1) MATERIALES POLIMÉRICOS: INTRODUCCIÓN

Introducción a los Polímeros Sintéticos/ Conceptos Básicos

"Plástico": es un sinónimo de Polímero Sintético.

Evolución de la Producción Mundial de Plásticos y Desglose por Regiones

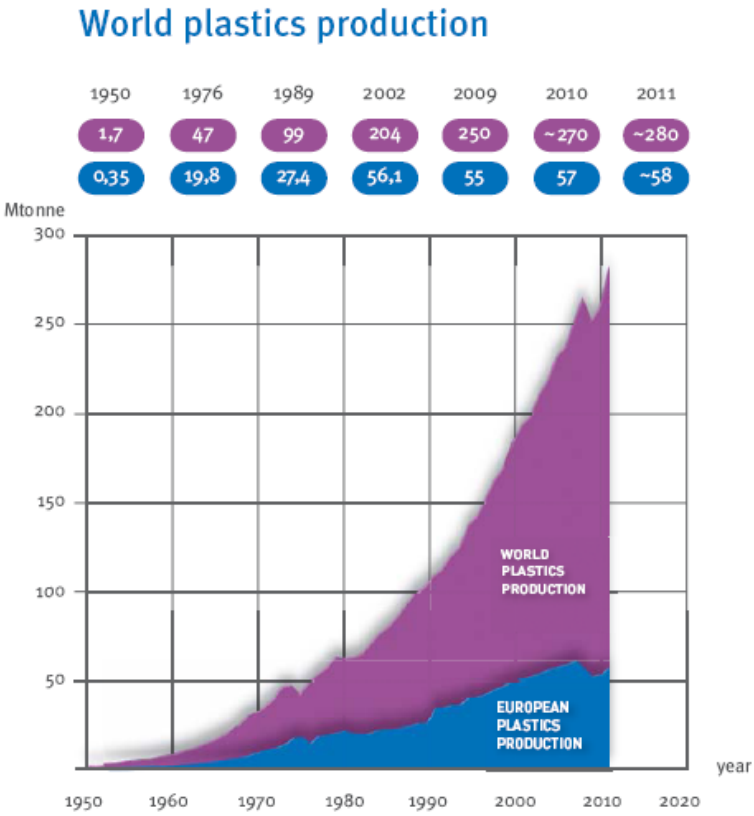


Figure 2: World Plastics Production 1950-2011
Includes Thermoplastics, Polyurethanes, Thermosets, Elastomers, Adhesives, Coatings and Sealants and PP-Fibers. Not included PET-, PA- and Polyacryl-Fibers
Source: PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG)

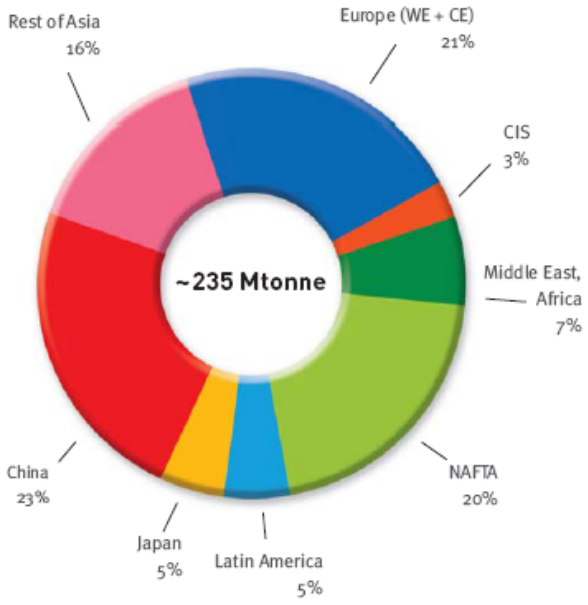


Figure 3: World Plastics Materials Production 2011
w/o Other Plastics (~45 Mtonne)
Source: PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG)

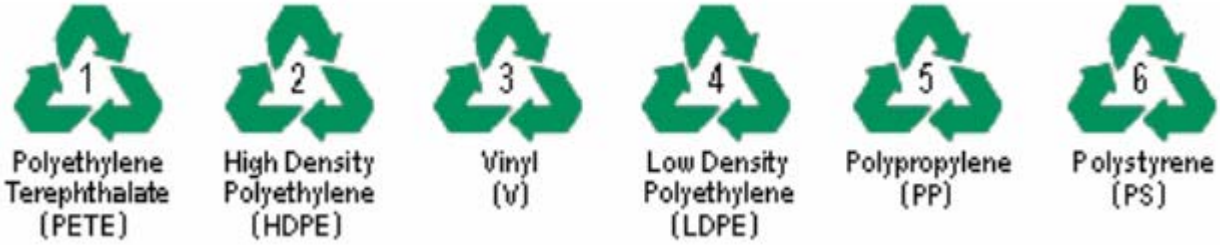
Hasta 1950, la producción anual era < 1,5 Mton!.
Producción mundial en 2011: ≈ 280 Mm^3.

Como la densidad media de los plásticos: ≈ 1 Ton/m^3, entonces la producción mundial anual equivale a un cubo de 654 m de lado!.

Notar las caídas en producción durante las crisis de 1973/4 y 2007/8.

Tipos de Polímeros

Termoplásticos:
Es un plástico que a temperaturas relativamente altas se vuelve deformable o flexible, se derrite cuando se lo calienta y se endurece cuando se lo enfría lo suficiente. La mayor parte de los termoplásticos poseen un alto peso molecular y cadenas de masa molar finita. Dichas cadenas se atraen entre sí mediante: a) fuerzas débiles de Van der Waals (polietileno, PE); b) interacciones fuertes dipolo-dipolo (policloruro de vinilo, PVC); c) enlaces intermoleculares fuertes tipo puente de hidrógeno (poliamida, PA), o incluso como anillos aromáticos apilados (poliestireno, PS).
Los polímeros termoplásticos difieren de los termoestables o termorrígidos en que el material moldeado puede recalentarse y formar otros objetos. Sin embargo, sus propiedades físicas generalmente empeoran si se funden y moldean varias veces (historial térmico).
Códigos para el reciclado de termoplásticos:



Termoendurecibles, Termoestables o Termorrígidos
No funden al elevarlos a altas temperaturas, sino que se queman, y es imposible volver a moldearlos.
La goma vulcanizada es un *elastómero* de cadenas flexibles de bajo grado de entrecruzamiento. La bakelita es un material *rígido* altamente entrecruzado.

Las poliolefinas son por lejos los termoplásticos de mayor producción global. Mediante un adecuado procesamiento, algunos termoplásticos pueden generar fibras.

Producción anual de Poliolefinas en Argentina (2004):	**PE**BD:	116.000 ton
	PEAD:	258.000 ton
	PELBD:	270.000 ton
	PP:	280.000 ton

Principales polímeros sintéticos, del punto de vista de su volumen de producción:

PA	Polyamide
PE	Polyethylene
PE-HD	Polyethylene, high density
PE-LD	Polyethylene, low density
PE-LLD	Polyethylene, linear low density
PET	Polyethylene terephthalate
PUR	Polyurethane
PMMA	Polymethyl methacrylate
PP	Polypropylene
PRF	Plastics Recovery Facilities
PS	Polystyrene
PS-E	Polystyrene, expandable
PVC	Polyvinyl chloride
SAN	Styrene-acrylonitrile plastic

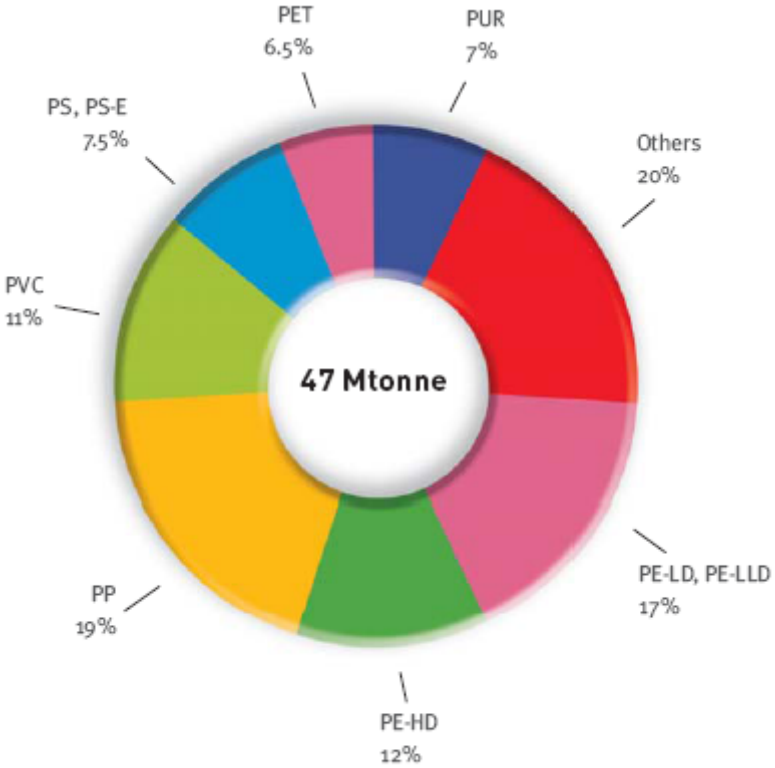


Figure 7: European Plastics Demand* by Resin Type 2011

Principales Aplicaciones de los Polímeros Sintéticos (en Europa, 2011):

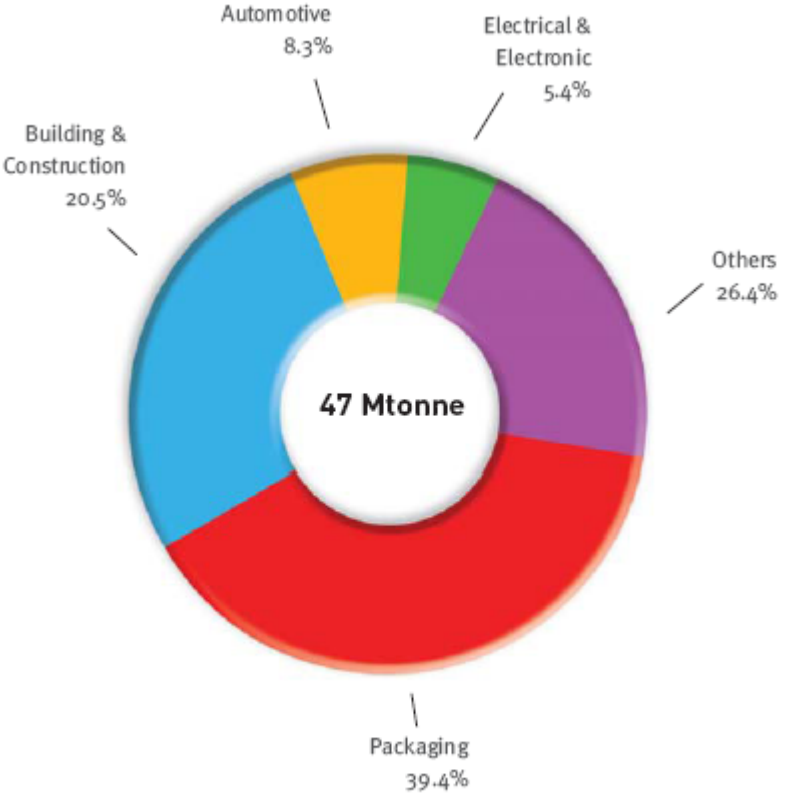


Figure 5: European Plastics Demand* by Segment 2011

Principales Aplicaciones de Termoplásticos en Europa (2011) (sin Fibras ni Elastómeros), desglosados según la Naturaleza Química

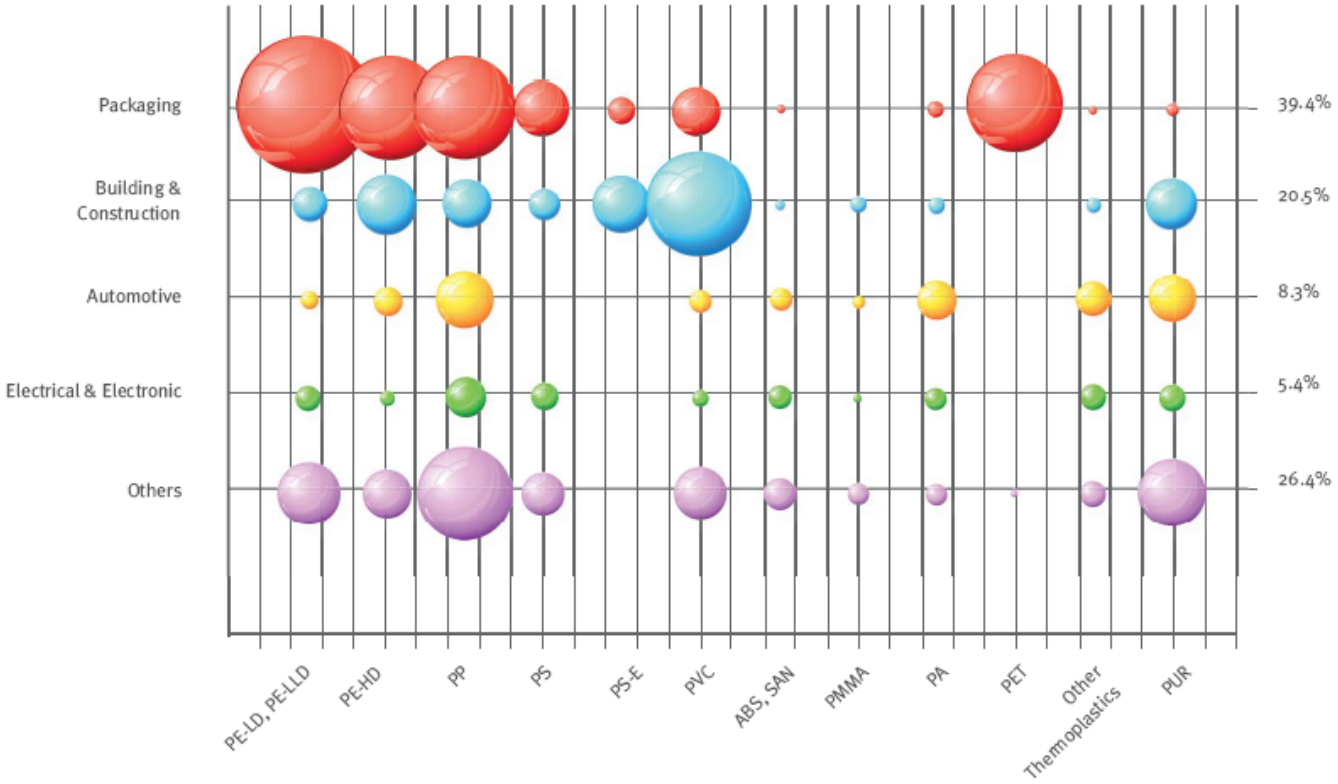
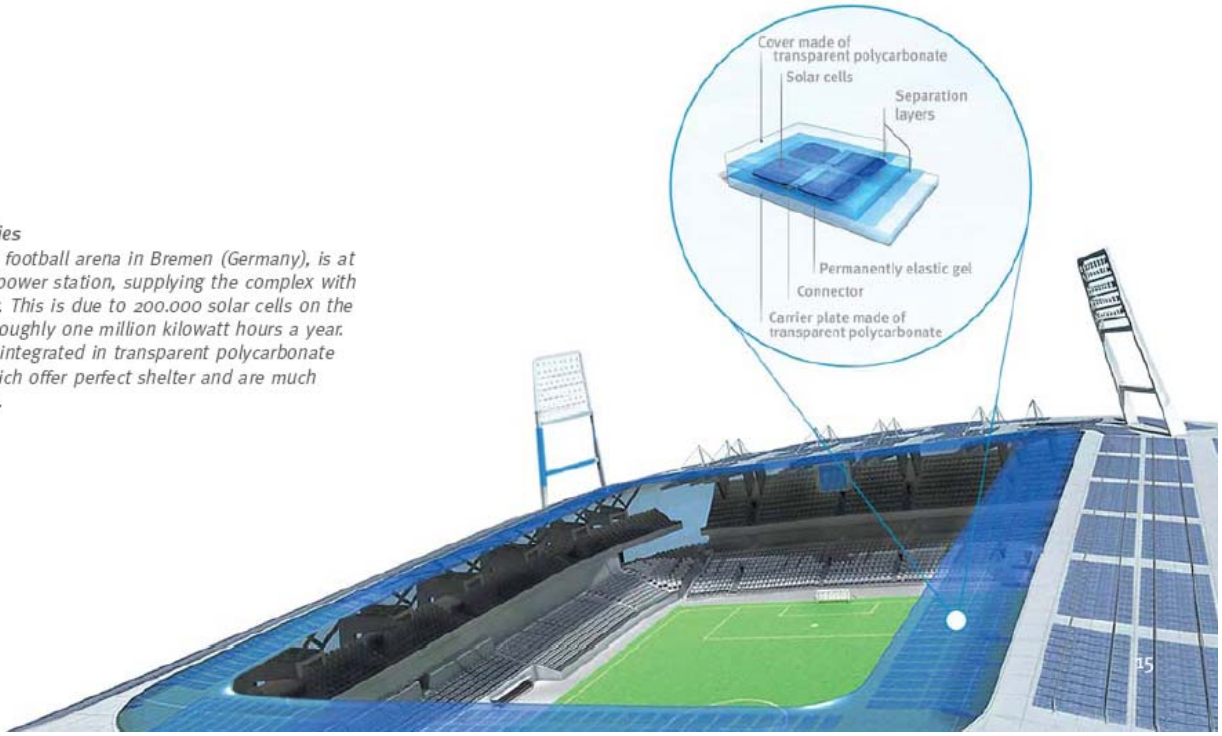


Figure 6: European Plastics Demand* by Segment and Resin Type 2011

El policarbonato es un plástico caro y muy resistente a la intemperie, que encuentra usos en la industria automotriz y en la construcción:



Renewable energies
Weser stadium, a football arena in Bremen (Germany), is at the same time a power station, supplying the complex with renewable energy. This is due to 200.000 solar cells on the roof, generating roughly one million kilowatt hours a year. The modules are integrated in transparent polycarbonate plastic sheets which offer perfect shelter and are much lighter than glass.

Disposición Final de los Materiales Plásticos Consumidos en Europa (2011): Se eliminan como Basura (41%), se emplean como Combustible (34%), y se recuperan para Reciclado (25%):

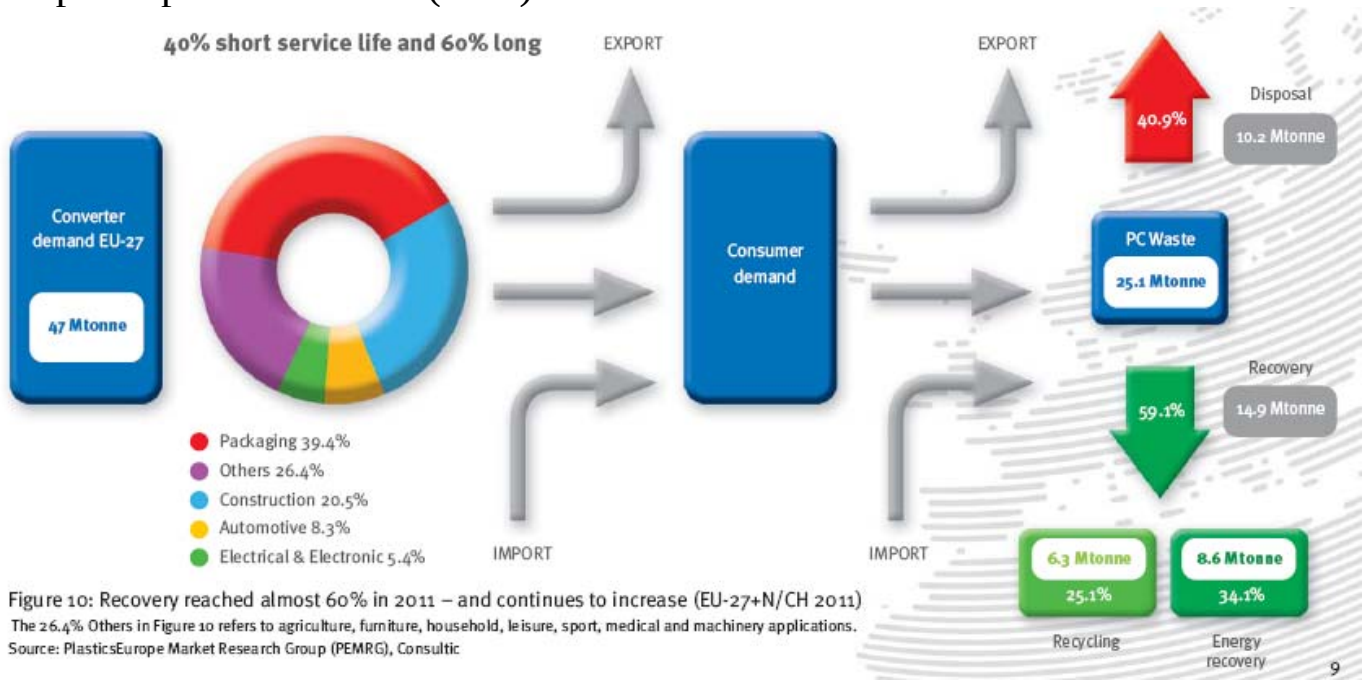
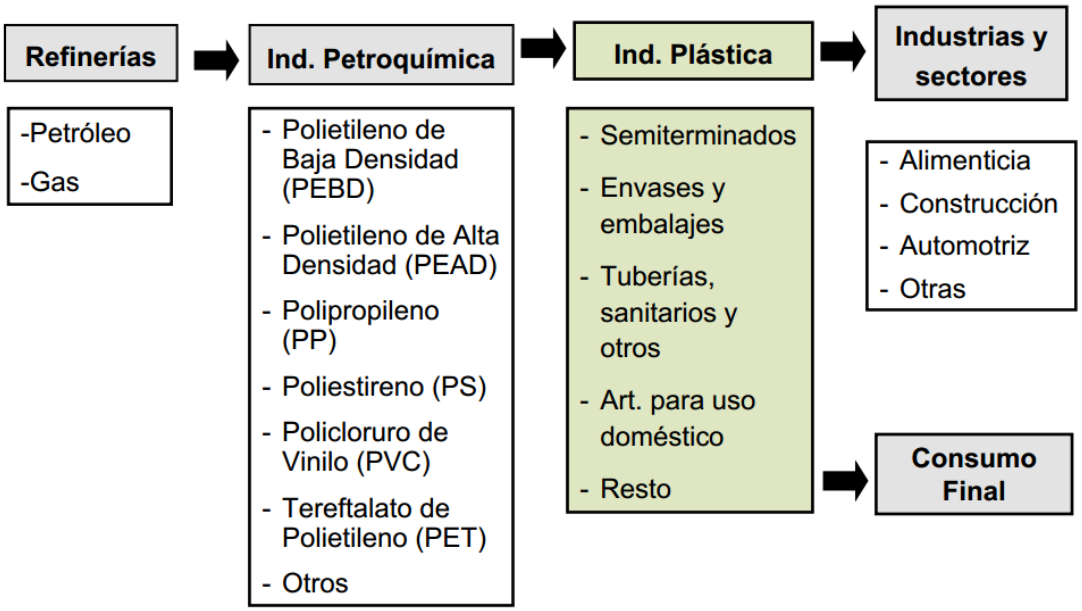


Figure 10: Recovery reached almost 60% in 2011 – and continues to increase (EU-27+N/CH 2011)
The 26.4% Others in Figure 10 refers to agriculture, furniture, household, leisure, sport, medical and machinery applications.
Source: PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG), Consultic

Esquema Productivo de Commodities Poliméricos en Argentina (Ministerio de Economía y Producción, abril de 2008)



Mercado argentino

• En 2007, el Valor Bruto de Producción (VBP) de la industria plástica rondó los 14 mil 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).

• Constituye un sector integrado mayormente por PyMEs. Así, sólo el 2% de las empresas que lo integran tienen más de 100 empleados (CAIP).

• 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%).

Ablandamiento/ Endurecimiento de Polímeros: Temperaturas de Transición Vítrea (Tg) y de Fusión (Tm)

Table 1.2 Glass transition and melting temperatures of some common polymers.[a,b]

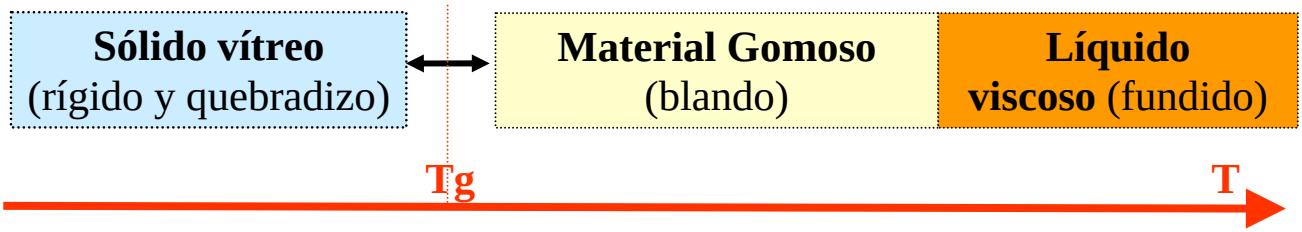
Polymer	T_g, °C	T_m, °C
Polyethylene		
LDPE	–135 to –103	105–115
HDPE	–113 to –133	146
LLDPE		105–110, 121–125[c]
Polypropylene		
-*isotactic* (100%)	2.5	186
-syndiotactic (100%)		214
-atactic	–3	
Polystyrene	100	
Poly(methyl methacrylate)	110	
Poly(vinyl chloride)	75	
Poly(vinyl acetate)	30	
Polyacrylonitrile	97–125	320
Poly(vinylidene chloride)	–18	210
Poly(vinylidene fluoride)	–35	170–200
Polytetrafluoroethylene		314
Polyisobutylene	–70	2 to 44
cis-1,4-polyisoprene	–74 to –69	35
trans-1,4-polyisoprene	–70	60–67
cis-1,4-polybutadiene	–103	1
trans-1,4-polybutadiene	–103	97–145
Polydimethylsiloxane	–123 to –150	–40
Poly(ethylene terephthalate)	61	267
Poly(hexamethylene adipamide)	50	260
Poly(∈-caprolactam)	47–57	220
*Bis*phenol A polycarbonate	150	

[a]T_g depends on the time scale of the measurement technique used. The range of values when given is due to the different methods and/or different heating rates used in the measurements.

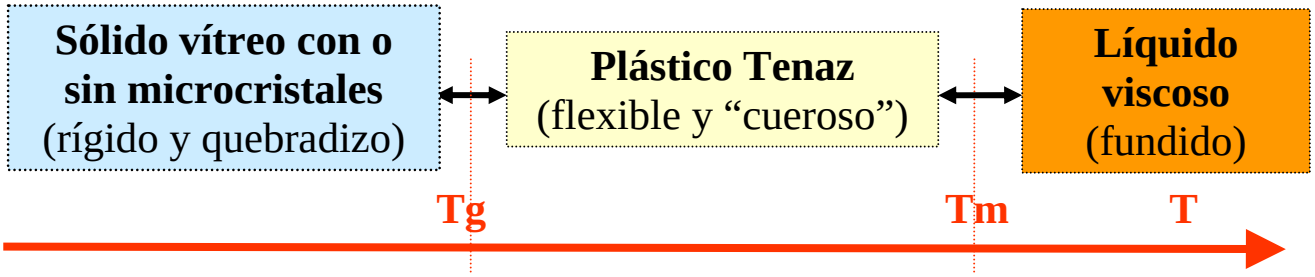
[b]The range of T_m shown for some polymers is due to different percentages of crystallinity in the samples arising out of differences in microstructure or due to polymorphs.

[c]Dual endotherms observed in differential scanning calorimetry.

a) Pol. Amorfo: sólo exhibe una Tg



b) Pol. Semi-Cristalino: Exhibe Tg y Tm



Comportamiento de un polímero amorfo a $T_{ambiente}$:

- $Tg < T_{ambiente}$: Goma (blanda). Ej.: polibutadieno 1,4 cis: Tg = -108 °C.
- $Tg > T_{ambiente}$: Plástico (duro). Ej.: poliestireno: Tg = 100 °C.

Si el fundido de un material cristalizable se enfría lentamente, entonces se generan microcristales a Tg < T < Tm. (A T < Tg, no se pueden formar cristales porque están impedidos los movimientos moleculares segmentales.)

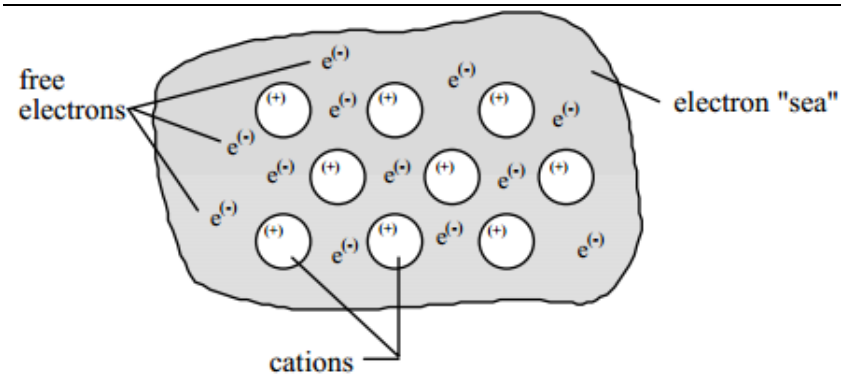
A T > Tm, la alta E cinética de los átomos no puede evitar la fusión de los microcristales.

Si un polímero fundido pero cristalizable es enfriado rápidamente hasta T < Tg, entonces se obtiene un sólido amorfo libre de microcristales.

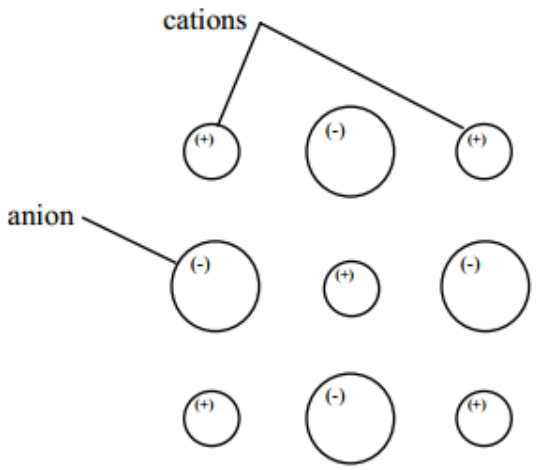
En <u>altos polímeros</u>: Tg y Tm se hacen independientes de la masa molar (*M*).

Tipos de Uniones Químicas

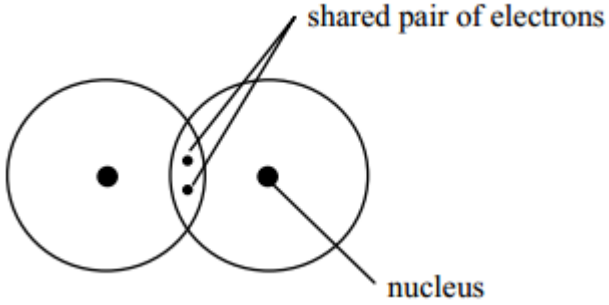
a) Uniones metálicas



b) Uniones iónicas



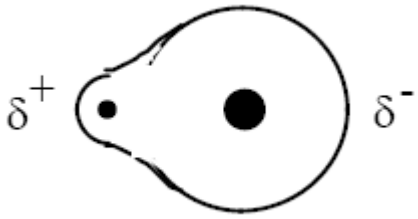
c) Uniones covalentes



En los polímeros, los átomos están unidos entre sí mediante uniones covalentes.

Tipos de Uniones Covalentes: No Polares y Polares

Unión Covalente No Polar

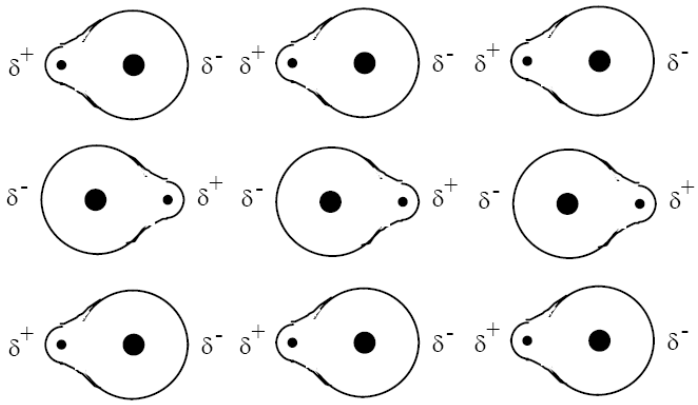


Unión Covalente Polar

Atracciones INTERMOLECULARES y Energías Asociadas

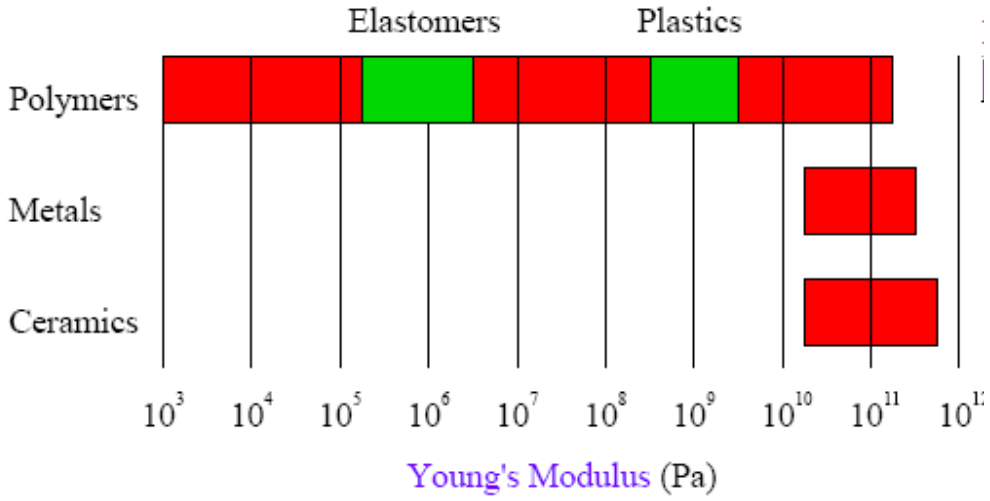
Type	Bond Energy (kcal/mole)	Bond Energy (kJ/mole)
Hydrogen Bonds	2 - 24	10-100
Dipole-dipole	1 - 5	4 - 20
Dipole-induced dipole (Keesom)	< 0.5	< 2
London (dispersion)	0.02 - 10	0.08 - 40

Interacciones Dipolo-Dipolo en un Compuesto Covalente Dipolar



Dureza/ Blandura en los 3 Principales Tipos de Materiales

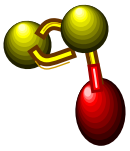
Comparado con los metales y los cerámicos, la principal característica de los polímeros es su blandura.



Definiciones Basicas

<u>Monómero</u>: Molécula pequeña que puede formar parte de un polímero mediante un proceso de polimerización.

Ej.: **Monómero vinílico monosistituído** CH_2=CH**R**

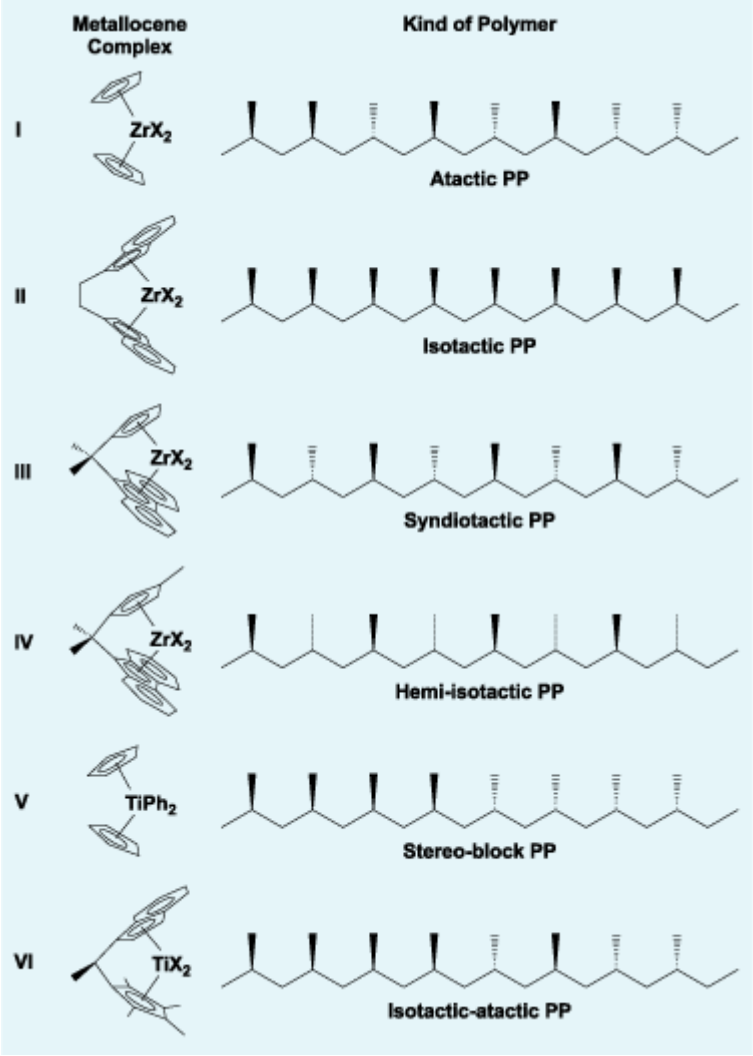


- Propileno: **R** ≡ CH_3
- Cloruro de vinilo (PVC): **R** ≡ Cl
- Poliestireno: **R** ≡ grupo fenilo

<u>Polimerización</u>: Proceso mediante el cual se unen entre sí moléculas pequeñas de *Monómero* para formar un Polímero.

Ej.: Polipropileno (PP). Es un hidrocarburo saturado (y por lo tanto muy poco reactivo); a pesar de que el nombre incluye a la palabra "propil**eno**".

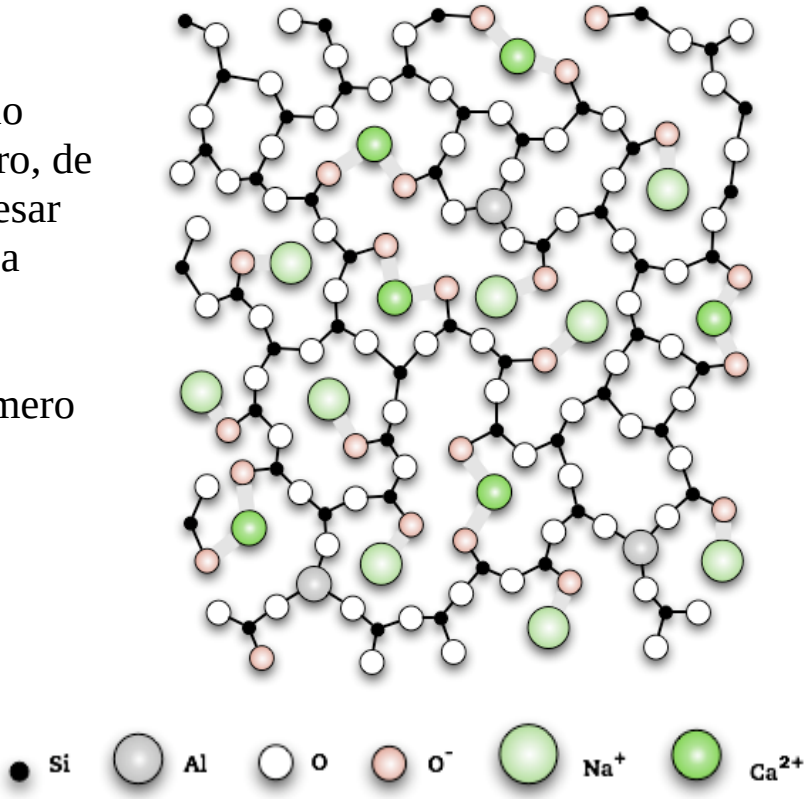
Según el catalizador metalocénico empleado, se obtienen PPs de estructuras moleculares irregulares (o atácticas) y regulares (o tácticos).



<u>Molécula de Polímero</u> (“muchas partes”) o **<u>Macromolécula</u>** (IUPAC): Molécula de <u>alta</u> <u>masa</u> <u>molecular</u> <u>relativa</u>, de estructura compuesta por la múltiple repetición de unidades derivadas (de hecho, o sólo conceptualmente) de moléculas de baja masa molecular relativa.

Vidrio:
Por la última definición, el vidrio también se considera un polímero, de estructura principal $(SiO_2)_n$; a pesar de que no se lo pueda sintetizar a partir de una molécula pequeña.

(A diferencia del CO_2, el monómero SiO_2 no existe en forma independiente, pero sí en forma conceptual.)



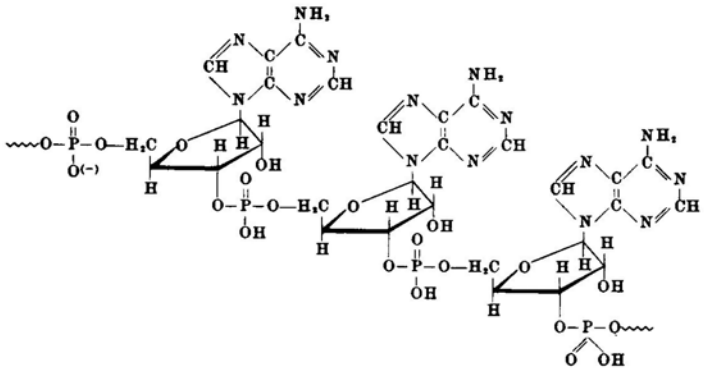
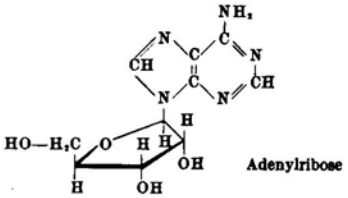
Polímeros Típicos y sus Monómeros

a) Poliadiciones a partir de Monómeros Vinílicos ($R\text{-}HC{=}CH_2$) y Diénicos ($H_2C{=}CR{-}HC{=}CH_2$):

TABLE 12. Structural Formulas of Macromolecular Compounds

Name	Chain Structure	Monomers
1. Polymers with C–C-Chains		
Polyethylene (Alathon, Hostalen, Marlex)	$\sim CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\sim$	$CH_2=CH_2$
Polypropylene	$\sim CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)\sim$	$CH_2=CH(CH_3)$
Polyisobutylene (Vistanex)	$\sim CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2\sim$	$CH_2=C(CH_3)_2$
Poly-cis-1,4-butadiene	$\sim CH_2$ CH_2-CH_2 CH_2-CH_2 CH_2-CH_2 $CH_2\sim$ / $CH=CH$ $CH=CH$ $CH=CH$ $CH=CH$	$CH_2=CH-CH=CH_2$
Poly-cis-1,4-isoprene (Natural Rubber)	$\sim CH_2$ CH_2-CH_2 CH_2-CH_2 CH_2-CH_2 $CH_2\sim$ / $C(CH_3)=CH$ $C(CH_3)=CH$ $C(CH_3)=CH$ $C(CH_3)=CH$	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$
Poly-trans-1,4-isoprene (Guttapercha, Balata)	$\sim CH_2$ CH CH_2 CH CH_2 CH $CH_2\sim$ / $C(CH_3)$ CH_2 $C(CH_3)$ CH_2 $C(CH_3)$ CH_2	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$
Poly-chlorobutadiene (Polychloroprene, Neoprene)	$\sim CH_2-C(Cl)=CH-CH_2-CH_2-C(Cl)=CH-CH_2-CH_2-C(Cl)=CH-CH_2\sim$	$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$ Chloroprene
Polystyrene	$\sim CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)\sim$	$CH_2=CH(C_6H_5)$

b) Polimerizaciones por Pasos de2 Monómeros

Polyethylene-glycol-terephthalate (Dacron, Terylene, Trevira, Mylar)	$\sim O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-O-CH_2-CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-O-CH_2-CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-O-CH_2\sim$	$HOOC-C_6H_4-COOH$ Terephthalic acid; $HO-CH_2-CH_2OH$ Glycol
Poly-dioxy-diphenylpropane-carbonate (Polycarbonate of Bisphenol-A) (Lexan, Makrolon)	$\sim O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C(=O)-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C(=O)-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C(=O)-O\sim$	$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH$ and $Cl-C(=O)-Cl$ Phosgene; 4,4′Dioxy-2,2-diphenylpropane (Bisphenol-A)
Poly-adenyl-ribose-phosphate (with RNA, in addition to adenine, there are 3 other bases: cytosine, guanine and uracil; with DNA, thymine replaces uracil among the 4 bases and the OH-group on the C_2 of the ribose is missing)		 Adenylribose; and $HO-P(=O)(OH)-OH$ Phosphoric acid
Polyurethane from hexamethylene-diisocyanate and butane-diol	$\sim O-(CH_2)_4-O-C(=O)-NH-(CH_2)_6-NH-C(=O)-O-(CH_2)_4-O-C(=O)-NH(CH_2)_6-NH-C(=O)\sim$	$O=C=N-(CH_2)_6-N=C=O$ Hexamethylenediisocyanate and $HO-(CH_2)_4-OH$

Principales Diferencias entre los Polímeros y los Compuestos Equivalentes de Baja Masa Molar

1) Efecto de la Masa Molar

- Ej.: 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 automóvil
9 a 16	Líquido (viscosidad media)	Combustible para vehículos pesados y equipos industriales
16 a 25	Líquido (viscosidad alta)	Lubricantes
25 a 50	Sólidos (pobres propiedades)	Ceras y Velas
1000 a 3000	PE sólido (alta tenacidad)	Botellas, tuberías, bolsas

La resistencia mecánica en general mejora con la masa molar (*M*). Pero se alcanza una meseta por encima de $M \cong 25000$ Da.

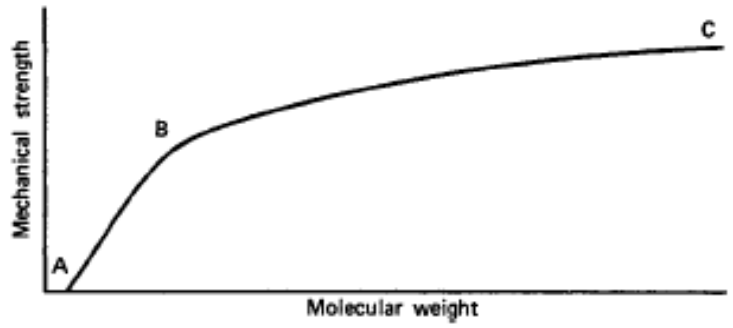


Fig. 1-3 Dependence of mechanical strength on polymer molecular weight.

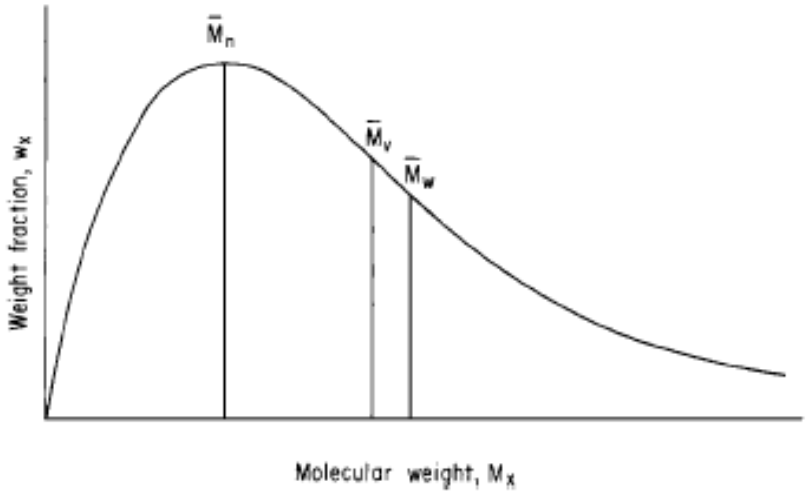
En cambio, la viscosidad de un termoplástico fundido aumenta sin límite con *M*.

Por ello, existe una *M* óptima del punto de vista técnico, como solución de compromiso entre facilidad de procesamiento y resistencia mecánica del producto final.

2) Los Polímeros Sintéticos no existen como sustancias puras, sino que exhiben distribuciones en muchas de sus propiedades

La mayoría de los compuestos químicos de baja *M* exhiben una única estructura molecular, y su calidad está casi exclusivamente determinada por la pureza.
En cambio, todos los polímeros sintéticos (y muchos de los naturales) exhiben distribuciones en sus propiedades moleculares y morfológicas; y sus calidades quedan determinadas fundamentalmente por tales distribuciones.

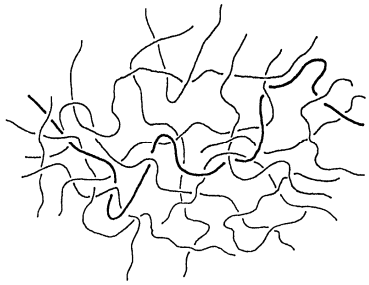
- Ej.: Distribución de Pesos Moleculares o Masas Molares (MMD o MWD)

Distribución de Schulz-Flory o "mas probable"	 **Fig. 1-4** Distribution of molecular weights in a typical polymer sample.

Sólo algunos polímeros naturales como enzimas y proteínas son uniformes o "monodispersos" en *M*, y exhiben una única estructura química.

3) "Entreveramiento" de cadenas lineales largas

Las cadenas de los polímeros amorfos se encuentran normalmente enredadas o entreveradas ("entanglement"); y el número medio de entreveramientos/ moléc. aumenta linealmente con *M*.

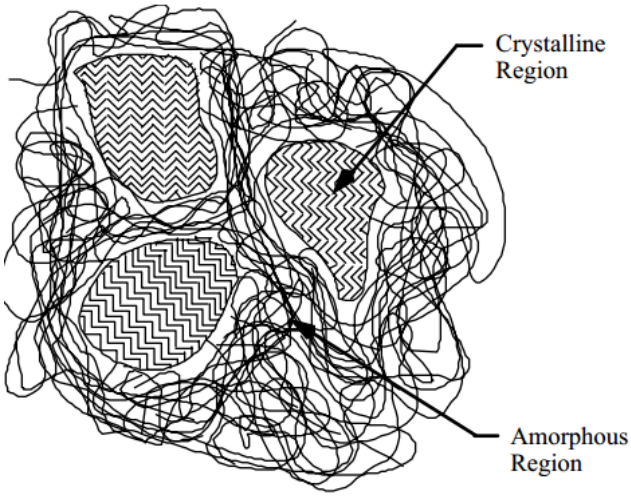


Debido a los entreveramientos (y aún con cadenas flexibles y débiles atracciones intermoleculares), todos los materiales poliméricos mantienen su forma; es decir, no fluyen como los líquidos en tiempos muy largos y en ausencia de cargas.

Las gomas no vulcanizadas exhiben cadenas lineales flexibles y fuerzas intermoleculares muy débiles. Sin embargo, es casi nula la probabilidad que una molécula en particular pueda "reptar" y separarse de las demás.

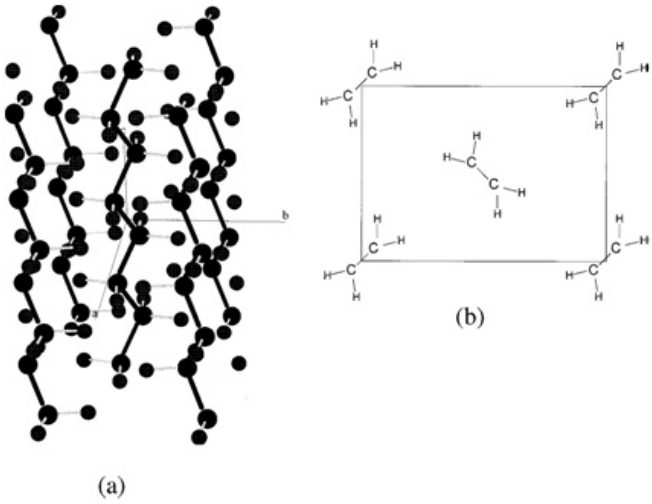
4) Suma de fuerzas intermoleculares

En polímeros no polares, la atracción intermolecular es baja.
A pesar de ello, la suma de pequeña atracciones intermoleculares aplicadas a lo largo de muchos átomos ordenados en forma regular producen atracciones lo suficientemente importantes como para generar fases semi-cristalinas rígidas a temperatura ambiente.



Ej.: estructura cristalina primaria (ortorrómbica) del PE

Las cadenas regulares "zig-zag" planares, se disponen en cubos cristalinos que minimizan las distancias entre átomos.



a) Vista lateral.

(b) Proyección de la celda unitaria sobre el plano ab.

5) Relajaciones moleculares lentas

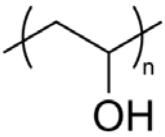
Debido a los enredamientos moleculares, los sólidos se relajan lentamente bajo tensión (es decir, ceden sin romperse). Por ello, para interpretar adecuadamente las respuestas temporales de los materiales poliméricos ante fuerzas externas, es necesario tener en cuenta la escala temporal del movimiento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

Ej.: comportamiento mecánico de la masilla loca ("silly putty")

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

La masilla loca se fabrica mezclando soluciones acuosas diluidas de alcohol polivinílico y de bórax:

PVA



+

Solución acuosa de Bórax:
$Na_2B_40_7$. 10 H_20
↓
$B(OH)_4^{=}$
(Iones borato)

↓ Precipitación y secado

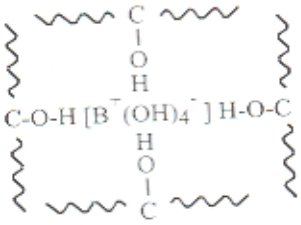


Figure 1.5. Schematic diagram showing the ability of borate ions to form temporary, physical cross-links in PVOH solutions.

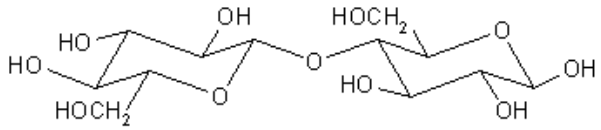
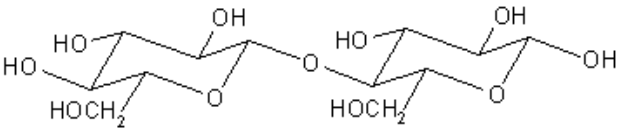
Se forma un gel reversible con puntos de entrecruzamiento no covalentes basados en uniones tipo puentes H.

CLASIFICACIONES DE POLÍMEROS

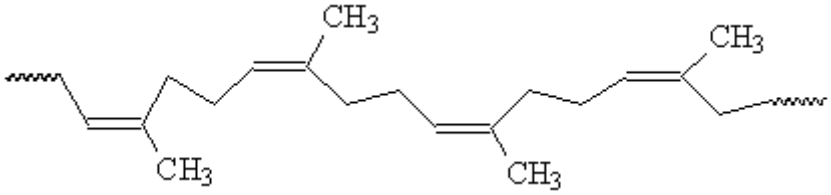
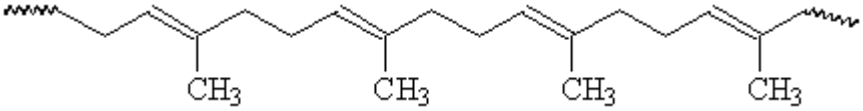
a) Según su Origen (Naturales o Sintéticos)

Polímeros Naturales (o Biopolímeros): son generados por los seres vivos*:*

- Ej. 1: Carbohidratos derivados de la D-glucosa:

Celulosa (insoluble en agua)	cellobiose dimer (two glucose units in cellulose) 
Almidón (parcialmente hidrosoluble e importante alimento)	maltose dimer (two glucose units in starch) 

- Ej. 2: Gomas o Cauchos naturales

Hevea Brasiliensis (poliisopreno 100% 1,4 *cis*)	
Gutta Percha (poliisopreno 100% 1,4 *trans*)	

Polímeros Sintéticos: Son sintetizados por el hombre.

Los 4 más importantes del punto de vista de su vol. de producción son:

- Polietileno (PE): bolsas, revestimiento de cables.
- Polipropileno (PP): sogas, envases.
- Policloruro de Vinilo (PVC): tuberías, película flexible.
- Poliestireno (PS): envases, construcción.
- Polietilén tereftalato (PET): botellas, fibras.

Primer polímero totalmente sintético: resina del fenol-formaldehído o Bakelita® (patentado en 1907).

Polímeros Semi-sintéticos: Materiales derivados de polímeros naturales.

- Ej.: Derivados de la celulosa como el celuloide y el rayon.
  Película de celuloide para cine: nitrato de celulosa plastificado con alcanfor ($C_{10}H_{16}O$). Se inventó en el S XIX (antes que la Bakelita).

b) Según su Uso

Plásticos estructurales (botellas y carcasas plásticas, etc.).
Gomas y Elastómeros (goma de mascar, neumáticos, etc.)
Fibras (hilados de algodón, de lana, de PET, de "Lycra", etc.)
Recubrimientos y pinturas (lacas de resinas vegetales, pinturas al látex, etc.)
Adhesivos, etc.

c) Según su Comportamiento ante el Calentamiento/ Enfriamiento

Termoplásticos: Se funden/ endurecen reversiblemente y se disuelven en solventes orgánicos. Condición necesaria: masa molar finita.

- Ej.: Los 4 polímeros de mayor producción mundial

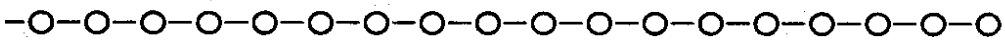
Termoestables: Son infusibles e insolubles. Condición suficiente: poseer masa molar "infinita"; significando esto que las moléculas alcanzan el tamaño del molde de la pieza fabricada.

Resina Termoestabilizable (una mezcla de oligómeros) $\xrightarrow{\text{Calor}}$ Resina Termoestable (un polímero curado)

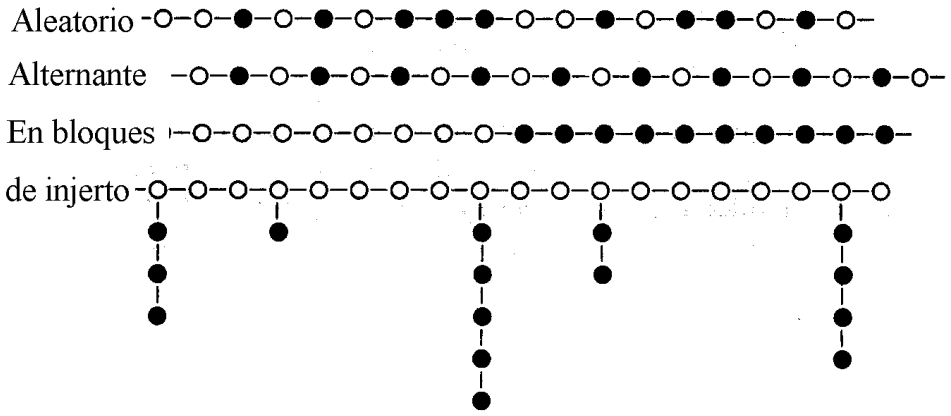
- Resinas de:
  - Fenol-Formaldehído (Baquelita),
  - Urea-Formaldehído,
  - Epoxi, etc.
- Gomas vulcanizadas

d) Según la Naturaleza Química de las Unidades Repetitivas

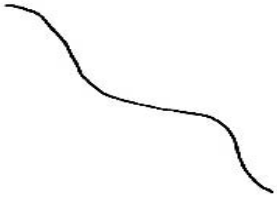
Homopolímeros: todas sus Unidades Repetitivas son de la misma naturaleza química.

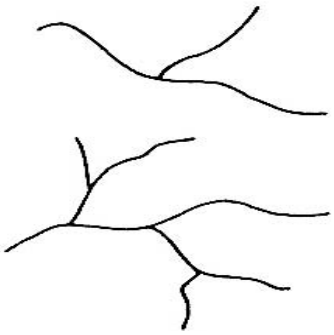


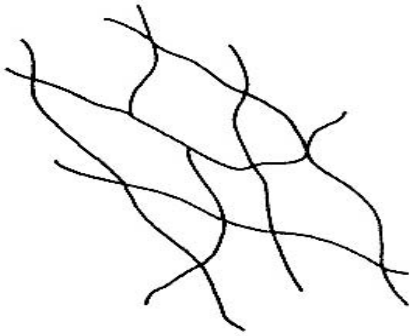
Copolímeros: poseen dos o más unidades repetitivas de distinta naturaleza.



e) Según la Topología Molecular







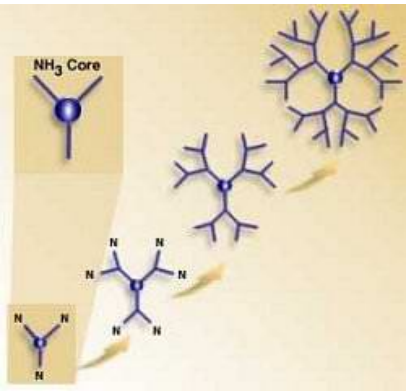
Lineales: Poseen un "esqueleto" lineal, aunque cada unidad repetitiva puede contener sustituyentes laterales cortos.

Con Ramas Largas Aleatorias: Poseen ramas largas que emergen de una cadena principal.

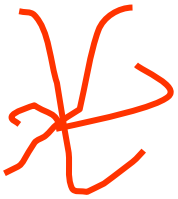
Entrecruzados curados, o vulcanizados: Poseen muchas cadenas interconectadas químicamente entre sí. Forman generalmente *geles*, es decir *redes de masa molar infinita*.

Ramificados Regulares (de masa molar finita):

Dendrímeros



Estrella



f) Según la Carga Eléctrica

Sin Carga Eléctrica: Es el caso más normal; y razón por la cual la gran mayoría de los polímeros sintéticos son aislantes de la electricidad y del calor.

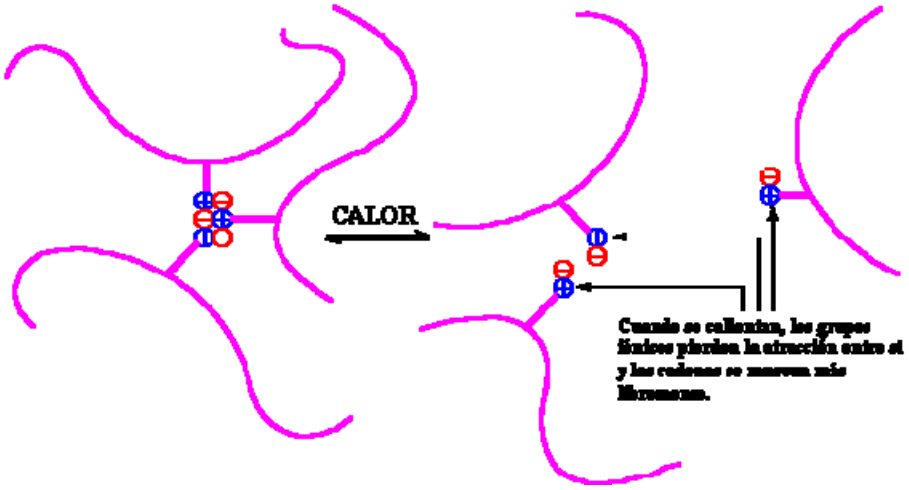
Con Carga Eléctrica:

- Aniónicos (ej.: poli ácido acrílico)
- Catiónicos (ej.: polietil imina)

✓ Polielectrolitos: poseen muchos grupos iónicos y son generalmente solubles en agua.

✓Ionómeros: son copolímeros con pocas cargas eléctricas, y son generalmente insolubles en agua.

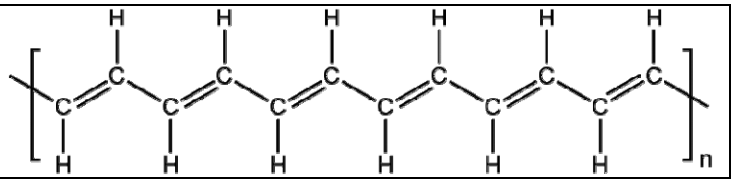
Las cargas de los ionómeros actúan como puntos de entrecruzamiento reversible:



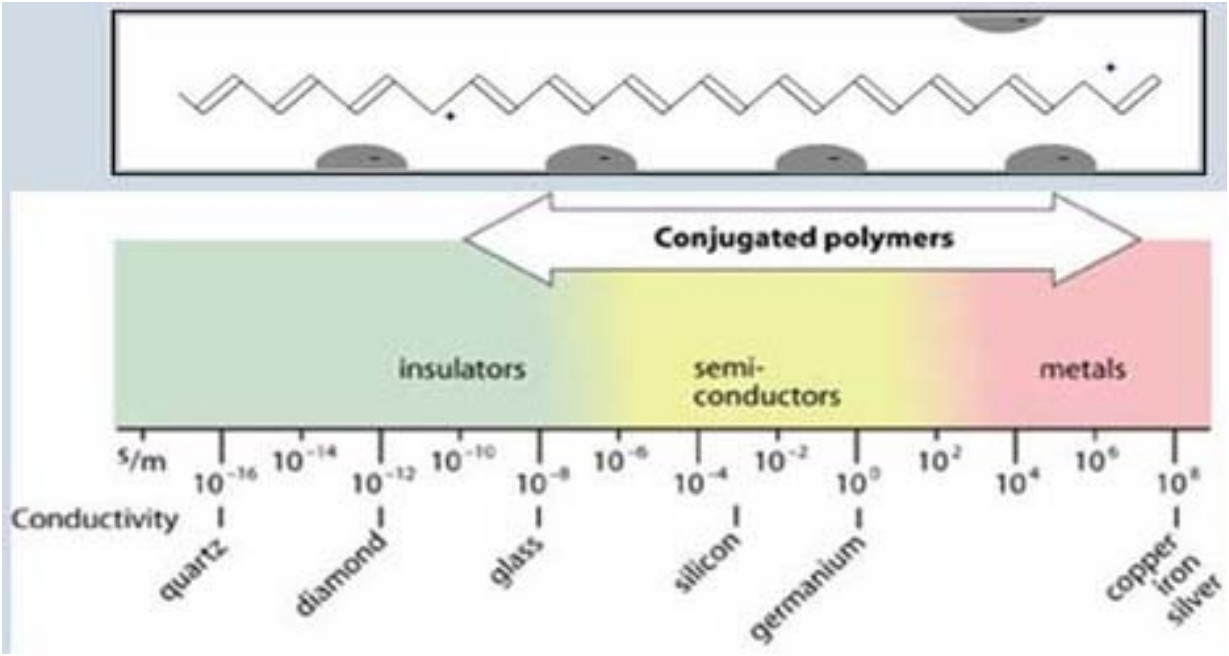
Las membranas semipermeables construidas con ionómeros se denominan membranas selectivas de iones, porque funcionan dejando pasar al agua, pero no a los iones metálicos.

Polímeros Conductores:

Son polímeros conjugados modificados.

El *trans*-poliacetileno sin modificar es un semiconductor (conductividad: $4{,}4\times10^{-3}$ S/m).	

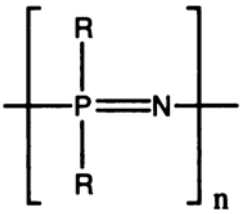
Estos valores se incrementan en varios órdenes de magnitud por: a) oxidación (p-doping) o por reducción (n-doping). También, pueden doparse con Iodo:



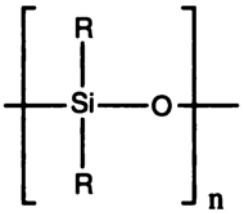
g) Según la Naturaleza Química de la Cadena Principal

Orgánicos: Es el caso más normal.
Inorgánicos: Siliconas (polisiloxanos), etc.

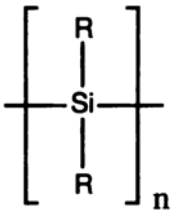
Polifosfacenos



Polisiloxanos



Polisilanos



h) Según la Morfología de Fases

Sistemas Homogéneos (o Amorfos):
Existen pocos ejemplos de materiales que son totalmente homogéneos.

- Homopolímeros atácticos (PS, PMMA, etc.)
- Gomas y elastómeros (caucho natural (NR), etc.)

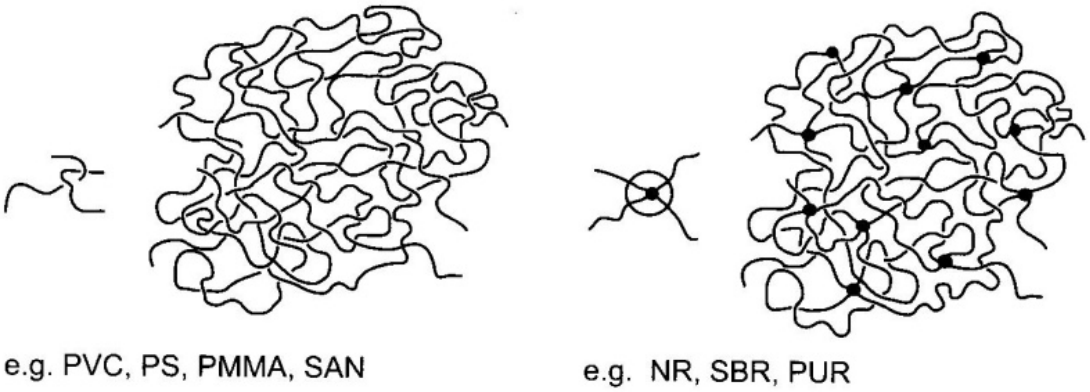


Fig. 4.1: Interpenetrating coil structures
left: amorphous thermoplastics with entangled chains, without cross-linking
right: lightly cross-linked elastomers with cross-linking points

Morfologías Heterogéneas:
Es el caso más común. A continuación, se presentan varios de los muchos tipos de materiales poliméricos heterogéneos.

MATERIALES POLIMÉRICOS HETEROGÉNEOS

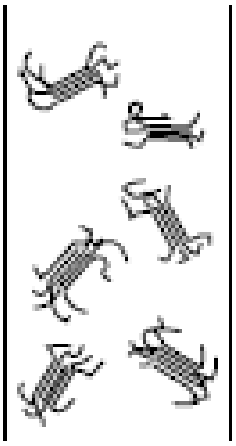
a) Mezclas de Polímeros (“Blends”)

Los materiales obtenidos a partir de mezclas de homopolímeros fundidos son normalmente heterogéneos, de fases incompatibles entre sí. Por ello, poseen baja resistencia mecánica y en general son inservibles del punto de vista práctico.

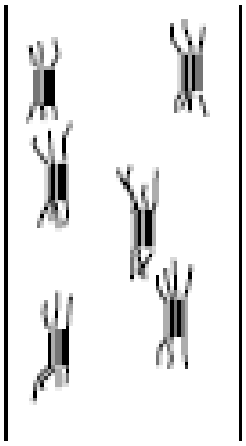
b) Polímeros Semicristalinos

Poseen microdominios cristalinos inmersos en una matriz amorfa.

Cristales desordenados (plásticos)



Cristales ordenados (fibras)



Condición necesaria para la cristalinidad: <u>regularidad molecular</u>, con repetición de segmentos de cadena idénticos en su naturaleza química y estructura topológica.

La irregularidad molecular genera materiales amorfos.

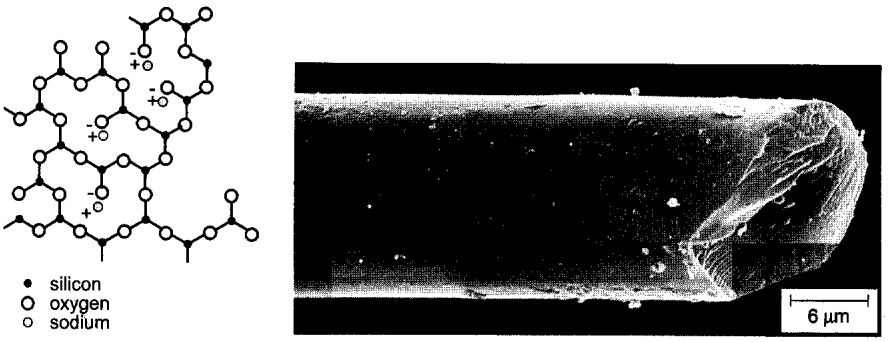
- Ejs:
  i. homopolímeros con distintos isómeros en sus unidades repetitivas; o
  ii. copolímeros de secuencias cortas aleatorias).

c) Materiales Compuestos (“Composites”)

Se procura mejorar la resistencia mecánica de termoplásticos o termorrígidos por agregado de cargas sólidas como el negro de humo, fibras de vidrio, fibras de C, etc.

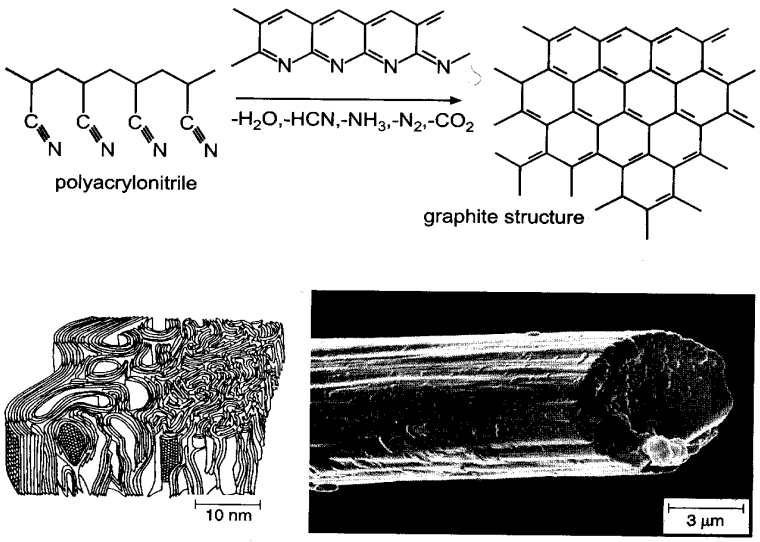
Fibras de Vidrio

Deben ser no cristalinas para mayor resistencia. Se obtienen enfriando rápido por debajo de Tg.



Glass fiber
left: molecular model
right: SEM photograph

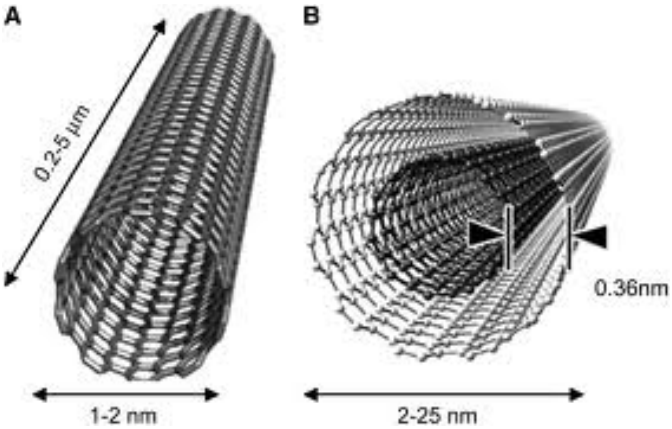
Fibras de C



Carbon fiber: chemical composition, microstructure and SEM photograph

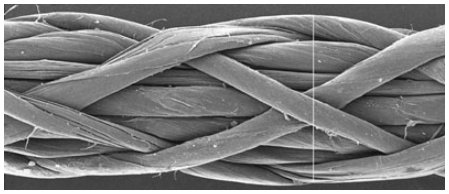
Nanotubos de C("Carbon nanotubes", CNTs)

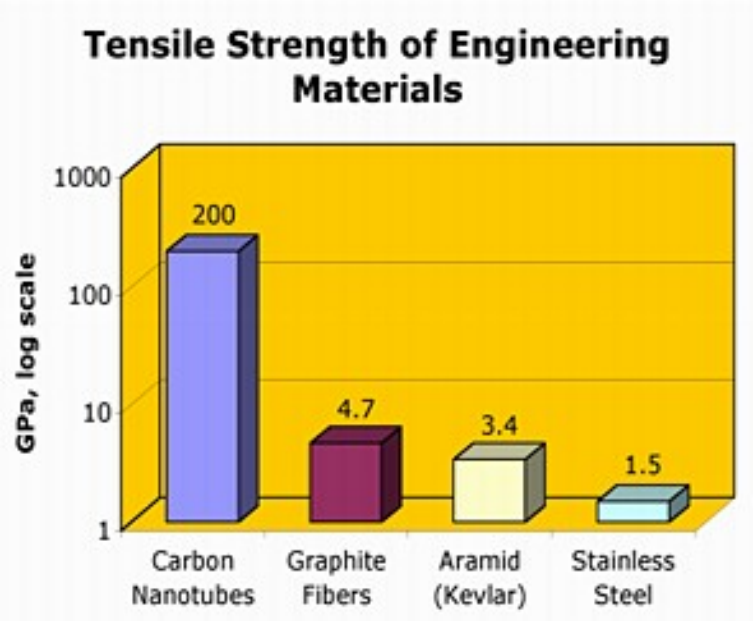
Son alótropos del C, de estructura cilíndrica. Exhiben una resistencia mecánica extraordinaria, e interesantes propiedades como conductores eléctricos y térmicos. Los CNTs encuentran aplicaciones en nanotecnología, óptica, electrónica, en materiales como chalecos antibala, etc.



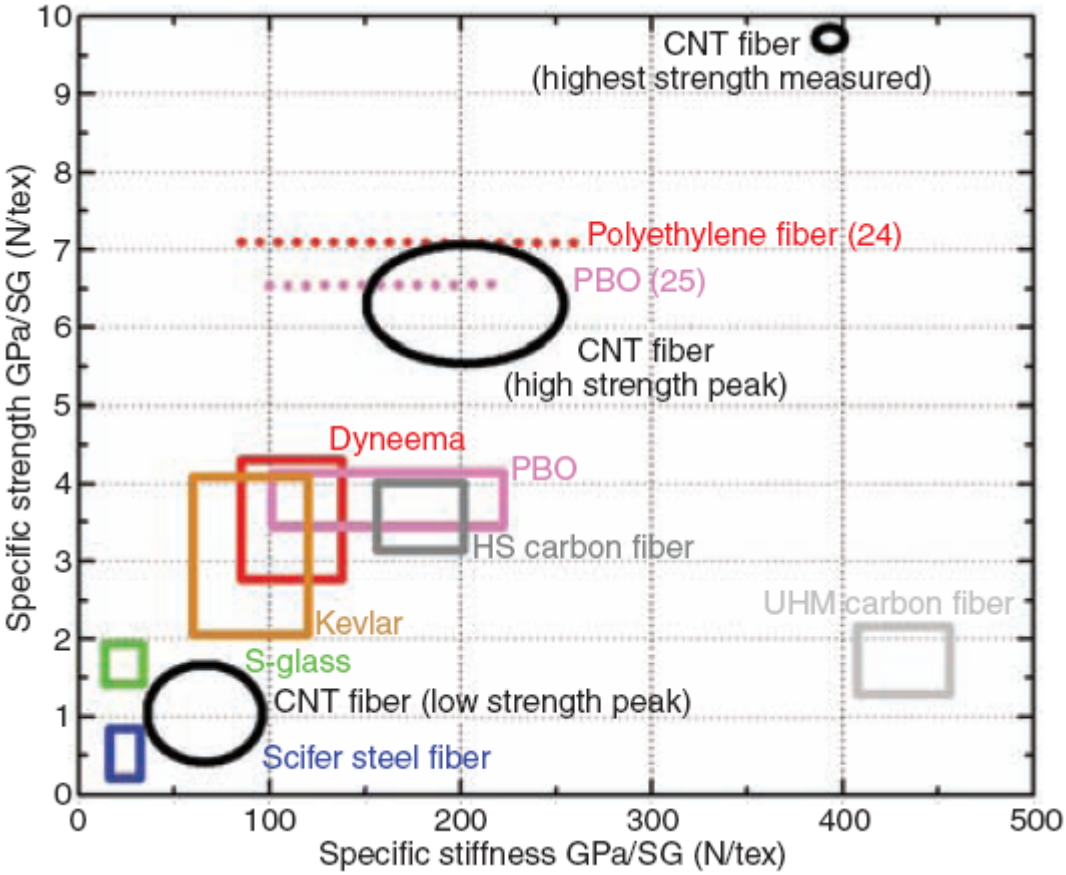
Se han construido CNT's con relaciones Largo:Diámetro de hasta 136.000.000:1. Ej.: Largo: 18 cm, Diámetro: 1/50.000 diám. de un pelo.

Las fibras de nanotubos de C poseen las más altas resistencias tensiles y módulos de Young conocidas.



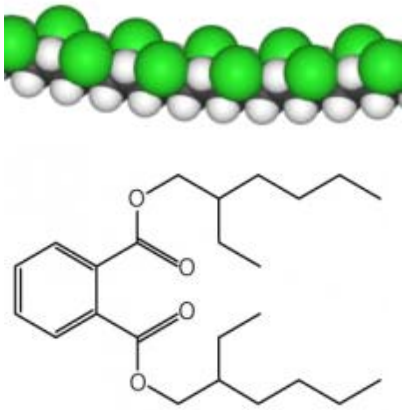


Material	Young's modulus (GPa)	Tensile Strength (GPa)	Density (g/cm^3)
Single wall nanotube	1054	150	1.4
Multi wall nanotube	1200	150	2.6
Diamond	600	130	3.5
Kevlar	186	3.6	7.8
Steel	208	1.0	7.8
Wood	16	0.008	0.6



d) Polímeros con Aditivos Plastificantes Líquidos

PVC plastificado con Dioctil ftalato (DOP): Efecto sobre la Tg



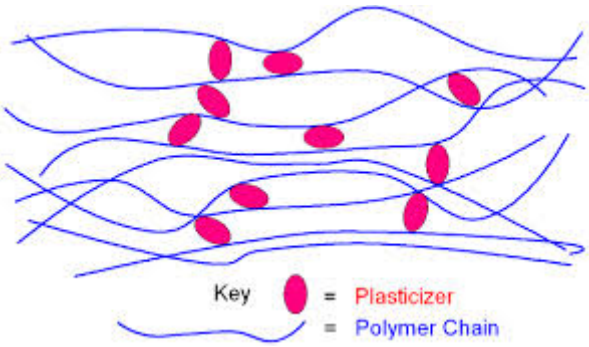
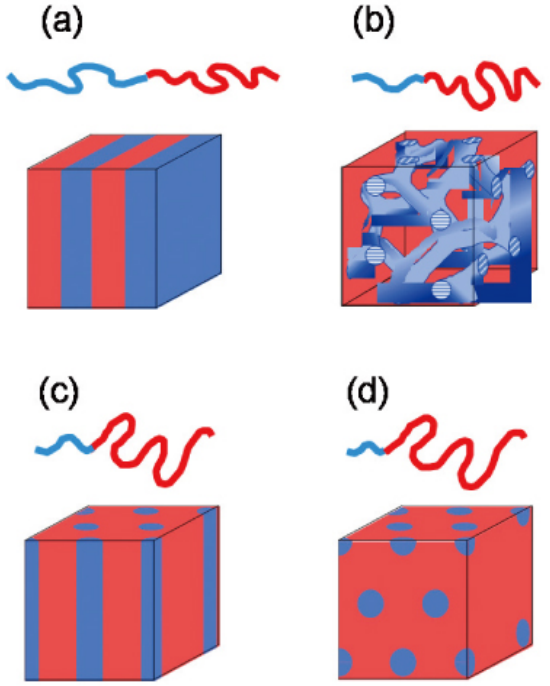


Table 8.4 Variation of T_g of poly(vinyl chloride) with content by weight of dioctyl phthalate (DOP) plasticizer

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

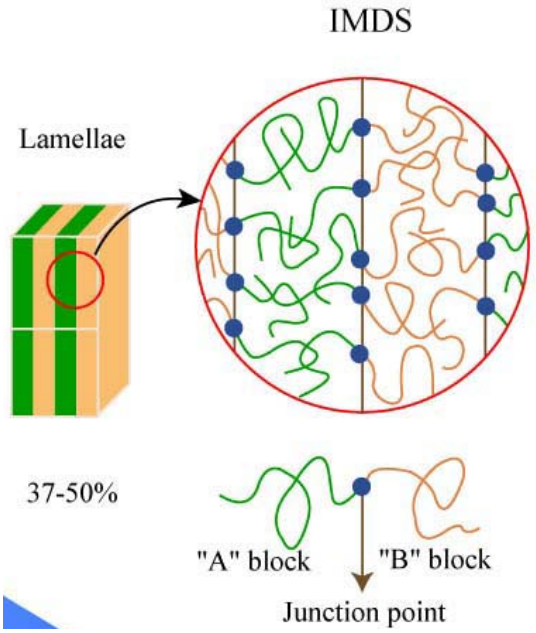
e) Estructuras Autoensambladas de Copolímeros Di- y Tribloque de Cadenas Termodinámicamente Incompatibles entre sí

Ej. 1) Co- o Bipolímero dibloque AB con la l fase roja disminuyendo desde entre 50% en volumen a 10% en volumen.



a Estructura Lamelar.
b Estructura de Doble Giroide (bicontinua).
c Estructura de Cilíndros Dispersos.
d Estructura de Esferas Dispersas.

Disposición molecular en morfología lamelar:

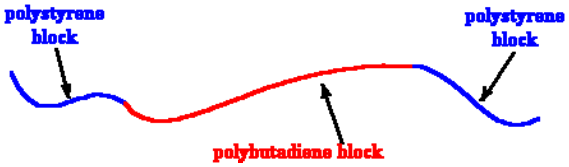


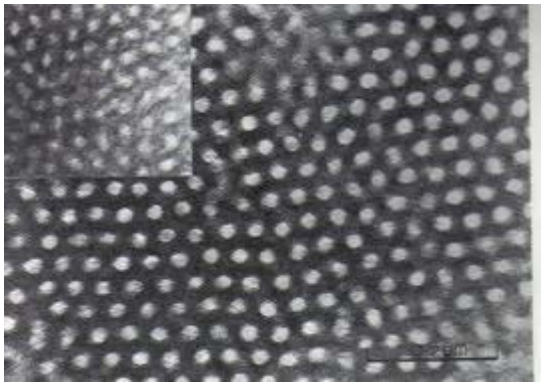
IMDS: Inter-Material Dividing Surface (una interfaz virtual)

Ej. 2) Elastómero Termoplástico SBS

Los Elastómeros Termoplásticos exhiben una fase gomosa continua y fases duras dispersas. Las fases vítreas actúan como puntos de entrecruzamiento físico supramolecular.

- Copolímero tribloque SBS o poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) con alto contenido de butadieno:





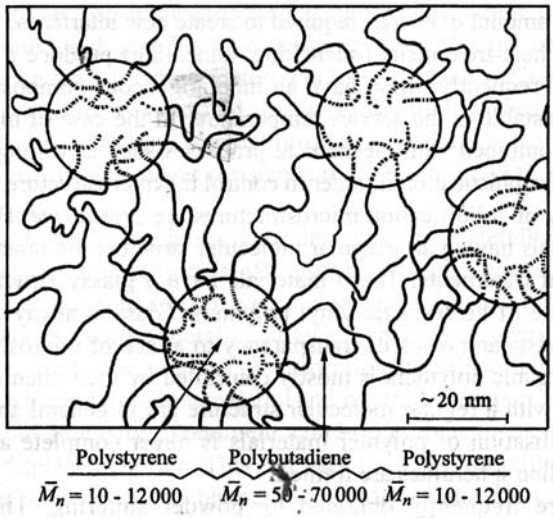
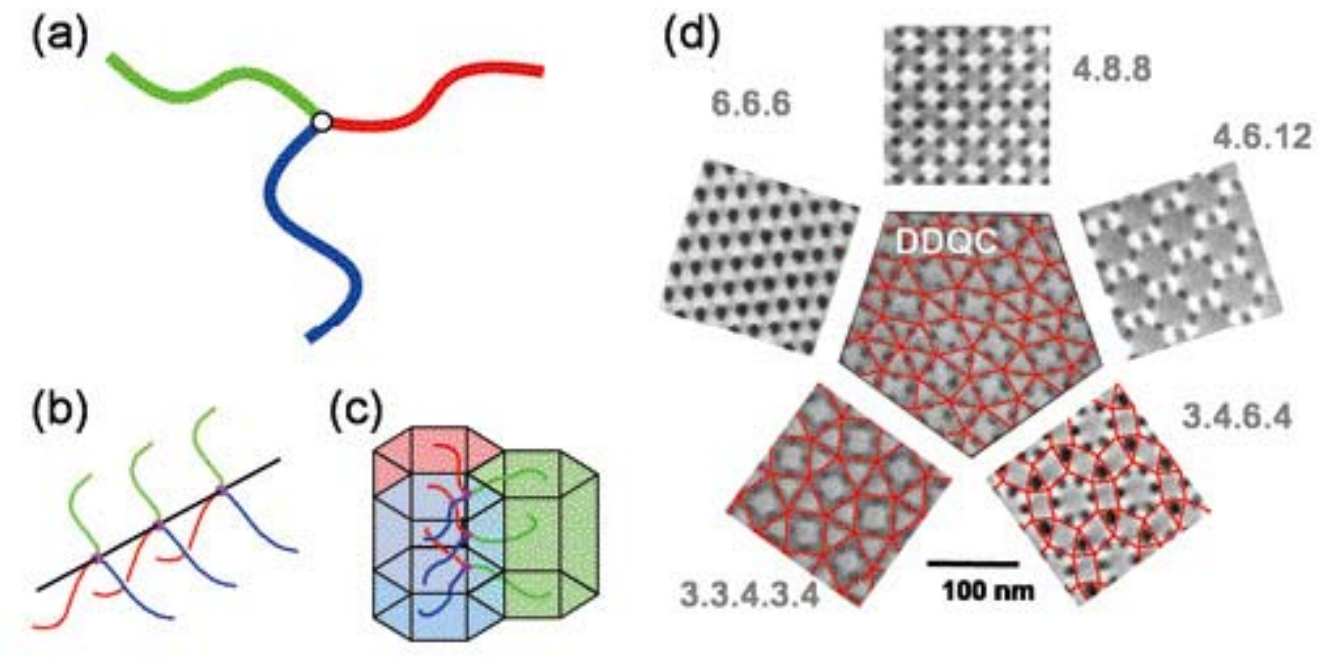


Figure 10.16. Microstructure of tri-block poly(copolystyrene-butadiene-styrene) co polymers, containing approximately 30 wt.% polystyrene (Solid lines represent polybu tadiene blocks (elastomer) and dotted lines, polystyrene blocks from M.Morton,1977).

Estos materiales auto-ensamblados no requieren del proceso de vulcanización y pueden reutilizarse reversiblemente calentándolos por encima de 100 ºC (≈ Tg_{PS}). La goma elastomérica SBS se obtiene por síntesis aniónica en solución. El Bd es de alto 1,4 *cis* (pero no tan alto como el obtenido *via* polimerización Ziegler-Natta).

Ej. 3) Terpolímero estrella tribloque ABC con 3 cadenas iguales e incompatibles



Molecular structure and self-assembly processes of star-shaped copolymers

a Any combination between two (green, red, or blue) block chains is repulsive when they are packed in a small area due to their negative relationships.

b Consequently, the points of union form a line (the black line is to guide the eye and does not exist).

c Self-assembly into cylindrical aggregation structures. Points of union exist only on a line formed by gathering three hexagonal cylinders.

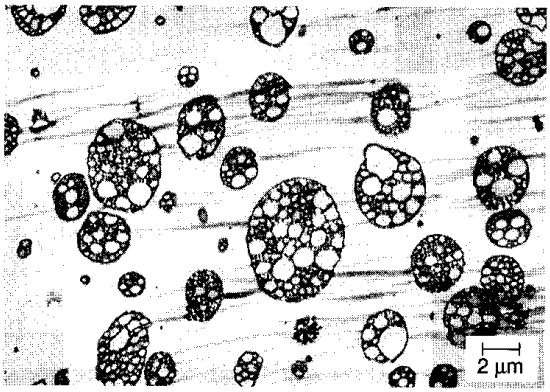
d Cross-sections of tiling structures. Outer five structures represent Archimedean tilings, while the center represents 12-fold symmetrical quasi-crystal tilings.

f) Plásticos de Ingeniería

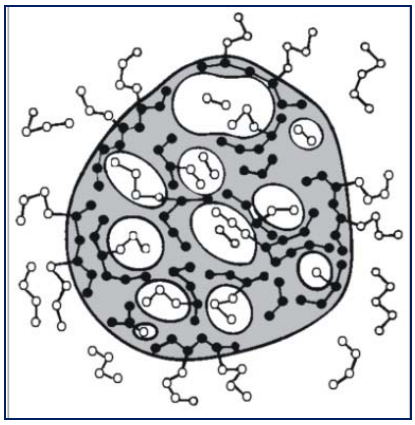
Se procura aumentar la tenacidad de plásticos frágiles como el PS o SAN, por agregado de partículas gomosas (p. ej., de PB). Los polímeros PS y PB son ambos amorfos y sus cadenas son termodinámicamente incompatibles entre sí, por lo que separan en fases.

Caso del PS de alto impacto ("high impact PS" o HIPS):

Es un "blend" de PS (componente mayoritario) con copolímero de injerto de PS sobre PB + pequeñas cantidades de PB homopol. sin injertar.

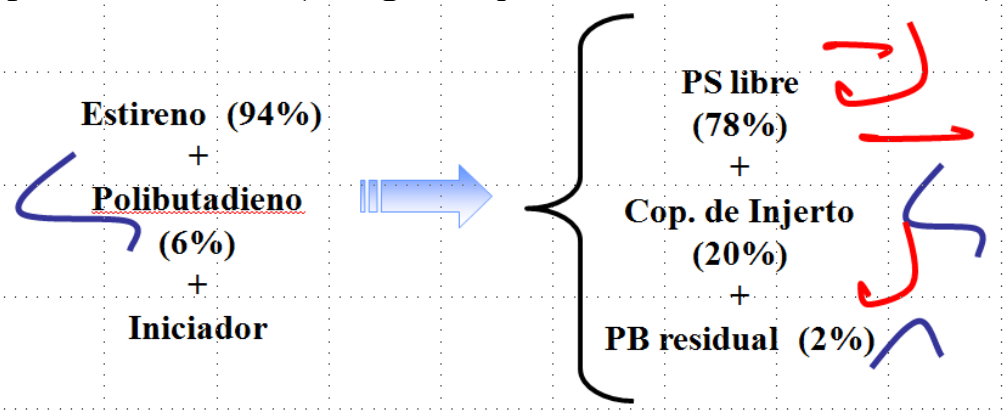


Structure of a solution polymerized high-impact polystyrene (PS-HI) and of the butadiene rubber particles (courtesy BASF)
(TEM of an ultra-thin section, ~ 0.1 µm)



- Círculos blancos: U. rep. estireno
- Círculos negros: U. rep. butadieno

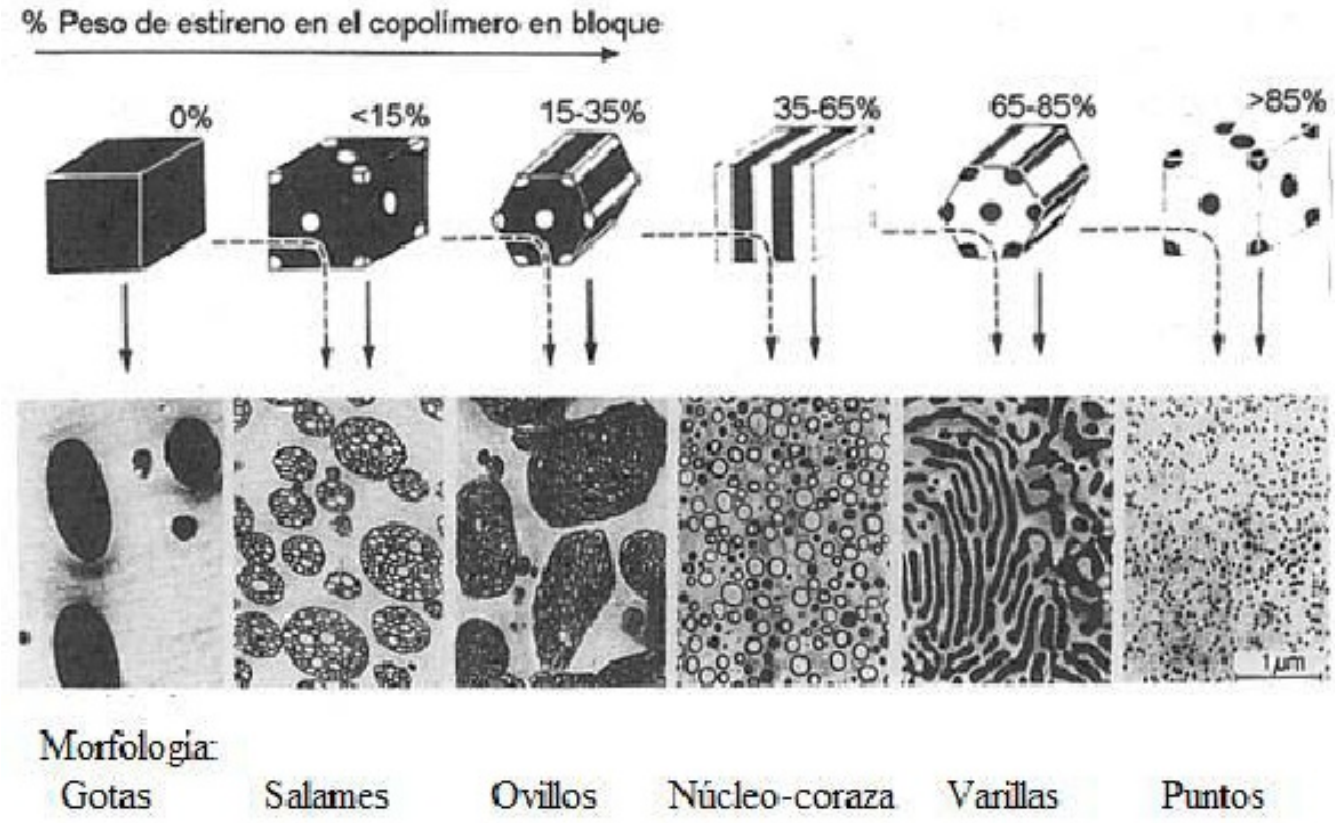
El HIPS de estructura salame se obtiene por polimerización del estireno (un líquido) en presencia de PB (una goma que se disuelve en el estireno):



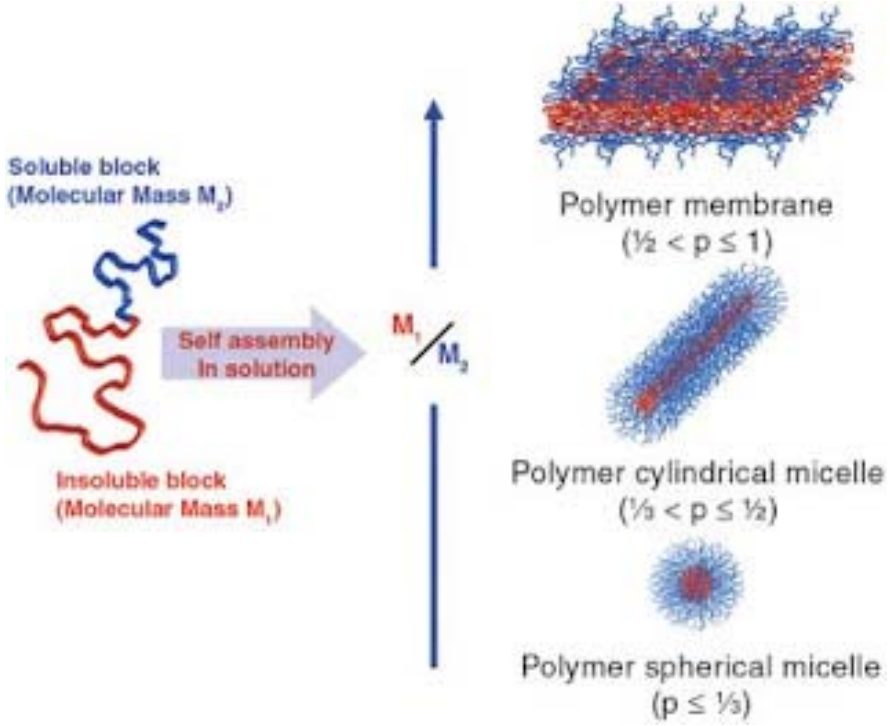
El copolímero de injerto compatibiliza las fases y mejora las características del material con respecto a la de un simple "blend" de PS y PB.

El ABS se produce en forma similar, pero copolimerizando St y acrilonitrilo en presencia de PB. Se obtiene SAN en lugar de PS en la fase mayoritaria.

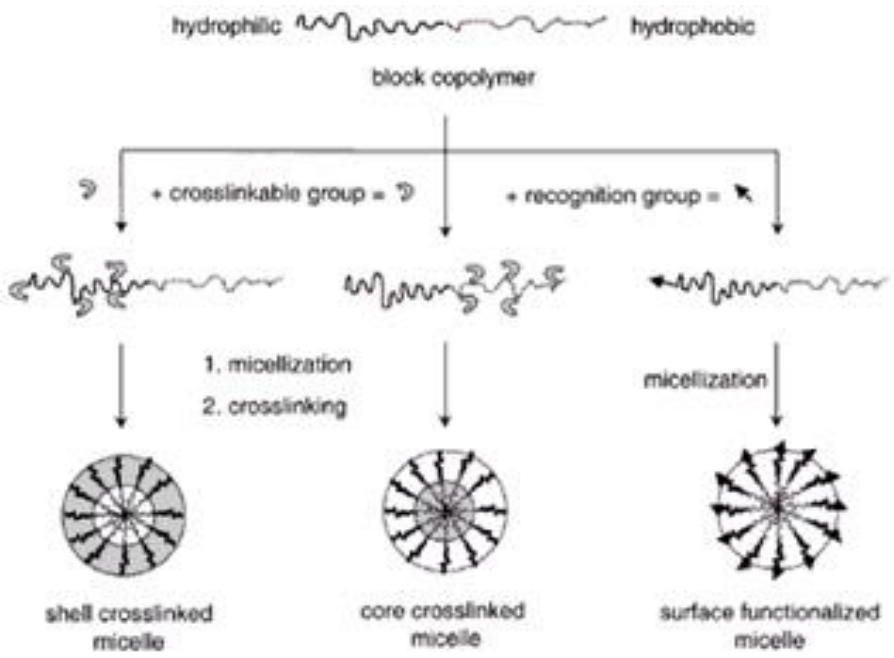
En el HIPS final, deseamos tener entre 10 y 30% de fase goma con respecto al PS mayoritario. Esto también puede lograrse por mezclado de PS con un poli(PB-*co*-PS) de composición variable.
Empleando un copolímero dibloque de St-Bd de 15% de PS se obtiene una estructura salame. En cambio, con copolímeros dibloque de contenidos de PS de 50% o 85%, se obtienen HIPS transparentes, de pequeñas partículas gomosas.



g) Dispersiones acuosas de copolímeros dibloque amfifílicos

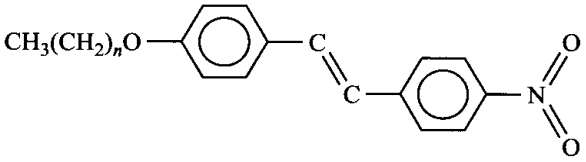


Se pueden sintetizar micelas núcleo-coraza (o “core-shell”) entrecruzadas o funcionalizadas superficialmente



h) Cristales Líquidos

Los cristales líquidos poliméricos (LCP) conforman un subconjunto dentro de los termoplásticos.
Los cristales líquidos no poliméricos son moléculas rígidas y alargadas, con relaciones Largo a Ancho ≈ 6:

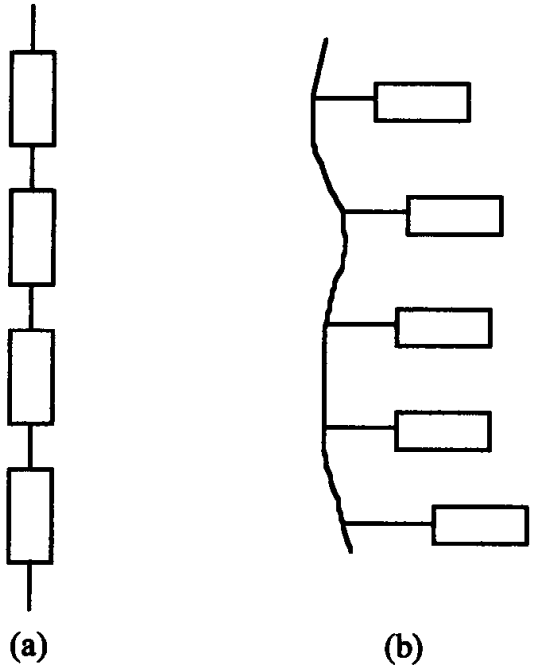


En ciertos rangos de T, estas moléculas tienden a alinearse en forma paralela, pero sin ordenamiento cristalino. Esto genera regiones anisotrópicas que les otorgan propiedades ópticas útiles en pantallas electrónicas, etc.

Los LCPs poseen grupos rígidos incorporados en sus cadenas, y los hay de 2 tipos:

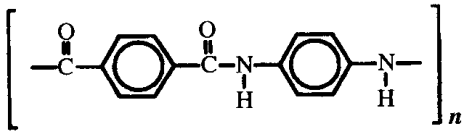
a) con LCs en cadena principal como el Kevlar, son materiales rígidos que soportan altas temperaturas y exhiben grupos de cadenas en paralelo. Permiten producir fibras, películas y objetos moldeados.
b) con LCs en cadenas laterales. Pueden usarse como materiales ópticos no lineales y en “displays” ópticos.

Fig. 1.4 Schematic representations of the principal types of liquid-crystal polymers (LCPs): (a) main-chain LCP and (b) side-chain LCP. The rectangles represent long stiff groups. The other lines represent sections of chain that vary in length and rigidity for different LCPs.



Kevlar ó poli(parafenilén tereftalamida)

Fig. 12.24 The repeat unit of poly(*p*-phenylene terephthalamide), PPTA, from which Kevlar fibres are produced.



El nombre cristal líquido no es muy feliz, porque realmente no se forman cristales, y tampoco son necesariamente líquidos.
Se prefiere hablar de mesofases (porque exhiben un orden intermedio entre el estado líquido desordenado y el cristalino); y sus propiedades se llaman mesomórficas.

Con moléculas pequeñas, existen 2 categorías principales de mesofases según como ellas se generen:

a) *Termotrópicas*. Los cristales líquidos se forman en un fundido en un cierto rango de T, y sin presencia de solvente.
b) *Liotrópicas*. Los cristales líquidos se forman disueltos en solvente.

Dentro de cada categoría, es posible distinguir a su vez, 2 tipos principales de mesofases:

a) *Nemática* (de “hilo”). Muestran tendencia a alinearse en una dirección preferencial, sin formar una fase cristalina verdadera.
b) *Esméctica* (de “sensación jabonosa”). Además de alinearse en paralelo, los extremos de las cadenas tienden a ubicarse en planos paralelos, por lo que se genera una tendencia a formar estructuras en capas.

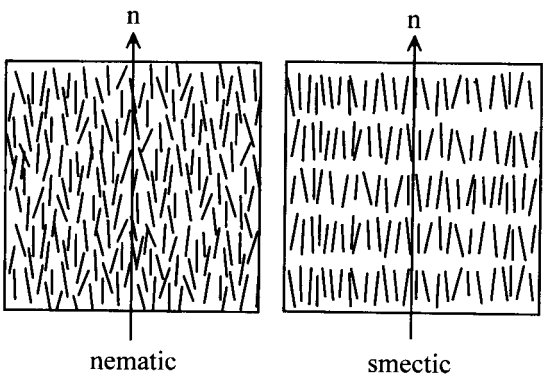


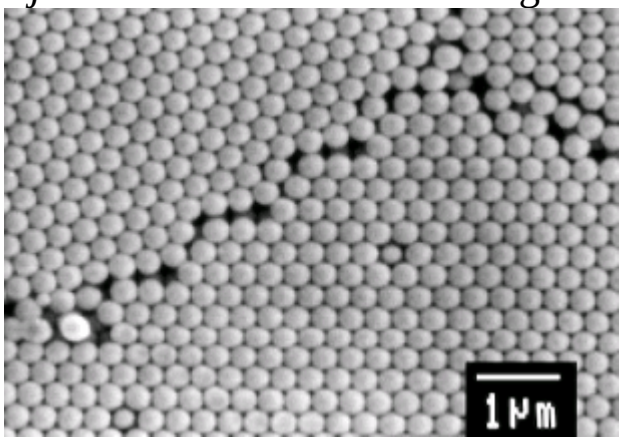
Fig. 12.16 Schematic illustrations of nematic and smectic liquid-crystalline order. The short lines represent long thin rigid molecules.

Los materiales plásticos o fibras construidos con LCPs poseen una extraordinaria resistencia tensil, rigidez y tenacidad, producto de la orientación molecular.
Dicha orientación 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, etc.).

i) Latex Poliméricos

Son dispersiones o emulsiones estables de partículas poliméricas en un medio acuoso. Pueden ser:
a) naturales (exudado de *Hevea Brasiliensis*); o
b) sintéticos (emulsión del caucho SBR, pintura de poliacetato de vinilo, etc.).

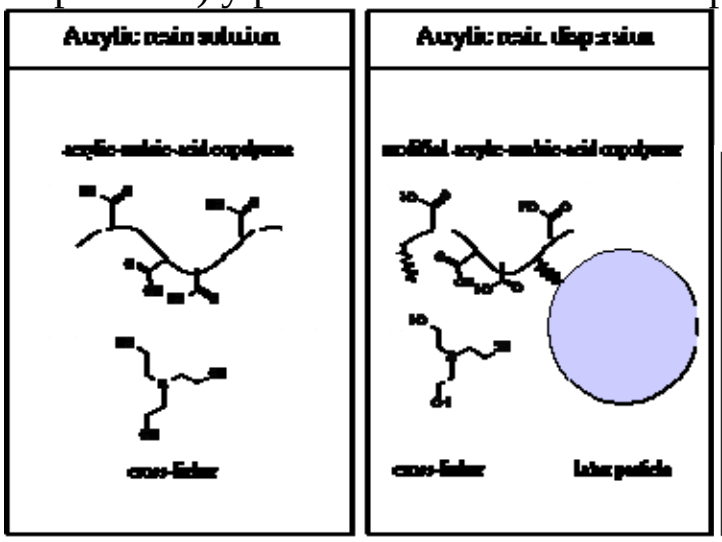
Ej.: SEM de latex acrílico congelado, de diámetro 250 nm



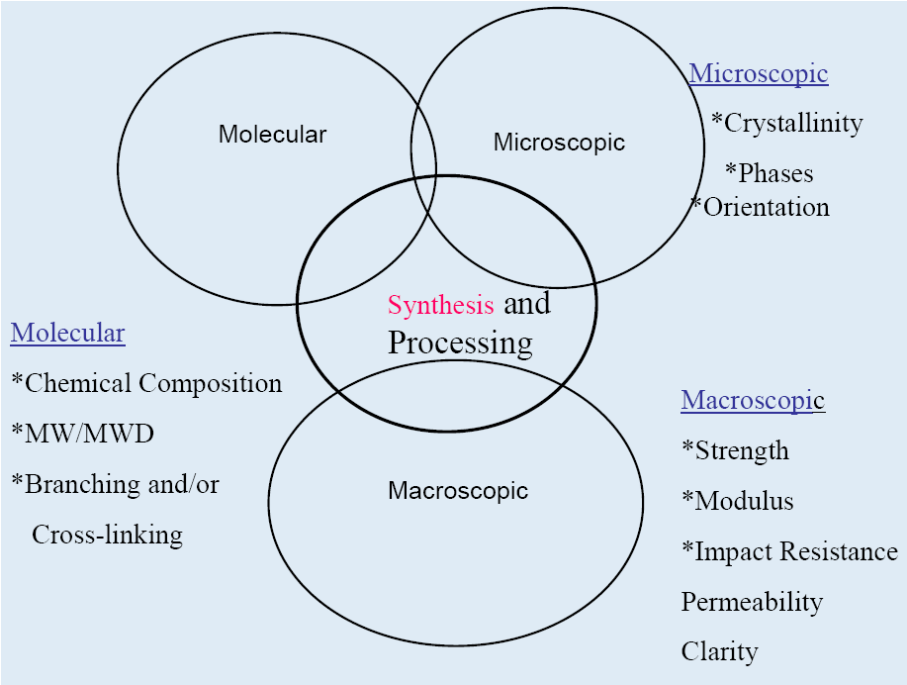
Acrylic binders for paints and coatings are supplied both in solvent and water. Waterborne acrylic polymers are the binders (or resins) used in the manufacture of waterborne acrylic coatings, also known as acrylic latex coatings. They are solid, plastic-like synthetic materials that are dispersed as microscopic particles in water. The dispersion is a milky-white liquid called a "latex" because it is reminiscent of natural latex from the rubber tree.

The polymer particles can be of various shapes, but are usually spherical, as shown in the picture below of a freeze-dried sample. The particles are extremely small, with diameters typically in the range of 50 to 500 nanometers. The process by which a waterborne acrylic coating forms a film is quite different than that of a solventborne coating. When the liquid (mostly water) in the acrylic paint evaporates, the microscopic particles of latex binder and pigment that remain on the painted surface come closer together. As the last vestiges of liquid evaporate, capillary action draws the binder particles together, causing them to fuse and bind the pigment into a continuous, flexible film that will be water resistant when dry. This process of film formation is called coalescence.

Las pinturas son mezclas de polímeros con compuestos entrecruzantes que pueden estar en solución o en forma de latex. Luego de aplicadas, se pretende formar un film resistente por evaporación del agua (como solvente o como dispersante) y posterior curado a alta temperatura.



Form Factor	Aqueous Solutions	Aqueous Dispersions (High-Tg Latex (100C))	Aqueous Dispersions (Low-Tg Latex (25C))
Temperature for Film Formation	Room Temperature	Room Temperature	Room Temperature
Stiffness (Cured at 180C for 30 s)	++	+	0
Flexibility (Cured at 180C for 30 s)	0	+	++
Hydrolytic Stability (Cured at 120C for 30 s) (Cured at 180C for 30 s)	- ++	+ ++	+ ++

* * *

Las Propiedades de los Polímeros (Moleculares, Microscópicas y Macroscópicas) quedan determinadas por las Etapas de Síntesis y Procesamiento