



PROCESADO DE TERMOPLASTICOS

Clase 2- Estructura



Prof. Ing. Quim. Pablo Raimonda
praimonda@fing.edu.uy

Índice

Clase 2

- Repaso clase 1.
- Estructura espacial.
 - Constitución
 - Configuración
 - Conformación
- Estado amorfo
- Estado cristalino.

Objetivo

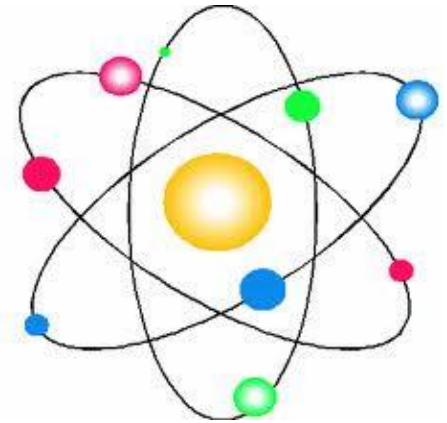
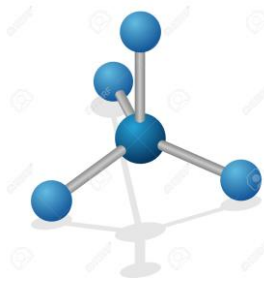
Hacer comprender al alumno la compleja estructura de los polímeros, con el objetivo de que esta comprensión le ayude a entender los métodos de procesamiento y predecir las propiedades de los productos obtenidos.

Estructura de los Polímeros

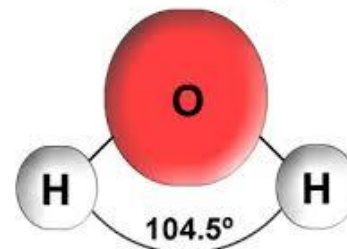
Entendemos como estructura, además del tipo de átomos que forman la molécula la distribución y ordenamiento que tienen los mismos en el espacio

Tipo de átomos:

- Carbono
- Hidrógeno
- Oxígeno
- Nitrógeno
- Cloro
- Flúor

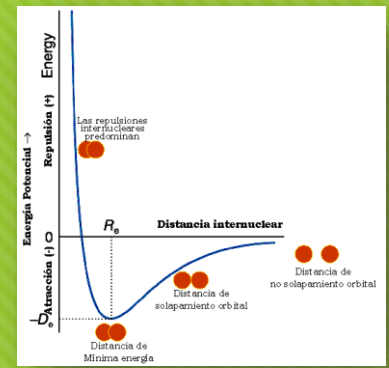


Molécula de Agua



Antes de Continuar

Enlace



 Es la fuerza que mantiene unido a dos átomos en las moléculas.

 Tipos de enlace:

□ Primario

 Iónico

 Covalente

□ Secundario

 Van der Waals

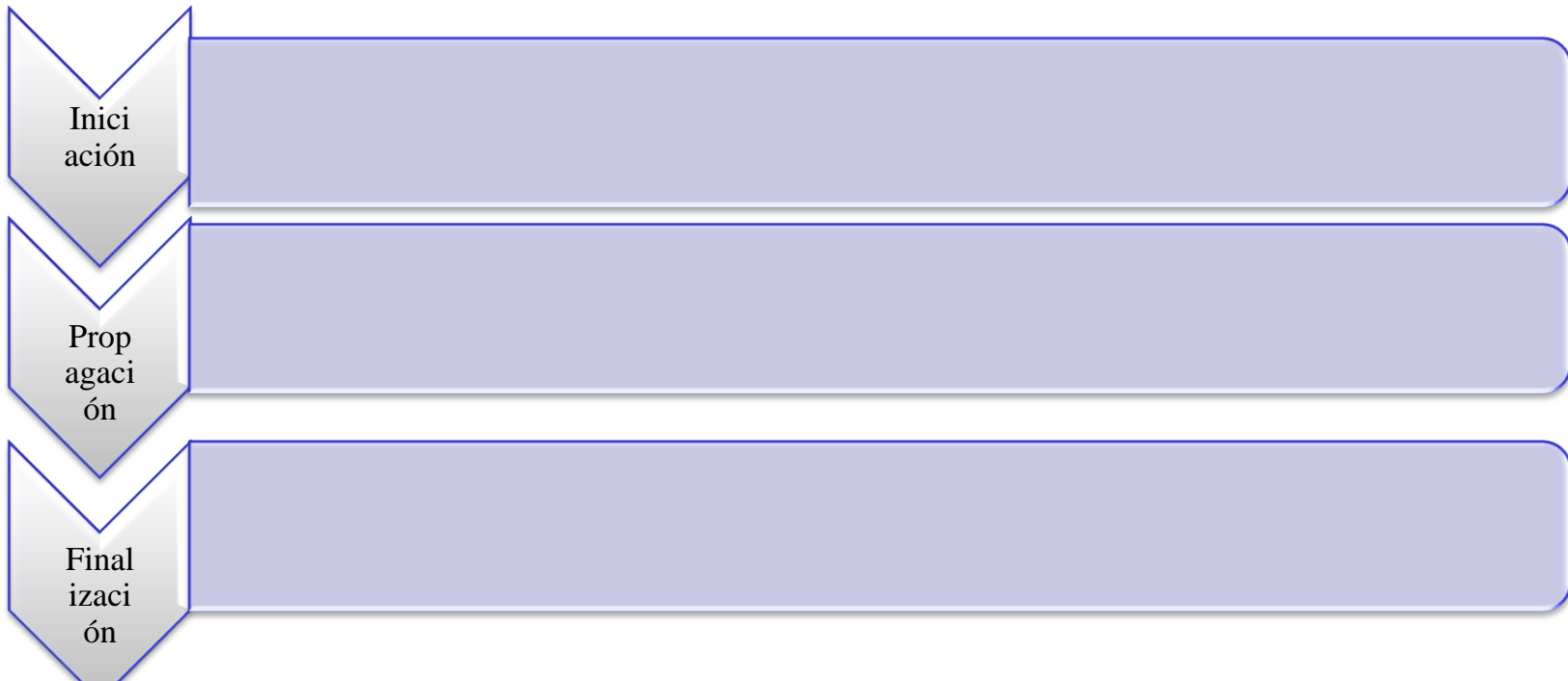
 Interacción Dipolo - Dipolo

 Puente de Hidrógeno

Tipo de enlace	Kcal/mol
Covalente	50 - 100
Iónico	10 - 20
Van der Waals	0.5 - 2
Interacción Dipolo	1.5 - 3
Puente Hidrógeno	3 - 7

Mecanismo de Adición

- Es la formación de las cadenas de polímero que se da con monómeros que presentan dobles enlaces. Es también llamada polimerización por etapas, la unión de los monómeros se produce a través de la rotura del doble enlace existente en ambas moléculas y este proceso sigue una cinética de reacción de varios de pasos.
- Este tipo de reacción una vez que comienza es muy rápida.



Mecanismo de condensación

- Es la formación de las cadenas de polímero que se da en monómeros que presentan 2 o mas grupos funcionales distintos (ácido, hidroxilo, amino) que se ubican en los extremos de la molécula del monómero.
- Es también llamada polimerización en cadena debido a que durante la reacción de crecimiento se pueden unir entre si cadenas de monómeros de distinto tamaño para producir cadenas más grandes.
- La unión se produce a través de la reacción química entre los distintos grupos funcionales de diferentes monómeros.

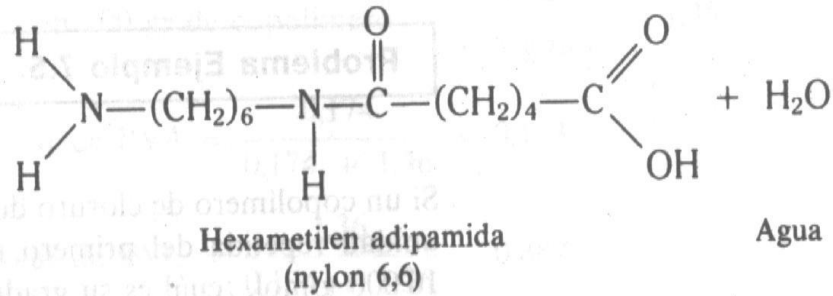
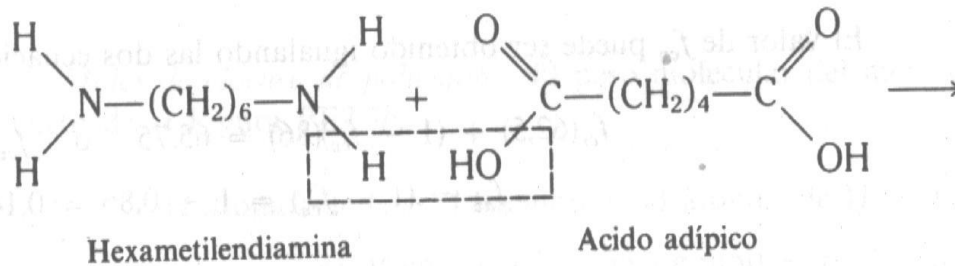


Mecanismo de condensación I

Este tipo de mecanismo tiene dos particularidades:

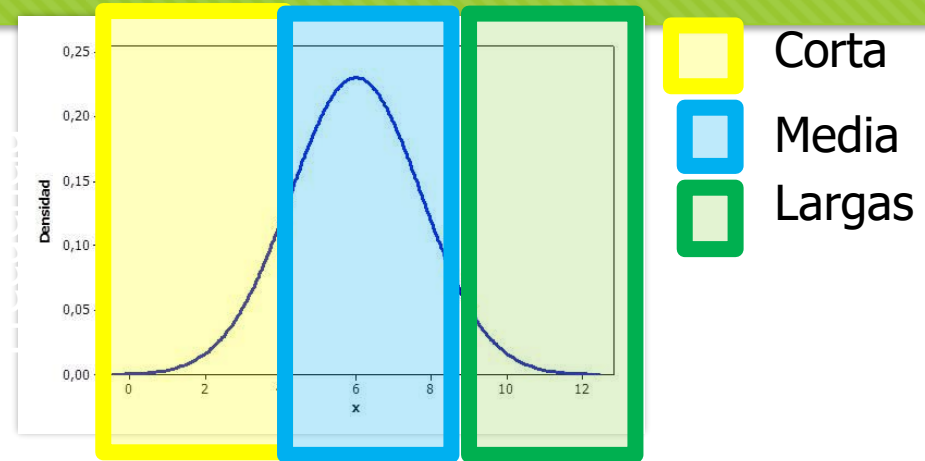
- 1) El polímero formado siempre tiene grupos funcionales en sus extremos disponibles para seguir creciendo, la reacción se detiene por un problema de movilidad de las moléculas.
- 2) Durante el proceso de polimerización se forma una molécula pequeña como subproducto (agua, anhídrido carbónico, nitrógeno, etc.)

En imágenes

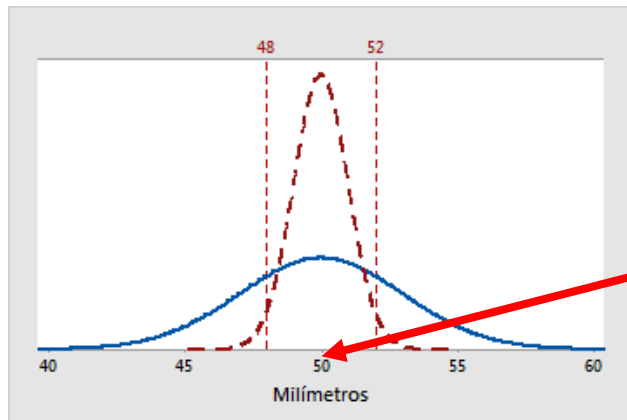


Grado de polimerización

Debido a la naturaleza de los materiales poliméricos el grado de polimerización no queda definido por un único número sino que es una distribución estadística.



Para simplificar se utiliza el valor medio con las limitaciones que implica



Ejemplo

Es el cociente entre el peso molecular del polímero obtenido y el peso molecular del monómero de partida.

$$GP = \frac{\text{masa molecular del polímero}}{\text{masa de un mero}}$$

Ejemplo : Polietileno de masa molecular 150.000 g/mol

Masa del mero de polietileno 28 g/mol

$$GP = \frac{150.000}{28} = 5.357 \text{ mero/mol}$$

Peso Molecular

Esta definido como un valor estadístico debido a que durante la reacción de polimerización se obtiene una distribución de moléculas de distinto peso molecular o grado de polimerización.

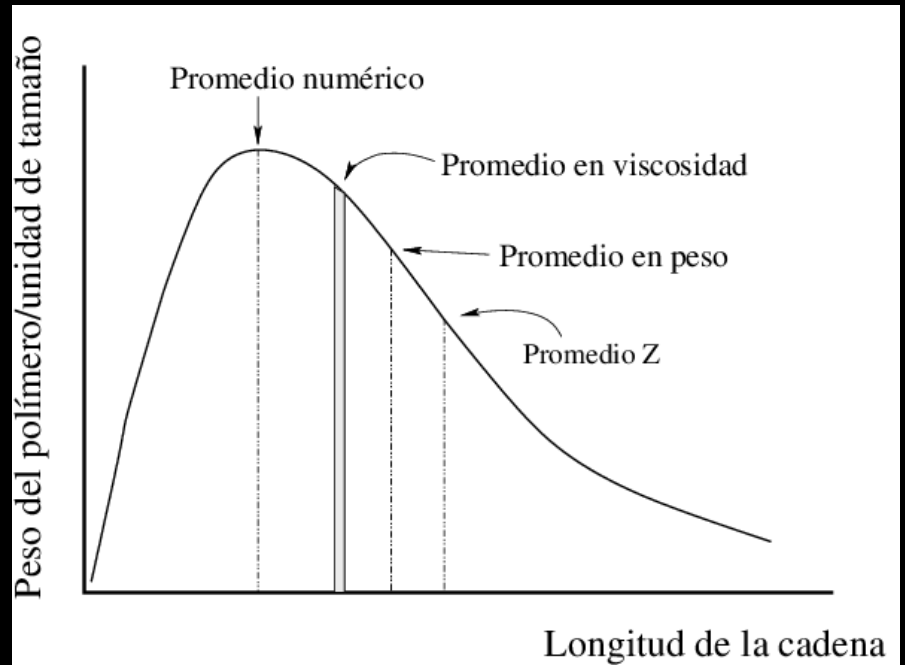
$$M_n = \frac{\sum N_i \times M_i}{\sum N_i}$$

PESO MOLECULAR PROMEDIO EN NUMERO

$$M_w = \frac{\sum N_i \times M_i^2}{\sum N_i \times M_i}$$

PESO MOLECULAR PROMEDIO EN PESO

Representación gráfica de la curva de distribución de pesos moleculares



Estructura de los Polímeros

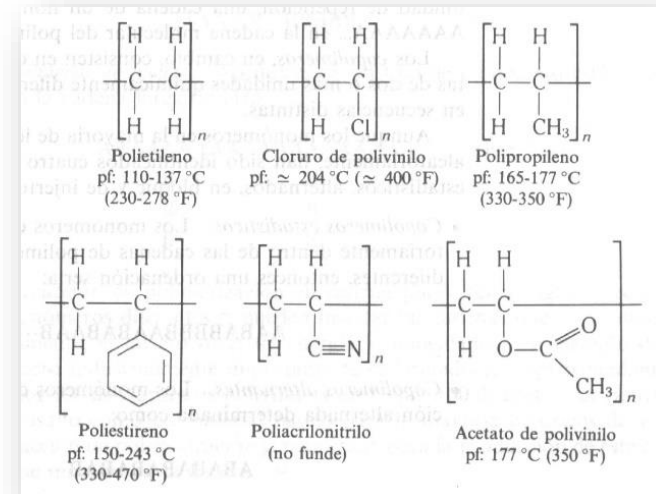
Constitución



Esta dada por la integración de los átomos y moléculas que forman la cadena del polímero. Abarca al tipo y ordenamiento de los átomos, las clases de sustituyentes, la secuencia de las unidades estructurales, el tipo y longitud de las ramificaciones.

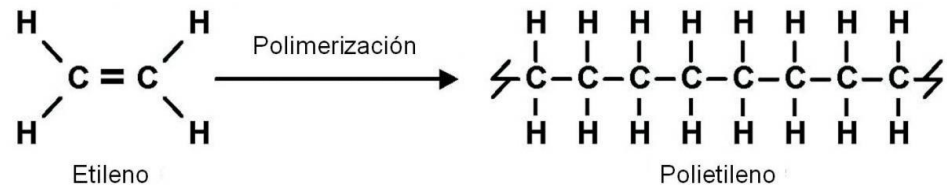
Tipo de átomos:

- Carbono
- Hidrógeno
- Oxígeno
- Nitrógeno
- Cloro
- Flúor



Estructura de los Polímeros I

Representación esquemática.

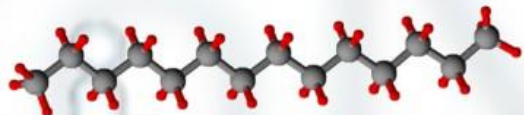


Estructura en el espacio.

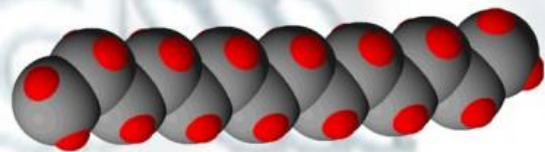
Representación 3D de materiales poliméricos



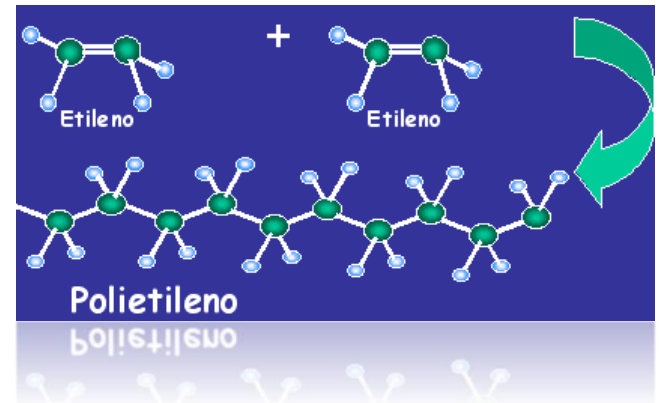
Representación 3D con palos



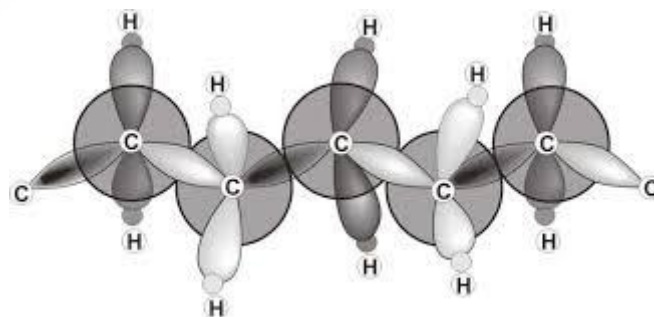
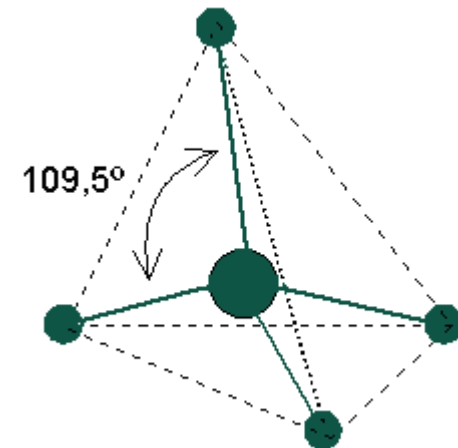
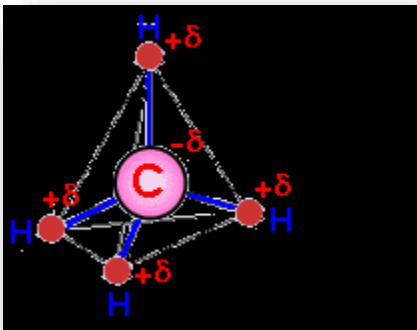
Representación 3D con palos y bolas



Representación 3D mediante espacio relleno



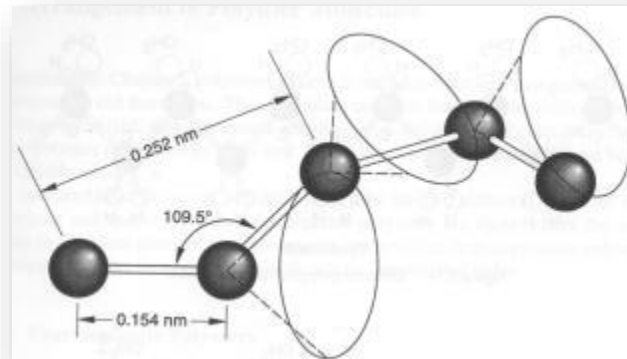
Estructura de los Polímeros II



Esto origina que la molécula tenga una forma de zig-zag

Estructura de los Polímeros III

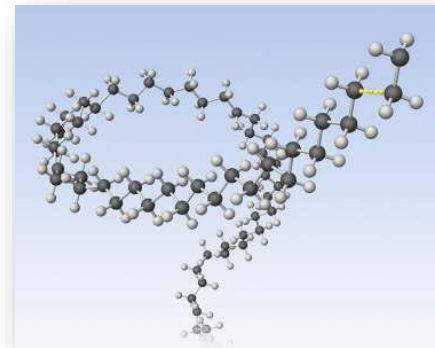
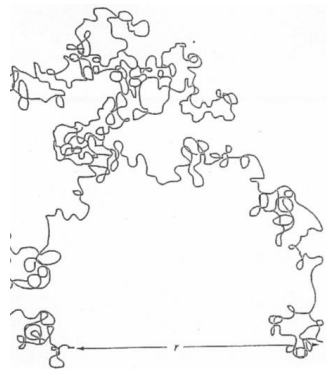
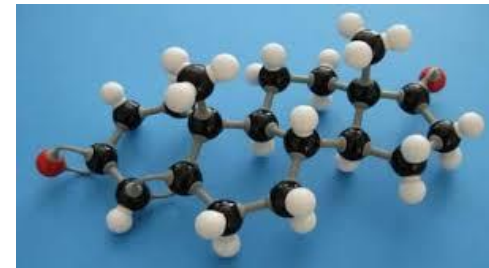
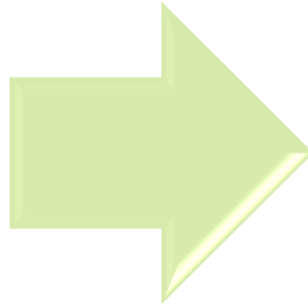
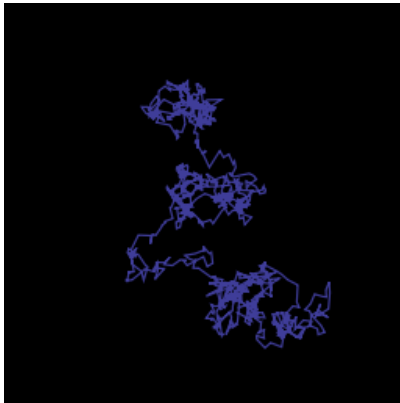
Las moléculas poliméricas no son rectas debido a la forma “configuración” tetraédrica de los 4 enlaces simples del carbono.



Además el enlace simple puede rotar 360° dando lugar a cadenas plegadas o con forma de ovillo.

Estructura de los Polímeros IV

En conclusión:

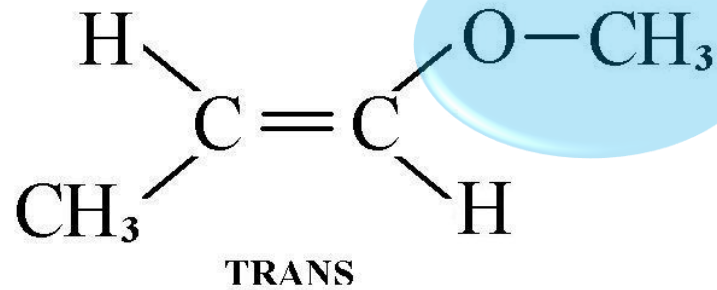
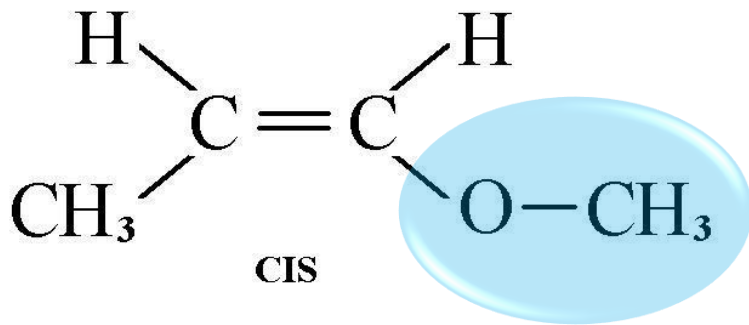


Conformación

Son las distintas disposiciones estéricas producidas por la rotación de los sustituyentes de los átomos de carbono de la cadena principal del polímero alrededor de los ángulos de valencia.

Las conformaciones pueden intercambiarse sin la destrucción de enlaces químicos

¿Qué pasa si en un polímero tiene dobles enlaces?



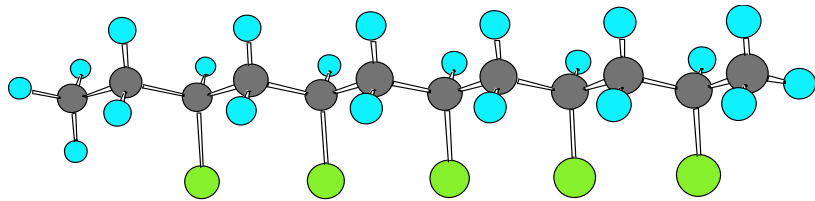
Conformación:

Se refiere al ordenamiento en el espacio de los sustituyentes alrededor de dos átomos de carbono en particular.

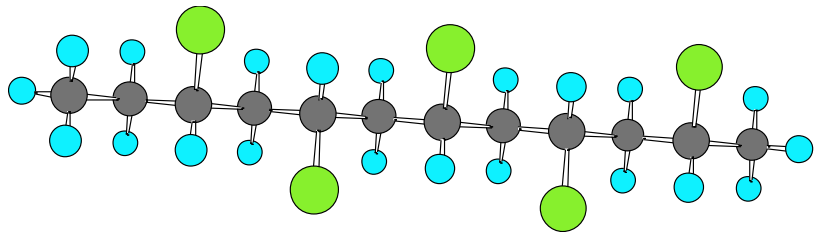
Se da en los átomos que presentan un doble enlace.

Es sólo posible cambiar una configuración por otra destruyendo y rehaciendo los enlaces químicos

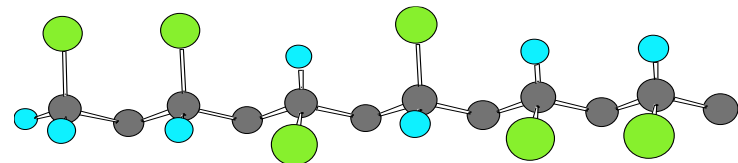
Veamos el caso del Polipropileno.



ISOTÁCTICO: Es una disposición donde todos los sustituyentes están en el mismo lado de la cadena.



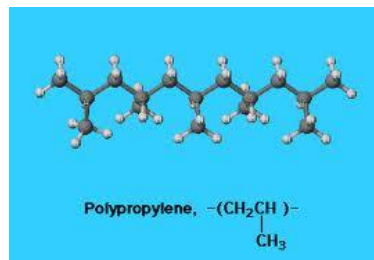
SINDIOTÁCTICO: Los grupos están alternadamente a un lado u otro de la cadena



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

Ejemplo de Propiedades

Propiedad	Isotactico	Sidiotáctico	Atactico
Apariencia	Sólido Duro	Sólido Duro	Goma Blanda
Temp. de Fusión °C	175	131	< 100
Densidad (g/cc)	0,90-0,92	0,80-0,91	0,86-0,89
Tg	0 – 35	-	-11 - -35
Cristalinidad	< 70%	-	-

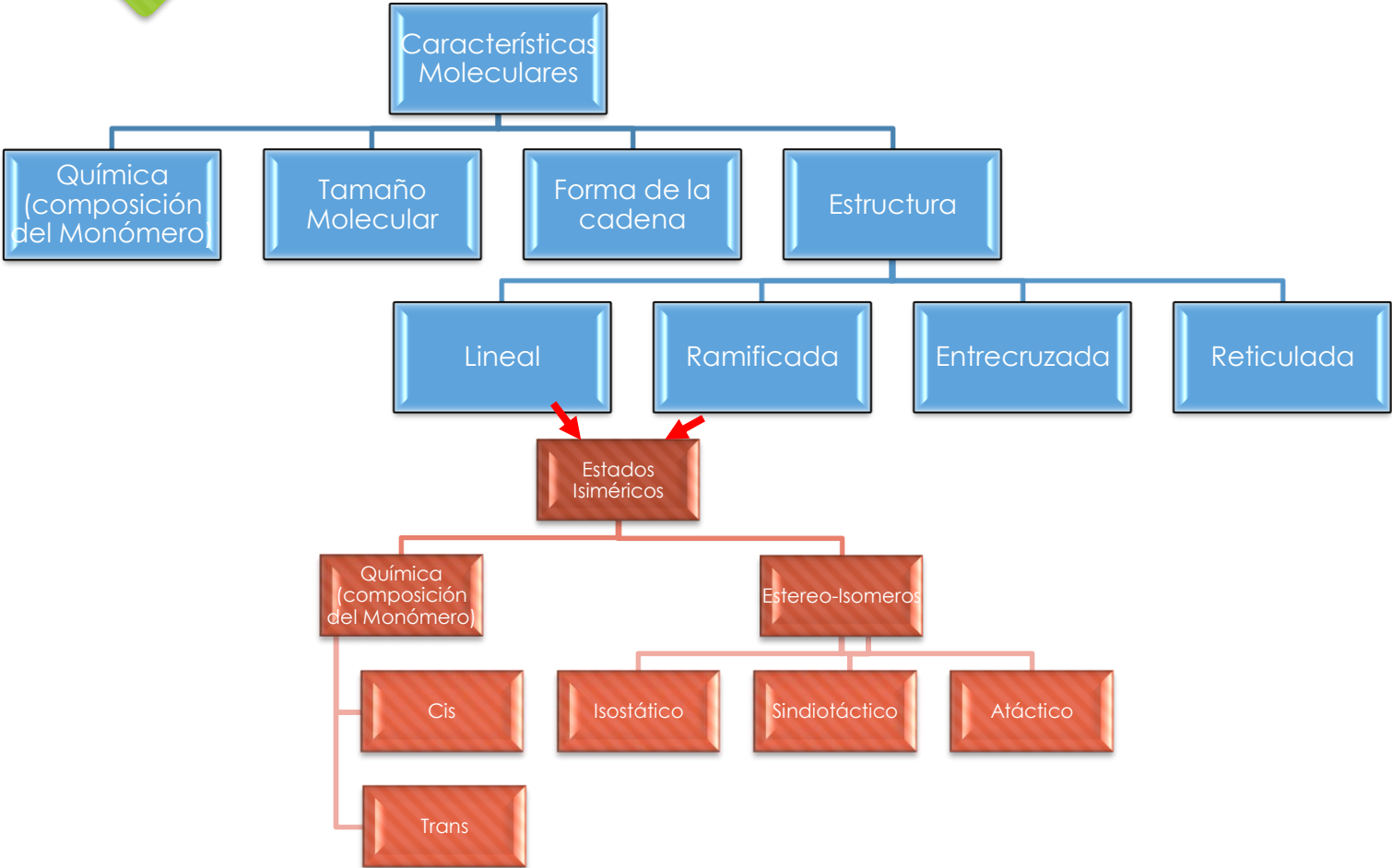


Conclusión



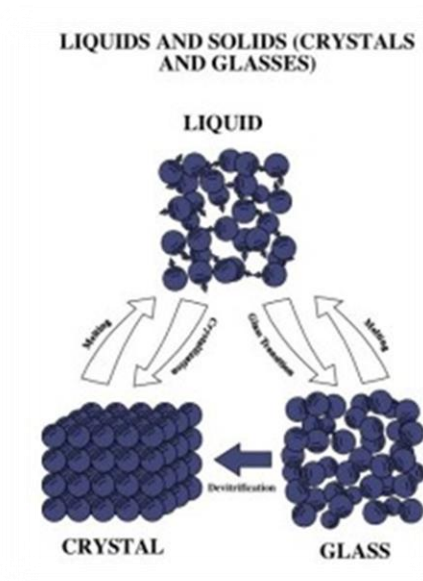


En Resumen



Estados de agregación

¿Cuáles son los estados de agregación de la materia?



Estados de agregación en polímeros

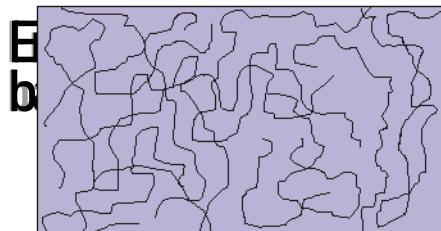
Como consecuencia de las características especiales que presentan los polímeros, las propiedades en estado sólido de los mismos son muy diferentes de las que se corresponden a sustancias orgánicas normales

AMORFO

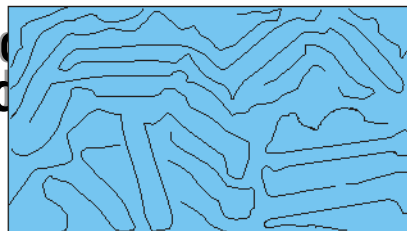
SEMI
CRISTALINO

CRISTALINO

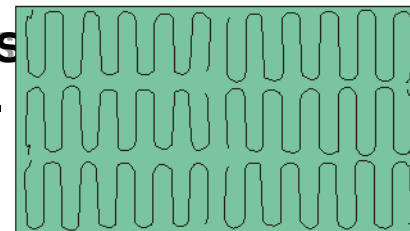
La mayoría de los polímeros muestran simultáneamente las características de los sólidos cristalinos y de los líquidos muy viscosos.



(a)



(b)

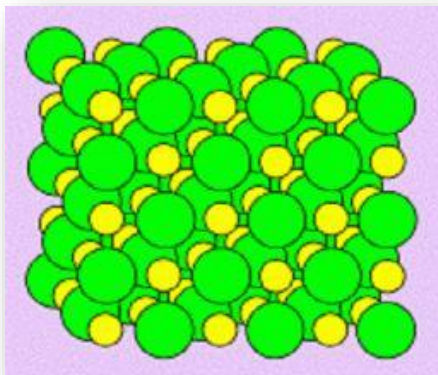


(c)

Estados de agregación - Estado Amorfo.

Fase condensada en la que no existe ningún vestigio de orden y que se corresponde al grado de desorden que existe en el estado líquido

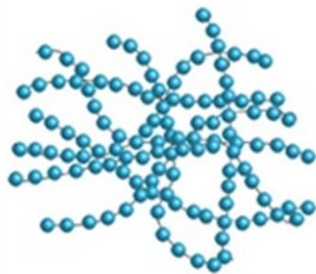
Como consecuencia en los polímeros, las propiedades en estado sólido de los mismos son muy diferentes de las que se corresponden a sustancias orgánicas normales.



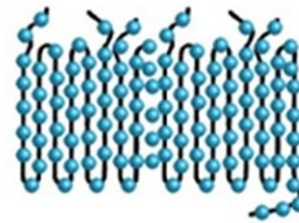
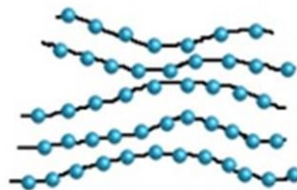
Estados de agregación en Polímeros

La mayoría de los polímeros muestran simultáneamente las características de los sólidos cristalinos y de los líquidos muy viscosos.

En estado condensado, los polímeros termoplásticos pueden presentarse básicamente en dos estados: amorfo y cristalino

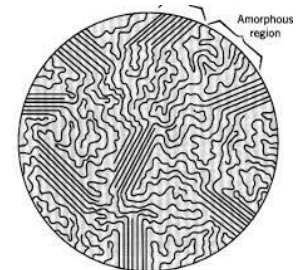
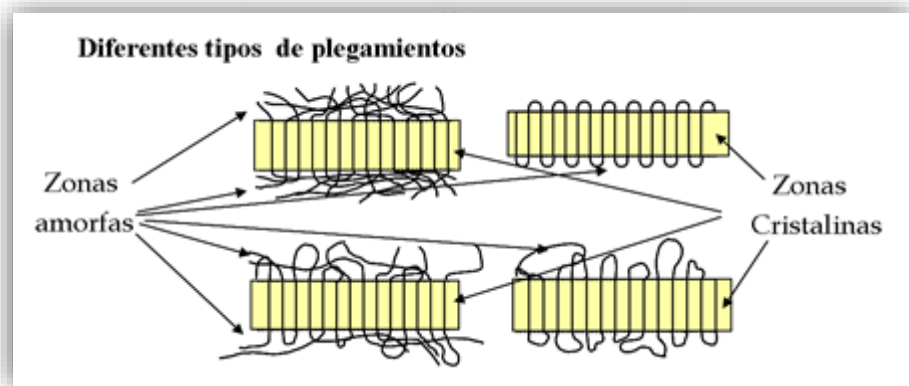
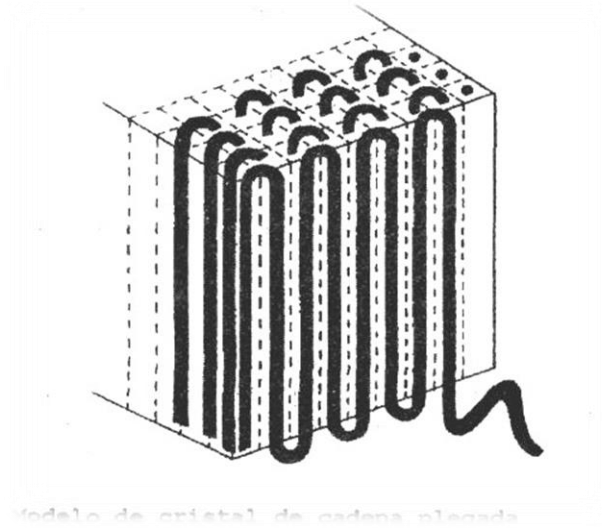
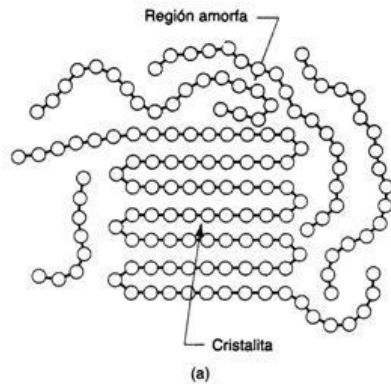


Estructura amorfa termoplástico

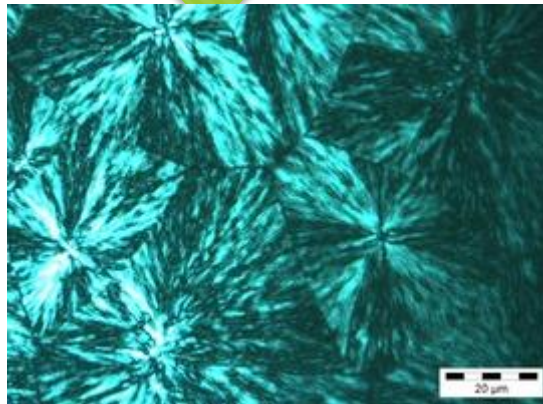


Estructuras cristalinas termoplástico (micelar y lamelar)

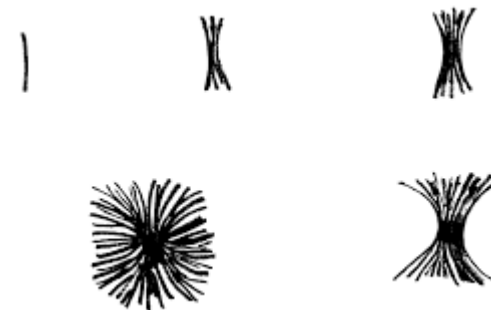
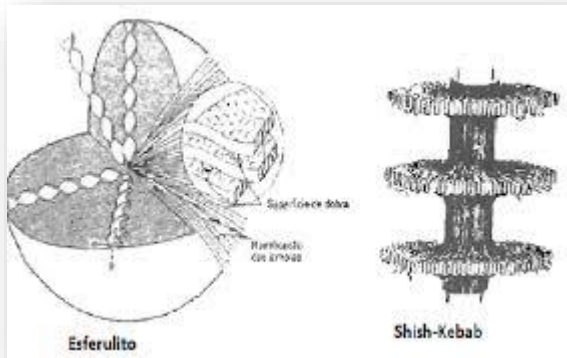
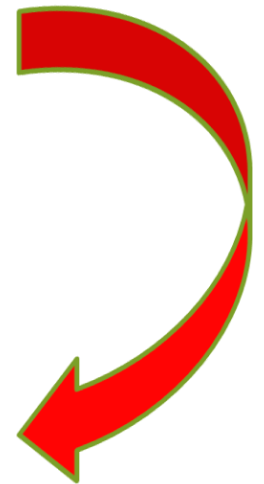
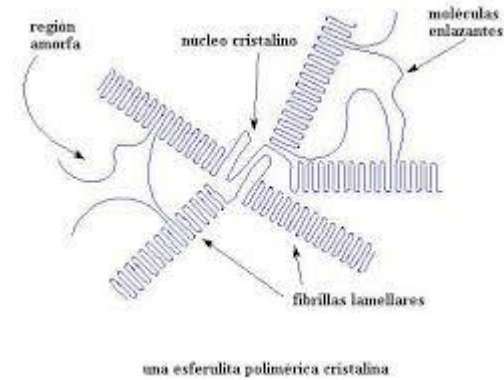
Estados Amorfo y Cristalino en Polímeros



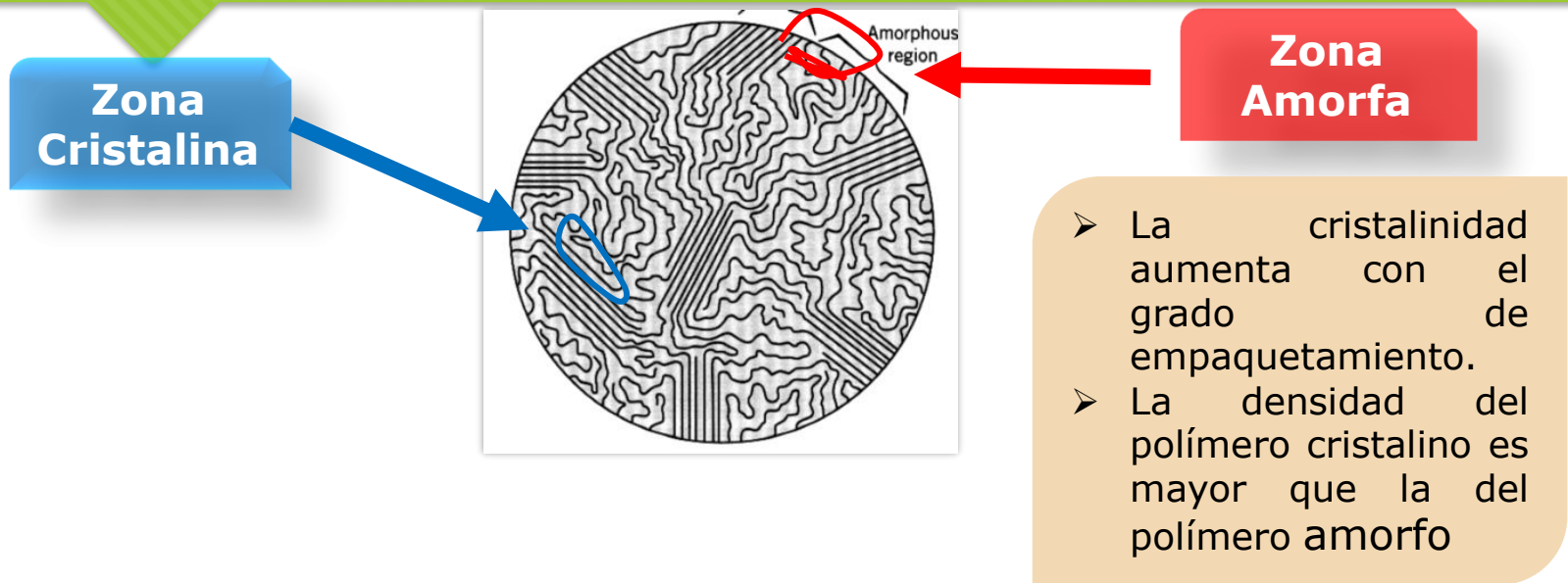
Cristalización en Polímeros



Polímero visto al microscopio



Grado de Cristalinidad



Porcentaje segmentos cristalinos (%)	Grado de cristalinidad	Ejemplos
> al 70	Elevada	PE-HD, PP-isotáctico, POM
40-70	Media	PE-LLD, PE-LD
25-40	Baja	PET, PBT, PA

Influencia de las Ramificaciones

Cadenas muy ramificadas, menor cristalinidad que el de alta y menor densidad
Fuerzas intermoleculares menores

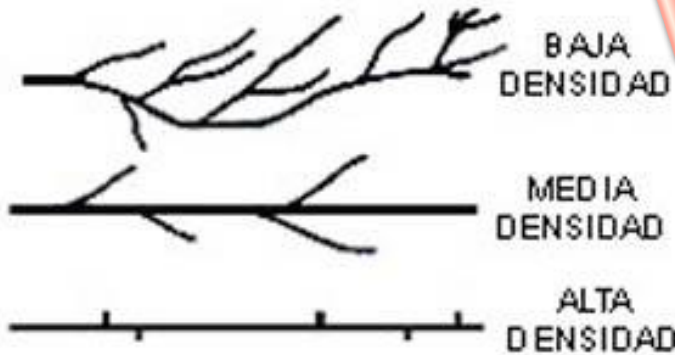


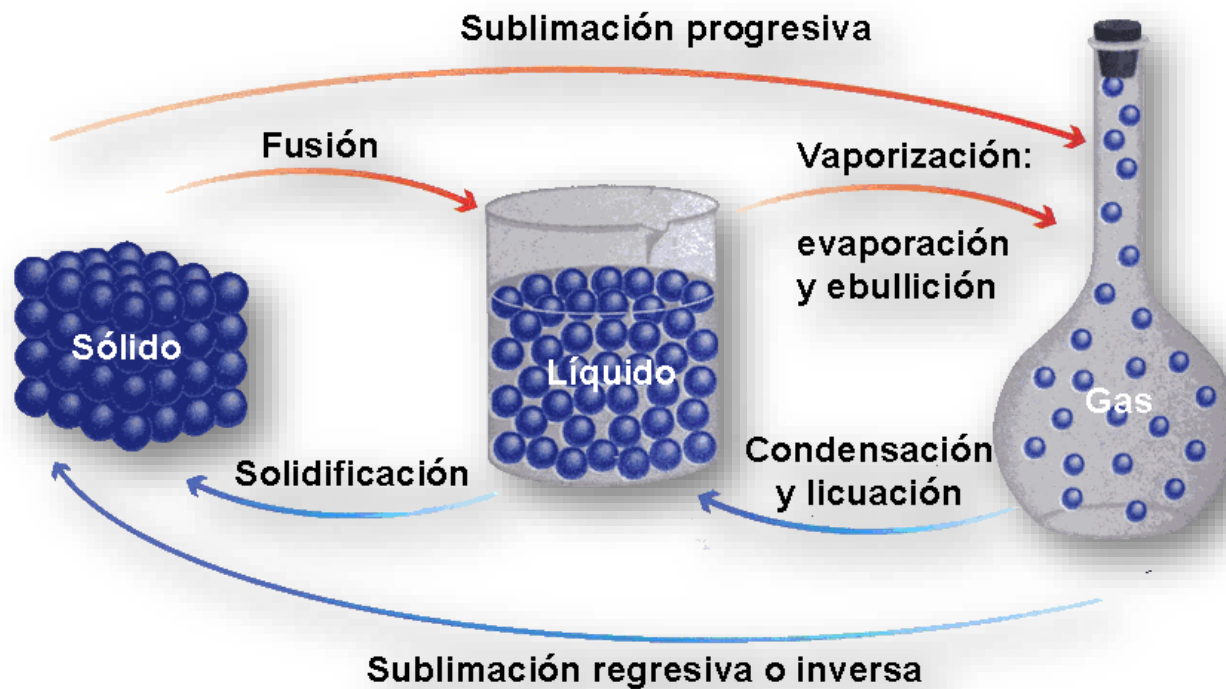
Figura N°1

Cadenas no ramificadas, mayor cristalinidad, mayor densidad y mejores propiedades mecánicas

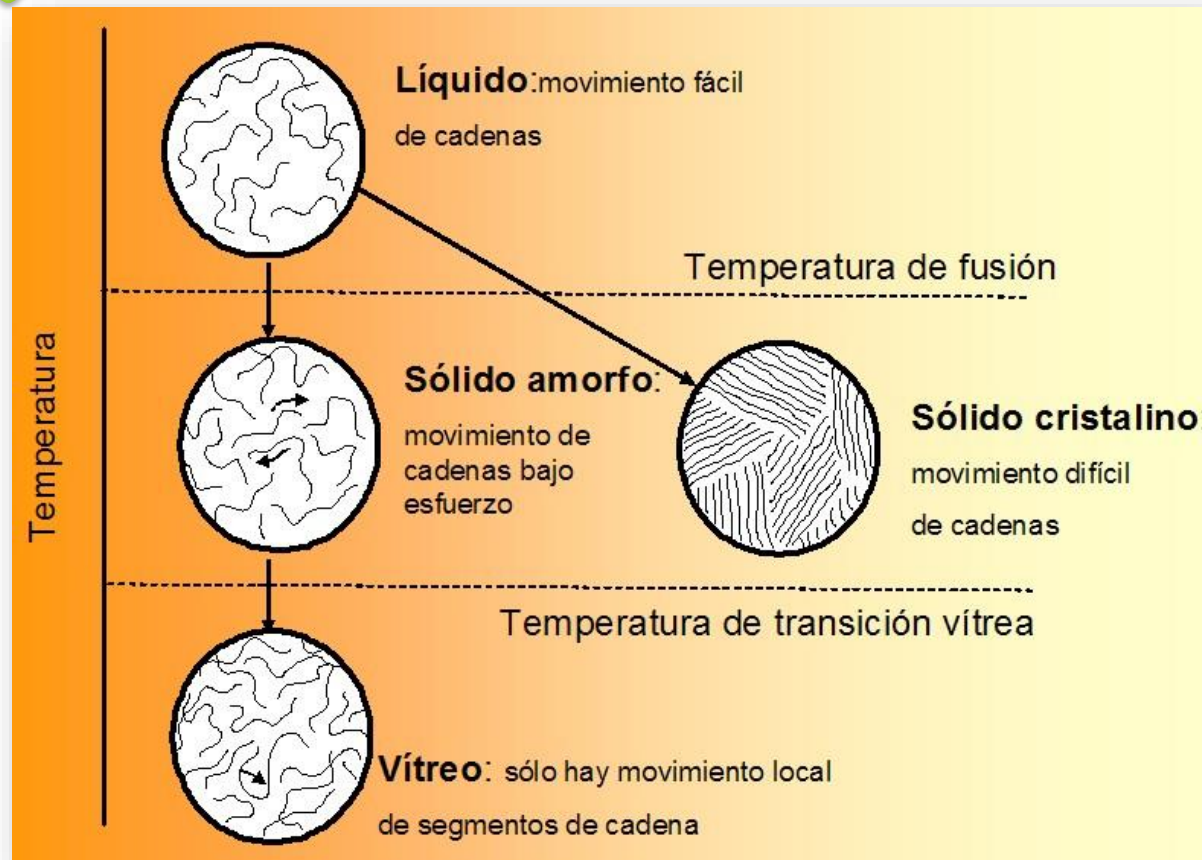
Transiciones térmicas en polímeros

- El efecto de la temperatura sobre los polímeros es relativamente complejo y de una importancia fundamental, en las propiedades físicas de los mismos.
- El pasaje del estado sólido al líquido y viceversa se da solamente en los polímeros termoplásticos.
- De acuerdo al tipo de ordenamiento que tenga el polímero termoplástico, ya sea amorfo o semi-cristalino, tendremos un comportamiento diferente frente al calor.

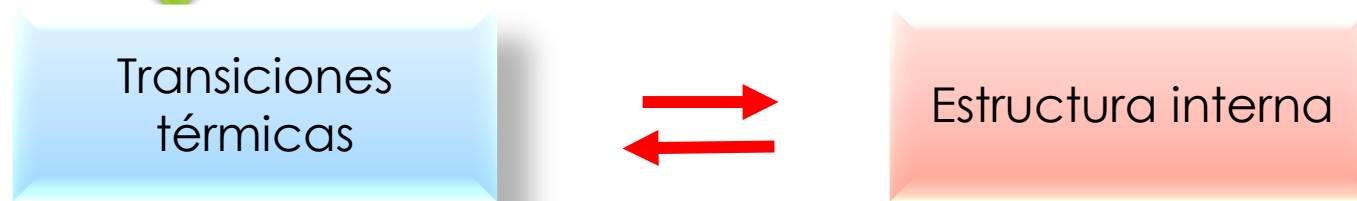
Transiciones térmicas



Transiciones térmicas en polímeros I



Transiciones térmicas en polímeros II



Las transiciones térmicas para cada material son valores característicos del mismo.

Clasificación de las propiedades térmicas.

- Transición Vítrea (T_g)
- Fusión – Cristalización (T_m , T_c)
- Degradación (T_d)

Transiciones Vítrea I

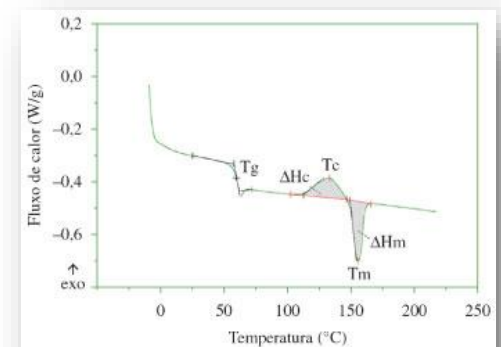
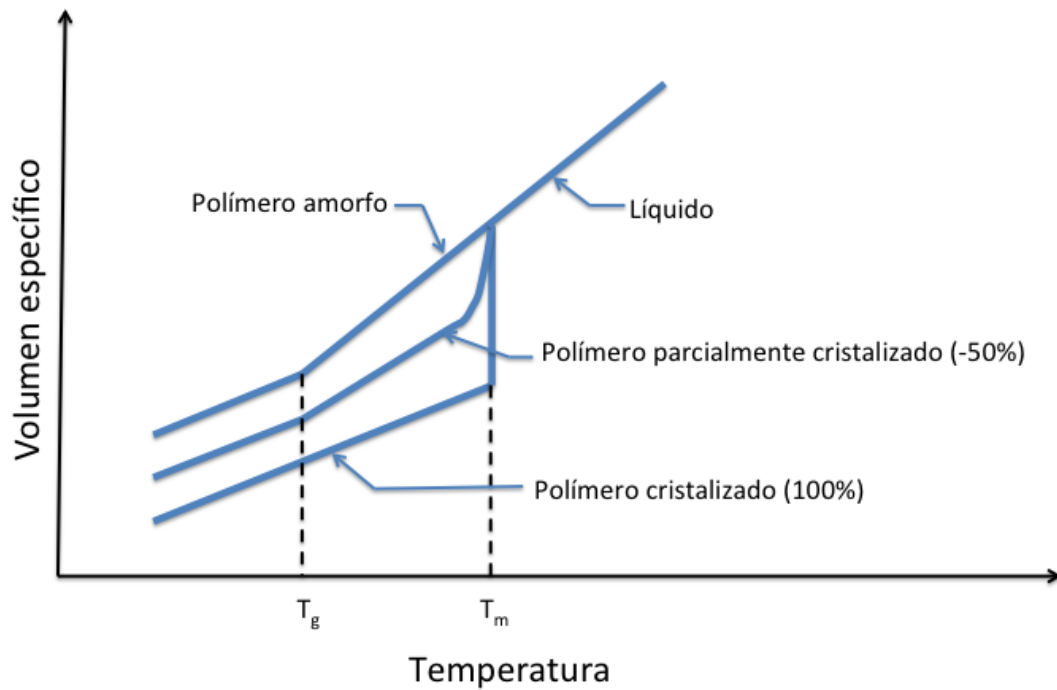
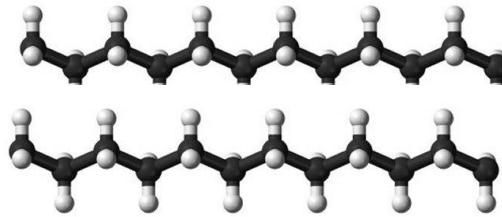
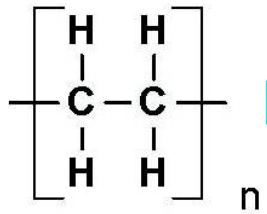
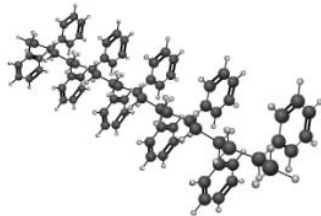
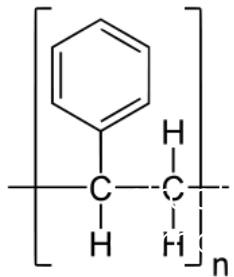


Figura 1. Curva típica do PLA obtida por DSC.

Transiciones Vítreas (Ejemplos)



Alta Movilidad



Baja Movilidad



Fusión - Cristalización

Por debajo de T_m la fase cristalina permanece en estado sólido.

Por encima de T_m la fase cristalina pasa al estado líquido.



Es una transición térmica relacionada con el estado de cristalización de las cadenas poliméricas o moléculas.

➤ Cuando el orden es alto



Alta cristalinidad

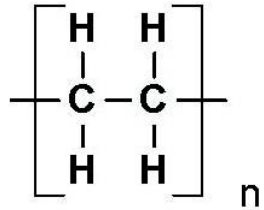
➤ Cuando el orden es bajo



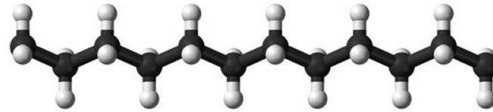
Baja cristalinidad

La cristalinidad depende del grado de sencillez de la molécula.

Fusión – Cristalización (Ejemplos)



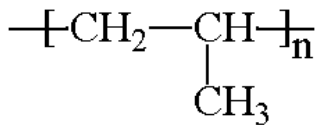
Estructura sencilla



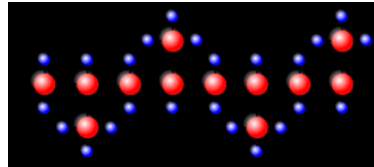
Alta cristalinidad, mayor al 60%



Facilidad para ordenarse, en una estructura compacta



Estructura compleja



Baja Cristalinidad, menor al 25%



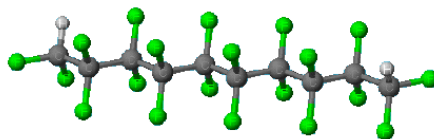
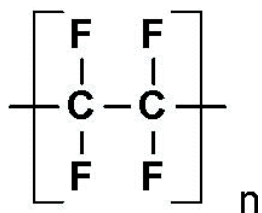
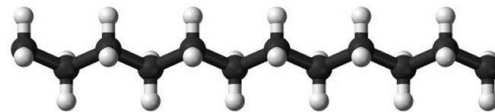
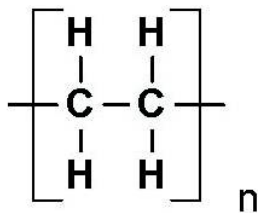
Dificultad para ordenarse, y lograr una estructura compacta

Degradación

Representa el comienzo de las reacciones de oxidación y combustión de las cadenas poliméricas a alta temperatura.

Se trata de una reacción irreversible, una vez superada el polímero comienza a degradarse.

Es una transición térmica relacionada con la naturaleza combustible de la estructura polimérica.



Teflon, $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)-$

Elevadas propiedades combustibles

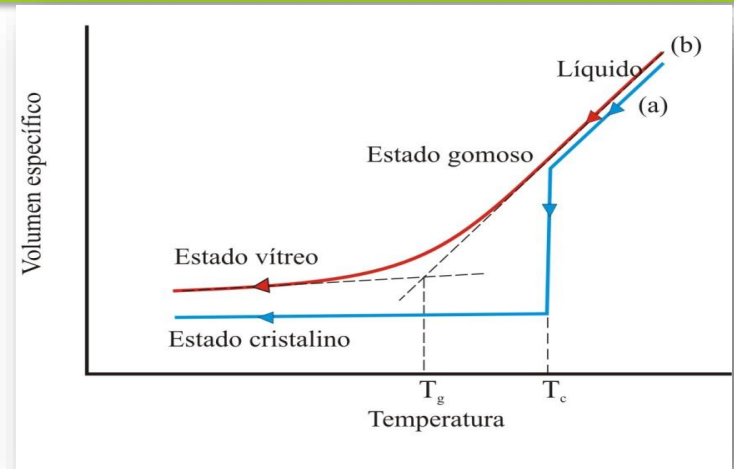
A destacar

Todas las sustancias tienden a cristalizar cuando se enfrían desde estado líquido.

Los polímeros amorfos NO son capaces de cristalizar, permanecen desordenados en estado sólido. Presentan temperatura de transición vítrea, T_g .

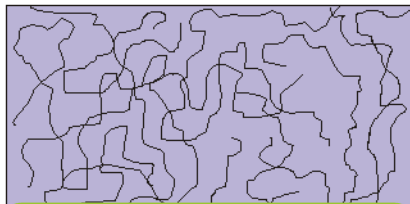
Los polímeros “cristalinos” Si lo hacen a la temperatura de cristalización. También presentan T_g .

Por debajo de la T_g los materiales se comportan como vidrios (son rígidos, frágiles y transparentes).

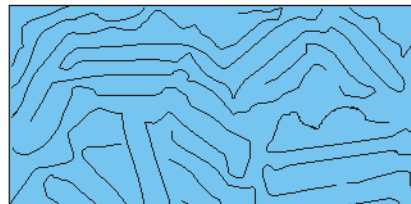


Relación entre cristalinidad y comportamiento durante el procesado

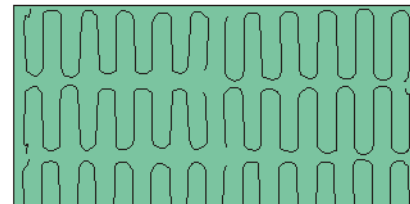
Procesado	Polímero Cristalino	Polímeros Amorfos
Propiedades térmicas	Funden a T_m la estructura colapsa y fluye	Reblandecen gradualmente por encima de T_g
Contracción	Al pasar de amorfo a cristalino (fundido a sólido) sufre una fuerte contracción (1.5 a 3.0%)	Prácticamente no contrae pues se mantiene amorfo en estado sólido



AMORFO



Semi Cristalino



Cristalino

Conclusiones

- La estructura de un polímero no sólo depende de la cantidad y tipo de átomos que los constituyen, sino que también hay que tener en cuenta la disposición de los mismos en el espacio.
- La mejor forma de pensar para explicar las propiedades de un polímero es utilizar la analogía del plato de tallarines.
- La forma en que cristalizan los polímeros, si lo hacen, depende de su estructura en el espacio.
- Los polímeros no pueden ser nunca 100% cristalinos.



¿PREGUNTAS?