

TEMA 1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS

1. POLÍMEROS DE ADICIÓN Y DE CONDENSACIÓN	3
2. ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS	5
2.1. Estructura química	5
2.1.1. Tipo de átomos en la cadena principal y sustituyentes	5
2.1.2. Uniones entre monómeros	7
2.1.3. Peso molecular y su distribución	8
2.1.4. Copolímeros.....	10
2.1.5. Ramificaciones y entrecruzamiento.....	11
2.1.6. Configuración	12
2.2. Estructura física	13
2.2.1. Estado amorfo y estado cristalino.....	13
2.2.2. Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión.....	14
2.2.3. Relación entre cristalinidad y comportamiento durante el procesado	16
3. PROPIEDADES COMUNES DE LOS POLÍMEROS.....	17
4. COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO.....	19
5. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE POLÍMEROS FUNDIDOS Y EN DISOLUCIÓN	19
5.1. Viscosidad en cizalla	19
5.2. Viscosidad extensional	21
5.3. Fluidos Newtonianos y no Newtonianos	21
5.3.1. Variación de la viscosidad con la velocidad de deformación	21
5.3.2. Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla.	23
5.3.3. Variación de la viscosidad con la temperatura	24
5.3.4. Variación de la viscosidad con la presión.....	25
5.4. Curvas de flujo en polímeros	25
5.5. Relación entre estructura y comportamiento del flujo	27
5.5.1 Efecto del peso molecular.....	27
5.5.2. Efecto de la distribución de pesos moleculares	29
6. PROPIEDADES MECÁNICAS	29
6.1. Ensayos de tracción	32
6.2. Ensayos de flexión.....	34
6.3. Ensayos de compresión.....	35
6.4. Ensayos de impacto	35
6.4.1. Ensayos tipo péndulo.....	36
6.4.2. Ensayos tipo dardo.....	36
6.4.3. Ensayos de impacto con equipos instrumentados.....	38
6.5. Ensayos de fluencia	38
6.6. Ensayos de relajación de esfuerzos.....	40
BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA	41

Resumen

En este tema se pretende dar una visión general de la estructura de los polímeros y de la relación entre la misma y sus propiedades. Se profundiza especialmente en aquéllas

propiedades que tienen mayor interés práctico durante la vida de servicio de los materiales. Así mismo se estudia el comportamiento reológico de los polímeros y su relación con la estructura del material.

1. POLÍMEROS DE ADICIÓN Y DE CONDENSACIÓN

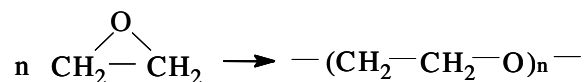
Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión repetida de una o varias moléculas unidas por enlaces covalentes. El término macromolécula significa molécula muy grande. “Polímero” y “macromolécula” son términos que suelen utilizarse indistintamente, aunque estrictamente hablando no son equivalentes ya que las macromoléculas, en principio, no requieren estar formadas por unidades de repetición.

Dependiendo de su origen, los polímeros pueden ser naturales o sintéticos. Los sintéticos contienen normalmente entre uno y tres tipos diferentes de unidades que se repiten, mientras que los naturales o biopolímeros como la celulosa, el ADN o las proteínas presentan estructuras mucho más complejas. Los polímeros sintéticos tienen, hoy por hoy, mayor interés desde el punto de vista comercial, por lo que en general nos referiremos casi exclusivamente a ellos.

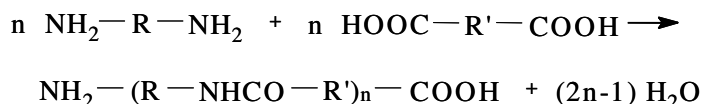
Las moléculas que se combinan para formar los polímeros se denominan **monómeros** y las reacciones a través de las cuales se obtienen se denominan **reacciones de polimerización**. Cuando se parte de un solo tipo de molécula se habla de homopolimerización y de homopolímero. Cuando son dos o más moléculas diferentes las que se repiten en la cadena se habla de copolimerización, comonómeros y copolímero. Las reacciones de polimerización se suelen dividir en dos grandes grupos: reacciones de adición y de condensación, y los polímeros obtenidos por cada una de estas vías se conocen como **polímeros de adición** y **polímeros de condensación**. En los polímeros de adición la unidad estructural de repetición tiene la misma composición que la del monómero de partida. El grupo más importante de polímeros de adición corresponde a los formados a partir de monómeros que contienen un doble enlace carbono-carbono, como es el caso, por ejemplo, de la polimerización del policloruro de vinilo (PVC).



Dentro de los polímeros de adición también cabe destacar aquellos que se obtienen a partir de monómeros cíclicos, como es el caso del poli(óxido de etileno) (POE).



En cambio, los polímeros de condensación se forman a partir de monómeros polifuncionales a través de diversas reacciones con la posible eliminación de alguna pequeña molécula, tal como el agua. Un ejemplo típico es la formación de las poliamidas a partir de la reacción de diaminas y ácidos dicarboxílicos:



R y R' son grupos alifáticos o aromáticos. La unidad entre paréntesis que se repite muchas veces en la cadena de polímero se denomina unidad de repetición. La composición de la unidad de repetición difiere de la de los dos monómeros de partida en una molécula de agua.

En las tablas 1.1 y 1.2 se muestran algunos polímeros de adición y condensación de uso muy común, sus abreviaturas y sus unidades estructurales de repetición. En el caso de los polímeros de adición se muestran las estructuras de polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), poli(acrilonitrilo), poli(metil metacrilato), y polibutadieno, mientras que para los polímeros de condensación se muestran ejemplos de poliéster, poliamida, policarbonato, polietilenterftalato, poliuretano y una resina de fenol-formaldehído.

Tabla 1.1. Polímeros de adición de uso frecuente.


Polímero	Abreviatura	Unidad de repetición
Polietileno	PE	—CH ₂ —CH ₂ —
Polipropileno	PP	—CH ₂ —CH— CH ₃
Poliestireno	PS	—CH ₂ —CH— 
Poli(cloruro de vinilo)	PVC	—CH ₂ —CH— Cl
Poliacrilonitrilo	PAN	—CH ₂ —CH— C≡N
Poli(metacrilato de metilo)	PMMA	—CH ₂ —CH— CH ₃ COOCH ₃
Polibutadieno (1,4-cis)	PB	—CH ₂ —CH=CH—CH ₂ —

Tabla 1.2. Polímeros de condensación de uso frecuente.

Polímero	Abreviatura	Unidad de repetición
Poliéster		$-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{COO}-$
Poliamida	PA	$-\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO}-$
Policarbonato	PC	
Poli(etilen terftalato)	PET	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$
Poliuretano	PU	$-\text{NH}-\text{COO}-\text{R}-\text{OCO}-\text{NH}-\text{R}'-$
Resina de Fenol-formaldehído		

2. ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS

Para abordar el estudio de la estructura de los polímeros se suelen considerar dos niveles; estructura química y estructura física. La estructura química se refiere a la construcción de la molécula individual y la estructura física al ordenamiento de unas moléculas respecto a otras. Comenzaremos abordando la estructura química de los polímeros, y por tanto, estudiaremos el efecto de la naturaleza de los átomos que constituyen la cadena principal y los sustituyentes de la misma, las uniones entre monómeros, el peso molecular y su distribución y el efecto de las ramificaciones o entrecruzamientos en la cadena principal. Igualmente las diferentes configuraciones que pueden adoptar los sustituyentes de la cadena principal condicionan notablemente las propiedades de los polímeros y son parte de su estructura química.

Cuando se hace referencia a la estructura física de los polímeros se trata básicamente de la orientación y cristalinidad que, como veremos, dependen en gran medida de la estructura química y a su vez condiciona el comportamiento del material durante el procesado y durante su vida de servicio.

2.1. ESTRUCTURA QUÍMICA

2.1.1. Tipo de átomos en la cadena principal y sustituyentes

En los polímeros la unión entre monómeros se realiza siempre mediante enlaces covalentes. La figura 1.1 muestra un trozo de la cadena de polietileno. Los átomos de

carbono que constituyen la cadena principal presentan una configuración sp^3 , por tanto, sus orbitales se dispondrán formando un tetraedro alrededor del átomo de carbono y el ángulo de enlace de dos carbonos consecutivos será de aproximadamente 109° , aunque en las siguientes representaciones consideraremos que se trata de moléculas planas.

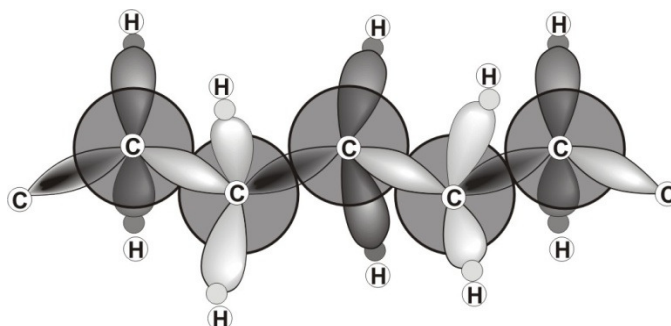


Figura 1.1. Configuración sp^3 para los átomos de carbono de la cadena principal de la molécula de polietileno.

Las fuerzas responsables de la cohesión entre cadenas diferentes pueden ser de naturaleza muy diversa, y están fuertemente condicionadas por las características de los átomos y de los sustituyentes de la cadena principal. La **polaridad** y el **volumen** de estos átomos afectarán especialmente a las fuerzas de cohesión entre cadenas, que a su vez determinarán la flexibilidad del material, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y capacidad de cristalización, entre otras propiedades.

En la figura 1.2 se muestra la estructura de varios polímeros que se van a emplear para ilustrar estos aspectos. En el caso de la molécula de polietileno (PE), molécula sencilla no polar, las cadenas diferentes se atraen entre sí por fuerzas intermoleculares débiles de tipo London (dipolo inducido-dipolo inducido). En consecuencia, el polietileno es un material blando y tiene una temperatura de fusión relativamente baja. Para moléculas polares, tales como el PVC, las cadenas se mantienen unidas mediante interacciones fuertes de tipo dipolo-dipolo resultantes de la atracción entre los átomos de cloro de una molécula y los de hidrógeno de otra, lo que resulta en un polímero muy rígido. Las cadenas de moléculas altamente polares que contienen átomos de oxígeno o nitrógeno se atraen entre sí por puentes de hidrógeno, como es el caso del poli(óxido de metileno) (POM). En general, cuanto mayor sean las fuerzas de cohesión entre las cadenas, tanto más rígido resultará el polímero y tanto mayor será la temperatura de fusión en el caso de polímeros cristalinos o la temperatura de reblandecimiento en el caso de polímeros no cristalinos. En las poliamidas, por ejemplo, las fuerzas de cohesión entre las moléculas son el resultado de una combinación de enlaces por puentes de hidrógeno, fuerzas dipolo-dipolo y fuerzas de tipo London, lo que confiere una elevada temperatura de fusión al polímero.

La introducción en la cadena principal de grupos aromáticos (grupos voluminosos y fácilmente polarizables) aumenta la rigidez de la misma, como es el caso del polietilenterftalato (PET). Igualmente ocurre con la introducción de grupos voluminosos

como sustituyentes de la cadena principal, como es el caso del polipropileno (PP) o del poliestireno (PS).

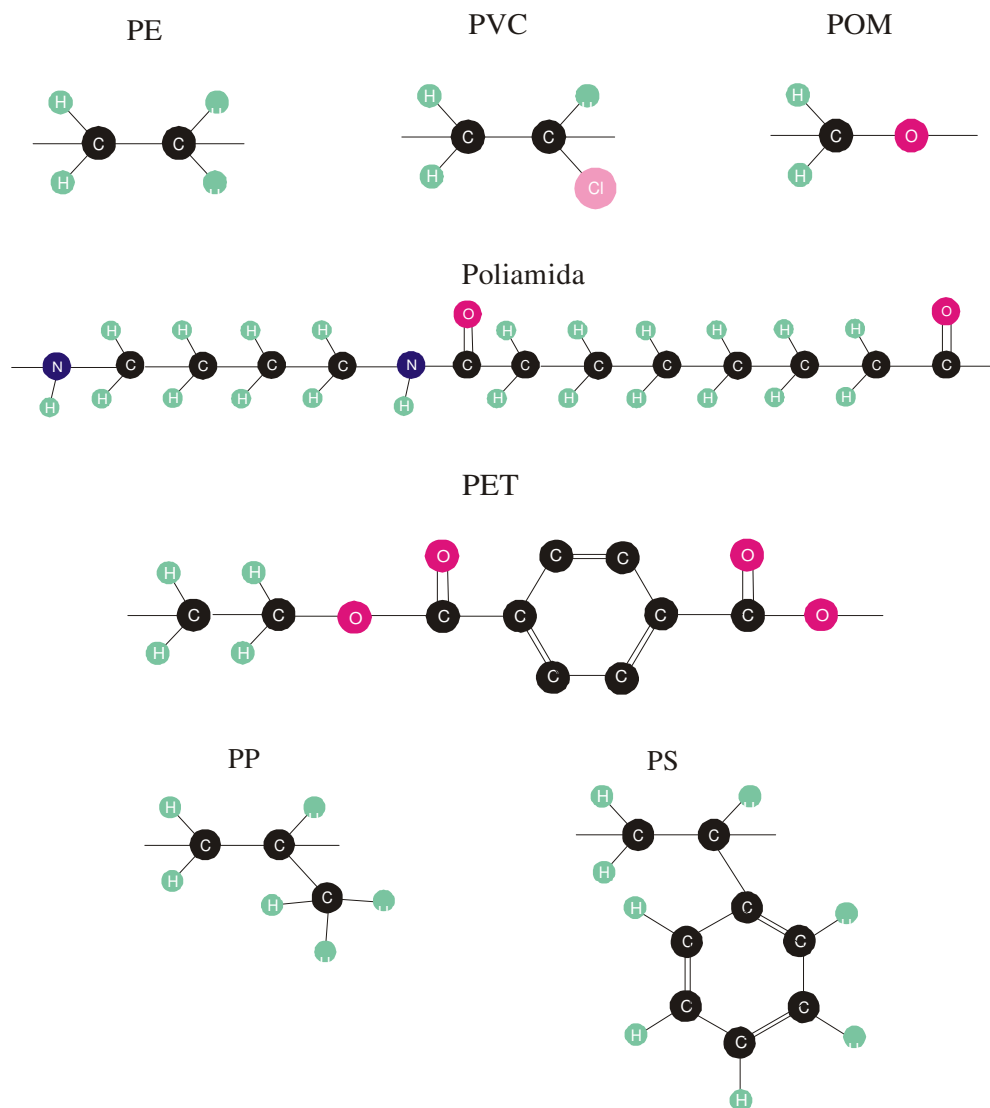
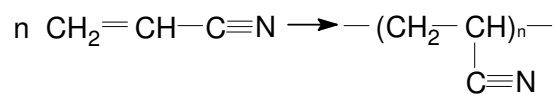


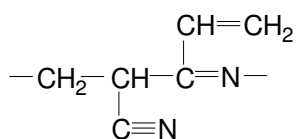
Figura 1.2. Estructura de diferentes polímeros.

2.1.2. Uniones entre monómeros

En los procesos de polimerización por condensación los monómeros se unen unos con otros siempre de la misma forma. No ocurre siempre así en la polimerización por adición. Por ejemplo, en la polimerización del metacrilonitrilo para dar poliacrilonitrilo (PAN) la mayoría de los monómeros polimerizan vía el doble enlace:

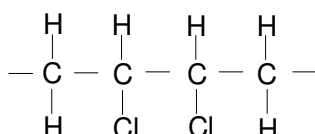


Si bien existe una cantidad limitada que lo hace vía el grupo nitrilo:



Los grupos químicos que resultan de estas reacciones son generalmente menos estables que los producidos por las uniones normales de dobles enlaces carbono-carbono. Aparecen así uniones débiles que pueden tener mucha importancia en la estabilidad térmica del polímero.

También pueden formarse enlaces lábiles como consecuencia de uniones cabeza-cabeza o cola-cola en lugar de las uniones normales cabeza-cola. Se cree que este tipo de uniones, como la mostrada para el PVC, son responsables de la baja estabilidad térmica de este polímero.



2.1.3. Peso molecular y su distribución

Muchas de las propiedades de los polímeros, como por ejemplo la resistencia mecánica, la elasticidad de los cauchos, la temperatura de transición vítrea de plásticos amorfos o la temperatura de fusión de fibras y materiales semicristalinos, se deben al alto peso molecular de los mismos. En la tabla 1.3 se muestra, a modo de ejemplo, el estado de agregación de una serie de moléculas de alcanos de la misma estructura química y creciente peso molecular.

Tabla 1.3. Efecto del tamaño de la molécula sobre su estado de agregación.

Número de unidades -CH ₂ -CH ₂ -	Peso molecular	Estado físico a 20 °C
1	30	gas
6	170	líquido
35	1000	grasa
430	>12000	resina

La molécula de etano (1 unidad de repetición) es gaseosa, pero al aumentar su tamaño hasta 6 unidades de repetición pasa a ser líquida, y conforme se van adicionando más monómeros se convierte en un aceite, una cera y finalmente en un material sólido. El

polietileno de peso molecular entre 1.000 y 5.000 es un sólido céreo que adquiere propiedades útiles como plástico sólo cuando su peso molecular supera los 10.000. El nailon (PA), por ejemplo, de peso molecular entre 1.000-2.000 es un sólido frágil, mientras que a pesos moleculares más elevados es altamente tenaz.

Los polímeros sintéticos y la mayoría de los naturales están formados por una mezcla de moléculas que han alcanzado diferente grado de polimerización, y por tanto, diferente peso molecular. En los polímeros sintéticos obtenidos por polimerización en cadena, la longitud de la cadena viene determinada por el tiempo que la cadena está creciendo. Las etapas de terminación, iniciación, propagación y transferencia, responden a fenómenos al azar. En el caso de las reacciones de polimerización por etapas, la longitud de cadena viene determinada principalmente por la disponibilidad local de grupos reactivos en los extremos de las cadenas en crecimiento. En cualquier caso, el polímero contiene moléculas que poseen longitudes de cadena muy diferentes; de modo que en una muestra de polímero siempre nos encontraremos con una distribución de pesos moleculares. En la figura 1.3 se muestra una curva típica de distribución de pesos moleculares.

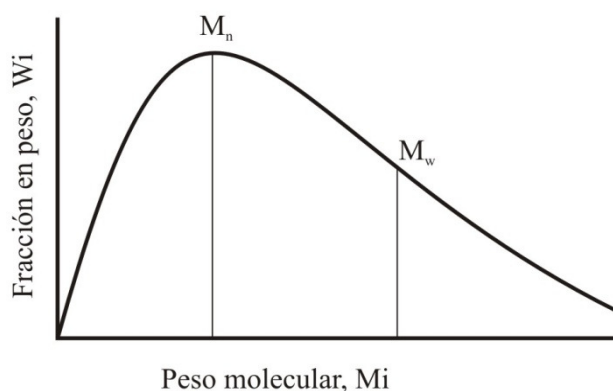


Figura 1.3. Distribución de pesos moleculares en un polímero.

Los valores medios más importantes utilizados para representar el peso molecular de un polímero son el promedio en número, M_n (media aritmética):

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

y el promedio en peso M_w (media cuadrática):

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

donde N_i representa el número de moles de las especies i de peso molecular M_i .

La relación M_w/M_n se utiliza frecuentemente como medida de la heterogeneidad de la distribución del peso molecular de un polímero y se conoce como índice de polidispersidad. Esta relación es la unidad para polímeros monodispersos ($M_w = M_n$), aumentando su valor cuando se hace más ancha la distribución. El índice de polidispersidad suele tomar valores entre 1.5 y 3, pero ocasionalmente puede alcanzar, dependiendo del tipo de polimerización, valores del orden de 25.

2.1.4. Copolímeros

Cuando en un proceso de polimerización se utilizan dos o más monómeros químicamente diferentes, el polímero resultante se denomina copolímero. Comúnmente se emplean tan sólo dos, o como máximo tres monómeros diferentes. Los copolímeros se clasifican según la secuencia de los monómeros como copolímeros de bloque, de injerto y al azar, como se muestra en la figura 1.4.

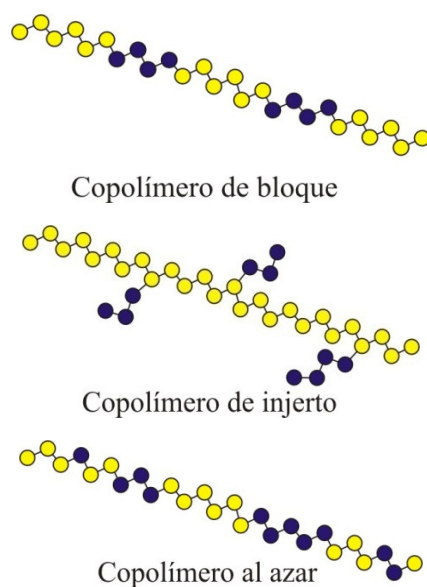


Figura 1.4. Tipos de copolímeros.

El ABS, por ejemplo, es un copolímero generalmente de bloque formado por secuencias de acrilonitrilo, butadieno y estireno; el HIPS (poliestireno de alto impacto) es un copolímero de injerto que consta de una cadena principal de poliestireno y cadenas de polibutadieno injertadas. Un ejemplo típico de copolímero al azar es el SAN (estireno-acrilonitrilo).

La estructura química de los copolímeros es lógicamente mucho más compleja que la de los polímeros puros, al estar formados por más de un monómero, pueden variar además en su composición y en la longitud de secuencia, lo que condiciona las propiedades finales.

2.1.5. Ramificaciones y entrecruzamiento

Cuando durante las reacciones de polimerización no existen reacciones secundarias se obtienen polímeros lineales, no ramificados como el que se muestra en la figura 1.5.a. Bajo ciertas condiciones de polimerización se pueden obtener ramificaciones que pueden ser cortas o largas (figura 1.5b y c). Las propiedades de los polímeros pueden variar considerablemente dependiendo de si existen o no ramificaciones y de la longitud de las mismas.



Figura 1.5. Polímero lineal sin ramificaciones (a), con ramificaciones cortas (b), con ramificaciones largas (c) y polímero entrecruzado (d).

A modo de ejemplo cabe destacar el polietileno lineal no ramificado, que se conoce como polietileno de alta densidad (HDPE). Conviene recordar que se emplea el término "lineal" aunque los ángulos de enlace serán próximos a 109° como consecuencia de la configuración tetraédrica de los átomos de carbono de la cadena principal (figura 1.1). Bajo ciertas condiciones de polimerización se puede obtener una serie de ramificaciones en el polietileno, generalmente de cadena corta (C1 a C4), y que se encuentran más o menos espaciadas (1 ramificación por cada 20 a 100 átomos de carbono de la cadena principal). En este caso se trata de polietileno de baja densidad (LDPE). Otra variedad de polietileno comercial muy frecuente es el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que es un polímero casi lineal con ramificaciones de cadena larga. Las ramificaciones proporcionan volumen libre y aumentan la separación entre las cadenas, de ahí su relación con la densidad del polímero y, como se verá más adelante, con la capacidad de cristalizar del mismo. Los polímeros lineales y ramificados funden y son, en general, solubles en ciertos disolventes.

Cuando unas cadenas se unen con otras vecinas a través de otras cadenas de igual o diferente naturaleza se llega a obtener una red tridimensional (figura 1.5.d) y el polímero se hace insoluble y no funde. Se habla entonces de polímeros entrecruzados o reticulados. Para la formación de la red tridimensional es necesario que cada molécula se una en dos o más puntos a otras moléculas. Las redes entrecruzadas verdaderas se logran cuando existen muchos puntos de unión por cadena primaria, de modo que los polímeros entrecruzados que forman redes tridimensionales se consideran formados por una sola molécula de tamaño infinito.

Estas estructuras, **polímeros lineales con o sin ramificaciones**, y **polímeros entrecruzados** se corresponden en la práctica con dos grupos de materiales denominados

termoplásticos y **termoestables**. Su constitución estructural determina propiedades bien diferentes y también métodos de transformación distintos.

Los materiales termoplásticos son básicamente polímeros lineales no entrecruzados, pudiendo hacerse fluidos por calentamiento y tomar una forma determinada, forma que mantienen una vez fríos. Este proceso de calentamiento, toma de forma y enfriamiento puede repetirse, en principio, indefinidamente (considerando, naturalmente, que no tienen lugar procesos de descomposición térmica). Son, por tanto, reciclables.

Por otro lado, los materiales termoestables, debido a su estructura entrecruzada, no funden y son insolubles. En la práctica, para poder dar forma a estos materiales se parte de un intermedio (plástico **termoendurecible**) que todavía es capaz de fundir, teniendo lugar la polimerización y el entrecruzamiento en el propio proceso de toma de forma. La gran mayoría de los polímeros de adición son termoplásticos. Entre los polímeros de condensación, algunos son termoplásticos (poliamidas, policarbonatos, poliésteres lineales, poliuretanos lineales, etc.) y otros típicamente termoestables (poliésteres insaturados, resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas de urea, etc.).

2.1.6. Configuración

La configuración es la ordenación en el espacio de los sustituyentes alrededor de un átomo particular. En la figura 1.6 se muestra la cadena de un polímero (en este ejemplo, polipropileno) en su conformación en zigzag plana, completamente extendida. La configuración resultante cuando todos los grupos de sustituyentes de la cadena principal, en este caso CH_3^- , quedan por encima o por debajo del plano de la cadena principal se llama **isotáctica**. Si los grupos sustituyentes quedan alternativamente por encima y por debajo del plano, la configuración se denomina **sindiotáctica**, mientras que la secuencia al azar corresponde a la configuración **atáctica**. El tipo de configuración también condiciona el comportamiento del material. Por ejemplo, el polipropileno isotáctico es un polímero semicristalino comercial que se utiliza como plástico y como fibra. El polipropileno atáctico es amorfo, tipo cera, sin consistencia para su uso como material plástico. Estos ejemplos dejan ver una vez más la influencia de la estructura del polímero sobre sus propiedades.

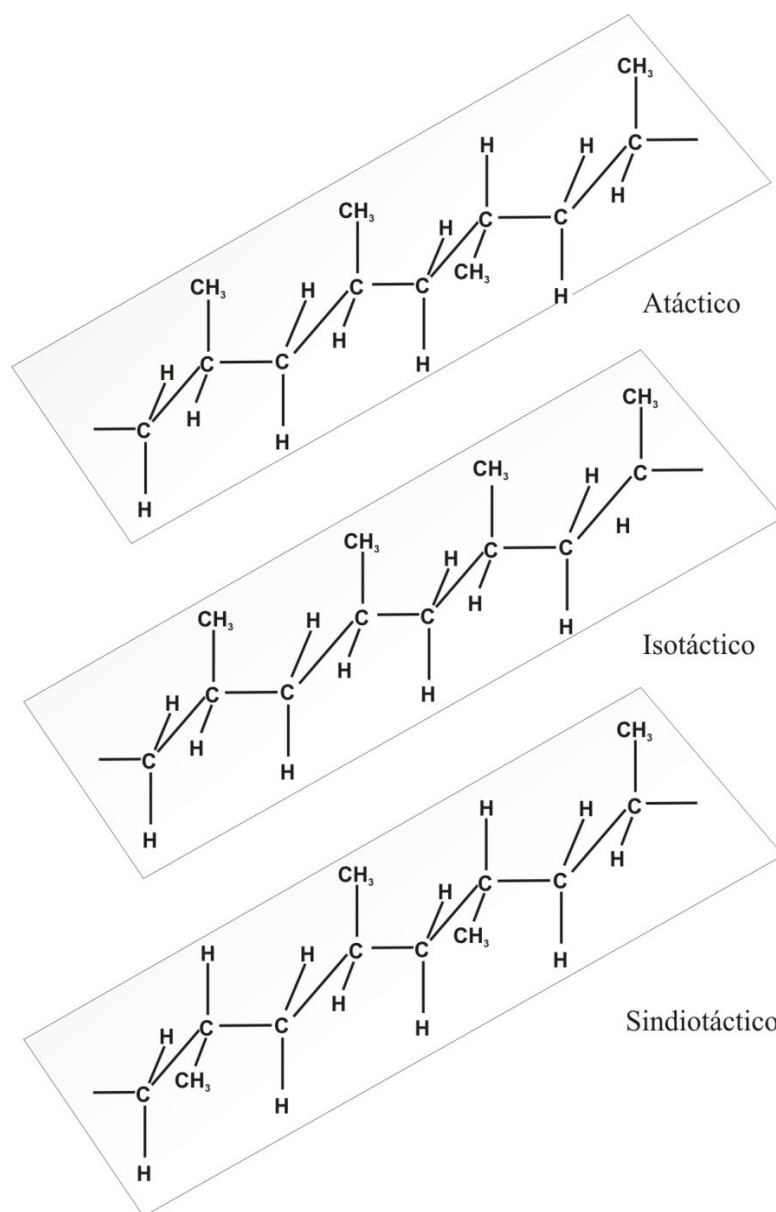


Figura 1.6. Configuraciones atáctica, isotáctica y sindiotáctica del PP.

2.2. ESTRUCTURA FÍSICA

2.2.1. Estado amorfo y estado cristalino

Los términos cristalino y amorfo se utilizan normalmente para indicar las regiones ordenadas y desordenadas de los polímeros, respectivamente. La figura 1.7 muestra un esquema de un sistema amorfo, uno semicristalino y otro cristalino. En estado sólido algunos polímeros son completamente amorfos, otros son semicristalinos y, dependiendo de las condiciones de cristalización, un polímero con capacidad de cristalizar puede ser amorfo o semicristalino. Con frecuencia se utiliza el término cristalino en lugar de semicristalino, aunque ningún polímero es completamente cristalino.

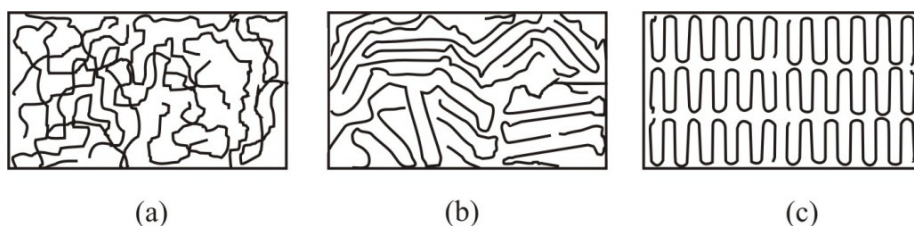


Figura 1.7. Sistemas amorfo (a), semicristalino (b) y cristalino (c).

Los polímeros con capacidad de cristalizar son aquellos cuyas moléculas son química y geoméricamente regulares en su estructura. Las irregularidades ocasionales, tales como las ramificaciones de la cadena, o la copolimerización de una pequeña cantidad de otro monómero, limitan el alcance de la cristalización, pero no evitan que ocurra. Por el contrario, los polímeros no cristalinos típicos son aquellos en los que existe una clara irregularidad en la estructura: polímeros ramificados, polímeros atácticos y copolímeros con cantidades significativas de dos o más constituyentes monoméricos bastante diferentes.

2.2.2. Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión.

En el estado líquido o fundido las moléculas del polímero se encuentran por lo general ovilladas y enmarañadas si no hay una fuerza externa que las obligue a orientarse en una dirección. Si la energía disponible es suficiente, las moléculas podrán moverse y los átomos de las cadenas podrán rotar alrededor de los ángulos de enlace, produciéndose cambios de conformación. En una situación de este tipo el volumen no ocupado (volumen libre) asociado con cada molécula es alto. En las moléculas reales, la capacidad de rotación de los enlaces de cadena está más o menos limitada por impedimentos estéricos.

En la figura 1.8 se representa la variación del volumen específico de dos polímeros "a" y "b" con la temperatura. A temperaturas elevadas los polímeros termoplásticos se encuentran en un estado líquido o fundido en el que pueden pasar rápidamente de una conformación a otra. En esta situación el volumen libre asociado a las moléculas es grande y, por tanto, el volumen específico también lo es. Para que un segmento de una cadena de polímero se mueva con respecto a otro se requiere energía térmica y en las condiciones descritas hay suficiente energía para que estos movimientos sean posibles. A medida que la temperatura desciende y hay menos energía disponible, el cambio de conformación es más lento, y el volumen específico disminuye gradualmente. De acuerdo con las leyes de la termodinámica, cuando se alcanza una temperatura determinada todos los sistemas tienden a ordenar sus moléculas formando redes cristalinas sólidas. El polímero "a" de la figura 1.8 tiene capacidad de cristalizar y presenta una temperatura de cristalización, T_c , a la que se produce un cambio de fase desde el estado fundido amorfo al estado sólido cristalino, y una temperatura de fusión, T_m , muy próxima a la temperatura de cristalización cuando la transición se realiza desde el estado sólido al fundido.

Las moléculas de polímero que poseen una estructura muy compleja e irregular (ramificaciones, fuertes interacciones entre cadenas, etc.) presentan viscosidades muy elevadas en el estado líquido. Cuando estas moléculas se enfrían, a la temperatura a la que cabría esperar que el estado cristalino fuese más estable que el amorfo, la viscosidad de las moléculas es demasiado elevada, y/o su geometría demasiado compleja para adquirir una conformación cristalina. De modo que, en estos casos, en el estado sólido persiste la conformación desordenada típica de los líquidos. Es el caso del polímero amorfo "b" representado en la figura 1.8 en el que, como se puede ver, la disminución del volumen específico se produce de forma gradual con la temperatura. En estos polímeros existe una temperatura, la **temperatura de transición vítrea**, T_g , a partir de la cual el material sufre un marcado cambio de propiedades. A temperaturas por encima de la T_g segmentos relativamente grandes de 10 o 50 unidades de repetición se pueden mover con libertad en movimientos conjuntos, logrando modificar su conformación, mientras que por debajo de esta temperatura los movimientos quedan limitados a segmentos muy pequeños, impidiendo una reorganización. Por debajo de la temperatura de transición vítrea (estado vítreo), los polímeros amorfos tienen muchas de las propiedades asociadas con los vidrios inorgánicos ordinarios, incluida la rigidez, fragilidad y transparencia. Mientras que por encima de su T_g los polímeros amorfos se comportan como cauchos o elastómeros.

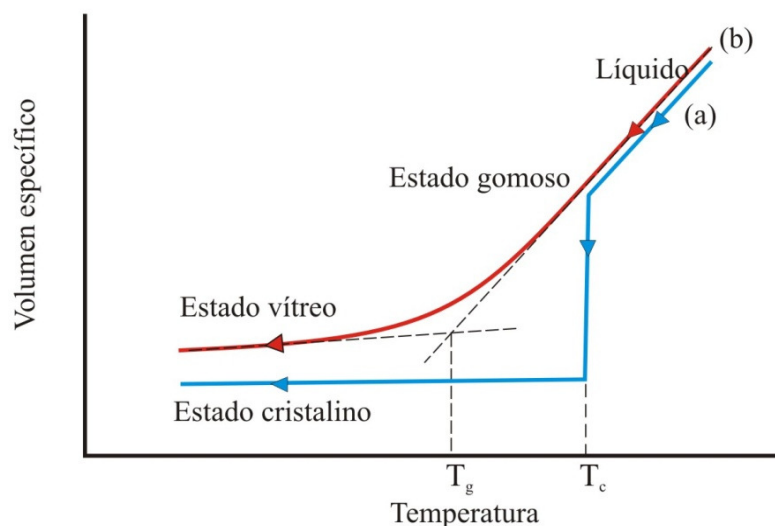


Figura 1.8. Variación del volumen específico en función de la temperatura para a) un polímero cristalino y b) un polímero amorfo.

El término "temperatura de fusión" se debe emplear sólo para los polímeros cristalinos o semicristalinos. En el caso de los polímeros amorfos, a temperaturas por encima de la T_g las cadenas adquieren mayor movilidad, llegando a hacerse fluidas, si bien realmente no hay fusión, por lo que se habla de intervalo de reblandecimiento y estrictamente hablando no se puede decir que el polímero se encuentra fundido. Los polímeros cristalinos pueden presentar también temperatura de transición vítrea pues la cristalización sólo ocurre hasta una cierta extensión y siempre habrá regiones amorfas en un polímero sólido. Hasta cierto punto, las propiedades de los polímeros cristalinos

dependerán de si las regiones amorfas residuales se encuentran en el estado vítreo (por debajo de la T_g) o en el estado caucho (por encima de la T_g). La tabla 1.4 muestra las temperaturas de transición vítrea y de fusión de varios polímeros de uso frecuente.

Tabla 1.4. Temperatura de transición vítrea y de fusión de polímeros de uso frecuente.

Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)
Poli(etileno)	-125	140
Poli(estireno) (isotáctico)	100	240
Poli(propileno) (isotáctico)	25	150
Poli(propileno) (sindiotáctico)	---	138
Poli(acrilonitrilo) (atáctico)	85	317
Poli(cloruro de vinilo)	81	---
Poli(óxido de etileno)	-56	66
Poli(etileno tereftalato)	29	270
Poli(metacrilato de metilo)	102	---
Poli(carbonato)	150	267
Nailon 6,6	50	265
Poli(tetrafluoroetileno)	-113	327
Poli(butadieno) cis	-108	148
Poli(isopreno) (trans)	-67	74
Poli(isopreno) (cis)	-75	28

2.2.3. Relación entre cristalinidad y comportamiento durante el procesado

Durante el procesado los polímeros se comportan de forma bastante diferente dependiendo de si tienen capacidad para cristalizar o no. Igualmente, algunas propiedades del producto final están fuertemente influenciadas por el grado de cristalinidad alcanzado por el material.

Como se ha comentado, los polímeros cristalinos contienen regiones amorfas además de las cristalinas. Cuando estos materiales se calientan en principio se consigue un reblandecimiento debido a la movilidad que adquieren gradualmente las moléculas de las regiones amorfas, si bien las moléculas que se encuentran en la región cristalina siguen en estado sólido. Cuando se alcanza el punto de fusión de los cristales la estructura colapsa y todas las cadenas adquieren gran movilidad. El procesado de los materiales cristalinos debe, por tanto, realizarse por encima del punto de fusión. Por el contrario, en el caso de los polímeros amorfos el procesado debe realizarse por encima de la

temperatura de transición vítrea, sin embargo, en este caso, el reblandecimiento es gradual. Los grandes grupos de moléculas adquieren movilidad y el polímero se convierte en gomoso y a mayores temperaturas fluye con más facilidad relativa.

Tanto los polímeros amorfos como los cristalinos tienden a contraerse en el procesado durante la etapa de enfriamiento, sin embargo, la contracción es mucho mayor en el caso de los polímeros cristalinos que en el de los polímeros amorfos (1.5 a 3% en polímeros cristalinos frente a 0.4 a 0.8% en polímeros amorfos). Mientras el material con capacidad de cristalizar está fundido se encuentra en estado amorfo, pero tras el enfriamiento las moléculas se empaquetan produciendo una reducción importante en el volumen específico. El encogimiento que sufren los artículos moldeados es debido en este caso al proceso de expansión y contracción térmica y a la formación de cristales. El desarrollo de la cristalinidad será tanto mayor cuanto más lenta sea la velocidad de enfriamiento del material, y lo mismo ocurrirá con la contracción. Por el contrario, los polímeros amorfos no cristalizan durante el enfriamiento y el encogimiento se debe tan sólo a la expansión y contracción térmica. En este caso la velocidad de enfriamiento no afecta a la contracción que sufre el artículo moldeado.

3. PROPIEDADES COMUNES DE LOS POLÍMEROS

A pesar de que los distintos plásticos presentan grandes diferencias en su composición y estructura, hay una serie de propiedades comunes a todos ellos y que los distinguen de otros materiales. Un ejemplo de alguna de estas propiedades se encuentra en la tabla 1.5.

Tabla 1.5. Densidad, conductividad térmica y eléctrica de diferentes materiales.

Material	Densidad (g/cm ³)	Cond. Term. (W/mK)	Cond. Elec. (S)
Plásticos	0.9-2.3	0.15-0.5	---
PE	0.9-1.0	0.32-0.4	---
PC	1.0-1.2	---	---
PVC	1.2-1.4	---	10 ⁻¹⁵
Acero	7.8	17.50	5.6
Aluminio	2.7	211	38.5
Aire	---	0.05	---

El rango de *densidades* de los plásticos es relativamente bajo y se extiende desde 0.9 hasta 2.3 g/cm³ (tabla 1.5). Entre los plásticos de mayor consumo se encuentran el PE y el PP, ambos materiales con densidad inferior a la del agua. La densidad de otros

materiales a los que los plásticos sustituyen en algunas aplicaciones es varias veces mayor, como es el caso del aluminio o del acero. Esta densidad tan baja se debe fundamentalmente a dos motivos; por un lado los átomos que componen los plásticos son ligeros (básicamente C y H, y en algunos casos además O, N o halógenos), y por otro, las distancias medias entre átomos dentro de los plásticos son relativamente grandes. Una densidad tan baja permite que los plásticos sean materiales ligeros y fáciles de manejar y transportar. Por otra parte, supone una gran ventaja en el diseño de piezas en las que el peso es una limitación.

Por otra parte, el valor de la *conductividad térmica* de los plásticos es sumamente pequeño. Los metales, por ejemplo, presentan conductividades térmicas 2000 veces mayores que los plásticos (tabla 1.5); esto se debe a la ausencia de electrones libres en el material plástico. La baja conductividad térmica resulta un inconveniente durante la transformación de los plásticos. El calor necesario para transformar los plásticos se absorbe de manera muy lenta y la eliminación del calor durante la etapa de enfriamiento resulta igualmente costosa. Sin embargo, en muchas aplicaciones de los plásticos, la baja conductividad térmica se convierte en una ventaja, pues permite el empleo de estos materiales como aislantes térmicos.

Igualmente los plásticos conducen muy mal la corriente eléctrica. Presentan resistencias muy elevadas, y por tanto, baja *conductividad eléctrica* (tabla 1.5). La resistencia eléctrica es función de la temperatura, y a elevadas temperaturas conducen mejor. Gracias a su elevada resistencia eléctrica los plásticos se utilizan frecuentemente como aislantes eléctricos de aparatos y conducciones que funcionan con corriente o la transportan.

En cuanto a las *propiedades ópticas*, los plásticos que no contienen aditivos son por lo general bastante traslúcidos, aunque esta propiedad está fuertemente influenciada por la cristalinidad del material. Los polímeros amorfos son transparentes, mientras que los cristalinos son opacos. Las zonas cristalinas dispersan la luz, evitando así su libre transmisión, dando lugar a translucidez u opacidad excepto cuando se orientan o se trata de secciones muy finas. Por el contrario, en los polímeros amorfos el empaquetamiento al azar de las moléculas no causa una difracción de la luz importante, permitiendo una transparencia muy buena y una transmitancia a la luz que puede ser superior al 90%. Termoplásticos amorfos como el PC, PMMA y PVC presentan transparencia que no difieren mucho de la del propio vidrio. La transparencia de los plásticos se puede perder, al menos parcialmente, por exposición a la intemperie o a cambios bruscos de temperatura.

La resistencia química de los polímeros también está fuertemente influenciada por el grado de cristalinidad. En los polímeros cristalinos los disolventes pueden atacar ligeramente la superficie del polímero, que tiene una menor cristalinidad. Cuando se aplica un esfuerzo las grietas producidas no se propagan una vez que llegan a las zonas cristalinas. Los polímeros amorfos presentan una mayor solubilidad que los cristalinos.

Los disolventes atacan al polímero formando pequeñas grietas que se extienden por todo el polímero cuando se aplica un esfuerzo por pequeño que sea.

4. COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO

Otra peculiaridad de los polímeros, tanto en estado sólido como en disolución o fundido, es su marcado comportamiento viscoelástico. Clásicamente se ha clasificado a los materiales en dos tipos, los elásticos y los viscosos. Ambos términos se acuñaron en el siglo XVII; por una parte Robert Hooke estableció la proporcionalidad entre la deformación y el esfuerzo aplicado a un muelle. Por otra parte, Isaac Newton presentó por primera vez el concepto de viscosidad (como un sinónimo de fricción interna), siendo la viscosidad una constante de proporcionalidad entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación causada. Fluidos que se comportan de acuerdo con esta ley de proporcionalidad se denominan fluidos Newtonianos, siendo el agua y la glicerina los más comunes que siguen este comportamiento. Durante casi 200 años se clasificaron los materiales como fluidos de Newton o sólido de Hooke. En el siglo XVIII comenzaron las primeras dudas respecto a dicha clasificación, cuando Wilhelm Weber llevó a cabo experimentos con hilos de lana sobre los cuales aplicaba esfuerzos longitudinales, observando que para determinados esfuerzos sí se cumplía la ley de Hooke cuando la deformación causada volvía a su origen al retirar la fuerza aplicada, pero a partir de un cierto valor el hilo de lana se extendía para no volver a recuperar su longitud original, lo que en cierto modo correspondía al comportamiento esperado para los líquidos. Maxwell estableció un modelo matemático para justificar el comportamiento de sólidos como los hilos de lana empleados por Weber. En dicho modelo Maxwell propuso que las propiedades de una sustancia son una combinación de una componente elástica y otra viscosa. Este modelo es la base de los utilizados en la actualidad, y fue de gran importancia, ya que dio lugar a que en la comunidad científica de la época naciera el concepto de **viscoelasticidad**, que describe el comportamiento comprendido entre los extremos clásicos de una respuesta elástica de Hooke y un comportamiento viscoso de Newton. Los polímeros presentan un comportamiento mecánico enteramente dominado por su carácter viscoelástico. Los sólidos viscoelásticos presentan características de líquido y de sólido, con fuertes desviaciones del comportamiento Hookeano o Newtoniano, como se mostrará al comentar diferentes aspectos del comportamiento de los polímeros durante el procesado y durante su vida de servicio.

5. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE POLÍMEROS FUNDIDOS Y EN DISOLUCIÓN

5.1. VISCOSIDAD EN CIZALLA

Newton situó un fluido entre 2 láminas paralelas, una permanecía inmóvil mientras aplicaba una fuerza tangencial a la otra, conforme se muestra en la figura 1.9, y observó que cada fluido oponía una resistencia característica al deslizamiento de las láminas.

Newton estableció que la fuerza por unidad de área (F/A) necesaria para mover la lámina era proporcional al gradiente de velocidades creado en el fluido, siendo la constante de proporcionalidad función de "la capacidad de deslizamiento del fluido". Esta constante de proporcionalidad fue llamada **viscosidad**.

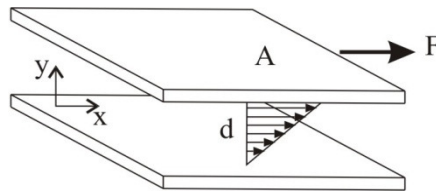


Figura 1.9. Experimento de Newton.

La ecuación de Newton puede escribirse:

$$\sigma = \mu \frac{d\gamma}{dt}$$

donde

σ es el esfuerzo de cizalla y se determina como el cociente entre la fuerza aplicada y el área de la lámina (F/A). (Pa).

$\gamma = \frac{dx}{dy}$ es la deformación que sufre el material (dx/dy). (ad)

$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right) = \frac{dv_x}{dy}$ es el gradiente de velocidades que se genera en el fluido a

lo largo del espesor del mismo y es debido al movimiento de la lámina. Se denomina velocidad de deformación o velocidad de cizalla (s^{-1}).

μ es la viscosidad (Pa.s).

En la tabla 1.6 se muestra el orden de magnitud típico de la viscosidad de cizalla para polímeros fundidos y se ha incluido la de otros materiales a efectos comparativos.

Tabla 1.6. Valores aproximados de viscosidad de cizalla para diversos materiales.

Material	μ (Pa.s)
Vidrio fundido (500°C)	10^{12}
Polímeros fundidos	10^3
Jarabes	10^2
Miel líquida	10^1
Glicerol	10^{-1}
Aceite de oliva	10^{-2}
Agua	10^{-3}
Aire	10^{-5}

5.2. VISCOSIDAD EXTENSIONAL

Como veremos, en la mayoría de las técnicas de transformación, el movimiento del plástico en el interior de la máquina o del molde es debido a una diferencia de presión que se establece entre 2 puntos, o en ocasiones es debido al movimiento de una parte de la máquina que arrastra al material consigo. En cualquier caso, se produce el deslizamiento de unas capas de material sobre otras, de forma similar a como ocurre en el experimento descrito por Newton. La viscosidad de cizalla es, por tanto, representativa del comportamiento del material en la mayoría de los procesos de transformación.

Sin embargo, existe un número menor de situaciones, como es por ejemplo el caso del proceso de soplado de plásticos, en las que el flujo de material es debido a esfuerzos de tensión o tracción a los que se somete al material, que tienden a estirarlo o comprimirlo (como en el hinchado de un globo). La viscosidad resultante en estos casos se conoce como viscosidad extensional y el valor de la misma es muy superior al de la viscosidad de cizalla, generalmente por un factor de 3. Este hecho resulta muy ventajoso en el soplado de películas, como veremos más adelante. En lo que sigue nos ocuparemos tan sólo de la viscosidad de cizalla, excepto cuando se especifique lo contrario.

5.3. FLUIDOS NEWTONIANOS Y NO NEWTONIANOS

Por fluido Newtoniano se entiende aquel fluido cuyo valor de viscosidad, a una presión y temperatura dadas, es único, independientemente de la velocidad de cizalla y del tiempo de aplicación de la cizalla. Los polímeros presentan un comportamiento Newtoniano sólo en un intervalo relativamente estrecho de velocidades de cizalla, y en general, si el tiempo de aplicación de la cizalla es elevado, también sufren desviaciones del comportamiento Newtoniano. Estos son factores importantes a tener en cuenta durante el procesado de polímeros. En el caso de fluidos no Newtonianos la viscosidad no es constante y suele denominarse coeficiente de viscosidad y se representa por la letra griega η en lugar de μ .

5.3.1. Variación de la viscosidad con la velocidad de deformación

En la tabla 1.7 se muestra el rango de velocidades de cizalla utilizadas en diversos procesos de transformación de plásticos. El rango aproximado de velocidades de deformación se ha calculado dividiendo la velocidad media de flujo del fluido por una longitud característica de la geometría donde está fluyendo (como el radio de una tubería o el espesor de una capa).

Tabla 1.7. Rango de velocidades de cizalla en diversos procesos.

Proceso	Velocidades de deformación (s^{-1})
Sedimentación	$10^{-6} - 10^{-4}$
Moldeo por compresión	$10^0 - 10$
Calandrado	$10^1 - 10^2$
Flujo a través de tubos	$10^0 - 10^3$
Extrusión	$10^2 - 10^3$
Inyección	$> 10^3$

En vista del amplio rango de velocidades de deformación que se aplica en el procesado de polímeros, es muy importante tener en cuenta la variación que pueda sufrir la viscosidad de un fluido que no sigue la ley de Newton con la velocidad de deformación. En la figura 1.10 se muestran los diversos comportamientos posibles con la velocidad de deformación.

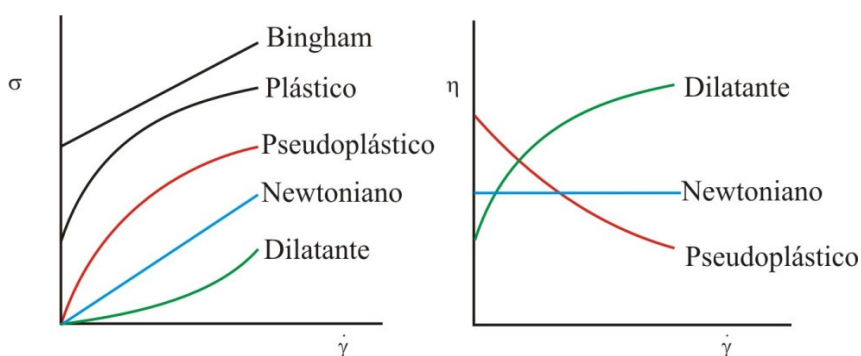


Figura 1.10. Variación de la viscosidad con la velocidad de deformación.

El comportamiento **dilatante** es relativamente raro y lo presentan aquellos fluidos que ven aumentada su viscosidad al incrementar la velocidad de cizalla aplicada. Este aumento está provocado por la reorganización de la microestructura del material. Los fluidos que siguen este comportamiento son poco numerosos, podríamos citar suspensiones de almidón en agua, y ciertas suspensiones de PVC.

Los materiales **pseudoplásticos** son aquellos que ven reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. Es el comportamiento más común y ha sido ampliamente estudiado. Muchas disoluciones de polímeros y polímeros fundidos muestran este tipo de comportamiento durante un amplio rango de velocidades de cizalla, siendo la pseudoplasticidad más o menos marcada dependiendo de la distribución de pesos moleculares y de la estructura del polímero en cuestión, como veremos. La pseudoplasticidad de los polímeros fundidos o disueltos se puede explicar en base a la

formación y ruptura de interacciones entre las moléculas del polímero y al desenmarañamiento de las mismas.

La **plasticidad** es un fenómeno que muestran ciertos materiales que se comportan como sólidos elásticos, almacenando una cierta cantidad de energía cuando son sometidos a esfuerzos menores que cierto valor umbral; mientras que con un esfuerzo superior al umbral se deforman continuamente como un fluido, siendo el esfuerzo una función lineal o no, de la velocidad de deformación. Ejemplos típicos de este tipo de materiales son la pasta dentífrica, mayonesa, mermelada, clara de huevo y nata batida.

5.3.2. Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla.

A menudo los valores de viscosidad encontrados para unos determinados valores de velocidad de cizalla no se mantienen constantes conforme aumenta el tiempo de aplicación de la deformación. Los comportamientos posibles se muestran en la figura 1.11.

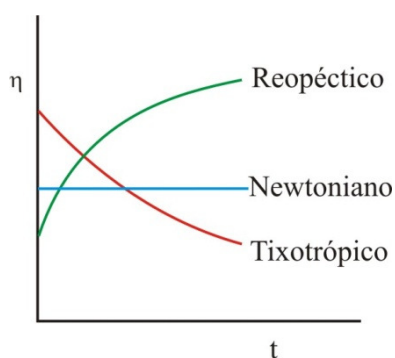


Figura 1.11. Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla.

El comportamiento **tixotrópico** se da cuando la viscosidad disminuye con el tiempo de aplicación de la cizalla. Ejemplos de fluidos tixotrópicos son pastas de almidón, gelatinas, mahonesas, pinturas, adhesivos, y la mayoría de los polímeros fundidos, entre otros. Por el contrario los fluidos **reopécticos** son aquellos en los que la viscosidad aumenta con el tiempo de aplicación del esfuerzo, fenómeno poco frecuente. El comportamiento de estos fluidos depende en gran medida de la historia previa, hasta el punto de que para un mismo material pueden obtenerse curvas de viscosidad distintas, dependiendo del procedimiento experimental. Las causas más comunes que provocan la variación de la viscosidad con el tiempo suelen estar asociadas a ruptura o formación de agregados coloidales e interacciones que formen una estructura reticular en la muestra.

Experimentalmente es difícil detectar diferencias entre la pseudoplasticidad y la tixotropía ya que los efectos combinados de la cizalla y el tiempo se superponen durante una medida, con el inconveniente añadido de que la mayoría de los polímeros son tixotrópicos y pseudoplásticos.

5.3.3. Variación de la viscosidad con la temperatura.

La viscosidad es fuertemente dependiente de la temperatura. La mayoría de los materiales disminuyen su viscosidad con la temperatura. La dependencia es exponencial y puede haber variaciones de hasta un 10% por grado. Por ejemplo, la sensibilidad a la temperatura del agua es de 3% por grado centígrado a temperatura ambiente, así que para tener una precisión del 1% se requiere que la temperatura sea regulada en 0.3°C. Para líquidos más viscosos esta dependencia es mayor, y han de tomarse mayores precauciones en el control de la temperatura. Respecto a los polímeros, la dependencia con la temperatura es lógicamente una función de la estructura y del tipo de polímero.

En la figura 1.12 se muestra a modo de ejemplo la dependencia de la viscosidad con la temperatura de algunos polímeros, lo que tiene gran interés práctico durante el procesado de cualquier polímero. Por ejemplo, si durante el moldeo por inyección de un polímero se observa que éste no llena completamente el molde y deja huecos, para polímeros que presentan una alta dependencia de la viscosidad con la temperatura (PMMA, PVC) un ligero aumento de la temperatura podría solucionar el problema, a diferencia de otros polímeros (PP, LDPE, PA), que probablemente necesitarían además un aumento de la presión de alimentación.

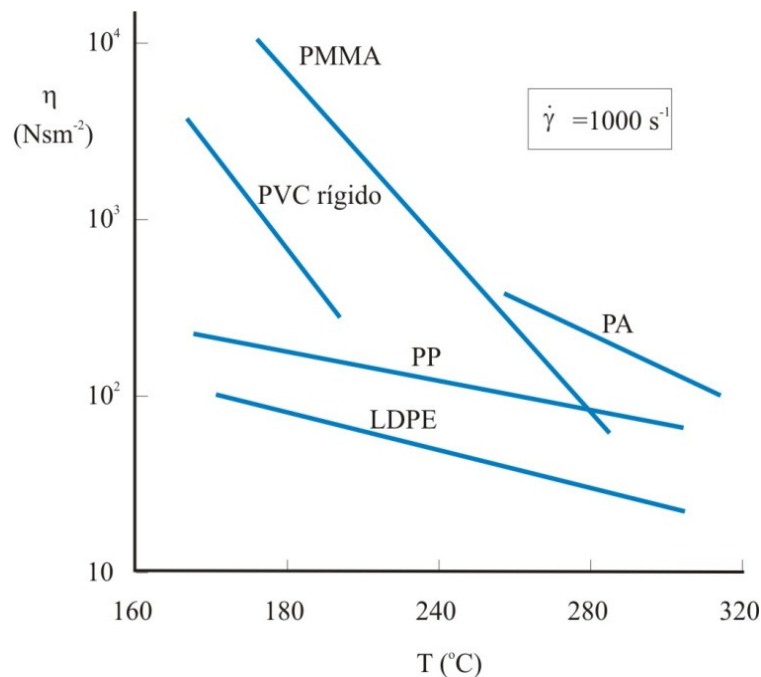


Figura 1.12. Dependencia de la viscosidad de distintos polímeros con la temperatura: PMMA, PVC, LDPE, PP, PA.

La relación entre la viscosidad y la temperatura puede representarse generalmente por una expresión de tipo Arrhenius:

$$\eta = A e^{B/T}$$

donde T es la temperatura absoluta y A y B son constantes del polímero.

5.3.4. Variación de la viscosidad con la presión.

La viscosidad de los líquidos aumenta exponencialmente con el aumento de la presión. El agua por debajo de 30°C es la única excepción, en la que disminuye en un primer momento, a continuación del cual el comportamiento es normal. Para presiones que difieren poco de la atmosférica, del orden de un bar, los cambios son bastante pequeños. Por esta razón este factor apenas se toma en consideración; pero hay casos, como en la industria de lubricantes, donde las medidas de viscosidad han de tomarse a elevadas presiones. Las presiones soportadas por lubricantes en engranajes son del orden de 1 GPa, mientras que en las perforadoras que operan a profundidad han de soportar presiones de aproximadamente 20 MPa. En el caso de los polímeros, la viscosidad del fundido se ve también afectada por la presión. La compresión de un fundido reduce el volumen libre lo que conlleva un aumento de la viscosidad.

5.4. CURVAS DE FLUJO EN POLÍMEROS

La figura 1.13 muestra una curva de flujo típica (viscosidad frente a la velocidad de cizalla en escala doble logarítmica) para un polímero. En general, se suele observar una zona Newtoniana a bajas velocidades de cizallas (con una viscosidad η_0), hasta una velocidad de cizalla crítica, $\dot{\gamma}_c$, a partir de la cual se observa un descenso paulatino. En ocasiones a velocidades de cizalla muy elevadas se puede observar una nueva zona Newtoniana, con una viscosidad η_∞ .

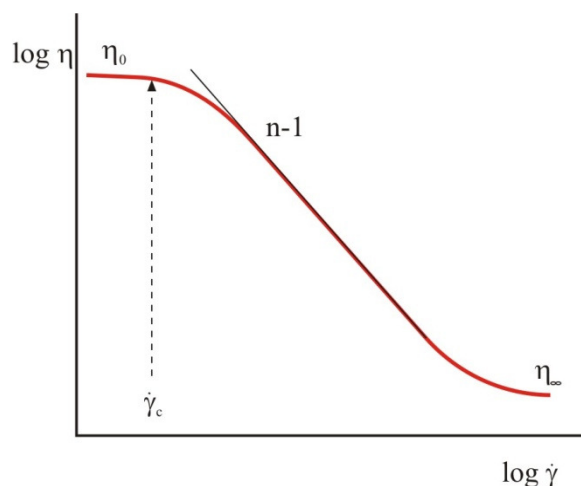


Figura 1.13. Curva de flujo típica de polímeros fundidos.

En ausencia de cizalla, un polímero fundido se encuentra en un estado aleatorio de “equilibrio”, como el de la figura 1.14a, en el cual la movilidad de las cadenas del polímero, propiciada por la temperatura, produce simultáneamente la desaparición y formación de interacciones entre las distintas cadenas, siendo el resultado neto nulo. La presencia de dichas interacciones y los posibles enmarañamientos entre las cadenas

poliméricas son los responsables de la viscosidad del fluido en ausencia de cizalla o a valores de ésta suficientemente bajos.

Cuando comienza a actuar un esfuerzo de cizalla sobre el fluido se produce una mayor destrucción de las interacciones entre las cadenas poliméricas, pero la movilidad térmica es capaz de compensarlas creándolas por otra parte, dando lugar a cambios apenas observables en la viscosidad del fluido. Sin embargo, si se continúa aumentando el esfuerzo de cizalla, se puede alcanzar un momento a partir del cual se destruyen más interacciones de las que se crean, dando lugar a una pérdida de la estructura presente; por otra parte, se puede producir también un desenmarañamiento y un alineamiento de las cadenas poliméricas, que produce una mayor separación entre ellas, siendo el resultado neto de ambos efectos un descenso en la viscosidad del fluido (pseudoplasticidad). La figura 1.14b representa la situación descrita en la que las cadenas de polímero tienden desenmarañarse y a alinearse en la dirección del esfuerzo aplicado y en consecuencia la resistencia que el polímero opone al flujo disminuye, lo que se corresponde con la zona pseudoplástica que se aprecia en la figura 1.13. En algunas ocasiones puede ocurrir que, si la cizalla es muy elevada, todas las cadenas queden alineadas en la dirección del esfuerzo aplicado (figura 1.14c), en cuyo caso se vuelve a apreciar una nueva zona Newtoniana. La estructura del polímero, peso molecular, distribución de peso molecular, contenido en ramificaciones, etc., afecta en gran medida a la forma de las curvas de flujo.

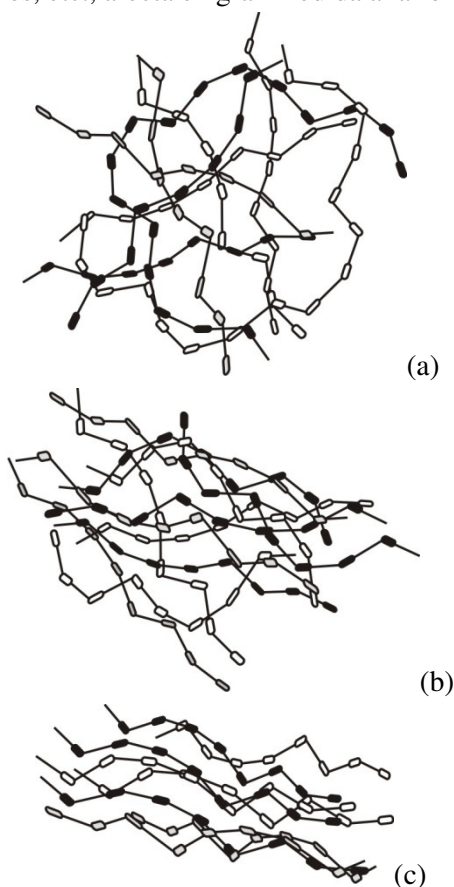


Figura 1.14. Representación esquemática de los posibles enmarañamientos o enlazamientos entre cadenas poliméricas.

La **ley de potencias** es el modelo más utilizado para representar las curvas de flujo de los polímeros, pudiendo explicar el comportamiento Newtoniano, dilatante y pseudoplástico. La expresión de la ley de potencias es la siguiente:

$$\sigma = k |\dot{\gamma}|^n$$

El exponente **n**, llamado el **índice de comportamiento de flujo**, se utiliza normalmente como indicador de la dilatancia o pseudoplasticidad de una sustancia. De acuerdo con la ley de Newton, la viscosidad es el cociente entre el esfuerzo y la velocidad de deformación, de modo que el valor de la pendiente de las curvas de flujo es n-1.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = k |\dot{\gamma}|^{n-1}$$

Si el valor del índice de comportamiento al flujo, n, es 1, la ley de potencias representa la zona Newtoniana, mientras que si n<1 representa la zona de comportamiento pseudoplástico, que será tanto más alejado de la idealidad cuanto menor sea el valor de n.

5.5. RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO DURANTE EL FLUJO

La forma que adoptan las curvas de flujo tiene gran importancia sobre el comportamiento de los polímeros durante el procesado. El valor de los parámetros η_0 , $\dot{\gamma}_c$, η_∞ , y n, depende en gran medida de la estructura de los polímeros, especialmente de su peso molecular, polidispersidad, contenido en ramificaciones, etc.

5.5.1. Efecto del peso molecular

La dependencia de la viscosidad con el peso molecular del polímero a bajas cizallas ha sido ampliamente estudiada, habiéndose observado que se cumple la siguiente ecuación (relación de Mark-Howink):

$$\eta_o = KM^a$$

donde el valor de "a" vale 1 o 3.5 dependiendo del peso molecular del polímero, tal y como se observa en la figura 1.15. Como se puede apreciar la transición entre un valor y otro de "a" se produce a partir de un peso molecular crítico (M_c), que depende de cada polímero y que está asociado con las condiciones mínimas de tamaño molecular para que se produzcan entrelazamientos y enmarañamientos entre las cadenas poliméricas. El valor de M_c depende especialmente de la rigidez que los sustituyentes proporcionan a la cadena, de modo que aquellas cadenas más impedidas tendrán valores mayores de M_c .

Así por ejemplo, el M_c para el PE es de 3800, de 27500 para el PMMA y de 36000 para el PS.

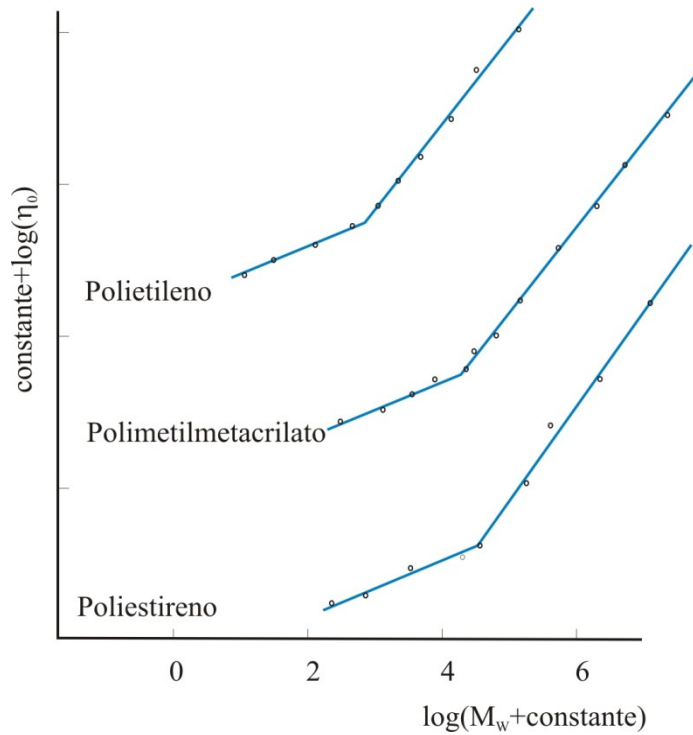


Figura 1.15. Efecto del peso molecular del polímero en la viscosidad a bajas cizallas para distintos polímeros.

Por otra parte, comparando polímeros con distinto peso molecular (figura 1.16) se puede observar que al aumentar el peso molecular la velocidad de cizalla crítica, $\dot{\gamma}_c$, disminuye, al hacer más marcada la zona pseudoplástica.

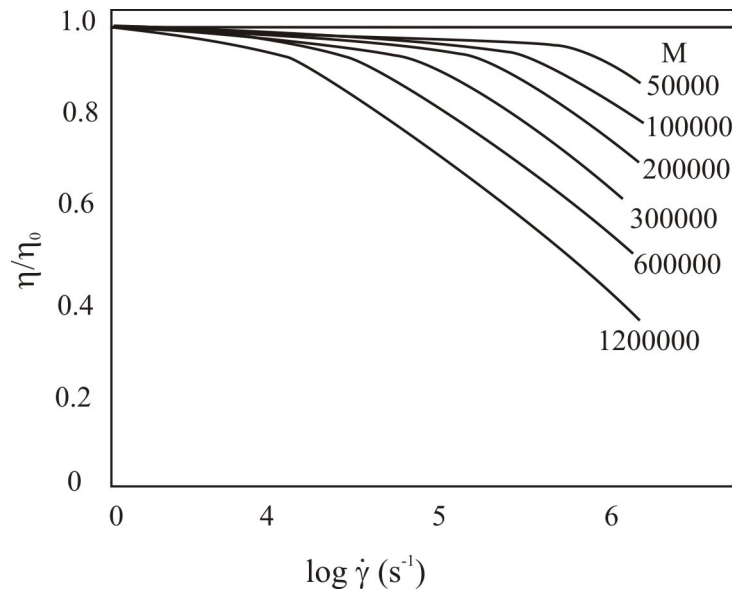


Figura 1.16. Variación de η/η_0 en función de la velocidad de cizalla para muestras de PS con distinto peso molecular.

5.5.2. Efecto de la distribución de pesos moleculares

La anchura de la distribución de pesos moleculares (polidispersidad), también influye notablemente sobre las propiedades de flujo de un determinado polímero. En la figura 1.17 se muestra el comportamiento de dos poliestirenos de similar peso molecular, pero con distribuciones de pesos moleculares de diferente amplitud. Como se puede observar, el efecto más notable al aumentar la heterogeneidad del polímero es el desplazamiento de la zona Newtoniana hacia menores cizallas. Por otra parte, el índice de pseudoplasticidad no se ve afectado por la polidispersidad de estas muestras.

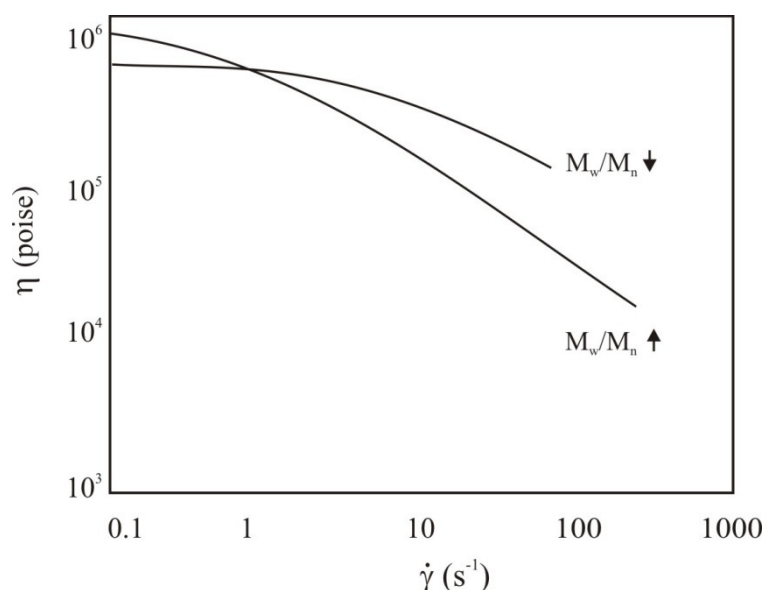


Figura 1.17. Comportamiento de la viscosidad para un PS de distribución de pesos moleculares estrecha ($M_w/M_n \downarrow$) y ancha ($M_w/M_n \uparrow$).

6. PROPIEDADES MECÁNICAS

Los plásticos se encuentran sometidos a diferentes estados de carga en sus distintas aplicaciones, por lo que la selección del material adecuado para cada una de ellas se basa, entre otras consideraciones, en sus propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen, fundamentalmente, de su composición, estructura y condiciones de procesado. Asimismo, existen otros factores que influyen en las mismas y son, principalmente, el tiempo (velocidad de aplicación de los esfuerzos) y la temperatura.

Precisamente debido al carácter viscoelástico de los plásticos, el comportamiento de estos materiales cuando se les aplica un esfuerzo a velocidad elevada no puede extrapolarse para aplicaciones en las que la carga se aplica durante periodos prolongados de tiempo. Los ensayos a corto plazo y a largo plazo simulan estas situaciones en el laboratorio. En los ensayos a largo plazo se estudia la deformación que sufre un material

bajo un esfuerzo o una deformación constante en función del tiempo y son especialmente adecuados en el diseño de piezas que tienen que sufrir esfuerzos intermitentes.

Por otra parte, la respuesta de un material puede ser muy diferente dependiendo del tipo de esfuerzo al que se vea sometido. Para caracterizar un material para una aplicación determinada es conveniente estudiar su comportamiento ante el tipo de esfuerzo al que va a ser sometido y no es prudente extrapolar los resultados de un tipo de ensayo a otro. Dentro de los ensayos a corto plazo, en los que no se tiene en cuenta el tiempo de aplicación del esfuerzo, estudiaremos el comportamiento de los materiales cuando se aplican esfuerzos en tracción, flexión, compresión e impacto. Por otra parte, hay dos tipos fundamentales de ensayos a largo plazo: los ensayos de fluencia y los de relajación de esfuerzos. Los ensayos de fluencia consisten en aplicar una carga fija a una muestra y estudiar la deformación resultante en función del tiempo. En los ensayos de relajación de esfuerzos se aplica una deformación fija a una muestra y se estudia la variación de la carga requerida para mantener la deformación en función del tiempo. Veremos cada uno de ellos con mayor detalle.

La figura 1.18 muestra una curva típica esfuerzo-deformación obtenida en un ensayo a corto plazo, en el que el esfuerzo aplicado varía de forma constante. Como se ha comentado existen varios tipos de ensayos, pero la forma general de las curvas es siempre muy parecida aunque la respuesta del material puede ser muy diferente dependiendo de la orientación del esfuerzo.

La curva esfuerzo-deformación se puede dividir en varios tramos. El primer tramo de la curva OA es lineal y muestra una proporcionalidad entre esfuerzo y deformación, es decir el material se comporta siguiendo la ley de Hooke. El punto A se conoce como **límite de proporcionalidad**. Aunque en el tramo AB ya no hay proporcionalidad entre esfuerzo y deformación, el material todavía se comporta como elástico, es decir, la deformación desaparecería totalmente si cesara el esfuerzo.

Las deformaciones por debajo del punto A son relativamente pequeñas y se asocian con la extensión de los enlaces existentes entre los átomos de las moléculas de plástico, tal y como se muestra en la figura 1.19a. Este tipo de deformación es instantánea y completamente recuperable. No hay desplazamiento de unas moléculas respecto a otras. La deformación que tiene lugar entre los puntos A y B es consecuencia del "estiramiento" de moléculas que se encuentran enrolladas sobre sí mismas, como se representa en la figura 1.19b. Tampoco en este caso hay desplazamiento de unas moléculas respecto a otras, por lo que la deformación es recuperable, aunque no de forma instantánea.

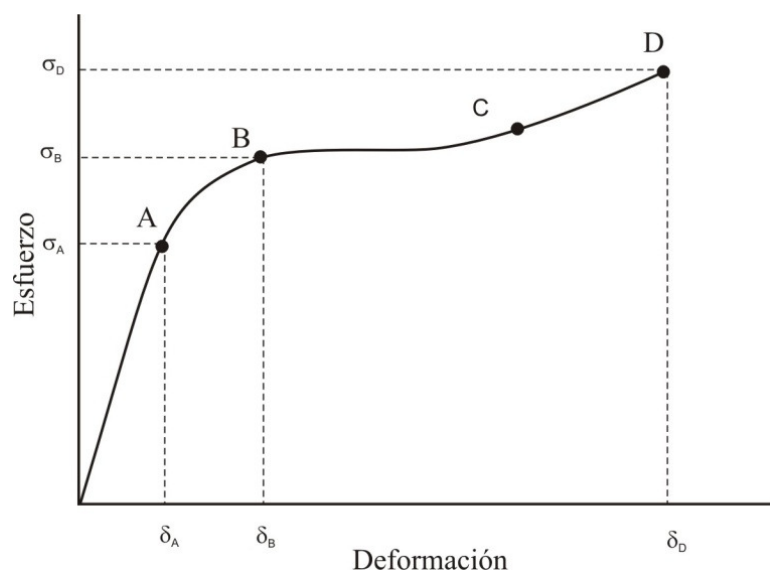


Figura 1.18. Curva típica esfuerzo-deformación de un plástico.

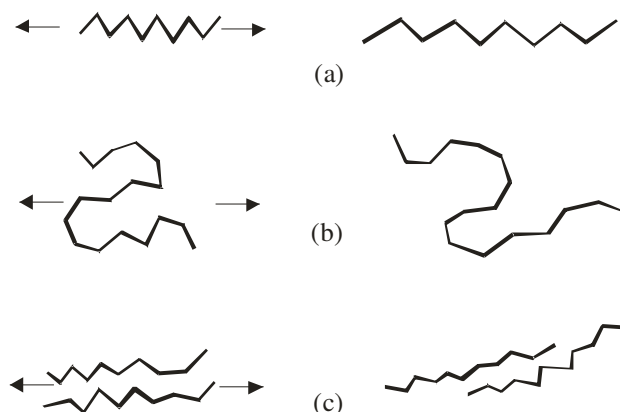


Figura 1.19. Tipos de deformación de las moléculas: (a) por extensión de enlaces, (b) por desenrollamiento de moléculas, (c) por desplazamiento.

Volviendo a la figura 1.18, a partir del punto B la deformación deja de ser elástica por lo que este punto recibe el nombre de **límite elástico o punto de fluencia**. Los esfuerzos y deformaciones correspondientes a este punto reciben el nombre de esfuerzo límite y deformación límite, respectivamente. Las deformaciones que tienen lugar por encima del límite elástico dejan de ser recuperables, debido a que estas deformaciones son consecuencia del deslizamiento de unas moléculas respecto de otras (figura 1.19c). Las moléculas que se han desplazado no pueden volver a su posición original, por lo que la deformación es irreversible. En este caso el material ya no se comporta como un cuerpo elástico si no como un sólido plástico. El tramo BC, es aproximadamente horizontal, como consecuencia de que el material se hace dúctil y fluye a poco que varíe el esfuerzo aplicado. Después del punto C, puede ocurrir que para seguir deformando el material haya que aplicar un esfuerzo algo mayor, debido a que el material puede haber sufrido un ligero reforzamiento. El punto final D corresponde al momento en que el material rompe, con un esfuerzo de rotura σ_D que recibe el nombre de **resistencia a la**

rotura y una deformación δ_D que en el caso de ensayos de tracción se llama **alargamiento a la rotura**.

La pendiente de la parte recta de la curva (tramo OA) se conoce como **módulo de Young**, o simplemente módulo. Los plásticos que tienen un módulo alto se suelen llamar **plásticos duros**, mientras que los que tienen un módulo bajo son **plásticos blandos**. Plásticos duros son, por ejemplo, las resinas de fenol-formaldehído (PF), polióxido de metileno (POM), policarbonato (PC) y polietilenterftalato (PET). Esta dureza no debe confundirse con la dureza superficial, que normalmente se define como la resistencia de un material a ser rayado o penetrado. Para evitar confusiones los plásticos duros (con alto módulo) deberían llamarse **plásticos rígidos**. Según la norma ASTM los plásticos rígidos son aquellos que tienen un módulo superior a 700 MPa, los semirígidos tienen un módulo entre 70 y 700 MPa y los blandos son aquellos con un módulo inferior a 70 MPa. La **tenacidad** se puede estimar como el área total OABCDO. Representa el trabajo total que debe hacerse para romper el material. Cuando mayor cantidad de energía pueda absorber un material experimentando grandes deformaciones, más tenaz será. El término **fragilidad** hace referencia a la falta de tenacidad.

6.1. ENSAYOS DE TRACCIÓN

Los ensayos de tracción son una medida de la respuesta de un material ante una fuerza que tiende a estirarlo. De estos ensayos se suele obtener información sobre la resistencia a la tracción, elongación y módulo, como se ha descrito en la figura 1.18.

Los aparatos para realizar los ensayos de tracción constan de un brazo fijo y uno móvil, ambos dotados con unas mordazas donde se sujetan las probetas. Los brazos se separan a una velocidad constante mientras se determina la carga y la extensión. Las probetas que se emplean en los ensayos de tracción normalmente se preparan mediante inyección o compresión, o también se pueden obtener recortándolas de zonas planas de las piezas ya transformadas. Las probetas deben tener unas dimensiones normalizadas, que pueden variar según la aplicación. En la figura 1.20 se muestran las mordazas y una probeta de tipo halterio.

La velocidad a la que se realiza el ensayo es muy importante. Generalmente se emplean velocidades de separación de las mordazas próximas a 50 mm/min. A velocidades de deformación lentas las moléculas pueden sufrir cambios de conformación u orientarse en la dirección del esfuerzo aplicado, de modo que presentan mayor tenacidad y elongación a la rotura que a velocidades altas. Este efecto puede observarse en la figura 1.21 que representa el comportamiento del PET a 220°C.

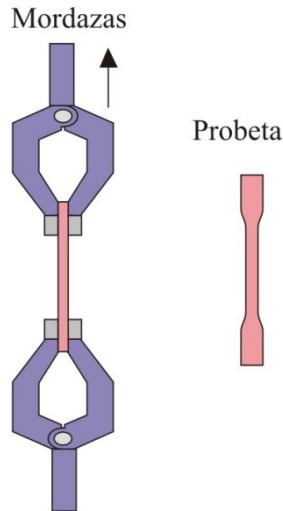


Figura 1.20. Mordazas y probeta tipo halterio para ensayos de tracción.

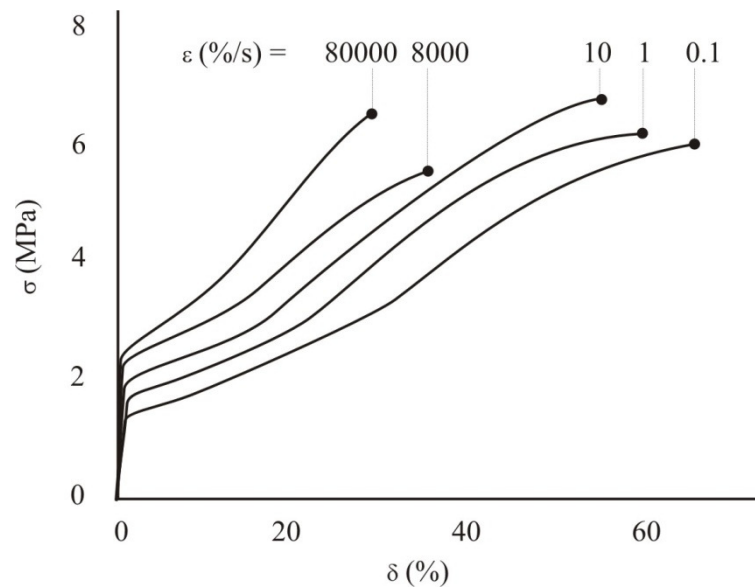


Figura 1.21. Efecto de la velocidad a la que se realiza el ensayo en una muestra de PET a 220°C.

Las propiedades mecánicas de muchos plásticos cambian rápidamente con pequeñas variaciones de temperatura. Cuando la temperatura aumenta se produce una expansión gradual del material, lo que resulta en un aumento del volumen libre y en un debilitamiento de las fuerzas de cohesión del material. Como línea general al aumentar la temperatura la resistencia a la tracción y el módulo disminuyen, mientras que la elongación aumenta, como se puede observar en la figura 1.22 obtenida para PMMA a diferentes temperaturas.

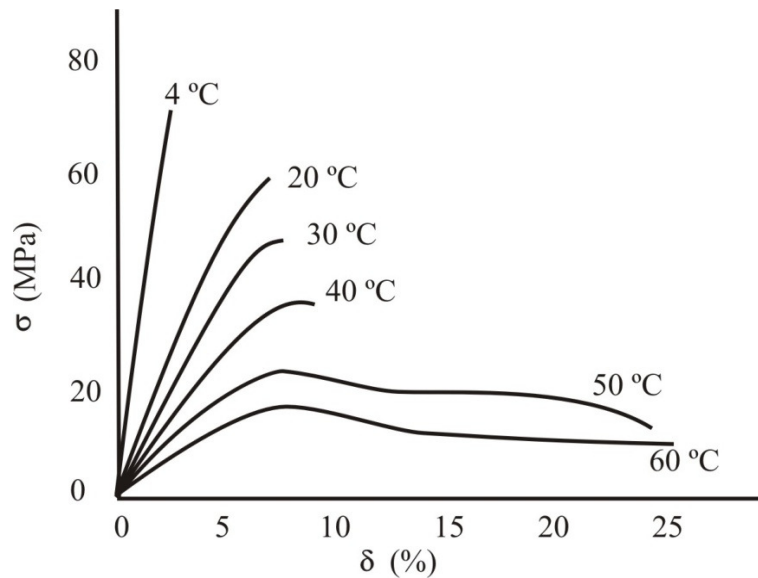


Figura 1.22. Efecto de la temperatura sobre una muestra de PMMA.

6.2. ENSAYOS DE FLEXIÓN

La resistencia a la flexión de un material es su capacidad para soportar fuerzas aplicadas en su eje longitudinal. Los esfuerzos inducidos por una carga de flexión son realmente una combinación de esfuerzos de tracción, compresión y cizalla, como se muestra en la figura 1.23. Las propiedades de flexión se calculan referidas al esfuerzo y deformación que se producen en la superficie externa de la probeta empleada.

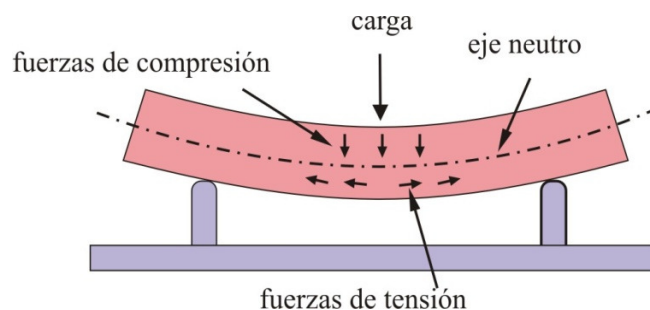


Figura 1.23. Fuerzas implicadas en los ensayos de flexión.

Las probetas empleadas en los ensayos de flexión son paralelepípedos de material y presentan la ventaja sobre las de tracción de que son más fáciles de preparar dada su forma, además el alineamiento de las probetas en el equipo es mucho más sencillo y no provocan concentración de esfuerzos en ciertos puntos, como puede ocurrir en los ensayos de tracción. El método más empleado para realizar los ensayos de flexión consiste en un sistema de tres puntos de carga. En éste una probeta de material de sección rectangular se apoya en dos soportes y la carga la realiza un puntero situado entre los soportes, como se muestra en la figura 1.23. El valor obtenido para el módulo en ensayos de flexión puede coincidir en ocasiones con el módulo obtenido en ensayos de tracción, y la forma de calcularlo y el efecto de las diferentes variables es el mismo.

6.3. ENSAYOS DE COMPRESIÓN

Los ensayos de compresión se emplean para estudiar el comportamiento del material cuando está sujeto a una carga compresiva a una velocidad de carga relativamente alta y uniforme. A pesar de que en muchas aplicaciones los plásticos están sujetos a cargas de compresión, estos ensayos tienen aplicaciones limitadas. En la práctica las cargas compresivas se suelen aplicar durante periodos prolongados de tiempo, como por ejemplo es el caso de aquellos plásticos que se emplean en juntas, tacos de sillas y mesas, etc. En aquellos polímeros que se rompen en un ensayo de compresión, la resistencia a la compresión tiene un valor definido, sin embargo, en algunos casos, los polímeros se siguen deformando hasta que forman una lámina muy delgada sin que se produzca una fractura bien definida. En estos casos la resistencia a la compresión obtenida del ensayo no proporciona un valor claro.

La máquina empleada en los ensayos de compresión es prácticamente la misma que se emplea en los ensayos de tracción; sólo cambia la forma de las mordazas y la dirección en la que se aplica el esfuerzo (figura 1.24). Las probetas empleadas para este tipo de ensayos suelen ser láminas rectangulares o discos.

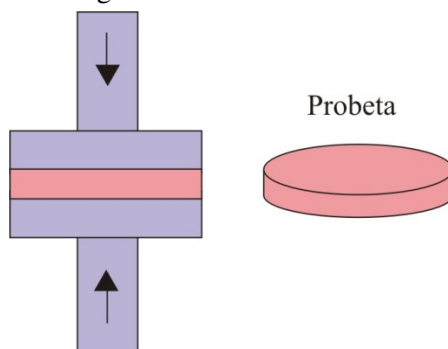


Figura 1.24. Mordazas para ensayo de compresión y probetas.

6.4. ENSAYOS DE IMPACTO

Se define la resistencia al impacto como la energía absorbida por un material por unidad de área de sección transversal ante un impacto. La capacidad de absorber energía depende no sólo del material, sino también de su forma, tamaño, espesor, etc. Un plástico es más susceptible de producir fallo cuando es sometido a un impacto que cuando esa misma carga se aplica más lentamente, debido a que en el impacto el material no tiene la oportunidad de compensar el esfuerzo con movimiento molecular, es decir, no puede orientarse ni relajarse. Los dos ensayos de impacto más frecuentes son los de tipo péndulo y los de tipo dardo. Existen versiones instrumentadas y no instrumentadas de los equipos que se emplean para realizar estos ensayos. Éstas últimas, dada su sencillez, se encuentran muy extendidas.

6.4.1. Ensayos tipo péndulo

La figura 1.25 muestra una representación de un equipo de impacto tipo péndulo. El péndulo consta de un martillo de masa M unido a un eje de giro mediante un brazo de masa m . En su posición inicial (elevado) el péndulo posee una energía potencial $E_p = m_o \cdot g \cdot h_o$, donde m_o y h_o son la masa y altura del centro de masas formado por el péndulo y el brazo. En el ensayo se deja caer el péndulo y cuando éste alcanza el punto más bajo de su recorrido toda la energía potencial se habrá transformado en cinética y el péndulo se moverá a una velocidad $v = \sqrt{2 \cdot g \cdot h_o}$. En ese punto se produce el impacto sobre la probeta y ésta absorberá parte de la energía del péndulo. El péndulo seguirá su recorrido elevándose hasta una altura h_f que depende de la cantidad de energía que le quedó disponible tras el impacto. La diferencia de energía potencial entre el punto inicial y final $\Delta E = m_o \cdot g \cdot (h_o - h_f)$ es la energía empleada por el péndulo durante el ensayo, la cuál es la suma de la energía necesaria para flexionar la probeta, iniciar la fractura, propagarla y acelerar la parte de la probeta rota que sale despedida tras el impacto. La energía perdida por fricción y vibración del aparato es mínima, por lo que se considera despreciable. El resultado del ensayo es la resistencia al impacto expresada como la energía gastada por el péndulo obtenida como se acaba de indicar, y dividida por la sección de la probeta. Las probetas empleadas en este tipo de ensayos tienen una hendidura para mejorar la reproducibilidad de los mismos, si bien este tipo de probetas son difíciles de preparar.

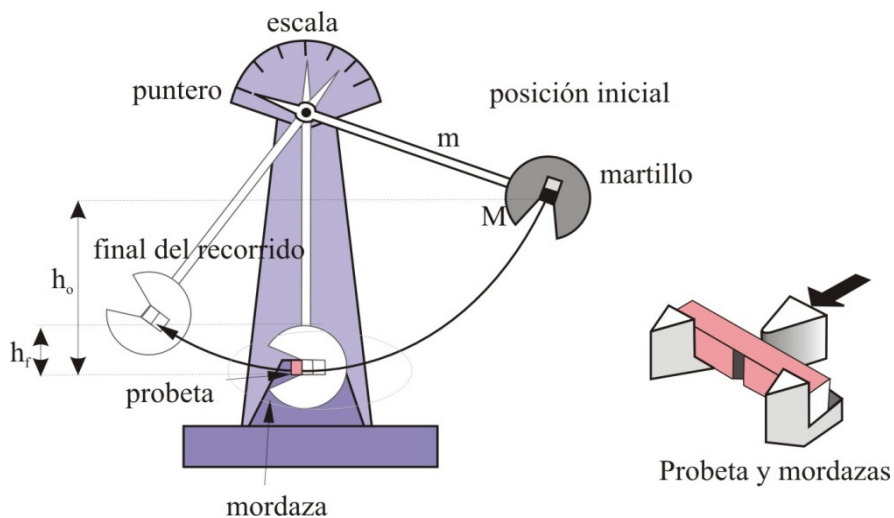


Figura 1.25. Máquina de ensayos de impacto de tipo péndulo y forma de las probetas.

6.4.2. Ensayos tipo dardo

El principio básico de este ensayo es someter a la muestra al impacto de una masa conocida (dardo) que cae desde una altura determinada. Las probetas tienen forma cuadrada o rectangular y pueden obtenerse por compresión, inyección o troquelándolas de una parte lisa de una pieza procesada. Este ensayo tiene la ventaja sobre otros de que las probetas pueden proceder de piezas reales.

La versión no instrumentada de máquinas tipo dardo consta básicamente de un soporte donde se coloca la probeta, el dardo y un sistema de ejes guía graduados por donde se eleva el dardo hasta la altura deseada y por los que caerá por gravedad, como se muestra en la figura 1.26. En estos equipos, la energía del impacto puede variarse de dos formas: variando la masa del dardo y variando la altura desde la que se deja caer. Esta versión tradicional del equipo sólo permite determinar la energía de impacto de forma estadística por un método tipo “pasa-fallo”. Cuando la rotura (fallo) ocurre se disminuye la altura o la masa del dardo por un incremento estándar, hasta que la energía es insuficiente para fallo y entonces se vuelve a ir aumentando la altura o el peso hasta volver a producir fallo, y así sucesivamente. La energía de impacto se calcula como ya se ha indicado $E = mgh$, donde h se calcula estadísticamente considerando las condiciones en las cuales hay un 50% de probabilidad de fallo.

Los resultados obtenidos son más representativos del comportamiento del plástico que los resultados de los ensayos pendulares, ya que en este caso hay menor dependencia de la geometría de la muestra.

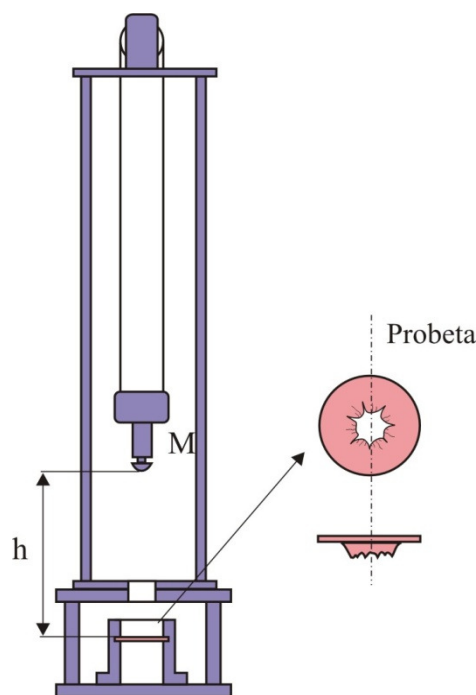


Figura 1.26. Equipo de ensayos de impacto tipo dardo y forma de las probetas.

También resulta conveniente observar las superficies de fractura de las probetas ya que pueden proporcionar información sobre qué tipo de rotura se ha producido (frágil o dúctil). La probeta representada en la figura 1.26 ha sufrido una rotura dúctil.

6.4.3. Ensayos de impacto con equipos instrumentados

Tanto en el caso de los equipos para ensayos de péndulo como en los de tipo dardo existe una versión instrumentada. En estos equipos el cabezal del instrumento de impacto (martillo o dardo) tiene un transductor que mide la fuerza creada por la resistencia de la muestra durante el impacto. Estos sistemas son capaces de registrar un gran número de puntos fuerza-deformación durante el tiempo en el que tiene lugar el proceso global de impacto (unos pocos milisegundos). En los ensayos instrumentados se trabaja con un exceso de energía de impacto respecto a la que será absorbida por el material. Los equipos permiten determinar a su vez las curvas fuerza-deformación y a partir del área encerrada bajo estas curvas hasta el punto de máxima fuerza, y conocido el espesor de la probeta, calcular la energía de impacto. En la figura 1.27 se muestran algunos ejemplos de curvas fuerza-tiempo obtenidas en ensayos de impacto instrumentados.

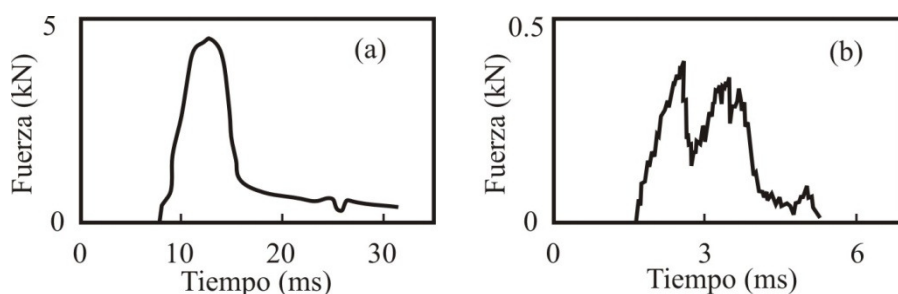


Figura 1.27. Resultados de los ensayos de impacto instrumentados. (a) polietileno con comportamiento dúctil y (b) polimetilmetacrilato, con comportamiento frágil.

6.5. ENSAYOS DE FLUENCIA

Los ensayos de fluencia, al igual que los de recuperación de esfuerzos, son ensayos a largo plazo, es decir se realizan durante periodos de tiempo considerables, lo cual desde el punto de vista de la realización del ensayo en el laboratorio es una desventaja, si bien pueden ser más representativos del comportamiento real de materiales sometidos a este tipo de esfuerzos. En los ensayos de fluencia también es frecuente encontrar las versiones instrumentadas y no instrumentadas. El ensayo consiste en aplicar una carga fija a una probeta en forma de paralelepípedo y determinar la deformación en función del tiempo hasta que la muestra rompe o hasta que el incremento de la deformación es muy pequeño (generalmente durante horas o días). Se representa la deformación en función del tiempo empleando, por lo general, escala logarítmica para el tiempo. El comportamiento en los ensayos de fluencia varía mucho dependiendo del tipo de plástico, sin embargo, bajo el esfuerzo y temperatura adecuados, todos los plásticos exhiben un comportamiento característico de fluencia. En la figura 1.28 se muestra una curva de fluencia completa. La curva puede dividirse en cuatro etapas. La primera etapa (OP) representa la deformación elástica instantánea. En la segunda, PQ, la deformación tiene lugar rápidamente pero a una velocidad decreciente. Esta etapa en la que la velocidad de fluencia decrece con el tiempo se llama de "fluencia primaria". La etapa 3 de la curva es prácticamente recta y se caracteriza por una velocidad constante de fluencia. Este proceso se llama de "flujo frío".

En la última zona RS se produce un marcado aumento de la velocidad de fluencia del material hasta que tiene lugar la fractura. A la fractura producida de esta forma se le llama rotura de fluencia o de fatiga estática.

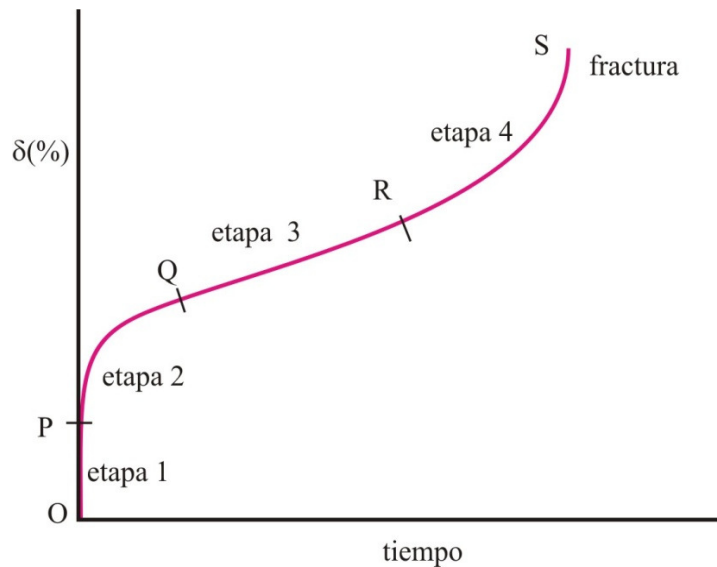


Figura 1.28. Curva típica de fluencia.

Es importante tener en cuenta que en muchas ocasiones en los plásticos se produce este tipo de fractura, ya que es un error corriente asumir que si un material es capaz de soportar una carga estática durante un periodo de tiempo, podrá soportarla indefinidamente (como por ejemplo ocurre con los metales). Sin embargo, en el caso de los plásticos puede ocurrir que plásticos que sean tenaces en un corto periodo de tiempo se vuelvan frágiles en periodos más prolongados.

Si la carga se retira antes de que se produzca la fractura, los plásticos pueden recuperar, al menos parcialmente, la deformación que han sufrido. Este fenómeno se ilustra en la figura 1.29. Tan pronto como se retira la carga se observa una recuperación elástica inmediata, prácticamente igual a la deformación elástica inicial. Una parte sustancial de la deformación no se recupera inmediatamente y el material tarda un cierto tiempo en recuperar su tamaño o longitud originales. Si la recuperación no es completa se dice que el material ha sufrido una deformación permanente. La magnitud de la deformación permanente depende del esfuerzo aplicado, del tiempo y de la temperatura del material.

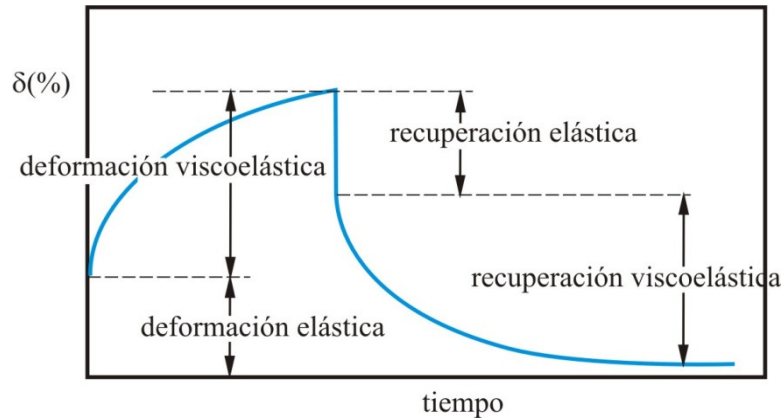


Figura 1.29. Curva de fluencia y recuperación.

6.6. ENSAYOS DE RELAJACIÓN DE ESFUERZOS

Una consecuencia importante de la naturaleza viscoelástica de los plásticos es que cuando están sujetos a una deformación determinada y esta deformación se mantiene constante, se observa que el esfuerzo necesario para mantener la deformación disminuye con el tiempo. A este fenómeno se le conoce como relajación de esfuerzos y es de vital importancia para el diseño de juntas, precintos, y muelles. La figura 1.30 muestra un comportamiento de este tipo. En el eje de abscisas se muestra el tiempo en escala logarítmica y en el de ordenadas la variación del esfuerzo aplicado respecto al esfuerzo inicial.

Los ensayos de fluencia son mucho más frecuentes que los de relajación de esfuerzos, puesto que la forma de realizarlos es más sencilla y en el caso de los de relajación de esfuerzos no existe versión no instrumentada del equipo, sin embargo, en algunas aplicaciones se hace necesario el empleo de este tipo de ensayos. Por ejemplo, cuando se emplean hilos de plástico en los cierres de botellas que estarán expuestos a una deformación constante, se requiere que el esfuerzo de relajación sea lo menor posible. Si el esfuerzo es grande, el cierre fallará. Problemas similares pueden tener lugar en los plásticos que se utilizan como precintos y en los que contienen inserciones metálicas.

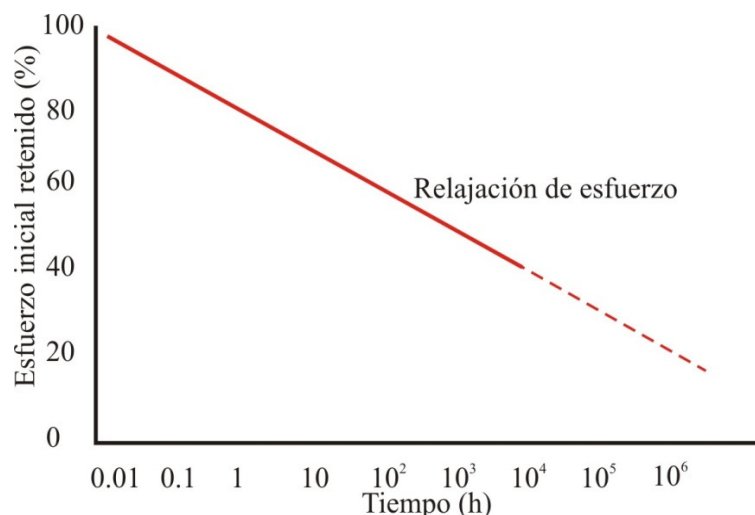


Figura 1.30. Curva típica de un ensayo de relajación de esfuerzos.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

Hans-George Elias, "An Introduction to Plastics", VCH, Weinheim, 1993.

Morton-Jones, D.H., "Polymer Processing", Chapman & Hall, Londres, 1991.

Raimond B. Seymour & Charles E. Carraher, "Introducción a la Química de los Polímeros", Editorial Reverté, Barcelona, 1995.

Arthur E. Woodward, "Understanding Polymer Morphology", Hanser Publishers, Munich, 1995.

Revista de Plásticos Modernos, "Ciencia y Tecnología de los Materiales Plásticos", CSIC, Volumen I y II, Madrid, 1990.

Vishu Shah, "Handbook of Plastics Testing Technology", John Wiley & Sons, New York, 1983.

Gnauk y Fründt, "Iniciación a la Química de los Plásticos", Hanser Editorial, Barcelona, 1989.

R. J. Crawford, "Plastics Engineering", 3rd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999.

C.A. Daniels, "Polymers: Structure and Properties", Technomic Publishing CO., Lancaster, 1989.

Barnes H.A., Hutton, J.F., Walters K., "An Introduction to Rheology", Elsevier, Amsterdam, 1989.

