

CRISTALINIDAD

ARREGLO DE LOS MEROS EN LA CADENA POLÍMERICA

- **Por lo tanto, ningún polímero es completamente cristalino. Si usted se encuentra fabricando plásticos, esto es muy conveniente.**
- **La cristalinidad hace que los materiales sean resistentes, pero también quebradizos. Un polímero totalmente cristalino sería demasiado quebradizo como para ser empleado como plástico. Las regiones amorfas le confieren a un polímero, la habilidad de poder plegarse sin romperse**

- **Muchos polímeros presentan una mezcla de regiones amorfas y cristalinas, pero algunos son altamente cristalinos y otros son altamente amorfos. Aquí hay algunos de los polímeros que tienden hacia dichos extremos:**

Algunos Polímeros Altamente Cristalinos

- Polipropileno
- Poliestireno sindiotáctico
- NylonKevlar
- Nomex
- Policetonas
- **Polietileno**

Algunos Polímeros Altamente Amorfos

Polimetilmetacrilato

Poliestireno Atáctico

Policarbonato

Poliisopreno

Polibutadieno



¿ POR QUÉ ALGUNOS POLÍMEROS SON ALTAMENTE CRISTALINOS Y OTROS NO?

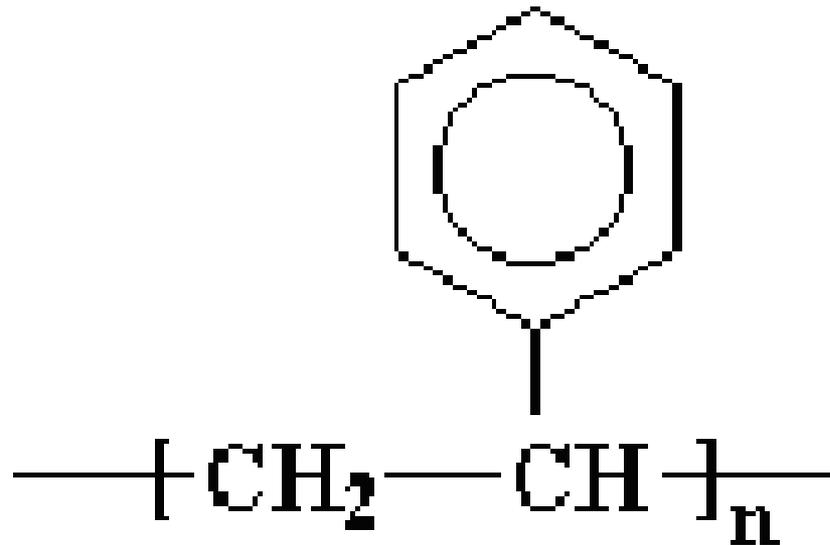
Existen tres factores importantes:

- **1-La estructura Polimérica**
- **2-Las fuerzas Intermoleculares**
- **3. Condiciones de moldeo y posmoldeo**

1-LA ESTRUCTURA POLIMÉRICA Y LA CRISTALINIDAD:

- **Si es regular y ordenada**, el polímero se empaquetará fácilmente en forma de cristales. Podrá formar cadenas paralelas.
- **De lo contrario, no.** Observemos el poliestireno para comprenderlo mejor.

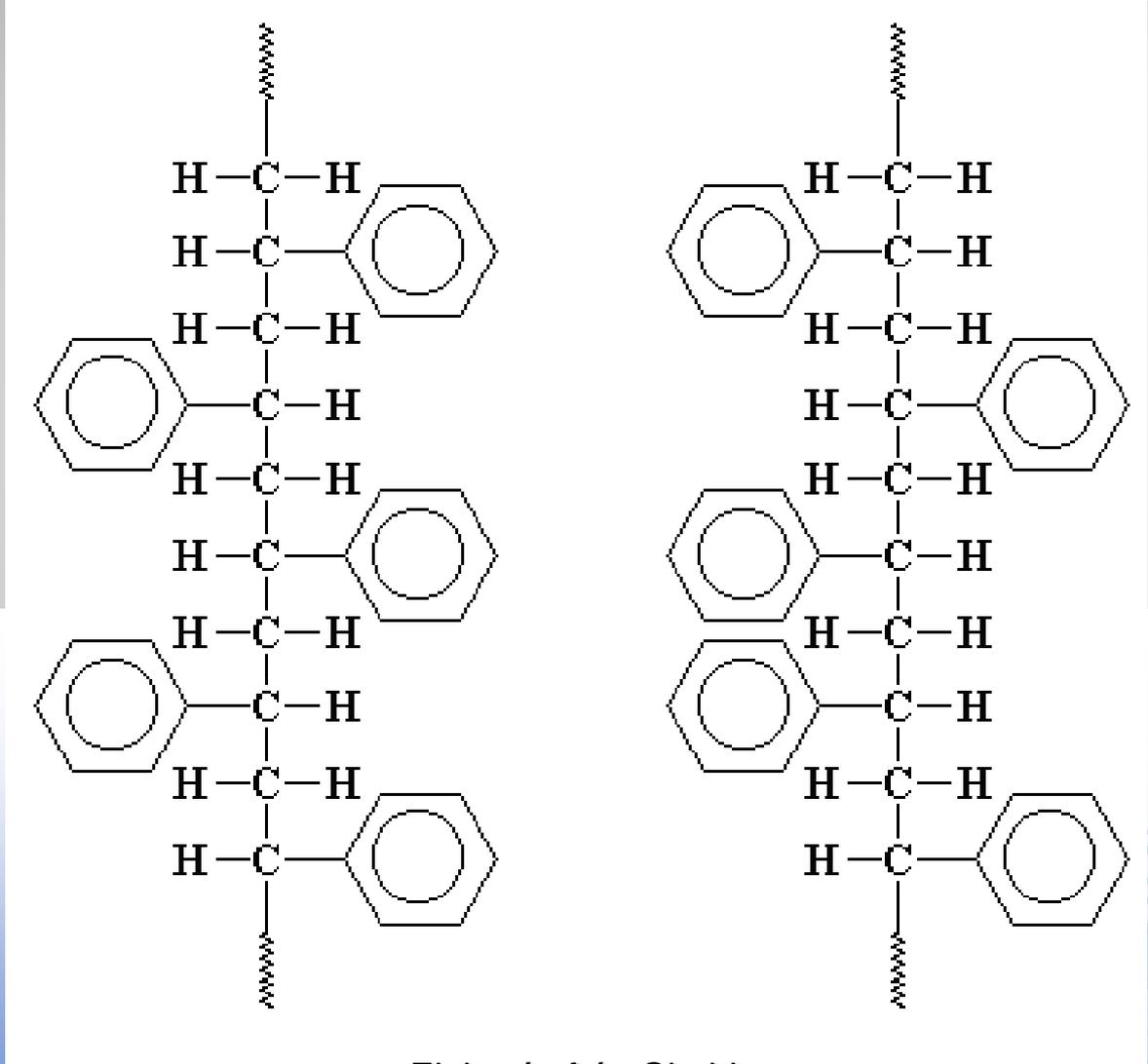
POLIESTIRENO



Existen dos clases de poliestireno:

- Poliestireno atáctico
- Poliestireno sindiotáctico.
- Uno es sumamente amorfo y el otro es sumamente cristalino

➤ Poliestireno sindiotáctico. Poliestireno atáctico

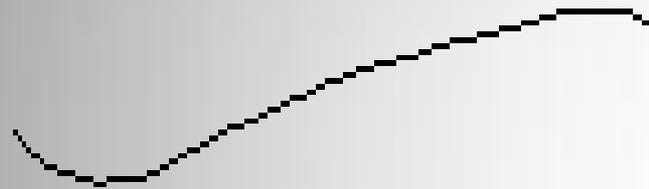


- **El poliestireno sindiotáctico es muy ordenado**, ya que los grupos fenilo se sitúan alternativamente a ambos lados de la cadena.
- Esto significa que puede empaquetarse fácilmente formando cristales.
- Como podría esperarse, los polímeros estereoregulares como el polipropileno isotáctico y el politetrafluoroetileno son altamente cristalinos

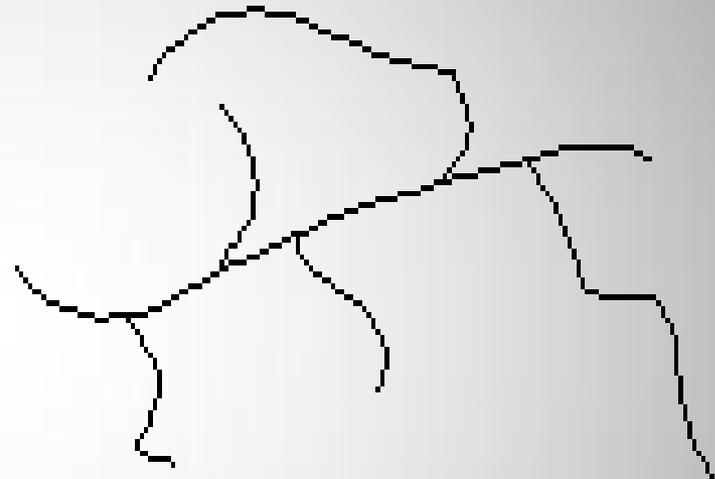
- Pero el **poliestireno atáctico no tiene ese orden**. Los grupos fenilo están dispuestos al azar, ya sea hacia uno u otro lado de la cadena.
- Sin ordenamiento, las cadenas no pueden empaquetarse correctamente. No pueden formar paralelismo. Por lo tanto el **poliestireno atáctico es altamente amorfo**.
- Otros polímeros atácticos como el **polimetilmetacrilato son amorfos**.

- **Existe otra clase de tacticidad llamada isotacticidad. Se presenta cuando el orden ocurre en un solo lado de la cadena C-H en forma alternativa. Y también contribuye a la cristalinidad.**

- **El polietileno es otro buen ejemplo. Puede ser cristalino o amorfo.**
- **El polietileno lineal es casi 100% cristalino. Pero el ramificado por lo expuesto, no puede empaquetarse en la forma que lo hace el lineal, por lo tanto, es altamente amorfo.**



polietileno lineal



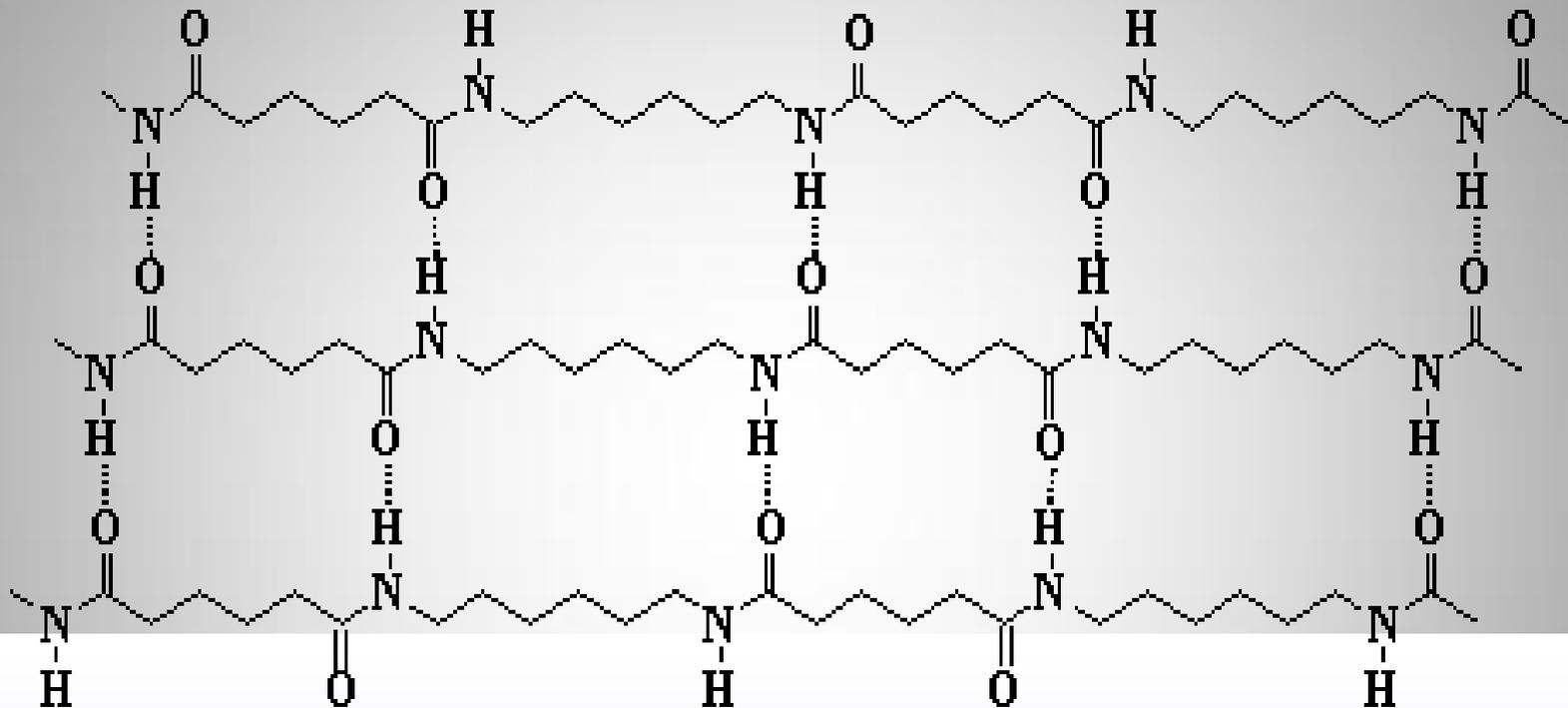
polietileno ramificado

2-CRISTALINIDAD Y FUERZAS INTERMOLECULARES

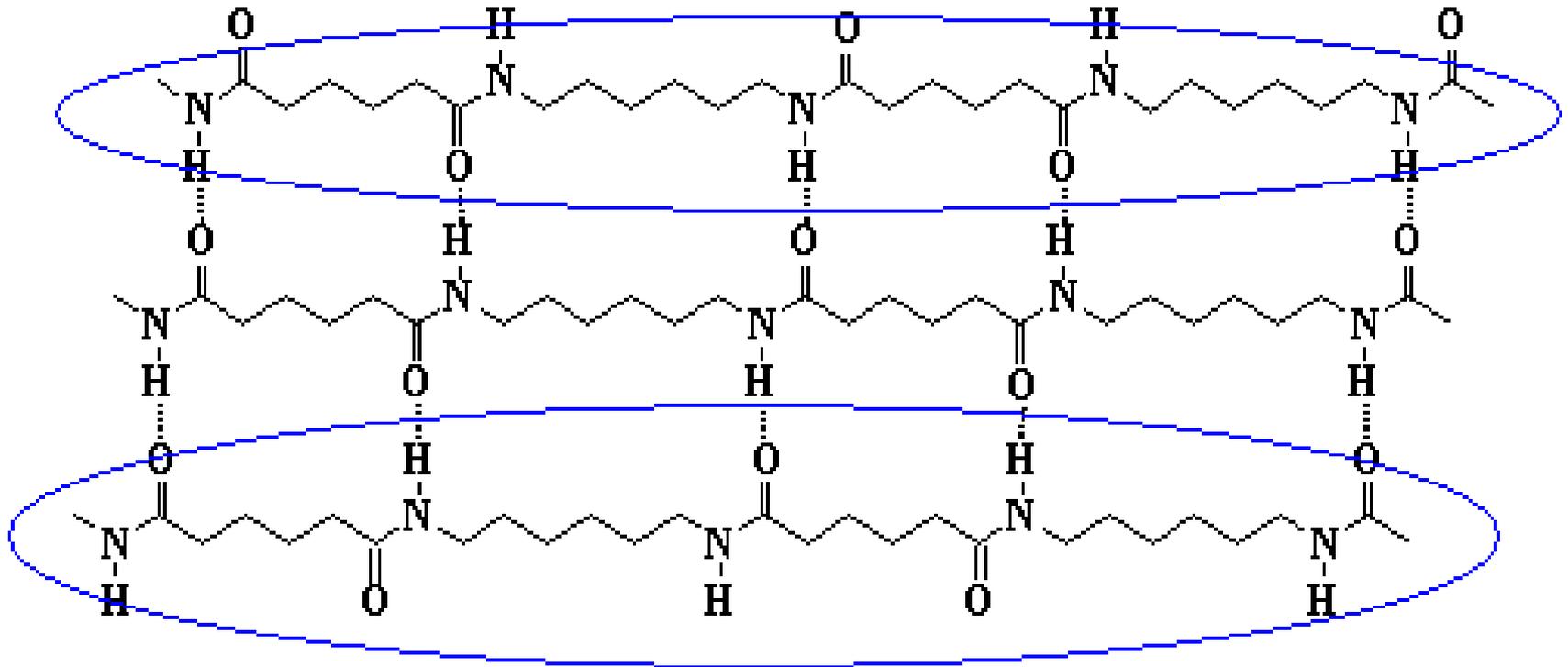
- **Las fuerzas intermoleculares pueden ser de gran ayuda para un polímero que pueda formar cristales.**

- **Un buen ejemplo es el nylon.**
- **En la figura puede verse que los grupos polares amida(N-C=O) de la cadena principal del nylon 6,6, se encuentran fuertemente unidos entre sí a través de sólidos enlaces por puente de hidrógeno (enlace secundario), esta unión tan fuerte mantiene juntos a los cristales.**

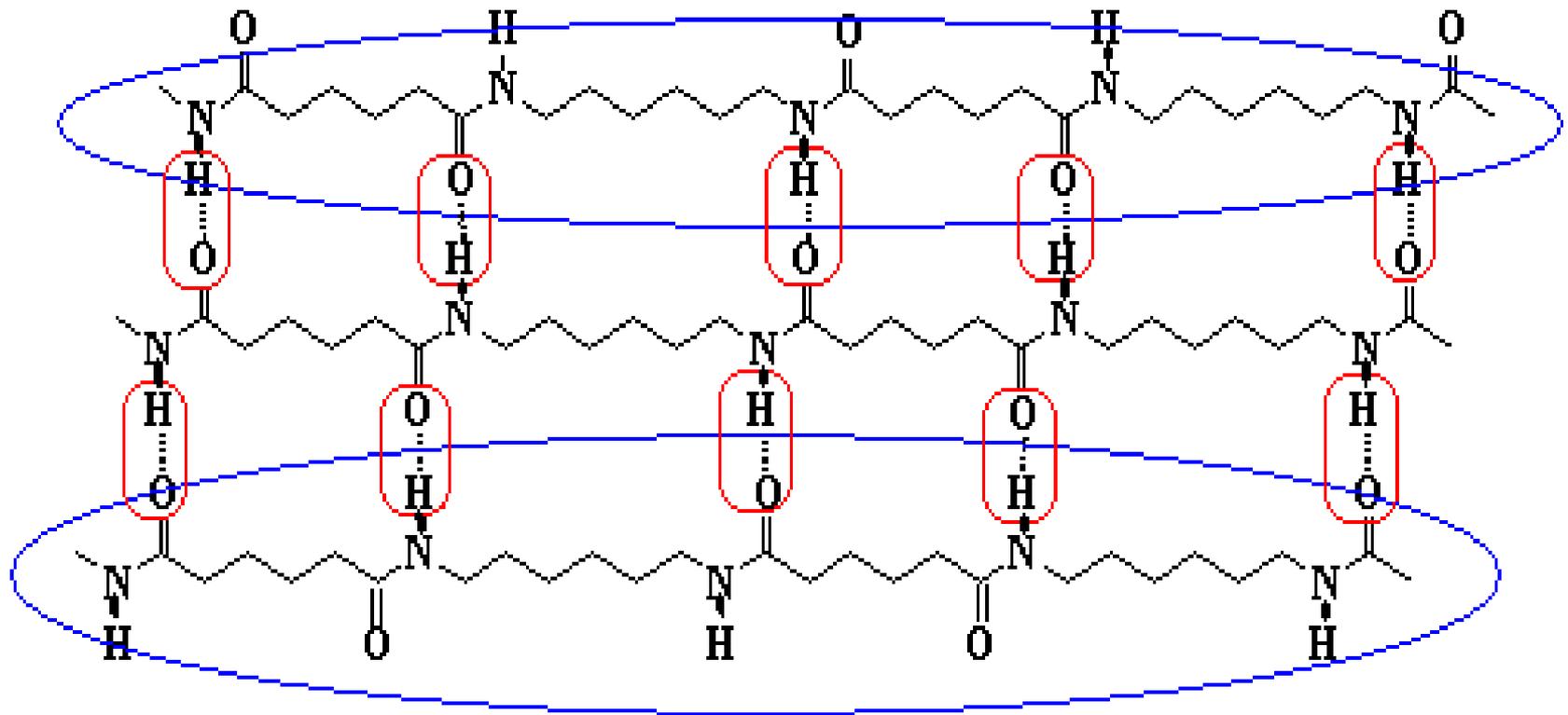
- **Además las cadenas exhiben fuerte paralelismo tanto en dirección longitudinal como transversal lo cual contribuye aun más a la cristalinidad.**



En el nylon 6,6 los oxígenos del carbonilo y los hidrógenos de la amida pueden unirse por enlace puente de hidrógeno. Esto permite que las cadenas puedan alinearse ordenadamente para formar fibras.

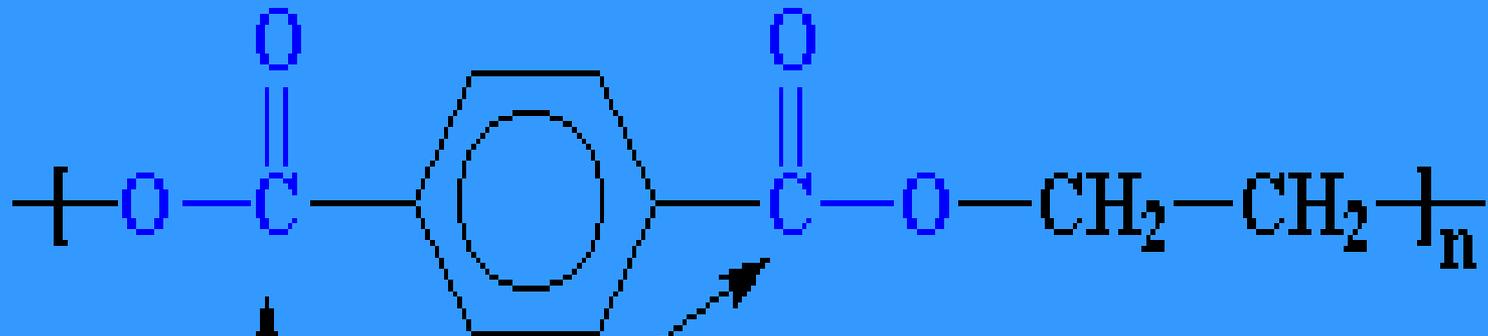


En el nylon 6,6 los oxígenos del carbonilo y los hidrógenos de la amida pueden unirse por enlace puente de hidrógeno. Esto permite que las cadenas puedan alinearse ordenadamente para formar fibras.



En el nylon 6,6 los oxígenos del carbonilo y los hidrógenos de la amida pueden unirse por enlace puente de hidrógeno. Esto permite que las cadenas puedan alinearse ordenadamente para formar fibras.

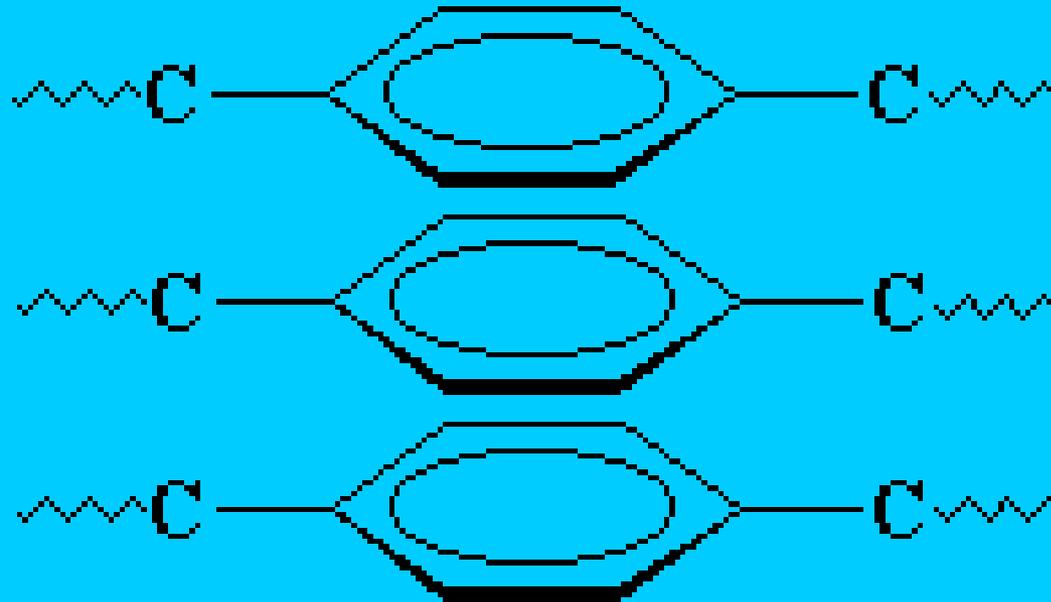
Los poliésteres constituyen otro ejemplo: Polietilen tereftalato PET.



Los grupos éster polares en este poli(etilen tereftalato) mantienen el poliéster como cristales resistentes.

- **A su vez, los anillos aromáticos tienden a apilarse de un modo ordenado, haciendo aún más resistente a los cristales.**
- **Observe en la diapositiva siguiente como los anillos fenólicos y las cadenas C - H se organizan en forma paralela muy ordenada dando lugar a estructura cristalina en la siguiente figura:**

Organización paralela de los anillos



Los anillos fenilo en el poli(etilen tereftalato) se apilan de forma ordenada para formar cristales resistentes.

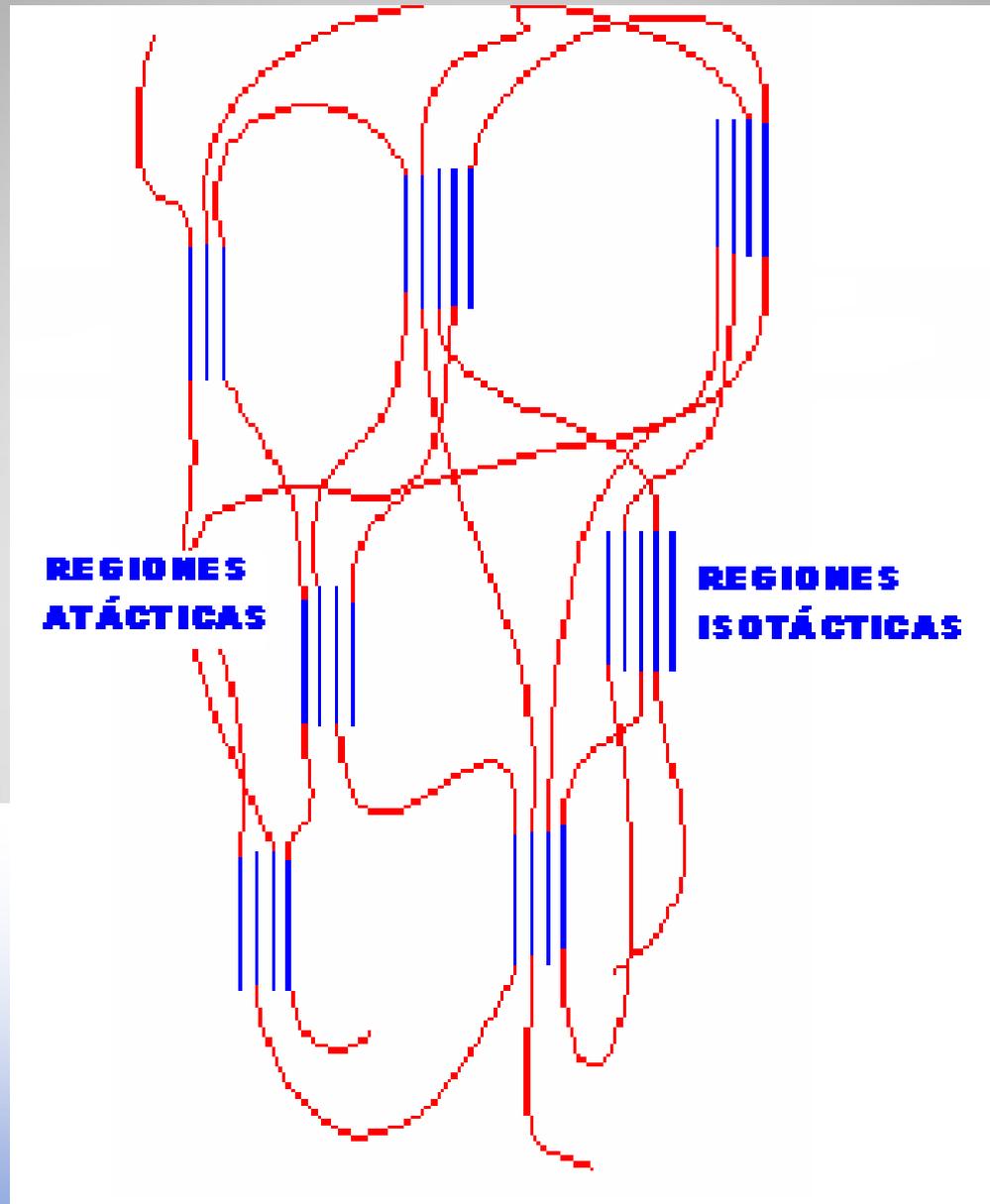
- **Polímeros con estructura muy regular, no ramificados o con grupos polares y polímeros con estados rotacionales favorecidos que permiten que las cadenas se ordenen en posiciones tridimensionales regulares :**

Parcialmente cristalinos

- **No es posible obtener polímeros totalmente cristalinos.**
- **Las zonas cristalinas son responsables de la resistencia mecánica.**
- **Las zonas amorfas son las de la flexibilidad y elasticidad del material.**



- **En el caso del polipropileno dado que los bloques isotácticos están unidos a los bloques atácticos, cada pequeño agrupamiento de polipropileno cristalino isotáctico estará fuertemente enlazado por hebras del dúctil y gomoso polipropileno atáctico.**
- **El polipropileno elastomérico, como es llamado este copolimero es una clase de elastómero termoplástico.**
- **Este polímero es parecido al caucho y es un buen elastómero. Esto es porque los bloques isotácticos forman cristales.**



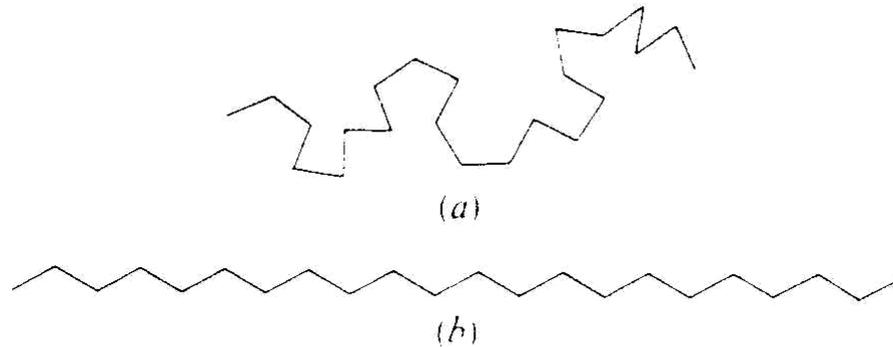
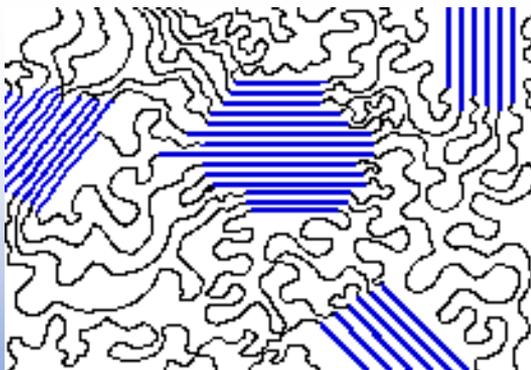


Figura 32-2. Cadena larga en conformación desordenada (a), y extendida (b).



En general, al aumentar la cristalinidad no sólo aumenta la opacidad sino también la rigidez y la resistencia a la tracción –estiramiento- de los polímeros debido a las fuerzas intermoleculares que actúan entre las cadenas.

Propiedades del producto final

- Existen varios factores que tienen que ver con las propiedades deseadas del producto final:
- 1- Composición qca.
- 2- Forma de las cadenas
- 3- Alineamiento de unas cadenas con respecto a las otras.
- 4. Amorfo o cristalino.
- 5. Tg
- 6. Aditivos

- **Diferentes combinaciones de estos factores producen propiedades diversas.**
- **La forma de la cadena polimérica depende obviamente del tamaño y forma de las moléculas usadas para conformar el polímero. Este es el caso del polietileno lineal semejante a una gran serpiente o muchas enlazadas siendo muy flexible el mismo como sus productos finales.**

- **Cuando se presentan ramificaciones dificultan la aproximación de las cadenas y su colocación ordenada, disminuyendo el grado de cristalinidad, dejando grandes espacios entre las cadenas y por ello el material tiene menor densidad.**

- Por lo mismo, las fuerzas de atracción entre cadenas adyacentes **no pueden actuar plenamente** y, al ser menor la fuerza de cohesión, el calor separa con mayor facilidad las cadenas y el polímero:

- Se reblandece a menor T.
- Es menos rígido.
- Por tanto mejor resistencia al impacto.
- Menos denso.
- Mayor transparencia
- Y Mayor flexibilidad que el de alta densidad



- **Es apenas obvio que los polímeros con fuertes irregularidades en su estructura tienden a formar sólidos amorfos y los polímeros con cadenas muy simétricas tienden a cristalizar, por lo menos parcialmente.**

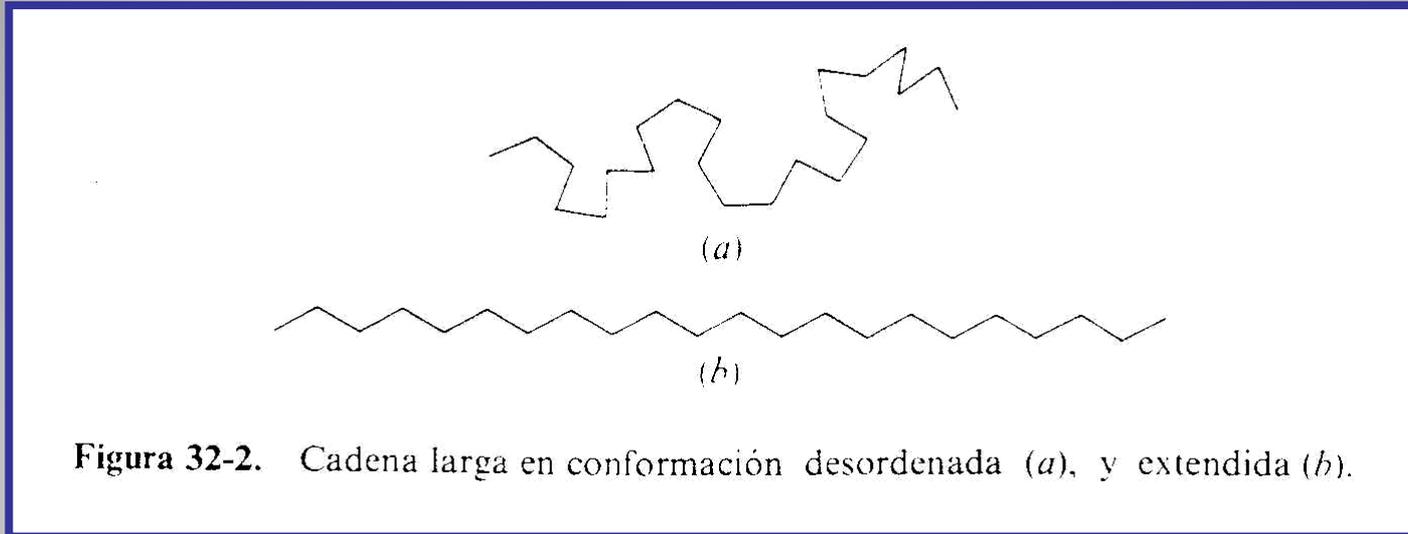
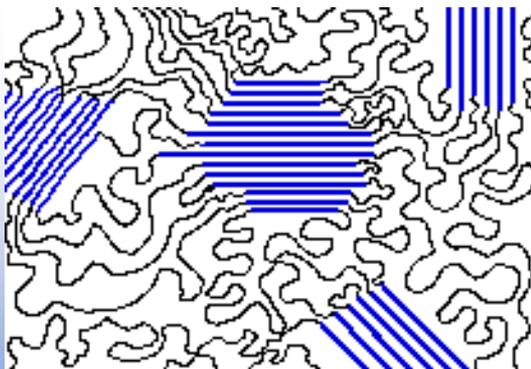


Figura 32-2. Cadena larga en conformación desordenada (a), y extendida (b).



En general, al aumentar la cristalinidad no sólo aumenta la opacidad sino también la rigidez y la resistencia a la tracción –estiramiento- de los polímeros debido a las fuerzas intermoleculares que actúan entre las cadenas.

CADENA LINEAL FLEXIBLE E INFLEXIBLE

