.
 - (b) Polipropileno lineal y sindiotáctico; *cis*-isopreno entrecruzado.
 - (c) Fenol-formaldehído reticulado; poliestireno lineal e isotáctico.
 - (d) Politetrafluoroetileno ligeramente ramificado; polietileno lineal.
- 15.25 Calcule la densidad del polietileno totalmente cristalino. En la Figura 15.10 se muestra la celdilla unidad ortorrómbica del polietileno; cada celdilla unidad contiene el equivalente a dos unidades monoméricas del etileno.
- 15.26 La densidad del nilón 66 totalmente cristalino a temperatura ambiente es de 1,213 g/cm³. Además, a temperatura ambiente la celdilla unidad de este material es triclinica con los siguientes parámetros de red:
- $$\begin{aligned} a &= 0,497 \text{ nm} & \alpha &= 48,4^\circ \\ b &= 0,547 \text{ nm} & \beta &= 76,6^\circ \\ c &= 1,729 \text{ nm} & \gamma &= 62,5^\circ \end{aligned}$$

Si el volumen de una celdilla unidad triclinica V_{tri} es función de los parámetros de red

$$V_{\text{tri}} = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

determine el número de unidades monoméricas asociado a cada celdilla unidad.

- 15.27 La densidad y el porcentaje de cristalinidad asociado a dos materiales de polietileno son los siguientes:

$\rho(\text{g/cm}^3)$	Cristalinidad (%)
0,965	76,8
0,925	46,4

- (a) Calcule las densidades del polietileno totalmente cristalino y totalmente amorfo.

- (b) Determine el porcentaje de cristalinidad de una muestra que tiene una densidad de $0,950 \text{ g/cm}^3$.

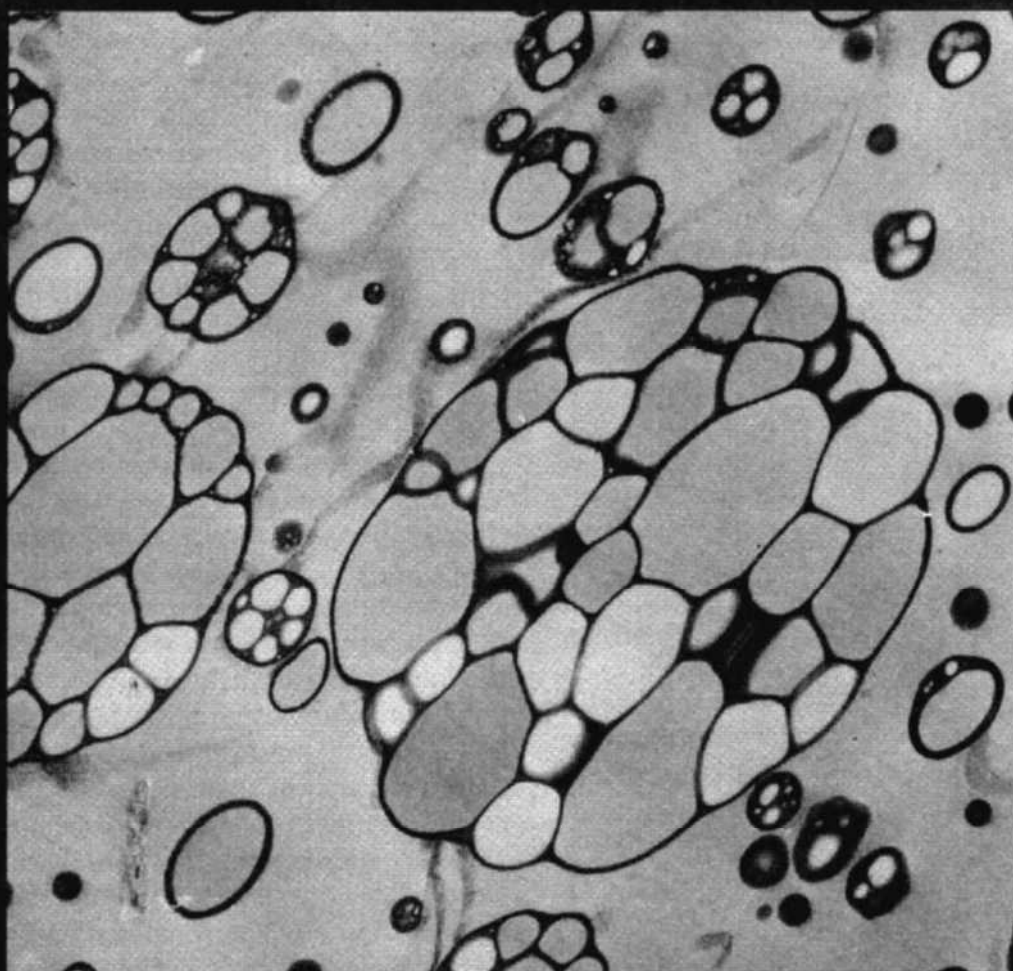
15.28 La densidad y el porcentaje de cristalinidad de dos materiales de polipropileno son los siguientes:

$\rho(\text{g/cm}^3)$	Cristalinidad (%)
0,904	62,8
0,895	54,4

- (a) Calcule la densidad del polipropileno totalmente cristalino y totalmente amorfo.
- (b) Determine la densidad de una muestra que contiene 74,6% de cristalinidad.

16

**CARACTERÍSTICAS,
APLICACIONES Y
CONFORMACIÓN DE
LOS POLÍMEROS**



16.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se tratarán las características más importantes de los materiales poliméricos y varias técnicas de conformación.

CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS Y TERMOMECAÑICAS

16.2 COMPORTAMIENTO ESFUERZO-DEFORMACIÓN

Las propiedades mecánicas de los polímeros se especifican con los mismos parámetros utilizados para los metales: módulo elástico y resistencias a la tracción, al impacto y a la fatiga. El ensayo esfuerzo-deformación se emplea para caracterizar parámetros mecánicos de muchos materiales poliméricos. La mayoría de las características mecánicas de los polímeros son muy sensibles a la velocidad de deformación, a la temperatura y a la naturaleza química del medio (presencia de agua, oxígeno, disolventes orgánicos, etc.). En los materiales de alta elasticidad, como las gomas, conviene modificar las técnicas de ensayo o la forma de las probetas utilizadas para los metales (Capítulo 6).

Los materiales poliméricos presentan tres tipos distintos de comportamiento esfuerzo-deformación (Figura 16.1). La curva *A* corresponde al comportamiento esfuerzo-deformación de un polímero frágil, ya que se rompe cuando se deforma elásticamente. El comportamiento del material representado por la curva *B* es parecido al de los metales: después de la deformación elástica inicial el material fluye y luego se deforma plásticamente. Finalmente, el comportamiento descrito por la curva *C* es totalmente elástico. La elasticidad de la goma (grandes deformaciones recuperables producidas por pequeños esfuerzos) es propia de los polímeros denominados **elastómeros**.

El módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción y la ductilidad (en porcentaje de alargamiento) de los polímeros se determinan como en los metales (Sección 6.6). En la Tabla 16.1 se dan los valores de estas propieda-

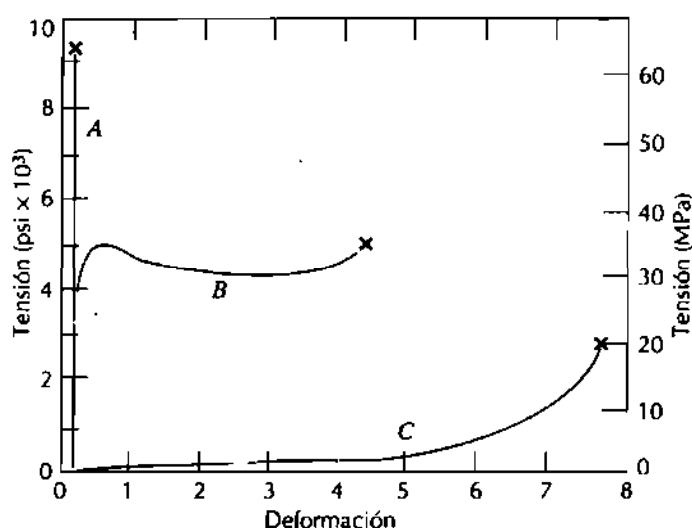


Figura 16.1 Comportamiento esfuerzo-deformación de los polímeros: frágil (curva *A*), plástico (curva *B*) y con elevada elasticidad (elastómero) (curva *C*).

Tabla 16.1 Características mecánicas a temperatura ambiente de los polímeros más comunes.

Material	Densidad	Módulo elástico [psi × 10 ⁵ (MPa × 10 ²)]	Resistencia a la tracción [psi × 10 ³ (MPa)]	Alargamiento a la rotura (%)	Resistencia al impacto ^a (ft-lb _f /in.)
Poliétileno (baja densidad)	0,917-0,932	0,25-0,41 (1,7-2,8)	1,2-4,6 (8,3-31,7)	100-650	No se rompe
Poliétileno (alta densidad)	0,952-0,965	1,55-1,58 (10,6-10,9)	3,2-4,5 (22-31)	10-1200	0,4-4,0
Cloruro de polivinilo	1,30-1,58	3,5-6,0 (24-41)	5,9-7,5 (41-52)	40-80	0,4-22
Politetrafluoretileno	2,14-2,20	0,58-0,80 (4,0-5,5)	2,0-5,0 (14-34)	200-400	3
Polipropileno	0,90-0,91	1,6-2,3 (11-16)	4,5-6,0 (31-41)	100-600	0,4-1,2
Policistireno	1,04-1,05	3,3-4,8 (23-33)	5,2-7,5 (36-52)	1,2-2,5	0,35-0,45
Poli(metacrilato de metilo)	1,17-1,20	3,3-4,7 (22-32)	7,0-11,0 (48-76)	2-10	0,3-0,6
Fenol-formaldehído	1,24-1,32	4,0-7,0 (28-48)	5,0-9,0 (34-62)	1,5-2,0	0,24-4,0
Nilón 66	1,13-1,15	2,3-5,5 (16-38)	11,0-13,7 (76-94)	15-300	0,55-2,1
Poliéster (PET)	1,29-1,40	4,0-6,0 (28-41)	7,0-10,5 (48-72)	30-300	0,25-0,70
Policarbonato	1,20	3,5 (24,0)	9,5 (60)	110	16

^a Espesor de la probeta: 3,2 mm = 1/8 pulgada.

Fuente: *Modern Plastics Encyclopedia* 1988. Copyright 1987, McGraw-Hill Inc. Reproducida con autorización.

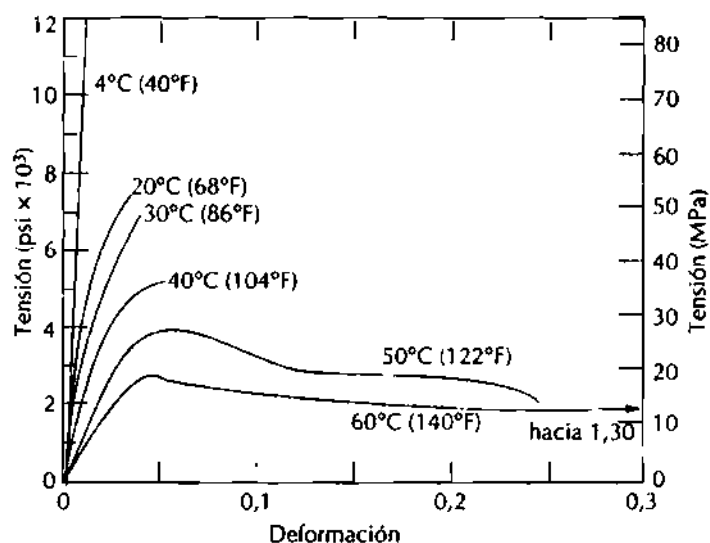
des mecánicas correspondientes a varios materiales poliméricos. Los polímeros son, en muchos aspectos, mecánicamente distintos de los metales. Por ejemplo, el módulo elástico de los polímeros de alta elasticidad es del orden de 7 MPa y el de los de baja elasticidad de 4×10^3 MPa, mientras que en los metales los valores del módulo elástico son mayores y el intervalo de variación es menor: va de 48×10^3 a 410×10^3 MPa. La resistencia máxima a la tracción de los polímeros es del orden de 100 MPa, mientras que la de algunas aleaciones metálicas es 4100 MPa. La elongación plástica de los metales raramente es superior al 100%, mientras que algunos polímeros de alta elasticidad pueden experimentar elongaciones del 1000%.

Las características mecánicas de los polímeros son mucho más sensibles a las variaciones de temperatura, en condiciones ambientales, que las de los metales. Al observar el comportamiento esfuerzo-deformación del poli(metacrilato de metilo) (Plexiglas) a temperaturas comprendidas entre 4 y 60 °C se aprecia (Figura 16.2) que el incremento de temperatura produce (1) disminución del módulo elástico, (2) disminución de la resistencia a la tracción y (3) aumento de la ductilidad: el polímero es totalmente frágil a 4 °C mientras que a 50 y 60 °C experimenta una considerable deformación plástica.

La influencia de la velocidad de deformación puede también ser importante en el comportamiento mecánico. Generalmente la disminución de la velocidad de deformación tiene el mismo efecto que el aumento de la temperatura en el comportamiento esfuerzo-deformación, es decir, el material se comporta como más blando y más dúctil.

El conocimiento de los mecanismos de la deformación contribuye a controlar las características mecánicas de estos materiales. En este sentido existen dos modelos de deformación diferentes. Uno de ellos implica la deformación plástica que ocurre en los polímeros semicristalinos, que es el tema de la siguiente sección. La característica más importante de estos ma-

Figura 16.2 Influencia de la temperatura en las características esfuerzo-deformación del poli(metacrilato de metilo). (De T. S. Carswell y H. K. Nason, "Effect of Environmental Conditions on the Mechanical Properties of Organic Plastic", *Synposium on Plastics*, American Society for Testing Materials, Filadelfia, 1944. Copyright, ASTM, 1916 Race Street, Filadelfia, PA 19103. Autorizada la reproducción.)



teriales suele ser la resistencia. Por otro lado, los elastómeros se utilizan por sus excepcionales propiedades de elasticidad. El mecanismo de deformación de estos materiales se trata en la Sección 16.7

16.3 DEFORMACIÓN DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

16.3.1 Mecanismo

Muchos polímeros en bruto tienen la estructura de esferulitas descrita en la Sección 15.11. Cada esferulita consta de numerosas laminillas formadas por cadenas plegadas que irrumpen a partir del centro. Las laminillas están separadas por material amorfo (Figura 15.14) y están interconectadas mediante cadenas de unión que cruzan las regiones amorfas.

El mecanismo de la deformación plástica se describe mejor en función de las interacciones de las laminillas con las regiones amorfas intermedias como respuesta al esfuerzo aplicado. Este proceso ocurre en varias etapas, que se esquematizan en la Figura 16.3. En la Figura 16.3a se muestran dos laminillas de moléculas plegadas y el material amorfo interlaminar antes de la deformación. En la etapa inicial de la deformación (Figura 16.3b) las laminillas deslizan una respecto de la otra y la región amorfa se extiende. Al continuar la deformación, en la segunda etapa, las laminillas se alinean en la dirección del esfuerzo (Figura 16.3c). En la siguiente etapa, las laminillas se separan en segmentos de bloques cristalinos que permanecen unidos por las cadenas de unión (Figura 16.3d). En la etapa final (Figura 16.3e), los bloques y las cadenas de unión se orientan según la dirección del esfuerzo aplicado. Así, un esfuerzo de deformación apreciable genera en los polímeros semicristalinos una estructura altamente orientada. Naturalmente, la forma de las esferulitas también experimenta cambios.

Las características mecánicas de los polímeros semicristalinos pueden modificarse. Así, cualquier restricción al proceso esquematizado en la Figura 16.3 resulta en un incremento de la resistencia. Por ejemplo, al aumentar

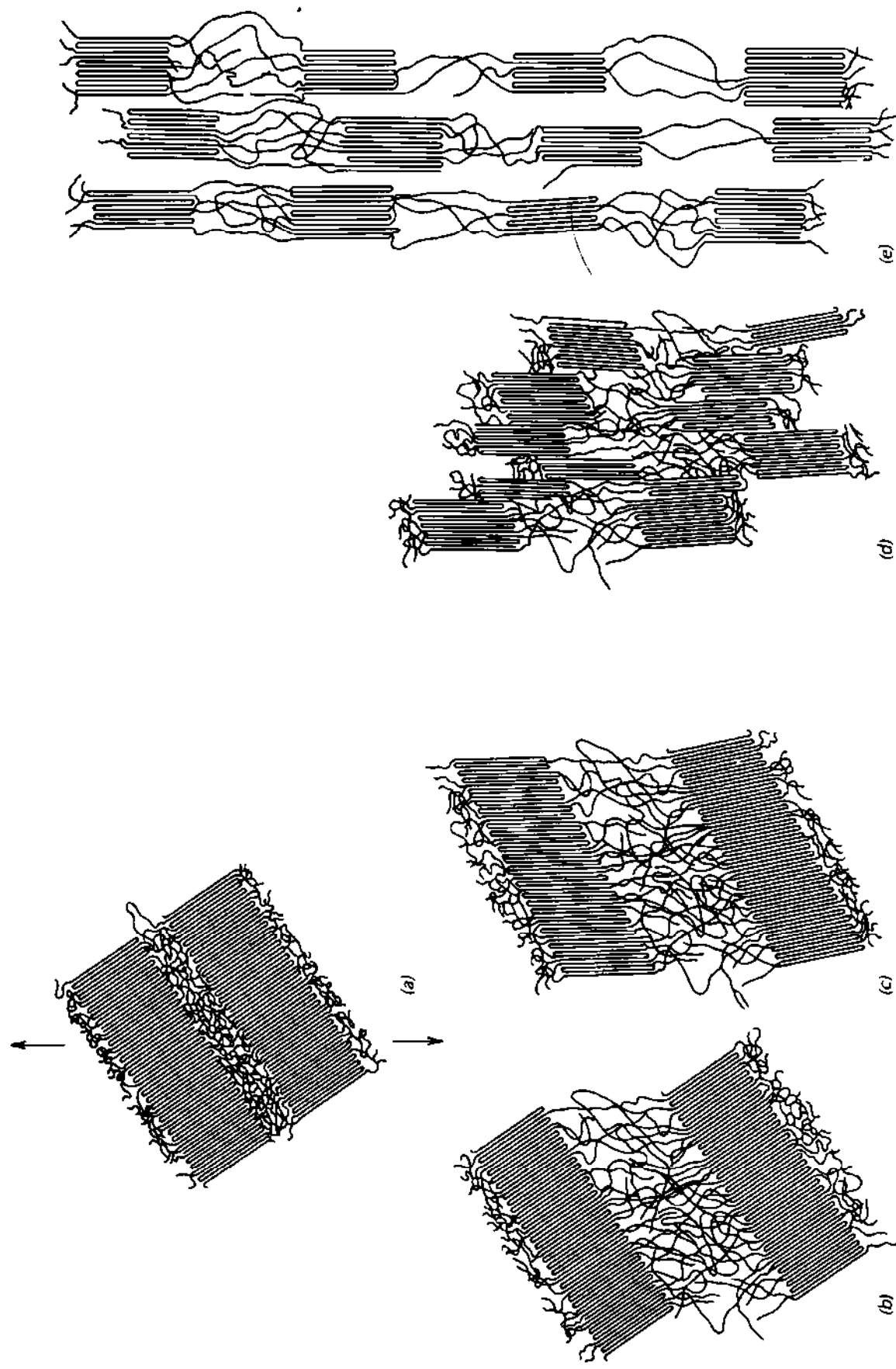
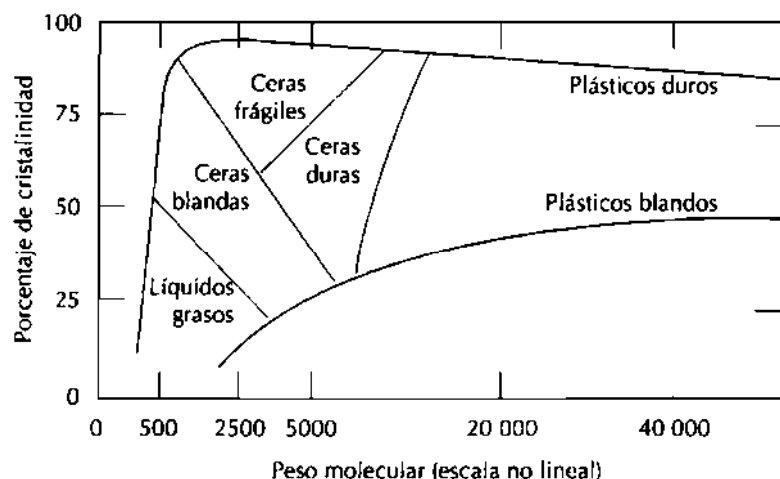


Figura 16.3 Etapas en la deformación de un polímero cristalino. (a) Dos laminillas de cadenas plegadas contiguas y el material amorfo interlaminar antes de la deformación. (b) Alargamiento de las cadenas del material amorfo durante la primera etapa de la deformación. (c) Inclinación de las laminillas en la dirección del esfuerzo durante la segunda etapa. (d) Separación en segmentos de bloques cristalinos durante la tercera etapa. (e) Alineación de los bloques y de las cadenas de unión en la dirección del esfuerzo en la etapa final de deformación. (De Jerold M. Schultz, *Polymer Materials Science*, Copyright 1974 pp-500-501. Reproducida con permiso de Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J.)

Figura 16.4 Influencia del grado de cristalinidad y del peso molecular en las características físicas del polietileno. (De R. B. Richards, "Polyethylene-Structure, Crystallinity and Properties", *J. Appl. Chem* 1, 370, 1951.)



el grado de entrecruzamiento de las cadenas, el movimiento relativo de éstas se inhibe y, por consiguiente, aumenta la resistencia y la fragilidad del polímero. El entrecruzamiento puede favorecerse por irradiación. Cuando una muestra de un polímero se expone a ciertos tipos de radiaciones, algunos enlaces de las cadenas laterales se rompen generando sitios que favorecen el entrecruzamiento.

A pesar de que los enlaces intermoleculares secundarios (p.ej., los de van der Waals) son mucho más débiles que los covalentes primarios, aquéllos suelen ser más efectivos para inhibir la movilidad relativa de las cadenas. En efecto, las propiedades mecánicas de los polímeros dependen en gran medida de la magnitud de estas fuerzas intermoleculares débiles. El grado de cristalinidad de un determinado polímero influye decisivamente en sus propiedades mecánicas, ya que el grado de cristalinidad influye en la cantidad de enlaces secundarios intermoleculares presentes. En las regiones cristalinas, donde las cadenas moleculares están empaquetadas y dispuestas ordenada y paralelamente, suele haber enlaces secundarios entre segmentos de cadenas adyacentes. Estos enlaces secundarios son mucho menos numerosos en las regiones amorfas, donde las cadenas están desalineadas. Así, el aumento de la cristalinidad de un determinado polímero mejora generalmente las propiedades mecánicas. La influencia de la estructura de la cadena (ramificación, estereoisomería, etc.) en el grado de cristalinidad se discutió en el Capítulo 15.

El peso molecular es otra característica de las cadenas moleculares que influye en el comportamiento mecánico. En los polímeros de bajo peso molecular, la resistencia mecánica aumenta al aumentar el peso molecular. En la Figura 16.4 se representa el comportamiento del polietileno en función del porcentaje de cristalinidad y del peso molecular.

Una técnica industrial muy importante para modificar la resistencia mecánica de los polímeros es la predeformación, que origina estructuras orientadas como la que se muestra en la Figura 16.3e. Este proceso es análogo al de endurecimiento por deformación de los metales. La predeformación por trefilado se utiliza para aumentar la resistencia de materiales fibrosos.

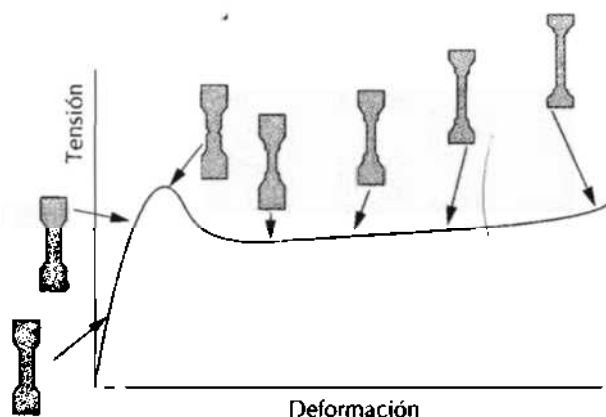


Figura 16.5 Curva esfuerzo de tracción-deformación para un polímero semicristalino. Se incluyen los perfiles de las probetas en varias etapas del proceso de deformación. (De Jerold M. Schulz, *Polymer Materials Science*, Copyright 1974 p. 488. Reproducido con permiso de Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, NJ).

16.3.2 Deformación macroscópica

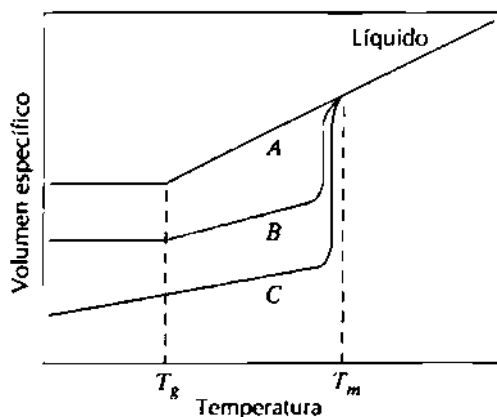
Algunos aspectos de la deformación macroscópica de los polímeros semicristalinos son importantes. En la Figura 16.5 se ha dibujado la gráfica esfuerzo-deformación de un material semicristalino, inicialmente no orientado, y el perfil de una probeta en varias etapas del proceso de deformación. Los límites elásticos superior e inferior son evidentes en la curva, la cual continúa casi paralela al eje de abscisas. Cuando se alcanza el límite elástico superior, en la sección central de la probeta aparece una pequeña estricción, dentro de la cual las cadenas se orientan. Esto hace que la resistencia aumente localmente y, por consiguiente, en ese punto hay ahora una oposición a que la deformación continúe. Por tanto, la elongación de la probeta prosigue por propagación de la estricción a lo largo de la zona central. El fenómeno de orientación de las cadenas acompaña a la propagación de la estricción. Este comportamiento frente a la tracción es comparable al de los metales dúctiles (Sección 6.6), los cuales forman una estricción y toda posterior deformación queda limitada dentro de la región de esa estricción.

16.4 FUSIÓN Y FENÓMENO DE TRANSICIÓN VÍTREA

Puesto que las propiedades mecánicas de los polímeros dependen de los cambios de temperatura, a continuación se dedican varias secciones a tratar las características térmicas y termomecánicas de estos materiales. En esta sección se verá la fusión y el fenómeno de la transición vítrea.

La temperatura de fusión y/o la de transición vítrea de un polímero se determina como en el caso de los materiales cerámicos a partir de la gráfica del volumen específico frente a la temperatura. La Figura 16.6 es una gráfica de este tipo, en la cual las curvas A y C se refieren, respectivamente, a polímeros amorfos y cristalinos, y tienen la misma forma que las correspondientes a las cerámicas (Figura 14.3). En los materiales cristalinos aparece un cambio de volumen específico a la temperatura de fusión T_m . Los materiales completamente amorfos presentan variación continua de volumen específico al fundir pero, al enfriarse, la pendiente de la curva experimenta una ligera disminución cuando alcanzan la **temperatura de transición vítrea** T_g . Por debajo de T_g el material se considera un sólido amorfo; por encima de T_g es un sólido elástico y luego un líquido viscoso.

Figura 16.6 Volumen específico frente a la temperatura (enfriando el polímero fundido en estado líquido) para un polímero totalmente amorfo (curva A), un polímero semicristalino (curva B) y un polímero cristalino (curva C).



Los polímeros semicristalinos (curva B) tienen un comportamiento intermedio, y presentan tanto temperatura de fusión como de transición vítrea; T_m y T_g son propiedades características de las fases cristalina y amorfa. Por regla general, T_g es del orden de $2/3 T_m$ en unidades de temperatura absoluta.

16.4.1 Factores que influyen en las temperaturas de fusión y de transición vítrea

La fusión de un polímero cristalino representa la transformación de un material sólido, con una estructura ordenada de cadenas moleculares alineadas, en un líquido viscoso con una estructura al azar. A bajas temperaturas las vibraciones de los átomos tienen pequeñas amplitudes y son relativamente independientes. De este modo se genera gran número de enlaces secundarios o no covalentes entre cadenas adyacentes. Al aumentar la temperatura, las vibraciones incrementan su magnitud y se coordinan hasta tal punto que se producen movimientos de traslación de cadenas que, a elevada temperatura, implica a muchos átomos de la cadena. A la temperatura de fusión el movimiento de las cadenas tiene tanta energía que es capaz de romper gran número de enlaces secundarios y generar una estructura molecular altamente desordenada. El valor de la temperatura de fusión de un polímero cristalino o semicristalino depende de los elementos estructurales que modifican la capacidad de las cadenas para formar enlaces de van der Waals y/o de hidrógeno (grado de ramificación, peso molecular, etc.). Por ejemplo, la ramificación de las cadenas disminuye la eficiencia de empaquetamiento y la capacidad de las cadenas para alinearse y enlazarse. Por consiguiente, la temperatura de fusión disminuye al aumentar el grado de ramificación de las cadenas. Por el contrario, la temperatura de fusión aumenta al aumentar el peso molecular o la longitud de las cadenas. Los extremos de las cadenas se mueven libremente como respuesta a los movimientos vibratorios. Al aumentar la longitud de las cadenas, el número de extremos disminuye. De este modo se necesita más energía a fin de generar el movimiento vibratorio suficiente para que se produzca la fusión. Este incremento de energía se aporta elevando la temperatura de fusión. En la Tabla 16.2 se dan las temperaturas de fusión de algunos polímeros.

Tabla 16.2 Temperaturas de fusión y de transición vítrea de algunos de los materiales poliméricos más comunes.

Material	Temperatura de transición vítrea [°C(°F)]	Temperatura de fusión [°C(°F)]
Poliétileno (baja densidad)	-110 (-166)	115 (239)
Poliétileno (alta densidad)	-90 (-130)	137 (279)
Cloruro de polivinilo	105 (221)	212 (414)
Poli-tetrafluoretileno	-90 (-130)	327 (621)
Polipropileno	-20 (-4)	175 (347)
Poliestireno	100 (212)	
Nilón 66	57 (135)	265 (509)
Poliéster (PET)	73 (163)	265 (509)
Policarbonato	150 (302)	

La temperatura de transición vítrea de los polímeros amorfos corresponde (cuando se calientan) a la transformación de un sólido rígido en un sólido que tiene las características de la goma. La temperatura de transición vítrea también depende de la estructura de los componentes, la cual influye en la capacidad de las cadenas moleculares para vibrar y rotar a medida que la temperatura aumenta. Probablemente la flexibilidad de las cadenas ejerce la mayor influencia. Cuanto más rígida (o menos flexible) sea una cadena, la probabilidad de que experimente un movimiento de rotación cuando la temperatura aumenta es menor y, por tanto, el valor de T_g es mayor. La flexibilidad de las cadenas disminuye cuando se les introducen átomos voluminosos o grandes grupos atómicos que restringen la rotación molecular. Además, el entrecruzamiento o reticulación entre cadenas también disminuye la movilidad molecular y aumenta la T_g . En la Tabla 16.2 se dan las temperaturas de transición vítrea de varios polímeros.

La Figura 16.7 muestra la dependencia de T_g y T_m con el peso molecular. Ambas temperaturas aumentan al aumentar el peso molecular, pero a pesos

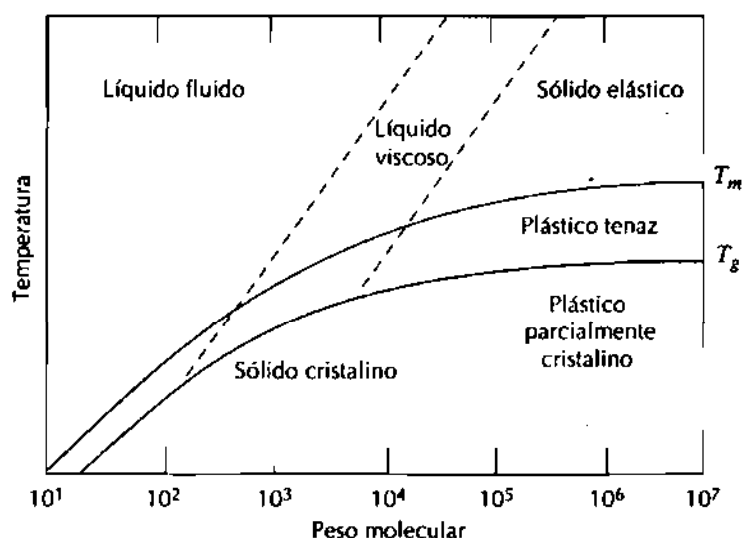


Figura 16.7 Temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea en función del peso molecular. (De F. W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3ª edición. Copyright 1984 por John Wiley & Sons, Nueva York. Autorizada la reproducción por John Wiley & Sons, Inc.)

moleculares elevados son independientes del peso molecular. La Figura 16.7 también destaca la influencia de la temperatura y del peso molecular en la naturaleza del polímero. A temperaturas relativamente elevadas los materiales de bajo peso molecular están en estado de líquido fluido; mientras que para los de pesos moleculares intermedios y altos prevalecen los estados líquidos viscoso y sólido elástico, respectivamente. Los polímeros cristalinos aparecen a baja temperatura y a pesos moleculares bajos: al aumentar el peso molecular aumenta el carácter amorfo.

16.5 POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS Y TERMOESTABLES

Una forma de clasificar los polímeros es según su respuesta mecánica frente a temperaturas elevadas. En esta clasificación existen dos subdivisiones: los **polímeros termoplásticos** y los **polímeros termoestables**. Los termoplásticos se ablandan al calentarse (a veces funden) y se endurecen al enfriarse (estos procesos son totalmente reversibles y pueden repetirse). Estos materiales normalmente se fabrican con aplicación simultánea de calor y de presión. A nivel molecular, a medida que la temperatura aumenta, la fuerza de los enlaces secundarios se debilita (porque la movilidad molecular aumenta) y esto facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo. La degradación irreversible se produce cuando la temperatura de un termoplástico fundido se eleva hasta el punto que las vibraciones moleculares son tan violentas que pueden romper los enlaces covalentes. Los termoplásticos son relativamente blandos y dúctiles. La mayoría de los polímeros lineales y los que tienen estructuras ramificadas con cadenas flexibles son termoplásticos.

Los polímeros termoestables se endurecen al calentarse y no se ablandan al continuar calentando. Al iniciar el tratamiento térmico se origina entrecruzamiento covalente entre cadenas moleculares contiguas. Estos enlaces dificultan los movimientos de vibración y de rotación de las cadenas a elevadas temperaturas. Generalmente el entrecruzamiento es extenso: del 10 al 50% de las unidades monoméricas de las cadenas están entrecruzadas. Sólo el calentamiento a temperaturas excesivamente altas causa rotura de estos enlaces entrecruzados y degradación del polímero. Los polímeros termoestables generalmente son más duros, más resistentes y más frágiles que los termoplásticos y tienen mejor estabilidad dimensional. La mayoría de los polímeros entrecruzados y reticulados, como el caucho vulcanizado, los epoxi y las resinas fenólicas y de poliéster, son termoestables.

16.6 VISCOELASTICIDAD

Un polímero amorfo se comporta como un vidrio a baja temperatura, como un sólido gomoeástico a temperaturas intermedias (por encima de la temperatura de transición vítrea) y como un líquido viscoso a temperaturas elevadas. Frente a deformaciones relativamente pequeñas, el comportamiento mecánico a bajas temperaturas es elástico y cumple la ley de Hooke: $\sigma = E\epsilon$. A temperaturas muy elevadas prevalece el comportamiento viscoso o líquido elástico. A temperaturas intermedias aparece un sólido, como de goma, que presenta características mecánicas intermedias entre estos dos extremos: esta condición se denomina **viscoelasticidad**.

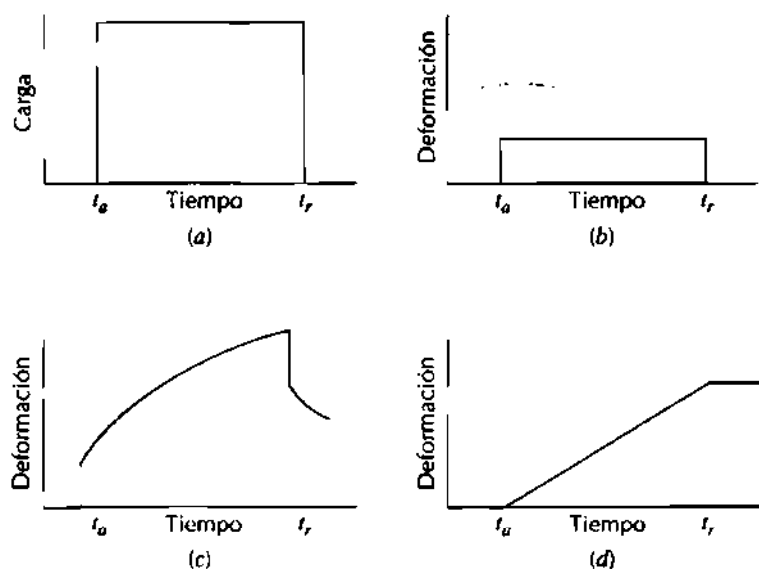


Figura 16.8 (a) Carga frente al tiempo, donde la carga se aplica instantáneamente en el instante t_a y se elimina en el instante t_r . Comportamiento del ciclo carga-tiempo totalmente elástica (b), viscoelástica (c) y viscosa (d).

La deformación elástica es instantánea; esto significa que la deformación total ocurre en el mismo instante que se aplica el esfuerzo (la deformación es independiente del tiempo). Además, al dejar de aplicar el esfuerzo la deformación se recupera totalmente: la probeta adquiere las dimensiones originales. Este comportamiento se representa en la Figura 16.8b como la deformación frente al tiempo correspondiente a la curva carga instantánea tiempo, mostrada en la Figura 16.8a.

Por el contrario, para el comportamiento totalmente viscoso, la deformación no es instantánea. Es decir, la deformación, como respuesta a un esfuerzo aplicado, depende del tiempo. Además, esta deformación no es totalmente reversible o completamente recuperable después de eliminar el esfuerzo. Este fenómeno se ilustra en la Figura 16.8d.

En un comportamiento viscoelástico intermedio, la aplicación de un esfuerzo (Figura 16.8a) origina una deformación instantánea seguida de una deformación viscosa dependiente del tiempo, una forma de anelasticidad (Sección 6.4). Este comportamiento se muestra en la Figura 16.8c.

Un ejemplo de comportamiento viscoelástico es el polímero de silicona, conocido como "masilla tonta" (*silly putty*). Cuando a esta masilla se le da forma de bola y se la deja caer sobre una superficie horizontal, la bola rebota elásticamente (la velocidad de deformación durante el bote es muy rápida). Por otro lado, si la masilla se estira gradualmente con fuerza creciente, el material se alarga o fluye como un líquido muy viscoso. Para este y otros materiales viscoelásticos, la velocidad de deformación determina si la deformación es elástica o viscosa.

16.6.1 Módulo de relajación viscoelástico

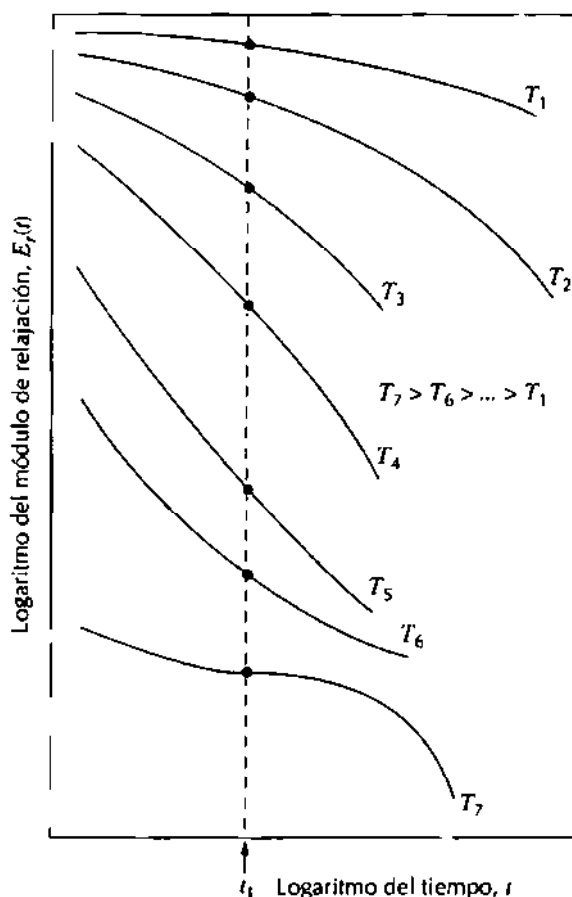
El comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos depende del tiempo y de la temperatura. Para medir y cuantificar este comportamiento se utilizan varias técnicas experimentales. Las medidas del *esfuerzo de relajación* representa una posibilidad. Este ensayo consiste en deformar rápida y levemente una probeta hasta un nivel predeterminado. El esfuerzo nece-

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Sede Medellín

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS
Biblioteca Facultad de Minas

Figura 16.9 Representación gráfica del logaritmo del módulo de relajación frente al logaritmo del tiempo para un polímero viscoelástico. Las gráficas isotérmicas se han generado a temperaturas comprendidas entre T_1 y T_7 . El módulo de relajación depende de la temperatura y se ha representado como $\log E_r(t_i)$ frente a la temperatura.



sario para mantener esta deformación a temperatura constante se mide en función del tiempo. El esfuerzo decrece con el tiempo debido al fenómeno de la relajación molecular que ocurre dentro del polímero. Se puede definir un **módulo de relajación** $E_r(t)$, un módulo elástico dependiente del tiempo para los polímeros viscoelásticos:

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} \quad (16.1)$$

donde $\sigma(t)$ es el esfuerzo medido que depende del tiempo y ϵ_0 es el nivel de deformación, que permanece constante.

Para caracterizar completamente el comportamiento viscoelástico de un polímero se deben determinar los esfuerzos de relajación en un intervalo de temperaturas, puesto que la magnitud del módulo de relajación depende de la temperatura. La Figura 16.9 es la gráfica del logaritmo del módulo de relajación frente al logaritmo del tiempo para un polímero que presenta comportamiento viscoelástico; también se han incluido varias curvas generadas a varias temperaturas. De esta figura cabe destacar (1) la disminución de $E_r(t)$ con el tiempo (correspondiente a la disminución del esfuerzo, Ecuación 16.1) y (2) el desplazamiento de las gráficas a valores inferiores de $E_r(t)$ al aumentar la temperatura.

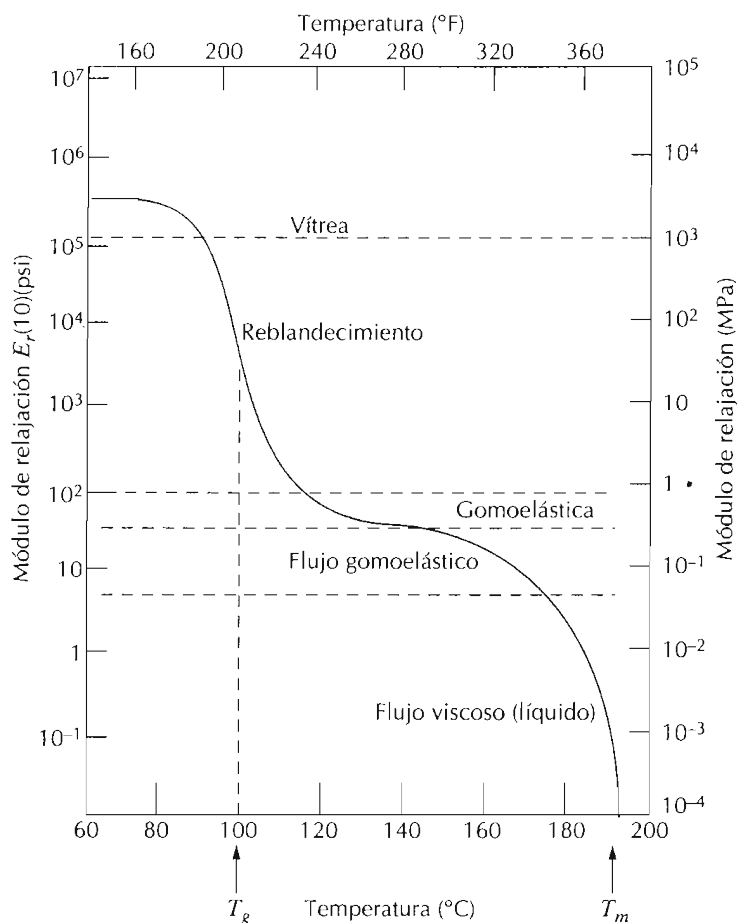
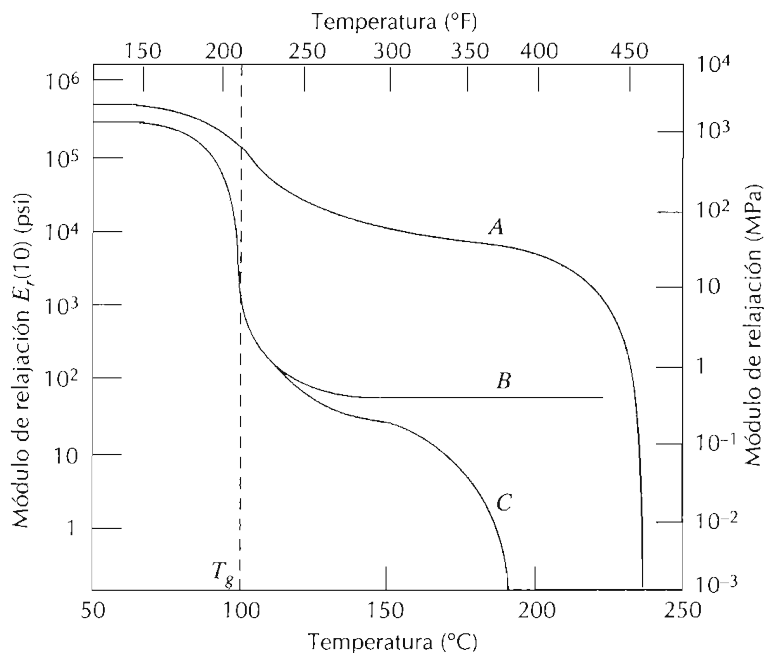


Figura 16.10 Logaritmo del módulo de relajación frente a la temperatura para poliestireno amorfo, mostrando cinco diferentes regiones de comportamiento viscoelástico. (De A. V. Tobolsky, *Properties and Structures of Polymers*. Copyright 1960 de John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducido con autorización de John Wiley & Sons, Inc.).

Para representar la influencia de la temperatura, se toman datos puntuales correspondientes a un determinado tiempo de la gráfica del $\log E_r(t)$ frente al $\log t$ (por ejemplo t_1 en la Figura 16.9) y luego se hace la gráfica del logaritmo de $E_r(t_1)$ frente a la temperatura. La Figura 16.10 es una gráfica de este tipo correspondiente a un polímero amorfo (atáctico). En este caso el valor de t_1 se tomó arbitrariamente 10 s después de aplicar la carga. En la gráfica de esta figura se distinguen varias regiones. A baja temperatura, en la región vítrea, el material es rígido y frágil y el valor de $E_r(10)$ es el del módulo elástico, que inicialmente es independiente de la temperatura. En este intervalo de temperaturas, el comportamiento deformación-tiempo es como se ha representado en la Figura 16.8b. A nivel molecular, las largas cadenas moleculares están en una posición “congelada” a estas temperaturas.

Al aumentar la temperatura, $E_r(10)$ cae bruscamente un factor de 10^3 en un intervalo de temperatura de 20°C . A veces se denomina la región de reblandecimiento o la región de transición vítrea y T_g se encuentra cerca del límite superior de temperatura de esta región. Para el poliestireno (Figura 16.10), $T_g = 100^\circ\text{C}$. Dentro de esta región de temperatura, una probeta polimérica tiene un comportamiento correoso: la deformación depende del tiempo y no se recupera totalmente al dejar de aplicar el esfuerzo, características descritas en la Figura 16.8c. A temperaturas superiores, las vibraciones atómicas empiezan a mover las cadenas moleculares de modo coordinado.

Figura 16.11 Logaritmo del módulo de relajación frente a la temperatura para el poliestireno isotáctico cristalino (curva A), atáctico ligeramente entrecruzado (curva B) y amorfo (curva C). (De A. V. Tobolsky, *Properties and Structures of Polymers*. Copyright © 1960 John Wiley & Sons, New York. Reproducida con autorización.)



Dentro de la región de temperaturas de la zona gomoelástica (Figura 16.10) el material se deforma como el caucho: están presentes los componentes elástico y viscoso y la deformación se facilita porque el módulo de relajación es relativamente bajo.

Al final, las dos regiones de elevada temperatura son la del flujo gomoelástico y la del flujo viscoso. Calentando a estas temperaturas, el material experimenta una transformación gradual desde el estado sólido elástico blando al líquido viscoso. Dentro de la región del flujo viscoso, el módulo disminuye drásticamente al aumentar la temperatura y, de nuevo, el comportamiento deformación-tiempo es el que se representa en la Figura 16.8d. Desde el punto de vista molecular, la movilidad de las cadenas se intensifica y los segmentos de cadenas experimentan movimientos de vibración y de rotación completamente independientes unos de otros. A estas temperaturas, toda deformación es viscosa.

Normalmente el comportamiento de deformación de un polímero viscoso se especifica en función de la viscosidad, una medida de la resistencia del material a fluir cuando se aplican fuerzas cizallantes. La viscosidad de los vidrios inorgánicos se discute en la Sección 13.9.

La velocidad de aplicación del esfuerzo también influye en las características viscoelásticas. El incremento de la velocidad de aplicación del esfuerzo ejerce el mismo efecto que la disminución de la temperatura.

En la Figura 16.11 se ha representado el comportamiento $\log E_r(10)$ frente a la temperatura correspondiente a varias configuraciones moleculares del poliestireno. La gráfica para el material amorfo (curva C) es la misma que en la Figura 16.10. Para el poliestireno atáctico con pocos enlaces entrecruzados (curva B), la región elástica forma una línea horizontal que se extiende a lo largo de la temperatura de descomposición del polímero. Aumentando el entrecruzamiento, el valor de $E_r(10)$ también aumenta. Los

cauchos o materiales elastoméricos tienen este tipo de comportamiento y se suelen utilizar a temperaturas comprendidas dentro del tramo horizontal.

La Figura 16.11 también muestra la dependencia de la temperatura de un poliestireno isotáctico casi totalmente cristalino (curva A). La disminución de $E_r(10)$ en T_g es mucho menos pronunciada que para los otros materiales de poliestireno y el módulo de relajación se mantiene en valores relativamente elevados al aumentar la temperatura hasta aproximarse a la temperatura de fusión. De la Figura 16.11 se deduce que la temperatura de fusión del poliestireno isotáctico es de unos 240°C.

16.6.2 Fluencia viscoelástica

Muchos materiales poliméricos experimentan una deformación que depende del tiempo al aplicarles un esfuerzo constante. Esta deformación se denomina *fluencia viscoelástica*. Este tipo de deformación puede ser significativa a temperatura ambiente y con esfuerzos inferiores al límite elástico del material. Por ejemplo, los neumáticos de un automóvil pueden formar partes planas debido al contacto con el suelo cuando el automóvil está aparcado durante mucho tiempo. El ensayo de fluencia de los polímeros se realiza de la misma manera que para los metales (Capítulo 8). Normalmente se aplica instantáneamente un esfuerzo de tracción y se mantiene constante mientras se determina la deformación en función del tiempo. Además, el ensayo se realiza en condiciones isotérmicas. Los resultados de fluencia se representan como el *módulo de fluencia* $E_c(t)$, que depende del tiempo y se define:

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\epsilon(t)} \quad (16.2)$$

donde σ_0 es el esfuerzo constante aplicado y $\epsilon(t)$ es la deformación que depende del tiempo. El módulo de fluencia también es sensible a la temperatura y disminuye al aumentar la temperatura.

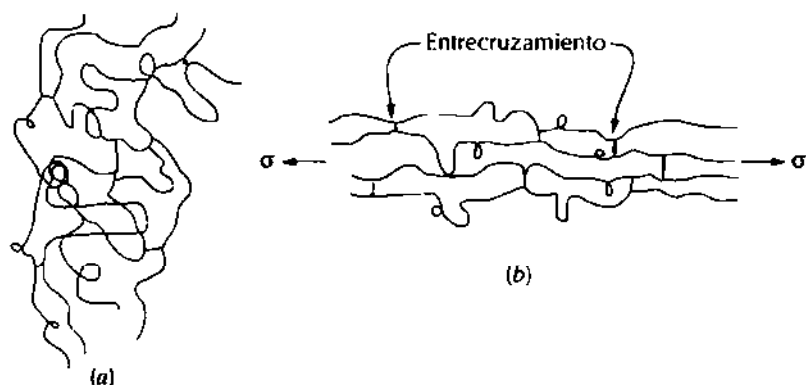
Respecto a la influencia de la estructura molecular en las características de la fluencia, por regla general la susceptibilidad a la fluencia disminuye [es decir, $E_c(t)$ aumenta] al aumentar el grado de cristalinidad.

16.7 DEFORMACIÓN DE ELASTÓMEROS

Una de las propiedades más fascinantes de los materiales elastoméricos es la elasticidad. Es decir, tienen la posibilidad de experimentar grandes deformaciones y de recuperar elásticamente su forma primitiva. Probablemente este comportamiento se observó por primera vez en los cauchos naturales; sin embargo, en los últimos años se sintetizaron gran número de elastómeros con gran variedad de propiedades. La curva C de la Figura 16.1 reproduce el típico comportamiento esfuerzo-deformación de los elastómeros. El módulo de elasticidad de estos materiales es muy pequeño y varía con la deformación, ya que la gráfica esfuerzo-deformación no es lineal.

En ausencia de esfuerzos, los elastómeros son amorfos y están compuestos de cadenas moleculares muy torsionadas, dobladas y plegadas. La deformación elástica causada por la aplicación de un esfuerzo de tracción origina enderezamiento, desplegado y alargamiento de las cadenas en la dirección

Figura 16.12 Representación esquemática de una cadena molecular de un polímero entrecruzado: (a) en ausencia de esfuerzo y (b) durante la deformación elástica como respuesta a un esfuerzo aplicado. (Adaptado de Z. D. Jastrzabski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3ª edición. Copyright 1987 de John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducción con autorización de John Wiley & Sons, Inc.)



del esfuerzo de tracción, como se representa en la Figura 16.12. Tras eliminar el esfuerzo, las cadenas recuperan la configuración original y las piezas macroscópicas vuelven a tener la forma primitiva.

La fuerza impulsora de la deformación elástica es un parámetro termodinámico llamado *entropía*, que mide el grado de desorden del sistema. La entropía aumenta al aumentar el desorden. Al aplicar un esfuerzo a un elastómero las cadenas se alargan y alinean: el sistema se ordena. A partir de este estado, la entropía aumenta al volver las cadenas a su original enmarañamiento. Este efecto entrópico origina dos fenómenos. En primer lugar, al aplicar un esfuerzo al elastómero, éste aumenta su temperatura; en segundo lugar, el módulo de elasticidad aumenta al incrementar la temperatura, comportamiento contrario al de otros materiales (véase Figura 6.7).

Un polímero se clasifica como elastómero si cumple los siguientes criterios: (1) Debe cristalizar con dificultad, pues los elastómeros son amorfos. (2) Las rotaciones de los enlaces de las cadenas deben ser relativamente libres para facilitar la respuesta de las cadenas enrolladas al aplicar un esfuerzo. (3) Para que los elastómeros experimenten una gran deformación elástica, el inicio de la deformación plástica debe retrasarse. La restricción de la movilidad que origina el entrecruzamiento de las cadenas contribuye a este objetivo. El entrecruzamiento actúa impidiendo el deslizamiento mutuo de las cadenas unidas. La Figura 16.12 ilustra el significado del entrecruzamiento en los procesos de deformación. En la mayoría de los elastómeros el entrecruzamiento se realiza por el proceso denominado vulcanización, proceso que se verá en la Sección 16.14. (4) Finalmente, los elastómeros deben estar por encima de la temperatura de transición vítrea. La menor temperatura a la cual persiste el comportamiento elastomérico es T_g (Figura 16.10), que para muchos elastómeros está comprendida entre -50 y -90°C . Por debajo de la temperatura de transición vítrea, un elastómero se fragiliza y el comportamiento esfuerzo-deformación es parecido al representado por la gráfica A de la Figura 16.1.

16.8 FRACTURA DE POLÍMEROS

La resistencia a la rotura de los materiales poliméricos es relativamente menor que la de los metales y cerámicas. Por regla general, los polímeros termoestables presentan fractura frágil. La formación de grietas en la región

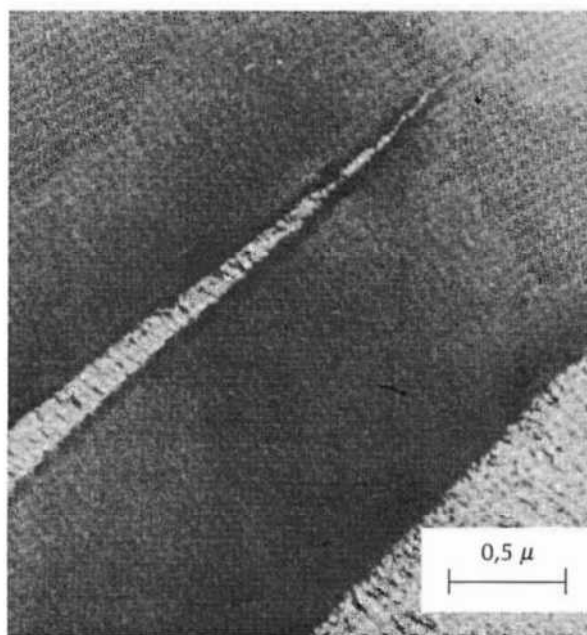


Figura 16.13 Fotomicrografía de una microfisura en óxido de polifenileno. (De R. P. Kambour y R. E. Robertson, "The Mechanical Properties of Plastics", en *Polymer Science, a Materials Science Handbook*, A. D. Jenkins, editor. Autorizada la reproducción por Elsevier Science Publishers.)

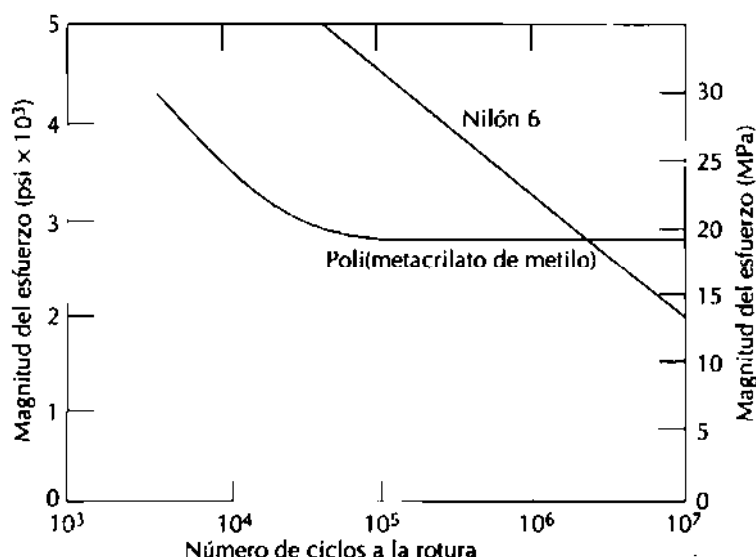
donde se localizan las tensiones (p.ej., estrías, fisuras y cortes) está asociada con el proceso de rotura. Durante la rotura se deshacen los enlaces covalentes de las estructuras entrecruzadas y reticuladas.

Los polímeros termoplásticos presentan fractura dúctil y frágil, y muchos experimentan la transición dúctil-frágil. La baja temperatura, la alta velocidad de deformación, la presencia de entallas agudas, el incremento del espesor de las muestras y las modificaciones de la estructura polimérica (química, molecular y/o microestructural) son factores que favorecen la fractura frágil. Los termoplásticos vítreos son frágiles a baja temperatura, pero se convierten en dúctiles al aumentar la temperatura y aproximarse a la temperatura de transición vítrea y presentan comportamiento plástico antes de romperse. La Figura 16.2 muestra el comportamiento esfuerzo-deformación del poli(metacrilato de metilo). El PMMA es completamente frágil a 4°C, mientras que a los 60°C es extremadamente dúctil.

Un fenómeno asociado a la fractura de algunos polímeros termoplásticos vítreos es la *microfisuración*. Las microfisuras constituyen una región tensionada asociada a fisuras, grietas, partículas de impurezas y heterogeneidades moleculares. Normalmente esta región se propaga perpendicularmente al eje del esfuerzo de tracción. Asociadas a las microfisuras existen regiones de deformación permanente localizada, que conducen a la formación de fibrillas (regiones con cadenas moleculares orientadas) y pequeños poros dispersos (microporos) e interconectados. El espesor de una microfisura suele ser de unos 5 μm o menos. En la Figura 16.13 se reproduce una fotomicrografía de una microfisura.

Las microfisuras, a diferencia de las grietas, son capaces de soportar cargas transversales a la dirección de su propagación. Las cargas soportadas serán menores que las de un material sin microfisuras o sin grietas. Si se aplica un esfuerzo de tracción suficiente, a lo largo de las microfisuras se forman grietas por rotura de la estructura fibrilar y ensanchamiento de los huecos. A continuación la grieta se extiende por su extremo.

Figura 16.14 Curvas de fatiga (magnitud del esfuerzo frente al número de ciclos a la rotura) para el nilón 6 y el poli(metacrilato de metilo). El PMMA muestra un límite de fatiga, mientras que el nilón no. (De M. N. Riddell, G. P. Koo y J. J. O'Toole, "Fatigue Mechanisms of Thermoplastics", *Polymer Eng. Sci.*, 6, 363, 1966).



Los principios de la mecánica de la rotura desarrollados en la Sección 8.5 se aplican a los polímeros frágiles y semifrágiles. La susceptibilidad de estos materiales a la rotura se puede expresar en términos de la tenacidad de rotura. La magnitud de K_{Ic} depende de las características del polímero (p.ej., peso molecular, porcentaje de cristalinidad, etc.), de la temperatura, de la velocidad de deformación y del ambiente. La Tabla 8.1 incluye valores representativos de K_{Ic} de varios polímeros.

16.9 OTRAS CARACTERÍSTICAS

16.9.1 Resistencia al impacto

En algunas aplicaciones de los materiales poliméricos es de gran interés conocer el grado de resistencia al impacto de probetas entalladas. Estos valores se obtienen mediante ensayos Izod o Charpy. Como los metales, los polímeros presentan rotura dúctil o frágil cuando se someten al impacto de una carga, dependiendo de la temperatura, del tamaño de la probeta, de la velocidad de deformación y del modo de aplicar la carga, como se discutió en la sección anterior. Tanto los polímeros cristalinos y como los amorfos son frágiles a baja temperatura y tienen relativamente poca resistencia al impacto. Sin embargo, estos materiales experimentan transición dúctil-frágil en un estrecho intervalo de temperaturas, similar al que se muestra para el acero en la Figura 8.14. Desde luego, la resistencia al impacto decrece gradualmente a altas temperaturas, cuando el polímero empieza a reblandecerse. Ordinariamente, las dos características relacionadas con el impacto más solicitadas son elevada resistencia al impacto a temperatura ambiente y una temperatura de transición frágil-dúctil a temperatura inferior a la ambiental.

16.9.2 Fatiga

Los polímeros pueden experimentar fallos por fatiga en condiciones de esfuerzos cíclicos. Del mismo modo que en los metales, la fatiga ocurre a es-

fuerzos relativamente pequeños comparados con el límite elástico. Los ensayos de fatiga de los polímeros no duran tanto como en los metales; sin embargo, la representación gráfica de los resultados obtenidos con ambos materiales tiene forma parecida. La Figura 16.14 muestra los resultados de los ensayos de fatiga del nilón y del poli(metacrilato de metilo): esfuerzo frente al número de ciclos a la rotura (en escala logarítmica). Algunos polímeros presentan límite de fatiga (un nivel de esfuerzo por debajo del cual el esfuerzo para que se produzca el fallo se hace independiente del número de ciclos). Otros polímeros no parece que tengan tal límite. Como era de esperar, la resistencia a la fatiga y el límite de fatiga de los polímeros es mucho menor que el de los metales.

16.9.3 Resistencia a la torsión y dureza

Otras propiedades mecánicas que a veces condicionan las aplicaciones de los polímeros son la resistencia a la torsión y la dureza. La resistencia a la torsión de algunos plásticos es de gran importancia, sobre todo la de las láminas o películas utilizadas para embalaje. La *resistencia a la torsión* es la energía requerida para torcer una probeta de una geometría normalizada. La magnitud de la resistencia a la torsión está relacionada con la resistencia a la tracción.

Como en los metales, la dureza de un polímero representa la resistencia del material al rayado y a la penetración. La mayoría de los ensayos de dureza se realizan mediante técnicas de penetración similares a las descritas para los metales en la Sección 6.10.

APLICACIONES Y CONFORMACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Las grandes macromoléculas de los polímeros utilizados industrialmente se sintetizan a partir de sustancias que tienen moléculas mucho más pequeñas en un proceso denominado polimerización. Además, las propiedades de los polímeros se modifican y se mejoran por inclusión de aditivos. Finalmente, se fabrica la pieza de la forma necesaria mediante las técnicas de conformación: moldeo y hechurado. Esta sección trata de los procesos de polimerización y de los diferentes tipos de aditivos. Los procedimientos específicos de conformación se verán al tratar cada tipo de polímero.

16.10 POLIMERIZACIÓN

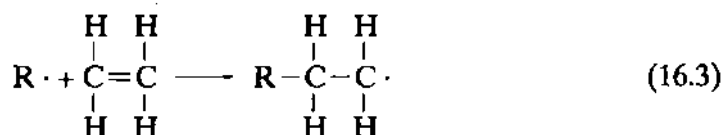
La síntesis de polímeros de elevados pesos moleculares se denomina *polimerización*: los monómeros se unen entre sí para generar las gigantescas moléculas que constituyen el material. La mayor parte de las materias primas necesarias para sintetizar polímeros derivan de productos del carbón y del petróleo, que suelen estar constituidos por moléculas de pequeño peso molecular. La polimerización transcurre mediante reacciones de adición o de condensación, cuyos mecanismos se discuten a continuación.

16.10.1 Polimerización por adición

La **polimerización por adición** (también denominada polimerización por reacción en cadena) es un proceso en el cual reaccionan monómeros bifuncio-

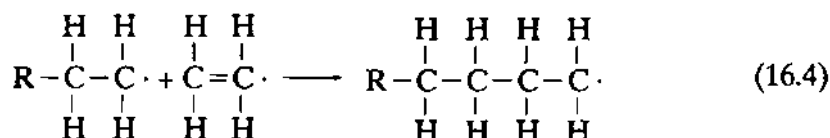
nales que se van uniendo uno a uno, a modo de cadena, para formar una macromolécula lineal. La composición de la molécula resultante es un múltiplo exacto del monómero reactivo original.

En la polimerización por adición se distinguen tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Durante la etapa de la iniciación se forma, por reacción de un catalizador con una unidad monomérica, un centro activo capaz de propagarse. Este proceso se demostró para el polietileno (Ecuación 15.1) que es la repetición de la siguiente reacción:



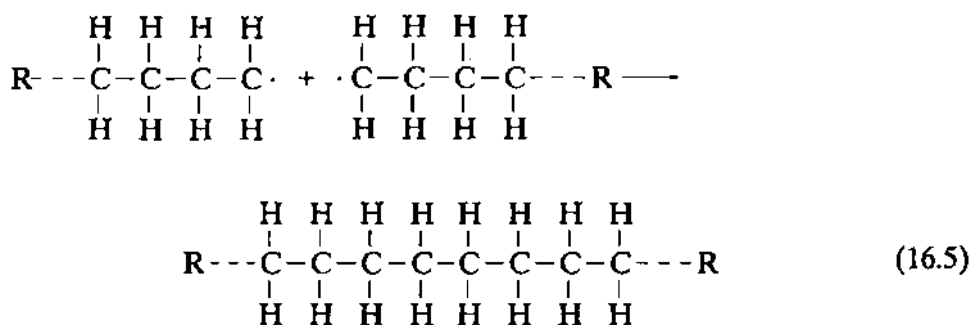
donde $\text{R} \cdot$ representa un iniciador activo y \cdot es un electrón desapareado.

La propagación representa el crecimiento lineal de la molécula al unirse entre sí las unidades monoméricas para producir la cadena molecular de polietileno:

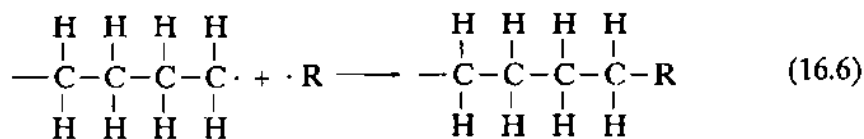


El crecimiento de la cadena es relativamente rápido. El tiempo necesario para el crecimiento de una molécula de, por ejemplo, 1000 unidades monoméricas es del orden de 10^{-2} a 10^{-3} s.

La propagación puede terminar por varios caminos. En primer lugar, los extremos activos de dos cadenas que se propagan pueden reaccionar formando una molécula no reactiva:



De este modo termina el crecimiento de las dos cadenas. En segundo lugar, el extremo activo de una cadena puede reaccionar con un iniciador u otra especie química que tiene un enlace activo simple:



y como resultado cesa el crecimiento de la cadena.

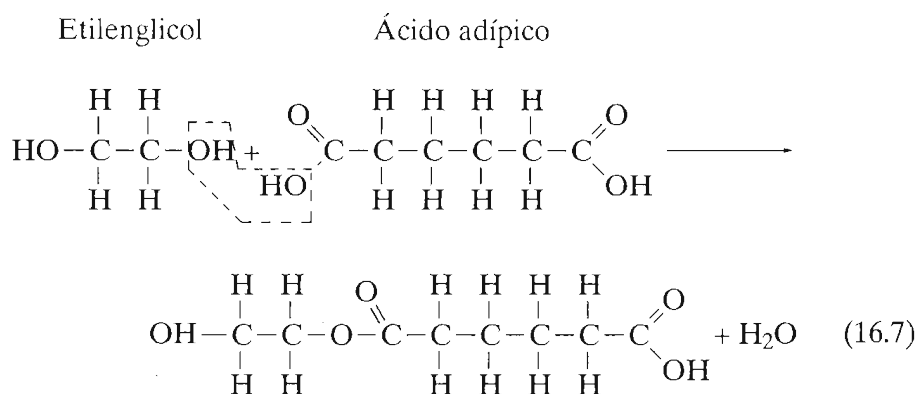
Las velocidades relativas de iniciación, propagación y terminación determinan el peso molecular, por lo que normalmente se controlan para obtener

un polímero con un grado de polimerización predeterminado. Como la polimerización termina al azar, se genera una gran variedad de longitudes de cadena, que origina una distribución de pesos moleculares.

La polimerización por adición se aplica para la síntesis de polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliestireno y de muchos copolímeros.

16.10.2 Polimerización por condensación

La **polimerización por condensación** (o reacción por etapas) es la formación de polímeros por mediación de reacciones químicas intermoleculares que normalmente implican más de una especie monomérica y generalmente se origina un subproducto de bajo peso molecular, como el agua, que se elimina. Las sustancias reactivas tienen fórmulas químicas diferentes de la unidad que se repite, y la reacción intermolecular ocurre cada vez que se forma una unidad repetitiva. Por ejemplo, al considerar la formación de un poliéster a partir de la reacción entre el etilenglicol y el ácido adípico, la reacción intermolecular es la siguiente:



Este proceso por etapas se repite sucesivamente y se produce, en este caso, una molécula lineal. La química de la reacción específica no es importante, sino el mecanismo de la polimerización por adición.

Los tiempos de reacción para la polimerización por condensación son generalmente mayores que los de la polimerización por adición. Para generar materiales con elevados pesos moleculares se necesitan tiempos de reacción suficientemente largos para completar la conversión de los monómeros reactivos. También se producen varias longitudes de cadena y se genera una distribución de pesos moleculares.

Las reacciones de condensación forman a menudo monómeros trifuncionales capaces de generar polímeros entrecruzados y reticulados. El poliéster y el fenolformaldehído termoestables, el nilón y los policarbonatos se producen por polimerización por condensación. Algunos polímeros, como el nilón, se pueden obtener mediante otras técnicas de polimerización.

16.11 ADITIVOS DE LOS POLÍMEROS

La mayoría de las propiedades de los polímeros discutidos anteriormente son intrínsecas, es decir, son características esenciales del polímero específico. Algunas de estas propiedades se relacionan y se controlan con la estructura molecular. Sin embargo, muchas veces es necesario modificar las

propiedades mecánicas, químicas y físicas en un grado mucho mayor que el permitido por la simple alteración de la estructura molecular fundamental. Por ello, sustancias alogénas, denominadas **aditivos**, se introducen intencionadamente para modificar muchas de estas propiedades y para aumentar la utilidad del polímero. Son aditivos típicos los rellenos, los plastificantes, los estabilizantes, los colorantes y los ignífugos.

16.11.1 Rellenos

Los materiales de **relleno** se adicionan a los polímeros para incrementar las resistencias a la tracción, a la compresión y a la abrasión, la tenacidad, la estabilidad dimensional y térmica y otras propiedades. Como relleno se utiliza serrín, sílice, arena, vidrio, arcilla, talco, caliza e incluso polímeros sintéticos, todos ellos finamente pulverizados. Los tamaños de las partículas van de 10 nm a dimensiones macroscópicas. El coste del producto final disminuye porque estos materiales baratos substituyen una parte del volumen de los polímeros más caros.

16.11.2 Plastificantes

La flexibilidad, la ductilidad y la tenacidad de los polímeros pueden mejorarse con la ayuda de los aditivos denominados **plastificantes**. Su presencia también reduce la dureza y la fragilidad. Los plastificantes suelen tener baja presión de vapor y bajo peso molecular. Las diminutas moléculas de los plastificantes ocupan posiciones entre las grandes cadenas poliméricas, incrementando la distancia entre cadenas y reduciendo los enlaces secundarios intermoleculares. Generalmente se utilizan plastificantes en la elaboración de polímeros frágiles a temperatura ambiente, tales como cloruro de polivinilo y algún copolímero del acetato. Los plastificantes disminuyen la temperatura de transición vítrea y de este modo los polímeros se pueden utilizar a temperatura ambiente en aplicaciones que requieren algún grado de flexibilidad y de ductilidad. Estas aplicaciones incluyen láminas delgadas o películas, tubos, impermeables y cortinas.

16.11.3 Estabilizantes

Algunos materiales poliméricos, en condiciones ambientales normales, se deterioran rápidamente, generalmente en términos de integridad mecánica. Este deterioro suele ser el resultado de la exposición a la luz, en particular a la radiación ultravioleta, y también a la oxidación (Sección 18.12). La radiación ultravioleta interacciona con los enlaces covalentes y puede romper algunos de ellos a lo largo de la cadena molecular; esto puede generar también un entrecruzamiento de cadenas. El deterioro por oxidación es consecuencia de la interacción química entre átomos de oxígeno y moléculas poliméricas. Los aditivos que contrarrestan este proceso de deterioro se denominan **estabilizantes**.

16.11.4 Colorantes

Los **colorantes** dan un color específico al polímero. Se pueden adicionar como tintes o pigmentos. Los tintes actúan como disolventes y se incorporan a la estructura molecular del polímero. Los pigmentos son como material de

relleno que no se disuelven, sino que permanecen como fases separadas; generalmente son partículas de pequeño tamaño, transparentes y con índice de refracción próximo al polímero base. Otros aditivos dan opacidad y color al polímero.

16.11.5 Ignífugos

La inflamabilidad de los polímeros es una característica del máximo interés, sobre todo en la fabricación de textiles y de juguetes para niños. La mayoría de los polímeros, en estado puro son inflamables, a excepción de los que contienen elevada proporción de cloruros y/o fluoruros, tales como los cloruros de polivinilo y politetrafluoretileno. La resistencia a la inflamabilidad de los polímeros combustibles aumenta adicionando aditivos denominados **ignífugos** (o retardadores de llama). Estos aditivos funcionan interfiriendo el proceso de combustión mediante una fase gaseosa o iniciando una reacción química que enfría la región de combustión y cesa el fuego.

16.12 TIPOS DE POLÍMEROS

Existen muchos tipos diferentes de materiales poliméricos que nos son familiares y que tienen gran número de aplicaciones, entre las que se incluyen plásticos, elastómeros (o cauchos), fibras, recubrimientos, adhesivos, espumas y películas. Dependiendo de sus propiedades, un polímero puede utilizarse en dos o más de estas aplicaciones. Por ejemplo, un plástico, si se entrecruza y se utiliza por debajo de su temperatura de transición vítrea, puede comportarse satisfactoriamente como un elastómero. Un material fibroso se puede utilizar como plástico si no está trefilado. En esta parte del capítulo se discuten brevemente cada uno de estos tipos de polímeros. Además, se indican los procedimientos de conformación más comunes para cada uno de ellos.

16.13 PLÁSTICOS

16.13.1 Características y aplicaciones

En la categoría de plásticos se incluye, posiblemente, el mayor número de materiales poliméricos diferentes. Se clasifican como **plásticos** el polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, fluorocarbonos, epoxis, fenólicos y poliésteres. Los plásticos tienen una amplia variedad de combinaciones de propiedades. Algunos son muy duros y frágiles; otros son flexibles y presentan tanto elasticidad como plasticidad al estar sometidos a un esfuerzo, y, a veces, experimentan gran deformación antes de la rotura.

Los polímeros clasificados como plásticos pueden tener cualquier grado de cristalinidad y todas las estructuras y configuraciones moleculares (lineal, ramificada, isotáctica, etc.). También normalmente suelen subdividirse en termoplásticos y termoestables. En la Tabla 16.3 se dan los nombres registrados, las características y las aplicaciones típicas de varios plásticos.

Varios plásticos tienen propiedades especiales. En las aplicaciones donde la transparencia óptica es crítica, el poliestireno y el poli(metacrilato de metilo) son especialmente útiles; sin embargo, es imprescindible que el material sea altamente amorfo. Los fluorocarbonos tienen bajo coeficiente de

Tabla 16.3 Marcas registradas, características y típicas aplicaciones de algunos materiales plásticos.

<i>Tipo de material</i>	<i>Marcas registradas</i>	<i>Características de las principales aplicaciones</i>	<i>Aplicaciones típicas</i>
Termoplásticos			
Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)	Marbon, Cycolac, Lustran, Abson	Gran resistencia y tenacidad; resistente a la distorsión térmica; buenas propiedades eléctricas; inflamable y soluble en disolventes orgánicos	Recubrimiento de interiores de frigoríficos; cortacéspedes y equipos de jardinería, juguetes y dispositivos de seguridad de carreteras
Acrílicos [poli(metacrilato de metilo)]	Lucite, Plexiglas	Extraordinaria transmisión de la luz y resistencia a la degradación ambiental; propiedades mecánicas regulares	Lentes, ventanas de avión, material para dibujar, letreros exteriores
Fluorocarbonos (PTFE o TFE)	Teflon TFE, Halon TFE	Químicamente inertes en la mayoría de los ambientes; excelentes propiedades eléctricas; bajo coeficiente de fricción; se pueden utilizar hasta los 260°C; nula o despreciable fluencia a temperatura ambiente	Aislamientos anticorrosivos, tuberías y válvulas químicamente resistentes, cojinetes, recubrimientos antiadherentes, componentes eléctricos expuestos a altas temperaturas
Nílon	Zytel, Plaskon	Buenas resistencias mecánica y a la abrasión y tenacidad; bajo coeficiente de fricción; absorbentes del agua y de otros líquidos	Cojinetes, engranajes, levas, palancas y recubrimientos de alambres y cables.
Policarbonatos	Merlon, Lexan	Dimensionalmente estables; baja absorción del agua; transparencia; gran resistencia al impacto y ductilidad; extraordinaria resistencia química	Cascos de seguridad, lentes, globos para alumbrado, bases para películas fotográficas
Poliétileno	Alathon, Petrothene, Hi-fax	Químicamente resistentes y eléctricamente aislantes; blandos y bajo coeficiente de fricción; baja resistencia mecánica y poca resistencia a la degradación ambiental	Botellas flexibles, juguetes, vasos, carcasas de pilas, cubiteras, láminas para embalaje
Polipropileno	Pro-fax, Tenite, Moplen	Resistencia a la distorsión térmica; excelentes propiedades eléctricas y resistencia a la fatiga; químicamente inerte; relativamente barato; poca resistencia a la radiación ultravioleta	Botellas esterilizables, láminas para embalaje, televisores, maletas
Poliestireno	Styron, Lustrex, Rexolite	Excelentes propiedades eléctricas y claridad óptica; buena estabilidad térmica y dimensional; relativamente económico	Tejados, electrodomésticos, carcasas de pilas, juguetes, paneles de alumbrado doméstico
Vinilos	PVC, Pliovic, Saran, Tygon	Materiales para aplicaciones generales y económicas; ordinariamente rígidos pero con plastificantes se vuelve flexible; a menudo copolimerizado; susceptible a la distorsión térmica	Recubrimientos de suelos, tuberías, recubrimientos aislantes de hilos eléctricos, mangas de riego, discos fonográficos
Poliéster (PET)	Mylar, Celanar, Dacron	Una de las películas plásticas más blandas; excelentes resistencias a la fatiga, a la torsión, a la humedad, a los ácidos, a los aceites y a los disolventes	Cintas magnetofónicas, paños, encordado de neumáticos
Polímeros termoestables			
Epoxis	Epon, Epi-rez, Araldite	Excelente combinación de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión; dimensionalmente estables; buena adherencia; relativamente baratos; buenas propiedades eléctricas	Enchufes, adhesivos, recubrimientos protectores, láminas reforzadas con fibra de vidrio

Tabla 16.3 (Continuación)

Tipo de material	Marcas registradas	Características de las principales aplicaciones	Aplicaciones típicas
Polímeros termoestables			
Fenólicos	Bakelite, Durez, Resinox	Excelente estabilidad térmica hasta los 150°C; susceptible de formar materiales compuestos con muchas resinas, material de relleno, etc.; barato.	Carcasas de motores, teléfonos, distribuidores de automóvil (DELCO), accesorios eléctricos
Poliésteres	Selectron, Laminac, Paraplex	Excelentes propiedades eléctricas y barato; se puede utilizar a temperaturas ambiente o elevada; se suele reforzar con fibras	Cascos, barcos pequeños, paneles de automóvil, sillas, ventiladores
Siliconas	DC resins	Excelentes propiedades eléctricas; químicamente inerte, pero atacable por el vapor; extraordinaria resistencia al calor; relativamente económico	Láminas y cintas aislantes a elevadas temperaturas

Fuente: Adaptado de C. A. Harper (editor), *Handbook of Plastics and Elastomers*. Copyright 1975 por McGraw-Hill Inc. Autorizada la reproducción.

fricción y son extremadamente resistentes a los ataques químicos, incluso a elevadas temperaturas. Se utilizan como recubrimiento en utensilios de cocina, en cojinetes y casquillos y en componentes electrónicos para elevadas temperaturas.

16.13.2 Técnicas de conformación

En la conformación de materiales poliméricos se emplea una gran variedad de técnicas. El procedimiento utilizado para conformar un polímero específico depende de varios factores: (1) si el material es termoplástico o termoestable; (2) si es termoplástico, de la temperatura de ablandamiento; (3) la estabilidad atmosférica del material a conformar y (4) la geometría y el tamaño del producto acabado. Hay numerosas similitudes entre estas técnicas y las utilizadas para la conformación de metales y cerámicas.

La fabricación de materiales poliméricos normalmente se lleva a cabo a elevada temperatura y con aplicación de presión. Los termoplásticos se conforman a temperaturas superiores a la de transición vítrea, y la presión aplicada se debe mantener a medida que la pieza se enfría por debajo de T_g para que conserve la forma mientras permanece blanda y en estado plástico. Un significativo beneficio económico que se obtiene al utilizar termoplásticos es que éstos son reciclables: las piezas termoplásticas inservibles se vuelven a fundir y conformar.

La conformación de los polímeros termoestables generalmente se realiza en dos etapas. En la primera se prepara un polímero lineal (a veces denominado prepolímero) en fase líquida, de bajo peso molecular, y se introduce en un molde de forma determinada. En la segunda etapa este material se endurece. Esta etapa, denominada "curado", puede ocurrir durante el calentamiento y/o por la adición de un catalizador, y frecuentemente bajo presión. Durante el curado ocurren, a nivel molecular, transformaciones químicas y estructurales: se forman estructuras entrecruzadas o reticuladas. Después del curado, el polímero termoestable se saca del molde aún caliente, ya que estos polímeros son dimensionalmente estables. Los termoestables no son

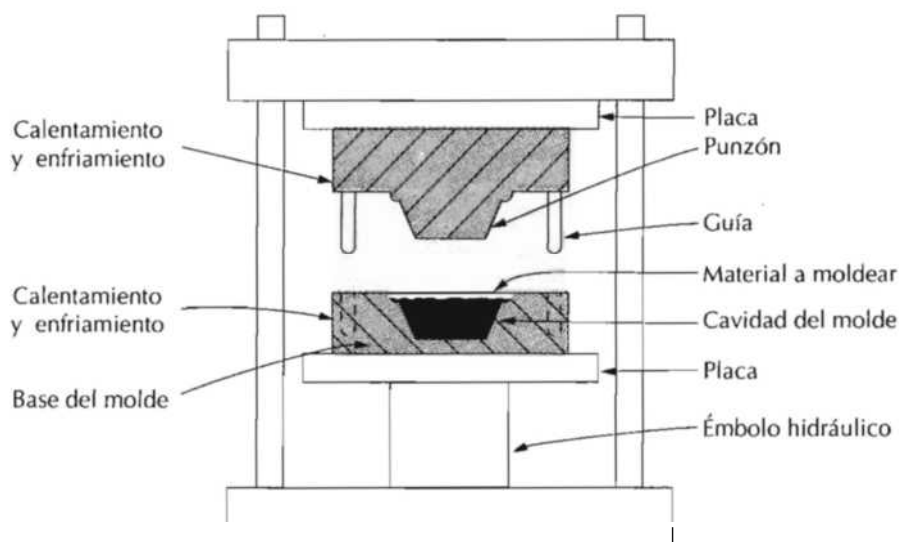


Figura 16.15 Esquema de un aparato de moldeo por compresión. (De F. W. Billmeyer.)

reciclables, ya que no funden. Son más inertes químicamente que los termoplásticos y se utilizan a temperaturas de trabajo más elevadas que los termoplásticos.

El **moldeo** es el procedimiento más común para conformar los polímeros plásticos. Las técnicas de moldeo son: por compresión, por transferencia, por soplado, por inyección y por extrusión. En cada una de estas técnicas, el plástico finamente granulado se fuerza, mediante temperatura y presión, a fluir dentro del molde, a llenarlo y a adoptar su forma.

Moldeo por compresión y por transferencia. En el moldeo por compresión, una cantidad adecuada de mezcla de polímeros y aditivos se coloca entre las piezas superior e inferior del molde, como indica la Figura 16.15. Ambas piezas del molde se calientan pero sólo una se desplaza. El molde se cierra y el calor y la presión aplicados hacen que el material plástico se convierta en viscoso y adquiera la forma del molde. Antes del moldeo, la materia prima se puede mezclar y prensar en frío en forma de un disco denominado preforma. El precalentamiento de la preforma reduce el tiempo y la presión del moldeo, alarga la vida de los moldes y produce acabados más uniformes en las piezas. Esta técnica de moldeo se utiliza para conformar polímeros tanto termoplásticos como termoestables; sin embargo, el moldeo de termoplásticos necesita más tiempo y es más caro.

Una variación del moldeo por compresión es el moldeo por transferencia. Los componentes sólidos se funden en una cámara de transferencia calentada. Después el polímero fundido se inyecta dentro del molde y, al aplicar presión, éste se distribuye uniformemente sobre toda la superficie. Este procedimiento se utiliza para conformar polímeros termoestables y para obtener piezas de geometría compleja.

Moldeo por inyección. El moldeo por inyección de los polímeros, análogo al moldeo en coquilla de los metales, es una técnica muy utilizada para conformar material termoplástico. La Figura 16.16 muestra una sección esquemática del aparato. Una cantidad adecuada de material granulado pasa desde la tolva de alimentación al cilindro por el movimiento del émbolo. Esta car-

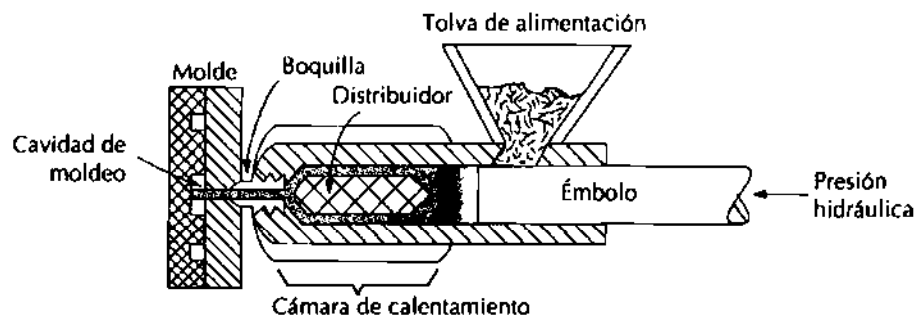


Figura 16.16 Esquema de un aparato de moldeo por inyección.

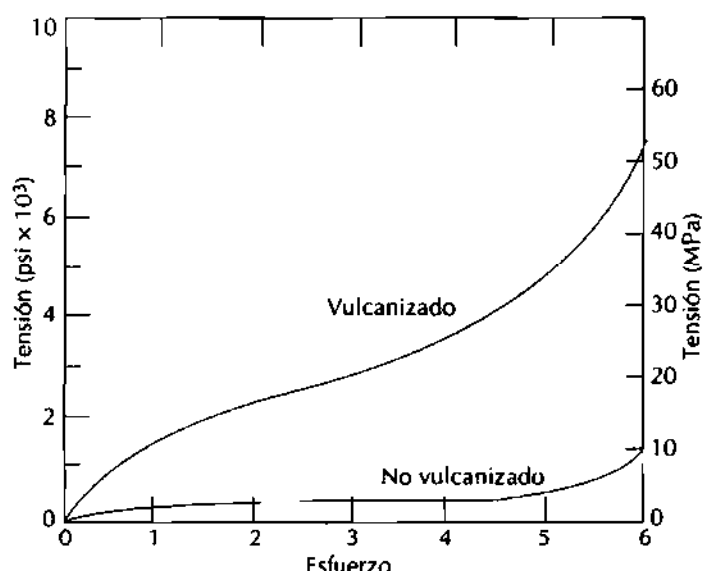
ga se arrastra hacia el interior de una cámara de calentamiento en la cual el material termoplástico funde dando un líquido viscoso. A continuación el plástico fundido se impulsa mediante el movimiento del émbolo a través de la boquilla para que entre en la cavidad del molde; se mantiene la presión hasta que la masa ha solidificado. Finalmente se abre el molde, se retira la pieza, se cierra el molde y se vuelve a repetir el ciclo completo. Probablemente la característica más sobresaliente de esta técnica es la velocidad de producción. Para los termoplásticos, la solidificación de la masa inyectada es casi inmediata y por consiguiente los periodos de este proceso son cortos (ordinariamente del orden de 10 a 30 s). Los polímeros termoestables también se pueden moldear por inyección; el curado se realiza mientras se mantiene el material bajo presión en el molde caliente y por este motivo la duración de los ciclos es mayor que en el caso de los termoplásticos.

Extrusión. El proceso de extrusión es simplemente el moldeo por inyección de un termoplástico viscoso mediante una matriz abierta, similar a la extrusión de los metales (Figura 12.2c). El tornillo mecánico impulsa a través de la cámara el material granulado que es sucesivamente compactado, fundido y transformado en una carga continua de fluido viscoso. La extrusión tiene lugar al forzar la masa fundida a través del orificio de la matriz. La solidificación del material extruido ocurre por enfriamiento mediante chorro de aire o agua justo antes de colocarlo encima del transportador. Esta técnica es especialmente indicada para conformar perfiles con sección transversal constante, como por ejemplo varillas, tubos, barras, láminas y filamentos.

Moldeo por soplado. El moldeo por soplado para la conformación de recipientes plásticos es similar al de botellas de vidrio, representado en la Figura 14.5. Primero se extruye una preforma, que es un trozo del polímero en forma de tubo. Mientras aún está en estado semifundido, la preforma se coloca dentro de las dos piezas del molde que tiene la forma deseada. Se cierra el molde y se inyecta aire o vapor a presión dentro de la preforma para que las paredes de ésta adquieran la forma del contorno del molde. La temperatura y la viscosidad de la preforma se deben controlar cuidadosamente.

Colada. Los materiales poliméricos, al igual que los metales y las cerámicas, pueden conformarse por colada. Esto sucede cuando un material plástico fundido se coloca dentro de un molde y se deja solidificar. Tanto los materiales termoplásticos como los termoestables se pueden colar; sin embargo, el endurecimiento de los termoestables es el resultado del proceso de curado o de polimerización, que se realiza a temperaturas elevadas.

Figura 16.17 Curvas esfuerzo-deformación hasta un 600% de elongación para caucho natural vulcanizado y no vulcanizado.

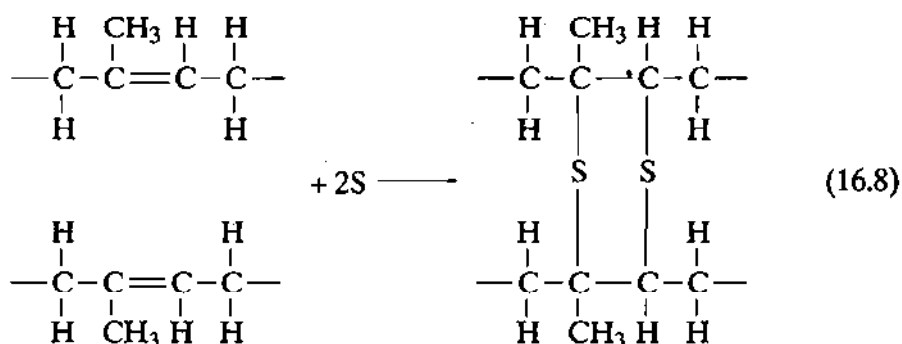


16.14 ELASTÓMEROS

Las características y los mecanismos de deformación de los elastómeros ya se trataron en la Sección 16.7. Ahora nos centraremos en los tipos de elastómeros y en los procesos de conformación.

16.14.1 Vulcanización

Un requisito característico del comportamiento elastomérico es que la estructura molecular sea ligeramente entrecruzada. El proceso de entrecruzamiento en los elastómeros se denomina **vulcanización**, que se consigue mediante una reacción química no reversible que generalmente se lleva a cabo a elevada temperatura. En la mayoría de las reacciones de vulcanización, se añaden compuestos de azufre al elastómero en caliente. Los átomos de azufre unen cadenas vecinas formando enlaces entrecruzados. El entrecruzamiento mediante puentes de azufre tiene lugar en el poliisopreno de acuerdo con la siguiente reacción:



El caucho sin vulcanizar es blando y pegajoso y tiene poca resistencia a la abrasión. Mediante la vulcanización aumentan el módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción y la resistencia a la degradación por oxidación. La magnitud del módulo de elasticidad es directamente proporcional a la den-

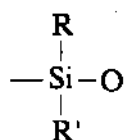
sidad de enlaces entrecruzados. Las gráficas esfuerzo-deformación para el caucho natural vulcanizado y sin vulcanizar se muestran en la Figura 16.17. Para producir un caucho capaz de experimentar grandes deformaciones sin que se rompan los enlaces primarios de la cadena, debe haber relativamente pocos enlaces entrecruzados y estar muy separados. Los cauchos útiles resultan de mezclar 1 a 5 partes (en peso) de azufre y 100 partes de caucho. Aumentando el contenido en azufre se endurece el caucho y se reduce su elasticidad. Como el material elastomérico tiene enlaces entrecruzados, es un material termoestable por naturaleza.

16.14.2 Tipos de elastómeros

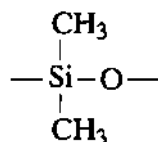
En la Tabla 16.4 se dan las propiedades y aplicaciones de los elastómeros más comunes. Estas propiedades típicas dependen del grado de vulcanización y del reforzamiento utilizado. El caucho natural se utiliza en gran escala porque tiene una buena combinación de propiedades. Sin embargo, el elastómero sintético más importante es el SBR, utilizado en neumáticos de coches, reforzado con negro de humo. El NBR es otro elastómero sintético común, que tiene alta resistencia a la degradación y al hinchamiento.

Para la mayoría de las aplicaciones (p.ej. neumáticos de automóvil) las propiedades mecánicas incluso del caucho vulcanizado, no son satisfactorias en términos de la resistencia a la tracción, abrasión, resistencia a la torsión y dureza. Estas propiedades se pueden modificar mediante aditivos tales como el negro de humo (Sección 17.2). Además, las técnicas actualmente utilizadas para la conformación de componentes de caucho son esencialmente las mismas que las discutidas anteriormente para los plásticos: moldeado por compresión, extrusión y otras.

Finalmente, se mencionan las siliconas como elastómeros. En este material, la cadena de átomos de carbono se ha sustituido por una cadena de átomos alternados de silicio y de oxígeno:



donde R y R' representan átomos tales como el hidrógeno o grupos de átomos tales como CH₃. Por ejemplo, el polidimetilsiloxano tiene la siguiente unidad monomérica:



Como todos los elastómeros, estos materiales tienen enlaces entrecruzados.

Los elastómeros de silicona poseen un alto grado de flexibilidad a baja temperatura (hasta -90°C) y son estables a temperaturas de 250°C. Además, son resistentes a la degradación ambiental y a los aceites lubricantes. Otra característica atractiva de los elastómeros de silicona es que vulcanizan a temperatura ambiente (caucho RTV).

Tabla 16.4 Características y aplicaciones típicas de cinco elastómeros.

<i>Tipo de material</i>	<i>Marcas registradas</i>	<i>Elongación (%)</i>	<i>Intervalo útil de temperaturas [°C (°F)]</i>	<i>Características de las principales aplicaciones</i>	<i>Aplicaciones típicas</i>
Polisopreno natural	Natural Rubber (NR)	500-700	-55 hasta 120 (-65 hasta 250)	Excelentes propiedades físicas; buena resistencia al corte, a la excavación y a la abrasión; baja resistencia al calor, al ozono y al aceite; buenas propiedades eléctricas	Neumáticos para coches y tubos; tacones y suelas de zapatos; juntas
Estireno-butadieno (copolímero)	GRS, Buna S (SBR)	450-500	-60 hasta 120 (-75 hasta 250)	Buenas propiedades físicas; excelente resistencia a la abrasión; poco resistente a la degradación ambiental, al aceite o al ozono; buenas propiedades eléctricas pero no excepcionales	Como el caucho natural
Acrilonitrilo-butadieno (copolímero)	Buna A, Nitrile (NBR)	400-600	-50 hasta 150 (-60 hasta 300)	Excelente resistencia a los aceites minerales, vegetales y animales; malas propiedades a baja temperatura; propiedades eléctricas no excepcionales	Mangueras para aceite, gasolina y reactivos químicos líquidos; juntas herméticas y aros tóricos; tacones y suelas; juntas
Cloropreno	Neoprene (CR)	100-800	-50 hasta 105 (-60 hasta 225)	Excelente resistencia al ozono, al calor y a la degradación ambiental; buena resistencia al aceite; excelente resistencia a la llama; en aplicaciones eléctricas es preferible el caucho natural	Alambres y cables; recubrimientos internos de tanques para productos químicos; correas, mangueras, juntas y juntas herméticas
Polisiloxano	Silicone (SIL)	600	-90 hasta 250 (-130 hasta 480)	Excelente resistencia a temperaturas altas y bajas; poca resistencia mecánica; excelentes propiedades eléctricas	Aislantes para alta y baja temperatura; juntas herméticas, diafragmas; tubos para usos alimentarios y médicos

Fuente: Adaptado de C. A. Harper (editor), *Handbook of Plastics and Elastomers*. Copyright 1975 McGraw-Hill Inc. Reproducida con autorización.

16.15 FIBRAS

16.15.1 Características y aplicaciones

Los **polímeros fibrosos** son capaces de experimentar trefilado dando largos hilos con una relación longitud-diámetro de 100:1. La mayoría de los polímeros fibrosos se utilizan en la industria textil para tricotar géneros de punto o tejer telas. El polímero fibroso debe reunir una serie de propiedades físicas y químicas para utilizarlo en la industria textil. En servicio, las fibras están sujetas a gran número de deformaciones mecánicas: tracción torsión, cizalla-

dura y abrasión. Por consiguiente, deben tener elevada resistencia a la tracción (a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas), un alto módulo de elasticidad y resistencia a la abrasión. Estas propiedades están regidas por la composición química de la cadena del polímero y por el proceso de trefilado.

El peso molecular de los materiales fibrosos debe ser relativamente elevado. Además, teniendo en cuenta que la resistencia a la tracción aumenta con el grado de cristalinidad, la estructura y la configuración de las cadenas deben permitir la producción de polímeros altamente cristalinos; esto significa que se necesitan cadenas lineales y no ramificadas, simétricas y con unidades monoméricas repitiéndose regularmente.

La facilidad del lavado y el mantenimiento de los géneros dependen fundamentalmente de las propiedades térmicas de los polímeros fibrosos, principalmente de las temperaturas de fusión y de transición vítrea. Además, las fibras deben presentar estabilidad química frente a la mayoría de los ambientes, incluyendo ácidos, bases, lejías, disolventes de lavado en seco y luz solar. Deben ser relativamente no inflamables y secarse fácilmente.

16.15.2 Técnicas de conformación

El **hilado** es el proceso de conversión del material polimérico en bruto en fibras. La mayoría de las fibras proceden del hilado a partir de una masa fundida. El material a hilar primero se calienta hasta que forma un líquido relativamente viscoso. A continuación se bombea a través de una placa llamada hilera, que contiene gran número de pequeños orificios. El material fundido que pasa a través de los orificios forma fibras simples y solidifican casi inmediatamente en contacto con el aire.

La cristalinidad de una fibra hilada depende de la velocidad de enfriamiento durante el hilado. La resistencia mecánica de las fibras mejora mediante el tratamiento de acabado denominado **trefilado**. El trefilado es simplemente el alargamiento mecánico de la fibra en la dirección del eje. Durante este proceso las cadenas moleculares se orientan en la dirección del trefilado (Sección 16.3), de modo que se mejoran la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad y la tenacidad. Aunque la resistencia mecánica de una fibra trefilada aumenta en la dirección axial, también es verdad que esta resistencia disminuye en la dirección transversal o radial. Sin embargo, esta diferencia de resistencias no es crítica, ya que las fibras normalmente están tensionadas a lo largo del eje. La sección transversal de las fibras trefiladas es casi circular y las propiedades son uniformes a través de la sección.

16.16 OTRAS APLICACIONES

16.16.1 Recubrimientos

Los recubrimientos se aplican a la superficie de los materiales para que desempeñen una o más de las siguientes funciones: (1) proteger el material del ambiente que produce reacciones de corrosión o de degradación; (2) mejorar la apariencia y (3) proporcionar aislamiento eléctrico. Muchos de los componentes de los materiales de recubrimiento son polímeros, la mayoría de origen orgánico. Estos recubrimientos orgánicos se clasifican como pinturas, barnices, esmaltes, lacas y goma-laca.

16.16.2 Adhesivos

Un **adhesivo** es una sustancia utilizada para unir las superficies de dos materiales sólidos y producir una unión con una elevada resistencia a la cizalladura. Las fuerzas enlazantes entre el adhesivo y las superficies adheridas son de naturaleza electrolítica, similares a las fuerzas de los enlaces secundarios entre las cadenas moleculares de los polímeros termoplásticos. Incluso si la resistencia del adhesivo es mucho menor que la de los materiales adheridos, se puede producir uniones de gran resistencia si la capa del adhesivo es delgada y continua. Al generarse una buena unión puede romperse antes el material adherido que el adhesivo.

Sirven como adhesivos los materiales poliméricos clasificados como termoplásticos, las resinas termoestables, los compuestos elastoméricos y los adhesivos naturales (cola animal, caseína, almidón y colofonia). Los polímeros adhesivos se utilizan para unir gran variedad de combinaciones de materiales: metal-metal, metal-plástico, metal-cerámica, etc. El primer inconveniente es la temperatura de trabajo. Los polímeros orgánicos mantienen su integridad mecánica sólo a temperaturas relativamente bajas y su resistencia decrece rápidamente al aumentar la temperatura.

16.16.3 Películas

Desde hace relativamente poco tiempo, los materiales poliméricos han encontrado gran variedad de aplicaciones en forma de *películas* delgadas. Se fabrican películas con espesores entre 0,025 y 0,125 nm y se utilizan como bolsas para empaquetar productos alimentarios y otras mercancías, como productos textiles y un sinnúmero de otras aplicaciones. La baja densidad, el alto grado de flexibilidad, las elevadas resistencias a la tracción y a la torsión, la resistencia al ataque por la humedad y por otros reactivos químicos y la baja permeabilidad a algunos gases, especialmente al vapor de agua, son las características más importantes del material producido y utilizado como películas. Algunos de los polímeros que reúnen estas condiciones y se conforman como películas son el polietileno, celofán y acetato de celulosa.

Existen varios procesos de conformación. Muchas películas se conforman extrusionando el material polimérico a través de una matriz que tiene una delgada hendidura. A continuación suele laminarse para reducir el espesor y aumentar la resistencia. Un proceso alternativo es extruir un tubo continuo a través de una matriz anular; luego, manteniendo un preciso control de la presión gaseosa dentro del tubo, el espesor de las paredes puede reducirse continuamente para producir un cilindro con paredes muy delgadas, que se puede cortar longitudinalmente y aplanar. Algunas de las películas más modernas se han producido por coextrusión; esto es, se extrusionan simultáneamente varios tipos de polímeros para obtener multicapas.

16.16.4 Espumas

Los materiales plásticos muy porosos se producen en un proceso denominado espumación. Los materiales termoplásticos y termoestables se pueden expandir introduciendo en el baño un agente que se descompone a elevada temperatura generando gas. Las burbujas de gas se almacenan en la masa fluida y permanecen como poros al enfriar; la masa fluida se convierte en una estructura esponjosa. El mismo efecto se produce al hacer burbujear un

gas inerte en el material mientras está fundido. Los polímeros más corrientemente expandidos son: polimetano, caucho, poliestireno y cloruro de polivinilo. Las espumas se utilizan como cojines en automóviles y muebles, en el embalaje y en el aislamiento térmico.

RESUMEN

Desde el punto de vista del comportamiento esfuerzo-deformación los polímeros se clasifican en tres categorías: frágil, plástico y muy elástico. Estos materiales no son tan resistentes y tan duros como los metales y sus propiedades mecánicas son sensibles a los cambios de temperatura.

Se ha descrito el mecanismo de la deformación plástica de los polímeros semicristalinos con estructura esferulítica. Se cree que la deformación por tracción ocurre en varias etapas a medida que tanto las cadenas de unión amorfas como los segmentos de bloques cristalinos (que son los segmentos en que se separan las laminillas de cadenas plegadas) se orientan en la dirección del esfuerzo. La resistencia de estos materiales puede aumentarse generando enlaces cruzados inducidos por radiación y también incrementando la cristalinidad y el peso molecular medio.

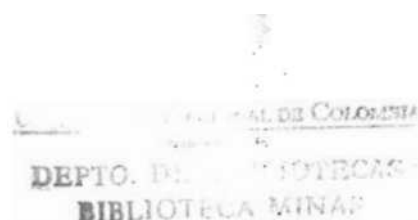
Las temperaturas de fusión y de transición vítrea son importantes parámetros relativos al intervalo de temperaturas de utilización y de conformación de un determinado polímero. Las magnitudes de T_m y de T_g dependen de la capacidad de las moléculas para resistir los movimientos de las cadenas que se producen cuando las vibraciones atómicas se coordinan al incrementarse la temperatura. Los mismos factores moleculares que afectan a la resistencia mecánica y a la dureza influyen en las temperaturas de fusión y de transición vítrea.

En cuanto al comportamiento mecánico a elevada temperatura, los polímeros se clasifican como termoplásticos o termoestables. Los primeros se ablandan al calentar y se endurecen al enfriar: el ciclo es reversible y repetible. Por el contrario, los termoestables, una vez endurecidos, no se ablandan al calentarlos otra vez.

Algunos materiales poliméricos muestran comportamiento mecánico viscoelástico, intermedio entre el totalmente elástico y el totalmente viscoso. Se caracteriza por el módulo de relajación, un módulo de elasticidad que depende del tiempo. La magnitud del módulo de relajación es función de la temperatura; esta dependencia de la temperatura es crítica para el intervalo de temperatura de utilización de los elastómeros.

Los materiales elastoméricos, que son amorfos y ligeramente entrecruzados, experimentan grandes deformaciones elásticas. Las deformaciones corresponden al desenrollamiento y desplegamiento de las cadenas en respuesta a un esfuerzo aplicado. El entrecruzamiento se origina normalmente durante la vulcanización. La mayoría de los elastómeros son copolímeros, mientras los elastómeros de silicona son realmente materiales inorgánicos.

La resistencia a la rotura de los materiales poliméricos es baja comparada con las de los metales y de las cerámicas. Son posibles las fracturas dúctiles y frágiles y algunos materiales termoplásticos experimentan una transición dúctil-frágil con una disminución de la temperatura, con un incre-



mento de la velocidad de deformación y/o con una alteración del espesor o de la geometría de la muestra. En algunos termoplásticos vítreos, el proceso de formación de grietas puede estar precedido de la microfisuración.

La síntesis de polímeros de grandes pesos moleculares se consigue por polimerización, que es de dos tipos: adición y condensación. Las diferentes propiedades de los polímeros se pueden modificar utilizando aditivos; es decir, reforzantes, plastificantes, estabilizantes, colorantes e ignífugos.

Los materiales plásticos son, quizá, los polímeros más utilizados. Generalmente la conformación se consigue por deformación plástica a elevada temperatura, utilizando al menos una de las diferentes técnicas de moldeo. También se pueden conformar por colada.

Muchos materiales poliméricos se pueden hilar en fibras, que son utilizadas principalmente en la industria textil. Las características mecánicas, térmicas y químicas de estos materiales son muy importantes. Algunas fibras se hilan a partir de una masa viscosa fundida, a continuación se alargan plásticamente mediante el trefilado, que aumenta la resistencia mecánica.

Otras aplicaciones de los polímeros son recubrimientos, adhesivos, películas y espumas.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

Adhesivo	Módulo de relajación	Polímero termoestable
Colorante	Moldeo	Polímero termoplástico
Elastómero	Plástico	Relleno
Espuma	Plastificante	Temperatura de
Estabilizante	Polimerización por	transición vítrea
Fibra	adición	Trefilado
Hilado	Polimerización por	Viscoelasticidad
Ignífugo	condensación	Vulcanización

BIBLIOGRAFÍA

- BILLMEYER, F. W., JR., *Textbook of Polymer Science*, 3rd edition, Wiley-Interscience, New York, 1984.
- Engineered Materials Handbook*, Vol. 2, *Engineering Plastics*, ASM International, Metals Park, OH, 1988.
- HARPER, C. A. (Editor), *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1992.
- McCLINTOCK, F. A. y A. S. ARGON, *Mechanical Behavior of Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA, 1966.
- MEARES, P., *Polymers: Structure and Bulk Properties*, D. Van Nostrand Company, Ltd., London, 1965.
- MONCRIEFF, R. W., *Man-Made Fibres*, Newnes-Butterworths, London, 1975.
- MOORE, G. R. y D. E. KLINE, *Properties and Processing of Polymers for Engineers*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1984.
- NIELSEN, L. E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1974.
- ROSEN, S. L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1993.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

- 16.1 A partir de los datos esfuerzo-deformación del poli(metacrilato de metilo) que se dan en la Figura 16.2, determine el módulo de elasticidad y la resistencia a la tracción a temperatura ambiente (20°C) y compare este valor con el de la Tabla 16.1.
- 16.2 Explique el mecanismo de la deformación (a) plástica de los polímeros semicristalinos y (b) elástica de los elastómeros.
- 16.3 Explique brevemente de qué modo influyen en la resistencia mecánica de un polímero semicristalino los siguientes parámetros: (a) peso molecular; (b) grado de cristalinidad y (c) extensión del entrecruzamiento.
- 16.4 Las temperaturas de ebullición del butano y del isobutano son -0,5 y -12,3°C, respectivamente. Explique brevemente este comportamiento en función de sus estructuras moleculares, presentadas en la Sección 15.2.
- 16.5 Decida cuál de los siguientes pares de polímeros tiene mayor resistencia mecánica y diga por qué:
- (a) Polietileno altamente entrecruzado; formaldehído reticulado.
 - (b) Cloruro de polivinilo altamente entrecruzado; cloruro de polivinilo ramificado.
 - (c) PTFE 95% cristalino, lineal y con un peso molecular medio numérico de 650 000 g/mol; PTFE 80% cristalino, lineal y con un peso molecular medio numérico de 500 000 g/mol.
 - (d) Polipropileno atáctico con un peso molecular medio másico de 750 000 g/mol; polipropileno isotáctico con un peso molecular medio másico de 750 000 g/mol.
 - (e) Copolímero butadieno-estireno alternado; copolímero butadieno-estireno injertado.
- 16.6 Diga si cabe esperar que la resistencia a la tracción del policlorotrifluoretileno sea mayor, igual o menor que la de una muestra de politetrafluoretileno con el mismo peso molecular y con el mismo grado de cristalinidad. ¿Por qué?
- 16.7 Haga un digrama esfuerzo-deformación y trace esquemáticamente las curvas correspondientes a los siguientes pares de polímeros. (Haga un diagrama para cada par de polímeros.)
- (a) Poliisopreno con un peso molecular medio numérico de 100 000 g/mol y 10% de enlaces cruzados; poliisopreno con un peso molecular medio numérico de 100 000 g/mol y un 20% de enlaces cruzados.
 - (b) Polipropileno sindiotáctico con un peso molecular medio másico de 100 000 g/mol; polipropileno atáctico con un peso molecular medio másico de 75 000 g/mol.
 - (c) Polietileno ramificado con un peso molecular medio numérico de 90 000 g/mol; polietileno altamente entrecruzado con un peso molecular medio numérico de 90 000 g/mol.
- 16.8 Al citar la ductibilidad de los polímeros semicristalinos en porcentaje de elongación, no es necesario especificar la longitud de la muestra, como en el caso de los metales. ¿Por qué?

- 16.9** (a) Describa, desde el punto de vista molecular, el fenómeno de fusión de los polímeros cristalinos.
(b) Explique brevemente por qué, para pesos moleculares relativamente bajos, la temperatura de fusión de un polímero aumenta al incrementarse el peso molecular.
(c) Describa, desde el punto de vista molecular, el fenómeno de la temperatura de transición vítrea de los polímeros amorfos.
- 16.10** (a) Compare las temperaturas de transición vítrea del polietileno (baja densidad), polipropileno y poliestireno (Tabla 16.2). (b) Explique estos valores relativos en función de la estructura y de la química moleculares.
- 16.11** Haga un diagrama volumen específico frente a la temperatura y trace esquemáticamente las curvas correspondientes a los siguientes pares de polímeros. (Haga un diagrama para cada par de polímeros).
(a) Polietileno lineal con un peso molecular medio másico de 75 000 g/mol; polietileno ramificado con un peso molecular medio másico de 50 000 g/mol.
(b) Cloruro de polivinilo esferulítico con 50% de cristalinidad y grado de polimerización 5000; polipropileno esferulítico con 50% de cristalinidad y grado de polimerización 10 000.
(c) Poliestireno totalmente amorfo con un grado de polimerización de 7000; polipropileno totalmente amorfo con un grado de polimerización de 7000.
- 16.12** Decida cuál de los siguientes pares de polímeros tiene mayor temperatura de fusión y diga por qué.
(a) Polietileno ramificado con un peso atómico medio numérico de 850 000 g/mol; polietileno lineal con un peso atómico medio numérico de 850 000 g/mol.
(b) Politetrafluoretileno con una densidad de 2,14 g/cm³ y un peso molecular medio másico de 600 000 g/mol; PTFE con una densidad de 2,20 g/cm³ y un peso molecular medio másico de 600 000 g/mol.
(c) Cloruro de polivinilo lineal y sindiotáctico con un peso molecular medio numérico de 500 000 g/mol; polietileno lineal con un peso molecular medio numérico de 225 000 g/mol.
(d) Polipropileno lineal y sindiotáctico con un peso molecular medio másico de 750 000 g/mol; polipropileno lineal y atáctico con un peso molecular medio másico de 500 000 g/mol.
- 16.13** Represente esquemáticamente la dependencia del módulo de elasticidad de un polímero amorfo con la temperatura de transición vítrea. Suponga que el peso molecular se mantiene constante.
- 16.14** Escoja, de entre los siguientes polímeros, los más adecuados para fabricar vasos para contener café caliente: polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliéster PET y policarbonato. ¿Por qué?
- 16.15** De los polímeros citados en la Tabla 16.2, ¿cuáles son los más apropiados para utilizarse como cubitera? ¿Por qué?
- 16.16** Compare los polímeros termoplásticos y termoestables (a) en función de las características mecánicas cuando se someten a calentamiento (b) en función de las posibles estructuras moleculares.
- 16.17** Algunos polímeros pueden comportarse como termoplásticos o termoestables. Explíquelo.
- 16.18** (a) ¿Es posible triturar y reutilizar el fenol-formaldehído? ¿Por qué sí o por qué no? (b) ¿Es posible triturar y reutilizar el polipropileno? ¿Por qué sí o por qué no?
- 16.19** Describa brevemente el fenómeno de la viscoelasticidad.

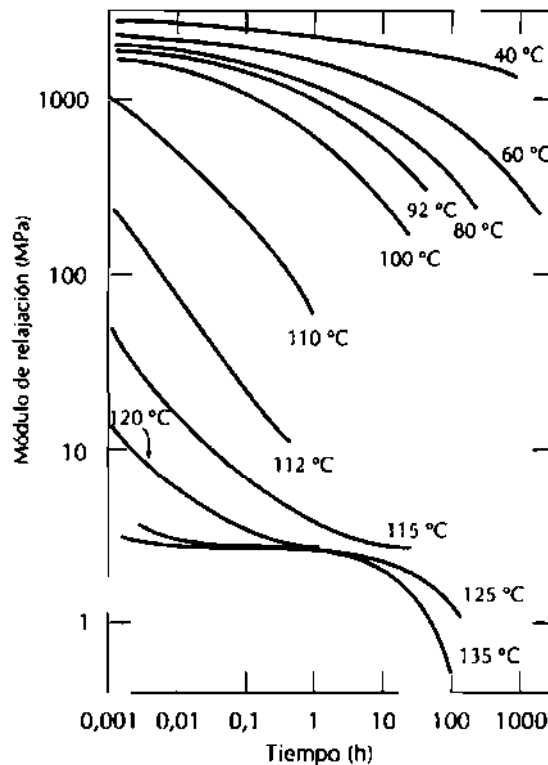


Figura 16.18 Logaritmo del módulo de relajación frente al logaritmo del tiempo para el poli(metacrilato de metilo) entre 40 y 135 °C. (De J. R. McLoughlin y A. V. Tobolsky, *J. Colloid Sci*, 7, 555, 1952. Reproducida con autorización.)

- 16.20 Cuando algunos polímeros viscoelásticos se someten al ensayo del esfuerzo de relajación, el esfuerzo aplicado disminuye con el tiempo según:

$$\sigma(t) = \sigma(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (16.9)$$

donde $\sigma(t)$ y $\sigma(0)$ representan el esfuerzo que depende del tiempo y el esfuerzo inicial (tiempo = 0), respectivamente, y t y τ denotan el tiempo transcurrido y el tiempo de relajación. τ es una constante característica del material, independiente del tiempo. Una muestra de algún polímero viscoelástico cuyo esfuerzo de relajación cumple la Ecuación 16.9 se tensionó súbitamente hasta una deformación de 0,6; se midió en función del tiempo el esfuerzo necesario para mantener constante la deformación. Determine $E_r(10)$ para este material si el nivel de esfuerzo inicial era de 2,76 MPa y disminuyó a 1,72 MP después de 60 s.

- 16.21 En la Figura 16.18 se ha representado para el PMMA el logaritmo de $E_r(t)$ frente al tiempo a varias temperaturas. Represente gráficamente el $\log E_r(10)$ frente a la temperatura y deduzca T_g .
- 16.22 En un mismo diagrama represente esquemáticamente las gráficas $E_r(10)$ -temperatura para dos materiales elastoméricos: uno con un grado de entrecruzamiento mucho mayor que el otro.
- 16.23 Basándose en las curvas de la Figura 16.8, represente las gráficas deformación-tiempo para los siguientes tipos de poliestireno a la temperatura indicada:
- Cristalino a 70°C
 - Amorfo a 180°C
 - Entrecruzado a 180°C
 - Amorfo a 100°C

UNIVERSIDAD DE CALI
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE FISICA Y QUIMICA
BIBLIOTECA VIBRAS

- 16.24** (a) Compare los procedimientos para llevar a cabo los ensayos de esfuerzo de relajación y de fluencia viscoelástica. (b) Cite el parámetro más interesante y su determinación en cada uno de estos ensayos.
- 16.25** Haga dos diagramas del logaritmo del módulo de relajación frente a la temperatura para un polímero amorfo (curva C de la Figura 16.11).
(a) En uno de estos diagramas muestre cómo varía el comportamiento al aumentar el peso molecular.
(b) En el otro diagrama indique cómo varía el comportamiento al incrementar el entrecruzamiento.
- 16.26** Cite cinco factores que favorecen la rotura frágil de los polímeros termoplásticos.
- 16.27** (a) Compare los límites de fatiga del PMMA (Figura 16.14) y del acero aleado cuyos datos de fatiga se dan en el Problema 8.32. (b) Compare las resistencias a la fatiga a 10^6 ciclos del nilón 6 (Figura 16.14) y del aluminio 2014-T6 (Figura 8.38).
- 16.28** Cite las principales diferencias entre las técnicas de polimerización por adición y por condensación.
- 16.29** Razone si el peso molecular de un polímero sintetizado mediante polimerización por adición es relativamente alto, medio o bajo en las siguientes condiciones:
(a) Iniciación rápida, propagación lenta y terminación rápida.
(b) Iniciación lenta, propagación rápida y terminación lenta.
(c) Iniciación rápida, propagación rápida y terminación lenta.
(d) Iniciación lenta, propagación lenta y terminación rápida.
- 16.30** (a) ¿Qué cantidad de etilenglicol se debe añadir a 20,0 kg de ácido adípico para generar una cadena lineal de poliéster según la Ecuación 16.7? (b) ¿Cuál es la masa del poliéster resultante?
- 16.31** El nilón 66 se puede producir mediante la polimerización por condensación en la que la hexametileno diamida [$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$] y el ácido adípico reaccionan entre sí y forman agua como subproducto. Escriba esta reacción de la misma manera que la Ecuación 16.7.
- 16.32** Se quiere producir nilón 66 por polimerización mediante condensación de la hexametileno diamida y ácido adípico, como se describe en el Problema 16.31. ¿Qué cantidades de reactivos se necesitan para producir 20 kg de nilón 66 completamente lineal?
- 16.33** (a) ¿Por qué debe ser relativamente baja la presión de vapor de un plastificante? (b) La adición de un plastificante a un polímero, ¿cómo afecta a la cristalinidad? ¿Por qué? (c) ¿Es posible plastificar un polímero entrecruzado? ¿Por qué sí o por qué no? (d) La adición de un plastificante a un polímero, ¿cómo afecta a la resistencia a la tracción? ¿Por qué?
- 16.34** ¿Cuál es la diferencia entre un tinte y un pigmento?
- 16.35** Cite cuatro factores que determinan la técnica utilizada para la conformación de un material polimérico.
- 16.36** Explique por qué el moldeo de un termoplástico es más lento que el moldeo de un termoestable.
- 16.37** ¿Cuáles son las diferencias entre las técnicas del moldeo por compresión, moldeo por inyección y moldeo por transferencia para conformar materiales plásticos?
- 16.38** Diez kilogramos de policloropreno se vulcanizan con 0,72 kg de azufre. ¿Qué fracción de los posibles sitios de entrecruzamiento se enlazan al azufre, suponiendo que en cada enlace sólo participa un átomo de azufre?

- 16.39 Calcule el porcentaje en peso de azufre que debe añadirse para entrecruzar completamente en un copolímero alternado estireno-butadieno.
- 16.40 La vulcanización del políisopreno se realiza con átomos de azufre según la Ecuación 16.8. Si el 19% en peso del azufre se combina con el isopreno ¿cuántos entrecruzamientos habrá por unidad monomérica?
- 16.41 (a) Para la vulcanización del políisopreno, ¿cuánto azufre se debe combinar (% en peso) para asegurar que el 10% de los sitios posibles se entrecrucen? (b) ¿Es posible que existan más átomos de azufre combinado que sitios de entrecruzamiento para el políisopreno? Explíquelo.
- 16.42 Cuando se necesita que una pieza de caucho en su forma final esté vulcanizada, ¿se realiza la vulcanización antes o después de la operación de conformado? ¿Por qué?
- 16.43 Cite las dos características moleculares esenciales de los elastómeros.
- 16.44 De los siguientes polímeros, ¿cuáles son elastómeros y cuáles son termoestables a temperatura ambiente? Justifíquelo.
- (a) Polietileno lineal y policristalino.
 - (b) Fenol-formaldehído con estructura molecular reticulada.
 - (c) Políisopreno altamente entrecruzado con una temperatura de transición vítrea de 50°C.
 - (d) Políisopreno ligeramente entrecruzado con una temperatura de transición vítrea de -60°C.
 - (e) Cloruro de polivinilo lineal y parcialmente amorfo.
- 16.45 En términos de la estructura molecular, explique por qué el fenol-formaldehído (Baquelita) no es un elastómero.
- 16.46 Demuestre, de modo similar a la Ecuación 16.8, la vulcanización de un caucho de butadieno.
- 16.47 Durante los meses de invierno, la temperatura en algunas zonas de Alaska puede llegar a -55°C. ¿Qué elastómero es más adecuado utilizar como neumático de coches en estas condiciones: isopreno natural, estireno-butadieno, acrilonitrilo-butadieno, cloropreno y polisiloxano? ¿Por qué?
- 16.48 Explique brevemente la diferencia, a nivel de química molecular, entre los polímeros de silicona y otros materiales poliméricos.
- 16.49 Se pueden obtener polímeros de silicona que permanecen en estado líquido a temperatura ambiente. Cite las diferencias existentes entre la estructura molecular de este tipo de polímero y la de los elastómeros de silicona.
- 16.50 ¿Por qué muchos materiales fibrosos se hilan en estado fundido y luego se trefilan como termoplásticos? Cite dos motivos.
- 16.51 Cite dos características importantes de los polímeros que se utilizan para fabricar fibras.
- 16.52 Cite cinco características importantes de los polímeros que se utilizan para fabricar películas delgadas.
- 16.53 ¿Cuál de las dos siguientes películas delgadas de polietileno tiene mejores características mecánicas: (1) conformada por soplado o (2) conformada por extrusión y luego laminación? ¿Por qué?