
Curso OpenCourseWare

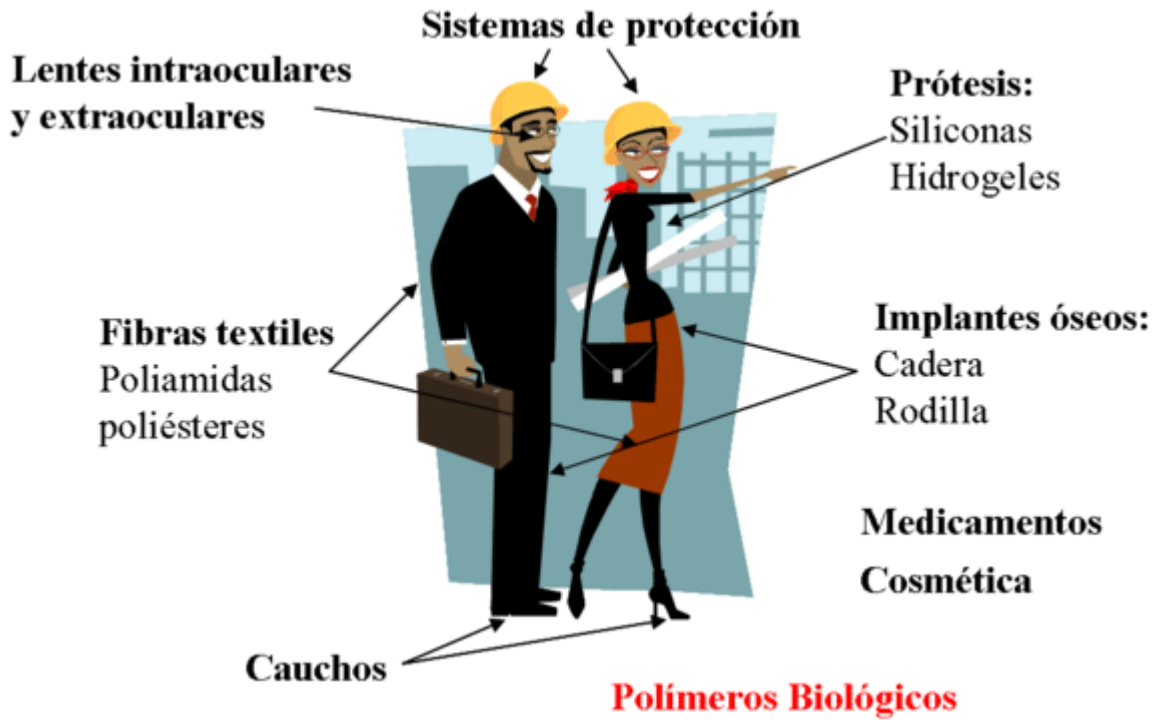
QUÍMICA DE LOS MATERIALES

Javier Pozuelo de Diego

Tema 6. Materiales metálicos, cerámicos y polímeros (III)



Polímeros en nuestro entorno



Polímeros en la construcción

Materiales estructurales

Mobiliario

Recubrimientos:
Suelos
Paredes



Aislantes:
Térmicos
Acústicos
Eléctricos

Ventanas inteligentes

Saneamientos
Tuberías
Desagües

Polímeros en automoción

Características generales

Polímero

Compuesto orgánico, natural o sintético, de elevado peso molecular constituido por unidades estructurales repetitivas o lo que es igual cadenas de gran tamaño formadas por la unión covalente de varias unidades monoméricas (**macromolécula**)

Plástico

Aquellos polímeros cuya propiedad fundamental es la plasticidad (**termoplásticos**). Se deforma plásticamente bajo acción de presión y/o calor

Mezcla (de un polímero con los aditivos y cargas) que pueda ser transformada por flujo o moldeo en forma líquida o fundida

Características generales

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

Polimerización

Consiste en una secuencia de reacciones químicas desde los monómeros a los polímeros

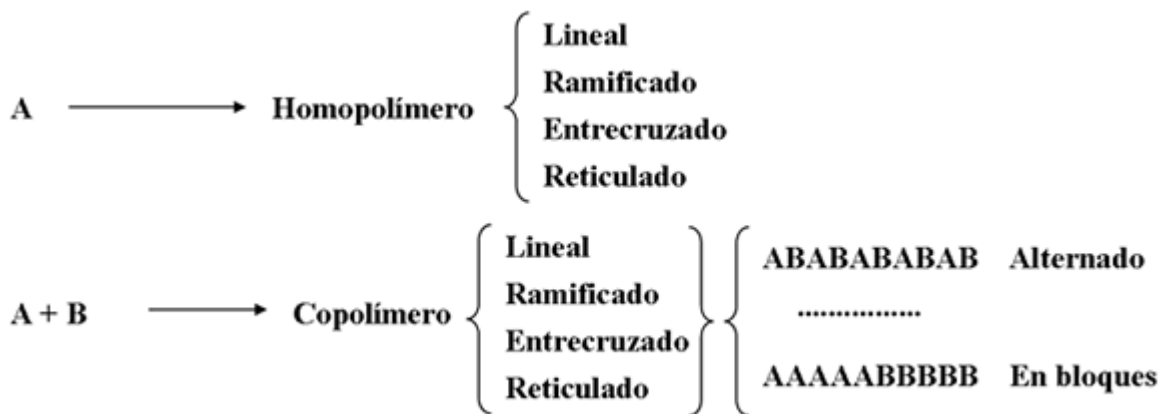
Antecedentes Históricos

- 1838 Vulcanización del caucho
- 1846 Nitrato de celulosa
- 1870 Celuloide
- 1907 Baquelita
- 1920 Hipótesis macromolecular (Staudinguer)
- 1926 Poli cloruro de vinilo (PVC)
- 1933 Polietileno (PE)
- 1938 Nailon (fibras)
- 1939 Poliestireno (PS)

1954 Polipropileno (PP)
 1960 Aplicaciones de Resinas Epoxi
 198- Polímeros de altas prestaciones

Posibilidades de polimerización

Existen diferentes posibilidades de polimerización, de tal forma que un monómero puede originar varios tipos de polímero y la combinación de varios monómeros pueden crear innumerables tipos de polímero



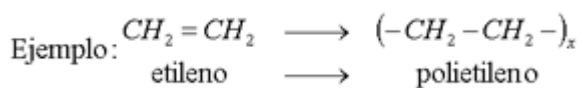
Grado polimerización (Xn): Es el número de unidades repetitivas en la cadena

Tipos de polimerización: Poliadicción y policondensación

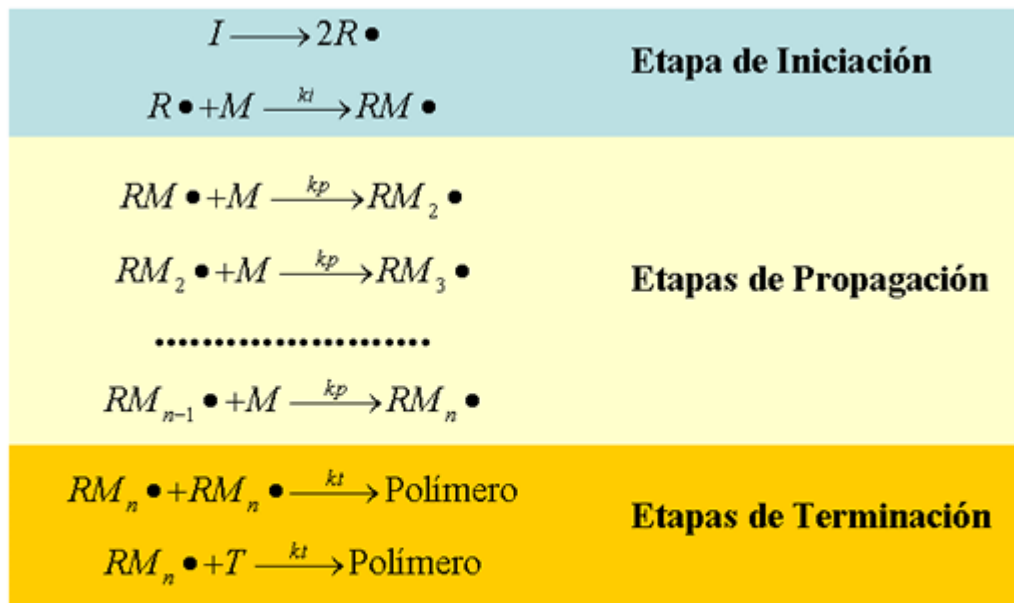
Polimerización por Adición o en cadena, Poliadicción

Se produce por apertura de doble enlace

Puede ser **radicálica, iónica (cationica o aniónica) o de coordinación**



Mecanismo de polimerización radicalica



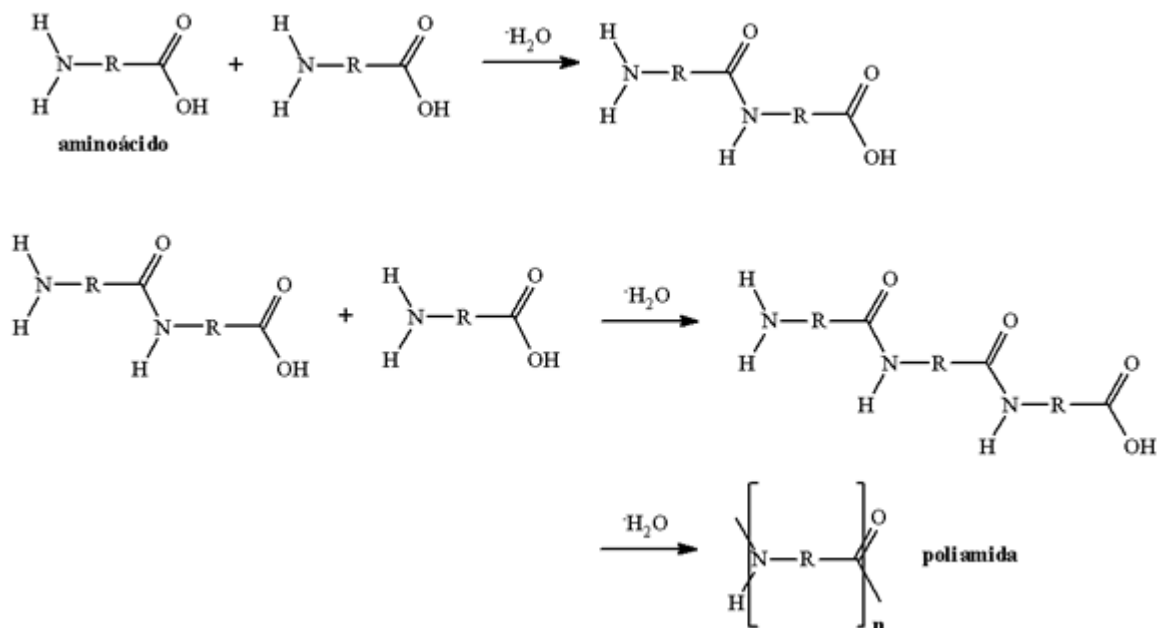
Peso molecular promedio $\propto \frac{[M]}{[I]^{\frac{1}{2}}}$

Velocidad de polimerización $\propto [M][I]^{\frac{1}{2}}$

Polimerización por condensación o en etapas

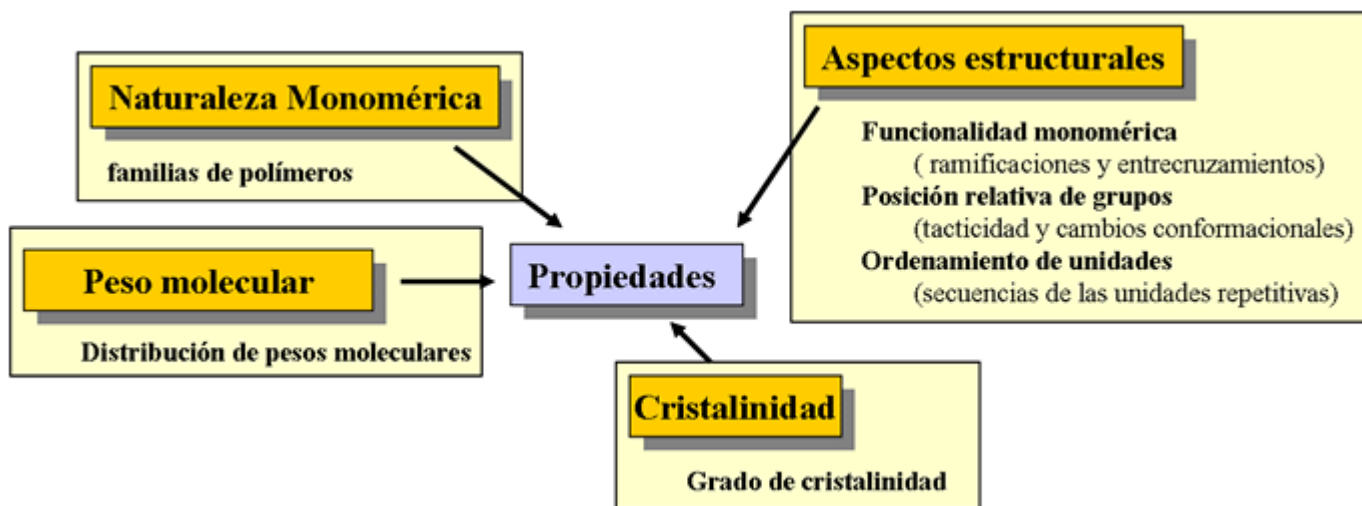
Se produce reacción entre dos grupos funcionales distintos y se libera una molécula pequeña.

Ejemplo: síntesis de una poliamida a partir del correspondiente aminoácido.

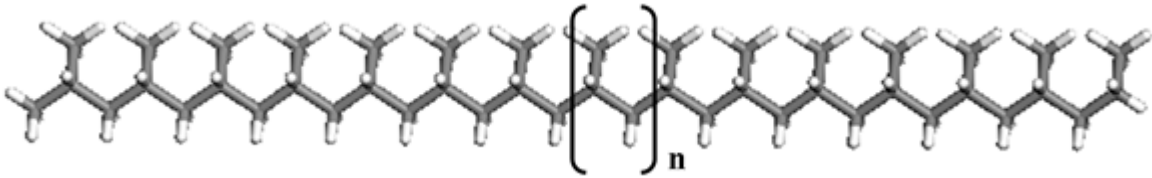


Conceptos Generales

Las propiedades de los polímeros dependen de múltiples factores:



El peso molecular



El peso molecular de una cadena i será:

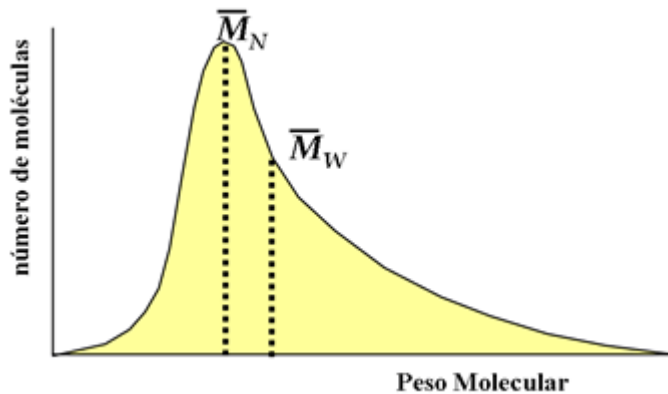
$$M_i = M_0 \cdot X_i \quad \text{Donde: } M_0 = M(\text{unidad repetitiva}) \text{ y } X_i = \text{grado de polimerización}$$

En poliadición: $M_0 = M(\text{monómero})$

En policondensación: $M_0 \neq M(\text{monómero})$

Distribución de pesos moleculares

En las reacciones de polimerización la terminación puede ocurrir en cualquier instante, esto hace que cada cadena tenga pesos moleculares distintos



Peso Molecular promedio en número $\bar{M}_N = \sum_{i=1}^N M_i x_i$

Peso Molecular promedio en peso $\bar{M}_W = \sum_{i=1}^N M_i w_i$

Polidispersidad: $\alpha = \frac{\bar{M}_W}{\bar{M}_N}$

Aspectos Estructurales

Funcionalidad monomérica

Polímeros lineales; func=2 Polímeros ramificados; func>2 Polímeros entrecruzados; func>2



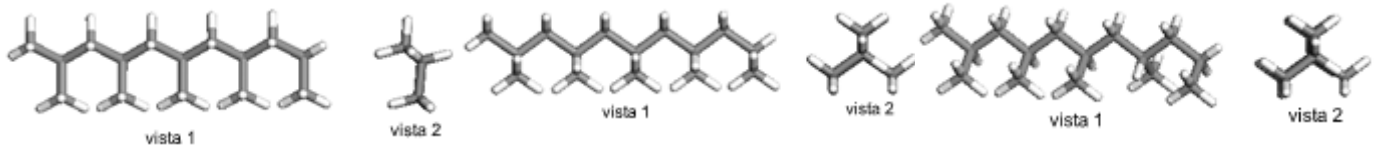
Posición relativa de los grupos

Tacticidad

Isotático

Sindiotático

Atático



Secuencia en copolímeros

Homopolímero

Copolímero alternante

Copolímero al azar

Copolímero de bloques

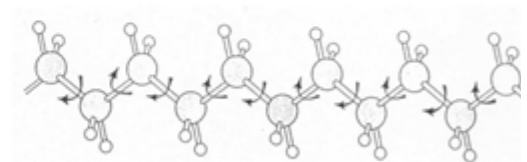
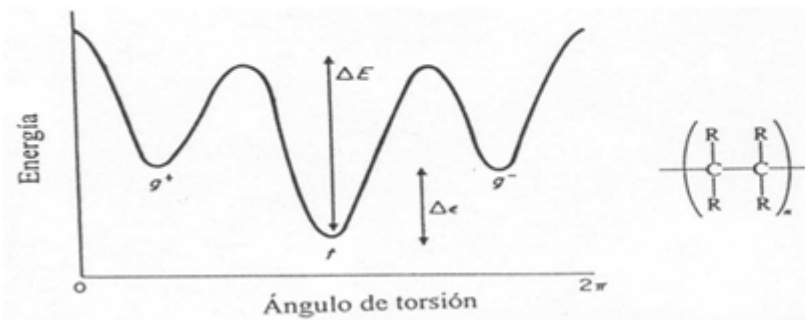
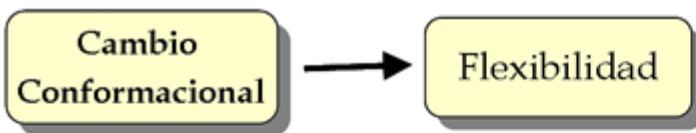
A-A-A-A-A-A-A-A

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B

A-B-B-A-B-B-B-A-
A-A-A-B-A

A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-
A-A

Estado Conformacional



Cristalinidad

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

En un polímero existirán **regiones amorfas y regiones cristalinas**

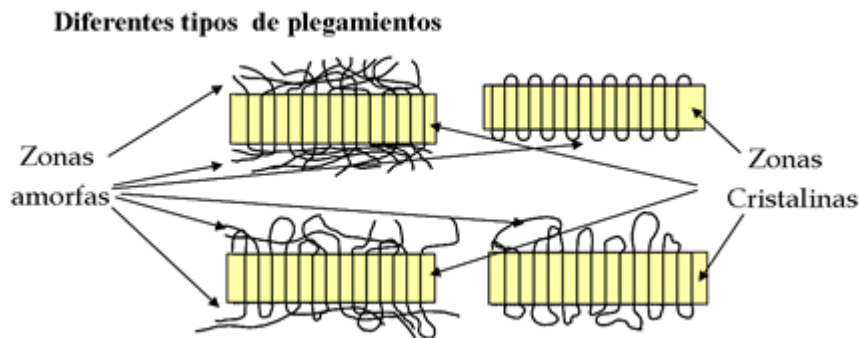
- Las propiedades dependen del grado de cristalinidad
- La cristalización aumenta el empaquetamiento
- La densidad de las regiones cristalinas será mayor que la densidad de las regiones amorfas.

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

Donde:
 ρ = densidad total
 ρ_c = densidad zona cristalina
 ρ_a = densidad zona amorfa

Morfología de los cristales poliméricos

- **Monocristales poliméricos**



- **Esferulitas.** Son sistemas cristalinos de los polímeros
-

Factores que afectan a la cristalinidad

Velocidad de enfriamiento	Mientras mayor es la velocidad de enfriamiento mayor es el número de cristales y menor es el tamaño de ellos
Configuración de cadenas poliméricas	Las estructuras monoméricas complejas disminuye el grado de cristalinidad

Los Polímeros lineales tienen mayor grado de empaquetamiento por tanto tiene mayor grado cristalinidad

Los Polímeros ramificados tienen menor grado cristalinidad

Polímeros Atácticos pueden ser amorfos

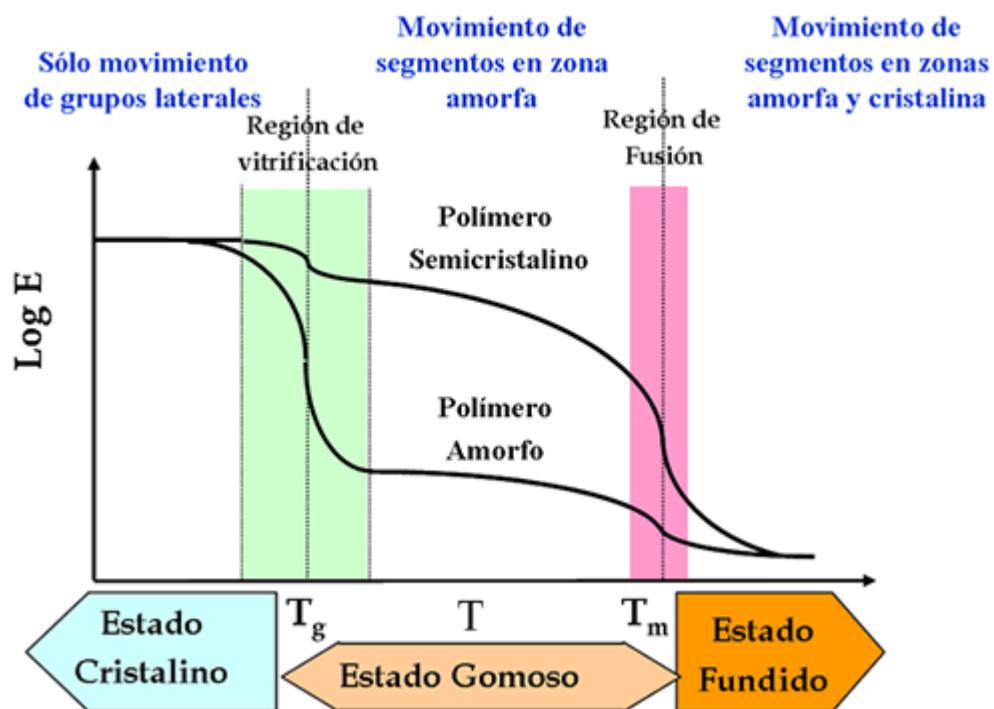
Polímeros Isotácticos o sindiotácticos son más cristalinos

Polímeros de condensación lineales suelen ser cristalinos

Transiciones térmicas

Temperatura de Fusión, T_m

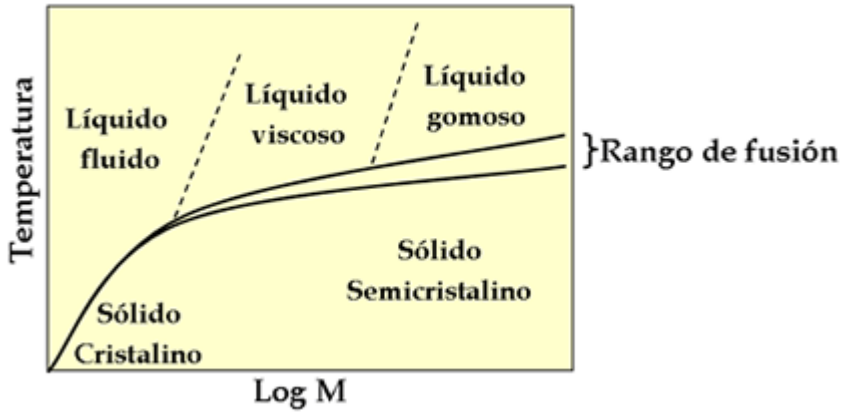
Temperatura de Transición Vítre, T_g



Factores que influyen en T_m

Peso molecular

Al aumentar M se disminuye la movilidad, esto aumenta el orden, por lo que es más difícil fundirlo, aumenta T_m



Flexibilidad

Un aumento de la flexibilidad provoca un aumento de la entropía, lo que hace que disminuya la temperatura de fusión.

En el equilibrio $\Rightarrow \Delta G = 0 \Rightarrow T_m = \Delta H / \Delta S$

Polímero	T _m (° C)	T _g (° C)
Polietileno (HDPE)	137	-120
Polipropileno (atáctico)	176	-20
Poliestireno (cristal)	239	90

Ramificaciones

Si aumentan las ramificaciones aumenta el Volumen libre, esto hace que disminuya la Cristalinidad y a su vez disminuya T_m

Interacciones intermoleculares

Si aumentan las Interacciones las cadenas se ordenan con mayor facilidad, esto hace que aumente la Cristalinidad y a su vez aumente T_m. (Ej: grupos polares y enlaces de hidrógeno)

Factores que influyen en T_g

Al aumenta el peso molecular disminuye la movilidad y por tanto aumenta T_g

Peso molecular

$$T_g = T_{g(\infty)} - \frac{C}{M}$$

Flexibilidad

Al aumentar la flexibilidad aumenta la movilidad de las cadenas, disminuye la energía conformacional y aumenta la entropía, por lo que disminuye T_g

Simetria Al aumentar la Simetria disminuye el momento dipolar y por tanto disminuye la Tg

Interacciones intermoleculares Si aumentan la Interacciones aumenta la energía necesaria para poder moverse y por tanto aumenta la Tg

$[-CH_2-CHX-]_n$ con X	T _g (°C)
-H (PE)	-110
-CH ₃ (PP)	-20
-Cl (PVC)	81
-C≡N (AN)	97
-C ₆ H ₅ (PS)	100

Tipos de Polímeros

Termoplásticos

Son polímeros lineales o ramificados, pero no entrecruzados.

Se hacen fluidos: por calentamiento y/o presión toman una forma determinada que se mantiene una vez enfriado. Este proceso puede repetirse, en principio, indefinidamente.

La mayoría se obtienen por adición

Termoplásticos de uso común:

Poliétileno (PE)	$[-CH_2-CH_2-]_n$
Polipropileno (PP)	$[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$
Poliestireno (PS)	$[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$
Policloruro de vinilo (PVC)	$[-CH_2-CHCl-]_n$

Termoplásticos de ingeniería:

Poliámidas (PA)	$[-NH-COR-]_n$
Poliésteres	$[-R-COOR-]_n$
Polióxidos (POM, POE, ...)	$[-R-O-R'-]_n$
Policarbonatos (PC)	$[-R-O-CO-O-R'-]_n$

Termoestables

Estructura entrecruzada y son infusibles e insolubles

Para dar forma se realiza con un intermedio(termoendurecible) y posteriormente se realiza un entrecruzamiento

La mayoría obtenidos por poliadición

Ejemplos:

Resinas epoxi (EP) , Poliuretanos (PU), Resinas fenólicas,

Elastómeros

Estructuras poco entrecruzadas, insolubles, infusibles pero hinchan.

Caucho natural (NR)	$[-CH_2 - C(CH_3) = CH - CH_2 -]_n$
Polibutadieno (PB)	$[-CH_2 - CH = CH - CH_2 -]_n$
Copolímeros Butadieno:Estireno (SBR)	

propiedades generales de los tres tipos de polímeros

	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.

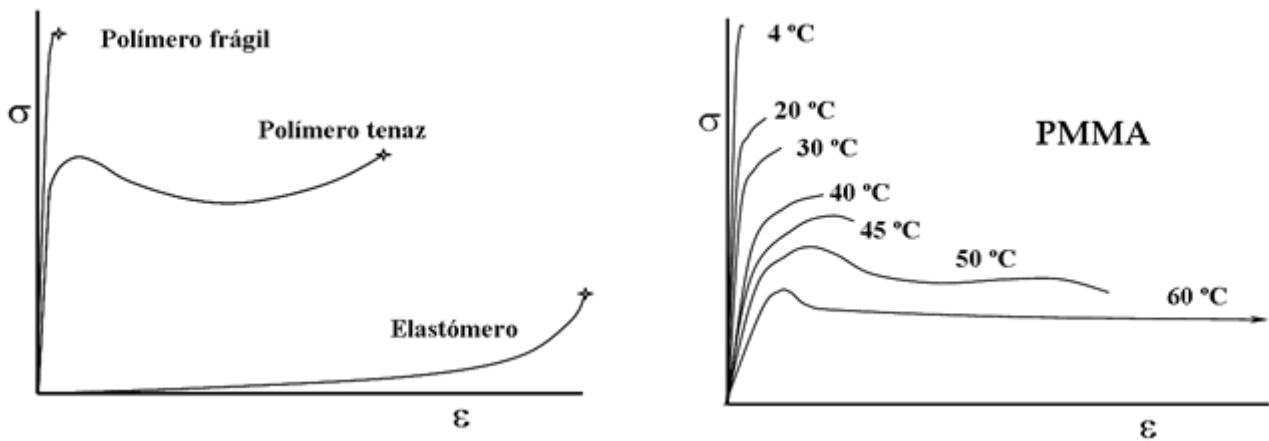
Curvas tensión-deformación en polímeros

Módulo de elasticidad (entre 0,01 y 4 GPa)

Resistencia a rotura (10 a 100 MPa)

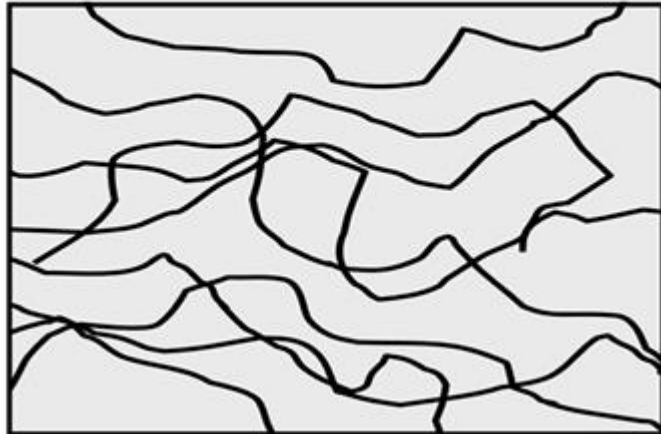
Deformación porcentual a rotura (2 a 1000 %)

Sus propiedades mecánicas cambian mucho con la temperatura



Mecanismo de deformación

El proceso de deformación se produce mayoritariamente en las zonas amorfas, las cadenas se orientan en la dirección de la tensión, cristalizan y rompen.



Factores que influyen en comportamiento mecánico

Cuanto mayor es el **Peso molecular** mayor es la resistencia a la tracción

Cuanto mayor es la **cristalinidad** mayores son: La resistencia a la tracción, el módulo elástico y la densidad

grupos laterales

Grupos voluminosos aumentan la rigidez, la resistencia a la tensión R y disminuye la ductilidad

grupos polares

Aumentan las fuerzas intermoleculares lo que aumenta la resistencia a la tensión

Predeformación. Aumenta la resistencia a la tracción y disminuye la elongación

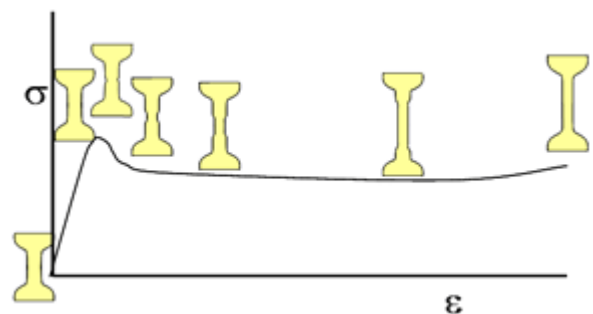
Deformación macroscópica:

Los segmentos de cadena se orientan cuando aparece la estricción

Aumenta la resistencia en la zona donde se orientan las cadenas

Crece la estricción en lugar de hacerse más aguda

Se prolonga la estricción y el ordenamiento de cadenas



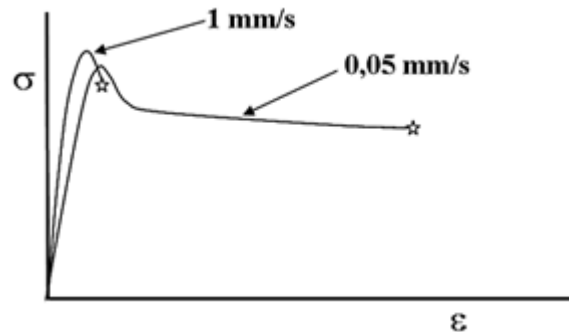
Comportamiento viscoelástico de polímeros

Las propiedades mecánicas dependen de la velocidad de deformación

Si aumenta la velocidad de Deformación:

Aumenta la fragilidad

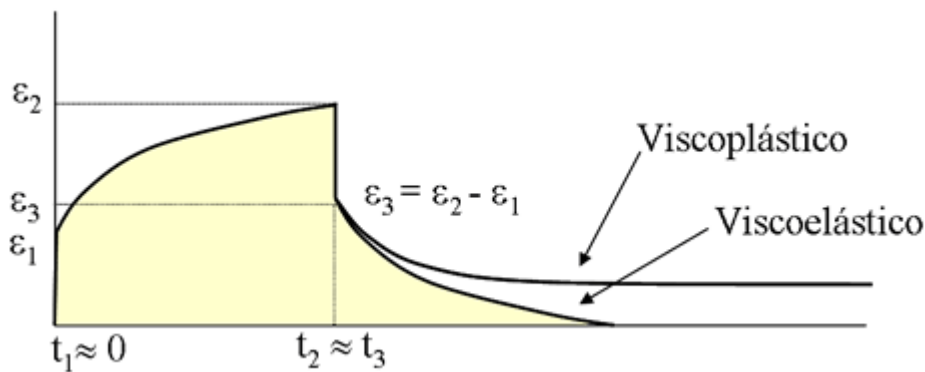
Aumenta la dificultad para el desenredo



Ensayos a baja velocidad de deformación: fluencia y relajación

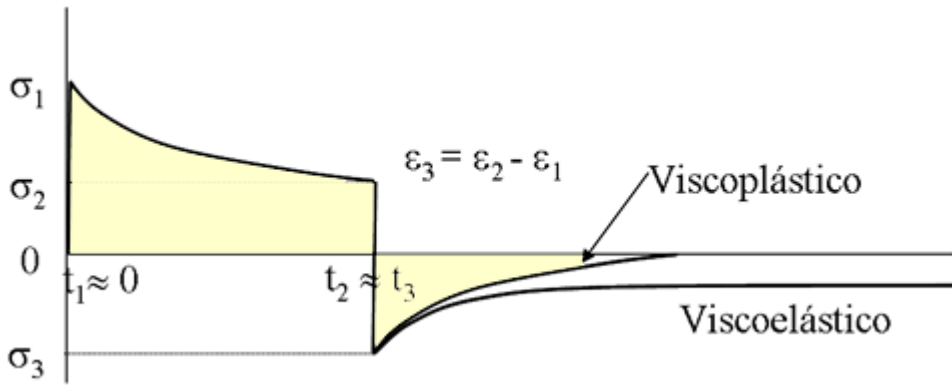
Ensayo de fluencia
 $\sigma = \text{cte}$ y $\epsilon = f(t)$

Material viscoelástico : $\epsilon = 0$ tras un tiempo de $\sigma = 0$ (recupera)
Material viscoplástico : $\epsilon \neq 0$ tras un tiempo de $\sigma = 0$ (no recupera)



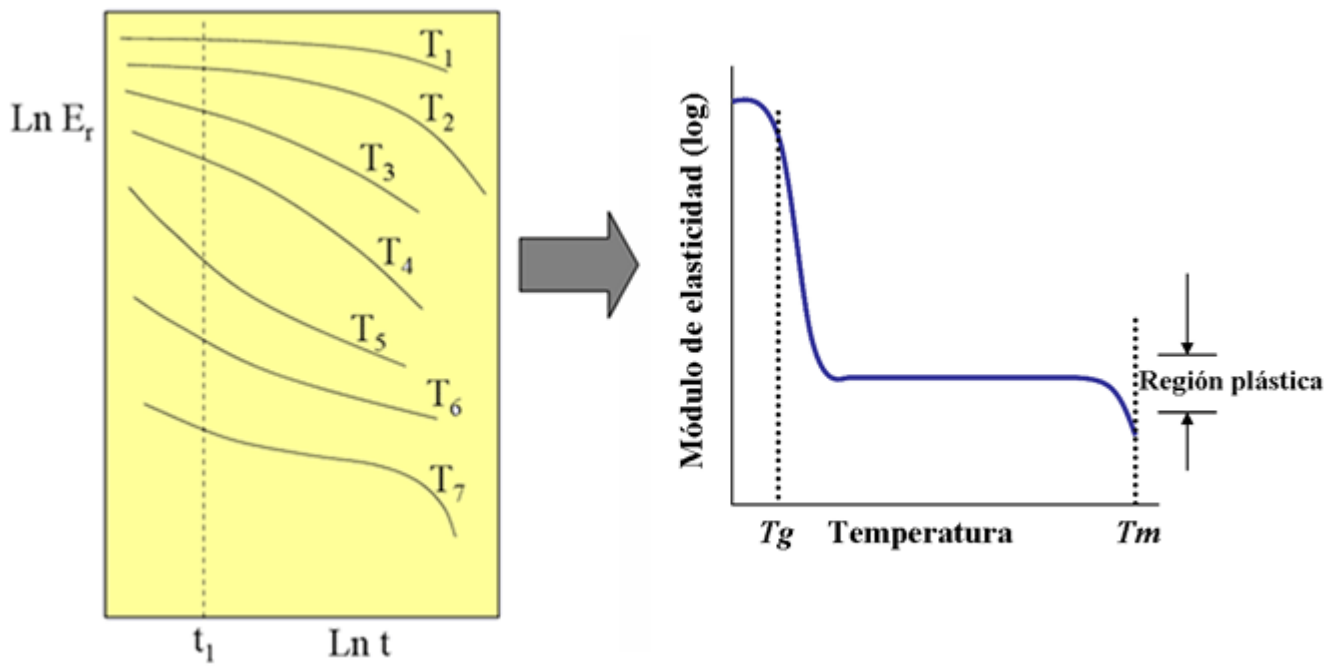
Ensayo de relajación
 $\epsilon = \text{cte}$ y $\sigma = f(t)$

Material viscoelástico : $\sigma = 0$ tras un tiempo de $\epsilon = 0$ (recupera)
Material viscoplástico : $\sigma \neq 0$ tras un tiempo de $\epsilon = 0$ (no recup.)

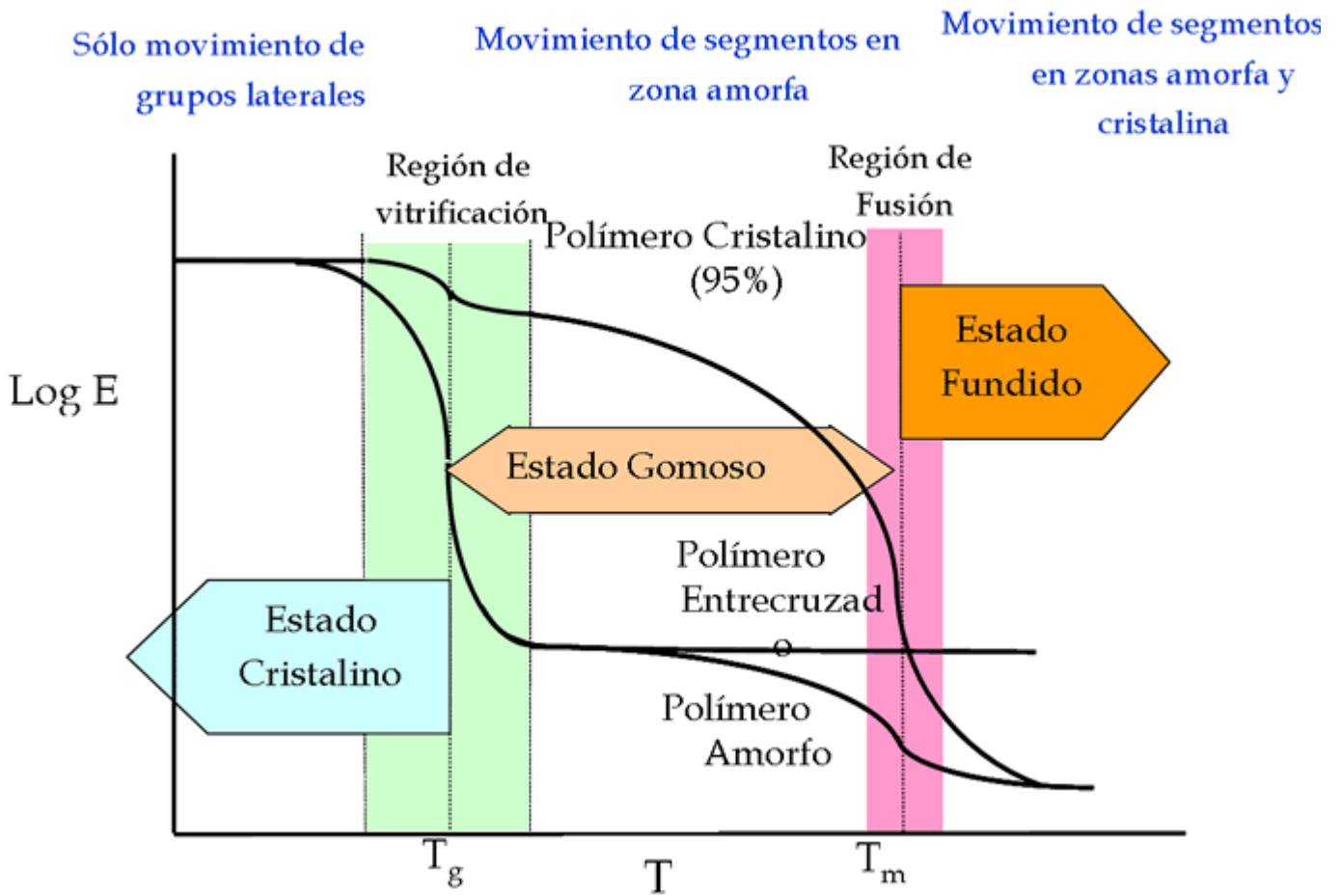


Módulo de Elasticidad

Se mide $\sigma = f(t)$ a diferentes Temperaturas
 Siendo $E_r = \sigma(t)/\epsilon_0$ módulo de relajación viscoelástica
 Con los valores para t_1 se construye E vs. T



Comportamiento del Módulo de elasticidad



Procesos de transformación

Fundamentalmente han sido desarrollados para termoplásticos (más eficaces en tiempo y economía)

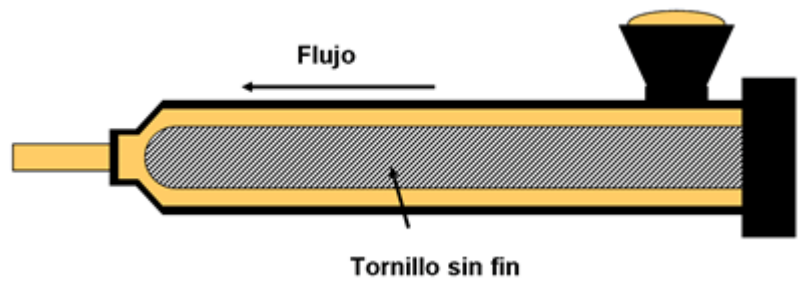
La temperatura y la viscosidad son parámetros críticos

Los polímeros se procesan con aditivos, estabilizantes, cargas,

Extrusión

El extrusor es un tornillo de Arquímedes alimentado por una tolva y terminado en un dado que da forma al extruido

Obtención de perfiles, tubos, ... (sección constante). Es el proceso que transforma mayor nº de Toneladas/año



La parte más complicada e importante es el husillo (tornillo)

Son derivados de este proceso **la extrusión soplado, la extrusión de láminas y el soplado de películas**

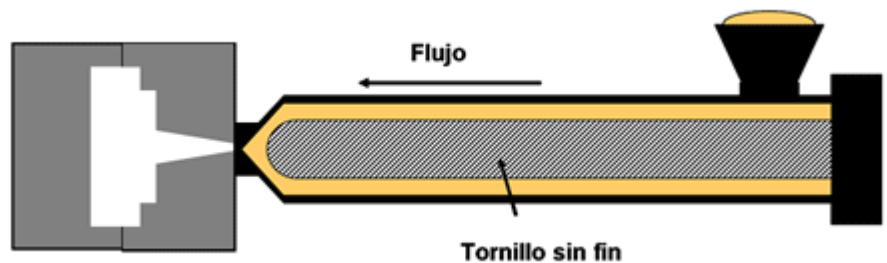
Inyección

Es el Proceso más versátil y que produce mayor nº de piezas/año

Se introduce el polímero fundido dentro de un molde

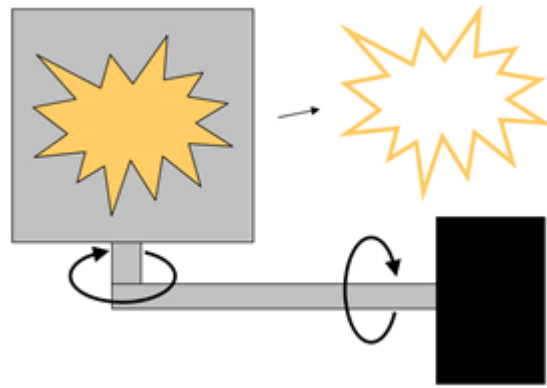
La parte más importante es el molde

Son derivados de este proceso inyección-soplado, inyección reactiva en molde (RIM), ...



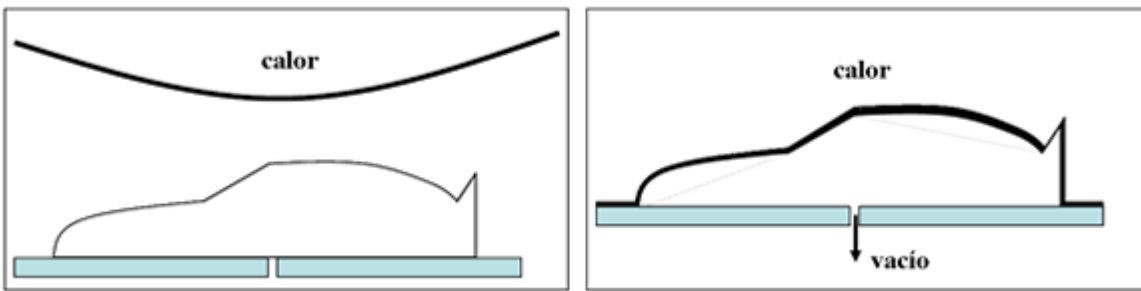
Moldeo rotacional o rotomoldeo

Se introduce el material en forma de grana dentro del molde que se calienta mientras gira simultáneamente en dos direcciones.



Termoconformado

Una lámina se calienta y se moldea por presión y/o vacío.



Fabricación de espumas poliméricas y EPS

Se genera un gas en la masa de plástico fundido que lo espuma

