# **B.03) ESTRUCTURA/ PROPIEDADES (INTRODUCCIÓN)**

# Características que diferencian a los polímeros de los compuestos de baja masa molar

- <u>"Entreveramiento" de cadenas:</u> los materiales poliméricos mantienen su forma aún en cauchos no vulcanizados donde ocurren rápidos movimientos de pedazos grandes de cadena. Sin embargo, el material no fluye porque la probabilidad que todos los átomos se muevan en la misma dirección es nula.
- <u>Suma de fuerzas intermoleculares</u>, por lo cual aún polímeros no polares de cadenas regulares pero con bajas atracciones intermoleculares (como el PE), generan sólidos semi-cristalinos resistentes.
- Relajaciones moleculares lentas, por lo que es necesario tener en cuenta la escala temporal del movimiento ante fuerzas externas.

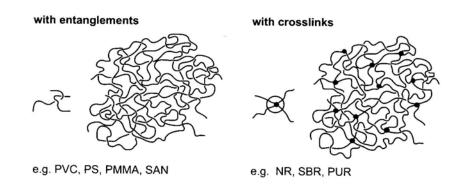


Fig. 4.1: Interpenetrating coil structures

left: amorphous thermoplastics with entangled chains, without cross-linking

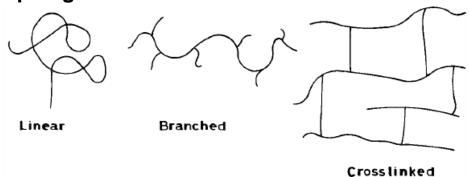
right: lightly cross-linked elastomers with cross-linking points

#### Masa Molar y Estados Físicos

**Table 3.1** Change of State with Molecular Size for the Alkane  $[C_nH_{2n+2}]$  Series

No. of Carbon Atoms	Molecular State
1	Methane — boiling point –162°C
2–4	Natural gas — liquefiable
5-10	Gasoline, diesel fuel — highly volatile, low viscosity liquid
$10-10^2$	Oil, grease — nonvolatile, high viscosity liquid
$10_2 - 10^3$	Wax — low melting solid
$10^3 - 10^6$	Solid — high strength

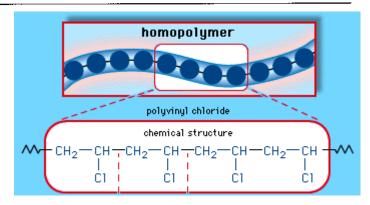
# Tipos de Topologías Moleculares



# Homo- y Copolímeros

	Schematic Structure	Designation
Homopolymer	A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-	Poly(A)
Alternating copolymer	A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A	Poly(A-alt-B)
Random copolymer	A-A-A-B-A-A-B-B-A-A-B-B-B-B-	Poly(A-co-B)
Block copolymer	$-(A)_{m}-(B)_{n}-$	Poly(A-block-B)
Block copolymer	$-(\mathbf{A})_{m}-(\mathbf{B})_{n}-(\mathbf{A})_{p}-$	Poly(A-block-B-block-A)
Graft copolymer	-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A	Poly(A-graft-B)

## • Homopolímero



#### • Copolímero aleatorio

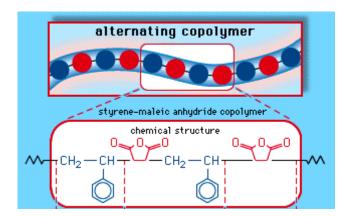
Las secuencias cortas aleatorios generalmente impiden la separación en 2 o más fases (ej.: cauchos SBR y NBR). styrene-butadiene copolymer

chemical structure

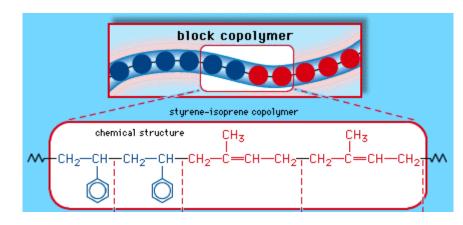
CH2—CH—CH2—CH—CH2—CH—CH2—CH2—CH

Poli(cloruro de vinilo-*co*-acetato de vinilo) en discos "vinílicos"

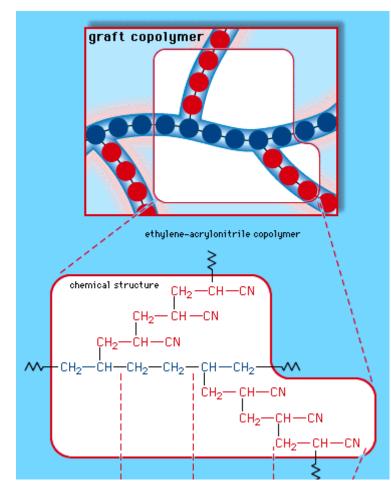
Copolímero alternante



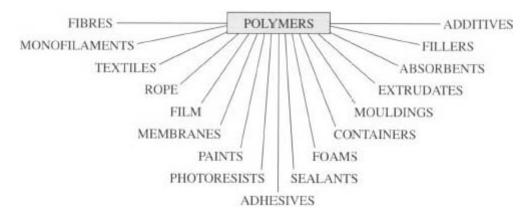
• Copolímero dibloque



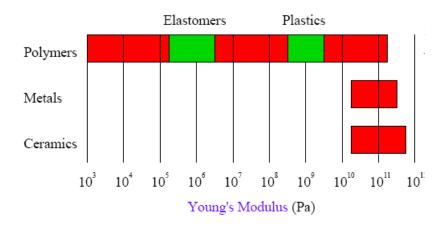
• Copolímero de injerto



# Aplicaciones según los materiales poliméricos que generan

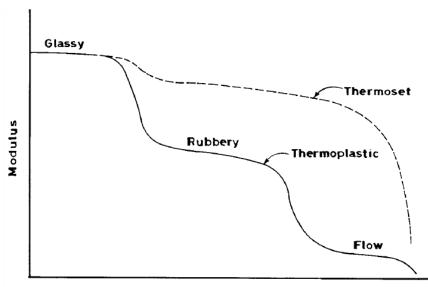


### Dureza/ Blandura de polímeros, metales y cerámicos



# a) MATERIALES AMORFOS

Módulo elástico a distintas T

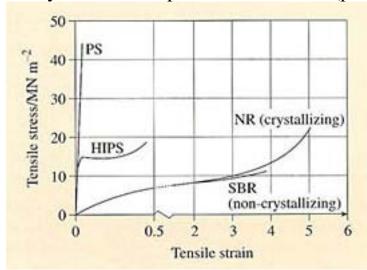


#### Temperature

Cualquier polímero amorfo no entrecruzado se comporta como:

- un material rígido y quebradizo a T lo suficientemente baja (< Tg); y
- una goma blanda o un líquido a T lo suficientemente alta (> Tg).

Ensayo tensil de 4 polímeros amorfos (plásticos y elastómeros):

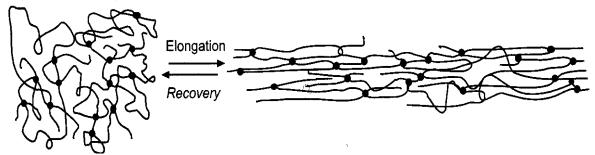


Si bien todos los polímeros mostrados son amorfos, el caucho natural vulcanizado (NR) es cristalizable (reversiblemente) bajo tensión; lo que explica su mayor tensión de rotura (resistencia tensil o "green strength") con respecto al SBR vulcanizado (un copolímero aleatorio que por lo tanto no es cristalizable bajo tensión).

Si no se indican valores de la masa molar o la T, entonces deberá entenderse que se trata de un <u>alto polímero</u> (p. ej: Mn > 40 KDa) a <u>T ambiente</u> (25 °C).

#### **Elastómeros**

Los elastómeros son los únicos materiales conocidos que permiten grandes deformaciones (de hasta 1000%), con recuperación rápida y reversible de su forma (elasticidad).



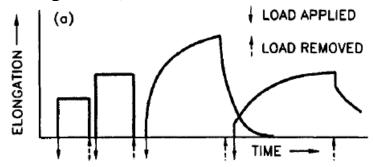
Para que una goma sea además un <u>elastómero</u>, deberá estar <u>entrecruzada</u>, <u>curada o vulcanizada</u>. Los puntos de entrecruzamiento evitan el <u>deslizamiento molecular irreversible</u>, como ocurre por ejemplo cuando se estira una goma de mascar.

• Vulcanización del caucho natural:

Un elastómero se deforma rápidamente ante pequeñas tensiones.

Comportamiento de un elastómero ante cargas tensiles del tipo escalón a:

- T >> Tg (primeros 2 gráficos); y
- $T \approx Tg$  (últimos 2 gráficos).



Requisitos para que una goma base (de masa molar finita) pueda transformarse en un elastómero (de masa molar infinita):

- $T_{uso} >> Tg$ ;
- alta flexibilidad de cadena (pequeñas energías de deformación generan importantes cambios conformacionales);
- bajas fuerzas intermoleculares (\Rightarrow cadenas hidrocarbonadas con pocos grupos polares, sin puentes de H ni grupos iónicos).
- polímero no cristalizable

# Tipos de Polímeros según sus Estructuras Moleculares y Propiedades Mecánicas

**Termoplásticos**: Poseen funden/ masa molar finita, se endurecen reversiblemente y se pueden disolver en solventes orgánicos.

Polietileno

Polipropileno

**PVC** 

Poliestireno

**PET** 

**Nylon** 

**Termoestables:** Poseen masa molar infinita, son infusibles e insolubles. Ejs.:

Resina de Fenol-Formaldehído (Baquelita)

Resina de Urea-Formaldehído

Resina de Melamina-Formaldehído

Resinas Epoxi

Elastómero Termoplástico: Fase continua gomosa + fases dispersas duras que actúan como puntos de entrecruzamiento supramolecular no químico.

• Ej. de elastómero termoplástico: copolímero tribloque SBS o poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) con alto contenido de butadieno:

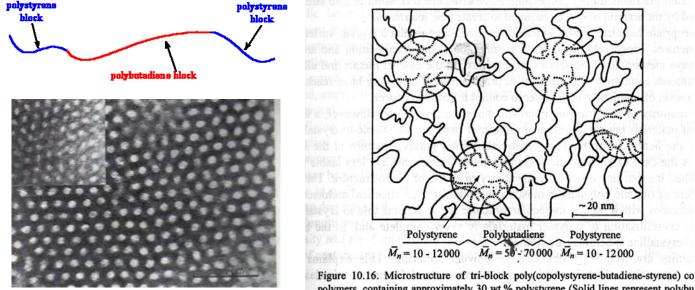
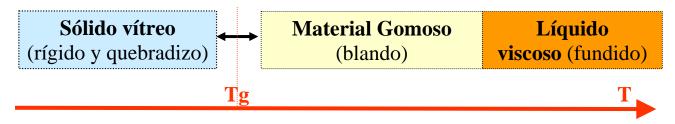


Figure 10.16. Microstructure of tri-block poly(copolystyrene-butadiene-styrene) copolymers, containing approximately 30 wt.% polystyrene (Solid lines represent polybutadiene blocks (elastomer) and dotted lines, polystyrene blocks from M.Morton,1977).

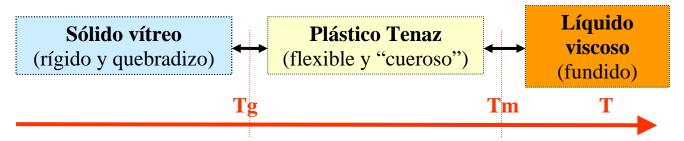
Estos materiales auto-ensamblados funcionan como elastómeros sin requerir vulcanización y pueden además ser reutilizados reversiblemente si se los calienta por encima de 100 °C ( $\approx$  Tg<sub>PS</sub>).

## b) MATERIALES SEMICRISTALINOS: Tg y Tm en altos polímeros

a) Pol. Amorfo: sólo exhibe una Tg



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





En Tm: se funden las fases cristalinas.

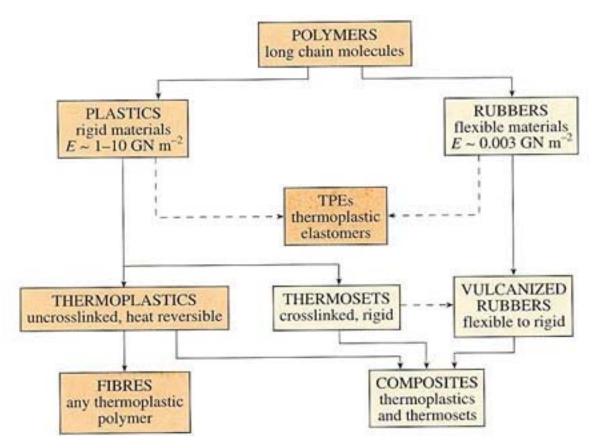
Etapa de cristalización: en el rango Tg < T < Tm.

(A T < Tg, no se pueden formar cristales porque están impedidos los movimientos segmentales; a T > Tg, la E cinética de vibración de los átomos impide que permanezcan empacados en cristales.)

Entre Tg y Tm, los plásticos semicristalinos contienen una fase amorfa gomosa y otra semicristalina más dura y densa. Los microcristales también actúan como puntos de entrecruzamiento físico.

En <u>altos polímeros</u>, tanto Tg como Tm se hacen independientes de la masa molar. (Los <u>oligómeros</u> exhiben menores Tg y son más cristalinos.)

Tipos posibles de termoplásticos: a) amorfo de  $Tg > T_{ambiente}$ ; b) semicristalino de  $Tm > T_{ambiente}$ ; o c) semicristalino de Tg y  $Tm > T_{ambiente}$ .



#### Propiedades que son afectadas por la presencia de microcristales

- Pérdida de Transparencia (Opacidad)
- Aumento de Densidad
- Mejores propiedades mecánicas (rigidez, tenacidad, resistencia tensil, etc.)
- Insolubilidad en solventes (el PE no se disuelve en hidrocarburos)

Table 8.2 Main differences in bulk properties of the same polymer in predominantly isotactic or atactic forms

Isotactic	Atactic
Higher density Higher softening temperature Translucent/opaque	Less brittle Lower impact strength Optically transparent
More rigid Less soluble in organic solvents Fibre-producing potentials	en e la locación de l Locación de la locación de la

En ausencia de tacticidad, mejoran las propiedades de elasticidad y de transparencia.

Table 8.1 Densities of polymers in bulk and in crystalline and amorphous regions

Polymer	Density (kg dm <sup>-3</sup> )		
·	Typical bulk	Crystalline	Amorphous
Polyethylene (LDPE)	0.91-0.93		
Polyethylene (LLDPE)	0.93-0.94		•
Polyethylene (HDPE)	0.95-0.96	1.00	0.855
Polyethylene (VLDPE)	0.90-0.905		
Poly(ethylene terephthalate)	1.41	1.455	1.335
Poly(tetrafluoroethylene)	2.19	2.302	2.000

Grado de Cristalinidad:

$$\phi = \frac{Volumen\ fase\ cristalina}{Volumen\ total}$$

 $P_c$  = Propiedad en fase cristalina

 $P_a$  = Propiedad en fase amorfa

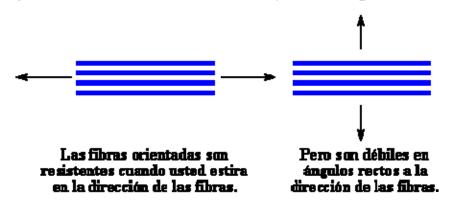
 $P_m$  = Propiedad media

$$P_m = \phi P_c + (1 - \phi) P_a$$
$$\phi = \frac{P_a - P_m}{P_a - P_c}$$

Requerimiento para la semicristalinidad: <u>regularidad molecular</u>, con repetición de segmentos de cadena idénticos en cuanto a su naturaleza química y estructura molecular. (La irregularidad molecular en homopolímeros y/o la presencia de secuencias cortas en copolímeros aleatorios genera materiales amorfos.)

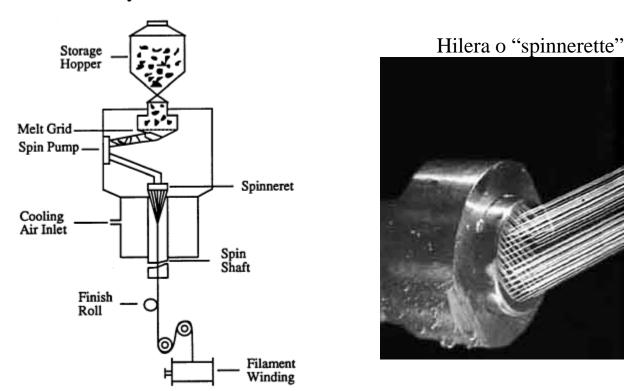
Excepción: El PAN radicalario es atáctico pero posee Tm por ordenamiento de los pequeños grupos laterales (−C≡N) altamente polares.

Las <u>fibras</u> son generalmente semi-cristalinas y anisotrópicas:



• Ej.: fabricación de fibras de PET por hilado en seco (o "dry spinning"): Se procesa directamente el polímero fundido (sin requerir eliminar ningún solvente) por extrusión elongacional por estiramiento.

Al salir de la hilera, los filamentos son amorfos, pero con moléculas alineadas en la dirección del flujo. Al enfriar a T entre Tg y Tm, tienden a formarse microcristales esferulíticos que son reorientados en la dirección de la fibra por estiramiento y retorcimiento de los filamentos.

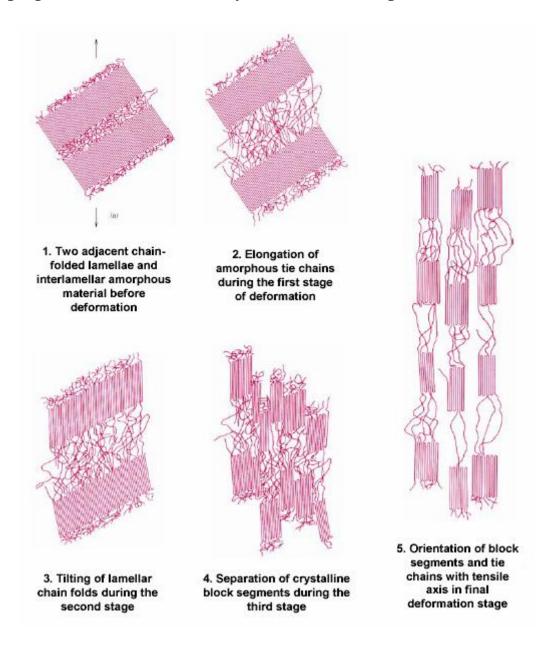


 $\lambda$  = Relación de Estiramiento ("Draw Ratio")

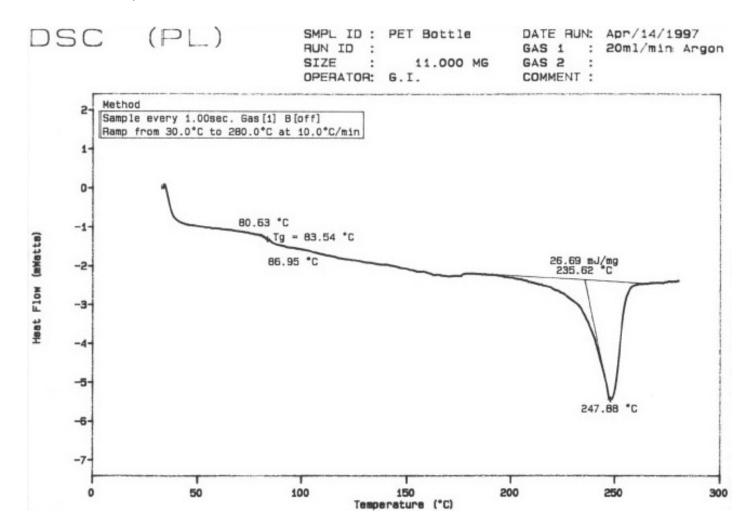
 $=\frac{\acute{a}rea\ transversal\ material\ estirado}{\acute{a}rea\ transversal\ inicial}=\frac{velocidad\ giro\ 2a\ rueda}{velocidad\ giro\ 1a\ rueda}$ 

Reorientación de microcristales por "cold drawing" (estiramiento en frío) a Tg < T < Tm.

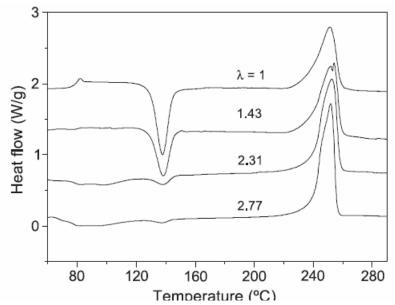
Cristalización inducida la en la dirección del estiramiento (por giro y recristalización de los microcristales originales). Finalmente las lamellas resultan perpendiculares a la fibra, y se unen entre sí por secciones amorfas:



 Calorimetría Diferencial de Barrido ("Differential Scanning Calorimetry" o DSC) de una fibra cristalina de PET



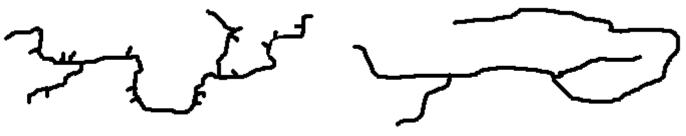
• DSC de un filamento de PET estirado a 40 °C con distintos  $\lambda$ :



Sin estiramiento ( $\lambda = 1$ ), el material es totalmente amorfo y cristaliza a 140 °C (Tg  $\approx 80$  °C). Con alto estiramiento ( $\lambda = 2,77$ ), el material cristaliza totalmente y se observa sólo el pico de fusión a Tm  $\approx 250$  °C.

#### Regularidad Molecular y Cristalinidad

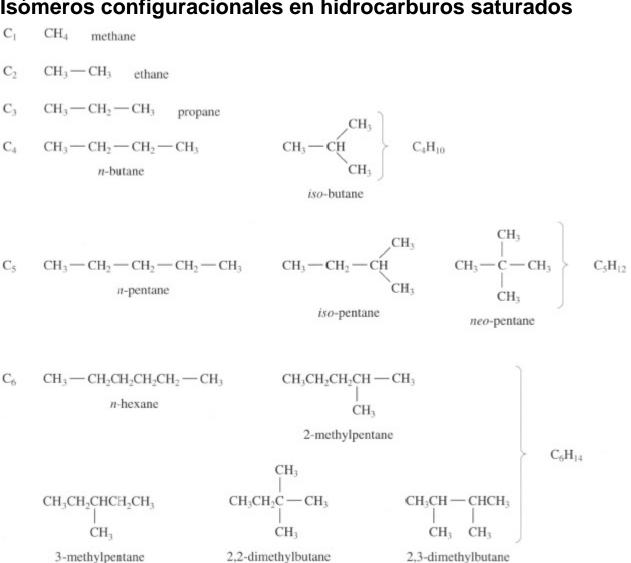
El polietileno es altamente cristalino porque las cadenas son muy regulares y exhibe relativamente pocas ramificaciones.



LDPE: es menos cristalino por el mayor número de ramas cortas, que rompen la regularidad del cristal.

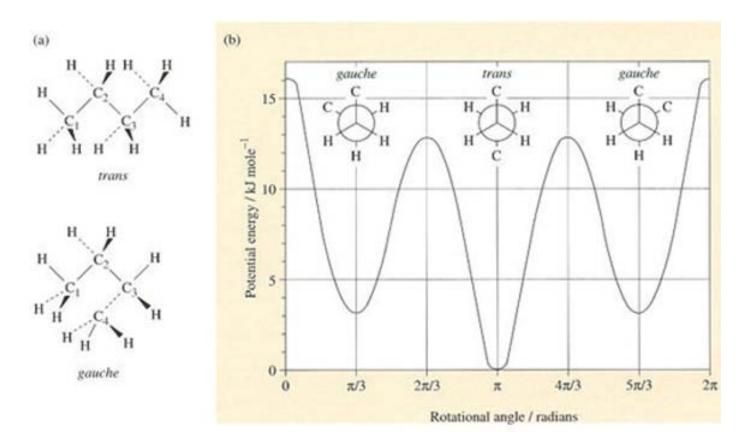
HDPE: muy cristalino.

#### Isómeros configuracionales en hidrocarburos saturados



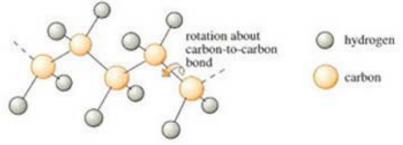
Los 3 primeros alcanos no tienen isómeros configuracionales. Pero con n > 4, el número de configuraciones aumenta explosivamente con n.

Isomerismo rotacional del n-butano y energías potenciales mínimas de sus conformaciones estables trans y gauche:



Análogamente, la conformación de mínima energía del PE corresponde a la estructura regular todo *trans* o zig-zag planar.

Isomerismo rotacional en una cadena de polietileno:

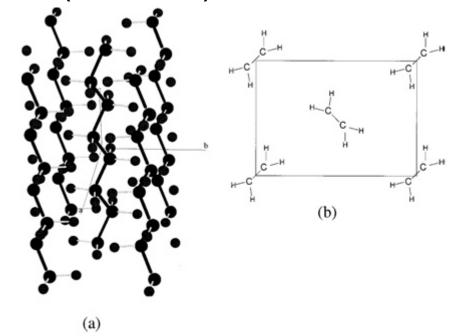


Veamos ahora las estructuras cristalinas resultantes.

# Estructura cristalina primaria (ortorrómbica) del PE

Las cadenas regulares se disponen en cubos cristalinos que minimizan las distancias entre ellas

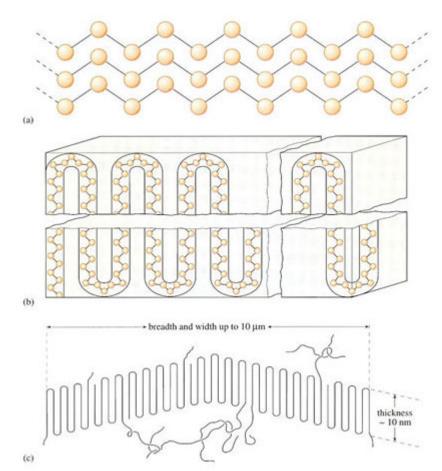
- (a) Vista lateral
- (b) Proyección de la celda unitaria sobre el plano ab.



# Estructura cristalina secundaria (lamelar) del PE

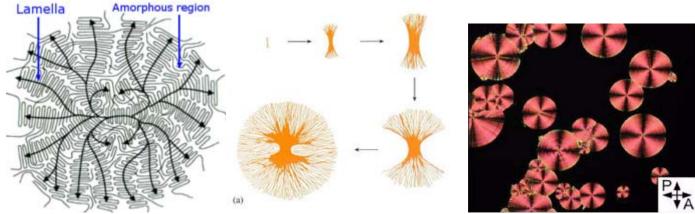
En lugar de formar cristales con cadenas totalmente extendidas, estas se pliegan sobre sí mismas formando lamellas.

- (a) Estructura primaria.
- (b) Se forman microcristales planares (o lamellas) por plegamiento de las cadenas sobre sí mismas,.
- (c) Dimensiones típicas de una lamella. Una misma molécula puede tener secciones amorfas y cristalinas en lamellas adyacentes.



# Estructura cristalina terciaria (esferulítica) del PE

Las lamelas crecen en forma divergente a partir de un **centro de cristalización** y generan **esferulitas**. Esferulitas de poli (óxido de etileno) observadas por microscopía óptica de luz polarizada. Al crecer, las esferulitas chocan entre sí.



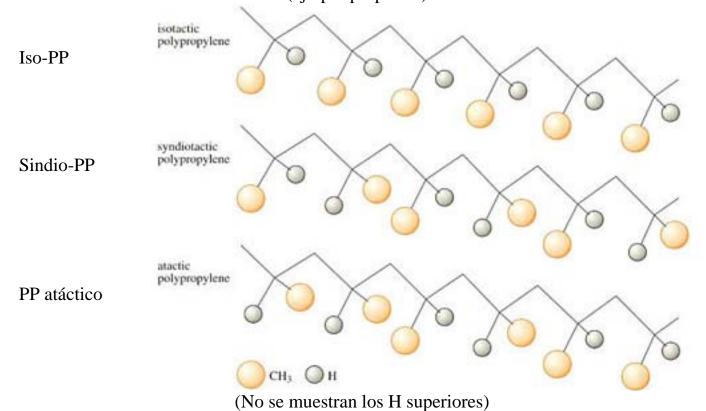
Cruz de Malta: debido a la birrefringencia

# Polímeros Vinílicos: a) Estereoisomerismo o Tacticidad

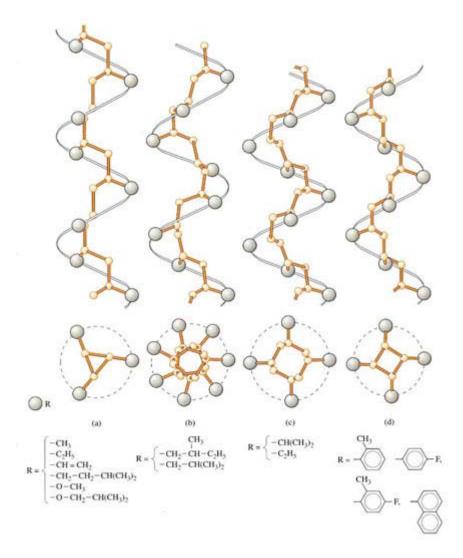
Configuración tetraédrica de un átomo de C



Tacticidad en monómeros vinílicos (ej.: polipropileno)



En realidad, en polímeros vinílicos isotácticos, las conformaciones regulares de mínima enegía no son zig-zag planares sino helicoidales; que permiten acomodar mejor a los grupos laterales voluminosos.



Celda cristalina monoclínica del polipropileno:

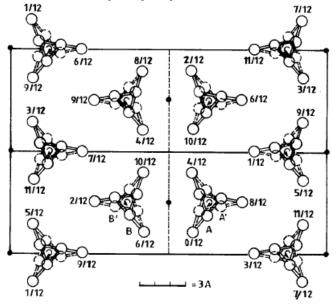


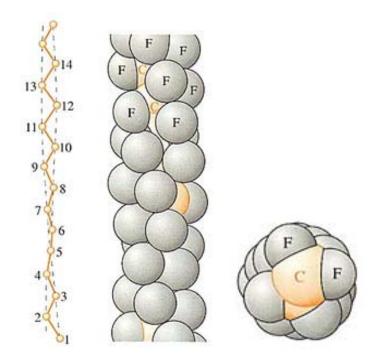
Figure 3.14 Projection of the monoclinic unit cell of polypropylene along the chain-axis. (From Natta, G. and Corradini, P., Nuovo Cimento Suppl., 15(1), 40, 1960. With permission.)

Caso del poli(tetraflúor etileno) (PTFE o Teflon<sup>TM</sup>):

Los átomos de F son relativamente grandes, y la condición de mínima energía se logra mediante una conformación helicoidal de la cadena principal.

La molécula es muy rígida pero las atracciones intermoleculares son relativamente bajas. Por ello:

El PTFE no puede fundirse por calentamiento (se degrada).



#### Polímeros Vinílicos: b) Regioisomerismo

Queda determinado por la dirección en que se adicionan las unidades monoméricas.

**Regioisomeric Polymers from Substituted Monomers** 

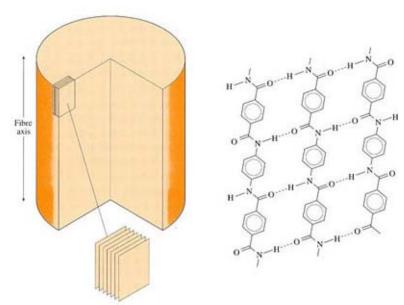
# Poliamida aromáticas: Regularidad Molecular y Semi-cristalinidad

• Poli(parafenilén tereftalamida) o Kevlar<sup>TM</sup>

1,4 fenilén diamina + cloruro de tereftaloílo → poli(parafenilén tereftalamida) + clH

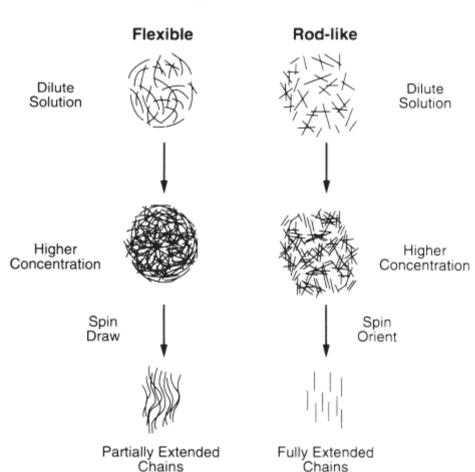
Las fibras de Kevlar son 5 veces más resistentes que alambres de acero del mismo peso. Razones:

- molécula rígida;
- puentes hidrógeno;
- estructura cristalina planar; y
- obtención de grandes microcristales por hilado húmedo de la solución polimérica en ác. sulfúrico concentrado (cristal líquido).



Formación de fibras a partir de moléculas flexibles y rígidas

La rigidez de la molecula de Kevlar propicia la obtención de grandes microcristales regulares



#### Polímeros Diénicos; Isomerismo Estructural o Geométrico

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{R} \\ \text{CH}_2 \\ \text{$$

Efectos de la T de reacción sobre la microestructura de las unidades de butadieno en caucho SBR obtenido por copolimerización radicalaria en emulsión de estireno y 1,4 butadieno

**Table 5.1** Property Differences between Hot and Cold SBR

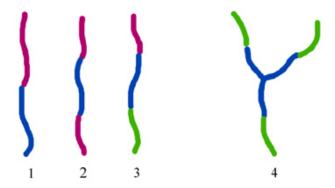
Property	Hot	Cold
Molecular weight		
Viscosity average, M v	150-400,000	280,000
Weight average, $\overline{\mathrm{M}}_{\mathrm{w}}$	250-450,000	500,000
Number average, M n	30–100,000	110-260,000
Microstructure (%)		
1,4 (cis)	15	18
1,4 (trans)	58	69
1,2 (vinyl)	27	23

$$\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}_n \qquad \begin{bmatrix} c_2 \\ c_3 \end{bmatrix}_n \qquad \begin{bmatrix} c_2 \\ c_4 \end{bmatrix}_n \qquad \begin{bmatrix} c_2 \\ c_4 \end{bmatrix}_n$$

## Morfologías Autoensambladas de Copolímeros Di- y Tribloque

Los <u>copolímeros en bloque o de injerto</u> de <u>secuencias largas</u> e <u>incompatibles</u> <u>termodinámicamente</u> generan <u>sistemas heterogéneos de 2 o más fases</u>.

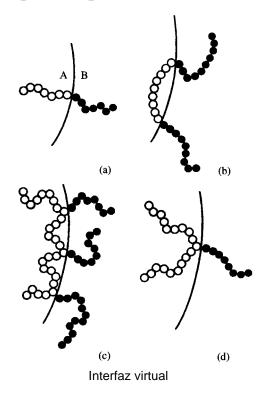
- 1) Dibloque AB
- 2) Tribloque ABA
- 3) Tribloque ABC
- 4) Estrella dibloque



Mezclas fundidas ("blends") de homopolímeros termoplásticos: generalmente dan materiales heterogéneos de baja resistencia mecánica por las discontinuidades de las interfaces termodinámicamente incompatibles.

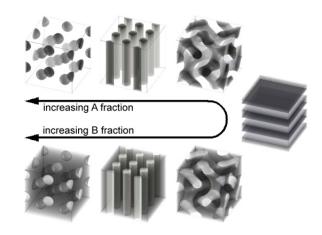
Una forma de remediar este problema es el agregado de los correspondientes copolímeros de bloques o de injerto que compatibilizan las fases:

Fig. 12.5 Possible types of compatibiliser: (a) diblock, (b) triblock, (c) multigraft and (d) single-graft copolymers at the interface of a heterogeneous polymer blend. A and B represent the two components of the blend; ○ and ● represent the monomers of the blocks C and D, respectively, of the compatibilising molecules. (Adapted with permission of Elsevier Science.)



#### Morfologías de copolímeros AB

- **spheres** of B in a matrix of A (body centered cubic lattice)
- **cylinders** of B in a matrix of A (hexagonal lattice)
- dual labryinths of B in a matrix of A (double gyroid)
- alternating sheets (lamellae) of A and B
- dual **labryinths** of A in a matrix of B
- cylinders of A in a matrix of B
- spheres of A in a matrix of B



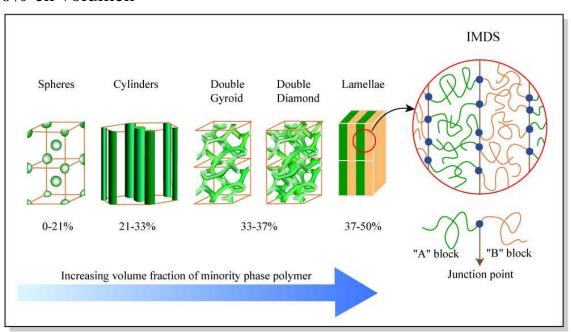
Supongamos que: PA = PS y PB = PB.

AB con alto A: plástico vítreo de alto impacto.

AB con alto B: goma no elastomérica endurecida por esferas rígidas.

ABA con alto B: elastómero termoplástico

• Copolímero dibloque con aumento de la fase minoritaria desde 0 hasta 50% en volumen



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

Estructura giroidal co-continua:

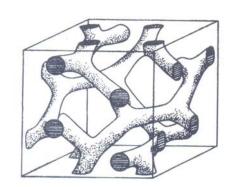


Fig. 12.11 The gyroid phase, in which both components of a diblock copolymer form continuous regions. (Reprinted with permission of Elsevier Science.)