

Polímeros

¿Alguna vez se preguntó...

- ...de qué están hechos los discos compactos (CD)?
- ...quién fue Charles Goodyear?
- ...de qué está hecha la masa Silly Putty®?
- ...qué polímero se utiliza en la goma de mascar (chicle)?
- ...cuál fue la primera fibra sintética fabricada?
- ...por qué algunos materiales plásticos son "a prueba de lavavajillas" y otros no?
- ...de qué están fabricados los chalecos a prueba de balas?
- ...por qué las cuerdas de nylon de las raquetas de tenis se estiran al colocarlas para obtener una tensión más alta que la que finalmente se desea?
- ...cuál es el polímero utilizado en los enseres de cocina antiadherentes?

El sufijo *mero* significa una "unidad". En este contexto el término *mero* se refiere a un grupo unitario de átomos o moléculas que define un arreglo característico para un polímero. Un polímero es un material constituido al combinar varios meros o unidades. Los polímeros son materiales que consisten en moléculas gigantes o macromoléculas en cadena con pesos moleculares promedio

de 10 000 a más de 1 000 000 g/mol y que se forman al unir muchos meros o unidades mediante enlace químico. Se define el peso molecular como la suma de las masas atómicas en cada molécula. La mayoría de los polímeros, sólidos o líquidos, son orgánicos basados en el carbono; sin embargo, también pueden ser inorgánicos (por ejemplo, siliconas basadas en una red Si-O).

Los **plásticos** son materiales compuestos principalmente de polímeros de origen natural y modificados o de polímeros hechos artificialmente que a veces contienen aditivos como fibras, cargas, pigmentos y otros similares que mejoran aún más sus propiedades.[1] Entre los plásticos, encontramos los termoplásticos (como materia prima o material de ingeniería), los termoestables y los elastómeros (naturales o sintéticos). En este libro, utilizamos los términos *plásticos* y *polímeros* de manera intercambiable. La *polimerización* es el proceso mediante el cual pequeñas moléculas de una sola unidad (conocidas como **monómeros**) o de unas cuantas unidades (**oligómeros**) se unen químicamente para crear moléculas gigantes. Por lo común, la polimerización comienza con la producción de largas cadenas en las cuales los átomos están fuertemente unidos mediante un enlace covalente. Los plásticos se utilizan en una increíble cantidad de aplicaciones, incluyendo prendas de vestir, juguetes, enseres domésticos, elementos estructurales y decorativos, recubrimientos, pinturas, adhesivos, neumáticos para automóvil, materiales biomédicos, defensas e interiores para automóvil, espumas y empaques. Los polímeros se utilizan con frecuencia en materiales compuestos, tanto en forma de fibras como para la matriz. Las pantallas de cristal líquido (LCD, por sus siglas en inglés) se fabrican a base de polímeros.[2] También utilizamos polímeros en los lentes fotocromáticos. Los plásticos también se usan para fabricar componentes electrónicos debido a su capacidad aislante y a su constante dieléctrica baja. Recientemente, se han logrado adelantos significativos en el área de dispositivos electrónicos flexibles basados en las propiedades útiles de piezoelectricidad, semiconductividad, óptica y electroóptica que se encuentran en algunos polímeros.[3] Los polímeros como el acetato de polivinilo (PVA, de *polyvinyl acetate*) son solubles

en el agua. Muchos de estos polímeros se pueden disolver en agua o en solventes orgánicos para utilizarse como aglutinantes, surfactantes o plastificantes en el procesamiento de los materiales cerámicos, los semiconductores y como aditivo para muchos productos de consumo. El butiral polivinilo (PVB, de *polyvinyl butyral*), un polímero, forma parte de los vidrios laminados que se utilizan en los parabrisas de los automóviles. Posiblemente los polímeros se utilizan en más áreas tecnológicas que cualquier otra clase de materiales.

Los *polímeros comerciales*, es decir, *materias primas estándar* son materiales ligeros, resistentes a la corrosión de baja resistencia y rigidez, y no son adecuados para ser utilizados a elevadas temperaturas. Sin embargo, estos polímeros son relativamente económicos y se pueden moldear fácilmente en una diversidad de formas, desde bolsas de plástico o engranes mecánicos hasta tinas de baño. Los *polímeros de ingeniería* están diseñados para dar una mejor resistencia o un mayor rendimiento a temperaturas elevadas. Estos materiales se producen en cantidades relativamente pequeñas y suelen ser costosos. Algunos de los polímeros de ingeniería pueden funcionar a temperaturas tan altas como 350 °C; otros, usualmente como fibras, tienen resistencias superiores a las del acero.

Los polímeros también tienen muchas propiedades físicas útiles. Algunos, como, por ejemplo, los acrílicos como el Plexiglas™ y la Lucita™ son transparentes y pueden reemplazar al vidrio. Aunque la mayoría de los polímeros son aislantes eléctricos, ciertos polímeros especiales (como son los acetales) y los materiales compuestos base polímero poseen una conductividad eléctrica útil. El Teflón™ tiene un bajo coeficiente de fricción y es el recubrimiento utilizado en los utensilios de cocina antiadherentes. Igualmente, los polímeros resisten la corrosión y el ataque químico.

15-1

Clasificación de los polímeros

Los polímeros se clasifican de varias formas distintas: según la síntesis de sus moléculas, según su estructura molecular o de acuerdo con la familia química a la que pertenecen. Una manera de clasificar a los polímeros es establecer si se trata de un **polímero lineal** o de un **polímero ramificado** (Fig. 15-1). Un polímero lineal está formado de cadenas moleculares en forma de espagueti. En un polímero ramificado hay cadenas primarias de polímero y cadenas

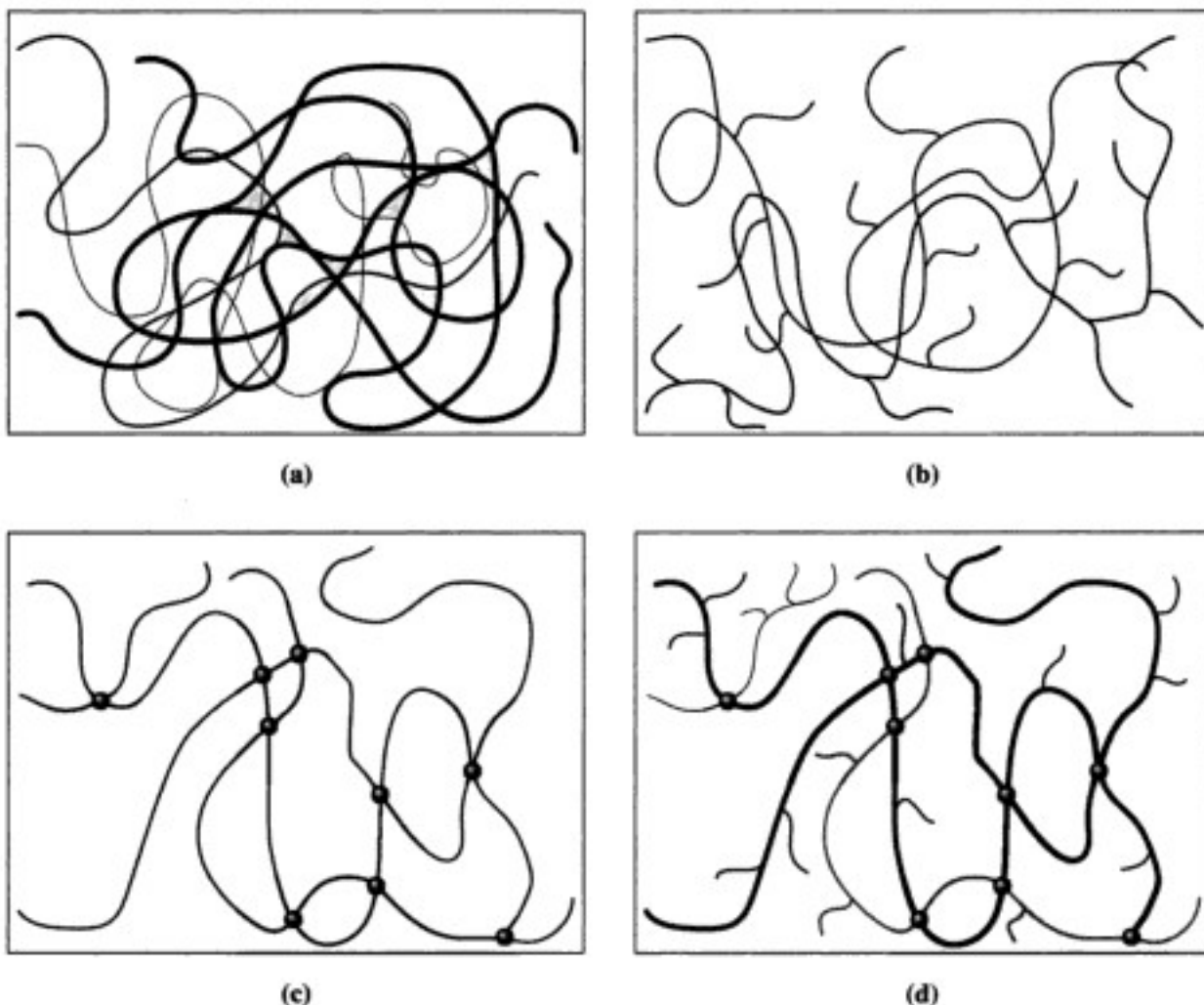


Figura 15-1 Esquema que muestra polímeros lineales y ramificados. Nótese que la ramificación puede ocurrir en cualquier tipo de polímero (por ejemplo, termoplásticos, termoestables y elastómeros). (a) Polímero lineal no ramificado: obsérvese que las cadenas no forman líneas rectas y no están conectadas. Se muestran diferentes cadenas poliméricas mediante diferentes tonos y diseños para mostrar claramente que cada una de las cadenas no está conectada con otra. (b) Polímero lineal ramificado: las cadenas no están conectadas; sin embargo, tienen ramificaciones. (c) Polímero termoestable sin ramificación: las cadenas están conectadas entre sí mediante enlaces covalentes, pero no tienen ramificación. Los puntos de unión resaltan mediante círculos rellenos. (d) Polímero termoestable que tiene ramificación y cadenas interconectadas mediante enlaces covalentes. Las distintas cadenas y ramificaciones aparecen en diferentes tonos para distinguirlas con mayor claridad. Los sitios donde las cadenas están realmente enlazadas aparecen con círculos rellenos.

más pequeñas secundarias (ramales) que nacen de las cadenas principales. Observe que, aun cuando decimos "lineales", en realidad las cadenas no tienen forma de líneas rectas. Una mejor manera de describir los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico. En la tabla 15-1 se comparan las tres categorías principales de polímeros.

Los termoplásticos están formados de largas cadenas producidas al unir los monómeros; comúnmente se comportan de una manera plástica y dúctil. Las cadenas pueden o no estar ramificadas. Las cadenas individuales están entrelazadas. Entre los átomos de cadenas diferentes existen enlaces de van der Waals relativamente débiles. Esto es algo similar a cuando unos cuantos árboles que están agrupados. Los árboles pueden o no tener ramas, cada uno de

ellos es independiente y no está conectado con ningún otro. En los termoplásticos las cadenas se pueden desenlazar mediante la aplicación de un esfuerzo a la tensión. Los termoplásticos pueden ser amorfos o cristalinos. Al calentarse se ablandan y se funden. Se procesan en ciertas formas calentándolos a temperaturas elevadas. Los termoplásticos se pueden reciclar fácilmente.

Los **polímeros termoestables** están constituidos por largas cadenas (lineales o ramificadas) de moléculas que están fuertemente unidas por enlaces cruzados (entrelazados) para formar estructuras de redes tridimensionales. Los polímeros de red o termoestables se parecen a un manojo de hilos que están tejidos entre sí en varios sitios y no sólo enmarañados. Los termoestables por lo general son más resistentes, aunque más frágiles que los termoplásticos. Los termoestables no se funden al calentarse, sino que empiezan a desintegrarse. No son fáciles de reprocesar después de que las reacciones de enlaces cruzados han tenido lugar y, por tanto, su reciclaje es difícil.

Elastómeros éstos se conocen como hules. Tienen una deformación elástica $>200\%$. Es posible que se trate de termoplásticos o de termoestables ligeramente entrelazados. Las cadenas poliméricas tienen forma de moléculas en espiral que se pueden estirar de manera reversible al aplicárseles una fuerza.

Los **elastómeros termoplásticos** son un grupo especial de polímeros; tienen la facilidad de procesamiento de los termoplásticos y el comportamiento elástico de los elastómeros.

TABLA 15-1 ■ Comparación de las tres categorías principales de polímeros

Comportamiento	Estructura general	Ejemplo
Termoplástico	Cadenas lineales flexibles (sin o con ramificación)	Poliétileno
Termoestables	Red tridimensional rígida (las cadenas pueden ser lineales o ramificadas)	Poliuretanos
Elastómeros	Termoplásticos o termoestables ligeramente entrelazados, en forma de moléculas en espiral	Hule natural

Estructuras representativas La figura 15-2 muestra tres maneras en que podemos representar un segmento de polietileno, el más simple de los termoplásticos. La cadena polimérica está formada de una "columna vertebral", o cadena principal, de átomos de carbono; dos átomos de hidrógeno están enlazados a cada uno de los átomos de carbono de la cadena. La cadena se tuerce y gira a través del espacio. En la figura, el polietileno no muestra ramificaciones; por tanto, se trata de un termoplástico lineal. El modelo simple en dos dimensiones de la figura 15-2(c) incluye los elementos esenciales de la estructura del polímero y se utilizará para describir los diversos polímeros. Las líneas sencillas (—) entre átomos de carbono y entre átomos de carbono e hidrógeno representan un enlace covalente simple. Dos líneas paralelas (==) representan enlaces covalentes dobles entre átomos. Varios polímeros tienen estructuras en anillo, como el anillo de benceno, que se encuentra en el poliestireno y en otros polímeros (Fig. 15-3).

En la estructura que aparece en la figura 15-2(c), si reemplazamos uno de los átomos de hidrógeno en CH_2 con (CH_3) , un anillo de benceno, o cloro, obtenemos la estructura del polipropileno, del poliestireno y del cloruro de polivinilo (PVC). Si en los grupos CH_2 sustituviéramos todas las H por flúor (F), obtendríamos la estructura del politetrafluoretileno, es decir Teflón™. Igual que en muchos otros descubrimientos, el Teflón™ también fue descubierto accidentalmente.[4,5] Muchas estructuras poliméricas pueden derivarse a partir de la estructura del polietileno. El siguiente ejemplo muestra la manera en que se utilizan los diferentes tipos de polímeros.

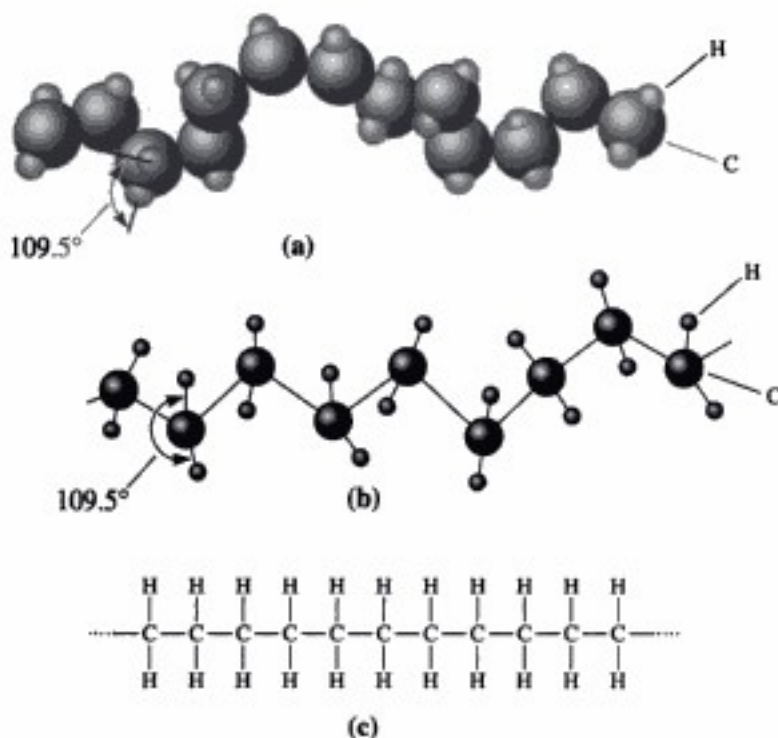


Figura 15-2 Tres formas de representar la estructura del polietileno: (a) un modelo tridimensional sólido, (b) un modelo tridimensional "espacial" y (c) un modelo bidimensional simple.

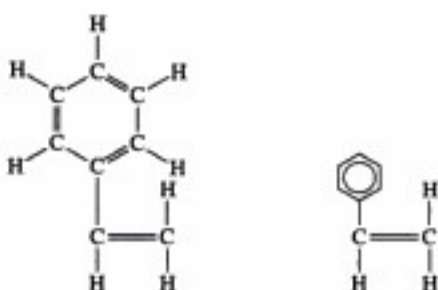


Figura 15-3 Dos formas de representar el anillo de benceno. En este caso, el anillo aparece conectado a un par de átomos de carbono, produciendo el estireno.

EJEMPLO 15-1

Diseño y selección de materiales para componentes poliméricos

Diseñe el tipo de material polimérico que seleccionaría para las siguientes aplicaciones: guantes para cirugía, un envase para bebidas y una polea.

SOLUCIÓN

El guante debe poder estirarse mucho, a fin de deslizarse en la mano del cirujano y, al mismo tiempo, debe seguir con fidelidad el contorno de la mano para permitir el máximo de sensación táctil durante la cirugía. Un material con grandes deformaciones elásticas, en particular ante un esfuerzo aplicado relativamente pequeño, puede resultar apropiado; este requisito describe a un elastómero.

El envase para bebidas debe fabricarse fácil y económicamente. Debe tener cierta ductilidad y tenacidad a fin de que no se rompa y deje salir el contenido. Si la bebida es gaseosa, una preocupación importante sería la difusión del CO_2 (capítulo 5). Un termoplástico, como, por ejemplo, de tereftalato de polietileno (PET), tendrá la ductilidad y formabilidad necesaria para esta aplicación.

La polea deberá estar sujeta a algún esfuerzo y desgaste conforme la banda pasa por encima. Se requiere un material relativamente resistente, rígido y duro para evitar el desgaste, por lo que un polímero termoestable podría resultar el más apropiado.

15-2 Polimerización por adición

La **polimerización por adición y por condensación** son las dos principales maneras de efectuar la "polimerización" (creación de un polímero). Los polímeros resultado de estos procesos se conocen como polímeros por adición y condensación, respectivamente. La formación del polímero más común, el polietileno (PE, de *polyethylene*), a partir de moléculas de etileno, es un ejemplo de polimerización por adición, es decir, por crecimiento de cadenas. El etileno, que es un gas, es el monómero (unidad individual) y tiene como fórmula C_2H_4 . Los dos átomos de carbono están unidos por un enlace covalente doble. Cada átomo de carbono comparte dos de sus electrones con el otro átomo de carbono, y dos átomos de hidrógeno están unidos o enlazados con cada uno de los átomos de carbono (Fig. 15-4).

En presencia de una combinación apropiada de calor, presión y catalizadores, se rompe el enlace doble entre los átomos de carbono, y es reemplazado por un enlace covalente simple. Los extremos del monómero son ahora *radicales libres*; cada átomo de carbono tiene un electrón sin pareja que puede compartir con otros radicales libres. La polimerización por adición ocurre debido a que el monómero original contiene un enlace covalente doble entre los átomos de carbono. El enlace doble es un **enlace no saturado**. Después de su transformación a un enlace simple, los átomos de carbono todavía están unidos, pero se convierten en activos; se pueden agregar otras *unidades de repetición* o meros para producir la cadena polimérica. En el etileno existen dos sitios (cada átomo de carbono) donde se pueden conectar moléculas. Por tanto, el etileno es **bifuncional**, y solamente se forman cadenas. La **funcionalidad** es el número de sitios en los cuales se pueden fijar nuevas moléculas a la unidad de repetición del polímero. Si existen tres o más sitios en los cuales se pueden fijar las moléculas, se formará una red tridimensional.

Para que inicie el proceso de polimerización por adición, se agrega un iniciador al monómero (Fig. 15-5). El iniciador, que actúa como "interruptor de arranque", forma radicales libres con el sitio que atrae uno de los átomos de carbono de un monómero de etileno. Al ocurrir

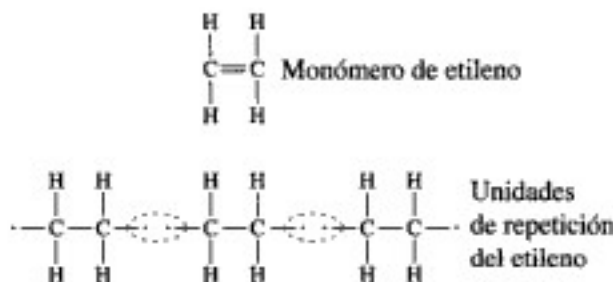


Figura 15-4
Reacción de adición para producir polietileno a partir de moléculas de etileno. El enlace doble no saturado del monómero se deshace para producir sitios activos, los cuales atraen posteriormente unidades de repetición adicionales a cualquiera de sus extremidades para producir una cadena.

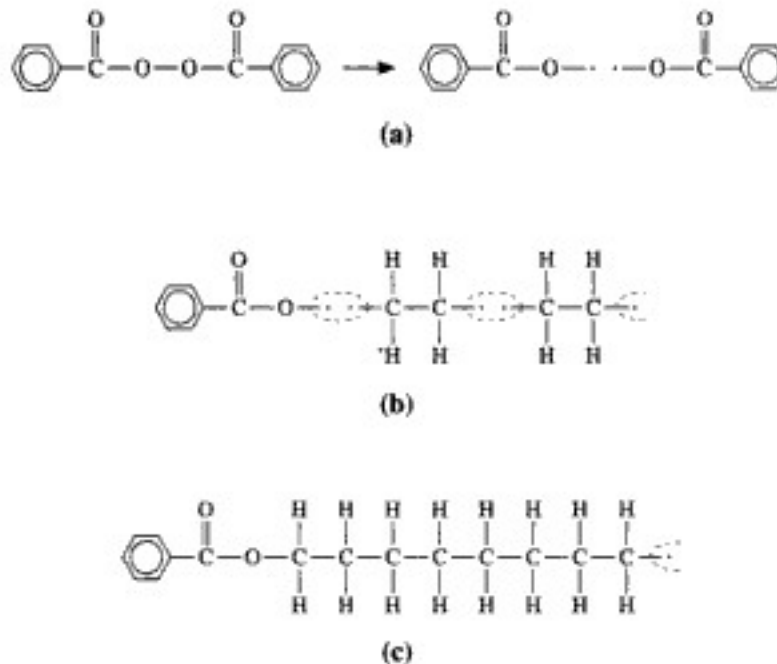


Figura 15-5 Iniciación de una cadena de polietileno por crecimiento de la misma y que puede incluir (a) la producción de radicales libres a partir de iniciadores como el peróxido de benzoilo, (b) por fijación de una unidad de repetición de polietileno a uno de los radicales iniciadores y (c) fijación de unidades de repetición adicionales para la propagación de la cadena.

esta reacción, el sitio reactivo se transfiere a otro átomo de carbono del monómero y empieza a formarse una cadena. En este nuevo sitio se puede fijar una segunda unidad de repetición de etileno, alargándose así la cadena. Este proceso sigue igual hasta que se haya formado una larga cadena de polietileno, es decir, un polímero por adición. Dado que los iniciadores, que a menudo son peróxidos, reaccionan entre sí como lo hacen con el monómero, sus vidas útiles son relativamente cortas. Un iniciador común es el peróxido de benzoilo (Fig. 15-5). Una vez iniciada la cadena, se van agregando unidades de repetición en cada una de las cadenas a alta velocidad, quizá varios miles de adiciones por segundo. Cuando la polimerización está casi terminada, los pocos monómeros restantes se deben difundir largas distancias antes de alcanzar un sitio activo al final de la cadena; en consecuencia, la velocidad de crecimiento se reduce.

Terminación de la polimerización por adición Necesitamos polímeros que exhiban un peso molecular promedio y una distribución de peso molecular controlados. Por tanto, las reacciones de polimerización deberán tener algún interruptor para “apagarla”. Las cadenas pueden terminarse mediante dos mecanismos (Fig. 15-6). Primero, las extremidades de dos cadenas pueden unirse. Este proceso, que se conoce como *combinación*, crea una sola cadena larga a partir de dos más cortas. Segundo, el extremo activo de una de las cadenas puede quitar un átomo de hidrógeno de una segunda cadena utilizando un proceso conocido como *desproporción*. Esta reacción termina dos cadenas, en vez de combinarlas en una más grande. A veces, se agregan compuestos químicos conocidos como terminadores, para terminar las reacciones de polimerización. En general, en los materiales termoplásticos, cuanto mayor sea el peso molecular promedio, más elevada será la temperatura de fusión y mayor el módulo de Young del polímero (sección 15-4). El siguiente ejemplo ilustra una reacción de polimerización por adición.

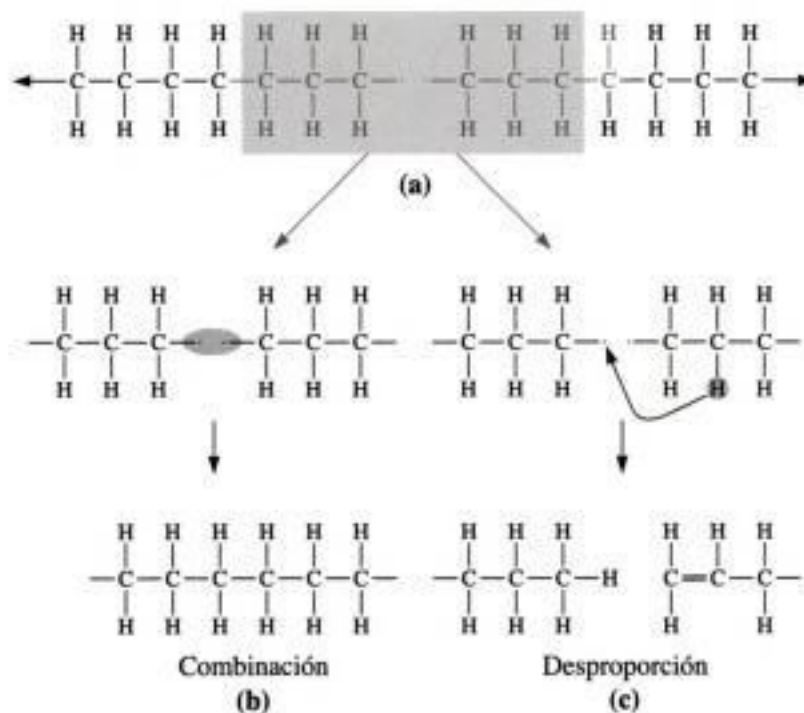


Figura 15-6 Terminación del crecimiento de cadenas de polietileno: (a) los extremos activos de dos cadenas se acercan entre sí, (b) las dos cadenas sufren una combinación y forman una cadena larga y (c) el reordenamiento de un átomo de hidrógeno y la creación de un enlace covalente doble por desproporción causa la terminación de dos cadenas.

EJEMPLO 15-2 Cálculo de iniciador requerido

Calcule la cantidad de peróxido de benzoílo que se requiere como catalizador para producir 1 kg de polietileno con un peso molecular promedio de 200 000 g/mol. ¿Cuál es el grado de polimerización? Suponga que sólo el 20% del iniciador es realmente eficaz y que todas las terminaciones ocurren mediante el mecanismo de combinación.

SOLUCIÓN

Para una eficiencia de 100%, necesitamos una molécula de peróxido de benzoílo por cada cadena de polietileno. Uno de los radicales libres iniciaría una cadena, el segundo radical libre iniciaría una segunda; entonces, las dos cadenas se combinan en una más larga. El peso molecular del etileno = $(2C)(12) + (4H)(1) = 28$ g/mol. Por tanto, el grado de polimerización es:

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

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

El mecanismo de combinación requiere que el número de moléculas de peróxido de benzoílo sea:

donde M_i es otra vez el peso molecular medio de cada rango, pero x_i es la fracción del número total de cadenas dentro de cada rango. Se puede utilizar de manera indistinta $\bar{M}_x$ o $\bar{M}_n$ para calcular el grado de polimerización.

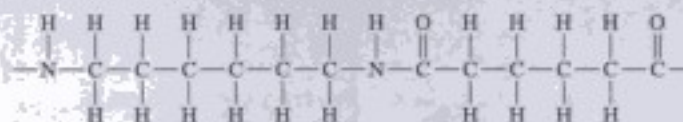
Los dos ejemplos siguientes ilustran estos conceptos.

EJEMPLO 15-4 Grado de polimerización para el nylon 6,6

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

SOLUCIÓN

La reacción mediante la cual se produce el nylon 6,6 la describimos en el ejemplo 15-3. La hexametilendiamina se combina con el ácido adípico y libera una molécula de agua. Cuando se forma una cadena larga, existe, en promedio, una molécula de agua liberada por cada molécula en reacción. Los pesos moleculares son 116 g/mol para la hexametilendiamina, 146 g/mol para el ácido adípico y 18 g/mol para el agua. La unidad de repetición para el nylon 6,6 es:



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

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

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

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

EJEMPLO 15-5 Pesos moleculares promedio por peso y por número

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

SOLUCIÓN

Primero es necesario determinar la fracción numérica x_i y la fracción por peso f_i para cada uno de los cuatro rangos. En el caso de x_i , simplemente dividimos el número en cada rango entre 21 000, que es el número total de cadenas. Para determinar f_i , primero multiplicamos el número de cadenas por el peso molecular promedio de las mismas en cada rango, con lo que obtenemos el "peso" de cada grupo, y después encontramos f_i dividiendo entre el peso total de 192.5×10^6 . Podremos entonces utilizar las ecuaciones 15-2 y 15-3 para determinar los pesos moleculares.

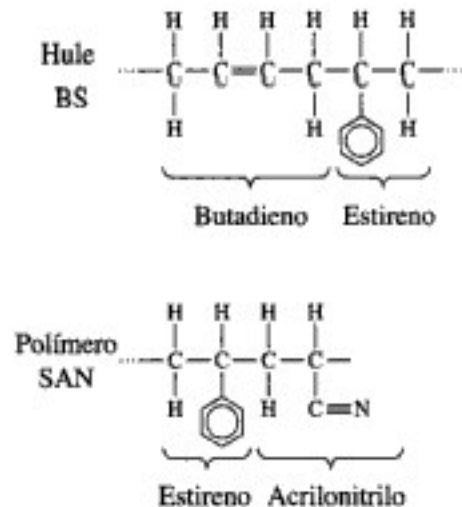


Figura 15-11

La copolimerización produce el polímero ABS, que realmente está formado de dos copolímeros, el SAN y el BS, injertos el uno en el otro.

un copolímero lineal, el hule BS, que actúa como material de relleno. La combinación de los dos copolímeros da al ABS una excelente combinación de rigidez, resistencia y tenacidad. Otro copolímero común contiene unidades de repetición de etileno y de propileno. Aunque el polietileno y el polipropileno son ambos fácilmente cristalizables, el copolímero se conserva amorfo. Cuando este polímero se entrelaza, se generan enlaces cruzados, se comporta como un elastómero. Dylark™ es un copolímero de anhídrido maleico y de estireno. El estireno aporta la tenacidad, en tanto que el anhídrido maleico aporta propiedades a altas temperaturas. Al copolímero Dylark™ se le agrega negro de carbono (para protegerlo de los rayos ultravioleta y mejorar la rigidez), hule (para obtener tenacidad) y fibras de vidrio (para obtener rigidez). Se utiliza para los tableros de instrumentos en los automóviles. Después, el plástico Dylark™ se recubre con vinilo, que le da un terminado liso y suave.

Mezclas y aleaciones Podemos mejorar las propiedades mecánicas de muchos de los termoplásticos mediante la mezcla y la aleación. Al mezclar un elastómero no miscible con el termoplástico, producimos un polímero de dos fases, como vimos en el ABS. El elastómero no se introduce en la estructura como copolímero, sino que ayuda a absorber energía y mejorar la tenacidad. También los policarbonatos que se utilizan para producir carlingas transparentes para aeronaves se endurecen con elastómeros de esta manera.

Polímeros cristalinos líquidos Algunas de las cadenas termoplásticas complejas se hacen tan rígidas que se comportan como varillas rígidas, incluso cuando se calientan por encima del punto de fusión. Estos materiales son los **polímeros cristalinos líquidos** (LCP, por sus siglas en inglés).[2] Algunos poliésteres aromáticos y poliamidas aromáticas (o **aramidas**) son ejemplos de polímeros cristalinos líquidos y se utilizan como fibras de alta resistencia (según se verá en el capítulo 16). El Kevlar™, una poliamida aromática, es el LCP más familiar y se utiliza como fibra de refuerzo para aplicaciones aeroespaciales y para chalecos a prueba de balas. Los polímeros de cristal líquidos (LC, por sus siglas en inglés) se utilizan, naturalmente, para la fabricación de pantallas o despliegues electrónicos.

15-7

Efecto de la temperatura sobre los termoplásticos

Las propiedades de los termoplásticos cambian en función de la temperatura. Es necesario saber la forma en que ocurren estos cambios, ya que pueden ayudarnos a a) diseñar mejores componentes y b) guiar el tipo de técnicas de procesamiento que deban utilizarse. Se pueden observar varias temperaturas y estructuras críticas, las cuales se resumen en las figuras 15-12 y 15-13.



Figura 15-12 Efecto de la temperatura en la estructura y en el comportamiento de los materiales termoplásticos.

Una vez que se hayan enfriado por debajo de la temperatura de fusión, los materiales termoplásticos pueden ser amorfos o cristalinos (Fig. 15-12). Con mayor frecuencia, los termoplásticos de ingeniería están formados por regiones amorfas y cristalinas. La cristalinidad en los materiales termoplásticos puede introducirse por temperatura (enfriamiento lento) o mediante la aplicación de esfuerzos que desenmarañen cadenas (cristalización inducida por esfuerzo, capítulo 6). De manera similar al endurecimiento por dispersión de los materiales metálicos, la formación de regiones cristalinas en una matriz que, por lo demás, es amorfa ayuda a incrementar la resistencia de los termoplásticos. En los materiales termoplásticos comunes, las uniones dentro de las cadenas es covalente, pero las largas cadenas en espiral están "unidas" entre sí por débiles enlaces van der Waals y enmarañamiento. Cuando al termoplástico se le aplica un esfuerzo a la tensión, se puede superar la débil unión entre las cadenas, permitiendo que éstas giren y se deslicen una en relación con la otra. La facilidad con que dichas cadenas puedan deslizarse depende a la vez de la temperatura y de la estructura del polímero.

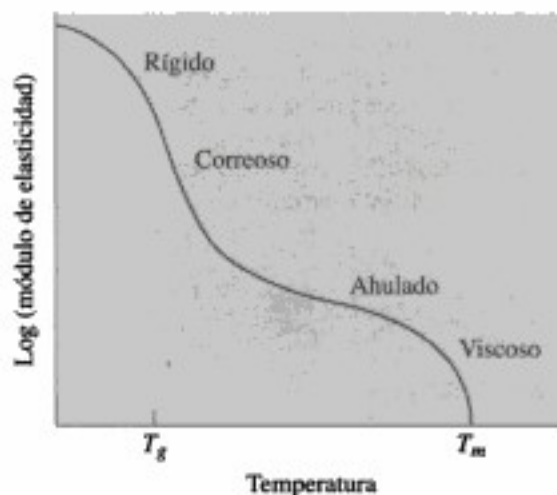


Figura 15-13 Efecto de la temperatura sobre el módulo de elasticidad en un polímero termoplástico amorfo. Nótese que T_g y T_m no están fijos.

Temperatura de degradación A temperaturas muy altas pueden destruirse los enlaces covalentes entre los átomos dentro de la cadena lineal y el polímero puede quemarse o carbonizarse. En los polímeros termoplásticos, la descomposición se presenta en el estado líquido; en los termoestables, en el estado sólido. Esta temperatura T_d (que no aparece en la figura 15-13) es la **temperatura de degradación** o de descomposición. Cuando los plásticos se queman, generan humo, lo cual es peligroso. Algunos materiales agregados a los termoplásticos —como, por ejemplo, la piedra caliza, el talco, la alúmina, etc.— actúan como estabilizadores térmicos, es decir, del calor. Absorben el calor protegiendo la matriz polimérica. A fin de retardar la ignición de los polímeros, se agregan aditivos retardantes del fuego, como por ejemplo, alúmina hidratada, materiales compuestos de antimonio o de halógenos (por ejemplo, $MgBr$, PCl_2). Algunos aditivos son retardantes del fuego al excluir el oxígeno pero generan gases dañinos y no son apropiados para ciertas aplicaciones.

La exposición a otras formas de productos químicos o de energías —por ejemplo, oxígeno, radiación ultravioleta y ataques por bacterias— también hace que el polímero se degrade o se **envejezca** lentamente, incluso a bajas temperaturas. El negro de carbono (hasta ~3%) es uno de los aditivos comúnmente utilizados que ayudan a mejorar la resistencia de los plásticos contra la degradación por rayos ultravioleta.

Polímeros líquidos Los materiales termoplásticos, por lo común, no se funden a una temperatura precisa. En vez de ello, existe, por lo general, un rango de temperaturas en el cual ocurre la fusión. Los rangos de fusión aproximados de los polímeros comunes aparecen en la tabla 15-5. A o por encima de la temperatura de fusión T_m , la unión entre las cadenas en espiral y entrelazadas es débil. Si se aplica una fuerza, las cadenas se deslizan una sobre otra y el polímero fluye sin virtualmente ninguna deformación elástica. La resistencia y el módulo de elasticidad

TABLA 15-5 ■ Rangos de temperatura de fusión y de transición vítrea ($^{\circ}C$) para polímeros termoplásticos y elastómeros seleccionados

Polímeros	Temperatura de fusión	Temperatura de transición vítrea (T_g)	Temperatura de procesamiento
Polímeros por adición			
Poliétileno de baja densidad (LD)	98–115	–90 a –25	149–232
Poliétileno de alta densidad (HD)	130–137	–110	177–260
Cloruro de polivinilo	175–212	87	
Polipropileno	160–180	–25 a –20	190–288
Poliestireno	240	85–125	
Poliacrilonitrilo	320	107	
Politetrafluoroetileno (teflón)	327		
Policlorotrifluoroetileno	220		
Polimetilmetacrilato (acrílico)		90–105	
Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS)	110–125	100	177–260
Polímeros por condensación			
Acetal	181	–85	
Nylon 6,6	243–260	49	260–327
Acetato de celulosa	230		
Policarbonato	230	149	271–300
Poliéster	255	75	
Poliétileno tereftalato (PET)	212–265	66–80	227–349
Elastómeros			
Silicona		–123	
Polibutadieno	120	–90	
Policloropreno	80	–50	
Poliisopreno	30	–73	

Observación y medición de la cristalinidad en los polímeros Muchos polímeros termoplásticos se cristalizan parcialmente al ser enfriados por debajo de su temperatura de fusión, y las cadenas se acercan y se alinean estrechamente a lo largo de distancias apreciables. Conforme las cadenas en espiral y entrelazadas se reorganizan dentro del líquido formando una estructura más ordenada y compacta, se presenta un brusco incremento en la densidad (Fig. 15-14).

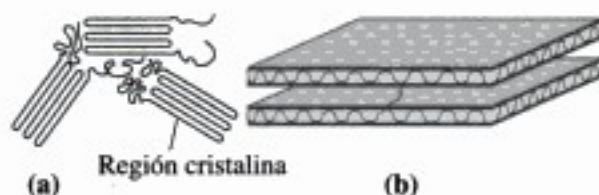


Figura 15-15
Modelo de cadenas plegadas para la cristalinidad en los polímeros, mostrado en (a) dos dimensiones y (b) tres dimensiones.

En la figura 15-15 se muestra un modelo que describe el arreglo de las cadenas en un polímero cristalino. En este modelo de *cadenas plegadas*, éstas se doblan sobre sí mismas, donde cada doblez tiene una longitud de aproximadamente 100 átomos de carbono. La cadena plegada se extiende en las tres dimensiones, produciendo placas delgadas, es decir laminillas. Los cristales pueden asumir varias formas, siendo particularmente común la forma esferulítica que se muestra en la figura 15-16. Los cristales tienen una celda unitaria que describe el empaquetamiento normal de las cadenas. La estructura cristalina para el polietileno, mostrada en la figura 3-41, describe una de estas celdas. En la tabla 15-6 se describen las estructuras cristalinas para varios polímeros. Algunos polímeros son polimórficos, es decir, tienen más de una estructura cristalina.

Incluso en los polímeros cristalinos, siempre existen regiones angostas entre las laminillas, así como entre las esferulitas, que son regiones de transición amorfa. El porcentaje en peso de la estructura que es cristalina puede calcularse partiendo de la densidad del polímero

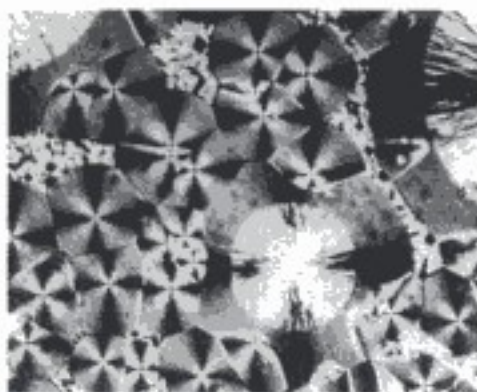


Figura 15-16
Fotografía de cristales esferulíticos en una matriz amorfa de nylon (200 x). (De R. Brick, A. Pense y R. Gordon, *Structure and Properties of Engineering Materials*, 4a. ed., McGraw-Hill, 1977.)

TABLA 15-6 ■ Estructuras cristalinas de varios polímeros

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

$$\% \text{ de cristalinidad} = \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_c - \rho_a)} \times 100, \quad (15-4)$$

donde ρ es la densidad medida del polímero; ρ_a , la densidad del polímero amorfo, y ρ_c , la densidad del polímero completamente cristalino. De igual manera, puede utilizarse la difracción de los rayos X (DRX) para medir el nivel de cristalinidad y para la determinación de las constantes de la estructura cristalina para polímeros monocristalinos.[9] (Véase el capítulo 3).

Conforme los grupos laterales se hacen más complejos, resulta más difícil cristalizar los termoplásticos. Por ejemplo, el polietileno —grupo lateral H— puede cristalizarse con mayor facilidad que el poliestireno —grupo lateral anillo de benceno—. El polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés) tiene un nivel superior de cristalinidad y, por tanto, una densidad más elevada (0.97 g/cc). El polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) tiene una densidad de 0.92 g/cc. La cristalinidad y, en consecuencia, la densidad del LDPE es inferior, en vista de que este polímero es ramificado. Por tanto, los polímeros ramificados exhiben niveles menores de cristalinidad. Un polímero totalmente cristalino no tendría una temperatura de transición vítrea; sin embargo, las regiones amorfas en los polímeros semicristalinos sí se convierten en un material vítreo por debajo de la temperatura de transición vítrea (Fig. 15-14). Los polímeros como el acetal, el nylon, HDPE y el polipropileno se conocen como cristalinos, aun cuando su nivel de cristalinidad pudiera ser moderado.[1] Los siguientes ejemplos muestran la forma en que las propiedades de los plásticos se pueden reconocer en diferentes aplicaciones.

EJEMPLO 15-6 *Diseño de un material polimérico aislante*

Un depósito de almacenamiento para hidrógeno líquido se fabricará de metal, pero deseamos revestir dicho metal con una capa intermedia de polímero de 3 mm de espesor entre el metal y las capas de aislamiento adicionales. La temperatura de la capa intermedia puede bajar hasta -80°C . Diseñe un material para esta capa.

SOLUCIÓN

Deseamos que el material tenga una ductilidad razonable. Conforme cambia la temperatura en el depósito, se desarrollan esfuerzos en el revestimiento a causa de las diferencias en la dilatación térmica, y no queremos que falle el polímero por esta razón. Se necesita un material que tenga buena ductilidad y/o que pueda soportar grandes deformaciones elásticas. Preferiremos, por tanto, un material termoplástico con una temperatura de transición vítrea inferior a -80°C o un elastómero, también con una temperatura de transición por debajo a los -80°C . Del listado de polímeros de la tabla 15-2, se llega a la conclusión de que los termoplásticos como el acetal y el polietileno son satisfactorios. Entre los elastómeros apropiados, podemos incluir la silicona y el polibutadieno.

Podríamos elegir quizás uno de los elastómeros, ya que éstos pueden “absorber” esfuerzos térmicos mediante deformación elástica en vez de plástica.

EJEMPLO 15-7 *Polietileno resistente al impacto*

Un nuevo tipo de polietileno flexible y resistente al impacto, para usarse como una película delgada, debe tener una densidad de entre 0.88 y 0.915 g/cm³. Diseñe el polietileno necesario para estas propiedades. La densidad del polietileno amorfo es de aproximadamente 0.87 g/cm³.

SOLUCIÓN

Para producir las propiedades y densidades deseadas, debemos controlar el porcentaje de cristalinidad del polietileno. Podemos utilizar la ecuación 15-4 para determinar la cristalinidad que corresponde al rango requerido de densidad; sin embargo, para ello debemos conocer la densidad del polietileno totalmente cristalino. Podemos utilizar los datos de la tabla 15-3 para calcular esta densidad, si aceptamos que existen dos unidades de repetición de polietileno en cada celda unitaria (véase el ejemplo 3-16):

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

Sabemos que $\rho_a = 0.87 \text{ g/cm}^3$ y que ρ varía de 0.88 a 0.915 g/cm^3 . La cristalinidad necesaria varía entonces desde:

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

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

Por tanto, debemos poder procesar el polietileno para producir un rango de cristalinidad de entre 9.2 y 39.6%.

15-8

Propiedades mecánicas de los termoplásticos

La mayoría de los polímeros **termoplásticos** (fundidos y sólidos) exhiben un comportamiento **no newtoniano y viscoelástico** (capítulo 6). El comportamiento es no newtoniano; es decir, el esfuerzo y la deformación **no están relacionadas linealmente** para la mayor parte de la curva esfuerzo-deformación. El comportamiento viscoelástico significa que cuando a un polímero termoplástico se le aplica una fuerza externa, ocurren deformaciones tanto elásticas como plásticas (viscosas). El comportamiento mecánico está íntimamente ligado a la forma en que las cadenas poliméricas se mueven bajo carga en relación con las demás. En los termoplásticos la deformación es más complicada. El proceso de deformación depende a la vez del tiempo y de la velocidad a la cual se aplica la carga. La figura 15-17 muestra una curva esfuerzo-deformación para el nylon 6,6.

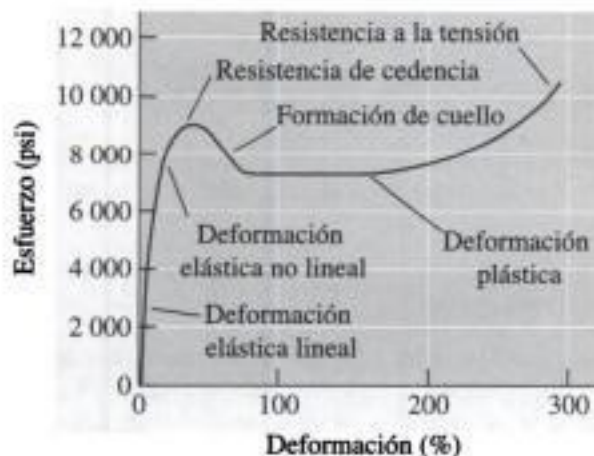


Figura 15-17
Curva esfuerzo-deformación del nylon 6,6, un polímero termoplástico común.

Comportamiento elástico La deformación elástica en estos polímeros termoplásticos es el resultado de dos mecanismos. Un esfuerzo aplicado hace que los enlaces covalentes de las cadenas se estiren y se distorsionen, permitiendo el alargamiento elástico de las mismas. Cuando se elimina el esfuerzo, la recuperación de esta distorsión ocurre casi instantáneamente. Este comportamiento es similar al de los metales y de los materiales cerámicos, que también se deforman elásticamente al estirar los enlaces metálicos, iónicos o covalentes. Pero, además, se pueden distorsionar segmentos completos en la cadena polimérica; cuando se elimina el esfuerzo, los segmentos vuelven a sus posiciones originales sólo después de cierto tiempo, a veces horas o incluso meses. Este comportamiento dependiente del tiempo, o viscoelástico, puede contribuir a algún comportamiento elástico no lineal.

Comportamiento plástico de los termoplásticos amorfos Estos polímeros se deforman plásticamente cuando el esfuerzo es superior a la resistencia de cedencia. Sin embargo, a diferencia de la deformación en el caso de los metales, la deformación plástica no es una consecuencia del movimiento de dislocaciones. En vez de lo anterior, las cadenas se estiran, giran, se deslizan y se desenmarañan bajo la acción de la carga para causar una deformación permanente. Este fenómeno puede explicar la caída en el esfuerzo más allá del punto de cedencia. Inicialmente, las cadenas pueden estar muy enmarañadas y entrelazadas. Cuando el esfuerzo es suficientemente elevado, las cadenas empiezan a desenmarañarse y enderezarse. También la formación de cuello tiene lugar, lo que permite el continuo deslizamiento de las cadenas con un esfuerzo menor. Sin embargo, las cadenas finalmente se arreglan de una forma casi paralela y muy cerca unas de otras; el enlace van der Waals más fuerte entre las cadenas alineadas más estrechamente requiere de esfuerzos superiores para completar el proceso de deformación y de fractura (Fig. 15-18). Este tipo de cristalización causado por la orientación representó un papel importante en el descubrimiento del nylon como material útil para la fabricación de fibras resistentes.

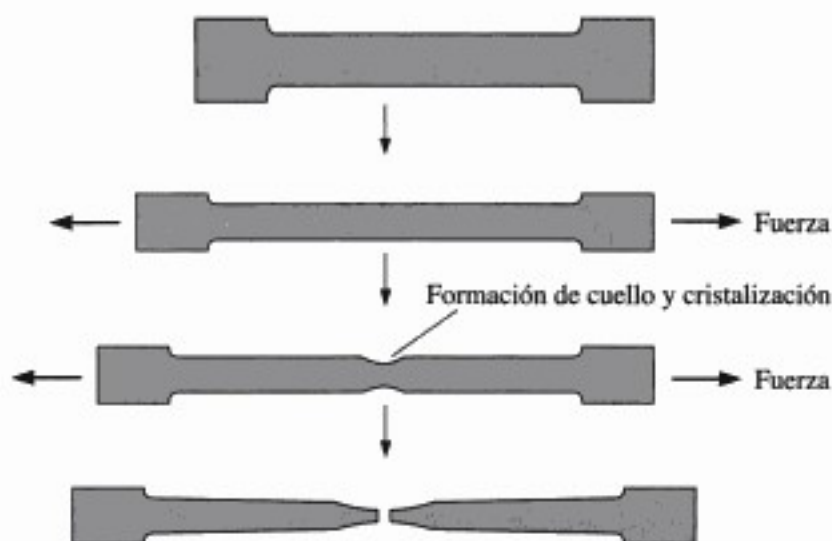


Figura 15-18 En los polímeros amorfos la formación de cuello no es estable, debido a que la alineación local endurece la región de sección reducida, reduciendo su velocidad de deformación.

EJEMPLO 15-8

Comparación de las propiedades mecánicas de los polímeros termoplásticos

Compare las propiedades mecánicas del polietileno de baja densidad (LD), del polietileno de alta densidad (HD), del cloruro de polivinilo, del polipropileno y del poliestireno y explique las diferencias en función de sus estructuras.

SOLUCIÓN

Veamos la resistencia máxima a la tensión y el módulo de elasticidad de cada uno de los polímeros.

Polímero	Resistencia a la tensión (psi)	Módulo de elasticidad (ksi)	Estructura
Poliétileno LD	3000	40	Estructura amorfa muy ramificada con monómeros simétricos
Poliétileno HD	5500	180	Estructura amorfa con monómeros simétricos pero con pocas ramificaciones
Polipropileno	6000	220	Estructura amorfa con pequeños grupos laterales de metilo
Poliestireno	8000	450	Estructura amorfa con grupos laterales de benceno
Cloruro de polivinilo	9000	600	Estructura amorfa con grandes átomos de cloro en los grupos laterales

Podemos concluir lo siguiente:

1. Las ramificaciones, que disminuyen la densidad y el empaquetamiento estrecho de las cadenas, reducen las propiedades mecánicas del polietileno.
2. Al añadir átomos o grupos de átomos distintos al hidrógeno a la cadena se incrementan la resistencia y la rigidez. El grupo metilo en el polipropileno causa una cierta mejora, el anillo de benceno del estireno da mejores propiedades y el átomo de cloro en el cloruro de polivinilo proporciona un incremento importante en las propiedades.

Termofluencia y relajación de esfuerzos Los polímeros termoplásticos también exhiben termofluencia, una deformación permanente que depende del tiempo ante un esfuerzo o carga constante (Figs. 15-19 y 15-20).

También muestran relajación de esfuerzos; es decir, bajo una deformación constante, el nivel de esfuerzo se reduce con el tiempo (capítulo 6). La relajación de esfuerzo, igual que la termofluencia, es una consecuencia del comportamiento viscoelástico del polímero. Quizás el ejemplo más familiar de este comportamiento es una banda elástica (un elastómero) estirada alrededor de varios libros. Inicialmente, la tensión en la banda es elevada, cuando la banda elástica está tensa. Después de varias semanas, la deformación en la banda elástica no ha cambiado, sigue estando alrededor de los libros, pero el esfuerzo habrá disminuido; es decir, la banda ya no está tensa. De igual manera, las cuerdas de nylon en las raquetas de tenis se estiran inicialmente con una tensión más elevada, ya que ésta última —es decir, el esfuerzo— disminuirá con el transcurso del tiempo.

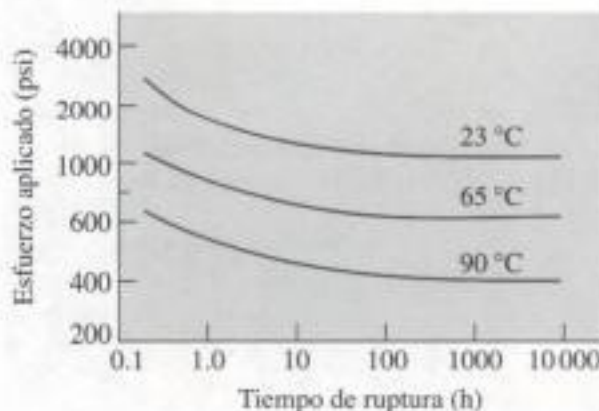


Figura 15-19 Efecto de la temperatura sobre el comportamiento esfuerzo-ruptura del polietileno de alta densidad.

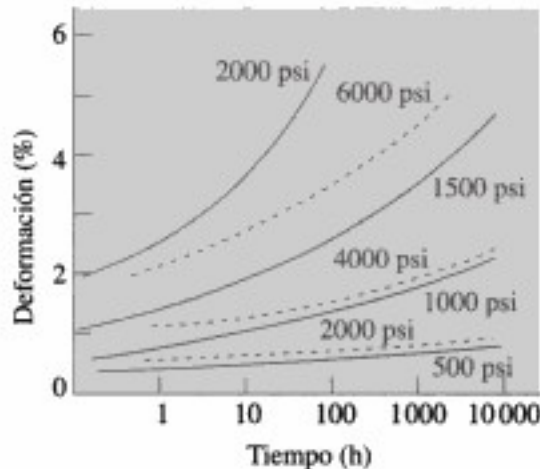


Figura 15-20

Curvas de termofluencia para el acrílico (PMMA) (líneas punteadas) y polipropileno (líneas negras) a 20 °C y con varios esfuerzos aplicados.

En un modelo simple, la velocidad a la cual ocurre la relajación de esfuerzo está relacionada con el **tiempo de relajación** λ , que se considera una propiedad del polímero (modelos más complejos utilizan una distribución de los tiempos de relajación). El esfuerzo después del tiempo t está dado por

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\lambda) \quad (15-5)$$

donde σ_0 es el esfuerzo original. El *tiempo de relajación*, a su vez, depende de la viscosidad y, por tanto, de la temperatura:

$$\lambda = \lambda_0 \exp(Q/RT) \quad (15-6)$$

donde λ_0 es una constante y Q es la energía de activación relacionada con la facilidad con la cual las cadenas poliméricas se deslizan entre sí. La relajación del esfuerzo ocurre con mayor rapidez a temperaturas más elevadas y para aquellos polímeros de baja viscosidad.

El siguiente ejemplo muestra cómo se puede tomar en cuenta la relajación del esfuerzo durante el diseño de polímeros.

EJEMPLO 15-9

Diseño del esfuerzo inicial en un polímero

Una banda de poliisopreno debe mantener unido un paquete de varillas de acero durante un año. Si el esfuerzo en la banda es inferior a 1500 psi, ésta no sujetará firmemente a las varillas. Diseñe el esfuerzo inicial que debe aplicarse a una banda de poliisopreno cuando es colocada sobre el acero. Una serie de pruebas mostró que un esfuerzo inicial de 1000 psi se redujo a 980 psi después de seis semanas.

SOLUCIÓN

Aunque la deformación en la banda del elastómero puede ser constante, el esfuerzo disminuirá con el transcurso del tiempo debido a la relajación del esfuerzo. Podemos utilizar la ecuación 15-5 y nuestras pruebas iniciales para determinar el tiempo de relajación para el polímero.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right)$$

$$980 = 1000 \exp\left(-\frac{6}{\lambda}\right)$$

$$-\frac{6}{\lambda} = \ln\left(\frac{980}{1000}\right) = \ln(0.98) = -0.0202$$

$$\lambda = \frac{6}{0.0202} = 297 \text{ semanas}$$

Ahora que sabemos cuál es el tiempo de relajación, podemos determinar el esfuerzo que debe aplicarse inicialmente a la banda a fin de que quede bajo un esfuerzo de 1500 psi después de un año (52 semanas).

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

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

La banda de poliisopreno debe fabricarse significativamente subdimensionada, de manera que pueda deslizarse sobre los materiales que se van a unir con una tensión de 1788 psi. Después de un año, el esfuerzo seguirá siendo de 1500 psi.

Una medida más práctica de las propiedades de alta temperatura y de termofluencia de un polímero es la **temperatura de deflexión térmica** o **temperatura de distorsión térmica** bajo carga, que es la temperatura a la cual ocurre una deformación dada en una viga para una carga estándar. Una temperatura de deflexión elevada indica una buena resistencia a la termofluencia y nos permite comparar varios polímeros. En la tabla 15-7 se muestran las temperaturas de deflexión para varios polímeros, que nos da la temperatura requerida para causar una deflexión de 0.01 pulg bajo un esfuerzo de 264 psi en el centro de una barra que descansa sobre puntos de apoyo separados cuatro pulgadas. Un polímero es "a prueba de lavavajillas" si tiene una temperatura de distorsión térmica superior a ~50 °C.

TABLA 15-7 ■ Temperaturas de deflexión para polímeros seleccionados bajo un esfuerzo de 264 psi

Polímero	Temperatura de deflexión (°C)
Poliéster	40
Poliétileno (densidad ultraalta)	40
Polipropileno	60
Fenólica	80
Poliamida (nylon 6,6)	90
Poliestireno	100
Polioximetileno (acetal)	130
Poliamidaimida	280
Epoxi	290

Comportamiento al impacto El comportamiento viscoelástico también nos ayuda a comprender las propiedades al impacto de los polímeros. A velocidades de deformación muy altas, como ocurre en una prueba de impacto, no hay tiempo suficiente para que las cadenas se deslicen causando deformación plástica. En estas circunstancias, los termoplásticos se comportan de manera frágil y tienen valores al impacto bajos. Como se analizó aquí y en el capítulo 6, los polímeros pueden tener una temperatura de transición. A bajas temperaturas, se observa un comportamiento frágil en una prueba de impacto mientras que a temperaturas elevadas se muestra un comportamiento más dúctil, cuando las cadenas se mueven con mayor facilidad. Estos efectos sobre la temperatura y la velocidad de deformación son similares a los que se observan en los metales que exhiben una temperatura de transición de dúctil a frágil; sin embargo, los mecanismos son distintos.

Deformación de los polímeros cristalinos Varios polímeros son utilizados en el estado cristalino. Sin embargo, como se analizó anteriormente, estos materiales nunca son totalmente cristalinos. Existen pequeñas regiones, que son regiones de transición amorfas, entre las laminillas cristalinas y entre las esferulitas cristalinas. Las cadenas poliméricas en la región cristalina se extienden hacia el interior de esas regiones amorfas como cadenas de unión. Cuando se aplica al polímero una carga a la tensión, las laminillas cristalinas dentro de las esferulitas se deslizan una por encima de la otra y empiezan a separarse conforme las cadenas de unión se estiran. Los dobleces entre laminillas se tuercen y se alinean con la dirección de la carga a la tensión. Las laminillas cristalinas se rompen en trozos más pequeños y se deslizan, hasta que finalmente el polímero queda compuesto de pequeños cristales alineados unidos por cadenas de unión y orientados paralelamente hacia la carga a la tensión. Las esferulitas además cambian de forma alargándose en la dirección del esfuerzo aplicado. Bajo un esfuerzo continuado, las cadenas de unión se desenmarañan o se rompen haciendo que el polímero falle.

Agrietamiento en polímeros En los termoplásticos se presentan microcavidades cuando las regiones localizadas de deformación plástica ocurren en dirección perpendicular a la del esfuerzo aplicado. En los termoplásticos transparentes, como en algunos de los polímeros vítreos, las microcavidades producen una región translúcida u opaca que parece una grieta. La microcavidad puede crecer hasta extenderse en toda la sección transversal de la pieza de polímero. Pero la microcavidad no es una grieta y, de hecho, puede seguir soportando un esfuerzo aplicado. El proceso es similar a la deformación plástica del polímero, pero puede avanzar incluso ante un esfuerzo reducido a lo largo de un periodo largo. Las microcavidades pueden provocar una fractura frágil del polímero, a veces auxiliada por la presencia de un solvente (microcavidad por solvente).[1].

Blanqueo El coloreado o blanqueado se refiere a la falla de un plástico por una cristalización localizada —causada, por ejemplo, por un doblado repetido— que finalmente genera la formación de huecos.

15-9 Elastómeros (hules)

Varios polímeros naturales y sintéticos conocidos como *elastómeros* despliegan gran cantidad de deformación (>200%) al aplicárseles una fuerza. Las bandas elásticas, los neumáticos de automóviles, los sellos "O", las mangueras y el aislamiento de los conductores eléctricos son usos comunes para este tipo de materiales.

Isómeros geométricos Algunos monómeros con estructuras diferentes, aunque con una misma composición, se llaman **isómeros geométricos**. Un ejemplo importante es el isopreno, es decir, el hule natural (Fig. 15-21). El monómero incluye dos enlaces dobles entre átomos de carbono; este tipo de monómero se conoce como un **dieno**. La polimerización ocurre cuando se rompen los dos enlaces dobles, creando en el centro de la molécula un nuevo enlace doble y dejando sitios activos en ambos extremos.

En la forma *trans* del isopreno, el átomo de hidrógeno y el grupo metilo en el centro de la unidad de repetición se encuentran en lados opuestos del doble enlace recién formado. Esta disposición lleva a cadenas relativamente rectas; el polímero se cristaliza y forma un polímero rígido y duro que se llama *gutapercha*. Éste se utiliza para manufacturar pelotas de golf y suelas para zapatos.

Sin embargo, en la forma *cis* el átomo de hidrógeno y el grupo metilo se encuentran del mismo lado del enlace doble. Esta diferente geometría hace que las cadenas del polímero se desarrollen en una estructura muy enrollada, dificultando una gran compactación y generando un polímero de hule amorfo. Si al *cis*-isopreno se le aplica un esfuerzo, el polímero se comporta

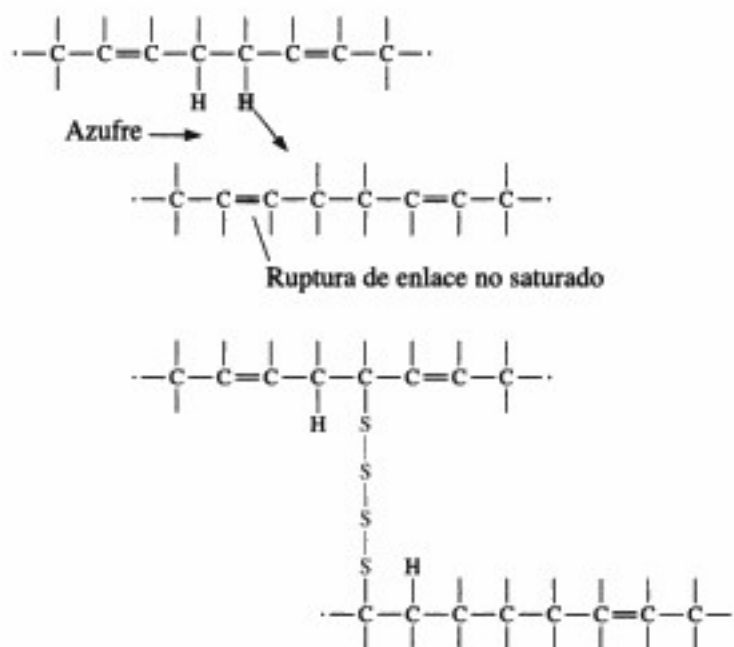


Figura 15-23

Enlaces cruzados de las cadenas de poliisopreno, que pueden presentarse al introducir hilos (cadenas cortas) de átomos de azufre. Los sitios de fijación del azufre se presentan al reacomodarse o al perderse un átomo de hidrógeno y por la ruptura de un enlace no saturado.

después de muchos años de intensos trabajos para obtener un hule natural menos pegajoso y más duradero, dejó caer accidentalmente una mezcla de hule de la India y de azufre en una estufa caliente. Sin embargo, fue Thomas Hancock quien lo bautizó como vulcanización y patentó el proceso en Inglaterra después de evaluar las muestras enviadas por Goodyear. La figura 15-23 muestra cómo los hilos (cadenas cortas) de átomos de azufre pueden enlazar las cadenas poliméricas conforme este último se procesa y conforma a temperaturas de aproximadamente 120 a 180 °C. Los pasos de enlazamiento cruzado pueden incluir reorganizar un átomo de hidrógeno y reemplazar uno o más de los enlaces dobles con sencillos. El proceso de enlazamiento cruzado no es reversible y, en consecuencia, este elastómero no es fácilmente reciclable.

La curva esfuerzo-deformación para un elastómero aparece en la figura 15-24. Virtualmente, toda la curva representa deformación elástica; por tanto, los elastómeros muestran un comportamiento elástico no lineal. Al principio, el módulo de elasticidad se reduce debido al desenrollado de las cadenas. Sin embargo, una vez extendidas las cadenas, cualquier deformación elástica adicional sucede gracias al estiramiento de los enlaces, lo que genera un módulo de elasticidad más elevado.

El número de enlaces cruzados determina la elasticidad del hule o la cantidad de azufre que se ha agregado al material. Las adiciones de azufre bajas dejan al hule blando y flexible; por ejemplo, en las bandas elásticas o en los guantes de hule. Al incrementar el contenido de azufre, se

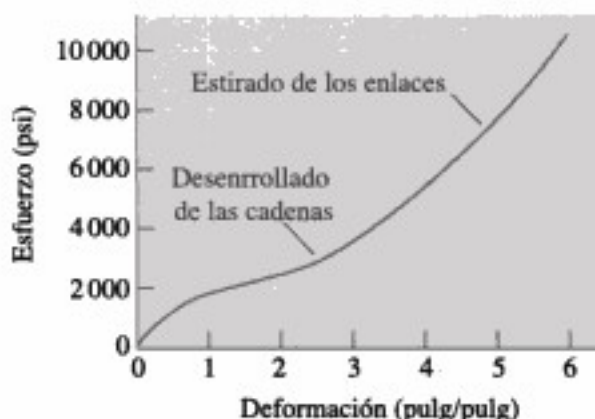
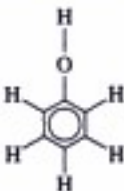
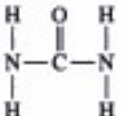
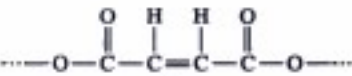
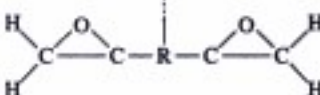
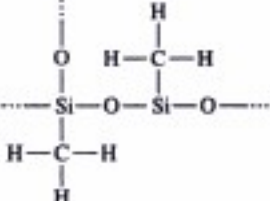


Figura 15-24

Curva esfuerzo-deformación de un elastómero. Prácticamente toda la deformación es elástica; por tanto, el módulo de elasticidad varía conforme cambia la deformación.

TABLA 15-10 ■ Unidades funcionales y aplicaciones de termofijos seleccionados

Polímero	Unidades funcionales	Aplicaciones comunes
Fenólicos		Adhesivos, recubrimientos, laminados
Aminas		Adhesivos, utensilios de cocina, piezas eléctricas moldeadas
Poliésteres		Piezas eléctricas moldeadas, laminados decorativos, matrices poliméricas en la fibra de vidrio.
Epoxis		Adhesivos, piezas eléctricas moldeadas, matriz para materiales compuestos
Uretanos		Fibras, recubrimientos, espumas, aislantes
Siliconas		Adhesivos, juntas, selladores

sólida o líquida; en algunos casos, se utiliza una resina líquida de dos o tres partes (como en el caso de los dos tubos de pegamento epoxi que utilizamos frecuentemente). El calor, la presión, la mezcla de varias resinas y otros métodos inician el proceso de enlaces cruzados. Los enlaces cruzados no son reversibles; una vez formados, los termofijos no pueden reutilizarse o reciclarse convenientemente.

Los grupos funcionales para varios polímeros termoestables comunes aparecen resumidos en la tabla 15-10; en la tabla 15-11 se dan sus propiedades representativas.

Fenólicos Los fenólicos, que son los termofijos de uso más común, se utilizan con frecuencia como adhesivos, recubrimientos, laminados y componentes moldeados para aplicaciones eléctricas o de motores.

La Baquelita™ es uno de los termofijos fenólicos más comunes. Una reacción de condensación que une las moléculas de fenol y de formaldehído produce la resina fenólica lineal inicial (Fig. 15-26). El átomo de oxígeno de la molécula de formaldehído reacciona con un átomo de hidrógeno en cada una de las dos moléculas de fenol, y se libera agua como subproducto. Entonces, las dos moléculas fenólicas se unen mediante el átomo de carbono restante en el formaldehído.

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

de aplicaciones eléctricas, laminados decorativos, lanchas y otros equipos marinos y como matriz para materiales compuestos, como la fibra de vidrio.

Epoxis Los epoxis son polímeros termoestables formados a partir de moléculas que tienen un anillo cerrado C—O—C. Durante la polimerización, los anillos C—O—C se abren y los enlaces se reorganizan para unir las moléculas. El más común de los epoxis comerciales está basado en el bisfenol A, al cual se le han añadido dos unidades epóxido. Estas moléculas se polimerizan para producir cadenas y después se les hace reaccionar con agentes aceleradores del curado, para proporcionar los enlaces cruzados. Los epoxis se utilizan como adhesivos, piezas moldeadas rígidas para aplicaciones eléctricas, componentes automotrices, tableros de circuitos, artículos deportivos y como matriz para materiales compuestos reforzados de fibra de alto rendimiento para uso aeroespacial.

Poliimidas Las poliimidas muestran una estructura en anillo que contiene un átomo de nitrógeno. Un grupo especial, las bismaleimidas (BMI), es importante en la industria aeronaval y aeroespacial. Pueden operar de manera continua a temperaturas de 175 °C y no se desintegran hasta alcanzar los 460 °C.

Interpenetración de redes de polímeros Algunos materiales poliméricos especiales se pueden producir cuando las cadenas termoplásticas lineales se entrelazan a través de una estructura termoestable, formando **redes de polímeros interpenetrantes**. Por ejemplo, las cadenas de nylon, acetal y polipropileno pueden penetrar en un termofijo de silicona con enlaces cruzados. En sistemas más avanzados se pueden producir dos estructuras termoestables interpenetrantes.

15-11

Adhesivos

Los adhesivos son polímeros que se utilizan para unir otros polímeros, metales, materiales cerámicos, materiales compuestos o combinaciones de los anteriores. Los adhesivos se utilizan en una diversidad de aplicaciones; los de uso más extenso son los *adhesivos estructurales*, que se utilizan en la industria automotriz, aeroespacial, en aparatos domésticos, en la electrónica, la construcción y en artículos deportivos.

Adhesivos químicamente reactivos Estos adhesivos incluyen a los poliuretanos, los epoxis, los fenólicos, los anaeróbicos y las poliimidas. Los sistemas de un solo componente están constituidos por una sola resina polimérica, que se cura por exposición a la humedad, al calor o, en el caso de los anaeróbicos, por la ausencia del oxígeno. Los sistemas de dos componentes —como los epoxis— se curan al combinarse dos resinas.

Adhesivos por evaporación o por difusión El adhesivo se disuelve en un solvente orgánico o en agua, y se aplica a las superficies que deben unirse. Al evaporarse el portador, el polímero restante crea la unión. Los adhesivos a base de agua tienen preferencia, tanto desde el punto de vista de consideraciones ambientales como de seguridad. El polímero puede estar totalmente disuelto en el agua o consistir en un látex, o una dispersión estable de polímero en el agua. Es común utilizar una amplia variedad de elastómeros, vinilos y acrílicos.

Adhesivos de fusión por calor Estos termoplásticos y elastómeros termoplásticos se funden si se calientan. Al enfriarse, el polímero se solidifica uniendo los materiales. Las temperaturas de fusión de estos adhesivos son de aproximadamente 80 °C a 110 °C, lo que limita el uso de estos adhesivos a temperaturas elevadas. Los adhesivos de fusión por calor de alto rendimiento, como las poliamidas y los poliésteres, pueden utilizarse hasta los 200 °C.

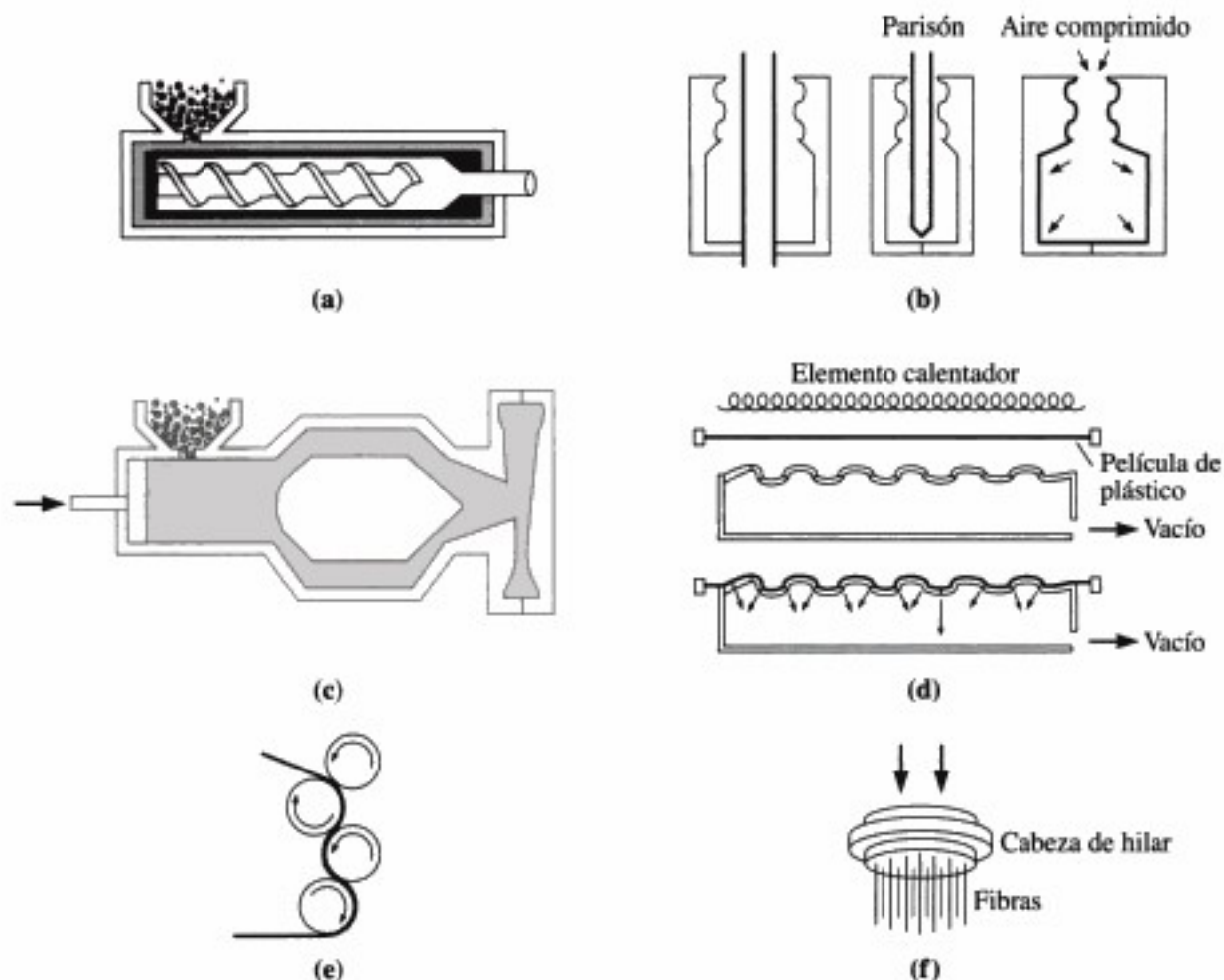


Figura 15-29 Procesos comunes de conformado para los polímeros termoplásticos: (a) extrusión, (b) moldeo por soplado, (c) moldeo por inyección, (d) termoformado, (e) calandrado e (f) hilado.

Calandrado En una calandria se vacía plástico fundido en un juego de rodillos que tienen entre sí una pequeña abertura. Los rodillos, que pueden estar realzados con algún dibujo, presionan el material formando una hoja delgada de polímero, con frecuencia de cloruro de polivinilo. Con este método se fabrican comúnmente losetas para piso y cortinas para regadera.

Hilado Mediante el hilado es posible producir filamentos, fibras e hilos. Se hace pasar al polímero termoplástico a través de un dado que tiene una gran cantidad de pequeñas perforaciones. El dado, conocido como **cabeza de hilar**, puede girar y producir un hilo trenzado. En el caso de algunos materiales, incluyendo el nylon, el hilo puede ser estirado posteriormente con la finalidad de alinear las cadenas de polímero paralelamente al eje del hilo; este proceso aumenta la resistencia de las fibras.

Moldeo por vaciado Muchos polímeros se pueden vaciar en moldes y permitir que solidifiquen. Los moldes pueden ser placas de vidrio para producir láminas individuales de plástico, o bandas de acero inoxidable en movimiento para el vaciado continuo de hojas más delgadas. Un proceso especial de vaciado es el *moldeo centrífugo*, en el cual el plástico fundido se vacía en un molde que gira sobre dos ejes. La fuerza centrífuga empuja al polímero contra las paredes del molde, produciendo una forma delgada, como, por ejemplo, el techo de un vehículo recreativo.

Moldeo por compresión Las piezas moldeadas termofijas se conforman con frecuencia mediante la colocación del material sólido en una matriz caliente antes de presentarse el enlace cruzado. La aplicación de una alta presión a elevada temperatura hace que el polímero se funda, llene la matriz y de inmediato empiece a endurecerse. Mediante este proceso, pueden producirse pequeños receptáculos eléctricos así como salpicaderas, cofres y paneles laterales para automóviles (Fig. 15-30).

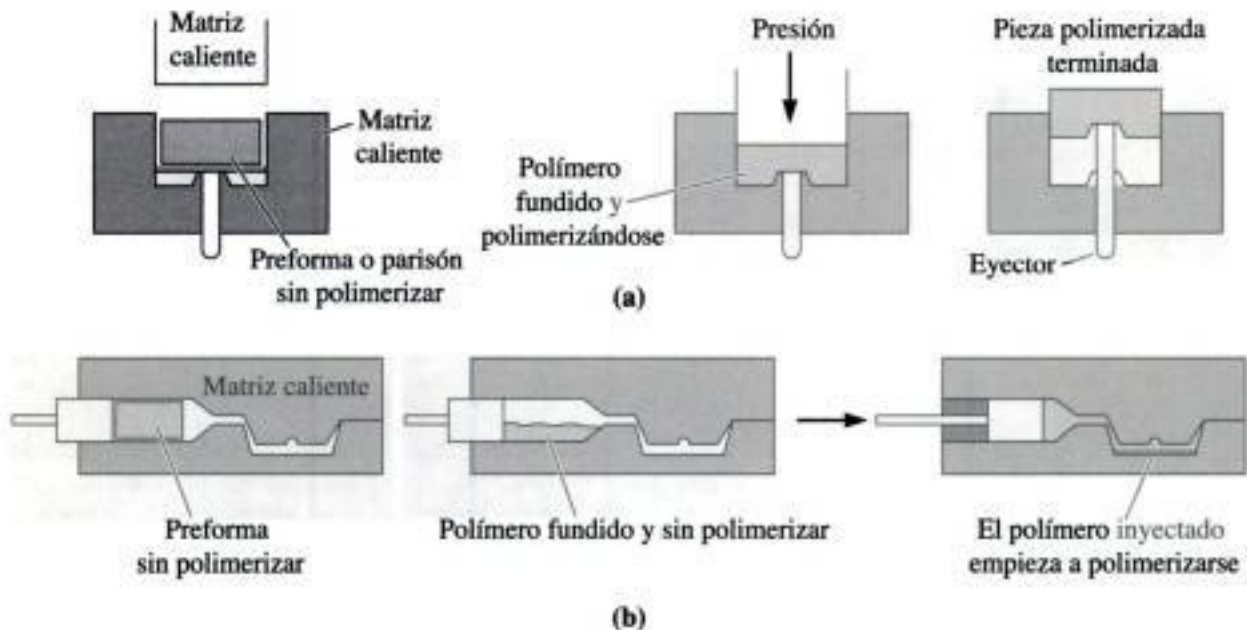


Figura 15-30 Procesos comunes de formado para polímeros termoplásticos: (a) moldeo por compresión y (b) moldeo por transferencia.

Moldeo por transferencia Se utiliza en este moldeo una doble cámara para la transferencia de polímeros termoestables. El polímero se calienta bajo presión en una de las cámaras. Después de fundirse, se inyecta en la cavidad del dado anexo. Este proceso permite obtener algunas de las ventajas del moldeo por inyección para los polímeros termofijos (Fig. 15-30).

Moldeo por inyección por reacción (RIM, por sus siglas en inglés) Los polímeros termoestables en forma de resina se inyectan primero en un mezclador y de ahí directamente a un molde caliente para obtener una figura. En el molde ocurren simultáneamente tanto el conformado como el fraguado. En el moldeo por inyección por reacción reforzada (RRMI, por sus siglas en inglés), un material de refuerzo formado por partículas o por fibras cortas se introduce en la cavidad del molde y se impregna de resinas líquidas para producir un material compuesto. Mediante este proceso se fabrican defensas y salpicaderas automotrices, así como piezas para muebles.

Espumas Es posible producir productos en forma de espumas con poliestireno, uretanos, polimetilmetacrilato y otros polímeros. El polímero se fabrica en pequeñas esferas que contienen un agente espumante, como, por ejemplo, el pentano. Durante el proceso de preexpansión, las esferas aumentan su diámetro hasta en 50 veces. Las esferas preexpandidas se inyectan entonces en un dado, donde se funden, mediante el uso de vapor, para producir productos excepcionalmente ligeros con densidades de quizá sólo 0.02 g/cm^3 . Los vasos de poliestireno expandido (EPS), material de empaque y material de aislamiento son algunas de las aplicaciones para las espumas. Los bloques de motor en los automóviles Saturn se hacen utilizando un patrón hecho de esferas expandidas de poliestireno.[11]

EJEMPLO 15-10 *Tableros aislantes para uso doméstico*

Se desea diseñar un material que se pueda utilizar para la fabricación de tableros aislantes de aproximadamente cuatro pies de ancho por ocho de alto. El material debe proporcionar un buen aislamiento térmico. ¿Qué material seleccionaría usted?

SOLUCIÓN

Los vidrios tienden a ser buenos aisladores del calor; sin embargo, son pesados, más costosos y frágiles. Los polímeros son ligeros, de fabricación económica y pueden ser buenos aislantes térmicos. Podemos utilizar espuma de poliestireno, ya que el aire incluido en los poros aumenta de manera significativa su eficiencia como aislantes térmicos. Para obtener mejores propiedades mecánicas, podríamos producir espumas con una densidad relativamente alta (en comparación con las espumas utilizadas para hacer los vasos desechables para café). Finalmente, desde un punto de vista de seguridad, queremos asegurarnos de que se agregan a dichas espumas algunos retardantes de flama y de fuego. Estos paneles se hacen utilizando cuentas expandidas de poliestireno que contienen pentano. Para ello se utiliza un proceso de moldeo. Las láminas pueden cortarse en los tamaños requeridos utilizando un alambre de metal caliente.

Reciclado de los plásticos El reciclado es de gran importancia; un análisis completo de todo el proceso queda fuera del alcance de este libro, pero tiene un papel preponderante en nuestra vida diaria. Los materiales se reciclan de muchas maneras; por ejemplo, una porción del polímero que resulta un desecho proveniente de un proceso de manufactura (conocido como remolido) se utiliza en las plantas de reciclaje. El reciclaje de los materiales termoplásticos es relativamente sencillo y se practica extensamente. Obsérvese que muchos de los productos plásticos que encuentra todos los días (bolsas, botellas de refresco, recipientes para yogurt, etc.) tienen un número estampado sobre su superficie. Para los productos PET (símbolo de reciclaje "PETE", a causa de problemas de marcas registradas), el número es el 1. Para el HDPE, policloruro de vinilo (símbolo de reciclaje V), LDPE, PP y PS los números son 2, 3, 4, 5 y 6, respectivamente. Otros plásticos se identifican con el número 7.

Los plásticos termofijos y los elastómeros son más difíciles de reciclar, aunque pueden aun así volver a utilizarse. Por ejemplo, los neumáticos pueden desmenuzarse y utilizarse para preparar pisos de patios de recreo o carreteras más seguras.

A pesar de los enormes esfuerzos para el reciclaje, una gran parte de los terrenos con rellenos contienen plásticos (los más abundantes son los desperdicios de papel). En vista de la característica limitada de los recursos petrolíferos, de la amenaza del calentamiento del globo terráqueo y de la necesidad de llegar a tener un entorno más limpio y más seguro, es importante hacer un uso cuidadoso y procurar el reciclaje de todo tipo de materiales.

RESUMEN

- Los polímeros están hechos a partir de grandes moléculas que se producen uniendo moléculas de menor tamaño llamadas monómeros, mediante reacciones de polimerización por adición o por condensación. Los *plásticos* son materiales basados en compuestos poliméricos, y contienen además muchos otros aditivos que mejoran sus propiedades. Comparados con la mayoría de los metales y de los materiales cerámicos, los plásticos tienen resistencia y rigidez pobres y temperatura de fusión baja; sin embargo, también tienen una densidad baja y una buena resistencia química. Los plásticos se utilizan en una gran diversidad de tecnologías.
- Los materiales termoplásticos tienen cadenas que no están químicamente unidas entre sí, lo que permite que el material pueda ser fácilmente conformado en figuras útiles, que tenga una buena ductilidad y que pueda ser reciclado económicamente. Los termoplásticos pueden tener

Enlace no saturado Enlace covalente doble o incluso triple que une a los átomos en una molécula orgánica. Cuando un solo enlace covalente reemplaza el enlace no saturado, puede ocurrir la polimerización.

Enlaces cruzados La unión de cadenas poliméricas entre sí para la producción de un polímero de red tridimensional.

Envejecimiento Lenta degradación de los polímeros como resultado de una exposición a bajos niveles de calor, oxígeno, bacterias o rayos ultravioleta.

Extensores Aditivos o rellenos para dar volumen a bajo costo a los polímeros.

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

Grado de polimerización Peso molecular promedio de un polímero dividido entre el peso molecular del monómero.

Isómero geométrico Molécula que tiene la misma composición, pero no la misma estructura, que otra molécula.

Mero Grupo unitario de átomos y de moléculas que definen un arreglo característico para un polímero. El polímero puede definirse como un material formado a partir de la combinación de varios meros o unidades.

Mazcla de hule o compounding Procesamiento de elastómeros en un dispositivo conocido como mezclador Banbury y seguido por su conformación mediante la extrusión, el moldeo o el recubrimiento por inmersión.

Monómero Molécula a partir de la cual se produce el polímero.

Oligómero Moléculas de bajo peso molecular que contienen dos meros (dímeros) o tres (trimeros).

Parísón Trozo caliente de polímero blando o fundido que es soplado o conformado en una forma útil.

Plástico Material predominantemente polimérico que incluye otros aditivos.

Plastificante Aditivo que, al reducir la temperatura de transición vítrea, mejora la capacidad de conformación de un polímero.

Polimerización por adición Proceso mediante el cual se forman cadenas de polímeros al juntar monómeros sin crear un subproducto.

Polimerización por condensación Mecanismo de polimerización en el cual se condensa una molécula pequeña (por ejemplo, agua, metanol, etc.) como subproducto.

Polímero Material fabricado por moléculas gigantes (o macrocelulares) en forma de cadena con pesos moleculares promedio de 10 000 a más de 1 000 000 g/mol, formado a partir de la unión de muchos meros o unidades mediante enlaces químicos. Los polímeros, por lo general, aunque no siempre, se basan en el carbono.

Polímero lineal Cualquier polímero en el cual las moléculas estén colocadas en forma de cadenas parecidas a espaguetis.

Polímero ramificado Cualquier polímero formado por cadenas que a su vez están organizadas como una cadena principal y cadenas secundarias que se ramifican partiendo de la primera.

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

Polímeros termoestables Polímeros con muchos enlaces cruzados para producir una estructura de red tridimensional resistente.

Redes de polímeros interpenetrantes Estructuras poliméricas producidas al entrelazar dos estructuras o redes poliméricas diferentes.

Refuerzo Aditivo para los polímeros diseñados para proporcionar una mejoría significativa en la resistencia. Las fibras son refuerzos comunes.