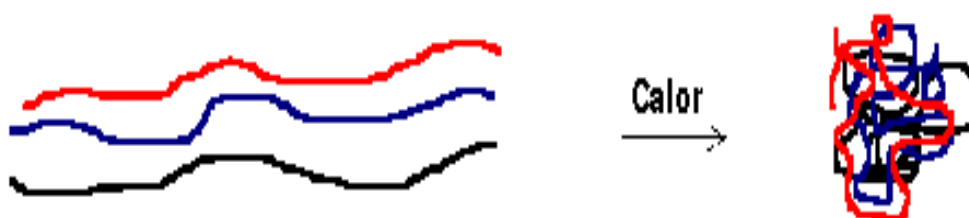


PROPIEDADES BÁSICAS DE LOS POLÍMEROS

Autor: Dr. Eleno Alfonso Brindis.



Año 2002

Índice.

<u>Contenido</u>	<u>Páginas</u>
Prólogo.....	3
Capítulo I: <u>Introducción a los materiales no metálicos.</u>	4
1.1. Generalidades.....	4
1.2. Materiales no metálicos.....	4
1.2.1. Específica de las propiedades de los materiales no metálicos.....	5
1.2.2. Factibilidad técnico – económica de la utilización de los materiales no metálicos.....	7
1.3. Materiales de avanzada.....	7
1.4. Ejemplo de integración.....	16
 Capítulo II: <u>Materiales plásticos.</u>	 17
2.1. Obtención y estructura de los polímeros.....	17
2.1.1. <u>Enredo de las cadenas.</u>	<u>24</u>
2.1.2. <u>Adición de fuerzas intermoleculares.</u>	<u>24</u>
2.1.3. <u>Escala de Tiempo del Movimiento.</u>	<u>24</u>
2.2. <u>Cristalinidad en los polímeros.</u>	<u>24</u>
2.2.1. <u>Cristalinidad y estructura polimérica.</u>	<u>28</u>
2.2.2. <u>Cristalinidad y fuerzas intermoleculares.</u>	<u>29</u>
2.3. <u>Propiedades de los polímeros.</u>	<u>30</u>
2.3.1. Propiedades térmicas de los polímeros. Temperatura de transición vítrea “T _v ” (“T _g ”)......	30
2.3.1.1. Peculiaridades de la transición vítrea.....	32
2.3.1.2. Transición Vítrea vs. Fusión.....	33
2.3.1.3. T _g y las propiedades mecánicas.....	35
2.3.2. Propiedades mecánicas de los polímeros.....	35
2.3.2.1. Resistencia.....	35
2.3.2.2. Elongación.....	36
2.3.2.3. Módulo.....	37
2.3.2.4. Tenacidad.....	38
2.3.2.5. Propiedades Mecánicas de los Polímeros Reales.....	40
2.3.2.6. Otras propiedades.....	42
2.3.2.7. Mancomunidad de propiedades.....	42
2.4. Clasificación y propiedades tecnológicas de los plásticos.....	42
2.5. Polvos y materiales prensados.....	43
Bibliografía.	45

Prólogo.

Los materiales permiten el alcance de una amplia variedad de objetivos nacionales. Los materiales mejorados pueden ayudar a nuestra prosperidad económica, salud, seguridad y calidad de nuestras vidas.

El omnipresente universo de los materiales, la entrada dentro de casi cada industria y actividad, hace de los mismos una llave maestra para habilitar la tecnología de una gran cantidad de aspiraciones. Las aleaciones de avanzada, las cerámicas, los composites y los polímeros forman parte de las tecnologías habilitadas para, entre otros fines, alcanzar un alto rendimiento en el transporte aeroespacial y externo, lo que constituye un gran apoyo a los sistemas civil y de defensa del territorio nacional. Los materiales funcionales, como las películas finas de diamante, pueden suministrar características físicas y electrónicas mejoradas para una amplia gama de aplicaciones en las industrias de procesos y electrónica. A su vez, esto se asocia no sólo a los objetivos económicos, sino también a otros, como la conservación del medio ambiente

Los nuevos materiales son, además, la clave de muchos acontecimientos en los procesos de fabricación, tanto a través del perfeccionamiento de los productos existentes, como a través de la creación de posibilidades totalmente nuevas.

En la actualidad a la par de los metales y sus aleaciones, adquieren cada vez mayor difusión industrial los materiales no metálicos y entre ellos un lugar cimero ocupan los plásticos, que ya en muchas aplicaciones sustituyen a las aleaciones metálicas.

En el presente material se ofrece inicialmente una panorámica generalizadora sobre las características diferenciales entre los materiales metálicos y no metálicos, la específica de las propiedades de estos últimos, así como la factibilidad técnico – económica de su utilización; para a continuación abarcar globalmente a los materiales de avanzada de mayor relevancia, sobre todo para la defensa del País y por último se trata, con mayor detenimiento, las características definitorias y propiedades básicas de los polímeros.

El contenido descrito sirve de apoyo para el estudio de la Ciencia de los Materiales II del tercer año de la Especialidad de Ingeniería Mecánica y sirve de consulta para Especialista de otras ramas de las Ciencias Aplicadas.

Capítulo I: Introducción a los materiales no metálicos.

1.1 Generalidades.

Desde tiempos remotos, el hombre utiliza **materiales** naturales de **procedencia inorgánica**, tales como el granito, el mármol, la mica, el asbesto, la caliza, las tobas, **los metales**; así como también materiales naturales de procedencia orgánica, por ejemplo, la madera, el carbón mineral, el grafito, los óleos naturales y otros. Ellos se emplean en todas las esferas fundamentales de la vida, en particular en la construcción: de viviendas y sobre todo en la técnica (en la fabricación de máquinas, aparatos, equipos e instalaciones industriales).

Como es conocido, resulta imposible establecer una frontera bien definida en la tabla periódica de los elementos entre los metales y los no metales. Sería más correcto hablar de estados metálico y no metálico, debido a que ciertas sustancias poseen propiedades metálicas, sólo bajo determinada modificación alotrópica y a determinadas temperaturas y presiones.

Los **metales** y sus **aleaciones** constituyen los **principales materiales de construcción** empleados y dentro de ellos las aleaciones del sistema hierro-carbono (**el acero** y las fundiciones o hierro fundido, como también se conocen estas últimas).

No obstante lo antes expuesto resulta conveniente dar una caracterización generalizadora de los materiales no metálicos.

1.2 Materiales no metálicos.

Una de las vías más eficientes para reducir el empleo de los metales en las construcciones, disminuir su masa, elevar su seguridad y longevidad; está constituida por el empleo de materiales no metálicos de construcción de procedencia natural y de los creados artificialmente o sinterizados.

Los materiales no metálicos se utilizan ampliamente en la construcción de maquinarias, en la aviación, en las industrias radio y electrotécnicas y en muchas otras ramas industriales.

En comparación con los **materiales** naturales, son los **artificiales** o **sintéticos** los **más utilizados**, pues durante su formación se puede objetivamente influir sobre su resistencia, capacidad de deformación, conductividad térmica, estabilidad química y otras propiedades. Ellos **se clasifican** en materiales artificiales de **composición inorgánica** (procedencia), los cuales se obtienen a partir de silicatos naturales, mediante la fusión o sinterización y en materiales de **composición orgánica**.

Al grupo de los materiales artificiales basados en silicatos (obtenidos por medio de la fusión de minerales naturales y empleados en la construcción), pertenecen el cuarzo, el basalto fundido, el vidrio, los sitales y otros; mientras que el grupo de los obtenidos por sinterización está compuesto por la cerámica y la porcelana.

En el grupo de los materiales artificiales de procedencia orgánica se encuentran los plásticos basados en resinas sintéticas (por ejemplo: el polietileno, el cloruro polivinílico, los fluoplásticos, el caprón), el caucho, la goma, además de las composiciones sobre la base de varias resinas y diferentes rellenos (plásticos compuestos, materiales compuestos o compositos). Así, los plásticos vítreos, constituyen en sí varias resinas sintéticas (sustancias orgánicas) armadas con fibras de vidrio (sustancia inorgánica), resaltando la armadura por su contenido (alcanza hasta el 70 %).

Es necesario llamar la atención sobre determinado error que existe aún hoy en día: hay quienes opinan, que los plásticos son sustitutos de los metales, aunque ellos, al igual que otros materiales no metálicos, por una serie de propiedades, llegan a ser unos serios rivales de los metales y sus aleaciones; por ejemplo, los plásticos vítreos y los carbonatos alcanzan una resistencia a la rotura en el orden de los 1 600 a 2 100 MPa. Muchos de ellos por su estabilidad química superan a los metales y aleaciones en las industrias química y procesadora de petróleo. Otros, como los silicatos rivalizan con los metales, en cuanto a la estabilidad térmica. Empero, de una forma u otra, se debe tener en cuenta, que en sentido general los materiales no metálicos ceden ante los metales y sus aleaciones por su resistencia mecánica, lo que limita su empleo en condiciones, donde se impone la acción de cargas mecánicas elevadas (estáticas, dinámicas y cíclicas). La mayoría de estos materiales, sobre todo los plásticos, se pueden explotar sólo a temperaturas no superiores a los 150 ó 200 °C (y no siempre). Las bajas conductividades térmicas y eléctricas de los materiales no metálicos constituyen las características fundamentales que limitan su utilización en las industrias radio y electrotécnica. Por tanto se debe hablar no de sustitutos de los metales, sino de materiales que poseen designaciones independientes o que dan un buen efecto en combinación con los metales.

El éxito en el empleo de los materiales no metálicos se determina por el conocimiento de sus propiedades y de los métodos tecnológicos de su transformación en artículos. Precisamente, estas premisas le son necesarias a los diseñadores y fabricantes durante la creación de máquinas, aparatos y agregados de estos materiales.

1.2.1. Específica de las propiedades de los materiales no metálicos.

En dependencia de la naturaleza química y de la estructura, los materiales no metálicos pueden ser muy duros y frágiles o poseer elevada plasticidad y elasticidad. Muchos materiales, compuestos por silicatos, tienen elevada dureza y baja plasticidad, su resistencia mecánica a la compresión en varias veces supera la resistencia a la tracción y a la flexión:

	Cuarzo fundido	Basalto fundido	Sitales de escorias
Densidad; Mg /m ³	2,1	2,9 a 3,0	2,5 a 2,6
Resistencia a la rotura; MPa, durante: -la compresión	350	250	500

-la flexión	45	47	90 a 130
- la tracción	40	-	-
Dureza en escala mineralógica	4 a 9	7 a 8	-
Estabilidad térmica; °C	10 ³ a 1,2.10 ³	150 a 200	-
Conductividad térmica; W /m.°C	1,75 a 4	0,7 a 1,0	3,3
Coefficiente de dilatación lineal; °C ⁻¹	27.10 ⁻⁸	7.10 ⁻⁷	70. 10 ⁻⁷

	Porcelana	Vidrio	Cerámica
Densidad; Mg /m ³	2,2 a 2,6	2,0 a 2,8	2,3 a 2,5
Resistencia a la rotura; MPa:			
-la compresión	300 a 500	10 a 60	450 a 500
-la flexión	45 a 100	-	45 a 50
-la tracción	20 a 45	9 a 10	30 a 50
Dureza en escala mineralógica	-	5 a 7	7
Estabilidad térmica; °C.	100 a 310	-	-
Conductividad térmica; W /m.°C	0,74a 1,20	1,0 a 1,57	1,0 a 1,4
Coefficiente de dilatación lineal; °C ⁻¹	(5a80).10 ⁻⁷	(40a80).10 ⁻⁷	.4,510 ⁻⁷

Los materiales de procedencia orgánica pueden ser frágiles y de baja plasticidad (el grafito y grafitoplásticos, los vidrios orgánicos, el policarbonato, los fenoplásticos y los plásticos vítreos); de buena plasticidad (el polietileno, el polivinilcloruro, el polipropileno y las poliamidas); así como de elevada elasticidad (la goma). Las propiedades físico - mecánicas de varios de los plásticos más difundidos son las siguientes:

	Polivinilcloruro	Polietileno	Textolita
Densidad; Mg /m ³	1.38 a 1,4	0,92 a 0,96	1,3 a 1,45
Resistencia a la rotura; MPa:			
- la flexión	80 a 120	17 a 60	160
- la tracción	40 a 60	13 a 40	1 000
Módulo de elasticidad; MPa	300 a 400	200 a 800	8 000
Estabilidad térmica; °C	65	60 a 70	120 a 130
Conductividad térmica; W /m.°C	0,16	0,2 a 0,4	0,28
Resiliencia; J /m ²	12.10 ⁴	-	(25 a 35)10 ³

Todos los materiales no metálicos en mucho ceden ante los metales en rigidez. Así, el módulo de elasticidad de primer género de los vidrios equivale a 650...750 MPa, mientras que el módulo de los plásticos más rígidos (de los plásticos vítreos) oscila entre los 22 y 58 GPa, es decir en un orden menor al del acero.

Para una serie de materiales no metálicos, sobre todo los compositos plásticos, es característico la anisotropía de las propiedades de resistencia, lo que se emplea exitosamente en la creación de artículos que tienen un campo de fuerzas heterogéneo, por ejemplo, las bóvedas cilíndricas de los recipientes que trabajan bajo presión.

La gran diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica lineal de los plásticos y de los metales exige del diseñador la toma de medidas para la compensación de los cambios de las dimensiones lineales o de las tensiones que surgen durante la creación de dichos materiales.

1.2.2. Factibilidad técnico – económica de la utilización de los materiales no metálicos:

Esta factibilidad se determina, por una parte, a través del déficit ineludible de metales a escala internacional (sobre todo de aceros con determinado contenido de níquel y molibdeno, así como de aleaciones y metales no ferrosos), por otra parte: mediante una fuerte base de materias primas (que en muchos casos resultan prácticamente inagotables); además se determina también por otra serie de factores, entre los que se encuentran: un menor precio de coste, la reducción de los gastos en ensamblaje y explotación, mayor longevidad, sobre todo en artículos que se explotan en las condiciones de interacción agresiva del medio circundante (las industrias química, del petróleo, de producciones de gases y otras), por la menor masa del artículo en comparación con los metálicos, lo que resulta de gran importancia en la fabricación de autos, barcos, aviones y otros equipos y máquinas.

Una circunstancia importante en la producción de materiales no metálicos es que, desde el punto de vista de los gastos energéticos en su producción, son significativamente más baratos que los metales.

El precio de coste de determinados materiales no metálicos, tales como los plásticos vítreos y los plásticos carbonados, sobrepasa el de los aceros al carbono de construcción y se encuentra en los niveles del de los aceros de alta aleación. Sin embargo el efecto económico de su utilización se alcanza como resultado de una brusca reducción de la masa del artículo, de los gastos en fabricación y ensamblaje, así como de los gastos de explotación.

El empleo de los materiales no metálicos, incluso en los diseños más conocidos de las máquinas, abre nuevas perspectivas técnicas y económicas. Hace relativamente poco tiempo se publicó que en Japón fue creado un motor de combustión interna para automóviles totalmente de materiales cerámicos; lográndose incrementar su potencia conjuntamente con su masa, además de reducirse el gasto de combustible y lo más importante: se eliminó la necesidad de emplear sistema enfriamiento.

De todo lo expuesto se puede arribar a la siguiente conclusión: el éxito o fracaso en la utilización de los materiales no metálicos, en uno u otro caso, totalmente depende de su correcta selección; teniendo en cuenta sus propiedades físico – mecánicas, tecnológicas y otras, así como también de las condiciones de formación del material, del diseño racional y fabricación del artículo.

1.3. Materiales de avanzada.

En la actualidad, con los progresos científico y técnico, cada día se perfeccionan más los materiales tradicionales existentes en las aplicaciones

industriales y se desarrollan otros nuevos, que sustituyen a los anteriores o encuentran nuevas aplicaciones, que deben responder básicamente, en cuanto a propiedades y factibilidad económica a los requerimientos de las máquinas, equipos e instalaciones en los más diversos sectores industriales, con énfasis especial en el **militar**. A estos materiales se les denominan **materiales de avanzada**. Las siguientes áreas tecnológicas están consideradas dentro de la categoría de los materiales de avanzada:

► **Las aleaciones.**

Las aleaciones de los materiales son sustancias químicamente complejas, formadas por la combinación de dos o más componentes, de los cuales al menos el principal es metálico. Las novedades sobre las aleaciones radican en su capacidad de, a través de nuevas técnicas de elaboración, de combinar materiales hasta ahora incompatibles. Esto ha creado aleaciones con nuevas características, tales como altas capacidades térmicas, inalcanzables antes.

Las aleaciones contribuyen a la creación de trabajos y al desarrollo económico con efectividad en la producción de automóviles y de aviones, en la construcción, y en otras industrias donde los materiales se pueden crear para aplicaciones específicas.

Las aleaciones permiten incrementar la capacidad defensiva, al posibilitar la creación avituallamiento militar de mejor calidad y menos costoso.

► **La cerámica.**

Las cerámicas son materiales no metálicos policristalinos, los cuales son utilizados, tanto en forma pura, como de matrices en materiales compuestos. Las cerámicas son ideales para las aplicaciones a alta temperatura, especialmente en máquinas del tipo turbina avanzadas, de manera que sus temperaturas de operaciones, la hace más eficiente, mientras se reduce el peso total. La cerámica ahora se está utilizando para muchas aplicaciones que implicaron previamente los metales, incluyendo herramientas de corte y piezas de automóviles. El problema con cerámica radica en su fragilidad, costo y dificultades de la fabricación. La alta fragilidad hace a las piezas de cerámica extremadamente propensas a sufrir daños por impactos, generalmente dando por resultado fallas catastróficas. La fragilidad puede ser superada usando materiales compuestos de matriz cerámica o por la nueva tecnología de la cerámica superplástica.

La capacidad de la cerámica de ser moldeada permite la creación de configuraciones especializadas y el refuerzo de la cerámica con composites crea materiales de la gran tenacidad. Sin embargo, la cerámica monolítica, lo más probable, es ver su aplicación limitada a las máquinas y turbinas avanzadas; una de estas aplicaciones es el uso de la cerámica en los cojinetes de estas máquinas; los ahorros significativos del peso, en comparación con los cojinetes del metal, permitirán que los motores alcancen velocidades más altas en sus árboles.

La cerámica contribuye a la creación de empleos y al desarrollo económico por varias vías. Su más baja conductividad térmica ayuda a la eficiencia de las máquinas, particularmente para las diesels, mientras que los recubrimientos

cerámicos reducen la fricción entre las piezas de las máquinas automotrices, haciéndolos más prolíficos en el mercado mundial. Además de contribuir con la eficiencia en la producción, la cerámica contribuye al mejoramiento de la calidad ambiental, al beneficiar el ahorro de combustible y al reducir sus emisiones. También al reducir la fricción entre las piezas y disminuir la necesidad de lubricantes, la cerámica contribuye con la defensa y seguridad nacional, reduciendo la necesidad de apoyo logístico y consecuentemente mejora las capacidades globales de la proyección de la defensa de nuestro territorio nacional y nuestra efectividad combativa, en caso de ser agredidos.

La mayor fortaleza en materiales de los japoneses está en la cerámica; sus fibras y polvos cerámicos están considerados, por los expertos industriales, como los de mayor calidad en el mundo: las fibras de las Firmas Ube's "Tyranno", Nippon Carbon's "Nicalon" y "Hi- Nicalon" están avaladas como las mejores fibras de carburo de silicio para composites cerámicos. Japón clasifica actualmente como el primero en el mundo en la aplicación de componentes cerámicos monolíticos, tales como rotores del turbocargadores para máquinas automotrices; mientras que otros países, tales como los Estados Unidos y Alemania, han invertido más sus recursos en desarrollar los compuestos de cerámica para las aplicaciones estructurales.

➡ **Los compositos.**

Son los materiales que están integrados por fibras incrustadas en una matriz. El material de la matriz en forma del polvo o líquido se combina con las fibras reforzadoras en un molde, donde la mezcla es sometida al calor y presión para la obtención de piezas. Diversos materiales pueden servir como matriz, incluyendo los metales, la cerámica, y los plásticos. La característica de los compositos, que los hace ser los materiales más atractivos, es su capacidad de proporcionar resistencia y rigidez incrementadas en pesos más pequeños que los necesarios en los materiales convencionales. La reducción de su peso permite mejoras significativas en aplicaciones militares y civiles. Por ejemplo, los materiales compuestos reducen el peso en vacío (sin cargas) de las aeronaves y aumentan las fracciones del combustible, lo que conduce a su menor y más bajo costo al utilizar menos combustible para realizar una misión dada; para los aviones de gran tamaño, esto se traduce en economía simple, en las operaciones de compra-venta con el exterior. Para el avión militar los compositos reducen el peso, y por lo tanto el coste del ciclo vital y el uso de combustible. También, los materiales compuestos se prestan bien a las aplicaciones estratégicas: el cuarenta por ciento del peso estructural del F-22 será de compositos poliméricos y es altamente probable que la aviación civil de avanzada también haga un alto uso de los mismos. El examen y las reparaciones de los componentes estructurales fabricados de compositos continúan siendo un reto, tanto para la aviación civil, como militar.

Existen dos tipos de compositos: en uno las fibras se mezclan uniformemente con la matriz, dando origen a un material con características isotrópicas; el segundo tipo involucra a los compositos con las fibras alineadas en una dirección específica para crear materiales con mucha mayor resistencia en dirección a las cargas más grandes. Mientras que los materiales compuestos

ofrecen numerosas ventajas en peso y eficiencia del combustible, su aplicación se ha limitado algo hasta la fecha en el mundo comercial: una razón es que su costo de fabricación continúa siendo substancialmente más elevado que el de los metales, debido a la gran cantidad de trabajo manual implicada y los ahorros en peso no siempre justifica su uso. Sin embargo, si su proceso de producción puede ser automatizado, el costo de su fabricación podría llegar a competir con los metales.

Los compositos constituyen la clave para fabricar automóviles más ligeros, con el mejoramiento de la eficiencia del combustible, sin sacrificar su seguridad, lo cual hace que las nuevas generaciones de automóviles de los EE.UU., Europa y Japón tengan una alta rivalidad en el mercado mundial. Los compositos contribuyen a la eficiencia del combustible y a la competitividad de la industria aeroespacial por las mismas razones. Los nuevos compositos se están introduciendo ya en las partes superficiales (no estructurales) de edificios y probablemente en el futuro serán utilizadas para los elementos estructurales, contribuyendo con la salud global de la industria de construcción.

La capacidad de compositos de reducir el peso manteniendo la resistencia potencialmente puede contribuir con el perfeccionamiento de la defensa nacional y la elevación de la capacidad combativa también, a través de la creación de equipamientos defensivos y combativos de bajo peso.

En los compositos de matriz metálica se utiliza el metal, generalmente, en la forma de polvo, que se combina con las fibras reforzadoras por moldeo en caliente. Los compuestos de la matriz metálica (**MMC**, sus siglas en Inglés) tienen propiedades ventajosas: altas resistencia mecánica, rigidez, resistencia al desgaste y son de elevadas propiedades térmicas; son especialmente utilizados para trabajar a elevadas temperaturas, como por ejemplo en los motores de aviones. Muchos compositos de matriz metálica se pueden elaborar por corte en máquinas del mismo tipo que las empleadas tradicionalmente en las operaciones de corte para los metales tradicionales, inclusive, algunos pueden ser soldados. Los materiales de la matriz incluyen al níquel, a las superaleaciones, a las aleaciones titanio y de aluminio, al magnesio, al cobre, a las aleaciones intermetálicas y a los aceros. Las fibras incluyen, el carburo del silicio (SiC), a los alambres de metales refractarios y las fibras del carbón, entre otros.

Los compositos de matriz metálica tienen la potencialidad de afectar perceptiblemente en el futuro a los sistemas de propulsión, así como a las armaduras de los aviones. Un composito de la matriz metálica que está siendo investigado es el reforzado con fibras de titanio, que es cerca de tres veces más fuerte para un peso dado, que el de las superaleaciones de níquel a temperaturas hasta aproximadamente 830°C.

La cerámica es atractiva como matriz para los compositos en aplicaciones aeroespaciales porque soportan un incremento de las temperaturas en las conexiones de entrada de la turbina, mientras que bajan el peso total. Al propio tiempo y desgraciadamente, las matrices cerámicas son frágiles, costosas y de difícil fabricación. La alta fragilidad de las piezas de cerámica pura, que las hace extremadamente propensas a sufrir daños por impacto, puede ser superada usando compositos de matriz cerámica.

Las Firmas Europeas lideran en el desarrollo y aplicación de los composites de matriz cerámica (**CMC**), aunque dependen de la alta calidad y bajo costo de las fibras cerámica disponibles de los japoneses.

Los CMC primeramente apuntaban hacia aplicaciones militares y aeroespaciales, a pesar de que continuaran dependiendo de las fibras reforzadoras de Japón, sin embargo, la industria pronosticó que los principales sectores para la aplicación de los CMC serían los industriales, tales como en quemadores radiantes y en los intercambiadores de calor.

Los composites de matrices poliméricas (**PMC**, sus siglas en Inglés) están muy difundidos en un gran número de aplicaciones, incluyendo la aviación civil militar, equipos industriales y componentes automotores; por sus excelentes relaciones **resistencia - peso** y flexibilidad del diseño. Mientras que los costos elevados de los procesos de fabricación continúan limitando su introducción a gran escala en aplicaciones avanzadas. Los expertos industriales consideran que su aceptación cada vez mayor en las industrias automovilística y aeroespacial comercial compensará la contracción creciente de los mercados militares. Los japoneses marchan al frente en algunos procesos de fabricación de estos composites, tales como la covulganización y el mecanizado, mientras que las compañías europeas han alcanzado avances importantes en el moldeo por compresión y en los procesos de contrachapado.

Actualmente, los únicos sistemas comerciales que usan composites de matriz metálica son las armaduras de los satélites, pero estos materiales tienen un potencial significativo en los discos de turbina para los motores de aviones, donde pueden bajar el peso de sus elementos hasta aproximadamente un 50 %.

Los Estados Unidos y Francia marcan nuevos rumbos en la investigación de los composites carbono-carbono y siguen siendo los líderes mundiales en su tecnología; debido a su capacidad de soportar altas temperaturas y tensiones, estos composites fueron desarrollados originalmente para ser usados en los inyectores de misiles y en los vehículos de reingreso (como por ejemplo los trasbordadores espaciales), pero se está considerando su aplicación creciente en otras tecnologías, tal como la fabricación de frenos de aviones. Debido a que su uso ha estado limitado por los altos costos de fabricación, muchas de las investigaciones actuales han sido orientadas hacia el desarrollo de métodos de producción más eficientes, aunque un equipo francés del Centro de Estudios del Espacio Aéreo desarrolló recientemente un método de fabricación que podría reducir el costo de materiales acabados. Las Compañías Japonesas son las punteras del mundo en la tecnología de fibras entrecruzadas carbono-carbono.

➡ **Los materiales electrónicos.**

Incluyen a varios semiconductores, cuyas propiedades electrónicas pueden ser controladas fácilmente. Las mejoras en los materiales electrónicos combinadas con las mejoras en las técnicas de fabricación sustentan una variedad de aplicaciones civiles y militares que abarcan desde la proyección de la imagen médica hasta los procesadores de la señal para los sistemas militares.

Generalmente las Firmas Japonesas y de Europa Occidental van delante de los Estados Unidos en la tecnología para los materiales electrónicos y fotónicos, particularmente en la tecnología para producir discos de silicio para los dispositivos microelectrónicos y están aproximadamente en la tecnología para producir discos de arseniuro de galio (GaAs), que es la alternativa principal al silicio como material semiconductor para substratos, además se está trabajando para mejorarlos, bajando las densidades de los defectos o formando una capa de aislamiento que podría ampliar sus aplicaciones. Los substratos de GaAs, sin embargo, están afrontando la competencia de los revestimientos de silicio, que tienen un mercado mucho más grande y son mucho más baratos. Japón arrastra a los Estados Unidos y Europa en otro material alternativo: el germanio- silicio.

➤ **Los materiales fotónicos.**

Constituyen una gran variedad de materiales electrónicos especiales. Las tecnologías específicas bajo materiales fotónicos incluyen los láseres semiconductores, los láseres ordenadores y los detectores. Éstos abarcan los transmisores o las fuentes y los receptores usados en cualquier sistema óptico. La interoperabilidad de las tecnologías de la información con los materiales fotónicos y los dispositivos opto-electrónicos en general es crítica para toda la industria de las comunicaciones. Así, las áreas secundarias de la tecnología de las rutas de la telecomunicación / datos, de los materiales fotónicos y de la opto-electrónica se deben considerar mancomunadamente.

Hay dos clases básicas de materiales fotónicos: materiales electrónicos con propiedades ópticas controlables y apropiadas para sensores óptico-electrónicos (GaAs y GaAlAs) y cristales de sílice para la transmisión a larga distancia de señales ópticas. Por permitir más rápidamente la computación y transmisión de la información sobre anchos de bandas más extensos, los materiales fotónicos realizan una contribución particularmente importante al aparejar la tecnología de la información mediante la tolerancia del acceso distribuido a la información que se extiende desde la diversión por multi-media hasta el diagnóstico médico.

Los materiales fotónicos también son ampliamente utilizados en las aplicaciones militares, lo que incluye:

- ❖ La comunicación y navegación.
- ❖ El radar láser.
- ❖ La guerra electrónica.
- ❖ La dirección y control de sistemas de armamentos estratégicos y de vehículos sin tripulación.
- ❖ Los sensores (que incluyen: sondas de profundidades y de ultrasonido, giroscopios y estructuras planas de datos focales).
- ❖ Simulación y entrenamiento.

En todas estas aplicaciones los componentes dominantes implican los sensores y los detectores, las matrices láser y las redes de comunicaciones.

➤ **Los materiales de alta densidad energética.**

Incluyen a los explosivos, las municiones y a los propulsores mejorados. Los propulsores avanzados incrementan el rendimiento de las cargas impelentes de los cohetes y ayudan a reducir las columnas de humo visibles bajo ciertas condiciones atmosféricas, por esta razón disminuyen el potencial para la detección de aviones en pleno vuelo. Los nuevos explosivos son muy potentes y pueden aumentar perceptiblemente la efectividad de la precisión dirigida de las armerías, tales como misiles y torpedos, contra blancos duros. Los nuevos explosivos aérocarburantes y los explosivos avanzados podrían conducir a armas convencionales mejoradas, que serían más efectivas contra sus blancos previstos. Mientras que las aplicaciones principales de los materiales de alta densidad energética son militares, también tienen algunas aplicaciones para el espacio cósmico con fines pacíficos.

Rusia es el líder mundial en cargas propulsoras avanzadas, con trabajo en oxidantes avanzados y otras claves tecnológicas, en las que aventajan a los Estados Unidos y a todos los países de Europa Occidental y Japón.

► **Los materiales para viales e infraestructura.**

Los materiales para viales e infraestructura incluyen las nuevas pavimentaciones hechas de asfalto reciclado y materiales familiares, tales como el cemento. Además de los materiales que se están creando específicamente para las aplicaciones de la infraestructura, los materiales más viejos, tales como el cemento, se están mejorando con una comprensión mejor su estructura y la incorporación de fibras microscópicas formando una estructura de composito. Estos nuevos materiales, muchos de los cuales se utilizan ya a gran escala internacionalmente, harían una contribución significativa a la mejora en la infraestructura física del transporte. El efecto sobre la creación de nuevas fuentes de empleo y el crecimiento del desarrollo económico, serían ambos directamente a través de la creación de empleos en el sector del transporte e indirectamente, a través de la creación de empleos en otros sectores que confían en la disponibilidad de una mejor transportación y más económica.

Estos materiales también contribuirían a mejorar las características de la supervivencia de la infraestructura en caso de huracanes, terremotos y otros desastres naturales.

Aunque los Estados Unidos han liderado el desarrollo y uso del concreto del alto rendimiento (HPC), con resistencias a la compresión por encima de los 70 MPa, varios países se están moviendo agresivamente para sacar provecho de la tecnología de los HPC, incluyendo Canadá, Francia, Japón, Noruega y Suecia. En Francia, por ejemplo, los diseñadores utilizan rutinariamente HPC con resistencias a partir del 56 y hasta 85 MPa en puentes y edificios. Además de HPC, varios países, incluyendo Gran Bretaña, Francia, Alemania y Suecia están obteniendo avances significativos en las construcciones con concretos químicamente resistentes y de alta precisión.

En Francia, están siendo utilizados los revestimientos superficiales de alto rendimiento para las pavimentaciones de asfalto, las cuales requieren de un equipamiento especial para su colocación. El asfalto de alto rendimiento (HPA) es también un foco de interés en Alemania, donde el asfalto engomado mezclado en caliente y los pavimentos reivindicados de asfalto son

ampliamente utilizados. La introducción paulatina en Suecia y Gran Bretaña de bloques y adoquines a partir de cenizas voladoras pudo demostrarse comercialmente viable.

Independientemente de que los Estados Unidos tempranamente asumieron el liderazgo en el desarrollo e introducción del acero de alto rendimiento (HPS) con un rendimiento acentuado de hasta 700 MPa, el resto del mundo desarrollado lo ha alcanzado recientemente y ha tomado liderazgo, así, los fabricantes de acero en Japón y Europa han utilizado una nueva tecnología para superar dos de los problemas principales en la producción de la nueva clase de aceros templados y revenidos: el alto consumo energético debido al calentamiento reiterado, enfriamiento y recalentamiento y el requerimiento de gran cuidado durante el proceso de fabricación para que los empalmes soldados tengan las mismas características deseables que el material base. Japón es actualmente el líder mundial en HPS soldable y termorresistente; durante los últimos años, los productores japoneses y europeos han reportado propiedades mecánicas perceptiblemente mejoradas para los aceros producidos usando un proceso controlado termomecánico especial y han implantado los recursos para producir estos aceros.

Existe un gran mercado potencial para los materiales compuestos avanzados (ACM) en la rehabilitación de la infraestructura de las carreteras, pero los ACM no son económicamente viables en la mayoría de las aplicaciones civiles en los niveles del coste actual. Aunque hay un buen número de puentes de estos composites en Europa y Japón. Japón se le ha ido muy por delante a los Estados Unidos en el desarrollo de este nuevo mercado.

➡ **Los materiales estratégicos (de sintonización).**

La estrategia militar, al emplear materiales raros, facilita el control o reducción de la sintonización de los sistemas armamentistas, lo que sólo resulta posible en conjunción con un proceso sofisticado de diseño, que incorpore la sintonización como un parámetro de funcionamiento importante. Hasta el momento, el énfasis ha sido sobre la sintonización de los radares, es por ello que los materiales absorbentes para radares han constituido el foco del desarrollo. El desafío continuo es desarrollar materiales nuevos y más ligeros que se integren con mayor facilidad dentro de los sistemas militares; un reto particular siempre serán los motores adyacentes de las turbinas, donde las demandas del comportamiento a altas temperaturas requieren de las propiedades de los radares.

Los **materiales estratégicos incluyen** a los **recubrimientos especiales** y a los **materiales** que pueden ser **conformados por métodos especiales**.

Las sintonizaciones son aquellas características, por las cuales estos sistemas pueden ser detectados, reconocidos y ocupados. La modificación de estas sintonizaciones puede mejorar la supervivencia de los sistemas militares, conduciendo a la efectividad mejorada y a la reducción de los accidentes fatales.

Europa y Japón han quedado a la zaga de los EE.UU. en la tecnología aplicada de las sintonizaciones, según lo evidenciado por los programas de la aviación de los EE.UU., tales como el F-22, el B-2 y el F-117A. La mayor parte del trabajo aplicado de sintonización de Europa y Japón involucra a la

conformación básica, las técnicas de recubrimientos de materiales y la experimentación para los requisitos de explotación. Europa ha estado liderada por Francia, Suecia, Alemania y el Reino Unido en varios tipos y niveles de aplicaciones poco observables.

Las aplicaciones sobre los aviones de combate han estado generalmente en los niveles fundamentales, utilizando, sobre todo, capas absorbentes, configuraciones estructurales delimitadas y estructuras absorbentes. Las aplicaciones parecen estar limitadas preferentemente a las áreas con los retornos más elevados de las sintonizaciones, más que a las armaduras enteras de los aviones. Las Firmas Europeas también están trabajando en aplicaciones de esta tecnología en los misiles cruceros y en los vehículos aerodinámicos inanimados. Los Caza Japoneses Avanzados, como el FS-X, podrían desplegar una tecnología poco observable, pero las Firmas Japonesas están probablemente mejor ubicadas como surtidoras de estos materiales que como usuarios.

► **Los materiales superconductores.**

Son aquellos materiales que conducen la electricidad sin pérdida. Tales materiales se utilizan para los electroimanes de alto-campo en varias aplicaciones, tales como la Física de Alta Energía y máquinas nucleares de simulación de resonancia magnética. También se utilizan para construir instrumentos sensibles para la medición de los cambios en campos magnéticos y después son empleados en instrumentos médicos y en la exploración geológica. Todas estas aplicaciones están basadas en la tecnología existente de los superconductores de baja temperatura (**LTS**), una industria bien establecida.

Los superconductores de alta temperatura (**HTS**) son un descubrimiento relativamente reciente. Proporcionar la comprensión teórica de estos materiales podría contribuir al objetivo de muchos de alcanzar el liderazgo mundial en la Ciencia de los Materiales. Las pérdidas en la transmisión eléctrica podrían ser reducidas si las líneas superconductoras de transmisión a altas temperaturas llegan a ser menos costosas para la generación de energía de trabajo, contribuyendo a un mayor crecimiento económico. Cuando los materiales llegan a ser comercialmente viables, sus efectos podrían también incluir a sistemas de transportación de levitación magnética más baratos y a una mejor infraestructura científica para todos esos campos que utilizan los imanes superconductores.

Probablemente Japón tiene ligeros avances sobre los Estados Unidos y demás países industrializados en los superconductores, basados en un programa de investigación grande y diverso, enfatizando su potencia tanto en las aplicaciones médicas, como en electrónicas. Ambos son aproximadamente iguales dentro de la tecnología de imanes superconductores a baja temperatura, pero cada país tiene diferentes áreas de énfasis: Japón encabeza la aplicación de los imanes LTS en la esfera del transporte, tales como vehículos de levitación magnética y naves de propulsión magnetohidrodinámica, mientras que los Estados Unidos han centrado su atención en los imanes para la Física de Alta Energía, incluyendo la investigación de la fusión. Aunque las

aplicaciones de LTS continúan siendo la fundamentación principal de la investigación del superconductor, los esfuerzos en los superconductores de alta temperatura (HTS) han continuado y el desarrollo de alambres, dispositivos de microonda y detectores del campo magnético se están acercando a la etapa de las aplicaciones. Europa, liderada por Alemania, está rezagada de los líderes mundiales por algunos años. Rusia tiene cierta capacidad, particularmente en LTS para la fabricación de alambres e imanes. Mucha de esta fortaleza se deriva probablemente del trabajo sobre los dispositivos de fusión y los aceleradores de partículas.

1.4. Ejemplo de integración.

Las **estructuras de los aviones** constituyen un **ejemplo** particular de combinar las **herramientas del diseño**, las **técnicas de fabricación** y **materiales específicos** para crear las **estructuras físicas** más **altamente optimizadas**. La tecnología estructural ha sido siempre un programa piloto dominante para el adelanto de la aviación. El uso por Chanute y los hermanos Wright del concepto de la caja reforzada, en vez del anterior: el acercamiento del diseño estructural a la estructura de un pájaro, fue uno de los factores que hizo posible el vuelo tripulado y el uso de la estructura con revestimiento metálico conformado (tal como el DC-3) hizo del transporte aéreo comercial una propuesta económica viable. La tecnología estructural tiene una influencia primaria sobre el peso en vacío del avión, lo que acciona directamente sobre el precio de compra y los gastos de explotación, así como sobre el rango de influencia y la carga útil.

Las estructuras del avión son esenciales para la competitividad en la industria aeroespacial, con impacto sobre los sectores comercial y militar. Las fibras de los composites de matriz polimérica se pueden alinear, formando un material con propiedades anisótropas. Si están diseñados cuidadosamente para una aplicación, tales materiales permiten que una estructura más ligera y pequeña sustituya a una más grande, generalmente enteriza de metal. Hasta ahora, la aplicación de tales estructuras se ha limitado a aquéllas que demandan el rendimiento más alto. Éstos han estado generalmente en la industria aeroespacial, con mayor frecuencia en los sistemas militares. Parte de esta limitación está dada por la dificultad en fabricar las estructuras complejas de los materiales. En el ejemplo de los composites de matriz polimérica, esto se ha manifestado como dificultad en el ordenamiento de las fibras acorde al modelo necesitado; la solución generalmente es costosa, pues requiere de gran intensidad de mano de obra. Para muchas aplicaciones, estos problemas son complicados por la dificultad de diseñar óptimamente con tales materiales.

Las estructuras del avión contribuyen a la conjugación de la creación de trabajo y al crecimiento. También contribuyen a resolver las capacidades combativas y defensivas de los países, incrementando el rendimiento del avión militar.

Capítulo II: Materiales plásticos.

2.1. Obtención y estructura de los polímeros.

Por siglos la humanidad ha obtenido ventajas de la versatilidad de los polímeros en forma de grasas, alquitranes, resinas y gomas. Sin embargo, no es hasta la Revolución Industrial que la Industria Moderna de los Polímeros comenzó a desarrollarse. En las postrimerías de la década del 30 del siglo XIX, Charles Goodyear tuvo éxitos en la producción y uso de la goma natural, a través de un proceso conocido como “**vulcanización**”. Cuarenta años después, el celuloide (un plástico duro formado por nitrocelulosa) fue exitosamente comercializado. A pesar de esos avances, el progreso en la Ciencia de los Polímeros fue lento hasta los años treinta del siglo XX, cuando materiales tales como el vinil, el neopreno, el poliestireno y el nylon fueron desarrollados. La introducción de esos materiales revolucionarios comenzó una explosión en la investigación de los polímeros, que continúa hasta nuestros días.

Incomparables en la diversidad de sus propiedades, polímeros tales como el algodón, la lana, la goma, el teflón y todos los plásticos son usados en casi todas las industrias. Los polímeros naturales y sintéticos pueden ser producidos en un amplio rango de rigidez, resistencia mecánica, resistencia térmica, densidad e inclusive precios. Con la investigación continua dentro de la ciencia y aplicación de los polímeros, ellos están jugando y siempre incrementando un gran rol en toda la Sociedad.

Los plásticos son materiales artificiales obtenidos sobre la base de sustancias orgánicas altamente moleculares (macromoléculas) naturales (hidrocarburos, productos de hidratos de celulosa, lana, albúminas, etc.) o artificiales (**polímeros**: oleofínicos, vinílicos, acrílicos, copolímeros, poliuretanos, aminoplásticos, poliamidas, poliésteres, silicona, etc.). Además de dicha base en su composición forman parte: rellenos, plastificadores, estabilizadores, colorantes, solidificadores (endurecedores) y otras adiciones especiales (ingredientes).

Los rellenos mejoran las propiedades físico-mecánicas. Rellenos como el hollín y el grafito, además de la resistencia, elevan las conductividades térmica y eléctrica de los materiales.

Los plastificantes, que son moléculas pequeñas encargadas de hacer más flexible al plástico, transferirle elasticidad y plasticidad, así como facilitarle su transformación en artículos.

Los estabilizadores le otorgan estabilidad ante la destrucción química de la base altamente molecular bajo la acción de la luz, el calor, el oxígeno, la humedad, las acciones mecánicas. Los cambios irreversibles, debidos a la acción de los factores señalados, están unificados bajo la denominación general de **envejecimiento** de los plásticos.

Si en las sustancias macromoleculares se encuentran pequeñas cantidades de adiciones (1 a 2 % de la masa) de plastificantes, estabilizadores y otros; el

material obtenido se denomina **plástico simple**. En este grupo se encuentran, entre otros: el cloruro polivinílico, el polietileno, el polipropileno; formados básicamente por los polímeros puros de la propia denominación.

Al introducir en la macromolécula, además de las adiciones señaladas, polvo de cuarzo, fibras de vidrio, tejidos y otros, cuya cantidad generalmente constituye del 40 a 70 % de la masa, se obtienen los **plásticos compuestos**.

Las sustancias macromoleculares, que constituyen la base de los plásticos, denominadas también **aglutinantes**, están compuestas por moléculas gigantes de estructuras lineales, ramificadas y espaciales (reticulares). Tales macromoléculas en la mayoría de los casos contienen eslabones estructurales elementales (grupos de átomos), que se repiten reiteradamente y están unidos por las fuerzas del enlace químico. Estas sustancias se denominan **polímeros** (largas cadenas de átomos covalentemente enlazados) y a sus pequeñas estructuras moleculares de partida: **monómeros** (simples unidades químicas, capaces de formar polímeros al unirse). Un polímero típico puede incluir decenas de miles de monómeros y debido a su extensión tan grande es que los polímeros son clasificados como macromoléculas.

Así, por ejemplo: el polímero de polietileno ($\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$) $_n$ se obtiene mediante la polimerización de un número n de monómeros $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ (de moléculas del gas etileno). Los polímeros contienen cientos y miles de átomos, compuestos por una mezcla de polímeros con diferente masa molecular denominada polímero homólogo. Se habla de la masa media, cuyo valor llega hasta ciento de miles de unidades. Con el aumento de la masa molecular cambia el estado de la sustancia, además de sus propiedades físicas y mecánicas. Por ejemplo: un polímero compuesto por 20 eslabones CH_2 , constituye un líquido. El incremento del largo de la molécula origina un plástico sólido y flexible, mientras que el polietileno compuesto de $5 \cdot 10^3$ a $6 \cdot 10^3$ cadenas, posee mayor dureza.

En su mayor parte, cuando se habla de polímeros se hace referencia a moléculas con pesos moleculares de cientos de miles, o aún millones. También se habla generalmente, de **polímeros lineales**. Un polímero lineal (**Fig. 2.1**) es una molécula polimérica, en la cual los átomos se arreglan más o menos en una larga cadena. Esta cadena se denomina *cadena principal*. Las macromoléculas de los polímeros lineales constituyen una cadena de eslabones elementales **A**, cuya longitud en ciento y miles de veces sobrepasa las dimensiones de la sección transversal.

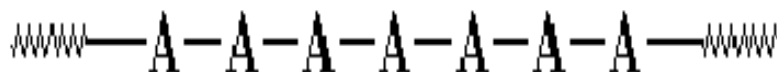


Fig. 2.1 Polímero lineal de átomos A

Por lo general, algunos de estos átomos de la cadena están enlazados a su vez, a pequeñas cadenas de átomos. Estas cadenas pequeñas se denominan **grupos pendientes**. Las cadenas de grupos pendientes son mucho más

pequeñas que la cadena principal (**Fig. 2.2**). Normalmente tienen unos pocos átomos de longitud, pero la cadena principal posee generalmente cientos de miles de átomos.

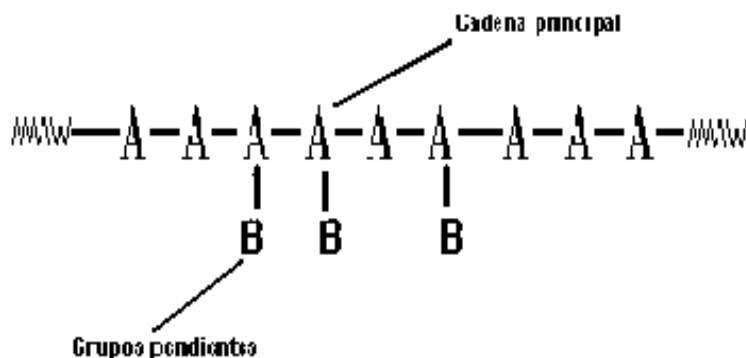


Fig. 2.2. Cadena lineal con grupos pendientes

En los **polímeros ramificados** se tienen ramificaciones laterales con diferente número de eslabones y de su relación con respecto a la longitud de la cadena básica. Por ejemplo:

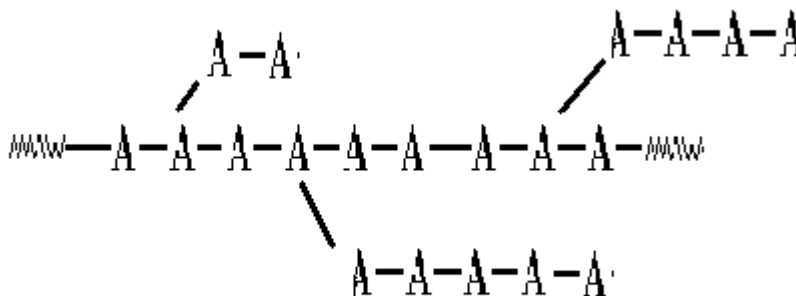


Fig. 2.3. Polímero ramificado

Las macromoléculas en los polímeros lineales y ramificados se encuentran enlazadas entre sí por las fuerzas de la interacción molecular. Mientras más largas sean las cadenas laterales, más débiles serán estas fuerzas y por ello los polímeros ramificados obtenidos son más blandos y elásticos que los lineales. Ambos tipos de polímeros se funden o ablandan con el calentamiento, es por esta razón que se denominan **termoplásticos**, aunque durante el calentamiento pasan de nuevo al estado sólido.

En los **polímeros espaciales (reticulares)**, además de los enlaces intermoleculares entre las moléculas lineales y ramificadas, existen enlaces químicos entre las cadenas básicas. La formación de una estructura reticular

Al realizar la polimerización se emplean catalizadores e iniciadores, que son sustancias destinadas a acelerar la polimerización. La polimerización conjunta de dos o varios monómeros se denomina **copolimerización** (por ejemplo el copolímero de etileno con propileno, se diferencia en propiedades del polietileno y del polipropileno).

Cuando dos monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado, el polímero es denominado obviamente, un **copolímero alternante**:

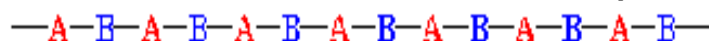


Fig. 2.7. Copolímero alternante

En un **copolímero al azar**, los dos monómeros pueden seguir cualquier orden:

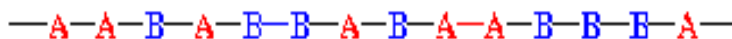


Fig. 2.8 Copolímero al azar

En un **copolímero en bloque**, todos los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el otro tipo de monómeros. Un copolímero en bloque puede ser imaginado como dos homopolímeros unidos por sus extremos.

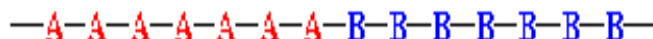


Fig. 2.9. Copolímero en bloque

Un copolímero en bloque bien conocido es el **caucho SBS**, que se emplea para las suelas de los zapatos y también para las cubiertas de neumáticos, y otros donde la durabilidad sea un factor importante. Su cadena principal está constituida por tres segmentos. El primero es una larga cadena de **poliestireno**, el del medio es una cadena de **polibutadieno**, y el último es otra larga sección de **poliestireno**.

El **SBS** es también un tipo de material inusual, llamado **elastómero termoplástico**. Estos son materiales que a temperatura ambiente se comportan como cauchos elastoméricos, pero cuando se calientan, pueden ser procesados como plásticos.

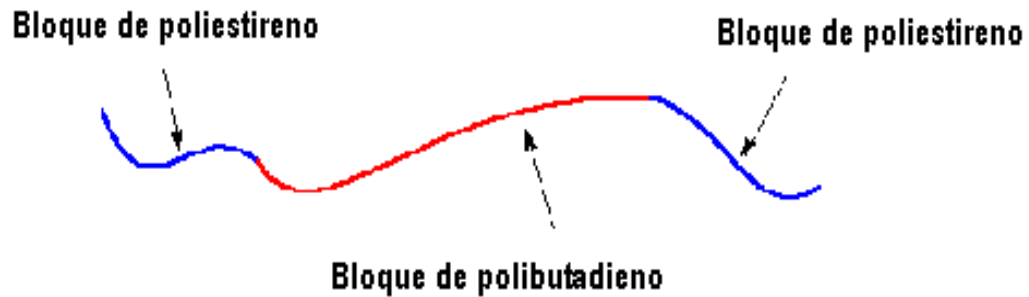


Fig. 2.10. Esquema del caucho SBS.

Cuando las cadenas de un polímero formado a partir del monómero *B* se encuentran injertadas en una cadena polimérica del monómero *A*, se obtiene un **copolímero de injerto**.

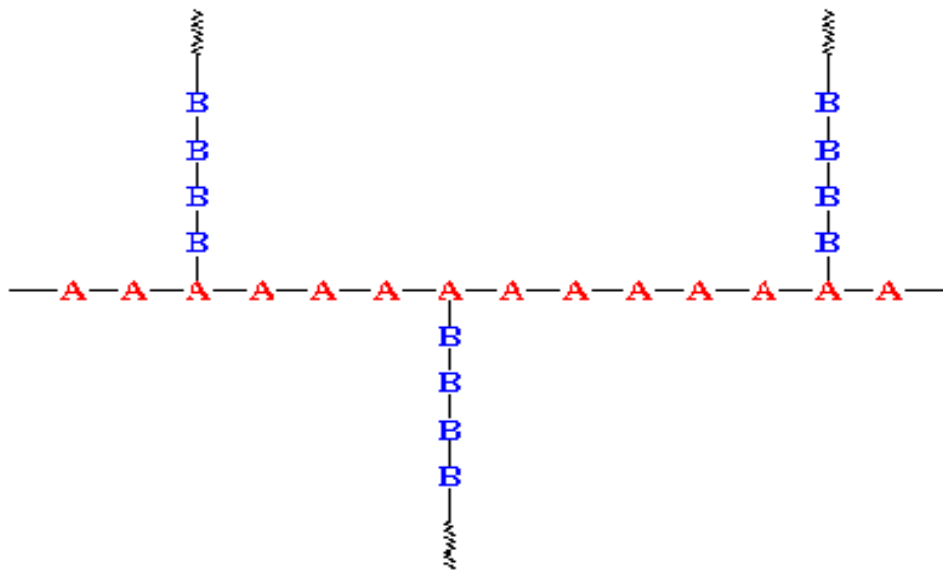


Fig. 2.11. Copolímero de injerto

Un tipo de copolímero de injerto es el **poliestireno de alto impacto**, abreviado en inglés como **HIPS**. Consta de una cadena principal de **poliestireno** y cadenas de **polibutadieno** injertadas en dicha cadena principal. El poliestireno le confiere resistencia al material, en tanto que las cadenas del elastómero polibutadieno le otorgan la elasticidad suficiente como para lograr que sea menos quebradizo.

La **policondensación** consiste en la formación de compuestos macromoleculares polifuncionales como resultado de la condensación. A diferencia de la polimerización aquí tiene lugar el desprendimiento de moléculas

componentes simples en forma de agua, amoníaco, ácido clorhídrico y otras (el desprendimiento de productos colaterales de la reacción).

Durante la policondensación de compuestos bifuncionales se obtienen polímeros lineales (poliamidas, poliéteres, policarbonatos). Los polímeros espaciales se obtienen por la policondensación de sustancias con tres y mayor número de grupos funcionales (aminoplásticos y fenoplásticos). La policondensación puede ser acelerada con la introducción de catalizadores.

Las propiedades de los polímeros se determinan por:

- La propiedad química.
- La forma de las moléculas.
- El tipo de enlace entre las moléculas.
- La polidispersión.
- La masa molecular, que es una característica importante, que influye fuertemente sobre las propiedades de los polímeros.

Con el incremento de la media molecular de la masa se elevan la resistencia mecánica, la dureza, la elasticidad la inercia química ala acción de diferentes agentes y cambian otras propiedades.

Por ejemplo: con el aumento de la masa molecular del poliestireno desde 3120 hasta 624 000 la temperatura de ablandamiento aumenta de 105 a 180° C; los compuestos poliméricos sílico-orgánicos, constituidos por 100 a 120 eslabones elementales y unidos entre sí por enlaces químicos (grado de polimerización) constituyen líquidos viscosos, pero con un grado de polimerización de 1000 a 1500 son sustancias sólidas elásticas.

La estructura química de los polímeros determina tales propiedades como su estabilidad ante la acción de agentes químicos disolventes, a las altas temperaturas y sus propiedades dieléctricas. En particular resisten bien la acción de los ácidos y álcalis y poseen capacidad antiinflamatoria, los polímeros que contienen en el monómero halógenos. La estabilidad ante la luz de los materiales se eleva significativamente con la introducción en la macromolécula de flúor y de grupos de nitruros (CN).

El carácter de los enlaces entre los eslabones elementales de las macromoléculas influye fuertemente en las propiedades de los polímeros. Así, los polímeros con carbocadenas, que contienen enlaces saturados de carbono, son muy estables ante la acción de ácidos , álcalis y otros medios agresivos. Los polímeros con heterocadenas, que contienen enlaces complejos de éteres, acetatos y aminos, poseen menor estabilidad química ante los ácidos y álcalis.

La forma de la macromolécula también influye sobre las propiedades de los polímeros: mientras más alargada y menos ramificada sea la macromolécula del polímero, más elevadas serán su resiliencia y resistencia mecánica y menor su solubilidad en diferentes medios.

Existen tres aspectos por los cuales los polímeros actúan de modo distinto a las moléculas pequeñas y las razones son un poco más complicadas que decir simplemente "porque son más grandes". Los tres aspectos se denominan por lo general:

- Enredo de las cadenas.
- Adición de fuerzas intermoleculares.
- Escala de tiempo del movimiento.

2.1.1. Enredo de las cadenas.

Si se tiene en cuenta que la mayoría de los polímeros son polímeros lineales; es decir, son moléculas cuyos átomos se encuentran unidos en una larga línea, formando una inmensa cadena. Generalmente, aunque no siempre, esta cadena no es ni recta ni rígida, sino flexible. Se tuerce y se dobla formando una enredada maraña. Las cadenas tienden a torcerse y envolverse entre sí, de modo que las moléculas del polímero formarán colectivamente una enorme maraña enredada.

Cuando un polímero está cercano a la temperatura de transición vítrea o de fusión, las cadenas pueden ser retiradas una a una sin grandes dificultades, pero en estado sólido las cadenas se encuentran tan enrolladas entre sí, que es difícil desenrollarlas. Esto es lo que hace tan fuertes a muchos polímeros en materiales como plásticos, pinturas, elastómeros, y composites.

2.1.2. Adición de fuerzas intermoleculares.

Todas las moléculas, tanto las pequeñas como las poliméricas, interactúan entre sí promoviendo la atracción electrostática. Algunas moléculas se atraen más que otras. Las moléculas polares lo hacen mejor que las no polares. Por ejemplo, el agua y el metano poseen pesos moleculares similares. El peso molecular del metano es 16 y el del agua 18. A temperatura ambiente, el metano es un gas y el agua un líquido. Esto es porque el agua es muy polar, lo suficiente como para que sus moléculas se mantengan unidas como líquido, mientras que el metano es no polar y por lo tanto, sus moléculas no permanecen unidas en absoluto.

Como ya se ha señalado, las fuerzas intermoleculares afectan tanto a los polímeros como a las moléculas pequeñas. Pero con los polímeros, estas fuerzas se combinan extensamente. Cuanto más grande sea la molécula, habrá más para ejercer una fuerza intermolecular. Aún cuando sólo las débiles fuerzas de Van de Waals estén en juego, pueden resultar muy fuertes para la unión de distintas cadenas poliméricas. Esta es otra razón por la cual los polímeros pueden ser muy resistentes como materiales. El polietileno, por ejemplo, es muy apolar. Sólo intervienen fuerzas de Van der Waals, sin embargo es tan resistente que es utilizado para la confección de chalecos a prueba de balas.

2.1.3. Escala de Tiempo del Movimiento.

Un grupo de moléculas pequeñas puede moverse mucho más rápido y más caóticamente cuando éstas no se encuentran unidas entre sí. Si se las une a lo largo de una extensa cadena, se desplazarán más lentamente.

Esta baja velocidad de movimiento hace que los polímeros hagan cosas inusuales. Al disolver un polímero en un solvente, la solución resultará mucho más viscosa que el solvente puro. De hecho, la medición de este cambio de viscosidad se emplea para estimar el peso molecular del polímero.

2.2. Cristalinidad en los polímeros.

Las propiedades de los polímeros dependen de su estructura. En su mayoría, los polímeros tienen una estructura amorfa (del tipo vidrio); sin embargo, algunos polímeros lineales y de reticulación raro, pueden formar zonas rigurosamente ordenadas, es decir, tienen **parcialmente** una **estructura cristalina**, lo que conduce a la elevación de la resistencia mecánica, dureza y estabilidad térmica. En el caso de la estructura cristalina se incrementa la interacción molecular, pero se reduce la flexibilidad de las moléculas.

La relación de los volúmenes de todas las zonas cristalinas de los polímeros entre su volumen total se denomina **grado de cristalinidad**, que es una de las características más importantes de los polímeros. Un alto grado de cristalinidad (60 a 80 %) poseen los fluoplásticos, los policarbonatos, el propileno y el polietileno de alta densidad.

¿Pero qué tipo de ordenamiento suelen formar los polímeros?

Suelen alinearse estando completamente extendidos, como si fueran una pila de maderos.

Pero no siempre pueden extenderse en línea recta. De hecho, muy pocos polímeros logran hacerlo, y esos son el polietileno de peso molecular ultra-alto (el polietileno lineal se produce normalmente con pesos moleculares en el rango de $2 \cdot 10^5$ a $5 \cdot 10^5$, pero puede ser mayor aún. El **polietileno con pesos moleculares de $3 \cdot 10^6$ a $6 \cdot 10^6$** se denomina polietileno de **peso molecular ultra-alto**, o **UHMWPE**. El UHMWPE se puede utilizar para hacer fibras que son tan fuertes que sustituyeron al Kevlar para su uso en chalecos a prueba de balas. Grandes láminas de éste se pueden utilizar en lugar de hielo para pistas de patinaje) y las aramidas como el **Kevlar** (se utiliza para hacer objetos tales como chalecos a prueba de balas y neumáticos de bicicleta resistentes a las pinchaduras; si fuera necesario, con el Kevlar hasta se podrían hacer neumáticos de bicicleta a prueba de balas) y el **Nomex** (conjuntamente con el Kevlar se emplea en la fabricación de anti-llamas). La mayoría de los polímeros se extienden sólo una corta distancia para luego plegarse sobre sí mismos. Como puede verse en la **figura 2.12**.

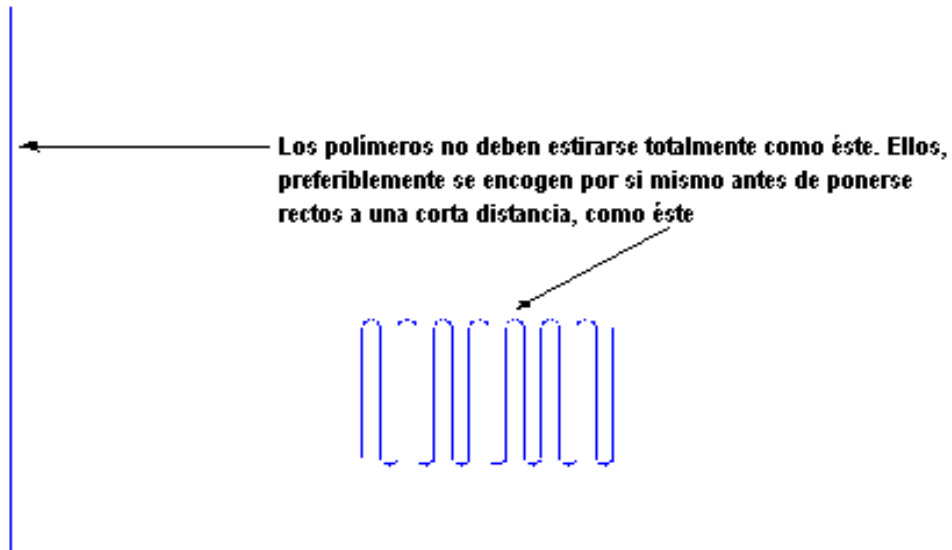


Fig. 2.12. Extensión del UHMWPE

En el caso del polietileno, las cadenas se extienden alrededor de 10 nm antes de plegarse. Pero no sólo se pliegan de esta forma. Los polímeros forman apilamientos a partir de esas cadenas plegadas. La **figura 2.13** representa uno de esos apilamientos, llamado **lamella**.

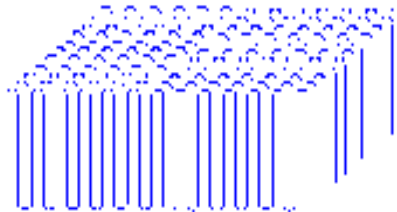


Fig. 2.13. Esquema de una lamella

No siempre todo resulta tan ordenado. A veces, una parte de la cadena está incluida en este cristal y otra parte no. Cuando esto ocurre, se obtiene el desorden que muestra en la **fig. 2.14**.

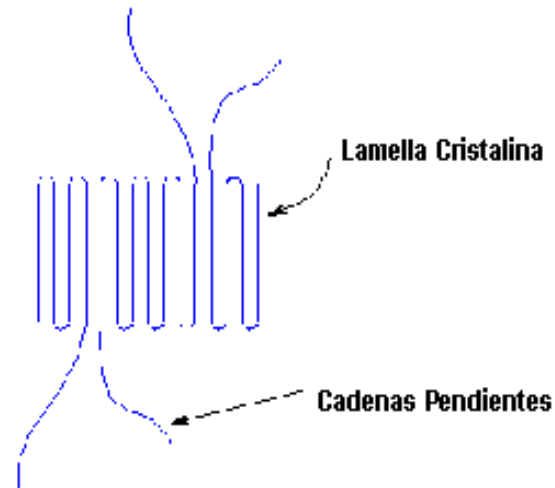


Fig. 2.14. Modelo de distribución de una lamella en un polímero cristalino

Un **polímero cristalino** tiene en realidad **dos componentes**: la **porción cristalina** que está en la lamella y la **porción amorfa**, fuera de la lamella. Al observar la **figura** ampliada (2.15.) de una lamella, se ve cómo están dispuestas las porciones cristalina y amorfa.

Como puede observarse, una lamella crece como los rayos de una rueda de bicicleta, desde un núcleo central. A veces, se suele denominar una **lamella** como **fibrillas lamellares**. En realidad crecen en tres dimensiones, por lo que se asemejan más a una esfera que a una rueda. Toda esta esfera se llama **esferulita**. En una porción de polímero cristalino, existen varios millones de esferulitas.

Entre medio de la lamella cristalina hay regiones en las que no existe ningún orden en la disposición de las cadenas poliméricas. Dichas regiones desordenadas son las porciones amorfas.

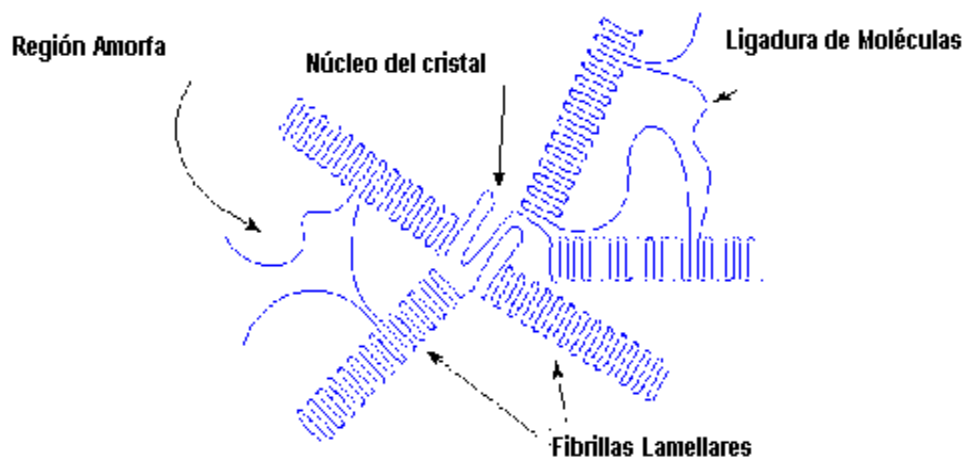


Fig. 2.15. Esferulita de un Polímero Cristalino.

Como puede verse también en la figura, una única cadena polimérica puede formar parte tanto de una lamella cristalina como de una porción amorfa. Alguna

cadena incluso comienzan en una lamella, atraviesan la región amorfa y finalmente se unen a otra lamella. Dichas cadenas reciben el nombre de **moléculas- vínculo**.

Por lo tanto, ningún polímero es completamente cristalino. La cristalinidad hace que los materiales sean resistentes, pero también quebradizos. Un polímero totalmente cristalino sería demasiado quebradizo como para ser empleado como plástico. Las regiones amorfas le confieren *ductilidad* al polímero, es decir, la habilidad de poder plegarse sin romperse.

Pero para fabricar fibras, se desea que los polímeros sean lo más cristalinos posible. Esto es porque una fibra es en realidad un largo cristal.

Muchos polímeros presentan una mezcla de regiones amorfas y cristalinas, pero algunos son altamente cristalinos y otros son altamente amorfos. A continuación se presentan polímeros que tienden hacia dichos extremos:

Ejemplos de polímeros altamente cristalinos:

- ▶ Polipropileno.
- ▶ Poliestireno sindiotáctico.
- ▶ Nylon.
- ▶ Kevlar y Nomex.
- ▶ Policetonas.

Ejemplos de polímeros altamente amorfos:

- ▶ Polimetilmetacrilato.
- ▶ Poliestireno atáctico.
- ▶ Policarbonato.
- ▶ Poliisopreno.
- ▶ Polibutadieno.

¿Pero por qué algunos polímeros son altamente cristalinos y otros son altamente amorfos? Existen dos factores importantes: la estructura polimérica y las fuerzas intermoleculares.

2.2.1. Cristalinidad y estructura polimérica.

Ante todo conviene definir un concepto básico, que permite una mejor interpretación de la relación entre cristalinidad y estructura en los polímeros: Tacticidad, que es la forma en que se encuentran dispuestos los grupos pendientes a lo largo de una cadena polimérica. Este término se emplea ampliamente cuando se trata de los polímeros vinílicos (polímeros obtenidos a partir de monómeros vinílicos; es decir, pequeñas moléculas conteniendo dobles enlaces carbono-carbono; constituyen una gran familia de polímeros).

La estructura de un polímero afecta en gran medida a la cristalinidad. Si es regular y ordenada, el polímero se empaquetará fácilmente en forma de cristales; de lo contrario, no. Para comprender mejor esta situación, se puede tomar el ejemplo del **poliestireno**. Como puede observarse en los ejemplos expuestos arriba, existen dos clases de poliestireno: el **atáctico** (plástico rígido y completamente amorfo; no cristaliza en absoluto) y el **sindiotáctico** (capaz de cristalizar y ser empleado para hacer fibras en objetos tales como alfombras, tanto para interiores como exteriores).

Si todos los grupos fenilo se encuentran del mismo lado de la cadena, se dice que el polímero es **isotáctico**. Si los grupos fenilo aparecen

alternadamente a ambos lados de la cadena, se dice que el polímero es **sindiotáctico**. Si los grupos fenilo están distribuidos al azar a izquierda y derecha, sin ningún ordenamiento particular, entonces el polímero es **atáctico**.

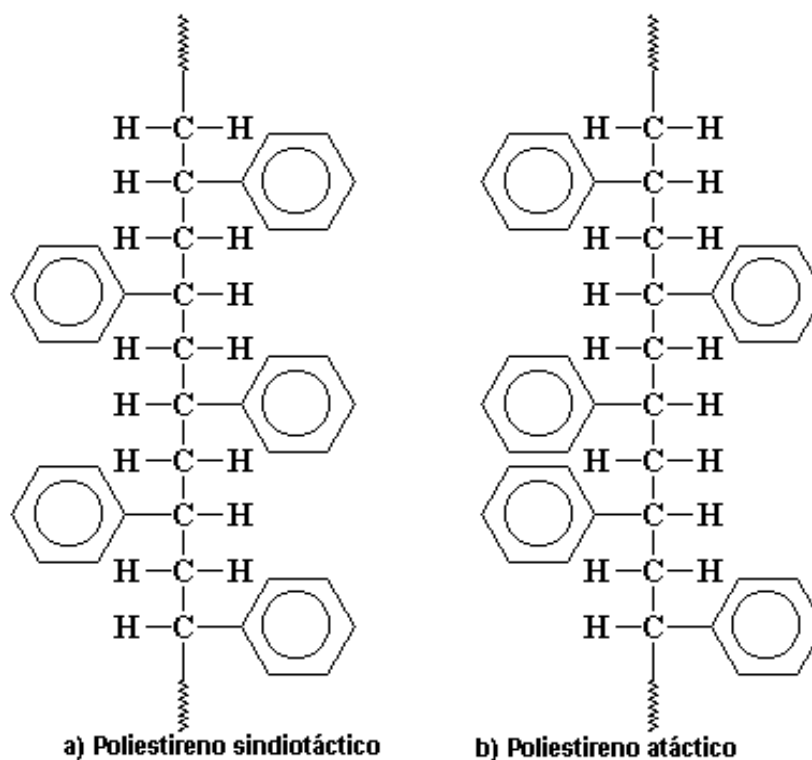


Fig. 2.16. Variedades estructurales de poliestireno

El poliestireno sindiotáctico es muy ordenado, ya que los grupos fenilo se sitúan alternativamente a ambos lados de la cadena. Esto significa que puede empaquetarse fácilmente formando cristales.

Pero el poliestireno atáctico no tiene ese orden. Los grupos fenilo están dispuestos al azar, ya sea hacia uno u otro lado de la cadena. Sin ordenamiento, las cadenas no pueden empaquetarse correctamente. Por lo tanto el poliestireno atáctico es altamente amorfo.

Otros polímeros atácticos como el polimetilmetacrilato y el policloruro de vinilo también son amorfos. Los polímeros estereoregulares como el polipropileno isotáctico y el politetrafluoroetileno son altamente cristalinos.

El polietileno es otro buen ejemplo. Puede ser cristalino o amorfo. El polietileno lineal es casi 100% cristalino, pero el ramificado no puede empaquetarse en la forma que lo hace el lineal, por lo tanto, es altamente amorfo.

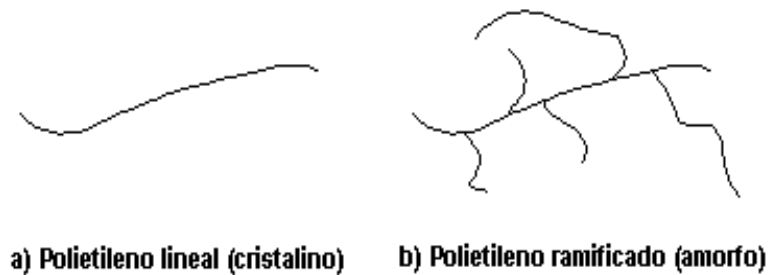


Fig. 2.17. Tipos estructurales de polietileno

2.2.2. Cristalinidad y fuerzas intermoleculares.

Las fuerzas intermoleculares pueden ser de gran ayuda para que un polímero pueda formar cristales. Un buen ejemplo es el nylon. En la **figura 2.18** puede verse que los grupos polares amida de la cadena principal del nylon 6,6, se encuentran fuertemente unidos entre sí a través de sólidos enlaces por puente de hidrógeno. Esta unión tan fuerte mantiene juntos a los cristales.

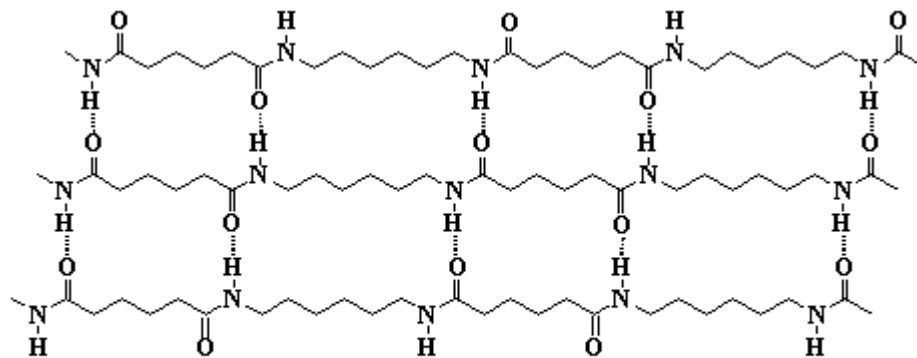


Fig. 2.18. Enlace por puente de hidrógeno en el nylon

Para saber la cantidad de polímero que es amorfa y la cantidad que es cristalina se emplea la calorimetría diferencial de barrido, que se abordará más adelante.

2.3. Propiedades de los polímeros.

2.3.1. Propiedades térmicas de los polímeros. Temperatura de transición vítrea “T_v” (“T_g”).

Al dejarse un balde u otro objeto de plástico a la intemperie durante el invierno se puede notar que se agrieta o rompe con mayor facilidad que durante

el verano; este fenómeno es conocido como **transición vítrea**. Esta transición es algo que sólo le ocurre a los polímeros, lo cual es una de las cosas que los hacen diferentes. Hay una cierta temperatura (distinta para cada polímero) llamada **temperatura de transición vítrea, o T_g** . Cuando el polímero es enfriado por debajo de esta temperatura, se vuelve rígido y quebradizo, igual que el vidrio. Algunos polímeros son empleados a temperaturas por encima de sus temperaturas de transición vítrea y otros por debajo. Los **plásticos duros** como el **poliestireno** y el **polimetilmetacrilato**, son usados **por debajo** de sus **temperaturas de transición vítrea**; es decir, en su **estado vítreo**. Sus T_g están muy por encima de la temperatura ambiente, ambas alrededor de los 100 °C. Los cauchos **elastómeros** como el **poliisopreno** y el **poliisobutileno**, son usados **por encima** de sus T_g , es decir, en su **estado caucho**, donde son blandos y flexibles.

Este comportamiento puede ser entendido en término de los materiales vítreos, los cuales están formados típicamente por sustancias que contienen largas cadenas, retículos de átomos unidos o aquéllas que poseen una estructura molecular compleja. Normalmente tales materiales tienen una alta **viscosidad** (resistencia interna a la fluencia existente entre dos capas de líquido, cuando hay un movimiento relativo de una con respecto a la otra; esta resistencia interna es el resultado de la interacción de las moléculas líquidas en movimiento) en estado líquido. Cuando ocurre un enfriamiento rápido a la temperatura en que se espera una mayor estabilidad del estado cristalino, el movimiento es demasiado lento o la geometría demasiado delicada para adquirir una conformación cristalina; por tanto la característica aleatoriamente arreglada del líquido persiste por debajo de la temperatura, a la cual la viscosidad es tan alta, que el material es considerado para ser sólido. El término **vítreo** se convierte en sinónimo de persistencia del estado de desequilibrio. En efecto, una vía de acceso al estado de la menor energía podría no estar habilitada.

Para ser más cuantitativa la caracterización del fenómeno de la transición líquido-vítrea y la T_g , se nota que durante el enfriamiento de un material amorfo desde el estado líquido, no ocurre un cambio abrupto en el volumen, tal y como sucede en el caso de un material cristalino a través de su punto de enfriamiento " T_e "; en lugar de eso, a la temperatura de transición vítrea T_g , hay un cambio en la pendiente de la **curva de volumen específico vs. Temperatura**, desplazándose desde un valor bajo en el estado vítreo hasta uno más elevado en el estado elástico por encima del rango de las temperaturas. Esta comparación, entre un material cristalino (1) y uno amorfo (2), se muestra en la **figura 2.19**. Note que las intersecciones de los dos segmentos de rectas de la curva 2 definen la cantidad de T_g .

Las mediciones del volumen específico mostradas aquí, hechas sobre el polímero amorfo (2), son llevadas a cabo en un **dilatómetro** a bajo régimen de calentamiento. En este aparato, la muestra es colocada en un bulbo de vidrio y se cubre con líquido, generalmente mercurio, de forma tal que el líquido, además de cubrirla, la rebose parcialmente y se abra paso a través de un estrecho tubo capilar de vidrio, el cual es utilizado para que cualquier cambio relativamente pequeño que ocurra en el volumen del polímero, causado por la

variación de la temperatura, produzca cambios fácilmente medibles en la altura del mercurio en el capilar.

Mientras que el método dilatométrico es el más preciso para determinar la temperatura de transición vítrea, en cambio constituye un procedimiento experimental tedioso; es por ello que frecuentemente estas mediciones se realizan empleando el calorímetro diferencial de barrido (CDB ó con las siglas en inglés: DSC). En este instrumento, el flujo de calor, dentro y fuera de una pequeña muestra (de 10 a 20 mg) es medido de manera tal que la muestra está subordinada a un cambio lineal programado de la temperatura.

Existen otros métodos de medición, tales como la densidad, la constante dieléctrica, el módulo de elasticidad y otros.

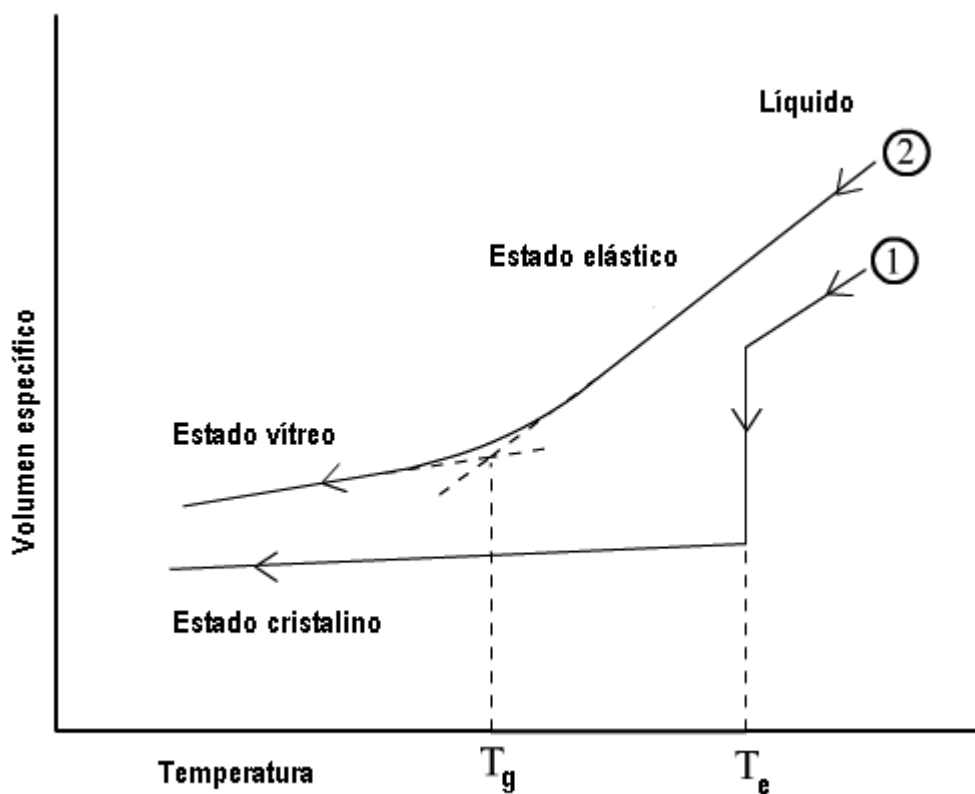


Fig. 2.19. Dependencia Volumen específico vs. Temperatura

Se debe aclarar algo en este punto: la transición vítrea no es lo mismo que la fusión. La **fusión** es una **transición** que se manifiesta en los **polímeros cristalinos**; ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en un líquido desordenado. La **transición vítrea** es una transición que se **manifiesta** en los **polímeros amorfos**; es decir, polímeros cuyas cadenas no están dispuestas según un ordenamiento cristalino, sino que están esparcidas en cualquier ordenamiento, aún en estado sólido.

Pero incluso los polímeros cristalinos tienen alguna porción amorfa. Esta porción generalmente constituye el 40-70% de la muestra polimérica. Esto

explica por qué una misma muestra de un polímero puede tener tanto una temperatura de transición vítrea *como* una temperatura de fusión. Pero lo más importante es saber que la porción amorfa *sólo* experimentará la transición vítrea, y la porción cristalina *sólo* la fusión. La temperatura exacta a la cual las cadenas poliméricas experimentan este gran cambio en su movilidad, depende de la estructura del polímero.

El movimiento que permite que un polímero sea flexible, no es generalmente el traslacional, sino uno conocido como **movimiento segmental de rango largo**. Si bien la totalidad de la cadena polimérica puede parecer no desplazarse hacia ninguna dirección, los segmentos de dicha cadena pueden en cambio, serpentear, balancearse y rotar como un tirabuzón gigante. Cuando la temperatura cae por debajo de la T_g el movimiento segmental de rango largo se termina. Cuando este movimiento se detiene, ocurre la transición vítrea y el polímero cambia de un estado blando y flexible a otro rígido y quebradizo.

Para medir los puntos de fusión y las T_g , además de los calores latentes de fusión y los cambios de capacidad calorífica también se emplea la **calorimetría diferencial de barrido**.

2.3.1.1. Peculiaridades de la transición vítrea.

A veces, un polímero tiene una T_g más alta de lo deseado; si es necesario reducirla sólo se le agrega algo denominado **plastificante** (se trata de una pequeña molécula que penetrará entre las cadenas poliméricas y las separará). Este proceso se conoce como aumento del **volumen libre**. Cuando esto ocurre, las cadenas pueden deslizarse entre sí con mayor facilidad y al deslizarse con mayor facilidad, podrán moverse a temperaturas más bajas de lo que lo harían sin el plastificante. De esta forma, la T_g de un polímero puede ser disminuida, con el objeto de hacerlo más flexible y más fácil de manipular.

En la **fig. 2.19** se exponen tres ejemplos de sustancias que se emplean como plastificantes:

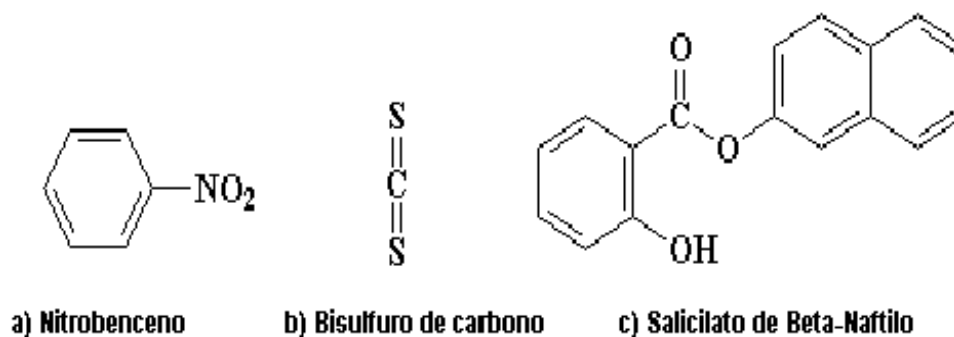


Fig. 2.20. Ejemplos de plastificantes para la reducción de la T_g .

2.3.1.2. Transición Vítrea vs. Fusión.

Es común imaginar a la transición vítrea como a un tipo de fusión del polímero, pero no es la manera correcta. Hay muchas diferencias importantes entre la transición vítrea y la fusión. Como se expuso con antelación, la **fusión** es algo que le ocurre a los **polímeros cristalinos**, mientras que la **transición vítrea** ocurre sólo en los **polímeros** en **estado amorfo**. Un dado, fabricado de

polímero, a menudo tendrá dominios tanto cristalinos como amorfos, de modo que la muestra exhibirá un **punto de fusión** y una **T_g**, aunque las cadenas que funden no son las mismas que experimentan transición vítrea.

Existe otra gran diferencia entre fusión y transición vítrea: cuando se calienta un polímero cristalino a velocidad constante, la temperatura aumentará a velocidad constante; la cantidad de calor requerida para incrementar en un grado Celsius la temperatura de un gramo de polímero se denomina **capacidad calorífica**. No obstante, la temperatura seguirá aumentando hasta que el polímero llegue a su punto de fusión. Cuando esto sucede, la temperatura se mantendrá constante por un momento, aún cuando se suministre más calor. Se mantendrá constante hasta que todo el polímero se haya fundido completamente. Luego, la temperatura del polímero comenzará a ascender nuevamente. El aumento se detiene porque la fusión requiere energía. Toda la energía que se le agregue a un polímero cristalino en su punto de fusión, se utilizará en la fusión y no en un aumento ulterior de la temperatura. Este calor se denomina **calor latente de fusión**. (La palabra *latente* significa oculto). Una vez que el polímero fundió, la temperatura comienza a ascender de nuevo, pero ahora lo hace a una velocidad más lenta. El polímero fundido tiene mayor capacidad calorífica que el polímero cristalino en estado sólido, de modo que puede absorber más calor con incrementos de temperatura más pequeños.

Cuando un **polímero cristalino** funde, ocurren dos cosas: absorbe una cierta cantidad de calor (el calor latente de fusión) y experimenta un cambio en su capacidad calorífica. Cualquier cambio debido al calor, ya sea fusión o congelamiento, ebullición o condensación, que involucre un cambio en la capacidad calorífica y un calor latente, se denomina **transición de primer orden**.

Sin embargo, cuando se calienta un **polímero amorfo** hasta su **T_g**, sucede algo diferente: primero se calienta y la temperatura se eleva a una velocidad determinada por la capacidad calorífica del polímero, exactamente como se ha visto hasta ahora; pero cuando se alcanza la **T_g** ocurre algo interesante: la temperatura sigue aumentando, no se detiene, no hay calor latente de transición vítrea, la temperatura sigue incrementándose (por encima de la **T_g** ya no lo hace a la misma velocidad que por debajo). El polímero experimenta un incremento en su capacidad calorífica luego de alcanzar la transición vítrea. Debido a que la transición vítrea involucra un cambio en la capacidad calorífica pero no un calor latente, esta transición se denomina **transición de segundo orden**.

En los siguientes gráficos las curvas muestran la **cantidad de calor** suministrada al polímero en el **eje y** y la **temperatura** que debería obtenerse con una cantidad dada de calor en el **eje x**:

La curva de la izquierda muestra lo que ocurre cuando se calienta un polímero 100% cristalino. Puede verse que la misma es discontinua. ¿Se distingue la ruptura? Esa es la temperatura de fusión. En ese punto, se adiciona una gran cantidad de calor sin que provoque aumento alguno de la temperatura, ese es el calor latente de fusión. Como puede apreciarse la pendiente se hace mayor una vez que se sobrepasa la ruptura; esta pendiente es equivalente a la

capacidad calorífica, es decir que el aumento de la misma corresponde al aumento de capacidad calorífica por encima del punto de fusión.

En el gráfico de la derecha, que muestra lo que ocurre con un polímero 100% amorfo cuando es calentado, no se obtiene una ruptura. El único cambio que se ve en la temperatura de transición vítrea, es un incremento de la pendiente, lo que significa, obviamente, que se alcanza un aumento en la capacidad calorífica. Es posible observar un cambio en capacidad calorífica en la T_g , pero no una ruptura, como sí puede apreciarse en el caso de un polímero cristalino, por lo que se confirma lo expuesto anteriormente: no hay calor latente involucrado en una transición vítrea y esto no es más que la diferencia entre una transición de primer orden, como la fusión, y una de segundo orden, como la transición vítrea.

Hasta ahora se sabe que algunos polímeros tienen T_g altas, y otros T_g bajas. Todo depende de la facilidad con la que se muevan las cadenas. Una cadena polimérica que pueda movilizarse fácilmente, tendrá una T_g muy baja, mientras que en caso contrario tendrá una T_g alta. Cuanto más fácilmente pueda moverse un polímero, menor calor habrá que suministrarle para que las cadenas empiecen a moverse para salir de un estado vítreo rígido y pasar a otro blando y flexible.

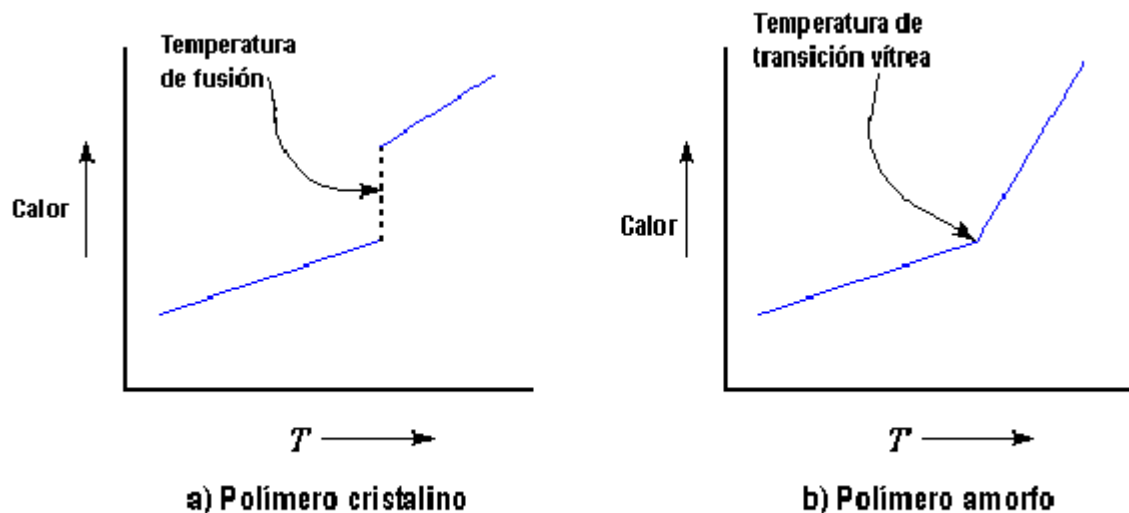


Fig. 2.21. Representación gráfica del Calor vs Temperatura

2.3.1.3. T_g y las propiedades mecánicas.

Otra propiedad importante de los polímeros, que también depende fuertemente de sus temperaturas, es su respuesta a la aplicación de una fuerza, como se indica en sus dos tipos principales de comportamiento: elástico y plástico. Un material elástico retornará a su estado inicial, una vez que haya sido retirada la fuerza que lo sacó del mismo, mientras que un material plástico no lo recobraría. En los materiales plásticos la fluencia es tan elevada, como en los líquidos altamente viscosos. La mayor parte de los materiales evidencian una combinación de los comportamientos elástico y plástico, exhibiendo el comportamiento plástico después que el límite elástico ha sido excedido.

El vidrio es uno de los pocos materiales completamente elásticos que existe, mientras se encuentra por debajo de su T_g . Él permanecerá elástico hasta que alcance su punto de ruptura. La T_g del vidrio ocurre entre los 510 y 560°C, esto significa que él siempre será un sólido frágil a temperatura ambiente. En comparación: el cloruro polivinílico (PVC) tiene una $T_g = 83^\circ\text{C}$ y es bueno, por ejemplo para la fabricación de tuberías de agua fría, pero inadecuado para agua caliente. El PVC también será siempre un sólido frágil a temperatura ambiente.

2.3.2. Propiedades mecánicas de los polímeros.

Se habla mucho de polímeros "resistentes" (o "fuertes"), "tenaces" y hasta "dúctiles". La resistencia, la ductilidad y la resiliencia y otras son propiedades mecánicas.

2.3.2.1. Resistencia.

La resistencia es una propiedad mecánica que se puede relacionar acertadamente, pero no se sabría con exactitud qué significa la palabra "resistencia" cuando se trata de polímeros. En primer lugar, existen varios tipos de resistencia. Está la **resistencia a la tracción**. Un polímero tiene resistencia a la tracción si soporta cargas axiales que tienden a alargarlo.

La resistencia a la tracción es importante para un material que va a ser estirado o a estar bajo tensión. Las fibras necesitan tener buena resistencia a la tracción

Luego está la **resistencia a la compresión**. Un polímero tendrá resistencia a la compresión si soporta cargas axiales que tienden a compactarlo.

El concreto es un ejemplo de material con buena resistencia a la compresión. Cualquier cosa que deba soportar un peso encima, debe poseer buena resistencia a la compresión.

También está la **resistencia a la flexión**. Un polímero tiene resistencia a la flexión si es capaz de soportar cargas que provoquen momentos flectores en su sección transversal.

Existen otras clases de resistencia de las que se podría hablar. Un polímero tiene **resistencia a la torsión**, si es resistente cuando en su sección transversal actúan momentos torsores. También está la **resistencia al impacto (tenacidad)**. Una muestra tiene resistencia al impacto si es fuerte cuando se la golpea agudamente de repente, como con un martillo.

Para definir lo que significa ser resistente se presentará el ejemplo de la resistencia a la tracción: se toma la muestra y se trata de estirla axialmente. Generalmente esta operación se ejecuta en máquinas tipo prensa. Esta máquina simplemente sujeta cada extremo de la muestra y luego procede a alargarla. Mientras dura el alargamiento de la muestra, va midiendo la fuerza (**P**) que está ejerciendo. Cuando se conoce la fuerza que se está ejerciendo

sobre la muestra, se divide ese número por el área (**F**) de su sección transversal; el resultado es la **tensión** que está experimentando la muestra:

$$P / F = \text{Tensión } (\sigma)$$

La **tensión requerida para romper** la muestra representa la **resistencia a la rotura del material** a la **tracción**.

De igual forma ensayos similares pueden ser ejecutados para medir la resistencia a la rotura por compresión y flexión. En todos los casos, la resistencia es la tensión necesaria para romper la muestra.

En el Sistema Internacional de Unidades (**SIU**) las **tensiones** se expresan en megapascuales (**MPa**): $1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ N/mm}^2 = 100 \text{ N/cm}^2$, aunque en algunos casos se expresan en gigapascuales (**GPa**): $1 \text{ GPa} = 10^3 \text{ MPa}$. En el Sistema Americano de Unidades, generalmente, las tensiones se expresan en kilolibras por pulgadas cuadradas (**Ksi**): $1 \text{ Ksi} \approx 6,895 \text{ MPa}$. Otras veces, la tensión y la resistencia se miden en las viejas unidades del Sistema Inglés: libras por pulgada cuadrada (**psi**); para convertir psi en MPa, el factor de conversión es $1 \text{ MPa} \approx 145 \text{ psi}$.

2.3.2.2. Elongación.

Mas, las propiedades mecánicas de un polímero no se remiten exclusivamente a conocer cuán resistente es; la resistencia indica cuánta tensión se necesita para romper algo, sin embargo no dice nada de lo que ocurre con la muestra mientras se trata de romper; ahí es donde corresponde estudiar el comportamiento de **elongación** de la muestra polimérica. La elongación es un tipo de deformación, que simplemente expresa el cambio en la forma que experimenta cualquier material bajo tensión. Cuando se habla de tensión, la muestra se deforma por alargamiento. Esto precisamente es la elongación.

Por lo general, se habla de porcentaje de elongación, que es el largo de la muestra después del alargamiento (**L**), dividido por el largo original (**L₀**), y multiplicado por 100.

$$L / L_0 \times 100 \% = \text{Elongación}$$

Existen muchos fenómenos vinculados a la elongación, que dependen del tipo de material que se está estudiando; dos mediciones importantes son la **elongación final** y la **elongación elástica**.

La elongación final es crucial para todo tipo de material, representa cuánto puede ser alargada una muestra antes de que se rompa. La elongación elástica es el porcentaje de elongación al que se puede llegar, sin una deformación permanente de la muestra; es decir, cuánto puede estirarse, logrando que ésta vuelva a su longitud original luego de suspender la tensión. Esto es **importante** si el material es un **elastómero**. Los elastómeros tienen que ser capaces de estirarse bastante y luego recuperar su longitud original. La mayoría de ellos

pueden estirarse entre el 500% y el 1000% y volver a su longitud original sin inconvenientes.

2.3.2.3. Módulo.

Los elastómeros deben exhibir una alta elongación elástica, pero para algunos otros tipos de materiales, como los plásticos, por lo general es mejor que no se estiren o deformen tan fácilmente. Si se quiere conocer cuánto un material resiste la deformación, se mide algo llamado **módulo**. Para medir el módulo de tracción, se hace lo mismo que para medir la resistencia y la elongación final; esta vez se mide la resistencia ejercida sobre el material, tal como se procede con la resistencia a la tracción, incrementándose lentamente la tensión y midiendo la elongación que experimenta la muestra en cada nivel de tensión, hasta que finalmente se rompe. Luego, se grafica la tensión versus elongación, de este modo:

En el gráfico, la altura de la curva cuando la muestra se rompe, representa la resistencia a la tracción y la pendiente representa el módulo de tracción. Si la pendiente es pronunciada, la muestra tiene un alto módulo de tracción, lo cual significa que es resistente a la deformación, si es suave, la muestra posee bajo módulo de tracción y por tanto puede ser deformada con facilidad.

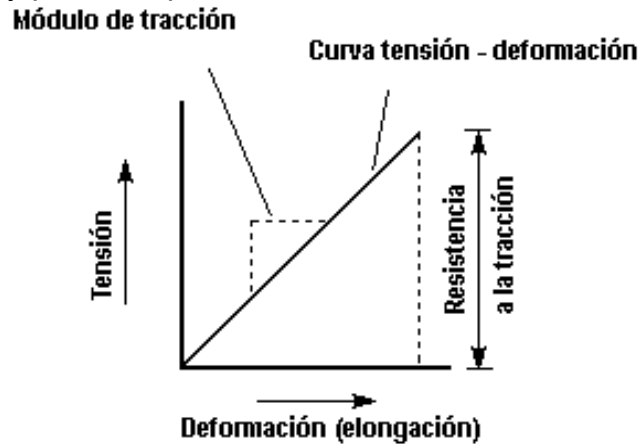


Fig. 2.22. Gráfico de tensión vs. elongación

Hay ocasiones en que la curva tensión-elongación no es una recta, como en el gráfico anterior, algunos polímeros, especialmente plásticos flexibles, se obtienen otros tipos de dependencia, como ésta:

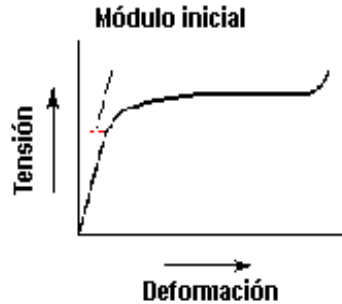


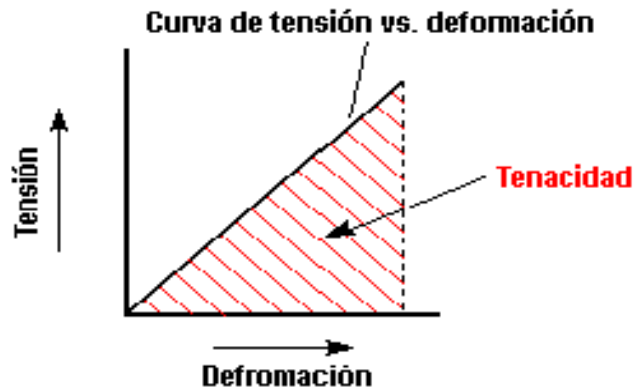
Fig. 2.23. Gráfico de tensión vs. deformación para un polímero plástico flexible.

A medida que la tensión se incrementa, la pendiente, es decir el módulo, no es constante, sino que va experimentando cambios con la tensión. En casos como éste, generalmente se toma como módulo la pendiente inicial, como puede verse en la curva de arriba. En general, las fibras poseen los módulos de tracción más altos, y los elastómeros los más bajos, mientras que los plásticos exhiben módulos intermedios.

El módulo se mide calculando la tensión y dividiéndola por la elongación. Pero dado que la elongación es adimensional, no tiene unidades por cual dividirías. Por lo tanto el **módulo** es expresado en las mismas unidades que la resistencia, es decir, en **MPa**.

2.3.2.4. Tenacidad.

El gráfico de tensión versus alargamiento puede darnos otra valiosa información. Si se mide el área bajo la curva tensión-alargamiento, coloreada de rojo en la figura de abajo, el número que se obtiene es algo llamado **tenacidad**.



2.24. Gráfico de la tenacidad.

La tenacidad es en realidad, una medida de la energía que una muestra puede absorber antes de que se rompa. Si la altura del triángulo del gráfico es la resistencia y la base de ese triángulo es el alargamiento, entonces el área es proporcional a resistencia por alargamiento. Dado que la resistencia es proporcional a la fuerza necesaria para romper la muestra y el alargamiento es

medido en unidades de distancia (la distancia a que la muestra es alargada), entonces la resistencia a la tracción es proporcional a la fuerza por la distancia y según la Física: fuerza por distancia es energía:

$$\text{Resistencia x Deformación} \approx \text{Fuerza x Distancia} = \text{Energía.}$$

Desde el punto de vista físico la resistencia plantea cuánta fuerza es necesaria para romper una muestra, mientras que la tenacidad plantea cuánta energía hace falta para romperla, aunque en realidad, ambas no reflejan las diferencias desde el punto de vista práctico.

Lo importante es saber que justamente, dado que un material es resistente, no necesariamente tiene que ser tenaz. Esta situación se ilustra mejor gráficamente (**Fig. 2.25**):

La **curva en azul (1)** representa la relación tensión-elongación de una muestra que es resistente, pero no tenaz. Como puede verse, debe emplearse mucha fuerza para romperla, pero no mucha energía, debido a que el área bajo la curva es pequeña. Asimismo, esta muestra no se estirará demasiado antes de romperse. Los **materiales** de este tipo, que son resistentes, pero no se deforman demasiado antes de la ruptura, se denominan **frágiles**.

Por otra parte, la **curva en rojo (2)** representa la relación tensión-elongación para una muestra que es tenaz y resistente. Este material no es tan resistente como el de la curva en azul (1), pero su área bajo la curva es mucho mayor, por lo tanto puede absorber mucha más energía.

La deformación permite que la muestra pueda disipar energía. Si una muestra no puede deformarse, la energía no será disipada y por lo tanto se romperá.



Fig. 2.25. Comportamiento mecánico de varios tipos de polímeros

En la vida real, generalmente se desean materiales que sean tenaces y resistentes. Idealmente sería genial tener un material que no se doblara ni rompiera, pero eso es prácticamente imposible. Deben hacerse concesiones en dependencia de las necesidades para cumplir cada asignación de servicio, inclusive de un mismo material. Al observar las curvas de la **fig. 2.25**.

detenidamente: la muestra **(1)** tiene mucho mayor módulo que la muestra **(2)**. Si bien es deseable que para muchas aplicaciones los materiales posean elevados módulos y resistencia a la deformación, en el mundo real es mucho mejor que un material pueda doblarse antes que romperse y si el hecho de flexionarse, alargarse o deformarse de algún modo impide que el material se rompa, tanto mejor. De modo que cuando se diseñan nuevos polímeros o nuevos composites, frecuentemente se sacrifica un poco de resistencia con el objeto de conferirle al material mayor tenacidad.

2.3.2.5. Propiedades Mecánicas de los Polímeros Reales.

Hasta el momento se ha estado tratando el comportamiento mecánico de los polímeros de forma abstracta, de modo que ahora sería una buena idea exponer cómo se manifiesta este comportamiento en los polímeros reales, es decir, cuáles de ellos polímeros son resistentes, cuáles tenaces y así sucesivamente.

Por esa razón en el gráfico de la **fig. 2.26** se comparan las curvas típicas tensión-alargamiento para diferentes clases de polímeros. Puede verse en la **curva (1)**, que **plásticos rígidos** como el **poliestireno**, el **polimetilmetacrilato** o los **policarbonatos** pueden soportar una gran tensión, pero no demasiada elongación antes de su ruptura; no hay casi área bajo la curva. Entonces se dice que estos materiales son resistentes, pero no muy tenaces. Además, la pendiente de la recta es muy pronunciada, lo que significa que debe ejercerse una considerable fuerza para deformar un plástico rígido; de modo que resulta sencillo comprobar que los plásticos rígidos tienen módulos elevados. Resumiendo, los plásticos rígidos tienden a ser resistentes, soportan la deformación, pero no suelen ser tenaces, son frágiles.

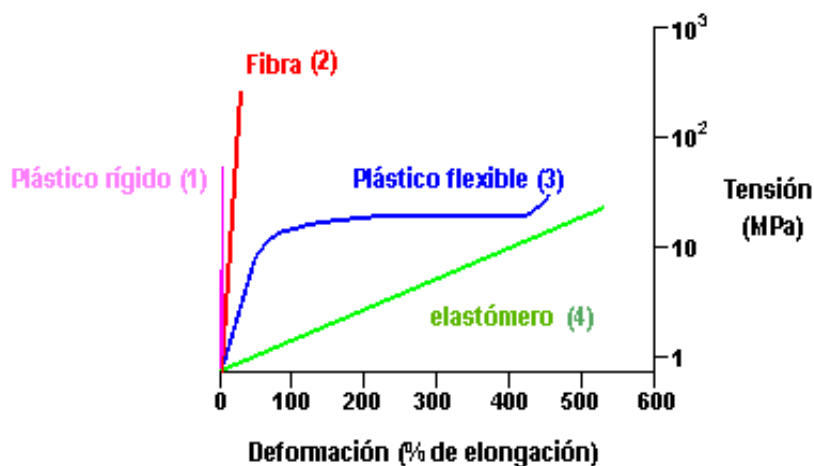


Fig. 2.26. Curvas típicas tensión vs. deformación de varios polímeros.

Los **plásticos flexibles (3)**, como el **polietileno** y el **polipropileno** difieren de los plásticos rígidos en el sentido que no soportan tan bien la deformación, pero tampoco tienden a la ruptura. El módulo inicial es elevado, o sea que resisten por un tiempo la deformación, pero si se ejerce demasiada tensión

sobre un plástico flexible, finalmente se deformará, es decir, los plásticos flexibles pueden no ser tan resistentes como los rígidos, pero son mucho más tenaces.

Es posible alterar el comportamiento tensión-alargamiento de un plástico con la adición de *plastificantes*. Por ejemplo, sin plastificantes, el policloruro de vinilo, o PVC, es un plástico rígido, que se emplea en la fabricación de tuberías de agua. Pero con plastificantes, el PVC puede ser lo suficientemente flexible como para fabricar juguetes inflables para piletas de natación.

Las **fibras** como el **Kevlar™**, la **fibra de carbono** y el **nylon** tienden a exhibir curvas tensión alargamiento como la **curva (2)**. Al igual que los plásticos rígidos, son más resistentes que duras, y no se deforman demasiado bajo tensión. Pero cuando es resistencia lo que se requiere, las fibras tienen mucho que ofrecer. Son mucho más resistentes que los plásticos, aún los rígidos, y algunas fibras poliméricas como el Kevlar™, la fibra de carbono y el polietileno de peso molecular ultra-alto poseen mejor resistencia a la tracción que el acero.

Los **elastómeros (4)** como el **poliisopreno**, el **polibutadieno** y el **poliisobutileno** muestran un comportamiento mecánico completamente diferente al de los otros tipos de materiales; los elastómeros tienen módulos muy bajos. Para que un polímero sea un elastómero, le hace falta algo más que tener módulo bajo; el hecho de ser fácilmente estirado no le da demasiada utilidad, a menos que el material pueda volver a su tamaño y forma original una vez que el estiramiento ha terminado. Las banditas de goma no servirían de nada si sólo se estiraran y no recobraran su forma original. Obviamente, los elastómeros recobran su forma y eso los hace tan sorprendentes; no poseen sólo una elevada elongación, sino una alta **elongación reversible**.

2.3.2.6. Otras propiedades.

Al analizar propiedades, como las de compresión o flexión, el enfoque varía sustancialmente, comparado con la tracción; por ejemplo, las fibras poseen alta resistencia a la tracción y también buena resistencia a la flexión, pero por lo general exhiben una baja resistencia a la compresión. Además, su resistencia a la tracción es sólo buena en la dirección de las fibras (**fig. 2.27.**).

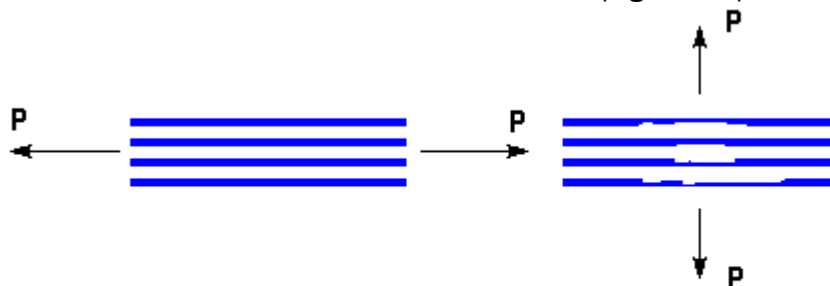


Fig. 2.27. Dependencia de las propiedades de la dirección de las fuerzas aplicadas en las fibras orientadas.

2.3.2.7. Mancomunidad de propiedades.

Con frecuencia se plantea cómo algunos polímeros son tenaces, otros resistentes, y cómo, ocasionalmente deben hacerse ciertas concesiones cuando se diseñan nuevos materiales. Es posible sacrificar la resistencia en favor de la tenacidad, por ejemplo. Aunque a veces se pueden combinar dos polímeros con diferentes propiedades para obtener un nuevo material con algunas de las propiedades de ambos; existen tres vías de llevar esto a la práctica: la **copolimerización**, el **mezclado** (especie de aleación) y la obtención de **compositos**.

El **spandex** es un ejemplo de un copolímero que combina las propiedades de dos materiales, es un copolímero que contiene bloques de polioxietileno elastomérico y bloques de un **poliuretano**, precursor de fibras rígidas; el resultado es una fibra que se estira. El spandex es empleado para la confección de ropa elastizadas, como los pantalones para ciclistas.

El **poliestireno de alto-impacto**, o HIPS, es una mezcla inmiscible que combina las propiedades de dos polímeros: el estireno y el polibutadieno. El poliestireno es un plástico rígido. Cuando se lo agrega a un elastómero, como el polibutadieno, forma una mezcla de fases separadas, que tiene la resistencia del poliestireno y la dureza aportada por el polibutadieno; por esta razón el HIPS es mucho menos quebradizo que el poliestireno puro.

En el caso de un **composito**, generalmente se emplean fibras para reforzar a materiales plásticos termorreactivos.

2.4. Clasificación y propiedades tecnológicas de los plásticos.

Existe unos cuantos miles tipos diferentes y marcaciones de plásticos, que se diferencian por los polímeros que forman parte de su composición, por los rellenos, plastificantes y otros ingredientes, por su relación porcentual, por sus propiedades físicas y físico-mecánicas.

No existe una clasificación científica para los plásticos asumida por unanimidad, inclusive un mismo plástico puede tener diferentes nombres comerciales, en dependencia de la Firma que lo produzca, los cuales en su mayoría no dan noción alguna sobre las propiedades del material en cuestión.

En dependencia de la **presencia y cantidad de relleno**, los plásticos se **pueden** dividir en **simples y complejos (compuestos)**.

A su vez, los plásticos compuestos se dividen, acorde al tipo de relleno, en plásticos:

- Con relleno en forma de polvos (povos prensados).
- Con relleno en forma de fibras.
- Con relleno a partir de tejidos y en forma de bandas (plásticos por capas).
- Rellenos con gases; etc.

Por la naturaleza química del relleno, pueden ser:

- Plásticos vítreos.

- Carboplásticos.
- Plásticos con rellenos vegetales.
- Plásticos con rellenos de algodón.
- Plásticos con rellenos minerales (polvo de cuarzo y otros).
- Plásticos rellenos con fibras sintéticas (con polipropileno, con caprón, con flúor-ortón, y otros).

También los plásticos se dividen en dependencia del tipo de aglutinante (polímero). Así, los plásticos a partir de resinas fenólicas y fenoloaldehídicas reciben el nombre de **fenoplásticos**, a partir de resinas epóxicas: **epóxi-plásticos**, a partir de resinas poliamídicas: **amidoplásticos**.

Frecuentemente los plásticos se clasifican según su aplicación:

- De construcción.
- Electrotécnicos.
- Químicamente estables.
- Selectivos (membranales), etc.

Por la composición química de las macromoléculas se distinguen los plásticos con carbocadenas y con heterocadenas, mientras que por la estructura de las macromoléculas pueden ser lineales, ramificados, empalmados, cíclicos. Con respecto a su comportamiento durante el calentamiento se dividen en termoplásticos y termorreactivos.

Desde el punto de vista de las propiedades tecnológicas de los materiales poliméricos (la comunidad de los métodos de transformación en artículos, la elaboración mecánica, los métodos de uniones indivisibles: soldadura y encolado), resulta más cómoda la clasificación que tiene en cuenta el comportamiento del material durante el calentamiento y el tipo de relleno.

2.5. Polvos y materiales prensados.

Se denominan **polvos prensados** a los plásticos compuestos con rellenos orgánicos en forma de polvos (aserrín, celulosa) o con relleno mineral (polvo de cuarzo, microasbesto y otros).

Los **materiales prensados** son plásticos con rellenos en forma de fibras (borra de algodón; fibras de asbesto, de vidrio, de papel de algodón y otras). En calidad de aglutinantes se emplean diferentes polímeros (resinas sintéticas): fenolo-formaldehídicas, epóxicas, polietéreas, sílico-orgánicas y otras.

Los **polvos** y **materiales prensados** pertenecen a los plásticos termorreactivos y están destinados para la fabricación de artículos mediante el prensado.

Como materia prima, estos plásticos se producen en forma de polvos, granulados, fibras, bandas, trozos, fibras impregnadas de resinas, tabletas premoldeadas. También es posible su suministro en forma de composiciones viscosas. De estos materiales se fabrican carcazas de aparatos, diferentes paneles (incluyendo paneles para las construcciones civiles), agarraderas, diferentes artículos para las Industrias Electro y Radiotécnicas (interruptores, aislantes placas), uniones roscadas, cojinetes de deslizamiento, zapatas de freno y discos, diferentes apoyos, distribuidores y otros dispositivos de los

aparatos de la industria Química, piezas para bombas, válvulas, tubos, artículos domésticos, etc.

Las propiedades de los artículos fabricados de estos materiales se encuentran en los siguientes rangos:

- **Densidad:** 1,4 a 2,0 Mg /m³.
- **Límite de resistencia a la rotura por tracción:** 30 a 80 MPa (**200 a 400 MPa con relleno de bandas de vidrio**).
- **Límite de resistencia a la rotura por flexión:** 30 a 115 MPa (**400 a 680 MPa con relleno de bandas de vidrio**).
- **Límite de resistencia a la rotura por compresión:** 50 a 200 MPa (**130 MPa con relleno de bandas de vidrio**).
- **Resiliencia:** 3,4 a 7,5 kJ /m² (**hasta 18 kJ /m² con relleno de fibras de asbesto, hasta 25 kJ /m² con relleno de fibras de vidrio y hasta 100 kJ /m² con relleno de bandas de vidrio**).
- **Dureza Brinell:** **HB 2...5**.
- **Estabilidad térmica:** 110 a 200 °C (**hasta 250 °C con relleno de asbesto y de cuarzo; hasta 280 °C con relleno de fibras y bandas de vidrio**).

Bibliografía.

Brandrup, J. and Immergut, E. H., eds., *Polymer Handbook, 3rd ed.*, John Wiley & Sons, New York, 1989.

Fenichell, Stephen, *Plastic: The Making of a Synthetic Century*, HarperCollins, New York, 1996.

Jang, B. Z.; *Advanced Polymer Composites: Principles and Applications*, ASM International, Materials Park, OH, 1994.

Odian, George; *Principles of Polymerization, 3rd ed.*, J. Wiley, New York, 1991.

Ulrich, Henri, *Introduction to Industrial Polymers*, Hanser, Munich, 1982.