



TEMA 5

Entre el orden y el
desorden: polímeros

5. Entre el orden y el desorden

5.1. Los polímeros plásticos

5.2. La matriz polimérica

5.2.1. Arquitectura de las cadenas

5.2.2. Una clasificación física de los polímeros

5.3. El estado sólido de los polímeros semicristalinos

5.3.1. Cristalización desde una disolución. Laminillas Cristalinas

5.3.2. Cristalización desde el fundido. Esferulitas

5.3.3. Parámetros fundamentales que caracterizan la estructura de un polímero semicristalino

5.4. Caracterización de los polímeros semicristalinos

5.4.1. Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD). Caracterización de la celdilla unidad

5.4.2. Difracción de Rayos X a ángulos bajos (SAXD). Caracterización de laminillas y fase amorfa

5.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

5.4. 4. Determinación del índice de cristalinidad

5.5. Transiciones térmicas en los polímeros

5.5.1. La fusión

5.5.2. La transición vítrea

5.5.3. Relajaciones secundarias

5.6. Propiedades mecánicas de los polímeros

5. Entre el orden y el desorden

5.1. Los polímeros plásticos

5.2. La matriz polimérica

5.2.1. Arquitectura de las cadenas

5.2.2. Una clasificación física de los polímeros

5.3. El estado sólido de los polímeros semicristalinos

5.3.1. Cristalización desde una disolución. Laminillas Cristalinas

5.3.2. Cristalización desde el fundido. Esferulitas

5.3.3. Parámetros fundamentales que caracterizan la estructura de un polímero semicristalino

5.4. Caracterización de los polímeros semicristalinos

5.4.1. Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD). Caracterización de la celdilla unidad

5.4.2. Difracción de Rayos X a ángulos bajos (SAXD). Caracterización de laminillas y fase amorfa

5.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

5.4.4. Determinación del índice de cristalinidad

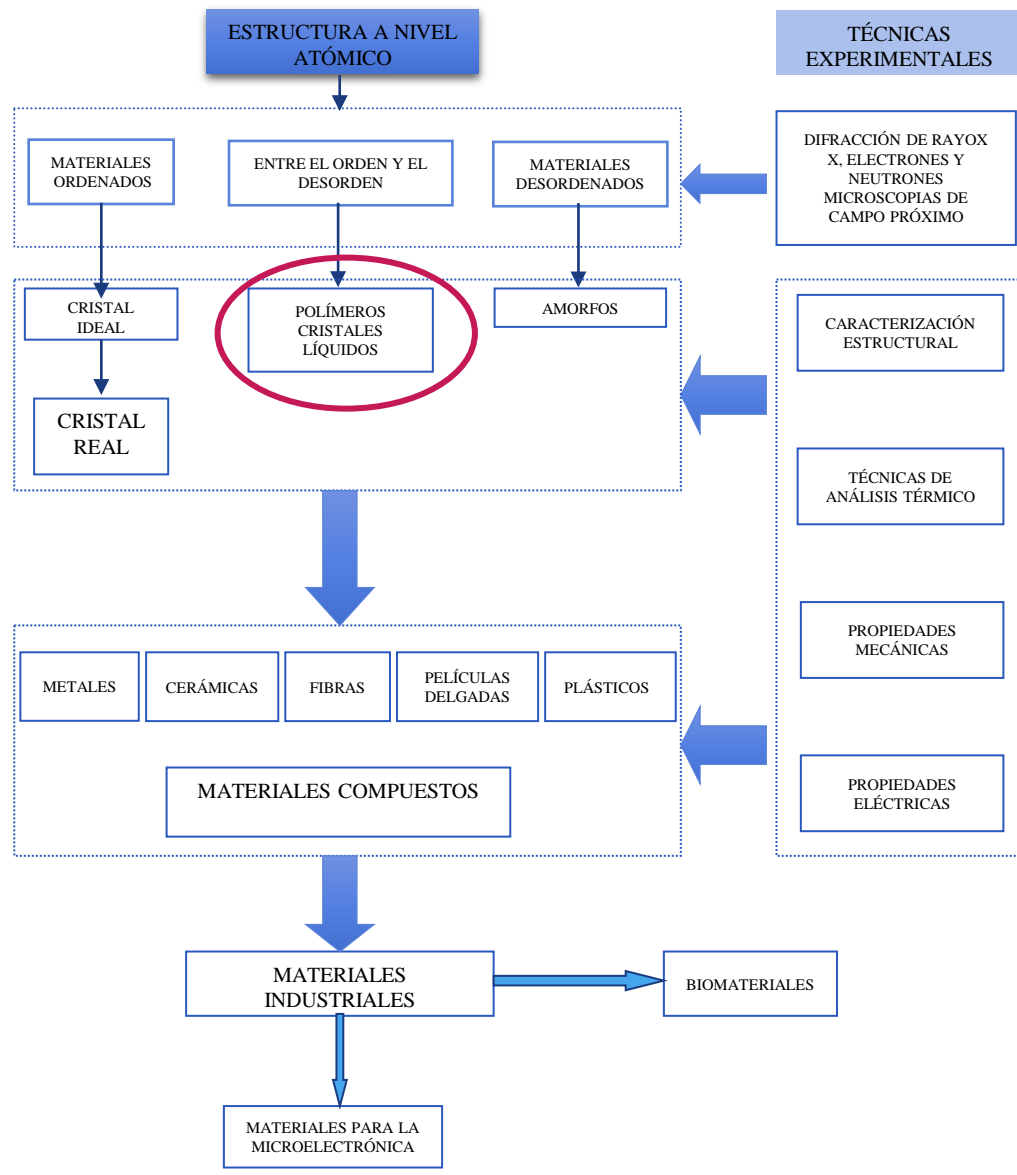
5.5. Transiciones térmicas en los polímeros

5.5.1. La fusión

5.5.2. La transición vítrea

5.5.3. Relajaciones secundarias

5.6. Propiedades mecánicas de los polímeros





Stone Age



Metal Age



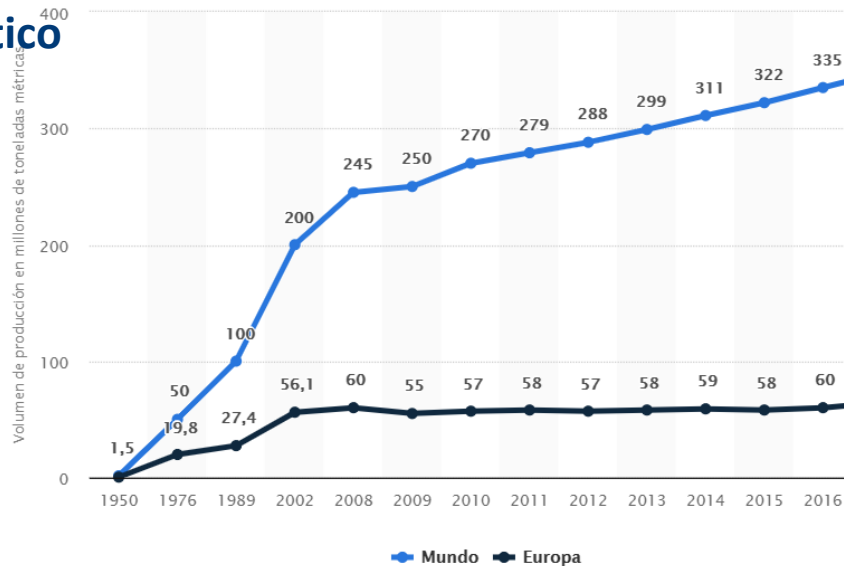
Ice Age ??



Plastic Age

Evolución del uso de plástico

Volumen de producción de plásticos en el mundo y en Europa.



Factores que favorecen la utilización de plásticos

- **Eficacia de coste:** productos de lujo más asequibles: automoción, medicina, construcción, envases, transporte, deportes...
- **Reducción de peso:** reducción de emisiones, abaratamiento...
- **Libertad de diseño**
- **Seguridad:** El plástico es el material sometido a más controles que el resto y además cumple con las normativas internacionales más exigentes.
- **Baja energía de obtención y transformación:** Los materiales plásticos requieren menor consumo de energía para su producción.
- **Alta Resistencia**

Polímeros

PUESTOS DE TRABAJO

Más de 1,6 millones de personas

El sector de los plásticos ofrece empleo directo a más de 1,6 millones de personas en Europa



EMPRESAS

Casi 60.000 empresas

Un sector en el que operan casi 60.000 empresas, la mayoría pymes



VOLUMEN DE NEGOCIO

Más de 360.000 millones de euros

En 2018 el sector europeo de los plásticos generó un volumen de negocio superior a los 360.000 millones de euros



BALANZA COMERCIAL

15.000 millones de euros

En 2018 el sector europeo de los plásticos generó una balanza comercial de más de 15.000 millones de euros

* Los datos incluyen a los fabricantes de materias primas plásticas y a los transformadores de plásticos



EFECTO MULTIPLICADOR

x2,4 en PIB y casi x3 en puestos de trabajo

El sector europeo de los plásticos tiene un efecto multiplicador de 2,4 veces el PIB, y casi triplica los puestos de trabajo*

* Estudio de The European House Ambrosetti, datos para Italia, 2013

FINANZAS PÚBLICAS

Cerca de 30.000 millones de euros

En 2018 el sector europeo de los plásticos aportó 28.800 millones de euros a las finanzas públicas y al bienestar



RECICLAJE

9,4 millones de toneladas

En 2018, se recogieron en Europa 9,4 millones de toneladas de residuos plásticos post-consumo para ser recicladas (dentro y fuera de la UE)



VALOR AÑADIDO INDUSTRIAL

7º en Europa

El sector europeo de los plásticos ocupa el séptimo puesto en la contribución al valor añadido industrial en Europa. Al mismo nivel que el sector farmacéutico* y muy cerca de la industria química

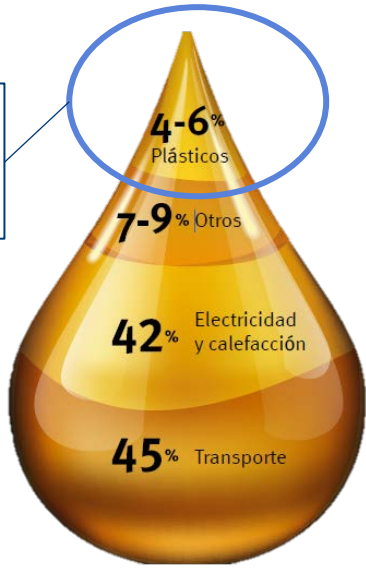
* Medido a partir del valor añadido bruto a los precios naturales, 2013

Polímeros

¿Son los plásticos un problema?



Cantidad de petróleo destinada a la fabricación de plásticos



¿Alternativas?

Cristal	
Ventajas	Inconvenientes
Inerte	Más caro que el plástico
Infinitamente reciclable y reutilizable	Pesado
Barato	Frágil

Acero	
Ventajas	Inconvenientes
Duradero	Más caro que el plástico
Resistente	Menos Maleable
Reutilizable	Pesado
Versatil	Corrosión
Barato	

Aluminio	
Ventajas	Inconvenientes
Ligero	Caro

Madera?
Insustituible en muchos usos

Cerámica?
Frágil, pesado y de fabricación cara

• • •
Solución?
↓

Reciclado

Vida útil de los productos plásticos

La vida útil de un producto plástico va desde menos de 1 año hasta 50 años o más



IMPORTACIONES de plásticos transformados

IMPORTACIONES de otros productos envasados con plásticos

Los plásticos se convierten en residuos al final de su vida útil



Residuos NO recogidos*



RECICLAJE
32,5%



RECUPERACIÓN ENERGÉTICA
42,6%

VERTEDERO
24,9%



* Desecho y vertido no autorizado

Datos de la UE28+NO/CH.

Reciclado

Vida útil de los productos plásticos

La vida útil de un producto plástico va desde menos de 1 año hasta 50 años o más



IMPORTACIONES de plásticos transformados

IMPORTACIONES de otros productos envasados con plásticos

Los plásticos se convierten en residuos al final de su vida útil



Residuos NO recogidos*



RECICLAJE
32,5%



RECUPERACIÓN ENERGÉTICA
42,6%

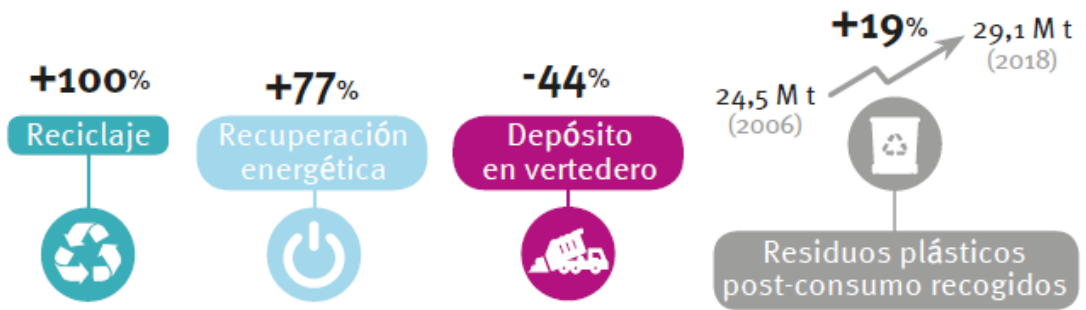
VERTEDERO
24,9%



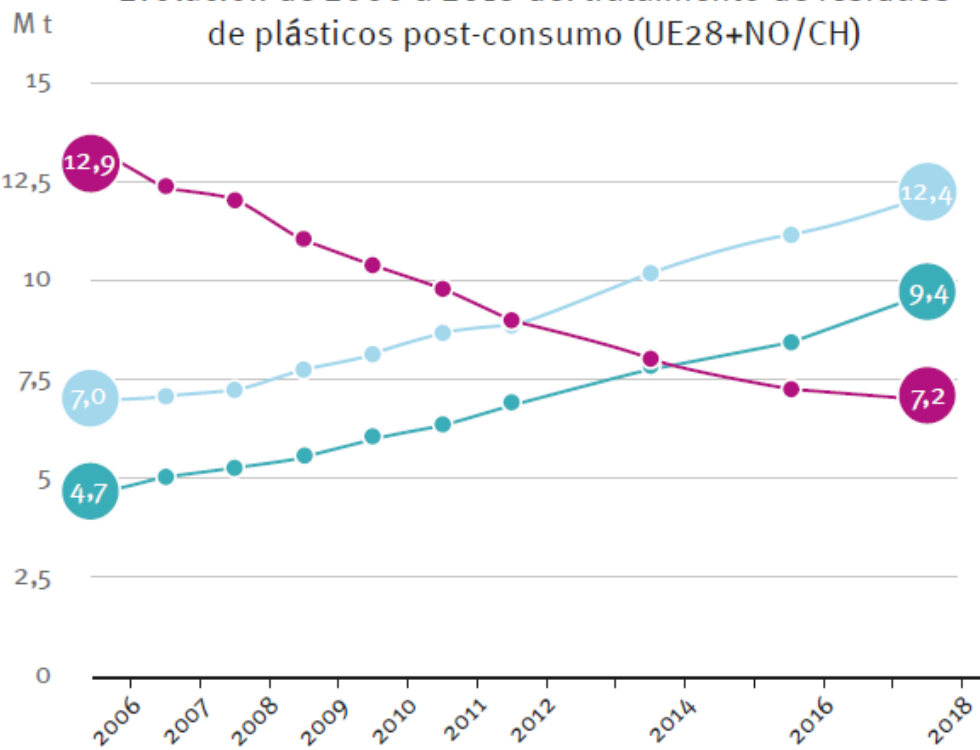
* Desecho y vertido no autorizado

Datos de la UE28+NO/CH.

Reciclado



Evolución de 2006 a 2018 del tratamiento de residuos de plásticos post-consumo (UE28+NO/CH)

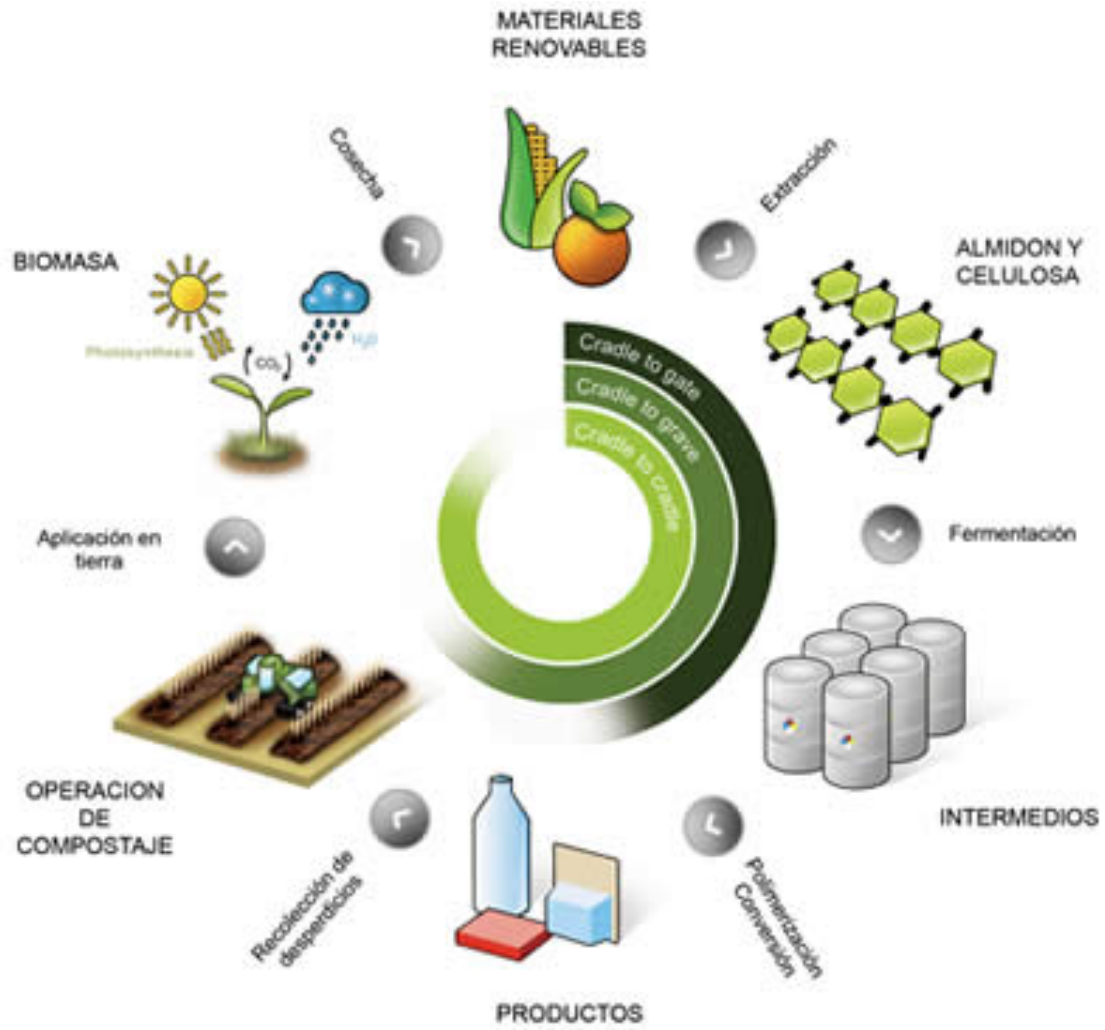


Evolución de la TCAC* 2018 frente a 2016

- ▶ 4,8%
- ▶ 5,7%
- ▶ -1,1%

Valoración energética, reciclado, productos biodegradables...

Biopolímeros: búsqueda de materiales con las mismas prestaciones y una degradación sencilla



Biopolímeros: búsqueda de materiales con las mismas prestaciones y una degradación sencilla

Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA,
CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

TESIS DOCTORAL:

DESARROLLO DE BIOMATERIALES CELULARES EN BASE
EVA, PLA Y PHB, FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.

EVA: Etilvinilacetato
PHB: polihidroxialcanoatos
PLA: Ácido poliláctico

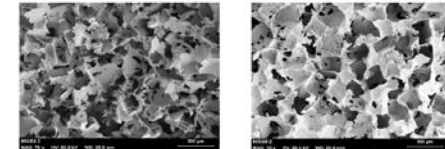


About us **Research** Publications People Labs and Equipment News Contact

Bioplastics and biodegradable polymers are obtained from various natural resources. Interest in environmentally safe and friendly biodegradable cellular materials is expanding considering the increasing prices of plastic resins made from complex hydrocarbons (petroleum, gas, etc.) and the environmental concerns associated to waste reduction. The introduction of significant renewable biomass feedstock for the production of such materials contributes to sustainability. The term bioplastics encompasses a whole family of materials which can be bio-based, biodegradable or both.

The development of new formulations and alternative processing routes has focused the attention of CellMat Laboratory with regard to bioplastic based cellular materials. Starch, PLA (polylactic acid), PHAc (polyhydroxyalkanoates) and natural rubber are some of the materials included in this research line. Despite their bio-characteristics (bio-based, bio-derived or both), their poor foamability and their special characteristics have motivated the main issues covered by this research

Cellular structure of biodegradable scaffolds produced from PHB



Cellular structure of physically cross-linked natural rubber foams

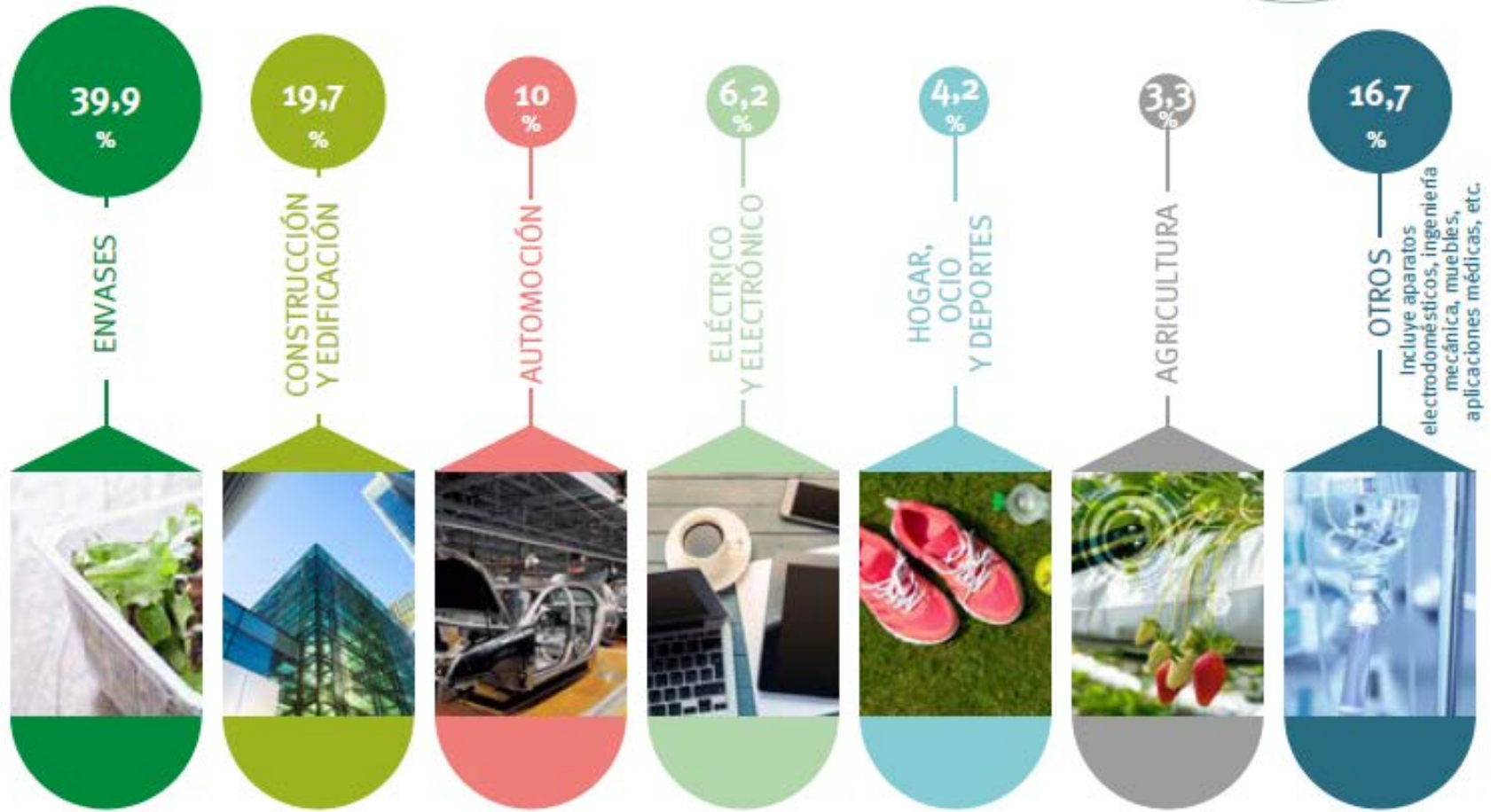
El grupo de investigación CellMat crea bandejas biodegradables para soportar alimentos

Su coste es similar al de los envases tradicionales y evitan el vertido de plásticos que tardan 500 años en degradarse

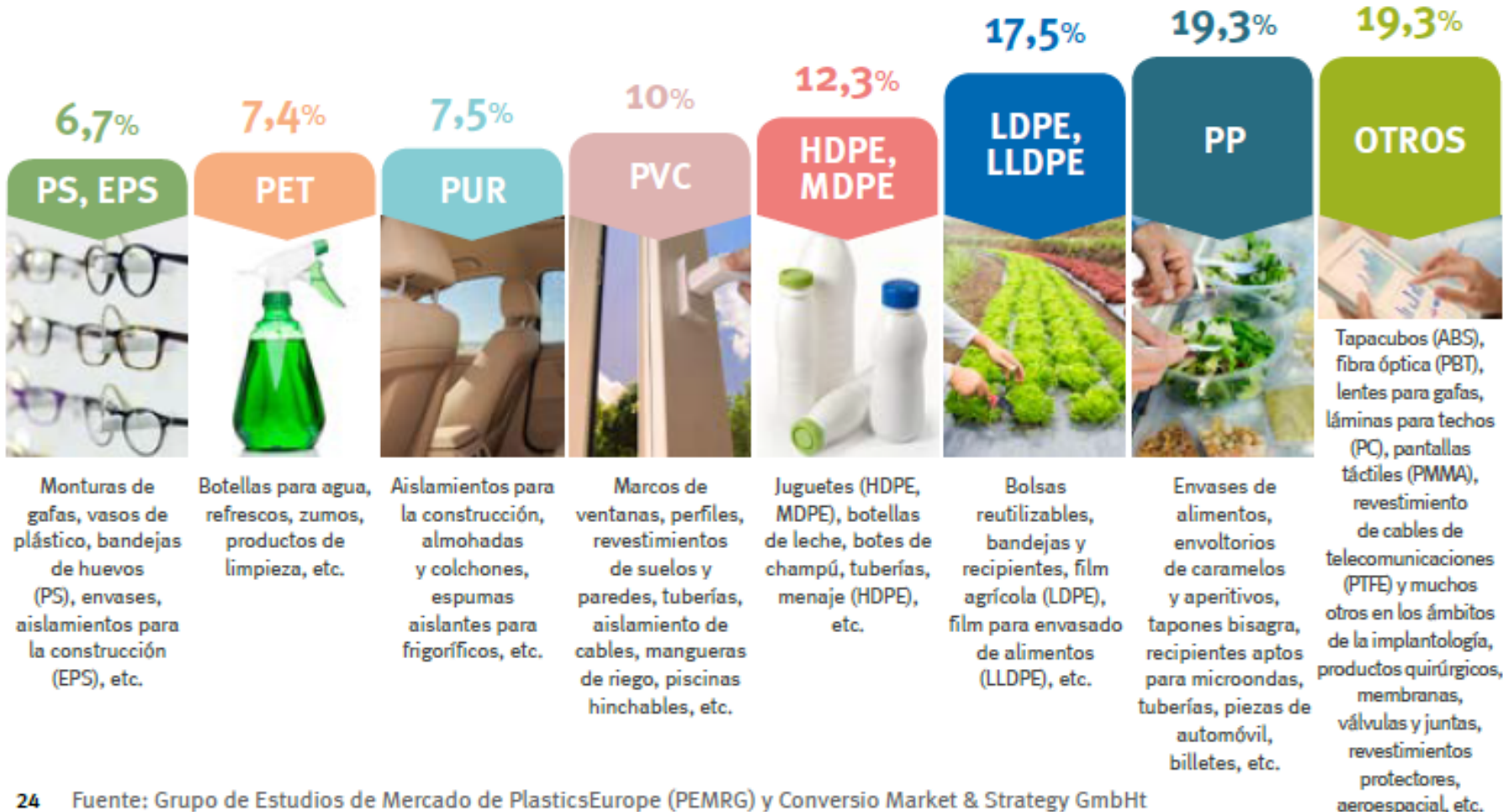


Polímeros

Aplicaciones típicas de los plásticos



Aplicaciones típicas de los plásticos



Aplicaciones típicas de los plásticos



Polímeros

Plásticos en el automóvil

- Reducción emisiones
- Libertad de diseño
- Versatilidad
- Ahorro

PP	
Propiedades	Usos
Resistente altas temperaturas	Parachoques
Alta Resistencia y rigidez	Cajas baterías
Resistente químicamente	Tanques químicos

PUR	
Propiedades	Usos
Baja conductividad	Aislantes
Cómodo	Asientos

PE	
Propiedades	Usos
Resistente al impacto	Cuerpo del coche
Resistente a la humedad	Aislamiento eléctrico

45 to 80 °C	PA6* Polyamide 6	1.12 to 1.15 g/cm ³		
225 to 235 °C		0.22 to 0.33 W/(m·K)		
190 J/g		445 to 460 °C	2800 MPA	80 to 90 *10 ⁶ /K

* PA6 chosen as representative for all PA grades

-95 to 125 °C	ABS Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer	1.03 to 1.07 g/cm ³		
- °C		0.19 to 0.20 W/(m·K)		
- J/g		420 to 435 °C	2200 to 3000 MPA	80 to 100 *10 ⁶ /K

10 to 180 °C	PUR Polyurethane	1.10 to 1.70 g/cm ³		
- °C		<0.19 W/(m·K)		
- J/g		240 to 350 °C	(na) MPA	130 to 200 *10 ⁶ /K

NETZSCH
Proven Excellence.

-50 to 80 °C	PVC-P*** (with plasticizer) Polyvinyl chloride	1.16 to 1.35 g/cm ³		
- °C		0.13 to 0.20 W/(m·K)		
- J/g		290-315 to 460-475 °C	25 to 1600 MPA	60 to 120 *10 ⁶ /K

*** PVC with plasticizer is prevalingly used

-20 to 20 °C	PP Polypropylene	0.90 to 0.91 g/cm ³		
160 to 165 °C		0.17 to 0.25 W/(m·K)		
207 to 209 J/g		450 to 470 °C	1300 to 1800 MPA	130 to 180 *10 ⁶ /K

140 to 150 °C	PC Polycarbonate	1.20 to 1.24 g/cm ³		
- °C		0.19 to 0.21 W/(m·K)		
- J/g		480 to 535 °C	2200 to 2400 MPA	75 to 80 *10 ⁶ /K

-130 to -100 °C	PE-HD** Polyethylene high density	0.94 to 0.96 g/cm ³		
125 to 135 °C		0.33 to 0.53 W/(m·K)		
293 J/g		480 to 498 °C	600 to 1400 MPA	200 to 250 *10 ⁶ /K

** PE-LD also used in automotive manufacturing



Polymer Type Name				
Glass Transition Temp.				Density
Melting Temp.				Thermal Conductivity
Melting Enthalpy	Decomposition Temp.	Young's Modulus	CTE	Specific Heat Capacity

Polímero:

Un polímero es un material de alto peso molecular, constituido por la agrupación de unidades de un compuesto sencillo, al que se le da el nombre de **monómero**.

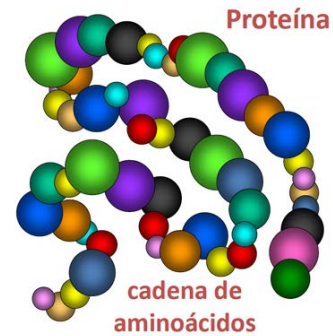
- **El peso molecular de un polímero puede variar desde 10.000 a 20.000 (u.m.a)** en los considerados de bajo peso molecular, hasta los de alto peso molecular, **materiales para los cuales el peso molecular puede alcanzar varios millones de u.m.a**
- El número de unidades que se repiten a lo largo de una cadena determinada se llama **grado de polimerización**. **Los átomos constituyentes de estos materiales son, esencialmente, los básicos de la materia orgánica (C,H,O,N, etc.).**
- **La característica mas sorprendente de los polímeros, posiblemente sea su gran diversidad,** consecuencia de las innumerables estructuras moleculares y estados de agregación que pueden adoptar

Clasificación de los Polímeros

Atendiendo a su origen:

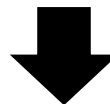
Naturales

Los seres vivos están constituidos por macromoléculas **biológicas naturales**, es decir, biopolímeros (proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos, etc.).



Sintéticos

Por otro lado, existe una gran variedad de materiales poliméricos sintéticos, que se han hecho imprescindibles en el mundo tecnológico actual (plásticos, fibras, cauchos, resinas sintéticas, etc.).



Clasificación de los Polímeros

Atendiendo a su uso:

Polímeros de uso general (commodity)

Polímeros de consumo entre los que se incluyen los más comunes y conocidos por sus cualidades de versatilidad, duración, resistencia y bajo coste (**polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo, poliuretano, resinas fenólicas, epoxi, etc.)**); son materiales idóneos en infinidad de aplicaciones: **bolsas, botellas, fibras textiles, marcos de ventana, tubos, etc.**



Polímeros técnicos o de ingeniería

Materiales que conservan sus propiedades sin pérdida importante de sus características iniciales a temperaturas inferiores a 0 °C o superiores a 100 °C. Entre ellos citar las **poliamidas, policarbonatos, poliésteres aromáticos o alifáticos, polisulfonas, etc.**

Polímeros especiales

Materiales de **altas prestaciones** diseñados para utilizaciones muy concretas y con propiedades específicas. Polímeros conductores, fotosensibles, piezoeléctricos, de alta resistencia mecánica, etc., con aplicaciones en los **campos de la electrónica, transporte, fibras de alta resistencia, oftalmología, cirugía plástica, órganos artificiales y un largo etc.**



Polímeros industriales de cierta relevancia:

<p>Polietileno</p>	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$
<p>Cloruro de polivinilo (PVC)</p>	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{Cl} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$
<p>Politetrafluoretileno (PTFE)</p>	$\left(\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right)_n$
<p>Poliestireno (PS)</p>	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$
<p>Policaprolactama (nilón 6)</p>	$\left[\text{C}(=\text{O})\text{CCCCCNC}_6\text{H}_{11} \right]_n$
<p>Poliisopreno (caucho natural)</p>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} & & \text{CH}_2 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & - & \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} & & \text{H} \end{array}$

En general los polímeros puros no satisfacen las demandas tecnológicas que se les requiere y en este estado sólo se usan en contadas ocasiones. **Los polímeros se convierten en plásticos cuando se mezclan con aditivos:**

- **Pigmentos:** para producir colores. Debe resistir temperaturas y presiones durante el procesado siendo compatible con el mismo y estable.
- **Estabilizantes:** impiden el deterioro del polímero provocado por el medio ambiente. También evitan el deterioro ocasionado por la radiación ultravioleta.
- **Agentes antiestáticos:** al ser malos conductores eléctricos, generan electricidad estática. Estos agentes mejoran la conductividad superficial.
- **Retardantes a la llama:** la mayoría de polímeros son inflamables. Los aditivos con cloruros, bromuros, fósforos o sales metálicas reducen la posibilidad de que ocurra o se extienda la combustión. Son muy importantes en construcción.
- **Lubricantes:** la cera o el estearato de calcio reducen la viscosidad del plástico fundido para conformar y procesar.
- **Plastificantes:** moléculas de bajo peso molecular, que reducen la temperatura de transición vítrea, mejorando la conformabilidad.
- **Rellenos:** se añaden con muchos fines. Uno de los más conocidos es la adición de negro de humo al caucho, mejorando la resistencia a la carga y al desgaste en neumáticos. También fibras que mejoran las propiedades mecánicas...

5. Entre el orden y el desorden

5.1. Los polímeros plásticos

5.2. La matriz polimérica

5.2.1. Arquitectura de las cadenas

5.2.2. Una clasificación física de los polímeros

5.3. El estado sólido de los polímeros semicristalinos

5.3.1. Cristalización desde una disolución. Laminillas Cristalinas

5.3.2. Cristalización desde el fundido. Esferulitas

5.3.3. Parámetros fundamentales que caracterizan la estructura de un polímero semicristalino

5.4. Caracterización de los polímeros semicristalinos

5.4.1. Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD). Caracterización de la celdilla unidad

5.4.2. Difracción de Rayos X a ángulos bajos (SAXD). Caracterización de laminillas y fase amorfa

5.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

5.4. 4. Determinación del índice de cristalinidad

5.5. Transiciones térmicas en los polímeros

5.5.1. La fusión

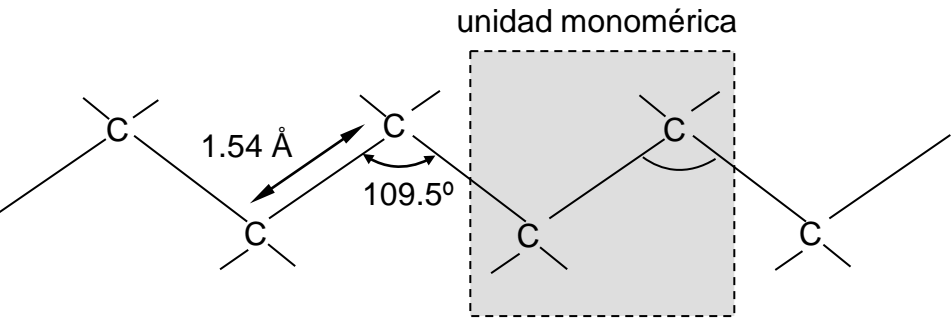
5.5.2. La transición vítrea

5.5.3. Relajaciones secundarias

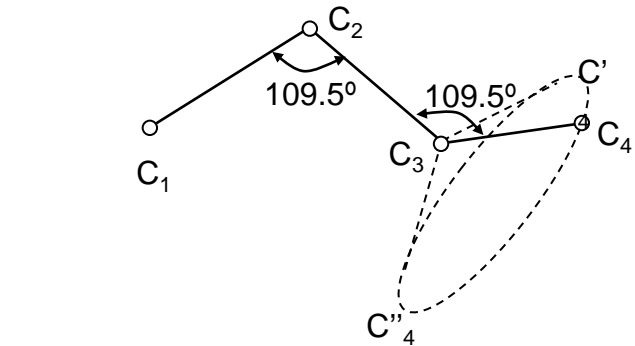
5.6. Propiedades mecánicas de los polímeros

La matriz polimérica

Componente básico cuya proporción es mayoritaria en el material plástico. Su composición química y estructural determinarán las posibles aplicaciones del material.

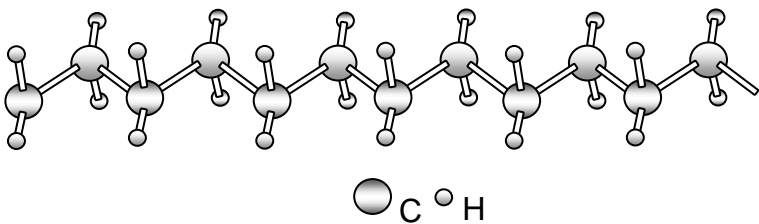


Molécula de polietileno en una **conformación** restringida al plano del papel



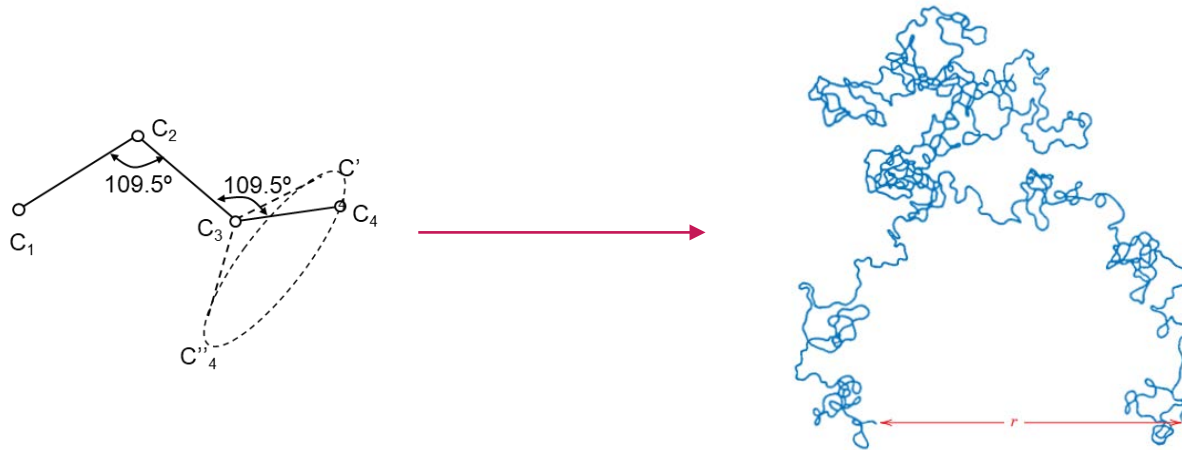
Articulación de una cadena de cuatro carbonos en el PE

Manteniendo la distancia y los ángulos, el número de posiciones admisible es enorme



Perspectiva de la cadena de polietileno; estructura en zig-zag (conformación trans)

La matriz polimérica



Modelo de macromolécula del polietileno: a) articulaciones posibles para un conjunto de carbonos, b) configuración de una cadena de PE en estado fundido



Polímero en estado fundido: plato de espaguetis

5. Entre el orden y el desorden

5.1. Los polímeros plásticos

5.2. La matriz polimérica

5.2.1. Arquitectura de las cadenas

5.2.2. Una clasificación física de los polímeros

5.3. El estado sólido de los polímeros semicristalinos

5.3.1. Cristalización desde una disolución. Laminillas Cristalinas

5.3.2. Cristalización desde el fundido. Esferulitas

5.3.3. Parámetros fundamentales que caracterizan la estructura de un polímero semicristalino

5.4. Caracterización de los polímeros semicristalinos

5.4.1. Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD). Caracterización de la celdilla unidad

5.4.2. Difracción de Rayos X a ángulos bajos (SAXD). Caracterización de laminillas y fase amorfa

5.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

5.4. 4. Determinación del índice de cristalinidad

5.5. Transiciones térmicas en los polímeros

5.5.1. La fusión

5.5.2. La transición vítrea

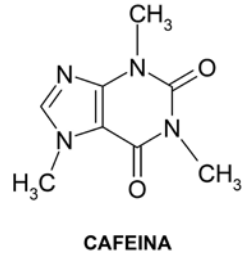
5.5.3. Relajaciones secundarias

5.6. Propiedades mecánicas de los polímeros

Arquitectura de las cadenas

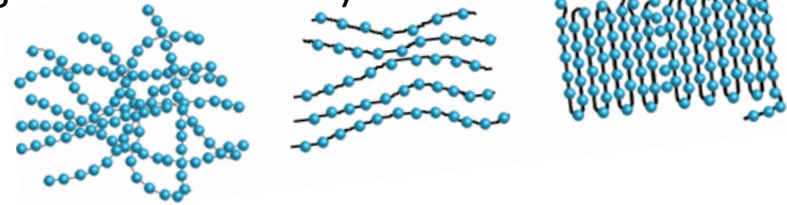
Características fundamentales de la cadena polimérica

1. Composición química

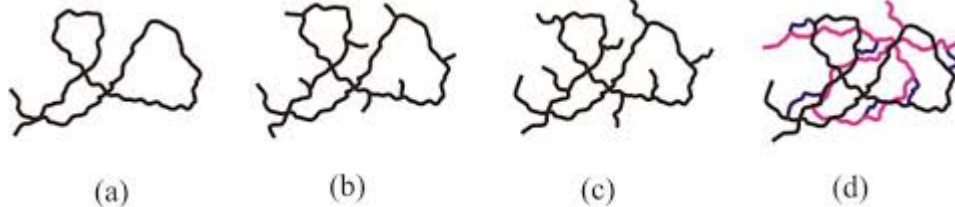


2. Su tamaño (peso molecular, grado de polimerización)

3. Su forma (grado de torsión, doblado y plegado de la cadena)

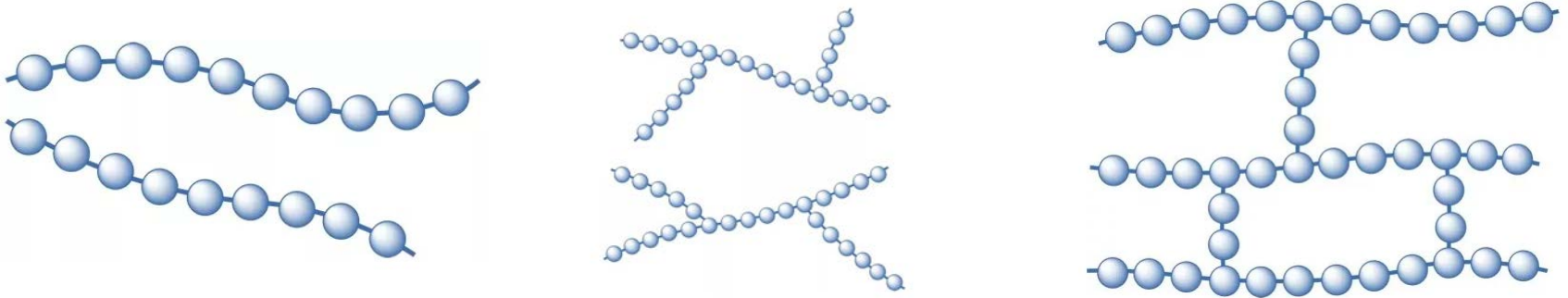


4. Grado de ramificación



5. Grado de reticulación

Arquitectura de las cadenas



Arquitectura básica del polietileno: a) lineal, b) ramificada, c) entrecruzada

Polímeros lineales. los átomos de su cadena principal adoptan una configuración continua.

Polímeros ramificados, macromoléculas que presentan cadenas laterales, más o menos largas, las cuales a su vez pueden también estar ramificadas.

Polímeros entrecruzados, aquellos en los que las cadenas están unidas entre si mediante enlaces covalentes. Esta organización es tridimensional y el número de uniones o grado de entrecruzamiento es un parámetro fundamental en muchas de las eventuales propiedades del material.

La arquitectura de las cadenas es clave para las propiedades del polímero.

5. Entre el orden y el desorden

5.1. Los polímeros plásticos

5.2. La matriz polimérica

5.2.1. Arquitectura de las cadenas

5.2.2. Una clasificación física de los polímeros

5.3. El estado sólido de los polímeros semicristalinos

5.3.1. Cristalización desde una disolución. Laminillas Cristalinas

5.3.2. Cristalización desde el fundido. Esferulitas

5.3.3. Parámetros fundamentales que caracterizan la estructura de un polímero semicristalino

5.4. Caracterización de los polímeros semicristalinos

5.4.1. Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD). Caracterización de la celdilla unidad

5.4.2. Difracción de Rayos X a ángulos bajos (SAXD). Caracterización de laminillas y fase amorfa

5.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

5.4. 4. Determinación del índice de cristalinidad

5.5. Transiciones térmicas en los polímeros

5.5.1. La fusión

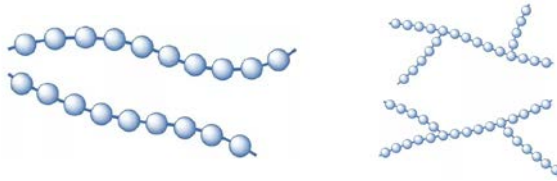
5.5.2. La transición vítrea

5.5.3. Relajaciones secundarias

5.6. Propiedades mecánicas de los polímeros

Clasificación física de los polímeros

Termoplásticos



Polímeros **lineales o ramificados** que se pueden reblandecer bajo la aplicación de calor.

A determinadas temperaturas adquieren una viscosidad adecuada para su moldeo de manera que la forma que se les confiere queda congelada al enfriarse. Estos tratamientos son reversibles, de manera que, en principio, **el material se puede moldear cuantas veces se quiera**, factor que resulta fundamental en su amplia utilización industrial (**reciclado**).

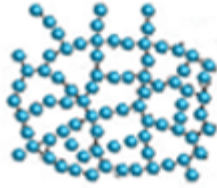
Los termoplásticos se caracterizan **por su carácter semicristalino**, es decir, estén constituidos por dos fases: una amorfa y otra cristalina. En condiciones especiales del proceso de solidificación también es posible, en ciertos materiales, conformar **termoplásticos completamente amorfos** (vidrios poliméricos).

Ejemplos: **Polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo, polietilentereftalato, poliamidas, etc.**



Clasificación física de los polímeros

Termoestable



Presentan un **comportamiento contrario a los termoplásticos**. Están constituidos por **macromoléculas entrecruzadas** que no pueden ni fundir ni disolverse. **No son reciclables**.

Para su producción, se parte generalmente de materias primas de carácter líquido o sólidas solubles, de peso molecular más bien bajo. El entrecruzamiento se puede conseguir calentando, con o sin presión, o mediante reacciones químicas con aditivos y adecuadas condiciones de moldeo.

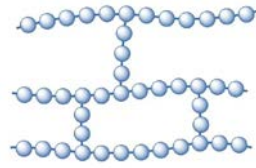
Los productos resultantes tienen **alto peso molecular**, cadenas entrecruzadas de carácter tridimensional, muy resistentes a los solventes. **Sólo pueden romperse por destrucción química de los puntos de entrecruzamiento**.

Ejemplos: **Resinas fenólicas, resinas epoxi, poliuretanos, etc.** Son empleados en la fabricación de barnices, pinturas, adhesivos y como matriz en materiales compuestos



Clasificación física de los polímeros

Elastómeros o Cauchos



Contienen **cadena entrecruzada**. El entrecruzamiento en los elastómeros **no es tan denso como en los materiales termoestables** y por ello presentan una **elevada movilidad** de segmentos **por encima** de una temperatura característica (**temperatura de transición vítrea, T_g**).

La característica fundamental de los elastómeros es que se **deforman rápidamente si se les aplica una fuerza** y se recuperan de forma casi instantánea cuando cesa esta. Las deformaciones pueden ser de hasta diez veces.

Si el material se encuentra estirado sin llegar a la rotura, cuando se deja de aplicar la tensión recupera su forma original, y vuelve al estado de equilibrio.

En el caso del caucho natural la reacción de vulcanización se provoca añadiendo ciertas sustancias, por ejemplo azufre, que contribuyen a formar los puentes intermoleculares.

Ejemplos: **Siliconas, caucho natural, caucho butadieno-estireno.**



Clasificación física de los polímeros

Elastómeros termoplásticos

Variedad de elastómeros que **no presentan entrecruzamiento químico**. Son polímeros cuya unidad repetitiva contiene un **segmento rígido** (con una temperatura de transición vítrea moderadamente elevada) y un **segmento blando** (con una temperatura de transición vítrea relativamente baja). Por debajo de la temperatura de transición vítrea las secuencias duras y blandas son incompatibles y por tanto están separadas, de manera que **el segmento rígido actúa como si fuera un punto de entrecruzamiento**.

Estos materiales **combinan las características de procesamiento de los termoplásticos con las propiedades físicas propias de los cauchos vulcanizados**, presentando ciertas ventajas sobre estos últimos. Por ejemplo los cauchos de origen natural o sintético, una vez vulcanizados no pueden ablandarse o fundirse, lo que impide que el material se pueda reprocesar. Sin embargo, los elastómeros termoplásticos pueden ablandarse repetidamente por calentamiento a la temperatura de moldeo, y los materiales de desecho u otras piezas se pueden reprocesar fácilmente.

Ejemplos: **TPU (Poliuretano termoplástico)**, **SEBS (Estireno-etileno-butileno-estireno)**



Clasificación física de los polímeros

Propiedades de algunos termoplásticos

Tabla 16-2 Propiedades de termoplásticos seleccionados

	Resistencia a la tensión (MPa)	% alargamiento	Módulo elástico (MPa)	Densidad (g/cm ³)	Impacto Izod (J/cm)
Poliétileno (PE):					
Baja densidad	21	800	276	0.92	4.9
Alta densidad	38	130	1241	0.96	2.2
Peso molecular ultraalto	48	350	690	0.934	16.2
Cloruro de polivinilo (PVC)	62	100	4140	1.40	
Polipropileno (PP)	41	700	1517	0.90	0.5
Poliestireno (PS)	55	60	3103	1.06	0.2
Poliacrilonitrilo (PAN)	62	4	4000	1.15	2.6
Polimetilmetacrilato (PMMA) (acrílico, plexiglás)	83	5	3100	1.22	0.3
Policlorotrifluoroetileno	41	250	2070	2.15	1.4
Politetrafluoroetileno (PTFE, teflón)	48	400	550	2.17	1.6
Polioximetileno (POM) (acetal)	83	75	3590	1.42	1.2
Poliamida (PA) (nylon)	83	300	3450	1.14	1.1
Poliéster (PET)	72	300	4140	1.36	0.3
Policarbonato (PC)	76	130	2760	1.20	8.6
Poliimida (PI)	117	10	2070	1.39	0.8
Polietereterketona (PEEK)	70	150	3790	1.31	0.9
Sulfuro de polifenileno (PPS)	66	2	3310	1.30	0.3
Sulfona de poliéter (PES)	84	80	2410	1.37	0.9
Poliamidaimida (PAI)	186	15	5030	1.39	2.2

Gran variedad de
materiales y
propiedades

Clasificación física de los polímeros

Temperaturas de interés en materiales termoplásticos

Tabla 16-5 Intervalos de temperatura de fusión, de transición vítrea y de procesamiento (°C) para polímeros termoplásticos y elastómeros seleccionados

Polímero	Intervalo de temperatura de fusión	Intervalo de temperatura de transición vítrea (T_v)	Intervalo de temperatura de procesamiento
Polímeros por adición			
Poliétileno de baja densidad (LD)	98–115	–90 a –25	149–232
Poliétileno de alta densidad (HD)	130–137	–110	177–260
Cloruro de polivinilo	175–212	87	
Polipropileno	160–180	–25 a –20	190–288
Poliestireno	240	85–125	
Poliacrilonitrilo	320	107	
Politetrafluoroetileno (teflón)	327		
Policlorotrifluoroetileno	220		
Polimetilmetacrilato (acrílico)		90–105	
Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS)	110–125	100	177–260
Polímeros por condensación			
Acetal	181	–85	
6,6-nylon	243–260	49	260–327
Acetato de celulosa	230		
Policarbonato	230	149	271–300
Poliéster	255	75	
Poliétileno tereftalato (PET)	212–265	66–80	227–349
Elastómeros			
Silicona		–123	
Polibutadieno	120	–90	
Policloropreno	80	–50	
Poliisopreno	30	–73	

Gran variedad de materiales y propiedades

Clasificación física de los polímeros

Propiedades de algunos termoplásticos

Tabla 16-2 Propiedades de termoplásticos seleccionados

	Resistencia a la tensión (MPa)	% alargamiento	Módulo elástico (MPa)
Poliétileno (PE):			
Baja densidad	21	800	276
Alta densidad	38	130	1241
Peso molecular ultraalto	48	350	690
Cloruro de polivinilo (PVC)	62	100	4140
Polipropileno (PP)	41	700	1517
Poliestireno (PS)	55	60	3103
Poliacrilonitrilo (PAN)	62	4	4000
Polimetilmetacrilato (PMMA) (acrílico, plexiglás)	83	5	3100
Policlorotrifluoroetileno	41	250	2070
Politetrafluoroetileno (PTFE, teflón)	48	400	550
Polioximetileno (POM) (acetal)	83	75	3590
Poliamida (PA) (nylon)	83	300	3450
Poliéster (PET)	72	300	4140
Policarbonato (PC)	76	130	2760
Poliimida (PI)	117	10	2070
Polietereterketona (PEEK)	70	150	3790
Sulfuro de polifenileno (PPS)	66	2	3310
Sulfona de poliéter (PES)	84	80	2410
Poliamidaimida (PAI)	186	15	5030

Propiedades de algunos termoestables

Tabla 16-11 Propiedades de polímeros termoestables comunes

	Resistencia a la tensión (MPa)	% elongación	Módulo elástico (MPa)
Fenólicos	62	2	9
Aminas	69	1	11
Poliésteres	90	3	5
Epóxicos	103	6	4
Uretanos	69	6	
Silicones	28	0	8

Propiedades de algunos cauchos

Tabla 16-9 Propiedades de elastómeros seleccionados

	Resistencia a la tensión (MPa)	% de alargamiento
Polisopreno	21	800
Polibutadieno	24	
Poliisobutileno	28	350
Policloropreno	24	800
Butadieno-estireno	21	2000
Butadieno-acrilonitrilo	5	400
Siliconas	7	700
Elastómeros termoplásticos	35	1300

5. Entre el orden y el desorden

5.1. Los polímeros plásticos

5.2. La matriz polimérica

5.2.1. Arquitectura de las cadenas

5.2.2. Una clasificación física de los polímeros

5.3. El estado sólido de los polímeros semicristalinos

5.3.1. Cristalización desde una disolución. Laminillas Cristalinas

5.3.2. Cristalización desde el fundido. Esferulitas

5.3.3. Parámetros fundamentales que caracterizan la estructura de un polímero semicristalino

5.4. Caracterización de los polímeros semicristalinos

5.4.1. Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD). Caracterización de la celdilla unidad

5.4.2. Difracción de Rayos X a ángulos bajos (SAXD). Caracterización de laminillas y fase amorfa

5.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

5.4. 4. Determinación del índice de cristalinidad

5.5. Transiciones térmicas en los polímeros

5.5.1. La fusión

5.5.2. La transición vítrea

5.5.3. Relajaciones secundarias

5.6. Propiedades mecánicas de los polímeros

El estado sólido de los polímeros semicristalinos

El polietileno

El polietileno: $-[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n-$ es el polímero industrial más sencillo, con un mayor volumen de ventas y un ejemplo característico generalizable a otros materiales.

MODELO DE ESTUDIO PARA POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

Diferentes tipos de Polietilenos

	Ramificaciones cortas Por cada 1000 carbonos	Ramificaciones largas en cada cadena (longitud 200-300 carbonos)
Polietileno de baja densidad (LDPE)	15-25	3-7
Polietileno de alta densidad (HDPE)	0-5	0



Clasificación física de los polímeros

Propiedades Polietilenos

	Temperatura de fusión (°C)	Densidad (kg/m ³)	Módulo de Elasticidad: E (MPa)
Polietileno de baja densidad (LDPE)	105-115	910-930	≈250
Polietileno de alta densidad (HDPE)	130-140	940-970	≈900

Objetivo: Entender las diferencias previas en términos de la estructura

Formula Química + Disposición atómica en estado sólido



Propiedades Físicas

Objetivo: Entender las diferencias previas en términos de la estructura

Esquema:

1. Definición de polímero semicristalino. Ejemplos
2. ¿Cómo cristalizan los polímeros?
3. Parámetros fundamentales para describir la estructura
4. Técnicas Experimentales
5. Propiedades

Polímeros Semicristalinos

Polímeros semicristalinos

Materiales que presentan al menos dos fases; una ordenada (cristalina) y otra desordenada (amorfa).

La posibilidad de modificar la proporción de fase cristalina y fase amorfa da lugar a una versatilidad en las propiedades

Ejemplos de polímeros semicristalinos

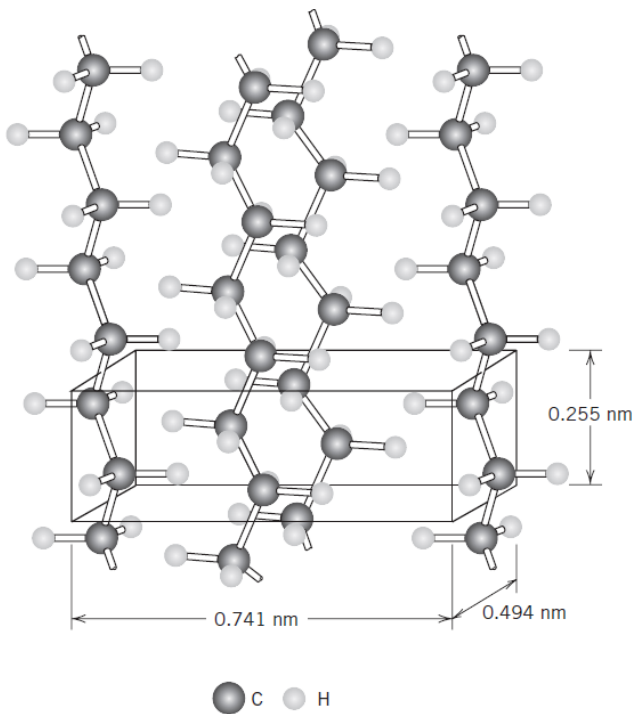
Polietileno	Bolsas, aislantes cables, tuberías, films
Polipropileno	Objetos moldeados y aplicaciones similares al PE
Copolímeros de etileno	Bolsas, films invernaderos, etc



Polímeros semicristalinos

Materiales que presentan al menos dos fases; una ordenada (cristalina) y otra desordenada (amorfa).

La posibilidad de modificar la proporción de fase cristalina y fase amorfa da lugar a una versatilidad en las propiedades



Polipropileno	Monoclínico	a=6.66 Å b=20.78 Å c=6.495 Å	$\alpha=90^\circ$ $\beta=99.62^\circ$ $\chi=90^\circ$
Polietilen tereftalato (PET)	Triclínico	a=4.56 Å b=5.96 Å c=10.75 Å	$\alpha= 98.5^\circ$ $\beta= 118^\circ$ $\chi= 112^\circ$

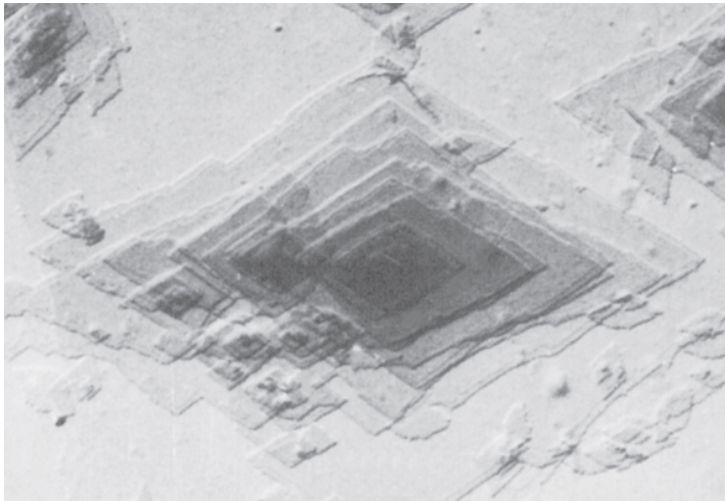
Celdilla unidad de algunos polímeros semicristalinos

Organización periódica del HDPE y definición de celdilla unidad ortorrómbica

Cristalización de los polímeros

A partir de una disolución

- El polímero se disuelve a alta temperatura en un disolvente adecuado
- Posteriormente se solidifica enfriando la disolución o bien dejando evaporar el disolvente.



Micrografía Electrónica de un monocristal de Polietileno x20000. A. Keller, D. Turubull, Editors, Growth and Perfection of Crystals. General Electric Company y John Wiley and Sons, INC, 1958, p.498)

Modelo inicial

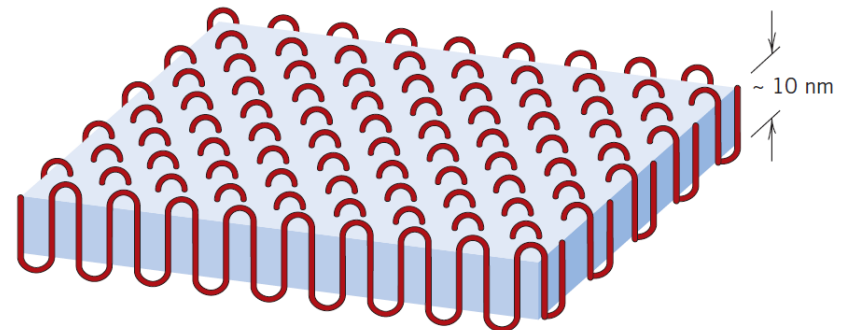
Polietileno:

Espesor laminilla=10-20 nm

Longitud Macromolecula extendida: 10^3 nm



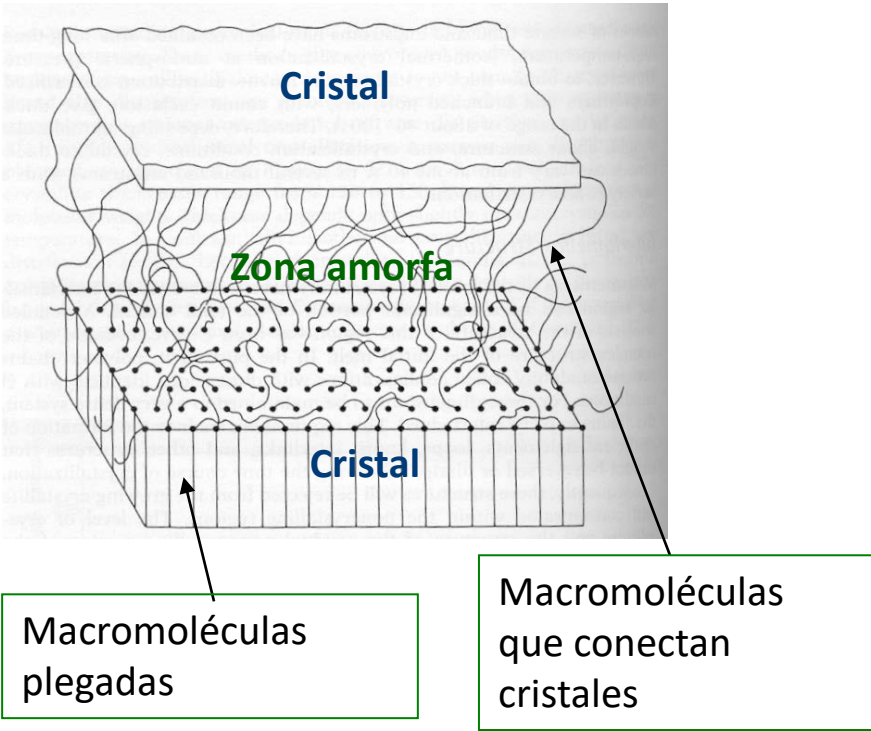
Plegamiento de las cadenas



Cristalización de los polímeros

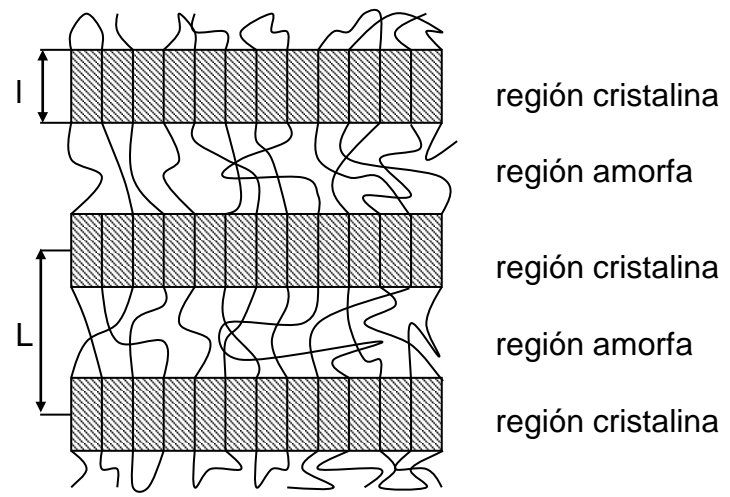
A partir de una disolución

Modelo actual



Zona entre laminillas: Región isotrópica

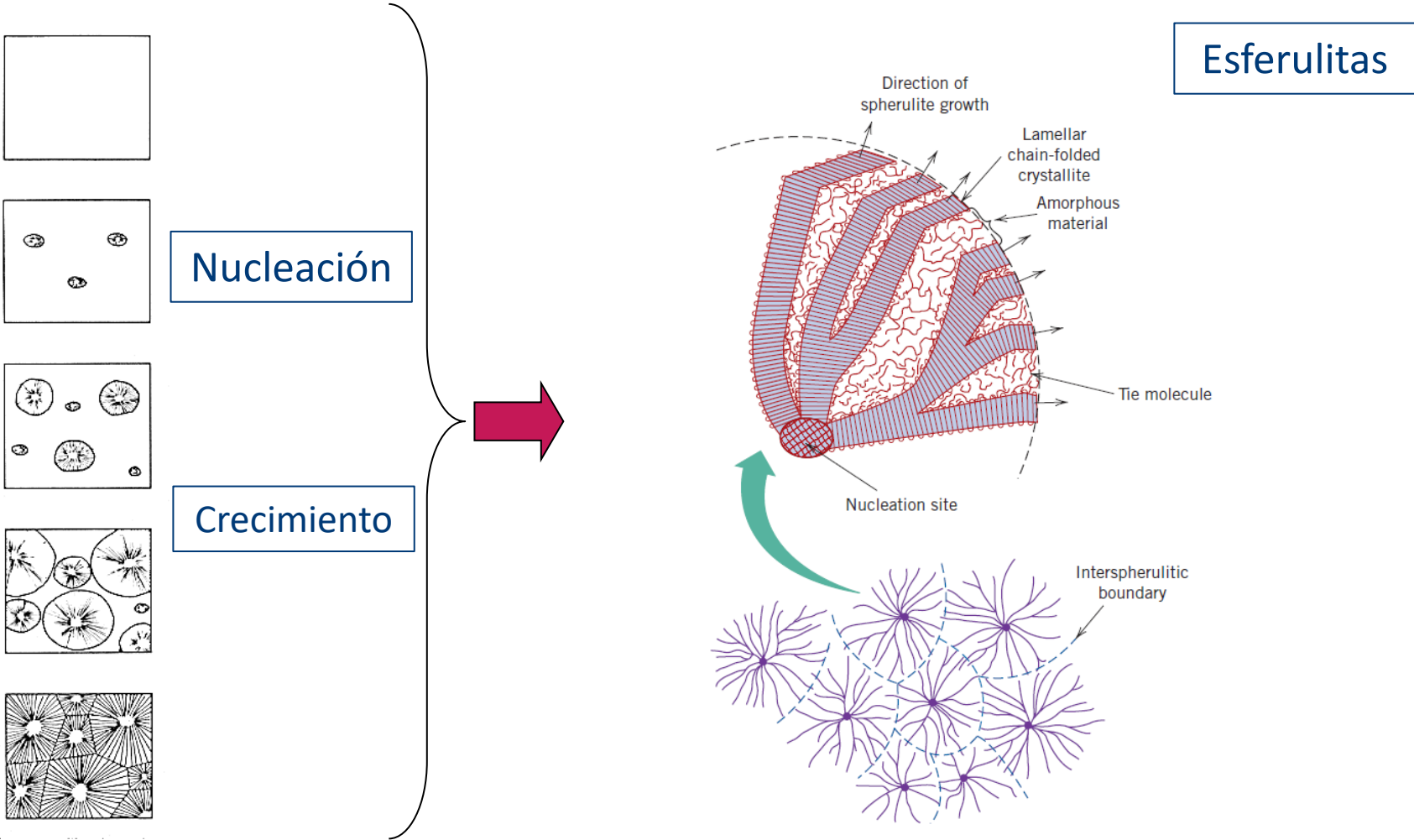
La secuencia parte cristalina parte amorfa es periódica y el periodo L , es característico en cada polímero.



Cristalización de los polímeros

Desde el fundido

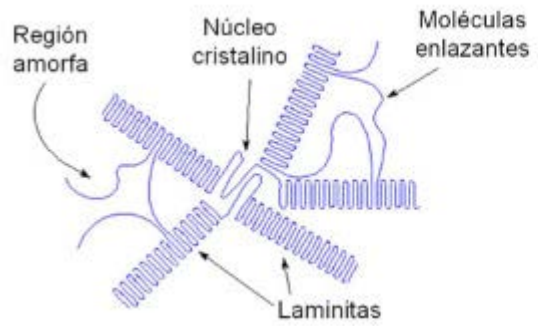
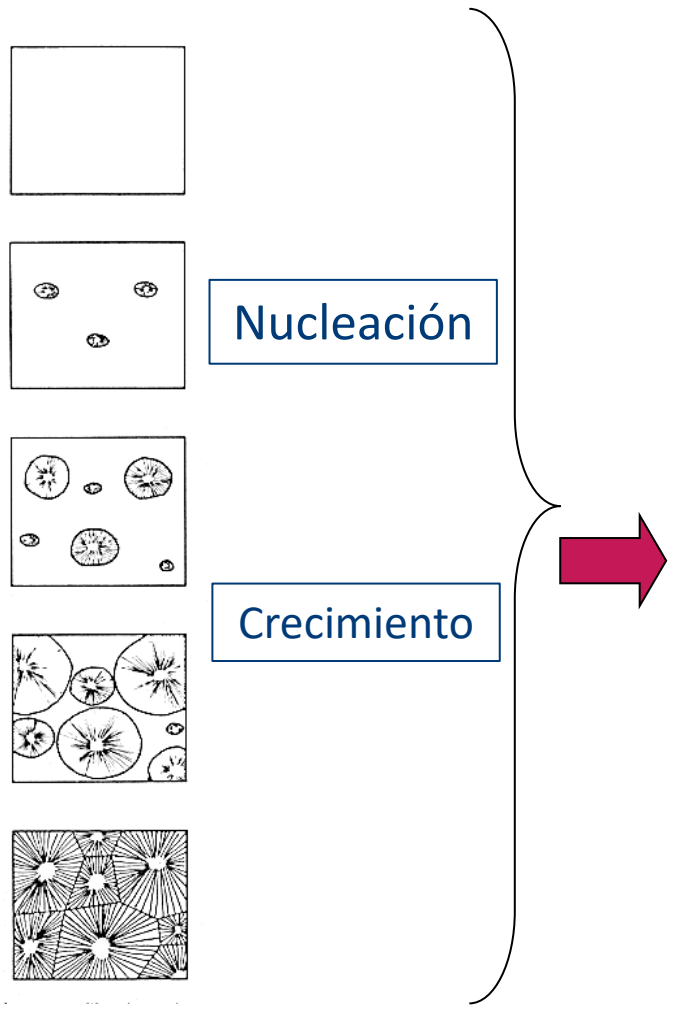
En estado fundido la viscosidad del medio dificulta que las cadenas (en ovillo en estado líquido) se organicen para crear cristales aislados.



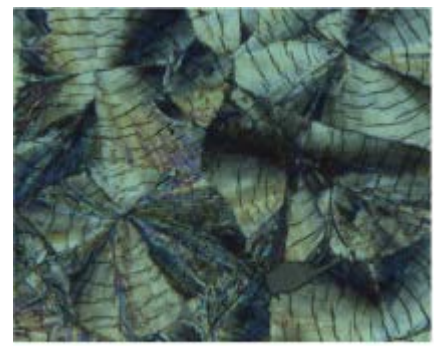
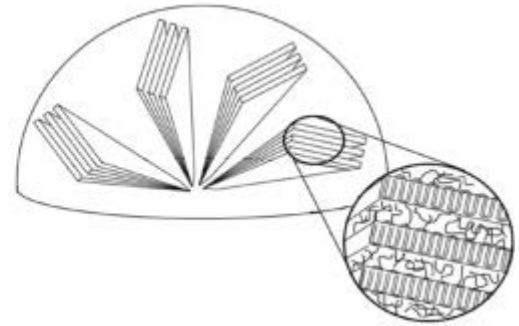
Cristalización de los polímeros

Desde el fundido

En estado fundido la viscosidad del medio dificulta que las cadenas (en ovillo en estado líquido) se organicen para crear cristales aislados.

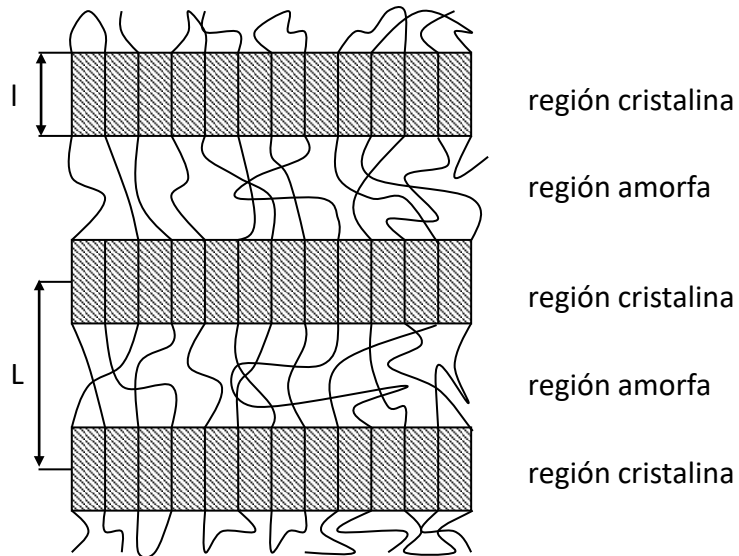


Esferulitas



Parámetros para definir la estructura

Modelo simplificado



Índice de Cristalinidad X_c

$$X_c = 100 \frac{\text{Masa de la fase cristalina}}{\text{Masa total de la muestra}}$$

Parámetros fundamentales que caracterizan la estructura

- Celdilla Unidad (Amstrongs)
- Periodo interlaminar; L (nm)
- Espesor de las Laminillas; l (nm)
- Tamaño de las Esferulitas (μm)
- Índice de Cristalinidad X_c : Proporción de fases

5. Entre el orden y el desorden

5.1. Los polímeros plásticos

5.2. La matriz polimérica

5.2.1. Arquitectura de las cadenas

5.2.2. Una clasificación física de los polímeros

5.3. El estado sólido de los polímeros semicristalinos

5.3.1. Cristalización desde una disolución. Laminillas Cristalinas

5.3.2. Cristalización desde el fundido. Esferulitas

5.3.3. Parámetros fundamentales que caracterizan la estructura de un polímero semicristalino

5.4. Caracterización de los polímeros semicristalinos

5.4.1. Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD). Caracterización de la celdilla unidad

5.4.2. Difracción de Rayos X a ángulos bajos (SAXD). Caracterización de laminillas y fase amorfa

5.4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

5.4.4. Determinación del índice de cristalinidad

5.5. Transiciones térmicas en los polímeros

5.5.1. La fusión

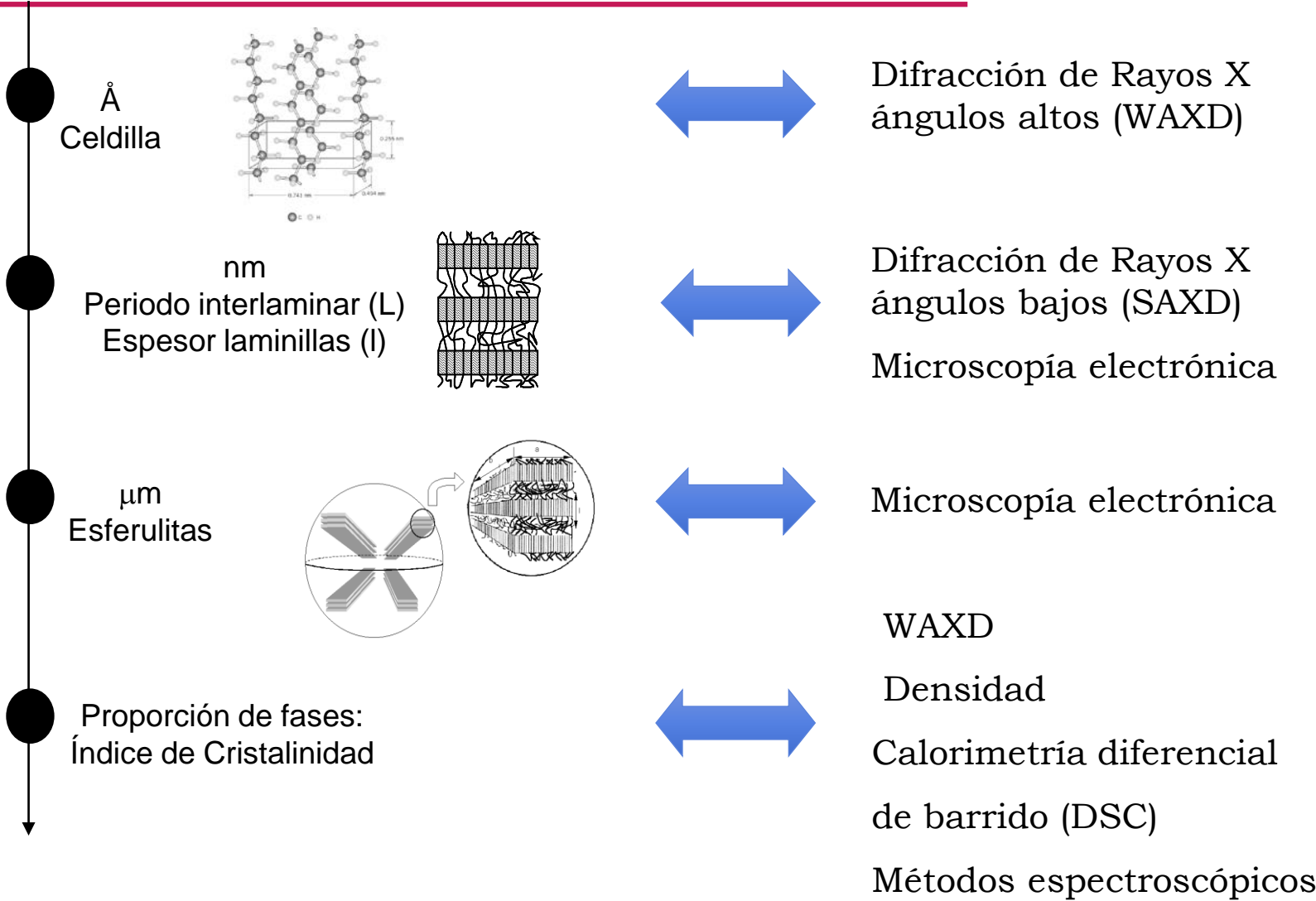
5.5.2. La transición vítrea

5.5.3. Relajaciones secundarias

5.6. Propiedades mecánicas de los polímeros

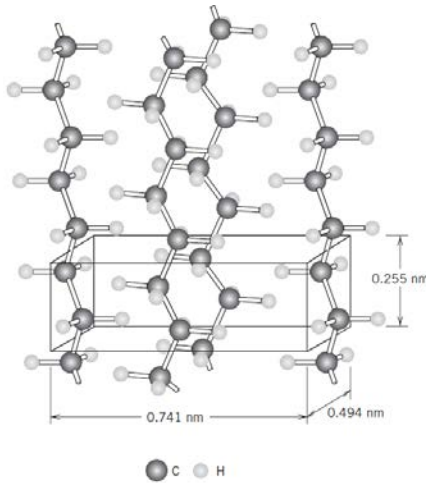
Técnicas experimentales

Tamaños



Difracción de Rayos X a ángulos altos (WAXD): Caracterización de la Celdilla Unidad

Å
Celdilla



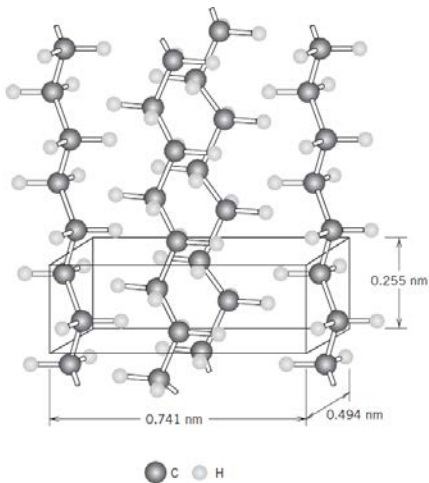
- Procedimientos análogos a los descritos en el capítulo segundo para la de estructuras cristalinas en materiales.
- Los cálculos son más complejos que los empleados en cristales inorgánicos:
 - Múltiples átomos por celdilla
 - Elementos atómicos de bajo peso atómico
 - Dificultades para obtener monocristales

• En equipos de difracción de rayos X convencionales es difícil obtener otra información aparte que la que caracteriza la celdilla unidad (simetría+dimensiones)

- Otras posibilidades
 - Radiación sincrotrón (Rayos X)
 - Difracción de Neutrones

Difracción de Rayos X a ángulos altos (WAXD): Caracterización de la Celdilla Unidad

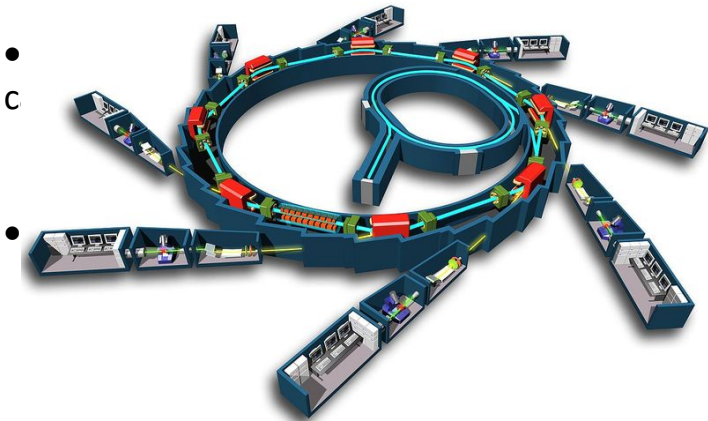
Å
Celdilla



- Procedimientos análogos a los descritos en el capítulo segundo para la de estructuras cristalinas en materiales.

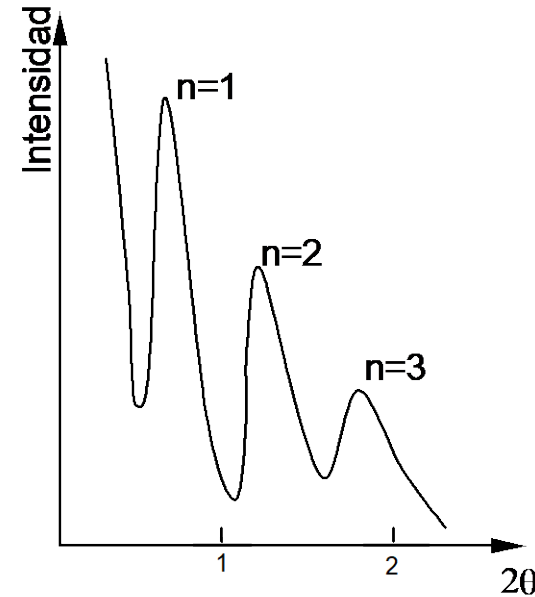
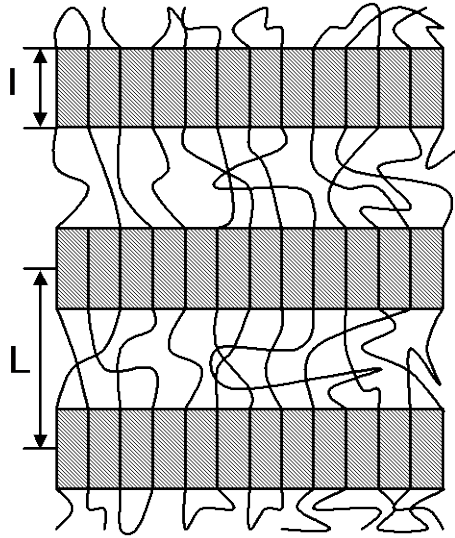
- Los cálculos son más complejos en materiales inorgánicos:

- Múltiples átomos
- Elementos atómicos
- Dificultades por



En estos materiales es difícil obtener otra información aparte que la que se obtiene por difracción (por ejemplo, por resonancia magnética nuclear)

Difracción de Rayos X a ángulos bajos (SAXD): periodo interlaminar



Polímeros: Otras situaciones periódicas aparte de la asociada a la celdilla unidad



Laminillas Cristalinas

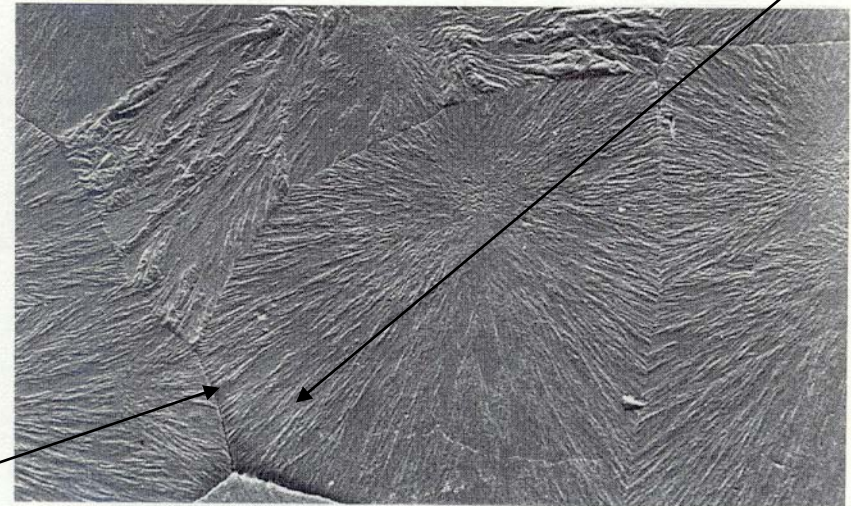
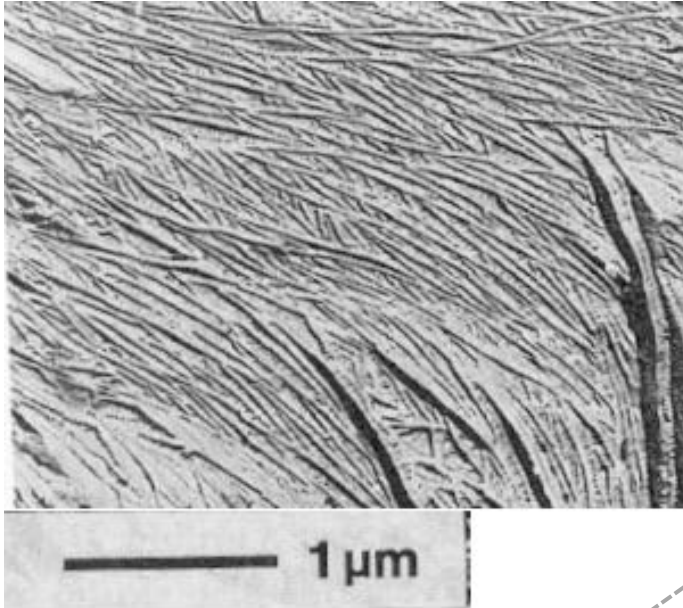
$$2L\sin\theta = n\lambda$$

$$\lambda = 1.54 \text{ \AA} \text{ y } L = 200 \text{ \AA}$$

θ : Varía entre 0 y 3 grados

Determinación de L

Microscopia electrónica + ataque químico: Laminillas Cristalinas y Esferulitas



Laminillas
cristalinas

Límite entre
esferulitas

Esferulitas en Polietileno x 4000

Medidas del índice de cristalinidad en polímeros semicristalinos:

Densidad

La densidad de un compuesto cristalino se encuentra comprendida entre la del mismo material totalmente amorfo y la del totalmente cristalino

$$X_c = 100 \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_c - \rho_a)}$$

ρ_c densidad del material cristalino



Calculado a partir de la estructura de la fase cristalina

ρ_a densidad del material amorfo



Medida directa si es posible preparar el material amorfo.

Extrapolación

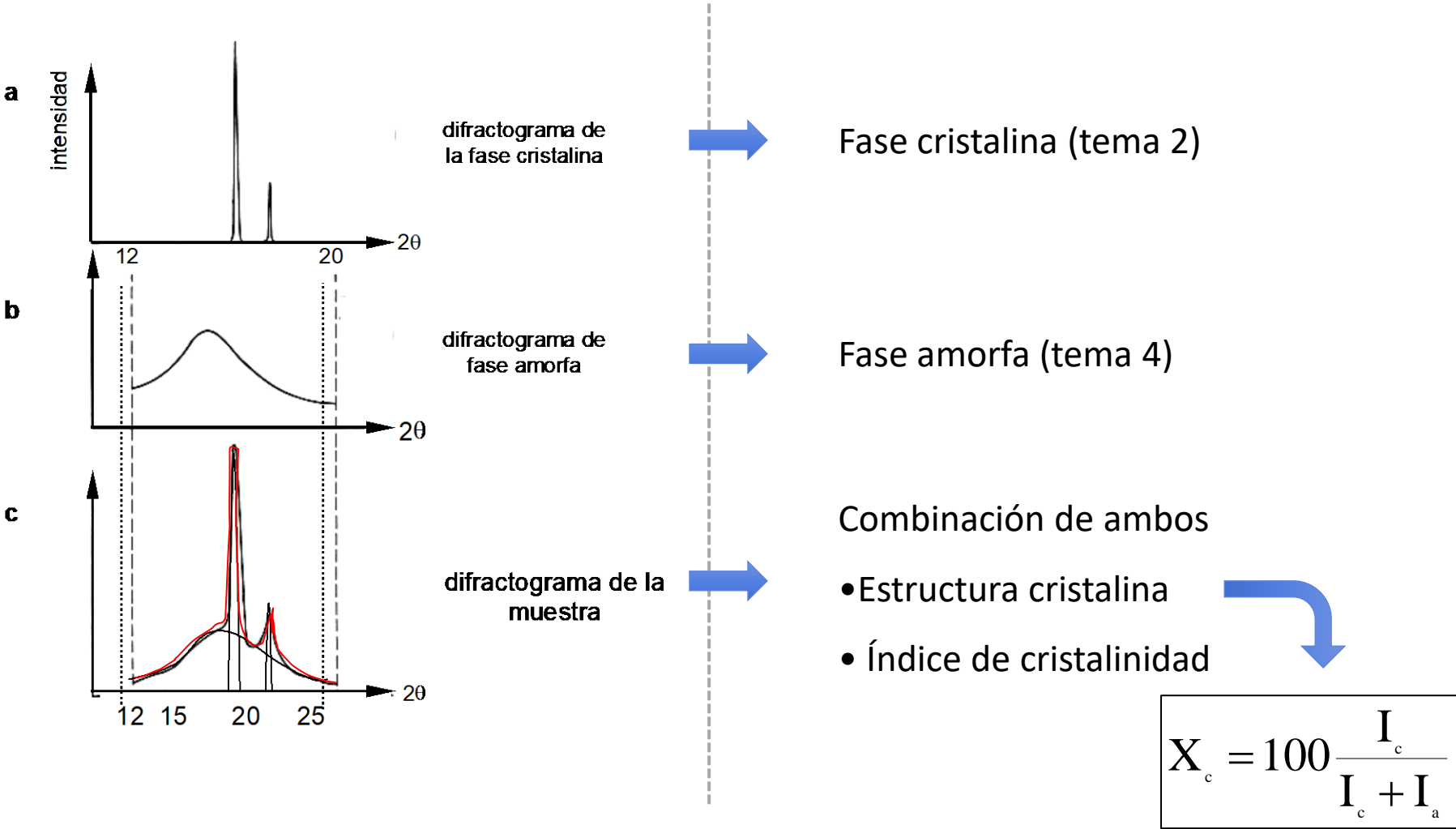
ρ densidad del material bajo estudio



Medida en el laboratorio

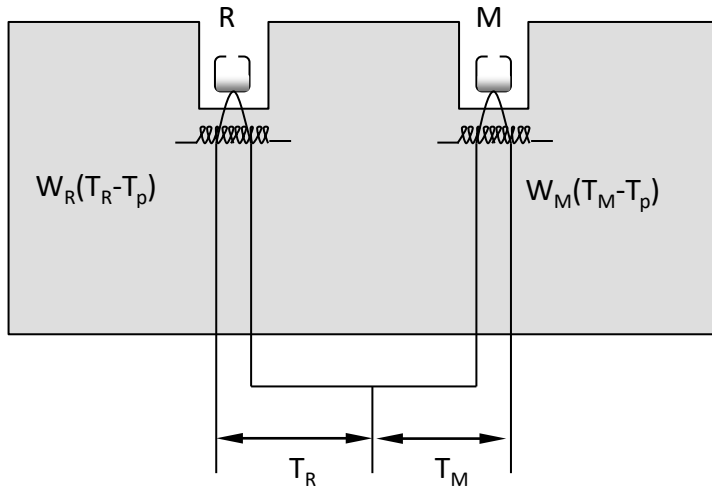
Medidas del índice de cristalinidad en polímeros semicristalinos:

Difracción de Rayos X a ángulos altos (WAXD)



Medidas del índice de cristalinidad en polímeros semicristalinos:

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)



$$E_M = W_M(T_M - T_p)$$

$$E_R = W_R(T_R - T_p)$$

Se registra $\Delta E = E_M - E_R$

W_M y W_R : constantes del sistema que dependen del material muestra y referencia.

T_M , T_R y T_p : temperaturas de la muestra la referencia y la programada.

E_M y E_R : energías suministradas por las resistencias.

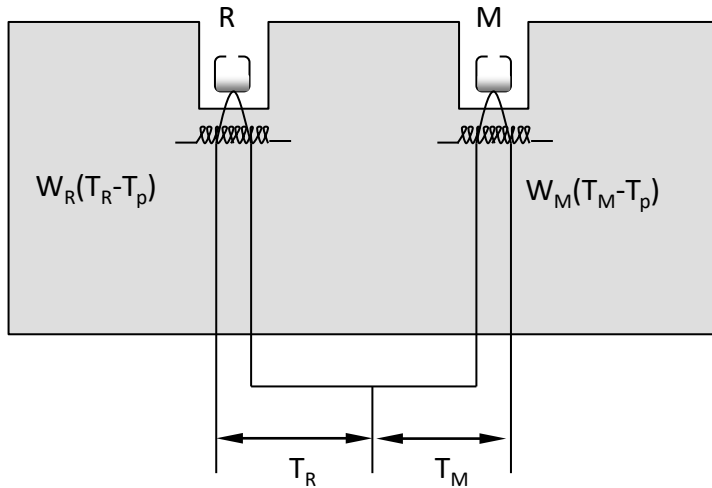
R=Referencia; libre de transiciones en el rango de temperaturas bajo estudio

M=Muestra

$T_p(t)$ = Temperatura programada: Programa lineal de temperaturas

Medidas del índice de cristalinidad en polímeros semicristalinos:

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)



$$E_M = W_M(T_M - T_p)$$

$$E_R = W_R(T_R - T_p)$$

Se registra $\Delta E = E_M - E_R$

W_M y W_R : constantes del sistema que dependen del material muestra y referencia.

T_M , T_R y T_p : temperaturas de la muestra, la referencia y la programada.

E_M y E_R : energías suministradas por las resistencias.

R=Referencia; libre de transiciones en el rango de temperaturas bajo estudio

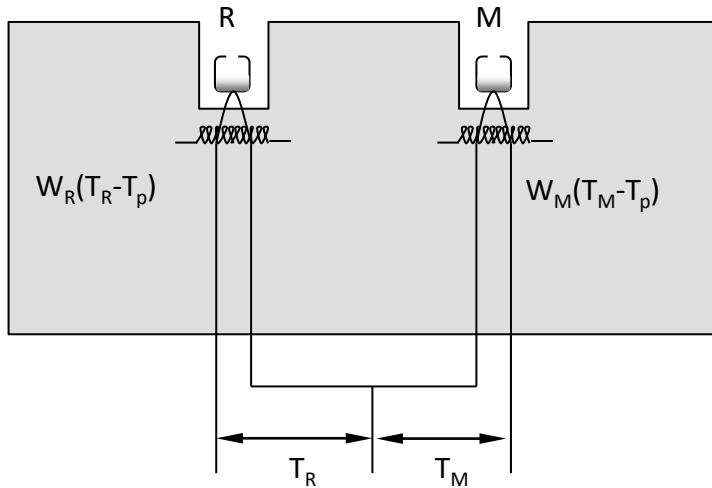
M=Muestra

$T_p(t)$ = Temperatura programada: Programa lineal de temperaturas



Medidas del índice de cristalinidad en polímeros semicristalinos:

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)



$$E_M = W_M(T_M - T_p)$$

$$E_R = W_R(T_R - T_p)$$

Se registra $\Delta E = E_M - E_R$

W_M y W_R : constantes del sistema que dependen del material muestra y referencia.

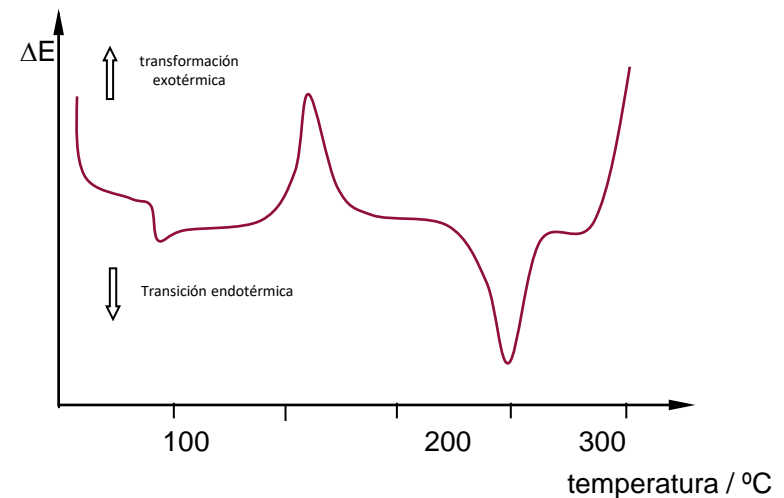
T_M , T_R y T_p : temperaturas de la muestra la referencia y la programada.

E_M y E_R : energías suministradas por las resistencias.

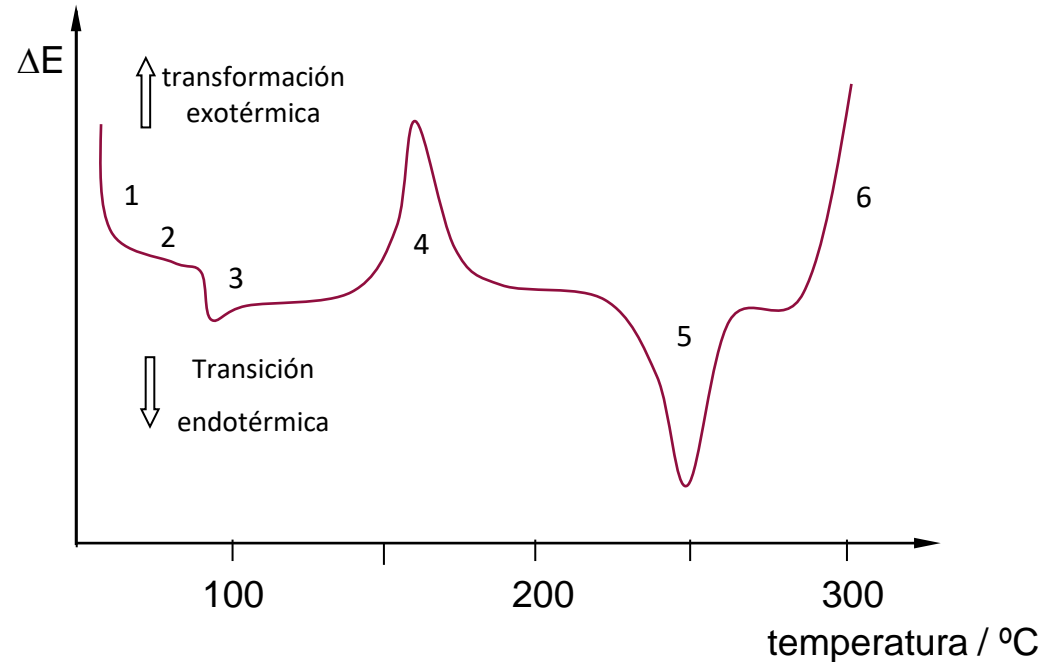
R=Referencia; libre de transiciones en el rango de temperaturas bajo estudio

M=Muestra

$T_p(t)$ = Temperatura programada: Programa lineal de temperaturas

Termograma

Comportamiento genérico de un polímero semicristalino en una experiencia DSC



- 1) Deflexión inicial proporcional a la capacidad calorífica de la muestra
- 2) Parte de la curva sin efectos térmicos (línea de base)
- 3) Transición vítrea de la fase amorfa
- 4) Pico de cristalización
- 5) Pico de fusión de la fase cristalina
- 6) Comienzo de la degradación

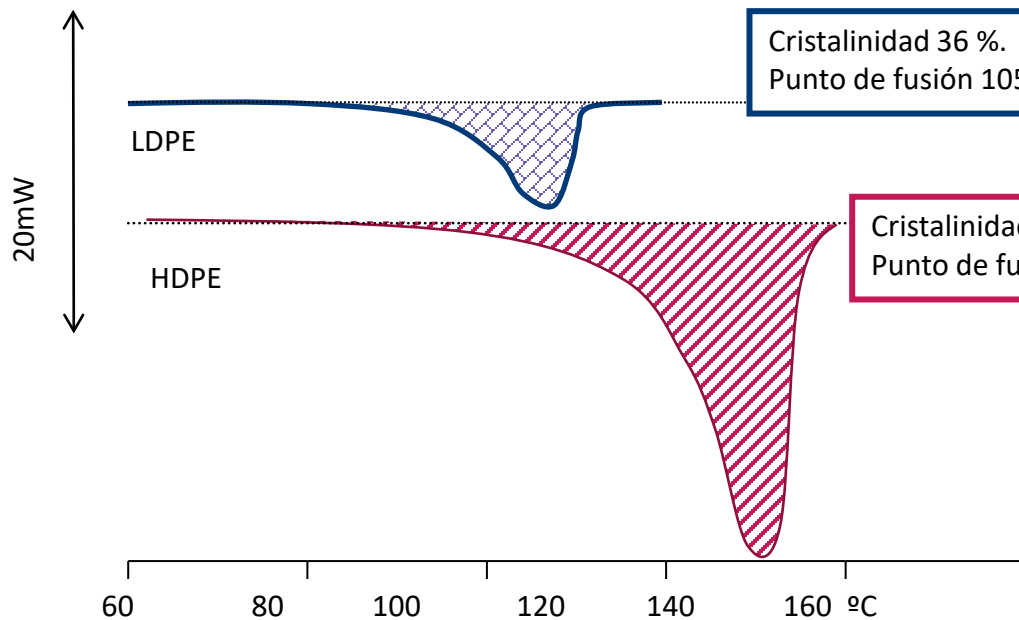
Se detectan todos aquellos procesos que tengan asociados una variación en el aporte de energía a la muestra

Determinación de la cristalinidad mediante DSC

$$X_c = 100 \frac{\Delta E_f}{\Delta E_c}$$

ΔE_f energía de fusión del material cristalino. Curva DSC

ΔE_c energía de fusión del mismo material totalmente cristalino.
Extrapolación o Bibliografía



LDPE

$$\Delta E_f = 103 \text{ J/g}$$

$$\Delta E_c = 288 \text{ J/g}$$

HDPE

$$\Delta E_f = 184 \text{ J/g}$$

$$\Delta E_c = 288 \text{ J/g}$$

Difracción de Rayos X a ángulos en Polietileno

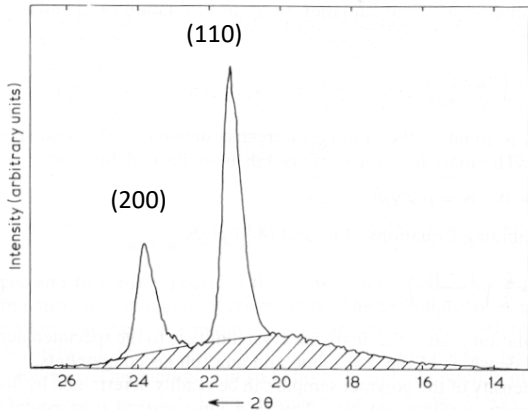
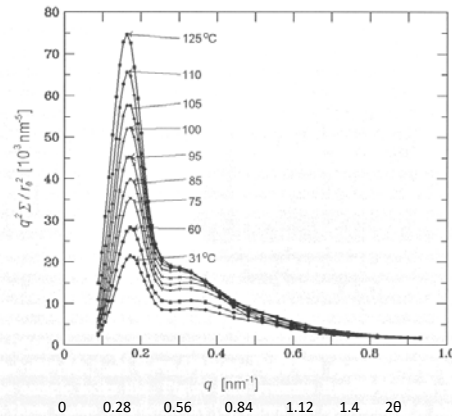


Fig. 4.18 WAXS curves for a medium-density polyethylene. The intensity of scattering is plotted as a function of 2θ. The amorphous hump is shaded.

Difracción de Rayos X a ángulos bajos en LDPE

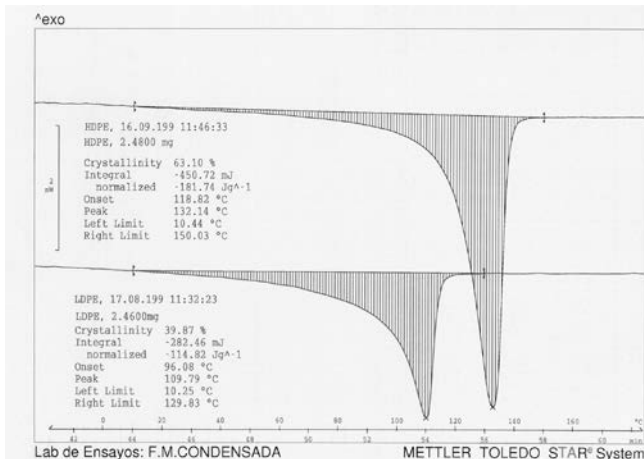


$$L = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta}$$

$$\theta_{\text{max}} \approx 0.28 \Rightarrow L = 32 \text{ nm}$$

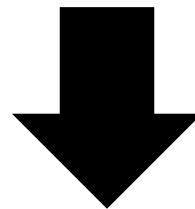
Fig. 4.8. SAXS curves measured for a sample of PE ('Lupolen 6011') after completion of the primary crystallization at 125 °C, and at the indicated temperatures during a subsequent cooling [32],[33]

Calorimetría diferencial de Barrido. LDPE y HDPE



Resultados Experimentales Comparativos: LDPE-HDPE

Parámetros fundamentales	LDPE	HDPE
Celdilla	Ortorrómbica $a=7.4 \text{ \AA}$, $b=4.9 \text{ \AA}$, $c=2.5 \text{ \AA}$	Ortorrómbica $a=7.4 \text{ \AA}$, $b=4.9 \text{ \AA}$, $c=2.5 \text{ \AA}$
Periodo Interlaminar	150 - 250 \AA	195 - 420 \AA
Espesor Laminillas	60 - 100 \AA	130 - 280 \AA
Tamaño esferulitas	4 - 20 μm	10 - 50 μm
Índice Cristalinidad	$\approx 40\%$	$\approx 65\%$



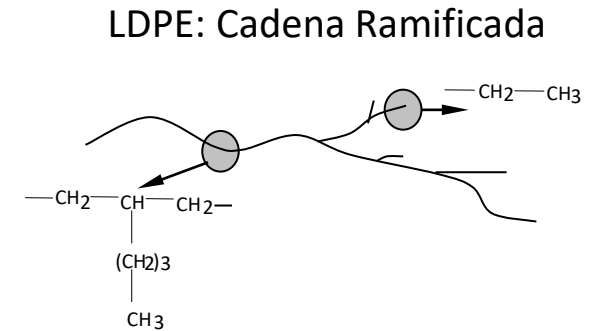
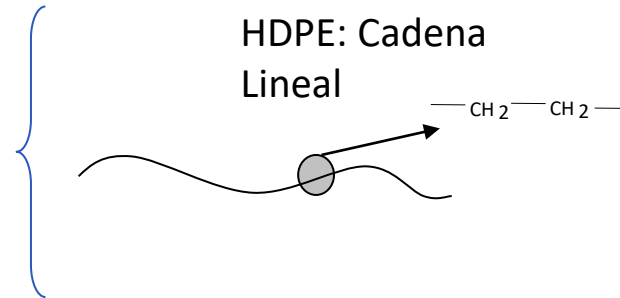
Se pueden intuir algunas propiedades físicas elementales:

Resultados Experimentales Comparativos: LDPE-HDPE

Arquitectura molecular



Estado Sólido



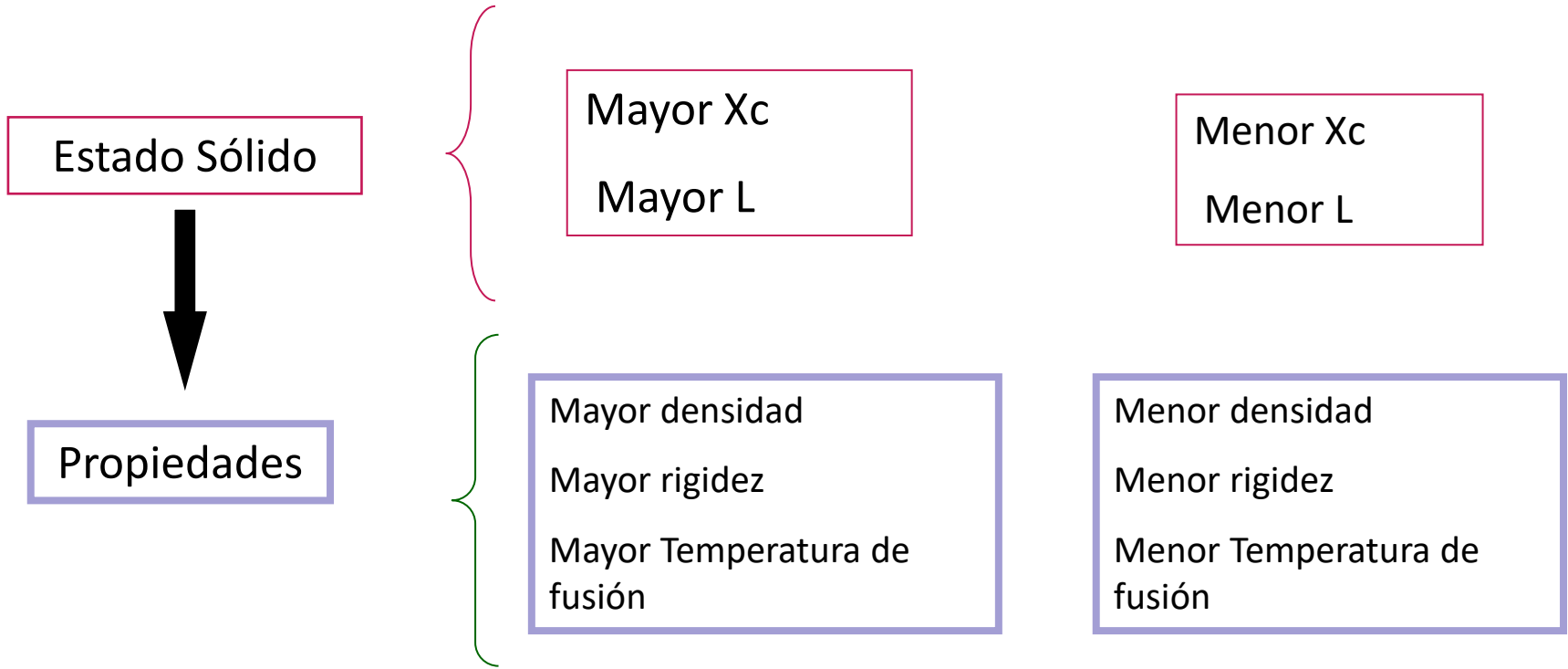
CRISTALIZA CON MAYOR FACILIDAD

Mayor X_c
Mayor L

MÁS DIFÍCIL QUE SE ORDENE

Menor X_c
Menor L

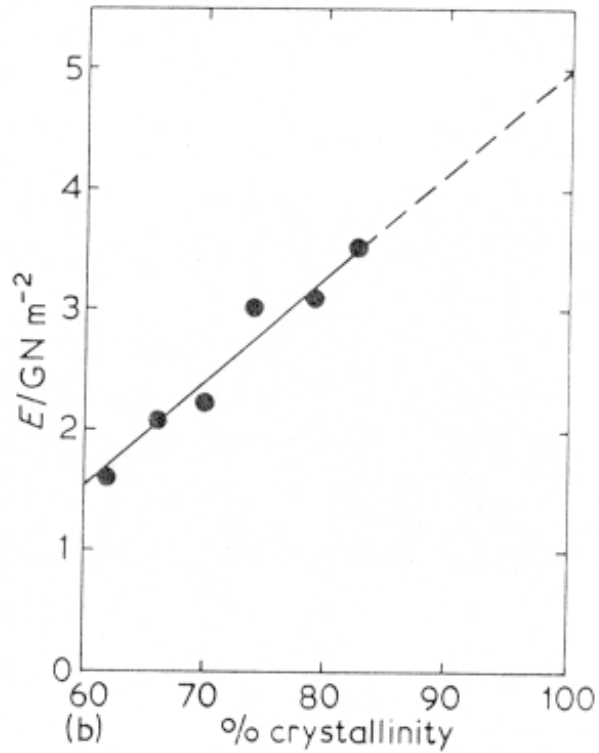
Resultados Experimentales Comparativos: LDPE-HDPE



VALORES EXPERIMENTALES	Temperatura de fusión (°C)	Densidad (kg/m ³)	Módulo de Elasticidad: E Mpa)
Polietileno de baja densidad ($X_c \downarrow \rho \downarrow$)	105-115	910-930	≈ 250
Polietileno de alta densidad ($X_c \uparrow \rho \uparrow$)	130-140	940-970	≈ 900

Resultados Experimentales Comparativos: LDPE-HDPE

Módulo de elasticidad frente a la cristalinidad para el polietileno



taken from Wang, *J. Appl. Phys.*, **44** (1973) 4052).

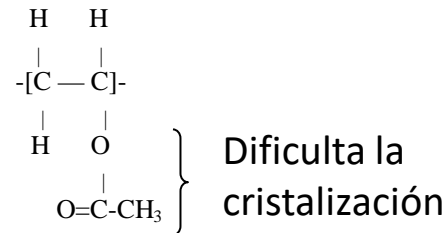
Los polímeros frente al inconveniente de su baja temperatura de fusión presentan la ventaja de poder modificar su cristalinidad y con eso sus propiedades macroscópicas



Ejemplo 1. Invernaderos; Plásticos adaptables a una estructura metálica, Materiales flexibles (menos rígidos) y de mayor transparencia

Solución: FOMENTAR LA EXISTENCIA DE LA FASE AMORFA

Copolímeros etileno acetato de vinilo



Ejemplo 2. Materiales con propiedades intermedias

Solución 1: Mezclas LDPE+HDPE

Solución 2: Contenido intermedio de ramificaciones cortas LLDPE (polietileno lineal de baja densidad)

Estructura de las cadenas

Clasificación

Estructura de los polímeros semicristalinos

Propiedades de los polímeros semicristalinos

Estructura de las cadenas

- Alto peso molecular
- Cadenas de C, H, O, N...
- Plato de espaguetis
- Cadenas lineales, ramificadas o entrecruzadas

Clasificación

- Atendiendo a su origen : naturales y sintéticos.
- Dentro de los sintéticos atendiendo a su uso: commodity, técnicos y especiales
- Atendiendo a sus propiedades físicas: termoplásticos, termoestables, cauchos.

Estructura de los polímeros semicristalinos

- Celdilla unidad → DRX
- Periodo interlaminar y espesor laminillas → SAXD
- Esferulitas → SEM
- Cristalinidad → Densidad, DRX, DSC

Propiedades de los polímeros semicristalinos

Una mayor cristalinidad da lugar a:

- Mayor densidad
- Mayor temperatura de fusión
- Menor transparencia
- Mayor módulo de Young