

I.- PROPIEDADES MECÁNICAS.....	2
I.1.- Esfuerzo vs Deformación	2
Ensayo de Tracción	2
Curva Esfuerzo-Deformación	2
Zona Elástica o lineal	3
Zona de Deformación Plástica	4
I.2.- Resiliencia.....	5
Acritud	5
I.3.- Fractura.....	6
I.4.- Ductilidad	6
I.5.- Tenacidad	6
I.6.- Tenacidad de fracción.....	7
I.7.- Dureza.....	8
I.8.- Energía absorbida en el impacto.....	9
Charpy	9
I.9.- Fatiga	9
Análisis de las curvas Esfuerzo vs Tiempo	9
Curvas S-N	10
Grafica FS-TS	10
Factores que influyen en la fatiga:	11
Regla de Miner	11
I.10.- Fluencia	12
Factores que influyen en la Fluencia.....	12
La velocidad de deformación	13
Ley de Larson-Miller	13

I. - PROPIEDADES MECÁNICAS

Nuestro interés está en poder predecir el comportamiento de los materiales. Para ello los sometemos a ensayos de donde deducimos sus propiedades mecánicas

I.1.- ESFUERZO VS DEFORMACIÓN

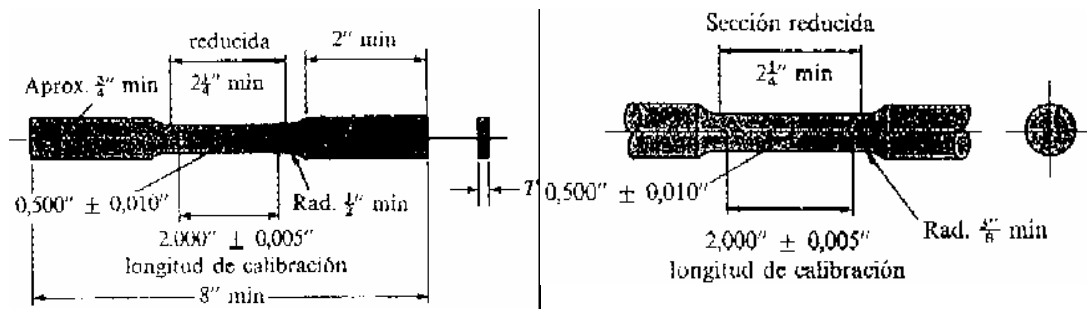
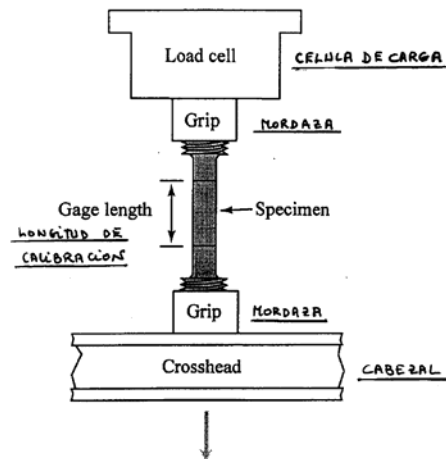
Ensayo de Tracción

Para medir el esfuerzo frente a la deformación existe una máquina universal de ensayos

En esta máquina la célula de carga se encarga de ir poniendo cada vez más carga a la velocidad que le hemos indicado.

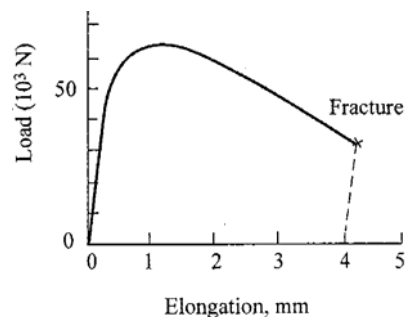
La mordaza sujeta el espécimen o probeta a medir.

Dichas probetas han de estar normalizadas, es decir, han de cumplir unas ciertas normas para que los resultados del ensayo a tracción se puedan comparar y esas normas son las siguientes: si la



probeta es de sección rectangular o circular.

Esta máquina nos proporciona una curva Carga-Alargamiento (Load- Elongation). Partiendo de esta gráfica y sin más que modificar las escalas vertical y horizontal obtenemos la curva Esfuerzo-Deformación.



Curva Esfuerzo-Deformación

Esfuerzo (σ): $\sigma = \frac{F}{A_0}$ Donde F es la carga (Fuerza) y A_0 es la sección inicial de la probeta

Deformación (ϵ): $\epsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$

Así pues esta curva se obtiene a partir de la curva carga-Alargamiento. Esta nueva curva ya no depende de la longitud de la probeta.

Se distinguen en ella dos zonas:

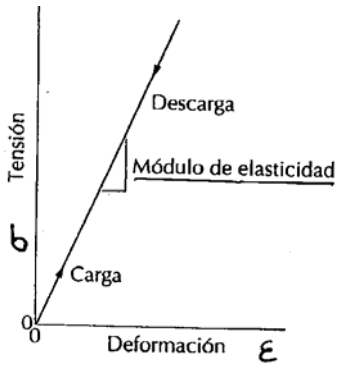
* Zona Elástica o lineal

* Zona de deformación plástica.

Zona Elástica o lineal

La zona elástica es reversible. La deformación elástica es una deformación temporal y se recupera totalmente cuando la carga es eliminada.

El material absorbe energía elástica que después devuelve. Si no es así es porque hay histéresis.



En esta zona se cumple la ley de Hooke $\sigma = E \cdot \epsilon$, donde E es el módulo de Young.

E mide la oposición que ejerce el material a ser deformado a tracción. Representa la rigidez del material. Se calcula experimentalmente de la gráfica

Por ejemplo vamos a comparar módulos de Young de diferentes tipos de materiales medidos en GPa.

Metales: Acero 207 Aluminio 69 y Titanio 107

Ceramicos Vidrio 69 Alúmina 324

Polímeros Nailon 2.8 PVC 3.5 y Resina fenólica 6.5

Coefficiente de Poisson

A medida que estiramos la muestra a tracción se produce una contracción en las direcciones perpendiculares a la axial.

$$\epsilon_z > 0 \Rightarrow \epsilon_x \text{ y } \epsilon_y < 0$$

El coeficiente de Poisson es la razón entre la contracción lateral y la elongación axial.

$$\nu = \frac{-\epsilon_x}{\epsilon_z}$$

Si ν es 0.5 corresponde a un sólido isotrópico, es decir que no cambia de volumen.

Normalmente ν varía entre 0.25 y 0.5.

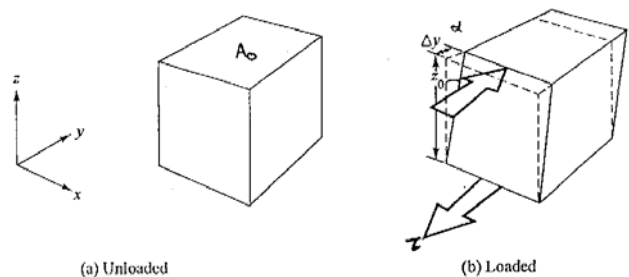
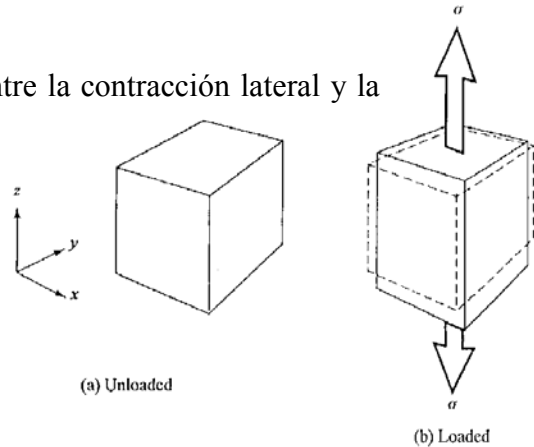
Módulo de Cortadura

Es la deformación elástica producida bajo una carga de cortadura o cizalla aplicada tangencialmente sobre A_0 .

Esfuerzo Cortante $\tau = F/A_0$

Deformación cortante $\gamma = \text{tg } \alpha$

Módulo de Cortadura $G = \tau/\gamma$



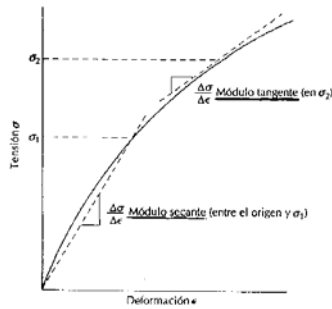
E, G, ν están relacionadas para sólidos isotropos perfectamente elásticos* según la siguiente ecuación

$$E = 2 \cdot G(1 + \nu)$$

Metal o aleación	Módulo de elasticidad		Módulo de cizalladura		Coeficiente de Poisson
	psi $\times 10^6$	MPa $\times 10^4$	psi $\times 10^6$	MPa $\times 10^4$	
Aluminio	10,0	6,9	3,8	2,6	0,33
Latón	14,6	10,1	5,4	3,7	0,35
Cobre	16,0	11,0	6,7	4,6	0,35
Magnesio	6,5	4,5	2,5	1,7	0,29
Níquel	30,0	20,7	11,0	7,6	0,31
Acero	30,0	20,7	12,0	8,3	0,27
Titanio	15,5	10,7	6,5	4,5	0,36
Tungsteno	59,0	40,7	23,2	16,0	0,28

Comportamiento Elástico

no-lineal



También existen algunos sólidos en los que E no es constante, pero no se va a profundizar en ello. Simplemente saber que existen varios métodos para calcularlo (Método de la Secante, Método de la tangente...)

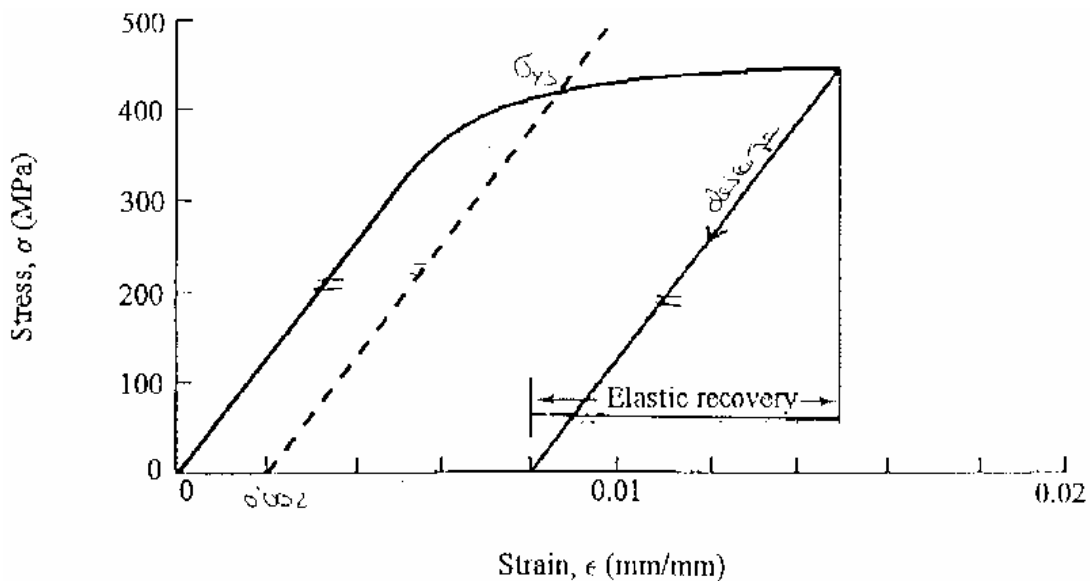
Zona de Deformación Plástica

La deformación plástica es una deformación permanente y no se recupera cuando se elimina la carga, aunque se recupera una pequeña componente elástica.

El mecanismo fundamental de la deformación plástica es la distorsión y reformación de los enlaces atómicos. La naturaleza de este mecanismo son las relaciones entre las dislocaciones y la deformación mecánica.

Se alcanza la región plástica una vez superado el limite elástico.

Se toma como Límite elástico (YS, Yield Strenght) el esfuerzo necesario para provocar una deformación permanente del 0.2% en el material.



* Son aquellos en los que no hay histéresis, es decir, aquellos en los que la carga y descarga recorren la misma recta Carga-deformación

I.2.- RESILIENCIA

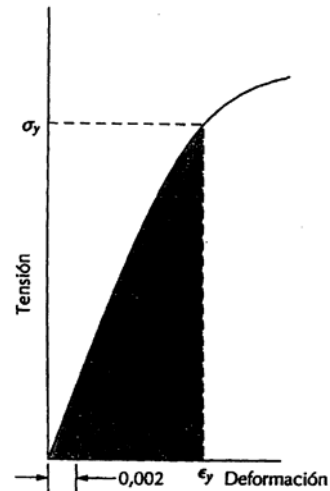
Es la capacidad de absorber energía elástica.

Es una de las características más importantes de un muelle y nos sirve para medir cuanto más flexible es un sólido

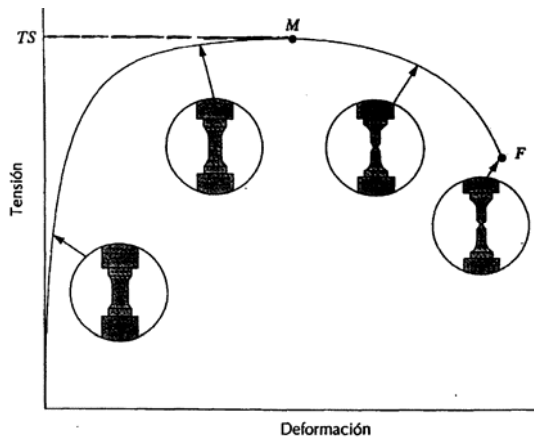
Es el área bajo la curva Esfuerzo- Deformación. Siempre tiene unidades de Energía por unidad de Volumen.

$$U_r = \int_0^{\epsilon_u} \sigma \cdot d\epsilon = \int_0^{\epsilon_u} \frac{F \cdot dl}{A \cdot l_0}$$
 Si el región elástica es

lineal $U_r = \frac{1}{2} \cdot \sigma_Y \cdot \epsilon_Y$



En esta gráfica podemos observar como se va produciendo la deformación plástica. Primero se produce el cuello de botella.



Más tarde Conforme la deformación plástica continua baja el esfuerzo, por encima de σ_{YS} , el esfuerzo máximo (que corresponde al máximo de la curva) se llama Resistencia a Tracción=TS= σ_{TS}

Y por último la fractura cuando los átomos están ya totalmente desvinculados.

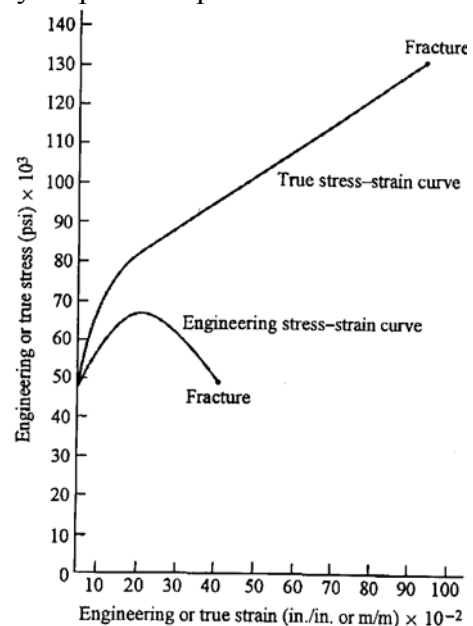
El TS toma valores entre 50 MPa para un Aluminio hasta 3000 MPa de los aceros de alta resistencia.

Acritud

Dentro de la curva esfuerzo-deformación, entre el YS y el TS, la deformación plástica produce dislocaciones y se hace más difícil. Este fenómeno se conoce como endurecimiento por deformación y es un factor muy importante para dar forma a los metales trabajados en frío (Cuando la Temperatura de trabajo está muy por debajo de la mitad de la Temperatura de Fusión)

El Endurecimiento por deformación, o acritud, hace que aumente el límite elástico.

Cabe pensar que pasado el TS el material se ablanda ya que el esfuerzo cae. Pero esto es sólo el resultado de que el esfuerzo y la deformación en ingeniería son valores nominales. Se definen en relación a las dimensiones de la probeta original. En la fuerza de tensión final la muestra empieza a adelgazar. El esfuerzo verdadero sigue subiendo hasta alcanzar el punto de fractura.



I.3.- FRACTURA

Def: Separación de un sólido bajo tensión en dos o más piezas.

Clasificación:

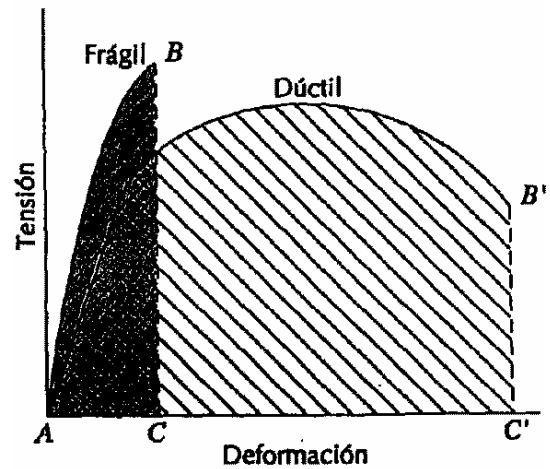
Dúctil:

Se basa en el movimiento de planos. Ocurre tras una intensa deformación plástica. Hay una lenta propagación de la grieta.

Frágil:

Se produce a lo largo de planos cristalográficos característicos y con una rápida propagación. Sin deformación plástica

Se produce por rotura de enlaces atómicos

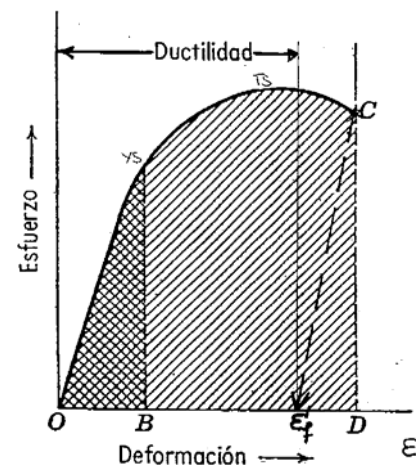


I.4.- DUCTILIDAD

Es la Medida del grado de deformación plástica hasta la fractura.

Se define como $\epsilon_f' \cdot 100 = \frac{l_f' - l_0}{l_0} \cdot 100$ donde ϵ_f' mide volviendo a juntar los trozos.

Es útil conocer si una aleación no sólo es fuerte sino también si es dúctil. Una aleación altamente resistente que también sea altamente frágil puede ser tan inútil como una aleación deformable con una resistencia inaceptablemente baja.



I.5.- TENACIDAD

Def: Es la cantidad de energía que un material puede absorber antes de la fractura.

Se utiliza para describir la combinación de la ductilidad y la resistencia.

Es el área bajo la curva Esfuerzo-Deformación $T = \int_0^D \sigma \cdot d\epsilon = \int_0^D \frac{F \cdot dl}{A \cdot l_0}$. En caso de

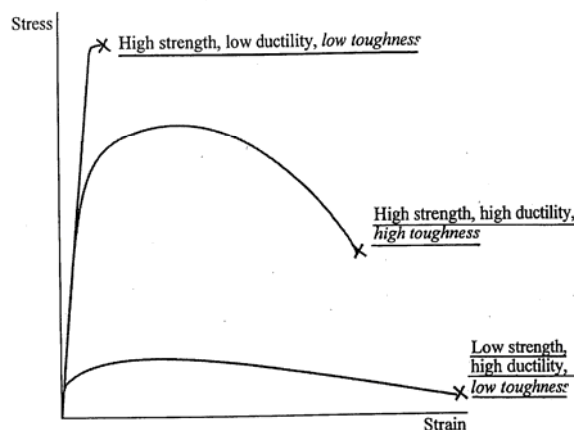
no conocerse la curva se puede

aproximar a $T \cong \left(\frac{\sigma_{TS} + \sigma_{YS}}{2} \right) \cdot \epsilon_f$

El primer caso corresponde a materiales cerámicos.

El segundo a Metales y Materiales compuestos

Y el tercero a los plásticos



I.6.- TENACIDAD DE FRÁCTURA

Es el valor crítico del factor de intensidad de esfuerzos en el frente de una grieta necesario para producir el fallo catastrófico con una carga uniaxial

Se representa por K_{IC} (I uniaxial; c crítico)

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma_F \sqrt{\pi \cdot a}$$

Donde Y es un factor geométrico adimensional.

σ_F es el esfuerzo máximo que hay que aplicar para que rompa la probeta.

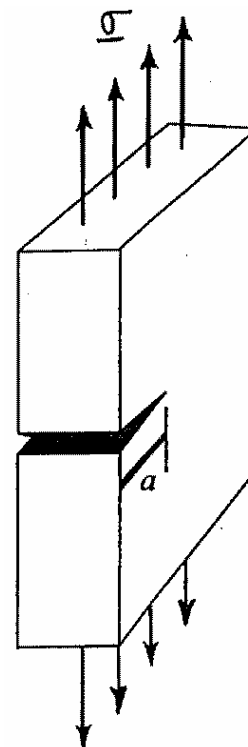
a= Longitud de la entalla.

En los materiales cerámicos cuando se propaga la grieta lo hace de forma aguda y toda la energía suministrada se emplea en aumentar la grieta.

En un Metal el vértice de la grieta esta redondeado debido a una deformación plástica (En la que se invierte parte de la energía

En la Tabla se puede observar los diferentes ordenes de magnitud entre metales, Cerámicos y Polímeros.

También hay que destacar la diferencia entre el Oxido de Aluminio y el resto de los cerámicos, esto se debe a que el Oxido de Aluminio es un cerámico preparado para resistir cargas mayores que el resto.



Material	Límite elástico		K_{Ic}	
	psi x 10 ³	MPa	psi·√pulg. x 10 ³	MPa·√m
Metales				
Aleación de aluminio ^a (2024-T351)	47	325	33	36
Aleación de aluminio ^a (7075-T651)	73	505	26	29
Acero aleado ^a (4340 revenido @ 260°C)	238	1640	48,8	50,0
Acero aleado ^a (4340 revenido @ 425°C)	206	1420	80,0	87,4
Aleación de titanio ^a (Ti-6Al-4V)	130	910	40-60	44-66
Cerámicas				
Óxido de aluminio	-	-	2,7-4,8	3,0-5,3
Vidrio común	-	-	0,64-0,73	0,7-0,8
Hormigón	-	-	0,18-1,27	0,2-1,4
Polímeros				
Poli (metacrilato de metilo)(PMMA)	-	-	0,9	1,0
Poliestireno (PS)	-	-	0,73-1,0	0,8-1,1

I.7.- DUREZA

Def: Es el Grado de indentación producido en un ensayo estándar de dureza.

Se mide las características de la muesca o hendidura y a partir de ahí se calcula el índice de dureza. Es una medida cualitativa de la resistencia del material a las deformaciones plásticas o permanentes

Existen diferentes tipos de ensayo pero los más usados son el Brinell y los Rockwell. Para comparar materiales hay que usar el mismo tipo de ensayo.

Por ejemplo. Frente al Ensayo Brinell

Material	BHN	Material	BHN
Acero	220	Cuarzo	600
Aluminio	40	Plásticos	20
Diamante	6000		

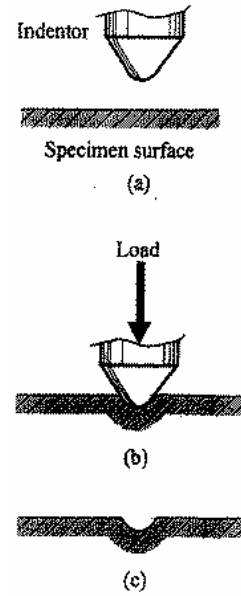


FIGURE 7-16

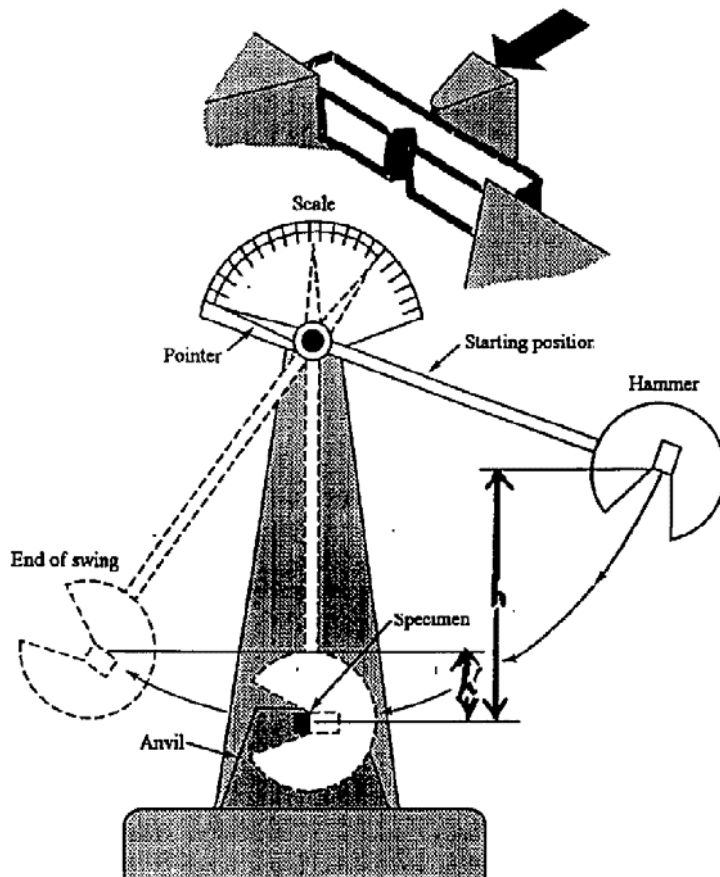
Ensayo	Penetrador	Forma de la penetración		Carga	Fórmula para el índice de dureza
		Vista lateral	Vista en planta		
Brinell	Esfera de 10 mm de acero o carburo de wolframio			P	$BHN = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$
Vickers	Pirámide de diamante			P	$VHN = \frac{1,72P}{d_1^2}$
Microdureza de Knoop	Pirámide de diamante			P	$KHN = \frac{14,2P}{l^2}$
Rockwell					
A } C } D }	Cono de diamante			60 kg $R_A =$ 150 kg $R_C =$ 100 kg $R_D =$	100-500t
B } F } G }	Esfera de acero de $\frac{1}{16}$ pulg de diámetro			100 kg $R_B =$ 60 kg $R_F =$ 150 kg $R_G =$ 100 kg $R_E =$	
E	Esfera de acero de $\frac{1}{8}$ pulg de diámetro				130-500t

I.8.- ENERGIA ABSORBIDA EN EL IMPACTO

La energía absorbida en el impacto es igual a la Energía necesaria para romper una probeta normalizada sometida a una carga de impacto. Es una analogía de la tenacidad. Existen varios tipos de ensayos de impacto, pero el más importante es...

El ensayo Charpy

La energía obtenida a partir del ensayo Charpy es igual al área encerrada bajo el total de la curva Tensión-Deformación.



En general cabe esperar que aleaciones con valores altos de resistencia, límite elástico y ductilidad presenten valores altos de Energía absorbida en el impacto. A veces estos valores son inferiores a los esperados debido al efecto de la concentración de esfuerzos en el extremo de la entalla

La Energía de absorción de impacto se calcula directamente a partir de la diferencias de altura inicial y final del péndulo de oscilación. Esta Energía se mide en Julios

$$E_{\text{impacto}} = f(\text{entalla})$$

I.9.- FATIGA

Def. Forma de rotura que ocurre en estructuras sometidas a tensiones dinámicas y fluctuantes (pe: Puentes, Aviones, componentes de máquinas)

Se produce cuando una muestra es sometida a un esfuerzo, por debajo del límite elástico, a tracción.

Muchas aplicaciones estructurales incluyen cargas cíclicas en lugar de estáticas. Y en estos casos se produce una fractura frágil y, por tanto, sin previo aviso

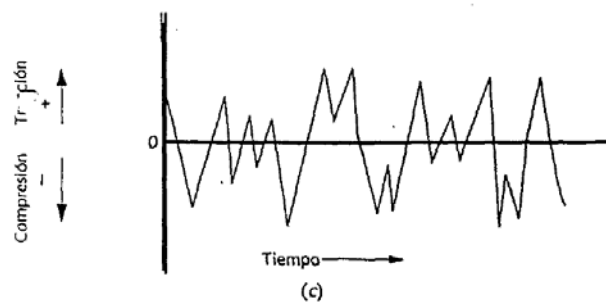
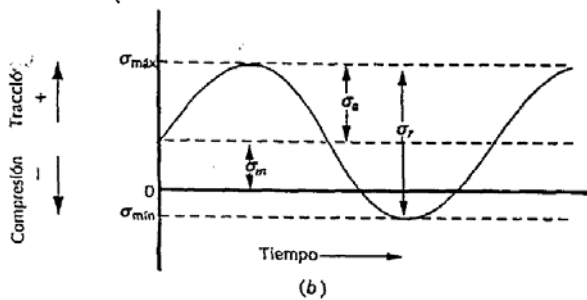
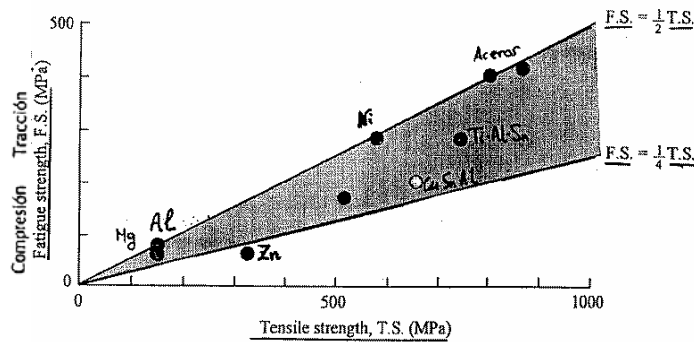


las características del ciclo.

Fallo de una aleación tras varios ciclos de aplicación de una tensión inferior a su TS

Análisis de las curvas Esfuerzo vs Tiempo

En este tipo de curvas se ve cuales son



$$\sigma_a = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2}$$

$$\sigma_r = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$$

$$\sigma_M = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2}$$

$$R = \frac{\sigma_{MAX}}{\sigma_{MIN}}$$

Donde:

σ_a es la amplitud de tensiones

σ_m es el valor medio

σ_r es el intervalo de tensiones

R es el cociente de tensión

Existen distintos tipos de ciclos: Simétrico (a), No simétrico (b); Sinusoidal.

Curvas S-N

La mejor forma de representar la fatiga es usando las curvas Applied

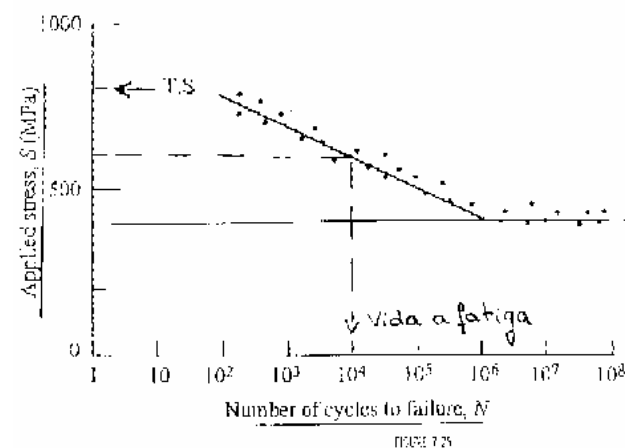
Stress (S) frente al número de ciclos (N).

En esta gráfica cabe definir varios conceptos:

Vida a Fatiga: Es el número de ciclos que soporta una muestra para una determinado esfuerzo

Resistencia a Fatiga: Es el esfuerzo máximo que soporta una muestra para un determinado número de ciclos.

Si observamos la gráfica nos damos cuenta que responde a una ecuación de la forma $s = cte \cdot \log(N) + cte$. Pero al llegar a 10^6 ciclos parece que el valor de S se estabiliza en un valor constante llamado Resistencia a Fatiga (Fatigue Strength, FS) o limite de durabilidad. Este depende del material dándose casos donde no existe Resistencia a Fatiga.



Grafica FS-TS

Se puede observar como en la mayoría de los materiales metálicos la Resistencia a Fatiga es proporcional al limite elástico.

FS pertenece al intervalo $[1/4 \cdot TS, 1/2 \cdot TS]$

Factores que influyen en la fatiga:

La tensión aplicada:

σ_M (Ver curvas S-N)

Efectos Superficiales:

Cuando algo se fractura antes aparecen unas estrías denominadas marcas de playa que se van ensanchando hasta quebrar el material. Si la superficie esta pulida (mecanizado superficial) aumenta la vida a fatiga. También se puede conseguir este efecto endureciendo la superficie mediante carburizaciones o nitrurizaciones ya que se genera una capa de material cerámico que lo protege.

Acritud

Como se observa en la gráfica a medida que trabajamos el material la resistencia a fatiga aumenta debido a la disminución de las discontinuidades estructurales

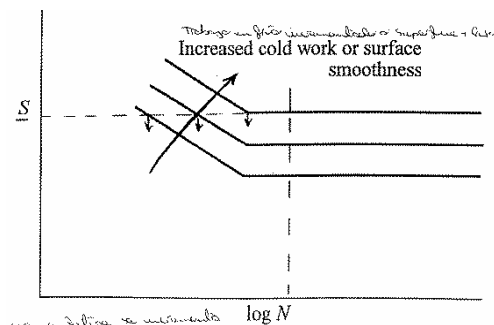
El diseño geométrico

La Temperatura

La temperatura influye de dos formas:

Mediante desplazamientos en la gráfica FS-N (Como puede observarse en la gráfica.

La otra forma es mediante ciclos en los que varia la Temperatura. Lo cual produce dilataciones y contracciones que favorecen la fractura frágil disminuyendo la vida a fatiga

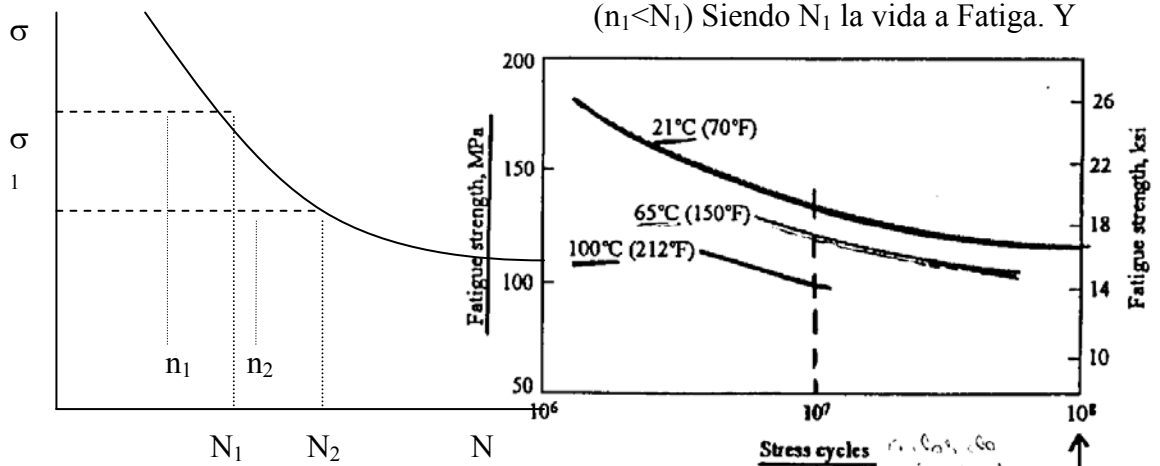


Fatiga por corrosión

Esto se debe a que es posible que nuestro material reaccione con la atmósfera que lo rodea.

Regla de Miner

Supongamos que sometemos un material a un esfuerzo (σ_1) durante n_1 ciclos ($n_1 < N_1$) Siendo N_1 la vida a Fatiga. Y



después lo sometemos a otro

esfuerzo durante otros tantos ciclos. Pues bien, la regla de Miner nos dice que el fallo a fatiga sucederá cuando $\sum \frac{n_i}{N_i} = 1$.

De esta forma resulta más fácil predecir cuando se producirá el fallo

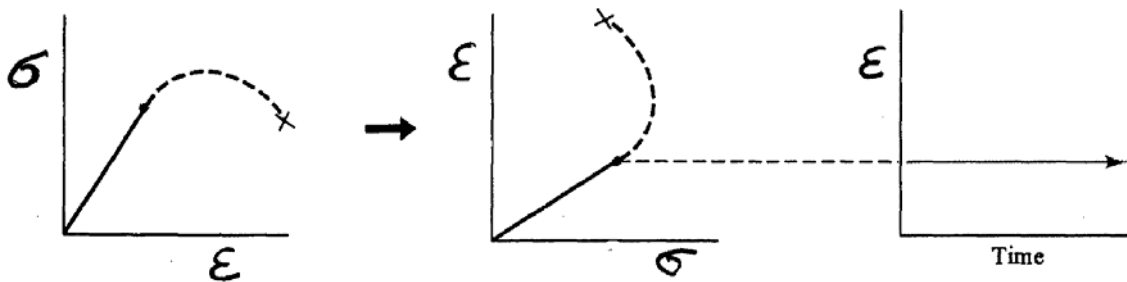
I.10.- FLUENCIA

Es la deformación plástica permanente que se presenta a altas temperaturas cuando se somete al material a una carga constante durante un cierto intervalo de tiempo (Lo suficientemente grande)

La deformación plástica producida en un material cargado por debajo de su TS, a temperatura ambiente (T^a baja) puede calcularse por la ley de Hooke. Esta deformación por lo general no cambiará con el tiempo bajo una carga fija.

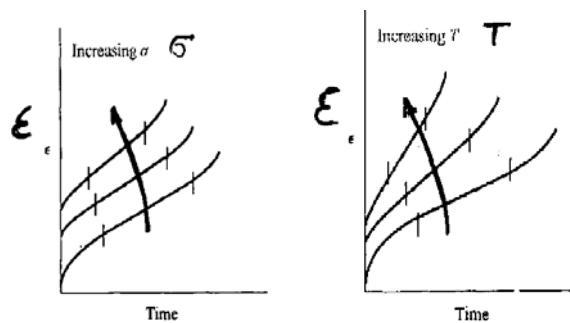
Este mismo experimento a altas temperaturas produce otros resultados muy distintos

Factores que influyen en la Fluencia



Carga que estamos aplicando A más carga, fluencia más fácil y se adelantan todas las etapas.

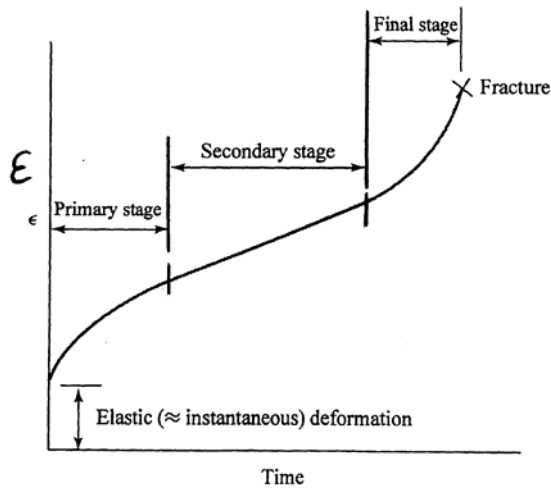
Temperatura Cuanto más alta sea la temperatura tanto más fácil será la fluencia



Después de la deformación elástica inicial, que es instantánea se suceden tres etapas de deformación.

En la Primera etapa se están creando dislocaciones que se ayudan de los posible defectos del material. La velocidad de deformación es decreciente.

En la Segunda etapa la velocidad de deformación es constante. La deformación se ve dificultada por la formación de dislocaciones y otras barreras microestructurales.



En la Fase final la velocidad de deformación se incrementa por el aumento en el esfuerzo real ante la reducción del área de la sección, causada por el adelgazamiento o el agrietamiento interno

La velocidad de deformación

La Velocidad de Deformación se define como la pendiente en la gráfica deformación tiempo. Por otra parte según

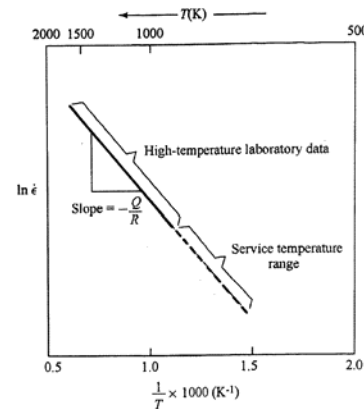
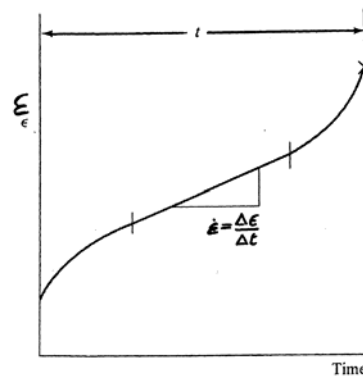
la Teoría Cinética $\dot{\epsilon} = A \cdot e^{-Q/R \cdot T}$ Donde Q es de los Gases y A una constante que se

la Energía de activación, R la constante determina experimentalmente.

Ley de Larson-Miller

Si tenemos la muestra de Temperatura T_1 y otra de Temperatura T_2 se cumple que:

$T_1(c + LgT_{1F}) = T_2(c + LgT_{2F})$ Donde T_F es la Temperatura de Fractura.



I.- **POLÍMEROS**
16

I.1.- **Clasificaciones**
16

- Según su origen 16
- Según su tamaño 16
- Según el número de unidades estructurales 16

Según su unión	16
Según su Topología Macromolecular	17
Clasificación Tecnológica de los Polímeros	17
I.2.-	Características
18	
Polidispersidad	18
Conformación.....	18
I.3.-	Polimerización por adición
20	
Por apertura de doble enlace	20
Por apertura de anillo	21
Polimerización por condensación	22
Métodos de obtención de Polímeros	22
I.4.-	Solubilidad
23	
Solubilidad en Polímeros	23
Termoplásticos	23
Factores que afectan a la solubilidad e hinchamiento	23
I.5.-	Técnicas de caracterización de polímeros
25	
Viscosidad	25
Viscosimetría:	27
G.P.C.	28
Osmometría:	30
I.6.-	Diagramas de Fases
31	
I.7.-	Cristalinidad en polímeros
32	
Factores determinantes de la cristalinidad en un polímero:	33
Dependencia del espesor o periodo del cristal, I, con:	33
Métodos de determinar el grado de cristalinidad:	33
I.8.-	Transiciones térmicas
35	
Temperatura de fusión:	35
Transición vítrea:	36
Temperatura de descomposición térmica:	38
I.9.-	Factores determinantes de la T_g y La T_m
39	
Rango de temperaturas de servicio:	39
Polímeros térmicamente estables:	39
I.10.-	Fibras
40	
Polímeros capaces de formar fibras:	41

I.11.-	Propiedades mecánicas de polímeros
43	
Cambios en la morfología de la esferulita:	45
Deformación plástica en polímeros vítreos:.....	46
Transición dúctil-frágil:	46
Métodos para modificar las propiedades de los polímeros:	47
I.12.-	Polímeros termoestables
52	
Formación de una resina termoestable:.....	52
Gelificación:.....	53
Diagramas TTT para una resina termoestable:	55
Aplicaciones de los diagramas TTT:	57
Resinas de poliésteres instarados:	57
Resinas epoxi:	58
Resinas fenólicas:.....	60
Comparación de las propiedades típicas de las resinas epoxi y poliéster:	61
I.13.-	Procesado de materiales plásticos
61	
Procesado de termoplásticos:	61
Procesado de termoestables:	62

II . - POLÍMEROS

II.1.- CLASIFICACIONES

Def: Cadenas moleculares de largas secuencias de una o más especies químicas, denominadas unidades estructurales.

En un polímero (polymer) cabe distinguir entre las unidades estructurales (mer) y el monómero (monomer). El monómero es la especie química que existe antes de empezar cualquier tipo de polimerización y la unidad estructural es lo que se repite en un polímero.

La mayoría de los polímeros son de cadenas de Carbonos pero también existen cadenas de Silicio (Siliconas)

En general los enlaces son Covalente aunque puede haber enlaces iónicos

Suelen ser sólidos moleculares (Ver propiedades Tema 1)

Según su origen

- Biopolímeros (De origen Natural)
- Polímeros sintéticos (Son los que vamos a estudiar)

Según su tamaño

- Oligopolímeros (De Peso Molecular, PM, entre 10^3 y 10^4)
- Polímeros ($PM > 10^4$)

Según el número de unidades estructurales

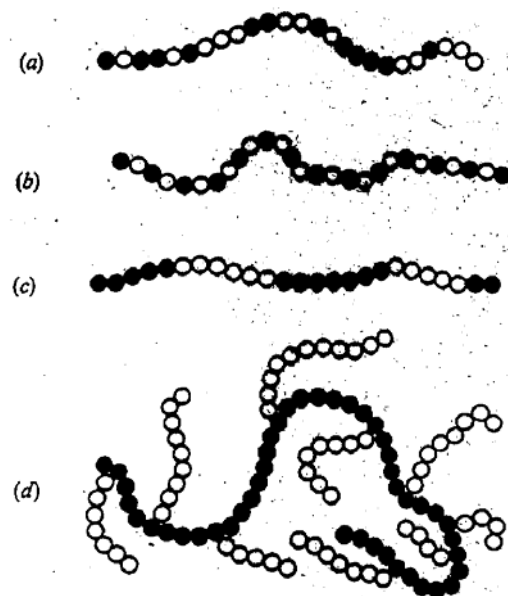
- Homopolímeros (Solo una ud. estructural)
- Copolímeros (De dos uds. estructurales)
- Tercopolímeros (De tres uds. estructurales, son muy raros)

Según su unión

En este tipo de representaciones cada círculo representa una ud. estructural distinta.

- Al azar
- Alternadas
- De bloque
- De injerto

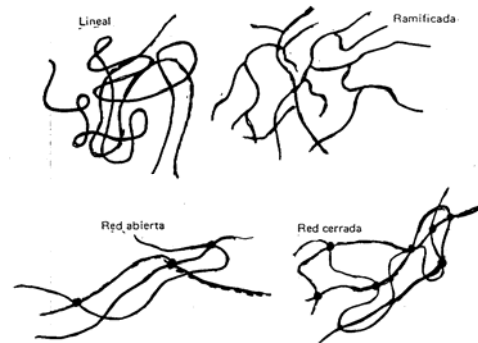
Las propiedades de las cadenas a y b sería una media, mientras que en las cadenas c y d dependen de la zona de la cadena que estemos considerando



Según su Topología Macromolecular

Existen dos tipos:

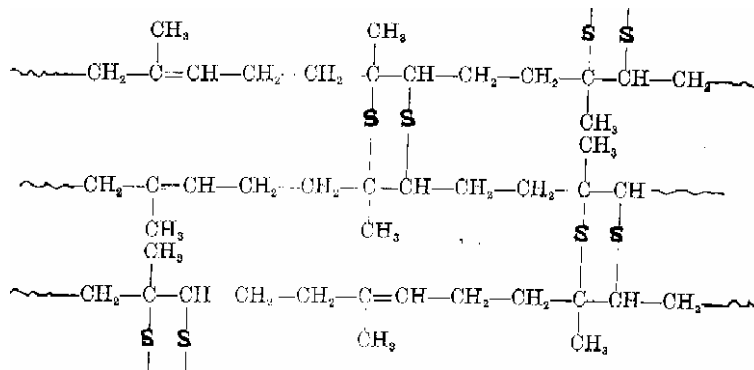
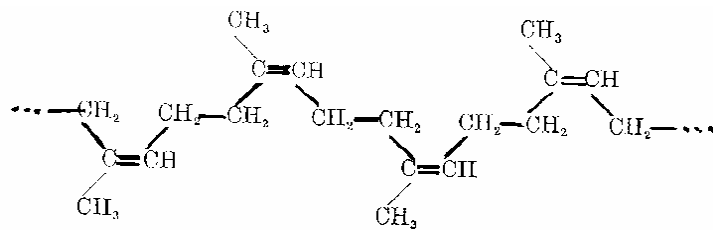
- Polímeros lineales y ramificados: (Los de arriba) Sus Nodos (puntos de unión entre cadenas) son físicos, es decir, se pueden deshacer utilizando un disolvente adecuado.
- Polímeros entrecruzados: Con nodos químicos que representan verdaderos enlaces químicos. No se pueden disolver. Dentro de los entrecruzados podemos distinguir entre los que tienen muchos nodos (Termoestables) y los que tienen pocos (elastómeros)



Dentro de los polímeros entrecruzados merece la pena analizar el caso del Caucho

El Caucho Natural tiene bajas propiedades mecánicas pero si producimos entrecruzamientos por

vulcanización (Añadir puentes de Azufre) se consiguen mejorar notablemente sus propiedades físicas



Clasificación Tecnológica de los Polímeros

- Termoestables: Polímeros reticulados con muchos puntos de entrecruzamiento. Su Temperatura de transición vítrea es mucho mayor que la de servicio. NUNCA se disuelven (Los Disolventes se introducen pero solo hinchan no disuelven) lo cual implica que no son reutilizables.
- elastómeros: Polímeros ligeramente entrecruzados. Tienen muy buenas propiedades elásticas, llegando a deformarse hasta un 500%. Su T^a de transición vítrea es bastante inferior a la de servicio. Tampoco se disuelven
- Termoplásticos: Pueden ser los lineales y los ramificados. Se ablandan y fluyen por el calor. Se pueden disolver

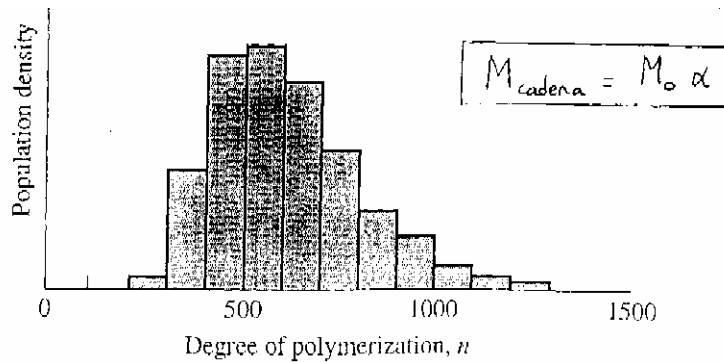
II.2.- CARACTERÍSTICAS

Polidispersidad

Grado de Polimerización

Es el número de unidades estructurales o repetitivas que posee una cadena (n, i, α)

Cuando se obtiene un polímero no todas las cadenas tienen la misma longitud (*Polidispersidad*), sin embargo se pueden obtener polímeros en los que todas las cadenas sean de igual longitud (*Monodispersidad*) aunque resulta muy costoso.



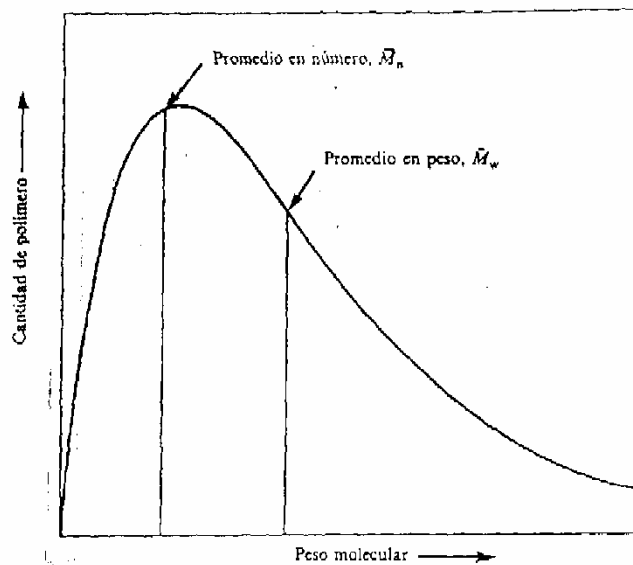
M_0 es la Masa molecular de la unidad repetitiva.

Las propiedades mecánicas no varían con el grado de polimerización

Curva de distribución

de pesos moleculares en un polímero típico

N_i es el número de moléculas de la especie i



M_i es el peso molecular de las moléculas de la especie i

χ_i es la fracción en masa de la especie i

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} = \chi_i \cdot M_i$$

W_i es la masa en gramos de las moléculas de la especie i

ω_i es la fracción en masa medida en gramos de la especie i

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i \cdot M_i}{\sum W_i} = \omega_i \cdot M_i$$

Razón de polidispersidad

Se representa por r y es $r = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$. Si la muestra es monodispersa es $r=1$

(Teóricamente, ya que consideraremos monodispersa con $r \cong 1.02$). Los valores típicos oscilan entre 2 y 20

Conformación

Para empezar definamos configuración y conformación:

MATERIAL APORTADO POR : JULIO HERNAN NAVARRO ARHUATA

Configuración: Es el ordenamiento que tienen los átomos en una cadena macromolecular. Depende de las longitudes y ángulos de enlace. Son invariantes.

Conformación: Son las distintas posiciones que pueden adoptar una cadena. Por ejemplo el ángulo de rotación interna (Aun manteniendo el ángulo de enlace se pueden obtener varias posiciones)

Las cadenas en general tienden a adoptar todo tipo de conformaciones ya que la energía que hay que aportar es la energía térmica a Temperatura ambiente.

Las moléculas que adoptan una única conformación tienen forma fija y por ello se les llama **Rígidas**



Ovillo Estadístico:

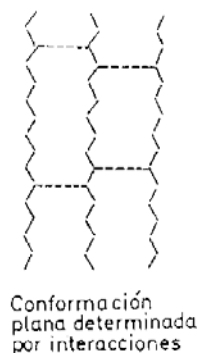
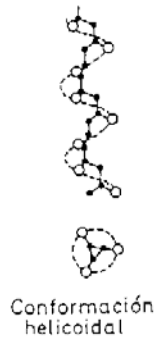
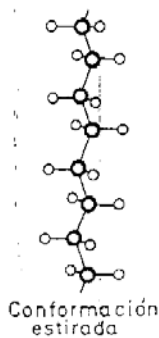
Es la situación que tendría la molécula cuando todas las configuraciones son equiprobables. En general, todos los polímeros, excepto los cristalinos, presentan esta forma.

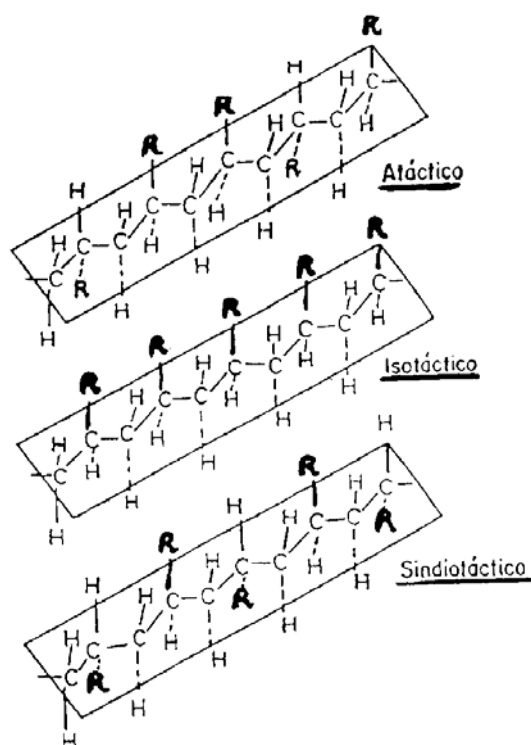
Las macromoléculas que presenta esta conformación son altamente flexibles.

Los enlaces C-C, C-O, C-N, Si-O y P-O pueden rotar internamente y por tanto son enlaces flexibles



Otras conformaciones:



Tacticidad

- Atáctico: Los sustituyentes pueden colocarse de forma aleatoria. Nunca cristalizan debido a su gran desorden
- Isotáctico: Todos los sustituyentes están igualmente colocados.
- Sindiotáctico: Los sustituyentes están colocados alternativamente.

En los dos últimos existe cierto orden y pueden llegar a cristalizar.

Las propiedades físicas y mecánicas de la forma táctica del polímero son distintas a las del polímero normal (En ovillo estadístico).

II.3.- POLIMERIZACIÓN**POR ADICCIÓN**Por apertura de doble enlace

- Tiene lugar con todos los polímeros vinílicos.

p.e. El Polietileno $n \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow -(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$

- Etapas:

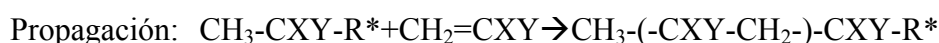
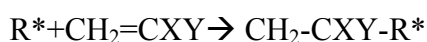
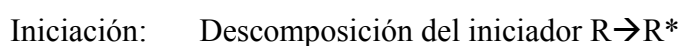


- R^* es la especie activa (Con un electrón desapareado) y puede ser:
 - Radical libre \rightarrow Polimerización RADICALARIA
 - Ion \rightarrow Polimerización ANIÓNICA o CATIÓNICA
 - Catalizador organometálico \rightarrow Polimerización por coordinación

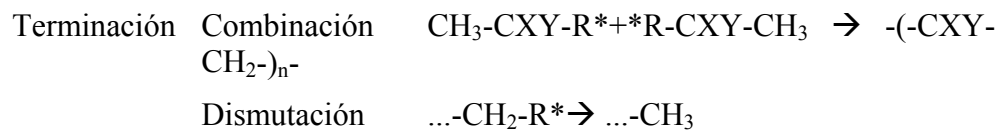
Polimerización Radicalaria

Por apertura de doble enlace donde la especie activa es un radical libre

Iniciador: Peróxido de Benzoilo

Etapas:

MATERIAL APORTADO POR : JULIO HERNAN NAVARRO ARHUATA



Características

El grado de polimerización se obtiene nada más empezar y oscila entre 10^2 y 10^4 . Son siempre muestras atácticas

La presencia de radicales es siempre muy pequeña

Poliétileno	$\text{-(-CH}_2\text{-CH}_2\text{-)}_n\text{-}$	La velocidad de polimerización es $V_p = K[M][R]^{0.5}$
Policloruro de vinilo	$\text{-(-CH}_2\text{-CH-)}_n\text{-}$ Cl	
Poliacetato de vinilo	$\text{-(-CH}_2\text{-CH-)}_n\text{-}$ OOC-CH ₃	<u>La longitud de cadena cinética v</u> : Es el número de veces que por término medio se repite la etapa de propagación para cada especie química activa.
Poliacrilonitrilo	$\text{-(-CH}_2\text{-CH-)}_n\text{-}$ C≡N	
Poliestireno	$\text{-(-CH}_2\text{-CH-)}_n\text{-}$ C ₆ H ₅	Si la terminación es por combinación: $v = \frac{1}{2}\alpha$ y obtenemos un α muy grande
Polimetacrilato de metilo	$\text{-(-CH}_2\text{-C-)}_n\text{-}$ CH ₃ COO-CH ₃	Si la terminación es por dismutación: $v = \alpha$

Polimerización por

coordinación

Polimerización de adición iniciada por catalizadores organometálicos de metales de transición

Estos catalizadores funcionan formando complejos de coordinación entre el catalizador, el monómero y la cadena

Los catalizadores Ziegler-Natta están constituidos por dos componentes: El Haluro de un metal de transición (TiCl₄) y por un activador organometálico (Alquilmetal (C₂H₅)₃Al)

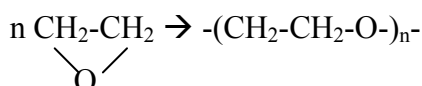
isobutileno	$\text{-(-CH}_2\text{-C-)}_n\text{-}$ CH ₃ CH ₃ C-CH ₂ -
trans-1,4-poliisopreno	$\text{-[-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-]}_n\text{-}$
trans-1,4-polibutadieno	$\text{-[-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-]}_n\text{-}$
trans-1,4-policloropreno	$\text{-[-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-]}_n\text{-}$ Cl
politetrafluoretileno (Teflon)	$\text{-(-CF}_2\text{-CF}_2\text{-)}_n\text{-}$
oliformaldehído (POM)	$\text{-(-CH}_2\text{-O-)}_n\text{-}$

Por apertura de anillo

Se da en los monómeros cíclicos.

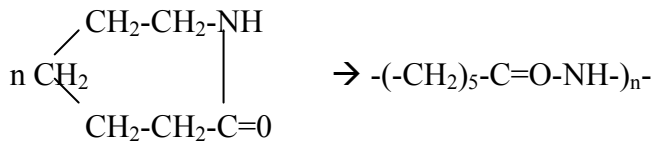
Poliéteres

p.e. El polióxido de etileno



Poliamidas

ε-caprolactana → Nylon 6



Polimerización por condensación

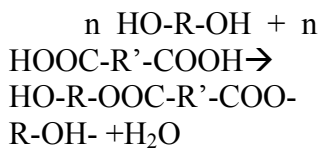
Reacciones de molécula bifuncionales

Es el procedimiento de síntesis más utilizado junto con la polimerización radicalaria. Supone un Mecanismo en etapas

El monómero desaparece casi en su totalidad en los primeros momentos formándose Oligómeros

El grado de polimerización crece gradualmente

No existe terminación, siempre quedan activos

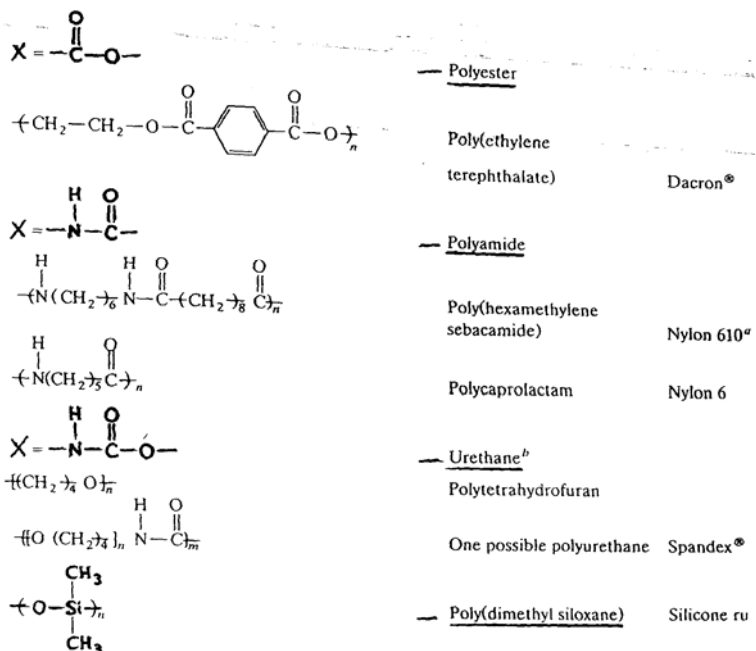


Métodos de obtención de Polímeros

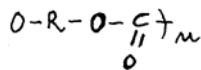
- En masa
- En disolvente
- En disolución

Los dos primeros métodos son más sencillos pero tienen el inconveniente de que no se puede controlar la Temperatura.

El último método solo se utiliza si el polímero es muy delicado frente a la Temperatura, ya que es un método muy caro porque luego hay que separar el disolvente del soluto pero a cambio podemos controlar la temperatura del proceso.



Policarbonatos



II.4.- SOLUBILIDAD

Solubilidad en Polímeros

La disolución de polímeros es distinta a la disolución de moléculas pequeñas ya que la de polímeros se desarrolla en dos fases:

- Hinchamiento: Siempre tiene lugar, En todo tipo de polímeros. La diferencia es que en los entrecruzados la disolución acaba aquí.
- Depende de las características del polímero: Sólo tiene lugar en los termoplásticos. Se trata de una verdadera disolución cuando el disolvente consigue separar todas las cadenas y por ello existe una sola fase

Termoplásticos

En el proceso de disolución:

- 1.- Si las condiciones termodinámicas son favorables (Buen disolvente), todo el polímero pasará a la disolución en una única fase homogénea
- 2.- Si no se dan las condiciones termodinámicas favorables (Mal disolvente), la disolución será parcial y coexistirá con una fase hinchada del polímero
- 3.- Existe otra posibilidad en la que ni siquiera se hincha el polímero conocida como precipitante.

Factores que afectan a la solubilidad e hinchamiento

1. Naturaleza química del sistema polímero/disolvente. Semejante disuelve semejante. (Polares disuelven polares y apolares, apolares)
2. Masa molecular del polímero (a + masa, peor solubilidad)
3. Flexibilidad (+flexible, Mayor solubilidad)
4. cristalinidad y estereorregularidad. (Los atácticos son más solubles)
5. Temperatura

1.- Naturaleza Química del sistema

Fuerzas que aparecen entre polímero y disolvente

- Van der Waals (Dipolo-dipolo y dispersión de London)
- Enlaces de Hidrogeno

Para que un polímero se solubilice en un disolvente ha de cumplirse que

$$\Delta G^{Mezcla} = \Delta H^M - T \cdot \Delta S^M < 0$$

$\Delta S > 0$ Siempre ya que es un cambio de sólido a líquido $\Rightarrow T \Delta S > 0$

Si $\Delta H \leq 0$ Se disuelve siempre y si $\Delta H > 0$ depende de los valores de uno y otro.

En general a no ser que existan puentes de Hidrogeno $\Delta H > 0$

MATERIAL APORTADO POR : JULIO HERNAN NAVARRO ARHUATA

Densidad de energía cohesiva:

Mide la fuerza de los enlaces secundarios y se representa por C.E.D.

$$C.E.D. = \frac{\Delta E_{V1}}{V_1} \quad \text{Donde } \Delta E_{V1} \text{ es la Energía de vaporización del disolvente}$$

y V_1 el Volumen molar del disolventeParámetro de Hildebrand

Es un parámetro que mide la solubilidad $\delta_1 = \left(\frac{\Delta E_{V1}}{V_1} \right)^{1/2}$. Relacionando los parámetros de Hildebrand tanto de disolvente como el de soluto se llega a una formula que nos da valores del incremento de entalpía de la mezcla.

$$\Delta H^M = (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \varphi_2 \cdot \varphi_1 \cdot V_M \quad \text{Donde } \varphi \text{ representa la fracción en Volumen}$$

El mejor disolvente para un polímero dado será el que tenga $\delta_1 = \delta_2$ porque así el ΔH^M se hace cero. En general δ oscila entre 7 y 12 y la máxima diferencia para que exista solubilidad es de 2

Determinación del parámetro de Hildebrand

Para los disolventes resulta fácil calcularlo a partir de la formula de arriba pero para los solutos es más complicado.

Se puede calcular de dos formas:

Por suma de las contribuciones de grupos y usando esta formula aproximada

$$\delta^2 = 1.44 \cdot \left(\frac{\sum U}{\sum V} \right)$$

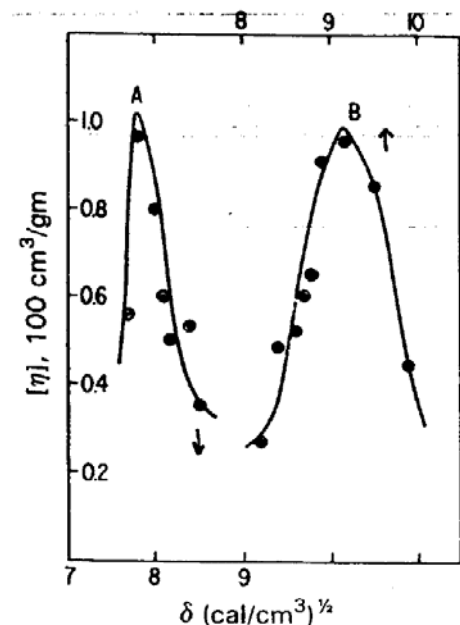
Por determinación experimental:

Se lleva a cabo a través de η (Viscosidad intrínseca relacionada con el volumen hidrodinámico).

Se introduce la molécula en varios disolventes y se mide η . Obtengo una curva, El máximo es el mejor disolvente porque el volumen hidrodinámico es el mayor (El que más actúa). Y asignamos el δ del mejor disolvente al polímero.

Un disolvente es mejor cuanto mayor fluidez, menor viscosidad.

P.e. En la gráfica podemos ver el PIB (Punto A) y el PS (Punto B).



Para los polímeros entrecruzados se mide el hinchamiento. para lo cual se mide la masa en seco (m_0) y la masa hinchada (m) y se calcula Q , donde $Q = \left(\frac{m - m_0}{m_0} \right) \frac{1}{d_1}$.

Siendo d_1 la densidad del disolvente

II.5.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

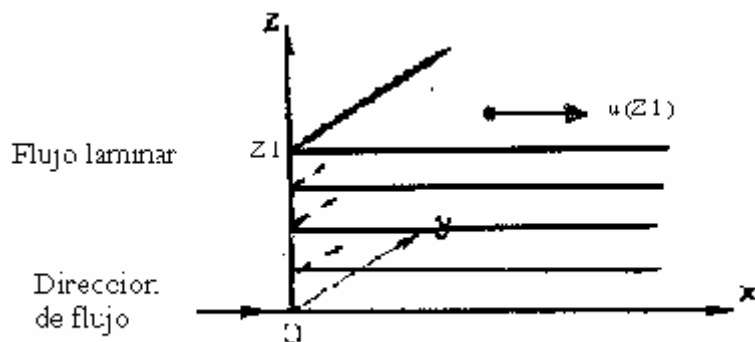
Nos permiten averiguar el tamaño y la forma de la macromolécula.

Todas las técnicas van a suponer la medida experimental de las propiedades físico-químicas. Sólo estudiaremos las técnicas que nos permiten averiguar el tamaño de la macromoléculas, y para ello tenemos dos métodos:

- Métodos relativos:** Las propiedades físico-químicas que medimos no están directamente relacionadas con el tamaño de la molécula; exigen un calibrado previo
 - Viscosimetría, obtenemos M_v
 - Cromatografía de permeabilización de gel (GPC). Es el método más utilizado en los laboratorios de control porque me permite obtener de forma rápida $r = M_w/M_n$
- Métodos absolutos:** No exigen un calibrado previo porque obtenemos directamente los valores propios de la molécula, son mucho más laboriosos y mucho más exactos.
 - Difusión de luz: Obtengo el promedio en peso (M_w)
 - Osmometría: Obtengo el promedio en número (M_n)

Viscosidad

Depende de las fuerzas intermoleculares y del tamaño y forma de las moléculas.



$$\frac{F}{A} = \eta_0 \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)$$

F/A: Fuerza de rozamiento por unidad de superficie

$\frac{\partial u}{\partial z}$ Gradiente de velocidades.

η (coef. viscosidad) tiene unidades $ML^{-1}T^{-1}$ y se mide en poisson (S.I) o ζ puas? (C.G.S.)

Para las disoluciones macromoleculares definimos tres tipos de viscosidades:

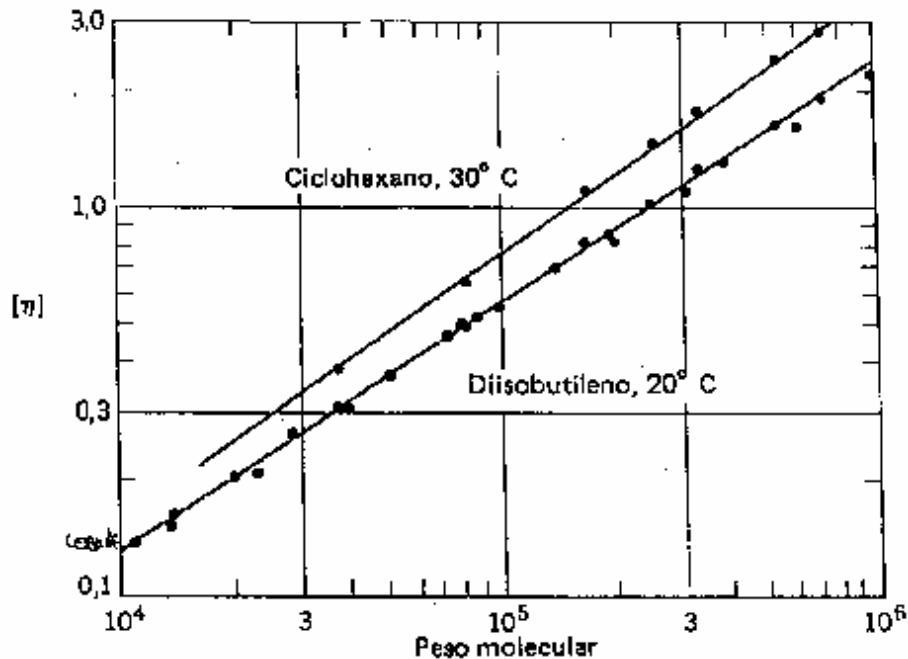
Viscosidad relativa: $\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_1}$ $\eta_1 \equiv \text{visc } d^{\text{ón}}$

Viscosidad específica: $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1} = \eta_{rel} - 1$ $\eta \equiv \text{visc. } d^{\text{te}}$

Viscosidad intrínseca: $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$

La $[\eta]$ representa la contribución de una sola molécula a la viscosidad, depende del tamaño, la forma, la interacción con el disolvente y la temperatura. Sus unidades son de concentración⁻¹, es decir, ml·g⁻¹ o sobre todo dl/g.

Nos interesa llegar a conocer $[\eta]$ porque está relacionada directamente con el peso molecular promedio viscoso a través de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:



Relaciones entre viscosidad intrínseca y peso molecular para el poliisobutileno en diisobutileno y en ciclohexano

$$[\eta] = K \cdot M_v^a$$

Donde "K" y "a" son dos constantes empíricas para una temperatura dada. La constante "a" está relacionada con la calidad termodinámica del disolvente. Para cadenas flexibles "a" oscila entre 0.3 y 0.8; además

$0.3 \leq a \leq 0.5$, mal disolvente

$0.5 = a$, disolvente θ

$0.6 \leq a \leq 0.8$, buen disolvente

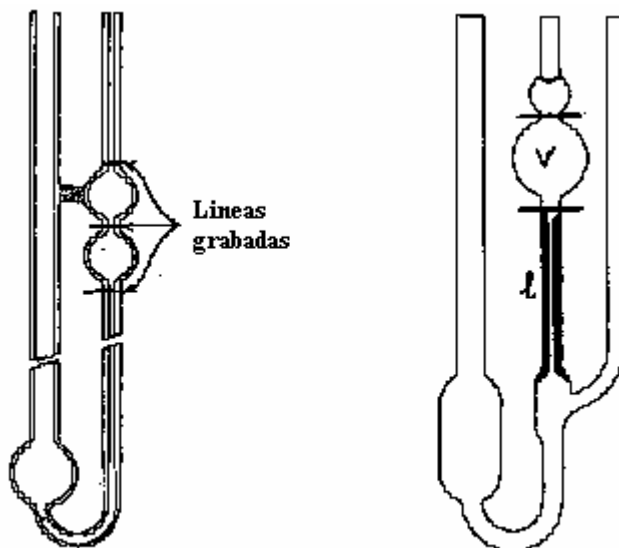
$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a}$$

Selected intrinsic viscosity-molecular weight relationships, $[\eta] = KM_w^a$

Polymer	Solvent	T(°C)	$K \times 10^{3a}$	a
Cis-polybutadiene	Benzene	30	33.7	0.715
<i>u</i> -Polypropylene	1-Chloronaphthalene	139	21.5	0.67
Poly(ethyl acrylate)	Acetone	25	51	0.59
Poly(methyl methacrylate)	Acetone	20	5.5	0.73
Poly(vinyl acetate)	Benzene	30	22	0.65
Polystyrene	Butanone	25	39	0.58
Polystyrene	Cyclohexane (θ -solvent)	34.5	84.6	0.50
Polytetrahydrofuran	Toluene	28	25.1	0.78
Polytetrahydrofuran	Ethyl acetate hexane (θ -solvent)	31.8	206	0.49
Cellulose trinitrate	Acetone	25	6.93	0.91

Viscosimetría:

Mediante este método consigo calcular experimentalmente el peso molecular promedio viscoso (Práctica 2ª del laboratorio):



Dos tipos de viscosímetros capilares.

Las ecuaciones que rigen el comportamiento de los viscosímetros son:

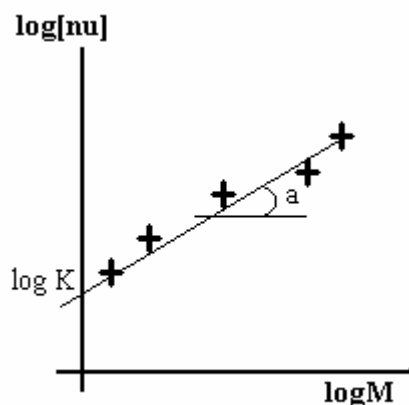
$$\eta = K\rho t$$

$$K = \frac{\pi r^4 h g}{8Vl}$$

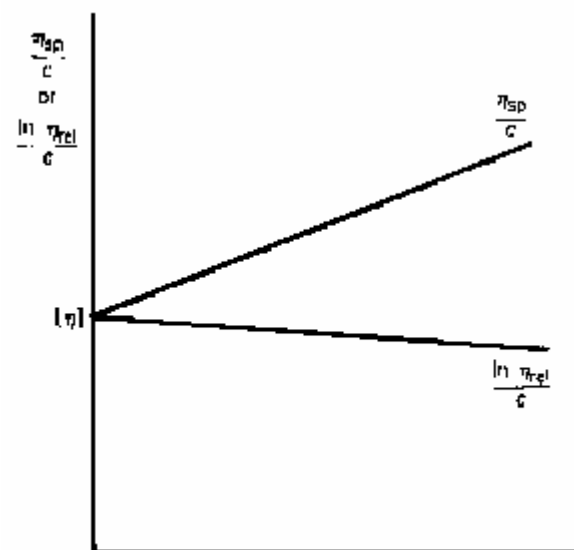
$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_1} = \frac{K\rho t}{K\rho_1 t_1} \approx \frac{t}{t_1}$$

recordando que η es la viscosidad dinámica y que $\rho \approx \rho_1$ porque manejo disoluciones muy diluidas.

¿Cómo hallo las constantes “K” y “a” de Mark-Houwink para calibrar mi viscosímetro?



Mido con otra técnica en 5 muestras del mismo polímero el peso molecular M_w , de ellas hallo la viscosidad



Concentración

intrínseca y así obtengo las constantes tal y como se ve en la gráfica:

Tomando datos de un polímero a distintas concentraciones obtengo su $[\eta]$ y con ella a través de Mark-Houwink su M_v , tal y como se ve en la gráfica cortando el eje OY.

Siempre nos fiaremos más de Houwink porque la pendiente es mayor y se disimulan mejor los errores experimentales.

Si sólo disponemos de una muestra de producto podemos aceptar como válida la solución obtenida resolviendo el sistema con tres incógnitas siguiente:

- Extrapolación de Houwink:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

- Extrapolación de Kraemer:

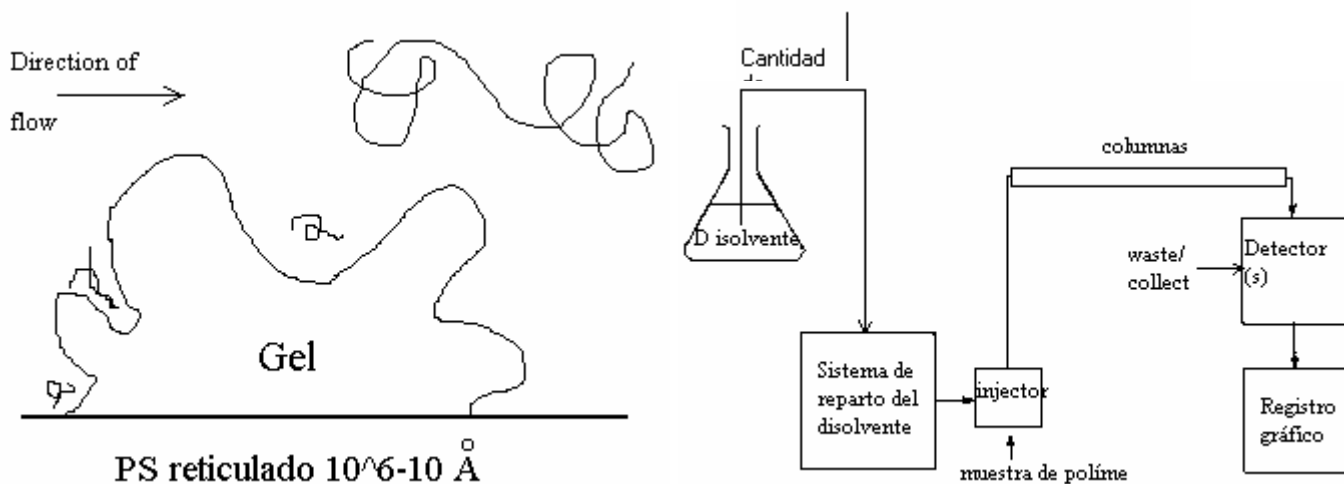
$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] - k''[\eta]^2 c$$

- $k' + k'' = 0.5$

G.P.C.

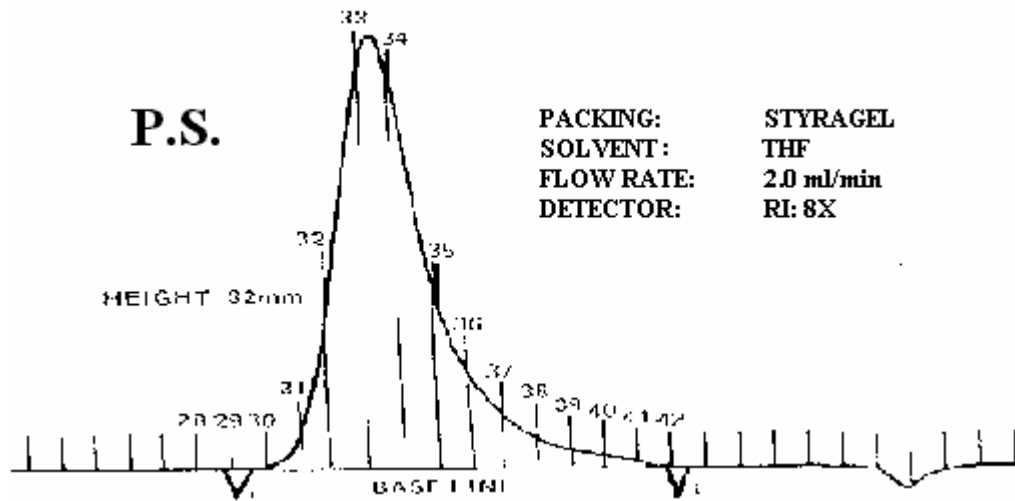
Técnica que se basa en la separación de componentes de diversas formas (normalmente por polaridad) para hallar $r = M_w/M_n$ y la curva de distribución.

Introducimos la muestra en una columna rellena de gel de poliestireno (relleno), las moléculas se van quedando atascadas en los recovecos del poliestireno según van atravesando la probeta por la fuerza de la gravedad. De este modo una cadena pequeña tarda mucho más en pasar porque tiene más recovecos en los que “engancharse”, mientras que una cadena grande pasa más rápido porque no se puede acomodar.



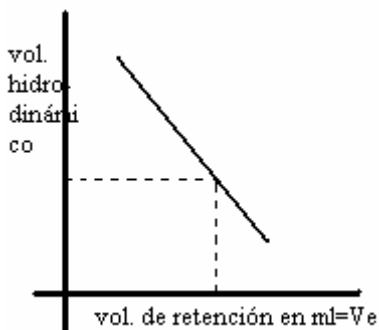
Los pesos moleculares elevados requieren un volumen de eluyente menor que los M bajos.

Diagrama con una máquina de GPC y con el resultado obtenido:



A partir de esta cromatografía se puede deducir la curva de distribución de pesos moleculares pero, necesito un calibrado previo (uso muestras monodispersas como patrones) para conocer la función $M(V_e)$ que suele ser lineal ($\log M = A_0 + A_1 V_e$); pero esto es muy caro y a veces imposible, entonces hacemos un calibrado universal con poliestireno (PS). El calibrado universal se basa en que si dos polímeros tienen el mismo volumen de elución (V_e), tienen el mismo volumen hidrodinámico.

El volumen hidrodinámico es el volumen que posee una molécula en el seno de un disolvente, es una magnitud empleada para especificar el tamaño de un compuesto y se define como:



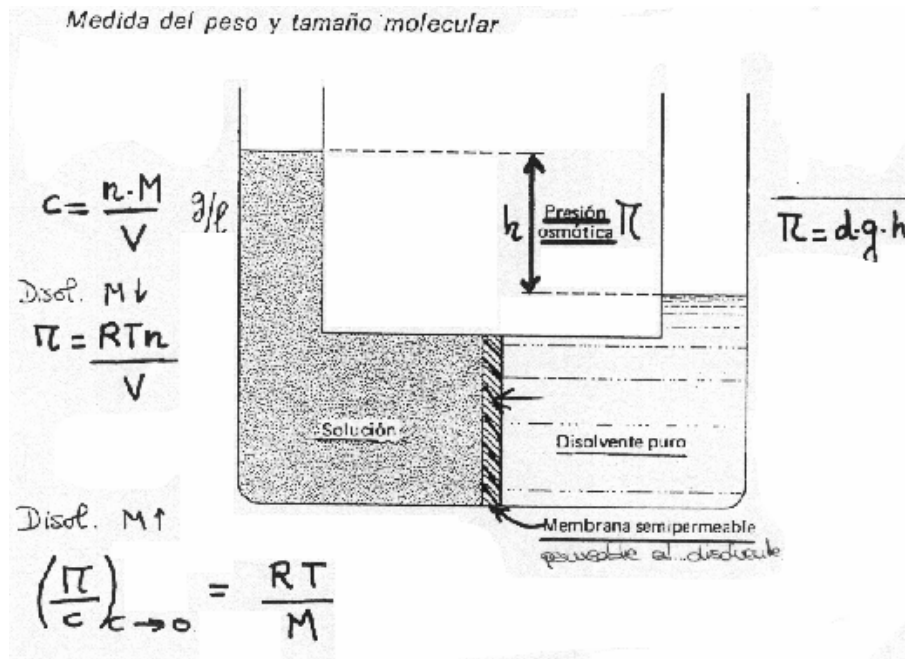
$$\log[\eta]M = C_1 + C_2 V_e$$

$$V_e \rightarrow M$$

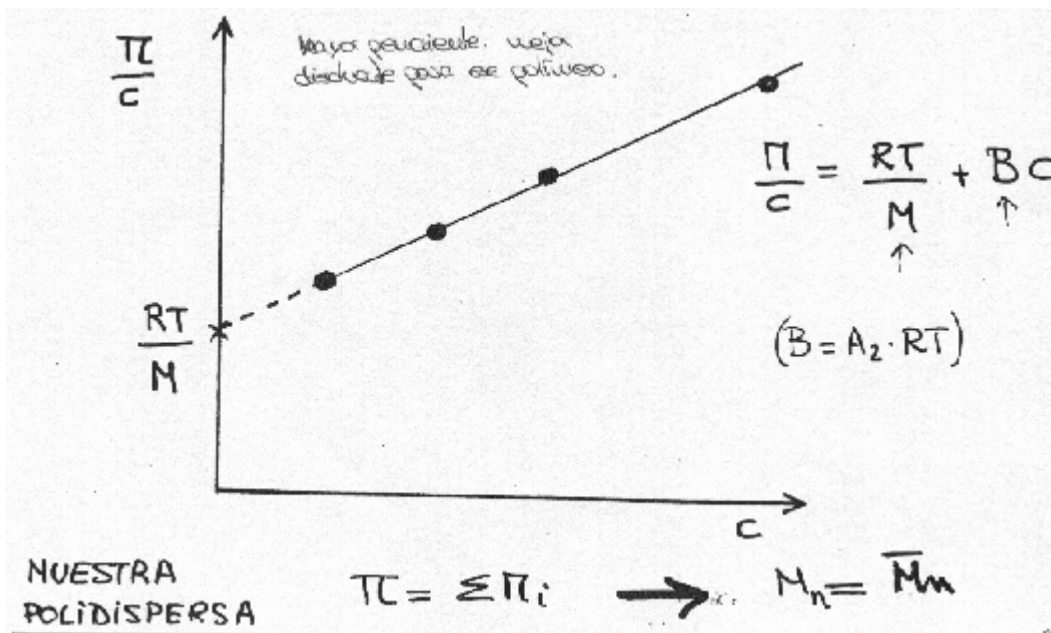
$$KM_r^a M \rightarrow V_e$$

El disolvente más general es el tetrahidrofurano.

Osmometría:



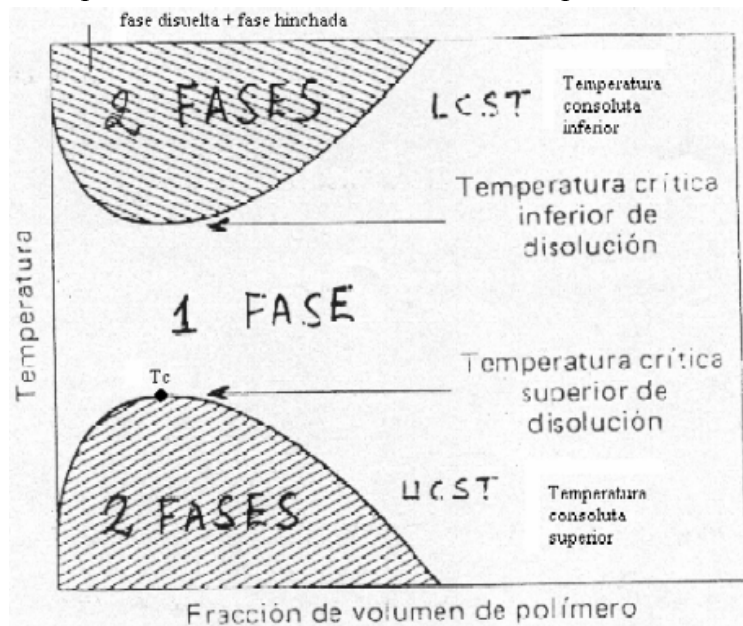
Para un soluto macromolecular, la ecuación de Van't Hoff válida para d^{ón} diluida toma la forma $\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n}$. Cuando la concentración es finita y no estamos en el límite de d^{ón} diluida ideal, los valores de π/c se desvían de esta ley límite porque varían con la concentración según $\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + B_c + C_c^2 + K$, siendo B,C coeficientes del virial osmótico que miden la interacción del polímero con el d^{le} (cuanto mejor es este, mayor es B)



II.6.- DIAGRAMAS DE FASES

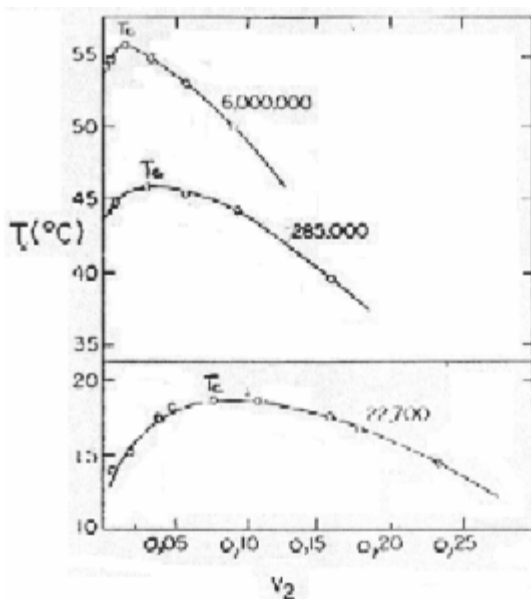
Al observar esta gráfica se puede deducir las siguientes características:

- No siempre al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad. A partir de una Temperatura (LCST) puede ser que se perjudique la solubilidad.
- Existe un intervalo de temperaturas (Entre LCST y UCST o T_c) donde esta asegurado la existencia de una sola fase. Este intervalo depende del polímero
- Fijando la Temperatura ($T < UCST$). Mientras sea muy diluida habrá una sola fase, a mayor concentración dos fases y pasado el limite de la fase existirá una sola fase donde el polímero tendrá al disolvente dentro.



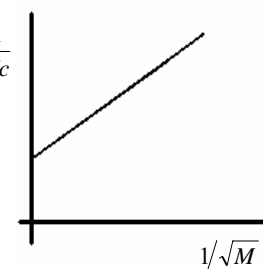
- Cuando tenemos una sola fase al aumentar la concentración aumenta la viscosidad
- Fijando la Temperatura ($T < UCST$). Mientras sea muy diluida habra una sola fase, a mayor concentración dos fases y pasado el limite de la fase existira una sola fase donde el polimero tendra al disolvente dentro.
- Cuando tenemos una sola fase al aumentar la concetración aumenta la viscosidad

En este caso tenemos los diagramas de fases del Poliisobutileno en diisobutilcetona para tres Pesos Moleculares.



Se puede observar que a medida que crece el PM aumenta la T_c . Si representamos $1/T_c$ frente a $1/PM^2$ obtenemos θ que es la T_c para PM infinito $\frac{1}{T_c}$

En esta gráfica θ se conoce como la Temperatura a la cual el volumen excluido es 0.



En función del Volumen excluido podemos clasificar los disolventes

- <0 No es buen disolvente
- $=0$ Es un disolvente. Es como si la cadena no reaccionara con la cadena o con el soluto. Responde a un comportamiento ideal
- >0 Es muy buen disolvente

Este valor de θ sirve para asegurarnos que si la temperatura de trabajo esta por encima de θ sabemos que no va a haber problemas de transición vítrea.

<u>Polímero</u>	<u>Disolvente</u>	<u>θ</u>
Poliisobutileno	Tolueno	-13
Polidimetilsiloxano	n-Hexano	-173.2
Polietileno	1-Dodecanol	137.2
Poliestireno (Atáctico)	Ciclohexano	34.8

Como se puede ver en la tabla los dos primeros serían muy buenas elecciones como disolvente mientras que el tercero sería bastante malo. y el cuarto dependería de las condiciones de uso.

II.7.- CRISTALINIDAD EN POLÍMEROS

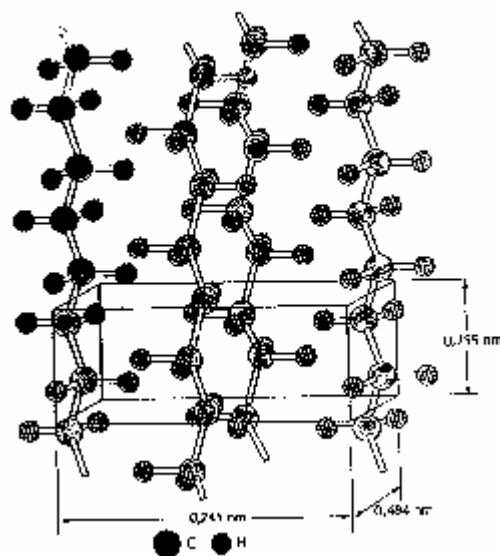
En general podemos encontrar la materia en dos estados: cristalino (estado con orden de largo alcance) y amorfo (orden de corto alcance, lo asociamos con el líquido).

La cristalinidad en polímeros se alcanza según las condiciones de obtención de los mismos, el polímero cristalino presenta mayor tenacidad, resistencia mecánica y resistencia a los disolventes que los polímeros amorfos. Al contrario que en los sólidos estudiados hasta ahora, no podemos obtener un polímero 100% cristalino, como mucho alcanzaremos en torno al 90% y además algunos debido a su estructura química es imposible que cristalicen. Estos polímeros cristalinos al ser bifásicos, coexisten fase amorfa y cristalina, no son completamente transparentes; de ahí que los vidrios orgánicos sean amorfos, y no cristalinos como tendemos a imaginar; por ejemplo el PMMA (polimetacrilato de metilo) es el vidrio orgánico más empleado porque es prácticamente imposible que cristalice y por eso es transparente.

En general las formas tácticas cristalizan mejor que las atácticas y sólo se obtienen fibras de polímeros cristalinos, pero esto lo veremos más adelante.

El polietileno es un polímero normalmente muy cristalino debido a su enorme simplicidad y simetría. Como vemos en el dibujo, debido a la disposición que las cadenas adquieren en estado cristalino, se fomentan las propiedades mecánicas en dirección axial y se ven muy mermadas en la perpendicular.

Disposición de cadenas moleculares en una celdilla unidad de polietileno



Factores determinantes de la cristalinidad en un polímero:

Regularidad Las ramificaciones y sustituyentes disminuyen la regularidad y dificultan la cristalización PE lineal Grado de cristalinidad >90%

Simetría Cuanto menos simétrico más difícil es cristalizar

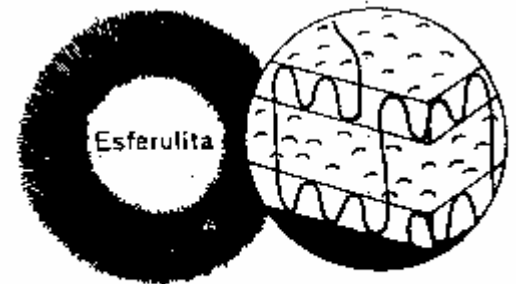
Flexibilidad Cuanto más flexible más difícil es permanecer empaquetada (Pe Las siliconas)

Fuerzas intermoleculares: Favorecen la cristalinidad. Las fuerzas aumentan con los grupos polares y disminuyen con los apolares.

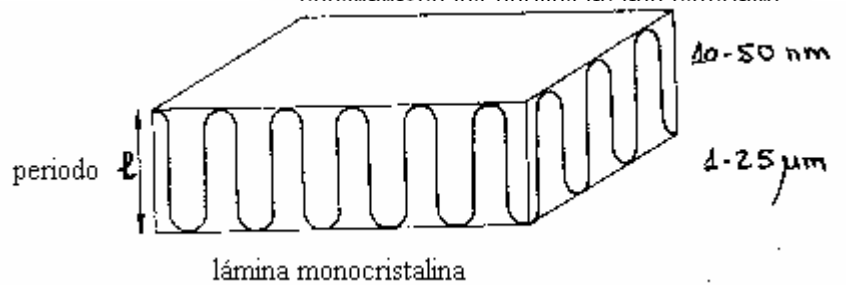
Obtención de cristales de polímero:

- A partir de una disolución obtenemos monocristales.
- A partir del fundido y dejando enfriar obtenemos esferulitas

Aquí vemos una ampliación de una esferulita:



Ampliación de las laminillas que constituyen las fibrillas de una esferulita



Dependencia del espesor o periodo del cristal, I, con:

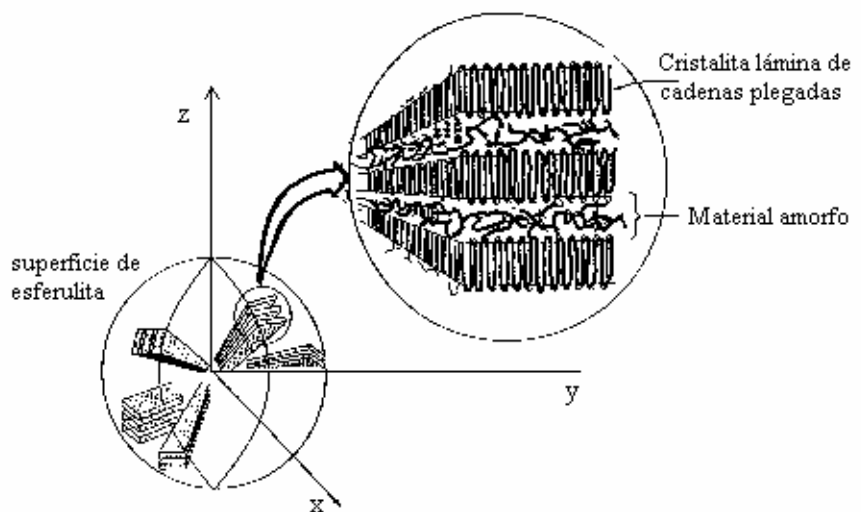
(a) Temperatura de cristalización

$$I \approx \frac{1}{T_m - T_c} \Rightarrow \text{Si } T_c \uparrow \Rightarrow I \uparrow$$

(b) Tratamiento térmico del sólido una vez obtenido

- Temperatura de templado T: el espesor del cristal (I) aumenta a medida que T se aproxima a T_m (temperatura de fusión).

- Tiempo empleado



Métodos de determinar el grado de cristalinidad:

1- Medida del volumen

específico (V_s): La densidad del polímero cristalino es mayor que la del polímero amorfo; por eso el V_s del polímero cristalino es menor que el V_s del polímero amorfo.

$$V_s = X_c \cdot V_c + (1 - X_c) \cdot V_a$$

Donde:

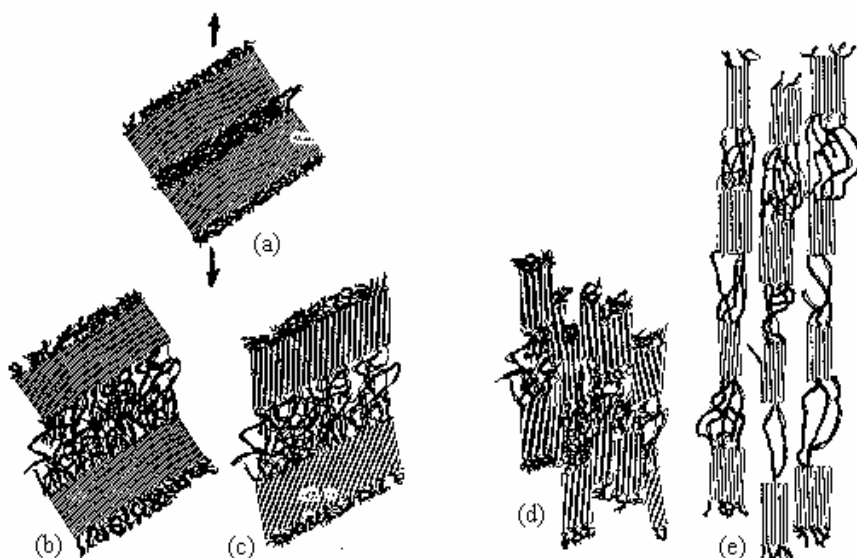
$$X_c = \frac{m_c}{m_c + m_a} \text{ y } X_a = 1 - X_c$$

V_a es el volumen específico de la fase amorfa y X_c es la fracción en peso de las partes cristalinas de la muestra = CRISTALINIDAD

$$X_c = \frac{V_a - V_s}{V_a - V_c}$$

- 2- Difracción de rayos X: Permite además definir la orientación de las zonas cristalinas y calcular las dimensiones de la red cristalina.
- 3- Espectroscopía infrarroja: Los espectros e absorción IR de polímero presentan bandas características del estado amorfo o del estado cristalino.
- 4- Calorimetría diferencial de barrido: Es la que más se usa en la industria y permite obtener la entalpía de fusión (ya la veremos con detalle más adelante).
- 5- Microscopía óptica: Nos informa de la heterogeneidad debido a los distintos índices de refracción de las fases existentes. Utiliza la luz visible para obtener resultados ($\lambda_{\text{luz visible}} : 400-800 \text{ nm}$) por ello el tamaño de la heterogeneidad que se puede distinguir: mayor o igual que cientos de nm
- 6- Microscopía electrónica de transmisión: $\lambda : 0,06-0,03 \text{ \AA}$; se pueden estudiar elementos estructurales de dimensión mayor o igual a 1 Amstrong.

Podemos aumentar la cristalinidad de un polímero pero ha de existir una ordenación previa de las cadenas. Un método para aumentarla es mediante la deformación:



(a) Sometemos a tracción uniaxial a dos laminillas de esferulita con fase amorfa presente entre medias.

(b) La cadena se comienza a estirar por la deformación que sufre la fase amorfa, pero la laminilla no varía su configuración.

(c) La cadena se orienta en la dirección del esfuerzo.

(d) La parte amorfa se comienza a orientar.

(e) Propiedades mecánicas muy importantes en la dirección axial y muy deficientes en la perpendicular al eje. Aumento de la cristalinidad del polímero.

Nota: Las laminillas inicialmente están alineadas en dirección perpendicular a la fase amorfa, pero la foto está desvirtuada.

II.8.- TRANSICIONES TÉRMICAS

Fase	Modo de movimiento	Acción de la temperatura
Cristalina	Vibraciones de corto alcance	Se rompen las entidades ordenadas (los cristales) pero la cadena no \Rightarrow fusión
Amorfa	Vibraciones más reorganización difusional de los segmentos (ayuda a que la cadena se vaya estirando)	Aparición de nuevos modos de movimiento rotacional y traslación \Rightarrow Transición vítrea

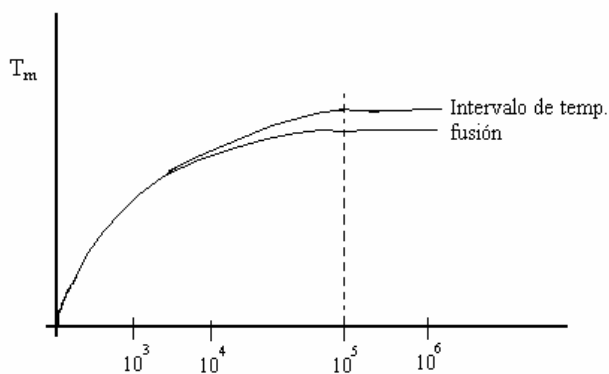
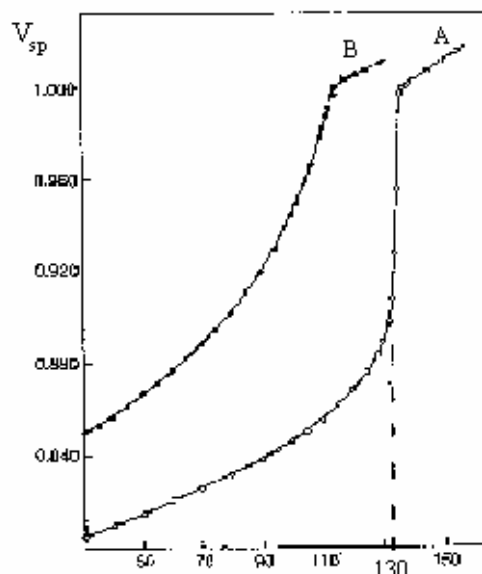
Temperatura de fusión:

La temperatura de fusión (T_m) es la temperatura a la cual desaparecen los agregados cristalinos siendo una transición de primer orden.

La temperatura de fusión marca el espesor del cristal, a mayor T_m , mayor espesor del cristal.

La fusión es una variación del volumen a temperatura constante. En la gráfica observamos esta variación para el polietileno lineal (A) y el ramificado (B).

La fusión es una transición difásica pues se caracteriza por un cambio en el volumen y en la entalpía. En un polímero la temperatura de fusión nunca es única sino que existe un intervalo en el cual el polímero se funde (Ni siquiera es única en las cadenas monodispersas 1.04).

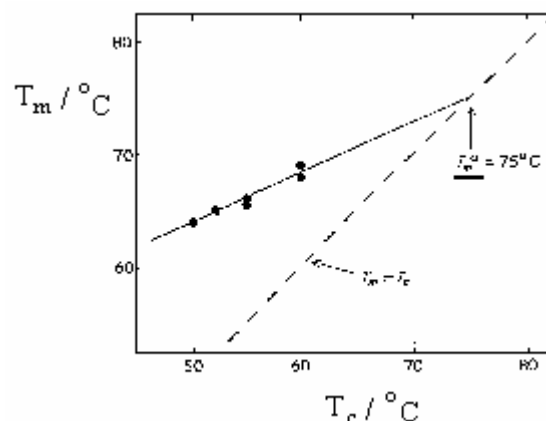


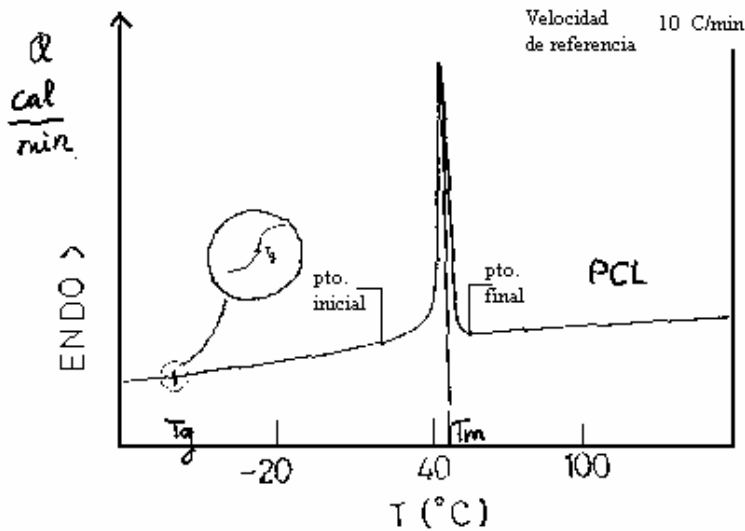
equilibrio; el estado en equilibrio para un sólido polimérico es el que corresponde a la conformación extendida (cadenas estiradas) y este se da, normalmente, a tiempo infinito. Por eso lo que hallamos experimentalmente no son verdaderas T_f . Sin embargo somos capaces de hallar la T_m^0 (T_f polímero correspondiente a un

cristal perfecto y de espesor infinito, en este caso $T_m^0 \equiv T_{\text{cristalización}}$) cristalizando el material en observación a distintas temperaturas y luego fundiéndolo obtengo una gráfica T_m frente a T_c que al seccionarla con la recta $T_m = T_c$ nos da la T_m^0 buscada.

A partir de 100.000 el peso molecular M no tiene mucho que decir en la $T_m \equiv T_f$

La temperatura de fusión termodinámica se define para un sólido en





En la práctica usamos la calorimetría diferencial de barrido para hallar la T_m , con la ventaja de que esta además nos permite hallar la entalpía de fusión.

Según la gráfica tomamos la T_m como el valor máximo del pico; otros autores (no usarlo) eligen como T_m la temperatura cuando ya está todo fundido.

La entalpía de fusión se define como el área encerrada bajo el pico de la curva o mediante la fórmula

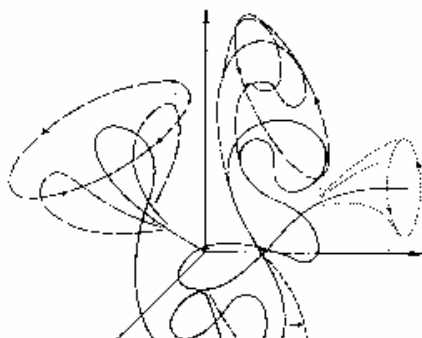
$$\nabla H_f = \int_1^2 Q dt = \int_1^2 \frac{Q}{v} dT$$

Entre el punto inicial y el final se funden todos los trozos; al llegar a la primera marca comienzan a fundirse las cadenas más pequeñas y conforme avanzamos se van fundiendo las siguientes en tamaño hasta que llegamos al pto. final en el que ya se ha fundido todo el sólido polimérico. Por ello lo que nosotros observamos es un reblandecimiento progresivo hasta llegar al líquido, este reblandecimiento será más acentuado cuanto más amorfo sea el polímero.

Transición vítrea:

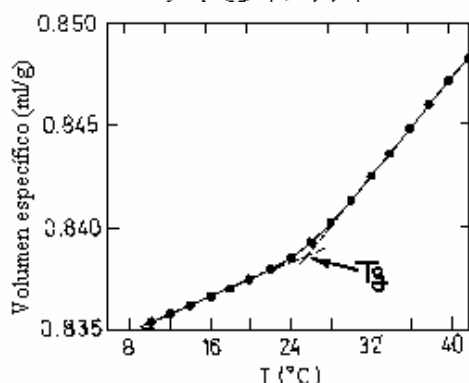
La temperatura de transición vítrea (T_{glass}) es la temperatura a la cual se inicia un cambio fuerte en las propiedades del polímero, pasando de un material vítreo, quebradizo y relativamente duro a una sustancia viscosa, más flexible y blanda a medida que la temperatura asciende y pasa por la temperatura de transición, siendo esta transición de segundo orden.

La T_g se interpreta como la capacidad de los grupos atómicos de la cadena para sufrir movimientos oscilatorios colectivos de segmentos de la cadena molecular localizados. Por encima de la T_g las cadenas de polímero poseen gran movilidad. Este cambio interno en estado sólido se manifiesta por una absorción de energía.



También se puede definir como el momento en el cual empieza a haber movimiento de terminales de cadena, bucles y segmentos del orden de las 10 uds estructurales (unos 100 Å).

Dibujo: Movimiento de terminales de cadena, bucles y segmentos en la zona de transición vítrea.



En la T_g se observan cambios en el módulo elástico (E) y en las propiedades dieléctricas y ópticas del material.

La T_g permite obtener el rango de temperaturas de servicio del vidrio.

Poliacetato de vinilo

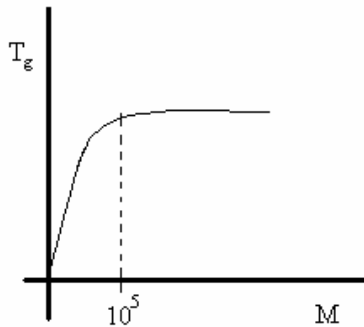
La transición vítrea no es una verdadera transición termodinámica porque las magnitudes que sufren saltos se lo deben a las segundas derivadas y no a las primeras.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -C_p/T$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\beta V \quad \alpha = V_s^{-1} \left(\frac{\partial V_s}{\partial T}\right)$$

La T_g depende del tiempo que tardemos en realizar el proceso porque las transiciones termodinámicas se dan en el equilibrio y sabemos que en los polímeros este se obtiene a tiempo infinito $\Rightarrow \exists$ una componente cinética de la transición vítrea.

La T_g más cercana a la verdadera se da cuanto más largo sea el experimento. La T_g verdadera está unos 50° por debajo de la T_g experimental. En el estado vítreo los movimientos moleculares son muy lentos, pero existen, y pueden hacer evolucionar el sistema hacia el equilibrio por ello la transición que se determina en la T_g no es de tipo termodinámico. Según la teoría termodinámica de la transición vítrea existe una verdadera transición de segundo orden a una temperatura T_2 por debajo de la T_g observada: $T_g - T_2 = 50 \text{ K}$.

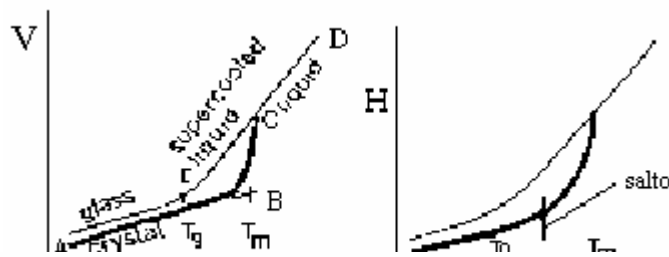


El método usual para hallar la T_g es la dilatometría, donde se determina el volumen específico frente a la temperatura (gráfico arriba); por convenio la T_g es la temperatura que corresponde a la intersección entre las líneas de líquido y vidrio extrapoladas. En la T_g el volumen específico es igual para el vidrio y el líquido. Sin embargo aparece un cambio en la pendiente, lo que proporciona una variación en el coeficiente de expansión (β). Mediante esta variación del coeficiente se obtiene

la expresión para el cálculo de la temperatura de transición vítrea.

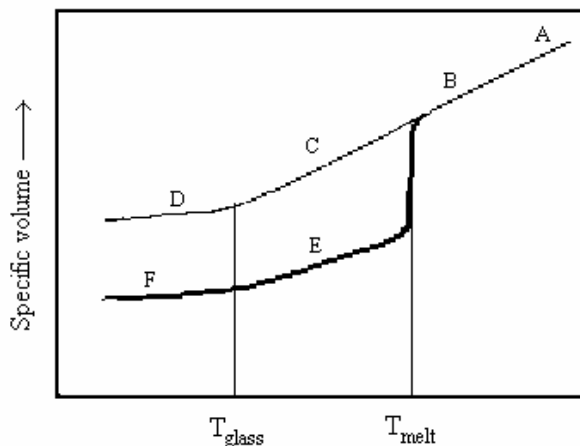
Hasta un peso molecular de 100.000 hay una variación de T_g con la masa (aumento de ambas) y a partir de 10^5 se observa un comportamiento asintótico.

A continuación exponemos una serie de gráficas que muestran la variación de las propiedades del polímero en la zona de transición vítrea:



Representaciones Volumen-Temperatura, Entalpía-Temperatura, para materiales que adoptan el estado vítreo.

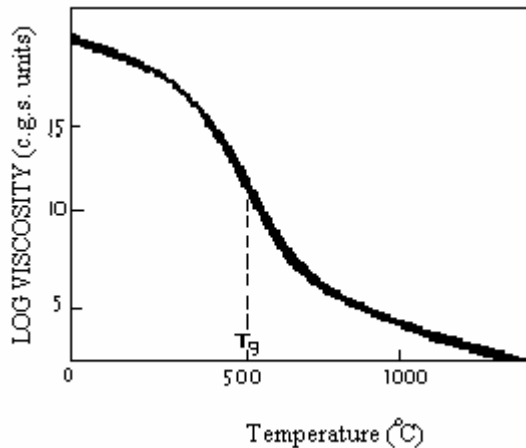
La línea fina corresponde a un polímero amorfo y la gruesa a uno cristalino.



Curvas volumen específico-temperatura para un polímero semicristalino:

- (A) región del líquido
- (B) líquido con respuesta algo elástica

- (C) región elastomérica
- (D) región vítrea
- (E) cristalitos en una matriz elastomérica
- (F) cristalitos en una matriz vítrea.



Temperatura de descomposición térmica:

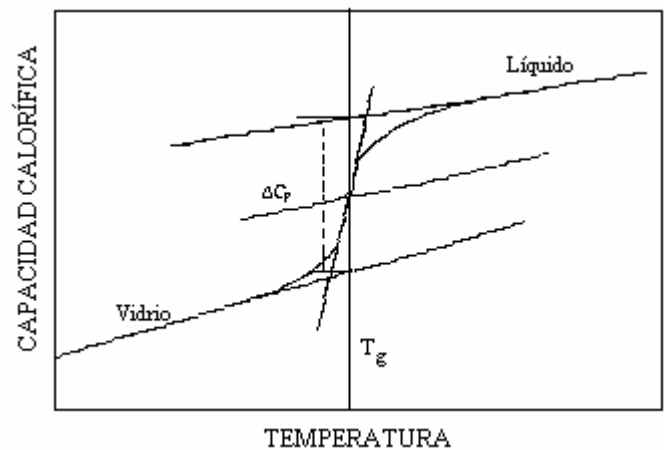
La temperatura de descomposición térmica, es la temperatura a la cual la estructura molecular se rompe (rompen los enlaces covalentes) y el polímero se degrada; en general está entre 300-400 °C. Esta descomposición se produce debido a que a altas temperaturas, la agitación molecular hace que las macromoléculas se fragmenten, liberándose fragmentos de moléculas volátiles y combustibles, provocando pérdidas de peso.

Variación de la viscosidad con la temperatura.

$$\eta_{T_g} \approx 10^{11} p$$

Se trata de un polímero inorgánico, como los basados en el silicio, ya que los carbónicos no alcanzan temperaturas tan extremas sin degradarse.

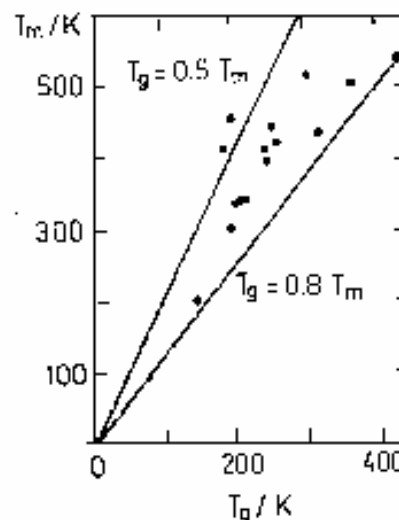
Esquema de la capacidad calorífica en la zona de la transición vítrea



II.9.- FACTORES DETERMINANTES DE LA T_g Y LA T_m

- Fuerzas intermoleculares: La presencia de grupos polares en la cadena principal o en los sustituyentes laterales restringe la libertad de movimiento de la cadena y por ello aumentan la T_g y la T_m .
- Flexibilidad de la cadena: Depende tanto de la cadena principal como de los grupos laterales. Un grupo alquilo (-CH₃) no articulado, aumenta T_g y T_m , pero un grupo alquilo articulado (-CH₂-CHx) no se traduce en un aumento de la T_g y la T_m considerable. Los mismos factores controlan las temperaturas de fusión y transición vítrea, por ello se puede afirmar que existe una correlación entre ambas. Boyer afirma que esta relación es $0,5 T_m < T_g < 0,8 T_m$.

La desigualdad de Boyer se puede comprobar empíricamente representando T_m frente a T_g mediante sucesivos experimentos y comprobando que las muestras obtenidas quedan comprendidas entre las rectas de pendiente 0'5 y 0'8 tal y como se muestra en la gráfica adjunta.



Rango de temperaturas de servicio:

La capacidad de que un determinado polímero pueda cumplir una función específica viene dada además de por sus propiedades físicas y químicas, por la temperatura a la cual deberá realizar su función. Precisamente las temperaturas de transición son las que delimitan el intervalo de temperaturas de servicio tal y como se muestra en la siguiente tabla:

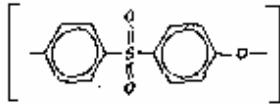
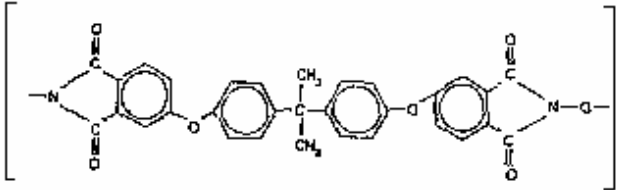
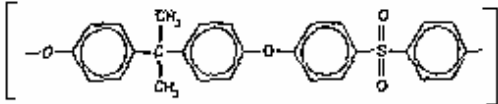
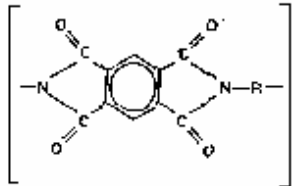
	T. de servicio	Propiedades	Ejemplos
Polímeros estructurales amorfos	Inferior a T_g	Rigidez comparable a la del vidrio	Polimetacrilato de metilo Poliestireno
Polímeros altamente cristalinos y orientados	Muy inferior a T_g (unos 100 °C por debajo)	Rigidez Dureza	Fibras nylon
Polímeros semicristalinos	Comprendidos entre T_g y T_m	Rigidez moderada Relativa tenacidad	Polietileno de baja densidad
Polímeros "tenaces"	Inmediata vecindad de la T_g	"tenacidad"	Poliestireno + Cop. 30/70 butadieno/estireno

Polímeros térmicamente estables:

Su estabilidad térmica es atribuible a:

- La mayor regularidad de la cadena.
- A los grupos polares capaces de desarrollar fuerzas intermoleculares.
- A los ciclos aromáticos o heterociclos, que aparte de la rigidez que introducen en la cadena, dan lugar a una alta energía de resonancia.

A continuación se exponen unos ejemplos de polímeros térmicamente estables, de entre ellos cabe destacar la Polyimida pues se usa dentro de los motores de las aeronaves.

	T_g ($^{\circ}C$)	
Polyeter sulfona	225	
Polyeter-imida	215	
Polysulfona	193	
Polyimida	280-330	

II.10.- FIBRAS

Conjunto de materiales que tienen en común que la relación longitud/diámetro es muy elevada, ejemplos de fibras son

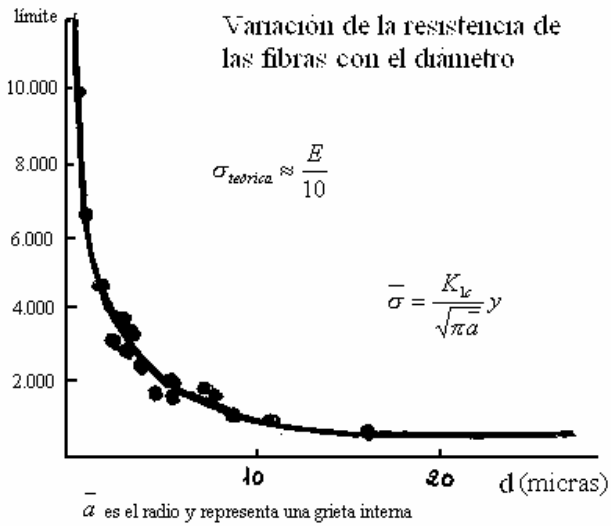
Una manera de caracterizar las fibras es a través de la definición de Denier → peso en gramos de una fibra que tiene 9000 metros de longitud.

	Long./diam.
cañamo, yute	100-1000
algodón, lana	1000-3000
fibras sintéticas	amplio intervalo

$$d = V \cdot \rho = 9 \cdot 10^3 \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 \cdot \rho; \text{ siendo } d \text{ (Denier) y } D \text{ (diámetro)}. \text{ De este modo el}$$

Denier me permite diferenciar las fibras en base al diámetro y la densidad de las mismas.

: JULIO HERNAN NAVARRO ARHUATA



La resistencia de la fibra depende tremendamente de su diámetro, cuanto menor es el diámetro mayor es la resistencia de la fibra. Aquí cabe definir la σ_{limite} como la resistencia del material supuesto que el diámetro fuera la longitud de enlace (nunca llegamos a este valor).

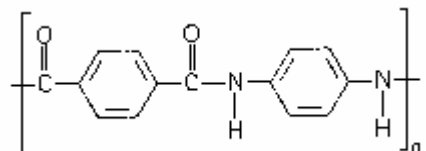
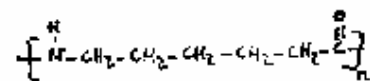
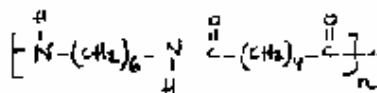
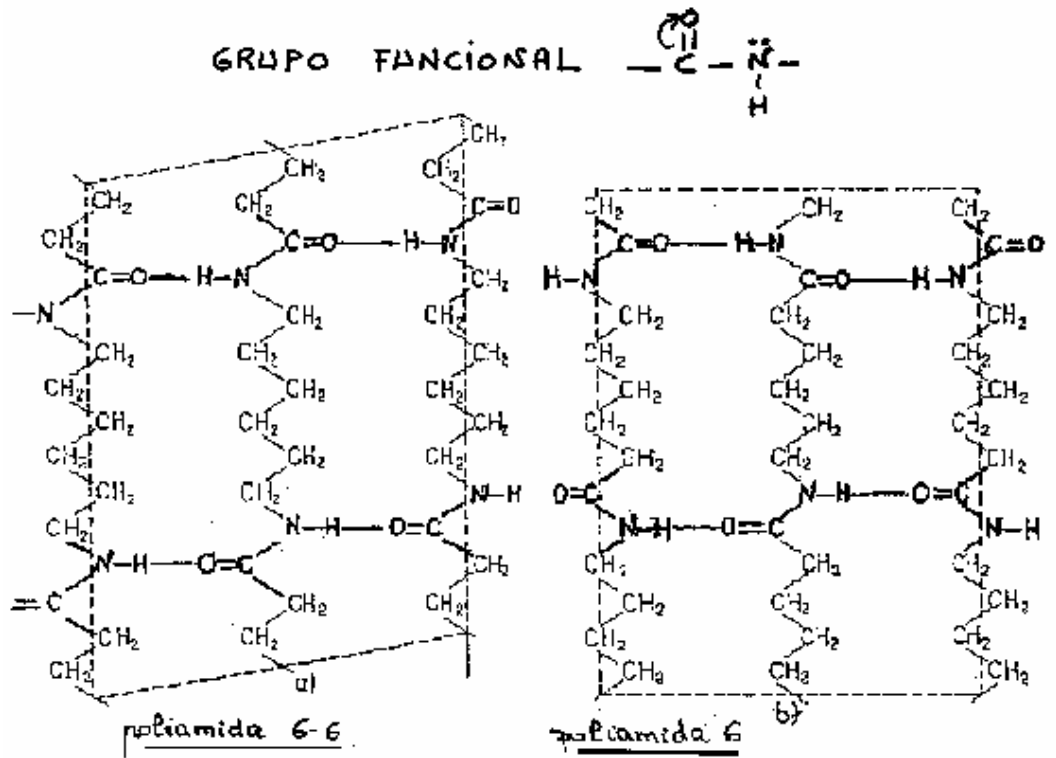
Polímeros capaces de formar fibras:

POLIAMIDAS.

Las obtenidas por apertura de anillo superior a 6 dan lugar a una poliamida con bajas propiedades mecánicas y bajo punto de fusión.

Las poliamidas alifáticas (nilon 6 y nilon 6-6) se utilizan en los marcos de las ventanas de la cabina del avión reforzados con fibra de vidrio

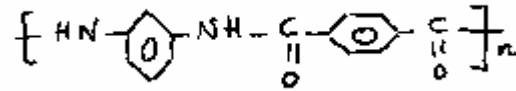
Pero la gran aplicación en el campo de la aeronáutica corresponde a las poliamidas aromáticas o aramidas:



- Son fibras orgánicas, (el kevlar es la más conocida), de estructura:
- Tienen un módulo elástico y una resistencia a la tracción muy superior a las restantes fibras orgánicas por la rigidez que aporta el grupo aromático en la cadena.
- **Fibras tenaces.** Poseen la máxima resistencia específica de todas las fibras actuales

- Entre sus desventajas están una baja resistencia a la compresión y una gran absorción de la humedad (hasta un 5%), debido al enlace amida, causando problemas de durabilidad en la interfase fibra/matriz.

Destacamos también el Nomex que es un isómero del Kevlar con una enorme resistencia a la llama:

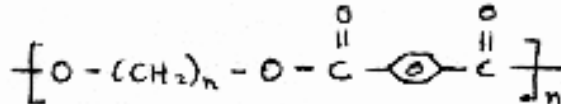


POLIÉSTERES LINEALES

Los poliésteres sin el grupo aromático (sólo CH₂ en la cadena) no son interesantes industrialmente.

Cuantos menos grupos espaciadores CH₂ tenga mayor es la T_{melting} (fusión) en comparación con la del PE.

POLIÉSTERES LINEALES



Se emplean en el campo textil y como matrices constitutivas del material compuesto fibra de vidrio-poliéster.

FOTO DE FAMILIA

FIBRA DE CARBONO

La obtenemos a partir del poliacrilonitrilo (PAN).

Las HM poseen una mejor ordenación de la estructura pero al haberlas calentado tanto para obtenerlas introducimos defectos y por ello son menos resistentes que las HS.

PROCESO	Etapas
ESTABILIZACIÓN OXIDACIÓN 200-300°C	<p>PAN</p>
CARBONIZACIÓN 1000-2000°C	<p>Fibras de alta resistencia (HS)</p>
GRAFITIZACIÓN 2500-3000°C	Fibras de alto módulo (HM)

En esta gráfica vemos, de forma esquemática, cómo se crean las fibras a partir de un polímero. Para poder formar una fibra, un polímero debe ser capaz de cristalizar.

II.11.- PROPIEDADES MECÁNICAS DE POLÍMEROS

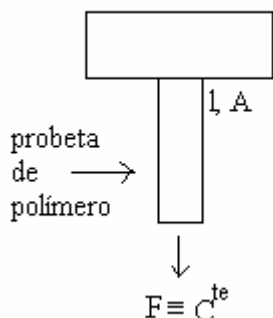
Tenemos un polímero a temperatura de servicio T:

Parte cristal + parte vidrio (sólido amorfo)	semicristalino	$T < T_g < T_m$
Parte cristal + parte goma	semicristalino	$T_g < T < T_m$
Todo goma	amorfo	$T_g < T$
Todo vidrio	amorfo	$T < T_g$

Algunos ejemplos a T ambiente:

- Sólidos duros PMMA
- Sólidos plásticos PVA
- Elastómeros caucho
- Líquidos elásticos adhesivos
- Líquidos oleosos siliconas

Lo más importante de los polímeros es que las propiedades mecánicas dependen de la temperatura y del tiempo, tanto en la zona elástica como en la zona plástica.



$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

Polímeros reticulados $E = f(T, t)$

Elastómeros $T \approx T_g$ $E = f(T, t)$

El comportamiento viscoelástico de los polímeros se define para la zona de transición vítrea porque es ahí donde adquiere gran importancia la variación de las propiedades mecánicas en función de la temperatura y del tiempo, porque fuera de T_g este comportamiento viscoelástico a tiempo real es imperceptible.

A continuación se adjuntan unos diagramas que muestran de forma clara y precisa este comportamiento de los polímeros.

Variación de los valores isocronos de la curva de enfriamiento del PIB con la Temperatura

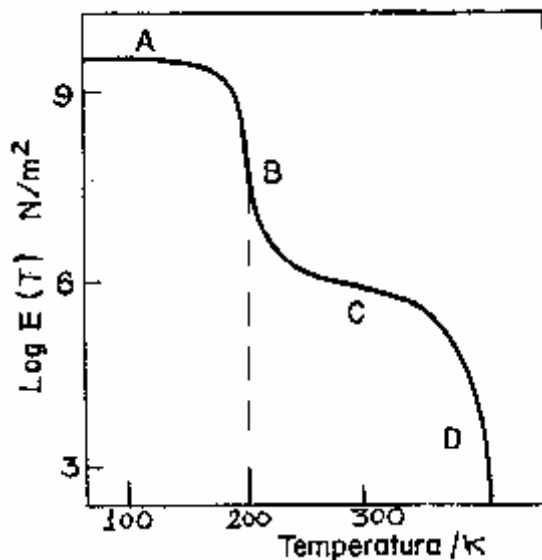
Zona A $T < T_g$ Estado Vitreo Solido Rígido $E \cdot 10^9 \text{ Nm}^{-2}$

Zona B $T = T_g$ Transición vítrea Viscoelástico

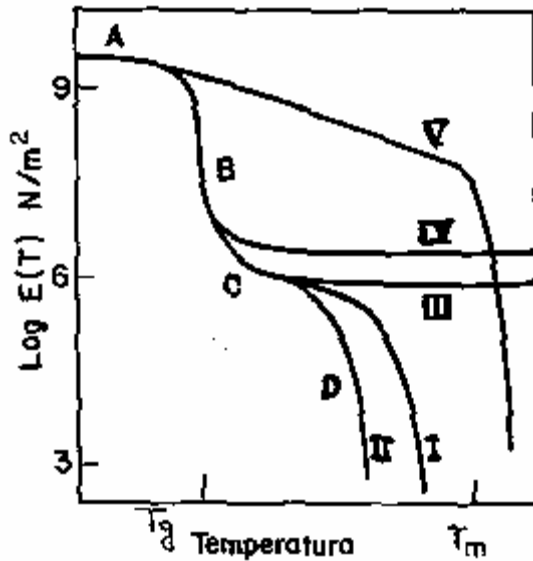
Zona C $T = T_g + 30^\circ$ Goma deformable "Elastomérico" $E \cdot 10^6 \text{ Nm}^{-2}$

Zona D $T > T_g$ Liquido viscoso Flujo

Polímeros amorfos no reticulados



Influencia de la temperatura en el comportamiento mecánico de los polímeros.



I y II Polímeros amorfos no reticulados

$$M_{II} < M_I$$

III y IV Elastómeros (reticulados),
reticulación = $\frac{n^\circ \text{enlaces}}{\text{masa}}$, densidad de entrecruzamiento: $d_{III} < d_{IV}$. Cuanto más reticulados estén más se mantiene E.

V Polímeros muy cristalinos

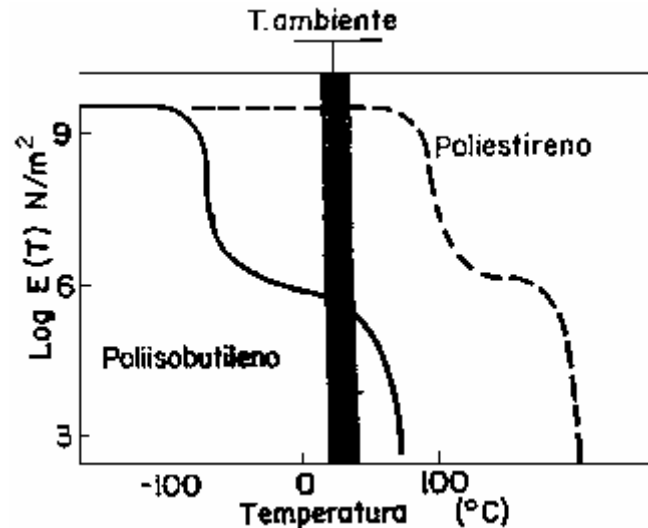
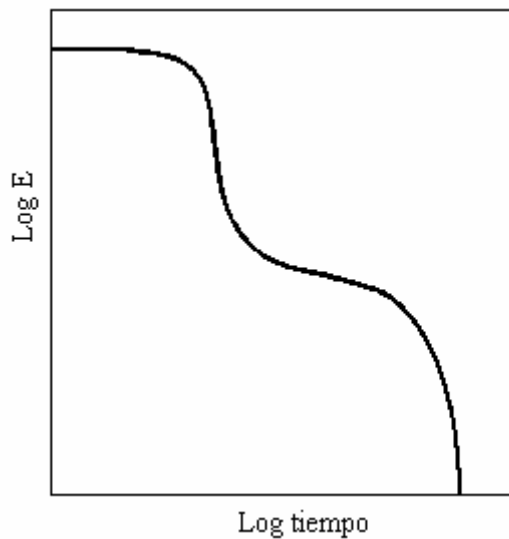
Temperatura de fusión T_m

Variación de la temperatura de los

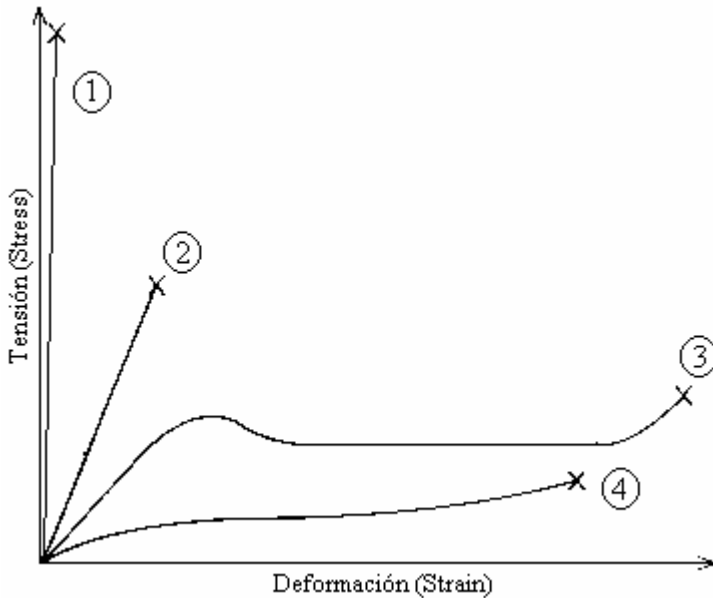
valores isocronos de E

Aquí se puede ver la diferencia entre el PIB que es goma a Temperatura ambiente y el PE que es un plástico vítreo

Si quiero medir la variación de las



propiedades mecánicas con respecto al tiempo debido al comportamiento viscoelástico, podría ser imposible a tiempo real; por ello usamos la superposición de varias temperaturas con sus tiempos correspondientes y obtenemos una gráfica análoga a la de la izquierda

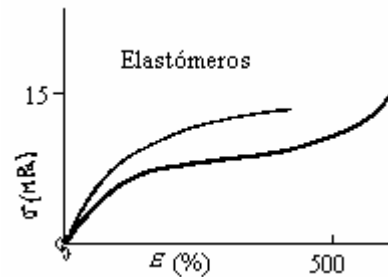


En esta gráfica podemos ver las curvas esfuerzo-deformación para distintos tipos de polímeros.

- 1) Polímero muy cristalino con fractura muy frágil por debajo de su T_g , no sufre deformación plástica. $T < T_g < T_m$
- 2) Polímero vítreo: fractura frágil sin deformación permanente, toda la deformación sufrida antes de la fractura se recupera de forma elástica. $T \ll T_g$, no existe T_m .
- 3) Polímero semicristalino: sufre fractura dúctil porque existe

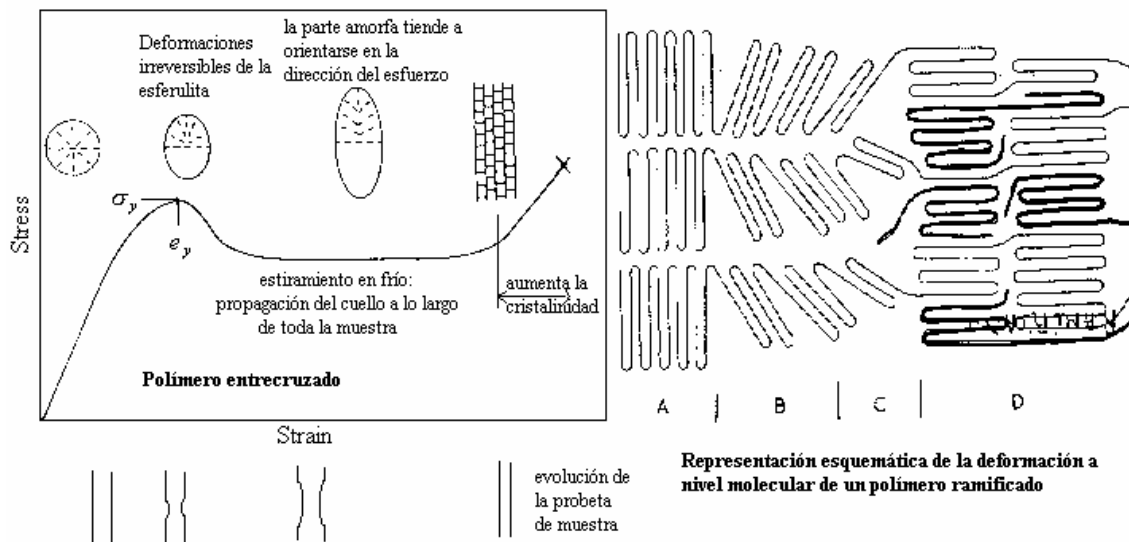
una deformación plástica debido a la coexistencia de las fases cristalina y amorfa. $T_g < T < T_m$.

- 4) Elastómero: No tiene resistencia mecánica, aprovecho de él que toda la deformación es recuperable. Los elastómeros los utilizo siempre a una temperatura de unos 30° por debajo de su T_g (Por debajo de la temperatura de transición vítrea tienen un comportamiento frágil, no útil). La fuerza de recuperación de los elastómeros es de tipo entrópico porque al estirar disminuyo la S o entropía ya que estoy aumentando el orden. Cabe destacar de la gráfica dos cosas; podemos experimentar deformaciones de hasta el 500% y la segunda curva se ve que podría llegar a cristalizar.



Cambios en la morfología de la esferulita:

Al someter a tracción una muestra de polímero, esta experimenta una serie de cambios en la morfología de sus esferulitas a medida que estas se van deformando tal y como se ve en la siguiente gráfica:

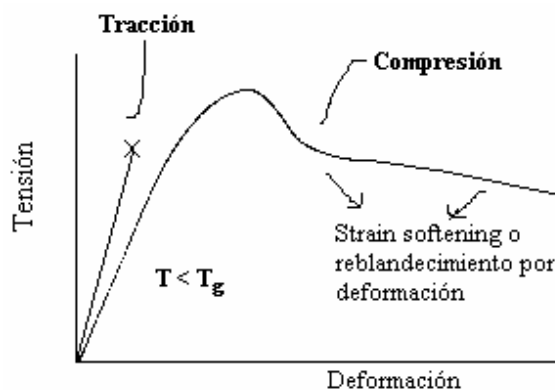


Representación esquemática de la deformación a nivel molecular de un polímero ramificado

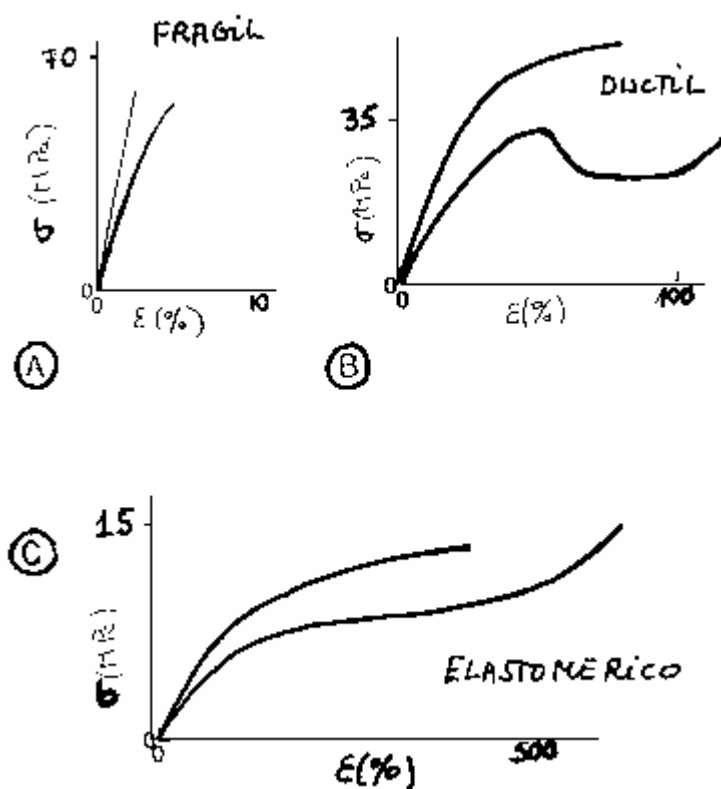
Cabe destacar que el punto de fluencia (yield), donde empieza la deformación plástica, está en torno al 5-10% mientras que en los metales era el 0,2%. A continuación el material experimenta una zona de deformación plástica lineal y finalmente una subida en el módulo de elasticidad debido a un aumento de la cristalinidad; en este instante, todas las cadenas ya se han alineado en la dirección del esfuerzo y por eso nos cuesta tanto deformar más aún la muestra. En algunos casos la subida puede no existir, pero siempre existe el punto de fluencia o punto Yield.

Deformación plástica en polímeros vítreos:

Esta gráfica representa una posible curva esfuerzo deformación para una resina epoxi. El proceso de fluencia por cizalla en las resinas epoxi es homogéneo. Al comprimir una muestra las cadenas pueden girar unas sobre otras formando bandas de cizalla; se piensa que la formación de éstas bandas está asociada con el strain softening.



Tipos generales de curvas esfuerzo-deformación:



Curvas tipo A:

- Polímeros amorfos a $T \ll T_g$
- Pol. semicristalinos a $T \ll T_g$
- Resinas termoestables a $T \ll T_g$

T_g

Curvas tipo B:

- Resinas termoestables a $T \approx T_g$
- Pol. Semicristalinos a $T_g < T < T_m$

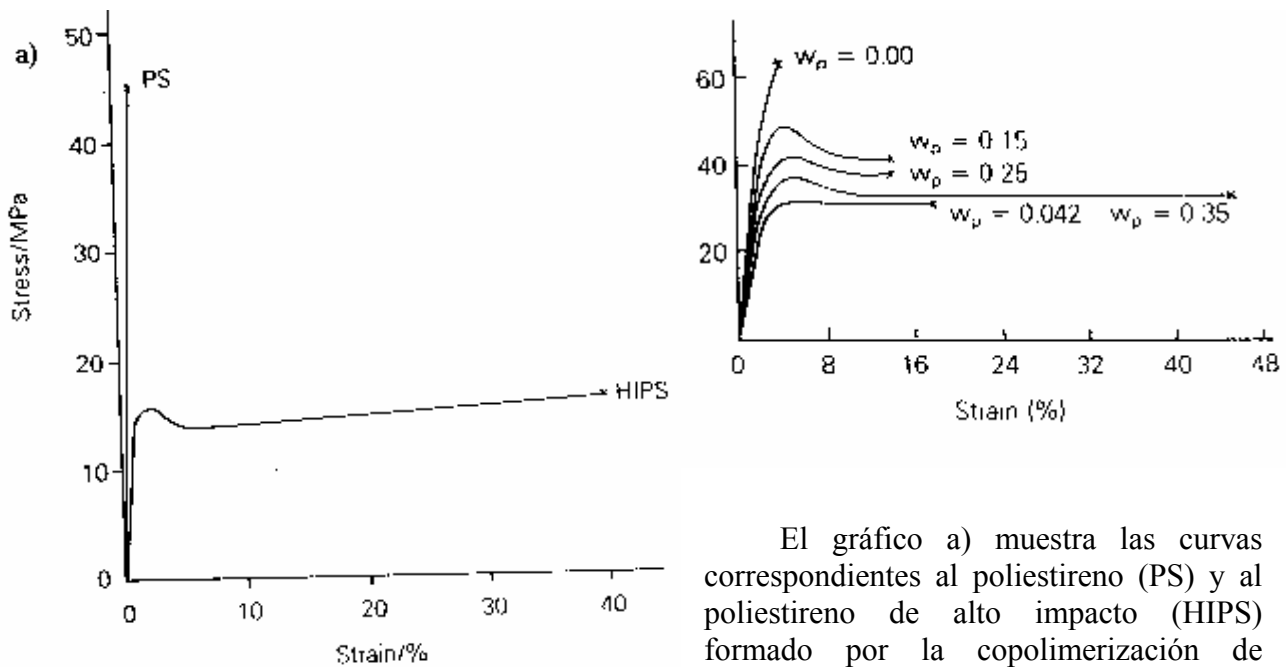
Curvas tipo C:

Pol. Elastómeros $T > T_g$

Transición dúctil-frágil:

Cabe destacar que en el caso de los polímeros, si su estructura lo permite, podemos apreciar una variación del comportamiento del material de dúctil a frágil con sólo modificar la temperatura.

También pueden experimentar esta variación mediante la copolimerización como muestran las siguientes gráficas:



El gráfico a) muestra las curvas correspondientes al poliestireno (PS) y al poliestireno de alto impacto (HIPS) formado por la copolimerización de estireno y butadieno. El gráfico b) muestra el efecto de distintas fracciones en peso de partículas de caucho (W_p) en el polimetacrilato de metilo (PMMA)

Métodos para modificar las propiedades de los polímeros:

- **Síntesis:** Trato de inventar o diseñar un polímero con una cadena determinada, es muy difícil y su utilidad se encuentra a largo plazo.
- **Copolimerización**
- **Mezcla de polímeros:**

Parto de dos polímeros ya sintetizados y los mezclo mediante el fundido de ambos o a partir de dos disoluciones. Tenemos dos posibles tipos de mezcla:

- Miscibles, los dos polímeros interactúan bien y obtengo una mezcla homogénea estable (homogeneidad definida a nivel de dominio responsable de la propiedad observable) y con una única temperatura de transición vítrea (T_g intermedia).
- Inmiscibles, lo más común es que los polímeros prefieran interactuar consigo mismo antes que con el otro componente de la mezcla, obteniéndose así una mezcla heterogénea. Los componentes se separan en fases bien definidas y existen varias temperaturas de transición vítrea.

No nos debe quedar la falsa idea que siempre es mejor una mezcla miscible puesto que a nivel mecánico a veces es preferible la inmisible, convendrá la utilización de una u otra según la aplicación a la cual esté destinado el material.

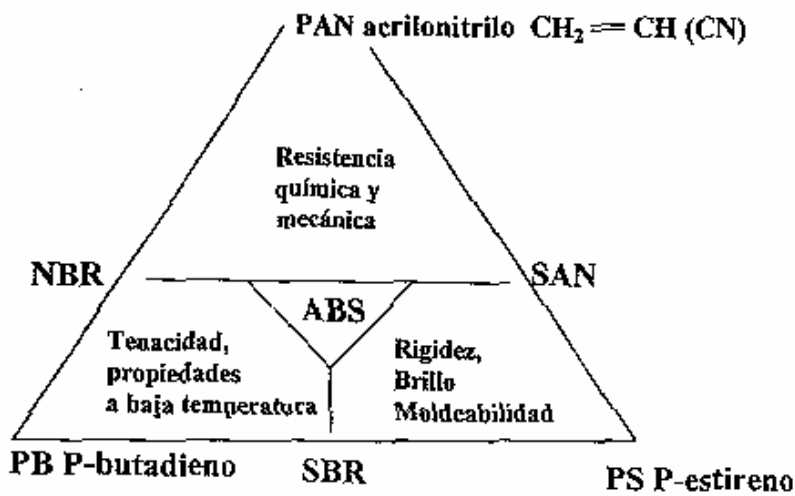
Las mezclas miscibles pueden tener un comportamiento análogo a la copolimerización al azar y alternantes; las inmiscibles son análogas a las de injerto y de bloque.

Aquí vemos un esquema de lo que podemos obtener copolimerizando 3 polímeros de uso industrial (en los vértices del triángulo).

NBR: Acrilonitrilo/butadieno

SBR: Butadieno/estireno

SAN: Estireno/acrilonitrilo



ABS: Acrilonitrilo /butadieno /estireno, es un tercopolímero.

Un ejemplo de una mezcla muy importante es el Noryl, que se obtiene a partir del polióxido de fenilo (PPO) y el poliestireno (PS). Este material posee una gran resistencia mecánica (mezcla muy rígida por el fenilo en la cadena principal) y por ello se usa en carcasas, teclados de PC, etc.

Sistemas copolímeros homogéneos y mezclas compatibles: La dependencia de la Tg de un copolímero al azar o de una mezcla

compatible con la composición puede predecirse. Han sido propuestas distintas ecuaciones para expresar esta dependencia:

- Regla clásica de mezclas de Gibbs y Di Marzio: $T_g = \omega_1 T_{g1} + \omega_2 T_{g2}$ donde ω_i representa la fracción en peso de los comonomeros o de los homopolímeros en la mezcla.
- Ecuación de Fox: $\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}}$ predice bastante bien el comportamiento de las muestras reales.
- Ecuación de Gordon-Taylor: $T_g = \frac{\omega_1 T_{g1} + k \omega_2 T_{g2}}{\omega_1 + k \omega_2}$.

• **Incorporación de aditivos al polímero:**

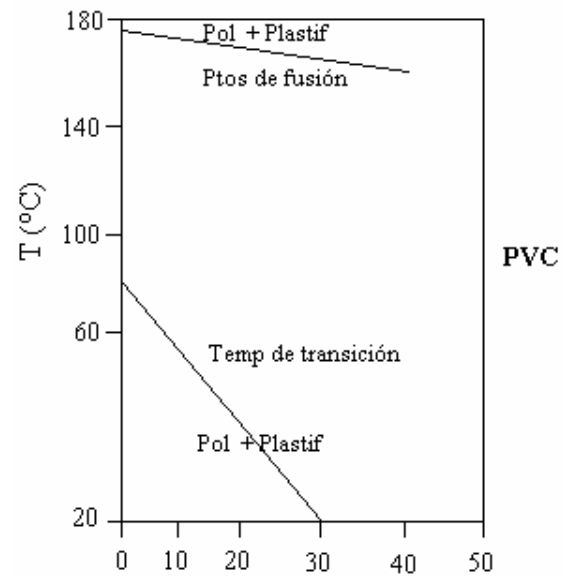
Aditivo es toda sustancia que mejora las propiedades físicas, químicas o mecánicas de un polímero o disminuye su coste de fabricación. Los llevan sobretodo los commodities o termoplásticos de uso común (PS, PE, PVC, etc.). Tipos:

- RELLENO: Material relativamente inerte que se le añade a un plástico para modificar su resistencia mecánica y/o reducir su precio (serrín, α -celulosa, negro de carbón (confiere conductividad eléctrica, térmica y resistencia a la intemperie), carbonato cálcico (barato, estable, aumenta la temperatura de descomposición del plástico, no tóxico, sin olor y da un agradable color blanco).

- **PLASTIFICANTES:** Aditivos que forman una mezcla miscible con el polímero amorfo disminuyendo su T_g (son líquidos con elevada temperatura de ebullición), obtenemos un material más flexible, más fácilmente procesable, con mayor resistencia al impacto y menor módulo elástico.

El plastificante rompe los enlaces secundarios del polímero (las fuerzas intermoleculares son la principal influencia en la T_g), además al disminuir el plastificante la T_g también disminuye la temperatura de fusión ($T_{melting}$).

La mezcla polímero plastificante no es miscible en todas las proporciones (hasta un 30%)



- **COLORANTES:** se dividen en dos grupos, los tintes que son solubles en el polímero y los pigmentos (la mayoría) que son insolubles; los pigmentos más usados son el negro de carbono, óxidos orgánicos y pigmentos orgánicos.
- **ESTABILIZADORES UV:** Evitan la degradación del polímero como consecuencia de la absorción de radiación ultravioleta. Se añaden en concentraciones comprendidas entre el 0,05-2%. Actúan:
 - a) Absorbiendo la luz antes que lo haga un enlace polimérico y disipando la energía como calor.
 - b) Transformando los compuestos de descomposición en formas estables. Al incidir la UV en el polímero este se degrada liberando radicales libres con un electrón desapareado, dichos radicales son muy activos y atacan al polímero degradándolo, son los llamados compuestos de descomposición.
- **LUBRICANTES:** Tienen como objetivo mejorar el procesado facilitando el flujo del polímero, disminuyendo la adherencia y el rozamiento en su superficie exterior o en su masa interna. La compatibilidad con el polímero suele ser baja. Sustancias lubricantes son por ejemplo las sales metálicas de los ácidos grasos.
- **RETARDADORES DE LLAMA:** (aplicación aeronáutica) son aditivos que disminuyen la inflamabilidad o la generación de humos de un polímero. Esto se puede conseguir:
 - a) Creando una barrera que impermeabilice frente al paso de oxígeno.
 - b) Eliminando las reacciones en cadena de combustión por medio de la adición de radicales libres que se recombinen en la combustión.
 - c) Introduciendo sustancias que produzcan vapor de agua u otros gases que alejen el oxígeno y reduzcan la temperatura de la llama. Por ejemplo tenemos los óxidos de antimonio y sustancias que contengan bromo o cloro.

Para finalizar este apartado de propiedades mecánicas de los polímeros se incluye dos tablas con distintos termoplásticos de uso industrial.

Marcas registradas, características y típicas aplicaciones de algunos materiales plásticos			
Tipo de material	Marcas registradas	Características de las principales aplicaciones	Aplicaciones típicas
Acrilonitrilo-butadieno.estireno (ABS)	Marbon, Cicolac, Abson, Lustran,	Gran resistencia y tenacidad, resiste a la distorsión térmica; buenas propiedades eléctricas; inflamable y soluble en disolventes orgánicos.	Recubrimiento de interiores de frigoríficos; cortacéspedes y equipos de jardinería, juguetes y dispositivos de seguridad de carreteras.
Acrílicos [poli(metacrilato de metilo)]	Lucite, Plexiglas	Extraordinaria transmisión de la luz y resistencia a la degradación ambiental; propiedades mecánicas regulares.	Lentes, ventanas de avión, material para dibujar, letreros exteriores.
Fluorocarbonos (PTFE o TFE)	Teflón TFE, Halon TFE	Químicamente inertes en la mayoría de los ambientes; excelentes propiedades eléctricas; bajo coeficiente de fricción; se puede 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	Buena resistencia mecánica y a la abrasión y tenacidad; bajo coeficiente de fricción; absorbentes del agua y otros líquidos.	Cojinetes, engranajes, levas, palancas y recubrimientos de alambres y cables.
Polycarbonatos	Merlon, Lexan	Dimensionalmente estables; baja absorción de agua; transparencia; gran resistencia al impacto y ductilidad; extraordinaria resistencia química.	Cascos de seguridad, lentes, globos para el alumbrado, bases para películas fotográficas.

MATERIAL APORTADO POR : JULIO HERNAN NAVARRO ARHUATA

Tipo de material	Marcas registradas	Características de las principales aplicaciones	Aplicaciones típicas
Poliétileno	Alathon, Petrothene, Hi-fax	Químicamente resistente y eléctricamente aislante; 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 UV	Botellas esterilizables, láminas para embalaje, TV, maletas.
Poliestireno	Styron, Lustrex, Rexolite	Excelentes propiedades eléctricas y claridad óptica; buena estabilidad térmica y dimensional; relativamente económico	Cintas magnetofónicas, paño encordelado de neumático.
Vinilos	PVC, Pliovic, Saran, Tygon	Materiales para aplicaciones generales y económicas; ordinariamente rígidos pero con plastificantes se vuelven flexibles; 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; excelente resistencia a la fatiga, a la torsión, a la humedad, a los ácidos, a los aceites y a los disolventes.	Cintas magnetofónicas, paño encordelado de neumático.

II.12.- POLÍMEROS TERMOESTABLES

Son plásticos muy interesantes en las aplicaciones aeronáuticas debido a su baja densidad; sin embargo, adolecen de poca elasticidad y resistencia. Analicemos sus ventajas frente al empleo de otros materiales:

- Su comportamiento mecánico es diferente al de los termoplásticos
 - Resistencia a la termofluencia
 - Gran estabilidad dimensional
 - Gran rigidez
 - Inconveniente: son menos flexibles y por tanto más frágiles
- Frente a los metales
 - Mayor resistencia a la corrosión
 - Menor peso, menor densidad
 - Buenos aislantes térmicos y eléctricos
 - Pueden ser procesados a bajas presiones y temperaturas
- Frente a los cerámicos
 - Menor densidad
 - Mayor tenacidad
 - Fácil procesado

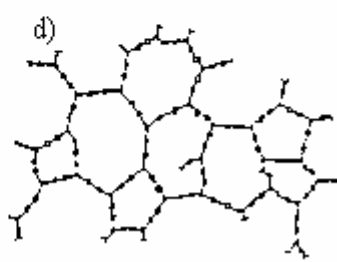
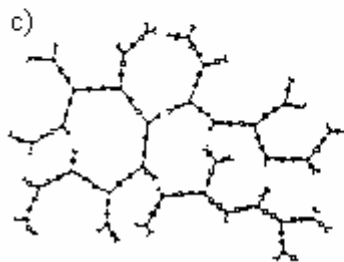
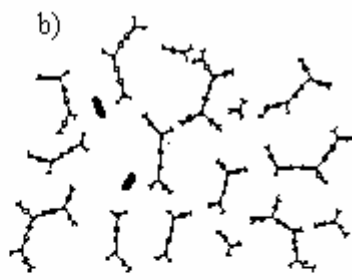
En general sus propiedades más significativas son:

- Cadenas reticuladas y unidas formando una macromolécula gigante.
- Monómeros unidos mediante enlaces covalentes.
- Forman estructuras tridimensionales.
- Una vez curados (ya entrecruzados) son irreversibles (no pueden ser reciclados).
- Se preparan en general a partir de sus prepolímeros o resinas y mediante una serie de reacciones químicas se obtiene el polímero curado final.
- Son insolubles y no se funden.
- Amorfos, rígidos y frágiles.
- Resistentes a la fluencia.
- Ligeros.
- Aislantes térmicos y eléctricos.

Formación de una resina termoestable:

El proceso de obtención de una resina termoestable se denomina curado y consiste en entrecruzar las cadenas de un prepolímero lineal bajo la acción de una presión y una temperatura determinadas.

Las resinas se almacenan antes de su utilización de forma líquida en un arcón refrigerador. El proceso que nos permite su utilización, el curado, consta de cuatro etapas:



a) Partimos del prepolímero lineal no entrecruzado y de un agente de curado que ayuda a que las cadenas comiencen a formar verdaderos nudos químicos. En el dibujo, los trazos gruesos corresponden al agente y los finos al prepolímero.

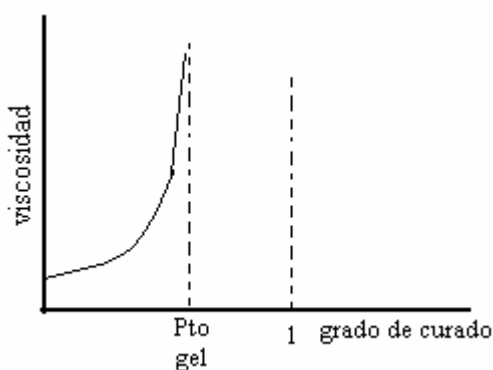
b) Aumento del tamaño molecular durante el curado.

c) Gelificación, es el momento en el cuál el se detiene el flujo, el polímero ya a adoptado su forma definitiva y no se puede hacer nada para modificar su morfología o sus propiedades; sin embargo a pesar de ser sólido aún quedan cadenas por entrecruzar.

d) El curado de la resina es completo

Gelificación:

El punto de gel es el momento en el que la viscosidad se hace infinita, se pierden las propiedades de flujo, y se forma la red tridimensional. A partir del punto de gel tenemos un polímero insoluble e infusible (termoestable) en dos fases:

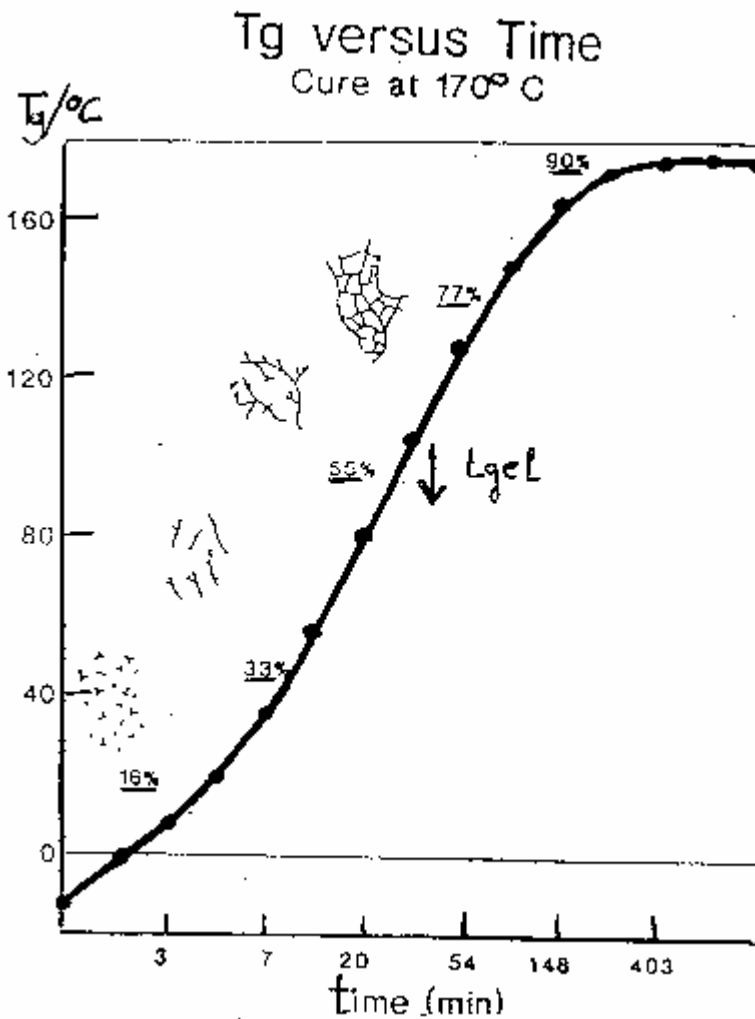


- Gel: retículo

- Sol: cadenas no unidas

Sin embargo la reacción no ha terminado, y continua realizándose hasta que toda la fase sol se incorpora a la red tridimensional. Dependiendo de la temperatura el tiempo para realizarse este proceso podría hacerse enorme.

Un parámetro muy importante a la hora de curar una resina es el grado de curado o grado de entrecruzamiento de las cadenas o grado de conversión (α , σ , P) que se define como el tanto por ciento de la reacción de curado producida hasta un instante.; es decir la relación del número de enlaces producido con el número de enlaces que se podría producir.

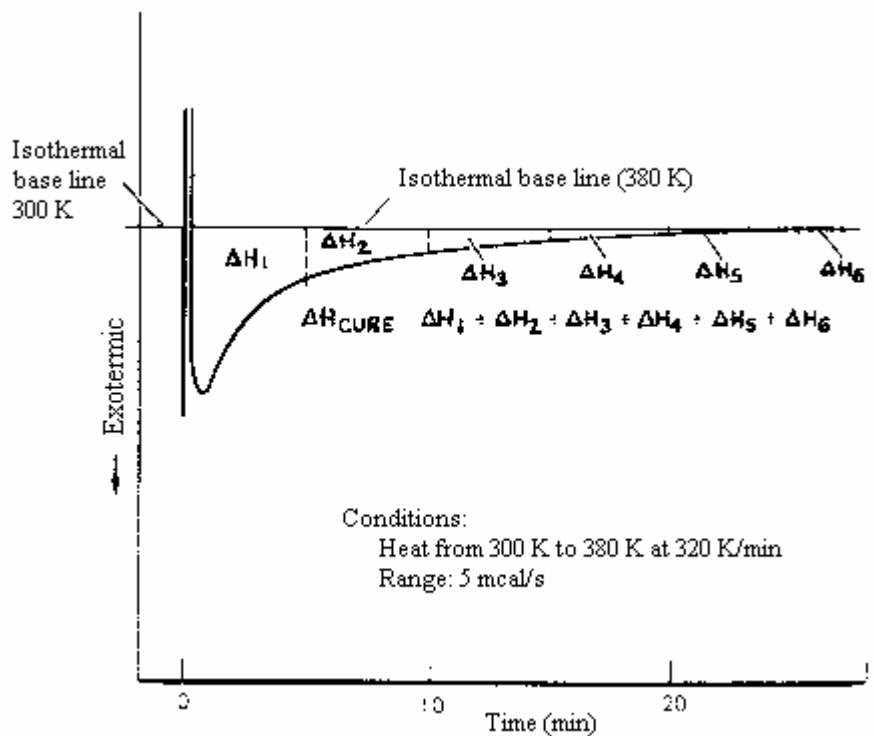


Cuanto más entrecruzado está el termoestable, mayor es su temperatura de transición vítrea porque existen un mayor número de nudos químicos; esta propiedad es fácilmente observable en la gráfica que además adjunta una representación del estado de la resina y de los nudos formados. También podemos apreciar que el tiempo de gel constituye un punto de inflexión, y en general oscila entre el 55-60% de curado.

El proceso de curado es una reacción altamente exotérmica y basándonos en ello podemos calcular el grado de entrecruzamiento de una resina mediante la calorimetría diferencial de barrido o DSC según la fórmula:

$$\alpha = \frac{H(t)}{H_{curado}} = \frac{H_{curado} - H_t}{H_{curado}}$$

Sabiendo que H(t) es la cantidad de calor liberada hasta un tiempo t, H_t (o H_{residual}) es la cantidad de calor en un momento dado y H_{curado} es el calor de reacción para el



Conditions:
Heat from 300 K to 380 K at 320 K/min
Range: 5 mcal/s

polímero

totalmente

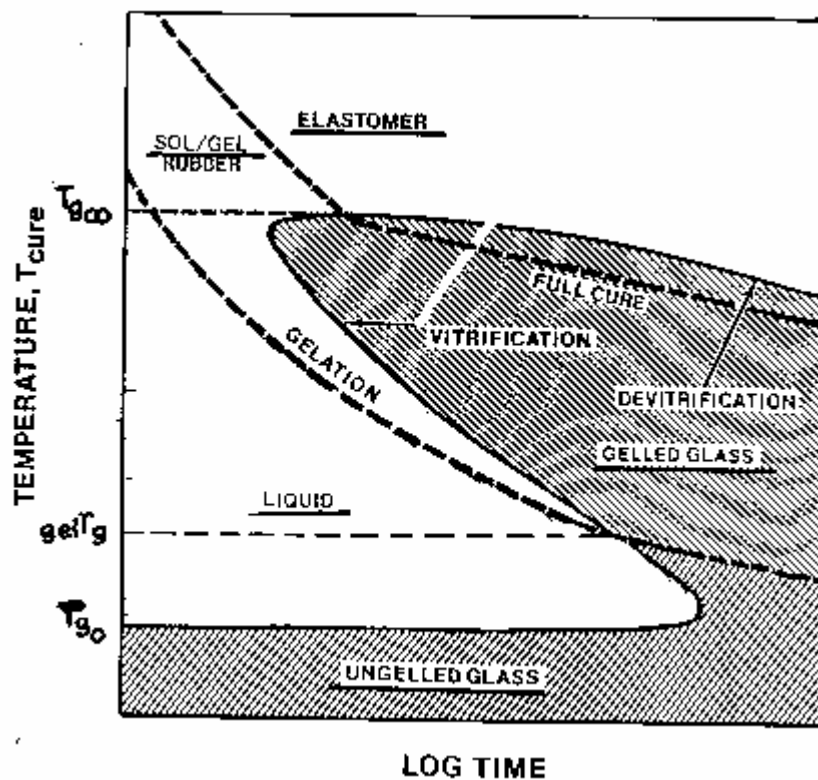
curado.

Sólo queda comentar que la resina (antes de entrecruzarse) puede llevar además de iniciadores, aceleradores cuya función es destruir los iniciadores una vez que se ha empezado el proceso de entrecruzamiento. Si no es así la siguiente ecuación nos muestra la relación entre la concentración de iniciadores y el tiempo necesario para

alcanzar el gel: $-L(t_{gel}) = k + \frac{1}{2} L[I] - \frac{E}{RT}$, siendo T la temperatura de curado.

Diagramas TTT para una resina termoestable:

Los diagramas temperatura tiempo transformación o diagramas TTT representan para los procesos de una resina termoestable la variación del estado por el cual puede pasar la resina durante su curado (líquido, gomoso, gel y vítreo) en función de la temperatura de curado. Los diagramas TTT se obtienen midiendo los tiempos de gel y tiempos de vitrificación frente a una temperatura isoterma de curado.



Para realizar un análisis del diagrama temperatura–tiempo–transformación definiremos unas temperaturas características de mucha utilidad en el curado de una resina:

- T_{g0} temperatura de transición vítrea de la resina con grado de conversión $\alpha = 0$
- T_{gelg} temperatura a la cual la gelificación y la vitrificación ocurren simultáneamente
- T_{ginf} temperatura de transición vítrea de la resina totalmente curada
- T_c temperatura de curado

El diagrama TTT muestra los diferentes estados por los que una resina puede pasar durante su proceso de curado. Para ello se basa principalmente en la línea de vitrificación, en forma de S atravesando toda la gráfica. Dicha línea marca la separación

entre el estado vítreo y los demás estados por los que pasa la resina durante su curado. La vitrificación es el momento en el cual la reacción no puede seguir avanzando, se inhibe, y ello se produce cuando la T_g (que aumenta con el grado de curado α) se iguala a la temperatura de curado.

Por debajo de T_{go} , que se puede definir como la temperatura de transición vítrea para el prepolímero, no existe entrecruzamiento, debido a que la temperatura es excesivamente baja para que se verifique la reacción. El prepolímero es un sólido vítreo y no presenta ningún proceso de reacción.

Si mantuviésemos constante la T_{go} , eventualmente llevaríamos de nuevo a un estado vítreo sin llegar a gelificar. Esto ocurre al cruzar la isoterma la línea de vitrificación, donde la temperatura del proceso iguala a la temperatura de transición vítrea. En este estado vítreo no se progresa, lo cual no es lógico desde el punto de vista de la producción.

Si nos situamos por encima de la T_{go} , la temperatura ya permite que se empiece a formar el entrecruzamiento, obteniendo un material líquido. Como ya sabemos, el aumento del grado de entrecruzamiento es un proceso exotérmico así pues al transcurrir el tiempo la cadena se da calentando por sí misma.

Existe una línea de separación de fases donde se produce la segregación de las fases líquida y sólida de la resina que se está curando. Esta separación de fases, debido al propio proceso de curado, nunca puede ocurrir después del proceso de gelificación.

Por encima de la temperatura de vitrificación (T_{gel}), el grado de reticulación aumenta hasta que el grado de curado (α) alcanza valores de entre 0.5 y 0.78 donde la resina gelifica. Si se sigue aumentando la temperatura, se llega a la vitrificación con un grado de curado (α) cercano a 0.8, donde el material se queda congelado.

Eventualmente, el proceso de curado termina cuando se ha alcanzado una total reticulación. Esto ocurre al alcanzarse la temperatura de curado total ($T_{g,inf}$). Esta temperatura representa la temperatura mínima a la cual se puede obtener el curado total ($\alpha=1$). El estado de gel perfecto se produce sin llegar a la vitrificación. Gráficamente, esto ocurre cuando se atraviesa la línea de curado la cual marca el momento en que el grado de curado es la unidad, es decir, se alcanza un curado total $\alpha=1$.

Una vez alcanzado el curado total, existe la posibilidad si se dejase evolucionar al sistema en el tiempo que la resina llegase descomponerse. La temperatura de transición vítrea disminuiría, siendo siempre menor que la temperatura de curado total ($T_{g,inf}$). Se crea por tanto una zona de vitrificación localizada entre la línea de vitrificación y la línea de curado, donde el material se descompone. Esta zona de desvitrificación sirve de límite del proceso de vitrificación

Por encima de $T_{g,inf}$ se cruza la línea de curado y se obtiene un elastómero totalmente reticulado. Si se deja mucho tiempo a esta temperatura, puede ocurrir la descomposición de las elastómero.

Si se continuase aumentando la temperatura, aumentándose por tanto el nivel de entrecruzamiento, se llegaría a obtener el estado gomoso, característico de los elastómeros. Si dicho estado gomoso se dejase desarrollar en el tiempo; es decir, se mantuviese está temperatura para el estado gomoso durante cierto tiempo, la resina llegaría a descomponerse, entrando en un estado parecido a de la brea.

Aplicaciones de los diagramas TTT:

La T_{g0} de la resina sin curar me marca la máxima temperatura de almacenamiento del polímero (tendré un polímero vítreo no gelificado). Por ejemplo en las famosas epoxies la temperatura máxima de almacenamiento es de -20°C .

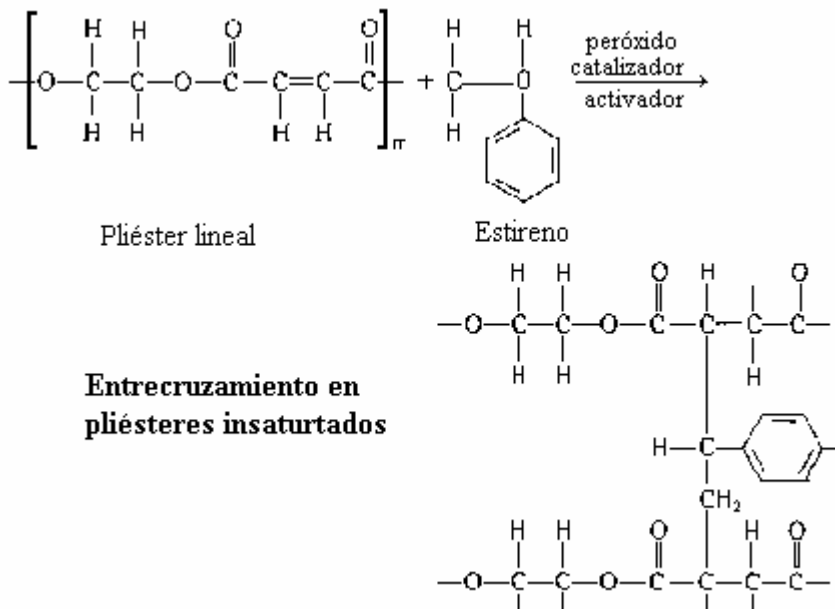
Si curo a una temperatura comprendida entre T_{g0} y $GelT_g$ estaría obteniendo líquido y para un tiempo muy grande regresaría al estado vítreo sin gelificar. Al curar por encima de $GelT_g$ la resina empezaría a curar (en estado líquido) hasta llegar a la gelificación, si insisto llegaría finalmente a la vitrificación (se para la reacción) con un $\alpha \approx 0.4$.

Si selecciono $T_c = T_{g,inf}$ rápidamente llego a la gelificación y luego a la vitrificación (T_g resina se iguala a T curado) pero en este punto también llego a $\alpha = 1$ (máximas prestaciones).

Si $T_c \gg T_{g,inf}$ me encontraría en un estado gomoso con dos fases (gel y sol) y al final alcanzaría el curado total, pero como estamos por encima de su T_g tendríamos una resina en estado elastomérico

Resinas de poliésteres instaurados:

Se utilizan para ña fabricación de materiales compuestos combinados con fibra de vidrio. Sus aplicaciones fundamentales están en el sector naval y en el automovilístico, no son empleadas en la industria aeronáutica porque sus prestaciones son inferiores al par epoxi-carbono.



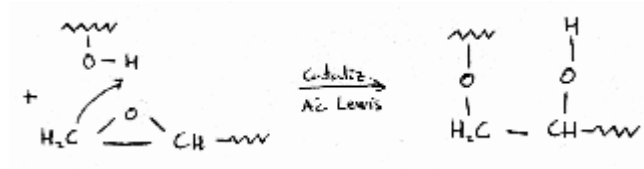
Elaboramos la resina a partir de un poliéster lineal con instauraciones en la cadena principal (dobles enlaces), obtenido por saturación mediante, por ejemplo, Ac. Maleico y metanodiol (HOOC- $\text{HC}=\text{CH}-\text{COOH}$ + HOCH₂-CH₂OH).

Las resinas resultantes del entrecruzamiento tienen densidad baja, y ello nos da la posibilidad de mezclarlas con material de relleno. La contracción que experimentan estas resinas durante el curado es bastante superior a las que experimentan las epoxi.

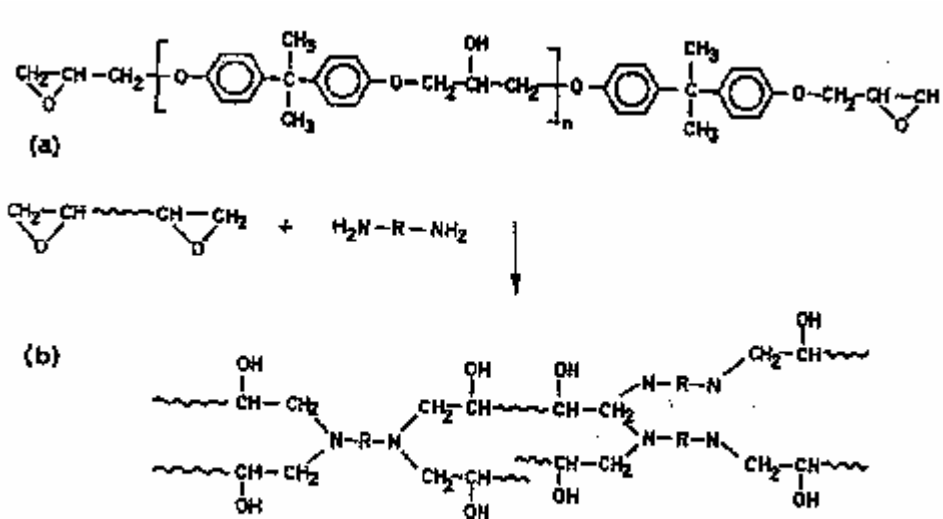
Resinas epoxi:

Cuando están almacenadas en el arcón, antes de su curado, poseen un peso molecular bajo (entre 900 y 3000). Las resinas epoxi se pueden curar por la apertura de los grupos epoxi o por ataque a los grupos hidroxilos; a continuación detallamos cuatro métodos:

- a) Catalizadores tipo ácidos de Lewis (atacan el anillo):



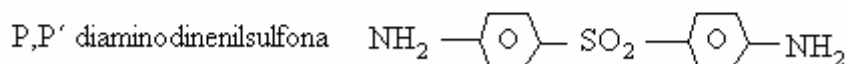
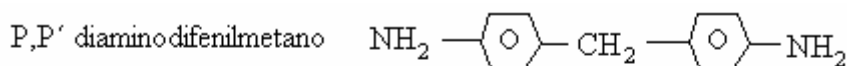
- b) Lo más habitual es utilizar diaminas, alifáticas o aromáticas, que provocan la apertura del anillo epoxi:



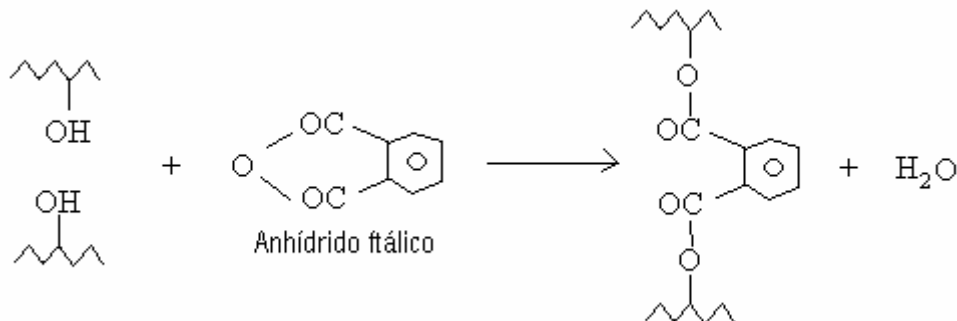
a) Resina epoxi, DGEBA

b) Reacción de curado de una resina epoxi con una diamina

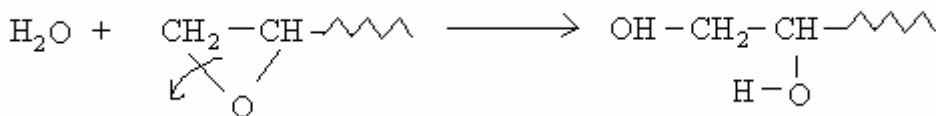
La composición de estas aminas va a condicionar el resultado (las propiedades de la resina), las más utilizadas son



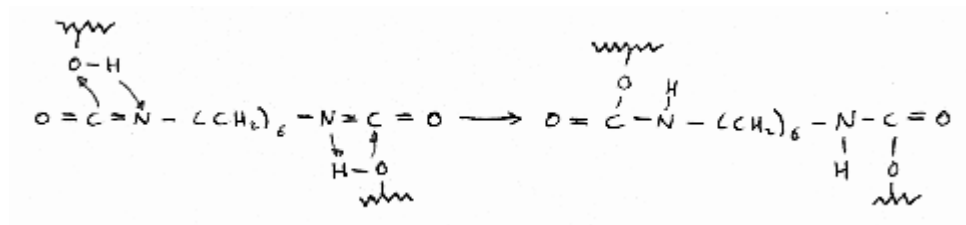
c) Mediante anhídridos orgánicos:



El agua liberada hidrata los grupos epoxi finales:



d) Mediante diisocianatos:



Propiedades de las resinas epoxi:

- Presentan elevada resistencia a los disolventes y a la mayoría de los agentes químicos.
- Elevada resistencia a la tracción.
- Reducida resistencia al calor (basta temperaturas de deformación bajo carga de 120-180 ° C según tipos).
- Difícilmente inflamables y casi siempre autoextingibles.
- La epoxi, debido a la presencia de los grupos hidroxilo, tiende a absorber agua y ello da problemas porque puede penetrar H₂O en la interfase epoxi-fibra de vidrio y ello reduce la resistencia y prestaciones.

Resinas fenólicas:

Son polímeros reticulados unidos por $-\text{CH}_2-$ y ocasionalmente por $-\text{O}-$. Se obtienen por reacción de condensación entre el fenol y el formaldehído (metanaal) en tres etapas:

- 1) Etapa: $\bar{\alpha}_n$ muy pequeño, tenemos polímeros lineales (Resoles)
- 2) Etapa: $\bar{\alpha}_n \approx 100$, tenemos un polímero ramificado soluble (resitoles), puede seguir la reacción mediante los metiloles.
- 3) Etapa: Se forma la red tridimensional y por tanto el termoestable, la reacción es completa y obtenemos la resita reticulada.

Aplicaciones de las resinas fenólicas:

- Las resinas fenólicas con estructura de sandwich se emplean en el borde de ataque del A-310, palas de helicópteros, suelos y techos del interior del avión.
- Como interruptores eléctricos destaca la baquelita que es una resina fenólica (resita) más un relleno (grafito, amianto, serrín, mica).
- Aislamientos eléctricos: resita más fibra de vidrio o resita más mica.
- Laminados plásticos (formica), interiores del hogar, etc.

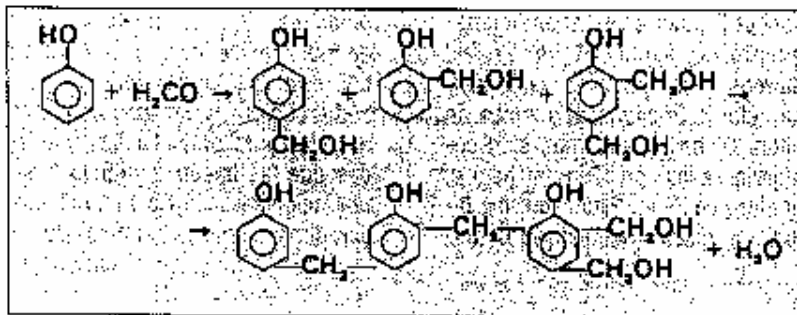


Figura 1 Reacción de condensación entre el fenol y el formaldehído

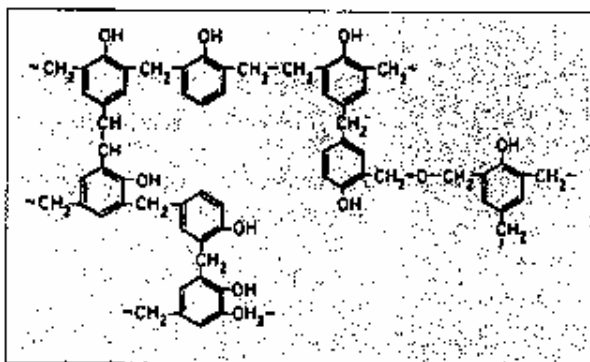


Figura 2. Estructura de una resina fenólica tipo resol

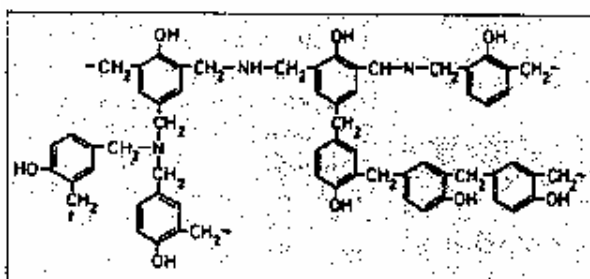


Figura 3. Estructura de una resina fenólica tipo novolaca.

Comparación de las propiedades típicas de las resinas epoxi y poliéster:

Propiedad	Unidades	Resinas Epoxi	Resinas Poliester
Densidad	Mg m ⁻³	1,1 - 1,4	1,2 - 1,5
Módulo de Young	Gpa	3 - 6	2 - 4,5
Res. Tracción	Mpa	35 - 100	40 - 90
Res. Compresión	Mpa	100 - 200	90 - 250
Alarg. Rotura	%	1 - 6	2
Coef. Dilat. Térmica	10 ⁻⁶ / °C	60	100 - 200
Contracc. Curado	%	1 - 2	4 - 8

II.13.- PROCESADO DE MATERIALES PLÁSTICOS

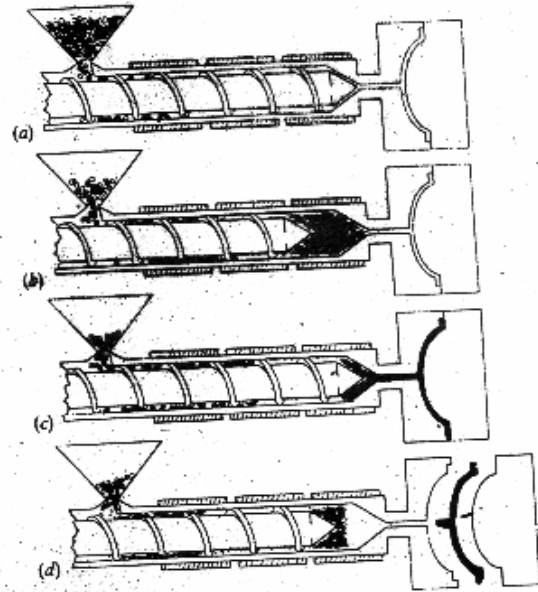
Son los métodos utilizados para la obtención de la forma final del producto acabado. Podemos distinguir entre el procesado de termoplásticos y el de termoestables porque debido a su idiosincrasia particular, los métodos no son compatibles; por ejemplo, en la transformación de termoestables se requieren temperaturas más elevadas y más tiempo que en termoplástico.

Procesado de termoplásticos:

- Extrusión, es un método continuo del que obtengo perfiles macizos o huecos (recubrimientos de cables, ej un avión tiene unos 100 Km de cables); en el controlamos la η y la temperatura y consta de tres partes:
 - a) La tolba, en ella introducimos la grana (polímero granulado y sintetizado con sus aditivos).
 - b) El cilindro con un tornillo sin fin en su interior; este tornillo posee tres partes bien diferenciadas:
 - 1ª Cilíndrica, es la alimentación.
 - 2ª Cónica
 - 3ª Cilíndrica, es la dosificación
 - c) Boquilla donde el polímero se enfría. $T > T_f > T_g$

- Inyección, comparándolo con el anterior obtengo mayor número de piezas, de mejor calidad y con más posibilidades de desarrollar formas complicadas; en contrapartida requiere un montaje más caro, una maquinaria más costosa y la necesidad de controlar estrechamente el proceso.

Aquí vemos un inyector y cómo se obtiene el termoplástico elaborado en cuatro pasos.

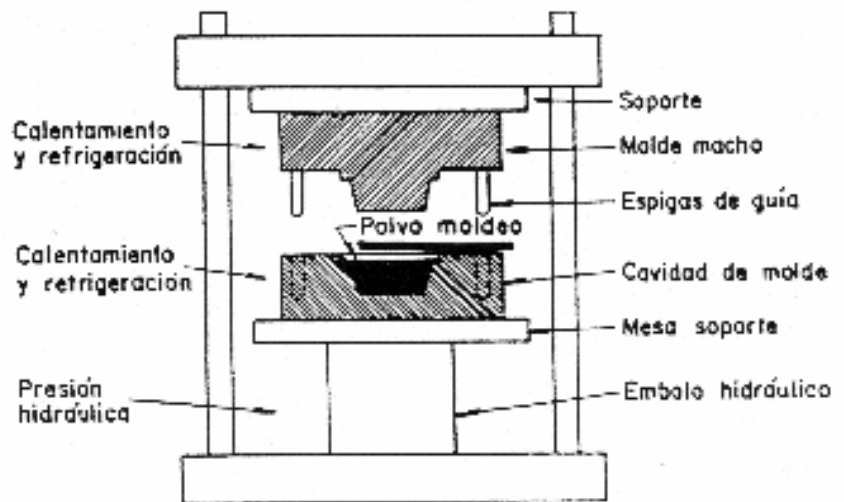


- El soplado se aplica para obtener objetos huecos (botellas).
- Calandrado, para fabricar láminas y placas continuas.

Procesado de termoestables:

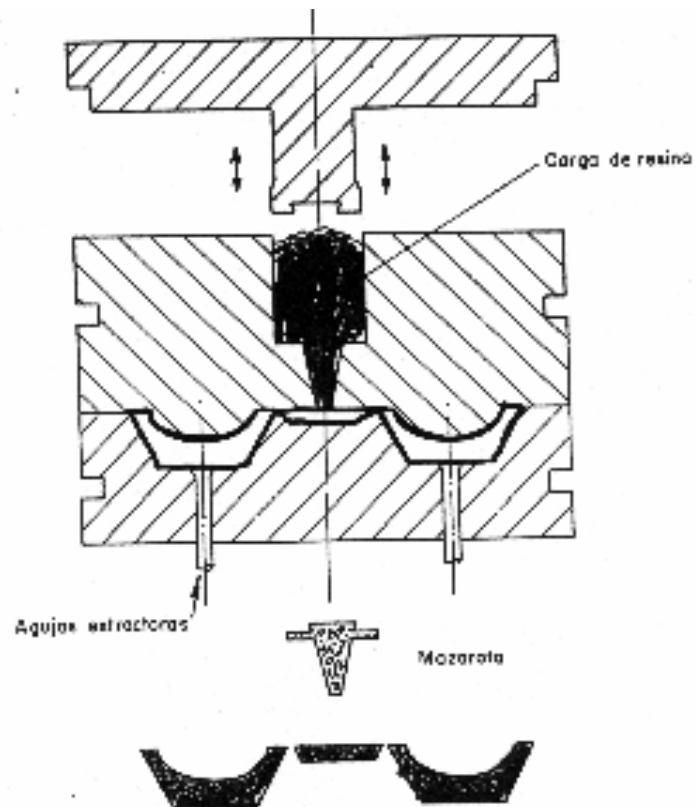
- Moldeo por compresión, partimos de un polvo de moldeo formado por prepolímero, agente entrecruzante, aditivos y ...; luego procedemos tal y como se ve en la imagen.

El fallo de este método es que se forman rebabas y por ello luego hay que retocar las piezas y eso implica un aumento de costes

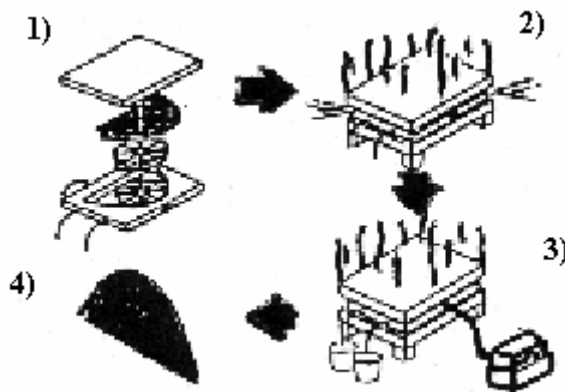


- Método de fabricación en autoclave, es el mejor método y llegamos a obtener 60-70% del volumen de fibra; permite una gran variedad en cuanto a formas geométricas y materias primas posibles. Es poco indicado para fabricación en serie y no precisa una maquinaria especial. Obtenemos altas calidades y por ello es muy usado este método en aeronáutica.

- Moldeo por transferencia, sus ventajas son que no se forman rebabas durante el proceso y se pueden moldear muchas piezas al mismo tiempo:



- RTM o moldeo de resina por transferencia, en un molde de dos caras cerrado, en el que se han colocado previamente los tejidos secos, se inyecta resina catalizada.



P de trabajo: 2 atmósferas
 Flujo máximo de resina: 2 l/h
 Vol. fibra alcanzable: 40%
 Postcurado
 Temperatura del horno: 80° C
 Calidad del producto: media/alta
 Método relativamente sencillo.

Los pasos necesarios son:

- 1) Situar el preformado de fibra en el molde, fijar ventilaciones y el conector de inyección.
- 2) Colocar el molde en la prensa y calentar a la temperatura de inyección.
- 3) Inyectar la resina, ventilar el aire, elevar la temperatura y curar (Nota: el cuadradito pequeño que se aprecia en el dibujo en este paso representa un equipo inyector de resina).
- 4) Enfriar y retirar la pieza.

I.- ADHESIVOS	65
I.1.- Características	65
Definición.....	65
Ventajas.....	65
Limitaciones.....	65
Etapas Determinantes.....	66
I.2.- Clasificaciones.....	66
1.-Naturaleza Química	66
2.-Origen	66
3.-	66
4.-	66
5.- Aplicación y espesamiento	66
Adhesivos Estructurales	67
I.3.- Humectación	68
Termodinámica	68
Equilibrio Líquido-Sólido	68
Cálculo de la Tensión superficial.....	68
Trabajo de Adhesión	69
Trabajo de Cohesión	69
Factores Cinéticos.....	69
I.4.- Durabilidad	70
Origen de la Degradación de la Unión adhesiva.....	70
Tratamientos Superficiales.....	72

III.- ADHESIVOS

III.1.- CARACTERISTICAS

Definición

Es un material que aplicado entre dos superficies las mantiene unidas impidiendo su separación.

Ventajas

Distribución de los esfuerzos en grandes áreas

Unión de materiales diferentes

Unión de laminas delgadas

Versatilidad en diseños de unión

Aislante térmico y eléctrico

Alta relación Resistencia/ Peso

Amortigua vibraciones

Superficies aerodinámicas suaves

Sirven para sellar

Limitaciones

Preparación superficial

Difícil inspección de la unión

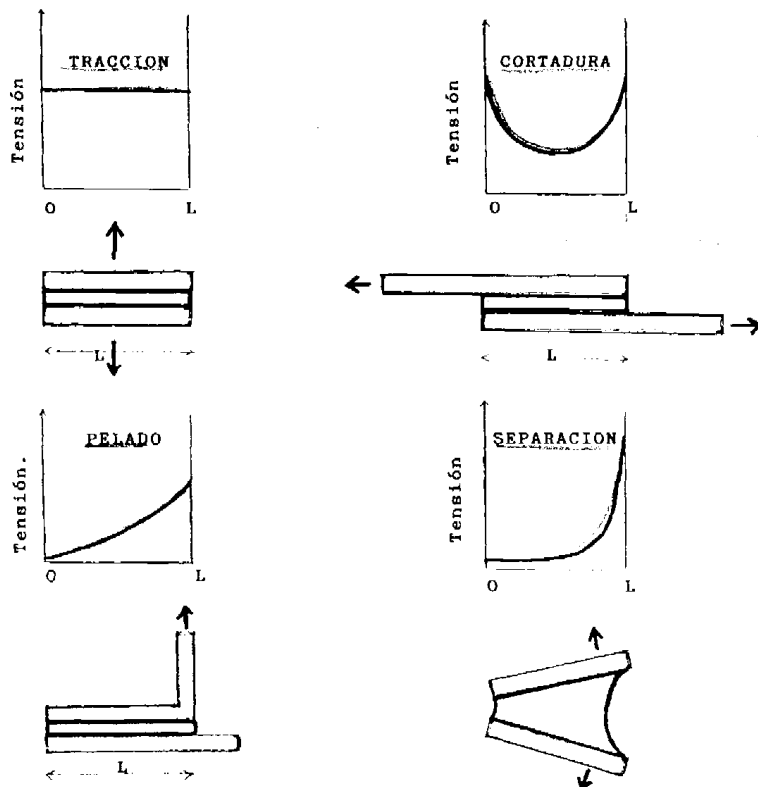
Durabilidad: Depende de las condiciones ambientales y de la Temperatura

Alto Costo: En equipamiento y personal

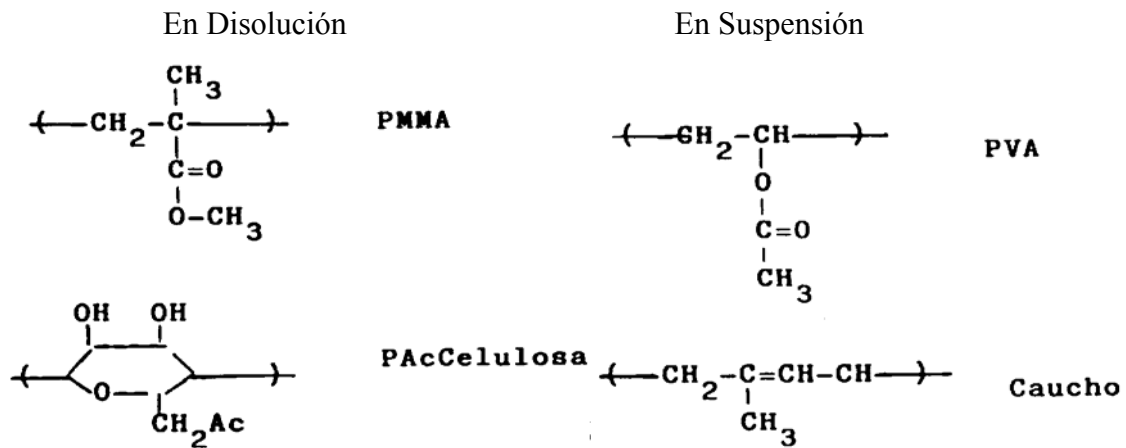
Hay que diseñar muy bien la unión para evitar fuerzas de pelado

En esta imagen se puede observar como se reparten las tensiones a lo largo de las superficies unidas mediante el adhesivo.

Como se puede observar soporta muy bien los esfuerzos de Tracción y cortadura pero los de pelado y separación son un problema.



Evaporación del disolvente:



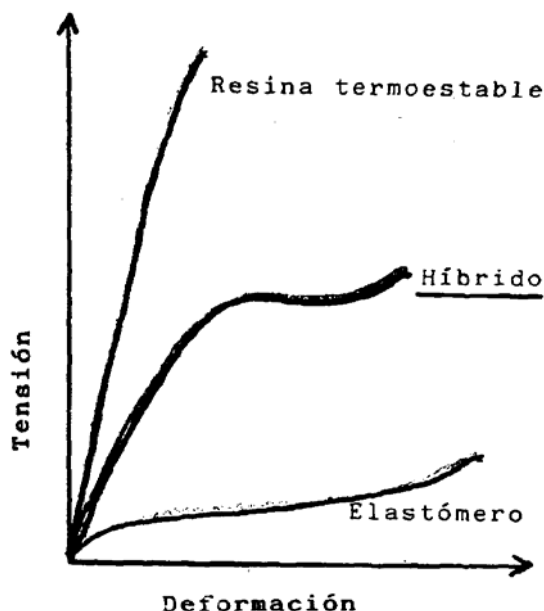
Polimerización "in Situ"

Existen tres tipos Resinas Termoestables (epoxi, Poliéster, fenólicas, poliuretano), Elastómeros vulcanizados y los Monómeros (MMA, Cianoacrilatos)

Adhesivos Estructurales

A Nosotros en particular nos interesan los adhesivos estructurales que se definen por estas cinco características

- Propiedades mecánicas definidas
- Adherentes rígidos
- Soportan y Transfieren Cargas
- Alta estabilidad en la estructura de la unión
- Alta Resistencia a Tracción, Alto Modulo de Young y poca tenacidad.



Para aumentar la tenacidad a veces se utilizan adhesivos híbridos que sacrifican la Resistencia Mecánica y el Modulo de Young para aumentar la tenacidad. En la figura se puede observar como la Resina termoestable cambia sus propiedades al "mezclarse" con un Elastómero

III.3.- HUMECTACIÓN

Termodinámica

Equilibrio Líquido-Sólido

Al derramar un gota de un líquido sobre un sólido ésta se deforma debido a las tensiones superficiales¹ (γ) Si esperamos a que se produzca el equilibrio podremos aplicar la siguiente ecuación (Suma de Fuerzas) $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta$ Donde S significa sólido, L, líquido y V, vapor

De aquí podemos deducir θ que es el ángulo de contacto, Parámetro que determina el grado de humectación.

$\theta \geq 90^\circ$ Se considera que el adhesivo no moja y, por tanto, no sirve para ese sólido

$\theta \cong 0^\circ$ Se produce la humectación total o esparcimiento espontáneo. Esto se verifica cuando $s \geq 0 \Rightarrow \gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ donde $s = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$

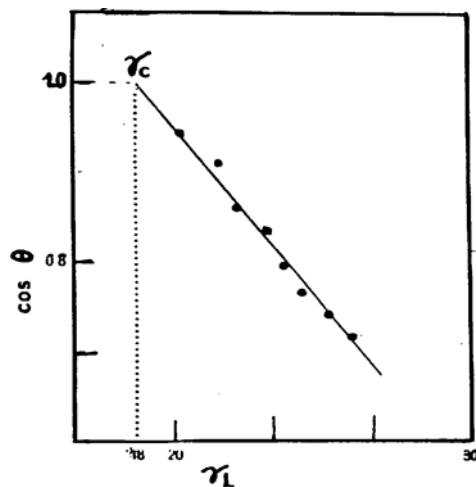
$90^\circ > \theta > 0^\circ$ Moja parcialmente.

Cálculo de la Tensión superficial

Para los líquidos se calcula por capilaridad pero para los sólidos hay que utilizar métodos indirectos. En nuestro caso trataremos el método de la Tensión superficial Crítica

Se enfrenta al sólido a distintos líquidos de Tensión superficial(γ) conocida y se mide el ángulo de contacto(θ). Se representa en una gráfica $\cos\theta - \gamma$ y se extrapola hasta el valor $\cos\theta=1$ lo que nos da un valor de la tensión superficial conocido como Tensión superficial crítica (γ_c). La figura muestra este método para el Politetrafluoretileno

Conociendo la Tensión superficial Crítica ya podemos predecir si un líquido actuara bien como adhesivo frente a un sólido determinado. Para que esto suceda $\gamma_L \leq \gamma_C$



¹ Tension Superficial: Trabajo Necesario para aumentar la superficie de un líquido en una unidad

Líquido	γ_L (mN/m)	T (°C)
N ₂	9.7	-195
CH ₃ -CH ₂ OH	22.8	20
H ₂ O	72.8	20
CINa	115	1000
Cu	1300	1535

Comparando valores con la otra tabla (La de Sólidos) se puede observar como apenas a diferencia entre la fase sólida y líquida de un compuesto (Ver Cu, H₂O...)

A primera vista se puede observar las grandes diferencias entre los valores de los líquidos Covalentes, Iónicos y los Metálicos. Esto se debe sobre todo a la gran influencia de las fuerzas intermoleculares en la Tensión superficial.

Sólido	γ_L (mN/m)	Sólido	γ_L (mN/m)
Au	1450	Fe ₂ O ₃	1360
Cu	1370	PE	33.5
Ag	1130	PS	40.6
SiO ₂	287	Epoxi	46.2
Al ₂ O ₃	638	H ₂ O	77.0

<u>Materiales de Baja γ</u>	γ_C	γ_S
Teflón	18.5	19.5
PE	31	33.5
PS	33	40.6
PMMA	39	40.2
Resina Poliester	35	
Resina Epoxi (amina)	41	46.5
Resina Epoxi (modificada con caucho)		45.5
Resina Fenol-Resorcinol	52	

En esta tabla se muestra las temperaturas superficiales críticas y reales en fase sólida.

Si utilizamos una resina epoxi como adhesivo para unir PE se produce una humectación parcial lo que conlleva una unión no resistente. Esto se debe a que la tensión de la Resina es mayor que la del PE.

Sin embargo si unimos dos superficies de Resina Epoxi con PE se produce un Fuerte adhesión

Trabajo de Adhesión

Es el Trabajo necesario para separar la unidad de área de la interfase entre dos

materiales.

Si se quiere una unión adhesiva duradera es interesante maximizar el trabajo de Adhesión (W_A). Para ello la Tensión superficial del líquido ha de ser menor que la del sólido pero máximo para que la unión sea más fuerte.

$W_A = \gamma_S + \gamma_L + \gamma_{SL}$ Sabiendo que $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$ y que $\pi = \gamma_S - \gamma_{SV}$ despejando, sustituyendo y suponiendo que $\gamma_L = \gamma_{LV}$ obtenemos que:

$$W_A = \pi + \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

Trabajo de Cohesión

Es el Trabajo necesario para crear dos unidades de área. $W_C = 2\gamma_L$

Factores Cinéticos

Principales factores que afectan a la cinética de la humectación

- Gradiente de Tensión Superficial Se genera por variaciones de las densidades y la Temperatura. A veces favorece la humectación y otras se opone.
- Topografía de la Superficie: Las irregularidades de la superficie (Hendiduras o poros abiertos) favorecen el esparcimiento del líquido por acción capilar
- Viscosidad del Adhesivo: La velocidad de humectación es inversamente proporcional a la viscosidad del adhesivo.

Todos estos factores son despreciables si el adhesivo es forzado por una fuerza externa.

Cuando el adhesivo es forzado a esparcirse sobre la superficie se varia el ángulo de contacto. A este nuevo ángulo se le denomina ángulo de contacto dinámico θ_d . Este ángulo siempre es mayor lo cual dificulta el proceso de humectación tanto porque aumentar el ángulo de contacto como porque aumenta la probabilidad de oclusión de burbujas de aire.

III.4.- DURABILIDAD

Origen de la Degradación de la Unión adhesiva

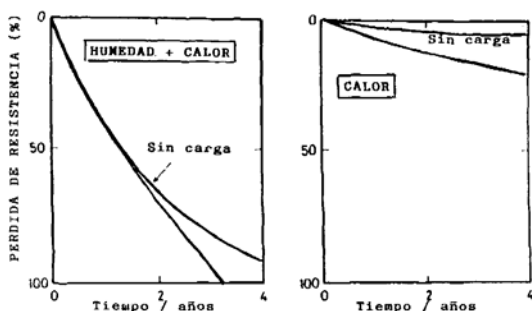
La estabilidad de una unión adhesiva depende del adhesivo, del sustrato y de la Interfase². En función de donde se produzca el separe existen dos tipos de fallos

Existen dos tipos de fallos Cohesivo y Adhesivo uno por separación en la interfase ($W_C < W_A$) y el otro por fallo en la unión sustrato adhesivo respectivamente. ($W_C > W_A$)

Si $\theta = 0$ $W_C < W_A \Rightarrow$ Fallo cohesivo

Si $\theta > 0$ $W_C \geq W_A \Rightarrow$ Fallo adhesivo

FALLO COHESIVO FALLO ADHESIVO



La estabilidad de una unión depende enormemente de la presencia de un liquido entre el adhesivo y el sustrato.

Como se puede observar en estas gráficas la durabilidad depende de la Carga y de la Temperatura pero es la presencia de un liquido la que lo determina.

Esta importancia se ve reflejada en la tabla donde podemos observar como la presencia de Agua determina.

Unión	W_A	Líquido	T^a	¿Separa?
EPOXI/ Fe_2O_3	291	Etanol	22	No
	291	H_2O	-255	Si
EPOXI/CFRP	90	H_2O	44	No
PMMA/ Fe_2O_3	270	H_2O	-167	Si

² Zona Crítica para asegurar la durabilidad dela unión

Para evitar que la presencia de agua haga perder la resistencia existen tres tratamientos superficiales:

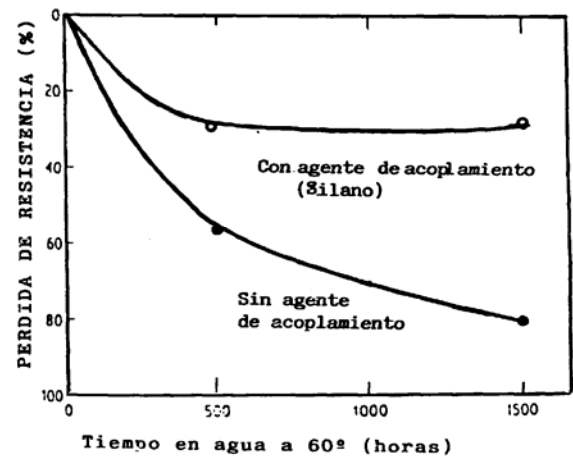
Propiciar Enlaces Químicos en la interfase

Aumento de Rugosidad

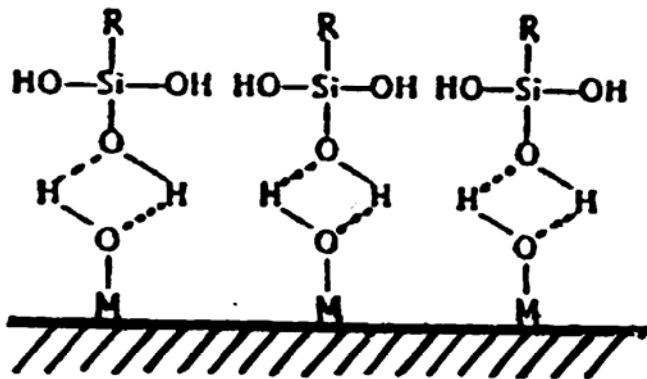
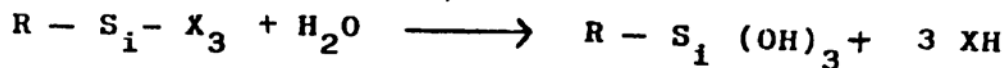
Modificación de la estabilidad de la superficie del sustrato.

En las uniones Epoxi-Acero se produce silanizado generando enlaces químicos entre el sustrato y el adhesivo.

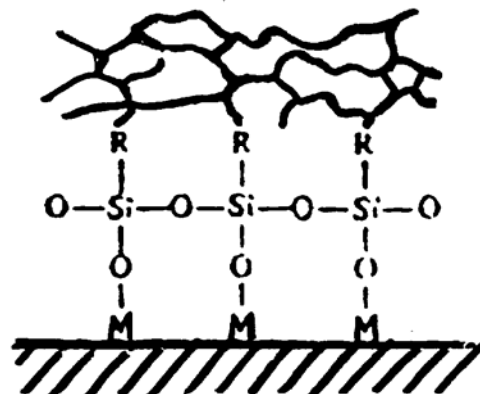
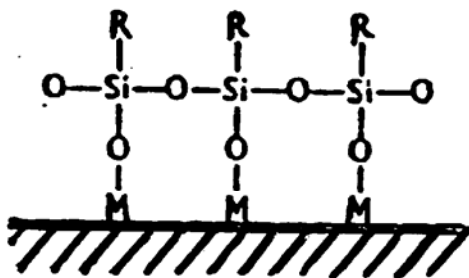
El silanizado se consiste en formar puentes de Si-O que unen el sustrato y el Oxido de Halogenosilano



ENLACES QUIMICOS EN LA INTERFASE



M (Si, Fe,)



ADHESIVO o RESINA

SISTRATO (VIDRIO o METAL)

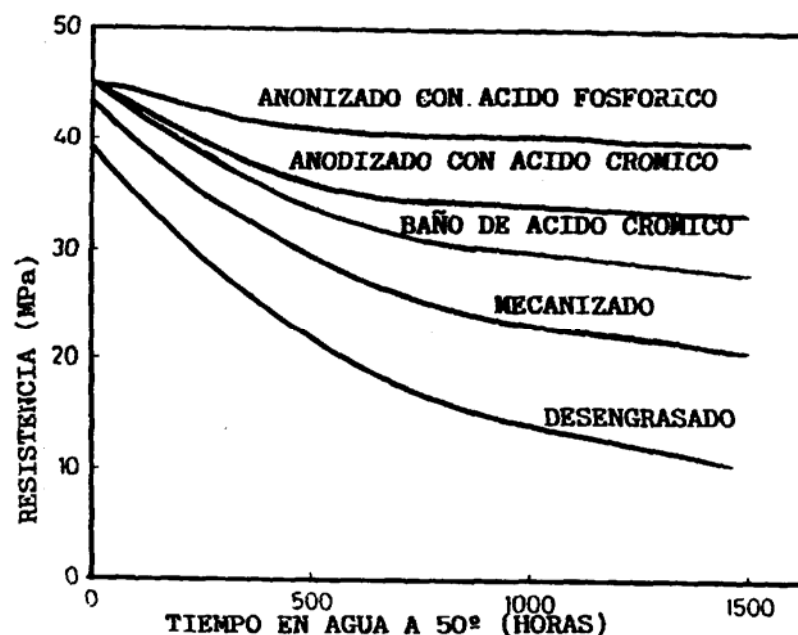
Tratamientos Superficiales

- Desengrasado.
- Mecanizado.
- Baño de Ácido.
- Anodizado de Ácido.

En la gráfica se puede ver la efectividad de cada metodo para el caso de una aleación de Aluminio con una resina Epoxi.

Los Baños y anodizados pretenden formar una capa de Oxido de Aluminio sobre la superficial y así estabilizar la unión Adhesivo sustrato

Aumentan la estabilidad física gracias a una topografía más pronunciada. Aumentan la estabilidad química porque los iones fosfato estabilizan el Aluminio impidiendo la hidratación que a la larga podría darse



I.- SÓLIDOS CRISTALINOS74

I.1.- Definiciones74

Isotropía74

Celdilla unidad74

Polimorfismo.....74

Indice de Coordinación74

FEA75

Los Sólidos Metálicos75

I.2.- Notación de Miller76

Posiciones en las celdillas unidad cúbicas76

Direcciones en las celdillas unidad cúbicas76

Planos en las celdillas unidad cúbicas.....76

Plano Cristalográfico.....77

I.3.- Densidades.....77

Densidad Planar77

Densidad lineal.....77

I.4.- Difraccion de Rayos X.....77

¿Cómo es una fuente de Rayos X?.....	77
I.5.- Huecos (Ver apuntes Manuscritos).....	78
I.6.- Compuestos Iónicos (VAM).....	78
I.7.- Defectos en Sólidos (VAM)	78
I.8.- Movimiento de una Dislocación(VAM)	78

IV. - SÓLIDOS CRISTALINOS

IV.1.- DEFINICIONES

Para empezar hay que distinguir entre sólido cristalino y sólido amorfo.

Los sólidos cristalinos (CINa, Hielo...) se caracterizan por la rigidez y el Orden de largo alcance. Todas las posiciones están bien definidas por ser las que propician estados de máxima estabilidad. Aparecen interacciones culómbicas, covalentes, iónicas y Fuerzas intermoleculares.

El centro geométrico de cada una de estas posiciones se llama centro reticular y el orden estructura cristalina.

Este tipo de estructura se da en: metales, sólidos iónicos, cerámicos y algunos polímeros.

Algunas propiedades mecánicas (Modulo de Young, índice de refracción, conductividad) dependen de la dirección de medida.

Isotropía

Se presenta en los sólidos amorfos y es cuando las propiedades físicas no dependen de la dirección de medida.

Celdilla unidad

Es la menor unidad cuya repetición genera todo el retículo cristalino. Se caracteriza por los parámetros de red, ángulos entre caras (α, β, γ) y distancias de aristas (a,b,c). La forma de la celdilla unidad depende en gran medida de la forma en que sea creada. (A más tiempo, Mayor Tamaño)

Para el Hierro la arista es aproximadamente 10^{-9} m, Es decir, en un milímetro cuadrado hay un millón de celdillas y eso suponiendo que estuvieran una a continuación de la otra.

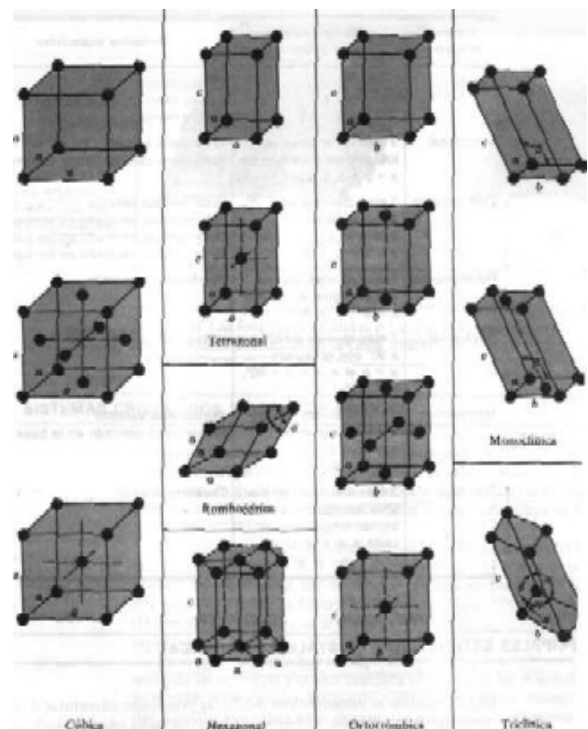
Polimorfismo

Una misma sustancia puede cristalizar formando diferentes formas pero siempre conserva los ángulos de enlace.

Índice de Coordinación

Es el número de átomos que rodean a un átomo determinado

En la figura se pueden las 14 celdas unidad de Bravais. Estas todas las formas posibles de cristalizar pero nosotros utilizaremos la BCC (Body Centred Cubic), FCC(Faced Centred Cubic) y HCP (Hexagonal Compacted "Prisma").



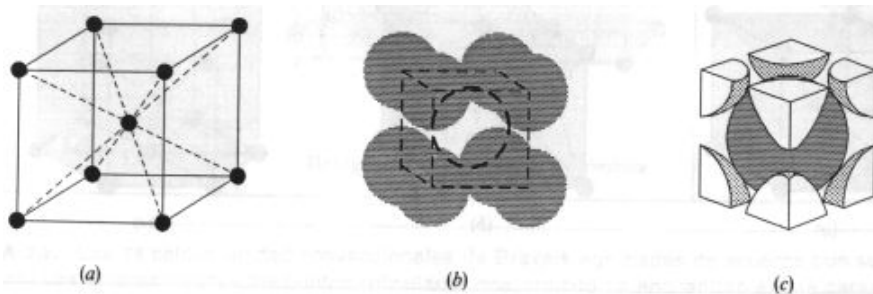
FEA

Factor de empaquetamiento atómico. Es el cociente entre el Volumen ocupado por los átomos en la celdilla unidad y el volumen de la celdilla unidad

$$FEA = \frac{\text{Volumen ocupado por los átomos en la celdilla unidad}}{\text{Volumen de la celdilla unidad}}$$

Calculo del FEA para el BCC

Lo primero para calcular el Volumen ocupado es calcular el número de átomos que hay en la Celdilla unidad.



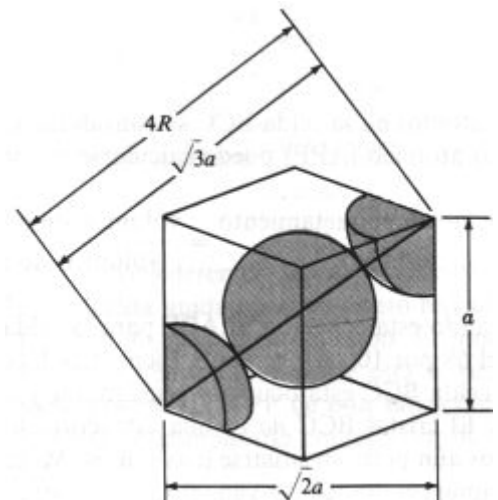
Como se puede observar en este caso hay $1+8 \cdot 1/8$ lo que hace un total de 2 átomos

Lo siguiente el

calcular el volumen del cubo que es obviamente a^3 pero hay que hallar la relación entre a y R (a de arista y R de radio)

Como se puede observar en la figura $a = 4R / \sqrt{3}$

$$FEA = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3} = 0.68 \Rightarrow FEA = 68\%$$



FEA para el FCC y HCP

Los cálculos se efectuarían de igual forma mas se omiten por no aportar nada nueva siendo su FEA = 74% en ambos casos

Los Sólidos Metálicos

Para ver en que forma cristaliza un metal hay que tener en cuenta que los sólidos metálicos tienden al máximo empaquetamiento siempre que el radio atómico lo permita. Esto es así porque el enlace metálico no es direccional (Los electrones se comparten)

Lo cual quiere decir que siempre tenderán a las formas FCC y HCP.

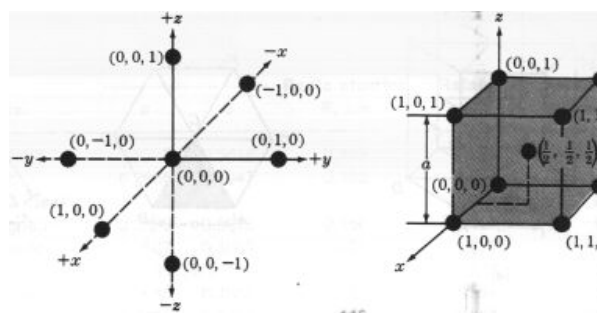
IV.2.- NOTACIÓN DE MILLER

Para la red cúbica se utilizan 3 índices y para la Hexagonal 4 pero ésta no la vamos a usar

Posiciones en las celdillas unidad cúbicas

Para localizar los átomos en la celdillas se utilizan sus coordenadas entre paréntesis y separadas por comas

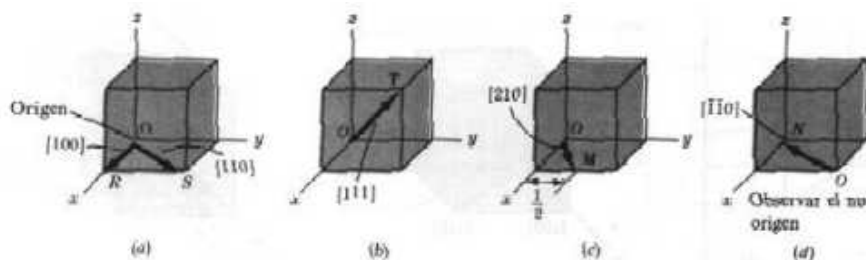
Estas coordenadas son referidas con respecto al origen



Direcciones en las celdillas unidad cúbicas

Los vectores se dan entre corchetes y sin comas. Solo son números enteros y los más bajos. Los números negativos se colocan positivos y con el menos encima de la coordenada.

Los dos primeros ejemplos son de cajón. En el tercero podemos observar como los número menores que la unidad se resuelven



multiplicando por un factor todas las unidades en el ejemplo por 2. En el caso d se puede observar como se numeran los negativos.

Direcciones equivalentes cristalográficamente

Cuando los espaciamientos atómicos a lo largo de cada dirección son los mismos.

Se representan entre $\langle \rangle$ y sin comas. Todas las direcciones paralelas tienen los mismos índices de Miller.

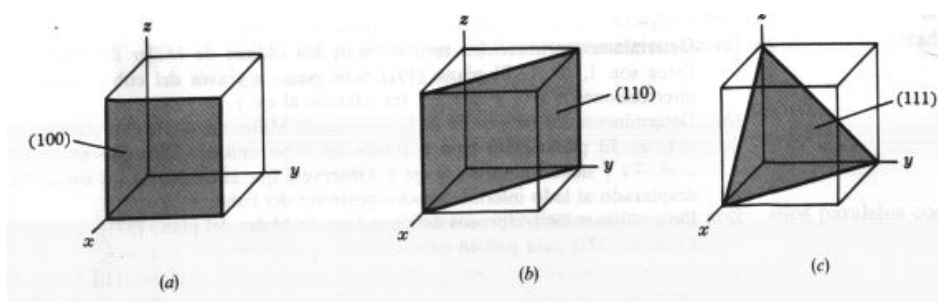
$$\langle 100 \rangle = [\bar{1}00][0\bar{1}0][00\bar{1}][100][010][001]$$

Planos en las celdillas unidad cúbicas

Se pone entre paréntesis y los números son los inversos de las intersecciones con los ejes.

Para asignar los índices de Miller lo primero es comprobar donde está el origen

Nota los planos nunca pueden pasar por el origen



Familias de planos equivalentes:

Equivalentes en simetría. Tienen diferentes índices pero el mismo empaquetamiento. Las familias de planos se representan entre llaves y por el representante más sencillo pe: {100}

Plano Cristalográfico

Es aquel que da origen a una secuencia de planos paralelos a él, cuya repetición generaría toda la red cristalina. (sin dejar ningún átomo fuera)

Se definen por la distancia interplanar d que es $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ donde a es la constante de red que depende del compuesto y h, k, l son los índices de Miller del plano.

IV.3.- DENSIDADES**Densidad Planar**

Es el cociente entre el número de átomos cuyos centros están intersecados por el área seleccionada y el área seleccionada.

Densidad lineal

Es el cociente entre el número de átomos cuyos centros están en la dirección y la longitud de referencia.

IV.4.- DIFRACCION DE RAYOS X**¿Cómo es una fuente de Rayos X?**

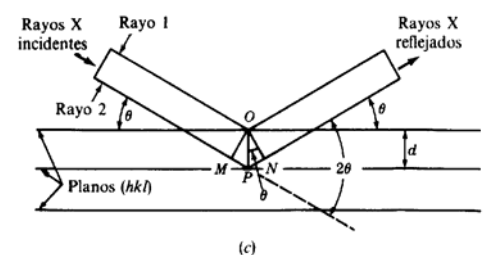
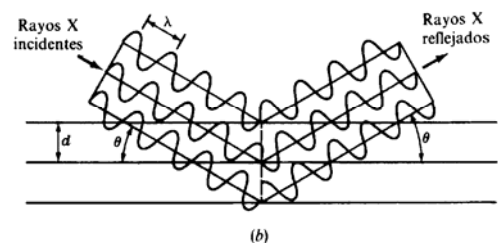
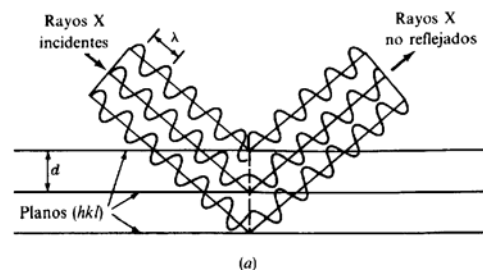
Se aplica una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo lo cual provoca una emigración de átomos desde la capa K (nivel más cercano al átomo) al ánodo. Y los electrones de otras capas descienden a la capa K liberando rayos X

¿Por qué rayos X?

Porque su longitud de onda es aproximadamente 1 \AA que es la distancia aproximada entre estos espaciamentos.

En el caso a podemos observar como el haz de rayos golpea con un ángulo tal que el diagrama de ondas del haz deja los diversos planos en una situación fuera de fase. Es decir se produce una interferencia destructiva.

Por otra parte cuando el ángulo es el ángulo de Bragg. Se produce unas interferencias constructivas que refuerzan el Haz. Para que esto ocurra la distancia extra recorrida por el haz ha de ser: $n\lambda = MP + PN$ siendo n un número entero. Y $MP + PN$ es igual a $2d \text{ Sen}\theta$ luego se queda que $n\lambda = 2d \text{ sen}\theta$



D es la distancia entre planos y es igual a $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

Para que un plano produzca difracción hace falta tener átomos, los plano difractantes si refractan.

<u>Sistema de Planos</u>	<u>Planos Difractantes</u>
Red Cúbica	Todos
BCC	$H^2+k^2+l^2 = n^{\circ}$ Par
FCC	H, k, l sean todos pares o todos impares (0 es par)

IV.5.- HUECOS (VER APUNTES MANUSCRITOS)

IV.6.- COMPUESTOS IÓNICOS (VAM)

IV.7.- DEFECTOS EN SÓLIDOS (VAM)

IV.8.- MOVIMIENTO DE UNA DISLOCACIÓN(VAM)