

QUI

Gregorio Meira
Luis Gugliotta

POLÍMEROS
INTRODUCCIÓN A
SU CARACTERIZACIÓN
Y A LA INGENIERÍA
DE LA POLIMERIZACIÓN

INTRO
DUCCIÓN
A LA INGENIERÍA

POLÍMEROS



Enrique Mammarella · Rector
Daniel Comba · Secretario de Planeamiento Institucional y Académico
Ivana Tosti · Directora Ediciones UNL
Adrián Bonivardi · Decano Facultad de Ingeniería Química

.....
Meira, Gregorio R.
Polímeros : introducción a su caracterización y a la ingeniería de polimerización / Gregorio R. Meira ; Luis M. Gugliotta ; contribuciones de Marcelo Brandolini ; prólogo de Roberto Williams. - 1a ed. - Santa Fe : Ediciones UNL, 2019.
Libro digital, PDF (Cátedra)

Archivo Digital: online
ISBN 978-987-749-168-5

1. Ingeniería Química. 2. Polímero. 3. Ingeniería de Procesos. I. Gugliotta, Luis M. II. Brandolini, Marcelo, colab. III. Williams, Roberto, prolog. IV. Título.

CDD 668.9
.....

QUEDA HECHO EL DEPÓSITO QUE MARCA LA LEY 11723.
RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS.



Reservados todos los derechos

Producción editorial **edicionesUNL**
www.unl.edu.ar



Consejo Asesor de la Colección Cátedra
Daniel Comba · Héctor Odetti · Ivana Tosti · Bárbara Mántaras · Liliana Dillon · Gustavo Martínez

Dirección Editorial
Ivana Tosti
Coordinación Editorial
Ma. Alejandra Sadrán
Diseño de interior y tapa
Analía Drago
Maquetación
Marcelo Brandolini

© Gregorio Meira y Luis Gugliotta, 2019.

© del prologuista, Roberto Williams, 2019.



© **edicionesUNL**
Secretaría de Planeamiento Institucional y Académico, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina, 2019.

Facundo Zuviría 3563 (3000)
Santa Fe, Argentina
editorial@unl.edu.ar
www.unl.edu.ar/editorial

POLÍMEROS

Los seres vivos estamos constituidos por macromoléculas complejas como las proteínas y el ADN, y desde la prehistoria el hombre hace uso de polímeros naturales como la madera, la lana y el caucho. Pero este libro trata principalmente sobre los polímeros sintéticos, que la humanidad comenzó a producir masivamente a partir de mediados del siglo XX. En la primera parte se describen las principales técnicas de caracterización de polímeros, que se relacionan con sus estructuras moleculares, con su morfología, y con sus propiedades físico-mecánicas. En la segunda, se describen los distintos procesos de polimerización, con énfasis en su modelado matemático y optimización, así como en la obtención de polímeros con propiedades especiales. El área de los polímeros es multidisciplinaria e involucra tanto a las ciencias básicas (química, física y biología) como a varias de las aplicadas (ingeniería química, ingeniería de materiales y biotecnología). Esta obra está dirigida a estudiantes universitarios (de grado y de posgrado) y para profesionales de la industria que estén interesados en la ciencia y la tecnología de los polímeros.

Gregorio R. Meira Se desempeña en el INTEC de Santa Fe como Profesor Titular Consulto (UNL) y como Investigador Superior Contratado (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas). Es Ingeniero Químico y en Petróleo de la UBA; y M.Sc. y Ph.D.

de la Univ. de Bradford. En 1981, funda y dirige hasta la actualidad el Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización del INTEC, que está compuesto actualmente por unos 30 profesionales entre investigadores, becarios y personal de apoyo. Es autor de numerosas publicaciones internacionales sobre la síntesis y caracterización de polímeros.

.....

Luis M. Gugliotta Nacido en Balcarce, es Investigador del CONICET en INTEC y Profesor de la UNL. Es Ingeniero Químico (UNMdP), Dr. en Ingeniería Química (UNL) y es Postdoctorado (Universidad del País Vasco). Se desempeña en el Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización desde 1983 y es actualmente responsable del Área de Polímeros en Medio Disperso. Es autor de numerosas publicaciones internacionales y capítulos de libro sobre coloides poliméricos, su caracterización y síntesis controlada para aplicaciones biomédicas e industriales.

Polímeros

Introducción a su caracterización y a la ingeniería de la polimerización

Gregorio R. Meira
Luis M. Gugliotta



COLECCIÓN
CÁTEDRA

Prólogo

Las familias tradicionales de polímeros sintéticos emergieron en el curso del siglo pasado y su producción mundial, medida en volumen, supera largamente a la producción del acero. Sus aplicaciones se han extendido desde áreas tradicionales (empaquetamiento, pinturas y recubrimientos, laminados, mobiliario y artefactos, etc.) a sectores que requieren el uso de materiales de altas prestaciones como la salud, la industria aeroespacial, el sector automotriz, la electrónica, indumentaria y equipamiento deportivo, etc. Nuestra vida cotidiana actual sería inimaginable en ausencia de los materiales basados en polímeros sintéticos.

El conocimiento científico sobre los polímeros ha acompañado el desarrollo industrial desde sus inicios, con un aumento exponencial en publicaciones y patentes desde mediados del siglo pasado. Acompañando esta tendencia, en nuestro país se generaron grupos de investigación en distintas disciplinas relacionadas con los polímeros, con un fuerte crecimiento y consolidación a partir de la década del '80. Uno de estos grupos pioneros fue el desarrollado por el Dr. Gregorio Meira y colaboradores en el Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC, UNL-CONICET), con un foco particular en la ingeniería de los procesos de polimerización y la caracterización de materiales poliméricos. La experticia del grupo en estas áreas es reconocida tanto a nivel local como internacional, por sus numerosas publicaciones y contratos de desarrollo con el sector industrial.

El presente libro fue concebido en base al contenido de cursos de grado y posgrado sobre estos temas dictados por los autores durante más de dos décadas. Está dividido en dos partes claramente diferenciadas. La primera parte discute la caracterización de la estructura y propiedades de los polímeros y la segunda analiza diversos procesos de polimerización. En todos los capítulos, el lector encontrará una introducción con conceptos sencillos y un avance progresivo en la profundidad del análisis basado en herramientas ingenieriles. Un gran número de ejemplos ilustrativos posibilita asimilar fácilmente los principales conceptos. La estructura del libro facilitará el acceso a estudiantes de distintos niveles de grado y posgrado así como a profesionales que desarrollan sus tareas en la industria. Por otra parte, contar con un libro de estas características en nuestro idioma será un motivo adicional para incentivar su uso en nuestro país y en la extensa región hispanoparlante.

Finalmente, cabe felicitar a los autores por su esfuerzo y dedicación para volcar su experiencia en un libro de semejante extensión, calidad y profundidad en el análisis de los distintos temas.

Roberto J. J. Williams

Mar del Plata, abril de 2019

Presentación

Este libro constituye una introducción al área de la caracterización y síntesis de polímeros, con énfasis en aspectos más ingenieriles como el modelado matemático de los procesos de polimerización. Se desarrolló a partir de las notas de los cursos sobre polímeros que los autores venimos presentando anualmente en la Universidad Nacional del Litoral desde 1995 hasta la fecha. Esperamos que la contribución sea de utilidad no sólo a nivel académico, sino también para profesionales de la industria de los polímeros.

El libro está dividido en dos partes. La Primera Parte contiene a los Caps. 1 a 8, y se denomina *Introducción a los polímeros y a su caracterización*. Se relaciona con la ingeniería de los materiales poliméricos, y constituye la base teórica de los cursos de grado y posgrado que normalmente presentamos en los primeros períodos de los años académicos. La Segunda Parte se denomina *Introducción a la ingeniería de la polimerización*; y contiene a los Caps. 9 a 14. Con el agregado de los Caps. 1 y 2, la Segunda Parte constituye la base teórica de los cursos (más afines a la síntesis y a la ingeniería química) que normalmente presentamos en los segundos períodos de los años académicos. Y los capítulos 1 y 2 son comunes a ambos tipos de cursos.

En el Capítulo 1, se presentan los conceptos básicos y una introducción al procesamiento de los polímeros. En el Capítulo 2, se definen las estructuras moleculares y morfológicas básicas, y se hace una breve introducción a los métodos analíticos espectroscópicos. En los Caps. 3 a 8, se describen las interrelaciones entre las propiedades moleculares, térmicas y mecánicas, como sigue: a) en el Capítulo 3, se analizan las relaciones entre las estructuras moleculares y características térmicas como las temperaturas de transición vítrea y de fusión; b) en los Caps. 4 y 5, se describen los ensayos termo-mecánico dinámicos y los modelos matemáticos correspondientes; c) en el Capítulo 6, se introducen la fisicoquímica de las soluciones poliméricas y las técnicas de caracterización de masas molares medias absolutas; d) en el Capítulo 7, se presentan las técnicas viscométricas y de fraccionamiento para caracterizar las distribuciones de masas molares; y e) en el Capítulo 8, se presentan las técnicas de caracterización de los coloides y látex poliméricos.

En la Segunda Parte, se presentan las principales técnicas de obtención de polímeros sintéticos, con énfasis en el modelado matemático de los procesos de polimerización. En el Capítulo 9, se describen los principales mecanismos de polimerización y los procesos asociados (solución, medio disperso, etcétera). En el Capítulo 10, se describen las polimerizaciones aniónicas y por apertura de anillo, con énfasis en las aplicaciones biomédicas. En el Capítulo 11, se describen las polimerizaciones por pasos, que permiten producir tanto polímeros lineales (PET o Nylon 6,6) como entrecruzados (resinas del fenol-formaldehído, etc.). En el Capítulo 12, se describen los mecanismos cinéticos básicos de las polimerizaciones radicalarias convencionales, que son las más importantes del punto de vista del volumen de producción de polímeros sintéticos. En el Capítulo 13, se analizan las polimeriza-

ciones radicalarias convencionales cuando se llevan a cabo en procesos en emulsión y miniemulsión. Por último, en el Capítulo 14 se describen los principales problemas ingenieriles asociados a los reactores industriales de polimerización, y se discute la potencialidad de la nueva técnica de las polimerizaciones radicalarias controladas.

Si bien ambos autores hemos contribuido en la escritura de todos los capítulos, uno de nosotros (L.M.G.) es el principal responsable de los Capítulos 8, 12 y 13; G.R.M. es el principal responsable de los Capítulos 1, 2, 4, 5, 7, 9, 10, 11 y 14; y los Capítulos 3 y 6 fueron escritos entre ambos.

Agradecemos las contribuciones recibidas por parte de muchos de los integrantes del *Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización* del INTEC, y en particular del AUS Marcelo Brandolini por su gran ayuda en la edición de este libro.

Por último, vaya nuestro agradecimiento a nuestras instituciones madres: la Universidad del Litoral (U.N.L.), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), el Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) y la Facultad de Ingeniería Química.

Gregorio R. Meira
Luis M. Gugliotta

Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización
INTEC (U.N.L. y CONICET)
Santa Fe – Argentina

gmeira@santafe-conicet.gov.ar
lgug@intec.unl.edu.ar
http://www.gp.santafe-conicet.gov.ar/

Índice

Parte 1 Introducción a los polímeros y a su caracterización... 1

| | |
|--|----------|
| Capítulo 1. Los materiales poliméricos y su procesamiento | 3 |
| 1. Introducción a los polímeros..... | 3 |
| 1.1. Los polímeros sintéticos | 4 |
| 1.1.1. Definiciones básicas..... | 4 |
| 1.1.2. Estructuras moleculares de homopolímeros lineales y sus monómeros..... | 5 |
| 1.1.3. Fechas de introducción de importantes polímeros comerciales . | 6 |
| 1.1.4. Producción mundial de plásticos..... | 8 |
| 1.1.5. Morfologías y propiedades térmicas básicas..... | 11 |
| 1.1.6. Rigidez y blandura de los materiales..... | 13 |
| 1.1. Uniones químicas y atracciones intermoleculares..... | 13 |
| 1.2. Diferencias entre los polímeros y los compuestos de baja masa molar | 14 |
| 1.2.1. Los polímeros exhiben muy altas masas molares..... | 14 |
| 1.2.2. Los polímeros sintéticos no son sustancias puras sino que exhiben distribuciones en sus masas molares y en otras variables como la composición química en los copolímeros | 15 |
| 1.2.3. Los polímeros lineales exhiben “enredamiento” de sus cadenas..... | 16 |
| 1.2.4. Las propiedades físicas de los polímeros son afectadas por fuerzas intermoleculares relativamente pequeñas..... | 16 |
| 1.2.5. Los polímeros exhiben relajaciones moleculares lentas..... | 16 |
| 1.3. Principales tipos de polímeros..... | 17 |
| 1.3.1. Termoplásticos..... | 17 |
| 1.3.2. Fibras..... | 17 |
| 1.3.3. Termorrígidos..... | 18 |
| 1.3.4. Elastómeros (o gomas vulcanizadas)..... | 18 |
| 1.3.5. Elastómeros termoplásticos..... | 19 |
| 1.3.6. Materiales compuestos (<i>composites</i>)..... | 19 |
| 1.4. Más clasificaciones de los polímeros | 20 |
| 1.4.1. Según su origen (natural o sintético)..... | 20 |
| 1.4.2. Según la aplicación..... | 21 |
| 1.4.3. Según la naturaleza de las unidades repetitivas (homo- y copolímeros)..... | 21 |
| 1.4.4. Según la estructura topológica molecular..... | 23 |
| 1.4.5. Según la carga eléctrica..... | 23 |
| 1.4.6. Según la naturaleza química de la cadena principal..... | 25 |
| 1.4.7. Según la morfología de fases | 25 |
| 1.5. Morfologías y ejemplos de materiales compuestos..... | 26 |
| 1.5.1. Mezclas de polímeros (<i>blends</i>)..... | 26 |
| 1.5.2. Polímeros semicristalinos | 26 |
| 1.5.3. Cristales líquidos..... | 27 |
| 1.5.4. Polímeros reforzados con fibras | 28 |
| 1.5.5. Polímeros ablandados con plastificantes y otros aditivos..... | 30 |

| | |
|---|-----------|
| 1.5.6. Morfologías autoensambladas en copolímeros de bloques, con bloques termodinámicamente incompatibles entre sí..... | 31 |
| 1.5.7. Plásticos de ingeniería (polímeros vítreos tenaces)..... | 34 |
| 1.5.8. Dispersiones acuosas de copolímeros dibloque anfifílicos..... | 35 |
| 1.5.9. Pinturas y látex poliméricos..... | 36 |
| 1.6. La calidad de los materiales poliméricos queda determinada en las etapas de síntesis, formulación y procesamiento..... | 37 |
| 2. Procesamiento de termoplásticos, termorrígidos, fibras y elastómeros..... | 38 |
| 2.1. Procesamiento de termoplásticos..... | 38 |
| 2.1.1. Extrusión por empuje..... | 38 |
| 2.1.2. Extrusión por estirado (<i>die-drawing</i>)..... | 39 |
| 2.1.3. Soplado..... | 40 |
| 2.1.4. Calandrado..... | 42 |
| 2.1.5. Moldeo por inyección..... | 42 |
| 2.1.6. Moldeo rotacional..... | 44 |
| 2.1.7. Termoformado por soplado (para producción de botellas)..... | 44 |
| 2.1.8. Termoformado por vacío..... | 45 |
| 2.2. Producción de termorrígidos..... | 46 |
| 2.2.1. Moldeo por compresión..... | 46 |
| 2.2.2. Moldeo por transferencia (<i>transfer moulding</i>)..... | 46 |
| 2.2.3. Moldeo por inyección reactiva (<i>reaction injection moulding</i> o RIM)..... | 47 |
| 2.2.4. Devanado de filamentos (<i>filament winding</i>)..... | 47 |
| 2.2.5. Pultrusión..... | 48 |
| 2.3. Producción de fibras..... | 48 |
| 2.3.1. Hilado en seco (<i>dry spinning</i>) para PET o Nylon 6,6..... | 49 |
| 2.3.2. Hilado húmedo (<i>wet spinning</i>) para obtención de celulosa regenerada o <i>rayon</i> TM | 50 |
| 2.3.3. Hilado húmedo con chorro seco (<i>dry-jet wet-spinning</i>) para fibras de Kevlar..... | 52 |
| 2.3.4. Hilado de gel (<i>gel spinning</i>) para la obtención de fibras de PE de masa molar ultra-alta (UHMWPE)..... | 54 |
| 2.4. Síntesis de las gomas base y producción de neumáticos..... | 56 |
| 2.4.1. Síntesis de cauchos base comerciales (no entrecruzados)..... | 56 |
| 2.4.2. Producción de neumáticos..... | 58 |
| Capítulo 2. Estructura molecular y cristalinidad..... | 61 |
| 1. Macroestructura molecular (o estructura intermolecular)..... | 61 |
| 1.1. Masas molares medias y propiedades de los termoplásticos..... | 61 |
| 1.2. Distribuciones de masas molares, medias, varianza y dispersidad .. | 63 |
| 1.2.1. Distribución de masas molares..... | 63 |
| 1.2.2. Dispersidad de las masas molares..... | 65 |
| 1.2.3. Índice de inhomogeneidad, varianza y asimetría de una DMMN68..... | 66 |
| 1.2.4. Ejemplos ilustrativos..... | 69 |
| 1.3. Distribución de la composición química en copolímeros..... | 70 |
| 1.4. Distribución del número de ramas por molécula en homopolímeros ramificados..... | 71 |

| | |
|---|-----------|
| 1.5. Un ejemplo simulado: distribuciones bivariantes de longitudes de cadena en las distintas topologías de ramas largas en un caucho NBR..... | 71 |
| 2. Microestructura molecular (o estructura intramolecular) | 72 |
| 2.1.1. Propiedades que son afectadas por la presencia de microcristales..... | 73 |
| 2.2. Isomerismo químico | 74 |
| 2.4.4. Regioisomerismo y tacticidad en polímeros de monómeros vinílicos mono- o disustituidos | 75 |
| 2.2.1. Isomerismo estructural o geométrico en homopolímeros diénicos..... | 77 |
| 2.3. Regularidad molecular y cristalinidad | 79 |
| 2.3.1. Conformaciones de mínima energía en cadenas regulares | 79 |
| 2.3.2. Cristalinidad y niveles de regularidad..... | 81 |
| 2.4. Copolímeros de secuencias cortas y efectos sobre la Tg..... | 83 |
| 2.5. Morfología cristalina y difracción de rayos x..... | 85 |
| 2.6. Microestructura molecular por técnicas espectroscópicas | 87 |
| 2.6.1. Naturaleza química por espectroscopía IR | 87 |
| 2.6.2. Naturaleza química y distribución de secuencias en el PP por ¹³ C NMR..... | 90 |
| 2.6.3. Distribución de secuencias de unidades repetitivas de estireno en un caucho SBR por ozonólisis y posterior análisis por cromatografía líquida de exclusión | 91 |
| 3. Referencia bibliográfica..... | 93 |
| Capítulo 3. Propiedades térmicas..... | 95 |
| 1. Cambios de estado, temperaturas de transición vítrea y de fusión | 95 |
| 1.1. Estados poliméricos ante variaciones de la masa molar y la temperatura..... | 96 |
| 1.1.1. Polímeros amorfos..... | 96 |
| 1.1.2. Polímeros semicristalinos | 97 |
| 1.1.3. Valores de Tg (puntos inferiores) y de Tm (puntos superiores) de importantes polímeros sintéticos..... | 97 |
| 1.2. Volumen específico y transiciones térmicas..... | 98 |
| 1.2.1. Polímeros amorfos..... | 98 |
| 1.2.2. Polímeros semicristalinos | 99 |
| 1.3. La transición vítrea y el concepto del volumen libre | 100 |
| 1.4. Temperaturas de fusión, grados de cristalinidad y masas molares. | 102 |
| 1.4.1. Efectos sobre la Tm de las masas molares y de las DMMS..... | 102 |
| 1.4.2. Efecto de las masas molares sobre el grado de cristalinidad .. | 104 |
| 1.4.3. Temperaturas de fusión (Tm) y de cristalización (Tc)..... | 104 |
| 1.5. El proceso de cristalización | 104 |
| 1.5.1. Cristalización en monocristales..... | 105 |
| 1.5.2. Cristalización en masa..... | 105 |
| 1.6. Resumen de las técnicas para la determinación de Tg y Tm..... | 106 |
| 1.6.1. Calorimetría diferencial de barrido (<i>differential scanning calorimetry</i> o DSC) | 106 |
| 1.6.2. Análisis dinámico termomecánico (DMTA)..... | 108 |
| 1.7. Factores que afectan a la Tg | 108 |
| 1.7.1. Flexibilidad/ rigidez de cadena | 109 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 1.7.2. | Factores geométricos..... | 112 |
| 1.7.3. | Fuerzas atractivas intermoleculares | 113 |
| 1.7.4. | Copolímeros..... | 114 |
| 1.7.5. | Pesos moleculares | 116 |
| 1.7.6. | Grado de entrecruzamiento en elastómeros y termorrígidos ... | 116 |
| 1.7.7. | Cristalinidad..... | 117 |
| 1.7.8. | Plastificación | 117 |
| 1.7.9. | Presión | 117 |
| 1.8. | Factores que afectan a T_m | 118 |
| 1.8.1. | Minimización de la energía libre y equilibrio en el punto de fusión | 118 |
| 1.8.2. | Efectos sobre T_m de las atracciones intermoleculares..... | 119 |
| 1.8.3. | Efecto de la flexibilidad molecular | 120 |
| 1.9. | Relación entre T_g y T_m | 121 |
| 1.10. | La fibra de algodón: un material complejo..... | 122 |
| 2. | Análisis térmico de polímeros..... | 125 |
| 2.1. | Técnicas de análisis térmico | 125 |
| 2.1.1. | Métodos estáticos asociados a cambios de masa | 125 |
| 2.1.2. | Métodos dinámicos asociados a cambios de masa | 126 |
| 2.1.3. | Métodos asociados a cambios de energía | 126 |
| 2.1.4. | Métodos asociados a la emanación de volátiles | 126 |
| 2.1.5. | Otros..... | 126 |
| 2.2. | Tipos de mediciones termoanalíticas..... | 127 |
| 2.3. | Termogravimetría..... | 128 |
| 2.3.1. | Termogramas típicos..... | 130 |
| 2.3.2. | Análisis de cinéticas de descomposición | 130 |
| 2.3.3. | Aplicación de la TGA al análisis de polímeros..... | 132 |
| 2.3.4. | Ejemplo sobre identificación y análisis de elastómeros..... | 134 |
| 2.3.5. | Ejemplo de determinación de la fracción en peso de los componentes de un material compuesto..... | 136 |
| 2.3.6. | Ejemplo de medición simultánea TGA/DSC de una muestra de PET | 136 |
| 2.4. | Métodos de análisis térmico diferencial..... | 137 |
| 2.4.1. | Instrumentos de DTA..... | 138 |
| 2.4.2. | Calorímetros diferenciales de barrido | 139 |
| 2.4.3. | Factores que afectan las curvas de DTA y DSC..... | 140 |
| 2.4.4. | Aplicación de las técnicas de DTA/DSC al análisis de polímeros | 141 |
| 2.4.5. | Medición de entalpías por DTA/DSC | 144 |
| 2.4.6. | DSC de flujo calórico | 144 |
| 2.4.7. | DSC modulado (MDSC)..... | 146 |
| 2.4.8. | Evaluación de ΔH , ΔS y ΔG a partir de medición de $C_p(T)$ | 148 |
| 2.4.9. | Conversión de monómero en base a datos de DSC | 148 |
| 2.4.10. | Determinación de la fusión y del grado de cristalinidad en polímeros semicristalinos | 149 |
| 2.4.11. | Estabilidad a la oxidación en polímeros..... | 150 |
| 2.4.12. | Ejemplos sobre elastómeros..... | 151 |
| 2.4.13. | Ejemplos sobre influencia del entrecruzamiento..... | 152 |
| 3. | Referencias bibliográficas | 155 |

| | |
|--|------------|
| Capítulo 4. Ensayos mecánicos: primera parte | 157 |
| 1. Generalidades..... | 157 |
| 1.1. Ensayos de tensión–deformación en sólidos y en fluidos..... | 158 |
| 1.1.1. Ensayos extensionales y de corte en sólidos | 158 |
| 1.1.2. Ensayos de corte en líquidos..... | 159 |
| 1.1.3. Comportamientos límite de sólidos y líquidos ideales ante tensiones pequeñas | 160 |
| 1.2. Elasticidad, plasticidad y viscoelasticidad | 160 |
| 1.2.1. Ensayos escalón de tensión/recuperación en sistemas ideales | 160 |
| 1.2.2. Ensayo de relajación ante una deformación instantánea constante..... | 162 |
| 1.2.3. Desviaciones viscoelásticas del comportamiento elástico ideal..... | 163 |
| 1.3. Tipos de ensayos mecánicos para sólidos y fluidos viscoelásticos..... | 164 |
| 1.3.1. Según el tipo de sollicitación..... | 164 |
| 1.3.2. Según las funciones temporales aplicadas | 164 |
| 1.3.3. Según las magnitudes de las tensiones y deformaciones..... | 166 |
| 2. Elasticidad en sólidos y ensayos de tensión/deformación..... | 166 |
| 2.1. Dos tipos muy distintos de elasticidad..... | 166 |
| 2.1.1. Elasticidad en metales o en sólidos vítreos por cambios en la energía interna de tensión (o resorte entálpico)..... | 167 |
| 2.1.2. Elasticidad en elastómeros por cambios en la entropía conformacional (o resorte entrópico) | 167 |
| 2.2. Los elastómeros y su comportamiento elastomérico | 167 |
| 2.2.1. Termodinámica de las deformaciones: distancias extremo a extremo y variación de la entropía conformacional | 167 |
| 2.2.2. Principales gomas industriales..... | 169 |
| 2.2.3. Ensayo de tracción/recuperación en un caucho natural vulcanizado | 171 |
| 2.3. Ensayo de tracción–elongación de sólidos (equipo Instrón)..... | 172 |
| 2.3.1. Elastómeros y encuellamiento uniforme y reversible..... | 174 |
| 2.3.2. Fallas en termoplásticos amorfos y semicristalinos..... | 174 |
| 2.3.3. Termoplásticos semicristalinos: encuellamiento no uniforme e irreversible a $T < T_g$ por estiramiento en frío (<i>cold drawing</i>)..... | 175 |
| 2.3.4. Ensayos de termoplásticos amorfos: efectos de la temperatura y de la velocidad de estiramiento..... | 176 |
| 2.3.5. Energía absorbida en ensayos a la tracción..... | 177 |
| 2.3.6. Parámetros característicos de un ensayo de tensión–deformación..... | 178 |
| 2.3.7. Resistencia al impacto de muestras con entalladura | 180 |
| 2.4. Tracción–elongación en plásticos y plásticos de ingeniería y sus mecanismos de rotura | 181 |
| 2.5. Ensayos de corte, compresión y flexión en sólidos..... | 185 |
| 2.5.1. Ensayo de corte y su relación con el ensayo a la tracción | 185 |
| 2.5.2. Ensayo a la compresión..... | 188 |
| 2.5.3. Ensayo de flexión en 3 puntos | 188 |
| 3. La viscosidad en fluidos | 188 |
| 3.1. Ensayos de corte en líquidos..... | 188 |

| | |
|--|------------|
| 3.1.1. Relación tensión de corte-velocidad de deformación en fluidos newtonianos y no newtonianos..... | 189 |
| 3.1.2. Fluidos newtonianos..... | 190 |
| 3.1.3. Fluidos no newtonianos..... | 191 |
| 3.1.4. Viscosímetros y reómetros..... | 192 |
| 3.2. Los fluidos pseudoplásticos..... | 193 |
| 3.2.1. Seudoplasticidad con región de potencia..... | 193 |
| 3.2.2. Efectos sobre la viscosidad de M_w , M_w/M_n y T | 195 |
| 3.3. Soluciones poliméricas..... | 196 |
| 3.4. Comportamientos de fluidos newtonianos vs. no newtonianos..... | 197 |
| 3.4.1. Hinchamiento a la salida de una tobera de extrusión (<i>die swell</i>)..... | 197 |
| 3.4.2. Cuatro experimentos fluodinámicos sorprendentes..... | 198 |
| 4. Caracterización del comportamiento viscoelástico..... | 199 |
| 4.1. Ensayos del tipo escalón..... | 201 |
| 4.1.1. Deslizamiento/recuperación (<i>creep/recovery</i>) ante escalones en la tensión..... | 201 |
| 4.1.2. Relajación a elongación constante ante un estiramiento escalón en la deformación (<i>stress relaxation</i>)..... | 202 |
| 4.2. Espectrometría mecánica o análisis de frecuencias de oscilación..... | 204 |
| 4.2.1. El espectrómetro mecánico..... | 205 |
| 4.2.2. Sistemas ideales límite y viscoelásticos lineales..... | 206 |
| 4.2.3. Detalles operativos..... | 208 |
| 4.2.4. Tres ejemplos de aplicación..... | 209 |
| 4.3. Oscilaciones torsionales libres y amortiguadas..... | 212 |
| 4.3.1. Péndulo de torsión..... | 212 |
| 4.3.2. Determinaciones..... | 213 |
| 4.3.3. Definiciones alternativas para la T_g | 214 |
| Capítulo 5. Ensayos mecánico-dinámicos y modelos paramétricos..... | 215 |
| 1. Dmta oscilatorio: relajaciones moleculares y mediciones típicas..... | 215 |
| 1.1. DMTA de amorfos y semicristalinos..... | 215 |
| 1.1.1. Polímeros amorfos: barridos en temperatura a frecuencia constante..... | 215 |
| 1.1.2. Amorfos ideales: barridos en frecuencia a temperatura constante..... | 216 |
| 1.2. ¿Transiciones o relajaciones?..... | 217 |
| 1.3. Gráfico idealizado del módulo de almacenaje vs. T | 219 |
| 1.4. Más mediciones típicas..... | 220 |
| 1.4.1. Polímeros amorfos..... | 220 |
| 1.4.2. Polímeros semicristalinos..... | 222 |
| 1.4.3. Sólidos termorrígidos no elastoméricos..... | 223 |
| 2. DMTA: estructura-propiedades en polímeros sólidos..... | 224 |
| 2.1. Efecto del peso molecular en polímeros amorfos..... | 224 |
| 2.2. Efecto del grado de curado..... | 224 |
| 2.3. Efecto del grado de cristalinidad..... | 225 |
| 2.4. Efectos de la composición en copolímeros homogéneos y de la presencia de plastificantes en homopolímeros vítreos..... | 226 |
| 2.5. Efecto de secuencias largas en copolímeros heterogéneos (en bloques o de injerto)..... | 227 |

| | |
|--|------------|
| 2.6. Efecto de los grupos polares..... | 227 |
| 2.6.1. Presencia de grupos polares en la cadena principal | 227 |
| 2.6.2. Presencia de grupos polares en las cadenas laterales | 228 |
| 2.7. Factores estéricos..... | 228 |
| 2.8. Temperaturas de uso de varios tipos de polímeros | 229 |
| 3. Módulo complejo, viscosidad compleja y compliancia compleja | 231 |
| 3.1. Sistemas viscoelásticos reales | 232 |
| 3.2. Sistemas viscoelásticos reales | 232 |
| 3.3. Módulo complejo: interpretación geométrica | 233 |
| 3.4. Viscosidad compleja..... | 235 |
| 3.5. Módulo complejo y compliancia compleja | 236 |
| 3.6. Estructuras moleculares y seguimiento de las reacciones de curado mediante módulos y viscosidades complejas..... | 238 |
| 3.6.1. Viscosidad compleja y punto de cruce de módulos..... | 238 |
| 3.6.2. Curado de resinas por DMTA con barrido de temperatura..... | 240 |
| 4. Tiempo medio de relajación, número de débora, superposición tiempo-temperatura y ecuación de WLF | 241 |
| 4.1. Equivalencia y superposición tiempo-temperatura..... | 242 |
| 4.1.1. Superposición en <i>creep</i> -relajación..... | 242 |
| 4.1.2. Superposición en ensayos oscilatorios | 245 |
| 4.1.3. Función de corrimiento mediante la ecuación de Williams, Landel y Ferry (WLF)..... | 247 |
| 5. Modelos dinámicos lineales..... | 248 |
| 5.1.1. Sistemas de segundo orden | 249 |
| 5.1.2. Sistemas de primer orden..... | 250 |
| 5.2. Modelos básicos ideales | 252 |
| 5.2.1. Modelo de Maxwell..... | 253 |
| 5.2.2. Modelo de Voigt..... | 258 |
| 5.3. Modelos viscoelásticos lineales y el principio de superposición de Boltzmann..... | 259 |
| 5.4. Modelos de dos o más tiempos de relajación | 261 |
| 5.4.1. Fluencia/ recuperación en un sólido de 4 parámetros con elementos de Maxwell y Voigt en serie..... | 261 |
| 5.4.2. Modelos de Maxwell-Weichert y de Voigt-Kelvin | 262 |
| 5.4.3. Respuesta en frecuencia mediante un modelo de Maxwell- Weichert de dos o más elementos en paralelo..... | 262 |
| 5.4.4. Relajación de la tensión de un termoplástico amorfo con un modelo de Maxwell-Weichert de 2 elementos..... | 264 |
| 5.4.5. Un ejemplo integrador | 265 |
| Capítulo 6. Masas molares medias absolutas | 271 |
| 1. Lista de técnicas para la medición de masas molares medias y distribuciones de masas molares..... | 271 |
| 2. Masas molares medias en número por análisis de grupos terminales..... | 272 |
| 3. Termodinámica de polímeros en solución y ecuación de Flory- Huggins | 273 |
| 3.1. Energía libre de mezclado y potenciales químicos..... | 274 |
| 3.2. Energía libre de mezclado en solución de moléculas distintas y dimensiones iguales: modelo de Van Laar | 277 |

| | |
|---|-----|
| 3.3. Variación de la energía libre en mezclas de polímero-solvente: modelo de Flory-Huggins | 278 |
| 3.4. Variación del potencial químico y de la actividad del solvente cuando este disuelve a un polímero | 281 |
| 4. Masa molar media en número basada en las propiedades coligativas | 284 |
| 4.1. Generalidades y ecuaciones básicas | 284 |
| 4.1.1. Presión osmótica | 285 |
| 4.1.2. Descenso de la presión de vapor | 286 |
| 4.1.3. Descenso crioscópico | 286 |
| 4.1.4. Ascenso ebulloscópico | 287 |
| 4.1.5. Sensibilidad de las mediciones | 287 |
| 4.2. Ecuaciones para soluciones reales | 288 |
| 4.3. Expresiones límite válidas a dilución infinita para polímeros dispersos en sus masas molares | 289 |
| 4.4. Estimación del coeficiente de interacción mediante mediciones de la presión de vapor del solvente a concentraciones finitas | 291 |
| 4.5. Osmometría de membrana | 292 |
| 4.5.1. Equipamiento | 292 |
| 4.5.2. Ecuaciones para la variación de la presión osmótica reducida con la concentración a temperatura constante | 293 |
| 4.5.3. Determinaciones de M_n y del parámetro de interacción | 295 |
| 4.6. Osmometría de presión de vapor | 298 |
| 4.6.1. Ecuaciones para el descenso de la presión de vapor en soluciones de concentraciones bajas pero finitas | 299 |
| 4.6.2. Detalle experimental | 301 |
| 5. Determinación de masas molares medias en peso por fotometría de dispersión de luz | 303 |
| 5.1. Introducción | 303 |
| 5.2. Teorías de dispersión de luz elástica | 304 |
| 5.3. Dispersión de luz de moléculas pequeñas | 304 |
| 5.3.1. Dispersión de luz por un gas ideal | 305 |
| 5.3.2. Dispersión de luz en soluciones diluidas | 306 |
| 5.3.3. Dispersión de luz en solutos polidispersos | 309 |
| 5.4. Dispersión de luz de moléculas grandes | 309 |
| 5.4.1. Interferencia interna | 309 |
| 5.4.2. Resumen de las ecuaciones para el caso polidisperso, según se trate de moléculas pequeñas o grandes | 312 |
| 5.5. Tratamiento de datos en dispersión de luz | 313 |
| 5.5.1. Gráfico de Zimm | 313 |
| 5.5.2. Otros tratamientos | 315 |
| 5.6. Dispersión de luz en polímeros ramificados y en copolímeros | 315 |
| 5.6.1. Polímeros ramificados | 315 |
| 5.6.2. Copolímeros | 317 |
| 5.7. Dispersión de luz y formas de las moléculas en solución | 319 |
| 5.7.1. Función de dispersión para <i>random coils</i> | 319 |
| 5.7.2. Función de dispersión para moléculas con otras formas | 319 |
| 5.8. Problemas de medición | 320 |
| 5.9. Conclusiones sobre LS | 323 |

| | |
|--|------------|
| Capítulo 7. Masa molar media viscosa y distribuciones de masas molares | 325 |
| 1. Tamaños moleculares | 325 |
| 1.1. Propiedades friccionales de moléculas poliméricas lineales en solución diluida | 325 |
| 1.2. Factores que determinan las conformaciones moleculares | 326 |
| 1.2.1. Longitudes y ángulos de enlace | 326 |
| 1.2.2. Isomerismo rotacional <i>trans/gauche</i> en enlaces C–C | 326 |
| 1.3. Tamaños moleculares | 328 |
| 1.3.1. Distancia extremo a extremo (r_e) | 328 |
| 1.3.2. Radio de giro medio | 329 |
| 1.3.3. Volúmenes moleculares | 330 |
| 1.4. Modelo de la cadena fantasma libremente articulada | 330 |
| 1.4.1. Modelo del vuelo aleatorio (<i>random flight</i>) en tres dimensiones | 331 |
| 1.5. Modelos de cadenas reales | 333 |
| 1.5.1. Restricciones de ángulos entre eslabones y estéricas de corto alcance | 334 |
| 1.5.2. Restricciones estéricas de largo alcance, volumen excluido y efectos del solvente | 336 |
| 2. Viscosidad de soluciones poliméricas diluidas | 339 |
| 2.1. Viscosímetros capilares de vidrio | 340 |
| 2.1.1. Ecuaciones de Huggins y Kraemer | 345 |
| 2.2. Ecuación de Mark–Howink–Sakurada (MHS) | 346 |
| 2.2.1. Constantes de MHS | 347 |
| 2.2.2. Masa molar media viscosa | 349 |
| 2.2.3. Mediciones y limitaciones de la viscometría capilar | 350 |
| 2.2.4. Viscosímetro capilar tipo puente de Wheatstone fluido | 352 |
| 2.3. Ecuaciones de Fox–Flory y deducción de la ecuación de MHS | 355 |
| 2.4. Polímeros con ramas largas y factores de contracción | 360 |
| 2.4.1. Factores teóricos de contracción geométrica (Zimm y Stockmayer, 1949) | 361 |
| 2.4.2. Factores de contracción viscométrica (Zimm y Kilb, 1959) | 362 |
| 3. Introducción a la espectroscopía de masas MALDI–ToF | 363 |
| 4. Cromatografía líquida de exclusión | 367 |
| 4.1. Introducción | 367 |
| 4.1.1. El cromatógrafo de alta presión | 367 |
| 4.1.2. Columnas de fraccionamiento | 371 |
| 4.1.3. Detectores de concentración | 374 |
| 4.1.4. Detectores sensibles a la masa molar: ecuaciones y limitaciones | 375 |
| 4.1.5. Fraccionamiento según el volumen hidrodinámico | 377 |
| 4.1.6. Curva de calibración y ensanchamiento instrumental | 378 |
| 4.1.7. Modelos de partición | 380 |
| 4.2. Configuración 1. Sensor de concentración y calibración con patrones angostos | 380 |
| 4.2.1. La calibración directa | 380 |
| 4.2.2. DMMs continuas y la distorsión cromatográfica | 383 |
| 4.2.3. La calibración universal (Benoit <i>et al.</i> , 1968) | 386 |

| | |
|--|------------|
| 4.2.4. Generalización de la calibración universal (Hamielec y Ouano, 1978)..... | 388 |
| 4.3. Configuración 2. Detección dual DR/UV para estimar la DMM y la variación de la composición química en copolímeros | 389 |
| 4.4. Configuración 3. Detección dual DR/LS para la determinación de la DMM y los radios de giro..... | 391 |
| 4.4.1. Sensores cromatográficos..... | 392 |
| 4.4.2. Ecuaciones básicas | 393 |
| 4.4.3. Ejemplos de medición | 396 |
| 4.5. Configuración 4. Detección dual RD/SV para polímeros con ramas largas..... | 398 |
| 4.5.1. DMM y radios de giro medios..... | 398 |
| 4.5.2. Evolución del número medio de ramas largas trifuncionales por molécula con la masa molar | 399 |
| 4.6. Configuración 5. Aplicaciones de la detección triple SV/LS/DR..... | 401 |
| 4.7. Conclusiones sobre SEC/GPC..... | 403 |
| 6. Referencias bibliográficas | 404 |
| Capítulo 8. Coloides poliméricos..... | 405 |
| 1. Introducción a las dispersiones coloidales de polímeros sintéticos..... | 405 |
| 1.1. Definición de sistemas coloidales..... | 405 |
| 1.2. Clasificación..... | 405 |
| 1.3. Principales características de los sistemas coloidales..... | 407 |
| 1.4. Sistemas estables e inestables..... | 407 |
| 1.5. Forma de las partículas | 409 |
| 1.6. Emulsiones | 409 |
| 1.7. Coloides poliméricos..... | 410 |
| 1.7.1. Polimerizaciones en medio disperso (emulsión, miniemulsión, microemulsión, dispersión)..... | 414 |
| 1.8. Sistema de reacción y tamaños de partícula..... | 422 |
| 1.9. Características de los sistemas dispersos que influyen sobre las propiedades finales del producto..... | 423 |
| 1.10. Tamaños de partícula: importancia y principales definiciones..... | 426 |
| 1.10.1. Importancia..... | 426 |
| 1.10.2. Principales definiciones: PSD y diámetros medios | 427 |
| 1.10.3. Determinación del número de partículas..... | 429 |
| 1.10.4. Varianzas, polidispersidades y formas de la PSD | 430 |
| 2. Medición de tamaños de partícula de polímeros dispersos..... | 431 |
| 2.1. Clasificación de las técnicas de medición de PSD | 431 |
| 2.2. Técnicas de observación directa..... | 432 |
| 2.2.1. Microscopía electrónica..... | 433 |
| 2.2.2. Desarrollos especiales en EM y otras microscopías..... | 441 |
| 2.2.3. Principales conclusiones del uso de microscopías para la caracterización de partículas..... | 446 |
| 2.3. Técnicas de dispersión de radiación..... | 446 |
| 2.3.1. Turbidimetría..... | 447 |
| 2.3.2. Dispersión de luz dinámica..... | 461 |
| 2.3.3. Dispersión de luz estática..... | 476 |
| 2.3.4. Problemas comunes de las técnicas de dispersión de luz..... | 477 |
| 2.4. Técnicas de fraccionamiento | 477 |

| | |
|--|-----|
| 2.4.1. Fraccionamiento hidrodinámico capilar | 478 |
| 2.4.2. Cromatografía hidrodinámica (HDC) | 486 |
| 2.4.3. Fotosedimentometría centrífuga de disco (DCP) | 489 |
| 2.4.4. Fraccionamiento de campo y flujo (FFF) | 494 |
| 3. Referencias bibliográficas | 499 |

Parte 2 Introducción a la ingeniería de la polimerización ..503

| | |
|---|------------|
| Capítulo 9. Introducción a los mecanismos y procesos de polimerización | 505 |
| 1 Obtención de polímeros por la vía petroquímica | 505 |
| 1.1 Obtención de olefinas vía <i>cracking</i> de hidrocarburos fósiles..... | 505 |
| 1.2 Síntesis de polímeros por la vía petroquímica | 506 |
| 1.2.1 Polímeros a partir del etileno..... | 506 |
| 1.2.2 Polímeros a partir del propileno..... | 507 |
| 1.2.3 Polímeros a partir del butadieno..... | 507 |
| 1.2.4 Polímeros a partir del metanol..... | 508 |
| 1.2.5 Polímeros a partir del amoníaco..... | 508 |
| 1.2.6 Polímeros a partir del benceno | 508 |
| 1.2.7 Polímeros a partir del tolueno | 509 |
| 1.2.8 Polímeros a partir del xileno..... | 509 |
| 2 Los biopolímeros como alternativa a la vía petroquímica | 509 |
| 2.1 La celulosa..... | 510 |
| 2.1.1 Otros polisacáridos importantes | 510 |
| 2.2 Poliésteres de origen microbiológico | 511 |
| 2.2.1 Primera etapa: depolimerización de la celulosa..... | 511 |
| 2.2.2 Segunda etapa: obtención de poliésteres vía microbiológica .. | 512 |
| 2.3 Bioplásticos..... | 513 |
| 3 Mecanismos básicos de polimerización..... | 514 |
| 3.1 Obtención de polímeros lineales..... | 514 |
| 3.1.1 Ejemplos de monómeros vinílicos y sus polímeros | 514 |
| 3.2 Mecanismos básicos de polimerización | 515 |
| 3.2.1 Polimerizaciones <i>en cadena, por adición de monómero, o secuencial</i> | 515 |
| 3.2.2 Polimerizaciones <i>por pasos, por adición de polímero, o aleatoria</i> | 516 |
| 3.2.3 Mecanismo de una típica polimerización radicalaria de estireno | 516 |
| 3.2.4 Polimerizaciones por pasos: principales reacciones elementales de propagación | 517 |
| 3.2.5 Principales diferencias entre las polimerizaciones radicalarias y por pasos..... | 519 |
| 3.2.6 Resumen de los mecanismos mínimos de polimerización..... | 519 |
| 3.2.7 Evolución de la longitud media de cadena con la conversión en polimerizaciones radicalarias, aniónicas y por pasos..... | 520 |
| 3.3 Obtención de polímeros con ramas largas y/o redes infinitas..... | 521 |
| 3.3.1 Polimerizaciones radicalarias..... | 521 |
| 3.3.2 Polimerizaciones por pasos..... | 522 |
| 3.3.3 La madera: un importante material compuesto (<i>composite</i>) natural | 524 |

| | | |
|--|---|------------|
| 3.4 | Polimerización del etileno, el propileno y otras α -olefinas..... | 525 |
| 3.5 | Termodinámica de la polimerización | 528 |
| 4 | Procesos de polimerización y problemas ingenieriles asociados..... | 529 |
| 4.1 | Tipos de mecanismos, de reactores y de procesos | 529 |
| 4.2 | Los problemas del aumento de la viscosidad y de la extracción del calor..... | 530 |
| 4.3 | Procesos de polimerización con el monómero en estado líquido ... | 531 |
| 4.4 | Procesos y equipos empleados para la producción de importantes <i>commodities</i> poliméricos..... | 532 |
| Capítulo 10. Polimerizaciones aniónicas y por apertura de anillo. | | |
| Copolímeros de uso biomédico..... | | 535 |
| 1 | Polimerizaciones aniónicas vivientes | 535 |
| 1.1 | Mecanismo químico..... | 537 |
| 1.1.1 | Condiciones experimentales y velocidad de reacción | 539 |
| 1.1.2 | Reacciones laterales indeseables | 540 |
| 1.1.3 | Terminación con impurezas | 540 |
| 1.1.4 | Funcionalización de los extremos de cadena..... | 541 |
| 1.1.5 | Copolímeros de bloque..... | 541 |
| 1.2 | Polímeros hechos a medida o ingeniería macromolecular..... | 542 |
| 1.2.1 | Control de los pesos moleculares..... | 542 |
| 1.2.2 | Control de composición, topología y funcionalidades..... | 542 |
| 1.3 | Ejemplos de polimerizaciones aniónicas..... | 543 |
| 1.3.1 | Policianoacrilatos (adhesivos “gotita”) | 543 |
| 1.3.2 | El caucho natural y los cauchos “naturales sintéticos”..... | 544 |
| 1.4 | Modelado matemático de las polimerizaciones aniónicas..... | 547 |
| 1.4.1 | Modelo probabilístico..... | 547 |
| 1.4.2 | Modelo matemático dinámico y determinístico para una polimerización aniónica “viviente” ideal en reactor <i>batch</i> | 552 |
| 1.4.3 | Ejemplos simulados..... | 554 |
| 2 | Polimerizaciones por apertura de anillo | 558 |
| 2.1.1 | Síntesis del polióxido de etileno (POE) o polietilenglicol (PEG)..... | 559 |
| 2.1.2 | Síntesis de la policaprolactama (Nylon 6)..... | 559 |
| 3 | Poliácido láctico (PLA), poliácido glicólico (PGA), PLGA y sus copolímeros con PEG | 560 |
| 3.1.1 | Síntesis de los homopolímeros PLA y PGA..... | 561 |
| 3.1.2 | Propiedades y aplicaciones del PGA, PLA y PLGA..... | 563 |
| 3.2 | Polímeros para la liberación prolongada de drogas | 565 |
| 3.2.1 | Copolímeros en bloque de PEG/PLGA o de PEG/PLA para liberación controlada de drogas..... | 565 |
| 4 | Referencias bibliográficas | 569 |
| Capítulo 11. Polimerizaciones por pasos | | 571 |
| 1. | Principales <i>commodities</i> obtenidas por pasos..... | 571 |
| 1.1.1. | Fibras sintéticas y naturales..... | 571 |
| 1.1.2. | Termorrígidos..... | 572 |
| 2. | Producción de polímeros lineales..... | 573 |
| 2.1. | Tipos de reacciones para polímeros lineales | 573 |
| 2.2. | Tipos de procesos para polímeros lineales..... | 574 |
| 2.3. | Polimerizaciones del Tipo I (o de monómeros AB)..... | 574 |

| | |
|---|-----|
| 2.3.1. Poliamidas sintéticas a partir de aminoácidos sintéticos..... | 575 |
| 2.4. Poliésteres y poliamidas obtenidas en polimerizaciones en fundido del Tipo II | 575 |
| 2.5. Polietilén tereftalato (PET)..... | 577 |
| 2.5.1. Proceso continuo para la producción de PET en masa | 578 |
| 2.6. Proceso continuo para la obtención de Nylon 6,6..... | 580 |
| 2.7. Síntesis de poliuretanos..... | 582 |
| 2.7.1. Moldeo por inyección y reacción (<i>reaction injection moulding</i> o RIM) | 583 |
| 2.7.2. Espumas semi-rígidas de poliuretano | 583 |
| 2.7.3. Fibras elásticas de poliuretano (Lycra™)..... | 584 |
| 2.8. Polimerizaciones del Tipo II (AA + BB) mediante procesos interfaciales | 587 |
| 2.8.1. Procesos interfaciales en reactores bifásicos no agitados: obtención de Nylons 6,6 y 6,10 mediante procesos de filamento continuo..... | 587 |
| 2.8.2. Procesos interfaciales en reactores bifásicos agitados. Obtención de la polietilén tereftalamida (una poliamida)..... | 589 |
| 2.9. Policarbonato del bisfenol A..... | 589 |
| 2.9.1. Producción del policarbonato del bisfenol A en reactor agitado mediante el proceso <i>batch</i> interfacial trifásico..... | 590 |
| 3. Modelado matemático para simular la obtención de polímeros lineales por pasos en reactores <i>batch</i> | 592 |
| 3.1. Modelos probabilísticos para la variación de las longitudes medias de cadena y la DMM con el grado de avance..... | 592 |
| 3.1.1. Polimerizaciones de monómeros AB (caso de los aminoácidos)..... | 593 |
| 3.1.2. Polimerización de AA + BB..... | 598 |
| 3.2. Modelo diferencial para las evoluciones temporales | 600 |
| 3.2.1. Evolución temporal de la longitud de cadena media en número..... | 601 |
| 3.2.2. Evolución temporal de la distribución de longitudes de cadena | 602 |
| 4. Polimerizaciones por pasos con formación de redes infinitas. tipos de reacciones y diagramas ttt..... | 604 |
| 4.1. Síntesis y curado de resinas del fenol-formaldehído, urea-formaldehído y melamina-formaldehído..... | 604 |
| 4.1.1. Resinas del fenol-formaldehído (FF)..... | 604 |
| 4.1.2. Resinas de urea-formaldehído (UF) y melamina-formaldehído (MF)..... | 607 |
| 4.1.3. Obtención de laminados decorativos del tipo Formica® | 608 |
| 4.2. Síntesis y curado de resinas de poliéster insaturado | 610 |
| 4.3. Curado de termorrígidos y diagramas de temperatura, tiempo y Tg (TTT)..... | 612 |
| 4.3.1. Fabricación de laminados decorativos y su análisis en diagramas de fases y de TTT | 614 |
| 5. Modelos probabilísticos para simular polimerizaciones por pasos que permiten obtener polímeros ramificados y redes infinitas..... | 615 |
| 5.1. Obtención de polímeros estrella sin formación de red infinita..... | 616 |

| | |
|--|------------|
| 5.2. Polimerización por pasos de AA, BB y pequeñas cantidades de A _r . | |
| Teoría de gelación | 618 |
| 5.2.1. Hipótesis del modelo estocástico | 619 |
| 5.2.2. Parámetro α . Valores críticos y evolución con el grado de avance..... | 619 |
| 5.2.3. Verificaciones experimentales | 622 |
| 5.2.4. Obtención de polímeros hiperramificados sin formación de red infinita..... | 623 |
| 6. Referencias bibliográficas | 626 |
| Capítulo 12. Polimerizaciones radicalarias convencionales..... | 627 |
| 1 Introducción | 627 |
| 1.1 Tipos de polimerizaciones..... | 627 |
| 1.2 Clasificación de los procesos o métodos..... | 627 |
| 1.3 Homopolimerizaciones en solución y masa..... | 629 |
| 1.3.1 Iniciación | 629 |
| 1.3.2 Propagación..... | 633 |
| 1.3.3 Transferencia de cadena..... | 635 |
| 1.3.4 Terminación..... | 637 |
| 1.3.5 Reacciones con dobles enlaces internos, terminales y formación de ramificaciones largas..... | 638 |
| 1.3.6 Control difusivo de las reacciones..... | 640 |
| 1.3.7 Reacciones de transferencia intramolecular (o <i>backbiting</i>) y formación de ramificaciones cortas..... | 643 |
| 1.3.8 Reacciones de escisión β | 644 |
| 2 Síntesis de homopolímeros lineales: modelado matemático..... | 645 |
| 2.1 Esquema cinético..... | 645 |
| 2.2 Hipótesis..... | 645 |
| 2.3 Determinación de la velocidad de polimerización y de la conversión | 646 |
| 2.4 Cálculo de los pesos moleculares..... | 647 |
| 2.4.1 Balance de radicales libres..... | 647 |
| 2.4.2 Balance del polímero inactivo..... | 649 |
| 2.5 Algunos valores de constantes cinéticas..... | 656 |
| 2.5.1 Transferencia al monómero | 656 |
| 2.5.2 Transferencia al iniciador..... | 656 |
| 2.5.3 Transferencia al solvente y al agente de transferencia | 656 |
| 2.6 Inhibición y retardo | 657 |
| 2.6.1 Cinética y constantes específicas..... | 658 |
| 3 Síntesis de homopolímeros ramificados: modelado matemático | 660 |
| 3.1 Esquema cinético..... | 660 |
| 3.2 Cálculo de los pesos moleculares utilizando balances de momentos..... | 661 |
| 3.2.1 Balances para el polímero inactivo y para los momentos de órdenes cero, uno y dos | 662 |
| 3.2.2 Cálculo del número medio de ramificaciones largas por molécula..... | 668 |
| 3.2.3 Efecto de los parámetros cinéticos sobre las longitudes medias de cadena y sobre el grado de ramificación..... | 669 |
| 3.3 Tratamiento para el caso de ramificaciones cortas..... | 670 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.3.1 | Cálculo del número medio de ramificaciones cortas..... | 671 |
| 4 | Copolimerizaciones en solución y masa..... | 672 |
| 4.1 | Tipos de copolímeros..... | 672 |
| 4.2 | Modelado matemático de copolimerizaciones homogéneas..... | 673 |
| 4.2.1 | Determinación de la velocidad de polimerización y de la conversión..... | 673 |
| 4.2.2 | Cálculo de la composición química del copolímero..... | 677 |
| 4.2.3 | Determinación de la distribución de longitudes de secuencias..... | 680 |
| 4.2.4 | Control en semicontinuo de la composición del copolímero .. | 682 |
| 5 | Polimerización de monómeros solubles en agua..... | 685 |
| 5.1 | Importancia y principales productos..... | 685 |
| 5.2 | Iniciación con persulfatos..... | 686 |
| 5.3 | Velocidades de polimerización en sistemas acuosos..... | 688 |
| 5.4 | Selección de los procesos de polimerización..... | 691 |
| 5.5 | Síntesis controlada del poliácido acrílico..... | 691 |
| 5.5.1 | Producción de poli(ácido acrílico) para su aplicación en la industria de la cerámica..... | 694 |
| 5.6 | Modelado matemático de la polimerización semicontinua en solución acuosa del ácido acrílico..... | 694 |
| 5.6.1 | Esquema cinético de la homopolimerización del AA..... | 694 |
| 5.6.2 | Hipótesis y ecuaciones del modelo matemático..... | 697 |
| 5.6.3 | Ajuste de parámetros y resultados de simulación..... | 699 |
| 7. | Referencias Bibliográficas..... | 702 |

Capítulo 13. Polimerizaciones radicalarias en medio disperso.....705

| | | |
|--------|---|-----|
| 1. | Tipos de polimerizaciones radicalarias heterogéneas..... | 705 |
| 1.1. | Principales procesos heterogéneos..... | 705 |
| 1.1.1. | Polimerización en suspensión..... | 705 |
| 1.1.2. | Polimerización por precipitación..... | 707 |
| 1.1.3. | Polimerización en dispersión..... | 707 |
| 1.1.4. | Polimerización en emulsión..... | 707 |
| 1.1.5. | Polimerización en miniemulsión..... | 709 |
| 1.1.6. | Polimerización en microemulsión..... | 710 |
| 1.2. | Comparación entre los procesos en emulsión y en suspensión..... | 710 |
| 1.3. | Producción de polímeros en medio disperso e impacto sobre el medio ambiente..... | 711 |
| 2. | Polimerización en emulsión. Físicoquímica..... | 712 |
| 2.1. | Proceso de polimerización..... | 712 |
| 2.2. | Teorías de polimerización en emulsión..... | 713 |
| 2.2.1. | Nucleación heterogénea o micelar..... | 713 |
| 2.2.2. | Otros mecanismos propuestos para la nucleación de partículas..... | 717 |
| 2.2.3. | Reacciones en fase acuosa y en las partículas de polímero..... | 719 |
| 3. | Velocidad de reacción en polimerizaciones en emulsión..... | 720 |
| 3.1. | Cálculo de la velocidad de reacción..... | 720 |
| 3.1.1. | Determinación del número de partículas..... | 721 |
| 3.1.2. | Determinación de la concentración de monómero en las partículas..... | 724 |
| 3.1.3. | Determinación del número medio de radicales por partícula..... | 727 |

| | |
|---|-----|
| 3.1.4. Influencia del efecto gel en las polimerizaciones en emulsión | 731 |
| 4. Casos cinéticos límite y modelado matemático de las polimerizaciones en emulsión | 732 |
| 4.1. Casos cinéticos límite | 732 |
| 4.1.1. Caso I | 732 |
| 4.1.2. Caso II | 735 |
| 4.1.3. Caso III | 736 |
| 4.1.4. Resumen de condiciones para los casos cinéticos límite | 738 |
| 4.2. Pesos moleculares y DPM en polimerizaciones en emulsión | 739 |
| 4.2.1. Tipos de modelos matemáticos para la predicción de DPMs | 741 |
| 4.3. Tamaños de partícula y sus distribuciones en polimerizaciones en emulsión | 742 |
| 5. Modelo matemático de una polimerización en emulsión semicontinua de estireno | 743 |
| 5.1. Esquema cinético | 743 |
| 5.2. Modelo matemático | 744 |
| 5.2.1. Módulo básico | 744 |
| 5.2.2. Módulo de pesos moleculares | 748 |
| 5.3. Resultados de polimerizaciones <i>batch</i> | 750 |
| 5.3.1. Experimentos de Harelle et al. (1994) | 750 |
| 5.3.2. Experimentos de Salazar et al. (1998) | 751 |
| 5.4. Resultados de polimerizaciones <i>semibatch</i> | 752 |
| 5.4.1. Resultados de Salazar et al. (1998). Política de inanición (<i>starved</i>) | 752 |
| 5.4.2. Resultados de Gugliotta et al. (2001) sobre políticas <i>semistarved</i> | 753 |
| 6. Copolimerizaciones en emulsión | 755 |
| 6.1. Resultados de la copolimerizaciones en emulsión | 757 |
| 6.1.1. Síntesis discontinua de látex de NBR | 757 |
| 6.1.2. Síntesis de látex de SBR en un tren de reactores | 758 |
| 7. Incorporación de materiales preformados en las partículas y polimerizaciones en miniemulsión | 760 |
| 7.1. Preparación de miniemulsiones | 762 |
| 7.1.1. Agitación con rotor-estator | 763 |
| 7.1.2. Homogeinización de alta presión | 763 |
| 7.1.3. Ultrasonido | 764 |
| 7.1.4. Influencia de los coestabilizantes y emulsificantes | 765 |
| 7.2. Estabilidad de las miniemulsiones | 768 |
| 7.3. Nucleación en polimerizaciones en miniemulsión | 770 |
| 7.4. Aplicaciones de las polimerizaciones en miniemulsión | 772 |
| 7.4.1. Síntesis de látex con alto contenido de sólidos y viscosidad controlada | 772 |
| 7.4.2. Síntesis de látex híbridos | 772 |
| 7.4.3. Encapsulación de compuestos inorgánicos y otros | 773 |
| 7.4.4. Encapsulación de líquidos | 773 |
| 7.5. Ejemplos de polimerizaciones en miniemulsión | 774 |
| 7.5.1. Polimerización de estireno en presencia de PS | 774 |
| 7.5.2. Polimerización de estireno en presencia de PB | 777 |
| 8. Referencias bibliográficas | 779 |

| | |
|--|------------|
| Capítulo 14. Ingeniería de los reactores de polimerización y polimerizaciones radicalarias controladas | 781 |
| 1 Ingeniería de los reactores de polimerización | 781 |
| 1.1 Introducción | 781 |
| 1.2 Distribuciones de masas molares para distintas combinaciones de tipos de reactores y mecanismos de polimerización | 782 |
| 1.2.1 Clasificación de los reactores químicos según su distribuciones de tiempos de residencia | 782 |
| 1.2.2 DMMs para varias combinaciones de tipos de reactores y de mecanismos de polimerización | 783 |
| 1.2.3 Polimerizaciones radicalarias convencionales: ventajas de los RTACHs frente a los RBHs | 784 |
| 1.2.4 Diferencias entre los tres mecanismos básicos de polimerización | 784 |
| 1.3 Polimerizaciones radicalarias convencionales y diseño de reactores industriales de tipo tanque agitado continuo homogéneo (RTACH)..... | 785 |
| 1.3.1 Balance de energía de un RTACH estacionario y especificación de la temperatura de la reacción | 786 |
| 1.3.2 Balance de masa para el monómero en un RTACH y especificación del tiempo medio de residencia y de la conversión estacionaria | 788 |
| 1.4 Dinámica y control de reactores..... | 790 |
| 2 Polimerizaciones radicalarias en masa heterogéneas y el proceso continuo del poliestireno de alto impacto..... | 792 |
| 2.1 Introducción y proceso en masa para la obtención de PVC..... | 792 |
| 2.2 Producción de HIPS por el proceso continuo en masa | 794 |
| 2.2.1 Tipos de poliestirenos y producción mundial..... | 794 |
| 2.2.2 PS cristal y de alto impacto (HIPS): morfologías y propiedades mecánicas..... | 796 |
| 2.2.3 Polimerización de estireno en presencia de polibutadieno | 797 |
| 2.2.4 Procesos continuos para la producción de HIPS en masa | 799 |
| 2.2.5 Variables manipuladas y de calidad | 800 |
| 2.2.6 Lazos de control automáticos y fuera de línea..... | 801 |
| 2.2.7 Estudio de simulación para la reducción de transitorios entre estados estacionarios de distintos grados comerciales de HIPS | 802 |
| 2.2.8 Consideraciones finales..... | 806 |
| 3 Polimerizaciones radicalarias controladas (PRC) | 807 |
| 3.1 Introducción | 807 |
| 3.2 Mecanismos básicos de las PRC..... | 809 |
| 3.2.1 Activación/ desactivación reversible mediada por nitróxido... .. | 809 |
| 3.2.2 Activación/ desactivación reversible por transferencia de átomo..... | 809 |
| 3.2.3 Transferencia degenerativa | 810 |
| 3.2.4 Polímeros hechos a medida mediante PRCs..... | 811 |
| 3.2.5 Medios de reacción | 812 |
| 3.3 Mecanismos químicos | 812 |
| 3.3.1 Polimerización de estireno mediada por nitróxido (NMRP)..... | 813 |
| 3.3.2 Polimerización de un acrilato de alquilo por transferencia de átomo (ATRP)..... | 814 |

| | | |
|--------------------------|---|------------|
| 3.3.3 | Polimerización de monómeros vinílicos por transferencia degenerativa (RAFT)..... | 815 |
| 3.3.4 | Características de los tres mecanismos básicos..... | 815 |
| 3.4 | Polimerizaciones con desactivación reversible por acoplamiento (NMRP y ATRP)..... | 816 |
| 3.4.1 | Polimerizaciones radicalarias convencionales vs. controladas..... | 817 |
| 3.4.2 | Polimerizaciones controladas ideales y no ideales | 817 |
| 3.4.3 | Dinámica de las polimerizaciones estables del tipo NMRP y ATRP..... | 819 |
| 3.5 | Polimerizaciones de estireno mediadas por nitróxido..... | 821 |
| 3.5.1 | Primera publicación sobre NMRPs (Georges <i>et al.</i> , 1993)..... | 821 |
| 3.5.2 | Control de la topología, de la composición y de la funcionalidad de los extremos..... | 822 |
| 3.6 | Conclusiones sobre las polimerizaciones radicalarias controladas..... | 824 |
| 4 | Referencias bibliográficas | 824 |
| Bibliografía..... | | 827 |
| 1. | Material de referencia..... | 827 |
| 2. | Libros generales sobre ciencia y tecnología de polímeros | 827 |
| 3. | Libros generales sobre los materiales poliméricos y su procesamiento | 828 |
| 4. | Libros generales sobre caracterización de polímeros | 828 |
| 5. | Caracterización termomecánica | 829 |
| 6. | Propiedades físicas y mecánicas | 829 |
| 7. | Soluciones poliméricas y caracterización molecular..... | 830 |
| 8. | Caracterización de coloides poliméricos | 830 |
| 9. | Síntesis de polímeros | 830 |
| 10. | Procesos de polimerización..... | 831 |
| 11. | Internet | 831 |

Parte 1

Introducción a los polímeros y a su caracterización

Capítulo 1.

Los materiales poliméricos y su procesamiento

1. INTRODUCCIÓN A LOS POLÍMEROS

Los *polímeros naturales* como la lana o la madera se han empleado desde el comienzo de la historia. En cambio, si bien los *polímeros sintéticos* son materiales relativamente modernos, hoy en día resulta difícil concebir el mundo actual si no dispusiéramos de ellos. El primer polímero totalmente sintético fue la resina del fenol-formaldehído o *Bakelita*®, que se patentó en 1907.

El término *plástico* se emplea como un *sinónimo de polímero sintético*, e incluye a los termoplásticos, los termorrígidos, las gomas, las fibras, los adhesivos y las pinturas.

Consideremos algunos comentarios históricos sobre la irrupción de los polímeros sintéticos hace poco más de 100 años.

Comentario de H. Wieland a H. Staudinger, luego de un debate público sobre la existencia o no de las macromoléculas en 1926

“Termine con la idea de las moléculas grandes; no existen moléculas orgánicas de pesos moleculares superiores a 5000. Purifique su goma, y verá como cristaliza”.

Informe al Presidente de EE.UU. de los rectores de la Univ. Harvard y el MIT (1942) sobre los materiales estratégicos

“De todos los materiales críticos y estratégicos, las gomas representan el mayor peligro para la seguridad de este país y la causa aliada. La escasez de acero, cobre, aluminio, aleaciones y aún de nafta de aviación generarían problemas con la prosecución rápida de la guerra, pero en el peor de los casos disponemos suficientes reservas como para que nuestras fuerzas armadas continúen en una escala muy poderosa. Pero la falta de un gran suministro de gomas harían colapsar a nuestro esfuerzo de guerra y a nuestra economía doméstica.”

Importancia de los polímeros sintéticos según Lord Todd, presidente de la *Royal Society* (1980)

“Por su impacto en la vida diaria, me inclino a pensar que la contribución más importante de la química ha sido quizás el gran desarrollo en la ciencia y la tecnología de la polimerización”.

Comentario sobre la escasez de cursos sobre polímeros en EE.UU. por el Prof. F. Billmeyer, Instituto Politécnico de Rensselaer (1970)

“Debido al enorme crecimiento en la producción de plásticos, gran parte de los químicos e ingenieros químicos recién recibidos que ingresan a la industria se encuentran directa o indirectamente relacionados con la tecnología de los polímeros. Sin embargo, la educación en ciencia y tecnología de polímeros no ha seguido el paso de tal crecimiento; y la mayoría de las universidades de EE.UU. no ofrecen cursos sobre polímeros.”

Comentario sobre la demanda en ciencia y tecnología de polímeros en EE.UU. por el prof. Otto Vogl, Universidad de Massachussetts (2001)

“La ciencia y tecnología de polímeros se ha desarrollado enormemente en las últimas décadas; y la producción de polímeros y plásticos continúa creciendo a un ritmo notable. Hacia fines de 2000, se produjeron en el mundo unas 200 millones de toneladas de plásticos, que consumen alrededor del 2% de toda la madera cosechada y el 5% de todo el petróleo extraído. El valor de la producción de plásticos en EE.UU se acerca a los U\$S 250.000 millones, o sea el 4% del PBI del país. Los plásticos no tienen competidores en términos de peso, facilidad de fabricación, eficiente utilización y economía. Por eso, no es de sorprenderse que últimamente la demanda educacional en ciencia y tecnología de polímeros haya aumentado en forma muy significativa.”

1.1. Los polímeros sintéticos

1.1.1. Definiciones básicas

Monómero

Molécula pequeña que puede formar parte de un polímero mediante un *proceso de polimerización*.

El monómero genérico más empleado en la industria es un *monómero vinílico*: $\text{CH}_2=\text{CHR}$; donde $\text{R} \equiv \text{H}$ en el etileno; $\text{R} \equiv \text{CH}_3$ en el propileno; $\text{R} \equiv \text{Cl}$ en el cloruro de vinilo; y $\text{R} \equiv$ grupo fenilo en el estireno. Nótese que los polímeros producidos son en general hidrocarburos saturados y por lo tanto muy poco reactivos, a pesar de la terminación *eno* en polietileno o polipropileno, que deriva del *nombre del monómero*.

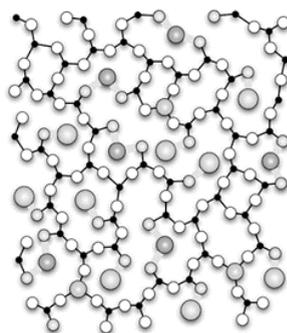
Polimerización

Proceso mediante el cual *se unen entre sí moléculas pequeñas* de uno o más tipos de *monómeros* para formar un *polímero*. El término polímero significa “muchas partes”, y posiblemente fue propuesta por Berzelius en 1830.

Moléculas de polímero o macromoléculas (IUPAC)

Las *macromoléculas* son moléculas de *alta masa molecular relativa*, de estructura compuesta por una repetición múltiple de unidades derivadas (de hecho, o sólo *conceptualmente*) de moléculas de baja masa molecular relativa.

Nótese que según la definición anterior, el vidrio común, de estructura principal entrecruzada $(\text{SiO}_2)_n$, también se considera un polímero, a pesar de que no es sintetizable a partir de moléculas pequeñas. (A diferencia del CO_2 , el monómero SiO_2 no existe en forma independiente, pero sí en forma conceptual.)

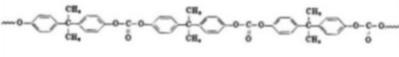
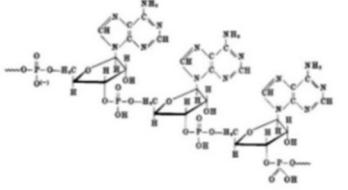


1.1.2. Estructuras moleculares de homopolímeros lineales y sus monómeros

En la tabla siguiente se muestran las estructuras químicas de *polímeros lineales* que *contienen sólo átomos de C en su cadena principal*, y se sintetizan mediante poliadiciones de *monómeros vinílicos* ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$) o *diénicos* ($\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{HC}=\text{CH}_2$).

| Nombre | Estructura de la cadena | Monómeros |
|---|---|---|
| 1. <i>Polímeros con cadenas C-C</i> | | |
| Polietileno (Alathon, Hostalen, Marlex) | $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$ | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ |
| Polipropileno | $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\sim$ | $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$ |
| Polisobutileno (Vistanex) | $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)\sim$ | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ |
| Poli cis 1,4 butadieno | $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}=\text{CH}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}=\text{CH}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}=\text{CH}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}=\text{CH}}{\text{CH}_2}\sim$ | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| Poli cis 1,4 isopreno (caucho natural) | $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{CH}}{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{CH}}{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{CH}}{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{CH}}{\text{CH}}(\text{CH}_3)\sim$ | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| Poli trans 1,4 isopreno (Guttapercha, Balata) | $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{CH}}{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{CH}}{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{CH}}{\text{CH}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{CH}}{\text{CH}}(\text{CH}_3)\sim$ | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| Poli cloro butadieno (Policloropreno, Neopreno) | $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}(\text{Cl})\sim$ | $\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$ Cloropreno |
| Poliestireno | $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\sim$ | $\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$ |

En la tabla siguiente se muestran las estructuras de *polímeros lineales* que *con heteroátomos en su cadena principal*, y se sintetizan en polimerizaciones por pasos de monómeros bifuncionales.

| Nombre | Estructura de la cadena | Monómeros |
|--|---|--|
| Poli(tilenglicol tereftalato (Dacon, Terylene, Trevira, Mylar) |  | HOOC-C ₆ H ₄ -COOH Ácido tereftálico HO-CH ₂ -CH ₂ -OH Glicol |
| Carbonato de Polidioxidifenilpropano (Policarbonato de Bisfenol-A) (Lexan, Makrolon) |  | HO-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -OH Cl-C-Cl 4,4'Dioxi-2,2 Difencilpropano |
| Fosfato de Poliadenil ribosa (con ARN adicionado a adenina, existen otras tres bases: citosina, guanina, y uracilo; con ADN la timina reemplaza al uracilo entre las 4 bases y el grupo OH sobre el C ₂ de la ribosa se pierde) |  | HO-H ₂ C-O-Adenil ribosa HO-P-OH Ácido fosfórico |
| Poliuretano a partir de diisocianato de hexametileno y butanodiol |  | O=C=N-CH ₂ -N=C=O Hexametilendiisocianato HO-CH ₂ -OH Butanodiol |

1.1.3. Fechas de introducción de importantes polímeros comerciales

En la tabla siguiente se presentan las fechas de introducción y usos típicos de polímeros comerciales importantes.

| Fecha | Material | Uso Típico |
|-------|--|---|
| 1868 | Nitrato de celulosa | Marcos de anteojos |
| 1909 | Resinas de fenol formaldehído | Auriculares, perillas, manijas |
| 1919 | Caseína | Agujas de tejer |
| 1926 | Resinas alquídicas | Aislantes eléctricos |
| 1927 | Acetato de celulosa | Cepillos de dientes, embalajes |
| 1927 | Policloruro de vinilo | Impermeables, pisos |
| 1929 | Urea formaldehído | Artefactos eléctricos, interruptores |
| 1935 | Etil celulosa | Carcasas para linternas |
| 1936 | Poliacrilonitrilo | Mangos de cepillos, monitores |
| 1936 | Poliacetato de vinilo | Revestimientos, adhesivos |
| 1938 | Nylon (poliamida) | Engranajes, fibras, films |
| 1938 | Polivinil acetal | Capas intermedias para vidrios de seguridad |
| 1939 | Policloruro de vinilideno | Cobertor de butacas de coches, films, papel, recubrimientos |
| 1939 | Melamina-formaldehído | Recubrimiento de muebles |
| 1942 | Poliéster (entrecruzable) | Cascos de embarcaciones |
| 1942 | Poli(etileno de baja densidad) | Envases comprimibles |
| 1943 | Fluoropolímeros | Empaquetaduras industriales, recubrimientos antideslizantes |
| 1943 | Silicona | Artículos de goma |
| 1945 | Propionato de celulosa | Bolígrafos y lápices automáticos |
| 1947 | Epoxis | Herramientas y plantillas |
| 1948 | Copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno | Valijas, gabinetes para radio y TV |
| 1949 | Alilo | Conectores eléctricos |
| 1954 | Poliuretano | Colchones de espuma |
| 1956 | Resina acetal | Autopartes |
| 1957 | Polipropileno | Cascos de seguridad, fibras para alfombras |
| 1957 | Policarbonato | Piezas de aparatos |
| 1959 | Poliéter clorado | Válvulas y conectores |
| 1962 | Resina fenoxi | Adhesivos, revestimientos |
| 1962 | Polialómero | Carcasas de máquinas de escribir |
| 1964 | Resina ionómero | Cajas de cosméticos, molduras |

| | | |
|------|--|---|
| 1964 | Oxido de polifenileno | Carcasas de baterías, molduras para alta temperatura |
| 1964 | Poliimida | Cojinetes, films para alta temperatura, recubrimiento de cables |
| 1964 | Copolímero de etileno- acetato de vinilo | Láminas flexibles de gran calibre |
| 1965 | Polibuteno | Films |
| 1965 | Polisulfona | Componentes eléctricos y electrónicos |
| 1970 | Poliéster termoplástico | Componentes eléctricos y electrónicos |
| 1971 | Hidroxí acrilatos | Lentes de contacto |
| 1973 | Polibutileno | Tuberías |
| 1974 | Poliamidas aromáticas | Cables de alta resistencia para neumáticos |
| 1975 | Resinas con barrera de nitrilo | Contenedores |

Según su estructura molecular y a su comportamiento mecánico a temperatura ambiente, los polímeros se clasifican en *termoplásticos*, *elastómeros* y *termoestables*. Sus estructuras moleculares esquemáticas se representan en la figura siguiente:



Termoplásticos

Los *termoplásticos* son materiales rígidos a temperatura ambiente pero, se vuelven deformables o flexibles a mayores temperaturas; se derriten cuando se los calienta y se endurecen cuando se los enfría. Poseen cadenas básicamente lineales, de pesos moleculares altos pero finitos. Las cadenas se atraen entre sí mediante distintos tipos de fuerzas intermoleculares como:

- a) fuerzas débiles de *Van der Waals* en el polietileno (PE);
- b) interacciones fuertes *dipolo-dipolo* en el policloruro de vinilo (PVC); y
- c) enlaces intermoleculares fuertes del tipo *puentes de hidrógeno* en poliamidas (PA).

Los termoplásticos difieren de los *elastómeros* o *termoestables* en que el termoplástico moldeado puede recalentarse y formar nuevos objetos. Sin embargo, las propiedades físicas de los termoplásticos generalmente empeoran si se funden y moldean repetidas veces (historial térmico). Para permitir su *reciclado*, los principales termoplásticos se identifican con los códigos siguientes:



Elastómeros

Los *elastómeros* son materiales blandos (gomas) y además se comportan en forma elástica. Poseen cadenas flexibles y masas molares “infinitas”, con un bajo grado de entrecruzamiento. Ej.: el caucho natural vulcanizado.

Termoestables, termoendurecibles o termorrígidos

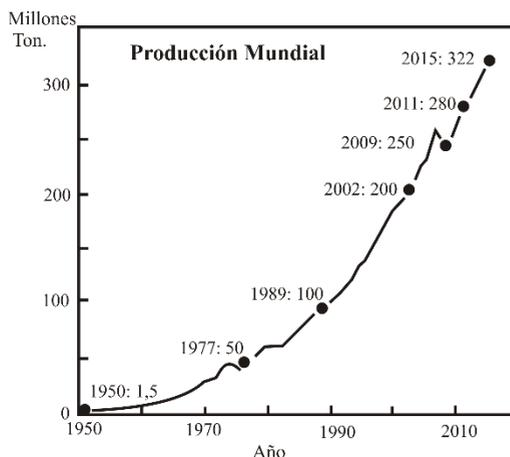
Los materiales *termoestables* o *termoendurecibles* se entrecruzan directamente en los moldes de los artículos que se desee fabricar. También poseen masas molares *infinitas*, y en general un alto grado de entrecruzamiento. Como los elastómeros, los termoestables no se pueden disolver y no funden a altas temperaturas, sino que se degradan y queman; y por lo tanto es imposible volver a moldearlos. Ej.: las asas de cacerolas de *Bakelita* son sólidos rígidos altamente entrecruzados.

1.1.4. Producción mundial de plásticos

La producción anual total de polímeros sintéticos exhibió un aumento explosivo luego de la 2da. Guerra Mundial; pasando desde 1,7 Mton en 1950, a más de 300 Mton en la actualidad. Los gráficos que se muestran en esta sección fueron sacados de *Plastics Europe, Association of Plastics Manufacturers* en:

<https://committee.iso.org/files/live/sites/tc61/files/The%20Plastic%20Industry%20Berlin%20Aug%202016%20-%20Copy.pdf>

La figura adjunta muestra el crecimiento de la producción mundial de plásticos en el período 1950-2016. Incluye a termoplásticos, poliuretanos, termorrígidos, termocontraíbles, elastómeros, adhesivos, revestimientos, selladores y fibras de polipropileno; pero excluye al PET, poliamidas y fibras acrílicas.



En el gráfico anterior, nótese las caídas en la producción durante las crisis de 1973/4 y 2007/8.

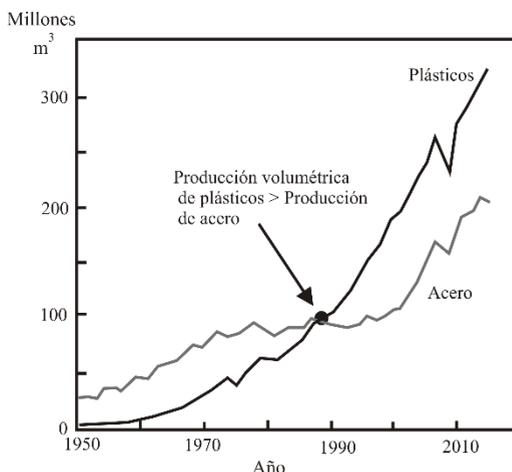
Hoy en día, la mayor parte de los polímeros de producción masiva (*commodities*) se producen en *grandes plantas continuas de tecnologías bien establecidas*. En la actualidad, la mayor parte de la investigación y desarrollo relacionada con la síntesis de *commodities* trata principalmente sobre aspectos ingenieriles como la optimización de los procesos y los productos, pero no tanto con los fenómenos físico-químicos básicos asociados. En cambio, los nuevos polímeros de alto valor agregado (o especialidades) como los materiales biomédicos para la industria farma-

céutica, se producen normalmente en procesos relativamente pequeños y discontinuos; y resultan poco importantes los problemas ingenieriles como la optimización energética. Muchos de los nuevos desarrollos tecnológicos se están basando en conceptos que surgen de la biología molecular, la nanotecnología y la química de superficies.

Producción mundial (en millones de metros cúbicos) de los plásticos y del acero (el principal metal) entre 1950 y 2015

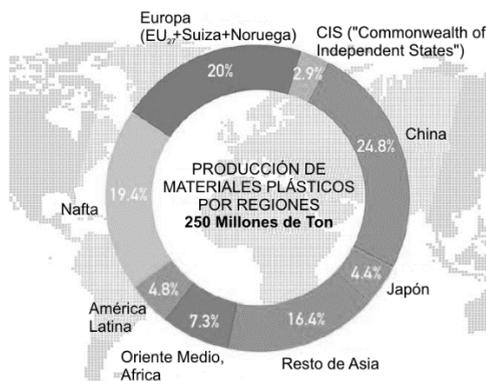
La figura siguiente muestra que a partir de 1988 y *en volumen*, la producción mundial de plásticos ha superado a la producción mundial de acero.

En la actualidad, la producción volumétrica de polímeros supera a las producciones volumétricas conjuntas de acero y aluminio; pero no así las correspondientes *producciones máxicas*, por la mayor densidad de los metales con respecto a los polímeros.



En 2016, la producción mundial *total de plásticos* fue de 316 Mton. Suponiendo para los polímeros una densidad media de 1 ton/m³, dicho volumen equivale a un cubo de 681 m de lado (!).

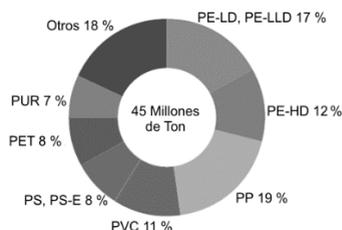
La figura adjunta muestra los porcentajes de la producción de plásticos (2013) en las principales regiones del mundo.



Producción de plásticos en Europa (2013)

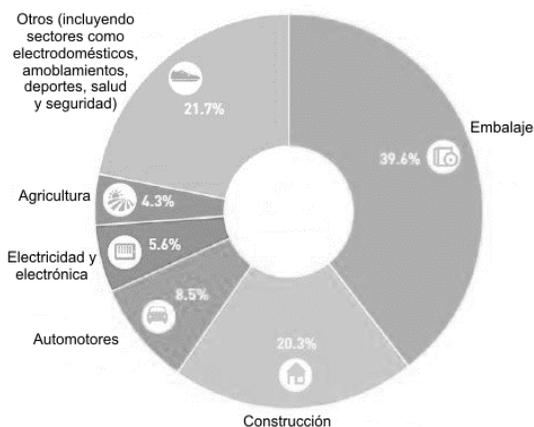
Los gráficos siguientes ilustran la demanda de plásticos en Europa (2013) clasificada según: a) su naturaleza química; y b) sus aplicaciones.

a) Demanda de plásticos en Europa (2013), según su naturaleza química. Las siglas de la figura se aclaran en la tabla que sigue.



| | | | |
|--------|-------------------------------------|------|------------------------------------|
| PA | Poliamida | PMMA | Polimetacrilato de metilo |
| PE | Polietileno | PP | Polipropileno |
| PE-HD | Polietileno de alta densidad | PRF | Plásticos reciclados |
| PE-LD | Polietileno de baja densidad | PS | Poliestireno |
| PE-LLD | Polietileno lineal de baja densidad | PS-E | Poliestireno expandido |
| PET | Politereftalato de etileno | PVC | Policloruro de vinilo |
| PUR | Poliuretano | SAN | Plástico de estireno-acrilonitrilo |

b) Demanda de plásticos en Europa (2013), según sus aplicaciones.



Nótese que la mayor parte de los polímeros sintéticos son *termoplásticos*, y entre ellos las *poliolefinas* (polietilenos y polipropilenos) son por lejos los polímeros sintéticos de mayor producción global. Nótese además que la mayoría de las fibras sintéticas se obtienen mediante un adecuado procesamiento de termoplásticos.

Los plásticos generan problemas de contaminación al medio ambiente, y su eliminación constituye un problema a nivel mundial. En Europa (2009), los polímeros descartados se procesaron como sigue:

- el 46% fue enterrado como basura;
- el 31% fue quemado; y
- sólo el 23% fue reciclado, y el polímero más reciclado es el PET para botellas.

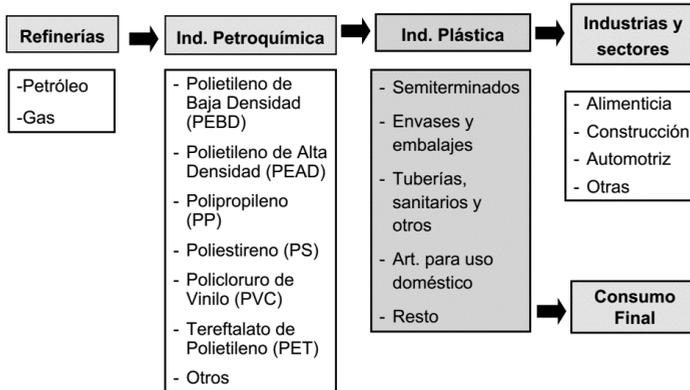
Industria del plástico en la Argentina (2007)

En Argentina (2007) se produjeron 1,3 Mton de plásticos y se consumieron 1,6 Mton; lo que da un consumo *per capita* de 41 kg plásticos por habitante y por año. La correspondiente contribución industrial al PBI fue de sólo 1,1%; y el uso principal (45,5% del total) de los plásticos fue como envases (*packaging*).

La tabla siguiente muestra la producción anual de las poliolefinas en la Argentina (2004).

| | |
|---------|-------------|
| PE-LD: | 116.000 ton |
| PE-HD: | 258.000 ton |
| PE-LLD: | 270.000 ton |
| PP: | 280.000 ton |

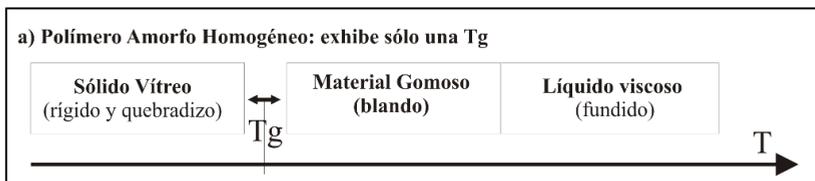
La figura que sigue ilustra cómo está organizada la producción de *commodities* poliméricos en Argentina (Ministerio de Economía y Producción, 2008).

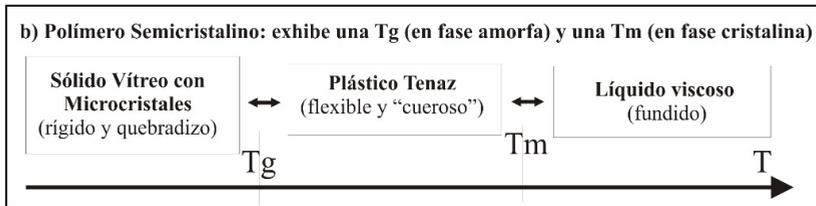


En 2007, el valor bruto de producción (VBP) de la industria plástica argentina rondó los 14.000 millones de pesos, representando un 3,7% del VBP total de la industria. Existen en el país alrededor de 2.680 empresas de manufacturas plásticas, las cuales emplean en forma directa a 32.000 trabajadores (Cámara Argentina de la Industria Plástica). Las industrias de procesamiento de plásticos constituye un sector integrado mayormente por pequeñas y medianas industrias, donde sólo 2% de las empresas que lo integran tienen más de 100 empleados. El 80% de las firmas están localizadas en la Capital Federal, Gran Buenos Aires y resto de la provincia de Buenos Aires, distribuyéndose la mayoría de las restantes entre Santa Fe (6,8%), Córdoba (5,5%) y San Luis (2,5%).

1.1.5. Morfologías y propiedades térmicas básicas

Los polímeros pueden exhibir morfologías *amorfos* o *semicristalinos*, y en este último caso los materiales correspondientes presentan microcristales dispersos en una matriz amorfa. Por calentamiento, los polímeros amorfos sólo muestran una temperatura de ablandamiento, que se denomina de *transición vítrea* (o T_g); mientras que los polímeros semicristalinos muestran dos temperaturas de ablandamiento: primero la T_g para la fase amorfa y luego la *temperatura de fusión* (T_m) para la fase cristalina (ver figura siguiente).





A $T < T_g$, todos los polímeros sin *rígidos y quebradizos* (tanto los amorfos como semicristalinos). A $T > T_m$, la alta energía cinética de los átomos determina la fusión de los microcristales.

A temperatura ambiente ($\approx 25\text{ }^\circ\text{C}$), un polímero *amorfo* se comporta como: a) una goma blanda si $T_g < T_{\text{ambiente}}$ (ej.: el 1,4 *cis* polibutadieno, con $T_g = -108\text{ }^\circ\text{C}$); y b) un plástico duro si $T_g > T_{\text{ambiente}}$ (ej.: el poliestireno, con $T_g = 100\text{ }^\circ\text{C}$). En cambio, un polímero *semicristalino* se comporta como un material “cueroso” cuando la temperatura ambiente es intermedia entre T_g y T_m , porque los microcristales constituyen una fase dura dispersa en una fase amorfa blanda.

Si un material fundido pero cristizable se enfría lentamente, entonces se generarán microcristales en el rango de temperaturas intermedias ($T_g < T < T_m$) porque a ($T < T_g$) cesan los movimientos moleculares segmentales. En cambio, si un material fundido cristizable se enfría rápidamente por debajo de T_g , entonces el material no logra cristalizar y se obtiene un sólido amorfo libre de microcristales (pero potencialmente cristizable).

Tanto T_g como T_m aumentan con la masa molar (M) hasta alcanzar valores máximos amesetados. La siguiente tabla muestra los valores aproximados de T_g y T_m para importantes altos polímeros comerciales.

| Polímero | T_g^a , ($^\circ\text{C}$) | T_m^b , ($^\circ\text{C}$) |
|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Polietileno | | |
| LDPE | -135 a -103 | 105-115 |
| HDPE | -113 a -133 | 146 |
| LLDPE | -135 a -103 | 105-110, 121-125 ^c |
| Polipropileno | | |
| isotáctico (100%) | 2,5 | 186 |
| sindiotáctico (100%) | | 214 |
| Atáctico | -3 | |
| Poliestireno atáctico | 100 | |
| Polimetacrilato de metilo | 110 | |
| Policloruro de vinilo | 75 | |
| Poliacetato de vinilo | 30 | |
| Poliacrilonitrilo | 97-125 | 320 |
| Policloruro de vinilideno | -18 | 210 |
| Polifluoruro de vinilideno | -35 | 170-200 |
| Politetrafluoroetileno | | 314 |
| Poliisobutileno | -70 | 2 a 44 |
| * Poliisopreno <i>cis</i> -1,4 | -74 a -69 | 35 |
| * Poliisopreno <i>trans</i> -1,4 | -70 | 60-67 |
| § Polibutadieno <i>cis</i> -1,4 | -103 | 1 |
| § Polibutadieno <i>trans</i> -1,4 | -103 | 97-145 |
| Polidimetilsiloxano | -123 a -150 | -40 |

| | | |
|-------------------------------|-------|-----|
| Politereftalato de etileno | 61 | 267 |
| Polihexametilén adipamida | 50 | 260 |
| Poli ϵ -caprolactama | 47-57 | 220 |
| Policarbonato del bisfenol A | 150 | |

^a El valor de T_g depende de la escala de tiempos utilizada en la medición. Los rangos de valores se deben a los diferentes métodos y/o diferentes velocidades de calentamiento utilizados en las mediciones.

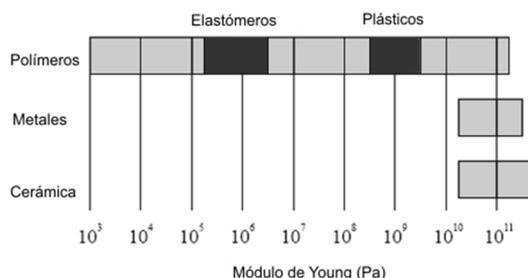
^b Los rangos de T_m mostrados para algunos polímeros se deben a los diferentes porcentajes de cristalinidad de las muestras, originados por diferencias en la microestructura o por polimorfismos.

^c Se observan endotermas duales en calorimetría diferencial de barrido.

1.1.6. Rigidez y blandura de los materiales

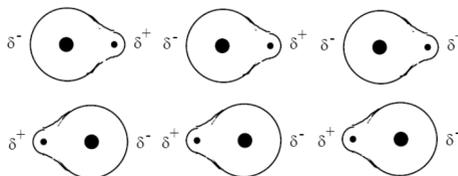
El módulo de Young es una medida de la rigidez (o dureza) de un material; y en la figura siguiente se comparan los módulos de Young de los polímeros con los módulos de Young de metales y cerámicos.

Se observa que del punto de vista mecánico, los polímeros son normalmente *mucho más blandos* que los metales o los materiales cerámicos, y que además los *elastómeros* exhiben módulos de rigidez que son unos tres órdenes de magnitud inferiores a los módulos de rigidez de los *termoplásticos*. Entre los polímeros, los mayores módulos a la tracción corresponden a las *fibras*.



1.1. Uniones químicas y atracciones intermoleculares

La figura adjunta representa un conjunto de *moléculas polares diatómicas en ordenamiento cristalino*. Se observan uniones *covalentes* entre átomos y *atracciones polares intermoleculares*.

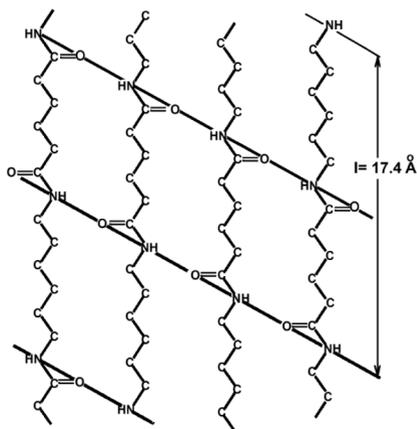


Las uniones *entre los átomos de una cadena* polimérica son mayoritariamente del tipo *covalente*.

Con respecto a las *atracciones intermoleculares* en polímeros, las moléculas no polares generan interacciones *débiles del tipo Van der Waals* ($< 0,5$ kcal/mol). En cambio, las moléculas polares muestran interacciones intermoleculares más fuertes del tipo *dipolo-dipolo* (entre 1 y 5 kcal/mol); y esto genera reacomodamientos

moleculares según sus cargas eléctricas. Por último, los *puentes de H* entre moléculas adyacentes generan atracciones intermoleculares aún mayores (entre 2 y 24 kcal/mol).

Ej.: el Nylon 6,6 forma fibras muy resistentes por la estructura ordenada de capas moleculares unidas entre sí por puentes de H intermoleculares entre los grupos amida de moléculas contiguas. En la figura siguiente, las líneas inclinadas indican la alineación de las uniones tipo puente de hidrógeno.



La tabla siguiente compara las energías de los distintos tipos de atracciones intermoleculares:

| | Energía del enlace intermolecular | |
|---------------------------------|-----------------------------------|-----------|
| | (kcal/mol) | (kJ/mol) |
| Puente de hidrógeno | 2 – 24 | 10 – 100 |
| Dipolo-Dipolo | 1 – 5 | 4 – 20 |
| Dipolo-Dipolo inducido (Keesom) | < 0,5 | < 2 |
| London (dispersión) | 0,02 – 10 | 0,08 – 40 |

1.2. Diferencias entre los polímeros y los compuestos de baja masa molar

Aparte de la diferencia obvia derivada de sus *altas masas molares*, los polímeros también se diferencian de los compuestos de baja masa molar por exhibir: a) *distribuciones en sus masas molares y en otras variables*; b) *“enredamiento” de moléculas lineales largas*; c) *suma de muchas fuerzas intermoleculares pequeñas*; y d) *relajaciones moleculares lentas*. Analicemos cada una de estas cinco diferencias.

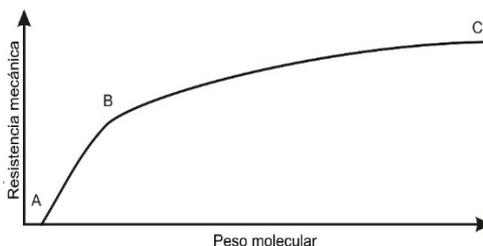
1.2.1. Los polímeros exhiben muy altas masas molares

La tabla siguiente muestra los estados, propiedades y aplicaciones de una serie de hidrocarburos lineales $H-(CH_2)_n-H$, con n creciente:

| $n = 1, 2, 3...$ | Estado y Propiedades | Uso o Aplicación |
|------------------|------------------------------|---|
| 1 a 4 | Gas | Combustible para cocina |
| 5 a 11 | Líquido | Combustible para automóviles |
| 9 a 16 | Líquido (viscosidad media) | Combustible para vehículos pesados y equipos industriales |
| 16 a 25 | Líquido (viscosidad alta) | Lubricantes |
| 25 a 50 | Sólidos (propiedades pobres) | Ceras y velas |
| 1000 a 3000 | PE sólido (alta tenacidad) | Botellas, tuberías, bolsas |

Las propiedades mecánicas de un polímero primero aumentan rápidamente con la masa molar hasta alcanzar masas molares de aproximadamente 25000 Da. Pero dichas propiedades se amesetan con mayores masas molares.

La figura adjunta ilustra el aumento de la resistencia mecánica (medida por la tensión de rotura) al aumentar la masa molar.



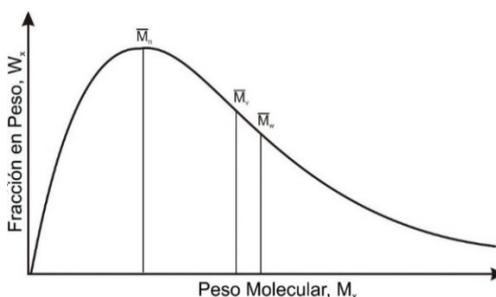
En cambio, la viscosidad de un termoplástico fundido en general continúa aumentando enormemente con la masa molar. Y por ambos motivos, existe una masa molar media óptima que resulta de una solución de compromiso entre la facilidad de procesamiento del fundido y la resistencia mecánica del producto sólido final.

1.2.2. Los polímeros sintéticos no son sustancias puras sino que exhiben distribuciones en sus masas molares y en otras variables como la composición química en los copolímeros

Los compuestos químicos *más comunes de baja masa molar* exhiben una única masa molar, y su calidad está determinada casi exclusivamente por la pureza. En cambio, todos los *polímeros sintéticos* (y muchos de los polímeros naturales) exhiben distribuciones de sus propiedades moleculares y morfológicas; y muchas de sus propiedades físicas quedan determinadas por dichas distribuciones.

Así, todos los polímeros sintéticos exhiben distribuciones de sus pesos moleculares o de sus masas molares. (Nótese que mientras que los pesos moleculares son adimensionales, las unidades de las masas molares son el kg/mol o g/mol.)

A efectos ilustrativos, la figura siguiente muestra una típica distribución de masas molares, que se denomina de Schulz-Flory o “más probable”.

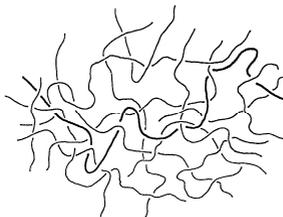


Entre los polímeros naturales sólo las enzimas o las proteínas exhiben masas molares uniformes o *monodispersas*, y estructuras químicas únicas. En cambio, los hidratos de C como la celulosa o el almidón exhiben distribuciones de masas molares bastante anchas.

1.2.3. Los polímeros lineales exhiben “enredamiento” de sus cadenas

Las cadenas de los polímeros amorfos se encuentran normalmente enredadas o entreveradas, como se ilustra en la figura siguiente.

Por los enredamientos moleculares (*entanglements*), aún los materiales gomosos sin entrecruzar (de cadenas flexibles y débiles atracciones intermoleculares), mantienen su forma y no fluyen como líquidos en tiempos muy largos y en ausencia de cargas externas.

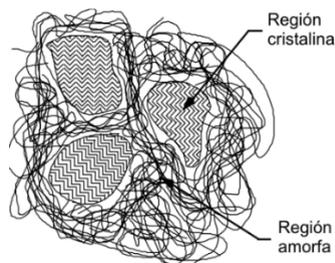


La razón por la cual los polímeros amorfos no fluyen se debe a la probabilidad casi nula de que una molécula en particular pueda separarse de las demás reptando a lo largo de sus propios ejes.

La *longitud media de cadena entre puntos de enredamiento* depende de factores como la flexibilidad de la cadena y la solicidad mecánica aplicada. Y con mayores masas molares, aumenta el número medio de puntos de enredamiento por molécula, por lo que el material resulta más rígido y viscoso.

1.2.4. Las propiedades físicas de los polímeros son afectadas por fuerzas intermoleculares relativamente pequeñas

En los polímeros no polares como el PE y el PP, la atracción intermolecular es baja. Sin embargo, el gran número de atracciones intermoleculares pequeñas aplicadas generan fases semicristalinas duras y que permanecen estables a temperatura ambiente.



En el PE, la configuración que minimiza las distancias entre átomos se alcanza mediante cadenas “zig-zag” planares dispuestas en cubos cristalinos ortorrómbicos.

1.2.5. Los polímeros exhiben relajaciones moleculares lentas

Debido a los enredamientos moleculares, los sólidos son capaces de relajarse lentamente bajo tensión (es decir, ceder sin romperse). Por ello, y para interpretar adecuadamente las respuestas temporales de los distintos materiales poliméricos ante fuerzas externas, es necesario tener en cuenta la escala temporal del movimiento molecular.

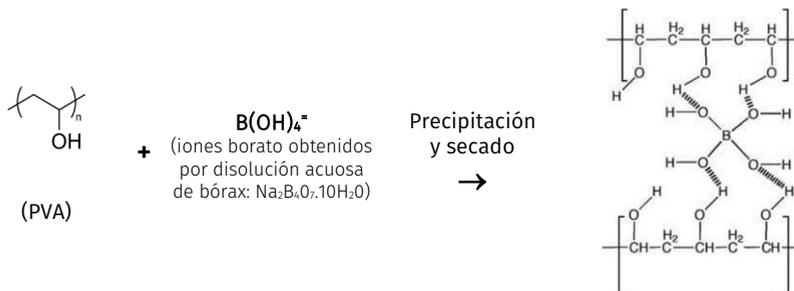
Ej.: comportamiento mecánico de la masilla tonta (*silly putty*).

La “masilla tonta” (*silly putty*) se comporta como sigue: a) ante compresiones lentas, el material es plástico y se moldea como una masilla; b) ante compresiones rápidas, el material responde elásticamente y rebota como pelota cuando se lo

arroja contra un plano duro; c) ante estiramientos rápidos, el material se rompe, y d) ante estiramientos lentos, el material se estira irreversiblemente como una goma de mascar. El comportamiento mecánico antedicho puede verse en:

<http://www.youtube.com/watch?v=-uf5kuulCvA>

La masilla tonta es una mezcla entre un polímero lineal (el alcohol polivinílico o PVA) e iones borato disueltos en él. Se obtiene a partir de soluciones acuosas diluidas de bórax y de PVA. El complejo de polímero e iones borato primero precipita, y luego se elimina el agua (ver esquema siguiente).



En el material sin perturbar, se autogenera *gel reversible* con puntos de entrecruzamiento no covalentes tetrafuncionales y puentes de H iónico.

Ante compresiones rápidas, el sistema no logra relajarse y responde elásticamente. Pero ante sollicitaciones lentas, el sistema logra relajarse, por rotura de las uniones físicas entre los iones borato y los átomos de hidrógeno de los oxidrilos del PVA.

1.3. Principales tipos de polímeros

Analicemos ahora con más detalle a los principales tipos de polímeros, clasificados según sus aplicaciones.

1.3.1. Termoplásticos

Los termoplásticos son sólidos rígidos a temperatura ambiente. Pueden ser tanto totalmente amorfos (PS y PVC) como semicristalinos (PE, PP, PET y Nylon 6,6). Poseen masa molar finita, se funden y endurecen reversiblemente, y pueden disolverse en solventes orgánicos. Ejs: poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), polietilén tereftalato (PET) y polihexametilén diamina o Nylon 6,6.

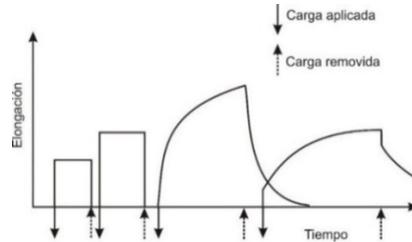
1.3.2. Fibras

Las fibras son generalmente materiales anisotrópicos generados por procesamiento de materiales termoplásticos semicristalinos.



La figura siguiente ilustra las respuestas de un elastómero ante ensayos escalón de tensión/ recuperación a temperaturas decrecientes.

Los dos primeros ensayos corresponden a ($T \gg T_g$), y se observa que el material responde elásticamente. En cambio, las temperaturas de los dos últimos gráficos son sólo un poco superiores a la T_g , y el material se comporta en forma viscoelástica.



1.3.5. Elastómeros termoplásticos

Los elastómeros termoplásticos son materiales heterogéneos auto-ensamblados y de masa molar finita que contienen una fase gomosa continua y fases duras dispersas que actúan como puntos de entrecruzamiento físico supramolecular, pero no químico; ej.: el copolímero tribloque SBS o poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) con alto contenido de butadieno. A temperatura ambiente, estos copolímeros funcionan como elastómeros, pero sin requerir vulcanización. El material es globalmente un elastómero porque la temperatura ambiente está muy por encima de la T_g de la fase continua elastomérica ($T_{gPB} \approx -85^\circ\text{C}$). Sin embargo, recalentados por encima de $100\text{ }^\circ\text{C}$ ($\approx T_{gPS}$), el material funde porque funden las fases dispersas vítreas y pueden ser reutilizados reversiblemente.

1.3.6. Materiales compuestos (*composites*)

Los materiales compuestos son materiales multifásicos que normalmente incluyen fases termoplásticas, fibras y termoestables. También suelen incluirse materiales no poliméricos como metales y cerámicos, con el objeto de mejorar propiedades como la rigidez, la conductividad eléctrica, y las resistencias mecánicas, térmicas, a la corrosión y al desgaste. Los materiales compuestos que incluyen a biopolímeros como proteínas y polisacáridos se denominan híbridos.

* * *

La figura siguiente ilustra a los distintos tipos de materiales poliméricos mencionados; donde valen las siguientes aclaraciones.

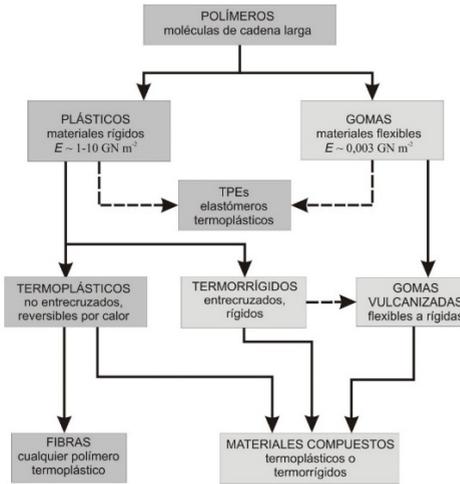
a) Los *elastómeros termoplásticos* exhiben dos fases: una blanda elastomérica y otra plástica dura.

b) Los *plásticos* (duros) pueden ser tanto *termoplásticos* (reversibles por calor) o *termorrígidos* entrecruzados.

c) Las *gomas vulcanizadas* pueden ser flexibles o rígidas, según el grado de entrecruzamiento.

d) Las *fibras* son *termoplásticos* semicristalinos orientados.

e) Los *materiales compuestos* (*composites*) incluyen a cargas sólidas, fibras, etcétera



1.4. Más clasificaciones de los polímeros

Previamente, hemos clasificado a los polímeros según su comportamiento ante el calentamiento/ enfriamiento como *termoplásticos* o *termoestables*. Los *termoplásticos* se funden/endurecen reversiblemente, y se disuelven en solventes orgánicos. Y la condición necesaria para ello ocurra es que exhiban masas molares finitas. En cambio, los materiales *termoestables* son infusibles e insolubles. Para ello, la condición suficiente es que posean una masa molar “infinita”; significando con esto que las moléculas alcanzan el tamaño del molde de la pieza fabricada. Los materiales termoestables pueden ser *elastómeros* (como las gomas vulcanizadas) o *resinas rígidas* (como las resinas curadas de fenol-formaldehído y urea-formaldehído). (Las resinas del formaldehído son mezclas de oligómeros multifuncionales que se curan con calor y bajo presión.)

A continuación, analicemos más clasificaciones de los polímeros.

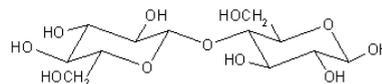
1.4.1. Según su origen (natural o sintético)

Polímeros naturales (o biopolímeros)

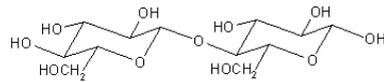
Se denominan *biopolímeros* a los polímeros generados por los seres vivos. A continuación, se presentan algunos biopolímeros importantes para el hombre.

Ej. 1: La celulosa y el almidón son dos carbohidratos del mismo monómero: la glucosa. Si bien este monómero posee dos *enantiómeros*, el enantiómero predominante en la naturaleza es la D-glucosa (glucosa dextro-rotatoria, o dextrosa). La celulosa y el almidón exhiben comportamientos físicos muy diferentes: mientras que la celulosa es muy cristalina e insoluble en agua, el almidón es amorfo, parcialmente hidrosoluble y un importante alimento.

En la celulosa, el dímero de la glucosa es la *celobiosa*.

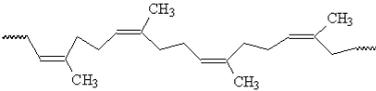


En el almidón, el dímero de la glucosa es la *maltosa*.

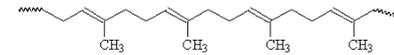


Ej. 2: Los siguientes cauchos naturales son hidrocarburos no saturados que conceptualmente se obtienen a partir del mismo monómero: el isopreno.

El caucho de *Hevea brasiliensis* es un poliisopreno 1,4 *cis* amorfo.



El caucho de *Gutta percha* es un poliisopreno 1,4 *trans* semicristalino.



Polímeros sintéticos (o plásticos)

Los polímeros sintéticos son los sintetizados por el hombre. Como ya dijéramos, el primer polímero totalmente sintético fue la resina del fenol-formaldehído o *Bakelita*®, que se patentó en 1907.

Polímeros semi-sintéticos

Los polímeros semi-sintéticos son materiales derivados de polímeros naturales. P.ej., a partir de la celulosa se producen el *celuloide* (un termoplástico) y el *rayon* (una fibra). La película de celuloide para cine se inventó en el S XIX (es decir, antes que la Bakelita), y es un nitrato de celulosa plastificado con alcanfor (C₁₀H₁₆O). El celuloide se considera el primer termoplástico. Fue utilizado como reemplazo del marfil; y se lo llamó *Parkesine* en 1856, *xylonite* en 1869 y finalmente *celuloide* en 1870.

1.4.2. Según la aplicación

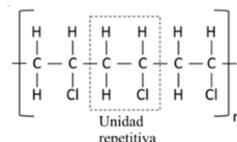
Según su aplicación, los polímeros se emplean como:

- *plásticos estructurales* (en botellas y carcasas de equipos);
- *gomas y elastómeros* (en gomas de mascar y neumáticos);
- *fibras* (en hilados de algodón y de PET);
- *recubrimientos y pinturas* (en lacas de resinas vegetales y pinturas al látex);
- *adhesivos*, etc.

1.4.3. Según la naturaleza de las unidades repetitivas (homo- y copolímeros)

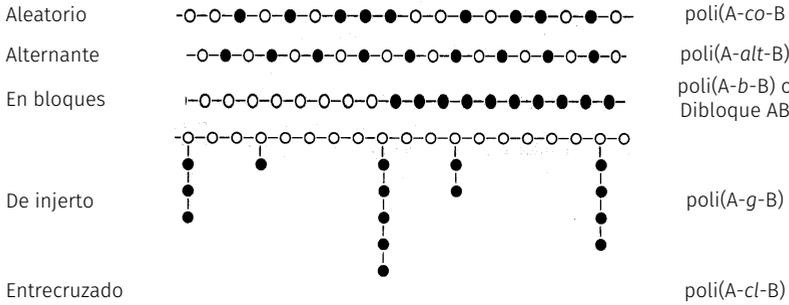
En los *homopolímeros*, todas las unidades repetitivas exhiben la misma naturaleza química.

Ej. el policloruro de vinilo (PVC)

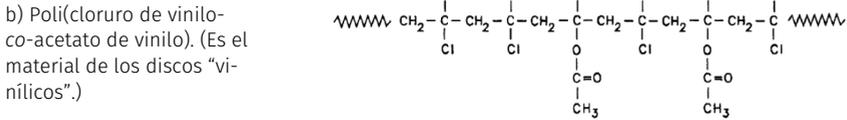
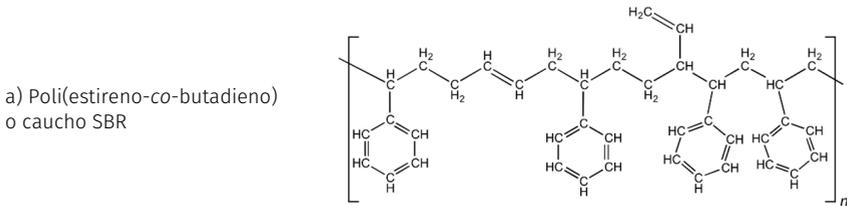


En cambio, los *copolímeros* poseen dos o más tipos de unidades repetitivas. La tabla siguiente ilustra las nomenclaturas de los distintos tipos de bipolímeros (es

decir, copolímeros con 2 tipos de unidades repetitivas). En las figuras, los puntos blancos se indican como A y los negros como B.



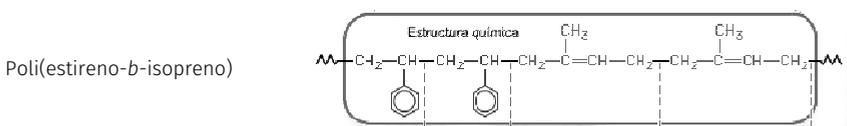
Ejemplos de copolímeros aleatorios



Ejemplo de copolímero alternante

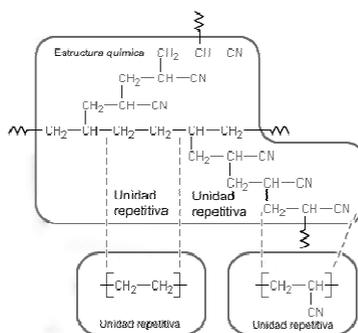


Ejemplo de copolímero dibloque



Ejemplo de copolímero de injerto

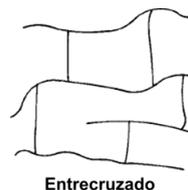
Poli(etileno-*g*-acrilonitrilo)
La figura muestra un punto de entrecruzamiento tetrafuncional



1.4.4. Según la estructura topológica molecular

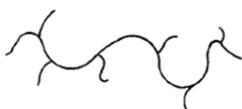
Las topologías moleculares pueden ser lineales, entrecruzadas, ramificadas, etc.

Los polímeros *lineales* poseen una estructura básicamente lineal, pero cada unidad repetitiva puede contener sustituyentes laterales cortos. En cambio, los polímeros *entrecruzados* poseen muchas cadenas interconectadas químicamente entre sí, y forman generalmente geles irreversibles, es decir redes de masa molar “infinita”.

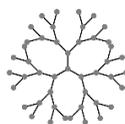


Los polímeros *ramificados* pueden poseer ramas largas aleatorias, ramas cortas, o ramas largas regulares. Ejemplos de estos últimos tipos son los polímeros tipo *peine* (fig. a); los *dendrímeros* (de estructura arborescente y crecimiento generacional (fig. b); y los polímeros estrella (fig. c).

a) Peine



b) Dendrímero



c) Estrella



1.4.5. Según la carga eléctrica

Sin carga eléctrica

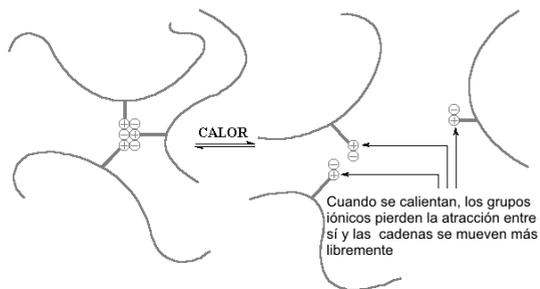
El caso más común es que las moléculas poliméricas no exhiban carga eléctrica; por lo que la mayoría de los polímeros sintéticos son *aislantes* de la electricidad y del calor.

Con carga eléctrica

Los polímeros con carga eléctrica pueden ser tanto polianiones (como el poliácido acrílico) o policationes (como la polietil imina). Además, se denominan: a) *polielectrolitos* a los polímeros que son solubles en agua y contienen muchos grupos iónicos (ej.: poliácido acrílico); y b) *ionómeros* a los copolímeros que son generalmente insolubles en agua y contienen pocas cargas eléctricas.

Los *ionómeros* son una familia de polímeros que se caracterizan por exhibir unidades repetitivas no balanceadas eléctricamente, y por lo tanto presentan carga neta, que puede ser negativa (aniómeros) o positiva (catiómeros). Existen ionómeros naturales como algunas proteínas y polisacáridos (alginatos, quitosanos); y sintéticos como el poli(etilén-co-ácido metacrílico) y el poliestireno sulfonato.

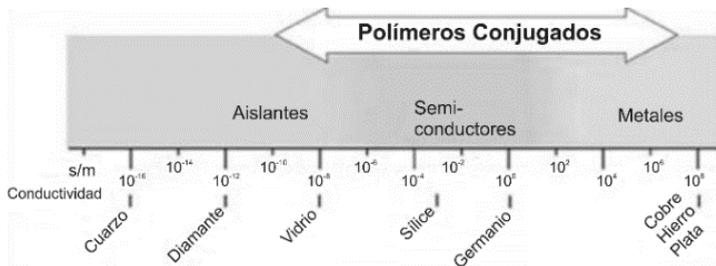
En un sólido ionomérico, las cargas actúan como puntos de entrecruzamientos reversibles. Esto se ilustra en la figura adjunta.



Las membranas selectivas de iones son membranas semipermeables construidas con ionómeros. Dejan pasar al agua, pero retienen a los iones metálicos.

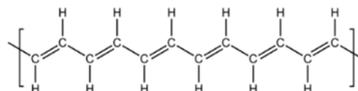
Polímeros semiconductores y conductores

La *conductividad eléctrica* exhibe una enorme gama de valores, que van desde 10^{-16} S/m en el cuarzo, hasta 10^8 S/m en el cobre.

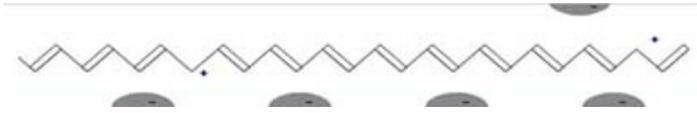


Los polímeros semiconductores poseen conductividades intermedias (entre 10^{-6} y 10^2 S/m), y sus cadenas principales están constituidas por doble enlaces conjugados.

Ej.: el *trans* poliacetileno sin modificar ilustrado en la figura adjunta exhibe una conductividad de 0,0044 S/m.



Se obtienen polímeros conductores por modificación de los polímeros conjugados mediante dopaje (positivo: *p* o negativo: *n*): a) oxidación (*p-doping*); b) reducción (*n-doping*); o c) "dopación" con yodo:



En la década de los 70, se demostró que dopando una película de poliacetileno por oxidación con vapor de yodo, se conseguía aumentar su conductividad eléctrica por un factor de 1000, hasta alcanzar valores comparables a los de la plata y el cobre. Otros polímeros conductores orgánicos son los polipirroles, los politiofenos y las polianilinas.

1.4.6. Según la naturaleza química de la cadena principal

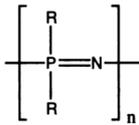
Orgánicos

Son los polímeros más comunes, y contienen átomos de C en la cadena principal.

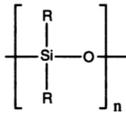
Inorgánicos

No contienen átomos de C en la cadena principal. Ejs:

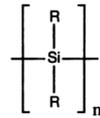
polifosfacenos



polisiloxanos



polisilanos



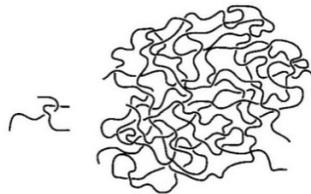
Los polímeros inorgánicos más comunes son los polisiloxanos (o mal llamados siliconas).

1.4.7. Según la morfología de fases

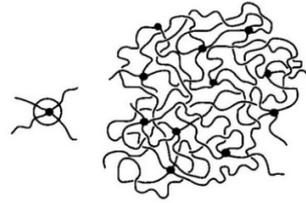
Sistemas homogéneos (o amorfos)

Existen pocos materiales poliméricos totalmente homogéneos; y las figuras siguientes ilustran a dos materiales amorfos posibles.

Los termoplásticos duros como el PVC, el PS, el PMMA y el SAN, y exhiben puntos de enredamiento pero no de entrecruzamiento.



La figura muestra el caso de gomas blandas como el caucho natural, el caucho SBR y los poliuretanos débilmente entrecruzados. Los puntos de entrecruzamiento químico se señalan con los puntos negros.



Morfologías heterogéneas

En el resto de esta sección, se presentan varios tipos posibles de materiales poliméricos heterogéneos o compuestos.

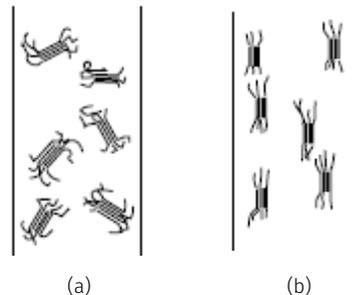
1.5. Morfologías y ejemplos de materiales compuestos

1.5.1. Mezclas de polímeros (*blends*)

Las cadenas de homopolímeros de distinta naturaleza química son por lo general termodinámicamente incompatibles entre sí, y por ello los materiales obtenidos a partir de sus mezclas fundidas resultan heterogéneos. Por la incompatibilidad entre fases, los *blends* poseen baja resistencia mecánica, y esto explica por qué es imposible producir materiales útiles por simple fundido de mezclas de distintos homopolímeros de desecho.

1.5.2. Polímeros semicristalinos

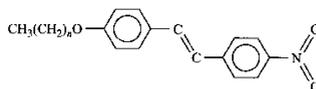
Los polímeros semicristalinos exhiben microdominios cristalinos inmersos en una matriz amorfa. Los microcristales pueden estar desordenados como en los plásticos (fig. a), u ordenados como en las fibras (fig. b).



La condición necesaria para la cristalinidad es la *regularidad molecular*, con repetición de segmentos de cadena idénticos en su naturaleza química e isomería molecular. La irregularidad molecular genera materiales amorfos. Estas irregularidades moleculares se generan en: a) homopolímeros que contienen unidades repetitivas de distintos isómeros; y/o b) copolímeros de secuencias aleatorias cortas.

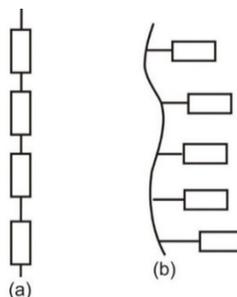
1.5.3. Cristales líquidos

Los cristales líquidos no poliméricos están constituidos por moléculas rígidas y alargadas, con relaciones largo a ancho ≈ 6 , como p.ej. se observa en la molécula de la figura adjunta:



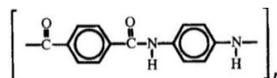
En ciertos rangos de temperatura, estas moléculas tienden a alinearse en forma paralela, pero sin generar un ordenamiento cristalino puro. Se generan regiones anisotrópicas con propiedades ópticas útiles en dispositivos como las pantallas electrónicas. El cristal líquido es un tipo especial de estado de agregación de la materia que exhibe propiedades intermedias entre los líquidos y los sólidos. Dependiendo del tipo de cristal líquido, es posible que las moléculas tengan libertad de movimiento en un plano, pero no entre planos, o que tengan libertad de rotación pero no de traslación. Se suele hablar de *mesofases* o *estados mesofórmicos* (o *mesogénicos*). Se pueden manipular las propiedades ópticas de un cristal líquido sometándolo a campos magnéticos o eléctricos que cambien la orientación de sus moléculas.

Los cristales líquidos poliméricos (LCP) conforman un subconjunto dentro de los termoplásticos. Poseen grupos rígidos incorporados en sus cadenas, y los hay de 2 tipos: a) de cristales líquidos en la cadena principal; y b) de cristales líquidos en las cadenas laterales. En las figuras adjuntas, los rectángulos representan a grupos largos rígidos, y las líneas a secciones de cadena que pueden variar en longitud y rigidez.



Los LCPs del tipo (a) generan materiales rígidos con cadenas alineadas que soportan altas temperaturas y permiten producir fibras, películas y objetos moldeados. Un ejemplo típico es el Kevlar (o poliparafenilén tereftalamida).

La figura adjunta muestra la unidad repetitiva del Kevlar.



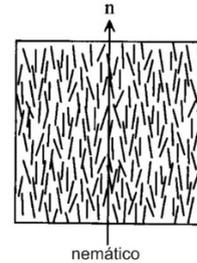
Los LCPs del tipo (b) generan materiales ópticos no lineales que pueden usarse en “displays” ópticos.

El nombre cristal líquido es poco feliz, porque ni se forman cristales, ni los sistemas son necesariamente líquidos. Se prefiere hablar de *mesofases* con un orden intermedio entre un estado líquido desordenado y el estado cristalino; y sus propiedades se denominan mesomórficas.

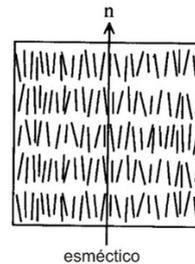
En el caso de moléculas pequeñas, existen dos categorías de mesofases según como ellas se generan. En las moléculas *termotrópicas*, los cristales líquidos se forman por “fusión” del material en un cierto rango de T y sin la presencia de solvente. En las moléculas *liotrópicas*, los cristales líquidos se forman cuando las moléculas se disuelven en un solvente.

En cada una de las categorías anteriores, se distinguen a su vez 2 tipos principales de estructuras de mesofases. Estas se ilustran en las figuras siguientes, donde las líneas cortas representan a moléculas largas, delgadas y rígidas.

En la estructura *nemática* (o de “hilo”) de la izquierda, las moléculas muestran tendencia a alinearse en una dirección preferencial, pero sin formar una fase cristalina verdadera.



En la estructura *esmética* (de “sensación jabonosa”) de la derecha, las moléculas no solo se alinean en paralelo, sino que también los extremos de las cadenas tienden a ubicarse en planos paralelos entre sí, formando estructuras en capas.



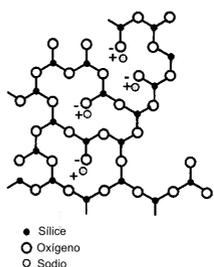
Como resultado de la orientación molecular, los materiales plásticos o fibras construidas con LCPs poseen una extraordinaria resistencia tensil, rigidez y tenacidad. La orientación molecular puede inducirse bajo flujo, en operaciones de extrusión de películas, de moldeado y de obtención de fibras (*fiber spinning*). También, pueden aplicarse campos eléctricos y magnéticos para producir materiales ópticos no lineales (filtros de luz polarizada, etcétera).

1.5.4. Polímeros reforzados con fibras

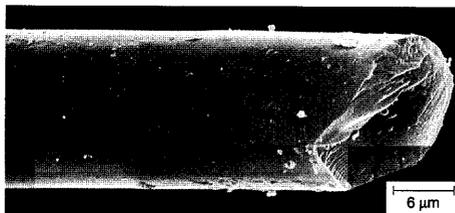
La resistencia mecánica de termoplásticos o termorrígidos se mejora con el agregado de cargas sólidas como el negro de humo, fibras de vidrio, microesferas de vidrio, fibras de C, etcétera. Se suelen incluir además cargas no reforzantes de bajo costo como carbonatos, silicatos y sílices, cargas ignífugas, cargas conductoras y ciertos aditivos (antiestáticos, antioxidantes, pigmentos, conservantes, etcétera).

Fibras de vidrio

Las fibras de vidrio constituyen las cargas más empleadas a nivel industrial, y deben ser no cristalinas para una mayor resistencia. Las fibras de vidrio se obtienen por enfriamiento rápido de filamentos fundidos por debajo de la T_g del vidrio ($\cong 1800 \text{ }^\circ\text{C}$). La fig. (a) muestra un modelo molecular, y la fig. (b) muestra una micrografía SEM de una fibra de vidrio.



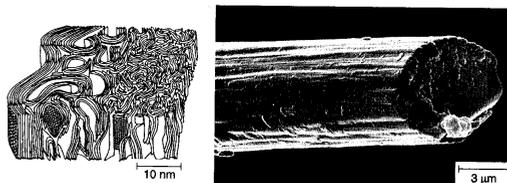
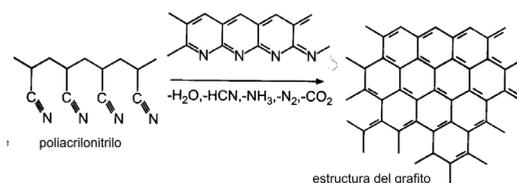
(a)



(b)

Fibras de C

Las fibras de carbono son partículas con morfología grafitica que se obtienen por pirólisis del poliacrilonitrilo; con conversiones en fibra de aprox. 50%. La figura superior siguiente muestra el método de síntesis, y las figuras inferiores muestran la estructura de capas de las fibras de carbono.

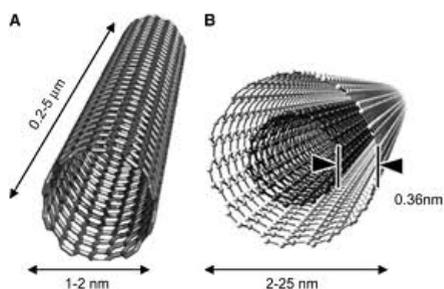


Otras fibras menos utilizadas son las fibras de aramida, cerámicas, de cuarzo, metálicas, de carburo de silicio, etcétera. En todos los casos, debe asegurarse una correcta unión entre los refuerzos y la matriz, de manera de transmitir su resistencia y rigidez al material compuesto.

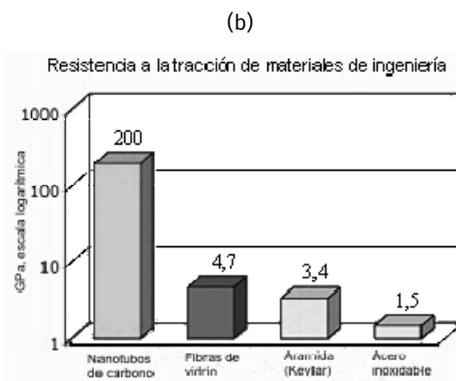
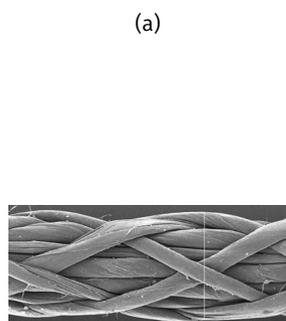
Nanotubos de C (*carbon nanotubes* o *CNT*)

Los CNTs son alótropos del C, de estructuras grafiticas cilíndricas y cilíndricas concéntricas, ver figuras siguientes.

Los CNT exhiben una resistencia mecánica extraordinaria y propiedades interesantes como conductores eléctricos y térmicos. Encuentran aplicaciones en nanotecnología, óptica, electrónica, en materiales como chalecos antibala, etcétera



Se han obtenido CNTs con relaciones de largo a diámetro de hasta 136.000.000 a 1. Ej.: largo: 18 cm y diámetro: 1/50.000 del diámetro de un pelo. Las fibras producidas con nanotubos de C (ver micrografía en fig. a) poseen las resistencias tensiles y módulos de Young más altos conocidos (ver fig. b).



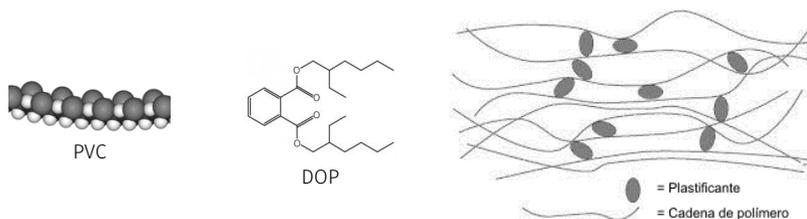
En la tabla siguiente, se comparan las propiedades mecánicas de varias fibras poliméricas con otros materiales no poliméricos.

| Material | Módulo de Young, (GPa) | Resistencia a la tracción, (GPa) | Densidad (g/cm ³) |
|--------------------------|------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| Nanotubo de pared simple | 1054 | 150 | 1,4 |
| Nanotubo multipared | 1200 | 150 | 2,6 |
| Diamante | 600 | 130 | 3,5 |
| Kevlar | 186 | 3,6 | 7,8 |
| Acero | 208 | 1,0 | 7,8 |
| Madera | 16 | 0,008 | 0,6 |

1.5.5. Polímeros ablandados con plastificantes y otros aditivos

PVC plastificado con dioctil ftalato (DOP), y efecto sobre la T_g

Para su transformación en objetos de utilidad, se suelen agregar a los polímeros aditivos de baja masa molar, para obtener propiedades que el material original no cumple. Un ejemplo es la incorporación del plastificante ftalato de dioctilo (DOP) al policloruro de vinilo (PVC) a efectos de reducir la T_g y producir materiales flexibles y no quebradizos.



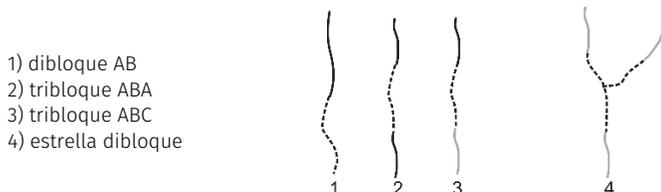
La tabla siguiente muestra la reducción de la T_g en un PVC plastificado con DOP.

| % DOP w/w | 0 | 10 | 40 | 50 |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| T_g (°K) | 354 | 333 | 267 | 244 |

Otros aditivos que suelen emplearse son: i) pigmentos, como colorantes, evitando el dificultoso pintado posterior de los objetos; ii) sustancias de relleno, como sales inorgánicas, para reducir el costo final de los productos; iii) reforzantes, o rellenos que mejoran las propiedades mecánicas del material final, como son las fibras de vidrio en materiales compuestos de matriz polimérica o el negro de humo en los cauchos; iv) estabilizantes, para evitar (o reducir) los efectos degradantes que pueden ejercer la luz, el oxígeno y el calor; y para retardar la inflamabilidad intrínseca de muchos polímeros (derivados del fósforo, hidróxido de aluminio, entre otros); v) agentes de espumado (PS y poliuretanos de baja densidad, usados por ejemplo como aislantes) y antiestáticos.

1.5.6. Morfologías autoensambladas en copolímeros de bloques, con bloques termodinámicamente incompatibles entre sí

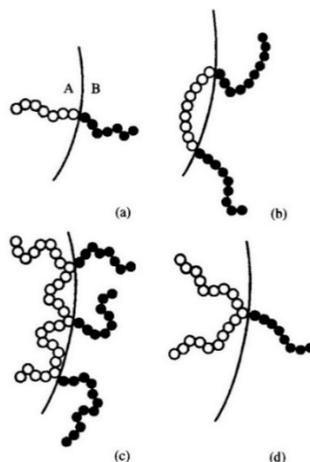
Los copolímeros en bloque o de injerto con secuencias largas termodinámicamente incompatibles entre sí generan sistemas heterogéneos de 2 o más fases. En la figura siguiente se muestran algunas estructuras moleculares posibles:



Copolímeros en bloque como compatibilizantes de homopolímeros incompatibles entre sí

El mezclado en fundido de homopolímeros termodinámicamente incompatibles (PA y PB) genera materiales heterogéneos de baja resistencia mecánica debido a las discontinuidades interfaciales. La baja resistencia mecánica de mezclas de homopolímeros incompatibles puede mejorarse con el agregado de pequeñas cantidades de los correspondientes copolímeros de bloques o de injerto, que al ubicarse preferentemente en las interfases, las compatibilizan, generando interfaces virtuales de uniones químicas. Ello se ilustra en la figura siguiente.

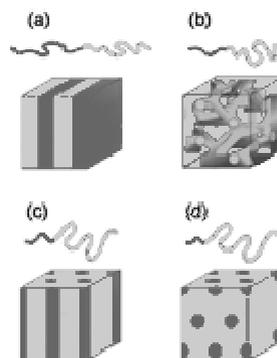
En la figura adjunta, las fases A y B representan a los dos homopolímeros termodinámicamente incompatibles entre sí; y los círculos blancos y negros representan a las correspondientes unidades repetitivas en los distintos tipos de copolímeros compatibilizantes. Sirve como compatibilizante cualquier copolímero de secuencias largas, a saber: a) dibloque; b) tribloque; c) de múltiples injertos; o d) de simple injerto.



Morfologías de copolímeros dibloque

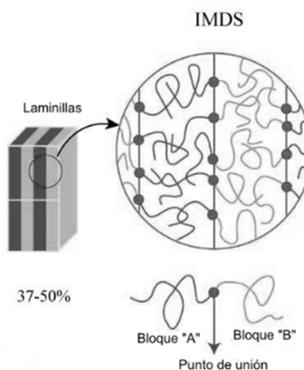
Analicemos por ejemplo el caso de un copolímero dibloque de estireno (S) y butadieno (B), o poli(S-b-B). Con alto S, el material resulta un plástico vítreo de alto impacto por poseer partículas dispersas de goma; mientras que con alto B resulta una goma no elastomérica endurecida por esferas vítreas rígidas.

La figura adjunta muestra las distintas morfologías autoensambladas que se generan en un copolímero (o bipolímero) dibloque AB cuando se reduce la composición de la fase más oscura entre 50% y 10%. Se muestran las siguientes estructuras: a) lamelar; b) de doble giroide (bicontinua); c) de cilindros dispersos; y d) de esferas dispersas.

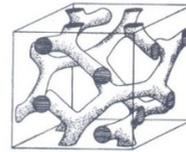


Para copolímeros dibloque de composiciones cercanas al 50%, la figura de la derecha muestra la disposición molecular en una morfología lamelar.

Las interfaces que están constituidas por uniones químicas se denominan *superficies divisorias intermateriales* (*inter-material dividing surface* o IMDS).

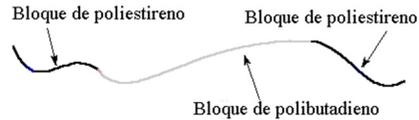


Nótese que las estructuras giroidales generan fases bi- o cocontinuas (cada una de las partes del copolímero genera una fase continua).



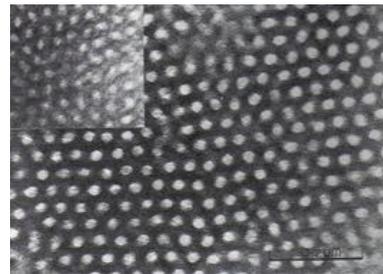
Elastómero termoplástico SBS

Analicemos ahora el importante caso tecnológico de copolímero tribloque SBS o poli(S-b-B-b-S) con 70% en peso de polibutadieno (PB), cuya estructura molecular se muestra en la figura adjunta.

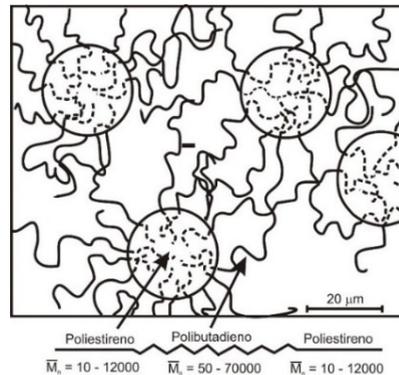


La goma SBS es un elastómero termoplástico que se obtiene por síntesis aniónica secuencial, y las cadenas de PB son de alto contenido del isómero 1,4 *cis*. La morfología heterogénea del material se ilustra e interpreta en las figuras siguientes.

La figura adjunta es la micrografía de un elastómero termoplástico SBS con aproximadamente 30% en peso de PS. Se observan las fases vítreas dispersas (blancas) en una matriz gomosa (negra).



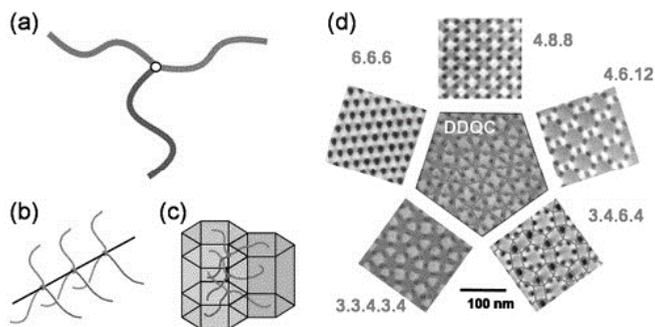
La figura adjunta es una interpretación molecular de la morfología del copolímero tribloque de la figura anterior. Las líneas sólidas centrales representan a los bloques de polibutadieno y los extremos de PS están representados por líneas punteadas.



Un *elastómero termoplástico* posee una fase gomosa continua y fases vítreas duras dispersas que actúan como puntos de entrecruzamiento físico supramolecular. Los elastómeros termoplásticos generan materiales auto-ensamblados que operan como elastómeros sin requerir de un proceso de vulcanización. Además (y a diferencia de las gomas vulcanizadas) pueden reutilizarse reversiblemente calentándolos por encima de 100 °C ($\approx T_{g_{PS}}$).

Morfología de un terpolímero estrella tribloque ABC con cadenas de longitudes similares pero incompatibles

Supongamos un conjunto de moléculas todas iguales tipo estrella de 3 ramas incompatibles entre sí (fig. a). Cualquier combinación entre dos bloques de cadenas distintas es repulsiva cuando están empacadas en un volumen reducido, y por ello, los centros de unión de las distintas moléculas deben alinearse como en la fig. b). La fig. c) representa una morfología autoensamblada en estructuras de agregación cilíndrica hexagonal, donde los puntos de ramificación se ubican sobre la línea formada por la unión de los tres cilindros hexagonales. Las figuras d) representan a las distintas estructuras cuasi-cristalinas que se pueden generar.



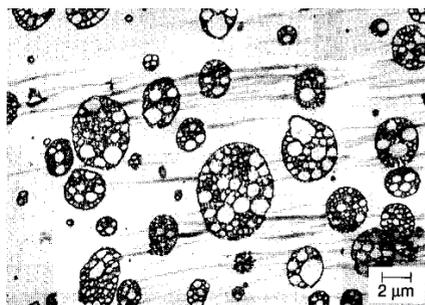
1.5.7. Plásticos de ingeniería (polímeros vítreos tenaces)

Es posible aumentar la tenacidad y resistencia al impacto de plásticos frágiles como el PS o SAN, mediante el agregado de partículas gomosas (p.ej., de PB) dispersas en la matriz vítrea.

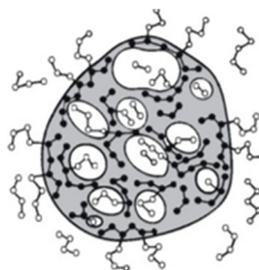
Poliestireno de alto impacto

Las mezclas físicas de PS atáctico con pequeñas cantidades de PB son poco útiles por la incompatibilidad termodinámica entre los distintos homopolímeros. Este problema se resuelve en el poliestireno de alto impacto (*high impact polystyrene* o HIPS) transformando al PB inicial en un copolímero de injerto de PS sobre PB. El HIPS se obtiene en polimerizaciones en masa de estireno (un líquido) en presencia de hasta 6% en peso de PB (una goma que se predisuelve en el estireno).

La micrografía TEM adjunta muestra un HIPS de morfología "salame". Globalmente, el material es un *blend*, donde la fase continua es de PS, y la fase dispersa está constituida por partículas gomosas (negras) con oclusiones blancas de PS.



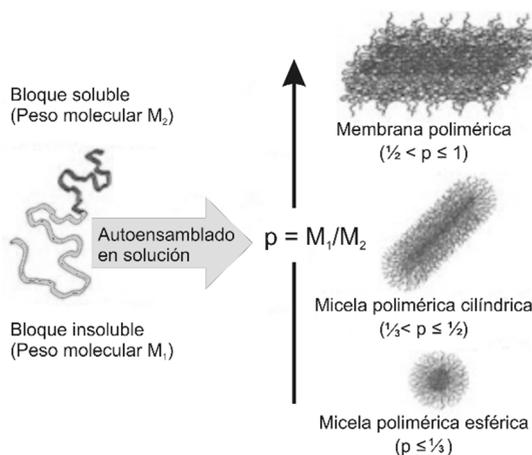
La figura adjunta ofrece una interpretación molecular para la partícula de goma en un HIPS de morfología "salame". Los círculos blancos representan a las unidades repetitivas de estireno, y los círculos negros representan a las unidades repetitivas de butadieno.



En la última figura, se observa que el copolímero de injerto compatibiliza a las fases incompatibles y mejora las características mecánicas del material con respecto a la de un simple *blend* de PS y PB. El ABS se produce de forma similar, pero copolimerizando St y acrilonitrilo en presencia de PB. Y en este último caso, la fase vítrea está constituida por un copolímero aleatorio de estireno y acrilonitrilo (SAN), en lugar del PS.

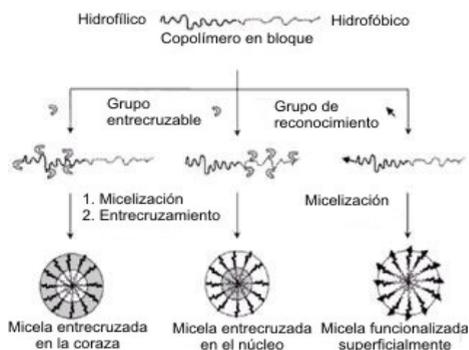
1.5.8. Dispersiones acuosas de copolímeros dibloque amfifílicos

Supongamos disponer de copolímeros dibloque *amfifílicos* con concentraciones crecientes del bloque hidrofóbico (p). Dispersados en agua, dichos copolímeros generan estructuras autoensambladas del tipo micelas esféricas, cilindros, y membranas.



Cuando la concentración del bloque insoluble es menor a 1/3; se generan micelas esféricas del tipo núcleo-coraza (*core-shell*), con núcleo hidrofóbico y coraza hidrofílica. En las micelas de núcleo-coraza, es posible además agregar agentes entrecruzantes en cada uno de los distintos bloques y/o "grupos de reconocimiento" en los extremos hidrofílicos.

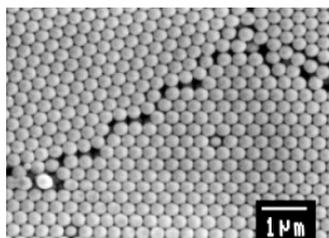
Así, se obtienen micelas entrecruzadas en la coraza, en el núcleo, o funcionalizadas con grupos externos de reconocimiento.



1.5.9. Pinturas y látex poliméricos

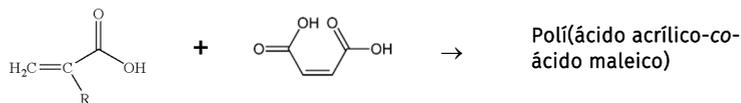
Los látex poliméricos son dispersiones coloidales (o emulsiones) relativamente estables de partículas de polímero en medio acuoso. Los látex pueden ser tanto naturales (el exudado de *hevea Brasiliensis*), como sintéticos (una emulsión de caucho SBR o una pintura de poliacetato de vinilo).

La figura adjunta muestra una micrografía SEM de partículas secas y cuasi-mondispersas (de diámetro 250 nm), obtenidas por liofilización de un látex acrílico.



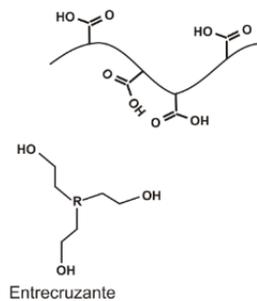
Las pinturas se aplican a temperatura ambiente y debe formarse un *film* resistente por evaporación del agua y coalescencia de las partículas.

Las pinturas de base agua se basan en polielectrolitos acrílicos que son normalmente copolímeros del ácido acrílico y el ácido maleico. La siguiente reacción muestra la síntesis de dichos copolímeros polielectrolitos de baja masa molar.



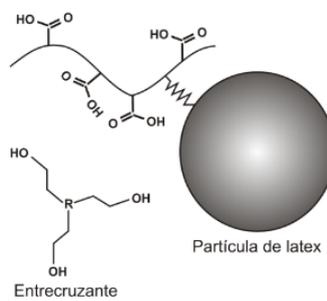
Las figuras siguientes muestran dos tipos de pinturas de base acuosa. La fig. (a) representa la solución acuosa de un copolímero de ácido acrílico y ácido maleico con un alcohol entrecruzante. La fig. (b) muestra un látex tipo núcleo-coraza donde el núcleo es una partícula hidrofóbica y la coraza está compuesta por moléculas injertadas del polielectrolito acrílico. Los látex de partículas de núcleo hidrofóbico y coraza hidrofílica de la fig. (b) se obtienen por copolimerización en emulsión en 2 etapas. Primero, se sintetiza el núcleo hidrofóbico (látex semilla o *seed*); y luego se agregan los comonómeros hidrofílicos que copolimerizan con el comonómero hidrofóbico remanente inicial.

Copolímero de acrílico - ácido maleico



(a)

Copolímero de acrílico - ácido maleico modificado



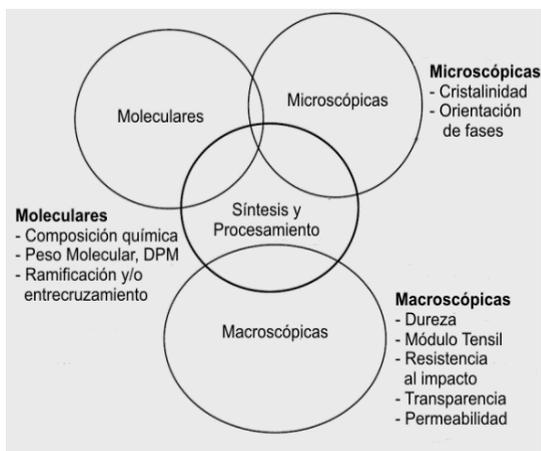
(b)

Los *films* formados a partir de látex poliméricos pueden contener tanto partículas blandas (de $T_g \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$) como duras (de $T_g \cong 100 \text{ }^\circ\text{C}$). Luego de aplicado, el *film* puede requerir ser curado a alta temperatura (p.ej. a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 s), para obtener un recubrimiento entrecruzado resistente al agua y con un apropiado compromiso entre rigidez y flexibilidad.

1.6. La calidad de los materiales poliméricos queda determinada en las etapas de síntesis, formulación y procesamiento

La calidad de un material polimérico queda definida por los conjuntos de variables que se indican a continuación: a) características *moleculares* como la distribución de las masas molares y la distribución de la composición química en copolímeros; b) características *microscópicas* como cristalinidad, y c) características *macroscópicas* como las propiedades *mecánicas* como la resistencia al impacto y otras propiedades *físicas* como la temperatura de ablandamiento, la transparencia y la conductividad eléctrica.

La figura adjunta sugiere que la calidad de un material polimérico queda determinada en las etapas de la síntesis del polímero base y de su posterior formulación y procesamiento.



2. PROCESAMIENTO DE TERMOPLÁSTICOS, TERMORRÍGIDOS, FIBRAS Y ELASTÓMEROS

Se denomina procesamiento de polímeros a la obtención de objetos útiles o productos de interés a partir de materiales poliméricos. En lo que sigue, se revisarán las más importantes tecnologías para el procesamiento de polímeros.

Los termoplásticos constituyen aproximadamente el 90% de todos los materiales poliméricos producidos en el mundo; y durante su procesamiento en general no cambia la estructura molecular del polímero, salvo que ocurra degradación por elevadas temperaturas o por esfuerzos de corte. En cambio, los termoestables se fabrican por curado *in situ* y no pueden recuperarse para posteriores procesos de transformación, debido a la existencia de uniones químicas de reticulación sobre las cadenas poliméricas originales.

2.1. Procesamiento de termoplásticos

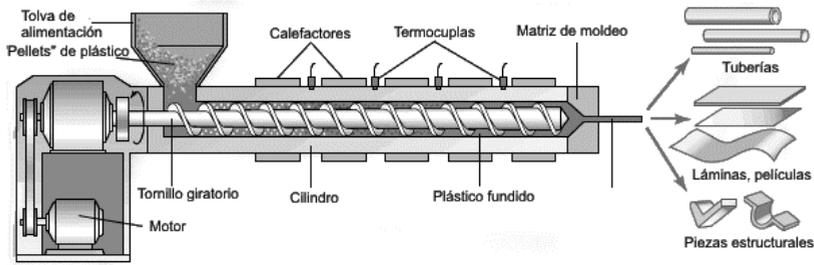
El alto volumen de producción de termoplásticos se debe a los bajos costos de los polímeros base, a sus bajas densidades, a sus capacidades aislantes del calor y la electricidad, y a la facilidad y bajo costo de la producción de objetos útiles por calentamiento/ enfriamiento reversible.

La transformación o procesamiento de polímeros tiene por objeto obtener objetos y piezas de formas predeterminadas y estables que exhiban los comportamientos requeridos, y que permitan el agregado de pigmentos, cargas y aditivos. Se obtienen tanto productos terminados (aplicación mayoritaria), como semi-terminados (aquellos que requieren un mecanizado posterior).

Los procesamientos pueden ser continuos para la obtención de láminas o tuberías, o discontinuos para la obtención de piezas terminadas. Comencemos por analizar los procesos continuos.

2.1.1. Extrusión por empuje

La extrusión es un proceso continuo que da lugar a productos de muy variadas secciones transversales y longitudes, permitiendo obtener tubos, mangueras, filamentos, perfiles, películas, láminas, recubrimientos de cables, etcétera. En un proceso de compresión, el material se fuerza a fluir a través del orificio de una matriz, y la sección transversal del producto queda determinada por la forma de dicho orificio. Se emplea principalmente en el procesamiento de termoplásticos. El material se alimenta en forma de *pellets* (o granza) a través de una tolva hacia el cilindro de extrusión, donde se lo calienta y se lo hace fluir a través del orificio de una matriz por medio de un tornillo giratorio (o husillo), como se muestra en la siguiente figura, tomada de *Encyclopaedia Britannica Inc.* (1997)

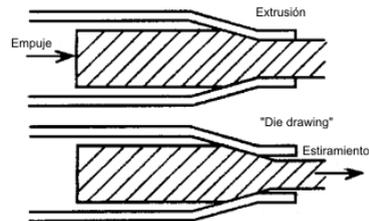


Los componentes principales del extrusor son el cilindro y el tornillo. La relación longitud/diámetro (L/D) del cilindro varía entre 10 y 30, empleándose las mayores relaciones para el procesamiento de termoplásticos y las menores para el procesamiento de elastómeros. El calentamiento para la fusión inicial del polímero se hace a través de resistencias eléctricas, generándose calor por mezclado y fricción dentro del tubo, que a veces requiere de enfriamiento externo para evitar el sobrecalentamiento del material. El material fundido y homogeneizado se transporta hasta la boquilla (salida) y luego se enfría para lograr un producto con la estabilidad dimensional deseada. Las boquillas varían según se quieran producir varillas, fibras, películas, tuberías, perfiles, láminas, etcétera. Finalmente, en la tecnología de la coextrusión, dos o más extrusores convergen en una salida común, y esto permite procesar en simultáneo a materiales diferentes; p.ej. un material vítreo en un extrusor y un elastómero en el otro.

2.1.2. Extrusión por estirado (*die-drawing*)

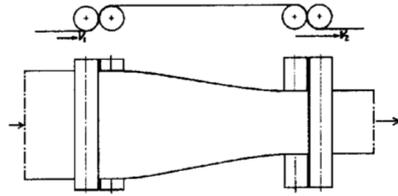
A pesar de tratarse de procesos similares, el estirado de boquilla (*die drawing*) es diferente a la extrusión normal, en el sentido que en el estirado se estira en lugar de empujar al material a través de la boquilla. El estirado se realiza normalmente a temperatura ambiente, pero a veces también a temperaturas elevadas.

Diagrama esquemático que compara los procesos de extrusión convencional por empuje y por estirado (*die drawing*).

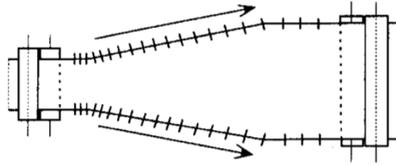


La extrusión por estirado puede generar láminas con orientación uniaxial o biaxial. Las siguientes figuras ilustran los procesos de *die drawing* para la producción de láminas con orientación uniaxial (a) y biaxial (b).

a) En el estirado *uniaxial* los rollos de alimentación impulsan la lámina a una velocidad V_1 , y los rollos de estirado la impulsan a una velocidad mayor, V_2 .



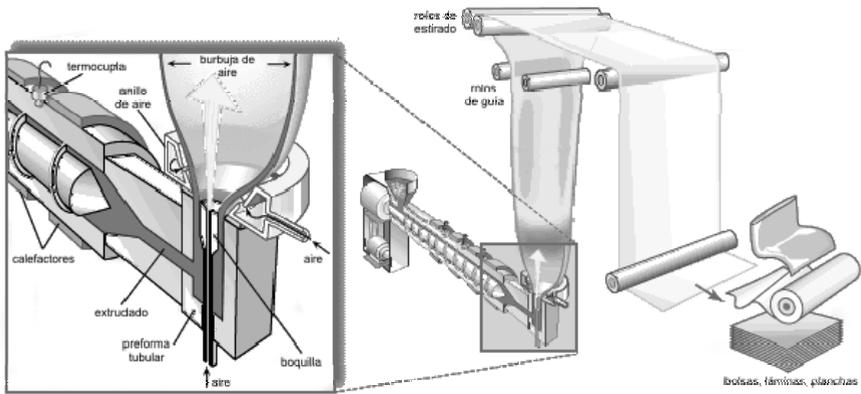
b) En el *die drawing* con orientación *biaxial*, se emplean clips (o mordazas) que se muestran en el dibujo como líneas cortas. Las mordazas estiran la lámina como indican las flechas, en forma longitudinal y lateral. No se muestra el mecanismo que arrastra a los clips.



El estirado tanto uniaxial como biaxial orienta a las cadenas moleculares y mejora ciertas propiedades mecánicas como el módulo y la resistencia tensil con respecto al material isotrópico original del pellet. El *die drawing* con orientación uniaxial se emplea p.ej. para producir tuberías; y esto puede resultar en propiedades mecánicas mejoradas en la dirección del estiramiento pero pobres en la dirección perpendicular al mismo. Esto se mejora introduciendo orientación molecular en dos direcciones (o biaxial). La implementación del *die drawing* biorientado es compleja en los polímeros semicristalinos, porque las cadenas poliméricas deben reorientarse según dos direcciones en el estado sólido, a temperaturas cercanas pero por debajo del punto de fusión del material.

2.1.3. Soplado

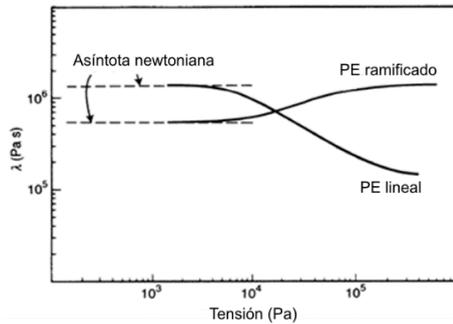
El soplado se emplea para obtener tanto películas (*films*) como botellas. La figura siguiente muestra el proceso continuo para la obtención de películas de PE. El proceso comienza con una extrusión del fundido a través de un anillo, con soplados con aire (interno y externo) a ambos lados del extrudado. Y el estirado de la lámina desde arriba induce primero un flujo elongacional en el fundido inicialmente transparente, que luego cristaliza.



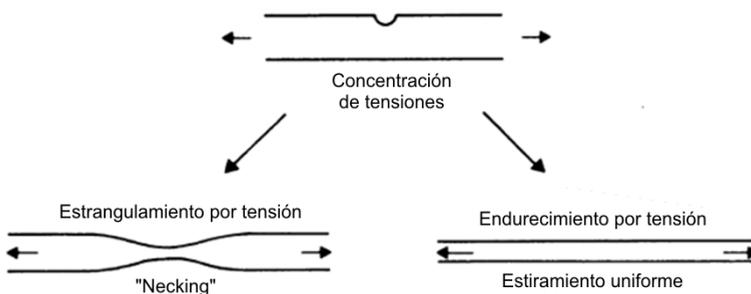
Para producir películas de PE por soplado, se prefiere emplear PE con ramas largas (fig. a) y no PE lineal (fig. b).



La figura adjunta compara la variación de la viscosidad elongacional con la tensión de tracción de un PE lineal y un PE ramificado. Se observa que el PE ramificado aumenta la viscosidad elongacional con la tensión de tracción, mientras que el PE lineal exhibe el clásico comportamiento de pseudo-plasticidad.



En la película, las tensiones se concentran en los puntos de angostamiento (*necking*); ver dibujo superior siguiente. En dichos puntos, el PE lineal tiende disminuir su viscosidad y a aumentar la zona de angostamiento (dibujo inferior izquierdo). En cambio, el PE ramificado tiende a endurecerse y a generar un estiramiento uniforme (dibujo inferior derecho).

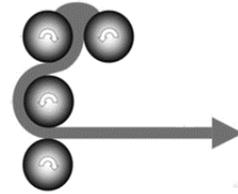


2.1.4. Calandrado

El calandrado se emplea en la industria del papel y en la fabricación de neumáticos antes de la vulcanización, para mezclar la goma base con el resto de la formulación (negro de humo, azufre, etc.)

Una calandra consta de una serie de rodillos calientes, girando en direcciones opuestas unos con respecto a otros. El espesor de la lámina a producir queda definido por la distancia entre las superficies externas de los rodillos.

La alimentación a la calandra puede hacerse en forma de fundido, o como masa ablandada por plastificantes. La ventaja de esta técnica es que permite fabricar láminas de materiales muy viscosos que requieren tiempos de permanencia muy cortos a altas temperaturas porque se degradan fácilmente por tensión. El material que más se procesa mediante calandrado es el PVC plastificado flexible, semirrígido y rígido. También, se calandran otros termoplásticos, como el ABS, el PP, y las gomas.



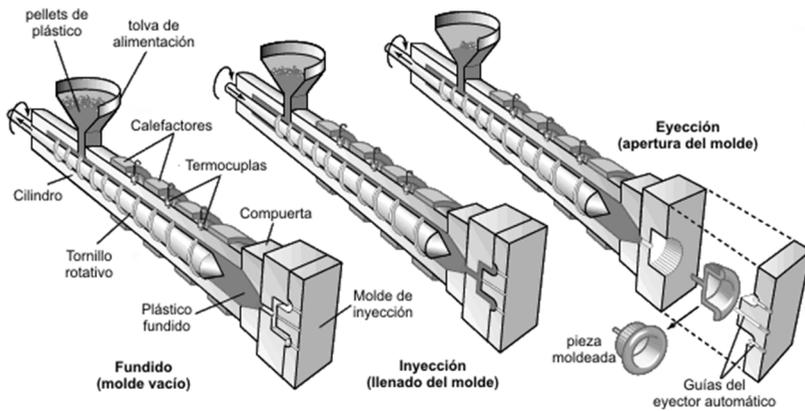
* * *

A continuación, analicemos los procesos discontinuos para la producción de piezas sólidas.

2.1.5. Moldeo por inyección

Una inyectora consta de una primera sección que es muy similar a una extrusora, con una tolva de alimentación y un cilindro con un tornillo sin fin o husillo que calienta, mezcla, homogeniza y empuja al material fundido. Pero en lugar de fluir continuamente por la boquilla, el material se inyecta cíclicamente en un molde.

La figura siguiente muestra un proceso de moldeo por inyección con tornillo reciprocante de paso variable. La matriz donde se moldea el producto no es un componente de la extrusora, sino un accesorio que debe fabricarse especialmente para cada tipo de producto. Una vez cerrado el molde, se inyecta el fundido, y este se mantiene a presión mientras se enfría, para que no se generen huecos derivados de la contracción del fundido al enfriarse. Luego, se abre el molde, se expulsa el objeto frío, se cierra el molde y se reinicia al ciclo. La siguiente figura fue modificada de *Encyclopaedia Britannica Inc.*



Pueden verse los siguientes videos sobre moldeo por inyección:

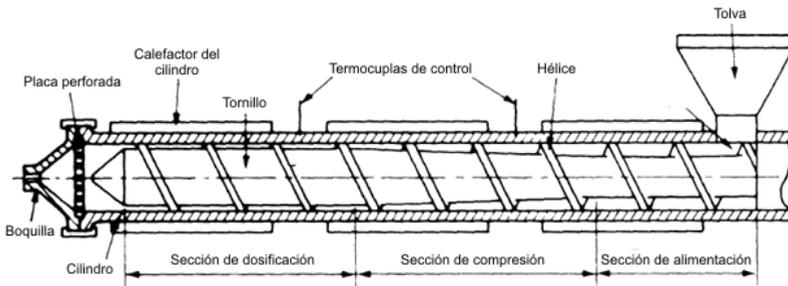
De la *Society of Manufacturing Engineers*:

<http://www.youtube.com/watch?v=eUthHS3MTdA>

De *Tronicarts-Multimedia-Agentur*:

<https://www.youtube.com/watch?v=b1U9W4iNDiQ>

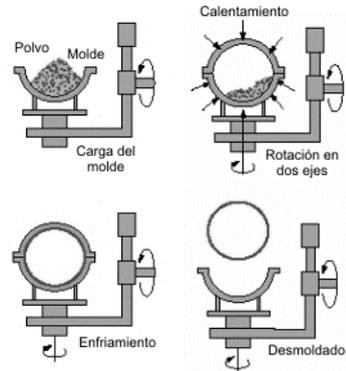
Como alternativa al tornillo de paso variable, se emplean también tornillos reciprocantes de paso constante y diámetro interno variable (ver figura siguiente).



La temperatura se incrementa a lo largo del tornillo, y se distinguen tres secciones. En la sección de *alimentación*, el polímero se funde, avanza a velocidad constante y se elimina el aire. En la sección de *compresión*, se aumenta la presión y la temperatura. En la sección de *dosificación* se genera la masa de fundido necesaria para producir la siguiente pieza por acción recíprocante del tornillo.

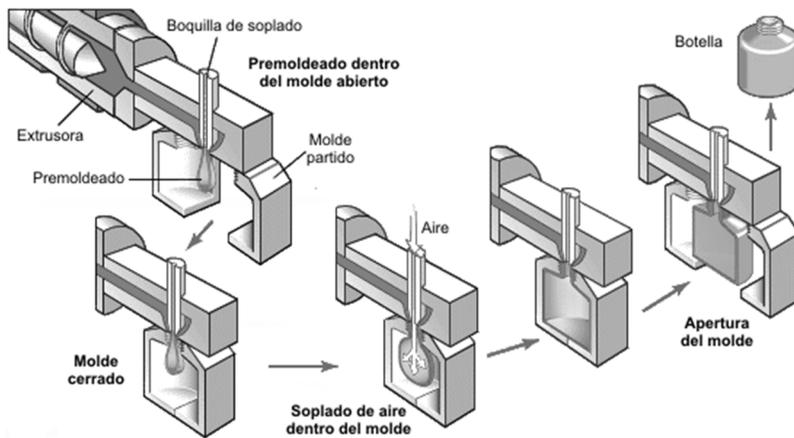
2.1.6. Moldeo rotacional

En el moldeo rotacional o *rotomoldeo*, se introduce un polímero en estado de polvo (o líquido) dentro de un molde. El molde se calienta y se lo hace girar en dos ejes perpendiculares entre sí. El polímero se adhiere a la superficie del molde, se funde y se crean piezas huecas de tamaños entre medianos y muy grandes, con relativamente poca pérdida de material y buena estabilidad.



2.1.7. Termoformado por soplado (para producción de botellas)

El moldeo o termoformado por soplado se encuentra muy extendido en el mercado, debido a la gran cantidad y variedad de botellas que pueden producirse empleando termoplásticos. La figura siguiente muestra un proceso directo para la obtención de botellas.



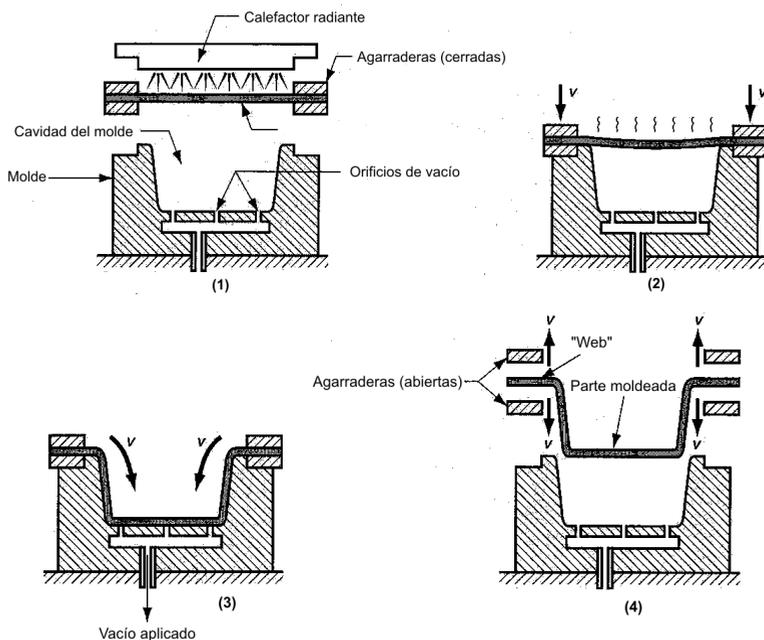
Ver video sobre producción de botellas de PET en:

<http://www.youtube.com/watch?v=4O4Y2dnL1h4>

Alternativamente, se emplean procesos en dos etapas. En la primera etapa, se extruye primero el polímero para formar un cilindro hueco de espesor relativamente ancho (*parison*, preforma o macarrón). En la segunda etapa, la preforma se calienta, y se la introduce en un molde aprisionada por uno de sus extremos. Luego, se cierra el molde y se insufla aire internamente hasta que el material se adapte a las paredes del molde. Por último, la botella se desmolda una vez fría.

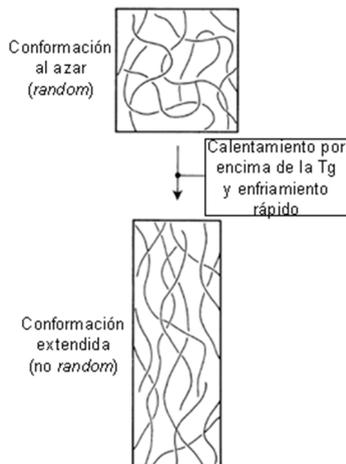
2.1.8. Termoformado por vacío

El termoformado por vacío permite fabricar vasitos a partir de láminas planas u otras preformas, de manera discontinua. Las figuras siguientes ilustran los cuatro pasos del proceso. Primero, se calienta una plancha o lámina de un termoplástico para que se ablande (fig. 1). Luego, se cierra el molde y se aplica vacío para que la lámina adopte la forma del molde (figs 2 y 3). Por último, la pieza se enfría y se retira (fig. 4).

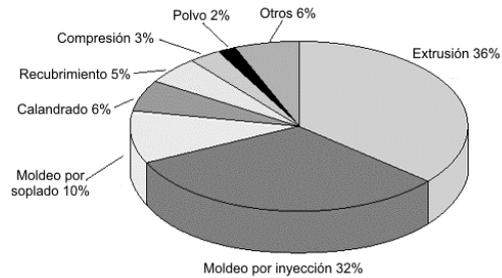


Los espesores más comunes de las láminas varían entre 0,2 mm (para envases descartables) y 6 mm o más (para carcasas de equipos).

El termoformado por vacío orienta a las moléculas en el sentido longitudinal del vaso, y por esa razón el producto es lateralmente frágil. Si el vasito frío se recalienta por encima de la T_g , entonces ocurre un encogimiento térmico del material termo-retráctil, por reovillamiento de las moléculas estiradas y "congeladas" por enfriamiento (memoria térmica).



Por último, la figura adjunta compara la importancia relativa de las distintas técnicas de procesamiento de termoplásticos.

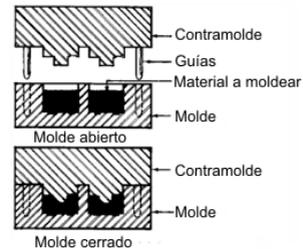


2.2. Producción de termorrígidos

En el caso de los termorrígidos, el polímero entrecruzado se genera generalmente en moldes cóncavos o convexos. También, se producen láminas o tuberías por la técnica de *pultrusión*.

2.2.1. Moldeo por compresión

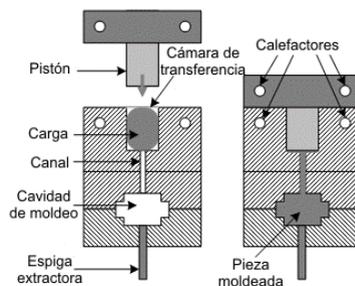
El moldeo por compresión se puede aplicar tanto a termoestables como a termoplásticos. Sin embargo, en el último caso este procedimiento es de poca utilidad (frente a los descritos anteriormente) por la necesidad del enfriamiento posterior del molde. En cambio, en los termoestables el ciclo de enfriamiento no se requiere porque la forma queda definida por las reacciones de entrecruzamiento que impiden que el material caliente fluya.



2.2.2. Moldeo por transferencia (*transfer moulding*)

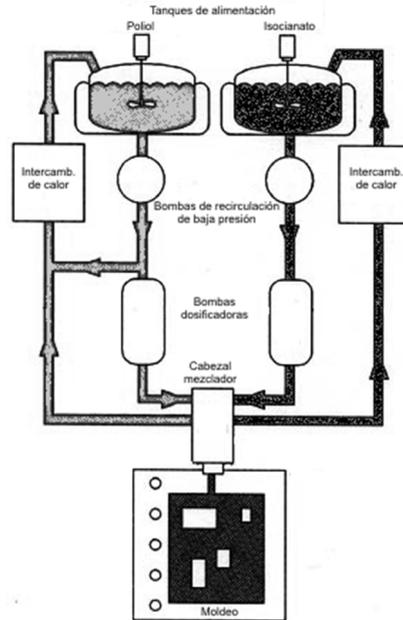
El moldeo por transferencia es un proceso en el que se carga y mide la cantidad de material a emplear, antes que tenga lugar el proceso de moldeo.

El material se precalienta y carga en una cámara y luego se emplea un émbolo (o pistón) para forzarlo hacia las cavidades del molde. A diferencia del moldeo por compresión, el llenado del molde a través del émbolo permite obtener mayores tolerancias dimensionales con menor impacto ambiental. Además, pueden emplearse mayores presiones que en el moldeo por inyección para el llenado del molde, y por lo tanto se puede partir de un material más sólido.



2.2.3. Moldeo por inyección reactiva (*reaction injection moulding* o RIM)

El RIM es una técnica que permite obtener (por inyección a baja presión) piezas de reactivos que polimerizan en un molde. La técnica permite por ejemplo producir piezas rígidas como paragolpes de coche o espumas de poliuretano mediante el curado de polioles con isocianatos. La producción de piezas requiere de tiempos del procesamiento relativamente cortos, del orden del minuto.

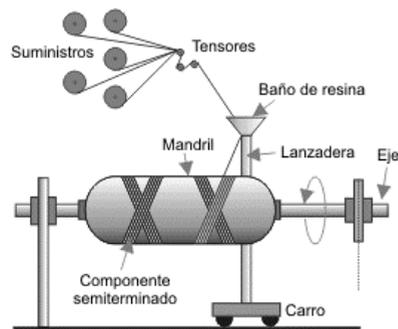


A continuación, analicemos los procesos de producción de *composites* de termorrígidos cargados con fibras.

2.2.4. Devanado de filamentos (*filament winding*)

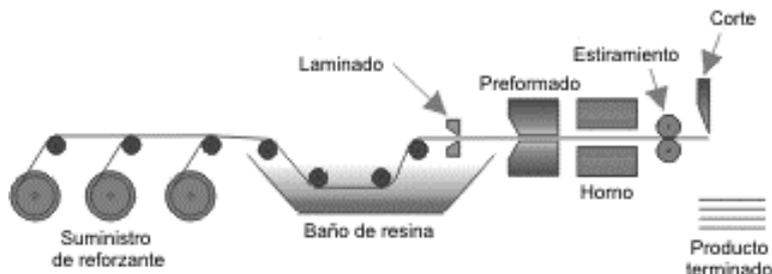
El devanado de filamentos, enrollado o bobinado, es una técnica de producción de materiales compuestos de formas cilíndricas. El proceso consiste en enrollar filamentos sometidos a diversas tensiones sobre un molde o mandril. El mandril gira mientras que un carro se mueve horizontalmente, depositando las fibras según el patrón deseado. Las fibras más comunes son de carbono o de vidrio y se embeben en alguna resina sintética. Una vez cubierto y del espesor requerido, el mandril se coloca en un horno para curar la resina. Luego, se retira el mandril, dejando el producto final con su hueco interno.

En este proceso, se puede controlar la tensión de los filamentos y su orientación (ángulo) en capas sucesivas, y permite por ejemplo la fabricación de tanques. Primero, se forma un *precomposite* por devanado de fibras de vidrio impregnadas en una resina base de poliéster no saturado, y luego la pieza se cura en horno.



2.2.5. Pultrusión

La pultrusión es un proceso continuo para la fabricación de materiales compuestos de sección transversal constante. El término combina las palabras *pull* y *extrusion*. A diferencia del proceso de extrusión donde se empuja el material, en la pultrusión se lo estira, y las materias primas se someten a un arrastre y paradas para las operaciones de impregnado, conformado, curado y corte. Este proceso se caracteriza por lograr un buen acabado superficial.

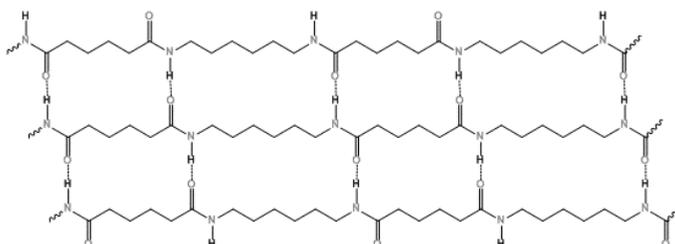


Los materiales de refuerzo (fibras, hebras tejidas o trenzadas) se impregnan primero con resina. Luego, sigue un proceso de preformado por arrastre a través de una matriz estacionaria calentada. Por último la preforma se cura en horno. Se utilizan diversos tipos de resinas, incluyendo poliéster, poliuretano y epoxi. La resina proporciona resistencia al medio ambiente (corrosión, luz UV, impacto); y las fibras de vidrio proporcionan resistencia mecánica y seguridad frente al fuego. Esta tecnología no está limitada a los termorrígidos, y se ha extendido también a termoplásticos como el PET y el polibutilén tereftalato o PBT.

2.3. Producción de fibras

Las *fibras* son materiales que contienen microcristales alineados en la dirección del hilado, por lo que son *anisotrópicos* en sus propiedades ópticas y mecánicas. Así p. ej., Las fibras orientadas son resistentes en la dirección de la fibra, pero débiles a ángulos rectos a las mismas. Además, las fibras exhiben una elevada resistencia tensil (o al estiramiento), pero una baja resistencia a la compresión.

La T_m de los cristales se incrementa al aumentar las fuerzas de atracción intermoleculares. Así p.ej., en el Nylon 6,6 la T_m es relativamente alta, por los puentes de H intermoleculares que se forman entre los átomos de oxígeno de los carbonilos y los hidrógenos de las amidas de las moléculas contiguas, ver figura siguiente.

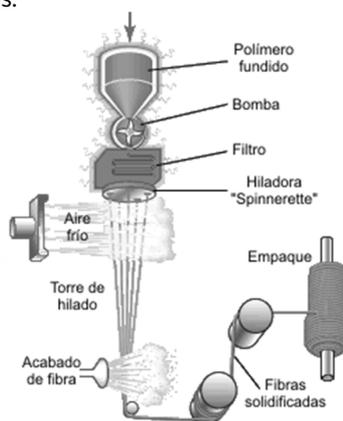


La elevada atracción intermolecular hace que las cadenas prácticamente no se deslizen una sobre otra. Por esto, las fibras de nylon no pueden estirarse mucho sin romperse, y son ideales para emplearlas en tanzas y sogas. Las fibras poliméricas pueden ser hiladas y empleadas como textiles. A continuación, se describen las principales técnicas de fabricación de hilados.

2.3.1. Hilado en seco (*dry spinning*) para PET o Nylon 6,6

El hilado en seco es la principal técnica de obtención de hilados. El proceso se llama así porque no requiere emplear solventes.

La figura adjunta muestra un esquema del proceso de hilado en seco (fuente: *Encyclopaedia Britannica Inc.*) El polímero fundido se extrude a través de los orificios pequeños de un dispositivo llamado *spinnerette*, hilera o hilador. Estos dispositivos se parecen a los cabezales de ducha del baño, y pueden tener hasta varios cientos de orificios. La alimentación debe ser cuidadosamente filtrada porque los orificios son muy sensibles a impurezas y a la corrosión.



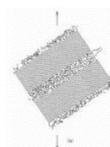
El polímero fundido procesado a través de una hilera genera filamentos fundidos continuos y amorfos, pero con las moléculas parcialmente alineadas en la dirección del flujo. Si dichos filamentos se enfrían por debajo de T_m , se forman primero microcristales planos (lamelares) por plegamiento molecular; pero luego dichos microcristales son reorientados en la dirección de la fibra por estiramiento y retorcimiento en frío (*cold drawing*); a una temperatura un poco por debajo de la T_g .

Se define la relación de estiramiento (*draw ratio*, λ) como:

$$\lambda = \frac{\text{área transversal material estirado}}{\text{área transversal inicial}} = \frac{\text{velocidad giro 2a. rueda}}{\text{velocidad giro 1a. rueda}}$$

En el proceso del Nylon 6,6, el filamento se estira unas 4 veces con respecto a su dimensión original. Las lamelas microcristalinas iniciales giran y recrystalizan en forma de cadenas paralelas a la dirección del estiramiento. Los microcristales reorientados se mantienen unidos entre sí por las secciones amorfas. Las figuras siguientes ilustran las etapas del proceso de reorientación de microcristales lamelares durante el estiramiento en frío.

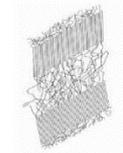
Supongamos que antes del estiramiento vertical, partimos de dos regiones lamelares separadas entre sí por una región amorfa. Las moléculas amorfas que interconectan a las lamelas se denominan cadenas de unión (*tie chains*).



En una primera etapa del estiramiento, se estiran las moléculas amorfas que interconectan a las lamelas.



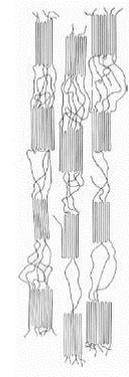
En una segunda etapa, las lamelas se inclinan, retuercen, y la fase cristalina se reorienta en la dirección del estiramiento.



En una tercera etapa, se separan los distintos segmentos del bloque cristalino.



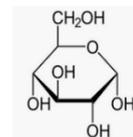
Por último, en la fibra final las lamelas resultan perpendiculares al estiramiento, y con las moléculas cristalinas alineadas en la dirección de la fibra. Se logra un grado de cristalinidad que es mayor que el inicial, y las regiones cristalino-amorfas adquieren estructuras que se denominan “brochette de carne” (*shish kebab*).



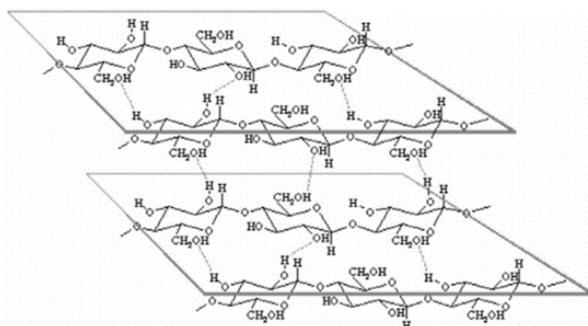
2.3.2. Hilado húmedo (*wet spinning*) para obtención de celulosa regenerada o rayon™

La celulosa es el biopolímero más abundante en la naturaleza, y constituye un 33% de toda la materia orgánica vegetal. La madera y el algodón contienen respectivamente un 50% y un 90% de celulosa. La celulosa sirve como material estructural de las plantas superiores, y es insoluble en agua.

La celulosa se obtiene por "polimerización" de la D-glucosa (ver estructuras en esquemas siguientes). Una molécula de celulosa contiene entre 10.000 y 15.000 unidades de D-glucosa.

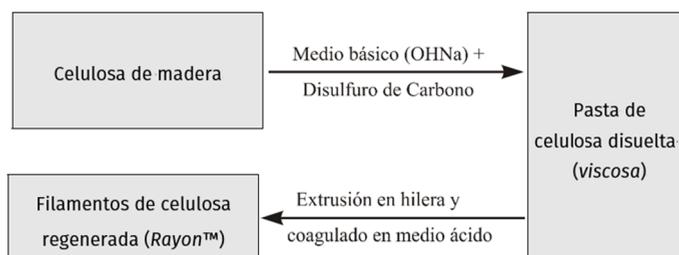


Las cadenas de la celulosa son lineales y rectas. Y se generan estructuras cristalinas laminares por asociación de las cadenas mediante puentes H.



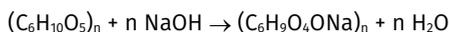
Obtención del Rayon

El proceso del rayon emula el proceso natural de los gusanos de seda, que transforman la celulosa de las plantas en fibras semicristalinas. El proceso requiere de dos etapas principales. En la primera etapa, se obtiene la viscosa (una celulosa modificada químicamente disuelta en medio acuoso); y en la segunda se regenera la celulosa cristalina por coagulación e hilado húmedo de la viscosa:

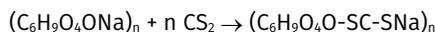


La etapa de *obtención de la viscosa* involucra a su vez a los pasos que se listan a continuación.

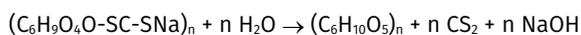
Paso 1. Se procesan “chips” de madera o fibras de algodón para generar láminas de celulosa purificada que semejan a grandes papeles secantes. Estas láminas se sumergen en hidróxido de Na (soda cáustica) para generar grumos de álcali-celulosa mediante la reacción:



Paso 2. Se adiciona disulfuro de C líquido, para transformar los grumos de álcali-celulosa en grumos de xantato de celulosa:



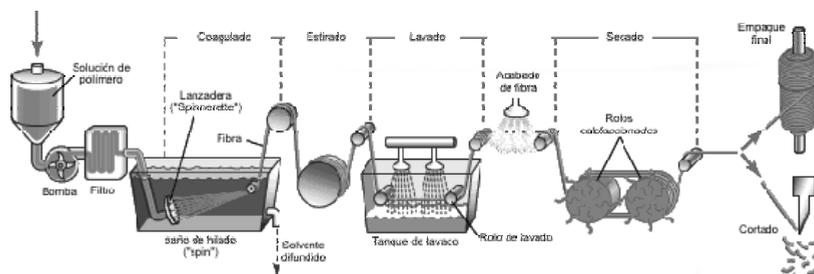
Paso 3. Se obtiene una solución de moléculas de celulosa llamada viscosa por disolución de los grumos de xantato de celulosa en una solución débil de soda cáustica, mediante:



La viscosa obtenida exhibe el color y la consistencia de una miel.

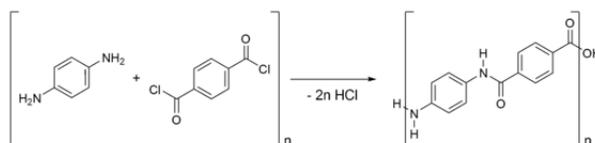
La segunda etapa del *hilado húmedo de la viscosa* se describe a continuación. La solución polimérica (viscosa) es forzada a través de una *spinnerette* hacia un baño

de ácido sulfúrico donde el xantato de celulosa se coagula y genera entre 1 y 20000 filamentos de *celulosa regenerada*. Dichos filamentos se combinan y retuercen para producir un hilo de rayon del diámetro requerido. Por último, el hilo se lava y seca. La siguiente figura ilustra el proceso de hilado húmedo del rayon (fuente: *Encyclopaedia Britannica Inc.*)

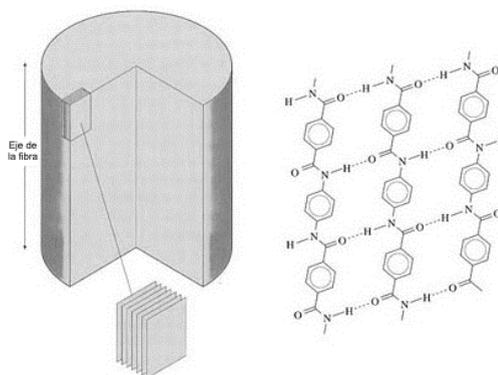


2.3.3. Hilado húmedo con chorro seco (*dry-jet wet-spinning*) para fibras de Kevlar

Algunos polímeros no pueden fundirse porque se degradan antes. Tal es el caso de las poliamidas aromáticas de moléculas rígidas y regulares como la poliparafenilén tereftalamida o Kevlar™. El Kevlar es una poliamida aromática que se obtiene en una policondensación entre la 1,4 fenilén diamina y el cloruro de tereftaloilo:

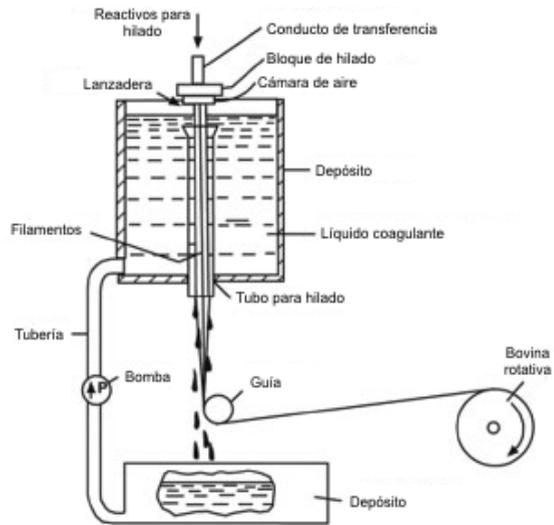


Las fibras de Kevlar son 5 veces más resistentes que alambres de acero del mismo peso. Están constituidas por estructuras cristalinas planares rígidas, con uniones intermoleculares del tipo puente de H.



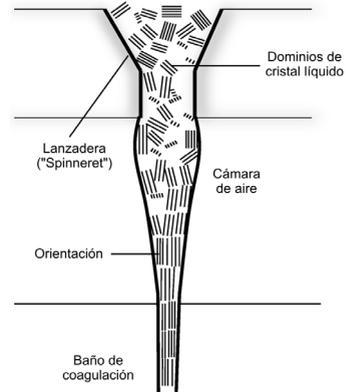
Las fibras de Kevlar se procesan mediante la técnica denominada de "hilado húmedo con chorro seco" (*dry-jet wet-spinning*). Se parte de un cristal líquido de Kevlar en ácido sulfúrico concentrado; y dicho cristal líquido se procesa en el equipo que se ilustra en la figura siguiente.

En la parte superior, se muestra el *spinnerette* que genera un “chorro seco” del cristal líquido al aire. En seguida, dicho chorro se sumerge en un tubo de agua fría para lavar el ácido y coagular el polímero en forma de fibra.



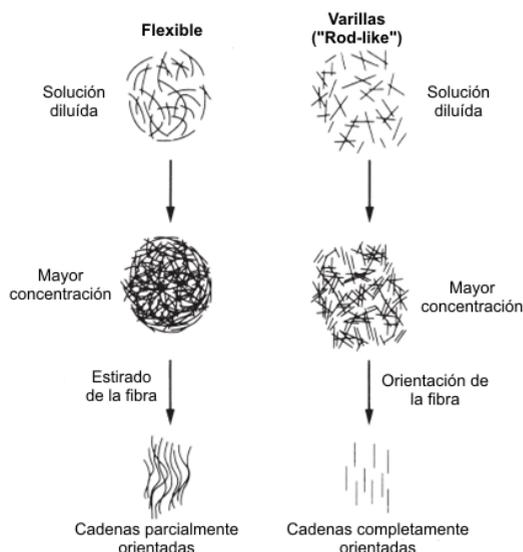
La fibra se retira y seca hacia un costado, mientras que el líquido coagulante (el agua) es recolectada en el recipiente inferior y recirculada.

La figura adjunta ilustra la orientación molecular de las moléculas rígidas del cristal líquido de Kevlar durante su extrusión en el *spinnerette* y en la cámara de aire intermedia, previa a su introducción al baño de coagulación. En el baño, las moléculas ya están perfectamente orientadas en el sentido de la fibra.



La figura siguiente compara el comportamiento de soluciones diluidas y concentradas de moléculas flexibles como las del PE, el *iso*-PP o el PET con el comportamiento de moléculas tipo varillas rígidas como las del Kevlar.

En el caso de las moléculas flexibles, es imposible lograr un alto nivel de orientación molecular durante el estirado de la fibra. En cambio, la rigidez molecular y las atracciones intermoleculares del Kevlar contribuyen a generar moléculas perfectamente orientadas en la dirección de la fibra.

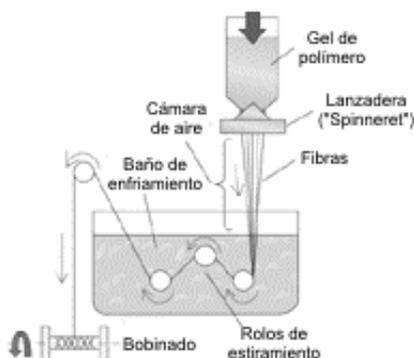


2.3.4. Hilado de gel (*gel spinning*) para la obtención de fibras de PE de masa molar ultra-alta (UHMWPE)

Las moléculas de un PE normal contienen entre 700 y 1800 unidades monoméricas. En cambio, en el PE de alto módulo (*high modulus polyethylene* o HMPE), también llamado PE de alta performance (o HPPE), las moléculas son muy largas, con masas molares entre 2 y 6 MDa (o conteniendo entre 100.000 y 250.000 unidades monoméricas, aproximadamente).

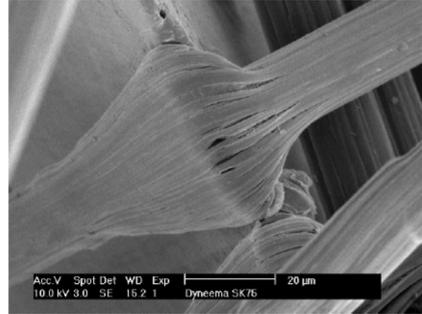
Las fibras de HMPE son altamente resistentes, y se emplean en protección balística y en medicina. Se obtienen por la técnica de hilado de gel (o *gel spinning*), que se basa en minimizar los enredamientos moleculares aislando a las moléculas individuales en una solución diluida. Cuando se forma la fibra, las moléculas exhiben una orientación paralela mayor al 95% y grados de cristalinidad de hasta 85%. (En cambio, en una fibra de Kevlar, la resistencia se basa en atracciones intermoleculares grandes entre cadenas relativamente cortas.)

La figura adjunta muestra un equipo de hilado de gel. El UHMWPE se extrude a través del aire a una temperatura muy controlada, para luego enfriarlo en un baño de agua.



Se obtiene una fibra con un muy alto grado de orientación molecular y con una resistencia tensil excepcionalmente alta.

En la micrografía SEM adjunta, se observa que un filamento de UHMWPE no se corta cuando es estirado sobre el filo de una hoja de afeitar.

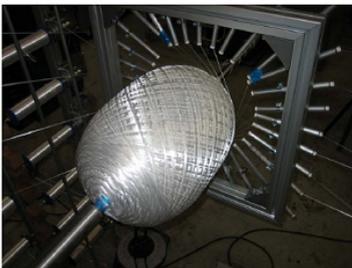


Los distintos hilados se caracterizan por una propiedad denominada “tex”, que se define como el peso en gramos de 1 km de hilado. Así p. ej., una fibra de UHMWPE Dyneema® SK de 75 hilos y tex = 176 g/km exhibe las siguientes propiedades: resistencia tensil = 3,4 GPa; módulo de Young = 110 GPa; y densidad = 975 Kg/m³.

La figura adjunta muestra cascos de combate ultrarresistentes producidos a partir de fibras de HMPE. Los cascos se obtienen por devanado de múltiples capas de fibras de UHMWPE perpendiculares entre sí, como se ilustra a continuación.



La fig. (a) siguiente muestra el proceso de devanado de filamentos con múltiples hilos; y la fig. (b) muestra el preformado obtenido por corte y soldadura.

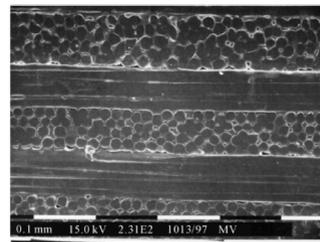


(a)



(b)

La micrografía SEM adjunta muestra una sección transversal del casco de combate; donde se observan las múltiples capas de filamentos en direcciones perpendiculares entre sí.



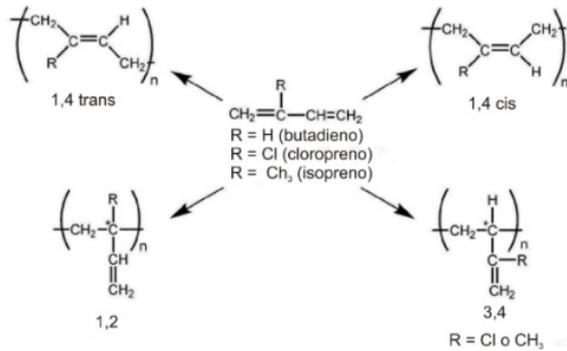
2.4. Síntesis de las gomas base y producción de neumáticos

Los elastómeros son materiales que permiten grandes deformaciones (de hasta 1000%), con recuperación elástica rápida y reversible. Una goma se comporta en forma elastomérica si se encuentra *entrecruzada*, *curada* o *vulcanizada*. Este proceso evita el deslizamiento molecular irreversible, como el que ocurre por ejemplo cuando se estira una goma de mascar. Los objetos elastoméricos se producen normalmente en dos etapas. Primero, se *sintetiza la goma base* y luego se dicha goma se *vulcaniza en presencia de cargas*.

2.4.1. Síntesis de cauchos base comerciales (no entrecruzados)

Los elastómeros más importantes del punto de vista de su volumen de producción son los derivados de los *monómeros diénicos* como el *butadieno*, el *isopreno* y el *cloropreno*.

La figura adjunta muestra los isómeros de las unidades repetitivas de los distintos *polímeros lineales* que se obtienen a partir de *monómeros diénicos puros*. Nótese que las *dobles ligaduras residuales* pueden estar o no en la cadena principal.

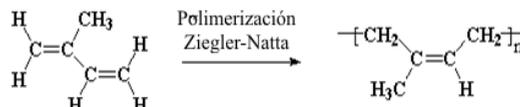


Caucho natural de Hevea brasiliensis (*natural rubber* o NR)

Este material es un poliisopreno con 100% de unidades 1,4-*cis*, que cristaliza reversiblemente bajo tensión.

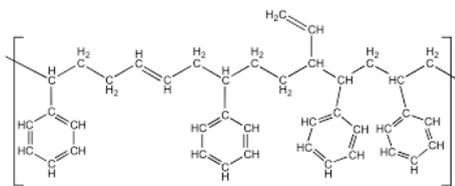
Caucho natural "sintético" (un oxímoron?)

Este material es un poliisopreno con 95% de unidades 1,4 *cis*., que se obtiene por *polimerización Ziegler-Natta* en reactores agitados:

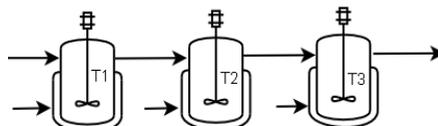


Copolímero aleatorio de estireno y butadieno (*styrene-butadiene rubber* o caucho SBR)

El caucho SBR es un copolímero aleatorio de estireno y butadieno, ver esquema adjunto. Se obtiene por copolimerización radicalaria en emulsión de estireno y 1,4-butadieno.



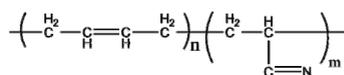
Los procesos continuos en frío se llevan a cabo entre 5 y 10 °C en trenes de hasta 15 reactores agitados continuos.



Se alimenta una emulsión acuosa de estireno, butadieno e iniciador y se obtiene un *latex* de caucho SBR. El látex producido debe coagularse y secarse; obteniéndose finalmente una goma blanca no elastomérica en forma de migas compactadas que se vende a los fabricantes de neumáticos y suelas. El caucho SBR más común contiene 24% en masa de PS y 76% de PB; y en el proceso frío las unidades repetitivas del butadieno exhiben la siguiente microestructura típica: 69% en peso de 1,4-*trans*, 23% en peso de 1,2-vinilo y 18% en peso de 1,4-*cis*

Copolímero aleatorio de estireno y butadieno (*acrylonitrile-butadiene rubber*, caucho NBR o caucho “nitrilo”)

La figura muestra la estructura del caucho “nitrilo”.



Esta goma exhibe un grupo ciano que es altamente polar, y por ello el elastómero entrecruzado resultante exhibe una alta resistencia a ser hinchado por hidrocarburos. Y esto permite que el material sea empleado p.ej. en mangueras de carga de combustibles.

La tabla siguiente ilustra la evolución del consumo mundial (en toneladas) de caucho sintético y caucho natural a lo largo del siglo XX.

| Año | Cauchos Sintéticos | Caucho Natural | Total |
|------|--------------------|----------------|------------|
| 1900 | — | 50.000 | 50.000 |
| 1920 | — | 300.000 | 300.000 |
| 1940 | 100.000 | 1.100.000 | 1.200.000 |
| 1950 | 700.000 | 1.600.000 | 2.300.000 |
| 1960 | 1.700.000 | 2.100.000 | 3.800.000 |
| 1970 | 4.600.000 | 2.300.000 | 6.900.000 |
| 1980 | 8.600.000 | 3.200.000 | 11.800.000 |
| 1996 | 9.560.000 | 6.120.000 | 15.680.000 |
| 2000 | 10.976.000 | 7.070.000 | 18.046.000 |

La tabla siguiente muestra los porcentajes de los distintos tipos de cauchos sintéticos consumidos en los Estados Unidos (1985).

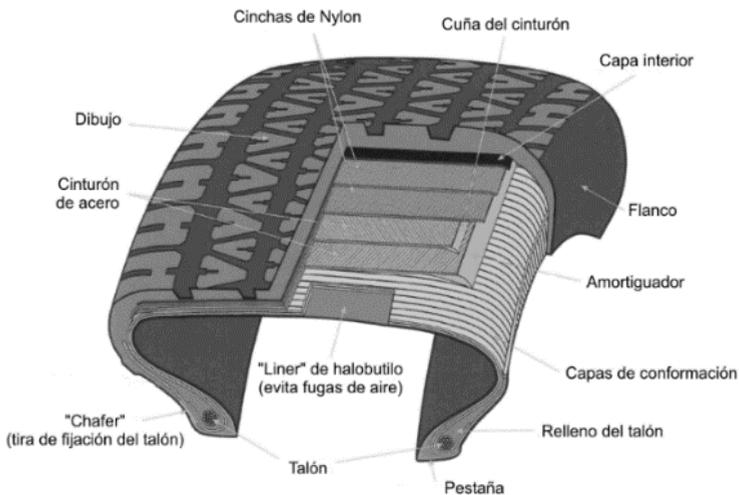
| Tipo | Toneladas métricas | % del total |
|----------------|--------------------|-------------|
| SBR | 1.960.000 | 59 |
| Polibutadieno | 560.000 | 17 |
| Policloropreno | 175.000 | 5 |
| Caucho nitrilo | 95.000 | 3 |
| Caucho butilo | 190.000 | 6 |
| EPDM | 190.000 | 6 |
| Poliisopreno | 90.000 | 3 |
| Otros | 40.000 | 1 |
| Total | 3.300.000 | 100 |

En el proceso de vulcanización con azufre, las cadenas de la goma base se entrecruzan entre sí mediante puentes de azufre, por ataque a las dobles ligaduras residuales de los cauchos base. Se genera en principio una única molécula de masa molar “infinita” que pueden envolver a cargas sólidas, fibras, etcétera

2.4.2. Producción de neumáticos

Los neumáticos son *productos compuestos* que se basan en cauchos vulcanizados naturales y sintéticos, pero que también incluyen a un gran número de cargas como negro de humo, y materiales como telas y alambres.

La figura siguiente muestra la sección transversal de un neumático radial.



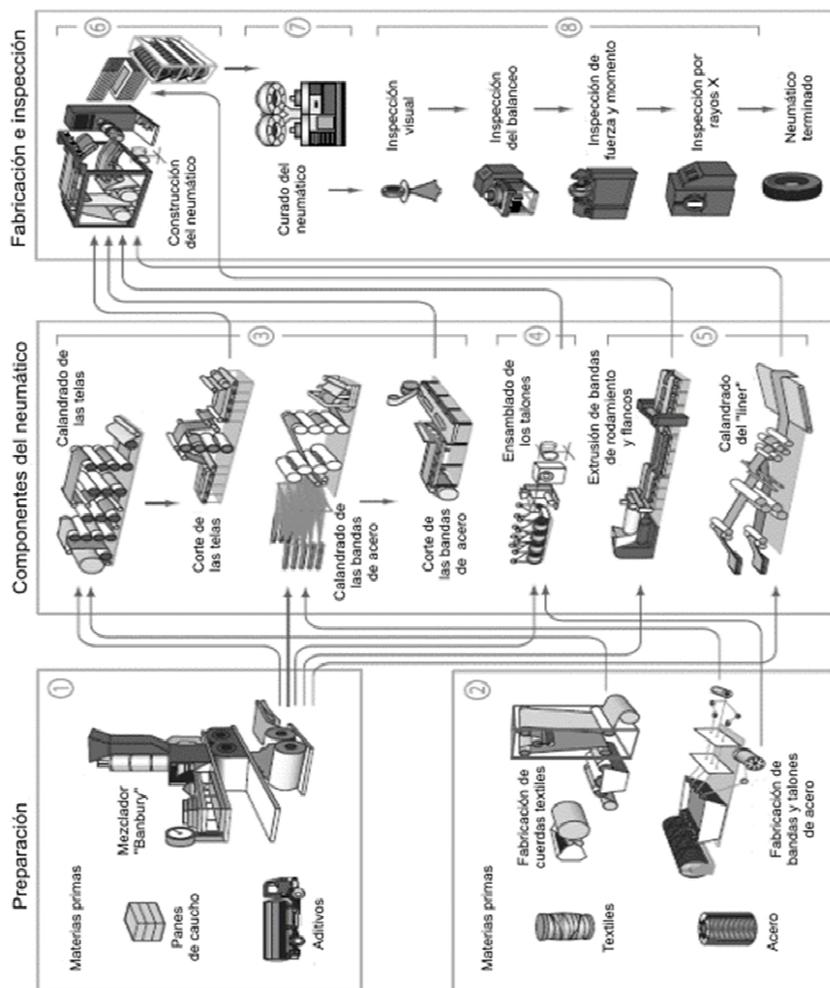
La masa de un neumático de 21 lbs de peso, se desglosa típicamente como sigue:

- 5 lbs corresponden a 30 tipos distintos de cauchos sintéticos;
- 4 lbs corresponden a 8 tipos distintos de cauchos naturales;
- 5 lbs corresponden a 8 tipos de negro de humo;
- 1 lb corresponde a cuerdas de acero para mallas;
- 1 lb corresponde a fibras poliéster y nylon;
- 1 lb corresponde al alambre de acero para el zócalo; y
- 3 lbs corresponden a 40 compuestos químicos como ceras, aceites y pigmentos.

Etapas del proceso de fabricación de un neumático

La figura siguiente ilustra las etapas de un proceso de fabricación de neumáticos. Corresponden a información de la empresa Michelin, ver el video correspondiente en:

<http://www.youtube.com/watch?v=K474RYse9P8>



Etapas 1 y 2 de preparación

1) Formulación de las gomas base por calandrado (en equipo *Banbury*) de los fardos de SBR, NR, goma butílica, etcétera con cargas como el S, negro de humo, etcétera

2) Producción de las fibras textiles, mallas de acero, alambres de acero, etcétera

Etapas 3 a 5 de producción de los componentes

3) Obtención de telas y mallas metálicas.

4) Armado del talón de alambres de acero (*tire bead*).

5) Calandrado de las gomas formuladas para la banda de rodamiento (*tread*), para las paredes laterales (*sidewalls*) y para la capa interna (*innerliner*).

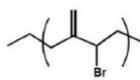
Etapas 6 a 8 de construcción del neumático e inspección

6) Armado del neumático sin vulcanizar desde “adentro hacia afuera”, es decir, comenzando por la capa interna impermeable a los gases de *caucho halobutilo* (ver estructura molecular más abajo) y terminando con el agregado de la banda de rodamiento.

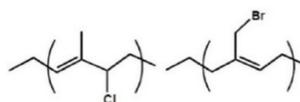
7) Vulcanización en molde caliente, con inyección de agua interna a presión y generación de la forma externa de la banda de rodamiento.

8) Inspección y control de calidad.

Nota. El *caucho halobutilo* es un terpolímero. La fig. a) muestra el isómero más importante, y la fig. b) los isómeros minoritarios.



(a)



(b)