

Tema 1. Estructura y propiedades.

1. Polímeros de adición y condensación

POLÍMERO = MACROMOLÉCULA
MACROMOLÉCULA ~~≠~~ POLÍMERO

n MONÓMEROS $\xrightarrow{\text{reacción de polimerización}}$ POLÍMERO

Polímeros { naturales
 { sintéticos { Polímeros de adición
 { Polímeros de condensación

Tema 1. Estructura y propiedades.

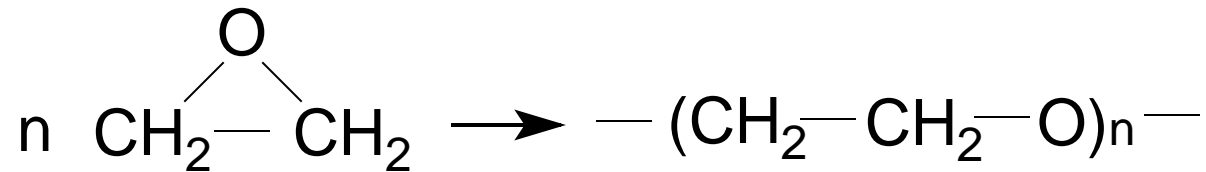
1. Polímeros de adición y condensación

Polímeros de adición

PVC

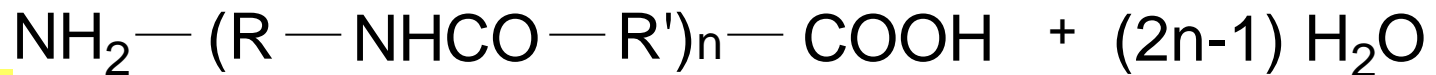


POE

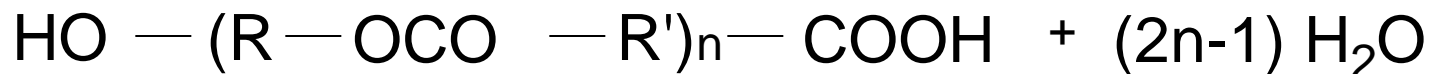


Polímeros de condensación

Poliamida



Poliéster



Tema 1. Estructura y propiedades.

1. Polímeros de adición y condensación

Polímeros de adición más frecuentes

Polímero	Abreviatura	Estructura
Polietileno	PE	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Polipropileno	PP	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Poliestireno	PS	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $
Poli(cloruro de vinilo)	PVC	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} $
Poliacrilonitrilo	PAN	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} $
Poli(metacrilato de metilo)	PMMA	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} $
Polibutadieno (1,4-cis)		$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array} $

Tema 1. Estructura y propiedades.

1. Polímeros de adición y condensación

Polímeros de condensación más frecuentes

Polímero	Abreviatura	Unidad de repetición
Poliéster		$— R — OCO — R' — COO —$
Poliamida	PA	$— NH — R — NHCO — R' — CO —$
Policarbonato	PC	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ — O — \text{C}_6\text{H}_4 — \text{C} — \text{C}_6\text{H}_4 — \text{CO} — \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Poli(etilen terftalato)	PET	$— \text{CH}_2 — \text{CH}_2 — \text{OCO} — \text{C}_6\text{H}_4 — \text{COO} —$
Poliuretano	PU	$— NH — \text{COO} — R — \text{OCO} — NH — R' —$
Resina de Fenol-formaldehído		$ \begin{array}{c} \text{OH} \qquad \text{OH} \\ \qquad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \\ \qquad \quad \\ \text{CH}_2 \qquad \quad \text{CH}_2 \end{array} $

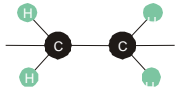
2.1.1. Tipo de átomos

Las fuerzas intermoleculares son responsables de la cohesión entre cadenas: (tipo London, puentes de hidrógenos, polares)

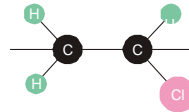


A mayor cohesión, mayor T fusión o reblandecimiento, mayor rigidez

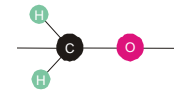
Polietileno (PE)



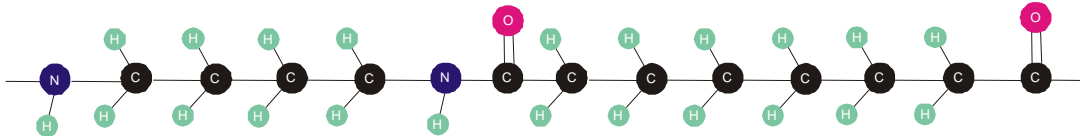
Policloruro de vinilo (PVC)



Polioximetileno (POM o acetal)



Poliamida (PA)



Los átomos polares aumentan las fuerzas de cohesión

2.1.1. Tipo de átomos

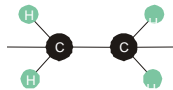
Los impedimentos estéricos provocan rigidez de las cadenas



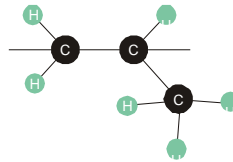
A mayor volumen de átomos o sustituyentes, mayor rigidez y T de fusión o reblandecimiento

Los sustituyentes voluminosos producen cadenas rígidas

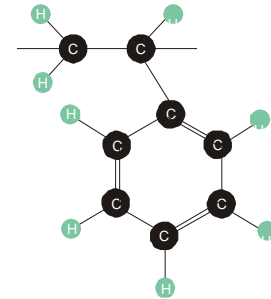
Polietileno (PE)



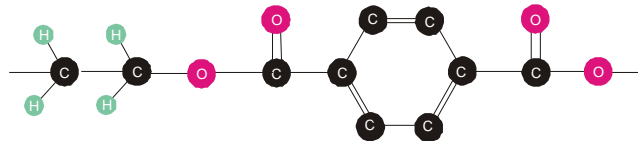
Polipropileno (PP)



Poliestireno (PS)



Polietilen tereftalato (PET)

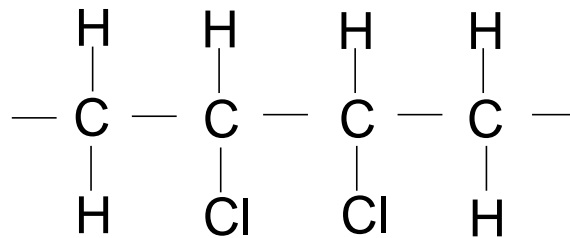


2.1.2. Tipo de uniones

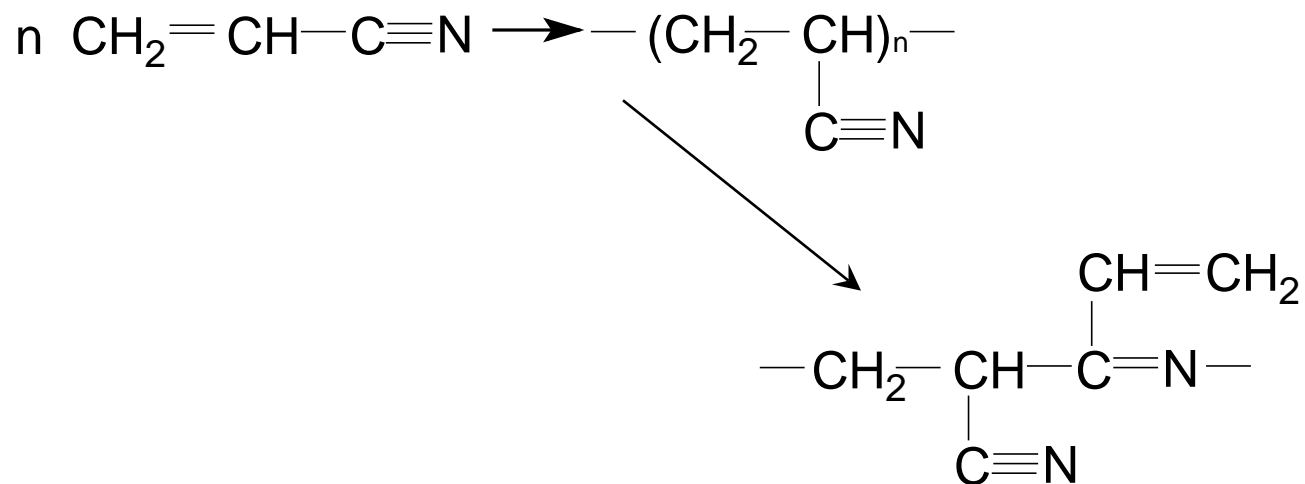
Tipo de uniones entre monómeros:

Pueden condicionar la estabilidad térmica y la elasticidad de la cadena

-Uniones cabeza-cabeza y cola-cola

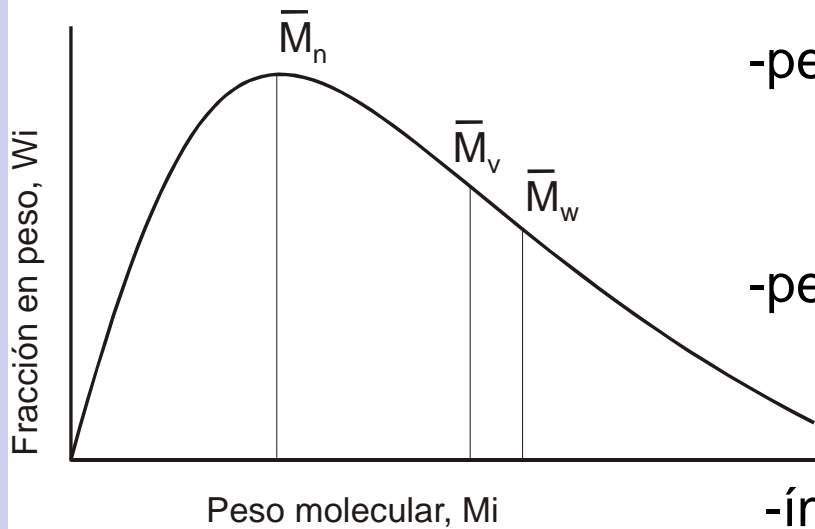


-Adiciones sobre otro doble enlace



2.1.3. Peso molecular

Número de unidades -CH ₂ -CH ₂ -	Peso molecular	Estado físico a 20 °C
1	30	gas
6	170	líquido
35	1000	grasa
430	>12000	resina



-peso molecular medio en número, M_n

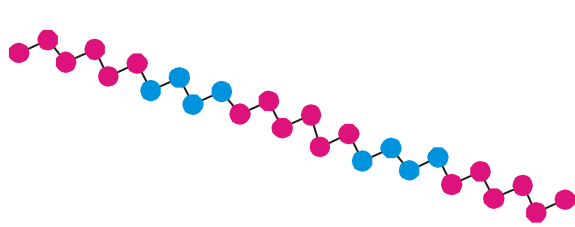
$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

-peso molecular medio en peso, M_w

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

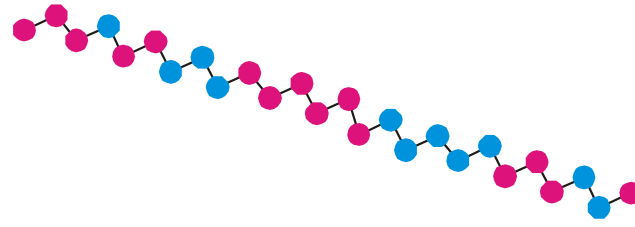
-índice de polidispersidad, M_w/M_n

2.1.4. Copolímeros



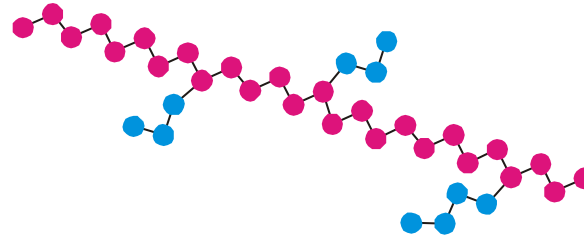
Copolímero de bloque

ABS



Copolímero al azar

SAN

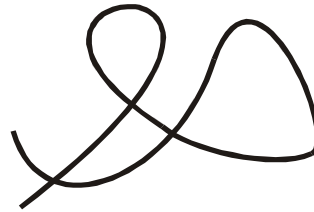


Copolímero de injerto

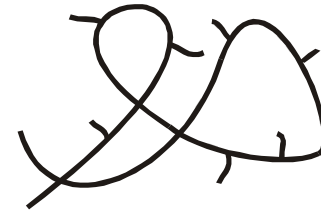
HIPS

2.1.5. Ramificaciones y entrecruzamiento

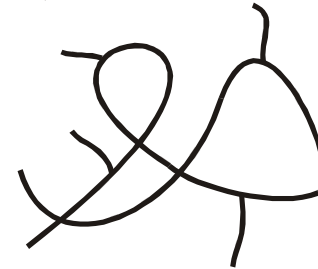
-polímero lineal



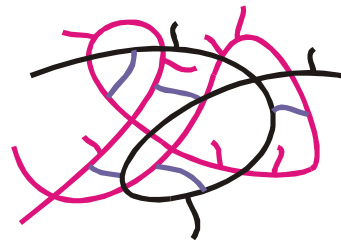
-polímero lineal con ramificación de cadena corta



-polímero lineal con ramificación de cadena larga



-polímero entrecruzado



2.1.5. Ramificaciones y entrecruzamiento

-polímeros lineales con o sin ramificaciones

TERMOPLÁSTICOS

Funden, son
soluble y
reciclables

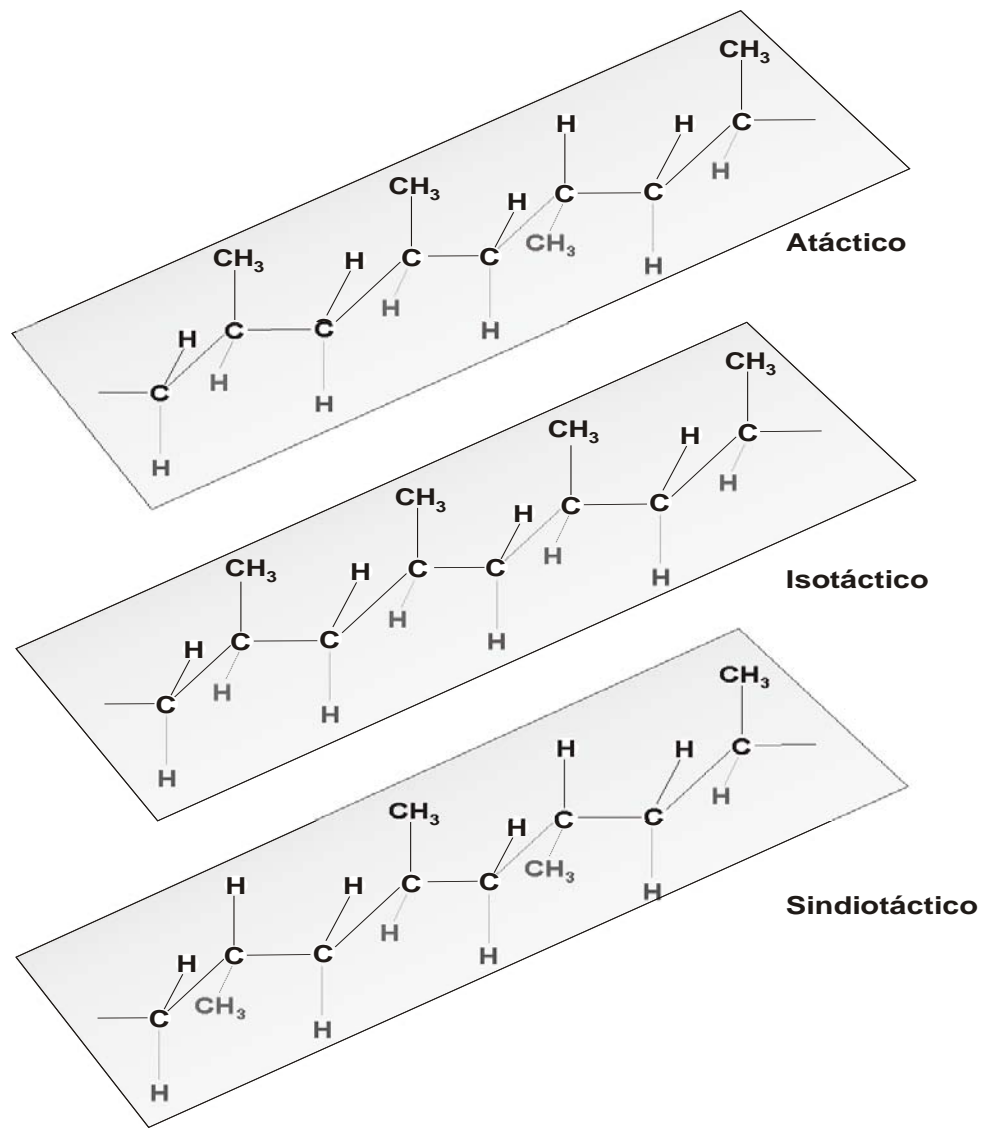
-polímeros entrecruzados

TERMOESTABLES

No funden, son
insoluble y no
reciclables. Se
procesan a partir de
termoendurecibles

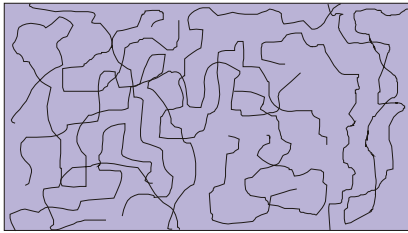
2.1.6. Configuración

Configuración: Es la ordenación de los sustituyentes entorno a un átomo particular

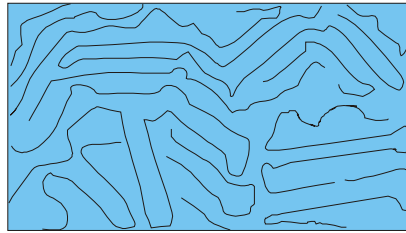


2.2.1. Estado amorfo y estado cristalino

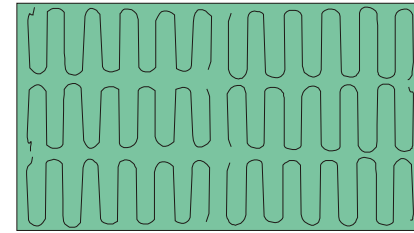
Los polímeros en estado sólido pueden ser amorfos (a), semicristalinos (b) y ocasionalmente cristalinos, dependiendo principalmente de su estructura química



(a)



(b)



(c)

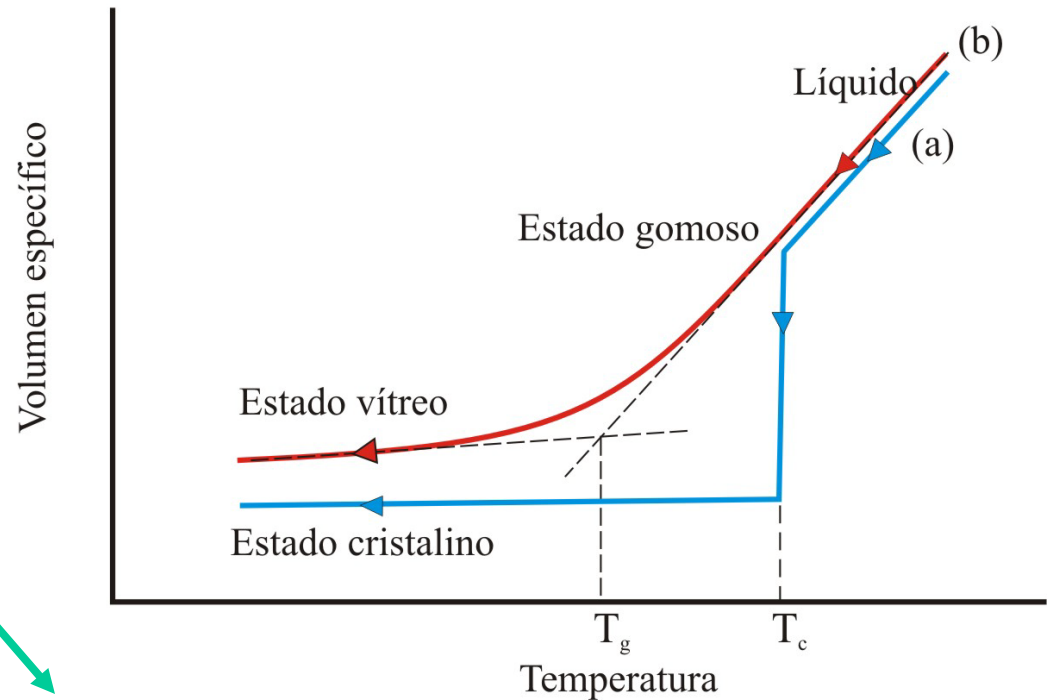
2.2.2. Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión

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

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

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

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

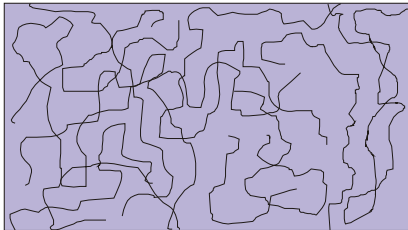


2.2.2. Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión

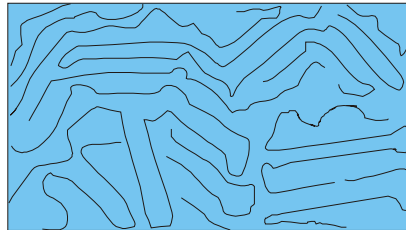
Polímero	T _g (°C)	T _m (°C)
Polietileno	-125	140
Poliestireno (isotáctico)	100	240
Polipropileno (isotáctico)	25	150
Polipropileno (sindiotáctico)	---	138
Poli(acrilonitrilo) (atáctico)	85	317
Poli(cloruro de vinilo)	81	---
Poli(óxido de etileno)	-56	66
Poli(etilen tereftalato)	29	270
Poli(metacrilato de metilo)	102	---
Policarbonato	150	267
Nailon 6,6	50	265
Politetrafluoroetileno	-113	327
Polibutadieno cis	-108	148
Poliisopreno (trans)	-67	74
Poliisopreno (cis)	-75	28

2.2.3. Relación entre cristalinidad y comportamiento durante el procesado

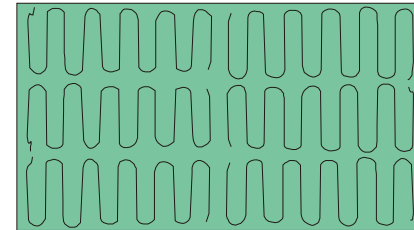
Procesado	Polímeros cristalinos	Polímeros amorfos
P. Térmicas	Funden; a T_m la estructura colapsa y fluye	Reblandecen gradualmente por encima de T_g
Contracción	Al pasar de amorfo a cristalino (fundido a sólido) sufre una fuerte contracción (1.5 a 3.0%)	Prácticamente no contrae pues se mantiene amorfo en estado sólido



(a)



(b)



(c)

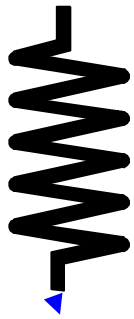
3. Propiedades comunes de los polímeros

Material	Densidad (g/cm ³)	Cond. Term. (W/mK)	Cond. Elec. (S)
Plásticos	0.9-2.3	0.15-0.5	---
PE	0.9-1.0	0.32-0.4	---
PC	1.0-1.2	---	---
PVC	1.2-1.4	---	10 ⁻¹⁵
Acero	7.8	17.50	5.6
Aluminio	2.7	211	38.5
Aire	---	0.05	---

- ✓ Densidad
- ✓ Conductividad térmica
- ✓ Conductividad eléctrica
- ✓ Propiedades ópticas
- ✓ Resistencia química

4. Comportamiento viscoelástico

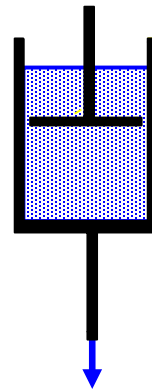
Muelle



Respuesta
Elástica Pura

Sólido de Hooke
 $\sigma = G\gamma$

Pistón



Respuesta
Viscosa Pura

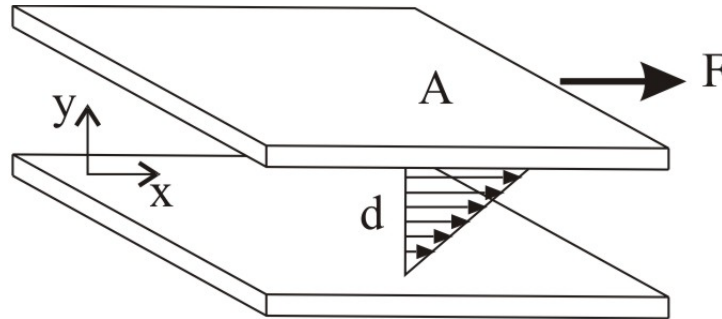
Fluido de
Newton
 $\sigma = \eta\dot{\gamma}$

COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO

5. Comportamiento reológico de polímeros fundidos y en disolución

5.1. Viscosidad de cizalla

Experimento de Newton



$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

$$\sigma = F/A \text{ (Pa)}$$

$$\gamma = dx/dy \text{ (ad)}$$

$$\dot{\gamma} = d(dx/dy)dt \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

La viscosidad es sinónimo de fricciones internas y de resistencia al flujo

El valor de la viscosidad depende mucho de la dirección en la que se aplica el esfuerzo, generalmente nos referiremos a la **viscosidad de cizalla** y no a la **viscosidad extensional**

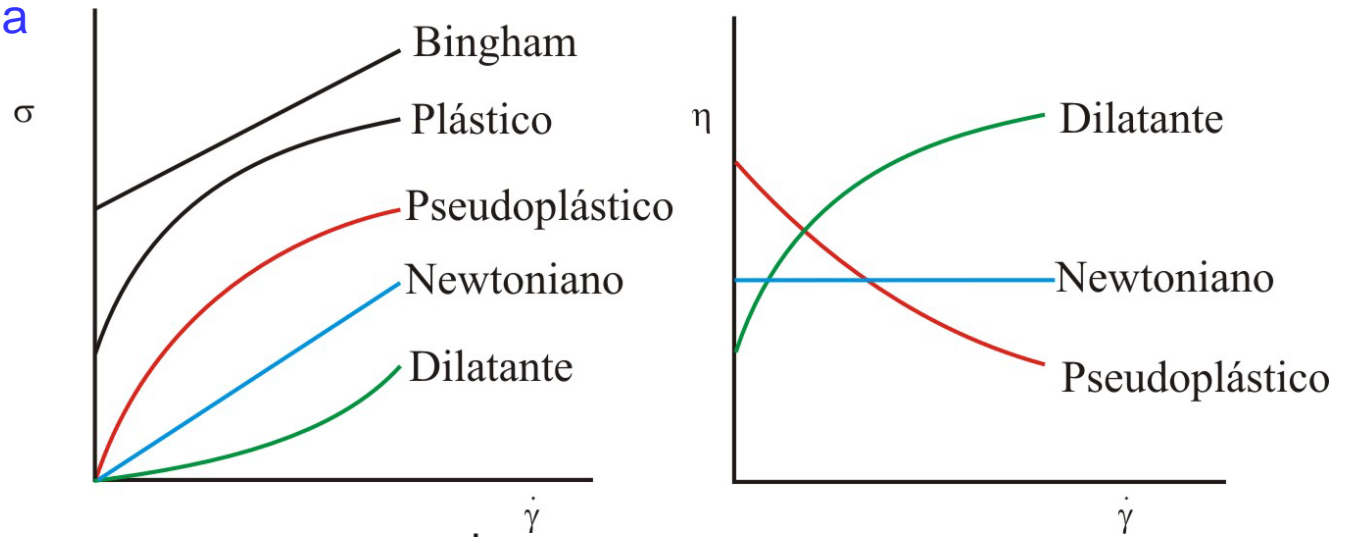
5. Comportamiento reológico de polímeros fundidos y en disolución

Material	μ (Pa.s)
Vidrio fundido (500°C)	10^{12}
Polímeros fundidos	10^3
Jarabes	10^2
Miel líquida	10^1
Glicerol	10^{-1}
Aceite de oliva	10^{-2}
Agua	10^{-3}
Aire	10^{-5}

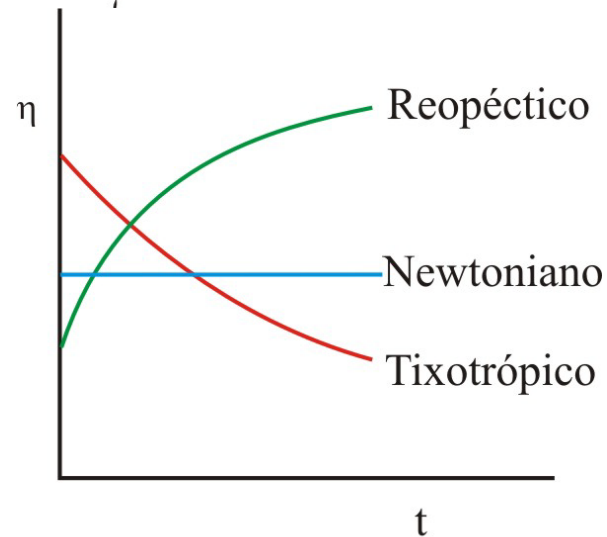
Proceso	Velocidades de deformación (s^{-1})
Sedimentación	$10^{-6} - 10^{-4}$
Moldeo por compresión	$10^0 - 10$
Calandrado	$10^1 - 10^2$
Flujo a través de tubos	$10^0 - 10^3$
Extrusión	$10^2 - 10^3$
Inyección	$> 10^3$

5.3. Fluidos Newtonianos y no Newtonianos

Variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla

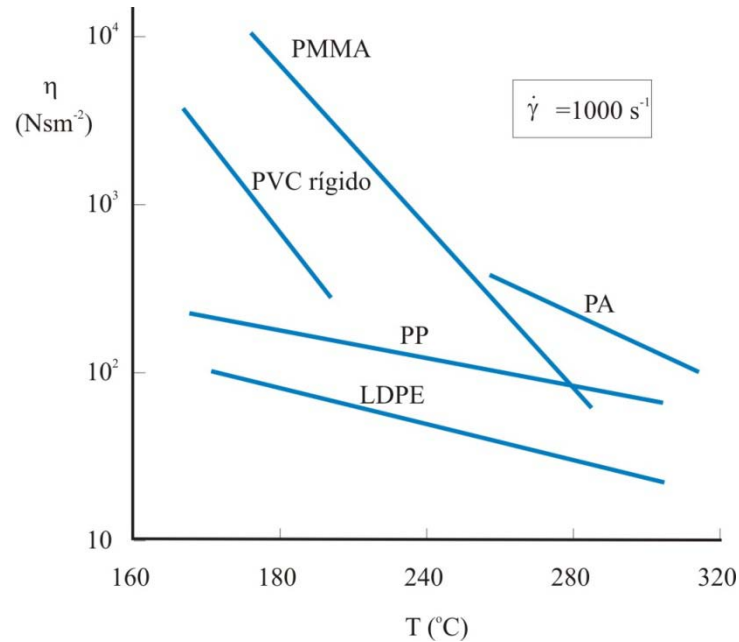


Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación del esfuerzo



5. 3. Fluidos Newtonianos y no Newtonianos

- Variación de la viscosidad con la temperatura



$$\eta = A e^{B/T}$$

- Variación de la viscosidad con la presión

5. 4. Curvas de flujo

Curvas de flujo

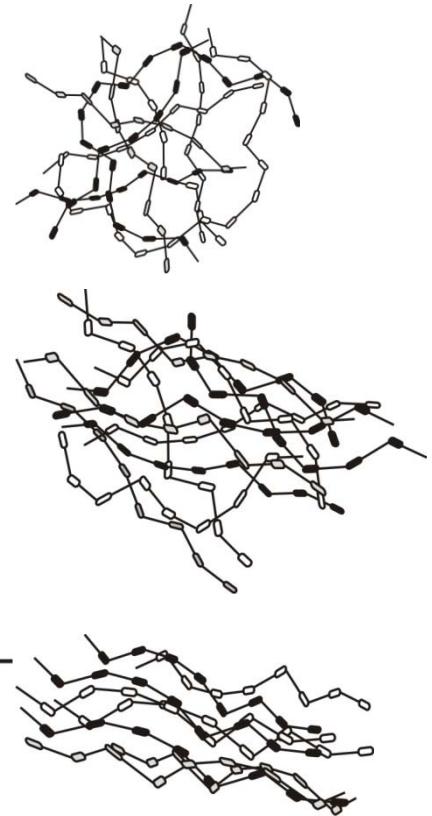
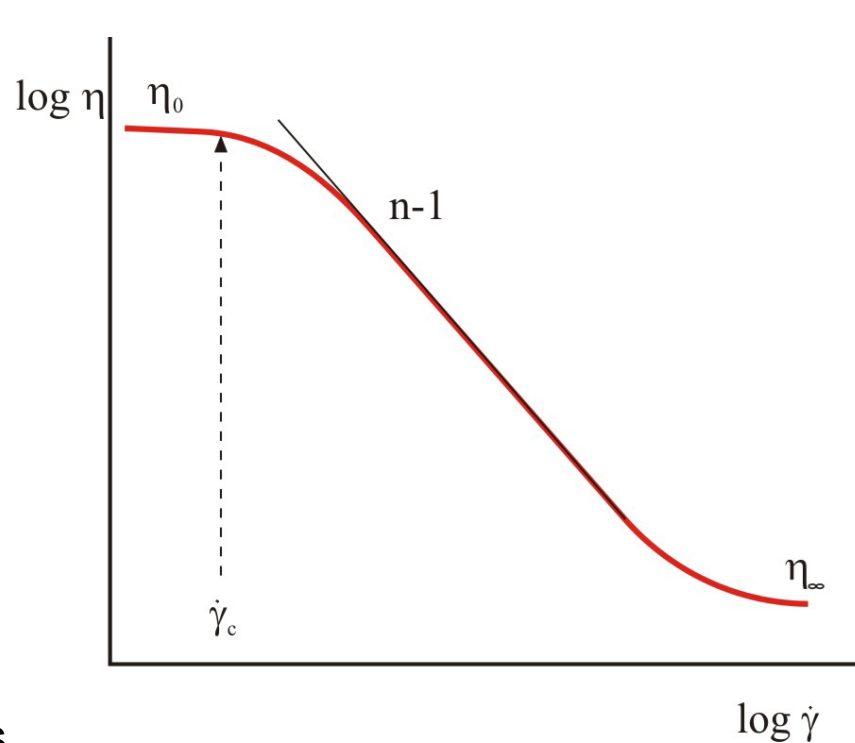
Parámetros:

$$\begin{array}{l} \eta_0 \\ \dot{\gamma}_c \\ \eta_\infty \\ n \end{array}$$

Ley de potencias

$$\sigma = k |\dot{\gamma}|^n$$

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = k |\dot{\gamma}|^{n-1}$$



n = índice de comportamiento al flujo

$n = 1$ Newtoniano

$n < 1$ Pseudoplástico

$n > 1$ Dilatante

5. 5. Relación entre estructura y comportamiento reológico

Efecto del peso molecular sobre η_o

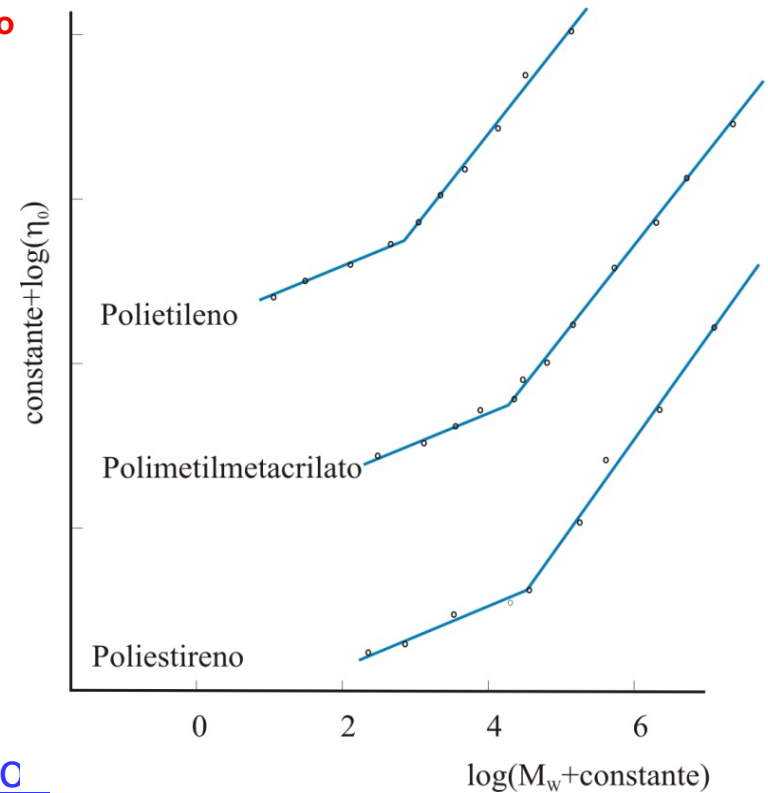
$$\eta_o = KM^a$$

$$M < M_c \quad a=1$$

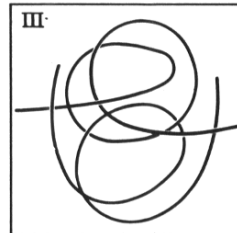
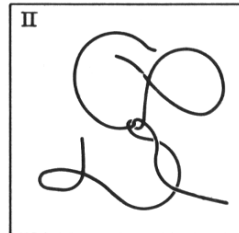
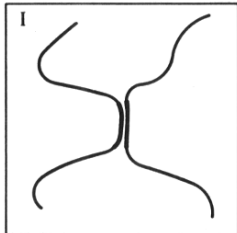
$$M > M_c \quad a=3.5$$

Valores de M_c

PE	3800
PMMA	27500
PS	36000

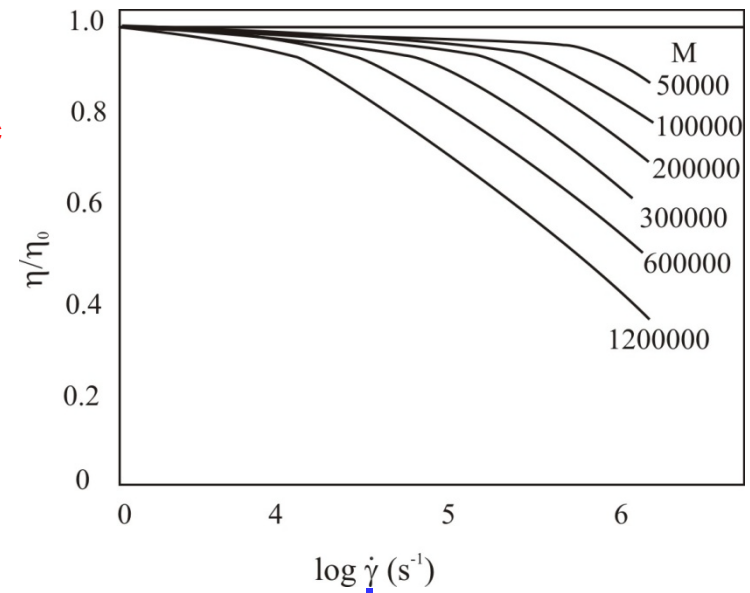


Entrelazamientos y enmarañamiento

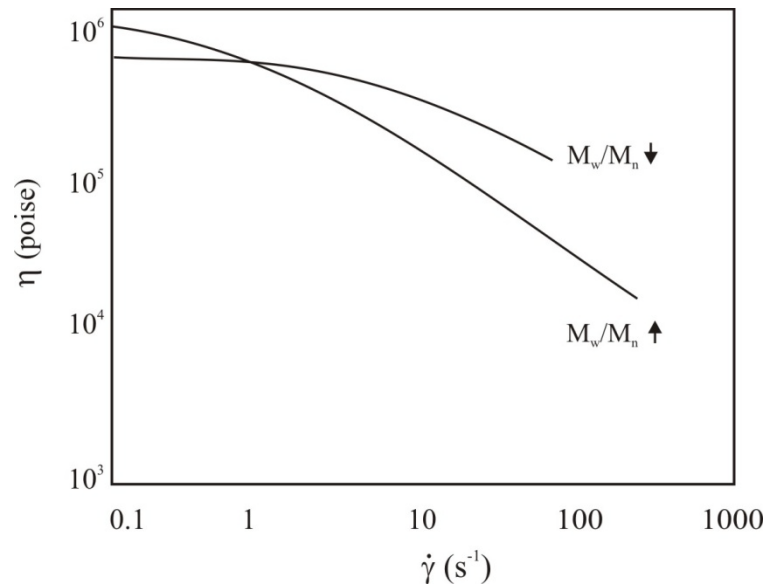


5. 5. Relación entre estructura y comportamiento reológico

Efecto del peso molecular sobre $\dot{\gamma}_c$



Efecto de la distribución de pesos moleculares sobre $\dot{\gamma}_c$



Tema 1. Estructura y propiedades.

6. Propiedades mecánicas

En todas sus aplicaciones los plásticos sufren algún tipo de carga

Las propiedades mecánicas de los plásticos dependen de:

- Estructura y composición del plástico
- Condiciones de procesado
- Temperatura de uso
- Tipo de esfuerzo aplicado
- Tiempo de aplicación del esfuerzo

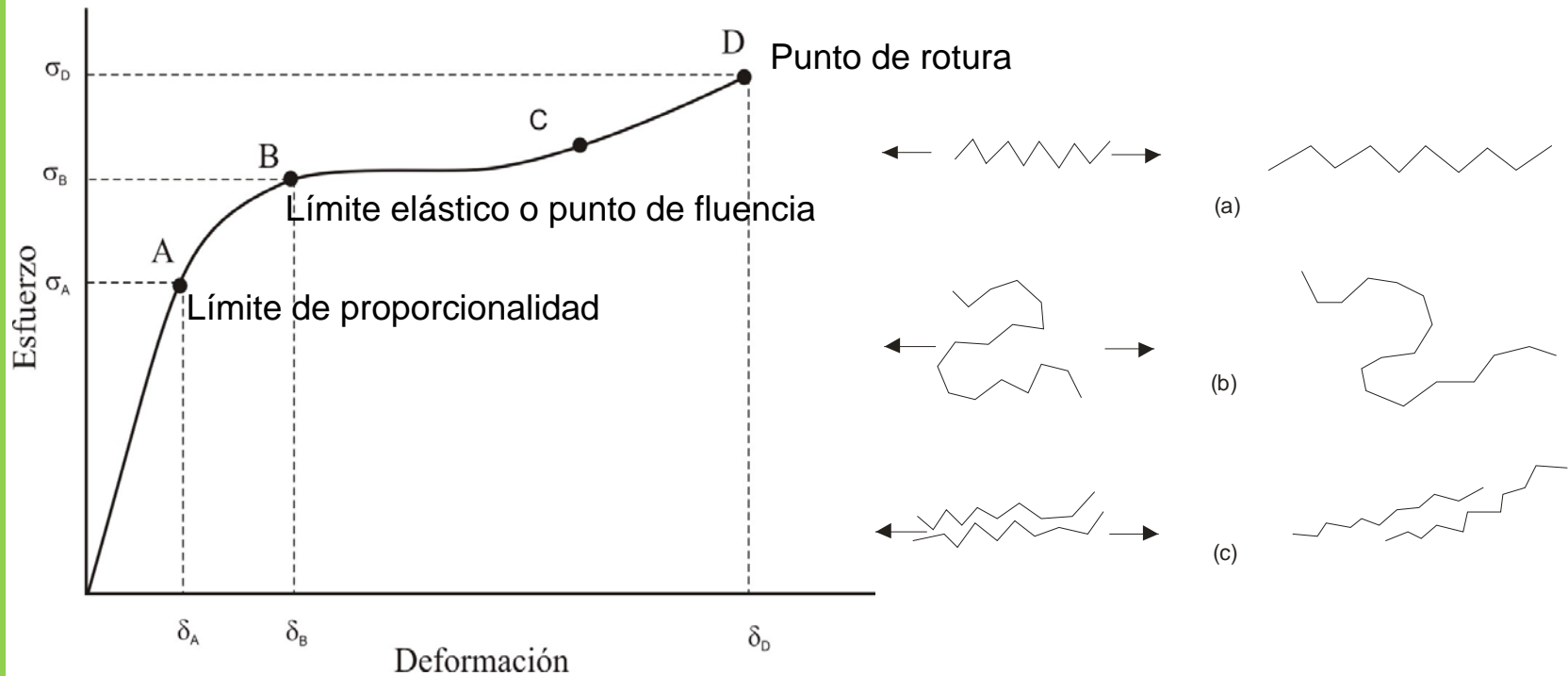
Ensayos a corto plazo:
tracción, flexión,
compresión, impacto

Ensayos a largo plazo:
fluencia y relajación de
esfuerzos

Tema 1. Estructura y propiedades.

6. Propiedades mecánicas

ENSAYOS A CORTO PLAZO

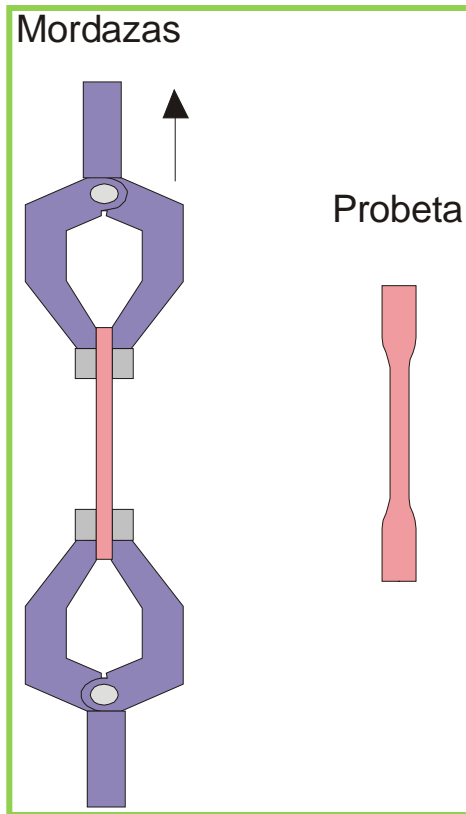


- Plástico rígido o blando (módulo de Young)
- Plástico tenaz o frágil (área total)
- Plástico resistente (esfuerzo a la rotura)

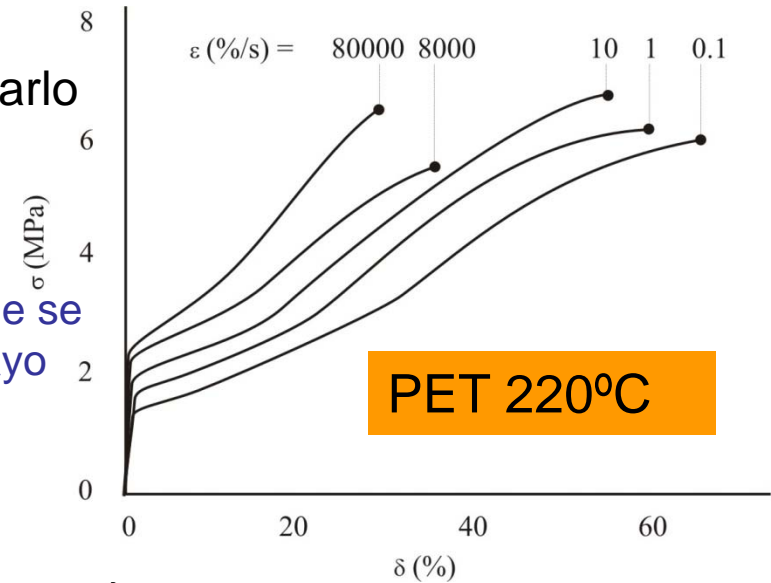
6.1. Ensayos de tracción

Ensayos de tracción

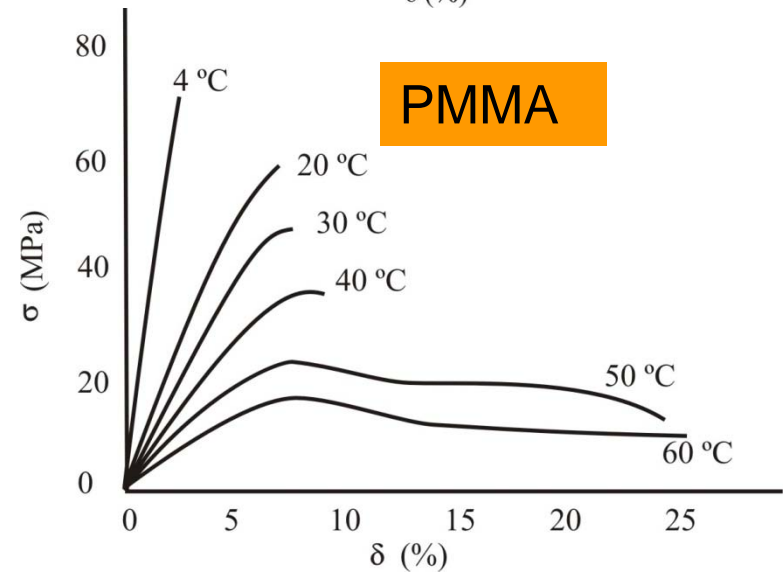
Resistencia que opone un material sometido a una fuerza que tiende a estirarlo



Efecto de la velocidad a que se realiza el ensayo



Efecto de la temperatura

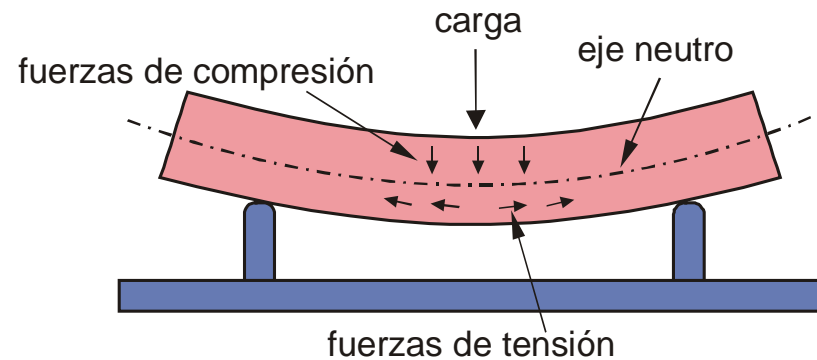


6.2. Ensayos de flexión

6.3. Ensayos de compresión

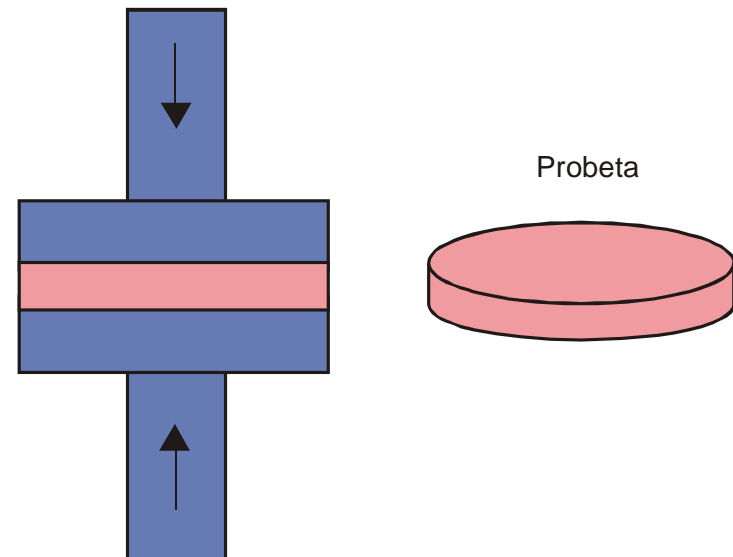
Ensayos de flexión

Resistencia que opone un material sometido a una fuerza en su eje longitudinal que tiende a flexionarlo



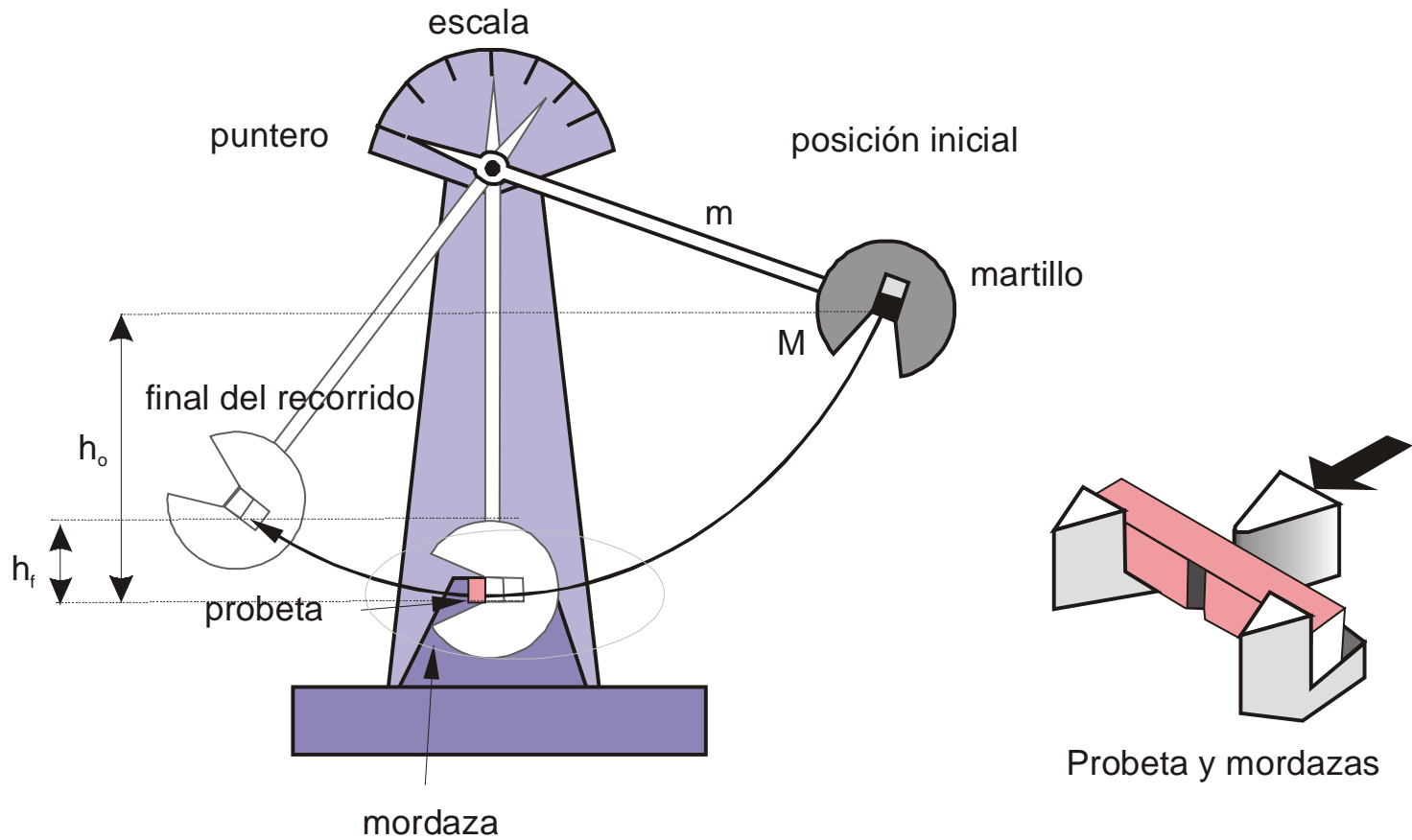
Ensayos de compresión

Resistencia que opone un material sometido a una fuerza que tiende a comprimirlo



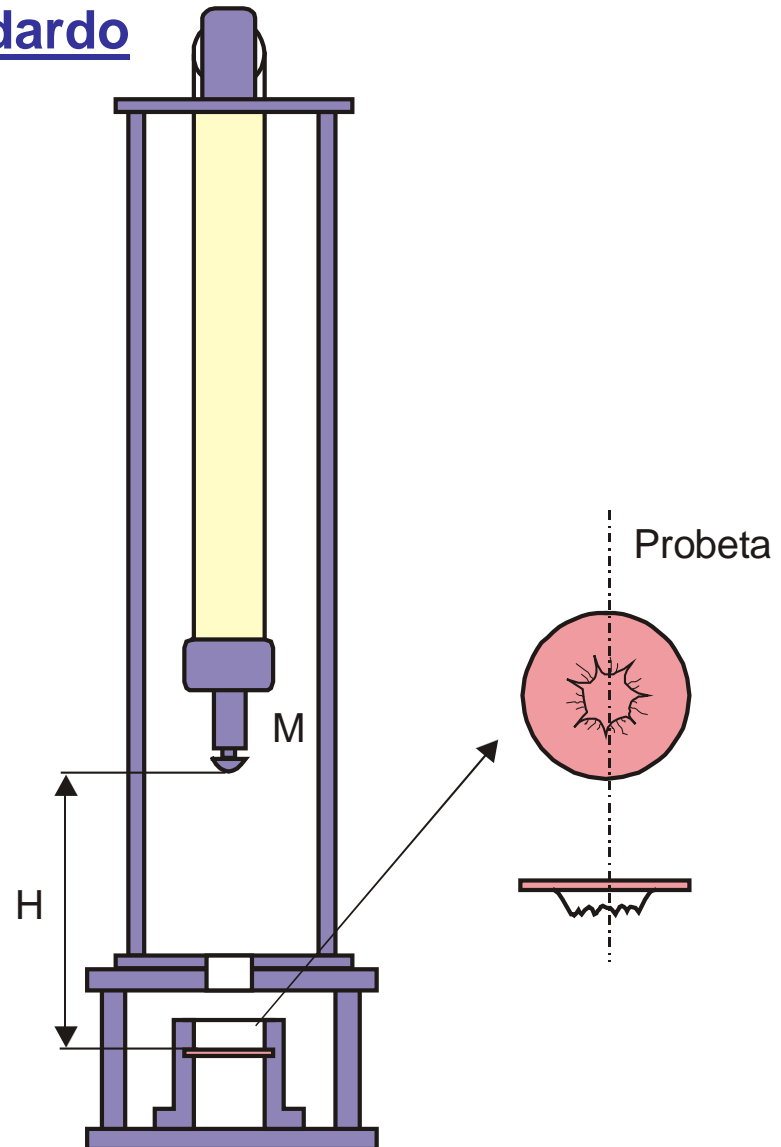
6.4. Ensayos de impacto

Ensayos de impacto tipo péndulo



6.4. Ensayos de impacto

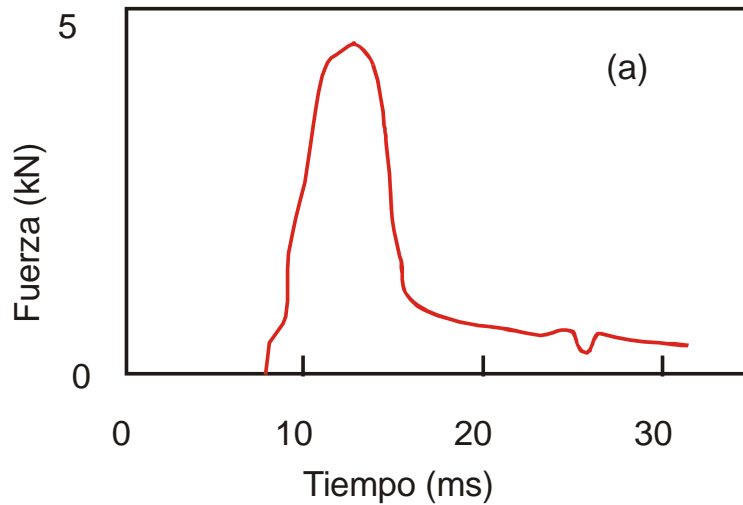
Ensayos de impacto tipo dardo



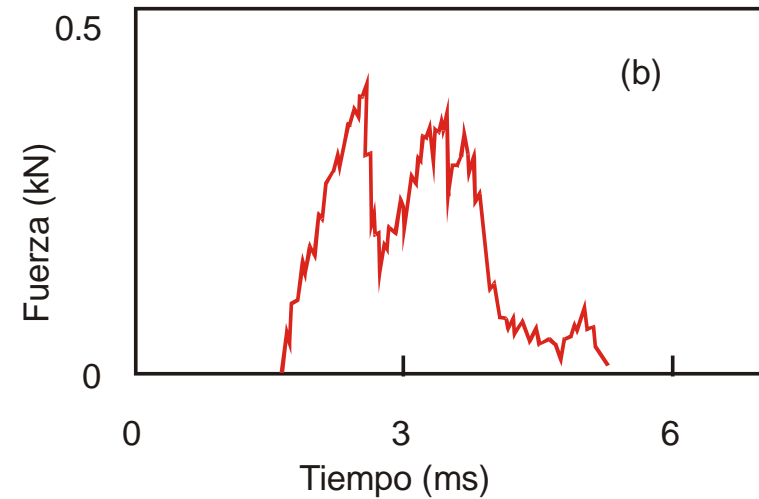
6.4. Ensayos de impacto

Ensayos de impacto instrumentados

Material dúctil



Material frágil

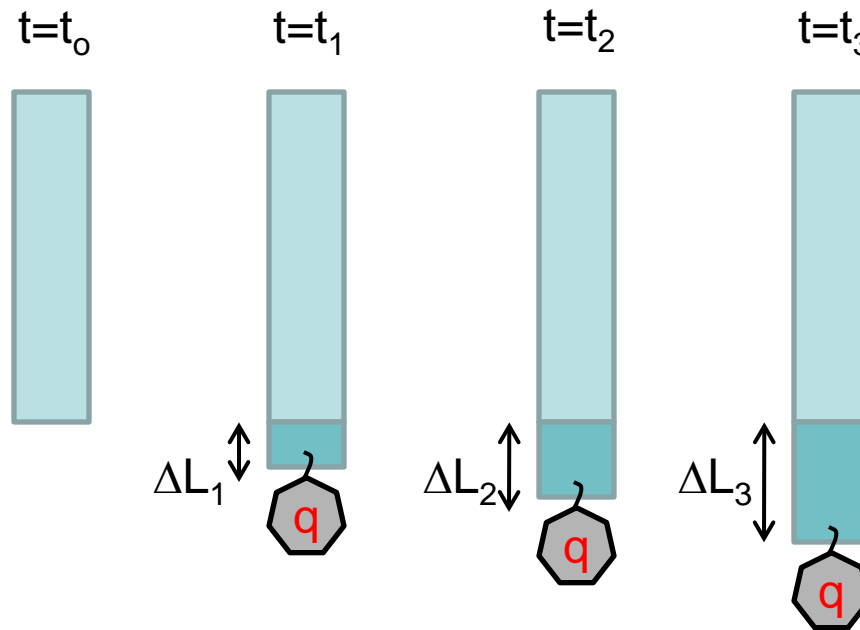


6.5. Ensayos de fluencia

ENSAYOS A LARGO PLAZO

Ensayos de fluencia

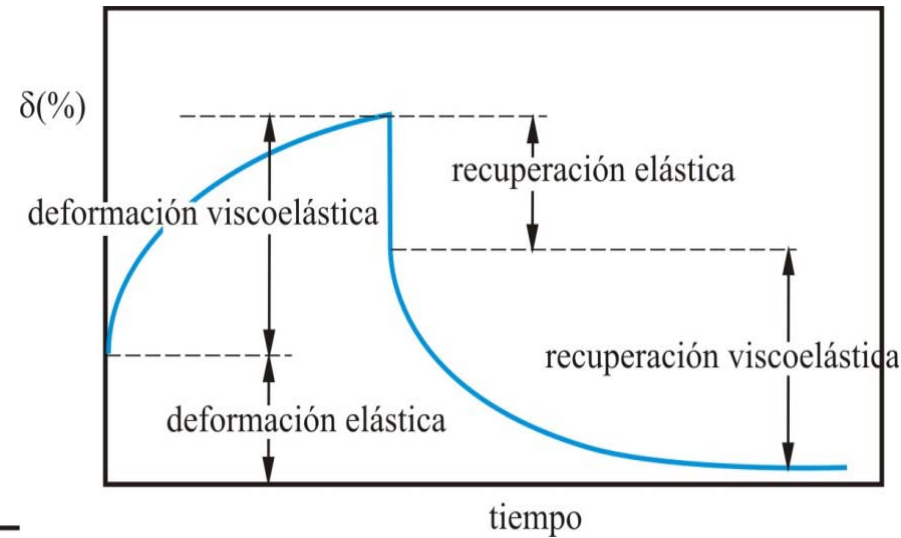
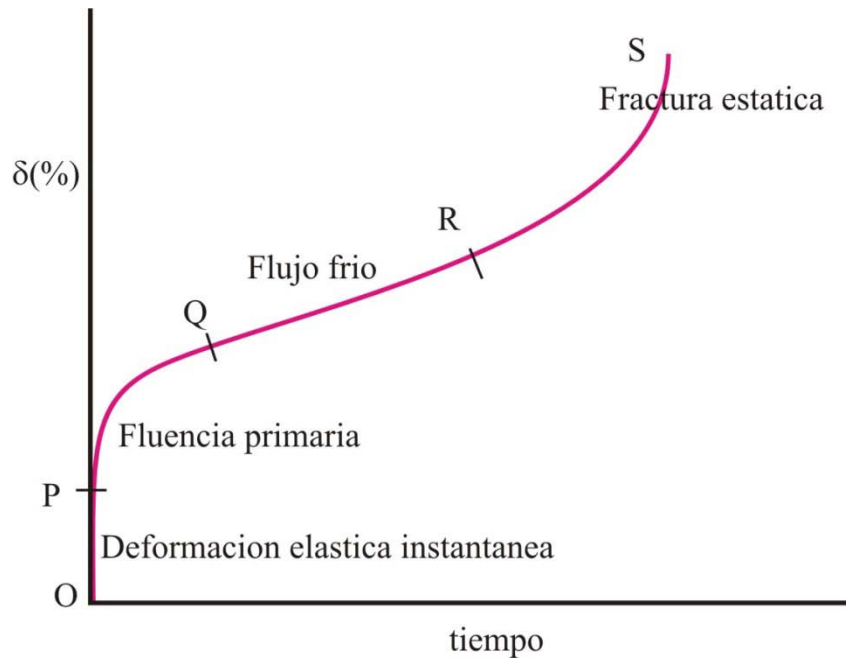
Consisten en aplicar una carga fija al material y determinar la deformación en función del tiempo



6.5. Ensayos de fluencia

ENSAYOS A LARGO PLAZO

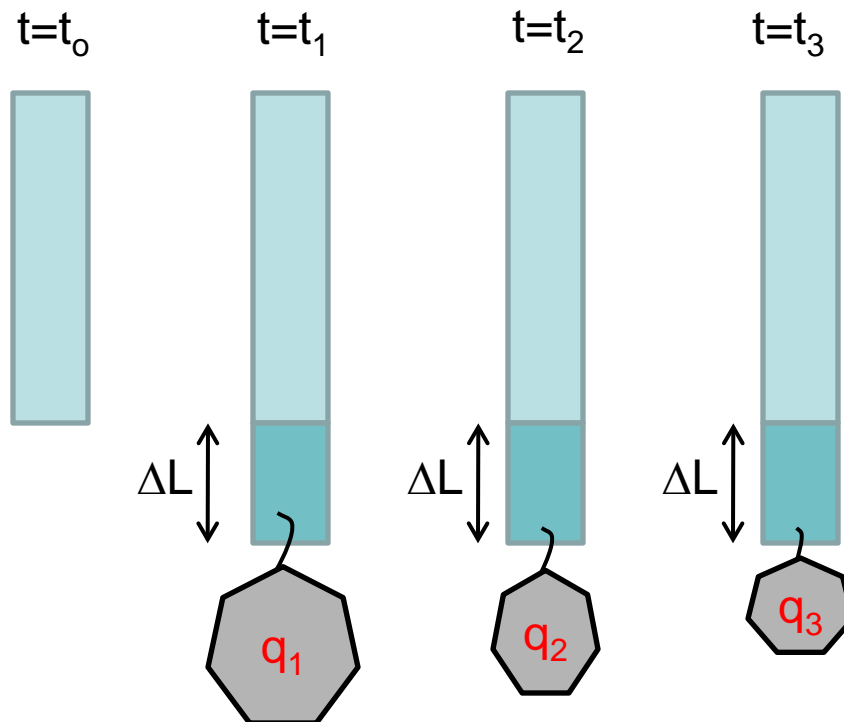
Ensayos de fluencia



6.6. Ensayos de relajación de esfuerzos

Ensayos de relajación de esfuerzos

Consisten en aplicar una deformación fija al material y determinar el esfuerzo que es necesario aplicar para mantener la deformación en función del tiempo



6.6. Ensayos de relajación de esfuerzos

Ensayos de relajación de esfuerzos

