

Nuevos usos para viejos materiales y nuevos materiales para viejos usos

Paloma Fernández Sánchez
(editora)



CICLOS COMPLUTENSES
Ciencia y Sociedad

Directora de la serie
Ana Cremades

Consejo Científico de la serie

María Teresa Miras
Elvira Moya
Charo Lunar
Carmen Corrales
Javier Piqueras
Federico Morán
Juan Benavides
Pablo Gil
Leopoldo García
Ana Yabar

Todos los derechos reservados. Cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública o transformación de esta obra sólo puede ser realizada con la autorización expresa de sus titulares, salvo excepción prevista por la ley.

Todos los libros publicados por Editorial Complutense a partir de enero de 2007 han superado el proceso de evaluación experta.

© 2014 *by* Paloma Fernández Sánchez de la edición y los autores de sus textos

Primera edición: abril 2014

ISBN: 978-84-616-9801-1

Depósito legal: M-14.329-2014

Servicios editoriales: Cyan, Proyectos Editoriales, S.A.

Impreso en España - Printed in Spain

Introducción a la Física de los Materiales Poliméricos

MARI CRUZ GARCÍA-GUTIÉRREZ, AURORA NOGALES,
TIBERIO A. EZQUERRA

Grupo de Dinámica y Estructura de la Materia Condensada Blanda Polimérica

Departamento de Física Macromolecular

Instituto de Estructura de la Materia, CSIC

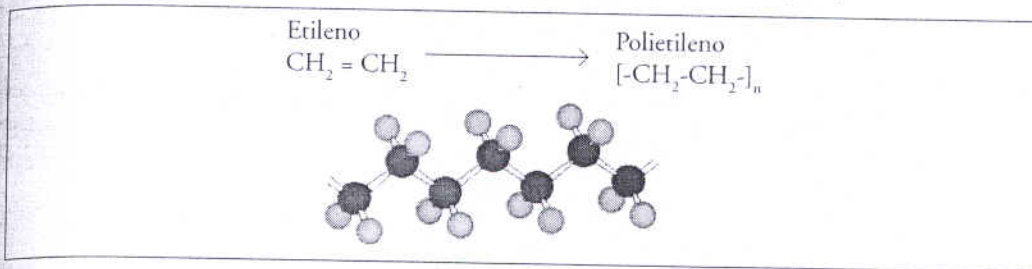
93

1. INTRODUCCIÓN

La distinción entre un polímero y una molécula de bajo peso molecular fue introducida en 1922 por Staudinger para reconocer a las macromoléculas o polímeros como una clase específica de materiales. Los polímeros representan la clase más amplia de materiales pues incluye desde los polímeros sintéticos hasta las proteínas que son la base de los procesos biológicos. Los polímeros naturales, como la celulosa proveniente de la madera (fig. 1.1), la seda, el ámbar etc., vienen siendo utilizados desde los orígenes del hombre en la fabricación de múltiples utensilios. Sin embargo es en torno a la mitad del siglo XIX cuando se desarrollan industrialmente los primeros polímeros sintéticos como son el nitrato de celulosa (celuloide) y el caucho vulcanizado. Pero es en los comienzos del siglo XX cuando el mundo de los polímeros sintéticos experimenta una tremenda expansión con la aparición de las resinas fenólicas (bakelita) en 1910. Es en la década de los años treinta cuando se inventan el nylon, polietileno, poliestireno etc. y en la segunda mitad del siglo XX se desarrollan la gran cantidad de materiales poliméricos que utilizamos en la actualidad como son el polietilentereftalato (PET), policarbonato (PC), Polimetilmetacrilato (PMMA) etc. (fig. 1.1).

Según Staudinguer, el peso molecular mínimo que empieza a ser característico de un polímero está en torno a los 1000 átomos. El polímero industrial más sencillo es el polietileno (PE). Consiste en una cadena de grupos etileno, dispuestos en una estructura de zig-zag como se representa en la Figura 2.2.

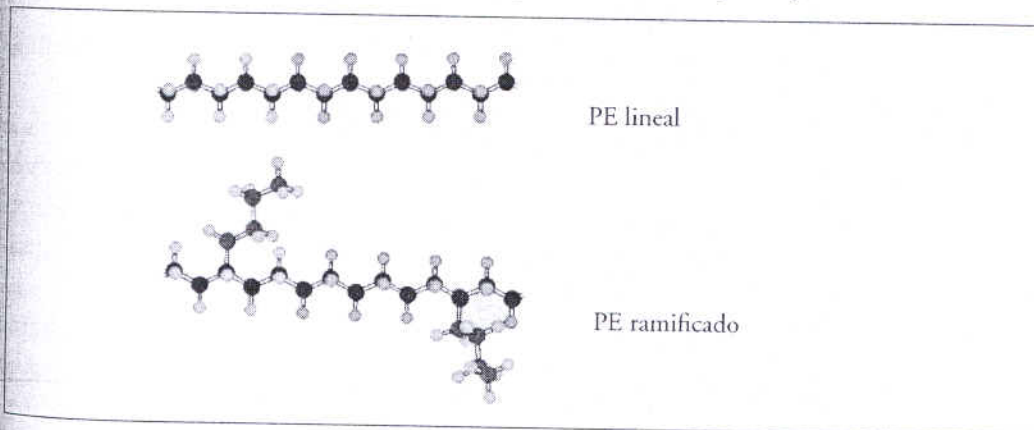
Figura 2.2. *Perspectiva de la cadena de polietileno; estructura en zig-zag*



El polietileno como muchos otros polímeros puede ser lineal o ramificado, figura 2.3. Lo cual influirá profundamente en características microestructurales como es la cristalinidad, lo cual a su vez repercute en las propiedades macroscópicas del material.

¿Cuál de los dos tipos de cadenas (lineal y ramificada) tiene una mayor facilidad para cristalizar; es decir, para conseguir un ordenamiento tridimensional en el espacio? Las cadenas lineales tienen una mayor facilidad para colocarse de una manera regular y ordenada. Mientras que cadenas ramificadas tendrán una mayor dificultad para cristalizar puesto que las ramificaciones de diferentes longitudes dificultará el que las cadenas se empaqueten de esta manera. Si el grado de ramificación es pequeño, hará que disminuya el grado de cristalinidad pero no lo inhibirá totalmente.

Figura 2.3. *Representación esquemática del polietileno lineal y ramificado*



¿Cuál de los polietilenos representados en la Figura 2.3 (el lineal con mayor cristalinidad o el ramificado menos cristalino) es el que se denomina PE de alta densidad?

Si pensamos sobre ello, las cadenas lineales se pueden empaquetar regularmente, más cercanas unas a otras que cuando tienen ramificaciones. Por tanto en el caso del PE ramificado habrá menos cadenas por unidad de volumen y por tanto su densidad será menor. Así pues la arquitectura molecular influye en la microestructura del polímero y veremos como ésta a su vez va a determinar las propiedades macroscópicas del material. Así pues el tipo de PE que se utiliza en el envasado de leche, zumos, etc. es más rígido y opaco que el que se utiliza para envolver alimentos y guardarlos en el frigorífico que es más flexible y transparente.

96



Acabamos de ver que el PE de alta densidad es más cristalino que el de baja densidad, los polímeros semicristalinos tienen una energía de cohesión mayor entre moléculas que los polímeros más desordenados o amorfos y por tanto serán materiales más resistentes y rígidos. Además los materiales semicristalinos son generalmente opacos puesto que están formados por regiones ordenadas y desordenadas con diferentes densidades e índices de refracción, lo cual produce una dispersión de la luz en el interior del material haciendo este opaco.

Las reacciones de polimerización van a determinar la arquitectura molecular de los polímeros como se puede ver en la Figura 2.4. La unidad monomérica puede disponerse no sólo en la cadena principal, en estructuras lineales sino lateralmente dando lugar a estructuras ramificadas. Estas ramas laterales pueden ser cortas, largas, formar estructuras específicas como en el caso de los polímeros estrellados. Además las ramas laterales pueden reaccionar entre si y unir cadenas principales formando sistemas entrecruzados y cuando estos entrecruzamientos son muy grandes e irregulares se denominan sistemas reticulados. Las diferentes arquitecturas moleculares van a determinar las propiedades macroscópicas del polímero en cuestión.

Hasta el momento hemos considerado polímeros formados por un solo tipo de monómero o unidad constitutiva que son los denominados homopolímeros. Pero también es posible sintetizar copolímeros que estarán constituidos por dos o más monómeros diferentes. Los diferentes tipos de copolímeros en función de la distribución de los comonómeros se presentan esquemáticamente en la Figura 2.5. La importancia de los copolímeros radica en que permiten combinar los monómeros de manera que el material resultante tiene unas propiedades útiles y en muchos casos únicas.

Figura 2.4. Esquema básico de la arquitectura molecular en polímeros

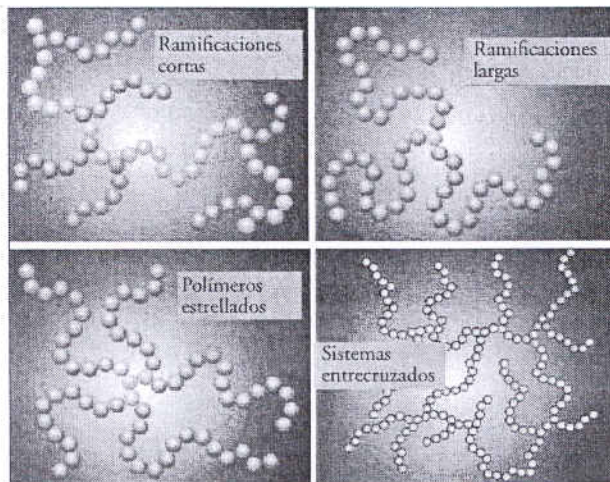
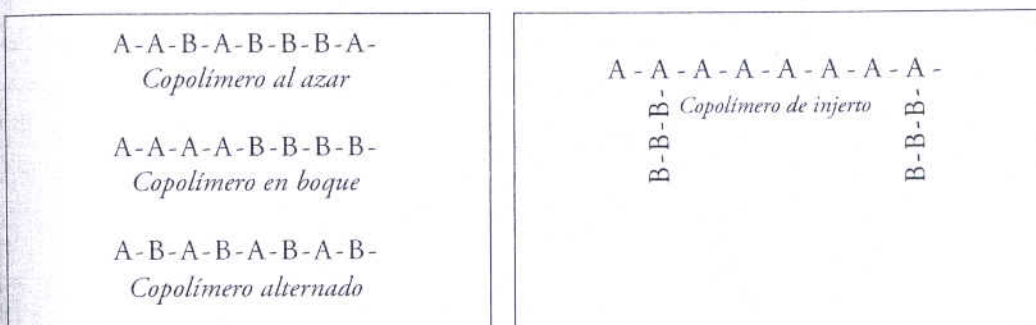


Figura 2.5. Diferentes tipos de copolímeros en función de la distribución de los comonomeros



3. PESO MOLECULAR

Las propiedades de los polímeros dependen también de su peso molecular. La familia de hidrocarburos metano, etano, propano y butano son gases a temperatura y presión ambiente (Figura 3.1). Según va aumentando la cadena las fuerzas de atracción entre las moléculas aumentan y pasan a ser líquidos como en el caso del octano. Para cadenas aún más largas como en el caso de las parafinas o ceras se pueden considerar semi-sólidos. Y aumentando más el peso molecular, del orden de cientos de miles como en el caso del PE, las fuerzas de cohesión y los entrecruzamientos dan a este material propiedades de un sólido.

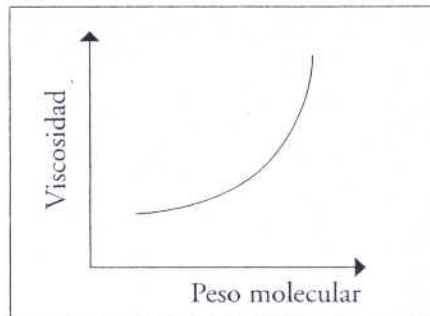
Figura 3.1. Variación del estado de agregación en función del peso molecular

CH ₄	Gases	16
CH ₃ - CH ₃		30
CH ₃ - CH ₂ - CH ₃		44
CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃		
CH ₃ - (CH ₂) ₆ - CH ₃	Líquidos	58
CH ₃ - (CH ₂) ₃₀ - CH ₃	«Semisólido»	114
CH ₃ - (CH ₂) ₃₀₀₀₀ - CH ₃	Sólidos	420030
		Aumentando el peso molecular

98

La viscosidad se puede definir como la facilidad de fluir de un material, está relacionada con la fricción entre moléculas y como se puede ver en la Figura 3.2 aumenta dramáticamente con el peso molecular. La viscosidad en los polímeros no aumenta linealmente con el peso molecular sino exponencialmente, así pues doblar el peso molecular puede suponer un aumento de 10 veces la viscosidad. Este hecho incide directamente en la procesabilidad de los polímeros. Polímeros con peso molecular muy alto pueden ser demasiado viscosos para ser procesados mediante métodos ordinarios.

Figura 3.2. Variación de la viscosidad con el peso molecular



El peso molecular M_x de una macromolécula viene dado por la expresión $M_x = xM_0$, siendo M_0 el peso molecular de la unidad estructural y (x) el grado de polimerización de la macromolécula dada, que se define como el número de unidades estructurales o monómeros de los que consta. La mayor parte de los polímeros sintéticos son

Mari Cruz Gar

heterogéne
riales polic
Una m
de ellas car
ca de carac
zados son
promedio

Figura 3.3



La poli
total de p
llamado ir

Ejempl

5 cader
5 cader
5 cader
 $M_0 = 1$

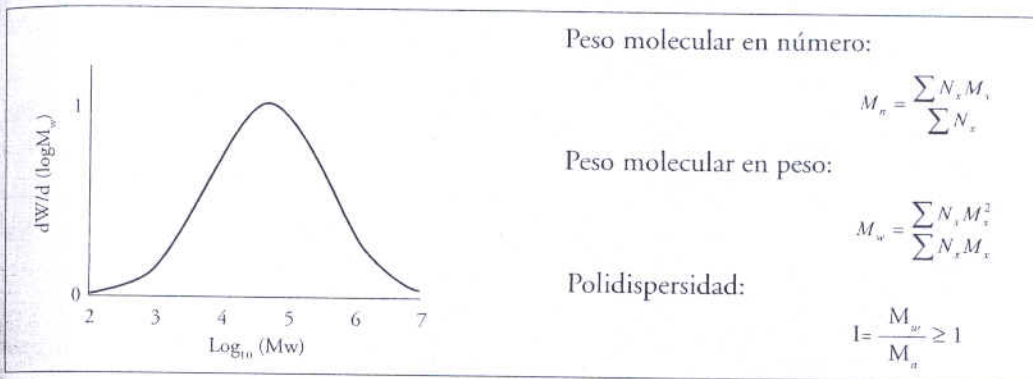
Induda
noce la fo
tales más
siguientes:

• Proi

heterogéneos en cuanto al tamaño de las cadenas que los forman, es decir son materiales polidispersos con distribuciones de peso molecular más o menos simétricas.

Una muestra de polímero está constituida pues por numerosas especies, cada una de ellas caracterizada por su grado de polimerización. Es por ello que cualquier técnica de caracterización del peso molecular va a dar valores promediados. Los más utilizados son los denominados peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso.

Figura 3.3. Distribución de pesos moleculares



La polidispersidad de la muestra está en relación con la anchura de la distribución total de pesos moleculares (Figura 3.3). Una buena idea de dicha anchura la da el llamado índice de polidispersidad (I).

Ejemplo:

5 cadenas $x = 100$
 5 cadenas $x = 150$
 5 cadenas $x = 200$
 $M_0 = 100$

$$M_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} = 15000$$

$$M_w = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} = 16111$$

Indudablemente la caracterización de la muestra es mucho más completa si se conoce la forma total de la distribución de pesos moleculares. Los métodos experimentales más usados para la obtención de los diferentes tipos de peso molecular son los siguientes:

- Promedio en número: - Osmometría
 - Análisis de grupos finales

- Promedio en peso:
 - Dispersión de luz
 - Ultracentrifugación
- Distribución de pesos moleculares:
 - Fraccionamiento
 - Cromatografía de exclusión por tamaños

orientable en
nes, pero no

4. ESTADOS DE AGREGACIÓN

Los materiales poliméricos por encima de su temperatura de fusión se comportan como un líquido viscoso, aunque se siga aumentando la temperatura nunca se llegará al estado gaseoso sino que el polímero se degradará. Esto se debe a que las moléculas son largas y las fuerzas de cohesión entre ellas grandes.

Cuando del estado fundido se pasa al estado sólido bajando la temperatura, el polímero puede encontrarse en estado amorfo o en estado semicristalino. El estado amorfo corresponde a una fase en la que no existe una disposición ordenada de las cadenas o segmentos de las mismas. La conformación de la cadena corresponde al modelo de ovillo al azar. Presenta generalmente, un carácter isótropo, es decir, una determinada propiedad física es independiente de la dirección que se considere en el material. El estado cristalino viene determinado por una disposición ordenada de las cadenas poliméricas. Bajo determinadas condiciones puede tener lugar una ordenación de las macromoléculas o parte de ellas, ordenación en la que los enlaces de la cadena presentan estados rotacionales favorecidos, y que permiten que las cadenas poliméricas se empaqueten en disposiciones regulares tridimensionales. El estado cristalino en polímeros es siempre semicristalino, es decir, coexisten regiones amorfas y cristalinas y regiones interfaciales entre ambas.

Otro estado de agregación en polímeros es el estado elástico, que se alcanza cuando en cadenas lineales y desordenadas se producen puntos de unión química entre ellas dando lugar a estructuras entrecruzadas. Estos materiales se caracterizan por la capacidad de sufrir deformaciones muy grandes y recuperar sus dimensiones cuando cesa la deformación. La reversibilidad de la deformación es debida a la existencia de los entrecruzamientos que evitan el deslizamiento de unas cadenas respecto a otras. Un ejemplo de elastómero es el caucho.

El estado de cristal líquido es una mesofase, es decir una fase intermedia entre el líquido y el estado sólido cristalino. Tiene características de líquido en cuanto que es un fluido (generalmente muy viscoso) que se adapta a la forma de la vasija que lo contiene. Y se asemeja a un cristal en cuanto que presenta orden orientacional (puesto que las moléculas que lo forman son anisótropas, es decir con forma geométrica

5. TRANSICIONES

El comporta
plejo y su cor
y aplicación

Hay políme
la temperatu
embargo no
un polímetro
temperatura
puede que cr
una disminu

Figura 5.1. V
polímeros sen

Muchos
transiciones
transiciones
grupos de la
transición ví
mentales qu
otras y llegar

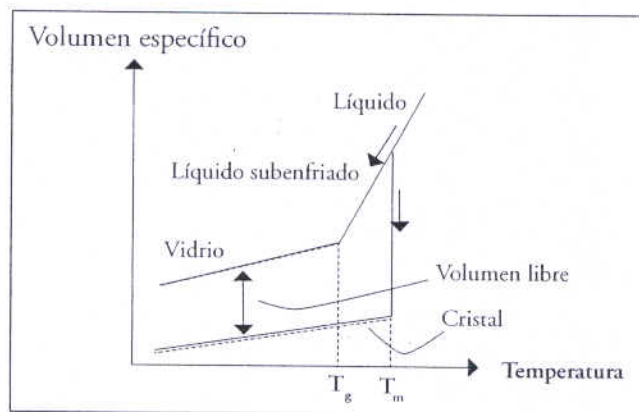
orientable en el espacio) y puede conservar orden posicional en una o dos dimensiones, pero no tridimensional como los cristales propiamente dichos.

5. TRANSICIONES TÉRMICAS

El comportamiento de los sistemas poliméricos en función de la temperatura es complejo y su conocimiento es fundamental para determinar las condiciones de procesamiento y aplicación de estos materiales.

Hay polímeros que son capaces de cristalizar en una ventana de temperaturas entre la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g) y otros sin embargo no pueden cristalizar por falta de estereoregularidad. Así pues si partimos de un polímero en estado fundido que se comporta como un líquido viscoso, al bajar la temperatura y pasar por la T_g puede no cristalizar y tendremos un vidrio polimérico o puede que cristalice y entonces experimentará una ordenación molecular y por tanto una disminución drástica del volumen específico.

Figura 5.1. Variación del volumen específico con la temperatura para polímeros amorfos y polímeros semicristalinos



Muchos polímeros presentan además de estas transiciones fundamentales otras transiciones por debajo y por encima de la T_g . A temperaturas inferiores existen otras transiciones o relajaciones secundarias que corresponden a movimientos locales de subgrupos de la cadena principal, grupos laterales, etc. Por encima de la temperatura de transición vítrea además de estos movimientos locales también hay movimientos segmentales que son los que permiten que las cadenas pasen de unas conformaciones a otras y llegando a ciertas conformaciones de mínima energía dan lugar a una estructura

ordenada o cristalina. Las transiciones secundarias por encima de la T_g pueden ser transiciones cristal-cristal (polimorfismo) o modificaciones de la fase cristalina.

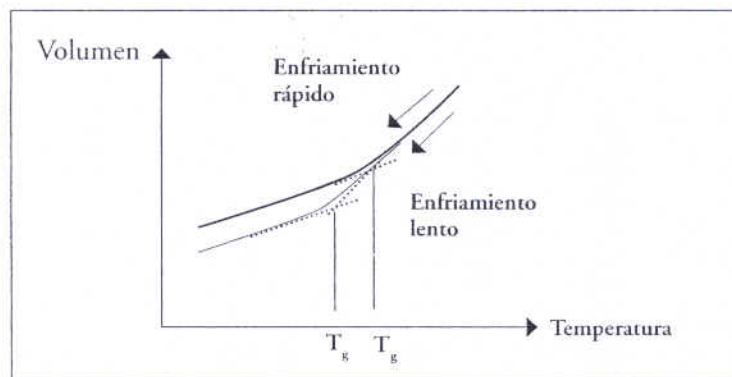
5.1. Transición vítrea

En los polímeros amorfos o no cristalizables existe una temperatura característica a la que sus propiedades físicas y mecánicas experimentan un cambio sustancial. A esta temperatura se le denomina de transición vítrea y representa un parámetro fundamental para el procesado y la aplicación de un polímero amorfo. Por debajo de la T_g el polímero es rígido y frágil, como corresponde a un material vítreo, mientras que a temperaturas superiores a la T_g se transforma en un material flexible, tenaz y deformable.

La transición vítrea es una transición isofásica, es decir, no se trata de una transición entre dos fases como ocurre en la fusión, ya que las cadenas están desordenadas a temperaturas inferiores o superiores a la T_g . Lo que se manifiesta en la T_g es una transición en la movilidad o la dinámica de las cadenas poliméricas pero no en el orden estructural.

En la Figura 5.2 se ha representado la variación del volumen específico con la temperatura para dos velocidades de enfriamiento diferentes. Cuanto menor es la velocidad de enfriamiento la T_g observada es más baja.

Figura 5.2. Variación de la T_g en función de la velocidad de enfriamiento



Otro aspecto interesante respecto al comportamiento de un polímero amorfo en estado vítreo es la disminución que experimenta el volumen específico a una determinada temperatura en función del tiempo. Así pues como se puede ver en la Figura 5.3, cuando un polímero por debajo de su T_g que ocupa un volumen A se mantiene a esa temperatura, tras cierto tiempo ocupará un volumen menor B que va a depender del tiempo y de la temperatura de experimentación. Este proceso de densificación,

Figura 5.3. Va
dada

Todavía ha
vítreo. ¿Se tra
mica de 2º or
ciones experi
brijo sino que

5.2. Cristaliz

Hay polímero
pues si partir
cristalizar ex
drástica del v
podría pasar
zación es un
den, pero est
lo haga o no

El proces
raturas de cri
talización iso
el grado de c
zación preser
renciair tres e
cero, es el tie

la T_g pueden ser
e cristalina.

también llamado envejecimiento físico, tiene una gran importancia en las propiedades y aplicaciones de los polímeros amorfos.

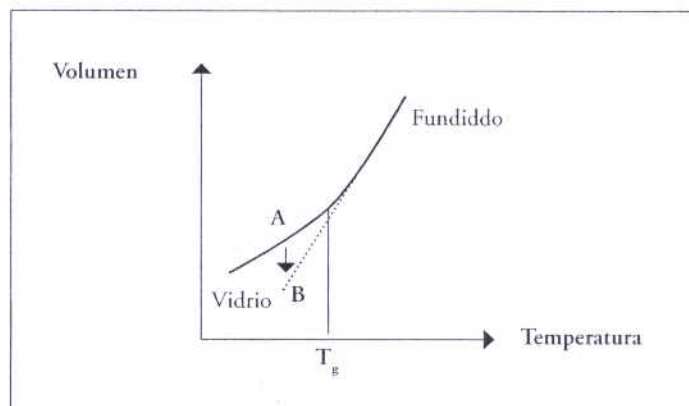
característica a la
sustancial. A esta
parámetro funda-
por debajo de la T_g
reo, mientras que
exible, tenaz y de-

rata de una transi-
án desordenadas a
la T_g es una transi-
no en el orden es-

específico con la tem-
menor es la veloci-

ento

Figura 5.3. Variación del volumen específico en función del tiempo para una temperatura dada



Todavía hoy no existe un entendimiento completo a nivel teórico de la transición vítrea. ¿Se trata de un fenómeno puramente cinético o es una transición termodinámica de 2º orden? Hay cierta polémica al respecto, pero de acuerdo con las observaciones experimentales comentadas, la transición vítrea no es un fenómeno de equilibrio sino que tiene carácter cinético, ya que es función del tiempo.

5.2. Cristalización

Hay polímeros capaces de cristalizar en una ventana de temperaturas entre T_m y T_g . Así pues si partimos de un polímero en estado fundido, al bajar la temperatura podría cristalizar experimentando una ordenación molecular y por tanto una disminución drástica del volumen específico. Pero si el enfriamiento es lo suficientemente rápido podría pasar al estado vítreo sin cristalizar (Figura 5.4). Lo cual indica que la cristalización es un fenómeno con base termodinámica, es una transición de fase de 1º orden, pero está gobernado por la cinética, puesto que el que un polímero cristizable lo haga o no va a depender de la velocidad de enfriamiento.

El proceso de cristalización en polímeros no es instantáneo y tiene lugar a temperaturas de cristalización T_c muy inferiores a la temperatura de fusión T_m . En una cristalización isotérmica en la que la muestra amorfa se somete a una T_c , si representamos el grado de cristalinidad o fracción de material cristalino frente al tiempo de cristalización presenta una forma sigmoideal. En el proceso de cristalización se pueden diferenciar tres etapas: la primera o tiempo de inducción donde la cristalinidad es todavía cero, es el tiempo que precede a la formación de los primeros núcleos estables. Trans-

polímero amorfo en
nico a una determi-
de ver en la Figura
men A se mantiene
que va a depender
o de densificación,