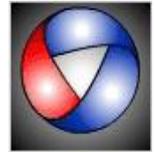


CIENCIA DE LOS MATERIALES



Ing. María Gabriela Fretes



INDICE

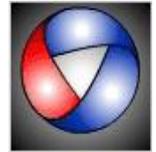
I. INTRODUCCIÓN

3

I.1. ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS	3
I.1.1. Moléculas de Hidrocarburos	3
I.1.2. Química de las Moléculas Poliméricas	6
I.1.3. Forma molecular	10
I.1.4. Estructura molecular	11
I.1.5. Cristalinidad de los Polímeros	12
I.1.6. Cristales Poliméricos	14
II. CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS Y TERMOMECAÑICAS	16
II.1. COMPORTAMIENTO ESFUERZO-DEFORMACIÓN	16
II.2. DEFORMACIÓN DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS	18
II.2.1. Mecanismo	18
II.2.2. Deformación Macroscópica	20
II.3. FUSIÓN Y FENÓMENO DE TRANSICIÓN VÍTREA	21
II.3.1. Factores que Influyen en las Temperaturas de Fusión y de Transición Vítrea	21
II.4. POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS Y TERMOESTABLES	22
II.5. VISCOELASTICIDAD	23
II.6. DEFORMACIÓN DE ELASTÓMEROS	24
II.7. FRACTURA DE POLÍMEROS	25
II.8. OTRAS CARACTERÍSTICAS DE LOS POLÍMEROS	26
II.8.1. Resistencia al Impacto	26
II.8.2. Fatiga	26
III. APLICACIONES Y CONFORMACIÓN DE LOS POLÍMEROS	27
III.1. ADITIVOS DE LOS POLÍMEROS	27
III.1.1. Rellenos	27
III.1.2. Plastificantes	27
III.1.3. Estabilizantes	27
III.1.4. Colorantes	28
III.1.5. Ignífugos	28
III.2. TIPOS DE POLÍMEROS	28
III.2.1. Plásticos	28
III.2.1.1. Características y Aplicaciones	28
III.2.1.2. Técnicas de Conformación	33
III.2.2. Elastómeros	36
III.2.2.1. Vulcanización	36
III.2.2.2. Tipos de Elastómeros	37



III.2.3. Fibras	38
III.2.3.1. Características y Aplicaciones	38
III.2.3.2. Técnicas de conformación	38
III.3. OTRAS APLICACIONES	39
III.3.1. Recubrimientos	39
III.3.2. Adhesivos	39
III.3.3. Películas	39
III.3.4. Espumas	39
III.4. PINTURAS	40
III.4.1. Definiciones	40
III.4.1.1. Pintura	40
III.4.1.2. Barnices	40
III.4.1.3. Lacas	40
III.4.2. Composición y componentes de las pinturas	40
III.4.2.1. Ligantes o Vehículos	40
III.4.2.2. Pigmentos	40
III.4.2.3. Cargas	42
III.4.2.1. Solventes	43
III.4.2.1. Aditivos	43
III.4.3. Clasificación de las Pinturas según el Ligante	44
III.4.4. Clasificación de Pinturas según su forma de presentación	46
III.4.5. Clasificación de Pinturas según su función	46
III.4.6. Clasificación de Pinturas según el disolvente	47
III.4.7. Fabricación de pinturas	47
III.5. MATERIALES AISLANTES	48
III.5.1. Coeficiente de conductividad de los aislantes	48
III.5.2. Clasificación de los aislantes	51
III.5.2.1. Materiales fibrosos	52
III.5.2.2. Aislantes Con Estructura Celular	53



I. INTRODUCCIÓN

A lo largo de cientos de años se han utilizado polímeros naturales procedentes de plantas y animales. Estos materiales incluyen madera, caucho, lana, cuero y seda. Otros polímeros naturales tales como las proteínas, las enzimas, los almidones y la celulosa tienen importancia en los procesos bioquímicos y fisiológicos de plantas y animales. Desde principios del siglo XX, la investigación científica ha determinado la estructura molecular de este tipo de materiales y ha desarrollado numerosos polímeros, sintetizados a partir de pequeñas moléculas orgánicas. Muchos plásticos, cauchos y materiales fibrosos son polímeros sintéticos. Las síntesis suelen ser baratas y las propiedades conseguidas comparables, y a veces superiores, a la de los análogos naturales.

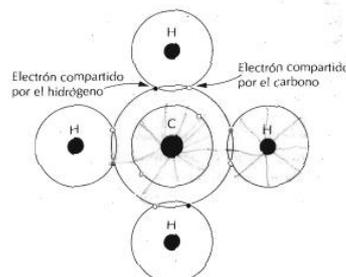
Debido a sus diversas propiedades, los polímeros han reemplazado componentes metálicos en aplicaciones para automóviles, aeronaves, artículos deportivos, juguetes, aparatos domésticos y equipos de oficina. Este reemplazo refleja las ventajas que tiene los polímeros en función de las características siguientes:

- 9 Resistencia a la corrosión y a los productos químicos.
- 9 Baja conductividad eléctrica y térmica.
- 9 Baja densidad.
- 9 Elevada relación resistencia a peso, particularmente cuando es reforzado.
- 9 Reducción de ruido.
- 9 Amplia selección de colores y transparencias.
- 9 Facilidad de manufactura y posibilidades de diseños complejos.
- 9 Costo relativamente bajo.
- 9 Otros que pueden o no ser deseables, dependiendo de la aplicación como resistencia y rigidez reducida, elevado coeficiente de dilatación térmica, bajo rango de temperatura útil, y menor estabilidad dimensional en servicio a través del tiempo.

I.1. ESTRUCTURAS DE LOS POLÍMEROS

I.1.1. Moléculas de Hidrocarburos

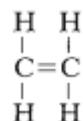
Como la mayoría de los polímeros son orgánicos, a continuación se revisan algunos conceptos fundamentales relacionados con la estructura de sus moléculas. Muchos materiales orgánicos son hidrocarburos compuestos de carbono e hidrógeno con enlace interatómico covalente. Cada átomo de carbono tiene cuatro electrones que pueden participar en un enlace covalente, mientras que cada átomo de hidrógeno sólo tiene un electrón "enlazante". Se forma un enlace covalente cuando cada uno de los átomos que participan en el enlace contribuye con un electrón, como se ha representado para la molécula de metano (CH_4) en la siguiente figura.





Ciencia de los Materiales - Polímeros

Un enlace entre dos átomos de carbono puede implicar la compartición de dos pares de electrones y se denomina doble enlace. Por ejemplo, en el etileno (C_2H_4) los dos átomos de carbono están enlazados entre sí por un doble enlace y cada uno de ellos a dos átomos de hidrógeno con enlaces sencillos; como se representa en la fórmula estructural



Donde – representa el simple enlace y == el doble enlace. A veces existe, como en el acetileno (C_2H_2) el triple enlace.

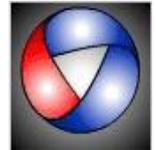


Las moléculas que tienen dobles y triples enlaces covalentes se denominan insaturadas. Esto significa que cada átomo no está unido al número máximo (cuatro) de otros átomos especificados por su valencia. Un doble enlace de una molécula insaturada se puede interpretar como dos enlaces sencillos. El cambio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

Algunos de los hidrocarburos más sencillos pertenecen a la familia de la parafina; las moléculas en forma de cadena de parafina incluyen metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}). La Tabla 1 indica la composición y la estructura molecular de moléculas de parafina. Los enlaces covalentes entre átomos de una molécula son fuertes, pero los enlaces de hidrógeno y de van der Waals entre moléculas son débiles; por este motivo estos hidrocarburos tienen puntos de fusión y de ebullición relativamente bajos. Sin embargo, las temperaturas de fusión y de ebullición aumentan al incrementarse el peso molecular.

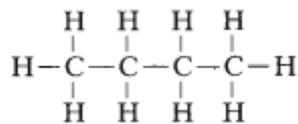
Tabla 1. Composición y estructura molecular de algunos compuestos parafínicos

Nombre	Composición	Estructura
Metano	CH_4	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-H \\ \\ H \end{array}$
Etano	C_2H_6	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & - & C-H \\ & \\ H & H \end{array}$
Propano	C_3H_8	$\begin{array}{c} H & H & H \\ & & \\ H-C & - & C & - & C-H \\ & & \\ H & H & H \end{array}$
Butano	C_4H_{10}	.
Pentano	C_5H_{12}	.
Hexano	C_6H_{14}	.

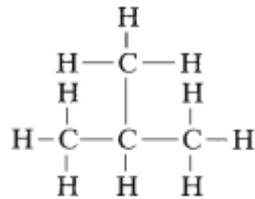


Ciencia de los Materiales - Polímeros

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

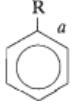
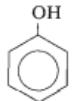


Mientras una molécula de isobutano se representa

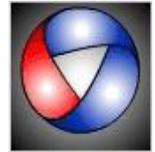


La estructura orgánica de los polímeros está formada por estos o por otros muchos hidrocarburos. Los grupos más comunes de hidrocarburos se indican en la Tabla 2, donde R y R' representan radicales orgánicos: grupos de átomos que permanecen como una simple unidad y mantienen su identidad durante las reacciones químicas. Las funciones metil, etil y bencil son ejemplos de radicales orgánicos.

Tabla 2. Algunos grupos corrientes de compuestos orgánicos

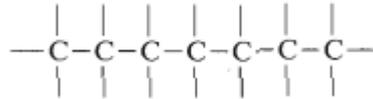
Familia	Unidad característica	Compuesto representativo
Alcoholes	R-OH	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ Alcohol metílico
Éteres	R-O-R'	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\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

Las moléculas de los polímeros son gigantescas comparadas con las moléculas de los hidrocarburos hasta ahora discutidas. A causa de su tamaño se denominan



Ciencia de los Materiales - Polímeros

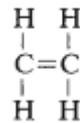
macromoléculas. Dentro de cada molécula, los átomos están unidos mediante enlaces interatómicos covalentes. En la mayoría de los polímeros, estas moléculas forman cadenas largas y flexibles, cuyo esqueleto es una hilera de átomos de carbono. A menudo cada átomo de carbono adyacente (uno a cada lado) se representa esquemáticamente en dos dimensiones como sigue:



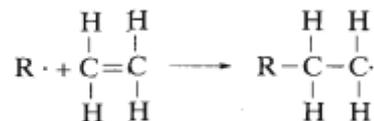
Estas largas cadenas están compuestas de entidades estructurales denominadas unidades monoméricas o unidades de monómero que se repiten sucesivamente a lo largo de la cadena. La partícula "mero" procede de la palabra griega meros, que significa parte. El término polímero se acuñó para designar muchas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

I.1.2. Química de las Moléculas Poliméricas

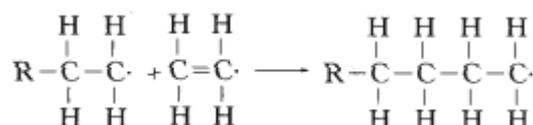
El hidrocarburo etileno es un gas a temperatura y presión ambientales y tiene la siguiente estructura molecular



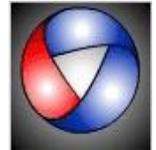
El gas etileno, en presencia de un catalizador y en las condiciones apropiadas de temperatura y presión, se transforma en polietileno (PE), que es un material polimérico sólido. Este proceso se inicia al generarse una unidad monomérica reactiva por reacción entre una sustancia catalítica (R) o un iniciador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



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



Después de la adición de muchas unidades monoméricas de etileno resulta una molécula de polietileno, parte de la cual se muestra en la Figura 1. Esta representación no es del todo correcta, ya que los enlaces sencillos entre átomos de carbono no son de 180° sino de 109°. Un modelo tridimensional más real es el de átomos en posiciones zigzagantes (Figura 1) con una longitud de enlace C-C de 0,154 nm. En esta discusión



la representación de la molécula polimérica se simplifica empleando un modelo de cadena lineal.

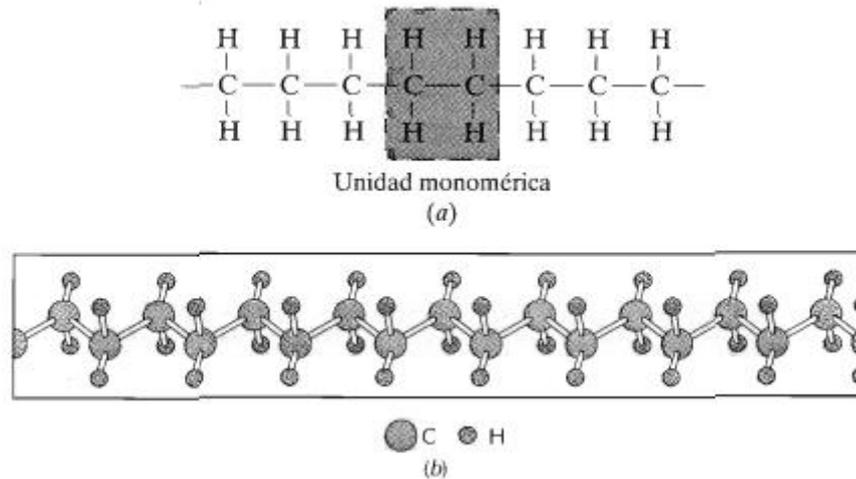


Fig.1 Polietileno. (a) Representación esquemática de las estructuras de la unidad monomérica y de las cadenas (b) perspectiva de la cadena indicando la estructura de la espina dorsal en zig zag

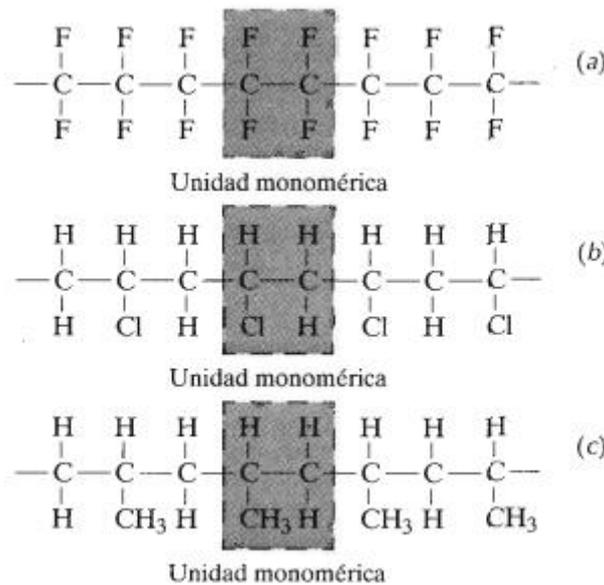
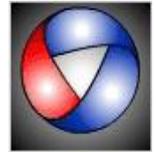


Fig.2 Estructuras de la unidad monomérica y de la cadena para (a) politetrafluoroetileno, (b) cloruro de polivinilo y (c) polipropileno

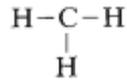
Si en el polietileno se reemplazan todos los átomos de hidrógeno por átomos de flúor, se obtiene el politetrafluoroetileno (PTFE). Su unidad monomérica y la estructura de su cadena se muestran en la Figura 2a. El politetrafluoroetileno (cuyo nombre comercial es Teflón) pertenece a la familia de los polímeros denominados fluorocarburos.

Otro polímero común, el cloruro de polivinilo (PVC) tiene una estructura que resulta ser una ligera variante de la del polietileno, pues uno de cada cuatro hidrógenos es



Ciencia de los Materiales - Polímeros

reemplazado por un átomo de cloro. Por otro lado, la sustitución de los átomos de cloro del PVC por el grupo CH₃



genera el polipropileno (PP). Las estructuras de las cadenas del cloruro de polivinilo y del polipropileno están representadas en la Figura 2. En la Tabla 3 se dan las estructuras de la unidad monomérica de algunos de los polímeros más comunes. Algunos de estos polímeros, como el nilón (o nailon), el poliéster y el policarbonato son relativamente complejos.

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

Las unidades monoméricas, como la indicada para el etileno, tienen dos enlaces activos, que les permiten unirse covalentemente a otras unidades monoméricas. Estas unidades monoméricas se denominan bifuncionales y pueden enlazarse con otras dos unidades para formar estructuras moleculares bidimensionales en forma de cadenas. Sin embargo, otras unidades monoméricas, como el fenol-formaldehído (Tabla 3) son trifuncionales y tienen tres enlaces activos capaces de formar estructuras moleculares tridimensionales.

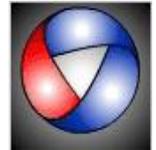


Tabla 3: Estructuras de las unidades monoméricas de los 10 materiales poliméricos más utilizados.

Polímero	Unidad monomérica
Policetileno (PE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Cloruro de polivinilo (PVC)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$
Politetrafluoroetileno (PTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
Polipropileno (PP)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Policistireno (PS)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Poli(metacrilato de metilo) (PMMA)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
Fenol-formaldehído (Bauclita)	
Polihexa:metilenadipamida (nilón 66)	$-\text{N}-\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_6-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
Tereftalato de polietileno (PET, un poliéster)	
Policarbonato	

I.2.3. Forma molecular

No existe razón para suponer que las cadenas de las moléculas de los polímeros son estrictamente rectas, independientemente de la disposición en zigzag del esqueleto atómico (Figura 1). Las cadenas con enlaces sencillos son capaces de rotar y curvarse en tres dimensiones. Al considerar la cadena de átomos de la Figura 3a se aprecia que el tercer átomo puede encontrarse en cualquier punto del círculo discontinuo (ver figura) y su enlace forma un ángulo de aproximadamente 109° con el enlace de los otros dos átomos. La colocación de sucesivos átomos en la cadena origina segmentos de cadenas rectas, como indica la Figura 3b. Por otro lado, las cadenas también pueden curvarse y retorcerse cuando los átomos situados en otras posiciones de la cadena rotan, como se indica en la Figura 3c.

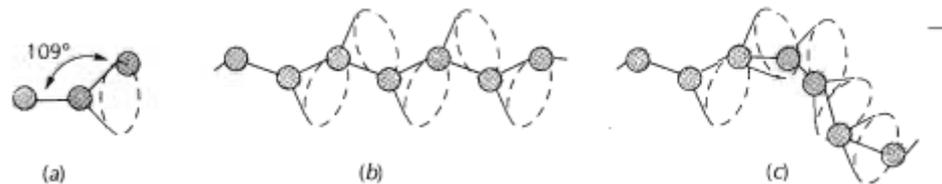


Fig. 3

De este modo, una simple cadena molecular compuesta de muchos átomos puede adquirir una forma parecida a la representada esquemáticamente en la Figura 4, con multitud de dobleces, torceduras y pliegues. En esta figura también se indica la distancia entre los extremos de la cadena del polímero, r ; esta distancia es mucho menor que la longitud total de la cadena.

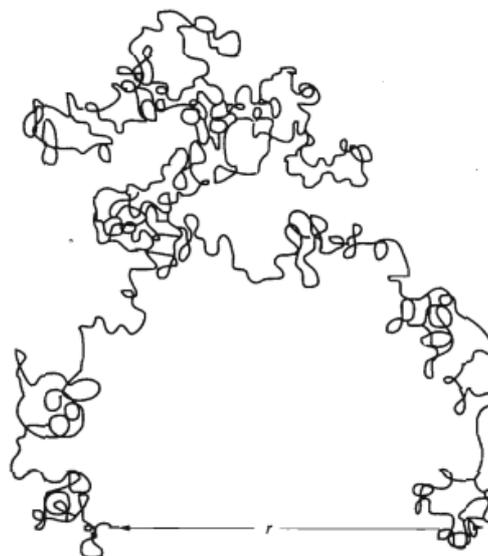


Fig.4

Algunos polímeros consisten en un gran número de largas cadenas de moléculas que pueden doblarse, enrollarse y plegarse de modo parecido al esquematizado en la

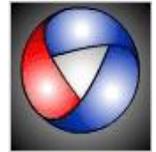


Figura 4. Este comportamiento hace que las cadenas vecinas se entremezclen y se enreden extensamente. Muchas características importantes de los polímeros se deben a esta maraña molecular, como, por ejemplo, la gran elasticidad del caucho.

Algunas de las características mecánicas y térmicas de los polímeros son función de la capacidad de los segmentos de cadenas para rotar en respuesta al esfuerzo aplicado o a las vibraciones térmicas. La flexibilidad rotacional depende de la estructura y de la química de la unidad monomérica. Por ejemplo, la rotación está dificultada en una región de un segmento de cadena con doble enlace (C=C). La sustitución de átomos por grupos atómicos también restringe el movimiento rotacional de las cadenas. Por ejemplo, las moléculas de poliestireno, que tienen anillos bencénicos (Tabla 3) son más resistentes al movimiento rotacional que las cadenas de polietileno.

I.1.4. Estructura molecular

Las características físicas de un polímero dependen del peso molecular, de la forma y de la estructura de las cadenas moleculares. A continuación se describen las distintas estructuras moleculares:

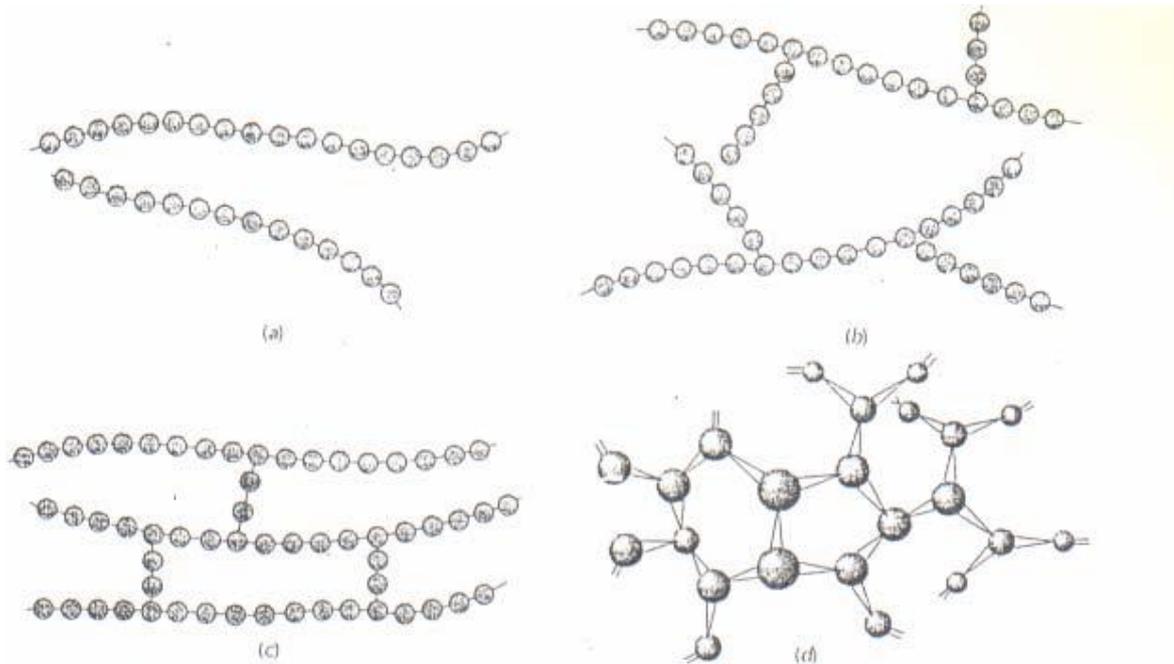
Polímeros lineales: En un polímero lineal las unidades monoméricas se unen unas a otras formando cadenas sencillas. Estas largas cadenas son flexibles y se comportan como una masa de fideos, esquematizada en la Figura 5.a), donde cada círculo representa una unidad monomérica. Las cadenas de los polímeros lineales pueden unirse entre sí por fuerzas de van der Waals. Polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), nilón y fluorocarbonos son algunos polímeros de estructura lineal.

Polímeros ramificados: Se sintetizan polímeros cuya cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias, como está esquematizado en la Figura 5b. Son los llamados polímeros ramificados. Las ramas, que forman parte de la cadena molecular principal, son el resultado de las reacciones locales que ocurren durante la síntesis del polímero. La eficacia del empaquetamiento de la cadena se reduce con las ramificaciones y, por tanto, también disminuye la densidad del polímero.

Polímeros entrecruzados: En los polímeros entrecruzados, cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes, como está representado en la Figura 5.c). El entrecruzamiento se realiza durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a elevada temperatura. A menudo el entrecruzamiento va acompañado por la adición mediante enlace covalente de átomos o moléculas a las cadenas. Muchos de los materiales elásticos de caucho están entrecruzados. Más adelante se describe el proceso que experimenta el caucho, proceso denominado vulcanización.

Polímeros reticulados: Las unidades monoméricas trifuncionales, que tienen tres enlaces covalentes activos, forman redes tridimensionales (Figura 5.d) en lugar de las cadenas lineales generadas por las unidades monoméricas bifuncionales. Los polímeros compuestos por unidades trifuncionales se denominan polímeros reticulados. Un polímero entrecruzado, prácticamente, se puede clasificar como polímero reticulado. Estos materiales tienen propiedades mecánicas y térmicas específicas. Los polímeros epoxy y los fenol-formaldehído pertenecen a este grupo.

Fig. 5: Representación esquemática de estructuras moleculares: a) lineal, b) ramificada, c) entrecruzada y d) reticulada (tridimensional).

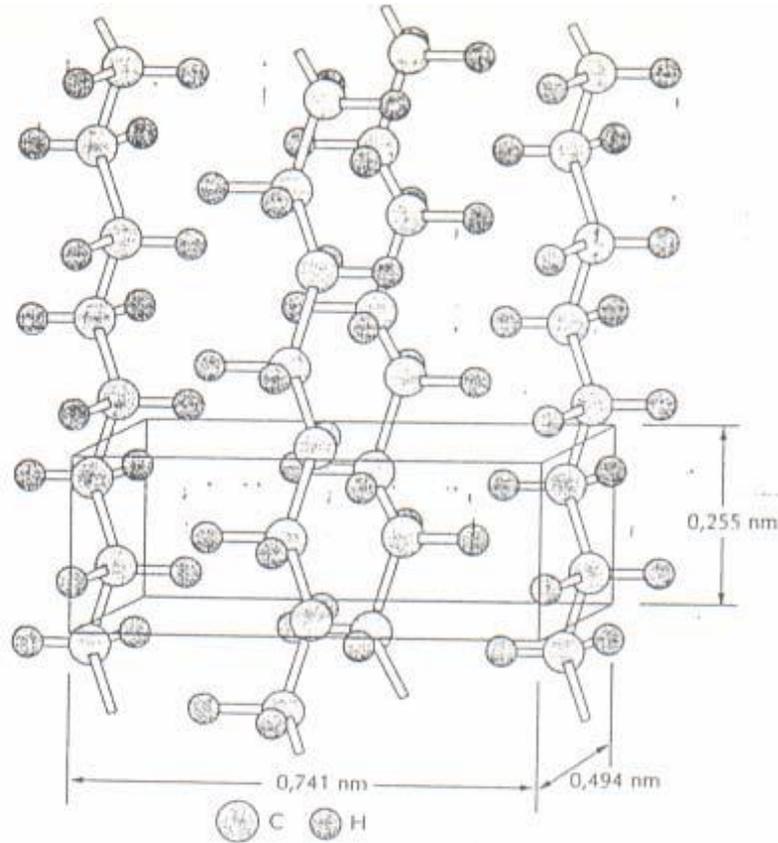


Conviene recordar que algunos polímeros no pertenecen a un solo grupo. Por ejemplo, un polímero predominantemente lineal puede tener algún número limitado de ramas y de entrecruzamiento o de reticulación bidimensional.

I.1.5. Cristalinidad de los Polímeros

El estado cristalino puede existir en los materiales poliméricos. Mientras la cristalinidad en los metales y en las cerámicas implica disposición de átomos e iones, en los polímeros implica la ordenación de moléculas y, por lo tanto, la complejidad es mayor. La cristalinidad polimérica puede considerarse como el empaquetamiento de cadenas moleculares para producir una disposición atómica ordenada. La estructura cristalina se especifica en términos de celdilla unidad, que ordinariamente son complejas. La Figura 6 muestra la celdilla unidad del polietileno y su relación con la estructura de la cadena molecular. Esta celdilla unidad tiene geometría ortorrómbica. Desde luego, las cadenas moleculares también se extienden más allá de la celdilla unidad, como se aprecia en la figura.

Fig. 6: Disposición de cadenas moleculares de una celdilla unidad de polietileno.



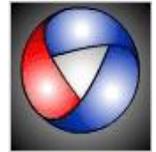
Las sustancias moleculares constituidas por pequeñas moléculas (p.ej., agua y metano) generalmente son totalmente cristalinas (en estado sólido) o totalmente amorfas (en estado líquido). Las moléculas poliméricas, como consecuencia de su tamaño y de su complejidad, suelen ser parcialmente cristalinas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

El grado de cristalinidad de los materiales poliméricos puede variar desde completamente amorfo a casi enteramente cristalino (hasta el 95% aproximadamente). Las muestras metálicas casi siempre son totalmente cristalinas, mientras que las cerámicas son o totalmente cristalinas o totalmente amorfas.

La densidad de un polímero cristalino es mayor que la de un polímero amorfo del mismo material y peso molecular, ya que las cadenas de la estructura cristalina están más empaquetadas.

El grado de cristalinidad de un polímero depende de:

- La velocidad de enfriamiento durante la solidificación:** durante la cristalización, al enfriar hasta la temperatura de fusión, las cadenas enmarañadas y



situadas al azar en el líquido viscoso asumen una configuración ordenada. Para que esto ocurra, las cadenas necesitan suficiente tiempo para moverse y alinearse.

- b) **La configuración de la cadena:** la cristalización no está favorecida en los polímeros constituidos por unidades monoméricas químicamente complejas (p.ej. poliisopreno). La cristalización es muy fácil en los polímeros lineales, puesto que no existen restricciones al alineamiento de las cadenas. Las ramas interfieren la cristalización, de modo que los polímeros ramificados nunca son totalmente cristalinos; de hecho, una ramificación excesiva pueden prevenir toda cristalización. Los polímeros reticulados son casi totalmente amorfos, mientras que los entrecruzados tienen varios grados de cristalinidad.

El grado de cristalinidad del material polimérico repercute en sus propiedades físicas. Los polímeros cristalinos son más resistentes a la disolución y al ablandamiento térmico.

I.1.6. Cristales Poliméricos

A continuación se expondrán brevemente algunos modelos propuestos para describir la disposición espacial de las cadenas moleculares en los cristales poliméricos. Uno de los primeros modelos, aceptado durante muchos años, fue el de la micela con flecos (Figura 7). Se sugirió que un polímero semicristalino consta de regiones cristalinas pequeñas (cristalitas o micelas) con cadenas de polímeros alineadas, embebidas en una matriz amorfa compuesta de moléculas orientadas al azar. De este modo una cadena molecular simple debe pasar a través de cristalitas y de regiones amorfas.

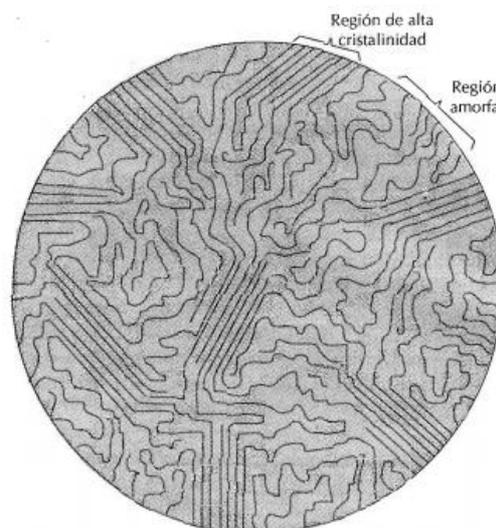
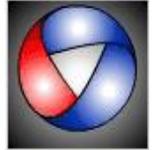


Fig. 7. Modelo de micela con flecos de un polímero semicristalino

Más recientemente, las investigaciones se han centrado en el crecimiento de los monocristales poliméricos a partir de disoluciones diluidas. Estos cristales se forman regularmente como placas delgadas (o laminillas) de aproximadamente 10 ó 20 nm de



espesor y del orden de 10 μm de longitud. Frecuentemente estas laminillas forman una estructura de multicapa, como muestra la micrografía electrónica de un monocristal de polietileno, Figura 8.

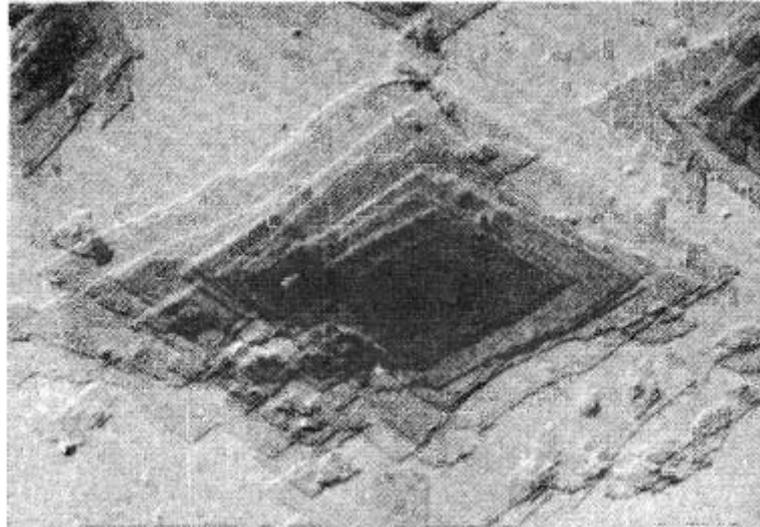


Figura 8. Micrografía electrónica de un monocristal de polietileno

Se teoriza que cada laminilla está formada por cadenas que se pliegan una y otra vez sobre sí mismas; los dobleces de las cadenas se encuentran en las caras de la laminilla. Este modelo, denominado modelo de cadena plegada se ilustra en la Figura 9. Cada laminilla contendrá varias moléculas, pero la longitud media de las cadenas será muy superior al espesor de la laminilla.

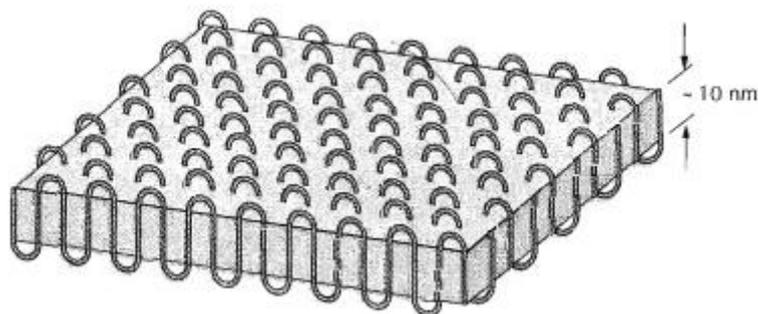


Fig. 9. Estructura de laminillas plegadas para una cristallita polimérica laminar

La mayoría de los polímeros en bruto que cristalizan a partir de un líquido forman esferulitas. Como su nombre indica, cada esferulita crece en forma de esfera. Las esferulitas consisten en un agregado de cristallitas de cadena plegada de aproximadamente 10 nm de espesor que parten del centro. La estructura detallada de la esferulita se esquematiza en la Figura 10, donde se aprecia que los cristales laminares están separados por material amorfo. Las

moléculas de unión conectan las laminillas contiguas a través de regiones amorfas.

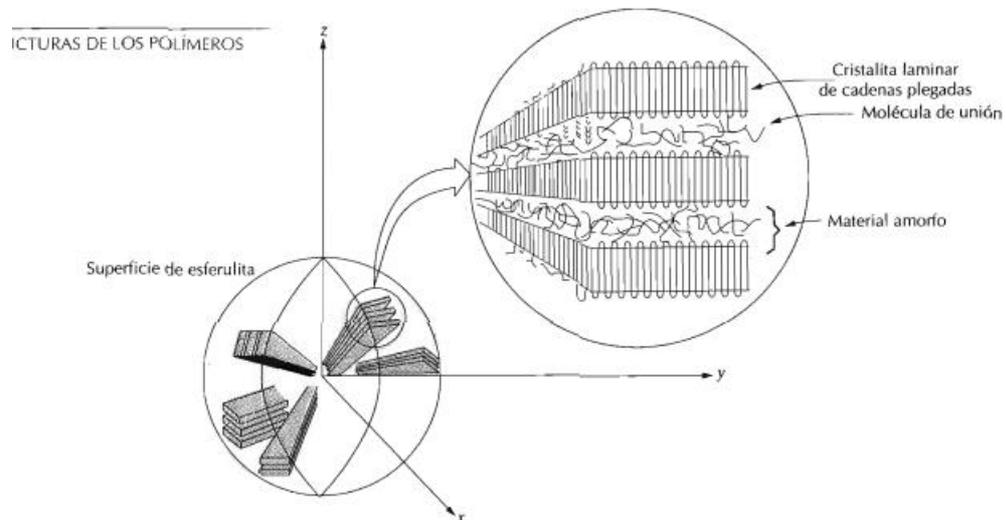


Fig. 10 Representación esquemática del detalle de la estructura de una esferulita

A medida que la cristalización de las esferulitas se completa, los extremos de las esferas adyacentes se tocan formando límites más o menos planos, como indica la Figura 11, que corresponde a una micrografía del polietileno utilizando luz polarizada. Dentro de cada esferulita aparece una característica cruz de malta.

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

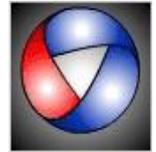
II. CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS Y TERMOMECAÑICAS

II.1. COMPORTAMIENTO ESFUERZO-DEFORMACIÓN

Las propiedades mecánicas de los polímeros se especifican con los mismos parámetros utilizados para los metales: módulo elástico y resistencias a la tracción, al impacto y a la fatiga. El ensayo esfuerzo-deformación se emplea para caracterizar parámetros mecánicos de muchos materiales poliméricos.

Los materiales poliméricos presentan tres tipos distintos de comportamientos esfuerzo-deformación (Figura 3):

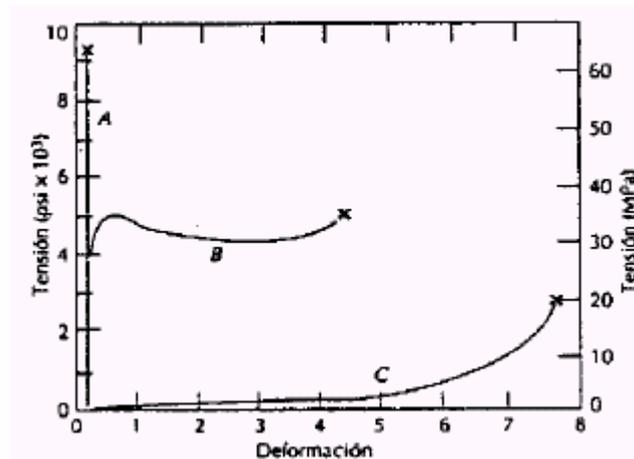
- La curva A corresponde a un **polímero frágil**, ya que se rompe cuando se deforma elásticamente.
- El comportamiento del material representado por la curva B es **parecido al de los metales**: después de la deformación elástica inicial el material fluye y luego se deforma plásticamente.



- c) Finalmente el comportamiento descrito por la curva C es **totalmente elástico**. La elasticidad de la goma (grandes deformaciones recuperables producidas por pequeños esfuerzos) es propia de los polímeros denominados **elastómeros**.

El módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción y la ductilidad (en porcentaje de alargamiento) de los polímeros se determinan como en los metales.

Figura 3. Comportamiento esfuerzo-deformación de los polímeros.



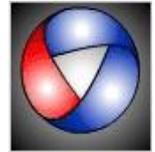
Los polímeros son, en muchos aspectos, mecánicamente distintos de los metales. El módulo de elasticidad de los polímeros de alta elasticidad es del orden de 7 MPa y el de los de baja elasticidad de 4×10^3 MPa, mientras que en los metales los módulos elásticos son mayores y el intervalo de variación es menor: va de 48×10^3 a 410×10^3 MPa. La resistencia máxima a la tracción de los polímeros es del orden de 100 MPa, mientras que las de algunas aleaciones metálicas son del orden de los 4100 MPa. La elongación plástica de los metales raramente es superior a 100 %, mientras que algunos polímeros de alta elasticidad pueden experimentar elongaciones del 1.000 %.

La mayoría de las características mecánicas de los polímeros son muy sensibles a:

- 9 las variaciones de temperatura
- 9 la velocidad de deformación,
- 9 la naturaleza química el medio (presencia de agua, oxígeno, solventes inorgánicos, etc.).

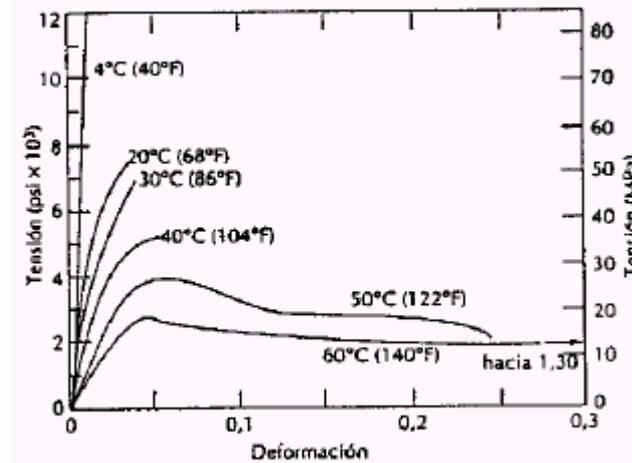
Las características mecánicas de los polímeros son mucho más sensibles a las **variaciones de temperatura**, en condiciones ambientales, que las de los metales. Al observar el comportamiento esfuerzo-deformación del poli(metacrilato de metilo) a temperaturas comprendidas entre 4 y 60 °C se aprecia (Figura 4) que el incremento de temperatura produce:

- 9 disminución del módulo elástico,
- 9 disminución de la resistencia a la tracción y
- 9 aumento de la ductilidad; el polímero es totalmente frágil a 4°C mientras



que a 50 y 60 °C experimenta una considerable deformación plástica.

Figura 4. Influencia de la temperatura en el comportamiento esfuerzo-deformación del poli(metacrilato de metilo).



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

El conocimiento de los mecanismos de deformación contribuye a controlar las características mecánicas de estos materiales. En este sentido existen dos modelos de deformación diferentes. Uno de ellos implica la deformación plástica que ocurre en **los polímeros semicristalinos**, que es tema de la siguiente sección. Por otro lado, los **elastómeros**, se utilizan por sus excepcionales propiedades de elasticidad y su mecanismo de deformación se explica en la sección II.6.

II.2. DEFORMACIÓN DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

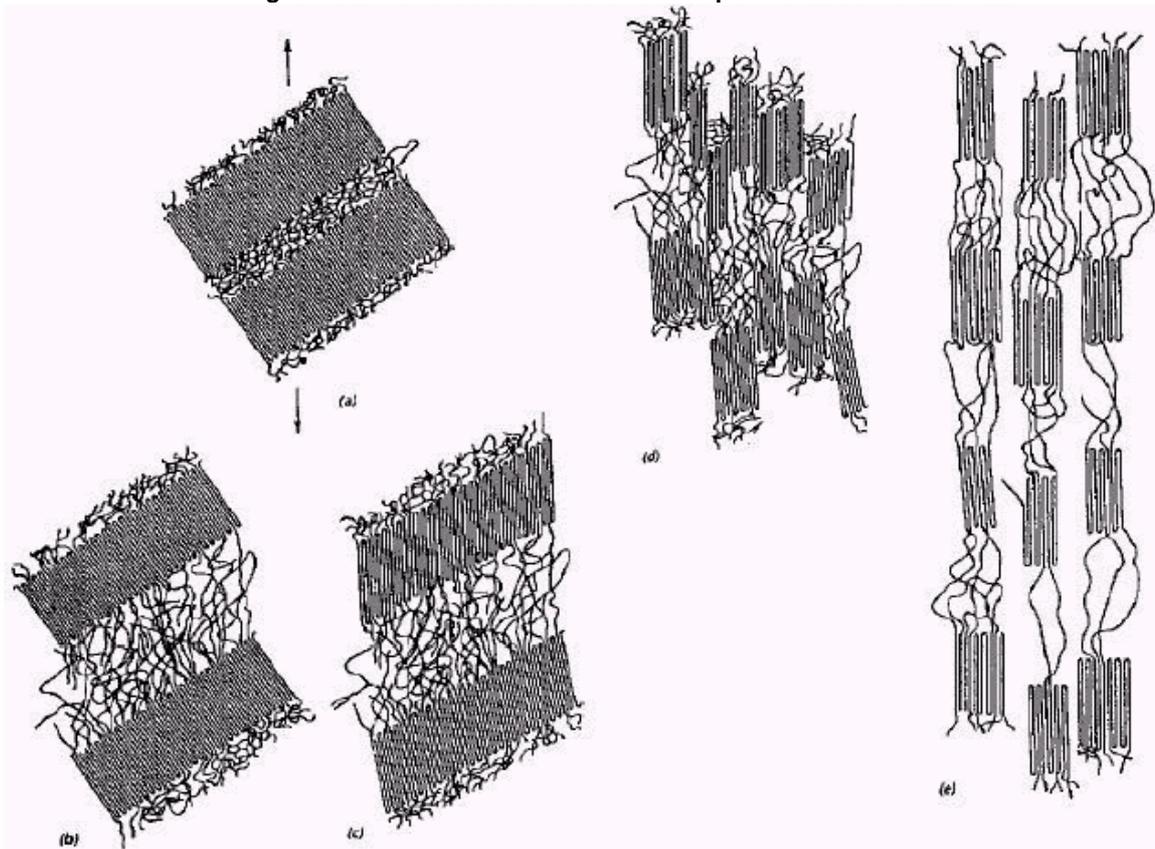
II.2.1. Mecanismo

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

El mecanismo de deformación plástica se describe mejor en función de las interacciones de las laminillas con las regiones amorfas intermedias como respuesta al esfuerzo aplicado. Este proceso ocurre en varias etapas como se esquematiza en la Figura 5. En **(a)** se muestran dos laminillas de moléculas plegadas y el material amorfo interlaminar antes de la deformación. En la etapa inicial de la deformación **(b)** las laminillas deslizan una respecto de la otra y la región amorfa se extiende. Al continuar la deformación, en la segunda etapa, las laminillas se alinean en la dirección del esfuerzo **(c)**. En la siguiente etapa, las laminillas se separan en segmentos de bloques cristalinos que permanecen unidos por las

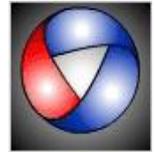
cadenas de unión (d). En la etapa final (e), los bloques y las cadenas de unión se orientan según la dirección del esfuerzo aplicado. Un esfuerzo de deformación apreciable genera en los polímeros semicristalinos una estructura altamente orientada.

Fig. 5 Mecanismo de deformación de los polímeros semicristalinos



Las características mecánicas de los polímeros semicristalinos pueden modificarse. Cualquier restricción al proceso esquematizado en la fig. 5 resulta en un incremento de la resistencia. Por ejemplo, al aumentar el grado de entrecruzamiento de las cadenas, el movimiento relativo de éstas se inhibe, aumentando la resistencia y la fragilidad del polímero. El entrecruzamiento puede favorecerse por irradiación. Cuando una muestra de polímero se expone a ciertos tipos de radiaciones, algunos enlaces de cadenas laterales se rompen generando sitios que favorecen el entrecruzamiento.

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



generalmente las propiedades mecánicas.

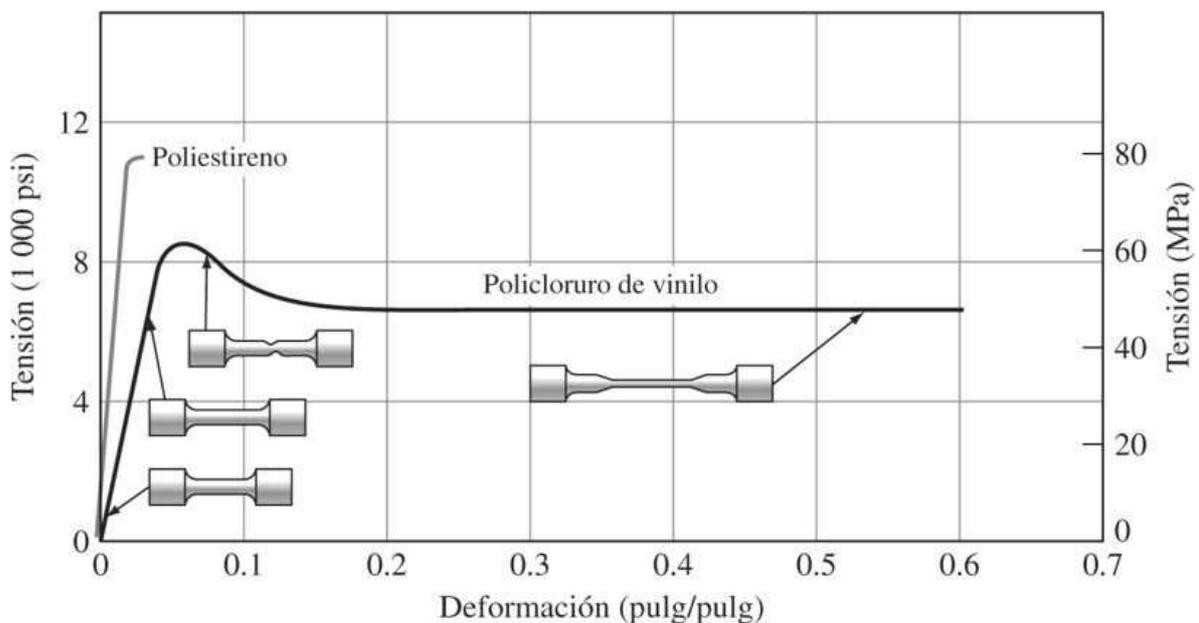
En los polímeros de bajo peso molecular, la resistencia mecánica aumenta al aumentar el peso molecular.

Una técnica industrial muy importante para modificar la resistencia mecánica de los polímeros es la predeformación, que origina estructuras orientadas como la que muestra la figura 5(e). Este proceso es análogo al de endurecimiento por deformación de los metales. La predeformación por trefilado se utiliza para aumentar la resistencia de materiales fibrosos.

II.2.2. Deformación Macroscópica

Algunos aspectos de la deformación macroscópica de los polímeros semicristalinos son importantes. En la fig. 6 se ha dibujado la gráfica esfuerzo-deformación de un material semicristalino, inicialmente no orientado, y el perfil de una probeta en varias etapas del proceso de deformación. Los límites elásticos superior e inferior son evidentes en la curva, la cual continúa casi paralela al eje de abscisas. Cuando se alcanza el límite elástico superior, en la sección central de la probeta aparece una pequeña estricción, dentro de la cual las cadenas se orientan. Esto hace que la resistencia aumente localmente y, en ese punto hay ahora una oposición a que la deformación continúe. Por tanto, la elongación de la probeta prosigue por propagación de la estricción a lo largo de la zona central. El fenómeno de orientación de las cadenas acompaña a la propagación de la estricción.

Fig. 6 Curva esfuerzo de tracción-deformación para un polímero semicristalino.

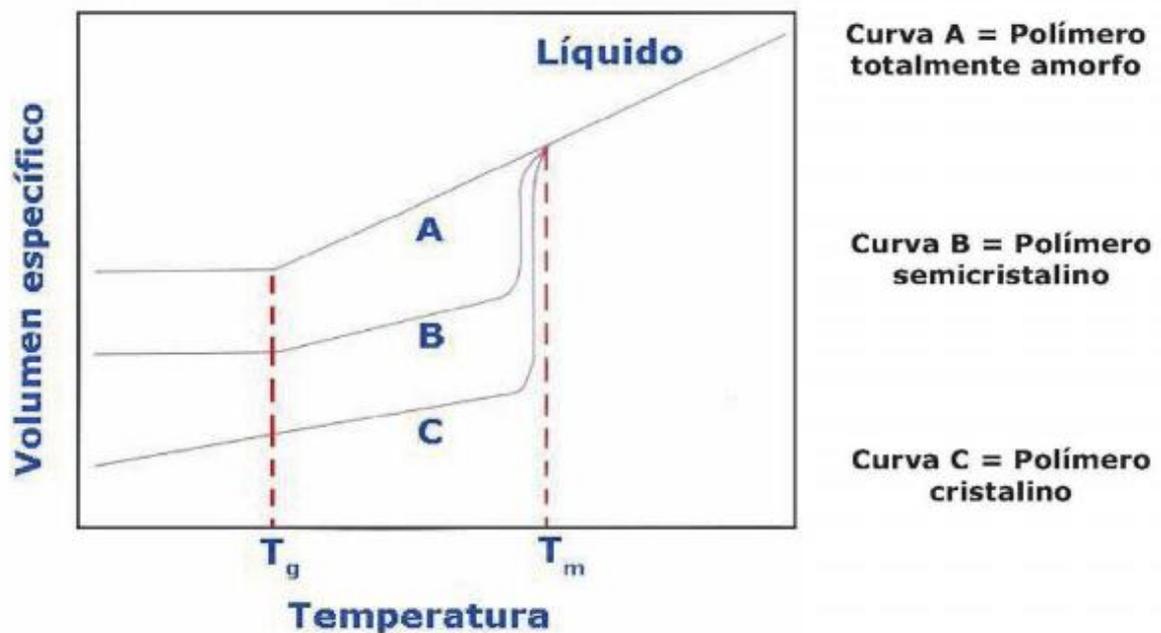


II.3. FUSIÓN Y FENÓMENO DE TRANSICIÓN VÍTREA

La temperatura de fusión y/o la de la transición vítrea de un polímero se determina como en el caso de los materiales cerámicos a partir de la gráfica del volumen específico

frente a la temperatura. La fig.7 es una gráfica de este tipo, en la cual las curvas **A** y **C** se refieren, respectivamente, a polímeros amorfos y cristalinos, y tienen la misma forma que las correspondientes a las cerámicas. En los materiales cristalinos aparece un cambio de volumen específico a la temperatura de fusión T_m . Los materiales completamente amorfos presentan variación continua de volumen específico al fundir pero, al enfriarse, la pendiente de la curva experimenta una ligera disminución cuando alcanzan la **temperatura de transición vítrea** T_g . Por debajo de T_g el material se considera un sólido amorfo; por encima de T_g es un sólido elástico y luego un líquido viscoso.

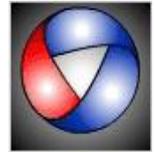
Fig. 7. Volumen específico frente a la temperatura (enfriando un polímero en estado líquido) para un polímero totalmente amorfo (curva A), polímero semicristalino (curva B) y un polímero cristalino (curva C).



Los polímeros semicristalinos (curva **B**) tienen un comportamiento intermedio, y presentan tanto temperatura de fusión como de transición vítrea; T_m y T_g son propiedades características de las fases cristalina y amorfa.

II.3.1. Factores que Influyen en las Temperaturas de Fusión y de Transición Vítrea

La fusión de un polímero cristalino representa la transformación de un material sólido, con una estructura ordenada de cadenas moleculares alineadas, en un líquido viscoso con una estructura al azar. A bajas temperaturas las vibraciones de los átomos tienen pequeñas amplitudes y son relativamente independientes. De este modo se genera un gran número de enlaces secundarios o no covalentes entre cadenas adyacentes. Al aumentar la temperatura, las vibraciones incrementan su magnitud y se coordinan hasta tal punto que se producen movimientos de traslación de cadenas que, a elevada temperatura, implica a muchos átomos de la cadena. A la temperatura de fusión el movimiento de las cadenas tiene tanta energía que es capaz de romper un gran número de enlaces secundarios y generar una estructura molecular altamente desordenada.



El valor de la temperatura de fusión de un polímero cristalino o semicristalino depende de los elementos estructurales que modifican la capacidad de las cadenas para formar enlaces de van der Waals y/o de hidrógeno (grado de ramificación, peso molecular, etc.). Por ejemplo, la ramificación de las cadenas disminuye la eficiencia de empaquetamiento y la capacidad de las cadenas para alinearse y enlazarse. Por consiguiente, la temperatura de fusión disminuye al aumentar el grado de ramificación de las cadenas. Por el contrario, la temperatura de fusión aumenta al aumentar el peso molecular o la longitud de las cadenas. Los extremos de las cadenas se mueven libremente como respuesta a los movimientos vibratorios. Al aumentar la longitud de las cadenas, el número de extremos disminuye. De este modo se necesita más energía a fin de generar el movimiento vibratorio suficiente para que se produzca la fusión. Este incremento de energía se aporta elevando la temperatura de fusión.

La temperatura de transición vítrea de los polímeros amorfos corresponde (cuando se calientan) a la transformación de un sólido rígido en un sólido que tiene las características de la goma. La temperatura de transición vítrea también depende de la estructura de los componentes. Probablemente la flexibilidad de las cadenas ejerce la mayor influencia.

Cuanto más rígida (o menos flexible) sea una cadena, la probabilidad de que experimente un movimiento de rotación cuando la temperatura aumenta es menor y, por tanto, el valor de T_g es mayor. La flexibilidad de las cadenas disminuye cuando se les introducen átomos voluminosos o grandes grupos atómicos que restringen la rotación molecular. El entrecruzamiento o reticulación entre cadenas también disminuye la movilidad molecular y aumenta la T_g .

II.4. POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS Y TERMOESTABLES

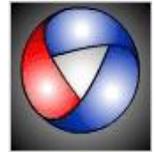
Según su respuesta mecánica frente a elevadas temperaturas los polímeros se clasifican en **polímeros termoplásticos** y en **polímeros termoestables**.

Los **termoplásticos** se ablandan al calentarse (a veces funden) y se endurecen al enfriarse (estos procesos son totalmente reversibles y pueden repetirse). Estos materiales normalmente se fabrican con aplicación simultánea de calor y presión. A nivel molecular, a medida que la temperatura aumenta, la fuerza de los enlaces secundarios se debilita (porque la movilidad molecular aumenta) y esto facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo.

La degradación irreversible se produce cuando la temperatura de un termoplástico fundido se eleva hasta el punto que las vibraciones moleculares son tan violentas que pueden romper los enlaces covalentes.

Los termoplásticos son relativamente blandos y dúctiles. La mayoría de los polímeros lineales y los que tienen estructuras ramificadas con cadenas flexibles son termoplásticos. Por ej: polietileno, nylons, cloruro de polivinilo.

Los polímeros **termoestables** se endurecen al calentarse y no se ablandan al continuar calentando. Al iniciar el tratamiento térmico se origina entrecruzamiento covalente entre cadenas moleculares contiguas. Estos enlaces dificultan los movimientos de vibración y de rotación de las cadenas a elevadas temperaturas. Generalmente el entrecruzamiento es extenso: del 10 al 50% de las unidades monoméricas de las cadenas están entrecruzadas.



Sólo el calentamiento a temperaturas excesivamente altas causa rotura de estos enlaces entrecruzados y degradación del polímero. Los polímeros termoestables generalmente son más duros, más resistentes y más frágiles que los termoplásticos y tienen mejor estabilidad dimensional. La mayoría de los polímeros entrecruzados y reticulados, como el caucho vulcanizado, los epoxi y las resinas fenólicas (con las que se fabrican las manijas de las cacerolas y componentes de los interruptores de luz) y de poliéster, son termoestables.

Las resinas termoestables son aquellas que al curar producen polímeros insolubles y que no funden al aplicarse calor. Los polímeros termoestables son fabricados con una forma permanente y vulcanizados o endurecidos por reacciones químicas, no se pueden refundir ni almacenar y son degradados o descompuestos por calentamiento a temperatura elevada. Por ello, los plásticos termoestables no se pueden reciclar. El término termoestable supone que el calor es necesario para el endurecimiento permanente del polímero. De todos modos, existen muchos plásticos llamados termoestables que han sido endurecidos o vulcanizados a temperatura ambiente solamente por una reacción química. Muchos termoestables constan de una red de átomos de carbono unidos con enlaces covalentes para formar un sólido rígido. Pero a veces hay átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre u otros átomos enlazados covalentemente formando parte de la red estructural termoestable.

II.5 VISCOELASTICIDAD

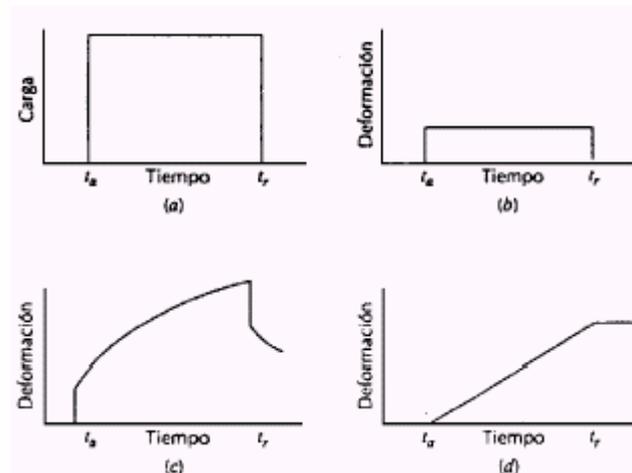
Un polímero amorfo se comporta como un vidrio a baja temperatura, como un sólido gomelástico a temperaturas intermedias (por encima de la temperatura de transición vítrea) y como un líquido viscoso a temperaturas elevadas. Frente a deformaciones relativamente pequeñas, el comportamiento mecánico a bajas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

La deformación **elástica** es instantánea; esto significa que la deformación total ocurre en el mismo instante que se aplica el esfuerzo (la deformación es independiente del tiempo). Además al dejar de aplicar el esfuerzo la deformación se recupera totalmente: la probeta adquiere las dimensiones originales. Este comportamiento se representa en la Figura 8.b como la deformación frente al tiempo correspondiente a la curva carga instantánea – tiempo, mostrada en la Figura 8.a.

Por el contrario, para el comportamiento **totalmente viscoso**, la deformación no es instantánea (8.d). Es decir, la deformación, como respuesta a un esfuerzo aplicado, depende del tiempo. Además esta deformación no es totalmente reversible o completamente recuperable después de eliminar el esfuerzo.

En un comportamiento **viscoelástico intermedio**, la aplicación de un esfuerzo (fig.8.a) origina una deformación instantánea seguida de una deformación viscosa dependiente del tiempo, una forma de **anelasticidad** (fig.8.c).

Fig. 8. (a) Carga frente al tiempo con aplicación instantánea. (b) Respuesta totalmente elástica. (c) Respuesta viscoelástica. (d) Respuesta viscosa.



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

II.6. DEFORMACIÓN DE ELASTÓMEROS

Una de las propiedades más fascinantes de los materiales elastoméricos es la elasticidad: experimentan grandes deformaciones y recuperan elásticamente su forma primitiva. Probablemente este comportamiento se observó por primera vez en los cauchos naturales; sin embargo, en los últimos años se sintetizaron gran número de elastómeros con gran variedad de propiedades. La curva C de la fig.3 reproduce el típico comportamiento esfuerzo-deformación de los elastómeros. El módulo de elasticidad de estos materiales es muy pequeño y varía con la deformación, ya que la gráfica esfuerzo-deformación no es lineal.

En ausencia de esfuerzos, los elastómeros son amorfos y están compuestos de cadenas moleculares muy torsionadas, dobladas y plegadas.

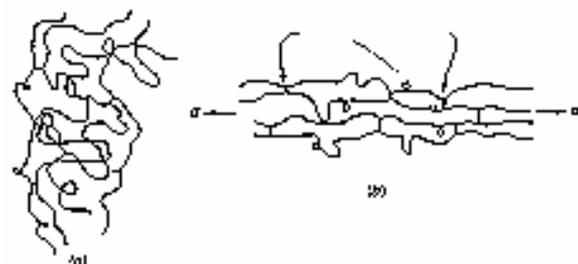
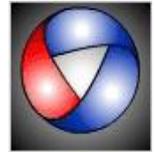


Fig. 9. Representación esquemática de una cadena molecular de un polímero entrecruzado: (a) en ausencia de esfuerzo y (b) durante la deformación elástica como respuesta a un esfuerzo aplicado.

La deformación elástica causada por la aplicación de un esfuerzo de tracción origina enderezamiento, desplegado y alargamiento de las cadenas en la dirección del esfuerzo de tracción, como se representa en la fig. 9.b. Tras eliminar el esfuerzo las cadenas recuperan la configuración original y las piezas microscópicas vuelven a tener la forma primitiva.



Un polímero se clasifica como elastómero si cumple los siguientes criterios:

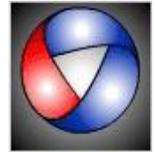
- 1) Debe cristalizar con dificultad, pues los elastómeros son amorfos.
- 2) Las rotaciones de los enlaces de las cadenas deben ser relativamente libres para facilitar la respuesta de las cadenas enrolladas al aplicar un esfuerzo.
- 3) Para que los elastómeros experimente una gran deformación elástica, el inicio de la deformación plástica debe retrasarse. La restricción de la movilidad que origina el entrecruzamiento de las cadenas contribuye a este objetivo. El entrecruzamiento actúa impidiendo el deslizamiento mutuo de las cadenas unidas. En la mayoría de los elastómeros el entrecruzamiento se realiza por el proceso denominado vulcanización.
- 4) Los elastómeros deben estar por encima de la temperatura de transición vítrea. La menor temperatura a la cual persiste el comportamiento elastomérico es T_g . Por debajo de la temperatura de transición vítrea, un elastómero se fragiliza y el comportamiento esfuerzo-deformación es parecido al representado por la gráfica A de la Fig.3.

II.7. FRACTURA DE POLÍMEROS

La resistencia a la rotura de los materiales poliméricos es relativamente menor que la de los metales y cerámicas. Por regla general, los polímeros termoestables presentan fractura frágil. La formación de grietas en la región donde se localizan las tensiones está asociada con el proceso de rotura. Durante la rotura se deshacen los enlaces covalentes de las estructuras entrecruzadas y reticuladas.

Los polímeros termoplásticos presentan fractura dúctil y frágil, y muchos experimentan la transición dúctil-frágil. La baja temperatura, la alta velocidad de deformación, la presencia de entallas agudas, el incremento del espesor de las muestras y las modificaciones de la estructura polimérica son factores que favorecen la fractura frágil. Los termoplásticos vítreos son frágiles a baja temperatura pero se convierten en dúctiles al aumentar la temperatura y aproximarse a la de transición vítrea. Un fenómeno asociado a la fractura de algunos polímeros termoplásticos vítreos es la microfisuración. Las microfisuras constituyen una región tensionada asociada a fisuras, grietas, partículas de impurezas y heterogeneidades moleculares. Normalmente esta región se propaga perpendicularmente al eje del esfuerzo de tracción. Asociadas a las microfisuras existen regiones de deformación permanente localizada que conducen a la formación de fibrillas (regiones con cadenas moleculares orientadas) y pequeños poros dispersos e interconectados.

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



II.8. OTRAS CARACTERÍSTICAS DE LOS POLÍMEROS

II.8.1. Resistencia al Impacto

La resistencia al impacto de los polímeros se determina mediante ensayos Izod o Charpy. Como los metales, los polímeros presentan rotura dúctil o frágil cuando se someten al impacto de una carga, dependiendo de la temperatura, de la velocidad de deformación y del modo de aplicar la carga.

Tanto los polímeros cristalinos como los amorfos son frágiles a baja temperatura y tienen relativamente poca resistencia al impacto. Sin embargo, estos materiales experimentan transición dúctil-frágil en un estrecho intervalo de temperaturas. Desde luego, la resistencia al impacto decrece gradualmente a altas temperaturas, cuando el polímero empieza a reblandecerse.

Las dos características relacionadas con el impacto más solicitadas son elevada resistencia al impacto a temperatura ambiente y una temperatura de transición frágil-dúctil a temperatura inferior a la ambiental.

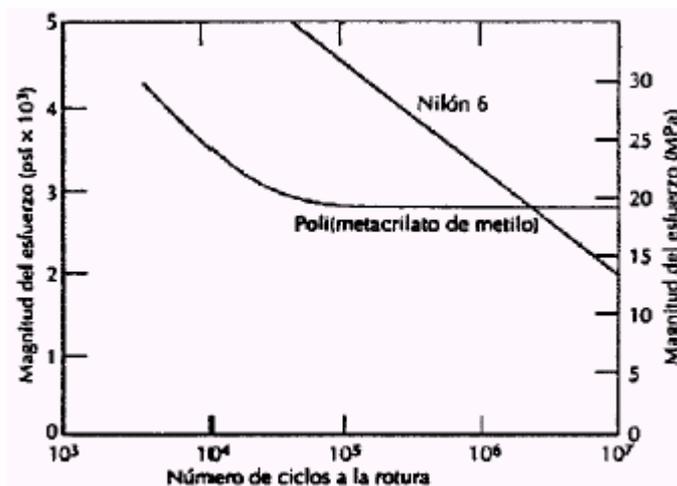
II.8.2. Fatiga

Los polímeros pueden experimentar fallas por **fatiga** en condiciones de esfuerzos cíclicos.

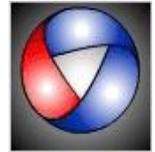
Del mismo modo que en los metales, la fatiga ocurre a esfuerzos relativamente pequeños comparados con el límite elástico.

Los ensayos de fatiga de los polímeros no duran tanto como en los metales; sin embargo, la representación gráfica de los resultados obtenidos con ambos materiales tiene forma parecida. La fig. 10 muestra los resultados de los ensayos de fatiga del nilón y del poli(metacrilato de metilo): esfuerzo frente al número de ciclos a la rotura. Algunos polímeros presentan límite de fatiga, otros polímeros parece que no tienen ese límite. Como era de esperar, la resistencia a la fatiga y el límite de fatiga de los polímeros es mucho menor que el de los metales.

Fig. 10 Curvas de Fatiga



III. APLICACIONES Y CONFORMACIÓN DE LOS POLÍMEROS



III.1. ADITIVOS DE LOS POLÍMEROS

La mayoría de las propiedades de los polímeros discutidos anteriormente son intrínsecas, es decir, son características esenciales del polímero específico. Algunas de estas propiedades se relacionan y se controlan con la estructura molecular. Sin embargo, muchas veces es necesario modificar las propiedades mecánicas, físicas y químicas en un grado mucho mayor que el permitido por la simple alteración de la estructura molecular fundamental. Por ello, sustancias alogenas, denominadas **aditivos**, se introducen intencionalmente para modificar muchas de estas propiedades y para aumentar la utilidad del polímero. Son aditivos típicos los rellenos, los plastificantes, los estabilizantes, los colorantes y los ignífugos.

III.1.1. Rellenos

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

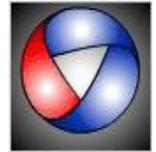
III.1.2. Plastificantes

La flexibilidad, la ductilidad y la tenacidad de los polímeros pueden mejorarse con la ayuda de los aditivos llamados **plastificantes**. Su presencia también reduce la dureza y la fragilidad. Los plastificantes suelen tener baja presión de vapor y bajo peso molecular. Las diminutas moléculas de los plastificantes ocupan posiciones entre las grandes cadenas poliméricas, incrementando la distancia entre cadenas y reduciendo los enlaces secundarios intermoleculares.

Generalmente se utilizan plastificantes en la elaboración de polímeros frágiles a temperatura ambiente, tales como cloruro de vinilo y algún copolímero del acetato. Los plastificantes disminuyen la temperatura de transición vítrea y de este modo los polímeros se pueden utilizar a temperatura ambiente en aplicaciones que requieren algún grado de flexibilidad y de ductilidad. Estas aplicaciones incluyen láminas delgadas o películas, tubos, impermeables y cortinas.

III.1.3. Estabilizantes

Algunos materiales poliméricos, en condiciones ambientales normales, se deterioran rápidamente, generalmente en términos de integridad mecánica. Este deterioro suele ser resultado de la exposición a la luz, en particular a la radiación ultravioleta, y también a la oxidación. La radiación ultravioleta interacciona con los enlaces covalentes y puede romper algunos de ellos a lo largo de la cadena molecular; esto puede generar también un entrecruzamiento de cadenas. El deterioro por oxidación es consecuencia de la inter-



acción química entre átomos de oxígeno y moléculas poliméricas. Los aditivos que contrarrestan este proceso de deterioro son los **estabilizantes**.

III.1.4. Colorantes

Los **colorantes** dan un color específico al polímero. Se pueden adicionar como tintes o pigmentos. Los tintes actúan como disolventes y se incorporan a la estructura molecular del polímero. Los pigmentos son como material de relleno que no se disuelven, sino que permanecen como fases separadas; generalmente son partículas de pequeño tamaño, transparentes y con índice de refracción próximo al polímero base. Otros aditivos dan opacidad y color al polímero.

III.1.5. Ignífugos

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

III.2. TIPOS DE POLÍMEROS

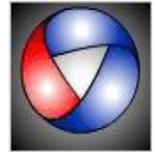
Existen muchos tipos diferentes de materiales poliméricos que nos son familiares y que tienen gran número de aplicaciones, entre las que se incluyen plásticos, elastómeros (o cauchos), fibras, recubrimientos, adhesivos, espumas y películas. Dependiendo de sus propiedades, un polímero puede utilizarse en dos o más de estas aplicaciones. Por ejemplo, un plástico, si se entrecruza y se utiliza por debajo de su temperatura de transición vítrea, puede comportarse satisfactoriamente como un elastómero. Un material fibroso se puede utilizar como plástico si no está trefilado.

III.2.1. Plásticos

III.2.1.1. Características y Aplicaciones

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

Los polímeros clasificados como plásticos pueden tener cualquier grado de cristalinidad y todas las estructuras y configuraciones moleculares (lineal, ramificada, isotáctica, etc). También normalmente suelen subdividirse en termoplásticos y termoestables. En la tabla 4 se dan los nombres registrados, características y aplicaciones típicas de varios plásticos.

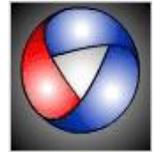


Ciencia de los Materiales - Polímeros

Varios plásticos tienen propiedades especiales. En las aplicaciones donde la transparencia óptica es crítica, el poliestireno y el poli(metacrilato de metilo) son especialmente útiles, es imprescindible que el material sea altamente amorfo. Los fluorocarbonos tienen bajo coeficiente de fricción y son extremadamente resistentes a los ataques químicos, incluso a elevadas temperaturas. Se utilizan como recubrimientos de utensilios de cocina, en cojinetes y casquillos y en componentes electrónicos para elevadas temperaturas.

Tabla 4: Marcas registradas, características y típicas aplicaciones de algunos materiales plásticos.

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



Ciencia de los Materiales - Polímeros

Epoxis	Epon, Epi-rez, Araldite	Excelente combinación de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión; dimensionalmente estables; buena adherencia; relativamente baratos; buenas propiedades eléctricas.	Enchufes, adhesivos, recubrimientos protectores, láminas reforzadas con fibra de vidrio.
Fenólicos	Bakelite, Durez, Resinox	Excelente estabilidad térmica hasta los 150°C; susceptible de formar materiales compuestos con muchas resinas, material de relleno, etc.; barato.	Carcasas de motores, teléfonos, distribuidores de automóvil (DELCO), accesorios eléctricos.
Poliésteres	Selectron, Laminac, Paraplex	Excelentes propiedades eléctricas y barato; se puede utilizar a temperaturas ambiente o elevada; se suele reforzar con fibras.	Cascos, barcos pequeños, paneles de automóvil, sillas, ventiladores.
Siliconas	DC resins	Excelentes propiedades eléctrica; químicamente inerte, pero atacable por el vapor; extraordinaria resistencia al calor; relativamente económico.	Láminas y cintas aislantes a elevadas temperaturas.

Con el fin de favorecer el conocimiento de los distintos materiales plásticos, especialmente en el momento de su clasificación, la Sociedad de Industrias Plásticas de los Estados Unidos (SPI) ha difundido un código de identificación de uso corriente a nivel internacional.

El sistema identifica solamente a seis materiales plásticos, son los más difundidos y con ellos se fabrican casi todos los productos que el público conoce.

PET (Polietileno Tereftalato)



CARACTERÍSTICAS:

Se produce a partir del Ácido Tereftálico y Etilenglicol, por policondensación; existiendo dos tipos: grado textil y grado botella.

Para el grado botella se lo debe post condensar, existiendo diversos colores para estos usos.

USOS Y APLICACIONES:

Algunos usos y aplicaciones del PET son: Envases de gaseosas - Aceites - Agua mineral - Frascos para mayonesa - Salsa - Fibras textiles - Cintas de vídeo y audio - Películas radiográficas y muchas más.

VENTAJAS Y BENEFICIOS:

Barrera a los gases - Transparente - Irrompible - Liviano - No tóxico.

PEAD (Polietileno de Alta Densidad)



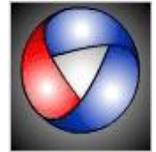
CARACTERÍSTICAS:

El polietileno de Alta Densidad es un termoplástico fabricado a partir del Etileno, elaborado a partir del etano, un componente del gas natural.

USOS Y APLICACIONES:

Envases para detergentes - Lavandina - Aceites automotor - Lácteos - Cajones - Baldes - Tambores - Caños para agua potable, gas, telefonía, minería y uso sanitario - Bolsas para supermercados - Bazar y menaje y muchas más.

VENTAJAS Y BENEFICIOS:



Ciencia de los Materiales - Polímeros

Resistente a las bajas temperaturas - Irrompible - Impermeable - No tóxico.

PVC (Policloruro de Vinilo)



CARACTERÍSTICAS:

El PVC se produce a partir de dos materias primas naturales, gas 43% y sal común 57%.

Para su procesado es necesario fabricar compuestos con aditivos especiales, que permiten obtener productos de variadas propiedades para gran número de aplicaciones. Se obtienen productos rígidos o totalmente flexible.

USOS Y APLICACIONES:

Envases para agua mineral - Aceites - jugos - Mayonesas - Perfiles para marcos de puertas, ventanas - Caños para desagües domiciliarios y de redes - Mangueras - Blisters - Catéteres - Bolsas para sangre y muchas más.

VENTAJAS Y BENEFICIOS:

Ignífugo - Resistente a la intemperie - No tóxico - Impermeable - Irrompible.

PEBD (Polietileno de Baja Densidad)



CARACTERÍSTICAS:

Se produce a partir de gas natural y se procesa de diferentes formas, es de gran versatilidad y solo o en conjunto con otros materiales se utiliza en gran variedad de envases y en múltiples aplicaciones.

USOS Y APLICACIONES:

Bolsas de todo tipo - Películas para el agro - Envasamiento automático de alimentos - Bolsas para sueros - Tubos y pomos para cosméticos, medicamentos y otras industrias - tuberías para riego.

VENTAJAS Y BENEFICIOS:

No tóxico - Flexible - Liviano - Impermeable - Económico - Transparente.

PP (Polipropileno)



CARACTERÍSTICAS:

El polipropileno (PP) es un termoplástico que se obtiene por polimerización del Propileno. Los copolímeros se forman agregando Etileno durante el proceso. El PP es un plástico rígido, de alta cristalinidad y elevado punto de fusión, excelente resistencia química y el de más baja densidad.

USOS Y APLICACIONES:

Películas/film para diferentes envases, cigarrillos, chicles, golosinas - Jeringas descartables - Tapas en general - Fibras para tapicería - Alfombras - Cajas de baterías - Paragolpes - Autopartes - Caños para agua caliente.

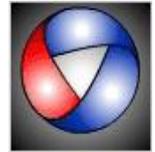
VENTAJAS Y BENEFICIOS:

Resistente a la temperatura - Barrera a los aromas - No tóxico - Irrompible.

PS (Poliestireno)

CARACTERÍSTICAS:

PS Cristal: Es un polímero de Estireno monómero derivado del petróleo, cristalino y de



Ciencia de los Materiales - Polímeros

alto brillo.

PS Alto Impacto: Es un polímero de Estireno monómero con oclusiones de Polibutadieno que le confiere alta resistencia al impacto.

USOS Y APLICACIONES:

Potes para lácteos, helados, dulces - bandejas de supermercados y rotisería - Heladeras - contraportas y anaqueles - máquinas de afeitar descartables - Platos, cubiertos - juguetes - Cassettes - aislantes.

VENTAJAS Y BENEFICIOS:

Ignífugo - No tóxico - Transparente - Irrompible - Fácil limpieza.

Otros Plásticos



CARACTERÍSTICAS:

En este rubro se incluyen una enorme variedad de plásticos tales como: Policarbonatos (PC); Poliamidas (PA); Poliuretanos (PU); Acrílicos (PMMA) y varios más, ya que se puede desarrollar un tipo de plástico para cada aplicación específica.

USOS Y APLICACIONES:

Autopartes - Carcazas de computación - Teléfonos: celulares y electrodomésticos en general - Piezas para ingeniería aeroespacial - Muebles - Accesorios náuticos y deportivos - Carteles y publicidad, y un sinnúmero de aplicaciones más.

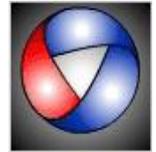
III.2.1.2. Técnicas de Conformación

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

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

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

El moldeo es el procedimiento más común para conformar los polímeros plásticos. Las

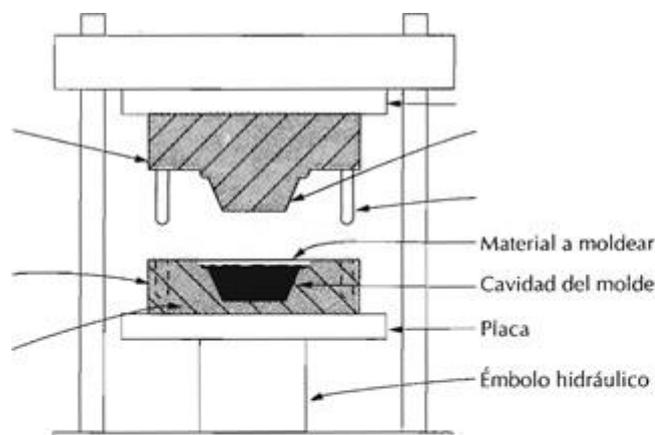


Ciencia de los Materiales - Polímeros

técnicas de moldeo son: por compresión, por transferencia, por soplado, por inyección y por extrusión. En cada una de estas técnicas, el plástico finamente granulado se fuerza, mediante temperatura y presión, a fluir dentro del molde, a llenarlo y a adoptar su forma.

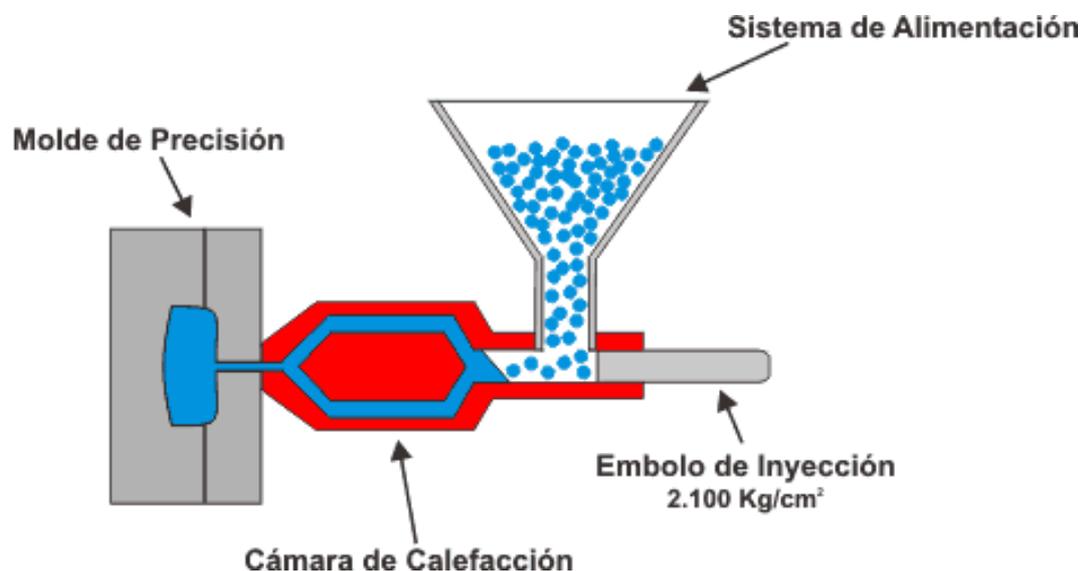
Moldeo por compresión y por transferencia. En el moldeo por compresión, una cantidad adecuada de mezcla de polímeros y aditivos se coloca entre las piezas superior e inferior del molde, como indica la Figura. Ambas piezas del molde se calientan pero sólo una se desplaza. El molde se cierra y el calor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

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



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

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



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

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

Colada. Los materiales poliméricos, al igual que los metales y las cerámicas, pueden



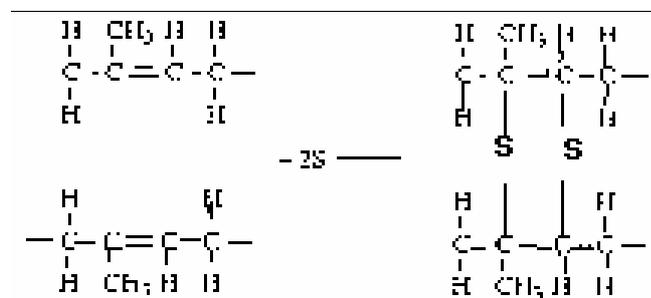
conformarse por colada. Esto sucede cuando un material plástico fundido se coloca dentro de un molde y se deja solidificar. Tanto los materiales termoplásticos como los termoestables se pueden colar; sin embargo, el endurecimiento de los termoestables es el resultado del proceso de curado o de polimerización,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

III.2.2. Elastómeros

Las características y mecanismos de deformación de los elastómeros ya se trataron en las secciones anteriores. Ahora se analizarán los tipos de elastómeros y los procesos de conformación.

III.2.2.1. Vulcanización

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



El caucho sin vulcanizar es blando y pegajoso y tiene poca resistencia a la abrasión. Mediante la vulcanización aumentan el módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción y la resistencia a la degradación por oxidación. La magnitud del módulo de elasticidad es directamente proporcional a la densidad de enlaces entrecruzados. Las gráficas esfuerzo-deformación para un caucho natural vulcanizado y sin vulcanizar se muestra en la Fig. 13.

Para producir un caucho capaz de experimentar grandes deformaciones sin que se rompan los enlaces primarios de la cadena, debe haber relativamente pocos enlaces entrecruzados y estar muy separados. Aumentando el contenido de azufre se endurece el caucho y se reduce su elasticidad. Como el material elastomérico tiene enlaces entrecruzados, es un material termoestable por naturaleza.

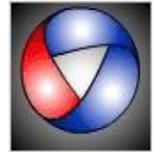
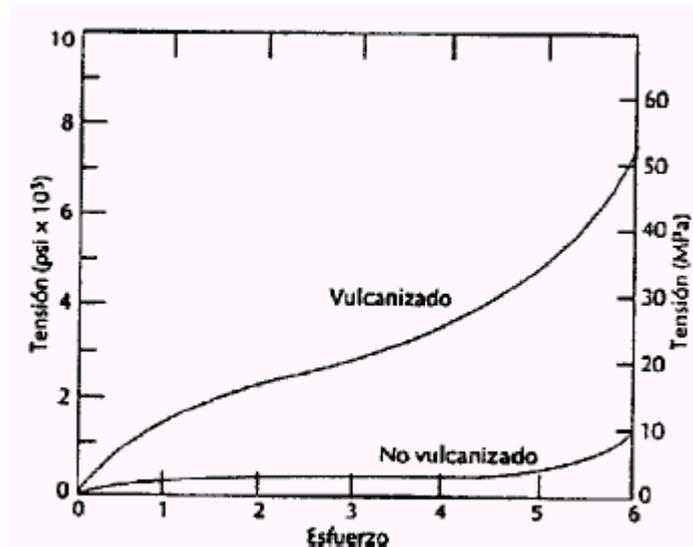


Fig. 13. Gráficas esfuerzo-deformación para un caucho natural.



III.2.2.2. Tipos de Elastómeros

El caucho natural se utiliza en gran escala porque tiene una buena combinación de propiedades. Sin embargo, el elastómero sintético más importante es el SBR, utilizado en neumáticos de coches, reforzado con negro de humo. El NBR es otro elastómero sintético común, que tiene alta resistencia a la degradación y al hinchamiento.

Para la mayoría de las aplicaciones, las propiedades mecánicas incluso del caucho vulcanizado, no son satisfactorias en términos de la resistencia a la tracción, abrasión, resistencia a la torsión y dureza. Estas propiedades se pueden modificar mediante aditivos tales como el negro de humo.

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

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



Tabla 5: Características y aplicaciones típicas de cinco elastómeros.

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

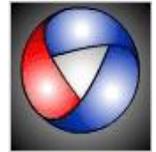
III.2.3. FIBRAS

III.2.3.1. Características y Aplicaciones

Los polímeros fibrosos son capaces de experimentar trefilado dando largos hilos con una relación de longitud-diámetro de 100:1. La mayoría de los polímeros fibrosos se usan en la industria textil para tricotar géneros de punto o tejer telas.

En servicio, las fibras están sujetas a gran número de deformaciones mecánicas: tracción, torsión, cizalladura y abrasión. Por lo tanto deben tener elevada resistencia a la tracción (a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas), un alto módulo de elasticidad y resistencia a la abrasión. Estas propiedades están regidas por la composición química de la cadena del polímero y por el proceso de trefilado.

El peso molecular de los materiales fibrosos debe ser relativamente elevado. Además, teniendo en cuenta que la resistencia a la tracción aumenta con el grado de cristalinidad, la estructura y la configuración de las cadenas deben permitir la producción de polímeros



altamente cristalinos; esto significa que se necesitan cadenas lineales y no ramificadas, simétricas y con unidades monoméricas repitiéndose regularmente.

Además, las fibras deben presentar estabilidad química frente a la mayoría de los ambientes, incluyendo ácidos, bases, lejías, disolventes de lavado en seco y luz solar. Deben ser no inflamables y secarse fácilmente.

III.2.3.2. Técnicas de conformación

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

La resistencia mecánica de las fibras mejora mediante el tratamiento de acabado denominado trefilado. El trefilado es simplemente el alargamiento mecánico de la fibra en dirección del eje. Durante este proceso las cadenas moleculares se orientan en la dirección del trefilado, de modo que se mejoran la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad y la tenacidad. Aunque la resistencia mecánica de una fibra trefilada aumenta en la dirección axial, también es verdad que esta resistencia disminuye en la dirección transversal o radial. Sin embargo, esta diferencia de resistencias no es crítica, ya que las fibras normalmente están tensionadas a lo largo del eje.

III.3. OTRAS APLICACIONES

III.3.1. Recubrimientos

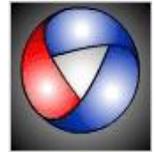
Los recubrimientos se aplican a la superficie de los materiales para que desempeñen una o más de las siguientes funciones:

- a. Proteger el material del ambiente que produce reacciones de corrosión o de degradación.
- b. Mejorar la apariencia.
- c. Proporcionar aislamiento eléctrico.
- d. Muchos de los componentes de los materiales de recubrimiento son polímeros, la mayoría de origen orgánico. Estos recubrimientos orgánicos se clasifican como pinturas, barnices, esmaltes, lacas y goma-laca.

III.3.2. Adhesivos

Un adhesivo es una sustancia utilizada para unir las superficies de dos materiales sólidos y producir una unión con una elevada resistencia a la cizalladura. Las fuerzas enlazantes entre el adhesivo y las superficies adheridas son de naturaleza electrostática. Al generarse una buena unión puede romperse antes el material adherido que el adhesivo.

Sirven como adhesivos los materiales poliméricos clasificados como termoplásticos, las resinas termoestables, los compuestos elastoméricos y los adhesivos naturales (cola animal, caseína, almidón y colofonia). Los polímeros adhesivos se utilizan para unir



gran variedad de combinaciones de materiales: metal-metal, metal-plástico, metal-cerámica, etc. El primer inconveniente es la temperatura de trabajo. Los polímeros orgánicos mantienen su integridad mecánica sólo a temperaturas relativamente bajas y su resistencia decrece rápidamente al aumentar la temperatura.

III.3.3. Películas

Los materiales poliméricos han encontrado gran variedad de aplicaciones en forma de películas delgadas; se utilizan como bolsas para empaquetar productos alimentarios y otras mercancías, como productos textiles y un sinnúmero de otras aplicaciones. La baja densidad, el alto grado de flexibilidad, las elevadas resistencias a la tracción y a la torsión, la resistencia al ataque por la humedad y por reactivos químicos y la baja permeabilidad a algunos gases, especialmente al vapor de agua, son las características más importantes del material producido y utilizado como películas. Algunos de éstos son: el polietileno, el celofán y el acetato de celulosa.

III.3.4. Espumas

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

Los polímeros expandidos más corrientes son: polimetano, caucho, poliestireno y cloruro de polivinilo. Las espumas se usan como cojinetes en automóviles y muebles, en el embalaje y aislamiento térmico.

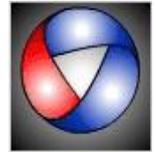
III.4. PINTURAS

III.4.1. Definiciones

III.4.1.1. Pintura

Se define genéricamente como un compuesto coloreado de consistencia pastosa ó líquida, cuya función es la de ser aplicado sobre una superficie para modificarla, con el propósito de protegerla y embellecerla.

La Norma IRAM 1020 define: La pintura es una dispersión homogénea compuesta por uno o varios pigmentos con un vehículo, que se utiliza para cubrir y/o proteger los objetos con una película de color.



III.4.1.2. Barnices

Se definen como compuestos líquidos transparentes, completamente incoloros o ambarinos que se aplican sobre una superficie para protegerla sin ocultar el sustrato. En términos simples se puede decir que son productos que básicamente pueden tener los mismos componentes que una pintura, excepto que no son pigmentados u opacos. Son productos que secan por doble mecanismo, es decir que en la primera etapa secan por evaporación de solventes y luego por oxidación de las dobles y triples ligaduras de las cadenas de los ácidos grasos que contienen los aceites.

La Norma IRAM 1020 define: El Barniz es el preparado, sin pigmento, que extendido en capas delgadas, permite obtener películas lisas, brillantes, traslúcidas y de cierta elasticidad.

Hay barnices de formulación más moderna que merecen este nombre aunque están basados en resinas, por ejemplo poliuretánicas de uno o dos componentes, los que curan por reacción con la humedad ambiente o por combinación con poliésteres ó acrílicas reactivas.

Existen también barnices líquidos y coloreados, aunque transparentes para teñir y proteger la madera saturando el poro, y sin formar película exterior importante, llamados "impregnantes".

III.4.1.3. Lacas

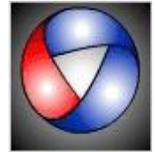
Son compuestos líquidos que pueden o no estar coloreados, cuya característica distintiva, es la de tener un secado mucho más rápido que los barnices y tener una película más dura y apta para un eventual pulido y lustrado. Además las lacas en su mayoría son productos de aplicación a soplete, se pueden además definir como productos termoplásticos, es decir que pueden ablandarse con calor y como su secado es físico y no químico, solo eliminan los solventes en que están disueltas las resinas y son solubles toda su vida en los solventes verdaderos.

Actualmente se denominan también lacas, no solo las basadas en resinas naturales duras, como la goma laca, o las más recientes basadas en nitrocelulosa, sino también otros productos de secado rápido, de curado químico y no solo por eliminación de solventes. Pueden ser acrílicas, poliuretánicas o basadas en ésteres celulósicos como por ejemplo el aceto butirato de celulosa, o combinaciones de estos con resinas poliésteres, cetónicas, etc. En el caso de productos de curado químico la película no es posible de ser redisuelta o atacada por los solventes en que estaba disuelta en estado líquido.

III.4.2. **Composición y componentes de la pintura**

Los componentes esenciales de la pintura se pueden observar en el siguiente cuadro:

Pintura	Componentes volátiles (solventes orgánicos, acuosos, etc)	
	Componentes sólidos	Pigmentos de color Pigmentos inertes (cargas) Sustancias ligantes o vehículo



		Aditivo
--	--	---------

III.4.2.1. Ligantes o vehículo

Son los verdaderos formadores de película, aglutinan a los pigmentos y son los responsables de adherir al sustrato y propiedades como brillo, dureza, flexibilidad y resistencia química.

Clasificación

Según el origen, básicamente se pueden clasificar en sintéticos ó naturales, aunque no es extraño encontrar combinaciones de ambos. Entre los naturales podemos citar la resinas colofoniadamar, goma lacacaseina, asfaltos y breas, aceites vegetales. Entre los sintéticos incluimos a los alquidicos, ureas y melaminas acrílicos, vinílicos, a base de caucho sintético clorado, etc., poliesteres, siliconas, fenólicas, etc.

Propiedades: en general las resinas naturales mencionadas son relativamente económicas y fácilmente solubles, pero por su bajo peso molecular y estructura química producen películas de pobre performance y escasa resistencia química, mecánica y a la intemperie.

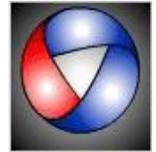
III.4.2.2. Pigmentos

Son partículas sólidas discretas, capaces de impartir color y poder cubritivo suspendidas en una sustancia ligante, para la preparación de tintas, pinturas ó plásticos, en la cual son relativamente insolubles. Cuando aplicados en una película mantienen inalterable su forma, insolubilidad y estructura, sin teñir el sustrato como lo haría por ejemplo una anilina.

Obviamente por su estructura química se pueden dividir en dos grandes grupos: orgánicos e inorgánicos.

Clasificación

ALGUNOS DE LOS PRINCIPALES PIGMENTOS	
Pigmentos inorgánicos	Amarillos de cadmio (CdS) Amarillos de cromo(PbCrO ₄ , PbSO ₄) Azul ultramar (AlNaSiO ₄ , Na ₂ S) Luminiscentes: mezcla en distintas proporciones de sulfuro de zinc (ZnS) y sulfuro de cadmio (CdS) con plata o cobre como activadores



Pigmentos orgánicos	Amarillo de Holanda: bencidina tetrazoada + ácido salicílico + bisulfato sodico Azul indantrona-indantreno Rojo de alizarina Verde de ftalocianina
---------------------	---

III.4.2.3. Cargas - Pigmentos inertes:

El formulador de pinturas usa frecuentemente extendedores para reducir costo de ciertas formulas, y en algunos casos, para mejorar la performance de una pintura.

Los extendedores o cargas son extremadamente baratos, comparados por ejemplo con el bióxido de titanio ó los pigmentos de color que se requieren normalmente. La mayoría son blancos ó casi blancos en seco, aunque se vuelven transparentes al humectarlos, y los hay de variada absorción de aceite, tamaño de partícula y configuración geométrica. Las cargas económicas como el carbonato de calcio de partícula gruesa, que se usan para rellenar volumen en un revestimiento, tienen un impacto casi nulo en el comportamiento. Otras cargas como los caolines hidratados ó calcinados incluso a veces mejoran la performance de una pintura y además permiten economizar el más caro bióxido de titanio, al maximizar la eficiencia de este. Algunas otras cargas producen mejoras aumentando la durabilidad de las pinturas de uso exterior, este es el caso de los que tienen una forma laminar como el talco y la mica. Otros como la sílice de tipo pirogénica y la tierra de diatomea se usan para ajustar condiciones reológicas y/o el brillo del "film", sin duda las cargas representan para el formulador un valor agregado.

III.4.2.4. Solventes

Estos constituyen la parte volátil de las pinturas, su función básica es la de disolver la sustancia ligante y ajustar la viscosidad (consistencia) para permitir la aplicación de las pinturas, durante el proceso y después desde el film evaporan y no forman parte de la película seca o revestimiento. Como este tema se tocará más en profundidad en la tercera jornada simplemente diremos que los hay por su composición de dos tipos: orgánicos e inorgánicos. Los orgánicos que son derivados del gas ó del petróleo, a su vez los podemos clasificar por su composición química en hidrocarburos alifáticos, aromáticos, terpénicos y nafténicos.

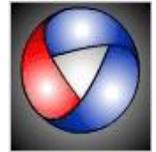
Solventes oxigenados, alcoholes, estonias, glicoles y ésteres.

Por último y clasificados como otros solventes: los clonados y nitratos.

Por su función a su vez se los puede clasificar en solventes verdaderos, solventes latentes y diluyentes.

Los inorgánicos son básicamente dos. A saber: el agua y el dióxido de carbono supercrítico.

III.4.2.5. Aditivos



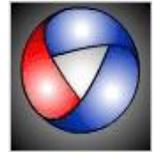
Ciencia de los Materiales - Polímeros

Los hay y de muchas clases, se denominan así a una cantidad de productos, que representan un muy pequeño porcentaje en la formulación, y que sin embargo tienen un valor importante en las propiedades. Los tipos más importantes por su función son:

- **Secantes** para sintéticos y pinturas oleoresinosas .Ej: octoatos metálicos
- **Antipiel** para evitar la formación de piel en el envase durante el almacenamiento. Ej: compuestos quinónicos, oximas particularmente metil-etil-cetóxima
- **Humectantes-emulsionantes:** para pinturas al agua para mejorar estabilidad en el envase y ajustar la aceptación de entonadores
- **Dispersantes:** para mejorar la dispersión de pigmento para pinturas al agua. Ej.: Poliacrilato de sodio, hexametáfosfato de sodio.
- **Nivelantes:** Evitar "cáscara de naranja", flotado de pigmentos (formación de celdillas de Benard) o efecto estriado al pintar por inmersión o a fusión.
- **Espesantes asociativos:** (que reaccionan con grupos funcionales de las emulsiones) de tipo acrílico ó uretánicos.
- **Inorgánicos:** tierras como la bentonita y derivados que forman un gel en agua ó en solventes de diferentes polaridad.
- **Espesantes:** mejorar reología, evitar chorreo en capas gruesas Ej: aceites de castor hidrogenados.
- **Antisedimentantes:** evitar asentamiento duro, especialmente de pigmentos de alto peso específico durante el estacionamiento. Ej:- lecitina de soja, derivados de aceite de castor.
- **Antiespumantes:** para evitar excesivo ingreso de aire en pinturas al agua durante el proceso de elaboración, evitar formación de burbujas durante la aplicación con rodillo. Ej: aceites minerales emulsionados, alcoholes, aditivos de silicona.
- **Retardadores de fuego e intumescentes:** evitar la rápida propagación en el caso de incendio de maderas, laminados y otros sustratos fácilmente inflamables. Ej: anhídrido tetracloroftálico, compuestos halogenados, óxido de antimonio.
- **Plastificantes:** los hay monoméricos y poliméricos y sirven para evitar por ejemplo que el film se agriete ante bruscos y continuos cambios de temperatura.
- **Biocidas (conservadores), bactericidas, fungicidas, alguicidas:** evitar el deterioro por descomposición especialmente de pinturas al agua durante el almacenamiento, y/o el deterioro del film sobre las superficies, en interiores y exteriores.
- **Coalescentes:** permitir buena formación de film en pinturas al látex a bajas temperaturas.
- **Anticongelantes:** evitar que las pinturas se congele "cuando viaja" o se la almacena a muy bajas temperaturas. Ej: etilen glicol, propilenglicol.

III.4.3. Clasificación de pintura según el ligante

- **Pinturas al aceite:**



Ciencia de los Materiales - Polímeros

El ligante está constituido por un aceite secante (Lino, Tung, ricino o castor deshidratado), refinado (decolorado, neutralizado) y generalmente tratado por calentamiento (espesado o polimerizado). Son resistentes a la intemperie pero de secado lento por lo que es necesaria la incorporación de secantes. Son de poco uso en la actualidad.

- **Pinturas oleorresinosas:**

Los pigmentos están dispersos en un barniz, el que se obtiene por tratamiento térmico conjunto de un aceite secante y una resina de característica adecuadas.

Esta resina puede ser natural o sintética, siendo las sintéticas las más empleadas.

Secan más rápidamente que las anteriores y su resistencia a la intemperie es variable, dependiendo de las materias primas empleadas. Al igual que las anteriores son aconsejables para el pintado de materiales o estructuras expuestas a medios muy agresivos.

- **Esmaltes alquídicos:**

El ligante es una resina alquídica. Tienen buena durabilidad al exterior cuando se formulan con este fin, son de secado rápido y compatibles con otras resinas (esmaltes alquid-fenólicos, alquid-vinílicos, etc.)

- **Pinturas fenólicas:**

Para la elaboración del ligante se emplean resinas fenólicas puras o modificadas.

Tienen buena resistencia al exterior (retención de brillo inferior al de las pinturas alquídicas) y una resistencia al agua mayor que la de los tipo mencionados anteriormente, pero menor retención de brillo.

- **Pinturas Bituminosas:**

Son formuladas con betunes asfálticas con cortes de alquitrán de hulla. Son de color negro, poco resistentes a la acción de la intemperie pero muy resistentes al agua y reactivos químicos.

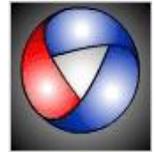
- **Pinturas de caucho clorado:**

El ligante es una resina de caucho clorado, con un plastificante adecuado. Son muy resistentes al agua, a los agentes químicos y a la intemperie, secan muy rápidamente. Esta pintura es ideal para aplicar en piscinas cuyas paredes de hormigón poseen impermeabilización exterior. Posee una alta duración, flexibilidad y elasticidad; junto con aditivos clorados que impiden la proliferación de hongos.

- **Pintura vinílicas:**

Son las formuladas con copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo y se caracterizan por su buena resistencia al agua, a los agentes químicos diluidos y a la intemperie. Este tipo de pintura incluye tanto fondos anticorrosivos como pintura de terminación. Secan al aire muy rápidamente lo que hace muy difícil el pintado con pincel o rodillo de grandes superficies; es este caso se aconseja el pintado a soplete.

- **Pinturas poliuretánicas:**



Ciencia de los Materiales - Polímeros

Son formuladas con resinas poliuretánicas y se presentan normalmente para su uso en forma de dos componentes, la base pigmentada y el catalizador, o agente de curado, que deben ser mezclados antes de la aplicación. El polímero se forma así "in situ" y la película tiene una resistencia muy grande, tanto al exterior como al agua y a los agentes químicos. Pueden ser pigmentadas en los colores más diversos y secan rápidamente.

- **Pinturas epoxi:**

La pintura epoxi es un producto de dos componentes, el primero consiste es una resina epoxídica de alta durabilidad y resistencia, mientras que el segundo es un esmalte epoxídico de alto rendimiento. Secan rápidamente pero la reacción se completa solo después de algunos días, siendo cuando la película alcanza su máxima resistencia. Son deteriorables por la reacción solar, por lo que no se aconseja su utilización en exteriores. Pueden ser pigmentadas o incluir un betún asfáltico (pinturas epoxi bituminosas). Su uso es principalmente industrial y de alta exigencia y puede ser utilizada en:

- Interior y exterior de tanques.
- Pisos y muros de hormigón.
- Interiores de piscinas.
- Instalaciones sanitarias.
- Plantas industriales de alimentos y bebidas.



Por ejemplo, una de las características que se apremian en el sector industrial es el de tener pisos que sean fáciles de mantener y limpiar. Sobre todo si son áreas de trabajo con un alto tráfico de personas y requiere asearse constantemente. Las alternativas con estos requisitos son variadas pero una alternativa des pintar con pinturas epoxi.

- **Pinturas emulsionadas:**

El vehículo es una emulsión del ligante (polímeros o copolímeros vinil acrílicos, acrílicos, estireno acrílicos, poliuretanos, etc.) en agua. Se diluyen en agua y al ser aplicadas posteriormente la emulsión se rompe al eliminarse el agua por secado, obteniéndose así una fase continua que forma una cubierta de buena resistencia, la que no debe ser soluble en agua, si la formulación es correcta. Se utilizan habitualmente en el pintado de mampostería o de madera, habiéndose desarrollado actualmente también pinturas anticorrosivas de este tipo.

III.4.4. Clasificación de las pinturas según la forma de presentación

- **Líquidas:**

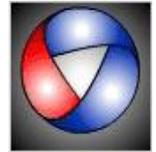
Son todas aquellas que por su viscosidad pueden fluir fácilmente.

- **En pasta:**

Son de una viscosidad relativamente alta y de un aspecto cremoso.

- **En polvo:**

Todos sus componentes se presentan como polvos finamente divididos.



III.4.5. Clasificación de las pinturas según su función

- **Masillas:**

Presentan aspecto de pasta, formuladas principalmente para ser aplicadas a espátula, aunque en la actualidad existen formulaciones diseñadas para su uso a soplete dada su practicidad.

Son de un contenido de sólido alto ya que su principal función es la de rellenar distintas imperfecciones.

- **Enduidos:**

El nombre se asocia más a masilla para mampostería. Si bien su aspecto es de pasta generalmente tiene un fluidez mayor que una masilla, se emplean para uniformar grandes superficies; dado su uso específico es muy importante que sean fácilmente lijables.

- **Imprimaciones:**

Son las pinturas destinadas a la protección del acero durante el período de construcción de una estructura o como un fondo preparador para paredes, madera, etc.. Deben tener buena resistencia a la intemperie y ser compatibles con los sistemas de pintado que se utilizarán posteriormente. Pueden ser elaboradas con pigmentos anticorrosivos en cuyo caso se llaman Imprimaciones Antióxidas.

- **Fijadores:**

Son productos de un alto poder penetrante (hidrosoles) cuya principal función es impregnar una superficie floja llegando hasta la superficie interior firme, impidiendo o evitando que la pintura a aplicar posteriormente, no adhiera en la capa floja con peligro de desprendimiento.

Se denominan también "Tie-coat" o "Bridge-coat" cuando funcionan como promotores de adhesión.

- **Selladores:**

Sirven para el tratamiento de superficies absorbentes, cuando se quiere "tapar" o "sellar" sus poros, reduciendo así la absorción excesiva de pintura de acabado, que no solo aumenta el consumo sino que provoca defectos en el aspecto final del trabajo.

- **Antióxidos:**

Son pinturas constituidas por un pigmento anticorrosivo y un ligante que por diferentes mecanismos contribuyen a proteger el acero contra la corrosión.

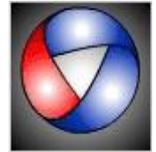
- **Acabados:**

Constituyen la capa final y se aplican sobre las anteriores que son parte de un esquema; deben tener buena resistencia al medio agresivo (intemperie, agua o reactivos químicos, según el uso de la pintura). Pueden ser transparente y/o pigmentado, en cualquier color y brillo.

III.4.6. Clasificación de las pinturas según el disolvente

- **Base acuosa:**

Son todas aquellas en que su principal disolvente es el agua, independientemente de que el ligante se encuentre en solución, dispersión, o emulsión.



- **Base solvente:**

Son todas aquellas en que el disolvente está constituido por un solvente o mezcla de solventes orgánicos.

III.4.7. Fabricación de pinturas

La fabricación de las pinturas consiste en efectuar la citada dispersión de los pigmentos y cargas en el vehículo y se desarrolla en las siguientes etapas:

- Mezcla del pigmento con parte del vehículo

Esta mezcla se efectúa en agitadores de alta velocidad tipo Cowles. Estos últimos crean en sus alrededores una zona de turbulencia que produce un mojado eficaz del pigmento por parte del vehículo.

- Dispersión del pigmento en el vehículo

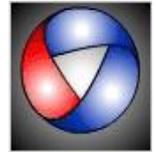
La dispersión puede llevarse a cabo en molinos tipo "tres rodillos", cuyo efecto se basa en la diferente velocidad de los tres cilindros. También puede efectuarse en molinos "a bolas", que consisten en un cilindro que gira alrededor de su eje en posición horizontal que contiene bolas de acero o porcelana, que al caer en cascada producen la dispersión. Por último merece citarse en esta etapa, los molinos de arena, basados en el mismo principio de choques o rozamiento de los molinos a bolas, pero con una eficacia mucho mayor debida al menor tamaño del medio de molienda con el consiguiente aumento en el número de choques.

A grandes rasgos, lo que sucede con el pigmento durante el proceso de dispersión, es lo siguiente: las partículas individuales del pigmento están agrupadas en forma de racimos rodeados de aire y con aire en los intersticios. En la mezcla con el vehículo estos racimos se mojan, pero todavía permanecen las partículas unidas entre sí y, en la dispersión, terminan por separarse rodeándose cada una de ellas del vehículo.



- Adición del resto del vehículo

Después de la dispersión del pigmento es necesario agregar el resto de vehículo para completar la fórmula. No se dispersa con todo el vehículo porque debe efectuarse con una consistencia adecuada y con todo el vehículo resultaría demasiado líquido. Además es importante que la dispersión contenga solamente la cantidad de vehículo necesaria y no más, por razones de capacidad y tiempo (menos volumen = más cantidad de pintura dispersada por



Ciencia de los Materiales - Polímeros

molino- en el caso de molinos a bolas: menor volumen = menor tiempo para efectuar la molienda- molino de arena o a cilindros-). La adición del resto del vehículo se efectúa en los tanques especiales de adelgazamiento, provistos de atmósfera de gas inerte para evitar la formación de capa y de un sistema de agitación a paletas para evitar la sedimentación o el asentamiento de la pintura.

- Ajustes del color

Si bien en la fórmula está prevista la cantidad de concentrados de color que hay que agregar para obtener el tono de color de la pintura terminada, siempre es necesario efectuar pequeños toques para determinar de ajustarlo al tipo de patrón en vigencia. Este ajuste lo efectúan los coloristas basándose en indicaciones suministradas por el Centro de Color, quien mediante la utilización de una computadora determina con toda exactitud las modificaciones que deben efectuarse.

- Control de calidad

Antes de proceder al envasamiento de una pintura ésta debe tener la aprobación del laboratorio de control de la producción, quien verifica si presenta las características estipuladas previamente por el laboratorio que las formuló; dichas características están dadas por una serie de constantes físicas tales como: peso específico, viscosidad, sólidos, poder cubritivo, color, nivelamiento, secado, etc., cuyo conjunto permite un control sobre su fabricación y asegura una calidad constante para el producto.

- Filtrado y envasamiento

Una vez aprobada la pintura por el Laboratorio de Control de la Producción, ésta es filtrada para eliminar cualquier partícula que pudiera encontrarse en ella y seguidamente es envasada en las máquinas automáticas destinadas a tal efecto.

Para lograr que la fábrica mantenga un rendimiento máximo en la elaboración de sus productos existe un plan básico de fabricación, preparado de antemano con el tiempo necesario para permitir el total aprovechamiento de los recursos industriales con que se cuenta y evitar horas de inactividad en los equipos.

III.5. MATERIALES AISLANTES

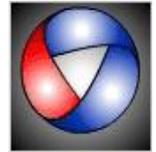
El objetivo de una aislación térmica es impedir en alguna medida la transferencia de calor desde o hacia el cuerpo aislado.

Los materiales de aislación térmica aprovechan en general el hecho de que el aire en reposo es un excelente aislante, y si la radiación no interviniese, el vacío absoluto aislaría mejor todavía y sería el aislante ideal.

Por esta razón, la gran mayoría de los materiales usados como aislantes son porosos, manteniendo el aire atrapado en su interior.

El aire encerrado en los poros queda casi quieto en los materiales con poros cerrados (como Poliuretano y poliestireno expandido) o con muy poca movilidad en aislantes con poros abiertos (por ej: Lana Mineral y Lana de vidrio).

Por esta razón el coeficiente de conductividad térmica será en general, tanto más pequeño como sea su masa por unidad de volumen (Densidad).



Sin embargo, existe una masa por unidad de volumen determinada para cada material de aislación térmica poroso, que por debajo de ella aumentará nuevamente la conductividad térmica. Esto se debe a que los poros son lo suficientemente grandes para permitir en su interior, una transferencia de calor por convección natural.

Los materiales aislantes son de composición heterogénea y de apariencia porosa. Contienen numerosas células de aire aprisionadas entre las fibras o granos. El papel esencial es de ofrecer resistencia a la transmisión de calor y además:

- a) buena resistencia mecánica;
- b) buen comportamiento a las temperaturas de empleo;
- c) conservación de sus propiedades con el tiempo;
- d) ausencia de efectos dañinos sobre los materiales en contacto con el aire "corrosión";
- e) ausencia de reacciones químicas con los materiales en contacto;
- f) resistencia a los diferentes agentes de destrucción "roedores, gusanos, etc.";
- g) para ciertas aplicaciones, inflamabilidad o auto-extinguibilidad;
- h) aislamiento fónico, etc.

III.5.1. Teoría del Intercambio de Calor. Coeficiente de Conductividad de los Aislantes

Entre dos cuerpos con temperatura diferentes, inevitablemente se produce un flujo calorífico, el calor se desplaza del cuerpo caliente al cuerpo frío hasta que se produce el equilibrio de temperatura.

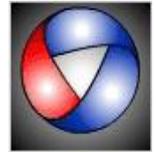
Ningún medio permite impedir el cambio de calor. Sólo puede modificarse su intensidad.

El cambio de calor se produce de tres formas diferentes:

- A. Por conducción: El calor se propaga a través de todos los cuerpos sólidos o líquidos de molécula a molécula, suponiendo que estas últimas están inmóviles. En los gases (Teoría Cinética), los cambios de energía se producen por los choques entre las moléculas animadas por velocidades diferentes. Ej: Si se coloca el extremo de una barra de hierro en un fuego, al cabo de unos instantes se calienta el otro extremo, obligándonos a quitar las manos.
- B. Por convección: Estas formas de propagación es propia de los fluidos (gases o líquidos), las moléculas que están directamente en contacto con un cuerpo de temperatura más alta "A" se calientan y tienden a desplazarse por gravedad.

La restitución de las calorías absorbidas al ponerse en contacto con cuerpos de temperatura inferior "B", origina la creación de un ciclo de convección que acelera los cambios térmicos entre A y B. Ej: El radiador de calefacción central eleva la temperatura de las moléculas de aire que se vuelven más ligeras y suben hacia el techo, siendo inmediatamente reemplazadas por otras que se han enfriado al contacto con las paredes u objetos que han encontrados en su recorrido.

- C. Por radiación: La transmisión de calor por radiación se produce aun para las bajas temperaturas siempre que dos cuerpos de temperatura diferente estén en presencia del otro, estando separado por un medio permeable a la radiación. El calor se transforma en energía radiante, atraviesa el medio permeable y alcanza al otro cuerpo. Una parte de la energía se transforma en calor y es absorbida por este se-



Ciencia de los Materiales - Polímeros

gundo cuerpo. El resto de la energía se refleja bajo la forma de calor radiante.

El transporte de calor por radiación no necesita soporte material alguno: se produce, igualmente, en el vacío.

Ej: La tierra es calentada por el sol por radiación.

Generalmente, estos tres casos posibles se producen simultáneamente.

La conducción pura tiene lugar únicamente en los cuerpos sólidos, y no siempre es cierto que sea sólo conducción.

Así se asimilan los cambios de calor en los materiales de construcción la conducción pura.

De hecho, se trata de cuerpos porosos. En estos poros, rellenos de aire, existen radiación y convección. Muchas veces es imposible disociar estas tres formas de transmisión y es por simplificar por lo que se agrupa el conjunto de fenómenos bajo el nombre de conducción.

Esto no es un inconveniente, los valores de los coeficientes de conductividad dados por la tabla se han establecidos experimentalmente, ya que establecerlos por el cálculos era prácticamente imposible.

Bajo el nombre de materiales aislantes se agrupan productos que cumplen muchas funciones.

Están caracterizados por un coeficiente de conductividad lo más bajo posible.

III.5.2. Clasificación de los aislantes

Los aislantes pueden clasificar de muchas formas:

- Según su estructura: granular, fibrosa, alveolar, etc.
- Según su origen: vegetal, mineral, etc.
- Según su resistencia en las diferentes zonas de temperatura.

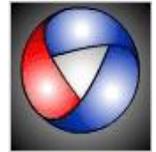
Bueno, acá se adoptara una clasificación arbitraria como las anteriores, según:

1. Materiales fibrosos.
2. Aislantes con estructura celular.

III.5.2.1. Materiales fibrosos

Fibras Minerales

Las fibras minerales son imputrescibles y químicamente neutras. Generalmente son incombustibles.



De todos los aislantes, las fibras minerales son las únicas que pueden ser utilizadas con éxito en todos los campos relativos a la edificación, aislamiento térmico, aislamiento acústico para los ruidos aéreos y de impacto o vibraciones, y finalmente en corrección acústica. Por todo esto, están situadas en la cabeza de la producción de aislantes.

Se agrupan normalmente:

1) La fibra de amianto: La fibra de amianto es una fibra natural que se encuentra en la naturaleza.

El amianto, conocido desde la antigüedad, es una fibra mineral natural obtenida por trituración de una roca eruptiva cristalizada.

Existen tres variedades:

- El amianto blanco o "crisolita".
- El amianto azul o "crocidolita".
- La "amocita", que agrupa el amianto azul y amarillo, es la variedad empleada en aislamiento.

La extracción del amianto es cara debido a un rendimiento extremadamente bajo: el valor del 15% de fibras en la roca marina nunca a sido sobrepasado, y el límite de rentabilidad se sitúa en el 3% aproximadamente. Los yacimientos son explotados en minas o cielo abierto.

Con el amianto se fabrican:

- Productos de calefacción: fibras a granel, burlates, coquillas y tableros por aglomeración de las fibras con silicato de sosa;
- Productos de protección antifuego

2) La fibra o lana de vidrio: La lana de vidrio necesita la fusión de una composición vítrea particular, especialmente adaptada al problema del fibrilado.

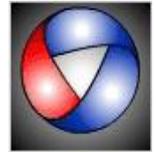
Los componentes de esta mezcla son elegidos y dosificados para la obtención de características adaptadas al uso del vidrio.

Las dos cualidades esenciales del vidrio aislante son: fluidez suficiente para la temperatura de fibrilado y alta resistencia al ataque por los agentes atmosféricos, en particular la humedad.

En efecto, a causa de su finura, las fibras ofrecen, con relación a su volumen, una superficie considerable para el ataque por los agentes exteriores.

Por otra parte, los límites de temperatura imponen la uniformidad de las aleaciones que constituyen los órganos de los aparatos de fibrilado, que obliga a trabajar el vidrio a una temperatura sensiblemente más baja que los vidrios clásicos.

Para características térmicas iguales, los productos de lana de vidrio son aproximadamente dos veces más ligeros que los de lana de roca.



Por otra parte, estos procesos confieren a la lana una elasticidad notable que permite una constancia del espesor después de una compresión y la garantizan contra todo riesgo de aplastamiento.

Como ventaja de fibra de roca, anotemos una mayor resistencia a la temperatura (650°C contra 500°C para el vidrio) debida a una composición más rica en calcio y menos rica en sodio que la vidrio utilizada corrientemente.

Fibras Vegetales

Fibra de Madera

La madera utilizada no tiene, por su naturaleza o por su forma, valor constructivo: son desechos de aserrado, costeros y madera de monte bajo.

La madera al principio es cortada en astillas de forma paralelepípeda, después es desfi-brada mecánicamente entre dos cilindros acanalados en presencia de vapor, de forma que se ablanden los ligantes de la madera.

La masa fibrosa es refinada y después se le incorporan los ligantes necesarios para la cohesión del producto acabado.

En este estado la pasta es tratada, de forma diferente, según el producto elegido: tableros duros para la carpintería o tableros blandos, llamados aislantes.

La operación de afieltrado consiste en entremezclar las fibras en todos los sentidos para dar homogeneidad al producto.

Este último, a continuación, es escurrido y secado en los hornos para tableros aislantes, o bien en prensas calientes de grandes potencias para los productos duros.

Los tableros, generalmente, tienen grandes dimensiones. Los espesores varían de 10 a 20 mm. La masa específica es del orden de 250 kg/mt³. Existe una variedad de tableros aislantes que reciben una impregnación de asfalto.

Los tableros de fibras de madera son combustibles y generalmente resisten mal la presencia de humedad (hinchamientos). Ciertas atmósferas ácidas pueden favorecer el desarrollo de hongos.

El aislante asfáltico ofrece una mejor resistencia a la humedad y se beneficia de un tratamiento contra la podredumbre y los hongos.

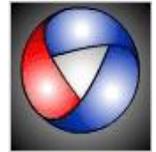
Los tableros de fibras de maderas, igual que los llamados aislantes, son utilizados sobre todo en la construcción y la decoración como revestimiento interno de muros y techos.

El tablero asfáltico se utiliza en aislamiento de suelos contra los ruidos de impacto.

Fibragglos

Son tableros de fibras de madera aglomerados con cemento, a veces se los denomina hormigón de fibra de madera. Por su aspecto corriente, esencialmente, son empleados para el aislamiento térmico de los muros y de los suelos de hormigón, la colocación se efectúa con la técnica de encofrado perdido. Igualmente son utilizados para la corrección acústica industrial.

También existen variedades, con un aspecto de superficie más cuidado, destinadas a la



corrección acústica de las salas de espectáculos.

Fibra de Lino

Se utilizan las partes leñosas de las plantas que son reducidas a pequeñas láminas, llamadas anas.

Estas últimas, compuestas por celulosas casi puras de gran estabilidad química, son aglomeradas con resinas termoendurecibles.

Los tableros se fabrican aplicando presión y calor al fieltro. Presentan una cara brillante de color dorado.

La resistencia a los microorganismos es superior a la de la fibra de madera.

Igualmente sucede con la resistencia a la humedad, aunque esta última queda en valores medios.

Sólo las densidades 300 y 400 kg/mt³ son utilizadas en aislamiento, esencialmente como revestimiento interior de paredes.

III.5.2.2. Aislantes Con Estructura Celular

Aislantes Minerales y Vegetales

Corcho

El corcho es un producto natural: es la corteza de una variedad de alcornoque, el alcornoque corchero, que abunda principalmente en el contorno occidental del Mediterráneo.

El corcho está formado por la yuxtaposición de minúsculas células de aire; estas últimas ocupan del 90 al 95% del volumen aparente. Esta contextura asegura a la vez una flexibilidad notable y un coeficiente de conductividad térmica muy pequeño.

Vidrio Celular

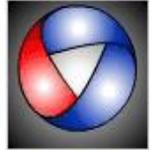
El vidrio celular está constituido por células cerradas, estancas al agua y al vapor de agua, separadas entre sí por paredes de vidrio. Estas células tienen un diámetro comprendido entre el 0,5 y 2,5 mm, aproximadamente.

Esencialmente se elabora a partir de una composición vítrea mezclada con productos auxiliares complementarios, que dan al producto final unas buenas cualidades de resistencia al ataque por los agentes atmosféricos y de uniformidad ante las temperaturas y los esfuerzos mecánicos.

Entre las cualidades que con más frecuencia hacen preferir el vidrio celular a los otros aislantes, vamos a citar:

- Estanqueidad total y definitiva: al vapor de agua, al agua, al gas.
- Resistencia a la compresión.
- Incombustible

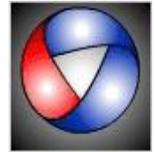
La estanqueidad garantiza la permanencia de sus características en el tiempo.



Espumas plásticas aislantes

Espumas de Poliuretano

La química de los poliuretanos es compleja, ya que sus reacciones se producen simultáneamente. Las espumas rígidas son materiales alveolares que provienen de la reacción de los polisocianatos, de la familia del benceno, o del tolueno sobre los polioles, en presencia de un agente de expansión. Este último es el gas carbónico y sobre todo el triclorofluoreta-no. No existe una composición bien definida para el poliuretano expandido, pero por el contrario, hay una gran variedad de fórmulas para aplicar según las necesidades.



La masa específica depende de los componentes empleados, sobre todo del porcentaje de agente de expansión, de la temperatura, de la forma y de las dimensiones del molde o de la cavidad. Puede variar de 25 a 150 kg/m³.

Las espumas estándar son inflamables. Existen calidades autoextinguibles que se obtienen utilizando polioles modificados añadidos a los productos de base de los aditivos. Estos contienen con frecuencia fósforo, cloro o bromo.

Espumas de Poliestireno

El poliestireno, es una de las más antiguas resinas termoplásticas. Es un derivado del benceno que proviene de la destilación de la hulla o del petróleo.

La materia expansible se presenta bajo forma de gránulos esferoidales con un diámetro aproximado de 1,54 mm, de masa específica 650 kg/m³ y encierra el 6 % en peso de agente de hinchamiento (pentano).

Los límites de empleo por temperatura son: -200 ° C a +85 ° C, pero la temperatura inferior necesita ser verificada. Conocemos utilizaciones con temperaturas más bajas.

Espumas Fenólicas

Las espumas Fenólicas se obtienen a partir de dos tipos de resinas: las resinas fenol-formol en solución acuosa y las resinas de fenol-formol en solución alcohólica.

La masa específica varía entre 30 y 400 kg/m³ según el porcentaje del agente de hinchamiento.

La estructura tiene un 60 % aproximadamente de células abiertas, de aquí su falta de resistencia a la humedad.

Las espumas de resinas Fenólicas, naturalmente son poco combustibles; se mejora esta propiedad con la incorporación de aditivos.

Resisten muy bien las bajas temperaturas y su campo de empleo cubre una gama de temperaturas de -200 a +130 °C.

El límite de carga varía de 4 a 5 kg/cm² para una masa específica de 45 kg/m³.

Espumas de cloruro de Vinilo

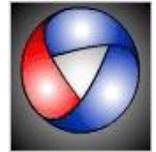
Se obtiene por dos procedimientos:

- Incorporación de un agente de hinchamiento susceptibles de desprender nitrógeno durante su descomposición bajo el efecto del calor, gas que provoca microburbujas en el PVC.
- Incorporación directa del gas en la masa.

Los límites de temperatura son: por debajo de -25°C, las espumas sufren un envejecimiento acelerado.

El límite superior se sitúa en 70°C.

El PVC arde muy difícilmente sin propagación de llama.



Las espumas de cloruro de polivinilo tienen el grave defecto de envejecer al cabo de algunos años de servicio, tienen tendencia a deformarse y a presentar una contracción importante.

Este fenómeno de envejecimiento se acelera fuertemente por el calentamiento solar.

La termoplaticidad del material es interesante para la obtención de tableros perfilados.

Espumas de Poliéster

Los poliésteres son conocidos, sobre todo, bajo la forma de estratificados armados con fibras: techos de automóviles, cascos de pequeñas embarcaciones y sobre todo placas onduladas para cubiertas. Se obtienen por policondensación entre un poliácido y un polialcohol en presencia de un catalizador ácido o peróxido.

Espumas de Urea-Formol

La materia base es una resina termoendurecible obtenida por condensación de la urea con una solución acuosa de formol y eliminación del agua.

Las espumas se fabrican formando una emulsión por agitación violenta. Se obtiene una masa espumosa estable, que se vierte en una cavidad o en un molde, en donde se modifica bajo la acción de un catalizador y de calor.

Las espumas de Urea-Formol son espumas rígidas que tienen el 98% de células abiertas, por lo que son muy permeables al aire. Son muy friables y, en consecuencia, difícilmente transportables.

En general, es preferible colocarlas "in situ" con ayuda de una máquina que posea un compresor con dos depósitos de presión: uno para la resina y otro para el agente espumante, una pistola y una lanza de inyección.

A la salida, la espuma tiene el aspecto de clara de huevo batida a la nieve. La polimerización total necesita una decena de horas y origina una contracción del 3%. Es indispensable prever las posibilidades de goteo y evaporación del exceso de agua.

La masa específica de estas espumas varía entre 6 y 8 kg/m³, 11 y 12 kg/m³, 16 y 18 kg/m³.