

Materiales poliméricos (orgánicos)

- Capítulo 7 del temario (cap. 7 del libro de texto)
- Capítulo largo, pero mayoritariamente descriptivo:
 - ✓ **Síntesis / producción (secciones 7.2, 7.3)**
 - ✓ **Procesado (sección 7.5)**
 - ✓ **Tipos principales (secciones 7.6, 7.7, 7.8 y 7.9)**
 - ✓ **Propiedades mecánicas (secciones 7.10 y 7.11)**
 - ✓ **Selección de materiales poliméricos (sección 7.15)**
- las secciones 7.6, 7.7, 7.8 y 7.9 describen los grupos principales y algunos polímeros industriales representativos de cada grupo



Materiales poliméricos

- los conceptos básicos (estructura molecular, morfología, transición vítrea, reticulación, etc) están repartidos a lo largo del capítulo
- se complementan con los conceptos de nivel 0 del documento 00_01_01 y de esta presentación
 - ✓ **por tanto, repasar el 00_01_01 (morfología)**
- la materia del texto sirve sobre todo de base para cuestiones de comprensión y problemas



Materiales poliméricos

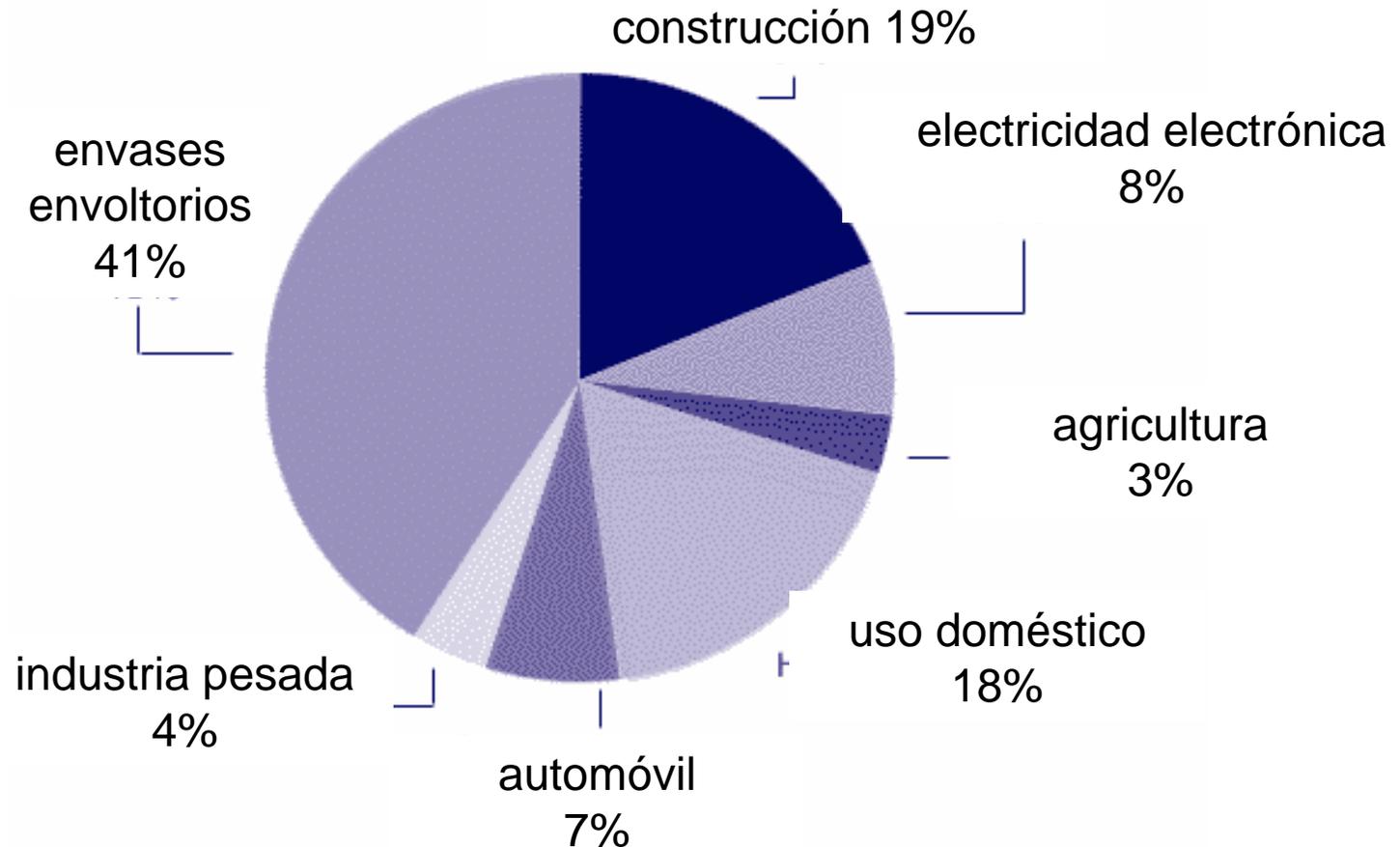
- Lo que hay que saber calcular en MatII
 - ✓ pesos moleculares promedio / grado de polimerización / reacciones de síntesis (secciones 7.2, 7.3, 7.6, 7.7, 7.8 y 7.9)
 - estequiometría
 - efectos térmicos
 - ✓ mezclas de polímeros / cargas (secciones 7.6, 7.7, 7.8 y 7.9)
 - ✓ viscosidad / flujo en procesado (sección 7.5)
 - viscosidad / esfuerzo / velocidad de deformación
 - ✓ propiedades mecánicas (secciones 7.10 y 7.11)
 - ✓ selección (básica) de materiales poliméricos (sección 7.15)



En todas partes en la sociedad actual



Uso por sectores en Europa

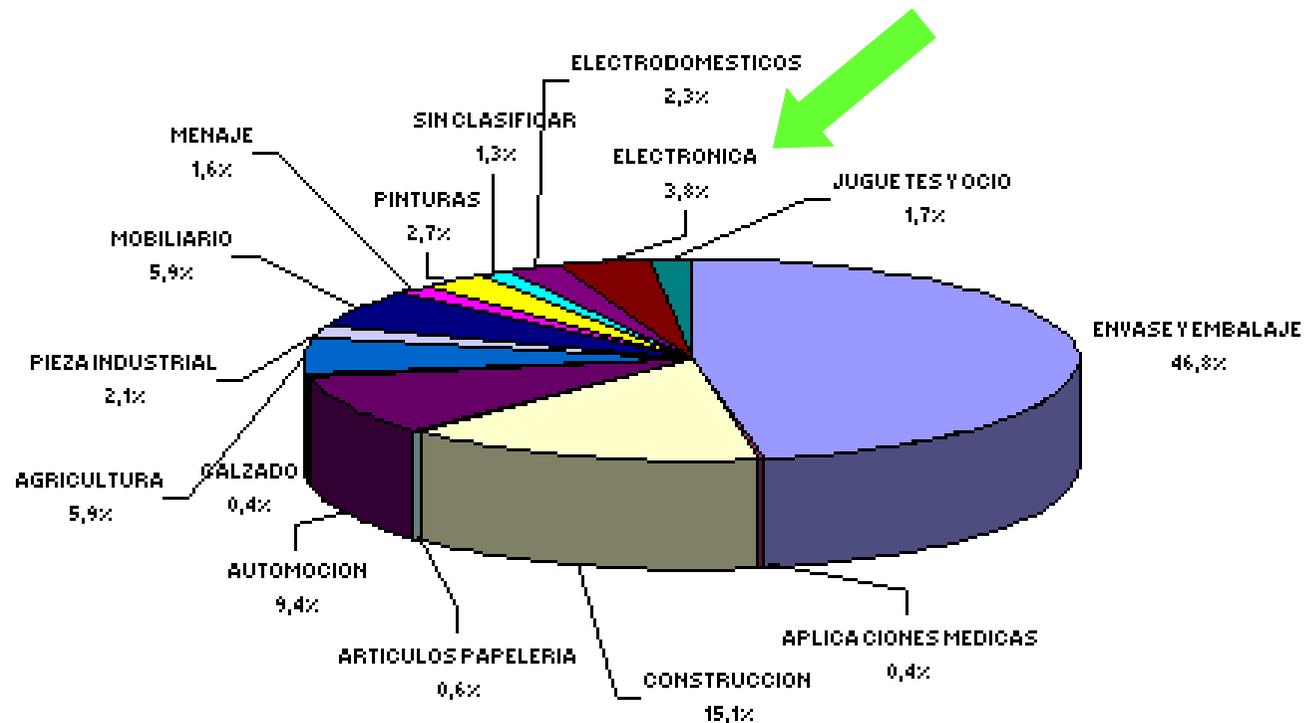


Total: 120 millones Tm/año



Mercado Plásticos España 2005

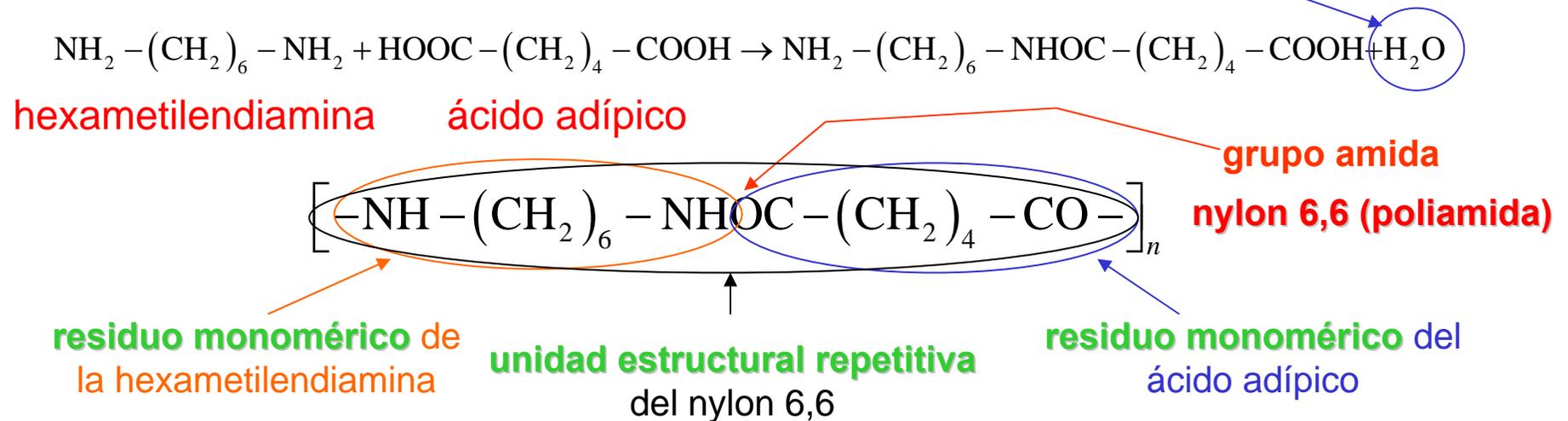
➤ Centro Español de Plásticos



Total: 4 millones Tm/año

Materiales poliméricos: polimerización

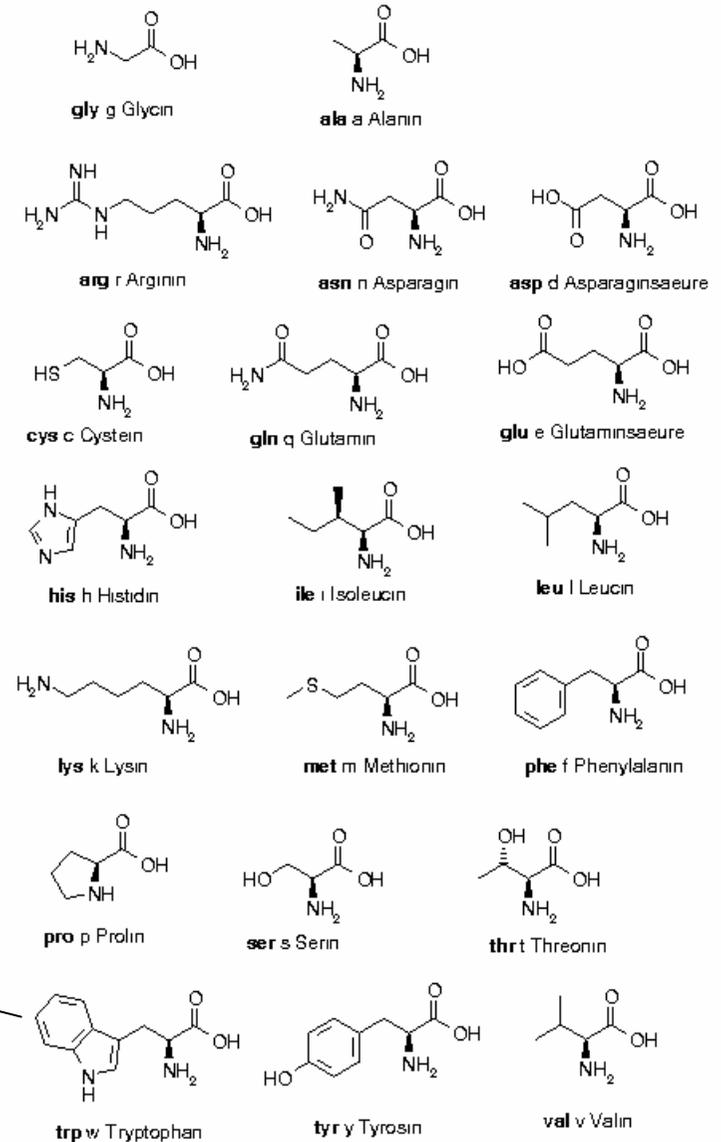
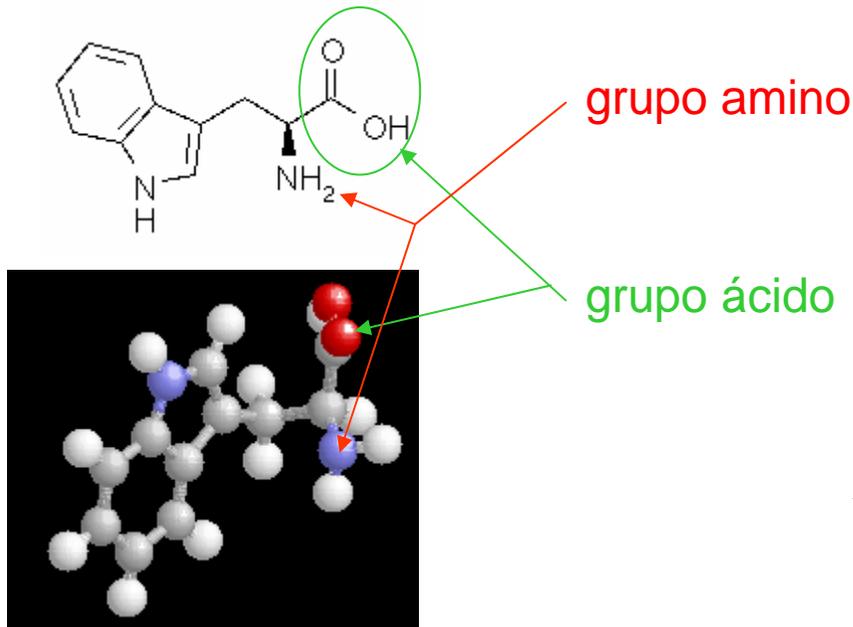
- en otros casos (**polimerización por condensación**) la unión química entre los monómeros se realiza con desprendimiento de algún subproducto de baja masa molecular



- en este caso, hay dos monómeros diferentes (p.ej. la diamina y el diácido), dos residuos monoméricos y sólo una unidad estructural repetitiva

Ejemplo: poliamidas naturales

- las **proteínas** son polímeros naturales hechos por repetición de 20 aminoácidos
- en cuanto al modo de enlazarse son poliamidas, igual que el nylon



Materiales poliméricos: copolímeros

- sea cual sea el mecanismo de unión (reacción química) entre los monómeros, los polímeros son siempre moléculas grandes
- esquemáticamente:



residuo monomérico tipo A,
p.ej. $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -]_n$



residuo monomérico tipo B,
p.ej. $[-\text{CH}_2 - \text{CHCH}_3 -]_n$



homopolímero



copolímero alternado



copolímero al azar

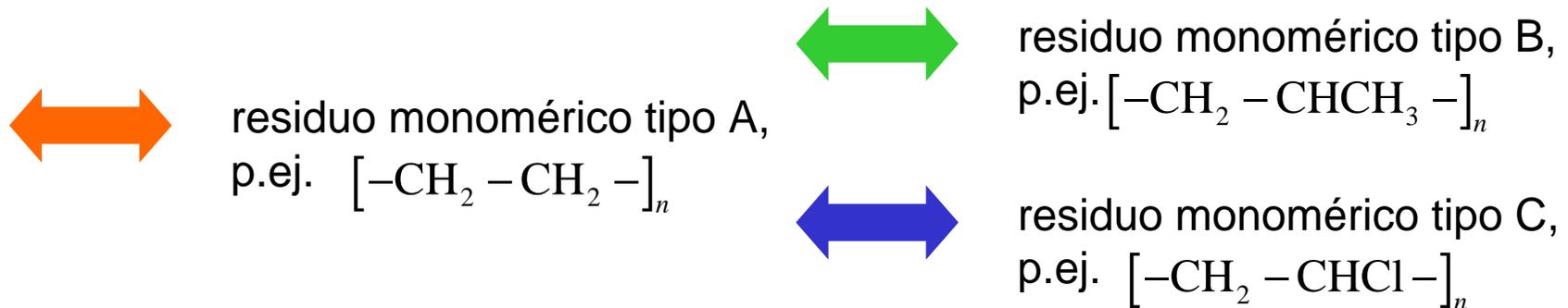


copolímero a bloques
(dibloque)



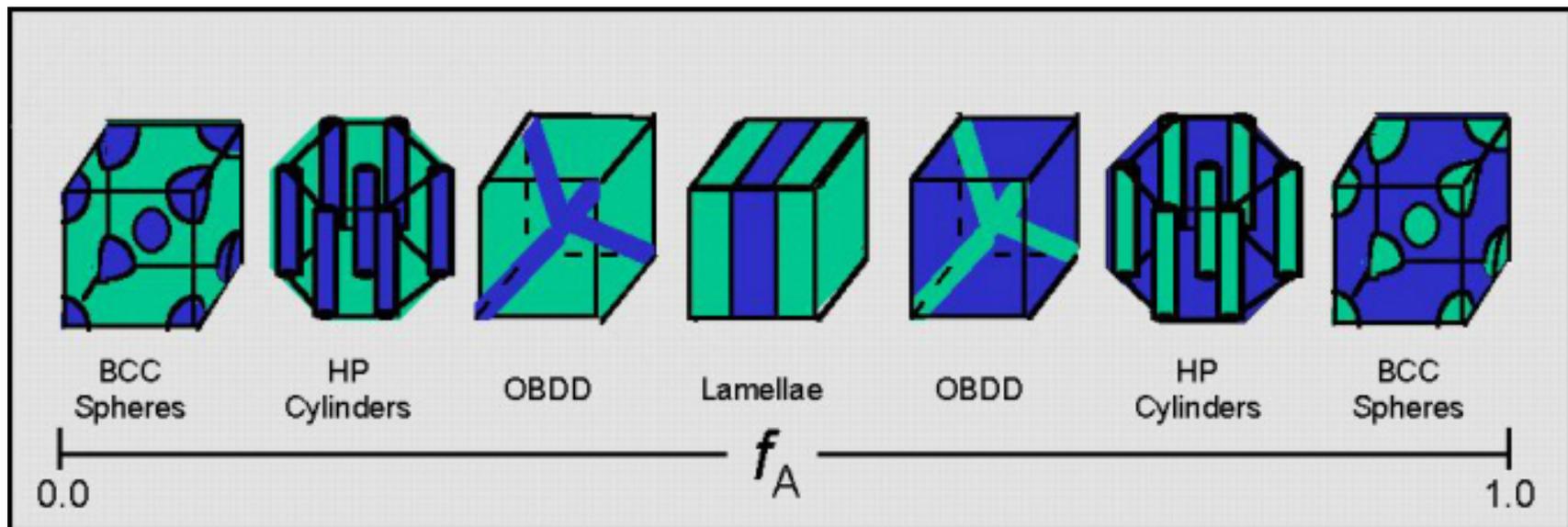
Materiales poliméricos: terpolímeros

- el número de posibilidades es prácticamente ilimitado:



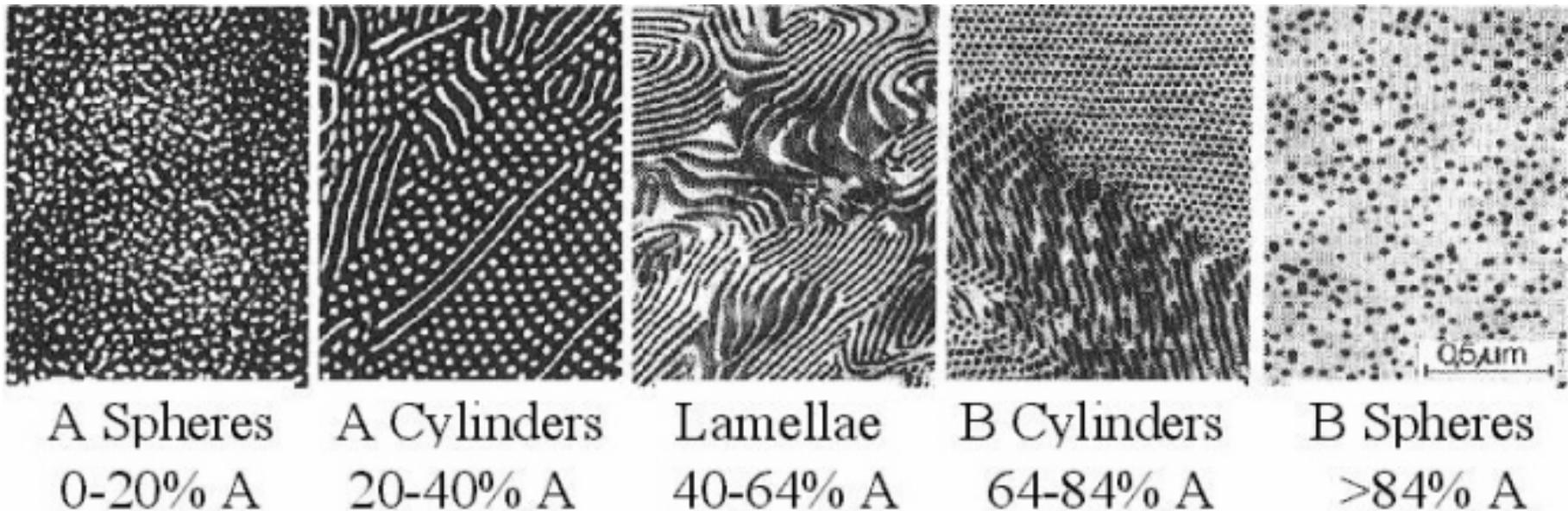
Materiales poliméricos: copolímeros

- Cuando en un copolímero **dibloque**, **tribloque**, etc los bloques son incompatibles (p.ej. hidrófilo/hidrófobo), éstos tienden a separarse en microfases
- aparecen materiales microestructurados espontáneamente



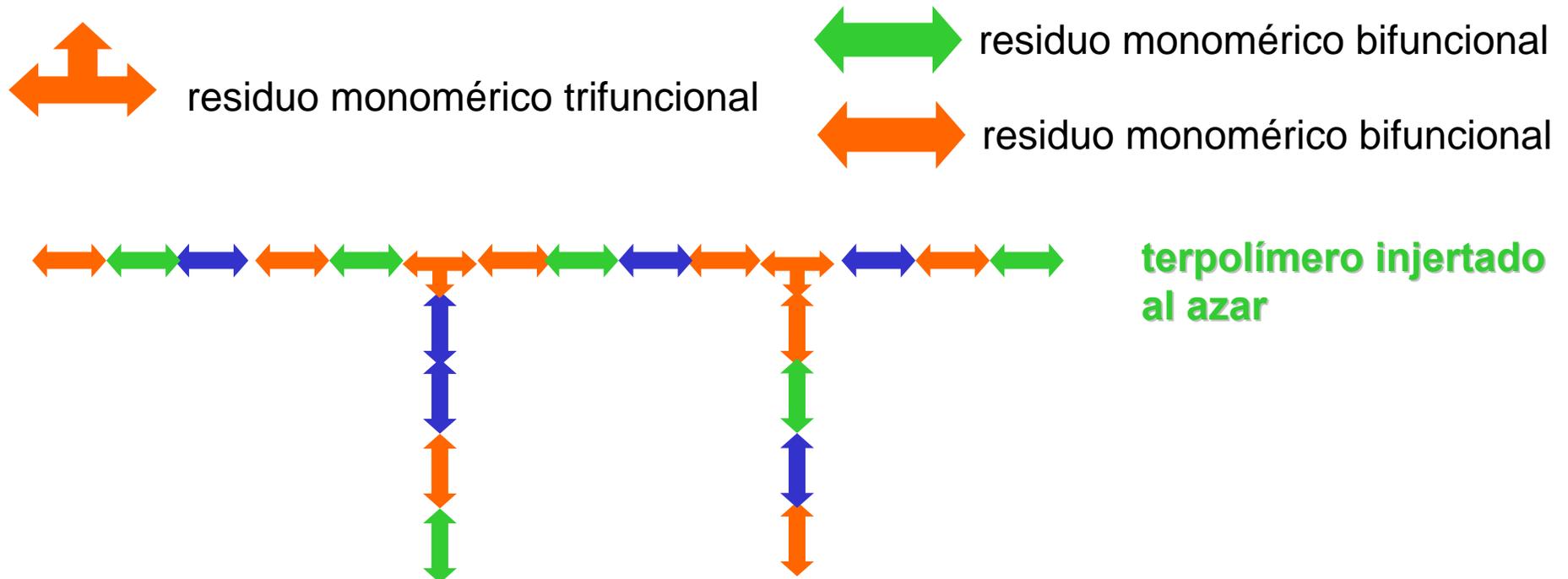
Materiales poliméricos: copolímeros

Pueden obtenerse estructuras regulares y complicadas sin necesidad de ninguna operación de mecanizado o fotolitografía



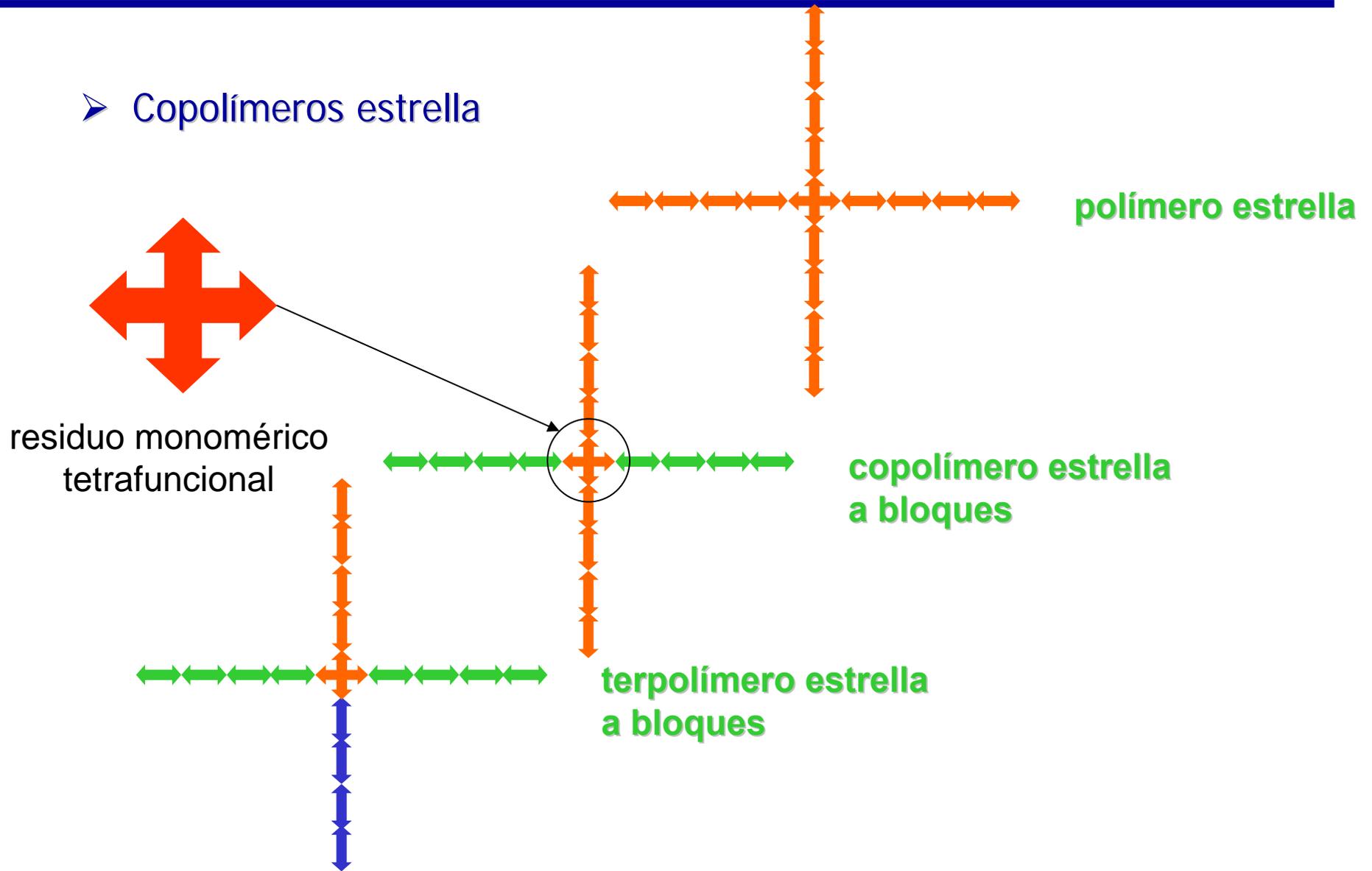
Materiales poliméricos: copolímeros

- introduciendo un monómero tri-, tetra-, pentafuncional (etc.) es posible aumentar aún más los posibles tipos de polímeros



Materiales poliméricos: copolímeros

➤ Copolímeros estrella

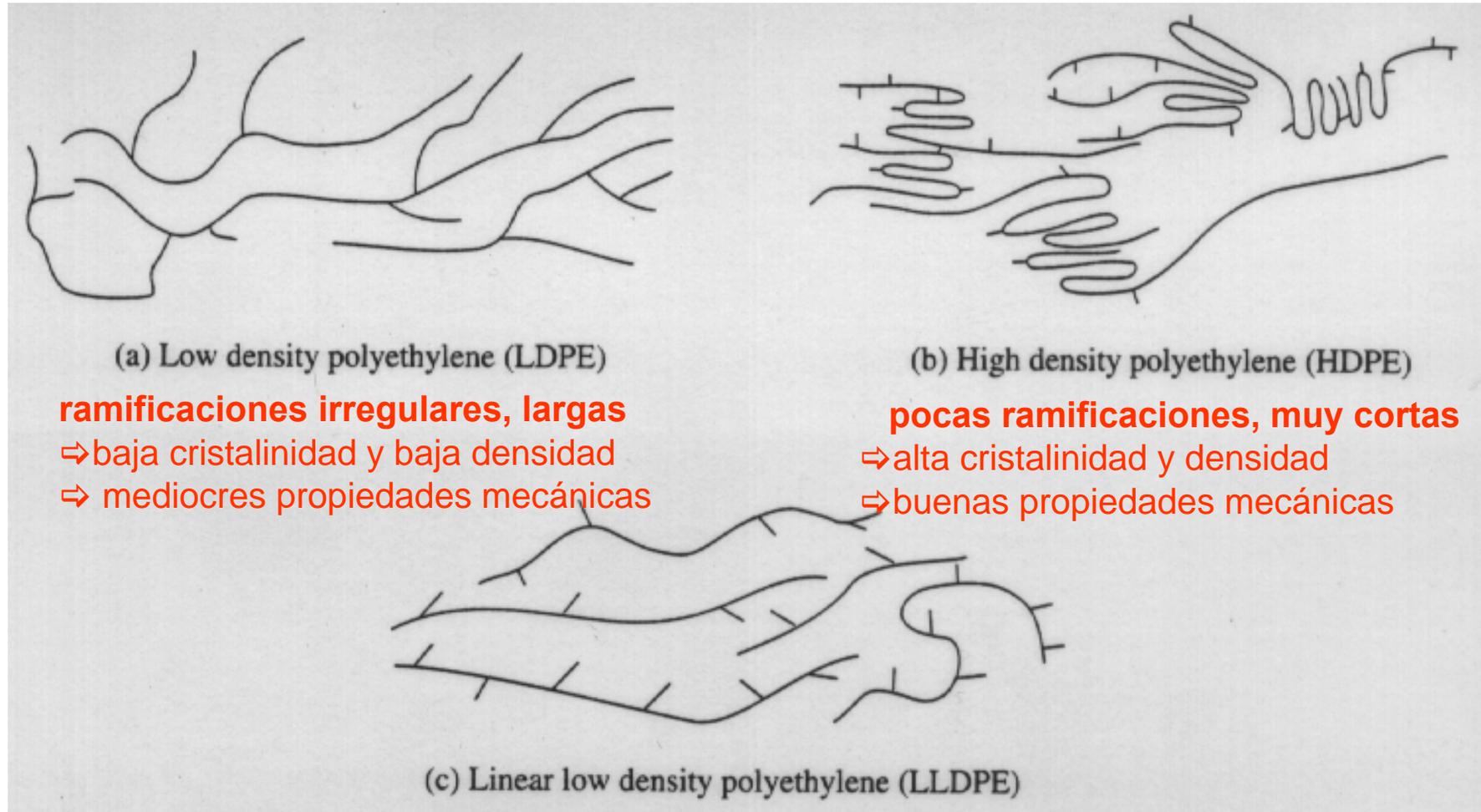


Materiales poliméricos: organización

- las posibilidades de **controlar la arquitectura molecular** de los polímeros es una de las claves del gran número de aplicaciones que tienen
- bien el monómero, bien el enlace químico entre residuos monoméricos suelen dar **nombre** al polímero: poliamida, poliéster, cloruro de polivinilo, etc.
- gran divergencia entre nomenclatura IUPAC y nomenclatura industrial



Ejemplo: arquitecturas del PE



ramificaciones irregulares, largas
⇒ baja cristalinidad y baja densidad
⇒ mediocres propiedades mecánicas

pocas ramificaciones, muy cortas
⇒ alta cristalinidad y densidad
⇒ buenas propiedades mecánicas

ramificaciones controladas, cortas
⇒ mejores propiedades mecánicas que LDPE
⇒ transparente como LDPE
⇒ más difícil de procesar

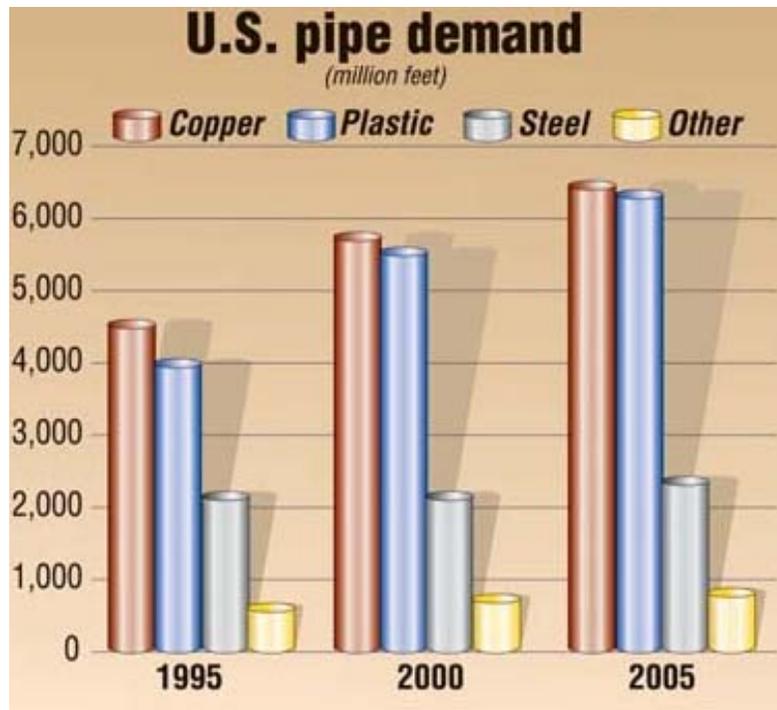
Polietileno de baja densidad



LDPE
22oz



Polietileno de alta densidad



Materiales poliméricos: organización

- muchos aspectos del comportamiento **cuantitativo** de los polímeros son consecuencia de
 - ✓ **la gran longitud de las moléculas**
 - ✓ **la flexibilidad de las mismas**
 - ✓ **los entrecruzamientos físicos**
- dentro del mismo comportamiento **cuantitativo**, los aspectos **cuantitativos** dependen mucho de la naturaleza química del polímero
- independientemente de cuál sea el tipo de enlace químico entre los residuos monoméricos, la **clasificación** más primaria de los polímeros se basa en la **flexibilidad** de las cadenas principales y en la **topología** de la red tridimensional que forman.

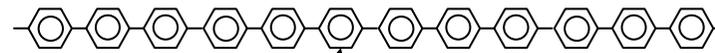


Materiales poliméricos: clasificación

Polímeros de cadena rígida

(cadena principal o esqueleto inflexible; suelen formar cristales líquidos; insolubles, indeformables, buenas propiedades físicas y químicas, difíciles de procesar).

Comportamiento de cristal líquido bien en disolución (*liotrópicos*) bien por cambio de temperatura (*termotrópicos*)



p.ej, aramidas, sulfuro de polifenileno

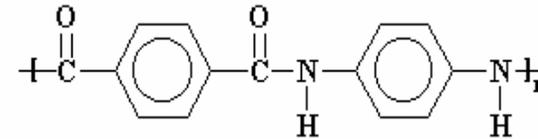
esquemáticamente:



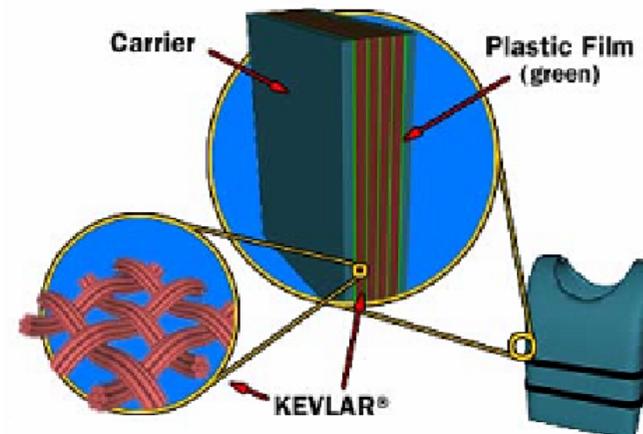
polímeros cristales líquidos

Polímeros de cadena rígida: poliaramidas

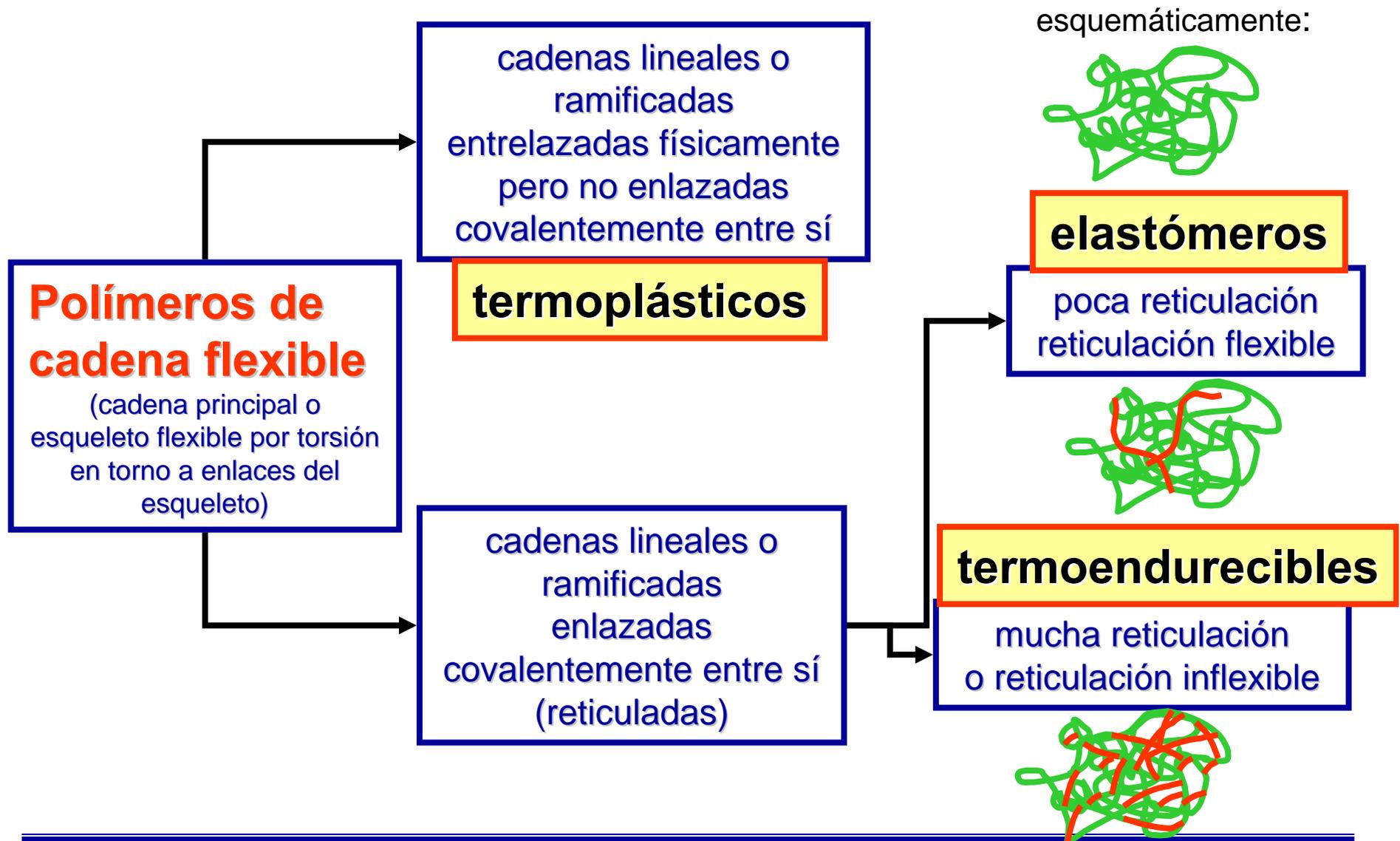
Un chaleco antibalas está formado por varias capas de un tejido de Kevlar (PPTA) unidas por un adhesivo:



poli-para-fenilen-tereftalamida, PPTA



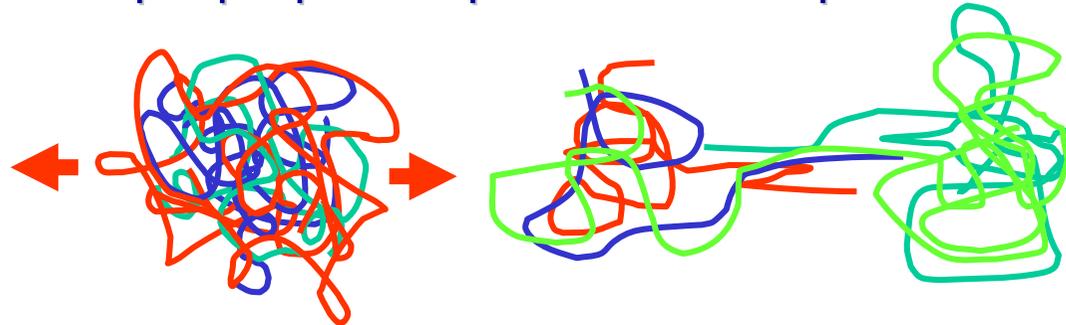
Materiales poliméricos: clasificación



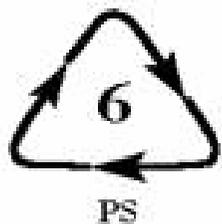
Materiales poliméricos: clasificación



- admiten grandes deformaciones
- a temperatura alta (por encima de T_g) son líquidos viscoelásticos
- se suelen procesar como fundidos ("melt")
- a baja temperatura se "congelan" las torsiones y se pierde la flexibilidad molecular, se convierten en sólidos (transf. reversible)
- se obtienen materiales amorfos o semicristalinos
- polietileno, polipropileno, policarbonato, poliacetil, teflón, etc.



Materiales poliméricos: termoplásticos

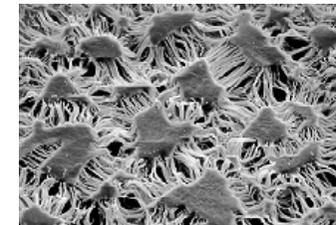
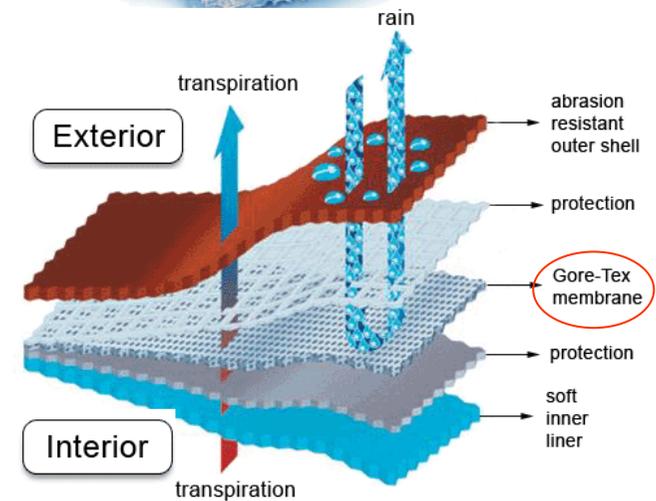
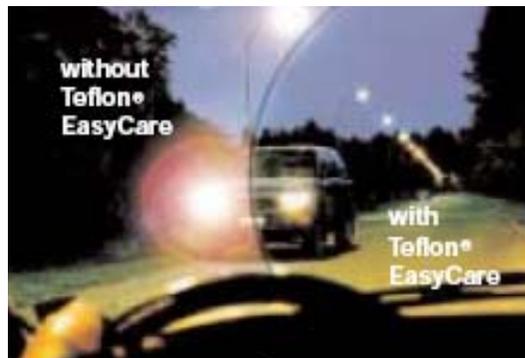


Materiales poliméricos: termoplásticos

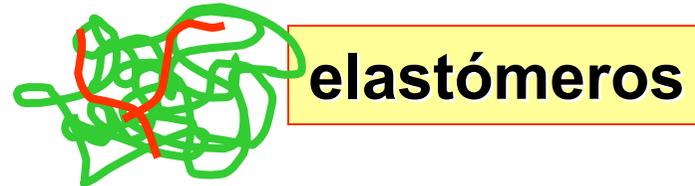
PC



Teflón



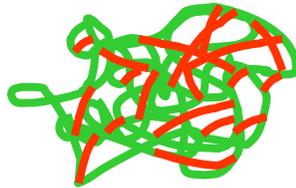
Materiales poliméricos: clasificación



- son termoplásticos reticulados
- a temperatura alta (por encima de T_g) son sólidos muy elásticos
- a baja temperatura las cadenas dejan de ser flexibles y se hacen frágiles
- se suelen procesar antes de reticular
- una vez reticulados son infusibles¹
- variando el grado de reticulación se pasa de mat. prácticamente líquidos (siliconas para prótesis) a sólidos (SBR para neumáticos)
- caucho natural, policloropreno, poliisobutileno

¹excepción: elastómeros termoplásticos (las reticulaciones son físicas, son nódulos de otro polímero, que al fundirse liberan las reticulaciones, es decir, permiten el flujo del material en conjunto. Al volver a enfriarse vuelven a reticular físicamente el material)

Materiales poliméricos: clasificación



**termoendurecibles
o duroplásticos**

- están altamente reticulados
- la movilidad de las cadenas ha desaparecido
- a todas las temperaturas son sólidos rígidos y suelen ser frágiles
- se suelen procesar como líquidos que luego se reticulan
- o se reticulan durante el conformado
- son infusibles (se descomponen antes de fundirse)
- bakelita, fenol-formaldehído (formica), PUR reticulado, resinas epoxi.

Materiales poliméricos: procesado

- La mayoría de las técnicas de conformado para productos fabricados con materiales poliméricos se basan en su comportamiento como líquidos viscoelásticos:
 - ✓ bien **como fundidos** en el caso de los termoplásticos
 - ✓ bien **como fundidos sin reticular** en el caso de los elastómeros que son posteriormente reticulados
 - ✓ bien **como monómeros o prepolímeros** en el caso de los termoendurecibles (llamados comúnmente termoestables)
- En todos los casos es crucial cuantificar las propiedades de flujo (viscosidad) y el comportamiento fluido de los materiales poliméricos.

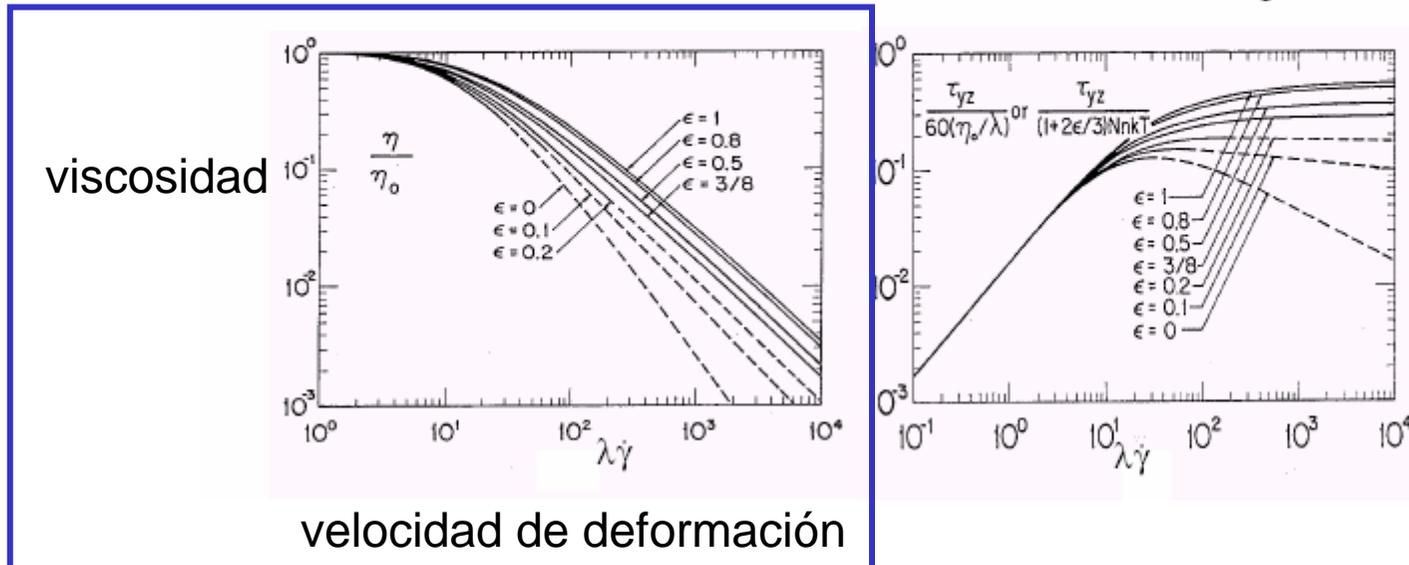


Materiales poliméricos: viscosidad variable

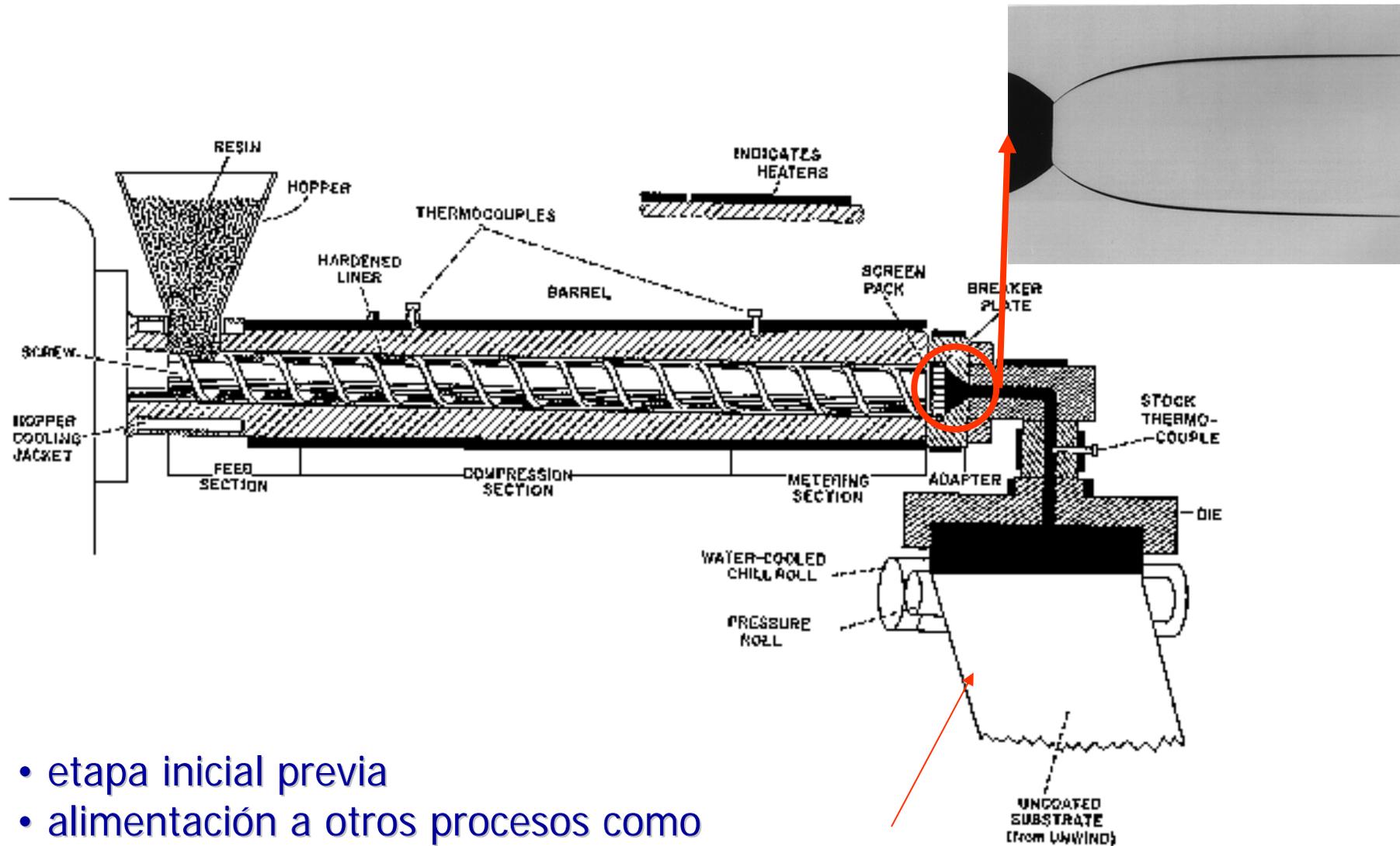
- Son en general materiales viscoelásticos, no newtonianos.
- Su propiedad más importante es que su viscosidad suele disminuir mucho con la velocidad de deformación.

Nichtlineare Viskoelastizität

Auch hier ergeben sich Probleme in der Doi-Edwards-Theorie ($\epsilon = 0$) und in der Curtiss-Bird-Theorie für kleine "link tension"-Koeffizienten. Für $\epsilon < 3/8$ fällt die Viskosität bei grossen Scher-

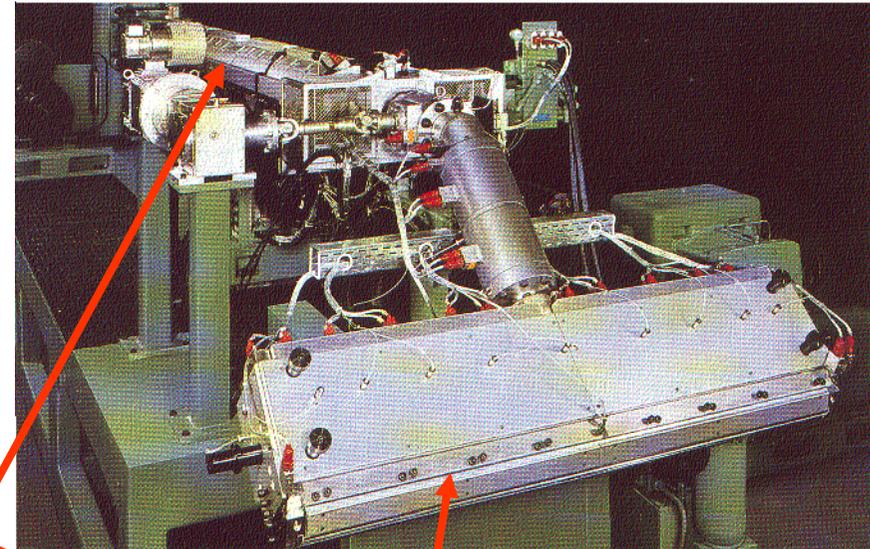
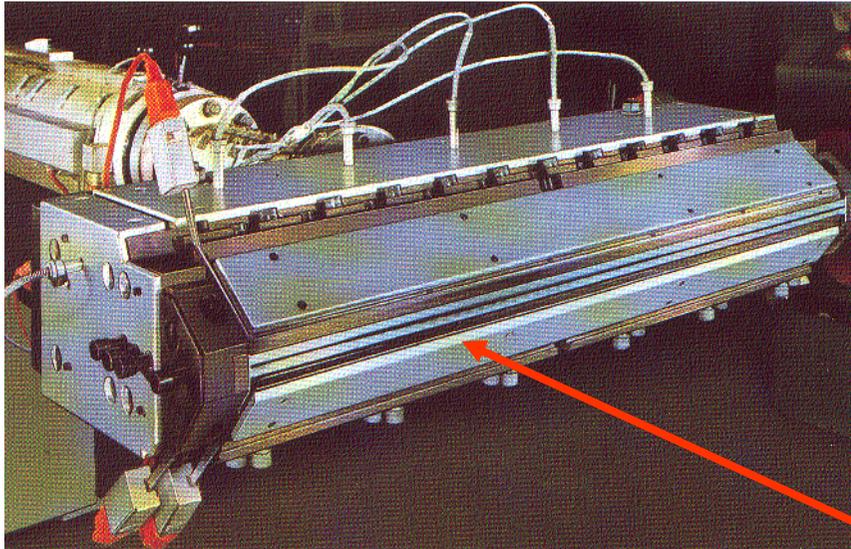


Procesado #1: extrusión



- etapa inicial previa
- alimentación a otros procesos como la extrusión-colada

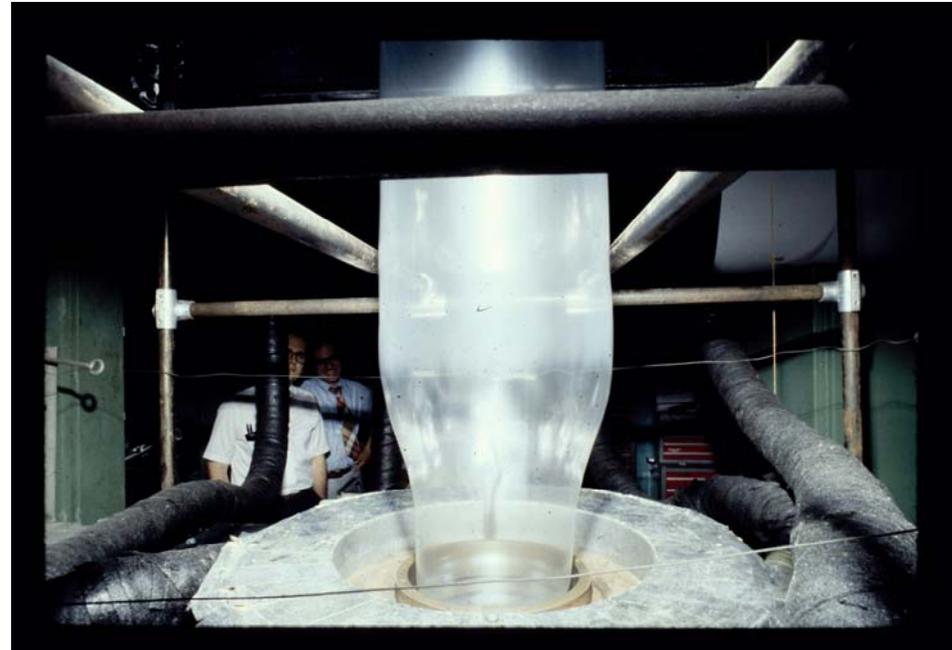
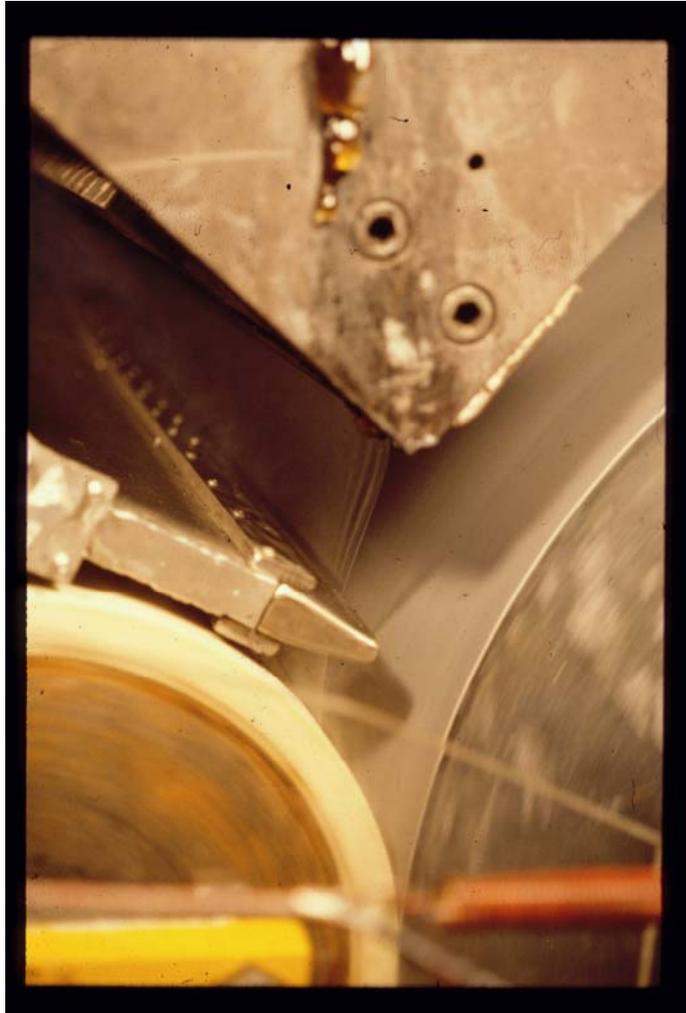
Extrusión-colada (extrusion casting)



extrusora

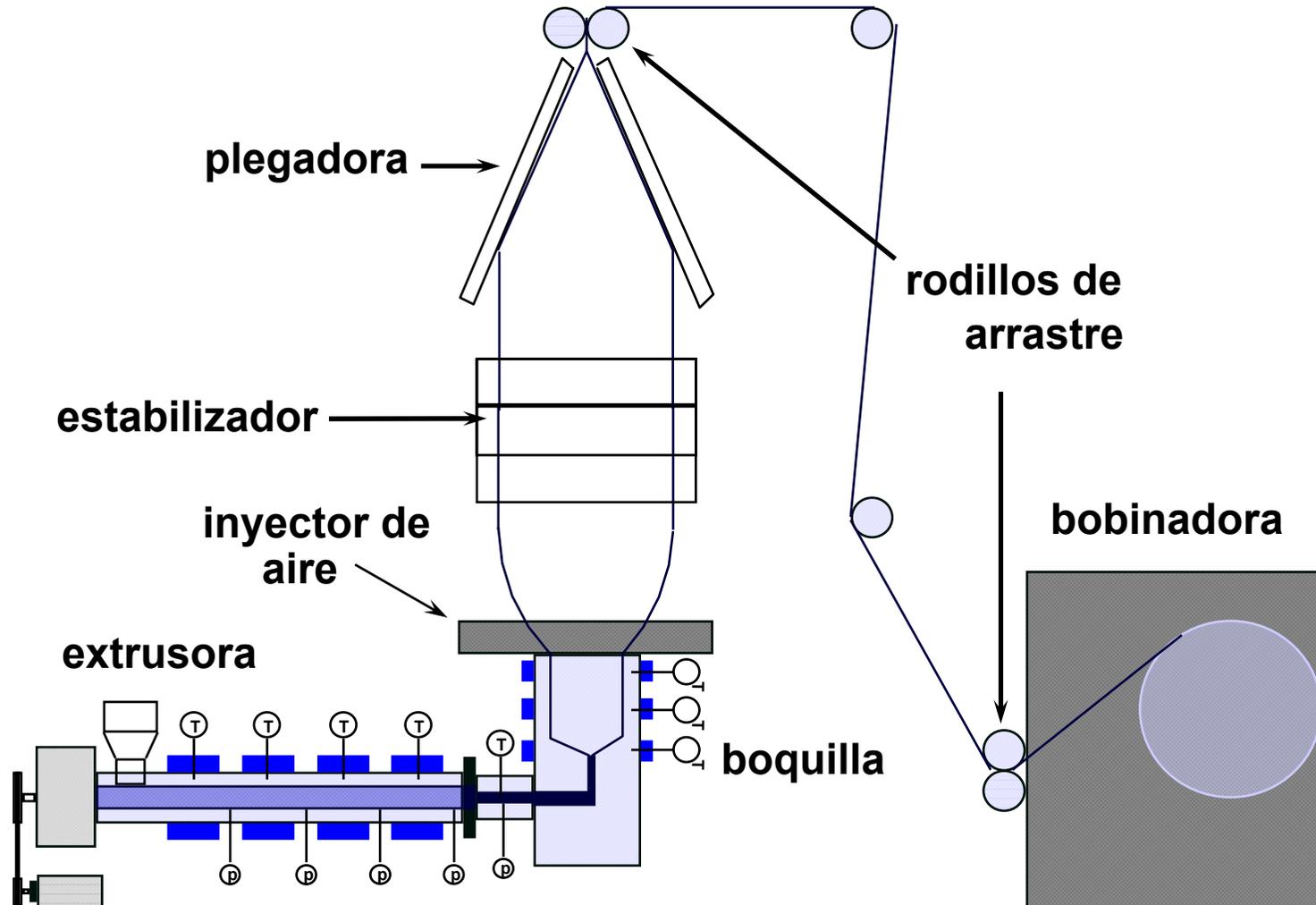
distribuidor de percha

Materiales poliméricos: procesado



Fabricación de films:
Extrusión colada (extrusion casting)
Extrusión soplado (extrusion blowing)

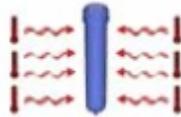
Extrusión-soplado (extrusion blowing)



Extrusión-inyección-soplado



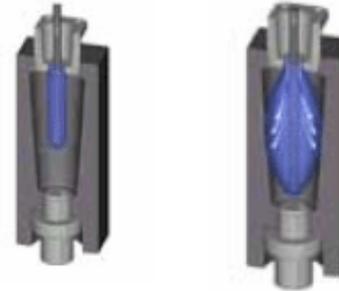
el fundido de la extrusora
rellena un molde hueco



la preforma se enfría

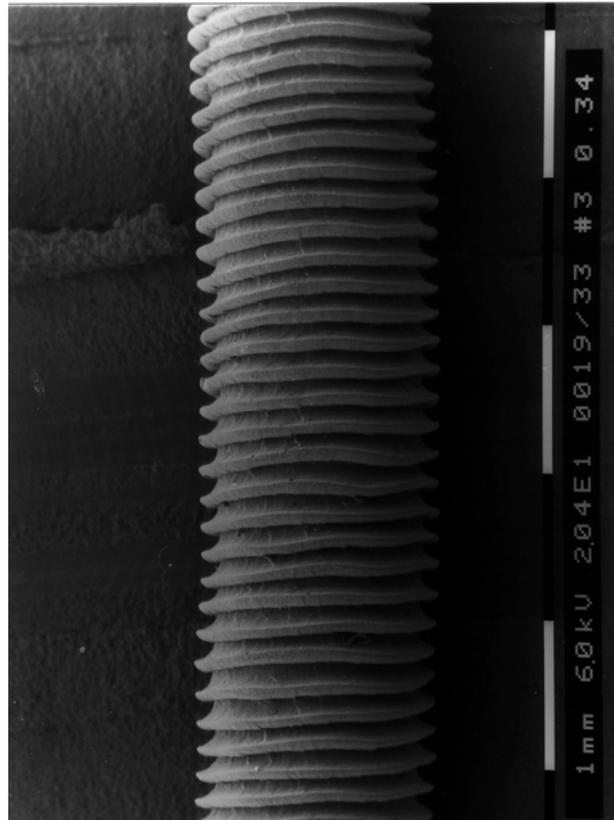


En una primera etapa queda
determinado el cuello del
envase y su peso.

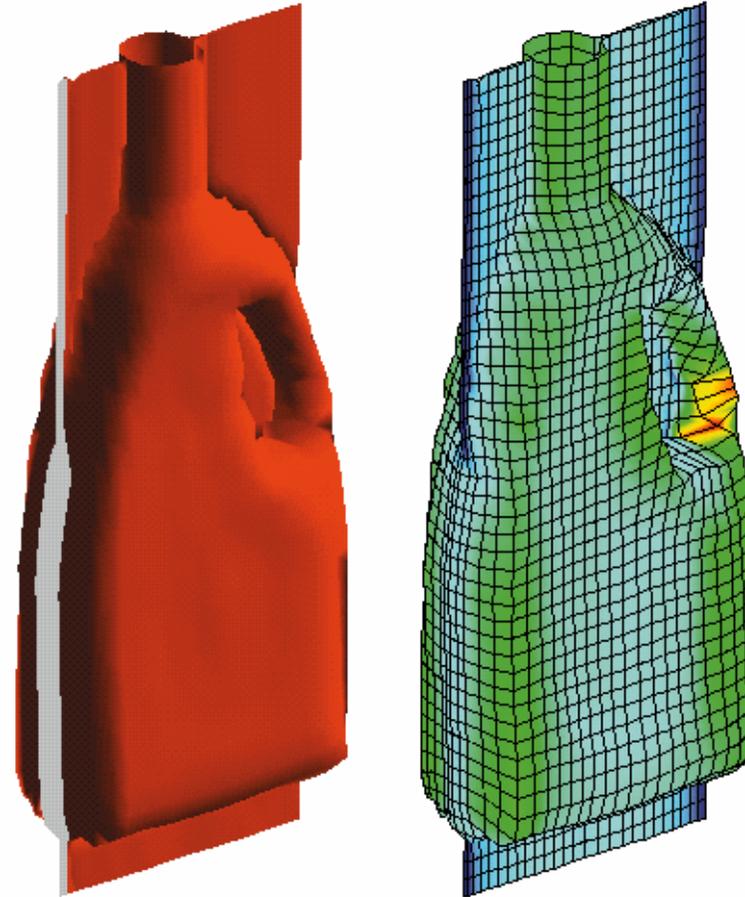


En la segunda el envase
adquiere su forma final
(soplado)

Extrusión-inyección-soplado



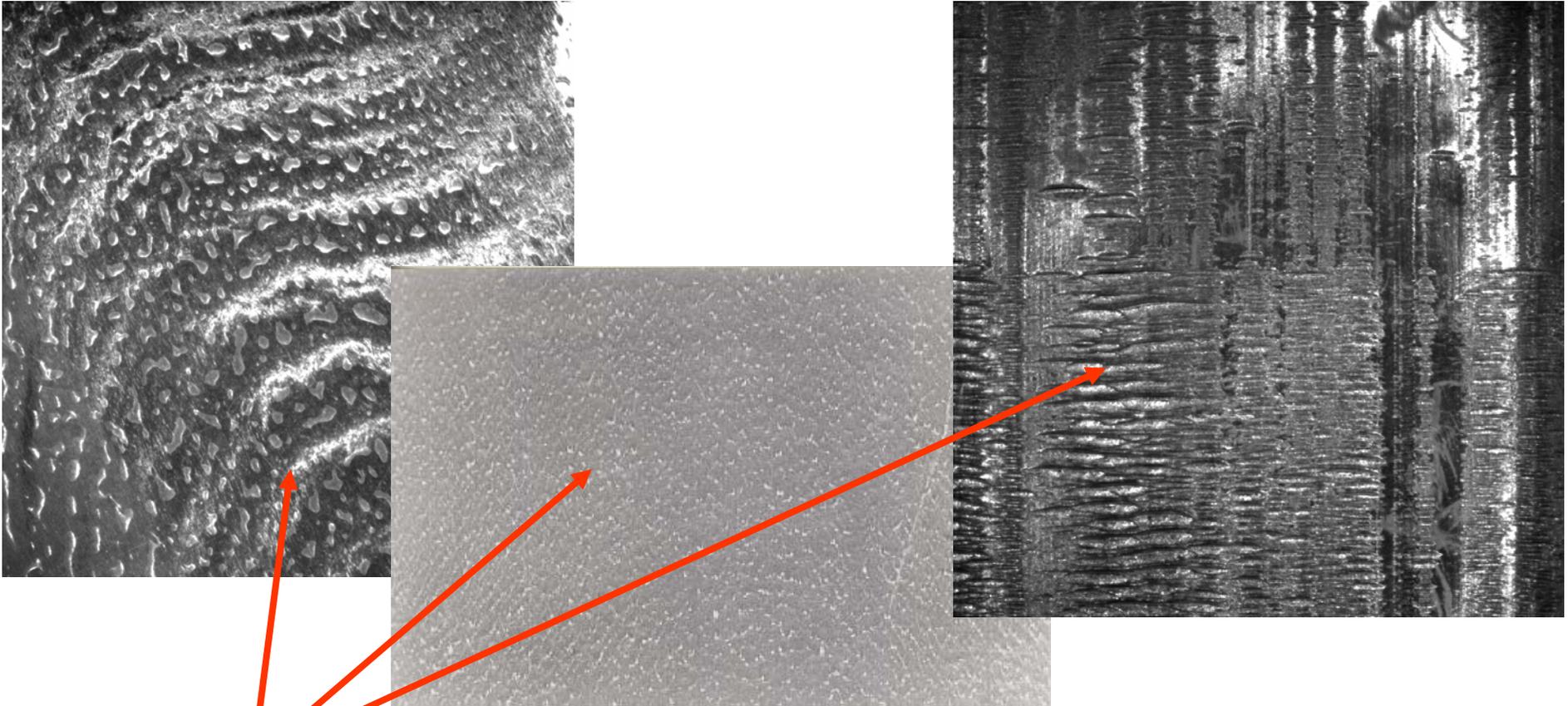
tubería, lisa o corrugada,
hasta 2.5 m de diámetro



fabricación de envases
por soplado

Problemas en el procesado

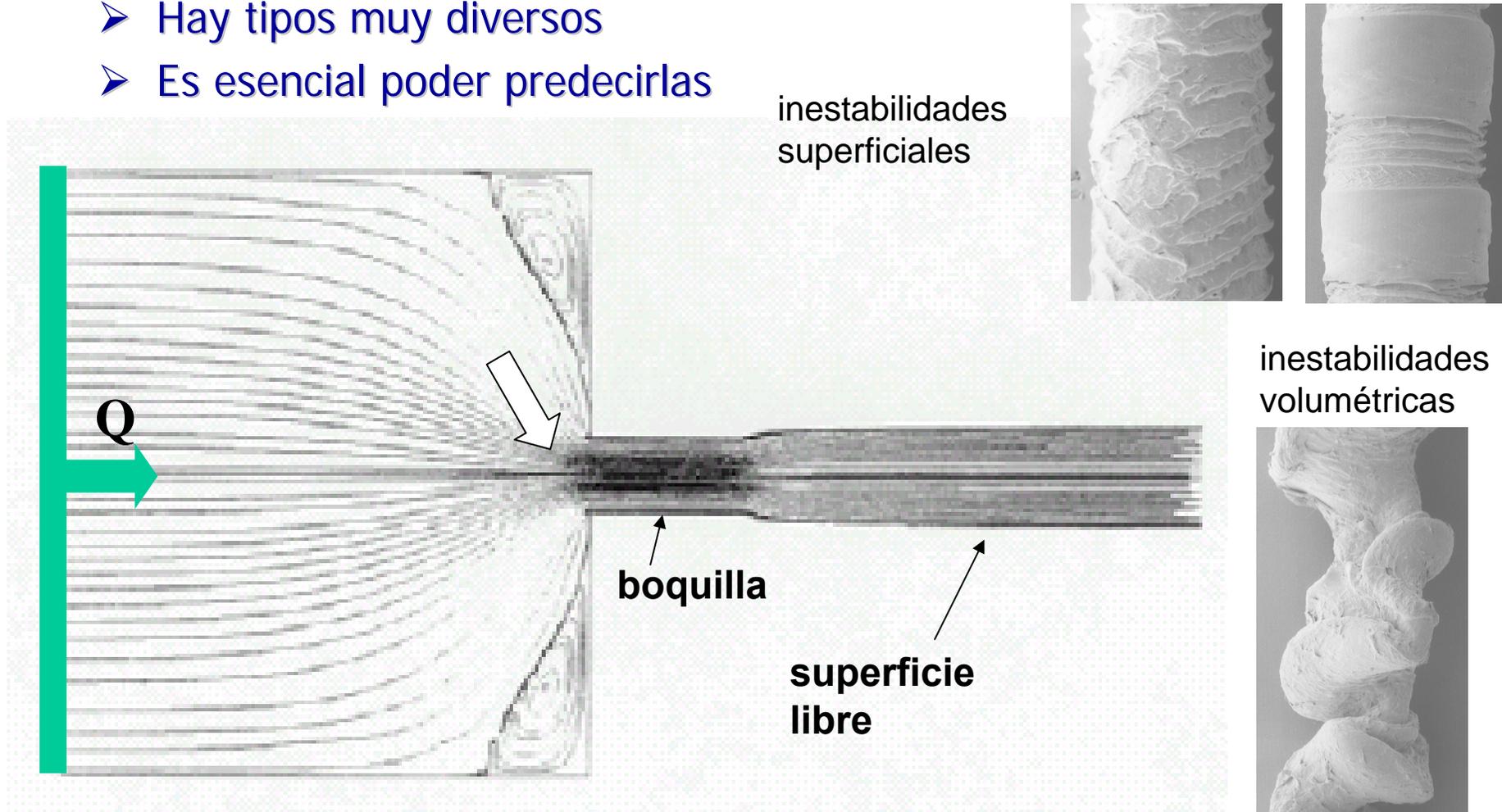
a alta velocidad aparecen inestabilidades de flujo



defectos superficiales en PE extruído

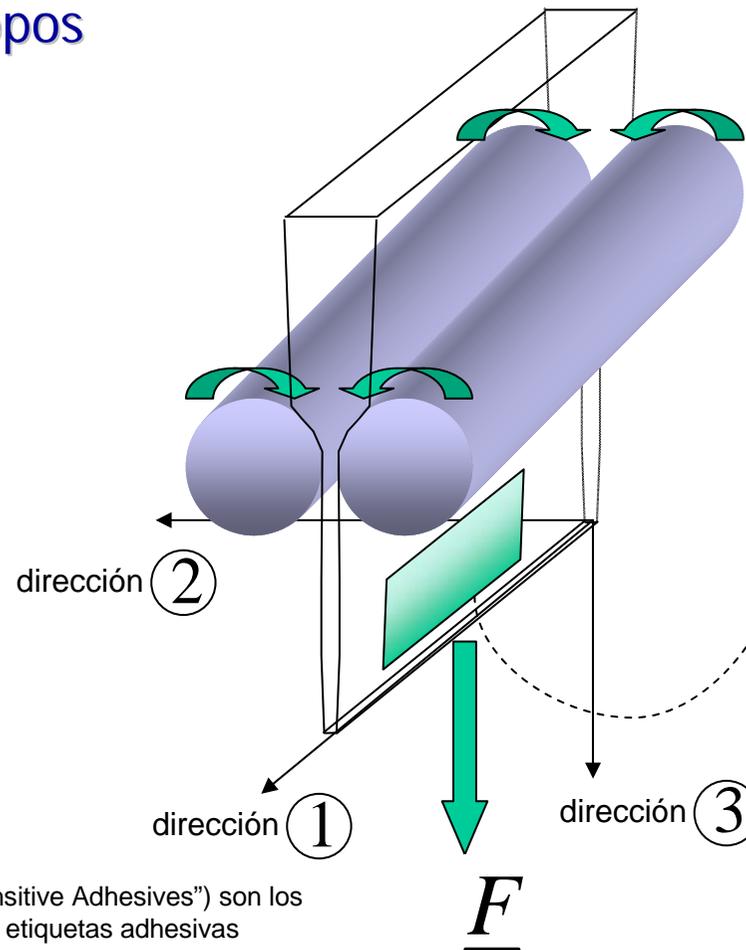
Inestabilidades de flujo

- Ocurren con todos los polímeros (LLDPE, HDPE, PP, PS)
- Hay tipos muy diversos
- Es esencial poder predecirlas



Orientación y anisotropía de propiedades

- Como consecuencia del procesado, los polímeros poseen muy frecuentemente propiedades diferentes en direcciones diferentes
⇒ anisotrópos



por ejemplo en el calandrado de PSAs¹, una muestra del material sufre elongación en la dirección 3:



y sus propiedades en esta dirección pueden ser muy diferentes de las propiedades en las direcciones 1 y 2.

En las direcciones 1 y 2 las propiedades, p. ej. mecánicas, tampoco serán estrictamente iguales, puesto que el material es comprimido en la dirección 2 y no sufre deformación en la 1

¹Los PSAs ("Pressure Sensitive Adhesives") son los adhesivos que se usan en etiquetas adhesivas despegables como el Post-It

Tiempo de relajación

- La brea es un polímero muy complejo con un tiempo de relajación a temperatura ambiente del orden de meses.

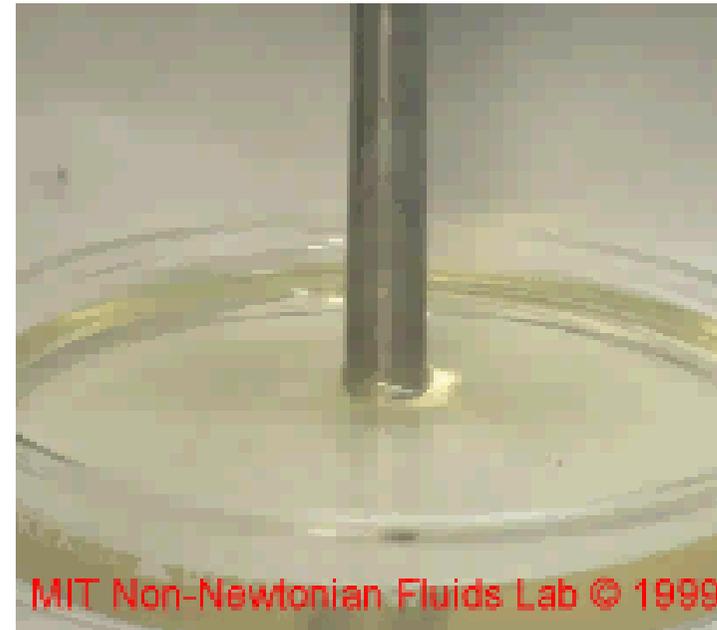


Con un golpe (duración \ll tiempo de relajación), sufre fractura frágil



Pero fluye como un líquido si se espera lo suficiente (\gg tiempo de relajación): 8 gotas desde 1927, la última en 2001.

Comportamiento viscoelástico



Efecto Weissenberg
(ascenso del fluido por el agitador;
comparar con el caso newtoniano \Rightarrow superficie parabólica)

Comportamiento viscoelástico



Sifón sin tubo

Materiales poliméricos: formulación

➤ La **formulación** de un producto polimérico

- ✓ **no se refiere a la fórmula química del polímero (fórmula IUPAC)**
- ✓ **las propiedades del polímero puro son con frecuencia demasiado buenas para la aplicación.**
- ✓ **expresa la composición del producto final como mezcla de**
 - uno o varios polímeros base (especificado como un grado o tipo)
 - aditivos diversos
 - cargas inertes (p.ej. CaCO_3 , serrín, mica, talco)
 - pigmentos (p.ej. TiO_2 , CaSO_4)
 - antioxidantes
 - alargadores (p.ej. aceites minerales en neumáticos)
 - varios: protectores contra UV, retardadores de llama, fungicidas, antiestáticos
- ✓ **las propiedades del producto formulado pueden ser muy diferentes de las del polímero base.**



Materiales poliméricos: selección

- La **selección** de materiales poliméricos es una tarea especializada y difícil de cuantificar
 - ✓ **depende mucho de aspectos específicos de la aplicación**
 - un PET para botella y un PET textil son muy diferentes
 - ✓ **depende de la formulación**
 - ✓ **depende incluso del fabricante de la materia prima**
 - ✓ **depende de la práctica habitual (y de la inercia) en la industria correspondiente**
 - ✓ **depende del precio (fluctuante)**
 - ✓ **finalmente depende de factores difíciles de cuantificar, que sólo se adquieren con la experiencia y que son poco trasladables a otras áreas**
- en MatII nos limitamos a casos básicos como los del texto (sec. 7.15)



Transición vítrea

- Paso de fluido a sólido al bajar la temperatura:
 - ✓ **subenfriando** por debajo del punto de solidificación
 - ✓ sin formar una fase cristalina (ordenada)
 - ✓ **no** es una transición **termodinámica** (un vidrio no es una fase estable termodinámicamente)
 - ✓ es una cuestión de **velocidad de enfriamiento**
 - ✓ depende de la **movilidad molecular** (→ tamaño molecular)

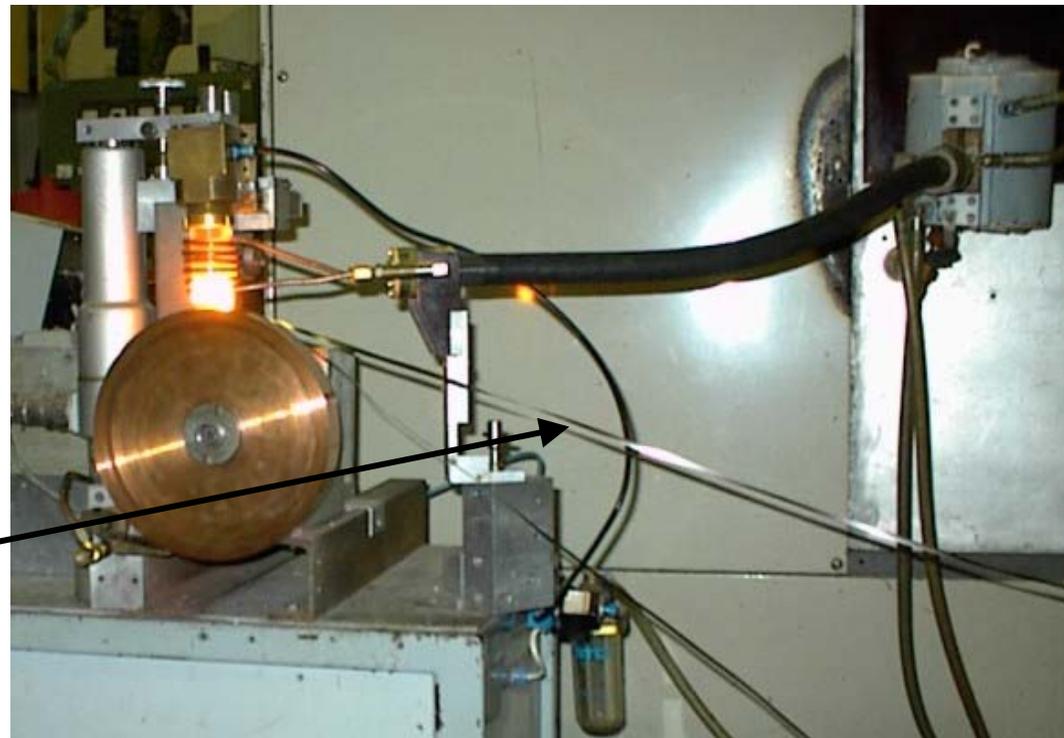


Transición vítrea

Enfriando suficientemente deprisa es posible formar vidrio (vitrificar, amorfizar) de prácticamente cualquier sustancia conocida (agua, metales, etc).

El acero puede obtenerse enfriándolo deprisa ($> 10^6$ K/s) : **vidrio**

metálico



Vidrios orgánicos e inorgánicos

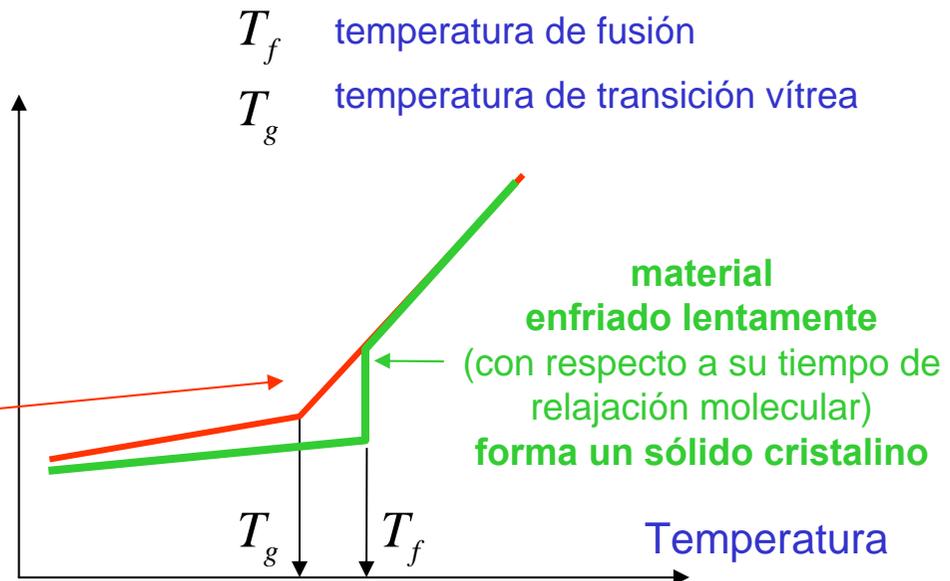
- La formación de un vidrio se reconoce por un cambio continuo en propiedades (p.ej. densidad) que en una transición de primer orden sufrirían una discontinuidad.
- La temperatura de transición vítrea depende además de la velocidad a la que enfriemos (no es una prop. termodinámica)

siempre se cumple:

$$T_g < T_f$$

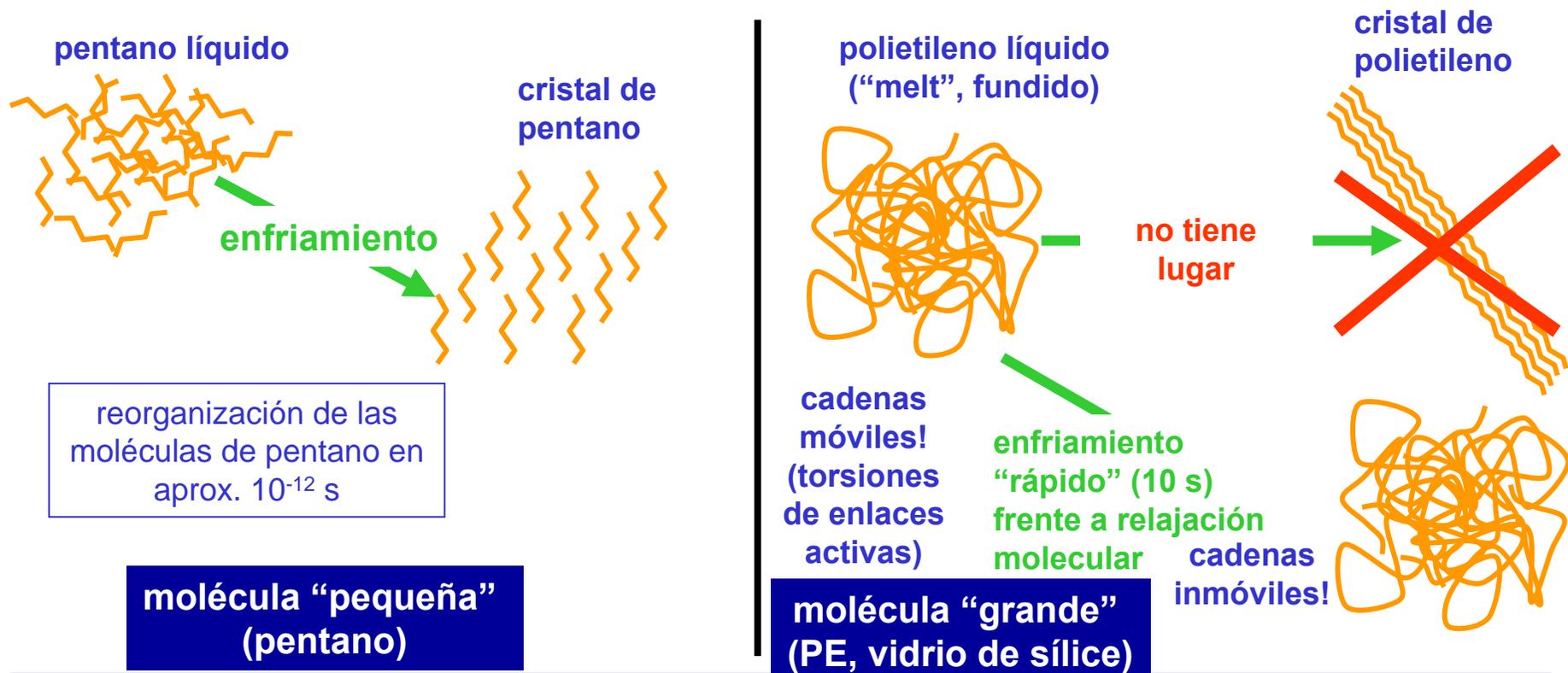
**material
enfriado rápidamente**
(con respecto a su tiempo de
relajación molecular);
forma un sólido vítreo

Volumen
específico
(m³/kg)



Vidrios orgánicos e inorgánicos

- en los polímeros orgánicos e inorgánicos, el tiempo de relajación puede ser muy elevado (del orden de segundos, minutos u horas).
- velocidades de enfriamiento “normales”, $O(10)$ K/min, son muy elevadas comparadas con el tiempo de relajación molecular → **vidrio**

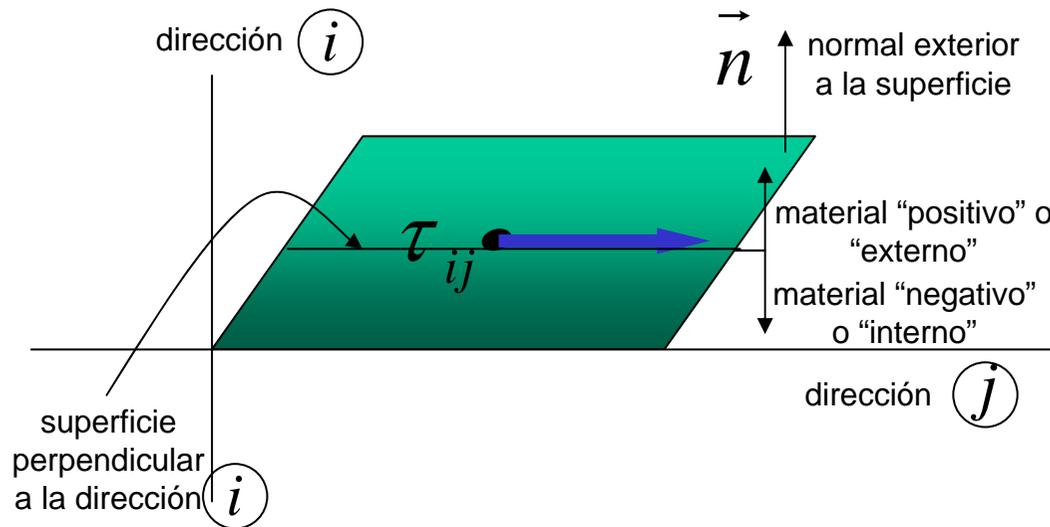


Nota importante: dos convenciones diferentes para el esfuerzo

Esfuerzo:

$\underline{\underline{\tau}}$ (nomenclatura en física de materiales, mecánica estadística de materiales, fluidos complejos, reología, etc.)

$\underline{\underline{\sigma}}$ (nomenclatura en mecánica aplicada, ingeniería mecánica, resistencia de materiales, etc.)



τ_{ij}
**es la fuerza en dirección j
 ejercida por el material
 negativo (ver figura) sobre la
 unidad de superficie
 perpendicular a la
 dirección i .**

Esta definición (mecánica estadística de materiales, fluidos complejos, reología, etc.) difiere de la usada en mecánica aplicada, ingeniería mecánica y resistencia de materiales **en el signo de las componentes y en el orden** de los subíndices, es decir:

$$\underline{\underline{\sigma}} = -\underline{\underline{\tau}}^T = -\underline{\underline{\tau}} \quad (\text{por ser simétrico})$$



Nota importante: dos convenciones diferentes para el esfuerzo

Puesto que en toda la literatura científica e industrial, hojas técnicas, bases de datos, etc. se mantiene esta divergencia, en **Mat II** usaremos:

- **siempre** el símbolo τ
- la **definición de la página anterior** en todos los problemas en los que aparezcan **fluidos** (p.ej., fluidos poliméricos y fundidos en el capítulo dedicado a materiales poliméricos)
- la definición habitual en ingeniería mecánica y resistencia de materiales (es decir, **el convenio de signo opuesto**) en todos los problemas en los que aparezcan **sólidos** (p.ej. en los capítulos de materiales poliméricos sólidos, cerámicos y compuestos)



Ver también el documento

R_Koopmans_17-12-03.pdf

R_Vegas_14-12-05.pdf

transparencias de las conferencias invitadas sobre poliolefinas (17/12/03
y 14/12/05)

