

cia de formación de vidrio. Utilizando la figura 14-31 estime la temperatura de liquidus del material.

14-19 El Si_3N_4 prensado en caliente tiene una resistencia a la tensión de 550 MPa. Están presentes defectos debido a la porosidad que ha quedado en el componente; el radio de curvatura de estos defectos es de 0.005 cm. La pieza debe ser capaz de resistir un esfuerzo aplicado de 200 MPa. ¿Cuál es la longitud máxima de defectos que puede ser aceptada?

14-20 Un cerámico de sialón típicamente tiene una resistencia a la flexión de 120,000 psi. En un ensayo de flexión de tres puntos (capítulo 6), una barra de sialón de 0.5 plg de espesor y 1.0 plg de ancho es soportada entre dos puntos separados 9 plg. Se sabe que la pieza contiene defectos de 0.001 plg de largo, con un radio en sus extremos de 50 nm. Durante el ensayo, ¿a qué cantidad de carga espera que falle la barra?

14-21 Una pieza grande de cerámica producida a partir de ZrO_2 parcialmente estabilizado tiene una tenacidad a la fractura de 10,000 psi $\sqrt{\text{plg}}$, y un esfuerzo esperado de cedencia de 65,000 psi. Si el componente debe resistir un esfuerzo igual a la mitad de su límite de cedencia, determine el tamaño máximo de los defectos que pudieran estar presentes en la estructura. Suponga que $f = 1$.

14-22 Un componente de alúmina, de sección transversal cuadrada tiene una tenacidad a la fractura de 5000 psi $\sqrt{\text{plg}}$ y debe someterse a una fuerza de tensión de 20,000 lb. Ensayos no destructivos han demostrado que no existen defectos mayores de 0.01 plg de longitud. Determine el tamaño mínimo del componente. Suponga que $f = 1.1$.

14-23 Se desea que un componente ZrO_2 de mayor tenacidad por transformación, de 2 cm de espesor y de 3 cm de ancho, soporte una fuerza de 20,000 N. El componente está colocado sobre bloques a 10 cm de distancia entre sí. La tenacidad a la fractura del cerámico es de 9 MPa $\sqrt{\text{m}}$, y se sabe que en su superficie hay defectos presentes de 0.05 cm de largo. El componente ¿puede soportar esta carga sin fallar? Suponga que $f = 1$.

14-24 Un conjunto de componentes cerámicos se sujetan a pruebas de flexión y se mide el esfuerzo requerido para fallar; los resultados son como sigue: 8050, 7900, 7000, 7600, 8200, 7300, 7750 y 7500 psi. Calcule el módulo Weibull para el material. Analice si el material resulta una buena elección, si se desea diseñar un componente razonablemente confiable.

14-25 Un conjunto de componentes cerámicos se prueban y los esfuerzos requeridos para la falla se miden; los resultados son como sigue: 152, 260, 500, 1150, 700, 640, 370, 1020 y 1590 MPa. Calcule el módulo Weibull para el material. Analice si este material sería una buena elección para diseñar un componente razonablemente confiable.

14-26 Los moldes cerámicos utilizados en la producción de piezas de fundición contienen alcohol, el cual se quema antes del colado. Como resultado, se produce una red de microgrietas que permiten a los gases escapar a través del molde cuando el metal líquido es vaciado. ¿Qué efectos pudieran tener las microgrietas sobre las propiedades del molde?

14-27 Un esfuerzo cortante de 20 MPa se utilizará para deformar, con una velocidad superficial de 1 cm/s, la superficie de una placa de vidrio sódico-cálcico de 1 cm de espesor. La velocidad en la superficie opuesta va a ser cero. ¿Qué viscosidad se requiere, suponiendo en el vidrio un gradiente lineal de velocidad? ¿A qué temperatura deberá calentarse el vidrio para esto?

14-28 Calcule y compare las energías de activación para el flujo viscoso del sílice fundido y del vidrio sódico-cálcico. Explique la forma en que esto influye sobre el procesamiento del vidrio.

14-29 Se aplica un esfuerzo de 25 MPa a una varilla de vidrio de borosilicato de 15 cm de largo, a una temperatura constante. Si la varilla no debe alargarse más de 0.1 cm en un año, ¿cuál sería la temperatura máxima que pueda utilizarse? La viscosidad del vidrio es de 10^8 poise a 1042 K y de 10^4 poise a 1471 K.

14-30 A 10,000 psi, la rapidez de termofluencia (de/dt) de un cerámico de nitruro de silicio es de 2.5×10^{-3} plg/plg/h a 1400°C; a 1250°C, la rapidez de termofluencia es de 9×10^{-6} plg/plg/h. Estime, con base en estos datos, la energía de activación para flujo viscoso.

14-31 De la figura 14-27, determine la relación entre la rapidez de termofluencia y el tamaño de grano para el MgO. Explique por qué el tamaño de grano tiene influencia sobre la rapidez de termofluencia. Si se estuviera diseñando un refractario MgO con óptima resistencia a la termofluencia, ¿se debe utilizar un tamaño de grano grande o pequeño?

14-32 Se combinan 6 mol de SiO_2 con 1 mol de Na_2O y un 1 mol de CaO . Determine la temperatura liquidus del cerámico.

14-33 Un ladrillo refractario de arcilla $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede funcionar satisfactoriamente a 1700°C, si no más del 20% de líquido llega a rodear la mulita presente en la microestructura. ¿Cuál es el porcentaje mínimo de alúmina que debe haber en el refractario?

14-34 ¿Cuánta arcilla de caolinita debe agregarse a 100 g de cuarzo para producir un ladrillo refractario $\text{SiO}_2\text{-30\% Al}_2\text{O}_3$ después del horneado?

14-35 Se combinan 60 kg de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con 120 kg de $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ para producir un cuerpo arcilloso. El cerámico es secado y horneado a 1600°C. Determine el peso y la composición del cuerpo después del horneado.



Problemas de diseño

14-36 Utilizando los datos de la tabla 14-4, diseñe un componente cerámico con defectos que sean demasiado pequeñas para propagarse por sí mismos, pero que logren impedir que otras grietas importantes se propaguen con facilidad. Durante su uso, el componente cerámico estará sometido a carga de 10,000 lb, de manera similar a una prueba de flexión de tres puntos, con los apoyos a 6 plg de distancia entre sí. Para que quepa en el resto del ensamble, el componente debe tener un ancho de 1.2 plg.

14-37 Diseñe un vidrio de sílice sódico-cálcico que pueda ser fundido a 1300°C y que tenga una relación O:Si de

menos de 2.3, para asegurar buenas tendencias de formación de vidrio. Para conseguir una viscosidad adecuada, la temperatura de fusión deberá ser por lo menos de 100°C superior a la temperatura de liquidus.

14-38 Diseñe una estructura cerámica que no falle bajo una carga a la tensión de 25,000 N, suponiendo que en su proceso sólo se puede conseguir que las grietas son más pequeñas de 0.7 mm.

14-39 Diseñe una varilla de vidrio de 5 cm de largo que al aplicársele una carga de 10,000 N a 1000°C, después de un año no llegue a tener más de 5.002 cm de largo.

14-40 Se desea producir un impulsor complejo de nitruro de silicio; la resistencia del componente es de poca importancia, pero su precisión dimensional debe ser muy buena; diseñe un método para la producción de este componente.

CAPÍTULO 15

Polímeros

15-1 Introducción

Los polímeros, que abarcan materiales tan diversos como los plásticos, el hule o caucho y los adhesivos, son moléculas orgánicas gigantes en cadena, con pesos moleculares desde 10,000 hasta más de 1,000,000 g/mol. La *polimerización* es el proceso mediante el cual moléculas más pequeñas se unen para crear estas moléculas gigantes. Los polímeros se utilizan en un número sorprendente de aplicaciones, incluyendo juguetes, aparatos domésticos, elementos estructurales y decorativos, recubrimientos, pinturas, adhesivos, llantas de automóvil, espumas y empaques. Los polímeros son a menudo utilizados como fibra y como matriz en compuestos.

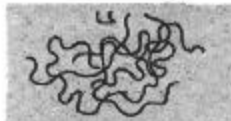


Los polímeros *comerciales* o estándar son materiales ligeros resistentes a la corrosión, de baja resistencia y rigidez, y no son adecuados para uso a temperaturas altas. Sin embargo, son relativamente económicos y fácilmente conformables en una diversidad de formas, desde bolsas de plástico a engranes metálicos y tinas de baño. Los polímeros *ingenieriles* están diseñados para dar una mejor resistencia o mejor rendimiento a temperaturas elevadas. Estos últimos se producen en cantidades relativamente pequeñas y son costosos. Algunos de los polímeros ingenieriles pueden funcionar a temperaturas tan altas como 350°C; otros, usualmente en forma de fibra, tienen resistencias superiores a las del acero.

Los polímeros también tienen muchas propiedades físicas útiles. Algunos, como el plexiglas y la lucita, son transparentes y pueden remplazar a los vidrios cerámicos. Aunque la mayor parte de los polímeros son aislantes eléctricos, los polímeros especiales (como los acetales), y los compuestos basados en polímero, poseen una conductividad eléctrica útil. El teflón tiene un bajo coeficiente de fricción y sirve de recubrimiento para utensilios de cocina antiadherentes. Los polímeros también son resistentes a la corrosión y al ataque químico. Muchas de estas propiedades serán analizadas en capítulos posteriores.

15-2 Clasificación de los polímeros

Los polímeros se clasifican de varias formas: primero, según la manera en que las moléculas son sintetizadas; segundo, en función de su estructura molecular y tercero, por su familia química. Sin embargo, el método más usado para describir los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico. La tabla 15-1 compara las tres clases principales de polímeros.

TABLA 15-1 Comparación de las tres clases de polímeros

Comportamiento	Estructura general	Diagrama
Termoplástico	Cadenas lineales flexibles	
Termoestable	Red rígida tridimensional	 Con enlaces cruzados
Elastómero	Cadenas lineales con enlaces cruzados	 Con enlaces cruzados

Los **polímeros termoplásticos** se componen de largas cadenas producidas al unir moléculas pequeñas o *monómeros* y típicamente se comportan de una manera plástica y dúctil. Al ser calentados a temperaturas elevadas, estos polímeros se ablandan y se conforman por flujo viscoso. Los polímeros termoplásticos se pueden reciclar con facilidad.

Los **polímeros termoestables** están compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces cruzados entre las cadenas para formar estructuras de redes tridimensionales. Estos polímeros generalmente son más resistentes, aunque más frágiles, que los termoplásticos. Los termoestables no tienen una temperatura de fusión fija y es difícil reprocesarlos una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados.

Los **elastómeros**, incluyendo el caucho, tienen una estructura intermedia, en la cual se permite que ocurra una ligera formación de enlaces cruzados entre las cadenas. Los elastómeros tienen la capacidad de deformarse elásticamente en grandes cantidades sin cambiar de forma permanentemente.

La polimerización de estos tres tipos de polímeros normalmente se inicia con la producción de largas cadenas, en las cuales los átomos se unen fuertemente con enlaces covalentes. El número y la resistencia de los enlaces cruzados le da a cada tipo sus propiedades especiales. Sin embargo, se debe hacer notar que las diferencias entre estos tres tipos a menudo es muy sutil. Por ejemplo, existe toda una continuidad de variaciones entre la estructura simple del polietileno (un termoplástico) y la estructura más compleja de los epóxicos (un termoestable).

Estructuras representativas Todos los polímeros tienen una estructura tridimensional compleja, que es difícil de describir gráficamente. La figura 15-1 muestra tres formas con las cuales podemos representar un segmento de polietileno, el más sencillo de los polímeros

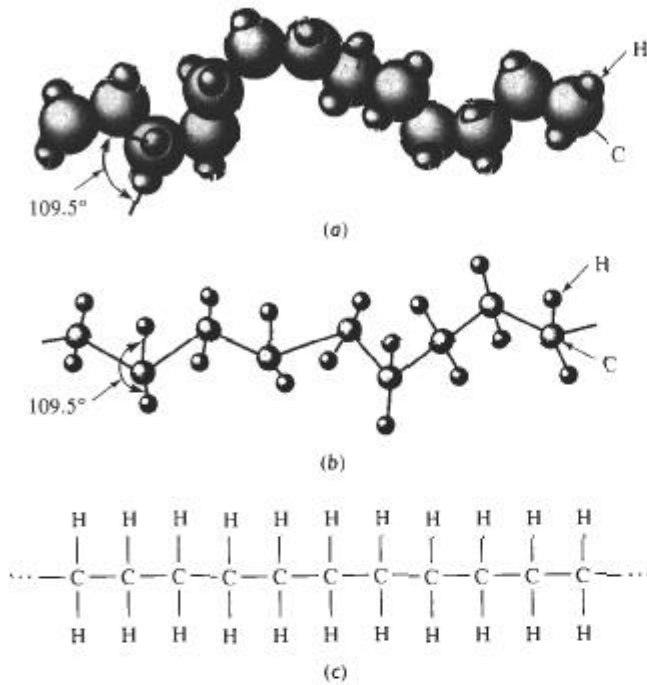


FIGURA 15-1 Tres formas de representar la estructura del polietileno: (a) modelo sólido tridimensional; (b) modelo "espacial" tridimensional; (c) modelo bidimensional simple.

termoplásticos. La cadena de polímero está formada por una cadena principal de átomos de carbono; dos átomos de hidrógeno están enlazados a cada átomo de carbono en la cadena. Ésta gira y se retuerce en el espacio. El modelo bidimensional simple de la figura 15-1(c) incluye los elementos esenciales de la estructura del polímero y se utilizará para describir los diversos polímeros. Las líneas sencillas (—) entre los átomos de carbono y entre los átomos de carbono e hidrógeno representan un enlace covalente simple. Dos líneas paralelas (==) representan un enlace covalente doble entre átomos.

Varios polímeros tienen estructuras en anillo, como el anillo de benceno que se encuentra en las moléculas de estireno y las fenólicas (figura 15-2). Estos anillos *aromáticos* contienen

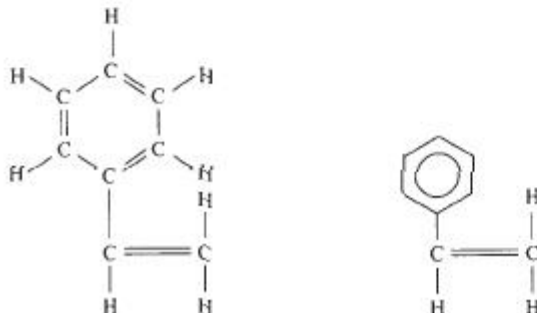


FIGURA 15-2 Dos formas de representar el anillo de benceno. En este caso, el anillo de benceno está unido a un par de átomos de carbono, produciendo estireno.

seis átomos de carbono unidos con enlaces alternos simples y dobles. En vez de mostrar todos los átomos de un anillo de benceno, utilizamos un hexágono que contiene un círculo para ilustrar esta estructura en anillo.

EJEMPLO 15-1**Diseño y selección de materiales para componentes poliméricos**

Diseñe el tipo de polímero que se puede seleccionar para las siguientes aplicaciones: guantes de cirujano, recipiente para bebidas, y poleas.

SOLUCIÓN

El guante debe ser capaz de estirarse mucho a fin de deslizarse sobre la mano del cirujano y, al mismo tiempo, seguir íntimamente el contorno de la mano para tener una máxima sensación de tacto durante la cirugía. Un material con grandes deformaciones elásticas, particularmente ante un esfuerzo relativamente pequeño, puede resultar apropiado; este requisito describe a un elastómero.

El recipiente para bebidas debe producirse fácilmente y ser de bajo costo. Debe tener algo de ductilidad y tenacidad de manera que no se rompa accidentalmente, dejando escapar el contenido. Un termoplástico tiene la formabilidad y ductilidad necesaria para esta aplicación.

La polea puede estar sujeta a esfuerzo y desgaste al pasar una banda por encima de ella. Para evitar el desgaste es necesario un material relativamente resistente, rígido y duro, por lo que un polímero termoestable puede ser muy apropiado. ■

15-3 Formación de cadenas por el mecanismo de adición

La formación del polímero más común, el polietileno (PE) a partir de moléculas de etileno, es un ejemplo de **polimerización por adición** (o crecimiento de cadenas). El etileno es un gas, de fórmula C_2H_4 . Los dos átomos de carbono están unidos por un enlace covalente doble. Cada uno de estos átomos comparte dos de sus electrones con el otro, y dos átomos de hidrógeno están enlazados a cada uno de los átomos de carbono (figura 15-3). La molécula de etileno es un **monómero**.

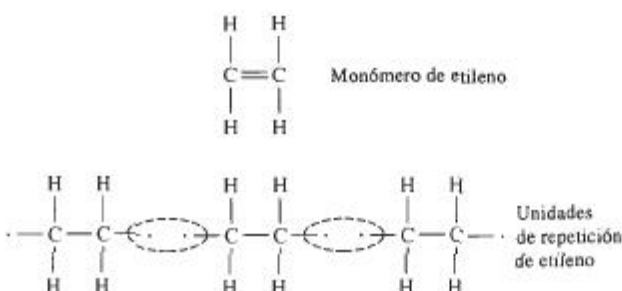


FIGURA 15-3 Reacción de adición para la producción de polietileno a partir de moléculas de etileno. El enlace doble no saturado del monómero se divide para producir sitios activos, que entonces atraen a unidades de repetición adicionales hacia cada uno de los extremos, para producir una cadena.

En presencia de una combinación apropiada de calor, presión y catalizadores, rompe el enlace doble entre los átomos de carbono y éste se reemplaza por un enlace covalente único. Los extremos del monómero ahora son *radicales libres*; cada átomo de carbono tiene un electrón sin pareja, que puede compartir con otros radicales libres. Esta molécula reactiva es el bloque constructivo básico del polímero, se conoce a veces como *mero* o, dicho con mayor propiedad, como **unidad de repetición**.

Enlaces no saturados La polimerización por adición ocurre porque el monómero original tiene un enlace covalente doble entre átomos de carbono. El enlace doble es un enlace no saturado. Después de cambiar a un enlace simple, los átomos de carbono siguen unidos, pero se convierten en activos; se pueden agregar otras unidades de repetición para producir la cadena polimérica.

Funcionalidad La **funcionalidad** es el número de sitios en los cuales pueden unirse dos moléculas a la unidad de repetición del polímero. En el etileno hay dos sitios en cada átomo de carbono en los cuales las moléculas pueden fijarse, por lo que el etileno es bifuncional y solamente se formarán cadenas. Si hay tres o más sitios donde las moléculas pueden fijarse, se forma una red tridimensional.

EJEMPLO 15-2

Las moléculas de fenol tienen la estructura que se muestra abajo. Las moléculas de fenol pueden unirse entre sí cuando se elimina un átomo de hidrógeno del anillo y éste participa en la reacción de condensación. ¿Cuál es la funcionalidad del fenol? ¿Se producirá una estructura en cadena o de red?

SOLUCIÓN

Hay átomos de hidrógeno disponibles desde cualquiera de las cinco esquinas que sólo tienen átomos de este elemento. El átomo de hidrógeno del grupo OH está enlazado firmemente al anillo. Los tres átomos de hidrógeno señalados con un círculo en la figura siguiente son los más reactivos y los sitios preferidos para la reacción de condensación. Por lo tanto, la funcionalidad eficaz es tres. Dos de los sitios reactivos se utilizarán para producir una cadena; el tercero permitirá la formación del enlace cruzado y la generación de una red, es decir un polímero termoestable.



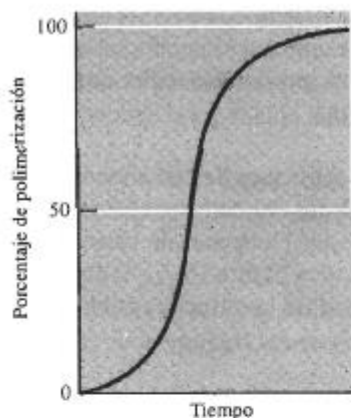


FIGURA 15-5 Inicialmente la razón de crecimiento de las cadenas y la razón general de polimerización son lentas, pero después continúan a alta velocidad. Cuando la polimerización está casi terminada, la velocidad de nuevo se reduce.

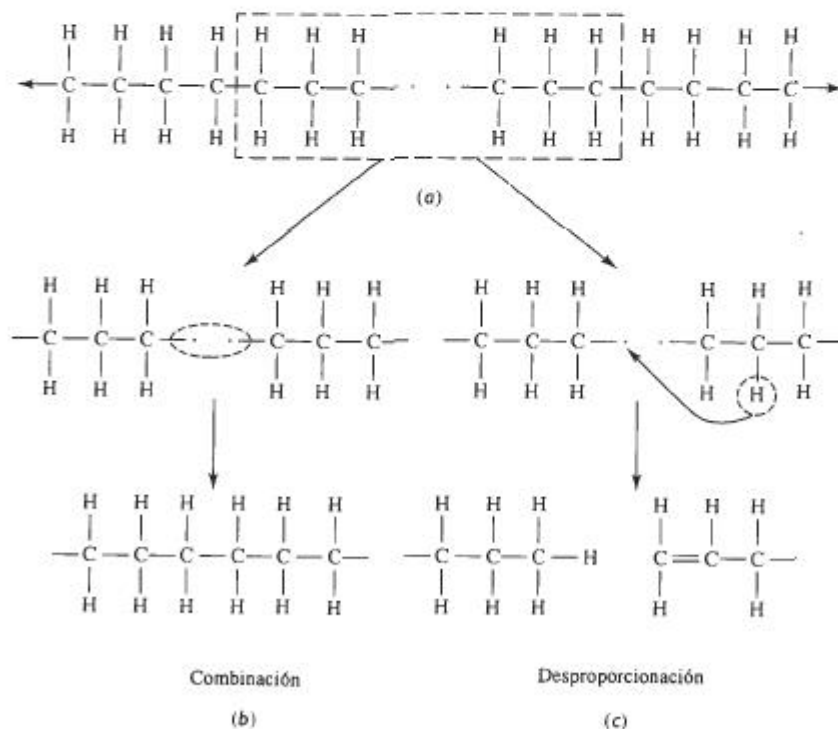


FIGURA 15-6 Terminación del crecimiento de cadenas de polietileno: (a) los extremos activos de dos cadenas se acercan, (b) las dos cadenas se combinan convirtiéndose en una cadena larga y (c) la redistribución de un átomo de hidrógeno y creación de un enlace covalente doble por desproporción causa la terminación de dos cadenas más cortas.

de dos más cortas. Segundo, el extremo activo de una cadena puede quitar un átomo de hidrógeno de otra mediante un proceso conocido como *desproporciónación*; esta reacción formará dos cadenas, en vez de combinarlas en una más larga.

Estructura tetraédrica del carbono La estructura de las cadenas poliméricas por adición se basa en la naturaleza del enlace covalente del carbono. Éste, como el silicio, tiene valencia cuatro. El átomo de carbono comparte sus electrones de valencia con cuatro átomos circundantes, produciendo una estructura tetraédrica [figura 15-7(a)]. En el diamante, todos los átomos en el tetraedro son de carbono produciéndose la estructura cúbica de diamante.

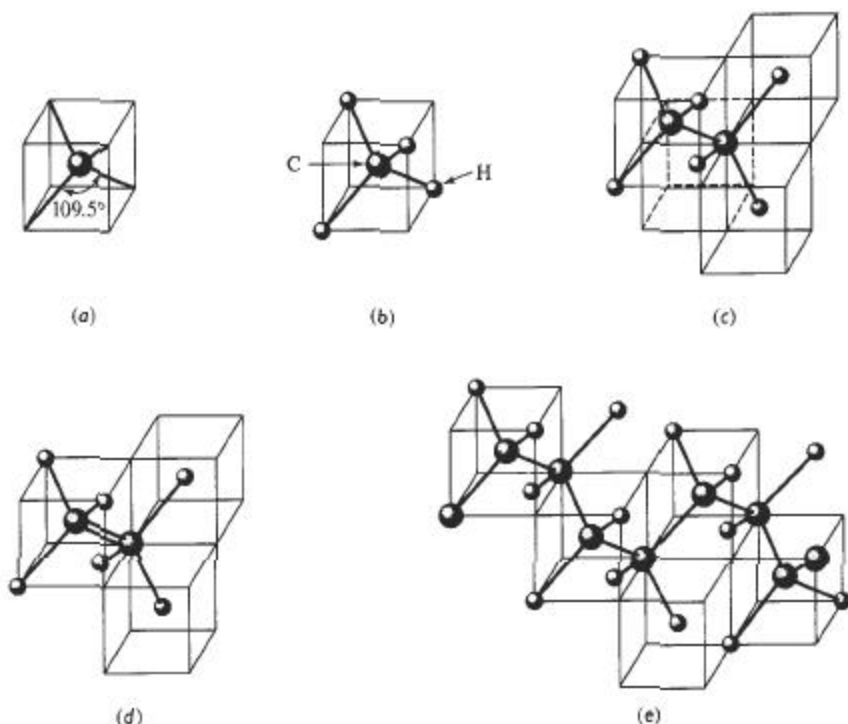


FIGURA 15-7 La estructura tetraédrica del carbono puede combinarse en una gran diversidad de formas para producir cristales sólidos, moléculas de gas no polimerizables y polímeros: (a) tetraedro de carbono; (b) metano con enlaces saturados; (c) etano, con enlaces saturados; (d) etileno con un enlace no saturado; y (e) polietileno.

Sin embargo, en las moléculas orgánicas algunas de las posiciones dentro del tetraedro están ocupadas por hidrógeno, cloro, flúor o incluso por grupos de átomos. Dado que el átomo de hidrógeno sólo tiene un electrón que compartir, el tetraedro no puede extenderse más. La estructura en la figura 15-7(b) muestra una molécula orgánica (metano) que no puede sufrir un proceso de polimerización simple por adición, porque la totalidad de sus cuatro enlaces está cubierta por átomos de hidrógeno. El átomo inicial de carbono podría unirse mediante un enlace covalente a un segundo átomo de carbono, y con todos los demás enlaces de hidrógeno, como en el etano [figura 15-7(c)]. Pero el enlace entre átomos de carbono está saturado y, de nuevo, no puede ocurrir polimerización.

Sin embargo, en el caso del etileno, los átomos de carbono están unidos mediante un enlace doble no saturado; los otros sitios están ocupados por átomos de hidrógeno [figura 15-7(d)]. Durante la polimerización, el doble enlace se rompe y cada átomo de carbono se puede fijar a otra unidad de repetición de etileno, formando finalmente el polietileno [figura 15-7(e)].

Forma de la cadena Las cadenas de polímeros pueden torcerse y girar debido a la naturaleza tetraédrica del enlace covalente. La figura 15-8 ilustra dos geometrías posibles mediante las cuales una cadena puede crecer. El tercer átomo de la figura 15-8(a) puede colocarse en cualquier posición dentro del círculo manteniendo aún la direccionalidad del enlace covalente. Se puede producir una cadena recta como en la figura 15-8(b), aunque lo más probable es que quede muy retorcida, como en la figura 15-8(c).

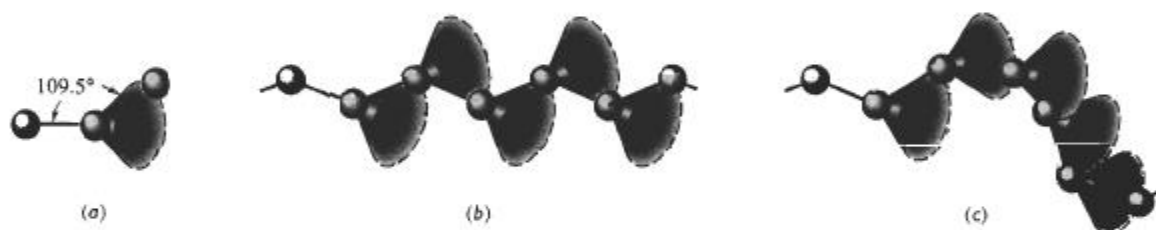


FIGURA 15-8 La relación angular entre enlaces en la cadena de carbono se puede satisfacer al colocar el tercer átomo de carbono en cualquier sitio dentro del círculo (a). Dependiendo de cómo se coloquen los átomos, la cadena puede ser recta (b) o muy retorcida (c).

Las cadenas se tuercen y giran en respuesta a factores externos como la temperatura o la ubicación de la siguiente unidad de repetición al agregarse a la cadena. Finalmente, las cadenas quedan entrelazadas unas con otras creciendo todas simultáneamente. La apariencia de las cadenas de polímeros es semejante a la de una cubeta llena de lombrices o al de un plato de espagueti. El entrelazamiento de las cadenas de polímeros es un mecanismo importante que le da resistencia al material. Lo mismo que pasa al tomar un puñado de lombrices de una cubeta: toda la masa tiende a conservarse junta debido a este entrelazamiento, aun cuando se esté en contacto con sólo unas cuantas lombrices. El entrelazamiento de largas cadenas, junto con los enlaces Van der Waals entre cadenas, también proporcionan resistencia al polímero lineal.

EJEMPLO 15-3

Calcule la cantidad de iniciador de peróxido de benzoflona requerida para producir 1 kg de polietileno, de un peso molecular de 200,000 g/mol. Suponga que sólo el 20% del iniciador es realmente eficaz y que toda la terminación ocurre debido al mecanismo de combinación.

SOLUCIÓN

Para una eficiencia del 100%, se necesita una molécula de peróxido de benzoflona por cada cadena de polietileno (uno de los radicales libres inicia una cadena, y el otro radical libre una segun-

da; después ambas cadenas se combinan en una mayor). Como el peso molecular del etileno = $(2\text{ C})(12) + (4\text{ H})(1) = 28\text{ g/mol}$

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

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

El mecanismo de combinación requiere que el número de moléculas de peróxido de benzofl sea

$$\frac{215 \times 10^{23}\text{ moléculas de etileno}}{7143\text{ etilenos/cadena}} = 0.03 \times 10^{23}$$

El peso molecular del peróxido de benzofl es $(14\text{ C})(12) + (10\text{ H})(1) + (4\text{ O})(16) = 242\text{ g/mol}$. Por lo que la cantidad de iniciador que se requiere para formar los extremos de las cadenas es

$$\frac{(0.03 \times 10^{23})(242\text{ g/mol})}{6.02 \times 10^{23}} = 1.206\text{ g}$$

Sin embargo, sólo el 20% del iniciador es realmente eficaz; el resto se recombina o se combina con otras moléculas y no causa iniciación de una cadena. Por lo tanto, se necesita cinco veces esta cantidad, es decir, 6.03 g de peróxido de benzofl por cada kilogramo de polietileno.

15-4 Formación de cadenas por el mecanismo de condensación

Los polímeros lineales también se forman mediante **reacciones de condensación** o polimerización de *crecimiento por pasos*, produciendo estructuras y propiedades similares a las de los polímeros lineales por adición. Sin embargo, el mecanismo de la polimerización por pasos requiere que *por lo menos dos monómeros distintos participen en la reacción*. La polimerización del dimetiltereftalato y del etilenglicol para la producción del poliéster es un ejemplo importante (figura 15-9).

Durante la polimerización, un átomo de hidrógeno en el extremo de un monómero de etilenglicol se combina con un grupo OCH_3 del dimetiltereftalato. Se genera un subproducto: el alcohol metílico, y los dos monómeros se combinan para producir una molécula más grande. Cada uno de los monómeros de este ejemplo es bifuncional, y puede continuar la polimerización por pasos mediante la misma reacción. Finalmente se produce una cadena larga de polímero, es decir un poliéster. La unidad de repetición de este poliéster está formada por dos monómeros originales: un etilenglicol y un dimetiltereftalato.

La longitud de la cadena del polímero depende de la facilidad con la cual se puedan difundir los monómeros hacia los extremos e intervenir en la reacción de condensación. El crecimiento de la cadena termina cuando ya no llegan más monómeros al extremo de las cadenas para continuar la reacción.

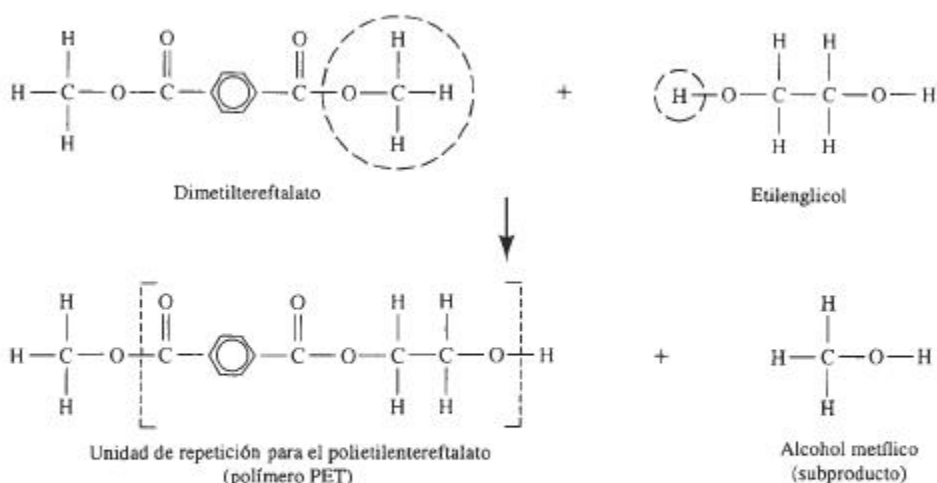


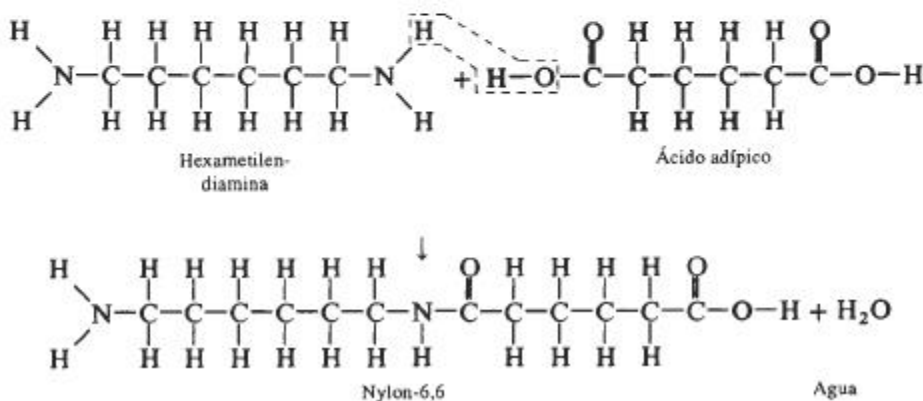
FIGURA 15-9 Reacción de condensación para el polietilentereftalato (PET), un poliéster común. El grupo OCH_3 y un átomo de hidrógeno se extraen de los monómeros, permitiendo que estos se unan, produciendo alcohol metílico como subproducto.

EJEMPLO 15-4

El nylon-6,6, un polímero lineal, se produce combinando 1000 gramos de hexametildiamina con ácido adípico. Entonces, una reacción de condensación produce el polímero. Muestre cómo ocurre esta reacción y determine cuál es el subproducto que se forma. ¿Cuántos gramos de ácido adípico se requieren y cuánto nylon-6,6 se produce, suponiendo una eficiencia del 100%?

SOLUCIÓN

La estructura molecular de los monómeros se ilustra a continuación. La cadena de nylon lineal se produce cuando un átomo de hidrógeno del monómero de hexametildiamina se combina con un grupo OH del ácido adípico, para formar una molécula de agua.



Observe que la reacción puede continuar en ambos extremos de la nueva molécula; en consecuencia, se pueden formar cadenas largas. Este polímero se llama nylon-6,6 porque ambos monómeros contienen seis átomos de carbono.

Se puede determinar que los pesos moleculares de la hexametildiamina es 116 g/mol, del ácido adípico es 146 g/mol y del agua 18 g/mol. El número de moles de agregados hexametildiamina es igual al número de moles del ácido adípico, como se calcula a continuación:

$$\frac{1000 \text{ g}}{116 \text{ g/mol}} = 8.621 \text{ moles} = \frac{x \text{ g}}{146 \text{ g/mol}}$$

$$x = 1259 \text{ g de ácido adípico necesarios}$$

El número de moles de agua perdidos también es 8.621

$$y = (8.621 \text{ moles})(18 \text{ g/mol}) = 155.2 \text{ g de H}_2\text{O}$$

Pero cada vez que se adhiere o se fija otro monómero, se libera otra molécula de H₂O. Por lo que la cantidad total de nylon producido es 1000 g + 1259 g - 2(155.2 g) = 1948.6 g. ■

15-5 Grado de polimerización

La longitud promedio de un polímero lineal se representa por su **grado de polimerización**, el cual es el número de unidades de repetición dentro de la cadena. El grado de polimerización también se puede definir como

$$\text{Grado de polimerización} = \frac{\text{Peso molecular del polímero}}{\text{Peso molecular de la unidad de repetición}} \quad (15-1)$$

Si el polímero contiene un solo tipo de monómero, el peso molecular de la unidad de repetición es el mismo del monómero. Si el polímero contiene más de un tipo de monómeros, el peso molecular de la unidad de repetición será la suma de los pesos moleculares de los monómeros, menos el peso molecular de subproducto.

La longitud de la cadena en un polímero lineal varía considerablemente. Algunas pueden ser bastante cortas, debido a una terminación temprana; otras pueden resultar excepcionalmente largas. Existen dos formas para definir un peso molecular promedio.

El *peso molecular promedio por peso* de cadenas se obtiene dividiendo las cadenas en rangos de tamaño y determinando qué fracción de las cadenas tienen pesos moleculares dentro de dichos rangos. El peso molecular promedio por peso \bar{M}_w es

$$\bar{M}_w = \sum f_i M_i, \quad (15-2)$$

donde M_i es el peso molecular medio de cada rango y f_i es la fracción del peso del polímero que tiene cadenas dentro de este rango.

El *peso molecular promedio por números* en cadenas \bar{M}_n se basa en la fracción numérica, en vez de la fracción de peso, de las cadenas dentro de cada rango de tamaño. Este número siempre resulta más pequeño que el peso molecular promedio por peso

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i, \quad (15-3)$$

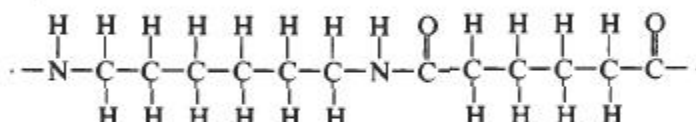
donde M_i de nuevo es el peso molecular medio de cada rango de tamaño, pero x_i es la fracción del número total de cadenas dentro de cada rango. Se pueden utilizar indistintamente \bar{M}_w o \bar{M}_n para calcular el grado de polimerización.

EJEMPLO 15-5

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

SOLUCIÓN

La reacción mediante la cual se produce el nylon-6,6 se describió en el ejemplo 15-4. La hexametilendiamina y el ácido adípico se combinan liberando una molécula de agua. Cuando se forma una cadena larga, hay en promedio una molécula de agua liberada por cada molécula de reacción. Los pesos moleculares son 116 g/mol para la hexametilendiamina, 146 g/mol para el ácido adípico y 18 g/mol para el agua. La unidad de repetición del nylon-6,6 es



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

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

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

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

EJEMPLO 15-6

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

SOLUCIÓN

Primero, se necesita determinar la fracción numérica x_i y la fracción de peso f_i para cada uno de los cuatro rangos. En el caso de x_i , simplemente se divide el número dentro de cada rango entre 21,000 que es el número total de cadenas. Para encontrar f_i , primero se multiplica el número de cadenas por el peso molecular medio de las cadenas dentro de cada rango, dando como resultado el "peso" de cada grupo; y a continuación se encuentra f_i dividiéndolo por el peso total de 192.5×10^6 . Entonces se pueden utilizar las ecuaciones 15-2 y 15-3 para determinar los pesos moleculares.

Número de cadenas	M medio por cadena	x_i	$x_i M_i$	Peso	f_i	$f_i M_i$
4000	2500	0.191	477.5	10×10^6	0.0519	129.75
8000	7500	0.381	2857.5	60×10^6	0.3118	2338.50
7000	12,500	0.333	4162.5	87.5×10^6	0.4545	5681.25
2000	17,500	0.095	1662.5	35×10^6	0.1818	3181.50
$\Sigma = 21,000$		$\Sigma = 1.00$	$\Sigma = 9160$	$\Sigma = 192.5 \times 10^6$	$\Sigma = 1$	$\Sigma = 11,331$

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i = 9160 \text{ g/mol}$$

$$\bar{M}_w = \sum f_i M_i = 11,331 \text{ g/mol}$$

El peso molecular promedio por peso es mayor que el peso molecular promedio por números de cadenas.

15-6 Arreglo de las cadenas poliméricas en los termoplásticos

En los polímeros termoplásticos típicos, los enlaces en las cadenas son covalentes, pero las largas cadenas retorcidas están sujetas entre sí por enlaces secundarios débiles además de estar entrelazadas (figura 15-10). Cuando se aplica un esfuerzo al termoplástico, los enlaces débiles entre cadenas pueden superarse y las cadenas giran y se deslizan entre ellas mismas. La facilidad con que las cadenas se deslizan depende de la temperatura y de la estructura del polímero. Se pueden observar varias temperaturas críticas, las cuales se resumen en las figuras 15-11 y 15-12.

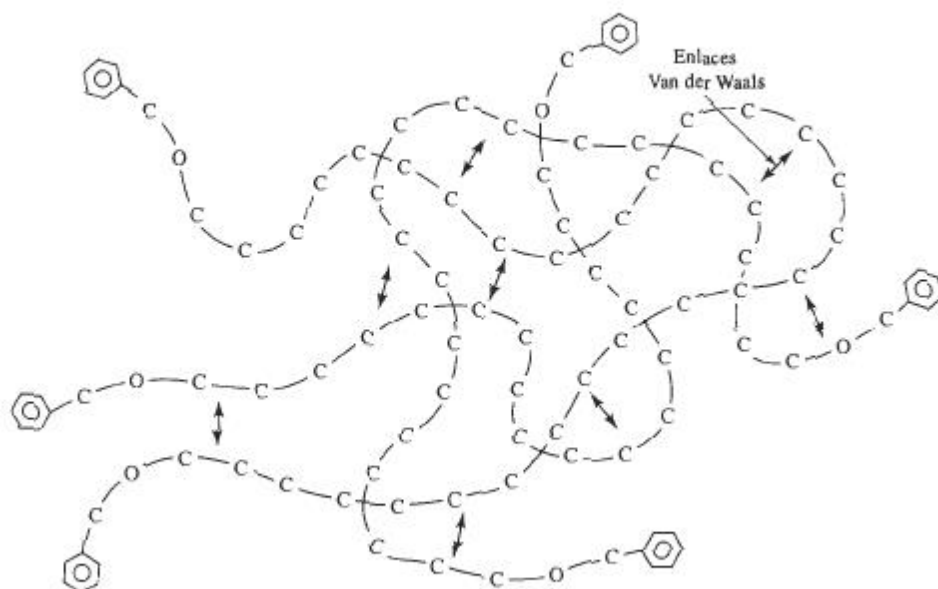


FIGURA 15-10 Las cadenas están unidas débilmente entre sí por enlaces Van der Waals y por entrelazamiento mecánico.

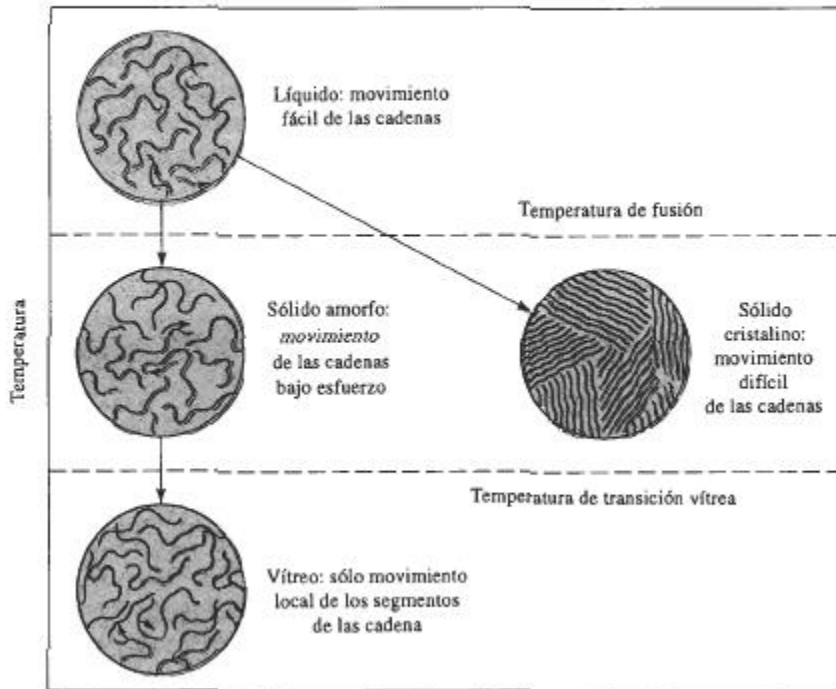


FIGURA 15-11 Efecto de la temperatura en la estructura y el comportamiento de los polímeros termoplásticos.

Temperatura de degradación A temperaturas muy altas, los enlaces covalentes entre los átomos de la cadena lineal pueden destruirse y el polímero puede quemarse o carbonizarse. Esta temperatura T_d es la **temperatura de degradación** (o de descomposición). La exposición al oxígeno, a las radiaciones ultravioleta y al ataque por bacterias también hace que un polímero se degrade, incluso a bajas temperaturas.

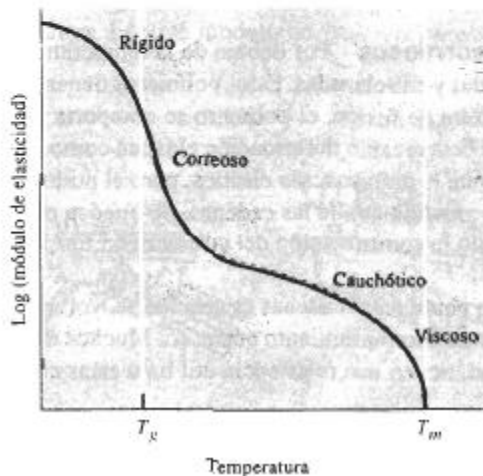


FIGURA 15-12 Efecto de la temperatura sobre el módulo de elasticidad para un polímero termoplástico amorfo.

Polímeros líquidos A la temperatura de fusión T_m , o por encima de ella, los enlaces entre las cadenas retorcidas y entrelazadas son débiles. Si se aplica una fuerza, las cadenas se deslizan una contra otra y el polímero fluye casi sin deformación elástica. La resistencia y el módulo de elasticidad son prácticamente cero y el polímero está listo para vaciarse y para muchos procesos de conformado. Los puntos de fusión de polímeros típicos aparecen en la tabla 15-2.

TABLA 15-2 Temperaturas de fusión y de transición vítrea para termoplásticos y elastómeros seleccionados

Polímero	T_m (°C)	T_g (°C)
Polímeros por adición		
Poliétileno de baja densidad (LD)	115	-120
Poliétileno de alta densidad (HD)	137	-120
Cloruro de polivinilo	175-212	87
Polipropileno	168-176	-16
Poliestireno	240	85-125
Poliacrilonitrilo	320	107
Politetrafluoroetileno (teflón)	327	
Policlorotrifluoroetileno	220	
Polimetilmetacrilato (acrílico)		90-105
ABS		88-125
Polímeros por condensación		
Acetal	181	-85
Nylon 6,6	265	50
Acetato de celulosa	230	
Policarbonato	230	145
Poliéster	255	75
Elastómeros		
Silicón		-123
Polibutadieno	120	-90
Policloropreno	80	-50
Polisopreno	30	-73

Polímeros cauchóticos o correosos Por debajo de la temperatura de fusión, las cadenas de polímeros siguen retorcidas y entrelazadas. Estos polímeros tienen una estructura amorfa. Justo por debajo de la temperatura de fusión, el polímero se comporta de manera *cauchótica*; cuando se le aplica un esfuerzo ocurre tanto deformación elástica como plástica. Al eliminar el esfuerzo, se recupera rápidamente la deformación elástica, pero el polímero ha quedado deformado permanentemente por el movimiento de las cadenas. Se pueden obtener grandes elongaciones permanentes, permitiendo la conformación del polímero en formas útiles por moldeado y extrusión.

A menores temperaturas, la unión entre cadenas es más fuerte, volviéndose el polímero más rígido y resistente y se observa un comportamiento correoso. Muchos de los polímeros comerciales, incluyendo el polietileno, tienen una resistencia útil bajo estas condiciones.

Polímeros vítreos Por debajo de la **temperatura de transición vítrea** T_g , el polímero lineal se hace duro y frágil como el vidrio. El arreglo de las cadenas de polímeros sigue siendo

amorfo. Cuando el polímero se enfría por debajo de la temperatura de transición vítrea, ciertas propiedades, como la densidad o el módulo de elasticidad cambian a una velocidad diferente (figura 15-13).

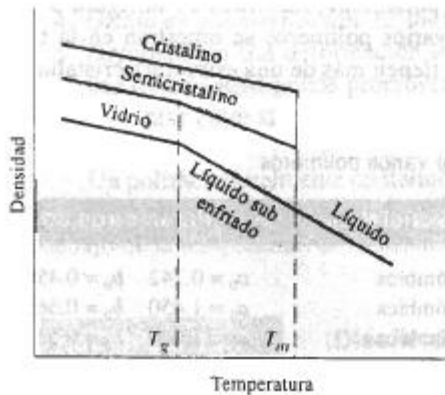


FIGURA 15-13 La relación entre la densidad y la temperatura del polímero muestra las temperaturas de fusión y de transición vítrea.

Aunque los polímeros vítreos tienen pobre ductilidad y conformabilidad, tienen buena tenacidad, rigidez y resistencia a la termofluencia. Varios polímeros importantes, incluyendo el polietileno y el cloruro de polivinilo, tienen temperaturas de transición vítrea por encima de la temperatura ambiente (tabla 15-2).

La temperatura de transición vítrea típicamente es de 0.5 a 0.75 veces la temperatura de fusión absoluta T_m . Polímeros como el polietileno, que no tienen laterales radicales complicados fijos a la cadena principal de átomos de carbono, poseen temperaturas de transición vítrea bajas (incluso por debajo de la temperatura ambiente) en comparación con polímeros como el poliestireno, que tienen radicales más complicados.

Polímeros cristalinos Muchos termoplásticos se cristalizan parcialmente al ser enfriados por debajo de la temperatura de fusión y las cadenas se acercan y se alinean estrechamente a lo largo de distancias apreciables. La densidad sufre un incremento brusco cuando las cadenas, retorcidas y entrelazadas, se reorganizan en estructuras más ordenadas y compactas (figura 15-13).

En la figura 15-14 se tiene un modelo que describe el arreglo de las cadenas en un polímero cristalino. En este modelo de *cadenas plegadas*, éstas se doblan sobre sí mismas, formando

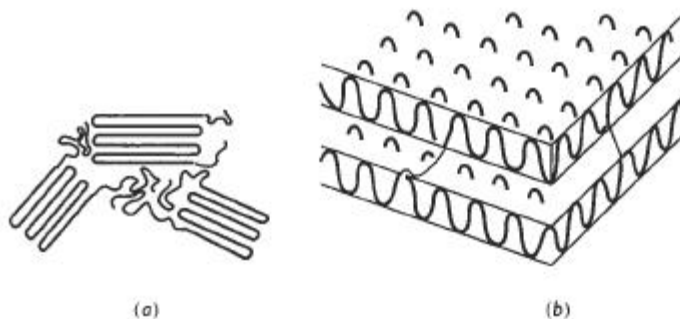


FIGURA 15-14 Modelo de cadenas plegadas para la cristalinidad en los polímeros, mostrado (a) en dos dimensiones y (b) en tres dimensiones.

dobles con aproximadamente 100 átomos de carbono. La cadena plegada se extiende en tres dimensiones, produciendo placas o laminillas delgadas. Los cristales pueden tomar varias formas, pero es particularmente común la geometría esferulítica mostrada en las figuras 8-12 y 15-15. Los cristales tienen una celda unitaria que describe el empaquetamiento ordenado de las cadenas. La estructura cristalina del polietileno, mostrada en la figura 3-30, es una de estas celdas unitarias. Las estructuras de varios polímeros se muestran en la tabla 15-3. Algunos polímeros son polimórficos, es decir, tienen más de una estructura cristalina.

TABLA 15-3 Estructuras cristalinas de varios polímeros

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

Sin embargo, siempre habrá regiones delgadas entre laminillas, así como entre las esferulitas, que son zonas de transición amorfas. El porcentaje en peso de la estructura que es cristalina puede calcularse a partir de la densidad del polímero:

$$\% \text{ en peso de material cristalino} = \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho - \rho_a)} \times 100 \quad (15-4)$$

donde ρ es la densidad medida del polímero, ρ_a es la densidad del polímero amorfo y ρ_c es la densidad del polímero completamente cristalino.

Varios factores tienen influencia sobre la capacidad de cristalización de un polímero:

1. *Complejidad.* La cristalización es muy fácil para los polímeros formados por adición simple, como el polietileno, en el cual no están sujetas a la cadena de carbono moléculas muy voluminosas o grupos de átomos que pudieran interferir con la compactación de las cadenas.

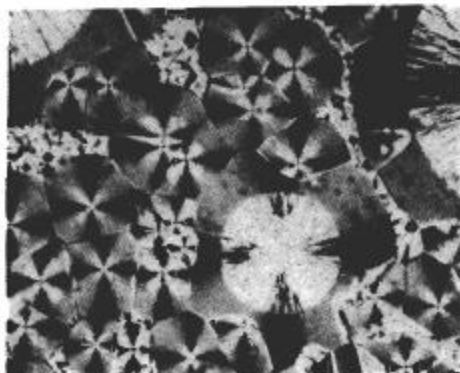


FIGURA 15-15 Fotografía de cristales esferulíticos en una matriz amorfa de nylon ($\times 200$). (De R. Brick, A. Pense y R. Gordon, Structure and Properties of Engineering Materials, 4a. Ed., McGraw-Hill, 1977.)

2. *Rapidez de enfriamiento.* Un enfriamiento lento, que permite más tiempo para que las cadenas se alineen promueve la cristalización.
3. *Recocido.* El calentamiento de una estructura amorfa justo por debajo de la temperatura de fusión proporciona la activación térmica necesaria para la nucleación y crecimiento de cristales.
4. *Grado de polimerización.* Es más difícil cristalizar polímeros de cadenas largas.
5. *Deformación.* La deformación lenta del polímero entre las temperaturas de fusión y de transición vítrea puede promover la cristalización, al alinear las cadenas, permitiéndoles acercarse entre sí.

Un polímero totalmente cristalino no exhibiría temperatura de transición vítrea, sin embargo, las regiones amorfas en los polímeros semicristalinos se transforman en polímero vítreo por debajo de la temperatura de transición vítrea (figura 15-13).

EJEMPLO 15-7

Diseño de un material polimérico aislante

Un depósito de almacenamiento para hidrógeno líquido se fabricará de metal, pero se desea recubrirlo con un polímero de 3 mm de espesor, como una capa intermedia entre el metal y capas de aislamiento adicionales. La temperatura de la capa intermedia puede bajar hasta -80°C ; diseñe un material para fabricarla.

SOLUCIÓN

Se desea que el material tenga una ductilidad razonable. Conforme cambie la temperatura del depósito se desarrollan esfuerzos en el recubrimiento, debido a diferencias en la expansión térmica. No se desea que el polímero falle a causa de estos esfuerzos. Por lo anterior se requiere un material que tenga buena ductilidad o que pueda sufrir grandes deformaciones elásticas. Por tanto, se prefiere un termoplástico con una temperatura de transición vítrea por debajo de -80°C , o un elastómero, que también tenga una temperatura de transición vítrea por debajo de -80°C . De los polímeros enlistados en la tabla 15-2, el polietileno y el acetal son termoplásticos satisfactorios. El silicón y el polibutadieno son elastómeros aceptables.

Se puede elegir a uno de los elastómeros, ya que soportan esfuerzos térmicos al deformarse elásticamente en vez de deformarse plásticamente.

EJEMPLO 15-8

Un nuevo tipo de polietileno flexible y resistente al impacto, para ser utilizado como película delgada necesita tener una densidad de 0.88 a 0.915 g/cm^3 . Diseñe el polietileno necesario para producir estas propiedades. (La densidad del polietileno totalmente amorfo es de aproximadamente 0.87 g/cm^3 .)

SOLUCIÓN

Para producir las propiedades y densidad requeridas, se debe controlar el porcentaje de cristalinidad del polietileno. Se puede utilizar la ecuación 15-4 para determinar la cristalinidad que corresponda al rango de densidad necesario. Sin embargo, para ello se requiere conocer la densidad del polietileno completamente cristalino. Si se acepta que hay dos unidades de repeti-

ción de polietileno en cada celda unitaria, los datos de la tabla 15-3 serán útiles para calcular esta densidad (vea el ejemplo 3-16).

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

Se sabe que $\rho_a = 0.87 \text{ g/cm}^3$ y que ρ varía de 0.88 a 0.915 g/cm^3 . La cristalinidad requerida entonces variará de

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

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

Por tanto, el polietileno debe ser procesado de tal forma que se produzca de 9.2 a 39.6% de cristalización.

15-7 Deformación y falla de los polímeros termoplásticos

Cuando a un polímero termoplástico se le aplica una fuerza externa, ocurren a la vez deformaciones elásticas y plásticas. El comportamiento mecánico está íntimamente ligado a la manera en que las cadenas del polímero se mueven entre sí bajo carga. La deformación es más complicada en los polímeros termoplásticos que en la mayoría de los metales y de los materiales cerámicos, ya que el proceso de deformación depende del tiempo y de la rapidez de aplicación de la carga. La figura 15-16 muestra una curva esfuerzo-deformación de un polímero termoplástico típico bajo condiciones de carga normal.

Comportamiento elástico En estos polímeros, la deformación elástica es resultado de dos mecanismos. Un esfuerzo aplicado hace que se estiren y distorsionen los enlaces covalentes

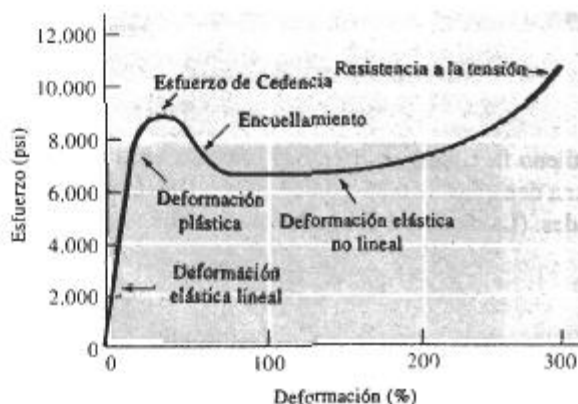


FIGURA 15-16 Curva esfuerzo-deformación del nylon-6,6, un termoplástico típico.

de las cadenas, permitiendo que éstas se alarguen elásticamente. Al eliminar el esfuerzo, se recuperan de esta distorsión prácticamente de manera instantánea. Este comportamiento es similar al de los metales y materiales cerámicos, que también se deforman elásticamente mediante el alargamiento de los enlaces metálicos, iónicos o covalentes.

Además, se pueden distorsionar segmentos completos de cadenas de polímeros; al eliminar el esfuerzo, los segmentos volverán a su posición original sólo después de un periodo de horas o incluso meses. Este comportamiento **viscoelástico**, dependiente del tiempo puede contribuir en algo al comportamiento elástico no lineal.

Comportamiento plástico de los termoplásticos amorfos Estos polímeros se deforman plásticamente cuando se excede al esfuerzo de cedencia. Sin embargo, a diferencia de la deformación en los metales, la deformación plástica no es una consecuencia de movimiento de dislocación. En lugar de eso, las cadenas se estiran, giran, se deslizan y se desenmarañan bajo la carga, causando una deformación permanente. Debido a este fenómeno, se puede explicar la reducción de esfuerzo más allá del punto de cedencia. Inicialmente, las cadenas pueden estar muy enmarañadas y entretejidas. Cuando el esfuerzo es lo suficientemente alto, las cadenas empiezan a desenmarañarse y a enderezarse. También ocurre el encuellamiento, permitiendo que continúe el deslizamiento de las cadenas a esfuerzos menores. Sin embargo, finalmente las cadenas quedan casi paralelas y cercanas entre sí; para terminar la deformación y el proceso de fractura se requieren esfuerzos mayores para vencer los fuertes enlaces Van der Waals existentes entre las cadenas más estrechamente alineadas.

EJEMPLO 15-9

Un polímero amorfo se estira en un ensayo de tensión. Una vez aplicada una cantidad suficiente de esfuerzo se observa el inicio del encuellamiento en un punto de la probeta. Sin embargo, este encuellamiento desaparece al seguir incrementándose el esfuerzo. Explique este comportamiento.

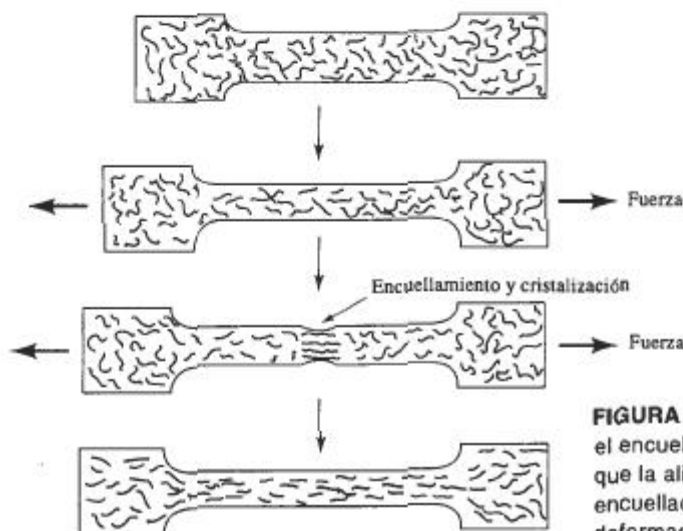


FIGURA 15-17 En los polímeros amorfos el encuellamiento no es estable debido a que la alineación local endurece la región encuellada, lo que reduce su velocidad de deformación.

SOLUCIÓN

Normalmente, cuando el encuellamiento se inicia, la sección transversal más pequeña hace que el esfuerzo en la zona de encuellamiento aumente y ésta se acelera. Sin embargo, durante el ensayo de tensión, las cadenas en la estructura amorfa se enderezan y el polímero se hace más cristalino (figura 15-17). Al empezar el encuellamiento, las cadenas en ese sitio se alinean y ese punto del polímero queda suficientemente resistente como para seguir deformándose. En consecuencia, la deformación continúa en el resto del polímero y no en la zona de encuellamiento, hasta que ésta desaparece.

Viscoelasticidad La capacidad de un esfuerzo para provocar el deslizamiento de cadenas y la deformación plástica está relacionada con el tiempo y la rapidez de deformación. Si el esfuerzo se aplica lentamente (una rapidez de deformación lenta), las cadenas se deslizan fácilmente una al lado de otra; si se aplica con rapidez, no ocurre deslizamiento y el polímero se comporta de manera frágil.

La dependencia de las deformaciones elástica y plástica de los termoplásticos con el tiempo se explica mediante el comportamiento viscoelástico del material. A bajas temperaturas o a altas velocidades de carga, el polímero se comporta como cualquier otro material sólido, como los metales o los cerámicos. En la región elástica, el esfuerzo y la deformación están directamente relacionados. Sin embargo, a altas temperaturas, o a bajas velocidades, el material se comporta como líquido viscoso. Este comportamiento viscoelástico ayuda a explicar por qué el polímero se deforma bajo carga y también permite conformar el polímero convirtiéndolo en productos útiles.

La viscosidad del polímero describe la facilidad con la cual las cadenas se mueven, causando deformación. La viscosidad η , según se describe en el capítulo 14 y, de nuevo, en la figura 15-18, es

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dz}, \quad (15-5)$$

donde τ es el esfuerzo cortante, el cual hace que las cadenas adyacentes se deslicen y dv/dz es el gradiente de velocidad, que está relacionado con la rapidez de desplazamiento de las cadenas,

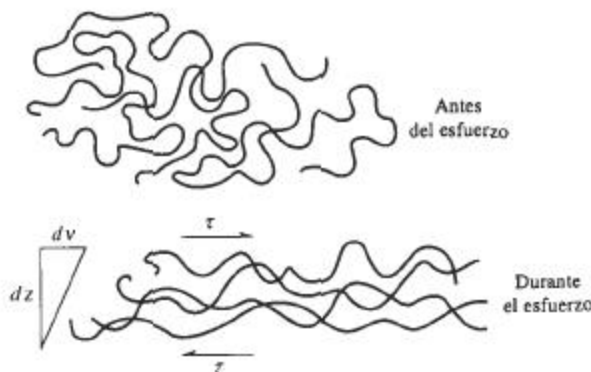


FIGURA 15-18 Un esfuerzo cortante τ hace que las cadenas de polímero se deslicen una sobre otra por flujo viscoso. El gradiente de velocidad, dv/dz , produce un desplazamiento de las cadenas, que depende de la viscosidad η del polímero.

una en relación con otra. El efecto de la temperatura sobre la viscosidad, como fue descrito en los vidrios cerámicos es

$$\eta_0 \exp\left(\frac{Q_n}{RT}\right), \quad (15-6)$$

donde η_0 es una constante y Q_n es la energía de activación, que está relacionada con la facilidad con la cual las cadenas se deslizan una al lado de otra. Conforme se incrementa la temperatura, el polímero es menos viscoso y se deforma con mayor facilidad.

Termofluencia En los polímeros amorfos, la energía de activación y la viscosidad son bajas, y el polímero se deforma con esfuerzos reducidos. Cuando al polímero se le aplica un esfuerzo constante sufre con rapidez una deformación, conforme los segmentos de cadena se deforman. A diferencia de los metales o de los cerámicos, la deformación no llega a un valor constante (figura 15-19). En vez de ello, debido a la baja viscosidad la deformación sigue

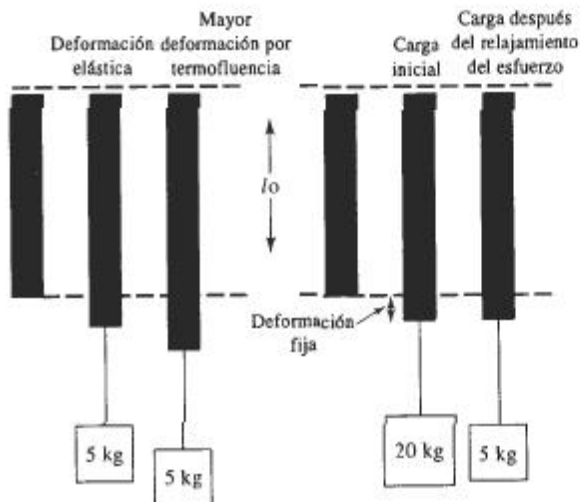


FIGURA 15-19 Comparación de la termofluencia y el relajamiento de esfuerzo. En la termofluencia (a), una carga constante hace que el polímero llegue a deformarse con el transcurso del tiempo. Sin embargo, en el caso del relajamiento del esfuerzo (b) el polímero está alargado una cantidad fija y, a lo largo del tiempo, el esfuerzo (o peso) deberá reducirse si se desea mantener una deformación fija.

incrementándose con el tiempo, conforme las cadenas se deslizan lentamente una al lado de otra. Esta condición describe la *termofluencia* del polímero y ocurre en algunos polímeros incluso a temperatura ambiente. La velocidad de termofluencia se incrementa ante esfuerzos y temperaturas superiores (reduciendo la viscosidad).

Se pueden utilizar varias técnicas para diseñar un componente a partir de los datos de termofluencia. También para los polímeros se pueden observar curvas de esfuerzo-ruptura similares a las descritas en el capítulo 6 (figura 15-20). Para un esfuerzo aplicado y una temperatura de operación conocidos, podrá determinarse el tiempo de servicio antes de que falle el componente.

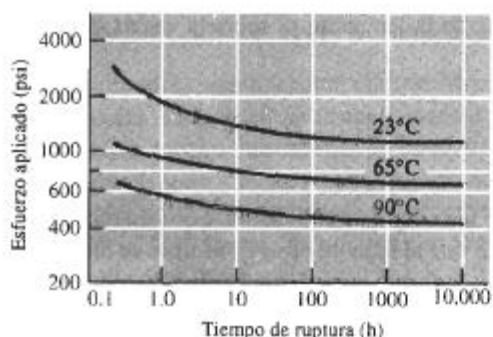


FIGURA 15-20 Efecto de la temperatura sobre el comportamiento esfuerzo ruptura, de un polietileno de alta densidad.

Otro método para representar datos de termofluencia consiste en medir la deformación en función del tiempo y del esfuerzo aplicado (figura 15-21). El efecto del tiempo sobre las curvas de termofluencia a menudo se puede representar mediante

$$\varepsilon(t) = at^n, \quad (15-7)$$

donde $\varepsilon(t)$ es la deformación que depende del tiempo, en tanto que a y n son constantes para un esfuerzo y una temperatura dados. Al predeterminar el esfuerzo máximo permisible durante la vida útil del polímero, es posible calcular el esfuerzo máximo aplicado y diseñar el componente.

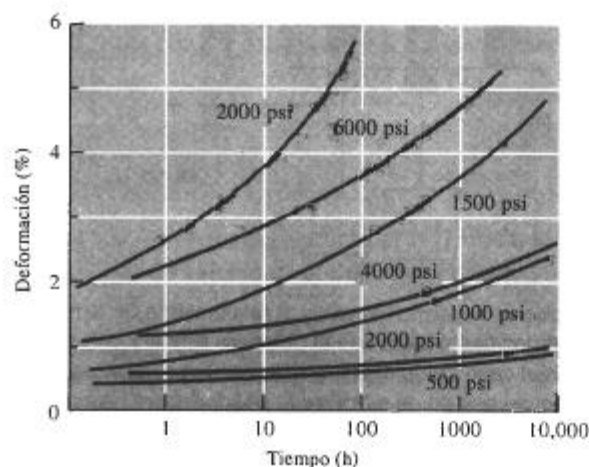


FIGURA 15-21 Curvas de termofluencia para el acrílico (PMMA) (líneas a color) y para el polipropileno (líneas negras) a 20°C y con varios esfuerzos aplicados.

EJEMPLO 15-10

Diseño de una pieza de polímero resistente a la termofluencia

Una pieza de polímero de 12 plg de largo debe resistir una fuerza a la tensión de 300 libras a 20°C y debe ser capaz de sobrevivir durante 1000 horas sin que ocurra más del 2% de cambio en su longitud. Diseñe el componente.

SOLUCIÓN

Se pueden utilizar las curvas de termofluencia de la figura 15-21 para diseñar el componente. Al comparar el polipropileno (que cuesta aproximadamente \$0.50/lb) con el acrílico (que cuesta aproximadamente \$1.30/lb), a las 1000 horas se encuentra que el esfuerzo máximo permisible para el polipropileno es de aproximadamente 1050 psi y el correspondiente para el acrílico es de más o menos 4000 psi. Para resistir una fuerza a la tensión de 300 libras, el área transversal del componente deberá ser

$$\text{polipropileno: } A = \frac{F}{\sigma} = \frac{300 \text{ lb}}{4000 \text{ psi}} = 0.286 \text{ plg}^2$$

$$\text{acrílico: } A = \frac{F}{\sigma} = \frac{300 \text{ lb}}{4000 \text{ psi}} = 0.075 \text{ plg}^2$$

La densidad del polipropileno (PP) es de $0.90 \text{ g/cm}^3 = 0.032 \text{ lb/plg}^3$ y la densidad del acrílico es de $1.22 \text{ g/cm}^3 = 0.044 \text{ libras/plg}^3$.

Para PP, el costo es $\approx (\$0.50/\text{lb}) (0.286 \text{ plg}^2) (12 \text{ plg}) (0.032 \text{ libras/plg}^3) = \0.055

En el caso del acrílico, su costo es $= (\$1.30/\text{lb}) (0.075 \text{ plg}^2)(12 \text{ plg}) (0.044 \text{ libras/plg}^3) = \0.051 .

Dado que el acrílico es más resistente a la termofluencia, el componente puede ser más pequeño y económico, aun cuando el acrílico sea tres veces más costoso que el polipropileno. ■

Una tercera medida de las propiedades de un polímero a las altas temperaturas y a la termofluencia es la **temperatura de deflexión** bajo carga, que es la temperatura a la cual una viga presentará deformación bajo una carga estándar. Una temperatura alta de deflexión indica una buena resistencia a la termofluencia, y permite comparar diversos polímeros. Las temperaturas de deflexión para varios polímeros se muestran en la tabla 15-4, la cual proporciona la temperatura requerida para causar una deflexión de 0.01 plg bajo una carga de 264 psi en el centro de una barra que descansa sobre soportes separados 4 plg.

Relajación de esfuerzo Un polímero también puede quedar sujeto a deformación constante. A fin de producir una deformación fija, inicialmente debe aplicarse un esfuerzo específico. En un metal o en un producto cerámico, el esfuerzo requerido para mantener esta deformación se mantendría constante. Sin embargo, las cadenas del polímero fluyen de manera viscosa,

TABLA 15-4 Temperatura de deflexión para polímeros seleccionados en el caso de una carga de 264 psi

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

reduciéndose el esfuerzo en el material (figura 15-19). Esto se conoce como **relajación del esfuerzo** e, igual que la termofluencia, es consecuencia del comportamiento viscoelástico del polímero. Quizás el ejemplo más familiar de este comportamiento es una banda elástica (elastómero) estirada alrededor de varios libros. Inicialmente, la tensión de la banda es alta y ésta permanecerá tensa. Después de varias semanas, la deformación de la banda no ha sido modificada (sigue rodeando completamente los libros), pero el esfuerzo se habrá reducido, esto es, la banda ya no estará tensa.

La rapidez a la cual ocurre la relajación del esfuerzo está relacionada con el **tiempo de relajación** λ , que es una propiedad del polímero. El esfuerzo después del tiempo t se obtiene mediante

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\lambda), \quad (15-8)$$

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

$$\lambda = \lambda_0 \exp(Q_w/RT), \quad (15-9)$$

donde λ_0 es una constante. La relajación del esfuerzo ocurrirá más rápido a temperaturas más altas y en los polímeros con una viscosidad baja.

EJEMPLO 15-11

Diseño del esfuerzo inicial en un polímero

Una banda de poliisopreno debe mantener unido un paquete de varillas de acero durante un año. Si el esfuerzo de la banda es menor de 1500 psi, las varillas no se mantendrán sujetas firmemente. Diseñe el esfuerzo inicial que deberá aplicarse a la banda de poliisopreno al deslizarse sobre el acero. Una serie de pruebas mostraron que después de 6 semanas un esfuerzo inicial de 1000 psi se redujo a 980 psi.

SOLUCIÓN

Aunque la deformación de la banda de elastómero puede ser constante, el esfuerzo se reducirá con el transcurso del tiempo debido a relajación del esfuerzo. Se puede utilizar la ecuación 15-8, así como el resultado de las pruebas iniciales para determinar el tiempo de relajación del polímero

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \\ 980 &= 1000 \exp\left(-\frac{6}{\lambda}\right) \\ -\frac{6}{\lambda} &= \ln\left(\frac{980}{1000}\right) = \ln(0.98) = -0.0202 \\ \lambda &= \frac{6}{0.0202} = 297 \text{ semanas} \end{aligned}$$

Ahora que ya se conoce el tiempo de relajación, es posible determinar el esfuerzo que debe colocarse de manera inicial sobre la banda, a fin de que, después de un año (52 semanas), aún conserve el esfuerzo de 1500 psi.

$$\begin{aligned} 1500 &= \sigma_0 \exp(-52/297) = \sigma_0 \exp(-0.175) = 0.839\sigma_0 \\ \sigma_0 &= \frac{1500}{0.839} = 1788 \text{ psi} \end{aligned}$$

La banda de poliisopreno debe hacerse significativamente más pequeña, de manera que se pueda deslizar sobre los materiales que va a juntar con una tensión de 1788 psi. Después de un año, el esfuerzo tendrá todavía un valor de 1500 psi.

Impacto El comportamiento viscoelástico también ayuda a comprender las propiedades al impacto de los polímeros. A muy altas velocidades de deformación, como en una prueba de impacto, no hay tiempo suficiente para que las cadenas se deslicen causando deformación plástica. En estas circunstancias, los termoplásticos se comportan de manera frágil y tienen valores pobres al impacto. Como lo indicó la figura 6-13, los polímeros pueden tener una temperatura de transición. A bajas temperaturas, en un ensayo al impacto se observa comportamiento frágil, en tanto que a temperaturas más elevadas, donde las cadenas se mueven con mayor facilidad, se observa un comportamiento más dúctil.

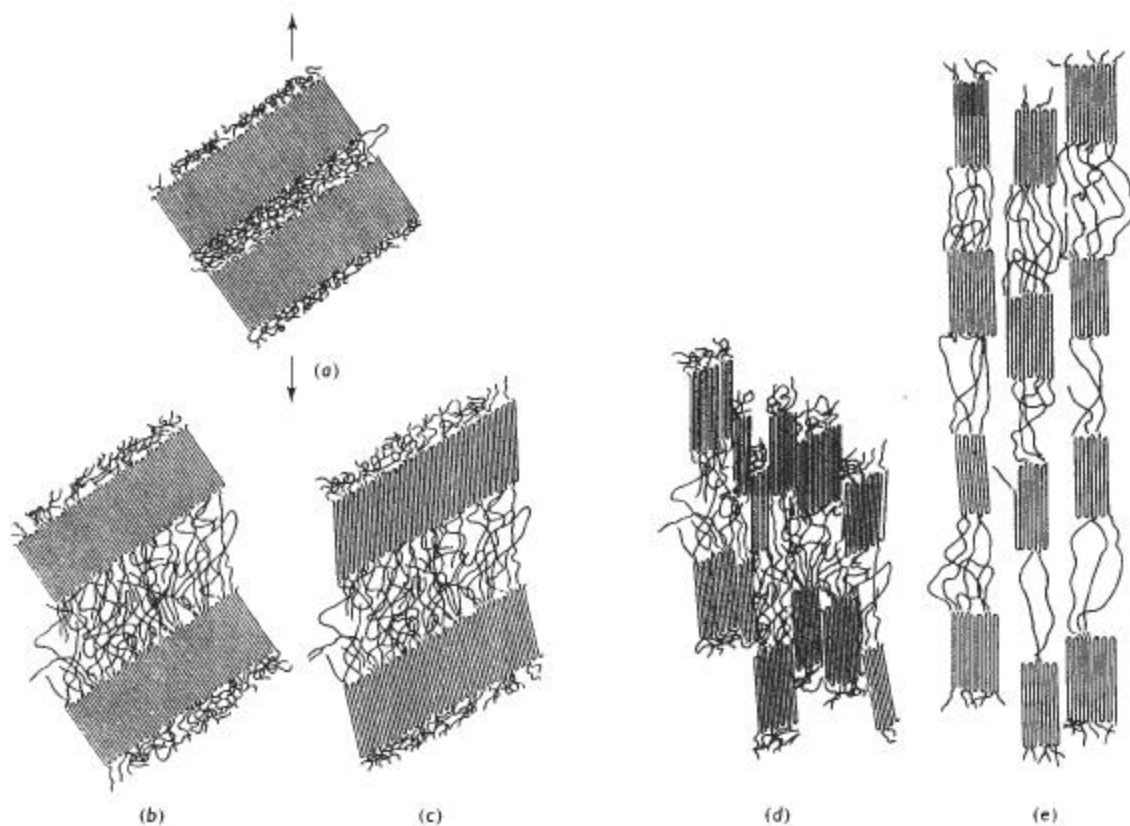


FIGURA 15-22 Deformación de un polímero semicristalino, cuya estructura original (a) incluye laminillas cristalinas separadas por cadenas amorfas. (b) Al aplicarse un esfuerzo, las laminillas se deslizan, extendiendo las cadenas que las unen. (c) Una deformación adicional inclina las cadenas dobladas en las laminillas, extendiendo las cadenas de amarre aun más. (d) Las laminillas se rompen en bloques más pequeños. (e) Los bloques cristalinos más pequeños se alinean muy de cerca, desarrollando una orientación preferencial.

Deformación de los polímeros cristalinos Varios polímeros se utilizan en estado cristalino. Como se analizó anteriormente, estos materiales nunca son totalmente cristalinos. Existen pequeñas regiones entre laminillas cristalinas y entre esferulitas cristalinas que son regiones amorfas de transición. Las cadenas poliméricas en la región cristalina se extienden hacia el interior de estas regiones amorfas, como cadenas de enlace.

Cuando al polímero se le aplica una carga de tensión, las laminillas cristalinas dentro de las esferulitas se deslizan entre sí y empiezan a separarse conforme se estiran las cadenas de enlace (figura 15-22). Los dobleces entre laminillas se inclinan y alinean en dirección de la carga de la tensión. Las laminillas cristalinas se subdividen en unidades más pequeñas, deslizándose una al lado de otra, hasta que finalmente el polímero queda formado por pequeños cristales alineados, unidos por cadenas de enlace y orientados paralelamente a la carga de tensión. Las esferulitas también cambian de forma y se alargan en dirección al esfuerzo aplicado. Ante un esfuerzo continuado, las cadenas de enlace se desenmarañan o se rompen, haciendo que el polímero falle.

Microcavidades En los termoplásticos se crean **microcavidades**, cuando las regiones de deformación plástica aparecen en dirección perpendicular a la del esfuerzo aplicado. En los termoplásticos transparentes, como algunos de los polímeros vítreos, las microcavidades producen una región traslúcida u opaca. Las microcavidades pueden crecer hasta extenderse a través de toda la sección transversal de la pieza de polímero. Pero dichas cavidades microscópicas no son grietas y, de hecho, pueden continuar soportando un esfuerzo.

La figura 15-23 describe la forma en que se pueden crear microcavidades en un polietileno semicristalino. El proceso es similar al de la deformación plástica del polímero, pero el proceso

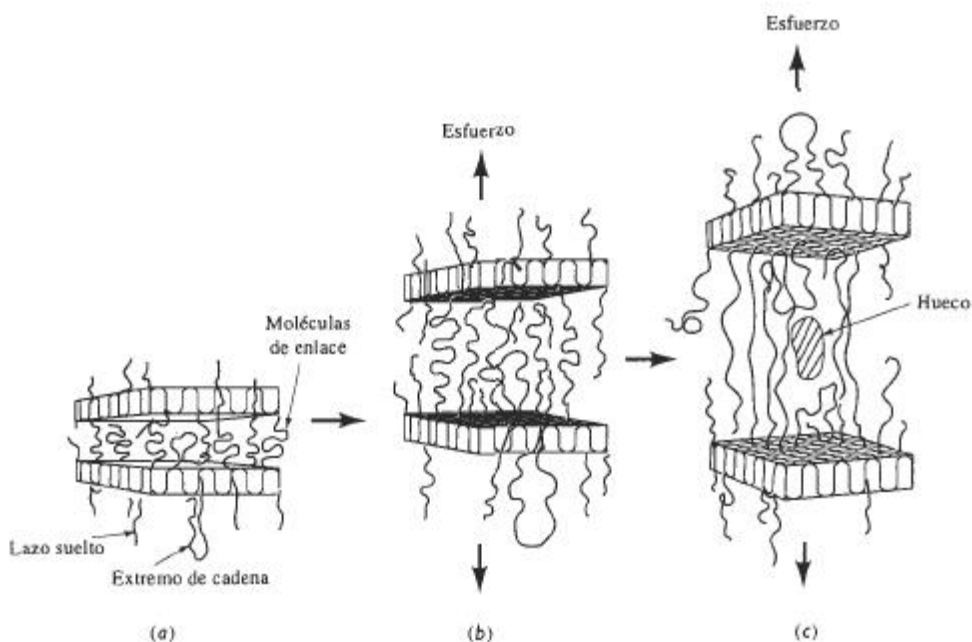


FIGURA 15-23 (a) Microcavidades en un polímero semicristalino. Al aplicarse un esfuerzo, las cadenas de enlace entre laminillas adyacentes se alargan (b) y finalmente empiezan a desenmarañarse (c). A lo largo del plano de más alta deformación pueden crearse huecos, provocando grietas y la falla del polímero.

puede avanzar incluso ante un bajo esfuerzo, a lo largo de un periodo extenso. Debido al esfuerzo, las cadenas de enlace entre laminillas cristalinas se alargan y se desenmarañan. Los aditivos dentro del polímero o los factores del entorno que reducen la temperatura de transición vítrea de las regiones amorfas, promueven este desenmarañamiento. Conforme ocurre, los bloques de polímeros se separan, formándose huecos entre bloques o entre las fibras alineadas. Un comportamiento similar ocurre en los polímeros vítreos, excepto que no hay bloques cristalinos presentes para alinearse.

Las microcavidades pueden provocar la fractura frágil del polímero (figura 15-24). Conforme estos huecos crecen quedan unidos sólo por fibrillas delgadas de polímero altamente deformado; el crecimiento y alargamiento continuo de los huecos, causado por el esfuerzo aplicado, finalmente alarga las fibrillas y reduce su diámetro hasta que fallan, creando una verdadera grieta. El crecimiento de la zona de microcavidades incrementa el esfuerzo en sus extremos, creando nuevos huecos y extendiendo la región de microcavidades como la grieta. Finalmente, la grieta llega a un tamaño que le permite su propagación rápida, causando la fractura.

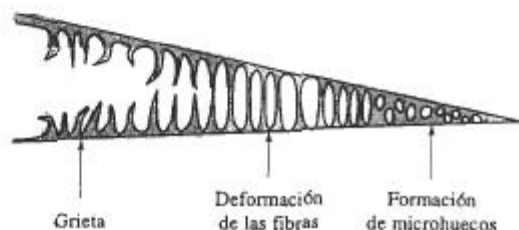


FIGURA 15-24 Se pueden formar grietas a partir de la formación de microcavidades. Conforme los huecos se alargan, las fibrillas del polímero se estiran, se adelgazan y finalmente fallan conforme la grieta se ensancha. En el extremo de la región de microcavidades se desarrolla un esfuerzo más elevado, formando más microhuecos y continuando el crecimiento de la región defectuosa.

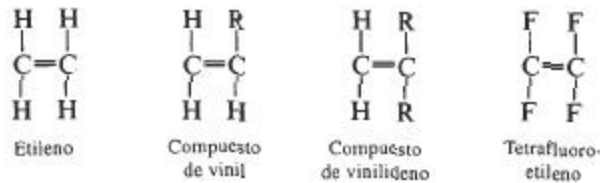
15-8 Control de la estructura y de las propiedades de los termoplásticos

Ahora que ya se han analizado los efectos de la deformación y de la temperatura, se examinarán algunas formas mediante las cuales es posible modificar y controlar las propiedades de los polímeros termoplásticos. Muchos de estos métodos se pueden agrupar en tres clases principales; control de la longitud de las cadenas individuales, control de la resistencia de los enlaces *dentro* de las cadenas y control de la resistencia de los enlaces *entre* cadenas.

Grado de polimerización Cadenas más largas, esto es, un mayor grado de polimerización, incrementan la resistencia del polímero hasta cierto punto. Conforme se incrementa la longitud de las cadenas, se enmarañan más y el polímero tiene una temperatura de fusión más elevada, una mejor resistencia y una mayor resistencia a la termofluencia. El monómero de etileno ilustra lo anterior. Típicamente el polietileno comercial tiene un bajo grado de polimerización de menos de 7000 (es decir un peso molecular menor a 200,000 g/mol). El polietileno de alto rendimiento y alta densidad tiene un grado de polimerización de hasta 18,000. Un polietileno de ultra-alto peso molecular puede tener un grado de polimerización de 150,000, lo que proporciona propiedades de impacto que exceden a las de todos los demás polímeros, además de buena resistencia y ductilidad.

Efecto de los monómeros en el enlace entre cadenas En esta sección, solamente se consideran los **homopolímeros**. Estos polímeros contienen unidades de repetición idénticas. En los homopolímeros, el tipo de monómero influye en la unión entre cadenas y en la capacidad de las mismas para girar o deslizarse entre ellas al aplicarles un esfuerzo.

A continuación se examinan monómeros que contienen sólo dos átomos de carbono en la cadena principal



En lo anterior, *R* puede ser uno o más tipos de átomos o grupos de átomos. La tabla 15-5 muestra las unidades de repetición y las aplicaciones típicas para varios de estos polímeros. En el polietileno, las cadenas lineales giran y se deslizan fácilmente al aplicarles un esfuerzo, y no se forman uniones polares fuertes entre cadenas; por tanto, el polietileno tiene baja resistencia.

En los *compuestos de vinil* uno de los átomos de hidrógeno ha sido remplazado por un átomo o grupo de átomos *distinto*. Cuando *R* es cloro, se produce *cloruro de polivinilo (PVC)*; cuando *R* es CH_3 , se produce *polipropileno (PP)*; la adición de un anillo de benceno da *poliestireno (PS)*; y un grupo CN resulta en *poliacrilonitrilo (PAN)*. Generalmente, se obtiene un arreglo cabeza-cola de unidades de repetición (figura 15-25). Cuando se remplazan dos de los átomos de hidrógeno, el monómero es un *compuesto de vinilideno*, del cual son ejemplos importantes el *cloruro de polivinilideno* (base para el "Saran Wrap") y el *polimetilmetacrilato* (acrílicos como lucita y plexiglás).

El efecto de agregar otros átomos o grupos de átomos a la cadena principal de carbono en lugar de los átomos de hidrógeno, se ilustra con las propiedades típicas que se incluyen en la tabla 15-6. Átomos grandes, como el de cloro o grupos de átomos como los de metil (CH_3) o de benceno dificultan a las cadenas su rotación, estirado, *desenmarañado* y *deformación por flujo* viscoso, al aplicarles un esfuerzo o al incrementarse la temperatura. Estas condiciones originan resistencia, rigidez y temperaturas de fusión más altas en el caso del polietileno. Además, algunos de los átomos o grupos de átomos más polares proporcionan enlaces Van der Waals más fuertes entre las cadenas.

El átomo de cloro en el PVC y el grupo carbono-nitrógeno en el PAN son fuertemente atraídos por uniones hidrógeno con los átomos de hidrógeno de cadenas adyacentes.

En el politetrafluoroetileno (PTFE o teflón), los cuatro átomos de hidrógeno son remplazados por flúor. El monómero de nuevo es simétrico y la resistencia del polímero no es mucho mayor



FIGURA 15-25 Disposición cabeza-cola en comparación con cabeza-cabeza de las unidades de repetición. La más típica es la disposición cabeza-cola.

TABLA 15-5 Unidades de repetición y aplicaciones para termoplásticos por adición seleccionados




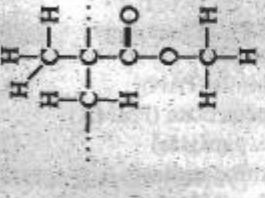
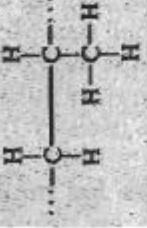

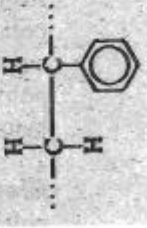
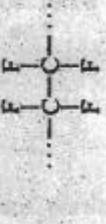
Polímero	Unidad de repetición	Aplicaciones	Polímero	Unidad de repetición	Aplicaciones
Poliétileno (PE)		Películas para empaque, aislamiento de conductores, botellas blandas, tuberías, elementos caseros	Poliacrilonitrilo (PAN)		Fibras textiles, precursor para fibras de carbón, recipientes para alimentos
Cloruro de polivinilo (PVC)		Tuberías, válvulas, coples, loseta de piso, aislamiento para conductores, techos de vinil para automóviles	Polimetilmetacrilato (PMMA) (acrílico-plexiglas)		Ventanas, parabrisas, recubrimientos, lentes de contacto rígidos, sellalizaciones iluminadas internamente
Polipropileno (PP)		Tanques, fibras para alfombras, cuerdas, empaque	Policlorotrifluoroetileno		Componentes para válvulas, juntas, tuberías, aislamiento eléctrico
Poliestireno (PS)		Empaques y espumas aislantes, paneles de iluminación, componentes de aparatos, rejillas para hueco	Politetrafluoroetileno (teflón) (PTFE)		Sellos, válvulas, recubrimientos no adherentes

TABLA 15-6 Propiedades de termoplásticos seleccionados

	Resistencia a la tensión (psi)	Elonga- ción %	Módulo elástico (psi)	Densidad (g/cm ³)	Impacto Izod (pies libra/plg)
Poliétileno (PE):					
Baja densidad	3,000	800	40,000	0.92	9.0
Alta densidad	5,500	130	180,000	0.96	4.0
Ultra alto peso molecular	7,000	350	100,000	0.934	30.0
Cloruro de polivinilo (PVC)	9,000	100	600,000	1.40	
Polipropileno (PP)	6,000	700	220,000	0.90	1.0
Poliestireno (PS)	8,000	60	450,000	1.06	0.4
Poliacrilonitrilo (PAN)	9,000	4	580,000	1.15	4.8
Polimetilmetacrilato (PMMA)					
(acrílico, plexiglás)	12,000	5	450,000	1.22	0.5
Policlorotrifluoroetileno	6,000	250	300,000	2.15	2.6
Politetrafluoroetileno					
(PTFE, teflón)	7,000	400	80,000	2.17	3.0
Polioximetileno (POM)					
(acetal)	12,000	75	520,000	1.42	2.3
Poliámida (PA) (nylon)	12,000	300	500,000	1.14	2.1
Poliéster (PET)	10,500	300	600,000	1.36	0.6
Policarbonato (PC)	11,000	130	400,000	1.20	16.0
Poliimida (PI)	17,000	10	300,000	1.39	1.5
Polietereterketona (PEEK)	10,200	150	550,000	1.31	1.6
Sulfuro de polifenileno (PPS)	9,500	2	480,000	1.30	0.5
Sulfona de poliéter (PES)	12,200	80	350,000	1.37	0.6
Poliamidamida (PAI)	27,000	15	730,000	1.39	4.0

que la del polietileno. Sin embargo, el enlace C—F permite que el PTFE tenga un alto punto de fusión, con la ventaja adicional de bajo coeficiente de fricción y la no adherencia, que hacen al polímero útil tanto para cojinetes como para utensilios de cocina.

Según se ilustra en la figura 15-26, polímeros simples como el polietileno, el cloruro de polivinilo, el poliestireno y el polipropileno son los de más uso y siempre están disponibles a bajo costo (tabla 15-7).

Efecto de los monómeros en los enlaces entre cadenas Un gran número de polímeros, que típicamente se utilizan para aplicaciones especiales y en cantidades relativamente pequeñas, se forman a partir de monómeros complejos, con frecuencia por el mecanismo de condensación. En la cadena se pueden incorporar anillos o grupos aromáticos de oxígeno, nitrógeno, azufre y benceno. La tabla 15-8 expone las unidades de repetición y las aplicaciones típicas para varios de estos polímeros complejos. El polioximetileno o el acetal es un ejemplo sencillo, en el cual la cadena principal contiene átomos alternantes de carbono y oxígeno. Varios de estos polímeros, incluyendo las poliimididas y el polietereterketona (PEEK), son materiales aeroespaciales importantes.

Como los enlaces entre cadenas son más resistentes, la rotación y el deslizamiento de éstas es más difícil, lo que resulta en resistencias más elevadas, en mayor rigidez y en más altos

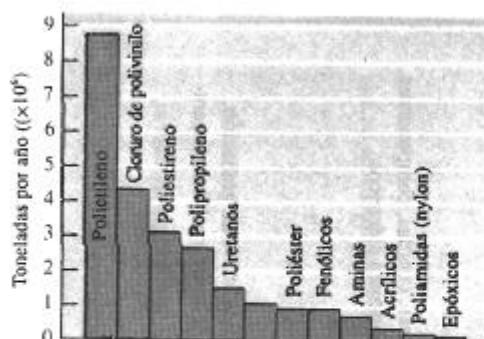


FIGURA 15-26 Consumo anual típico de varios polímeros en Estados Unidos. Todos los demás corresponden a menos de 3 millones de toneladas.


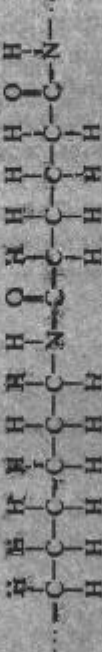

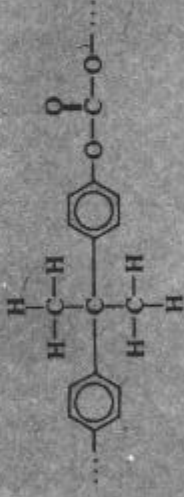
puntos de fusión que los polímeros por adición simples (tabla 15-2). En algunos casos, particularmente en los policarbonatos, se pueden obtener buenas propiedades al impacto a partir de estas complejas cadenas (tabla 15-6).





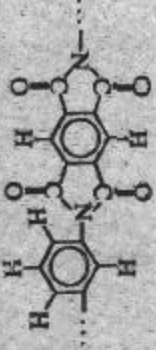
Polímeros cristalinos líquidos Algunas de las cadenas termoplásticas complejas se hacen tan rígidas que funcionan como varillas, incluso cuando se calientan por encima del punto de fusión. Estos materiales son **polímeros cristalinos líquidos** (LCP). Algunos poliésteres aromáticos y poliamidas aromáticas o **aramidas** son ejemplos de polímeros cristalinos líquidos, y se utilizan como fibras de alta resistencia (según se verá en el capítulo 16). El kevlar, una poliamida aromática, es el más conocido de los LCP y se utiliza como fibra de refuerzo para aplicaciones aeroespaciales y para chalecos a prueba de balas.

TABLA 15-7 Costo aproximado de los polímeros en bruto (1988)

Polímero	Dólares por libra
Polietileno (baja densidad)	0.40
(ultra alto peso molecular)	1.10
Poliestireno	0.30
Cloruro de polivinilo	1.25
Polimetilmetacrilato	1.30
Polipropileno	0.50
Acetal	1.85
Poliéster (PET)	1.70
Nylon-6,6 (poliamida)	2.20
Policarbonato	2.10
PEEK	21.50
Polieterimida	4.80
ABS	1.20
Polímero cristalino líquido	16.00
Polibutileno	1.45
Elastómero termoplástico	1.80
Amina	1.00
Fenólicos	0.60

TABLA 15-8 Unidades de repetición y aplicaciones de termoplásticos complejos

Polímero	Unidad de repetición	Aplicaciones
Polioximetileno (acetal)(POM)		Accesorios de plomería, plumas, cojinetes, engranes, aspas de ventilador
Poliamida (nylon) (PA)		Cojinetes, engranes, fibras, cuerdas, componentes de automotores, componentes eléctricos
Poliéster (PET)		Fibras, película fotográfica, cinta de grabación, contenedores de agua caliente, recipientes para bebidas
Policarbonato (PC)		Carcasas eléctricas y aparatos, componentes automotrices, cascos de futbol americano, botellas retornables

Poliamida (PI)		Adhesivos, tableros de circuito, fibras para el transbordador espacial
Polietereterketona (PEEK)		Aislamientos y recubrimientos eléctricos de alta temperatura
Sulfuro de polifenileno (PPS)		Recubrimientos, componentes para manejo de fluidos, componentes electrónicos, componentes para secadores de pelo
Sulfona de poliéter (PES)		Componentes eléctricos, cafeteras, secadores de pelo, componentes de hornos de microondas
Poliamidaimida (PAI)		Componentes electrónicos, aplicaciones aeroespaciales y automotrices

Ramificación La **ramificación** ocurre cuando un átomo unido a la cadena lineal principal es eliminado y remplazado por otra cadena lineal (figura 15-27). Esto puede ocurrir varias veces cada 100 átomos de carbono en la cadena principal del polímero. La ramificación reduce la tendencia a la cristalización y a la compactación de las cadenas, reduciendo, por lo tanto, su densidad, su rigidez y la resistencia del polímero. El polietileno de baja densidad (LD), que tiene muchas ramificaciones, es más débil que el polietileno de alta densidad (HD), que prácticamente no tiene ramificaciones (tabla 15-6).

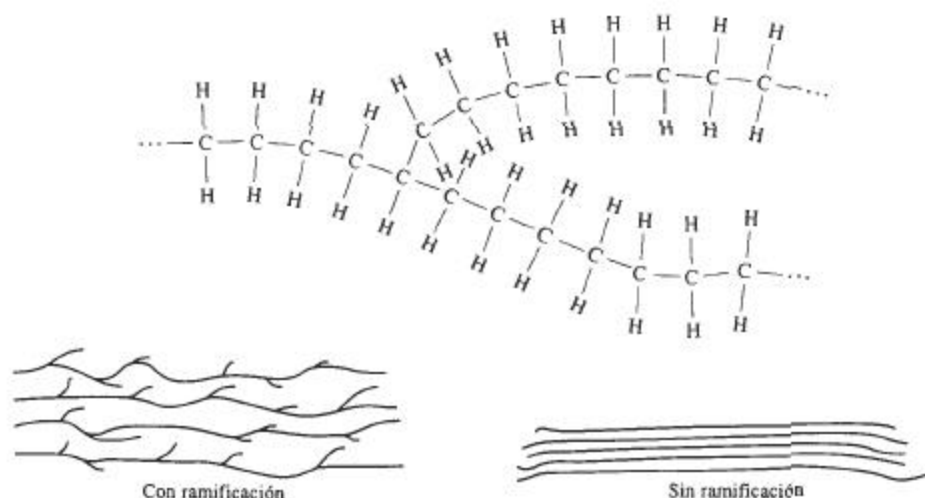


FIGURA 15-27 La ramificación puede ocurrir en los polímeros lineales y hace más difícil la cristalización.

Copolímeros Los **copolímeros** son cadenas de adición lineal compuestas de dos o más tipos de moléculas. El ABS, compuesto de acrilonitrilo butadieno (un elastómero sintético) y de estireno es uno de los materiales poliméricos más comunes (figura 15-28). El estireno y el acrilonitrilo forman un copolímero lineal (SAN) que sirve de matriz. El estireno y el butadieno también forman un polímero lineal, el caucho BS que actúa como material de relleno. La combinación de ambos copolímeros le da al ABS una excelente combinación de resistencia, rigidez y tenacidad.

Otro copolímero común contiene unidades de repetición de etileno y propileno. En tanto que el polietileno y el polipropileno se cristalizan con facilidad, el copolímero se mantiene amorfo. Cuando éste es entrelazado, se comporta como un elastómero.

El arreglo de los monómeros en un copolímero puede tomar varias formas (figura 15-29). Éstas incluyen polímeros alternados, polímeros aleatorios, polímeros en bloque y copolímeros injertados.

Tacticidad Cuando se forma un polímero a partir de unidades de repetición no simétricas, la estructura y las propiedades quedan determinadas por la posición de los átomos o grupos de átomos no simétricos. Esta situación se conoce como **tacticidad** o estereoisomerismo. En el arreglo sindiotáctico, los átomos o grupos de átomos ocupan alternativamente posiciones en lados opuestos de las cadenas lineales. Los átomos están todos en el mismo lado de la cadena

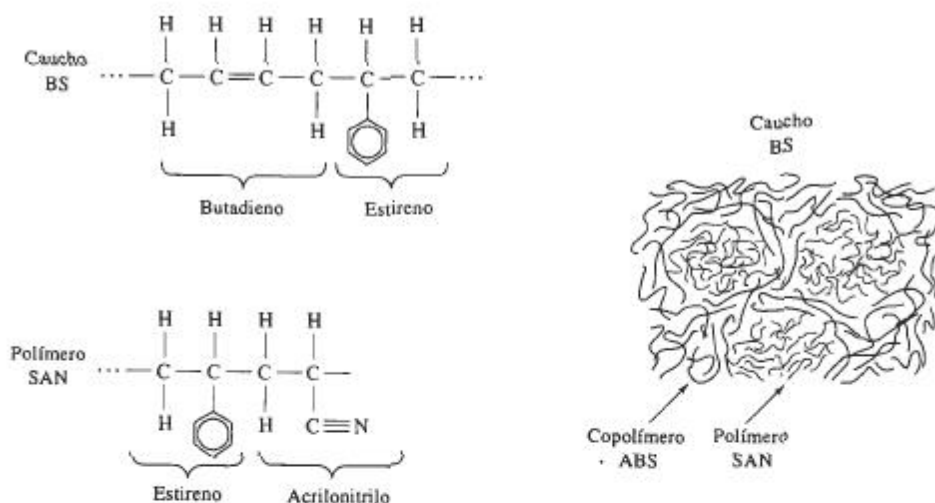


FIGURA 15-28 La copolimerización produce el polímero ABS, que realmente está conformado por dos copolímeros injertados, el SAN y el BS.

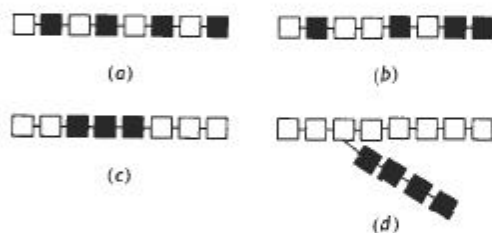
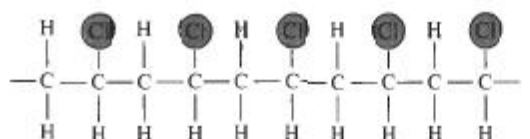


FIGURA 15-29 Cuatro tipos de copolímero: (a) monómeros alternos, (b) monómeros aleatorios, (c) copolímeros en bloque y (d) copolímeros injertados. Los bloques abiertos presentan un tipo de monómero; los bloques sólidos representan un segundo tipo de monómero.

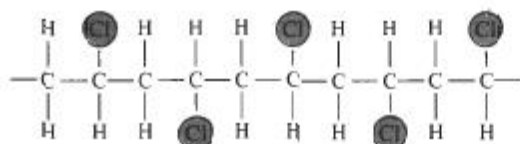
en los polímeros *isotácticos*, en tanto que la disposición de los átomos es aleatoria en los polímeros *atácticos* (figura 15-30).

La estructura atáctica, que es la menos regular y la menos previsible, tiende a generar un empaquetamiento pobre, poca densidad, bajas resistencias y rigidez, y mala resistencia al calor o al ataque químico. Los polímeros atácticos tienen más probabilidades de presentar una estructura amorfa con una temperatura de transición vítrea alta. Un buen ejemplo de la importancia de la tacticidad ocurre en el polipropileno. El polipropileno atáctico es un polímero amorfo en forma de cera, con malas propiedades mecánicas, en tanto que el polipropileno isotáctico puede cristalizarse y es uno de los polímeros comerciales de uso más extendido.

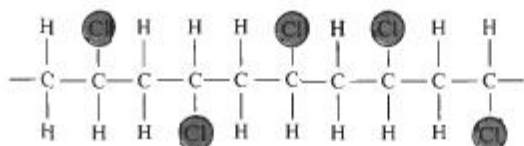
Cristalización y deformación Como se ha visto anteriormente, promover la cristalización del polímero también ayuda a incrementar su densidad, su resistencia al ataque químico y sus propiedades mecánicas, incluso a temperaturas más altas; todo lo anterior debido a una unión más fuerte entre cadenas. Además, la deformación endereza y alinea las cadenas, produ-



(a)



(b)



(c)

FIGURA 15-30 Tres posibles arreglos de monómeros no simétricos: (a) isotáctico, (b) sindiotáctico y (c) atáctico.

ciendo una orientación preferencial. La deformación de un polímero se utiliza para producir fibras con propiedades mecánicas en la dirección de la fibra que exceden a las de muchos metales y materiales cerámicos.

Mezclas y aleaciones Es posible mejorar las propiedades mecánicas de muchos termoplásticos mediante mezclas y aleaciones. Al mezclar un elastómero no miscible con el termoplástico, se produce un polímero de dos fases, como en el ABS. El elastómero no se introduce en la estructura como un copolímero, pero en cambio contribuye a absorber energía y a mejorar la tenacidad. Los policarbonatos utilizados para producir cabinas transparentes de aeronaves son endurecidos de esta manera mediante elastómeros.

EJEMPLO 15-12

Compare las propiedades mecánicas del polietileno LD, del polietileno HD, del cloruro de polivinilo, del polipropileno y del poliestireno, y explique las diferencias en función de su estructura.

SOLUCIÓN

Obsérvese la resistencia máxima a la tensión y el módulo de elasticidad correspondiente a cada polímero.

Polímero	Resistencia a la tensión (psi)	Módulo de elasticidad (ksi)	Estructura
Poliétileno LD	3000	40	Altamente ramificado, estructura amorfa con monómeros simétricos.
Poliétileno HD	5500	180	Estructura amorfa con monómeros simétricos pero muy poca ramificación
Polipropileno	6000	220	Estructura amorfa con pequeños grupos laterales de metilo
Poliestireno	8000	450	Estructura amorfa con grupos laterales de benceno
Cloruro de polivinilo	9000	600	Estructura amorfa con grandes átomos de cloro como grupos laterales

Se puede concluir que:

1. La ramificación, que reduce la densidad y el empaquetamiento de las cadenas, disminuye las propiedades mecánicas del polietileno.
2. La adición a la cadena de átomos o de grupos de átomos distintos al hidrógeno incrementa la resistencia y la rigidez. El grupo metilo en el polipropileno consigue alguna mejora, el anillo de benceno del estireno proporciona mejores propiedades y el átomo de cloro en el cloruro de polivinilo aporta un gran incremento en propiedades.

15-9 Elastómeros (hules)

Un cierto número de polímeros lineales naturales y sintéticos conocidos como *elastómeros* presentan gran cantidad de deformación elástica al aplicarles una fuerza. Bandas elásticas, llantas de automóviles, empaques en forma de anillos en O, mangueras y aislamiento para conductores eléctricos son usos comunes de estos materiales.

Isómeros geométricos Algunos monómeros, con estructuras diferentes aunque tengan una misma composición, se conocen como **isómeros geométricos**. El isopreno o caucho natural es un ejemplo importante (figura 15-31). El monómero incluye dos enlaces dobles entre átomos de carbono; este tipo de monómero se conoce como un **dieno**. La polimerización ocurre al romper los dos enlaces dobles, creando en el centro de la molécula un enlace doble nuevo y sitios activos en ambos extremos.

En la forma *trans* del isopreno, el átomo de hidrógeno y el grupo metilo en el centro de la unidad de repetición se localizan en lados opuestos del enlace doble recién formado. Este arreglo forma cadenas relativamente rectas; el polímero cristalino forma un polímero rígido duro, que se llama *gutapercha*.

Sin embargo, en la forma *cis*, el átomo de hidrógeno y el grupo metilo se localizan en el mismo lado del enlace doble. Esta geometría diferente hace que las cadenas poliméricas se desarrollen con una estructura altamente enroscada, evitando una gran compactación y gene-

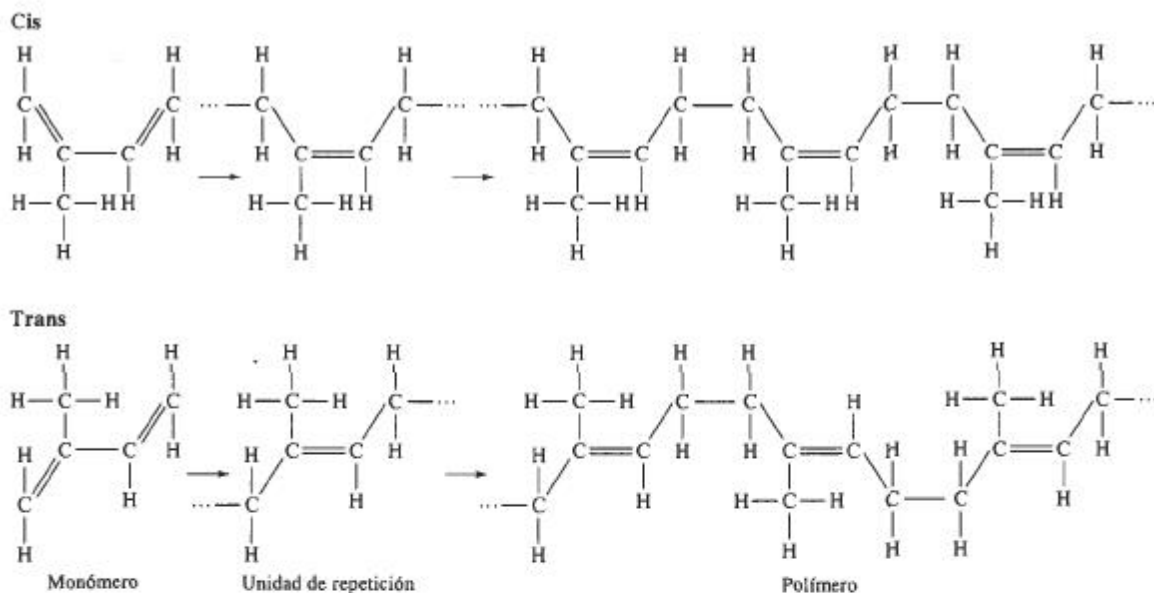


FIGURA 15-31 Estructuras *cis* y *trans* del isopreno.

rando un polímero cauchótico amorfo. Si al *cis* isopreno se le aplica un esfuerzo, el polímero se comporta de manera viscoelástica. Las cadenas se desenroscan y los enlaces se estiran produciendo una deformación elástica, pero las cadenas también se deslizan entre sí, produciendo una deformación plástica no recuperable. El polímero se comporta como un termoplástico en vez de elastómero (figura 15-32).

Enlaces cruzados Se puede evitar la deformación plástica viscosa y al mismo tiempo mantener una gran deformación elástica mediante **enlaces cruzados** de las cadenas. La **vulcanización**,

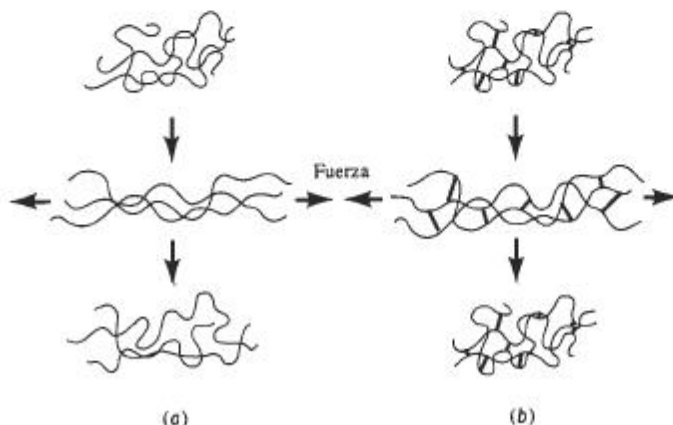


FIGURA 15-32 (a) Cuando un elastómero no contiene enlaces cruzados, la aplicación de una fuerza causa a la vez deformación elástica y plástica; una vez removida la carga, el elastómero queda permanentemente deformado. (b) Cuando existen enlaces cruzados, el elastómero quizá puede sufrir una deformación elástica grande; sin embargo, al eliminar la carga, el elastómero vuelve a su forma original.

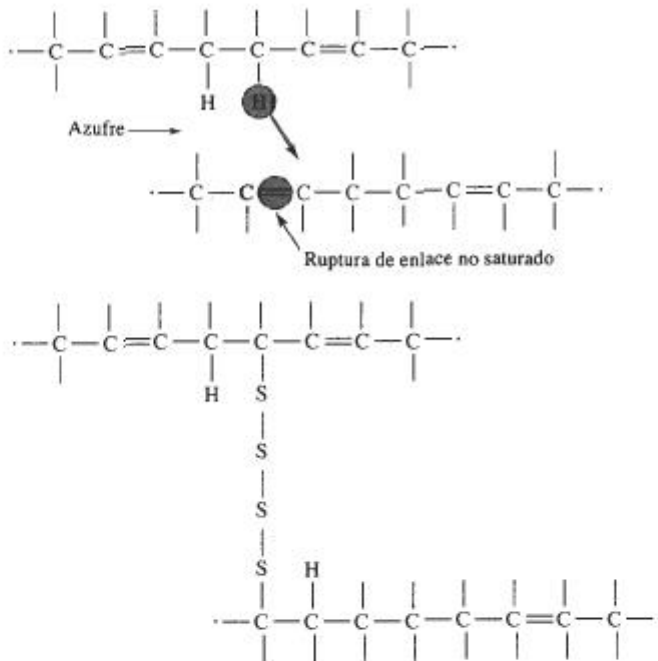


FIGURA 15-33 Enlaces cruzados en las cadenas de poliisopreno, que pueden formarse al introducir cadenas de átomos de azufre. Los sitios de fijación de las cadenas de azufre aparecen mediante el reacomodo o pérdida de un átomo de hidrógeno, o por ruptura de un enlace no saturado.

que utiliza átomos de azufre es un método común para formar enlaces cruzados. La figura 15-33 describe la forma en que se pueden enlazar cadenas de polímeros mediante tiras de átomos de azufre, al procesar el material y conformarlos a temperaturas de aproximadamente 120 a 180°C. Los pasos de la formación de enlaces cruzados pueden incluir el reacomodo de un átomo de hidrógeno y el remplazo de uno o más de los enlaces dobles por enlaces sencillos. El proceso de ligadura no es reversible. En consecuencia, el elastómero no es fácilmente reciclable.

La curva esfuerzo deformación de un elastómero aparece en la figura 15-34. Toda la curva representa deformación elástica; por lo que los elastómeros presentan un comportamiento elástico no lineal. Inicialmente, se reduce el módulo de elasticidad por el desenroscado de las cadenas. Sin embargo, una vez extendidas las cadenas, ocurre deformación elástica adicional al estirarse los enlaces, con un módulo de elasticidad más elevado.

La elasticidad del caucho se determina mediante el número de enlaces cruzados, o la cantidad de azufre agregada al material. Bajas adiciones de azufre dejan al caucho blando y flexible, como en las bandas elásticas y los guantes de hule. Si se incrementa el contenido de azufre, se limita el desenroscado de cadenas y el caucho se hace más duro, más rígido y más frágil, como el que se utiliza en los montajes de motor. Típicamente, se agrega del 0.5 al 5 por ciento de azufre para formar en los elastómeros los enlaces cruzados.

Elastómeros típicos Los elastómeros, que son polímeros amorfos, no se cristalizan fácilmente durante su proceso. Tienen una baja temperatura de transición vítrea y las cadenas se pueden deformar elásticamente con facilidad al aplicar una fuerza. Los elastómeros típicos (tablas 15-9 y 15-10) cumplen con estos requisitos.

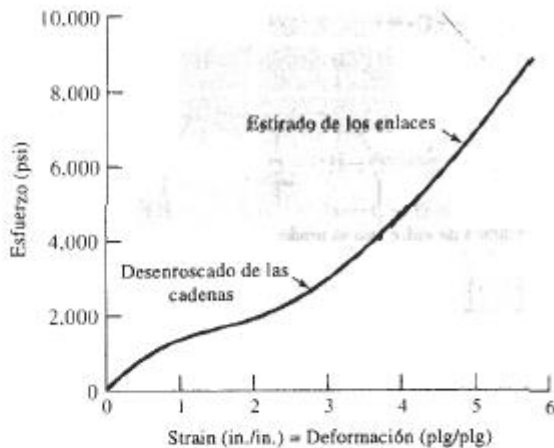


FIGURA 15-34 Curva esfuerzo-deformación de un elastómero. Casi toda la deformación es elástica; por tanto, el módulo de elasticidad varía conforme cambia la deformación.

El poliisopreno es un caucho natural. El policloropreno o neopreno es un material común para mangueras y aislamientos eléctricos. Muchos de los elastómeros sintéticos de importancia son copolímeros. El caucho de butadienoestireno (BS), que también es uno de los componentes del ABS (figura 15-28) se utiliza en llantas de automóvil. Otros elastómeros importantes son las siliconas, que se basan en cadenas compuestas de átomos de silicio y oxígeno. Los cauchos de silicón proporcionan resistencia a altas temperaturas, permitiendo usar el elastómero a temperaturas tan altas como 315°C.

Elastómeros termoplásticos Los **elastómeros termoplásticos** (TPE) son un grupo especial de polímeros, que no se basan en los enlaces cruzados para producir gran cantidad de deformación elástica. La figura 15-35 muestra la estructura de un copolímero de bloque estireno butadieno, diseñado de tal forma que las unidades de repetición del estireno están localizadas sólo en los extremos de las cadenas. Aproximadamente, el 25 por ciento de la cadena está compuesta de estireno. Los extremos de estireno de varias cadenas forman dominios de forma esférica. El estireno tiene una alta temperatura de transición vítrea; en consecuencia, los dominios son resistentes y rígidos, y mantienen las cadenas fuertemente unidas. Las áreas cauchóticas que contienen unidades de repetición de butadieno están localizadas entre los dominios de estireno; estas porciones del polímero tienen una temperatura de transición vítrea por abajo de la temperatura ambiente y, por tanto, se comportan de una manera blanda y cauchótica. La deformación elástica ocurre mediante el movimiento recuperable de las cadenas; sin embargo, a temperaturas normales los dominios de estireno evitan el deslizamiento de las cadenas.

Los copolímeros en bloque de estireno butadieno difieren del caucho BS analizado anteriormente, en que no son necesarios los enlaces cruzados de los monómeros de butadieno y de hecho no son ni siquiera deseables. Al aplicar calor al elastómero termoplástico, el estireno se calienta por arriba de la temperatura de transición vítrea, se destruyen los dominios y el polímero se deforma de manera viscosa, esto es, se comporta como cualquier otro termoplástico, haciendo que su fabricación resulte muy fácil. Al enfriarse el polímero, se vuelven a formar los dominios y el material regresa a sus características de elastómero. En consecuencia, los elastómeros termoplásticos se comportan como termoplásticos ordinarios a temperaturas elevadas y como elastómeros a temperaturas bajas. Este comportamiento también permite que los elastómeros termoplásticos se puedan reciclar con mayor facilidad que los convencionales.

TABLA 15-9 Unidades de repetición y aplicaciones de elastómeros seleccionados

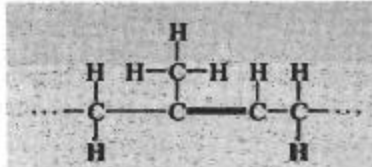
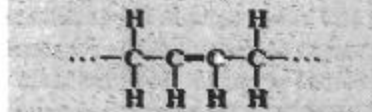
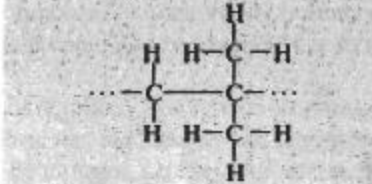
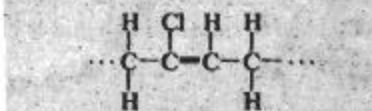
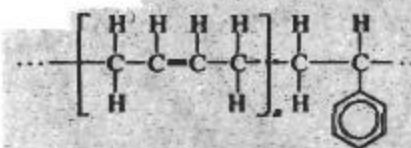
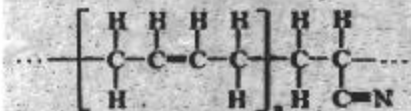
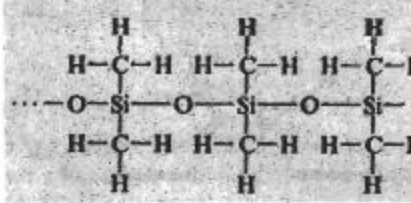
Polímero	Unidad de repetición	Aplicaciones
Poliisopreno		Llantas
Polibutadieno		Llantas industriales, montajes contra vibración
Poliisobutileno		Tubería, aislamiento, recubrimientos
Policloropreno (neopreno)		Mangueras, vainas para cable
Butadieno-estireno (caucho BS o SBR)		Llantas
Butadieno-acrilonitrilo		Juntas, mangueras para combustible
Silicona		Juntas, sellos

TABLA 15-10 Propiedades de elastómeros seleccionados

	Resistencia a la tensión (psi)	Elongación (%)	Densidad (g/cm ³)
Poliisopreno	3000	800	0.93
Polibutadieno	3500		0.94
Poliisobutileno	4000	350	0.92
Policloropreno (neopreno)	3500	800	1.24
Butadieno estireno (caucho BS o SBR)	3000	2000	1.0
Butadieno-acrilonitrilo	700	400	1.0
Silicona	1000	700	1.5
Elastómero termoplástico	5000	1300	1.06

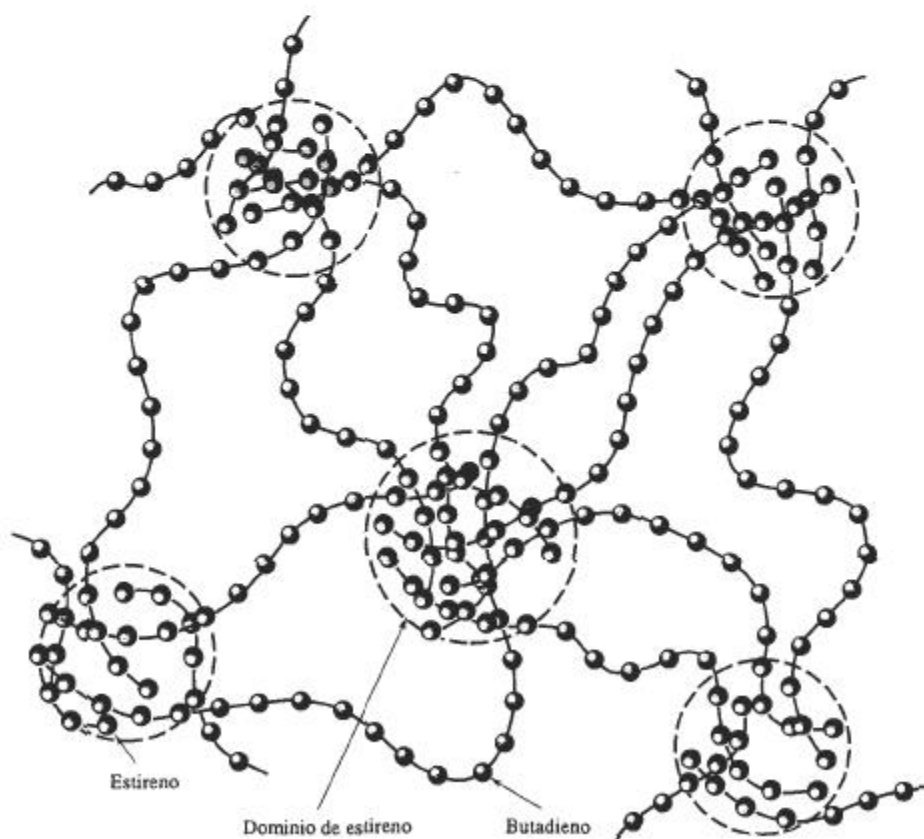


FIGURA 15-35 Estructura del copolímero SB en un elastómero termoplástico. La naturaleza vítrea de los dominios de estireno le dan un comportamiento elástico, sin enlaces cruzados del butadieno.

15-10 Polímeros termoestables

Los termoestables son cadenas de polímeros con enlaces altamente cruzados, que forman una estructura de red tridimensional. Ya que las cadenas no pueden girar ni deslizarse, estos polímeros poseen buena resistencia, rigidez y dureza. Sin embargo, también tienen bajas ductilidad y propiedades al impacto y una alta temperatura de transición vítrea. En un ensayo a la tensión, los polímeros termoestables presentan el mismo comportamiento de los metales o los cerámicos frágiles.

Los polímeros termoestables a menudo se inician como cadenas lineales. Dependiendo del tipo de unidades de repetición y del grado de polimerización, el polímero inicial puede ser un sólido o una resina líquida; en algunos casos, ésta se utiliza en dos o tres partes (como en el caso de los dos recipientes de cemento epóxico de uso común). El calor, la presión, la mezcla de las varias resinas u otros métodos, inician la formación de enlaces cruzados. Este proceso no es reversible: una vez formado, no es posible reutilizar o reciclar de manera conveniente el termoestable.

Los grupos funcionales para varios polímeros termoestables comunes se resumen en la tabla 15-11 y sus propiedades representativas en la tabla 15-12.

Fenólicos Los fenólicos, que son los termoestables de uso más común, se utilizan frecuentemente como adhesivos, recubrimientos, laminados y componentes moldeados para aplicaciones eléctricas o de motores. La baquelita es uno de los termoestables fenólicos más usual.

Una reacción de condensación que une las moléculas de fenol y de formaldehído producen la resina inicial fenólica lineal (figura 15-36). El átomo de oxígeno en la molécula de formaldehído reacciona con un átomo de hidrógeno en cada una de dos moléculas de fenol, liberándose agua

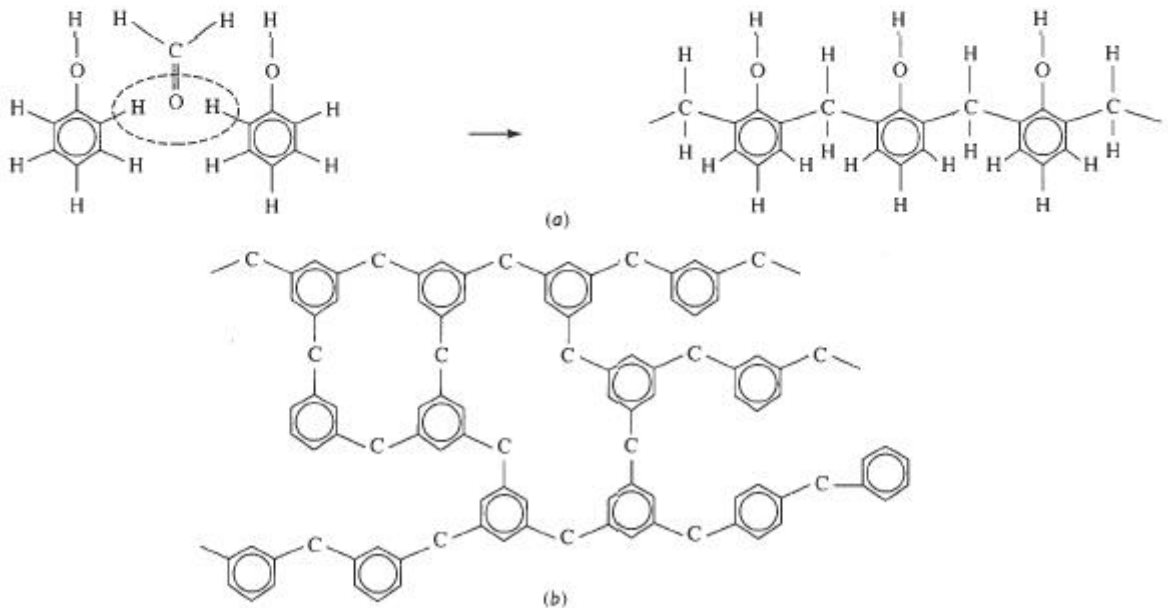


FIGURA 15-36 Estructura de un fenólico. En (a) dos anillos de fenol se unen por una reacción de condensación por medio de una molécula de formaldehído. Finalmente, se forma una cadena lineal. En (b) el formaldehído en exceso sirve como agente de formación de enlaces cruzados, produciendo una red de polímero termoestable.

TABLA 15-11 Unidades funcionales y aplicaciones de termoestables seleccionados

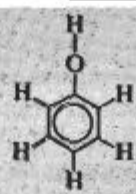
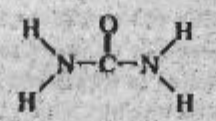
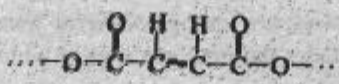
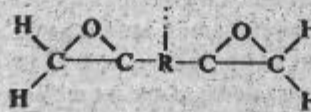
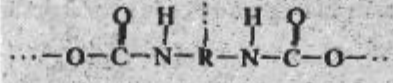
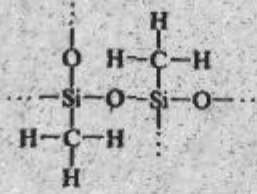
Polímero	Unidades funcionales	Aplicaciones típicas
Fenólicos		Adhesivos, recubrimientos laminados
Aminas	 Urea	Adhesivos, utensilios de cocina, moldes eléctricos
Poliésteres		Moldes eléctricos, laminados decorativos, matriz en compuestos reforzados con fibra de vidrio
Epóxicos		Adhesivos, moldes eléctricos, matrices para materiales compuestos
Uretanos		Fibras, recubrimientos, espumas, aislamiento
Silicona		Adhesivos, juntas, selladores

TABLA 15-12 Propiedades de polímeros termoestables típicos

	Resistencia a la tensión (psi)	Elongación (%)	Módulo de elasticidad (psi)	Densidad (g/cm ³)
Fenólicos	9,000	2	1300	1.27
Aminas	10,000	1	1600	1.50
Poliésteres	13,000	3	650	1.28
Epóxicos	15,000	6	500	1.25
Uretanos	10,000	6		1.30
Siliconas	4,000	0	1200	1.55

como subproducto. Acto seguido, las dos moléculas de fenol se unen mediante el átomo de carbono restante en el formaldehído.

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

Aminas Las aminorresinas, producidas por combinación de urea o monómeros de melamina con formaldehído son similares a las fenólicas. Los monómeros se unen mediante un enlace de formaldehído para producir cadenas lineales. El formaldehído excedente proporciona los enlaces cruzados necesarios para generar polímeros fuertes y rígidos, adecuados para usos como adhesivos, laminados y material de moldeo para utensilios de cocina, y equipo eléctrico como cortacircuitos, interruptores, contactos o placas de pared.

Uretanos Dependiendo del grado de enlaces cruzados, los uretanos se comportan como polímeros termoestables, como polímeros termoplásticos o como elastómeros. Estos polímeros encuentran aplicaciones como fibras, recubrimientos y espumas para muebles, colchones y aislamientos.

Poliésteres Los poliésteres forman cadenas de moléculas de ácido y alcohol mediante una reacción de condensación, dando como subproducto agua. Cuando estas cadenas contienen enlaces no saturados, una molécula de estireno puede proporcionar el enlace cruzado. Los poliésteres se utilizan como material para moldes o para vaciado en una diversidad de aplicaciones eléctricas, laminados decorativos, lanchas y equipo marino, y como matriz de materiales compuestos, como la fibra de vidrio.

Epóxicos Los epóxicos son polímeros termoestables, formados por moléculas que contienen un anillo cerrado C—O—C. Durante la polimerización, los anillos C—O—C se abren y los enlaces se reacomodan para unir las moléculas (figura 15-37). El más común de los epóxicos comerciales se basa en el bisfenol A, al cual se le han agregado dos unidades epóxido. Estas moléculas se polimerizan para producir cadenas y a continuación se les hace reaccionar con agentes que aceleran el curado, que proporcionan los enlaces cruzados.

Los epóxicos se utilizan como adhesivos; partes moldeadas rígidas para aplicaciones eléctricas; componentes automotores; tableros de circuitos; artículos deportivos y como matriz para materiales compuestos de alto rendimiento, reforzados con fibra para uso aerospacial.

Poliimididas Las poliimididas presentan una estructura en anillo que contiene un átomo de nitrógeno. Un grupo especial, las bismaleimididas (BMI) son importantes en las industrias de aeronaves y aerospacial. Pueden operar de manera continua a temperaturas de 175°C y no se descomponen hasta llegar a los 460°C.

Interpenetración de redes de polímeros Se pueden producir algunos materiales poliméricos especiales, cuando las cadenas lineales termoplásticas se entretajan a través de una estructura termoestable, formando **redes de polímeros interpenetrantes**. Por ejemplo, se pueden introducir cadenas de nylon, de acetal y de polipropileno en un termoestable de silicón con enlaces cruzados. En sistemas más avanzados, se pueden producir dos marcos estructurales termoestables interpenetrantes.

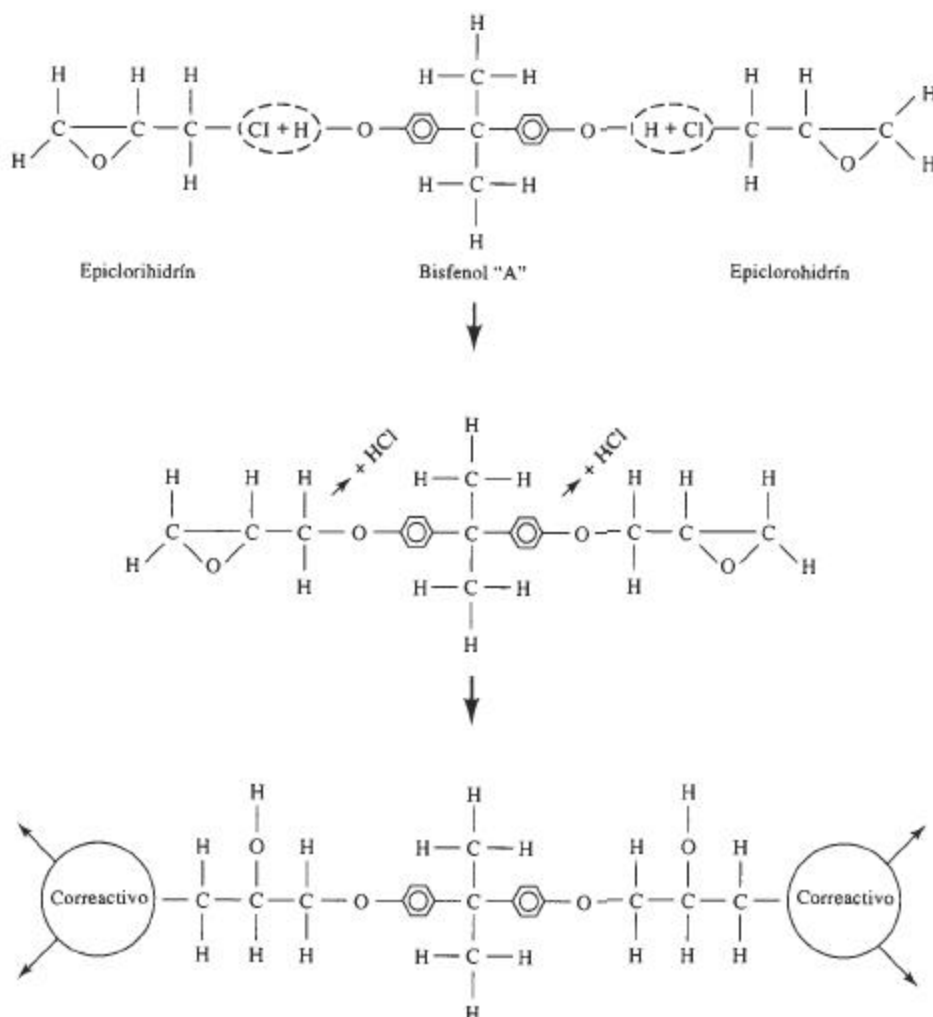


FIGURA 15-37 Un tipo de epóxico se prepara combinando bisfenol A con epiclorohidríñ (resultando en la formación de HCl como subproducto) para producir la resina epóxica. En presencia de un correactivo trifuncional, los anillos se abren y el polímero se extiende en dos direcciones.

15-11 Adhesivos

Los adhesivos son polímeros que se utilizan para unir otros polímeros, metales, materiales cerámicos, compuestos o combinaciones de todos los anteriores. Los adhesivos se utilizan para una diversidad de aplicaciones. Entre ellos, los más críticos son los "adhesivos estructurales" utilizados en la industria automotriz, aeroespacial, de aparatos domésticos, electrónica, de la construcción y de artículos deportivos.

Adhesivos químicamente reactivos Estos adhesivos incluyen a los poliuretanos, epóxicos, siliconas, fenólicos, anaeróbicos y poliimidas. Sistemas de un solo componente están

formados por una sola resina polimérica, que se cura por exposición a la humedad, al calor, o en caso de los anaeróbicos, a la ausencia de oxígeno. Los sistemas de dos componentes (como los epóxicos) se curan al combinarse dos resinas.

Adhesivos por evaporación o por difusión El adhesivo se disuelve, ya sea en un solvente orgánico o en agua, y se aplica a las superficies a unir. Al evaporarse el portador, el polímero restante proporciona la unión. Los adhesivos a base de agua son los preferidos, tanto por la seguridad que representan, como desde el punto de vista ecológico. El polímero puede estar totalmente disuelto en agua, o puede estar formado de látex, es decir, como una dispersión estable del polímero en el agua. Es común el uso de una amplia variedad de elastómeros, vinilos y acrílicos.

Adhesivos de fusión por calor Estos polímeros termoplásticos y elastómeros termoplásticos se funden al calentarse. Al enfriarse, el polímero se solidifica, uniendo los materiales. Las temperaturas de fusión típicas de los adhesivos de fusión por calor comerciales son de aproximadamente 80 a 110°C, lo que limita su uso a temperaturas elevadas. Las poliamidas y los poliésteres, que pertenecen a este grupo de adhesivos son de alto rendimiento y, por tanto, se pueden utilizar hasta los 200°C.

Adhesivos sensibles a la presión Estos adhesivos son principalmente elastómeros o copolímeros de elastómero que se producen en forma de película o de recubrimiento. Se requiere de presión para que el polímero se adhiera al sustrato y se utilizan para producir cintas aislantes eléctricas y de empaque, etiquetas, losetas de piso, recubrimientos para muros y películas texturizadas imitación madera.

Adhesivos conductores Un adhesivo polimérico puede contener un material de relleno como escamas o polvos de plata, cobre o aluminio, para proporcionar conductividad eléctrica y térmica. En algunos casos, se desea una buena conductividad térmica pero no eléctrica; el relleno para conseguir esta combinación de propiedades generalmente es de alúmina, berilia, nitruro de boro y sílice.

15-12 Aditivos de los polímeros

La mayor parte de los polímeros contienen aditivos, que les proporcionan características especiales.

Rellenos Los rellenos se agregan para varios fines. Uno de los ejemplos más conocidos es la adición de negro de humo al caucho, para conseguir la resistencia y la resistencia al desgaste de las llantas. Algunos rellenos, como las fibras cortas o escamas de materiales inorgánicos mejoran las propiedades mecánicas del polímero. Otros, que se llaman **extensores** permiten que se produzcan grandes volúmenes de material polimérico con muy poca resina, reduciendo así el costo. El carbonato de calcio, el sílice, el talco y la arcilla son extensores de uso frecuente.

Pigmentos Utilizados para producir colores en polímeros y pinturas, los pigmentos son partículas finamente molidas como el TiO_2 , que quedan uniformemente dispersas en el polímero.

Estabilizadores Los estabilizadores impiden el deterioro del polímero debido a efectos del entorno. Los estabilizadores térmicos se requieren para el proceso del cloruro del polivinilo; de lo contrario, pudieran eliminarse átomos de hidrógeno y cloro en forma de ácido hidrocloreídrico.

haciendo frágil al polímero. Los estabilizadores también impiden el deterioro de los polímeros debido a la radiación ultravioleta.

Agentes antiestáticos La mayoría de los polímeros, puesto que son malos conductores, acumulan carga por electricidad estática. Los agentes antiestáticos atraen la humedad del aire hacia la superficie del polímero, mejorando la conductividad superficial del mismo y reduciendo la probabilidad de chispas o descargas.

Retardantes de llama Dado que se trata de materiales orgánicos, la mayoría de los polímeros son inflamables. Aditivos conteniendo cloro, bromo, fósforo o sales metálicas reducen la probabilidad de que ocurra o se extienda la combustión.

Plastificantes Moléculas o cadenas de bajo peso molecular, conocidas como **plastificantes** reducen la temperatura de transición vítrea, proporcionando lubricación interna y mejorando las características de conformado del polímero. Los plastificantes son de particular importancia para el cloruro de polivinilo, que tiene una temperatura de transición vítrea muy por encima de la temperatura ambiente.

Reforzantes La resistencia y rigidez de los polímeros se mejora al introducir filamentos de vidrio, polímeros o grafito como reforzantes. Por ejemplo, la fibra de vidrio está hecha de filamentos cortos de vidrio en una matriz de polímero.

15-13 Conformado de los polímeros

Hay varios métodos para producir formas con polímeros, incluyendo el moldeo, la extrusión y la fabricación de películas y fibras. Las técnicas que se utilizan para conformar polímeros dependen en gran medida de la naturaleza del mismo, en particular si es termoplástico o termoestable. Los procesos típicos se muestran de la figura 15-38 a la 15-40.

La mayoría de las técnicas son utilizadas para conformar los polímeros termoplásticos. El polímero es calentado a una temperatura cercana o superior a la temperatura de fusión, de tal manera que se haga plástico o líquido. Entonces, es vaciado o inyectado en un molde para producir la forma deseada. Los elastómeros termoplásticos se pueden conformar de la misma manera. En estos procesos, el material de desecho puede reciclarse fácilmente, minimizando así el desperdicio.

Para los polímeros termoestables se utilizan pocas técnicas de conformado, ya que una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados, ya no se pueden conformar más. Después de la vulcanización, los elastómeros tampoco pueden ser conformados adicionalmente. En estos casos, el material de desecho no puede ser reciclado.

Extrusión Un mecanismo de tornillo empuja al termoplástico caliente a través de un dado abierto, que produce formas sólidas, películas, tubos e incluso bolsas de plástico. En la figura 15-39 aparece un proceso especial de extrusión para la producción de películas. La extrusión puede utilizarse para recubrir conductores y cables, ya sea con termoplásticos o con elastómeros.

Moldeo por soplado Una forma hueca de termoplástico, conocida como **preforma**, es introducida en un molde y mediante la presión de un gas se expande hacia las paredes del molde. Este proceso es utilizado para producir botellas de plástico, recipientes, tanques para combustible automotriz y otras formas huecas.

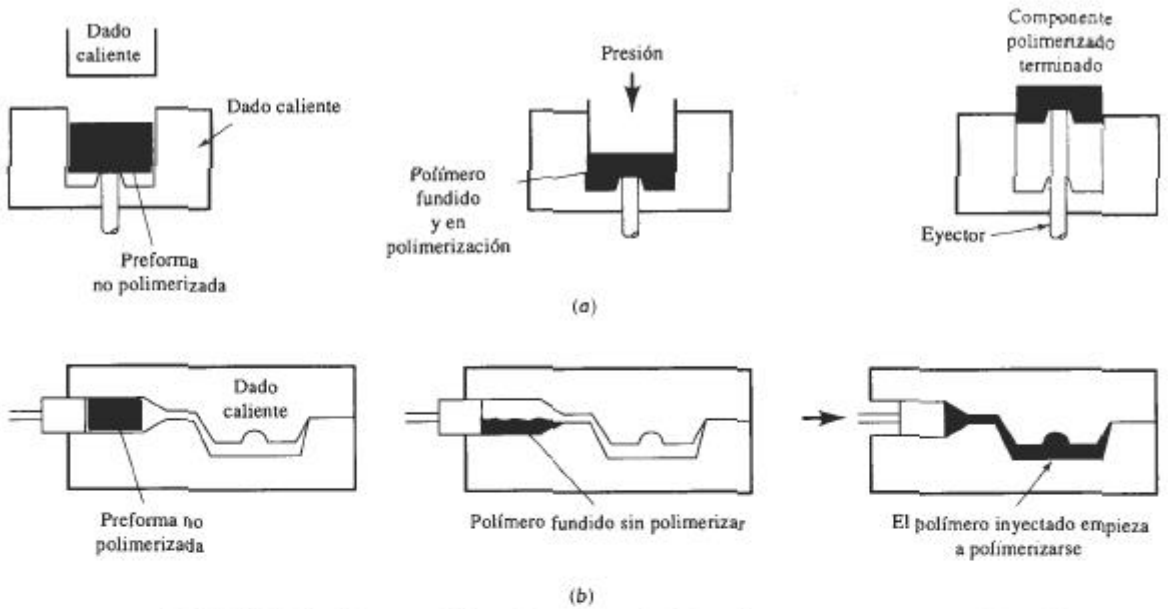


FIGURA 15-38 Procesos típicos de conformado de polímeros termoestables: (a) moldeo por compresión y (b) moldeo por transferencia.

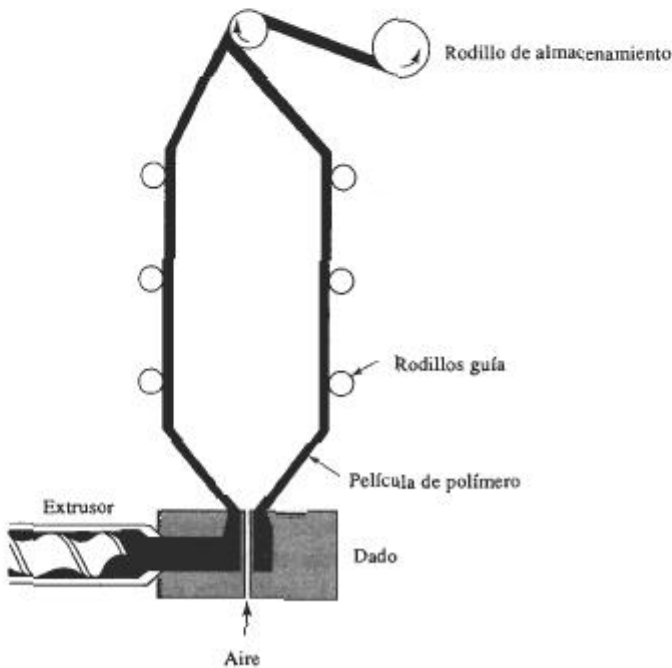


FIGURA 15-39 Técnica mediante la cual se pueden producir películas de polímero. La película se extruye en forma de bolsa, la cual es separada con aire a presión, mientras el polímero se enfría.

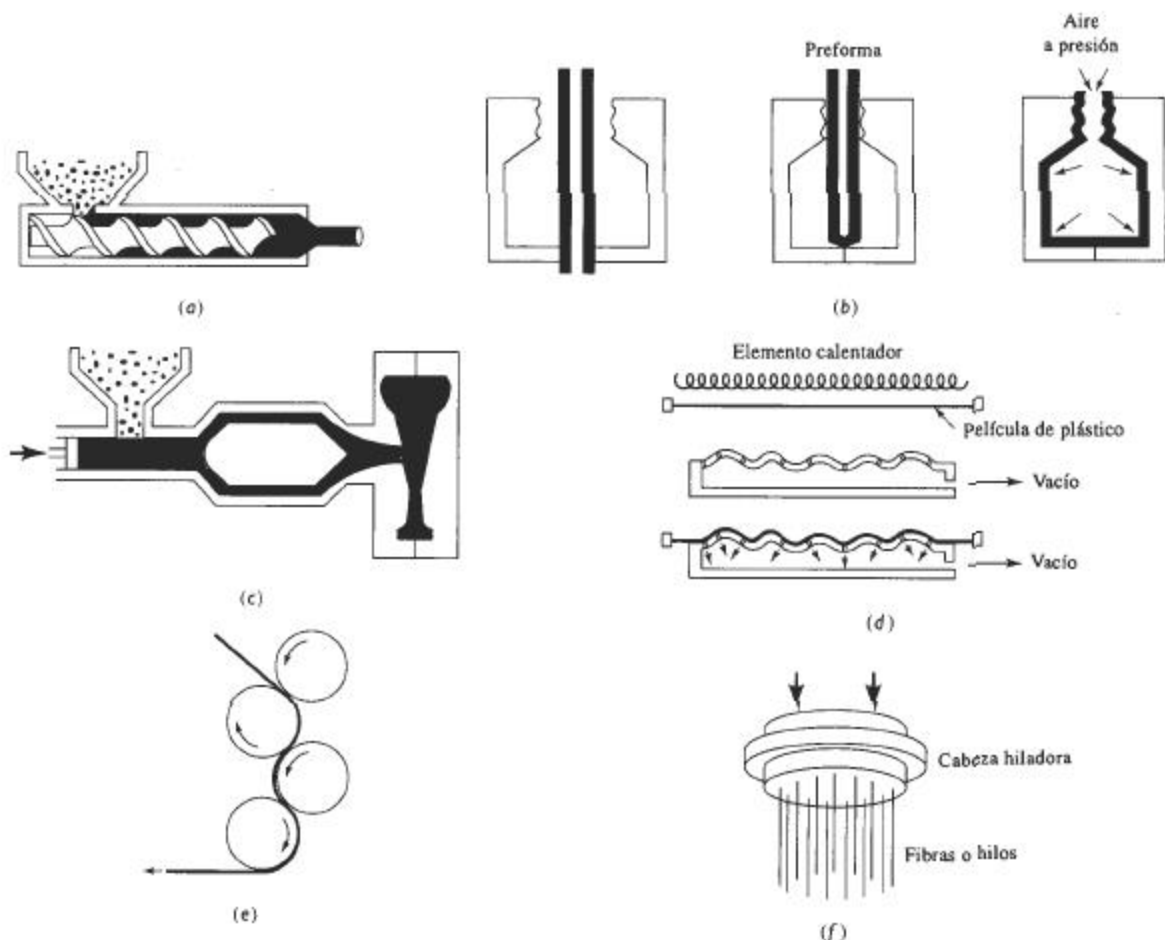


FIGURA 15-40 Procesos típicos de conformado para polímeros termoplásticos: (a) extrusión, (b) moldeo por soplado, (c) moldeo por inyección, (d) termoformado, (e) calandrado y (f) hilado.

Moldeo por inyección Los termoplásticos que se calientan por encima de la temperatura de fusión pueden ser forzados a entrar en un molde cerrado para producir una pieza. Este proceso es similar al moldeo por fundición a presión de los metales. Un émbolo o algún mecanismo especial de tornillo presiona para obligar al polímero caliente a entrar en el dado. Una amplia variedad de productos, como vasos, peines, engranes y botes de basura se pueden producir de esta manera.

Termoformado Las hojas de polímero termoplástico que son calentadas hasta llegar a la región plástica se pueden conformar sobre un dado para producir diversos productos, tales como cartones para huevo y paneles decorativos. El conformado se puede efectuar utilizando dados, vacío y aire a presión.

Calandrado En una calandra se vierte plástico fundido en un juego de rodillos con una pequeña separación. Los rodillos, que pudieran estar grabados con algún dibujo, presionan al

material y forman una hoja delgada del polímero, a menudo cloruro de polivinilo. Productos típicos de este método incluyen losetas de vinilo para piso y cortinas para regadera.

Hilado Se pueden producir filamentos, fibras e hilos mediante el hilado. El polímero termoplástico fundido se empuja a través de un dado, que contiene muchas perforaciones pequeñas. El dado, conocido como **hilador** puede girar y producir un hilado. En algunos materiales, incluyendo el nylon, la fibra puede ser posteriormente estirada para alinear las cadenas a fin de que queden paralelas al eje de la fibra; este proceso incrementa su resistencia.

Colado Muchos polímeros se pueden colar en moldes dejando que se solidifiquen. Los moldes pueden ser placas de vidrio, para producir hojas de plástico gruesas, o bandas de acero inoxidable para colado continuo de hojas más delgadas. Un proceso especial de colado es el *moldeo centrífugo*, en el cual el polímero fundido se vacía en un molde que gira sobre dos ejes. La acción centrífuga empuja al polímero contra las paredes del molde, produciendo una forma delgada como el techo de un remolque para acampar.

Moldeo por compresión Las piezas termoestables frecuentemente se forman mediante la colocación del material sólido en un dado caliente antes de la formación de los enlaces cruzados. La aplicación de altas presiones y temperaturas hace que el polímero se funda, llene el dado y de inmediato se empieza a endurecer. Con este proceso se pueden producir pequeñas carcazas eléctricas, así como defensas, cofres y paneles laterales para automóviles.

Moldeo por transferencia En el moldeo por transferencia de polímeros termoestables se utiliza una doble cámara. El polímero en una de las cámaras es calentado a presión. Una vez fundido se inyecta en la cavidad del dado adyacente. Este proceso permite que algunas de las ventajas del moldeo por inyección puedan ser usadas con polímeros termoestables.

Moldeo de inyección por reacción (RIM) Los polímeros termoestables en forma de resina líquida, primero se inyectan en una mezcladora y a continuación directamente en un molde caliente para producir una forma. El conformado y curado ocurren de manera simultánea dentro del molde. En el moldeo reforzado de inyección por reacción (RRIM), un material reforzante, en forma de partículas o fibras cortas se introduce en la cavidad del molde y es impregnado por las resinas líquidas, para producir un compuesto.

Espumas Se pueden producir productos de poliestireno, uretano, polimetilmetacrilato y otros polímeros que finalmente contengan espacios huecos. El polímero se produce en pequeñas bolitas que frecuentemente contienen un agente espumante, que al ser calentado se descompondrá generando nitrógeno, dióxido de carbono, pentano o algún otro gas. Durante este proceso de preexpansión, las bolitas aumentan de diámetro tanto como 50 veces y se hacen huecas. A continuación, las bolitas preexpandidas se inyectan dentro de un dado, para fundirlas y unir las a fin de formar productos excepcionalmente ligeros, con densidades de sólo 0.02 g/cm^3 . Los vasos, empaques y aislamientos de poliestireno expandido (incluyendo styrofoam), son algunas de las aplicaciones para las espumas.

RESUMEN

Los polímeros son moléculas grandes, de alto peso molecular, producidos al unir moléculas más pequeñas, que se conocen como monómeros. Comparados con la mayoría de los metales y de los cerámicos, los polímeros tienen baja resistencia, rigidez y temperatura de fusión; sin embargo poseen baja densidad y buena resistencia química.

- Los polímeros termoplásticos son cadenas lineales, que permiten conformar fácilmente el material en formas útiles, con buena ductilidad, y que se puedan reciclar de manera económica. Los termoplásticos pueden tener una estructura amorfa, que les dé baja resistencia y buena ductilidad, siempre y cuando la temperatura ambiente esté por arriba de su temperatura de transición vítrea. Los polímeros son más rígidos y frágiles cuando la temperatura cae por debajo de la transición vítrea. Muchos termoplásticos también se cristalizan parcialmente, *incrementando así su resistencia*.

Las cadenas termoplásticas se pueden hacer más rígidas y resistentes utilizando monómeros no simétricos, que incrementan la resistencia de las uniones entre cadenas y que dificultan que las cadenas se desenmarañen al aplicarles un esfuerzo. Además, muchos monómeros producen cadenas más rígidas que contienen átomos o grupos de átomos distintos al carbono; esta estructura también produce termoplásticos de alta resistencia.

- Los elastómeros son cadenas poliméricas lineales que tienen muchos enlaces cruzados. Las uniones con enlace cruzado hacen posible la obtención de deformaciones elásticas muy grandes, sin deformación plástica permanente. Al incrementar el número de enlaces cruzados, se aumenta la rigidez y se reduce la deformación elástica de los elastómeros.
- Los elastómeros termoplásticos contienen características tanto de los termoplásticos como de los elastómeros. A altas temperaturas, estos polímeros se comportan como termoplásticos y se conforman plásticamente; a bajas temperaturas, se comportan como elastómeros.
- Los polímeros termoestables están altamente ligados en una estructura de red tridimensional. Típicamente se encuentran en ellos altas temperaturas de transición vítrea, buena resistencia y comportamiento frágil. Una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados, estos polímeros no se pueden reciclar con facilidad.
- Los procesos de manufactura dependen del comportamiento de los polímeros. Procesos como la extrusión, el moldeo por inyección, el termoformado, el colado, el trefilado y el hilado son posibles debido al comportamiento viscoelástico de los termoplásticos. El comportamiento no reversible de los enlaces cruzados en los polímeros termoestables limita el número de procedimientos para procesarlos, como el moldeo por compresión y el moldeo por transferencia.

GLOSARIO

Aramidas Polímeros de poliamidas que contienen grupos aromáticos de átomos en la cadena lineal.

Copolímero Polímero por adición, producido al unir más de un tipo de monómero.

Dieno Grupo de monómeros que contienen dos enlaces covalentes dobles. Estos monómeros se utilizan a menudo en la producción de elastómeros.

Elastómeros Polímeros que poseen una estructura de cadena altamente retorcida y parcialmente con enlaces cruzados, lo que permite que el polímero tenga una deformación elástica excepcional.

Elastómeros termoplásticos Polímeros que se comportan como termoplásticos a altas temperaturas, pero como elastómeros a bajas temperaturas.

Enlace no saturado Enlace covalente doble, e incluso triple, que une dos átomos de una molécula orgánica. Cuando un solo enlace covalente reemplaza el enlace no saturado, puede ocurrir la polimerización.

Enlaces cruzados Unión de cadenas de polímeros para producir un polímero de red tridimensional.

- Extensores** Aditivos o rellenos de los polímeros, que producen volumen a bajo costo.
- Funcionalidad** Número de sitios en un monómero en los cuales puede ocurrir la polimerización.
- Grado de polimerización** Número de monómeros en un polímero.
- Hiladora** Dado de extrusión que contiene muchas aberturas pequeñas, a través de las cuales se presiona un polímero caliente o fundido, para producir filamentos. Al hacer girar el cabezal hilador se tuercen los filamentos formando un hilado.
- Homopolímeros** Polímeros por adición, que contienen un solo tipo de monómero.
- Isómero geométrico** Molécula que tiene la misma composición de una segunda molécula, pero con una estructura diferente.
- Microcavidades** Se producen en una región deformada plásticamente y localizada en un polímero, y puede llevar a la formación de grietas en el material.
- Monómero** Molécula a partir de la cual se produce un polímero.
- Plastificante** Aditivo que, al reducir la temperatura de transición vítrea, mejora la conformabilidad de un polímero.
- Preforma** Trozo caliente de polímero blando o fundido, que es soplado o conformado a una forma útil.
- Polímeros líquidos cristalinos** Cadenas de polímeros excepcionalmente rígidas que actúan como varillas rígidas, incluso por encima de su punto de fusión.
- Polímeros termoestables** Los que tienen muchos enlaces cruzados, para producir una estructura de red muy resistente.
- Polímeros termoplásticos** Los que se pueden recalentar y volver a fundir varias veces.
- Polimerización por adición** Proceso mediante el cual se elaboran cadenas de polímeros mediante la adición de monómeros, sin crear subproductos.
- Ramificación** Fenómeno que ocurre cuando una cadena de polímero separada se une lateralmente con otra.
- Reacción de condensación** Proceso mediante el cual se elaboran cadenas de polímero mediante una reacción química entre dos o más moléculas, produciendo un subproducto.
- Redes de polímero interpenetrantes** Estructuras poliméricas, producidas al entremezclar dos estructuras o redes poliméricas distintas.
- Reforzantes** Aditivos de los polímeros, diseñados para proporcionar una mejoría significativa a su resistencia. Las fibras son refuerzos típicos.
- Relajación de esfuerzo** Reducción del esfuerzo que actúa sobre un material, durante un periodo a una deformación constante, debido a la deformación viscoelástica.
- Tacticidad** Término que describe en monómeros no simétricos la posición de los átomos o grupos de átomos en la cadena de polímeros.
- Temperatura de deflexión** Temperatura a la cual un polímero se deformará en una cierta cantidad bajo una carga estándar.
- Temperatura de degradación** Temperatura por encima de la cual un polímero se quema, carboniza o descompone.
- Temperatura de transición vítrea** Temperatura por debajo de la cual el polímero amorfo tiene una estructura vítrea rígida.
- Tiempo de relajación** Propiedad de un polímero relacionada con la rapidez a la cual ocurre la relajación del esfuerzo.

Unidad de repetición Parte estructural que se repite y a partir de la cual se construye un polímero. También se conoce como *mero*.

Viscoelasticidad Deformación de un polímero por flujo viscoso de las cadenas o segmentos de cadenas, al aplicarles un esfuerzo.

Vulcanización Formación de enlaces cruzados de las cadenas de elastómero al introducir átomos de azufre a temperaturas y presiones elevadas.

PROBLEMAS

15-1 El peso molecular del polimetilmetacrilato (tabla 15-5) es 250,000 g/mol. Si todas las cadenas del polímero tienen la misma longitud, calcule

- (a) el grado de polimerización y
- (b) el número de cadenas en 1 g del polímero.

15-2 El grado de polimerización de un politetrafluoroetileno (tabla 15-5) es 7500. Si todas las cadenas del polímero tienen la misma longitud, calcule

- (a) el peso molecular de las cadenas y
- (b) el número total de cadenas en 1000 g del polímero.

15-3 La distancia entre los centros de dos átomos de carbono adyacentes en polímeros lineales es de aproximadamente 0.15 nm. Calcule la longitud de una cadena de polietileno de ultra alto peso molecular, cuyo peso molecular es de 1,000,000 g/mol.

15-4 Una cuerda de polietileno pesa 0.25 lb por pie. Si cada cadena contiene 7000 unidades de repetición, calcule

- (a) el número de cadenas de polietileno en una longitud de cuerda de 10 pies y
- (b) la longitud total de las cadenas en la cuerda, suponiendo que los átomos de carbono en cada cadena están separados aproximadamente 0.15 nm.

15-5 Suponga que 20 g de peróxido de benzoilo se introducen en 5 kg de un monómero de polipropileno (tabla 15-5). Si el 30% de los grupos iniciadores son eficaces, calcule el grado esperado de polimerización y el peso molecular del polipropileno si

- (a) todas las terminaciones de las cadenas ocurren mediante combinación y
- (b) todas las terminaciones ocurren por desproporción.

15-6 Suponga que se utiliza el peróxido de hidrógeno o agua oxigenada (H_2O_2) como iniciador para 10 kg de monómero de cloruro de vinilo (tabla 15-5). Muestre esquemáticamente cómo el peróxido de hidrógeno iniciará las cadenas de polímero. Calcule la cantidad de peróxido de hidrógeno que se requiere para producir un grado de polimerización de 4000 (suponiendo que tiene una eficacia del 10%) si

- (a) la terminación de las cadenas ocurre por combinación y
- (b) si la terminación ocurre por desproporción.

15-7 Un copolímero común se produce al introducir monómeros de etileno y de propileno en la misma cadena. Calcule el peso molecular del polímero producido al utilizar 1 kg de etileno y 3 kg de polipropileno, dando un grado de polimerización de 5000.

15-8 La fórmula del formaldehído es HCHO.

(a) Dibuje la estructura de la molécula de formaldehído y la unidad de repetición.

(b) ¿El formaldehído se polimeriza para producir un polímero acetal mediante el mecanismo de adición o mediante el mecanismo de condensación (tabla 15-8)? Intente dibujar un esquema de la reacción y del polímero de acetal por ambos mecanismos.

15-9 Se desea combinar 5 kg de dimetiltereftalato con etilenglicol para producir poliéster (PET). Calcule

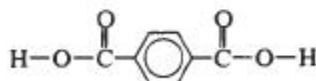
- (a) la cantidad de etilenglicol requerido,
- (b) la cantidad de subproducto que se generará y
- (c) la cantidad de poliéster producido.

15-10 ¿Es de esperarse que el polietileno se polimerice a una velocidad más rápida o más lenta que el polimetilmetacrilato? Explique. ¿Es de esperarse que el polietileno se polimerice a una velocidad más rápida o más lenta que un poliéster? Explique.

15-11 Se desea combinar 10 kg de etilenglicol con ácido tereftálico para producir un poliéster. A continuación se muestra el monómero del ácido tereftálico.

(a) Determine el subproducto de la reacción de condensación y

(b) calcule la cantidad de ácido tereftálico requerido, la cantidad de subproducto generado y la cantidad de poliéster producido.



15-12 Los datos que se dan a continuación se obtuvieron para el polietileno. Determine

- (a) el peso promedio del peso molecular y el grado de polimerización y

b) el número promedio del peso molecular y el grado de polimerización.

Rango de peso molecular (g/mol)	f_i	x_i
0-3,000	0.01	0.03
3,000-6,000	0.08	0.10
6,000-9,000	0.19	0.22
9,000-12,000	0.27	0.36
12,000-15,000	0.23	0.19
15,000-18,000	0.11	0.07
18,000-21,000	0.06	0.02
21,000-24,000	0.05	0.01

15-13 El análisis de una muestra de poliacrilonitrilo (tabla 15-5) muestra que existen seis longitudes de cadenas, con las siguientes cantidades de cadenas en cada longitud. Determine

- (a) el peso molecular promedio por peso de cadenas y el grado de polimerización y
 (b) el peso molecular promedio por números de cadenas y el grado de polimerización.

Número de cadenas	Peso molecular medio de las cadenas (g/mol)
10,000	3,000
18,000	6,000
17,000	9,000
15,000	12,000
9,000	15,000
4,000	18,000

15-14 Explique por qué se preferiría que el peso molecular promedio por número de cadenas de un polímero fuera lo más cercano posible al peso molecular promedio por peso de cadenas.

15-15 Utilizando la tabla 15-2 grafique la relación entre las temperaturas de transición vítrea y las temperaturas de fusión de los polímeros termoplásticos por adición. ¿Cuál es la relación aproximada entre estas dos temperaturas críticas? ¿Siguen los polímeros termoplásticos por condensación y los elastómeros la misma relación?

15-16 Enliste los polímeros por adición de la tabla 15-2 que pudieran resultar buenos candidatos para fabricar la ménsula que sujeta el espejo retrovisor de la parte externa de un automóvil; suponiendo que las temperaturas caen con frecuencia por debajo de cero grados celsius. Explique su elección.

15-17 Con base en la tabla 15-2 ¿cuál de los elastómeros sería el adecuado para utilizarlo como junta en una bomba para CO_2 líquido a -78°C ? Explique.

15-18 ¿Cómo se comparan las temperaturas de transición vítrea del polietileno, del polipropileno y del polimetilmetacrilato? Explique sus diferencias con base en la estructura de los monómeros.

15-19 ¿Cuáles de los polímeros por adición de la tabla 15-2 se utilizan en su estado cauchótico a temperatura ambiente? ¿Cómo se espera que estas condiciones afecten sus propiedades mecánicas, en comparación con las de los polímeros por adición?

15-20 La densidad del polipropileno es de aproximadamente 0.89 g/cm^3 . Determine el número de unidades de repetición de polipropileno en cada celda unitaria de polipropileno cristalino.

15-21 La densidad del cloruro de polivinilo es de aproximadamente 1.4 g/cm^3 . Determine el número de unidades de repetición del cloruro de vinilo, los átomos de hidrógeno, los átomos de cloro y los átomos de carbono en cada celda unitaria de PVC cristalino.

15-22 Una muestra de polietileno tiene una densidad de 0.97 g/cm^3 . Calcule el porcentaje de cristalinidad de la muestra. ¿Es de esperarse que la estructura de esta muestra tenga una cantidad grande o pequeña de ramificaciones? Explique.

15-23 Se espera que el cloruro de polivinilo amorfo tenga una densidad de 1.38 g/cm^3 . Calcule el porcentaje de cristalización en PVC con una densidad de 1.45 g/cm^3 . (Sugerencia: Encuentre, a partir de sus parámetros de red, la densidad del PVC completamente cristalizado, suponiendo que hay cuatro unidades de repetición por celda unitaria).

15-24 Describa las tendencias relativas para cristalizarse que tienen los siguientes polímeros. Explique su respuesta. (a) Polietileno ramificado en comparación con polietileno lineal.

(b) Polietileno en comparación con copolímero polietileno polipropileno.

(c) Polipropileno isotáctico en comparación con polipropileno atáctico.

(d) Polimetilmetacrilato en comparación con acetal (polioximetileno).

15-25 Se encuentra que un polímero tiene una velocidad de termofluencia de $0.007 \text{ cm/cm} \cdot \text{h}$, a temperatura ambiente, cuando el esfuerzo aplicado es de 18 MPa , una rapidez de termofluencia de $0.002 \text{ cm/cm} \cdot \text{h}$ cuando el esfuerzo aplicado es de 15.5 MPa , y una velocidad de termofluencia de $0.0009 \text{ cm/cm} \cdot \text{h}$ cuando el esfuerzo aplicado es de 14 MPa . Se determina que la velocidad de termofluencia depende de $a\sigma^n$, donde a y n son constantes. Determine las constantes a y n y el esfuerzo máximo que asegurará que el polímero no se deformará más de 2% durante un año.

15-26 Se le aplica un esfuerzo de 2500 psi a un polímero que sirve como sujetador en un ensamble complejo. A de-

formación constante, el esfuerzo cae a 2400 psi después de 100 horas. Si el esfuerzo sobre la pieza debe mantenerse por encima de 2100 psi para que dicho componente funcione correctamente, determine la vida útil del ensamble.

15-27 Se le aplica un esfuerzo de 1000 psi a un polímero que opera bajo deformación constante; después de seis meses, el esfuerzo baja a 850 psi. Para una aplicación en particular, un componente fabricado con el mismo polímero debe mantener un esfuerzo de 900 psi después de 12 meses. ¿Cuál deberá ser el esfuerzo original sobre el polímero para esta aplicación?

15-28 En la figura 15-20 se muestran los datos para el tiempo de ruptura del polietileno. A un esfuerzo de 700 psi, la figura nos indica que el polímero se rompe en 0.2 horas a 90°C, pero sobrevive 10,000 horas a 65°C. Suponiendo que el tiempo de ruptura está relacionado con la viscosidad, calcule la energía de activación para la viscosidad del polietileno y estime el tiempo de ruptura a 23°C.

15-29 La figura 15-21 muestra el efecto del esfuerzo y del tiempo sobre la deformación en el polipropileno a 20°C. (a) Con estos datos determine las constantes a y n de la ecuación 15-7 por cada esfuerzo aplicado.

(b) Determine el % de deformación en el polipropileno, si se aplica un esfuerzo de 1250 psi a 20°C durante un año.

15-30 Un polímero con forma de varilla de 10 cm de largo se utiliza bajo un esfuerzo constante de tensión. La rapidez de termofluencia medida en función de la temperatura aparece a continuación. Determine el tiempo requerido para que la varilla se estire hasta 13 cm a 85°C.

T(°C)	dl/dt (cm/cm · h)
25	0.0011
50	0.0147
75	0.1375

15-31 De cada uno de los pares que siguen, recomiende el que posiblemente tenga las mejores propiedades al impacto a 25°C. Explique cada una de sus selecciones.

- (a) Polietileno en comparación con poliestireno.
 (b) Polietileno de baja densidad en comparación con polietileno de alta densidad.
 (c) Polimetilmetacrilato en comparación con politetrafluoroetileno.

15-32 El polímero ABS puede ser producido utilizando diversas cantidades de monómeros de estireno, butadieno y acrilonitrilo, que están presentes en la forma de dos copolímeros: caucho BS y SAN.

- (a) ¿Cómo se ajustaría la composición del ABS, si se desea obtener buenas propiedades al impacto?
 (b) ¿Cómo se ajustaría la composición, si se desea obtener buena ductilidad a temperatura ambiente?

(c) ¿Cómo se ajustaría la composición, si se desea obtener una buena resistencia a temperatura ambiente?

15-33 La figura 15-34 muestra la curva esfuerzo-deformación de un elastómero. Utilizando la curva, calcule y trace el módulo de elasticidad en función de la deformación y explique los resultados.

15-34 El número máximo de sitios de enlaces cruzados en el poliisopreno es igual al número de enlaces no saturados de la cadena del polímero. Si existen tres átomos de azufre en cada cadena de enlace cruzado de azufre, calcule la cantidad que se requiere de este elemento para proporcionar enlaces cruzados en todos los sitios disponibles en 5 kg de polímero, y el porcentaje en peso de S que estaría presente en el elastómero. ¿Es esto típico?

15-35 Suponga que se vulcaniza el policloropreno obteniendo las propiedades deseadas al agregar al polímero 1.5% de azufre por peso. Si cada cadena de enlaces cruzados contiene un promedio de cuatro átomos de azufre, calcule la fracción de enlaces no saturados que deberán ser deshechos.

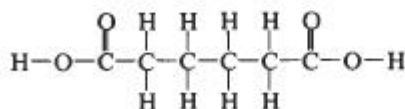
15-36 Los monómeros del ácido adípico, del etilenglicol y del ácido maleico se muestran a continuación. Estos monómeros se pueden unir en cadenas mediante reacciones de condensación, y a continuación ligarse mediante la ruptura de enlaces no saturados, por la inserción de una molécula de estireno como agente de ligadura cruzada.

(a) Muestre cómo se puede producir una cadena lineal compuesta de estos tres monómeros.

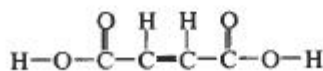
(b) Explique la razón por la cual no se puede producir un polímero termoestable utilizando sólo ácido adípico y etilenglicol.

(c) Muestre cuánto estireno proporciona enlaces cruzados entre cadenas lineales.

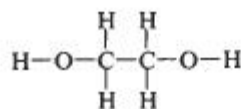
(d) Si se combinan 50 g de ácido adípico, 100 g de ácido maleico y 50 g de etilenglicol, calcule la cantidad de estireno requerido para unir totalmente al polímero con enlaces cruzados.



Ácido adípico



Ácido maleico



Etilenglicol

15-37 ¿Cuánto se requiere de formaldehído para formar enlaces cruzados en 10 kg de fenol para producir un polímero fenólico termoestable? ¿Cuánto subproducto se generará?

15-38 Explique la razón por la cual el grado de polimerización no se utiliza por lo general para caracterizar polímeros termoestables.

15-39 Defienda o contradiga la elección de utilizar los siguientes materiales como adhesivos de fusión en caliente para una aplicación en la cual la parte ensamblada estará sujeta a golpes:

- polietileno
- poliestireno
- elastómero termoplástico estireno-butadieno
- poliacrilonitrilo
- polibutadieno

15-40 Muchas pinturas son materiales poliméricos. Explique por qué se agregan plastificantes a las pinturas. ¿Qué les debe ocurrir a los plastificantes una vez aplicada la pintura?

15-41 Se desea extraer un componente complejo de un elastómero. ¿Se deberá vulcanizar el hule antes o después de la operación de extrusión? Explique.

15-42 Suponga que un polímero termoplástico puede producirse en forma de lámina, ya sea por laminación (deformación) o por colado continuo (con una velocidad de enfriamiento rápida). ¿En qué caso se esperaría obtener una mayor resistencia? Explique.

Problemas de diseño

15-43 La figura 15-41 muestra el comportamiento del polipropileno, del polietileno y del acetal a dos temperaturas. Se desea producir una varilla de 12 plg de largo de un polímero que operará a 40°C durante 6 meses bajo una carga constante de 500 libras. Diseñe el material y tamaño de la varilla, de forma que no ocurra más del 5% de elongación por termofluencia.

15-44 Diseñe un material polimérico que pudiera ser utilizado para producir un engranc de 3 plg de diámetro, que

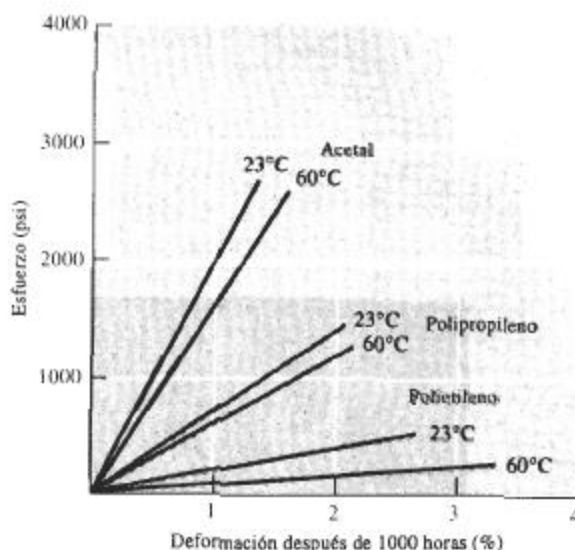


FIGURA 15-41 Efecto del esfuerzo aplicado sobre el porcentaje de deformación por termofluencia de tres polímeros (para el problema 15-43).

se usará para transferir energía de un motor eléctrico de baja potencia. ¿Cuáles son los requisitos de diseño? ¿Qué clase de polímeros (termoplásticos, termoestables, elastómeros) pudieran ser los más apropiados? ¿Qué polímero en particular deberá considerarse en primer lugar? ¿Qué información adicional en relación con la aplicación y las propiedades del polímero se necesita para terminar el diseño?

15-45 Diseñe un material polimérico y un proceso de conformado para producir la envoltura externa de una computadora personal. ¿Cuáles son los requisitos de diseño y de conformado? ¿Qué clase de polímeros pudieran ser los más apropiados? ¿Qué polímero en particular se podría considerar en primer lugar? ¿Qué información adicional se necesitaría saber?

15-46 Diseñe una pieza o componente de un polímero que bajo un esfuerzo aplicado de 1000 psi, no presente más del 0.001 de plg/plg de deformación por termofluencia a temperatura ambiente, durante un año. Es importante tomar en consideración los costos en el diseño.

16-1 Introducción

Los materiales compuestos se obtienen al unir dos materiales para conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales. Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad.

Los compuestos se pueden clasificar en tres categorías: con partículas, con fibras y laminares, dependiendo de la forma de los materiales (figura 16-1). El concreto, que es una mezcla de cemento y grava, es un compuesto *particulado*; la *fibra de vidrio*, que contiene fibras de vidrio incrustadas en un polímero, es un compuesto reforzado con fibras; y la madera contrachapada o triplay, que tiene capas alternas de chapa de madera, es un compuesto laminar. Si las partículas de refuerzo están distribuidas uniformemente, los compuestos particulados tendrán propiedades isotrópicas; los compuestos con fibras pueden ser isotrópicos o anisotrópicos; los laminares siempre tienen un comportamiento anisotrópico.

16-2 Compuestos reforzados por dispersión

Ampliando un poco la definición de un compuesto, es posible considerar como compuestos particulados un grupo especial de materiales endurecidos por dispersión, que contienen partículas de 10 a 250 nm de diámetro. Estos **dispersoides**, por lo general óxidos metálicos, se introducen en la matriz con métodos distintos a las transformaciones de fases. Aun cuando las pequeñas partículas no sean coherentes con la matriz, bloquean el movimiento de las dislocaciones y producen un pronunciado efecto de endurecimiento.

A temperatura ambiente, los compuestos endurecidos por dispersión pueden ser menos resistentes que las aleaciones tradicionales endurecidas por envejecimiento, que tienen un precipitado coherente. Sin embargo, la resistencia de estos materiales compuestos disminuye gradualmente al incrementarse la temperatura dado que no disminuyen sus propiedades en forma catastrófica por sobre-envejecimiento sobrerrevenido, crecimiento de grano o crecimiento de la

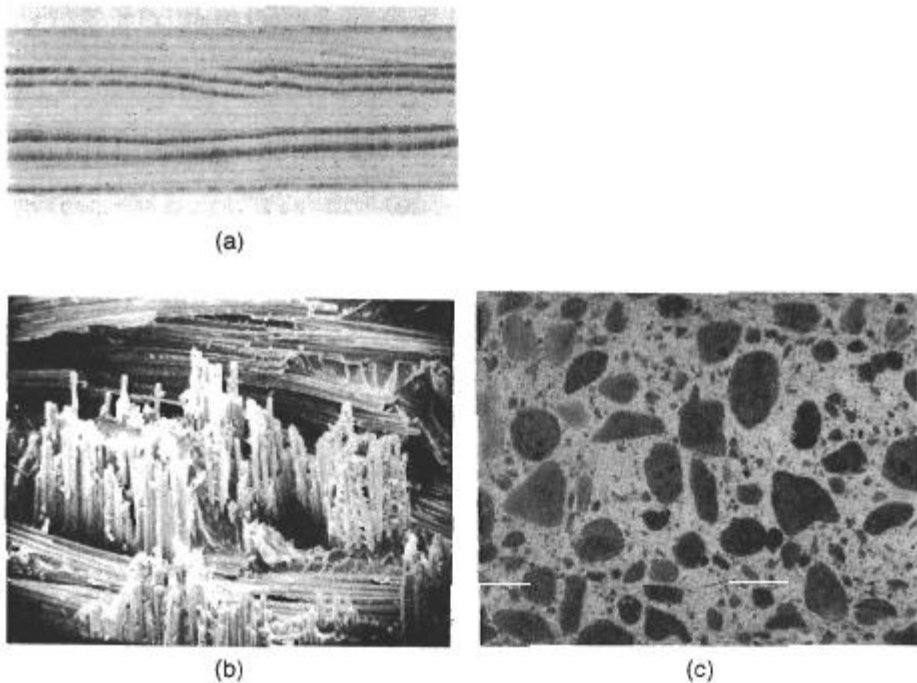


FIGURA 16-1 Algunos ejemplos de materiales compuestos: (a) el triplay o madera contrachapada es un compuesto laminar de capas de chapas de madera. (b) La fibra de vidrio es un compuesto reforzado por fibra, que contiene largas fibras rígidas de vidrio en una matriz polimérica más blanda ($\times 175$). (c) El concreto es un compuesto particulado, que contiene arena gruesa o grava en una matriz de cemento (reducido 50%).

fase dispersa (figura 16-2). Además, su resistencia a la termofluencia es superior a la de metales y aleaciones.

El dispersante debe tener baja solubilidad en la matriz y no reaccionar químicamente con ella, aunque un pequeño grado de solubilidad puede ayudar a mejorar la unión entre el dispersante y la matriz. El óxido de cobre (Cu_2O) se disuelve en el cobre a altas temperaturas, por lo que el sistema $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ no sería eficaz. Sin embargo, el Al_2O_3 no se disuelve en el aluminio; el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$ proporciona materiales efectivos endurecidos por dispersión.

Ejemplos de compuestos endurecidos por dispersión La tabla 16-1 muestra algunos materiales interesantes. Quizás el ejemplo clásico es el compuesto de polvo de aluminio sinterizado (SAP), el cual tiene una matriz de aluminio endurecida con hasta 14 por ciento de Al_2O_3 . El compuesto se forma por metalurgia de polvos. En un método se mezclan polvos de aluminio y alúmina, se compactan a altas presiones y luego se sinterizan. En una segunda técnica, el polvo de aluminio es tratado con el propósito de agregar una película continua de óxido a cada partícula. Al compactarse el polvo, la película de óxido se fractura en pequeñas hojuelas, que durante el sinterizado son rodeadas por el aluminio.

Otro grupo importante de compuestos endurecidos por dispersión incluye los metales con dispersión de toria como el níquel-TD (figura 16-3). El níquel-TD puede producirse por oxidación interna. El torio está presente en el níquel como un elemento de aleación. Después de

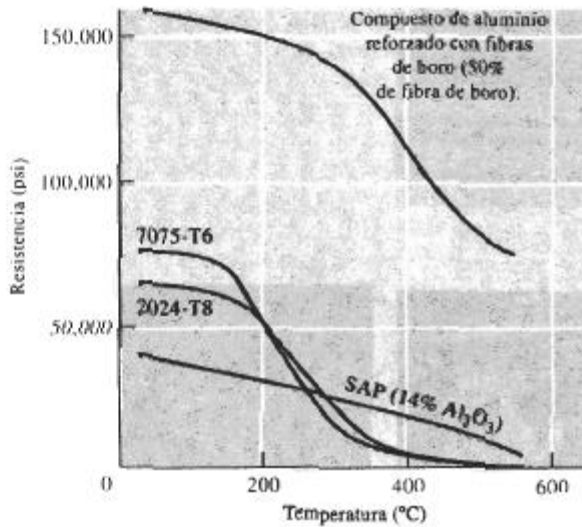


FIGURA 16-2 Comparación del esfuerzo de cedencia elástico del material compuesto de polvo de aluminio sinterizado (PAS) endurecido por dispersión, con el de dos aleaciones convencionales de aluminio bifásicas de alta resistencia. El compuesto es mejor por arriba de aproximadamente los 300°C. Para comparar se muestra un material compuesto de aluminio reforzado con fibras.

TABLA 16-1 Ejemplos y aplicaciones de compuestos endurecidos por dispersión

Sistema	Aplicaciones
Ag-CdO	Materiales para contactos eléctricos
Al-Al ₂ O ₃	Uso posible en reactores nucleares
Be-BeO	Aerospacial y reactores nucleares
Co-ThO ₂ , Y ₂ O ₃	Posibles materiales magnéticos resistentes a la termofluencia
Ni-20% Cr-ThO ₂	Componentes de turbotreactores
Pb-PbO	Rejillas para batería
Pt-ThO ₂	Filamentos, componentes eléctricos
W-ThO ₂ , ZrO ₂	Filamentos, calentadores

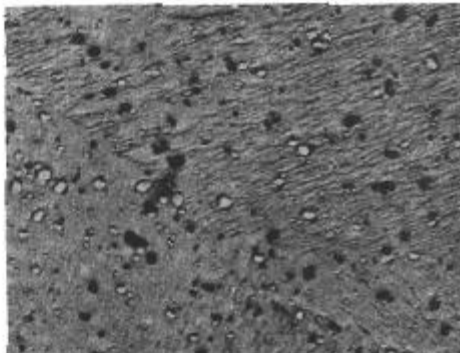


FIGURA 16-3 Micrografía electrónica del níquel TD. Las partículas dispersas de ThO₂ tienen un diámetro de 300 nm o menos ($\times 2000$). (De Oxide Dispersion Strengthening, p.714, Gordon and Breach, 1968. © AIME.)

compactar el polvo, se permite que el oxígeno difunda en el metal, reaccione con el torio y produzca la toria (ThO_2).

EJEMPLO 16-1

Suponga que se agrega 2% en peso de ThO_2 al níquel. Cada partícula de ThO_2 tiene un diámetro de 1000 Å. ¿Cuántas partículas hay en cada cm^3 ?

SOLUCIÓN

Las densidades del ThO_2 y del níquel son 9.69 g/cm^3 y 8.9 g/cm^3 respectivamente. La fracción volumétrica es

$$f_{\text{ThO}_2} = \frac{2/9.69}{2/9.69 + 98/8.9} = 0.0184$$

Por tanto, hay 0.0184 cm^3 de ThO_2 por cm^3 de compuesto. El volumen de cada esfera de ThO_2 es

$$V_{\text{ThO}_2} = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(0.5 \times 10^{-5} \text{ cm})^3 = 0.52 \times 10^{-15} \text{ cm}^3$$

$$\text{Número de } \text{ThO}_2 = \frac{0.0184}{0.52 \times 10^{-15}} = 35.4 \times 10^{12} \text{ partículas/cm}^3$$

16-3 Compuestos particulados verdaderos

Los compuestos particulados verdaderos contienen grandes cantidades de partículas gruesas, que no bloquean el deslizamiento con eficacia. Estos compuestos están diseñados para producir combinaciones de propiedades poco usuales, y no para mejorar la resistencia.

Regla de las mezclas Ciertas propiedades de un compuesto particulado dependen sólo de las cantidades y propiedades relativas de los constituyentes. La **regla de las mezclas** puede predecir con exactitud estas propiedades. Por ejemplo, la densidad de un compuesto particulado es:

$$\rho_c = \sum f_i \rho_i = f_1 \rho_1 + f_2 \rho_2 + \cdots + f_n \rho_n, \quad (16-1)$$

donde ρ_c es la densidad del compuesto; $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ son las densidades de cada uno de los constituyentes dentro del compuesto y f_1, f_2, \dots, f_n son las fracciones volumétricas de cada constituyente.

Carburos cementados Los **carburos cementados** o cermets, contienen partículas cerámicas duras dispersas en una matriz metálica. Los insertos de carburo de tungsteno que se utilizan para herramientas de corte en operaciones de maquinado son ejemplos típicos de este grupo. El carburo de tungsteno (WC) es un cerámico duro, rígido y de alta temperatura de fusión. Desafortunadamente, las herramientas fabricadas de carburo de tungsteno son extremadamente frágiles.

A fin de mejorar su tenacidad, las partículas de carburo de tungsteno se combinan con polvo de cobalto y se comprimen para producir preformas de polvo compactado. Estas piezas se calientan por encima de la temperatura de fusión del cobalto. El cobalto líquido rodea las partículas sólidas de carburo de tungsteno (figura 16-4). Después de la solidificación, el cobalto sirve como pegamento de las partículas de carburo de tungsteno, dando buena resistencia al impacto. Otros carburos, como el TaC y el TiC, también pueden incluirse en el cermet.

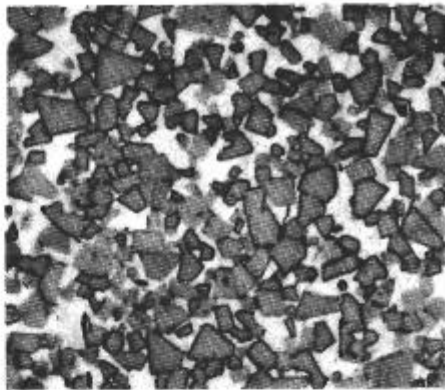


FIGURA 16-4 Microestructura de un carburo cementado formado por carburo de tungsteno y 20% cobalto ($\times 1300$). (De *Metals Handbook, Vol. 7, 8a. Ed., American Society for Metals, 1972.*)

EJEMPLO 16-2

Una herramienta de corte de carburo cementado utilizada para maquinado, contiene 75% en peso de WC, 15% en peso de TiC, 5% en peso de TaC y 5% en peso de Co. Estime la densidad del compuesto.

SOLUCIÓN

Primero, se deben convertir los porcentajes en peso a fracciones volumétricas. Las densidades de los compuestos son:

$$\begin{aligned} \rho_{WC} &= 15.77 \text{ g/cm}^3 & \rho_{TiC} &= 4.94 \text{ g/cm}^3 \\ \rho_{TaC} &= 14.5 \text{ g/cm}^3 & \rho_{Co} &= 8.90 \text{ g/cm}^3 \\ f_{WC} &= \frac{75/15.77}{75/15.77 + 15/4.94 + 5/14.5 + 5/8.9} = \frac{4.76}{8.70} = 0.547 \\ f_{TiC} &= \frac{15/4.94}{8.70} = 0.349 \\ f_{TaC} &= \frac{5/14.5}{8.70} = 0.040 \\ f_{Co} &= \frac{5/8.90}{8.70} = 0.064 \end{aligned}$$

De la regla de las mezclas, la densidad del compuesto es

$$\begin{aligned} \rho_c &= \sum f_i \rho_i = (0.547)(15.77) + (0.349)(4.94) + (0.040)(14.5) \\ &\quad + (0.064)(8.9) \\ &= 11.50 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Abrasivos Los discos para rectificado y corte se forman a partir de alúmina (Al_2O_3), carburo de silicio (SiC) y nitruro de boro cúbico (BN). Para conseguir su tenacidad, las partículas abrasivas se cementan usando una matriz vítrea o polimérica. Los abrasivos de diamante típicamente se unen mediante una matriz metálica. Conforme las partículas duras se desgastan, se rompen o salen de la matriz, se exponen nuevas superficies de corte.

Contactos eléctricos Los materiales utilizados en interruptores y relevadores para contactos eléctricos deben tener una buena combinación de resistencia al desgaste y conductividad eléctrica. De lo contrario, los contactos se erosionan, causando contactos deficientes y arco eléctrico. La plata reforzada con tungsteno proporciona esta combinación de características. Se fabrica un compacto de polvo de tungsteno utilizando procesos convencionales de metalurgia de polvos a fin de producir una alta porosidad interconectada (figura 16-5). A continuación se infiltra plata líquida en vacío, para que llene los huecos interconectados. La plata y el tungsteno son continuos. Por tanto, la plata pura conduce la corriente con eficiencia, en tanto que el tungsteno duro aporta la resistencia al desgaste.

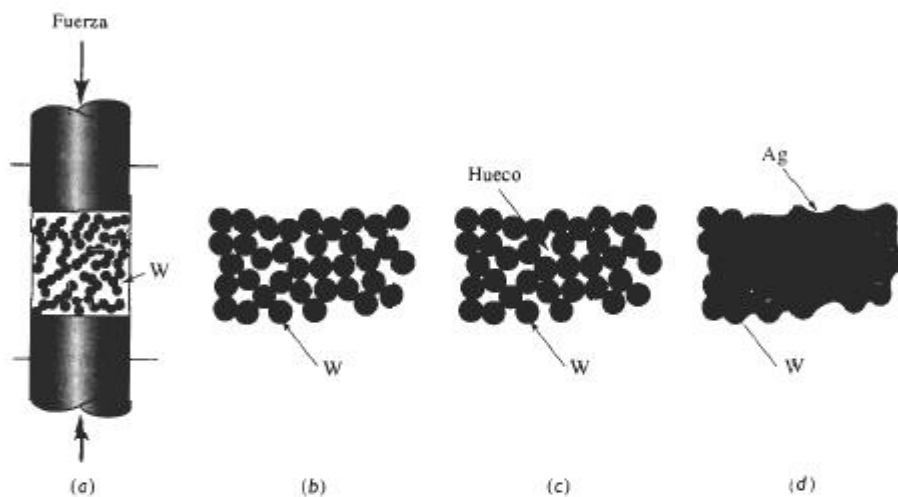


FIGURA 16-5 Pasos para la producción de un compuesto eléctrico plata-tungsteno: (a) se comprime el polvo de tungsteno, (b) se produce un compacto de baja densidad, (c) el sinterizado une los polvos de tungsteno y (d) la plata líquida es infiltrada en los poros entre partículas.

EJEMPLO 16-3

Se produce un compuesto plata-tungsteno para contactos eléctricos fabricando en primer término un compacto de tungsteno poroso por metalurgia de polvos y, a continuación, infiltrando plata pura en los poros. La densidad del compacto del tungsteno, antes de la infiltración es de 14.5 g/cm^3 . Calcule la fracción volumétrica de porosidad y el porcentaje final en peso de la plata, en el compacto después de la infiltración.

SOLUCIÓN

Las densidades del tungsteno puro y de la plata pura son 19.3 g/cm^3 y 10.49 g/cm^3 , respectivamente. Se puede suponer que la densidad de un poro es cero, por lo que, de acuerdo con la regla de las mezclas

$$\begin{aligned}\rho_c &= f_w \rho_w + f_{\text{poro}} \rho_{\text{poro}} \\ 14.5 &= f_w(19.3) + f_{\text{poro}}(0) \\ f_w &= 0.75 \\ f_{\text{poro}} &= 1 - 0.75 = 0.25\end{aligned}$$

Después de la infiltración, la fracción volumétrica de la plata es igual a la fracción volumétrica de los poros

$$f_{Ag} = f_{poro} = 0.25$$

$$\% \text{ en peso de Ag} = \frac{(0.25)(10.49)}{(0.25)(10.49) + (0.75)(19.3)} \times 100 = 15.3\%$$

Esta solución supone que todos los poros están abiertos o interconectados. ■

Polímeros Muchos polímeros para ingeniería, que contienen rellenos y extensores son compuestos particulados. Un ejemplo clásico es el negro de humo, en el caucho vulcanizado. El negro de humo está formado por partículas esféricas diminutas de carbono, de 5 a 500 nm de diámetro. El negro de humo mejora la resistencia, rigidez, dureza, resistencia al desgaste y resistencia al calor del caucho.

En algunos polímeros se utilizan extensores como carbonato de calcio, esferas sólidas de vidrio y diversas arcillas, a fin de lograr que se requiera una menor cantidad de polímero, y se reduzca el costo. Los extensores pueden hacer más rígido al polímero, incrementando su dureza, su resistencia al desgaste, su conductividad térmica, y mejorando su resistencia a la termofluencia; sin embargo, normalmente reducen la tenacidad y la ductilidad (figura 16-6). La introducción de esferas huecas de vidrio puede provocar los mismos cambios en las propiedades y al mismo tiempo reducir de manera significativa el peso del compuesto.

Pueden obtenerse otras propiedades especiales. Para mejorar la tenacidad de los polímeros, se pueden introducir partículas de elastómero. En aplicaciones nucleares el polietileno puede contener polvos metálicos como el plomo, para mejorar la absorción de los productos de la fisión.

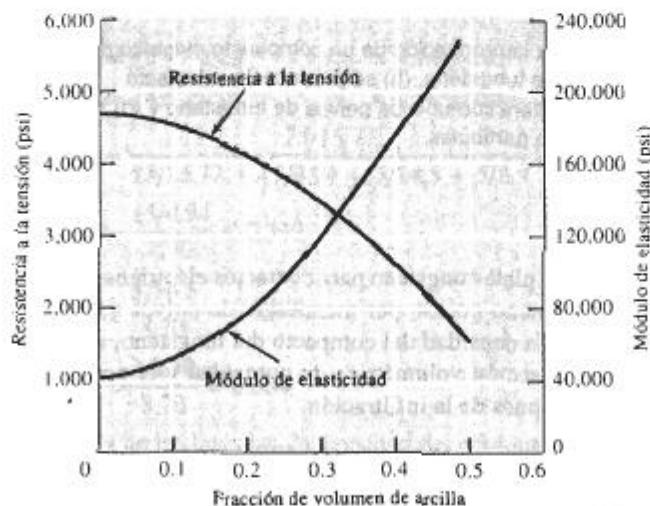


FIGURA 16-6 Efecto de la arcilla sobre las propiedades del polietileno.

EJEMPLO 16-4

Diseño de un compuesto polimérico particulado

Diseñe un compuesto de polietileno relleno de arcilla para producir artículos de bajo costo por moldeo por inyección. La pieza final debe tener una resistencia a la tensión de por lo menos 3000 psi y un módulo de elasticidad de por lo menos 80,000 psi. El costo del polipropileno es

de aproximadamente 50 centavos por libra y la arcilla cuesta alrededor de 5 centavos por libra. La densidad del polietileno es de 0.95 g/cm^3 y la de la arcilla de 2.4 g/cm^3 .

SOLUCIÓN

De la figura 16-6, se requiere una fracción volumétrica de arcilla por debajo de 0.35 para mantener una resistencia a la tensión superior a 3000 psi, en tanto que para obtener el módulo de elasticidad mínimo es necesaria por lo menos una fracción volumétrica de 0.2. Para reducir el costo al mínimo, se utilizará el máximo de arcilla permisible, es decir una fracción volumétrica de 0.35.

En 1000 cm^3 de partes del compuesto, hay 350 cm^3 de arcilla y 650 cm^3 de polietileno, es decir

$$\frac{(350 \text{ cm}^3)(2.4 \text{ g/cm}^3)}{454 \text{ g/lb}} = 1.85 \text{ lb de arcilla}$$

$$\frac{(650 \text{ cm}^3)(0.95 \text{ g/cm}^3)}{454 \text{ g/lb}} = 1.36 \text{ lb de polietileno}$$

El costo de los materiales es:

$$(1.85 \text{ lb de arcilla})(\$0.05/\text{lb}) = \$0.0925$$

$$(1.36 \text{ lb de PE})(\$0.50/\text{lb}) = \$0.68$$

$$\text{total} = \$0.7725 \text{ por } 1000 \text{ cm}^3$$

Suponga que el peso es crítico. La densidad del compuesto es:

$$\rho_c = (0.35)(2.4) + (0.65)(0.95) = 1.4575 \text{ g/cm}^3$$

Quizás se desea sacrificar parte del ahorro, a fin de obtener un menor peso. Si se utiliza una fracción volumétrica de sólo 0.2 de arcilla, con el mismo método que se utilizó arriba, se encuentra que son necesarias 1.06 lb de arcilla y 1.67 lb de polietileno. Ahora, el costo de los materiales es:

$$(1.06 \text{ lb de arcilla})(\$0.05/\text{lb}) = \$0.053$$

$$(1.67 \text{ lb de PE})(\$0.50/\text{lb}) = \$0.835$$

$$\text{total} = \$0.89 \text{ por } 1000 \text{ cm}^3$$

La densidad del compuesto es:

$$\rho_c = (0.2)(2.4) + (0.8)(0.95) = 1.24 \text{ g/cm}^3$$

Los materiales cuestan aproximadamente 10% más, pero se obtiene una disminución del peso superior al 10%. ■

Compuestos particulados de metales fundidos Las fundiciones de aluminio con partículas de SiC dispersas para aplicación automotriz, incluyendo pistones y bielas, representan una aplicación comercial de importancia para los compuestos particulados (figura 16-7). Con un proceso especial, las partículas de SiC pueden ser mojadas por el líquido, ayudando a evitar que las partículas cerámicas se hundan durante la solidificación.

Una técnica poco usual para producir fundiciones reforzadas con particulados se basa en el comportamiento tixotrópico de fundiciones parte líquidas y parte sólidas. A una aleación líquida se le permite enfriar hasta que se forme aproximadamente el 40 por ciento de la fase sólida. Durante la solidificación, la mezcla sólida-líquida se agita vigorosamente a fin de romper la estructura dendrítica (figura 16-8). Durante el mezclado se introducen las partículas de un

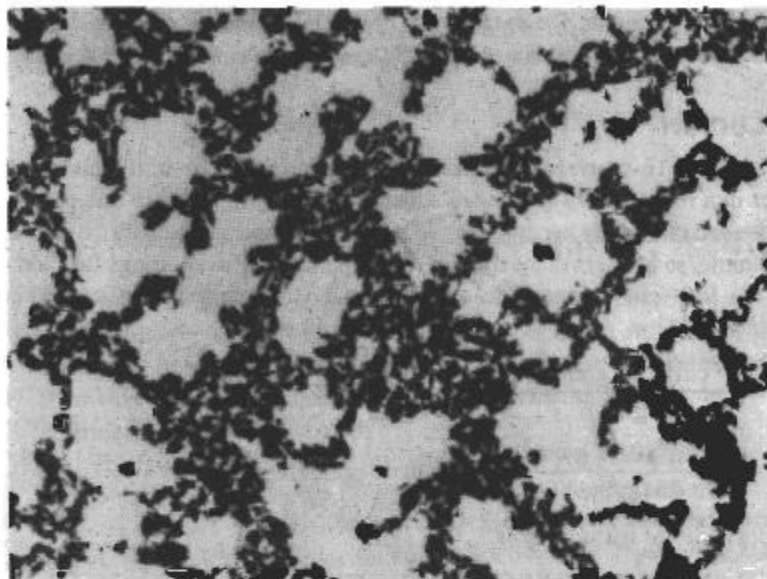


FIGURA 16-7 Microestructura de una aleación de fundición de aluminio reforzada con partículas de carburo de silicio. En este caso, las partículas de refuerzo se han segregado a las regiones interdendríticas de la fundición ($\times 125$). (Cortesía de David Kennedy, Lester B. Knight Cast Metals Inc.)

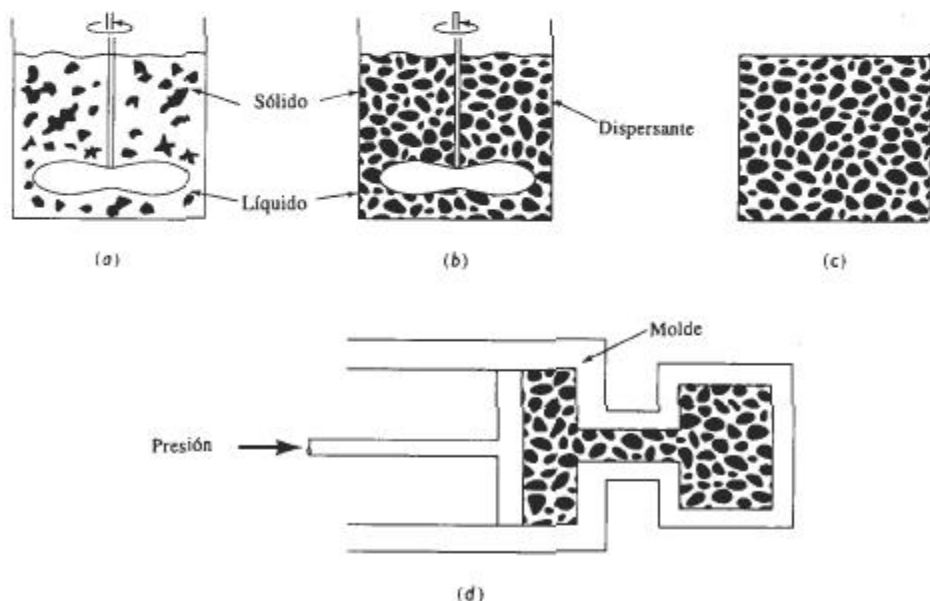


FIGURA 16-8 En el vaciado compuesto, (a) se agita una aleación durante su solidificación a fin de romper la red dendrítica, (b) en el estado semisólido se introduce un material de refuerzo, (c) cuando no se le aplica ninguna fuerza, la mezcla sólido-líquido no fluye, y (d) una alta presión hace que la mezcla sólido-líquido fluya dentro de un molde.

material. La mezcla sólido-líquido resultante presenta un comportamiento **tixotrópico**, es decir, se comporta como sólido cuando no se le aplica ningún esfuerzo, pero fluye como líquido al ejercerse una presión. En consecuencia, esta mezcla tixotrópica puede inyectarse a presión en un molde, proceso llamado **compocolado**. Utilizando esta técnica se han incorporado en las aleaciones de aluminio y de magnesio una diversidad de partículas cerámicas y de esferas de vidrio.

16-4 Compuestos reforzados con fibras

La mayoría de los compuestos reforzados con fibra consiguen una mejor resistencia a la fatiga, mejor rigidez y una mejor relación resistencia-peso, al incorporar fibras resistentes y rígidas aunque frágiles, en una matriz más blanda y dúctil. El material de la matriz transmite la fuerza a las fibras, las cuales soportan la mayor parte de la fuerza aplicada. La resistencia del compuesto puede resultar alta a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas (figura 16-2).

Se emplean muchos tipos de materiales de refuerzo. Por siglos se ha utilizado la paja para reforzar los ladrillos de barro o adobes. En las estructuras de concreto se introducen varillas de acero de refuerzo. Las fibras de vidrio en una matriz polimérica producen un material para aplicaciones en la transportación y la industria aeroespacial. Las fibras de boro, carbono, polímeros y materiales cerámicos aportan un refuerzo excepcional en compuestos avanzados basados en matriz polimérica, metálica, cerámica e incluso en compuestos intermetálicos.

La regla de las mezclas en los compuestos reforzados por fibra Igual que en el caso de los compuestos particulados, la regla de las mezclas siempre dará la densidad de los compuestos reforzados con fibra

$$\rho_c = f_m \rho_m + f_f \rho_f, \quad (16-2)$$

donde los subíndices m y f se refieren a la matriz y a la fibra. Observe que $f_m = 1 - f_f$.

Además, la regla de las mezclas predice con exactitud las conductividades eléctrica y térmica de compuestos reforzados con fibra a lo largo de la dirección de las fibras, si éstas son continuas y unidireccionales:

$$K_c = f_m K_m + f_f K_f \quad (16-3)$$

$$\sigma_c = f_m \sigma_m + f_f \sigma_f, \quad (16-4)$$

donde K es la conductividad térmica y σ es la conductividad eléctrica. La energía térmica o eléctrica puede transferirse a través del compuesto a una velocidad proporcional a la fracción volumétrica del material conductor. En un compuesto con una matriz metálica y fibras cerámicas, el grueso de la energía se transfiere a través de la matriz; en un compuesto formado por una matriz polimérica con fibras metálicas, la energía se transfiere a través de las fibras.

Cuando las fibras no son continuas o unidireccionales, no se puede aplicar esta regla. Por ejemplo, en un compuesto de matriz polimérica con fibras metálicas, la conductividad eléctrica es baja y depende de la longitud de las fibras, de la fracción volumétrica de las mismas y de la frecuencia con que las fibras se tocan entre sí.

Módulo de elasticidad Cuando las fibras son continuas y unidireccionales se utiliza la regla de las mezclas para predecir el módulo de elasticidad. Medido paralelamente a las fibras, el módulo de elasticidad puede tener un valor tan alto como:

$$E_c = f_m E_m + f_f E_f \quad (16-5)$$

Sin embargo, cuando el esfuerzo aplicado es muy grande, la matriz comienza a deformarse y la curva esfuerzo-deformación ya no es lineal (figura 16-9). Dado que ahora la matriz contribuye poco a la rigidez del compuesto, el módulo se puede estimar aproximadamente mediante

$$E_c = f_f E_f \quad (16-6)$$

Cuando la carga se aplica perpendicularmente a las fibras, cada componente del compuesto actuará independientemente. Ahora el módulo del compuesto es:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{f_m}{E_m} + \frac{f_f}{E_f} \quad (16-7)$$

Otra vez, si las fibras no son continuas y unidireccionales, la regla de las mezclas no se aplica.

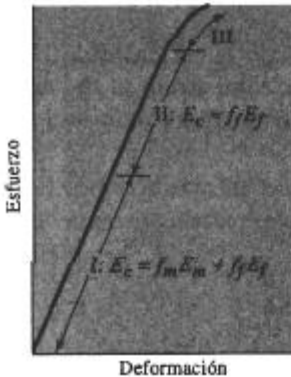


FIGURA 16-9 Curva esfuerzo-deformación de un compuesto reforzado con fibras. A esfuerzos bajos, se obtiene el módulo de elasticidad mediante la regla de las mezclas. A esfuerzos más altos, la matriz se deforma y ya no se cumple la regla de las mezclas.

EJEMPLO 16-5

Deduzca la regla de las mezclas (ecuación 16-5) para el módulo de elasticidad de un compuesto reforzado con fibras, cuando se aplica un esfuerzo a lo largo del eje de las mismas.

SOLUCIÓN

La fuerza total que actúa sobre el compuesto es la suma de las fuerzas soportadas por cada constituyente:

$$F_c = F_m + F_f$$

$$\text{Dado que } F = \sigma A$$

$$\sigma_c A_c = \sigma_m A_m + \sigma_f A_f$$

$$\sigma_c = \sigma_m \left(\frac{A_m}{A_c} \right) + \sigma_f \left(\frac{A_f}{A_c} \right)$$

Si las fibras tienen una sección transversal uniforme, la fracción de área es igual a la fracción volumétrica f

$$\sigma_c = \sigma_m f_m + \sigma_f f_f$$

De la ley de Hooke, $\sigma = \varepsilon E$. Por tanto

$$E_c \varepsilon_c = E_m \varepsilon_m f_m + E_f \varepsilon_f f_f$$

Si las fibras están unidas rígidamente a la matriz, tanto fibras como matriz deberán estirarse en cantidades iguales (condiciones de isodeformación)

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m = \varepsilon_f$$

$$E_c = f_m E_m + f_f E_f$$

EJEMPLO 16-6

Deduzca la ecuación para el módulo de elasticidad de un compuesto reforzado con fibras, cuando se aplica un esfuerzo perpendicular al eje de las fibras (ecuación 16-7).

SOLUCIÓN

En este ejemplo las deformaciones ya no son iguales; en su lugar, la suma ponderada de las deformaciones de cada componente es igual a la deformación total del compuesto, en tanto que los esfuerzos en cada componente son iguales (condición de isoesfuerzo)

$$\begin{aligned} \varepsilon_c &= f_m \varepsilon_m + f_f \varepsilon_f \\ \frac{\sigma_c}{E_c} &= f_m \left(\frac{\sigma_m}{E_m} \right) + f_f \left(\frac{\sigma_f}{E_f} \right) \end{aligned}$$

Dado que $\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f$:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{f_m}{E_m} + \frac{f_f}{E_f}$$

Resistencia de los compuestos La resistencia de un compuesto reforzado con fibras depende de la unión entre las fibras y la matriz. Sin embargo, a veces se utiliza la regla de las mezclas para tener una estimación de la resistencia a la tensión de un compuesto con fibras continuas y paralelas

$$\sigma_c = f_f \sigma_f + f_m \sigma_m, \quad (16-8)$$

donde σ_f es la resistencia a la tensión de la fibra y σ_m es el esfuerzo que actúa sobre la matriz, cuando el compuesto está deformado hasta el punto donde se fractura la fibra. Por lo que σ_m no es la resistencia a la tensión real de la matriz. Otras propiedades, como la ductilidad, las propiedades al impacto, a fatiga y a termoaflicción son difíciles de predecir, incluso para fibras alineadas de manera unidireccional.

EJEMPLO 16-7

El aluminio reforzado con un 40 por ciento en volumen de fibras de *borsic* (fibra de boro) es un importante material compuesto, ligero y para uso a altas temperaturas. Estime la densidad, el módulo de elasticidad y la resistencia a la tensión paralelas a los ejes de las fibras. Estime también el módulo de elasticidad perpendicular a las fibras.

SOLUCIÓN

Las propiedades individuales de los componentes se muestran a continuación.

Material	Densidad (g/cm ³)	Módulo de elasticidad (psi)	Resistencia a la tensión (psi)
Fibras	2.36	55,000,000	400,000
Aluminio	2.70	10,000,000	5,000

De la regla de las mezclas

$$\rho_c = (0.6)(2.7) + (0.4)(2.36) = 2.56 \text{ g/cm}^3$$

$$E_c = (0.6)(10 \times 10^6) + (0.4)(55 \times 10^6) = 28 \times 10^6 \text{ psi}$$

$$TS_c = (0.6)(5,000) + (0.4)(400,000) = 163,000 \text{ psi}$$

Perpendicular a las fibras

$$\frac{1}{E_c} = \frac{0.6}{10 \times 10^6} + \frac{0.4}{55 \times 10^6} = 0.06727 \times 10^{-6}$$

$$E_c = 14.9 \times 10^6 \text{ psi}$$

El módulo y la resistencia reales paralelos a las fibras aparecen en la figura 16-10. El módulo de elasticidad calculado (28×10^6 psi) es exactamente el mismo que el módulo medido. Sin embargo, la resistencia estimada (163,000 psi) es sustancialmente superior a la real (aproximadamente 130,000 psi). También se destaca que el módulo de elasticidad es muy anisotrópico, siendo el módulo perpendicular a la fibra de sólo la mitad del módulo paralelo.

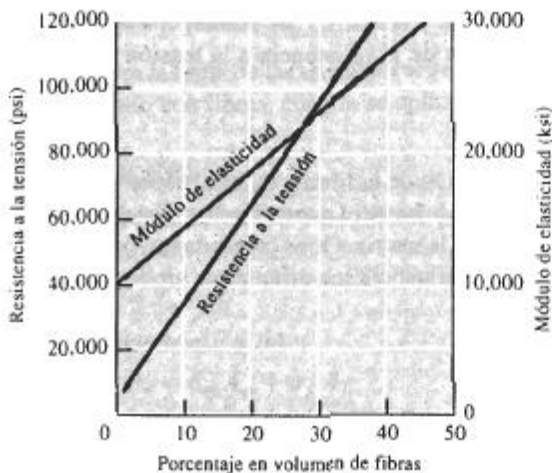


FIGURA 16-10 Influencia del porcentaje en volumen de fibras de boro sobre las propiedades del aluminio reforzado con dicho compuesto cuando las fibras son paralelas al esfuerzo aplicado (para el ejemplo 16-7).

EJEMPLO 16-8

Las fibras de vidrio refuerzan al nylon. Si el nylon contiene 30% en volumen de vidrio E. ¿qué fracción de la fuerza aplicada soportan las fibras de vidrio?

SOLUCIÓN

El módulo de elasticidad para cada componente del compuesto es:

$$E_{\text{vidrio}} = 10.5 \times 10^6 \text{ psi} \quad E_{\text{nylon}} = 0.4 \times 10^6 \text{ psi}$$

Si la unión es buena, tanto el nylon como las fibras de vidrio sufren igual deformación, por lo que

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m = \varepsilon_f$$

$$\varepsilon_m = \frac{\sigma_m}{E_m} = \varepsilon_f = \frac{\sigma_f}{E_f}$$

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_m} = \frac{E_f}{E_m} = \frac{10.5 \times 10^6}{0.4 \times 10^6} = 26.25$$

$$\begin{aligned} \text{Fracción} &= \frac{F_f}{F_f + F_m} = \frac{\sigma_f A_f}{\sigma_f A_f + \sigma_m A_m} = \frac{\sigma_f(0.3)}{\sigma_f(0.3) + \sigma_m(0.7)} \\ &= \frac{0.3}{0.3 + 0.7(\sigma_m/\sigma_f)} = \frac{0.3}{0.3 + 0.7(1/26.25)} = 0.92 \end{aligned}$$

Casi toda la carga es soportada por las fibras de vidrio. ■

16-5 Características de los compuestos reforzados con fibras

Al diseñar un compuesto reforzado con fibras se deben tomar en consideración muchos factores como la longitud, el diámetro, la orientación, la cantidad y propiedades de las fibras; las propiedades de la matriz; y la unión entre fibras y matriz.

Longitud y diámetro de las fibras Las fibras pueden ser cortas, largas o incluso continuas. A menudo se caracterizan sus dimensiones mediante la **relación forma** l/d , donde l es la longitud de las fibras y d su diámetro. Las fibras típicas tienen diámetros que varían desde 10 micrones (10×10^{-4} cm) hasta 150 micrones (150×10^{-4} cm).

La resistencia del compuesto mejora cuando la relación de forma es grande. A menudo las fibras se fracturan debido a defectos de superficie. Fabricarlas con un diámetro lo más pequeño posible, le da a la fibra menos área superficial; en consecuencia, hay menos defectos que pueden propagarse durante el proceso o bajo carga. También se prefieren fibras largas. Los extremos de una fibra soportan menos carga que el resto; por tanto, a menos extremos, mayor capacidad de las fibras para soportar carga (figura 16-11).

En muchos sistemas reforzados, se utilizan fibras discontinuas con una relación de forma por encima de algún valor crítico, a fin de conseguir un término medio aceptable entre la facilidad de procesamiento y sus propiedades. Para cualquier diámetro dado de fibra d , se puede determinar una longitud crítica de fibra l_c ,

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_i} \quad (16-9)$$

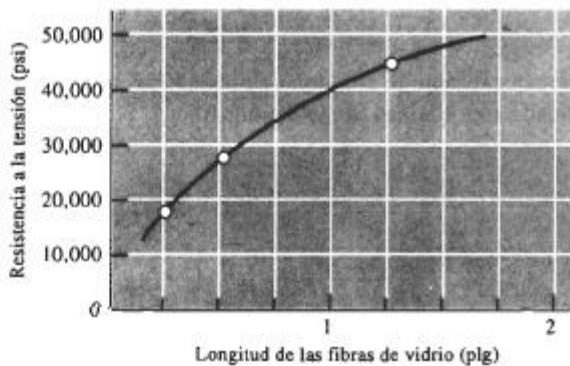


FIGURA 16-11 Al incrementar la longitud de las fibras recortadas de vidrio E en una matriz epóxica aumenta la resistencia del compuesto. En este ejemplo, la fracción en volumen de las fibras de vidrio es aproximadamente de 0.5.

donde σ_f es la resistencia de la fibra y τ_i está relacionado con la resistencia de la unión entre fibra y matriz o al esfuerzo al que la matriz se empieza a deformar. Si la longitud l de la fibra es menor que l_c , se observa poco efecto reforzante; si l es mayor que aproximadamente $15 l_c$, la fibra se comporta casi como si fuera continua. La resistencia del compuesto se puede estimar a partir de

$$\sigma_c = f_f \sigma_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + f_m \sigma_m, \quad (16-10)$$

donde σ_m es el esfuerzo en la matriz al romperse las fibras.

Cantidad de fibras Una fracción mayor de volumen de fibras incrementa la resistencia y la rigidez del compuesto, como lo indica la regla de las mezclas. Sin embargo, la fracción máxima de volumen de fibras es aproximadamente 80 por ciento, más allá de esta cantidad las fibras ya no quedan totalmente rodeadas por la matriz.

Orientación de las fibras Las fibras de refuerzo pueden introducirse en la matriz con orientaciones diversas. Las fibras cortas con una orientación aleatoria y una relación de forma típicas en el compuesto reforzado con fibra de vidrio, se pueden introducir con facilidad en la matriz, dando un comportamiento relativamente isotrópico.

Los arreglos unidireccionales con fibras largas e incluso continuas producen propiedades anisotrópicas, con resistencia y rigidez paralelas a las fibras particularmente buenas. Estas fibras se denominan frecuentemente como capas de 0° , indicando que todas las fibras están alineadas en la dirección del esfuerzo aplicado. Sin embargo, si la carga es perpendicular a las fibras, la orientación unidireccional origina propiedades pobres (figura 16-12).

Una de las características únicas de los compuestos reforzados con fibra es que sus propiedades se pueden diseñar para soportar condiciones de carga diferentes. En la matriz se pueden introducir fibras largas y continuas en varias direcciones (figura 16-13); mediante arreglos ortogonales (capas de $0^\circ/90^\circ$) se obtienen buenas resistencias en dos direcciones perpendicula-

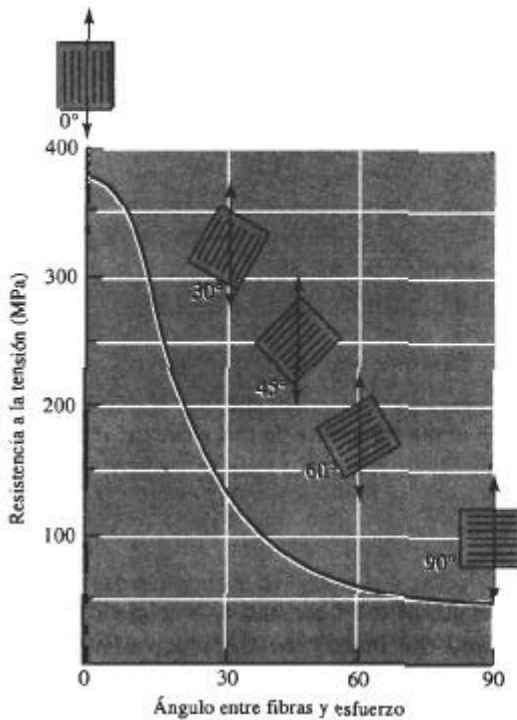


FIGURA 16-12 Efecto de la orientación de las fibras en la resistencia a la tensión de compuestos epóxicos reforzados con fibras de vidrio E.

res. Disposiciones más complejas (como capas de $0^\circ/\pm(45^\circ/90^\circ)$) proporcionan refuerzo en varias direcciones.

Las fibras también se pueden organizar en patrones tridimensionales. Incluso en el más simple de los tejidos, las fibras en cada capa de tela tienen un pequeño grado de orientación en una tercera dirección. Se logra un refuerzo tridimensional mayor, cuando las capas de tela están tejidas o cosidas entre sí. También se pueden utilizar tejidos tridimensionales más complejos (figura 16-14).

Propiedades de las fibras En la mayoría de los compuestos reforzados con fibras, éstas son resistentes, rígidas y de poco peso. Si el compuesto debe ser utilizado a temperaturas elevadas, también la fibra deberá tener una temperatura de fusión alta. Por lo que la **resistencia específica** y el **módulo específico** de la fibra son características importantes:

$$\text{Resistencia específica} = \frac{\sigma_y}{\rho} \quad (16-11)$$

$$\text{Módulo específico} = \frac{E}{\rho} \quad (16-12)$$

donde σ_y es el esfuerzo de cedencia, ρ la densidad y E el módulo de elasticidad. En la tabla 16-2 y en la figura 16-15 se muestran las propiedades de fibras típicas. Generalmente el módulo

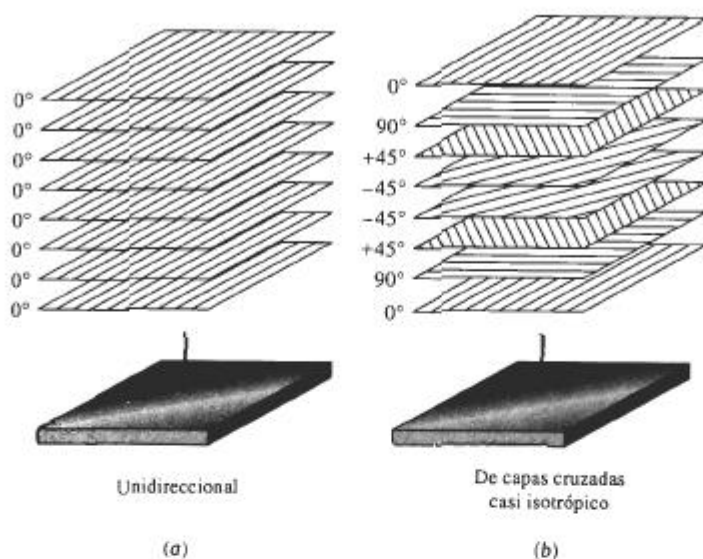


FIGURA 16-13 (a) Se pueden unir cintas que contienen fibras alineadas para producir una estructura compuesta unidireccional de varias capas. (b) Las cintas que contienen fibras alineadas se pueden unir con diferentes orientaciones para producir un compuesto casi isotrópico. En este caso, se forma un compuesto $0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ$.

específico más alto se encuentra en materiales con número atómico bajo y enlace covalente, como el carbón y el boro. Estos dos elementos también tienen alta resistencia y alta temperatura de fusión.

Las fibras de aramidas, cuyo ejemplo más conocido es el Kevlar, son poliamidas aromáticas endurecidas con una estructura que contiene anillos de benceno (figura 16-16), y son ejemplos de polímeros líquido-cristalino en los cuales las cadenas poliméricas tienen forma de varilla muy rígida. También existen fibras de polietileno preparadas especialmente para refuerzo.

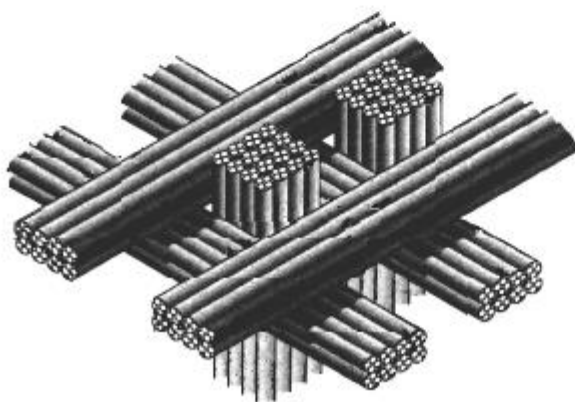


FIGURA 16-14 Tejido tridimensional para compuestos reforzados con fibra.

Tanto las fibras de aramidas como de polietileno tienen resistencia y rigidez excelentes, pero su uso está limitado a bajas temperaturas. Debido a su menor densidad, la resistencia y el módulo específico de las fibras de polietileno son más elevados.

TABLA 16-2 Propiedades de materiales de refuerzo en fibras seleccionadas

Material	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a la tensión (ksi)	Módulo de elasticidad ($\times 10^6$ psi)	Temperatura de fusión (°C)	Módulo específico ($\times 10^7$ plg)	Resistencia específica ($\times 10^6$ plg)
Polímeros:						
Kevlar	1.44	650	18.0	500	34.7	10.1
Nylon	1.14	120	0.4	249	1.0	2.9
Polietileno	0.97	480	25.0	147	7.1	13.7
Metales:						
Be	1.83	185	44.0	1277	77.5	2.8
Boro	2.36	500	55.0	2030	64.7	4.7
W	19.40	580	59.0	3410	8.5	0.8
Vidrio:						
Vidrio E	2.55	500	10.5	<1725	11.4	5.6
Vidrio S	2.50	650	12.6	<1725	14.0	7.2
Carbono:						
HS (alta resistencia)	1.75	820	40.0	3700	63.5	13.0
HM (alto módulo)	1.90	270	77.0	3700	112.0	3.9
Cerámicos:						
Al ₂ O ₃	3.95	300	55.0	2015	38.8	2.1
B ₂ C	2.36	330	70.0	2450	82.4	3.9
SiC	3.00	570	70.0	2700	47.3	5.3
ZrO ₂	4.84	300	50.0	2677	28.6	1.7
Whiskers:						
Al ₂ O ₃	3.96	3000	62.0	1982	43.4	21.0
Cr	7.20	1290	35.0	1890	13.4	4.9
Grafito	1.66	3000	102.0	3700	170.0	50.2
SiC	3.18	3000	70.0	2700	60.8	26.2
Si ₃ N ₄	3.18	2000	55.0		47.8	17.5

Las fibras cerámicas y *whiskers*, incluyendo la alúmina, el vidrio y el carburo de silicio son resistentes y rígidos. Las fibras de vidrio, que son las de uso más común, incluyen sílice puro, vidrio S (SiO₂-25% Al₂O₃-10% MgO) y vidrio E (SiO₂-18% CaO-15% Al₂O₃). Aunque los materiales cerámicos son considerablemente más densos que las fibras poliméricas, pueden utilizarse a temperaturas mucho más altas. El berilio y el tungsteno, aunque estén unidos metálicamente, tienen un módulo alto, lo que los convierte en materiales de fibras atractivos para ciertas aplicaciones.

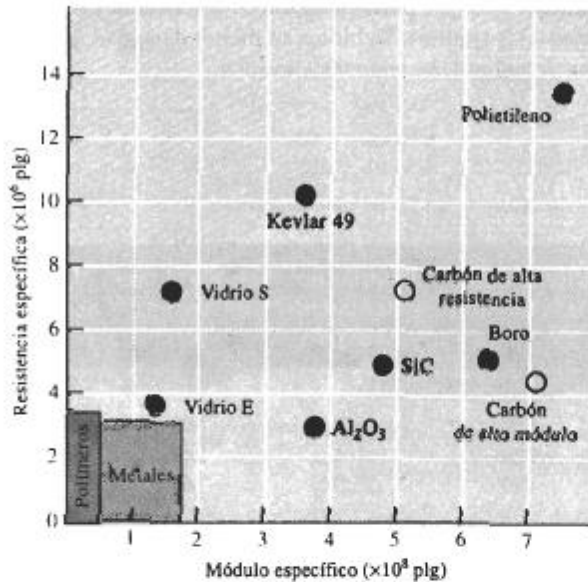


FIGURA 16-15 Resistencia y módulo específicos de las fibras, en comparación con algunos metales y polímeros.

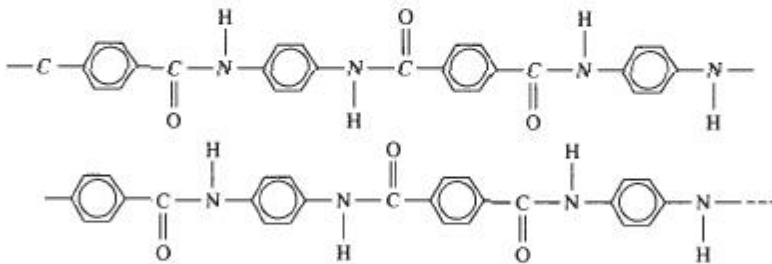


FIGURA 16-16 Estructura del Kevlar. Las fibras están unidas por enlaces secundarios entre átomos de oxígeno y de hidrógeno de las cadenas adyacentes.

EJEMPLO 16-9

Diseño de un compuesto aerospacial

Recientemente se está utilizando una aleación de aluminio 7075-T6 (con módulo de elasticidad de 10×10^6 psi) para fabricar un panel de 500 lb de una aeronave comercial. La experiencia ha indicado que por cada libra de peso menos en la aeronave se reduce el consumo de combustible en 500 galones por año. Diseñe un material ligero para el panel que conserve el mismo módulo específico y que, por tanto, resulte económico a lo largo de los 10 años de vida útil de la aeronave.

SOLUCIÓN

Existen muchos materiales posibles que se pueden utilizar para conseguir la disminución en el peso. Por ejemplo, se puede considerar una aleación Al-Li en la condición T6, reforzada con

fibras de boro. Tanto la fibra de boro como la adición de litio en la aleación incrementan el módulo de elasticidad; el boro y la aleación Al-Li también tienen menor densidad que las aleaciones típicas de aluminio.

El módulo específico de la aleación actual 7075-T6 es:

$$\begin{aligned}\text{Módulo específico} &= \frac{(10 \times 10^6 \text{ psi})}{(2.7 \text{ g/cm}^3)(2.54 \text{ cm/plg})^3/454 \text{ g/lb}} \\ &= 1.03 \times 10^8 \text{ in.}\end{aligned}$$

La densidad de las fibras de boro es de aproximadamente 2.36 g/cm^3 (0.085 lb/plg^3) y la de una aleación típica Al-Li es de aproximadamente 2.5 g/cm^3 (0.09 lb/plg^3). Si en el compuesto se utiliza una fracción en volumen de fibras de boro de 0.6 entonces la densidad, el módulo de elasticidad y el módulo específico del compuesto son

$$\begin{aligned}\rho_c &= (0.6)(0.085) + (0.4)(0.09) = 0.087 \text{ lb/plg}^3 \\ E_c &= (0.6)(55 \times 10^6) + (0.4)(11 \times 10^6) = 37 \times 10^6 \text{ psi} \\ \text{Módulo específico} &= \frac{37 \times 10^6}{0.087} = 4.25 \times 10^8 \text{ plg}\end{aligned}$$

Si el módulo específico es el único factor que tiene influencia en el diseño del componente, podría reducirse el espesor de éste en un 75% y su peso sería entonces de 125 lb, en lugar de 500. El ahorro en peso sería entonces de 375 lb, es decir $(500 \text{ gal/lb})(375 \text{ lb}) = 187,500 \text{ gal}$ por año. A dos dólares por galón, se obtendría un ahorro anual de combustible equivalente a 375 mil dólares, o sea, 3.75 millones de dólares durante los 10 años de vida útil de la aeronave.

Esto ciertamente es una comparación optimista, ya que ciertos factores de resistencia y de manufactura pudieran impedir que esta pieza se fabrique tan delgada como se sugiere. Además, el alto costo de las fibras de boro (superior a los 300 dólares por libra de peso) y un costo de manufactura del compuesto más elevado que el del aluminio 7075, reducirían los ahorros.

Propiedades de las matrices La matriz de un material compuesto soporta las fibras manteniéndolas en su posición correcta; transfiere la carga a las fibras fuertes, las protege de sufrir daños durante su manufactura y su uso y evitan la propagación de grietas en las fibras a todo lo largo del compuesto. La matriz, por lo general, es responsable del control principal de las propiedades eléctricas, el comportamiento químico y el uso a temperaturas elevadas del compuesto.

Las matrices poliméricas son particularmente comunes. La mayoría de los polímeros, tanto termoplásticos como termoestables, están disponibles en grados correspondientes a reforzamiento con fibras de vidrio cortas. Estos compuestos se conforman en formas útiles mediante los procesos descritos en el capítulo 15. Los procesos de moldeo de láminas de compuestos (SMC) y de moldeo en volumen (BMC) son típicos de esta clase de compuestos. Para aplicaciones a temperaturas algo más altas se utilizan políimidas aromáticas termoestables.

Los compuestos de matriz metálica incluyen aluminio, magnesio, cobre, níquel y aleaciones de compuestos intermetálicos, reforzados con fibras cerámicas y metálicas. Mediante los compuestos con matriz metálica (MMC) se cubren una diversidad de aplicaciones aeronáuticas y automotrices. La matriz metálica permite que el compuesto funcione a temperaturas altas, pero a menudo la producción de un compuesto resulta más difícil y costosa que la producción de materiales con matriz polimérica.

De manera sorprendente, en los compuestos se pueden utilizar como matriz materiales cerámicos frágiles. Los compuestos de matrices cerámicas tienen buenas propiedades a temperaturas elevadas y son más ligeros que los compuestos de matriz metálica de alta temperatura. En una sección posterior, se analizará cómo desarrollar la tenacidad en los compuestos de matriz cerámica (CMC).

Unión y falla Particularmente en los compuestos de matriz polimérica y metálica, debe obtenerse una buena unión entre los diversos constituyentes. Las fibras deben estar firmemente unidas al material de la matriz, si la carga debe transferirse correctamente de la matriz a las fibras. Si la unión es pobre, las fibras pueden salirse de la matriz durante la carga, reduciendo la resistencia y la resistencia a la fractura del compuesto. La figura 16-17 ilustra una unión pobre de fibras de carbono en una matriz de cobre. En algunos casos, para mejorar la unión se pueden utilizar recubrimientos especiales. Las fibras de vidrio se pueden recubrir con silano, un agente

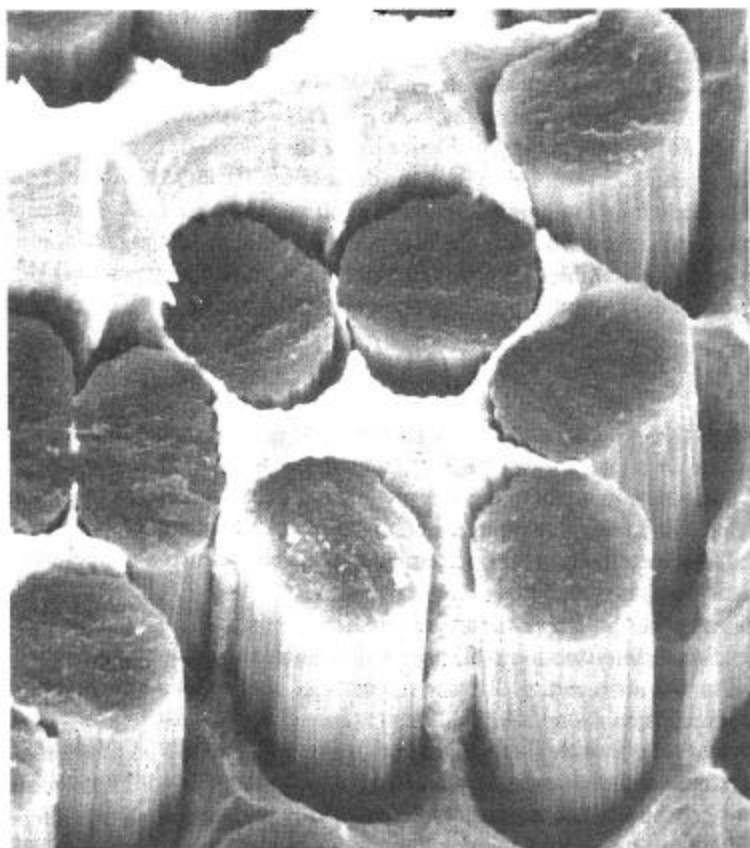


FIGURA 16-17 Microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de la superficie de fractura de una aleación plata-cobre, reforzada con fibras de carbono. Una mala unión hace que gran parte de la superficie de la fractura siga la interfase entre la matriz de metal y las fibras de grafito ($\times 3000$). (De *Metals Handbook*, American Society for Metals, Vol. 9, 9a. Ed., 1985.)

orgánico (conocido como **recubierta**) para mejorar la unión y la resistencia a la humedad en compuestos de fibra de vidrio. Similarmente, las fibras de carbono se recubren con un material orgánico para mejorar la unión. Se han recubierto fibras de boro con carburo de silicio o nitruro de boro para mejorar la unión con la matriz de aluminio; de hecho, a estas fibras se les llama fibras *Borsic* para indicar la presencia del recubrimiento de carburo de silicio (SiC).

Otra propiedad que debe tomarse en consideración al introducir fibras en una matriz es la similitud de los coeficientes de expansión térmica de ambos materiales. Si la fibra se expande y se contrae a una razón muy diferente a la de la matriz, las fibras se pueden romper, o la unión se destruye causando falla prematura.

En muchos compuestos, las capas o chapas individuales de "tejido" se unen. La unión entre estas capas también debe ser buena o puede ocurrir otro problema, la **delaminación**, esto es que las capas pueden separarse bajo carga y causar falla. Para evitar la delaminación se utilizan compuestos con tejido tridimensional.

16-6 Manufactura de fibras y compuestos

La producción de un compuesto reforzado con fibra implica varios pasos, incluyendo la producción de las fibras, su disposición en molotes o "tejidos", y su introducción en la matriz.

Fabricación de las fibras Las fibras metálicas, las fibras de vidrio y muchas fibras poliméricas (incluyendo el nylon, la aramida y el poliacrilonitrilo) se pueden formar por trefilado, según se describe en el capítulo 7 (estirado de alambre de metal) y en el capítulo 15 (utilizando la hiladora para fibras poliméricas).

El boro, el carbono y los productos cerámicos son demasiado frágiles y reactivos para poder ser trabajados mediante los procesos de trefilado convencionales. La fibra de boro se produce mediante **depósito químico en fase vapor (CVD)**, figura 16-18(a). Como sustrato se utiliza un filamento de tungsteno caliente muy delgado que pasa a través de un sello a una cámara caliente. Los compuestos de boro vaporizados, como el BCl_3 se introducen en la cámara, se descomponen, permitiendo que el boro se precipite sobre el alambre de tungsteno (figura 16-19).

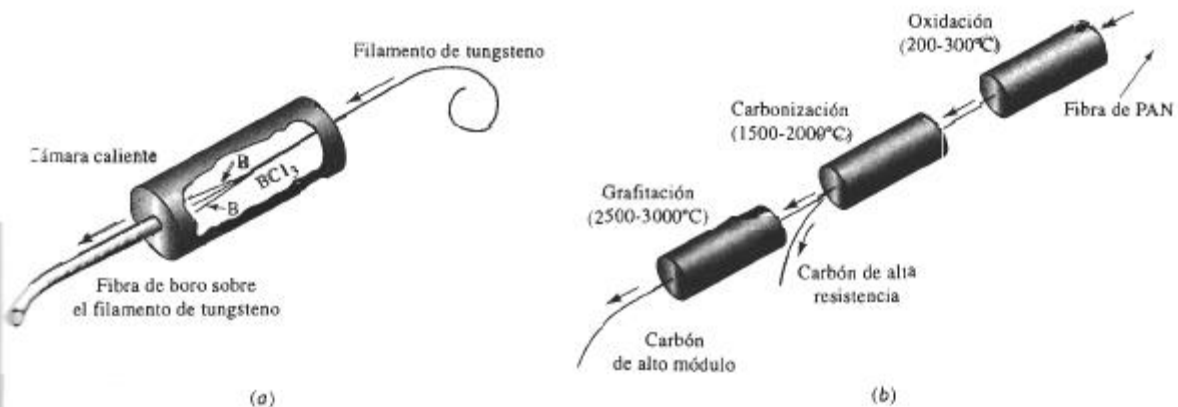


FIGURA 16-18 Métodos para producir (a) fibras de boro y (b) de carbono.

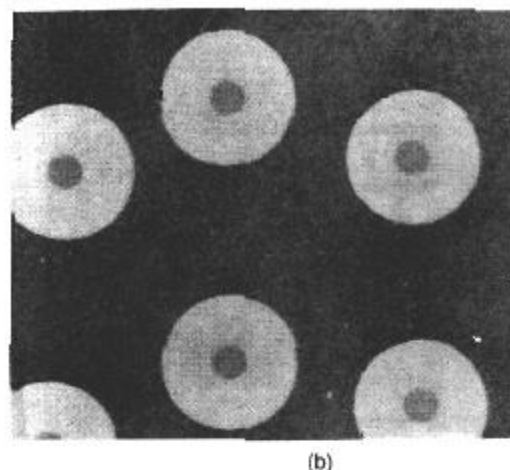
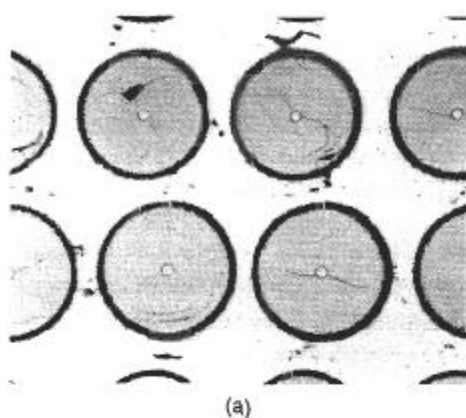


FIGURA 16-19 Microfotografías de dos compuestos reforzados con fibras: (a) Aluminio reforzado con fibra de *Borsic*, donde las fibras están compuestas por una capa gruesa de boro depositada en un filamento de tungsteno de diámetro pequeño ($\times 1000$). (*De Metals Handbook, American Society for Metals, Vol. 9, 9a. Ed., 1985.*) (b) En esta microestructura de un compuesto de matriz cerámica reforzado con fibra cerámica, se utilizan fibras de carburo de silicio para reforzar una matriz de nitruro de silicio. La fibra de SiC se deposita como vapor en un pequeño filamento precursor de carbono ($\times 125$) (*Cortesía de Dr. R. T. Bhatt, NASA Lewis Research Center.*)

Las fibras de SiC se elaboran de manera similar, utilizando fibras de carbono como sustrato para el depósito de vapores de carburo de silicio.

Las fibras de carbono se fabrican mediante **carbonización** o pirolización, de un filamento orgánico, el cual es más fácil de estirar o hilar en tramos largos, delgados y continuos [figura 16-18(b)]. El filamento orgánico, conocido como **precursor**, frecuentemente es rayón (un polímero celulósico), poliacrilonitrilo (PAN) o resina (varios compuestos orgánicos aromáticos). Las altas temperaturas descomponen el polímero orgánico, extrayendo todos los elementos, excepto el carbono. Conforme se incrementa la temperatura de carbonización de 1000 a 3000°C la resistencia a la tensión se reduce, en tanto que el módulo de elasticidad aumenta (figura 16-20). *El estirado de los filamentos de carbono en momentos críticos durante la carbonización puede producir orientaciones preferenciales deseables en el filamento final.*

Los **whiskers** son cristales individuales, con relaciones de forma de 20 a 1000. Dado que los *whiskers* no contienen dislocaciones móviles, no puede ocurrir deslizamiento, por tanto poseen resistencias excepcionalmente altas.

Debido al complejo proceso requerido para la producción de fibras, su costo puede resultar bastante alto. La tabla 16-3 muestra costos aproximados de refuerzos de fibras comunes.

Arreglo de las fibras Filamentos excepcionalmente finos se reúnen en forma de hilados, hilos o mechas. En los **hilos** se retuercen unos 10,000 filamentos para producir la fibra. Una **mecha** contiene desde unos cuantos cientos hasta más de 100,000 filamentos sin retorcer (figura 16-21). Los **hilados** son paquetes de filamentos, de hilos o mechas sin retorcer.

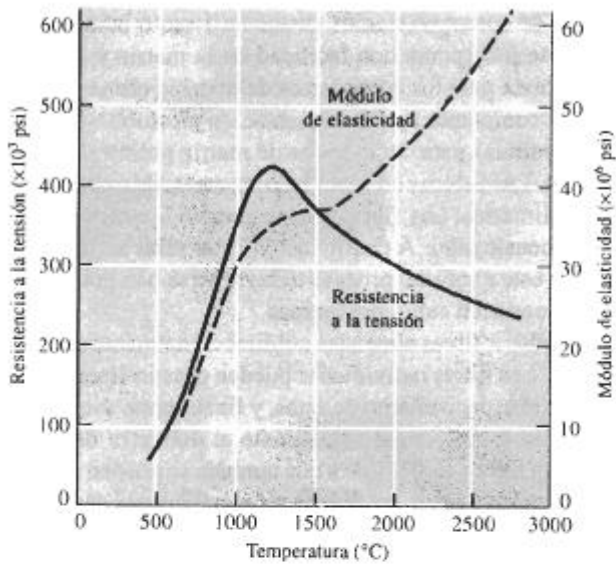


FIGURA 16-20 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la resistencia y el módulo de elasticidad de las fibras de carbono.

TABLA 16-3 Costo aproximado de fibras

Fibra	Costo (Dóls/lb)
Boro	320
SiC	100
Al ₂ O ₃	30
Carbono	30
Aramidas (Kevlar)	20
Vidrio E	3

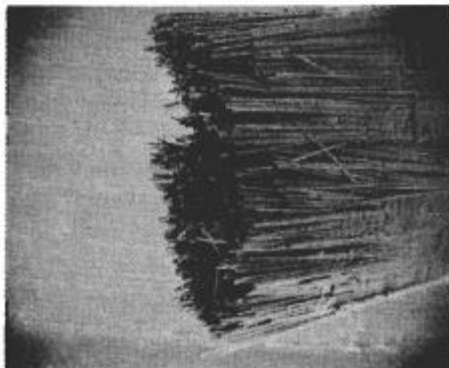


FIGURA 16-21 Microfotografía por microscopía electrónica de barrido de una mecha de fibras de carbono, constituida por muchos filamentos individuales de carbono ($\times 200$).

A menudo, las fibras se cortan en tramos cortos de 1 cm o menos. Estas fibras, también conocidas como **hebras**, se incorporan con facilidad en la matriz y son típicas en moldeo de láminas y moldeo en volumen para los compuestos de matriz polimérica. Las fibras a menudo están presentes dentro del compuesto con una orientación aleatoria.

Las fibras largas y continuas para compuestos de matriz polimérica se pueden procesar en forma de esteras o de telas. Las **esteras** contienen fibras no tejidas, orientadas aleatoriamente y sujetas con una resina polimérica. Las fibras también pueden estar entrelazadas, prensadas o tejidas en telas bi o tridimensionales. A continuación estas telas se impregnan con una resina polimérica. Las resinas en este punto del proceso todavía no se han polimerizado completamente; estas esteras o telas se conocen como **preformas**.

Cuando se deben introducir fibras alineadas unidireccionalmente en una matriz polimérica, se pueden producir **cintas**. Las fibras individuales pueden desenrollarse desde carretes sobre un mandril, el cual determina el espaciamiento de éstas, y finalmente son preformadas con resinas poliméricas. Estas cintas, con un espesor equivalente al diámetro de una fibra pueden tener hasta un ancho de 48 plg. La figura 16-22 ilustra que también se pueden producir cintas cubriendo las fibras por encima y por debajo con capas de hoja metálica que después se juntan mediante unión por difusión.

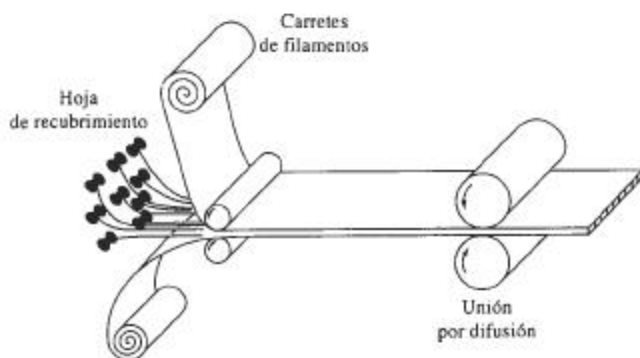


FIGURA 16-22 Producción de cintas reforzadas con fibra, colocando fibras entre hojas metálicas y provocando la unión por difusión.

Producción del compuesto Se utilizan diversos métodos para la producción de piezas de compuestos, dependiendo de la aplicación y de los materiales. Los compuestos reforzados con fibras cortas normalmente se forman mezclando las fibras con una matriz líquida o plástica, y a continuación utilizando técnicas relativamente convencionales como el moldeo por inyección para compuestos en matriz polimérica o el vaciado para compuestos de matriz metálica. También se pueden producir compuestos de matriz polimérica utilizando un procedimiento de rociado, en el cual fibras cortas mezcladas con una resina se rocián contra un molde y luego se curan.

Sin embargo se han diseñado técnicas especiales para producir compuestos utilizando fibras continuas, ya sea con orientación unidireccional, de estera o de tela (figura 16-23). En técnicas de aplicación manual, las cintas, esteras o telas se colocan contra un molde, se saturan con una resina polimérica, y se presionan con rodillos para asegurar un buen contacto y eliminar la porosidad, y finalmente se curan. Carrocerías de fibra de vidrio para automóviles y camiones se pueden fabricar con este método que, generalmente, es lento y requiere de mucha mano de obra.

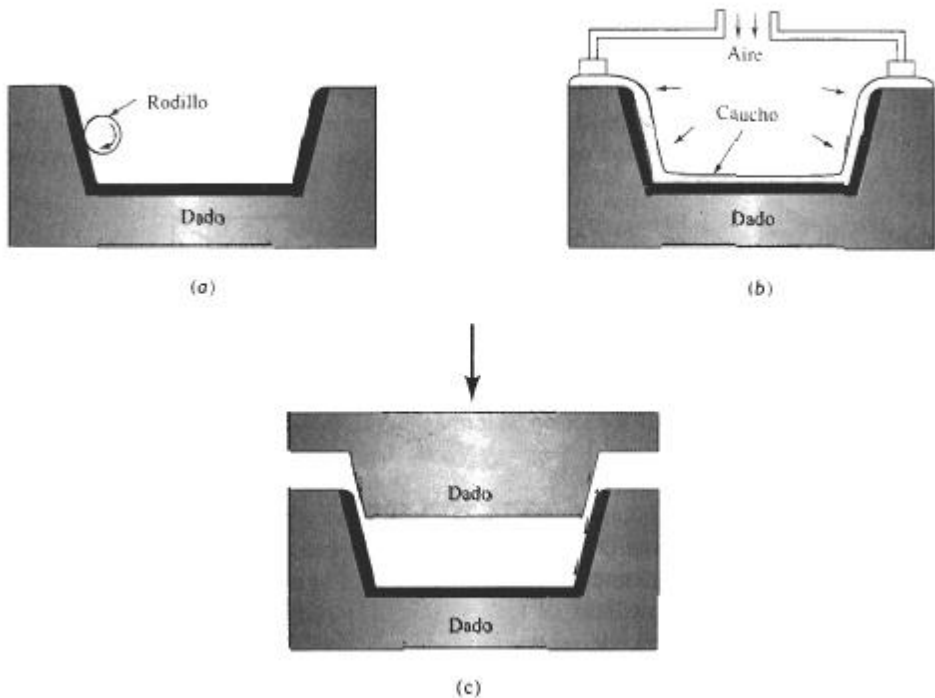


FIGURA 16-23 Producción de formas de material compuesto en dados mediante (a) colocación a mano, (b) moldeo a presión y (c) moldeo con troqueles.

Las cintas y telas también se pueden colocar en un molde y conformarse mediante moldeo por bolsa. Para obligar a que se unan las capas individuales se introducen en el molde gases a alta presión o se provoca el vacío, de tal manera que se consiga una buena unión durante el curado. Con estas técnicas se han producido componentes de matriz polimérica de gran tamaño para los exteriores de las aeronaves militares. En el moldeo con troqueles macho y hembra, en uno de ellos se colocan fibras cortas o esteras. Al cerrarse el troquel, se obtiene la forma deseada.

El **enrollado de filamentos** es un proceso para fabricar productos como recipientes a presión y piezas coladas para motores de cohetes (figura 16-24). Las fibras se enrollan alrededor de una forma o mandril, para formar gradualmente una figura sólida, que incluso puede tener un

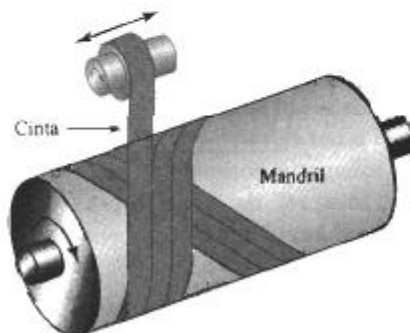


FIGURA 16-24 Producción de formas de materiales compuestos mediante enrollado de filamentos.

espesor de varios pies. El filamento puede estar sumergido en la resina de la matriz polimérica antes de embobinarse, o dicha resina se puede verter alrededor de la fibra durante el embobinado o después de él. El curado completa la producción de la pieza.

Para fabricar productos de formas simples y de secciones rectas constantes se utiliza el proceso de **extrusión estirado**. Las formas más comunes a producir son redondas, rectangulares,

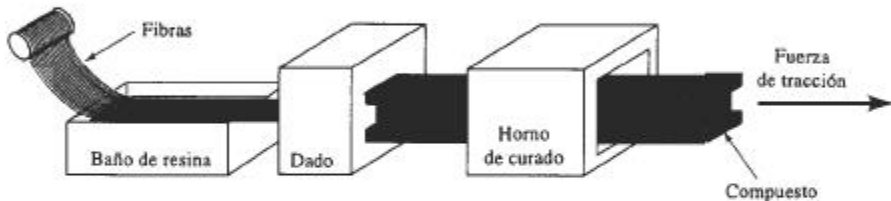


FIGURA 16-25 Producción de formas de material compuestos por extrusión-estirado.

tubos, placas y hojas (figura 16-25). Las fibras o esteras son extraídas de carretes, pasadas por un baño de resina polimérica para su impregnación y unidas fuertemente para producir una forma particular, antes de entrar en un dado previamente calentado para su curado. La resina se cura casi de inmediato, de manera que las piezas se producen en forma continua. La materia prima extruida puede ser conformada subsecuentemente en partes algo más complejas, como cañas de pescar, palos de golf y bastones para esquí.

Los compuestos de matriz metálica con fibras continuas son más difíciles de producir que los compuestos de matriz polimérica. En la figura 16-26 aparecen ilustrados procesos de colado que obligan al líquido a "envolver las fibras"; estos métodos son elevación capilar, inyección a presión, infiltración por vacío y colada continua. También se pueden utilizar varios procesos de compactación en estado sólido. La figura 16-27 ilustra la forma en que varias cintas pueden ser colocadas y conformadas dentro de un troquel cerrado; la interdifusión entre tales cintas producirá una forma sólida.

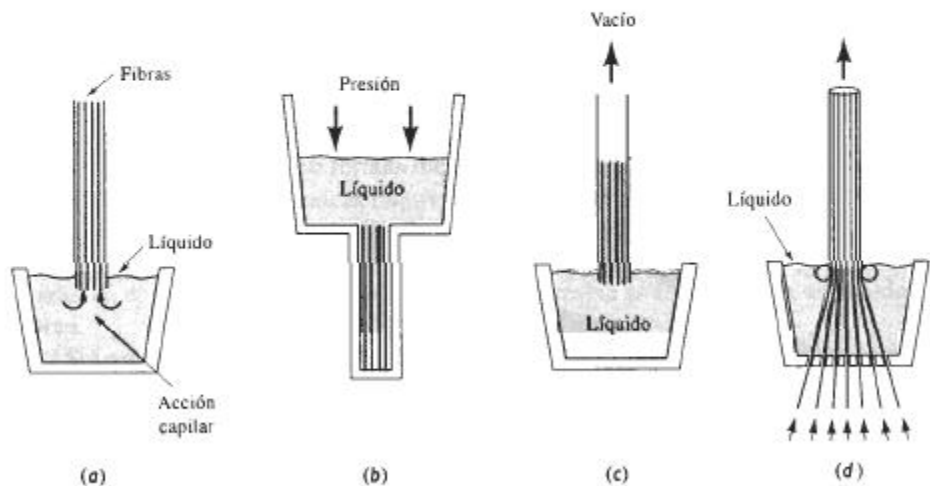


FIGURA 16-26 Técnicas de colado para producir materiales compuestos: (a) elevación capilar, (b) inyección a presión (c) infiltración por vacío y (d) colada continua.

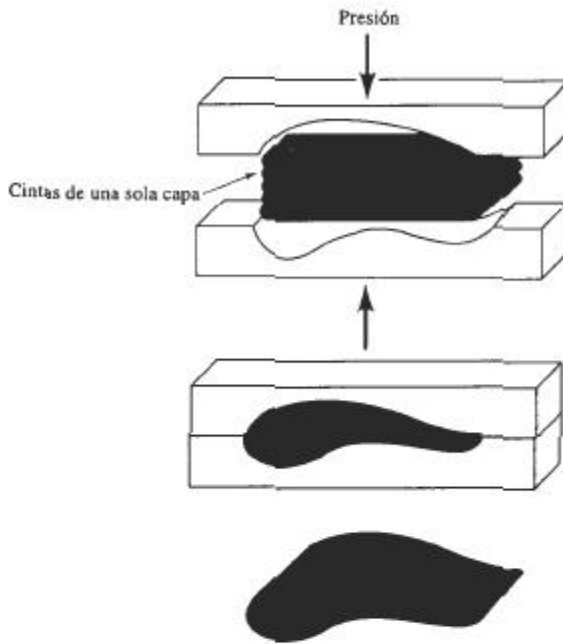


FIGURA 16-27 Deformación y unión de un compuesto formado de varias cintas con un troquel cerrado.

16-7 Sistemas reforzados con fibras y sus aplicaciones

Antes de terminar el análisis de los compuestos reforzados por fibras, se verá el comportamiento y las aplicaciones de varios de los materiales más comunes. La figura 16-28 compara el módulo y resistencias específicas de varios compuestos con las correspondientes a metales y polímeros. Observe que los valores en esta figura son inferiores a los de la figura 16-15, ya que ahora se observa el compuesto y no sólo a la fibra.

Compuestos avanzados El término compuesto avanzado se utiliza a menudo cuando se pretende que el compuesto dé servicio en aplicaciones muy críticas, como en la industria aeroespacial (tabla 16-4). Los compuestos avanzados, por lo general, son compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras poliméricas, metálicas o cerámicas de alta resistencia. Donde se requiera una rigidez particularmente buena se utilizan mucho las fibras de carbono; las fibras de aramidas, y todavía más las de polietileno, son las más adecuadas para aplicaciones de alta resistencia donde la tenacidad y la resistencia a daños sean de máxima importancia. Desafortunadamente, a temperaturas relativamente bajas las fibras poliméricas pierden su resistencia, similar a lo que ocurre a todas las matrices poliméricas (figura 16-29).

Los compuestos avanzados también se utilizan con frecuencia para artículos deportivos. Las raquetas de tenis, los palos de golf, los esquís, los bastones para esquí y las cañas de pescar a menudo contienen fibras de carbono o de aramida, ya que su alta rigidez proporciona un mejor rendimiento. En el caso de los palos de golf, las fibras de carbono permiten que exista un peso menor en el vástago y, por lo tanto, más peso en la cabeza. Para las velas ultraligeras de los yates de carrera se utilizan telas reforzadas con fibras de polietileno.

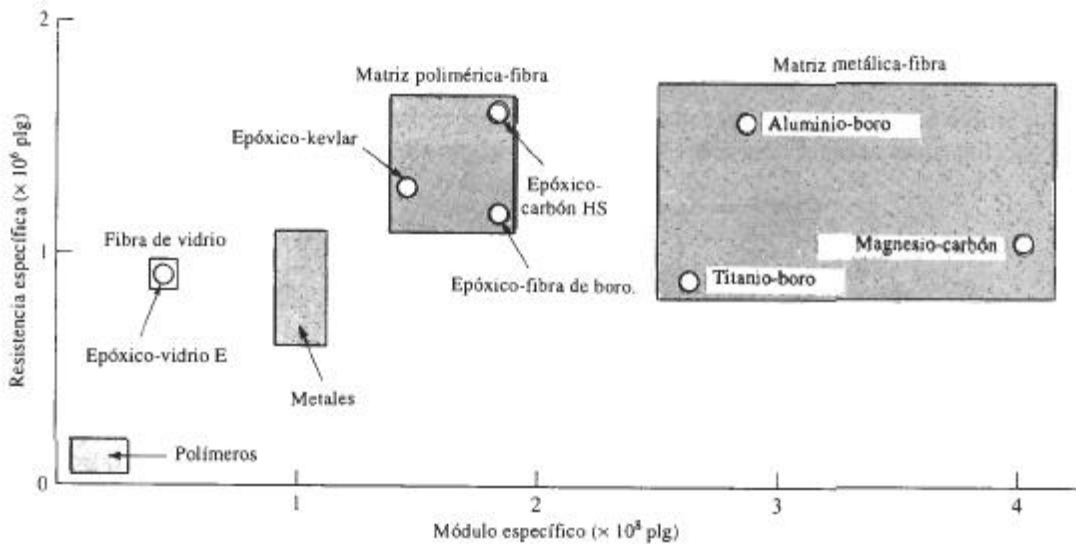


FIGURA 16-28 Comparación del módulo y resistencia específicos de varios materiales compuestos con los correspondientes a metales y polímeros.

Una aplicación única de los compuestos de fibras de aramidas es el blindaje. Los compuestos de Kevlar de alta tenacidad proporcionan una protección balística superior a otros materiales, lo que los hace adecuados para ropa ligera y flexible a prueba de balas.

Los compuestos híbridos están formados por dos o más tipos de fibras. Por ejemplo, las fibras de Kevlar pueden mezclarse con fibras de carbono, para mejorar la tenacidad de un compuesto rígido o se puede mezclar el Kevlar con fibras de vidrio para mejorar la rigidez. Al controlar la cantidad y orientación de cada una de las fibras se puede lograr un buen compuesto para cumplir las necesidades de aplicaciones específicas.

También se pueden producir compuestos tenaces si se tiene especial cuidado en la selección de materiales y de técnicas de proceso. Se puede mejorar la tenacidad a la fractura de los compuestos frágiles utilizando fibras largas y amorfas (como el PEEK y el PPS), en vez de usar matrices cristalinas o con ligamentos cruzados, matrices elastoméricas termoplásticas o polímeros de red interpenetrante.

TABLA 16-4 Ejemplos de materiales reforzados con fibras y sus aplicaciones

Material	Aplicaciones
Aluminio-boro	Aspas de ventilador en motores, otras aplicaciones en aeronaves y en la industria aeroespacial
Epóxico-kevlar Poliéster-kevlar	Aeronaves, aplicaciones aeroespaciales (incluyendo el transbordador espacial), cascos de barcos, artículos deportivos (incluyendo raquetas de tenis, palos de golf, cañas de pescar), chalecos antibalas
Polímero-grafito	Aplicaciones aeroespaciales y automotrices, artículos deportivos
Polímero-vidrio	Aplicaciones automotrices ligeras, aplicaciones para agua dulce y agua de mar, aplicaciones resistentes a la corrosión, artículos deportivos, componentes de aeronaves y aeroespaciales

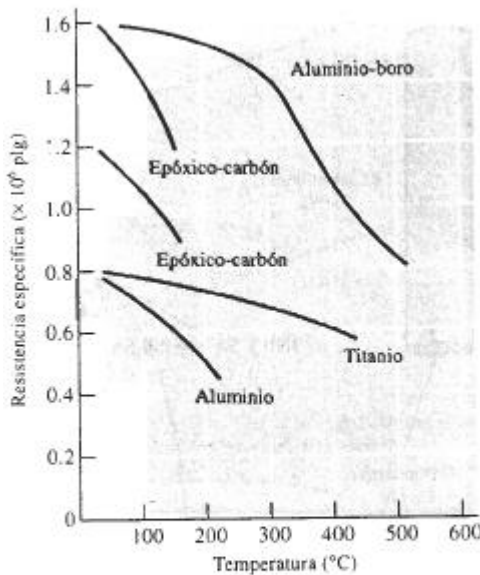


FIGURA 16-29 Resistencia específica en función de la temperatura, para varios compuestos y metales.

Compuestos de matriz metálica Estos materiales, reforzados con fibras metálicas o cerámicas, proporcionan resistencia a alta temperatura. El aluminio reforzado con fibras de *Borsic* ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones aeroespaciales, incluyendo puntales para el transbordador espacial. Se han reforzado aleaciones basadas en cobre con fibras de SiC, produciendo hélices de alta resistencia para barcos.

En los compuestos de matriz metálica se utiliza comúnmente el aluminio. En algunos motores diesel las fibras de Al_2O_3 refuerzan los pistones; en algunas aplicaciones aeroespaciales se utilizan fibras y *whiskers* de SiC, incluyendo aletas y refuerzos a la estructura de misiles; y las fibras de carbono refuerzan el mástil de la antena de aluminio del telescopio Hubble. Las fibras poliméricas, debido a sus bajas temperaturas de fusión o de degradación, normalmente no son utilizadas en matriz metálica. Sin embargo los *polymets* se producen extruyendo en caliente polvo de aluminio y polímeros cristalinos líquidos de alta temperatura de fusión. Una reducción de mil a uno durante el proceso de extrusión alarga el polímero en filamentos alineados y une las partículas de polvo de aluminio en una matriz sólida.

Los compuestos de matriz metálica pueden encontrar aplicaciones de importancia en componentes para turborreactores y cohetes. Las superaleaciones reforzadas con fibras metálicas (como el tungsteno) o con fibras cerámicas (como el SiC o el B_4N) conservan su resistencia a altas temperaturas, permitiendo que los turborreactores operen con mayor eficiencia. Similarmente, el titanio y los aluminuros de titanio reforzados con fibras de SiC se están tomando en consideración para álabes y discos de turbina.

Una aplicación única para compuestos de matriz metálica es el alambre superconductor, que se requiere en los reactores de fusión. El compuesto intermetálico Nb_3Sn tiene buenas propiedades superconductoras, pero es muy frágil. Para producir alambre de Nb_3Sn , un alambre de niobio puro es recubierto de cobre formando con los dos metales un alambre compuesto (figura 16-30). A continuación el alambre de material compuesto niobio-cobre se recubre de estaño. El estaño se difunde a través del cobre, reaccionando con el niobio para producir el compuesto intermetálico. También se utilizan sistemas niobio-titanio.

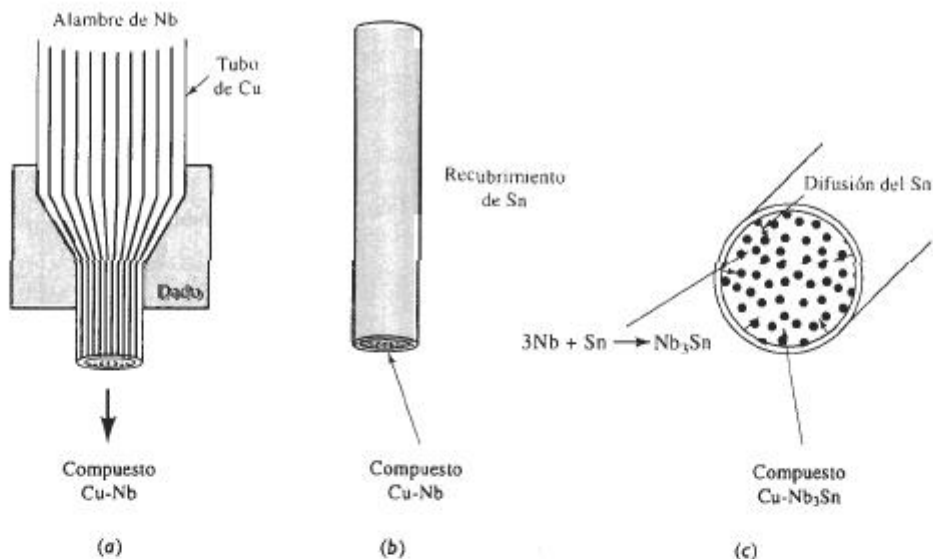


FIGURA 16-30 Manufactura de alambres superconductores compuestos: (a) durante el formado el alambre de niobio es rodeado de cobre. (b) El alambre de material compuesto Nb-Cu se recubre de estaño. (c) El estaño se difunde hacia el niobio, produciendo el compuesto Nb₃Sn-Cu.

Compuestos de matriz cerámica También se está encontrando uso para compuestos que contienen fibras cerámicas en una matriz cerámica. Para ilustrar las propiedades únicas que se pueden obtener de estos materiales se analizarán dos aplicaciones de importancia.

Los compuestos carbono-carbono se utilizan para obtener una extraordinaria resistencia a la temperatura en aplicaciones aeroespaciales. Estos compuestos pueden operar a temperaturas de hasta 3000°C y, de hecho, son más resistentes a altas temperaturas que a bajas temperaturas (figura 16-31). Los compuestos carbono-carbono se fabrican formando un tejido de poliacrilonitrilo o de fibra de carbono en un molde, y a continuación impregnándolo con una resina orgánica como la resina fenólica. La pieza se piroliza para convertir la resina fenólica en carbono. El compuesto, que todavía está blando y poroso, se impregna y piroliza varias veces más, incrementando de manera continua su densidad, resistencia y rigidez. Finalmente la pieza se recubre con carburo de silicio, para proteger el compuesto carbono-carbono contra la oxidación. Se pueden obtener resistencias de 300,000 psi y una rigidez de 50×10^6 psi. Estos compuestos se han utilizado como conos de nariz y primero, bordes de vehículos aeroespaciales de alto rendimiento como el transbordador espacial, o como discos de freno en vehículos de carretera y en aeronaves comerciales a reacción.

Los compuestos de matriz cerámica-fibra cerámica han obtenido una mejor resistencia y tenacidad a la fractura en comparación con productos cerámicos convencionales (tabla 16-5). Los refuerzos de fibra mejoran de varias maneras la tenacidad de la matriz cerámica. Primero, una grieta que se mueva a través de la matriz encuentra una fibra; si la unión entre la matriz y la fibra no es buena, la grieta se ve obligada a propagarse alrededor de la fibra, a fin de continuar el proceso de fractura. Además, una mala unión permite que la fibra empiece a separarse de la

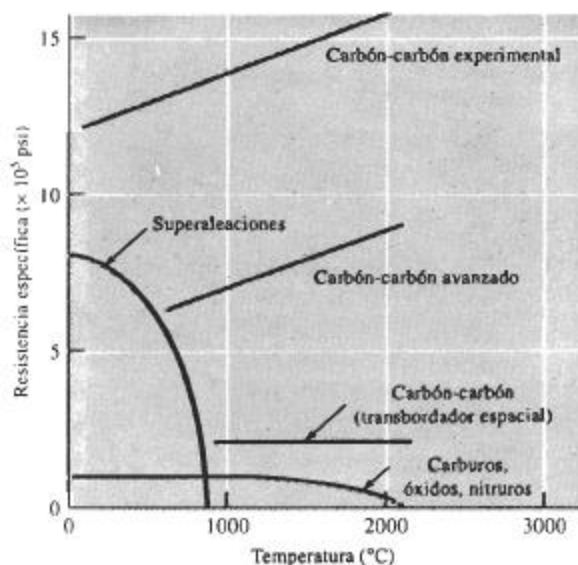


FIGURA 16-31 Resistencia específica de varios compuestos carbono-carbono comparada con la de otros materiales resistentes a altas temperaturas, en función de la temperatura.

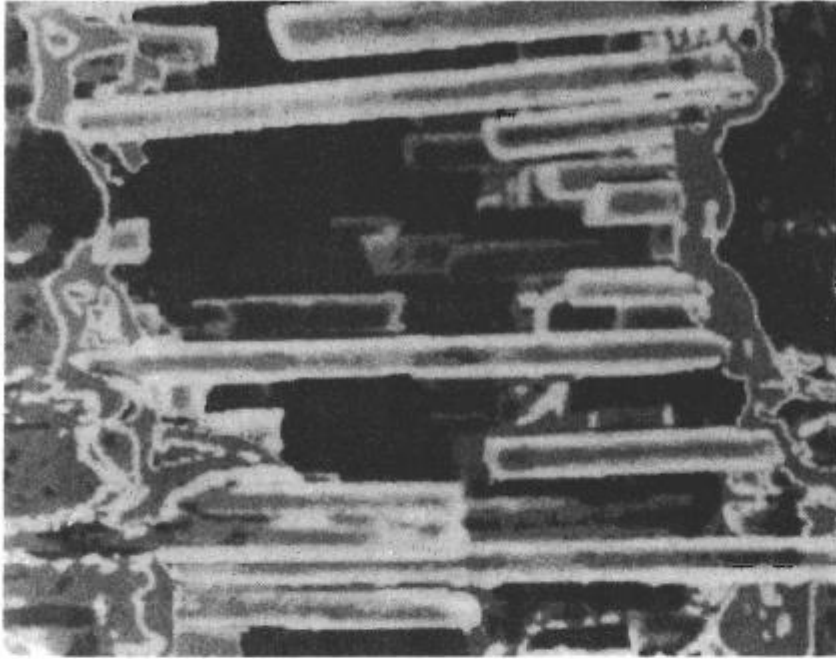
matriz [figura 16-32(a)]. Ambos procesos consumen energía, incrementando, por lo tanto, la tenacidad a la fractura. Finalmente, al iniciarse la grieta en la matriz, fibras aún no rotas pueden formar un puente sobre la grieta, proporcionando un esfuerzo compresivo, que evita que la grieta se abra [figura 16-32(b)].

TABLA 16-5 Efecto de las fibras de refuerzo de SiC en las propiedades de materiales cerámicos seleccionados

Material	Resistencia a la flexión (psi)	Tenacidad a la fractura (psi · plg)
Al ₂ O ₃	80,000	5,000
Al ₂ O ₃ /SiC	115,000	8,000
SiC	72,000	4,000
SiC/SiC	110,000	23,000
ZrO ₂	30,000	5,000
ZrO ₂ /SiC	65,000	20,200
Si ₃ N ₄	68,000	4,000
Si ₃ N ₄ /SiC	115,000	51,000
Vidrio	9,000	1,000
Vidrio/SiC	120,000	17,000
Vidrio cerámico	30,000	2,000
Vidrio cerámico/SiC	120,000	16,000



(a)



(b)

FIGURA 16-32 Dos formas de falla de compuestos cerámico-cerámico: (a) extracción de las fibras de SiC en una matriz de vidrio, dando al compuesto buena tenacidad ($\times 20$). (*De Metal Handbook, American Society for Metals, Vol. 9, 9a. Ed., 1985.*) (b) Puentes de algunas fibras a través de una grieta, mejorando la tenacidad de matriz cerámica (ampliación desconocida). (*De Journal of Metals, Mayo 1991.*)

A diferencia de los compuestos de matriz polimérica y metálica, es necesaria una mala unión en vez de una buena. En consecuencia, es vital el control de la estructura de la interfase. En un vidrio cerámico (basado en $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$) reforzado con fibras de SiC, se produce una interfase que contiene carbono y NbC, lo que facilita la separación entre fibra y matriz. Sin embargo, si el compuesto se calienta a temperatura elevada, la interfase se oxida; el óxido ocupa un gran volumen, ejerciendo una fuerza de compresión sobre la fibra, lo cual evita su fácil extracción. Así la tenacidad a la fractura se reduce.

EJEMPLO 16-10 Diseño de un puntal de material compuesto

Diseñe un puntal de matriz epóxica reforzada con fibras unidireccionales, que tenga una sección transversal redonda. El puntal tiene 10 pies de largo y cuando se le aplica una fuerza de 500 lb, no debe estirarse más de 0.10 plg. Debe asegurarse de que el esfuerzo que actúa sobre el puntal sea menor que el esfuerzo de cedencia de la matriz epóxica: 12,000 psi. Si las fibras se rompieran, el puntal se estiraría adicionalmente, pero no se fracturaría de manera catastrófica. El epóxico cuesta aproximadamente 0.80 dólares/lb y tiene un módulo de elasticidad de 500,000 psi.

SOLUCIÓN

Suponga que el puntal se fabricara totalmente de material epóxico (esto es, sin fibras)

$$\varepsilon_{\max} = \frac{0.10 \text{ plg}}{120 \text{ plg}} = 0.00083 \text{ plg/plg}$$

$$\sigma_{\max} = E\varepsilon = (500,000)(0.00083) = 415 \text{ psi}$$

$$A_{\text{puntal}} = \frac{F}{\sigma} = \frac{500}{415} = 1.2 \text{ plg}^2 \quad \text{o} \quad d = 1.24 \text{ plg}$$

Dado que $\rho_{\text{epóxico}} = 1.25 \text{ g/cm}^3 = 0.0451 \text{ lbs/plg}^3$

$$\text{Peso}_{\text{puntal}} = (0.0451)(\pi)(1.24/2)^2 (120) = 6.54 \text{ lb}$$

$$\text{Costo}_{\text{puntal}} = (6.54 \text{ lb})(\$0.80/\text{lb}) = \$5.23$$

Sin refuerzo, el puntal es grande y pesado y su costo es alto en vista de la gran cantidad de material epóxico necesario.

En un compuesto, la deformación máxima sigue siendo 0.00083 plg/plg. Si se hace el puntal tan pequeño como sea posible, es decir que opere a 12,000 psi, entonces el módulo de elasticidad mínimo E_c del compuesto es

$$E_c > \frac{\sigma}{\varepsilon_{\max}} = \frac{12,000}{0.00083} = 14.5 \times 10^6 \text{ psi}$$

Existen varios sistemas compuestos posibles. El módulo de la fibra de vidrio es menor de 14.5×10^6 psi; por lo que el refuerzo de vidrio no es una posible elección.

Para fibras de carbono de alto módulo $E = 77 \times 10^6$ psi, su densidad es $1.9 \text{ g/cm}^3 = 0.0686 \text{ lb/plg}^3$ y el costo es de aproximadamente \$30/lb. La fracción volumétrica mínima de las fibras

de carbono necesarias para dar un módulo compuesto de 14.5×10^6 psi es

$$E_c = f_c(77 \times 10^6) + (1 - f_c)(0.5 \times 10^6) > 14.5 \times 10^6$$

$$f_c = 0.183$$

La fracción volumétrica del material epóxico que resta es de 0.817. Un área de 0.817 veces el área transversal total del puntal debe soportar una carga de 500 lb con no más de 12,000 psi en caso de que las fibras fallen

$$A_{\text{epóxico}} = 0.817 A_{\text{total}} = \frac{F}{\sigma} = \frac{500 \text{ lb}}{12,000 \text{ psi}} = 0.0416 \text{ plg}^2$$

$$A_{\text{total}} = \frac{0.0416}{0.817} = 0.051 \text{ plg}^2 \quad \text{o} \quad d = 0.255 \text{ plg}$$

$$\text{Volumen}_{\text{puntal}} = A_{\text{total}}(120 \text{ plg}) = (0.051 \text{ plg}^2)(120 \text{ plg}) = 6.12 \text{ plg}^3$$

$$\text{Peso}_{\text{puntal}} = \rho V = [(0.0686)(0.183) + (0.0451)(0.817)](6.12)$$

$$= 0.302 \text{ lb}$$

$$\text{Fracción en peso del carbón} = \frac{(0.183)(1.9 \text{ g/cm}^3)}{(0.183)(1.9) + (0.817)(1.25)} = 0.254$$

$$\text{Peso del carbón} = (0.254)(0.302 \text{ lb}) = 0.077$$

$$\text{Peso del material epóxico} = (0.746)(0.302 \text{ lb}) = 0.225$$

$$\text{Costo}_{\text{puntal}} = (0.077)(\$30) + (0.225)(\$0.80) = \$2.49$$

El puntal reforzado con fibras de carbono tiene menos de la cuarta parte del diámetro de una estructura totalmente epóxica, con sólo el 5% del peso y la mitad del costo.

También se pueden repetir estos cálculos utilizando fibras de Kevlar, con un módulo de 18×10^6 psi, una densidad de $1.44 \text{ g/cm}^3 = 0.052 \text{ lb/plg}^3$ y un costo de aproximadamente 20 dólares/lb. Al hacerlo, se encuentra que es necesaria una fracción de volumen de fibras de 0.8, lo máximo que se puede incorporar en una matriz. También se obtendría que el diámetro requerido del puntal es de 0.515 plg y que el puntal pesa 1.263 lb, costando \$20.94 dólares. El módulo del Kevlar no es lo suficientemente alto para contrarrestar este alto costo.

Aunque las fibras de carbono son las más costosas, permiten obtener un menor peso y el puntal tendría el costo más bajo de material. (Este cálculo no toma en consideración el costo de fabricación del puntal.) Por tanto, el diseño sería de un puntal de 0.255 plg de diámetro, con una fracción volumétrica de fibras de carbono de alto módulo de 0.183.

16-8 Materiales compuestos laminares

Los compuestos laminares incluyen recubrimientos muy delgados, superficies protectoras más gruesas, revestimientos metálicos, bimetálicos, laminados y todo un conjunto de aplicaciones. Además, los compuestos reforzados con fibras, producidos a partir de cintas o tejidos se pueden considerar parcialmente laminares. Muchos compuestos laminares están diseñados para mejorar la resistencia a la corrosión conservando al mismo tiempo un bajo costo, alta resistencia o bajo peso. Otras características de importancia incluyen una resistencia superior al desgaste o a la abrasión, una mejor apariencia, así como características de expansión térmica poco usuales.

Regla de las mezclas Con la regla de las mezclas se pueden estimar algunas de las propiedades, paralelas a las laminillas de los materiales compuestos laminares. También se pueden calcular con poco margen de error, la densidad, la conductividad eléctrica y térmica, y el módulo de elasticidad

$$\begin{aligned}
 \text{Densidad} &= \rho_c = \sum f_i \rho_i \\
 \text{Conductividad eléctrica} &= \sigma_c = \sum f_i \sigma_i \\
 \text{Conductividad térmica} &= K_c = \sum f_i K_i \\
 \text{Módulo de elasticidad} &= E_c = \sum f_i E_i
 \end{aligned}
 \tag{16-13}$$

Los compuestos laminares tienen un comportamiento altamente anisotrópico. Las propiedades perpendiculares a las laminillas son

$$\begin{aligned}
 \text{Conductividad eléctrica} &= \frac{1}{\sigma_c} = \sum \frac{f_i}{\sigma_i} \\
 \text{Conductividad térmica} &= \frac{1}{K_c} = \sum \frac{f_i}{K_i} \\
 \text{Módulo de elasticidad} &= \frac{1}{E_c} = \sum \frac{f_i}{E_i}
 \end{aligned}
 \tag{16-14}$$

Sin embargo, muchas de las propiedades de verdadera importancia, como la resistencia a la corrosión y al desgaste, dependen primordialmente de un solo componente, por lo que la regla de las mezclas no es aplicable.

Producción de compuestos laminares Para producir compuestos laminares se utilizan varios métodos, incluyendo una diversidad de técnicas de deformación y de unión (figura 16-33).

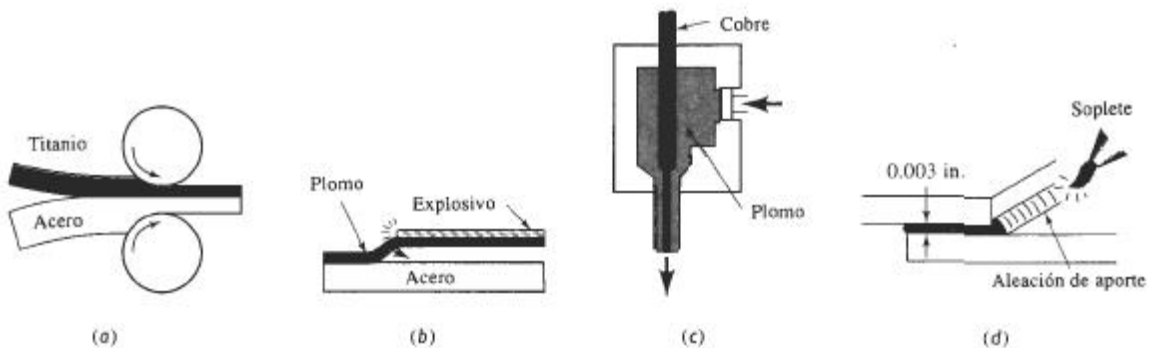


FIGURA 16-33 Técnicas para la producción de compuestos laminares: (a) unión por laminación, (b) unión por explosión, (c) coextrusión y (d) soldadura por capilaridad y difusión.

EJEMPLO 16-11

Los capacitores utilizados para almacenar carga eléctrica esencialmente son compuestos laminares, elaborados con capas alternas de un conductor y un aislante (figura 16-34). Suponga



FIGURA 16-34 Capacitor compuesto de capas alternas de aluminio y mica, como ejemplo de un compuesto laminar (para el ejemplo 16-11).

que se construye un capacitor a partir de 10 hojas de mica, cada una de ellas de 0.01 cm de espesor, y 11 hojas de aluminio, cada una de ellas de 0.0006 cm de espesor. La conductividad eléctrica del aluminio es de $3.8 \times 10^5 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y la conductividad de la mica es de $10^{-13} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Determine la conductividad eléctrica del capacitor en las direcciones paralela y perpendicular a las hojas.

SOLUCIÓN

Suponga que las placas del capacitor son de 1 cm^2 . Entonces las fracciones en volumen son

$$V_{\text{Al}} = (11 \text{ hojas})(0.0006 \text{ cm})(1 \text{ cm}^2) = 0.0066 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{mica}} = (10 \text{ hojas})(0.01 \text{ cm})(1 \text{ cm}^2) = 0.1 \text{ cm}^3$$

$$f_{\text{Al}} = \frac{0.0066}{0.0066 + 0.1} = 0.062 \quad f_{\text{mica}} = \frac{0.1}{0.0066 + 0.1} = 0.938$$

Paralela

$$\sigma = (0.062)(3.8 \times 10^5) + (0.938)(10^{-13}) = 0.24 \times 10^5 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Perpendicular

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{0.062}{3.8 \times 10^5} + \frac{0.938}{10^{-13}} = 0.938 \times 10^{13}$$

$$\sigma = \frac{1}{0.938 \times 10^{13}} = 1.07 \times 10^{-13} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

El compuesto, o capacitor, tiene una alta conductividad paralela a las placas, pero actúa como un aislante en dirección perpendicular a las mismas. ■

A menudo se unen capas individuales mediante *unión adhesiva* como en la producción del triplay o madera contrachapada. Los compuestos de matriz polimérica formados por varias capas de tejido o de cinta también se unen por cementación adhesiva; entre cada capa de preforma se coloca una película de polímero que no ha terminado de polimerizar. Al comprimirse las capas a una temperatura elevada, se termina la polimerización y las fibras preformadas se unen, para producir compuestos que pueden tener docenas de capas de espesor.

La mayoría de los compuestos laminares metálicos, como los revestimientos metálicos y los materiales bimetálicos, se producen mediante la *unión por deformación*, como la unión por laminación en caliente o en frío. La presión ejercida por los rodillos rompe la película de óxido

de la superficie, poniendo las superficies en contacto átomo con átomo, y permitiendo que ambas se unan. También se puede utilizar una unión explosiva. Una carga explosiva proporciona la presión requerida para la unión de los metales. Este proceso se utiliza particularmente para unir placas muy grandes que no caben en un tren de laminación.

Compuestos laminares muy sencillos, como el cable coaxial, se producen al coextruir dos materiales a través de un dado, de tal forma que el material blando rodee al más duro. De esta manera, se puede recubrir un alambre conductor metálico con un polímero termoplástico aislante.

La **soldadura capilar** puede unir placas compuestas. Las hojas metálicas, separadas por un espacio muy pequeño, de preferencia alrededor de 0.003 plg, se calientan por encima de la temperatura de fusión del material de aporte, el cual ya fundido es atraído por acción capilar hacia la unión.

16-9 Ejemplos y aplicaciones de compuestos laminares

El número de compuestos laminares es tan variado y tan numerosas sus aplicaciones e intenciones que no es posible efectuar generalizaciones en relación con su comportamiento. En lugar de eso, se examinarán las características de unos cuantos ejemplos de uso común.

Laminados Los laminados son capas de materiales unidos por un adhesivo orgánico. En el vidrio de seguridad, un adhesivo plástico, como el polivinil butiral une dos piezas de vidrio; el adhesivo impedirá que al romperse la pieza vuelen los fragmentos de vidrio. Los laminados se utilizan como aislamiento en motores, para tarjetas, para tableros de circuitos impresos y para elementos decorativos como muebles y cubiertas de Formica®.

Los **microlaminados** incluyen compuestos formados por capas alternas de hojas de aluminio y de polímero reforzado por fibras. El *Arall* (laminado de aramida y aluminio) y el *Glare* (laminado de vidrio y aluminio) se han desarrollado como posibles materiales para recubrimiento de aeronaves. En el *Arall*, una fibra de aramida como el Kevlar se prepara como tejido o cinta unidireccional, se impregna con un adhesivo y se lamina entre capas de una aleación de aluminio (figura 16-35). El laminado compuesto tiene una combinación poco usual de resistencia, rigidez, resistencia a la corrosión y bajo peso. La resistencia a la fatiga se ha mejorado, ya que la interfase

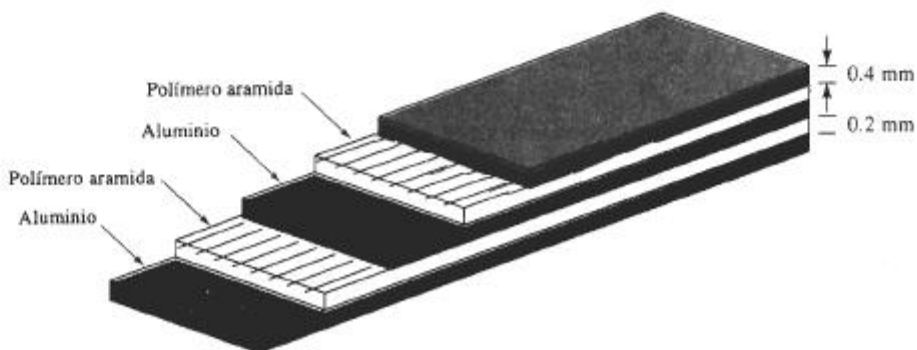


FIGURA 16-35 Diagrama esquemático de un laminado de aramida y aluminio, el *Arall*, que tiene buen potencial para aplicaciones aeroespaciales.

entre capas puede bloquear las grietas. En comparación con los compuestos de matriz polimérica, los microlaminados tienen una buena resistencia a las descargas eléctricas de los relámpagos (importante en aplicaciones aeroespaciales), son conformables, maquinables y de fácil reparación.

Metales revestidos Los materiales revestidos son compuestos metal-metal. Un ejemplo común de **revestimiento metálico** son las monedas de plata de Estados Unidos. Una aleación de Cu-80% Ni está unida en ambos lados a una aleación de Cu-20% Ni. La relación de espesor es de aproximadamente 1/6: 2/3: 1/6. La aleación de alto níquel tiene color plateado, en tanto que el núcleo, principalmente de cobre, tiene un bajo costo.

Los materiales revestidos dan una buena resistencia a la corrosión y tienen alta resistencia. El *Alclad* es un compuesto revestido en el cual se une el aluminio comercial puro con aleaciones de aluminio de resistencias más elevadas. El aluminio puro protege la aleación de alta resistencia contra la corrosión. El espesor de la capa de aluminio puro es de 1 a 15% del espesor total. El Alclad se utiliza en la construcción de aeronaves, de intercambiadores de calor, de edificios y de depósitos de almacenamiento, donde se desean combinaciones de resistencia a la corrosión, resistencia y poco peso.

Bimetálicos Los indicadores y controladores de temperatura aprovechan los diferentes coeficientes de expansión térmica de dos metales en un compuesto laminar. Si se calientan las dos piezas de metal, el que tenga mayor coeficiente de expansión térmica se hace más largo (figura 16-36). Si las dos piezas de metal están unidas rígidamente entre sí, la diferencia de coeficientes hace que la tira se doble produciendo una superficie curva. La cantidad de movimiento depende de la temperatura; midiendo la curvatura o la deflexión de la tira, se puede determinar la temperatura. Igualmente, si el extremo libre de la tira mueve un relevador, la tira puede conectar y desconectar un horno o un aire acondicionado y regular la temperatura.

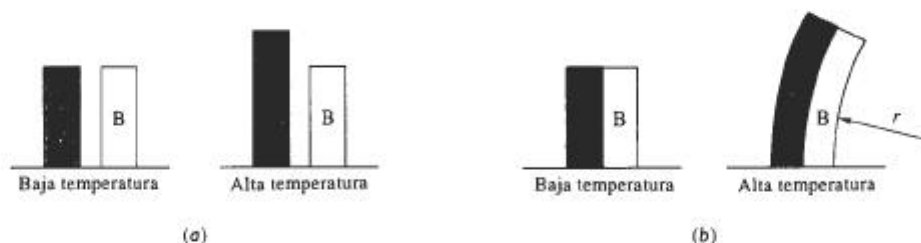


FIGURA 16-36 Efecto del coeficiente de expansión térmica en el comportamiento de los bimetálicos: (a) el incremento en la temperatura aumenta la longitud de un metal más que el otro. (b) Si ambos metales están unidos, la diferencia de expansión genera un radio de curvatura.

Los metales que se seleccionen para los **bimetálicos** deben tener (a) coeficientes de expansión térmica distintos, (b) características de expansión reversibles y repetibles y (c) un módulo de elasticidad alto, de manera que el dispositivo bimetálico pueda funcionar. Frecuentemente la tira de baja expansión se fabrica de Invar, una aleación hierro-níquel, en tanto que la tira de alta expansión puede estar hecha de latón, Monel o níquel puro.

Los bimetálicos pueden funcionar como interruptores, igual que como termostatos; si aumenta mucho la corriente que pasa a través de la tira, el calentamiento hará que el bimetálico se flexione y abra el circuito.

16-10 Estructuras tipo emparedado o sandwich

Los materiales en **emparedado** tienen capas delgadas de material de recubrimiento unidas a algún material ligero de relleno, como una espuma de polímero. Ni el relleno ni el material de recubrimiento son resistentes o rígidos, pero el compuesto tiene ambas propiedades. Un ejemplo familiar es el cartón corrugado. Un núcleo corrugado de papel se une por ambos lados a papel plano y grueso. Ni el núcleo corrugado ni el papel de recubrimiento es rígido, pero su combinación lo es.

Otro ejemplo importante es la estructura en panal que se utiliza en aplicaciones para aeronaves. Se produce un **panal** al unir una tira delgada de aluminio en puntos específicos. A continuación el material para el panal se expande para producir un panel celular de muy baja densidad, que por sí mismo es inestable (figura 16-37). Sin embargo, cuando a ambos lados del panal se le adhieren hojas de aluminio, se obtiene un emparedado muy rígido, fuerte y excepcionalmente ligero, con una densidad tan baja como 0.04 g/cm^3 .

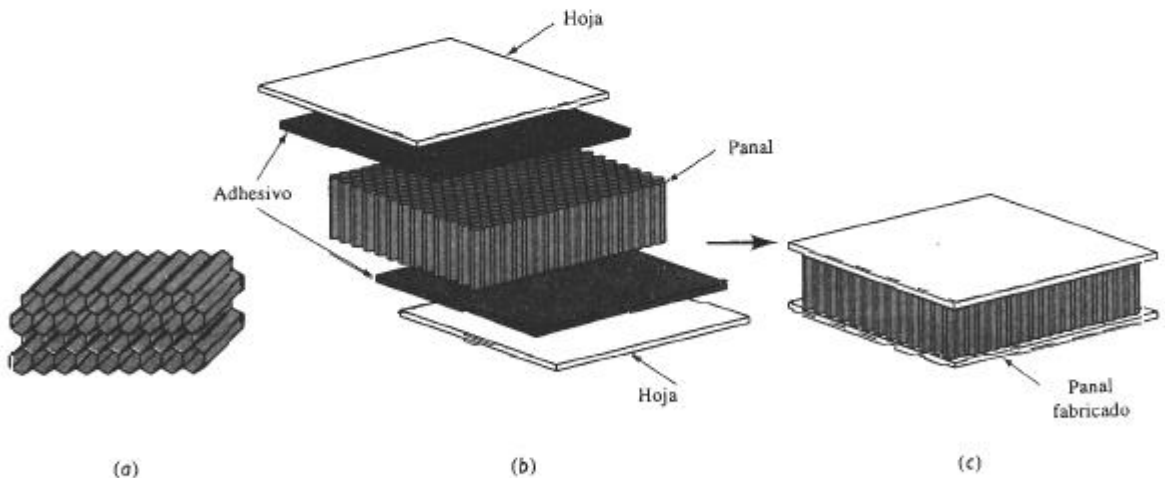


FIGURA 16-37 Un núcleo en forma de panal constituido por celdas hexagonales (a) que se pueden unir a dos hojas mediante capas adhesivas produciendo (b) una estructura excepcionalmente ligera, rígida y resistente (c).

Las celdas del panal pueden tener una diversidad de formas, hexagonales, cuadradas, rectangulares o senoidales, y se pueden fabricar de aluminio, fibra de vidrio, papel, polímeros de aramida y otros materiales. Las celdas del panal pueden estar rellenas de espuma o fibra de vidrio, para proporcionar una excelente absorción de sonidos y vibraciones. La figura 16-38 describe un método mediante el cual se puede fabricar el panal.

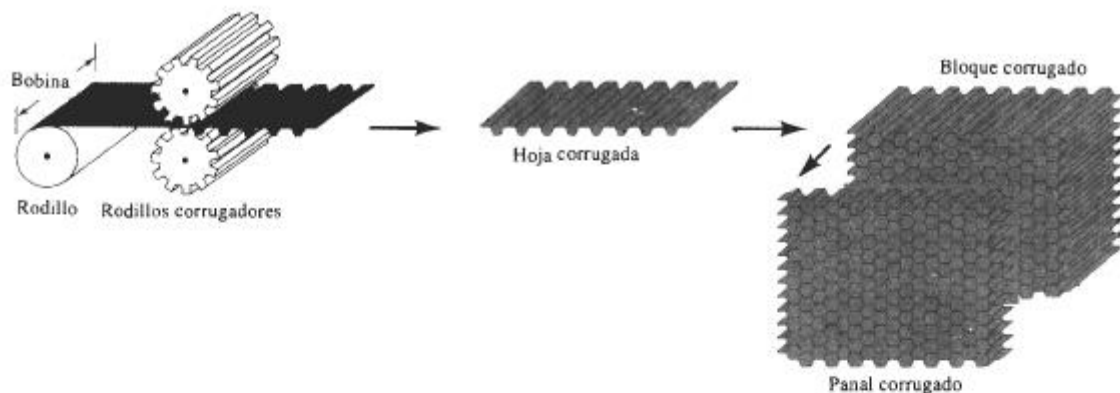


FIGURA 16-38 Método corrugado para la manufactura de un núcleo en forma de panal, un rollo de material (como el aluminio) se corruga entre rodillos. Las hojas corrugadas se unen entre sí con adhesivo y a continuación se cortan al espesor deseado.

RESUMEN

Los compuestos están formados por dos o más materiales, unidos para dar una combinación de propiedades que no se pueden obtener en ninguno de los materiales originales. Casi es posible lograr cualquier combinación de metales, polímeros y materiales cerámicos. En muchos casos, se puede utilizar la regla de las mezclas para estimar las propiedades del compuesto.

- Los materiales endurecidos por dispersión, que no son verdaderos compuestos, contienen partículas de óxido excepcionalmente pequeñas en una matriz de metal. Los pequeños dispersoides estables interfieren con el deslizamiento, dando buenas propiedades mecánicas a temperaturas elevadas.
- Los verdaderos compuestos particulados contienen partículas que dan combinaciones de propiedades al compuesto. Los compuestos de matriz metálica contienen partículas cerámicas o metálicas, que proporcionan dureza, mejor resistencia al desgaste, aseguran buena conductividad eléctrica, buena tenacidad o buena resistencia a la corrosión. Los compuestos de matriz polimérica contienen partículas que mejoran la rigidez, la resistencia al calor, la conductividad eléctrica y, al mismo tiempo, mantienen bajo peso, facilidad de fabricación o un bajo costo.
- Los compuestos reforzados con fibras proporcionan mejoría en la resistencia, rigidez o rendimiento a altas temperaturas en metales y polímeros, dándole tenacidad a los materiales cerámicos:
 - Las fibras típicamente tienen bajas densidades, dando una resistencia y un módulo específico altos, pero a menudo son muy frágiles.
 - Las fibras pueden ser continuas o discontinuas. Las discontinuas que tienen una relación forma alta (l/d) producen un mejor refuerzo.
 - Las fibras se introducen en la matriz con una diversidad de orientaciones. Se obtienen orientaciones aleatorias y un comportamiento isotrópico utilizando fibras discontinuas; las fibras alineadas en una sola dirección producen compuestos de comportamiento anisotrópico, con grandes mejorías en resistencia y rigidez paralelas a la dirección de la fibra. Las propiedades se pueden diseñar e integrar para cumplir con las cargas impuestas, mediante la orientación de las fibras en varias direcciones.

- Los compuestos laminares están formados por capas de materiales distintos. Estas capas pueden ser de hojas de metales distintos con uno de ellos aportando la resistencia y otro la dureza o la resistencia a la corrosión. Las capas también pueden incluir hojas de materiales reforzados con fibras unidas a hojas de metal o de polímero o incluso hojas reforzadas con fibras orientadas hacia distintas direcciones. Los compuestos laminares son siempre anisotrópicos.

Los materiales tipo emparedado, incluyendo los panales, son compuestos laminares excepcionalmente ligeros, con caras sólidas unidas a un núcleo prácticamente hueco.

GLOSARIO

Bimetálico Material laminar compuesto, producido al unir dos tiras de metal con distintos coeficientes de expansión térmica, haciendo el material sensible a los cambios de temperatura.

Carbonización Expulsión de los átomos distintos al carbono de una fibra polimérica, dejando una fibra de carbono de alta resistencia. Este proceso también es conocido como pirólisis.

Carburos cementados Compuestos particulados que contienen partículas cerámicas duras, unidas a una matriz metálica blanda. El compuesto combina alta dureza y capacidad de corte, manteniendo de todas formas una buena resistencia al impacto.

Cintas Tiras de preformas cuyo espesor es de un solo filamento; los filamentos pueden ser fibras unidireccionales o bien tejidas. Se pueden unir varias capas de cintas para producir estructuras compuestas.

Compostado Inyección a presión de una mezcla tixotrópica de una aleación y de un material de relleno en un dado para formar un compuesto.

Delaminación Separación de las capas individuales de un compuesto reforzado con fibras.

Depósito químico de vapor Método de manufactura de materiales, consistente en condensar el material en estado de vapor en un sustrato sólido.

Dispersoides Pequeñas partículas de óxido formadas en una matriz metálica, que interfieren con los movimientos de dislocación proporcionando endurecimiento, incluso a temperaturas elevadas.

Emparedado Material compuesto, construido de un material ligero y de baja densidad, rodeado por capas densas y sólidas. El emparedado combina un peso ligero general con excelente rigidez.

Enrollado de filamentos Proceso para producir compuestos reforzados con fibras, en el cual las fibras continuas se enrollan alrededor de un molde o mandril. Las fibras pueden estar preimpregnadas o bien cuando han sido enrolladas pueden impregnarse, para completar la producción del compuesto.

Extrusión-estirado Método para la producción de compuestos que contienen esteras o fibras continuas.

Fibras de aramid Clase de fibras poliméricas, como el Kevlar, formada a partir de poliamidas, que contienen el anillo de benceno en la estructura del polímero.

Hebras Fibras cortadas en pequeños trozos.

Hilados Paquetes de menos de 10,000 filamentos.

Hilos Fibras continuas, producidas a partir de un grupo de filamentos retorcidos.

Mecha Paquete con más de 10,000 filamentos.

Módulo específico Resultado de la división del módulo de elasticidad entre la densidad.

Panal Conjunto ligero, pero rígido, formado con una tira de aluminio unida y expandida para formar el núcleo de una estructura tipo emparedado.

Precursor Fibra polimérica que se carboniza para producir las fibras de carbono.

Preformas Capas de fibras de resinas sin polimerizar. Después de apilar las preformas para conformar la estructura deseada, su polimerización une las capas entre sí.

Recubierta Recubrimiento de las fibras de vidrio con un material orgánico que mejora la unión y la resistencia a la humedad dentro del material compuesto.

Regla de las mezclas Enunciado que dice que las propiedades de un material compuesto son función de la fracción en volumen de cada material dentro del mismo.

Relación de forma Longitud de una fibra dividida entre su diámetro.

Resistencia específica Resultado de la división de la resistencia de un material entre su densidad.

Revestimiento metálico Capa externa con buena resistencia a la corrosión o alta dureza de un compuesto laminar para cubrir el objetivo de bajo costo o de más alta resistencia.

Soldadura capilar Proceso en el cual se introduce un metal líquido de aporte mediante acción capilar entre dos materiales base sólidos, que deben ser unidos. Al solidificarse la aleación de aporte, se obtiene la unión.

Tixotrópico Capacidad de un material parte líquido y parte sólido, para conservar su forma hasta que se le aplica un esfuerzo, que lo hace fluir como líquido.

Whiskers Fibras muy delgadas que crecen de tal forma que producen cristales individuales sin dislocaciones móviles, dando por lo tanto, resistencias cercanas a las teóricas.

PROBLEMAS

16-1 Se produce níquel en un contenido de 2% de torio en forma de polvo. Se consolida en una pieza y se sinteriza en presencia de oxígeno, haciendo que todo el torio produzca esferas de ThO_2 de 80 nm de diámetro. Calcule el número de esferas por cm^3 . La densidad del ThO_2 es de 9.86 g/cm^3 .

16-2 El polvo esférico de aluminio de 0.002 mm de diámetro es tratado para crear una capa delgada de óxido y a continuación se utiliza para producir un material endurecido por dispersión SAP con un 10% en volumen de Al_2O_3 . Calcule el espesor promedio de la película de óxido antes de la compactación y el sinterizado de los polvos para formar la pieza.

16-3 Se introducen partículas de itria (Y_2O_3) de 750 Å de diámetro en el tungsteno mediante oxidación interna. Mediciones con microscopio electrónico muestran que existen 5×10^{14} partículas de óxido por cm^3 . Calcule el porcentaje en peso de Y originalmente en la aleación. La densidad del Y_2O_3 es de 5.01 g/cm^3 .

16-4 Sin ningún tratamiento especial, se determina que el aluminio típicamente tiene una capa de Al_2O_3 de 3 nm de espesor. Si polvo esférico de aluminio, preparado con un diámetro total de 0.01 mm, se utiliza para producir un material endurecido por dispersión calcule el porcentaje de volumen de Al_2O_3 en el material y el número de partículas

de óxido por cm^3 . Suponga que el óxido se rompe en partículas en forma de disco de 3 nm de espesor y de 3×10^{-4} mm de diámetro. Compare el número de partículas de óxido por cm^3 con el número de átomos en solución sólida por cm^3 cuando se agrega 3% atómico de un elemento de aleación al aluminio.

16-5 Calcule la densidad del carburo cementado, o cermet, de matriz de titanio, si el compuesto contiene 50% en peso de WC, 22% en peso de TaC y 14% en peso de TiC. (Vea el ejemplo 16-2 para las densidades de los carburos.)

16-6 Una típica rueda para trituración tiene 9 plg de diámetro, 1 plg de espesor y pesa 6 lb. La rueda contiene SiC (con densidad de 3.2 g/cm^3) unido mediante vidrio de sílice (densidad 2.5 g/cm^3); 5% del volumen de la rueda es porosidad. El SiC está en forma de cubos de 0.04 cm. Calcule:

(a) la fracción en volumen de las partículas SiC en la rueda, y
(b) el número de partículas de SiC de la rueda perdidas, una vez que se haya utilizado hasta dejarla de un diámetro de 8 plg.

16-7 Un material de contacto eléctrico se produce al infiltrar cobre en un material compacto de carburo de tungsteno poroso (WC). La densidad del compuesto final

es 12.3 g/cm^3 . Suponiendo que se llenan todos los poros con cobre, calcule

- (a) la fracción en volumen del cobre dentro del compuesto,
- (b) la fracción en volumen de poros en el compacto WC antes de la infiltración, y
- (c) la densidad original del compacto WC antes de la infiltración.

16-8 Un material para contactos eléctricos se produce al hacer primero un material compacto de tungsteno poroso que pesa 125 g. En el compacto se introduce plata líquida; una medición cuidadosa indica que se han infiltrado 105 g de plata. La densidad final del material compuesto es 13.8 g/cm^3 . Calcule la fracción en volumen del compacto original que corresponde a la porosidad interconectada y a la fracción volumétrica que corresponde a la porosidad cerrada (sin infiltración de plata).

16-9 ¿Cuánta arcilla debe agregarse a 10 kg de polietileno para producir un material compuesto de bajo costo, con un módulo de elasticidad superior a 120,000 psi, y una resistencia a la tensión por encima de 2000 psi? La densidad de la arcilla es 2.4 g/cm^3 y la del polietileno es 0.92 g/cm^3 .

16-10 Se desea producir una pieza epóxica ligera para aislamiento térmico. Hay esferas huecas de vidrio disponibles cuyo diámetro exterior es $1/16$ de plg y con un espesor de pared de 0.001 plg. Determine el peso y el número de esferas que deben agregarse al componente epóxico para producir una libra de compuesto, con una densidad de 0.65 g/cm^3 . La densidad del vidrio es 2.5 g/cm^3 y la del material epóxico es 1.25 g/cm^3 .

16-11 Se introducen 5 kg de fibras continuas de boro en orientación unidireccional, en 8 kg de una matriz de aluminio. Calcule

- (a) la densidad del compuesto
- (b) el módulo de elasticidad paralelo a las fibras y
- (c) el módulo de elasticidad perpendicular a las fibras.

16-12 Se desea producir 10 lb de un compuesto reforzado con fibras unidireccionales continuas de carbono HS en una matriz poliimida, que tenga un módulo de elasticidad de por lo menos 25×10^6 psi paralelo a las fibras. ¿Cuántas libras de fibra se requieren? Vea el capítulo 15 para las propiedades de la poliimida.

16-13 Se produce un compuesto continuo reforzado unidireccionalmente que contiene 60% en volumen de fibras de carbono HM en una matriz epóxica. El material epóxico tiene una resistencia a la tensión de 15,000 psi. ¿Qué fracción de la fuerza aplicada es soportada por las fibras?

16-14 Una matriz de poliéster con una resistencia a la tensión de 13,000 psi está reforzada con fibras de Al_2O_3 . ¿Qué porcentaje en volumen de fibras deberá agregarse para asegurarse de que las fibras soporten el 75% de la carga aplicada?

16-15 Una matriz epóxica está reforzada con 40% en volumen de fibras de vidrio E para producir un compuesto de 2 cm de diámetro, que debe soportar una carga de 25,000 N. Calcule el esfuerzo que actúa sobre cada una de las fibras.

16-16 Una aleación de titanio, con un módulo de elasticidad de 16×10^6 psi, es utilizada para fabricar una pieza de 1000 lb para un vehículo espacial tripulado. Determine el peso de la pieza con el mismo módulo de elasticidad paralelo a las fibras, si la pieza está fabricada de

- (a) aluminio reforzado con fibras de boro, y
- (b) poliéster (con un módulo de 650,000 psi) reforzado con fibras de carbono de alto módulo.
- (c) Compare el módulo específico para cada uno de los tres materiales.

16-17 Se introducen fibras de Al_2O_3 cortas, pero alineadas, con un diámetro de $20 \mu\text{m}$, en una matriz de nylon 6,6. La resistencia de la unión entre fibras y matriz se estima en 1000 psi. Calcule la longitud crítica de las fibras y compárela con una situación en la cual se utilicen *whiskers* de alúmina de $1 \mu\text{m}$ en vez de estas fibras. ¿Cuál es la relación de forma mínima en cada uno de los casos?

16-18 Se preparan varios compuestos de matriz epóxica utilizando distintas longitudes de fibras de ZrO_2 de $3 \mu\text{m}$ de diámetro y se encontró que la resistencia del compuesto se incrementa al aumentar la longitud de las fibras hasta 5 mm. Para fibras más largas, la resistencia casi no se modifica. Estime la resistencia de la unión entre fibras y matriz.

16-19 Al producirse un compuesto de matriz polimérica, se introducen fibras de vidrio discontinuas directamente dentro de la matriz; en un segundo caso, las fibras primero se "recubren". Analice el efecto que esta diferencia pudiera tener en la longitud crítica de fibra y en la resistencia del compuesto.

16-20 Un compuesto de aluminio reforzado con fibras de *Borsic* aparece en la figura 16-19. Estime las fracciones en volumen de tungsteno, boro y de matriz para este compuesto. Calcule el módulo de elasticidad paralelo a las fibras para este compuesto. ¿Cuál sería el módulo, si se pudiera producir una fibra de boro de ese mismo tamaño, sin precursor de tungsteno?

16-21 En la figura 16-19 aparece una matriz de nitruro de silicio, reforzado con fibras de carburo de silicio con un precursor de carbono HS. Estime las fracciones en volumen del SiC, del Si_3N_4 y del carbono para este compuesto. Calcule el módulo de elasticidad paralelo a las fibras para el compuesto. ¿Cuál sería el módulo, si se pudiera producir una fibra de SiC del mismo tamaño, sin precursor de carbono?

16-22 Explique la razón por la cual la unión entre fibras de carbono y matriz epóxica deberá resultar excelente, en tanto que la unión entre fibras de nitruro de silicio y la matriz de carburo de silicio debe resultar mala.

16-23 Una matriz de poliimida debe ser reforzada con 70% en volumen de fibras de carbono para dar un módulo de elasticidad mínimo de 40×10^6 psi. Recomiende un proceso para producir las fibras de carbono requeridas. Estime la resistencia a la tensión de las fibras producidas.

16-24 Se produce un capacitor eléctrico formado por un emparedado de 19 capas de teflón de 0.02 mm de espesor, entre 20 placas de plata de 0.08 mm de espesor. Determine la conductividad eléctrica del capacitor

- (a) paralela a las hojas y
(b) perpendicular a las hojas.

La conductividad eléctrica de la plata es de 6.8×10^7 $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y la del teflón es de 10^{-16} $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

16-25 Un microlaminado, el Arall, se produce utilizando 5 hojas de aluminio de 0.4 mm de espesor y 4 hojas de material epóxico de 0.2 mm de espesor, reforzado con fibras de Kevlar alineadas unidireccionalmente. La fracción en volumen de las fibras de Kevlar en estas hojas intermedias es de 55%. Calcule el módulo de elasticidad del microlaminado, paralelo y perpendicular a las fibras de Kevlar alineadas de manera unidireccional. ¿Cuáles son las ventajas principales del material Arall en comparación con las del aluminio sin reforzar?

16-26 Un laminado, compuesto de un aluminio de 0.1 mm de espesor colocado en emparedado alrededor de una capa de 2 cm de espesor de espuma de poliestireno (*Stryfoam*), se produce como material aislante. Calcule la conductividad térmica del laminado paralela y perpendicular a las capas. La conductividad térmica del aluminio es 0.57 $\text{cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$ y la de la espuma es de 0.000077 $\text{cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$.

16-27 Una hoja de polímero de 0.01 cm de espesor, con un módulo de elasticidad de 0.7×10^6 psi, es colocada en emparedado entre dos hojas de vidrio de 4 mm de espesor, con un módulo de elasticidad de 12×10^6 psi. Calcule el módulo de elasticidad del compuesto paralela y perpendicularmente a las hojas.

16-28 Una moneda norteamericana de 25 centavos tiene un diámetro de 15/16 plg y aproximadamente un espesor de 1/16 plg. El cobre cuesta aproximadamente \$1.10/lb y el níquel aproximadamente \$4.10/lb. Calcule el costo del material en una moneda de 25 centavos fabricada de compuesto en comparación con una moneda igual fabricada totalmente de níquel.

16-29 Calcule la densidad de una estructura en panal compuesta por los siguientes elementos: se producen las dos

hojas de cubierta de 2 mm de espesor utilizando una preforma de matriz epóxica con un 55% en volumen de fibras de vidrio E. El panal de aluminio tiene un espesor de 2 cm. Las celdas son cuadros de 0.5 cm y las paredes de las celdas tienen un espesor de 0.1 mm. Estime la densidad de la estructura. Compare el peso de un tramo de panal de 1×2 m, en comparación con un tramo de aluminio sólido con las mismas dimensiones.

A Problemas de diseño

16-30 Diseñe el material para el ala de un aeroplano, que tenga una conductividad eléctrica de por lo menos 2×10^3 $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (vea la tabla 18-1 para valores típicos de metales y polímeros), un módulo de elasticidad de por lo menos 12×10^6 psi y una resistencia a la corrosión razonable.

16-31 Considere una aleación de cobre con 15% en peso de Sn [figura 13-10(b)]. Diseñe un proceso de compocolado que permita la introducción de 40% en volumen de SiC. La densidad de la aleación es de 8.5 g/cm^3 y la del SiC es de 3.0 g/cm^3 .

16-32 Diseñe los materiales y el proceso que se requiere para producir un compuesto de fibra de vidrio reforzado por fibras discontinuas, pero alineadas, que formarán el cofre de un automóvil deportivo. El compuesto deberá tener una densidad de menos de 1.6 g/cm^3 y una resistencia de 20,000 psi. Asegúrese de enlistar todas las hipótesis que se efectúen en la creación de su diseño.

16-33 Para almacenar Cl_2 líquido se debe diseñar un tanque esférico de 3 pies de diámetro interior. El depósito debe tener un módulo de elasticidad en dirección tangencial de por lo menos 15×10^6 psi, con una conductividad térmica en dirección radial de no más de 0.006 $\text{cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$ y deberá pesar no más de 170 lb. Utilizando sólo los materiales de la tabla 21-3, diseñe un material y un espesor del depósito que resulte adecuado. Estime el costo de los materiales del tanque, para que no resulte prohibitivamente oneroso.

16-34 Diseñe un material para contactos eléctricos y un método para su producción, que dé como resultado una densidad no mayor de 6 g/cm^3 , y que por lo menos el 50% en volumen del material sea conductor.