

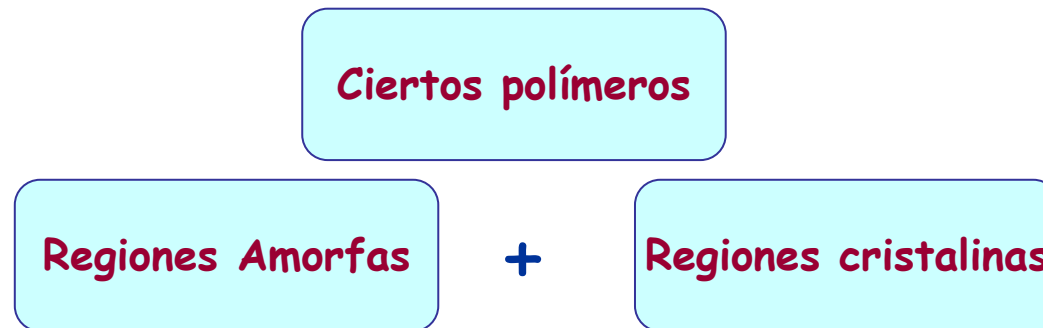
BLOQUE VI.- MATERIALES POLIMÉRICOS

Tema 21.- Propiedades polímeros

William D. Callister, Jr "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales". Tomo **. Ed. Reverté
James F. Shackelford "Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros". Cuarta edición. Ed. Prentice Hall (1998)



Empaquetamiento de cadenas macromoleculares para producir una disposición atómica con un ordenamiento periódico. Porcentaje de segmentos cristalinos dentro de un termoplástico semicristalino.



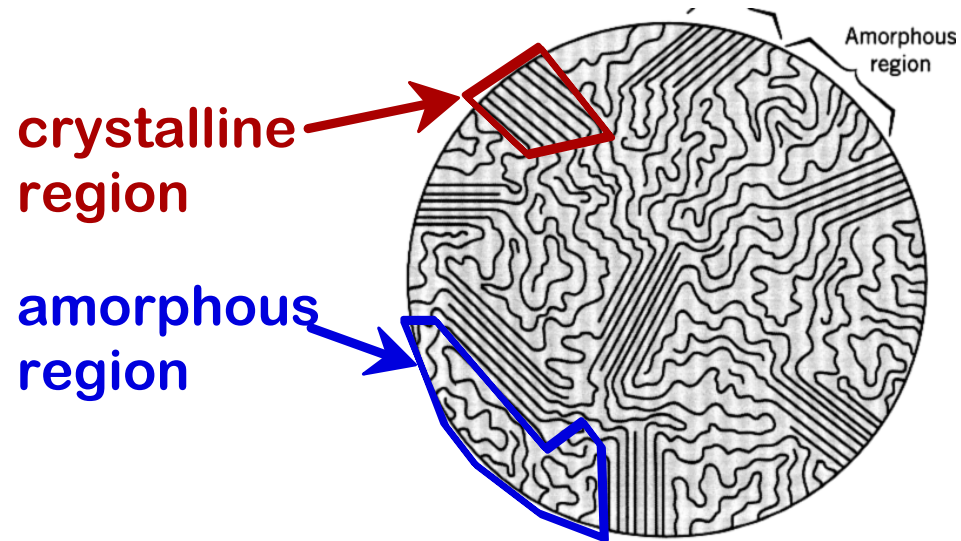
La cristalinidad se manifiesta:

- ↑ densidad respecto al pol. Amorfo
- ↑ resistencia mecánica y rigidez
- ↑ resistencia a la deformación por calor
- ↓ de la transparencia respecto al polímero amorfo
- ↓ permeabilidad de los gases
- ↑ de la resistencia química (⇒ no son tan solubles al disolvente)
- Presentan $T_{\text{fusión}}$ definidas

Configuración de cadenas poliméricas

- Estruc. monoméricas complejas ⇒ ↓ G.D.
- Pol. lineales ⇒ ↑ grado empaquetamiento ⇒ ↑ G.D.
- Pol. ramificados ⇒ ↓ G.D.
- Pol. con C asimétricos:
 - Atácticos ⇒ amorfos
 - Isotácticos, sindiotácticos ⇒ ↑ G.D.
- Pol. de condensación lineales ⇒ ↑ G.D.

Grado de Cristalinidad (G.D.): ¿polímeros cristalinos?



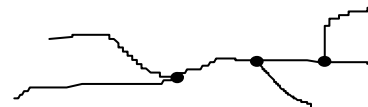
Porcentaje segmentos cristalinos (%)	Grado de cristalinidad	Ejemplos:
> al 70	elevada	PE-HD, PP-isotáctico, POM
40-70	media	PE-LLD, PE-LD
25-40	baja	PET, PBT, PA



Estructura Molecular. Clasificación

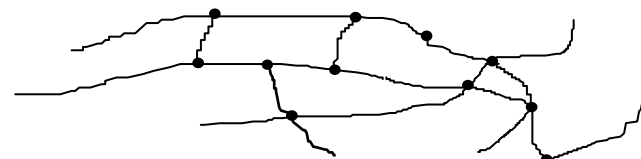
Polímeros lineales: PE, PS, PVC, PMMA, PA enlaces 2°

Polímeros ramificados



Como consecuencia de reacciones laterales durante la polimerización: ↓ grado empaquetamiento

Polímeros entrecruzados



funcionalidad > 2

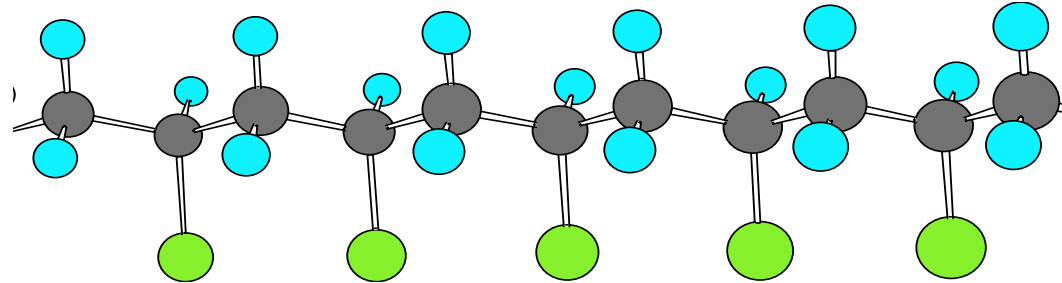
— Monómeros con + de 2 grupos funcionales, unión de cadenas adyacentes con enlaces covalentes.

El grado de ramificación se manifiesta:

- ↓ de la cristalinidad
- ↓ de la densidad aparente
- ↓ de la resistencia mecánica y rigidez
- ↓ disminución del intervalo de temperaturas de uso y de fusión
- ↑ el alargamiento
- ↑ el alargamiento
- ↑ resistencia al impacto, incluso a bajas temperaturas.

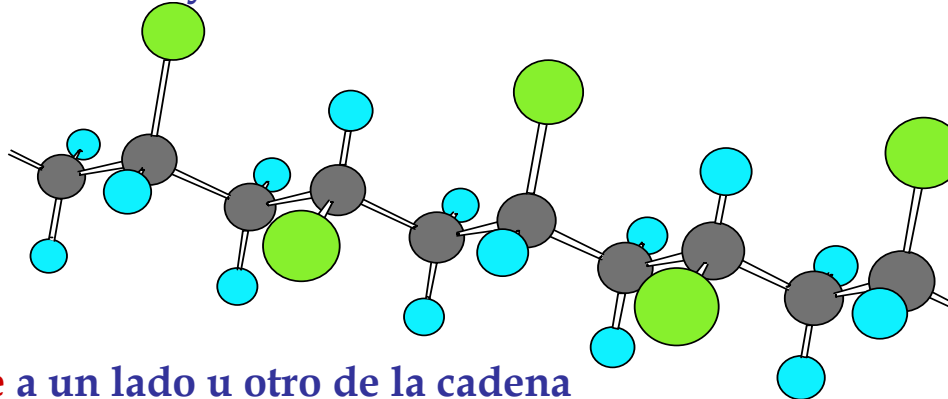
TACTICIDAD o ESTEREOREGULARIDAD \equiv CONFIGURACIÓN

ISOTÁCTICO



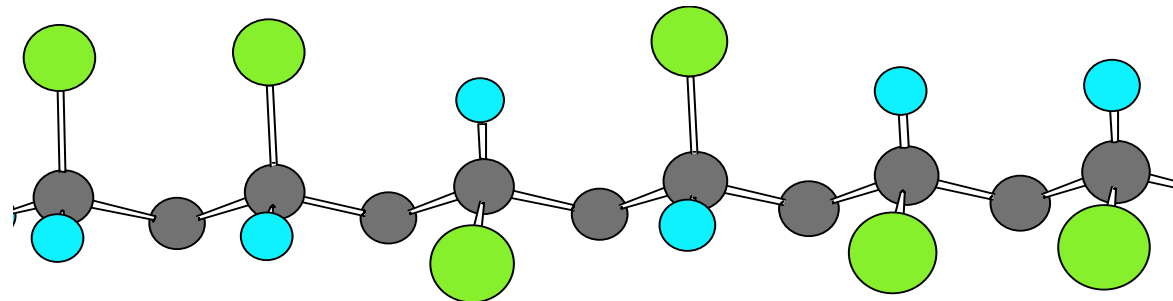
Es una disposición donde todos los sustituyentes están en el **mismo lado** de la cadena

SINDIOTÁCTICO



Los grupos están **alternadamente** a un lado u otro de la cadena

ATÁCTICO



Los grupos están **aleatoriamente** a un lado u otro de la cadena

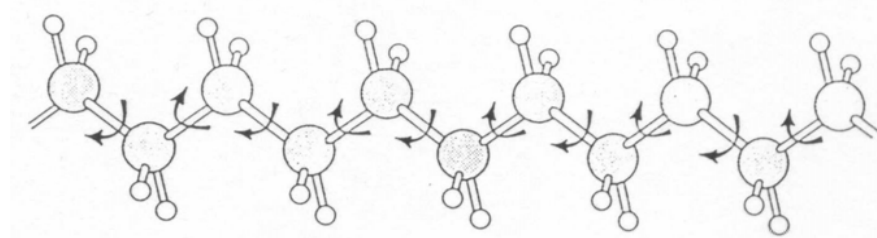
ESTADOS CONFORMACIONALES

Cambio
Conformacional



Flexibilidad
cadena

Cambio de la posición de un sustituyente por **rotación** de un enlace sencillo



La flexibilidad disminuye si los sustituyentes son voluminosos, hay entrecruzamientos, etc... cualquier cosa que DIFICULTE la rotación molecular.

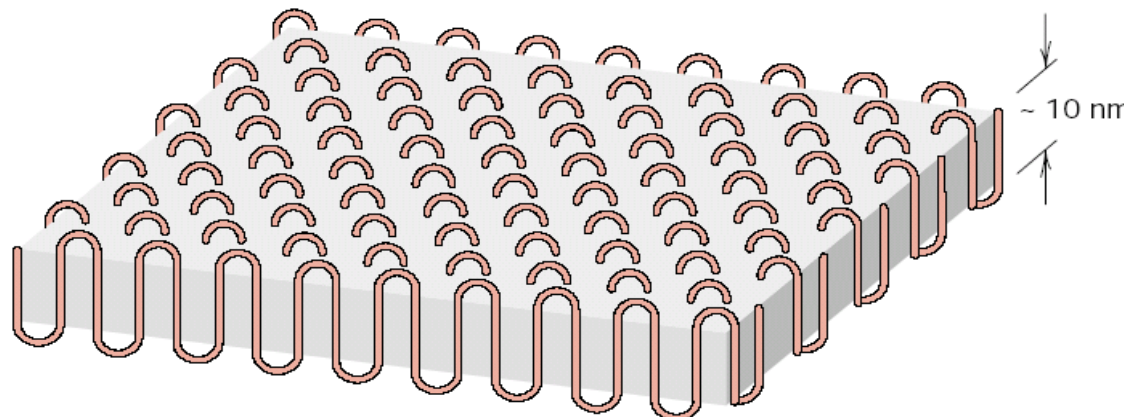
5.3.2.4.- Cristalinidad en los polímeros

Empaquetamiento cadenas macromoleculares para producir una disposición atómica con un ordenamiento periódico.



- Propiedades = f(grado de cristalinidad)
- Cristalización \Rightarrow \uparrow grado empaquetamiento
- $\rho(\text{polímero cristalino}) > \rho(\text{polímero amorfo})$

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)}$$



ρ = densidad del pol. exp

ρ_a = densidad 100% amorfo

ρ_c = 100% cristalino th

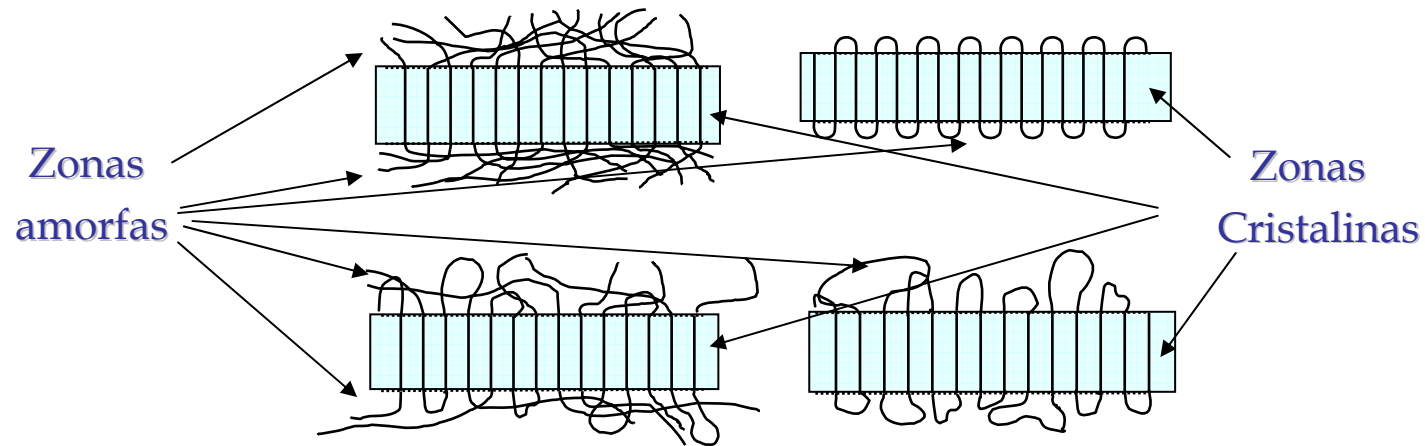
$$V = V_a + V_c$$

$$w = w_a + w_c \Rightarrow \rho V = \rho_a V_a + \rho_c V_c$$

Cristalinidad en los polímeros

• Monocristales poliméricos

Diferentes tipos de plegamientos (1957)



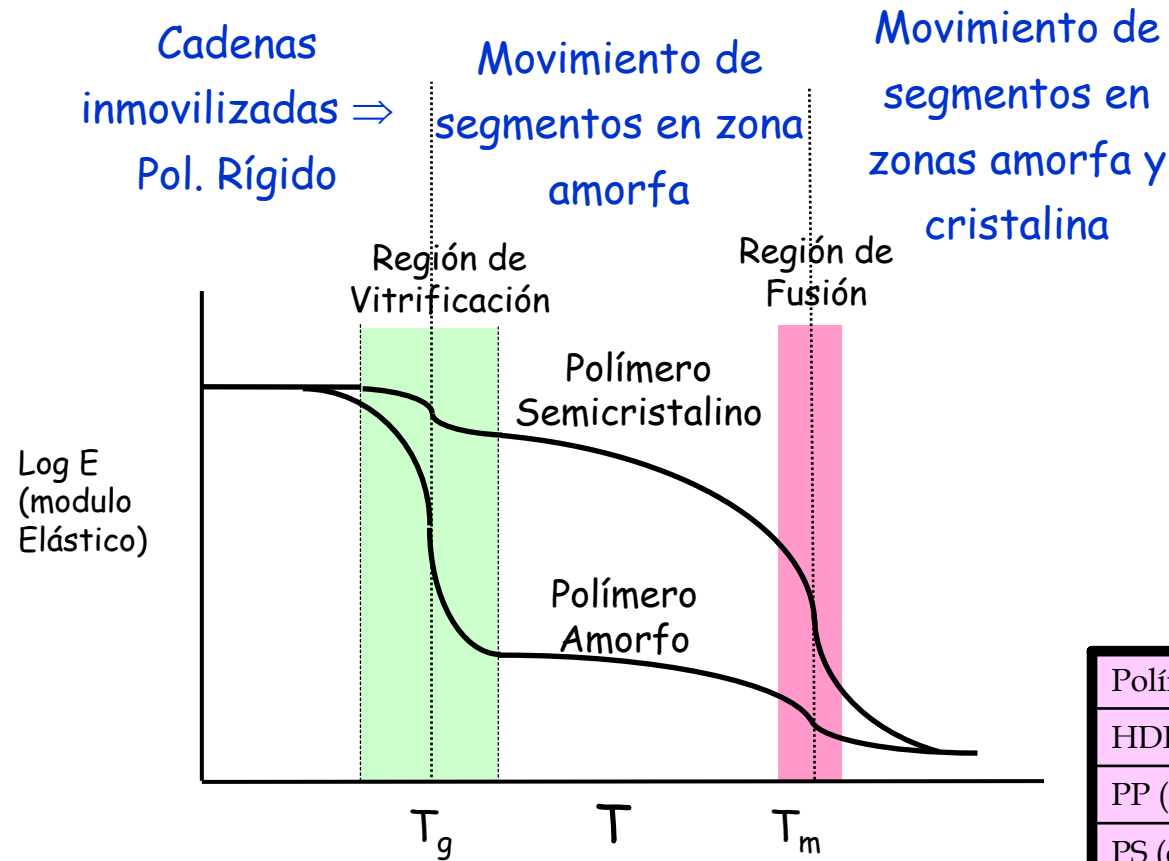
Se forman en disolución

Grado cristalinidad

**Velocidad Enfriamiento
en la solidificación**

**Configuración cadenas
poliméricas**

Comportamiento térmico



Siempre $T_g < T_m < T_{descomposición}$

Polímero	T _m (°C)	T _g (°C)
HDPE	137	-120
PP (atáctico)	176	-20
PS (cristal)	239	90



CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES GENERALES

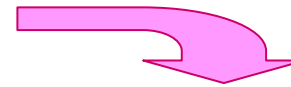
	Ventajas	Aplicaciones
$\downarrow T_f$	Fácil procesado	Productos elevado consumo
$\uparrow \varepsilon$	Elevada ductilidad	Neumáticos Plásticos para embalaje
$\downarrow \rho$	Productos ligeros	Industria automóvil, aeronáutica y aeroespacial
$\downarrow \sigma_t$	Aislantes térmicos	Construcción
$\downarrow \sigma_e$	Aislantes eléctricos	Recubrimiento cables
$\uparrow R_{\text{química}}$	Elevada $R_{\text{corrosión}}$	Tuberías Recipientes Recubrimientos

CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES PARTICULARES

- Largas moléculas lineales no ramificadas unidas por enlaces secundarios
- ↑↑fluidez entre cadenas
- Funden
- Moldeables por calentamiento y/o presión manteniendo la forma (repeticiones ∞)
- Polimerización por adición
- Moderado coste, aceptables propiedades mecánicas y resistencia al calor
- Translucidez (⇒buenísimas calidad ópticas), buena estabilidad dimensional

Uso común

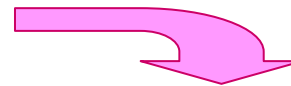
Poli-cloruro de vinilo (PVC)
Polietileno de alta y baja densidad (HDPE y LDPE)
Poli-propileno (PP)
Poli-estireno (PS)



Recipientes, embalajes, tuberías,
menaje del hogar, etc

Uso Ingenieril

Poli-ésteres
Poli amidas (Kevlar)
Poli-carbonados (PC)
Poli-feniloxido (PPO)
Poli-fenileter (PPE)
Copolímeros del estireno



Industria del automóvil (15% del peso automóvil)
Industria textil (fibras sintéticas: tergal, naylor ...)

- Estructuras muy entrecruzadas unidas por enlaces covalentes
- \Rightarrow Poliadicción
- No Funden
- No solubles
- Polimerización por condensación

Resinas epoxi (EP): enchufes, sillas de jardín
Resinas fenólicas
Poliuretanos (PU), etc

Elastómeros

- Estructuras poco entrecruzadas unidas por enlaces covalentes
- No solubles, pero se hinchan
- No Funden

ABS: acetonitrilo-butadieno-estireno
PC-ABS: policarbonato con el acetonitrilo-butadieno-estireno
Caucho natural (NR) $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$
Polibutadieno (PB) $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$
Copolímeros Butadieno: Estireno (SBR) : **NEUMÁTICOS**

	Termoplásticos	Termoestables	Elastómeros
Calor	Funde	No funde	No funde
Disolventes	Solubles	Insolubles	Insolubles, se hinchan
Estructura	Lineales	Entrecruzados	Poco entrecruzados
Cristalinidad	Amorfos o cristalinos	Amorfos	Amorfos
Prop. Mecánicas	Rígidos a $T < T_g$ $E \approx 10^3$ MPa	Rígidos, $\epsilon \approx 4\%$ $E \approx 10^4$ MPa	$\epsilon \approx 100-1000\%$ E bajos \approx MPa
Procesado	Sin reacción química	Con reacción química	Con reacción química
Ejemplos	PE, PP, PVC, Poliamidas, Poliésteres	Resinas epoxi, Resinas fenol-formaldehido...	Caucho, Polibutadieno, Poliisopreno.