

CRISTALINIDAD

ARREGLO DE LOS MEROS EN LA CADENA POLÍMERICA

- **1-HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS**
- **2-COPOLÍMERO ALTERNO**
- **3-COPOLÍMERO AL AZAR**
- **4-COPOLÍMERO EN BLOQUE**
- **5-TACTICIDAD**
- **6-CRISTALINIDAD**

HOMOPOLIMEROS Y COPOLÍMEROS

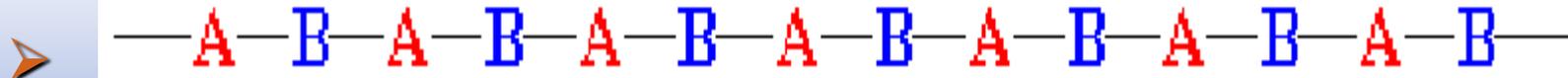
- **Cuando un polímero se forma por medio de uniones entre sí de un solo tipo de molécula pequeña o monómero, se le dice *homopolímero***
- ***En cambio cuando dos tipos diferentes de monómeros están unidos a la misma cadena polimérica, el polímero es denominado copolímero***

La copolimerización consiste en la formación de macromoléculas a partir de dos o más monómeros de estructura química diferente. Esto conduce a la obtención de una extensa gama de productos cuya naturaleza va a depender de la naturaleza de los monómeros, de su concentración relativa en la mezcla reaccionante y de la secuencia en que se unan durante el proceso de polimerización.

La copolimerización es importante para obtener productos con determinadas características físicas, útiles para aplicaciones específicas.

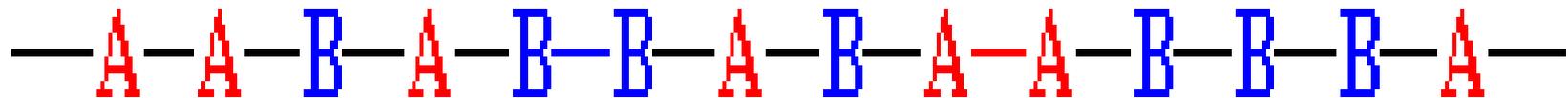
2-COPOLÍMERO ALTERNO:

- Imaginemos dos monómeros que llamaremos *A* y *B*. *A* y *B* pueden constituir un copolímero de distintas maneras.
- Cuando los dos monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado, el polímero es denominado un *copolímero alternante*:



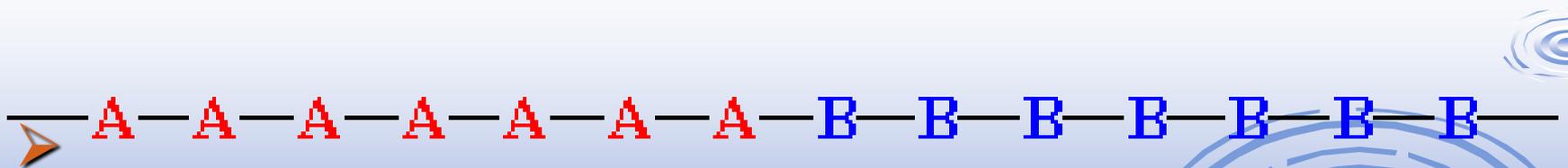
3-COPOLÍMERO AL AZAR

- En un *copolímero al azar*, los dos monómeros pueden seguir cualquier orden:



4-COPOLÍMERO EN BLOQUE

- Todos los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el otro tipo de monómeros. Un copolímero en bloque puede ser imaginado como dos homopolímeros unidos por sus extremos.

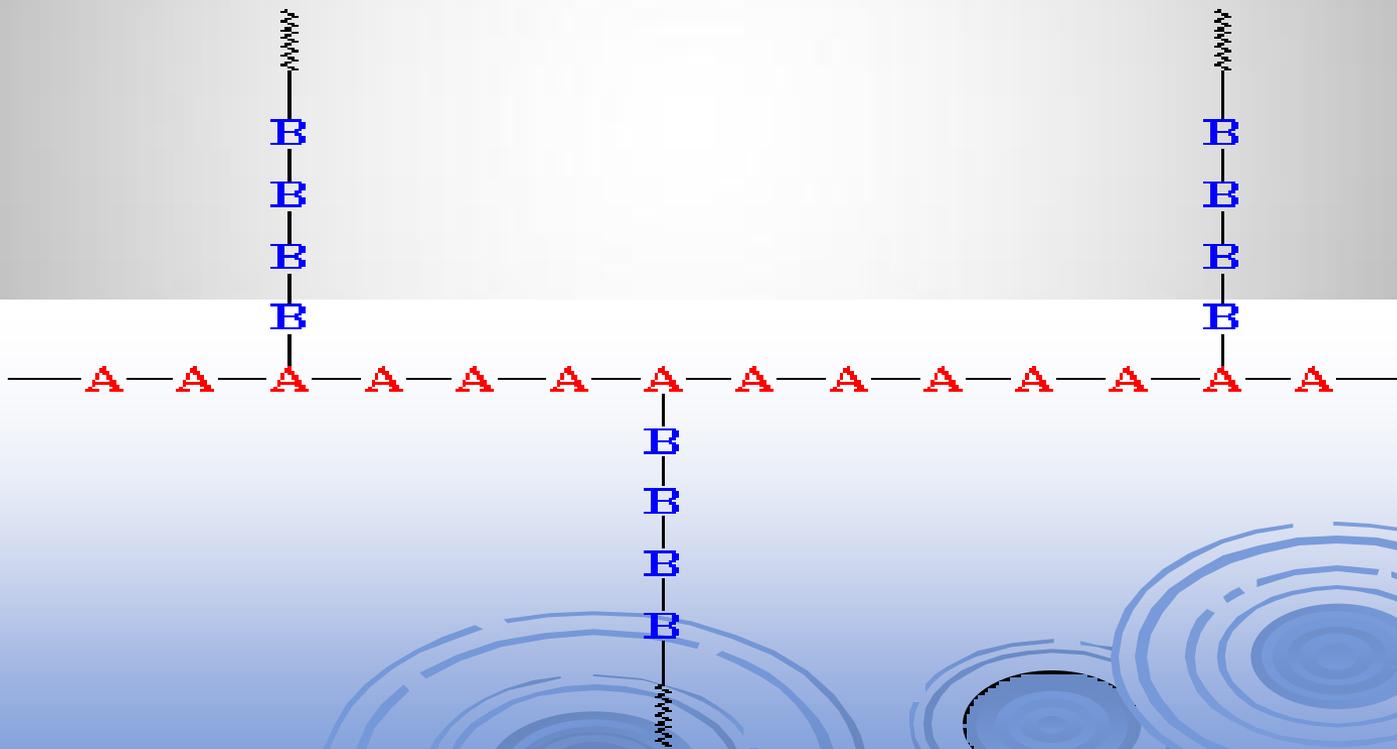


copolímero en bloque

- Un copolímero en bloque que usted conoce muy bien, siempre y cuando use zapatos”, es el caucho SBS. Se emplea para las suelas de los zapatos y también para las cubiertas de automóviles.

5-COPOLÍMERO DE INJERTO

Cuando las cadenas de un polímero formado a partir del monómero *B* se encuentran injertadas en una cadena polimérica del monómero *A*, tenemos un *copolímero de injerto*:



- Un tipo de copolímero de injerto es el poliestireno de alto impacto, abreviado en inglés como HIPS. Consta de una cadena principal de poliestireno y cadenas de polibutadieno injertadas en dicha cadena principal.
- El poliestireno le confiere resistencia al material, en tanto que las cadenas del elastómero polibutadieno le otorgan la elasticidad suficiente como para lograr que sea menos quebradizo



6-TACTICIDAD

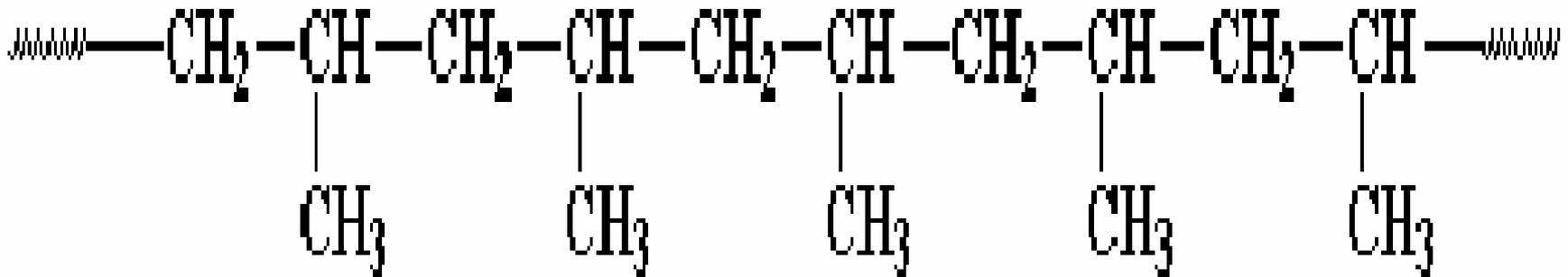
- *a. ISOTÁCTICO*
- *b. SINDIOTÁCTICO.*
- *c. ATÁCTICO*

6-TACTICIDAD

- **Es la forma como van organizados los radicales que reemplazan al H a uno u otro lado de la cadena polimérica.**
- **La polimerización catalizada por metallocenos puede hacer algunas cosas asombrosas por el polipropileno.**
- **Pueden lograrse diversas TACTICIDADES.**

a. *ISOTÁCTICIDAD*

El polipropileno es en su mayor parte *ISOTÁCTICO*. Esto significa que todos los grupos metilos de la cadena **están del mismo lado**, así:

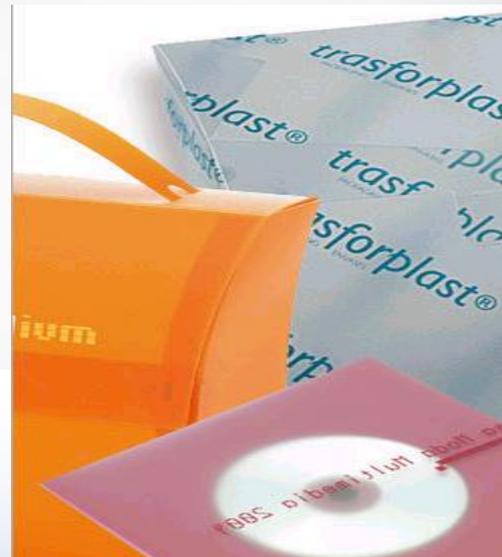


- El polipropileno, antes de 1.955 no tenía ninguna utilidad. En ese año, Giulio Natta en Milán, utilizó para hacer polipropileno, los catalizadores que Karl Ziegler había desarrollado para el polietileno.
- Esos catalizadores, hechos a base de cloruro de titanio y tri-alquil-aluminio, *acomodan a los monómeros de tal manera que todos los grupos metilos quedan colocados del mismo lado en la cadena.*

- En esta forma, Natta creó el polipropileno *isotáctico*, que tiene excelentes propiedades mecánicas.
- Hasta ese momento, con los procedimientos convencionales, sólo se había podido hacer **polímeros atácticos**, sin regularidad estructural.

- El polipropileno atáctico es un material ceroso, con pésimas propiedades mecánicas.
- Otros catalizadores permiten colocar los grupos alternadamente en ambos lados de la cadena, formando polímeros que se llaman **sindiotácticos**, los cuales, como los isotácticos, tienen muy buenas propiedades.

EJEMPLOS DE POLIPROPILENO:



7-CRISTALINIDAD EN LOS POLÍMEROS

Los polímeros son como las medias. A veces se encuentran ordenadas, como en el cajón de la foto. Cuando estamos en este caso, decimos que el polímero es **CRISTALINO**



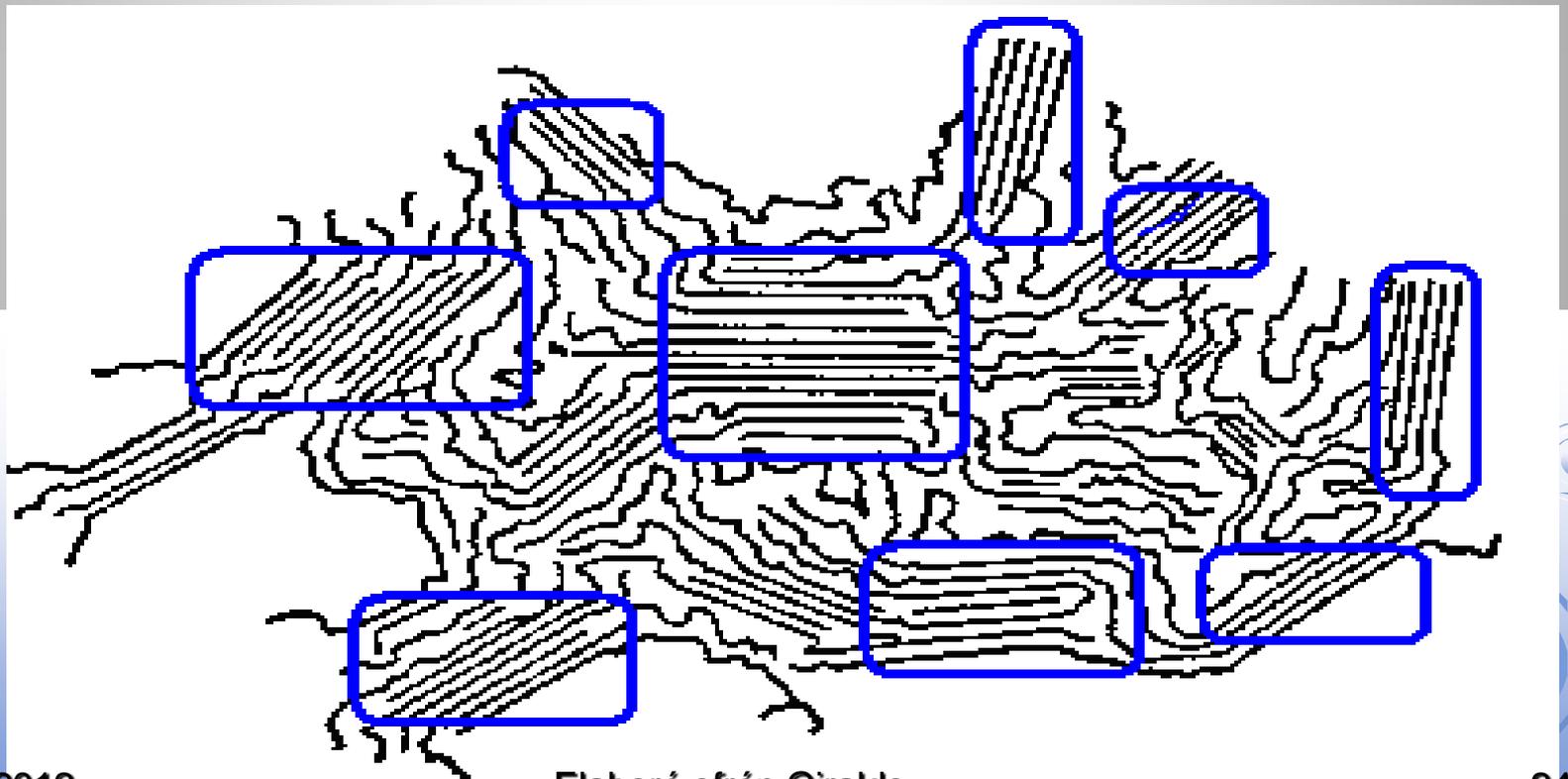
En otras ocasiones, no existe un ordenamiento y las cadenas poliméricas forman una masa completamente enredada, como las medias de la foto de abajo. Cuando esto sucede, decimos que el polímero es **AMORFO**.

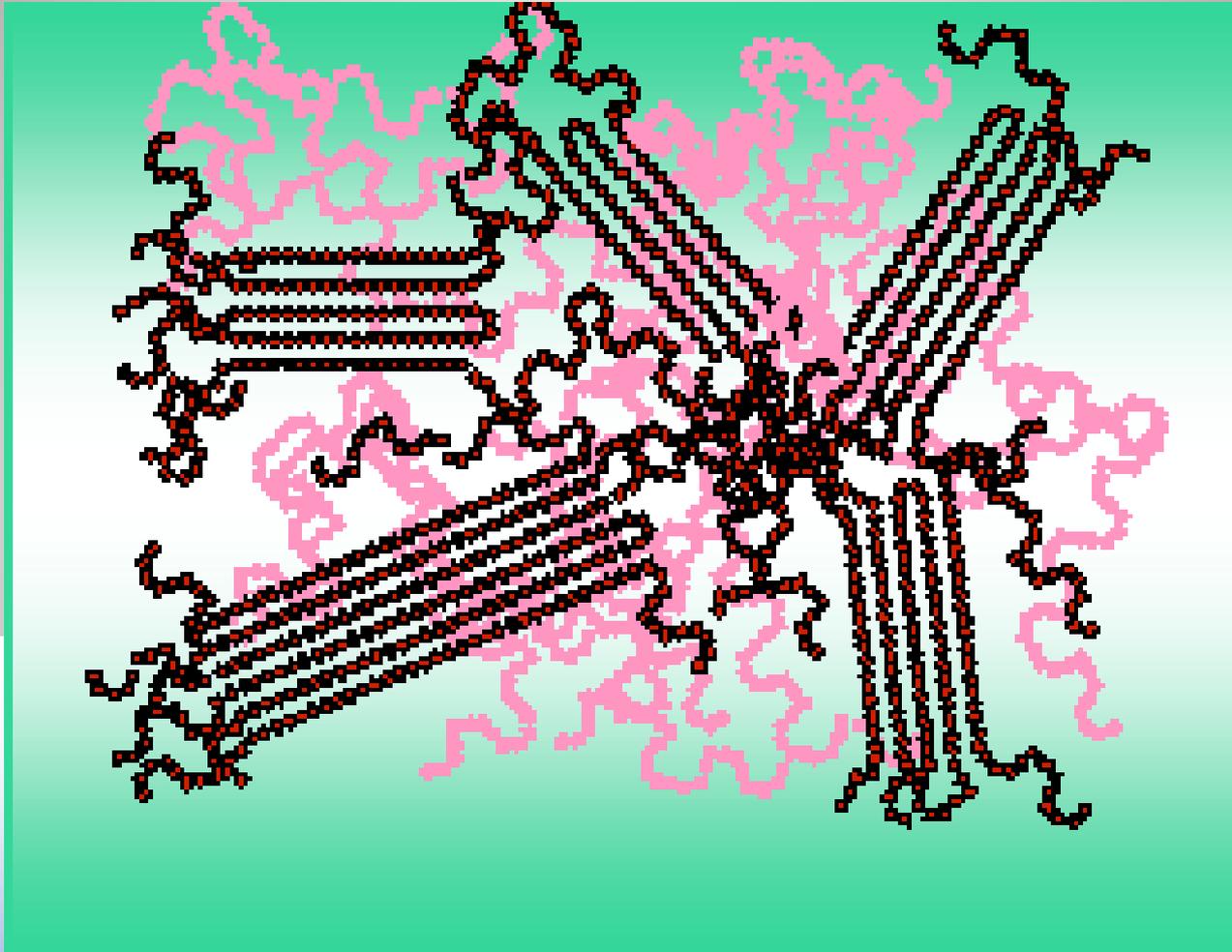


¿Pero qué tipo de ordenamiento suelen formar los polímeros?

- Algunas veces se alinean estando completamente extendidos, como si fueran una pila de maderos.**
- Pero no siempre pueden extenderse en línea recta. De hecho, muy pocos polímeros logran hacerlo, y entre esos están: el polietileno de peso molecular ultra alto y las aramidas como el Kevlar y el Nomex.**

- **La mayoría de los polímeros se extienden sólo una corta distancia para luego plegarse sobre sí mismos. Puede verlo en la figura:**

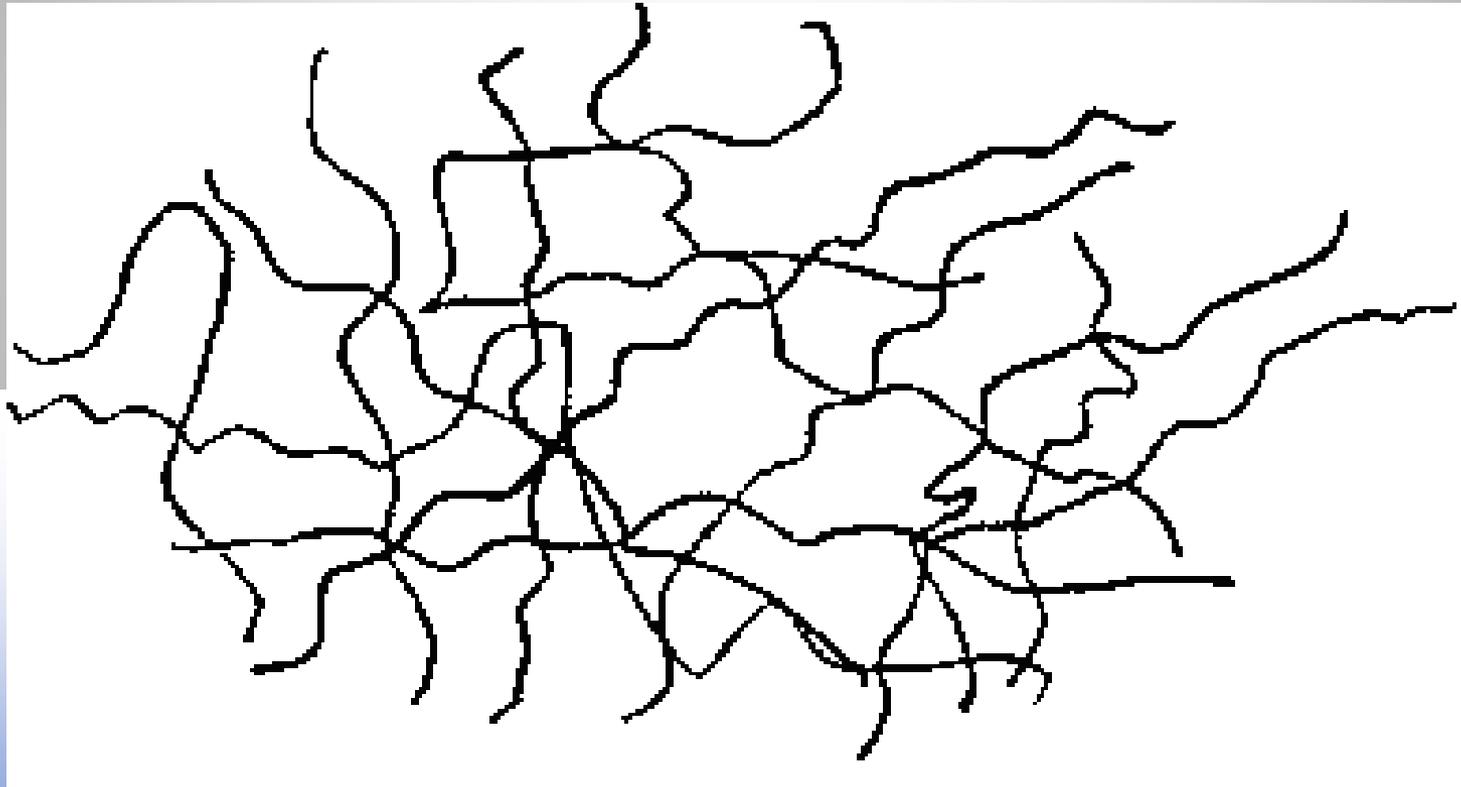




Zona cristalina de un polímero

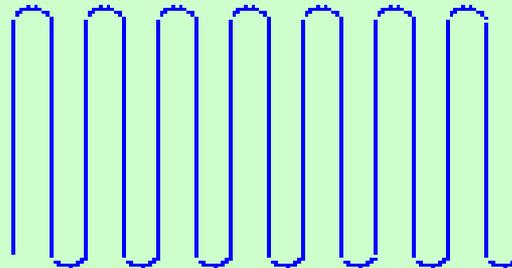


POLÍMERO AMORFO



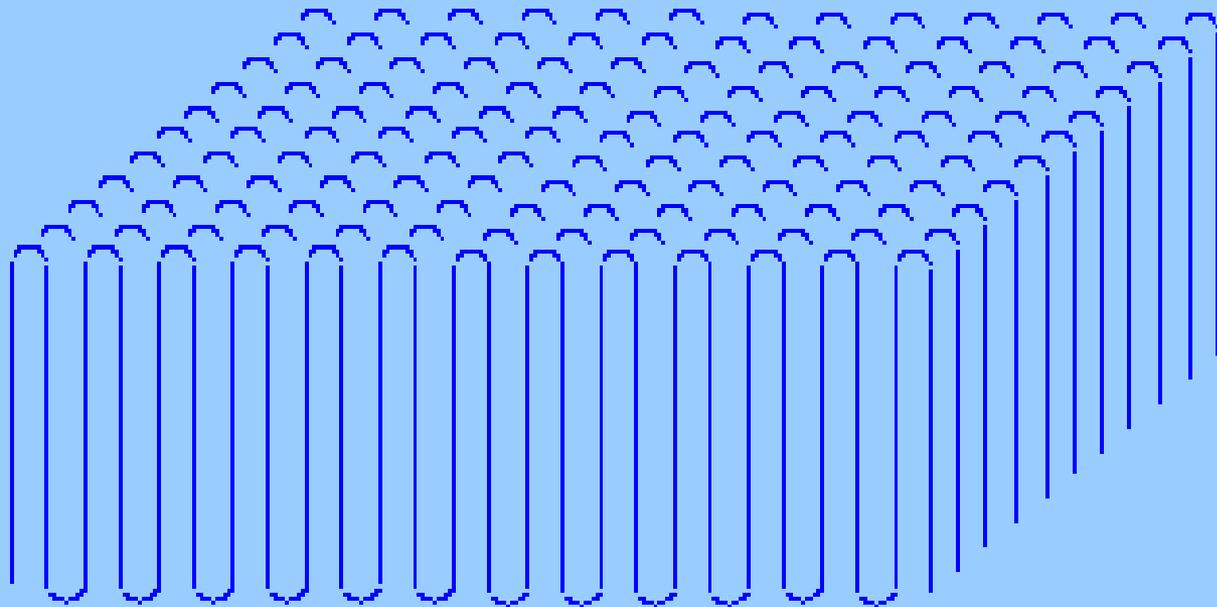
DOBLAMIENTO EN FORMA DE CLIP o de U

La mayoría de los polímeros no se estiran completamente como ésto. En cambio se pliegan sobre sí mismos luego de estar estirados durante una corta distancia, como ésto.



Pero no sólo se pliegan de esta forma. Los polímeros forman apilamientos a partir de esas cadenas plegadas. Aquí debajo hay una figura representando uno de esos apilamientos, llamado **LAMELLA o CRISTALITOS.**

LAMELLA o CRISTALITOS



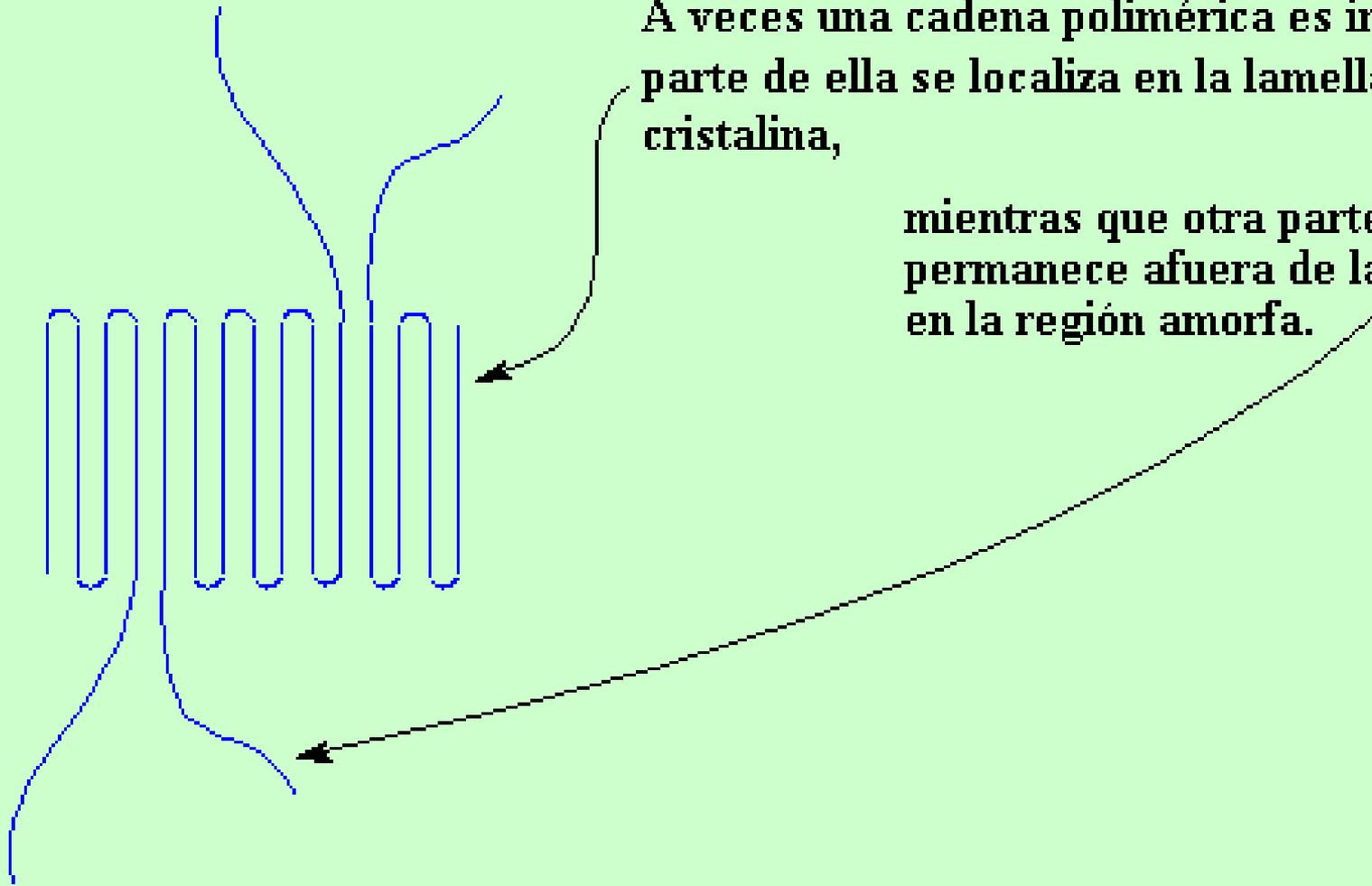
No sólo que pueden plegarse, sino también apilarse.
Un apilamiento de cadenas poliméricas plegadas sobre sí mismas, como ésto, recibe el nombre de *lamella*.

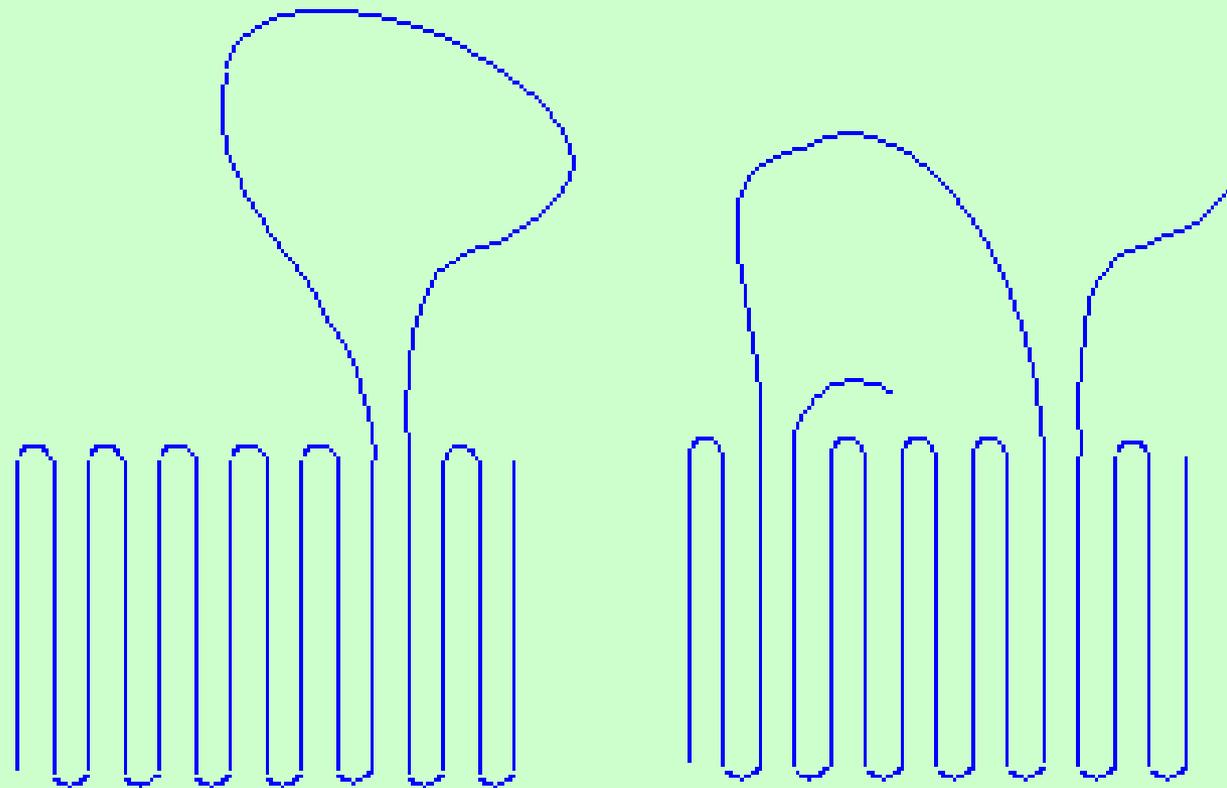
- **Claro que no siempre es tan ordenado. A veces, una parte de la cadena está incluida en este cristal y otra parte no. Cuando esto ocurre, obtenemos el desorden que usted ve en la diapositiva siguiente.**

Nuestra lamella ya no se ve prolija ni ordenada, sino todo lo contrario, ¡con cadenas colgando por todos lados!

A veces una cadena polimérica es indecisa, y parte de ella se localiza en la lamella cristalina,

mientras que otra parte permanece afuera de la lamella, en la región amorfa.





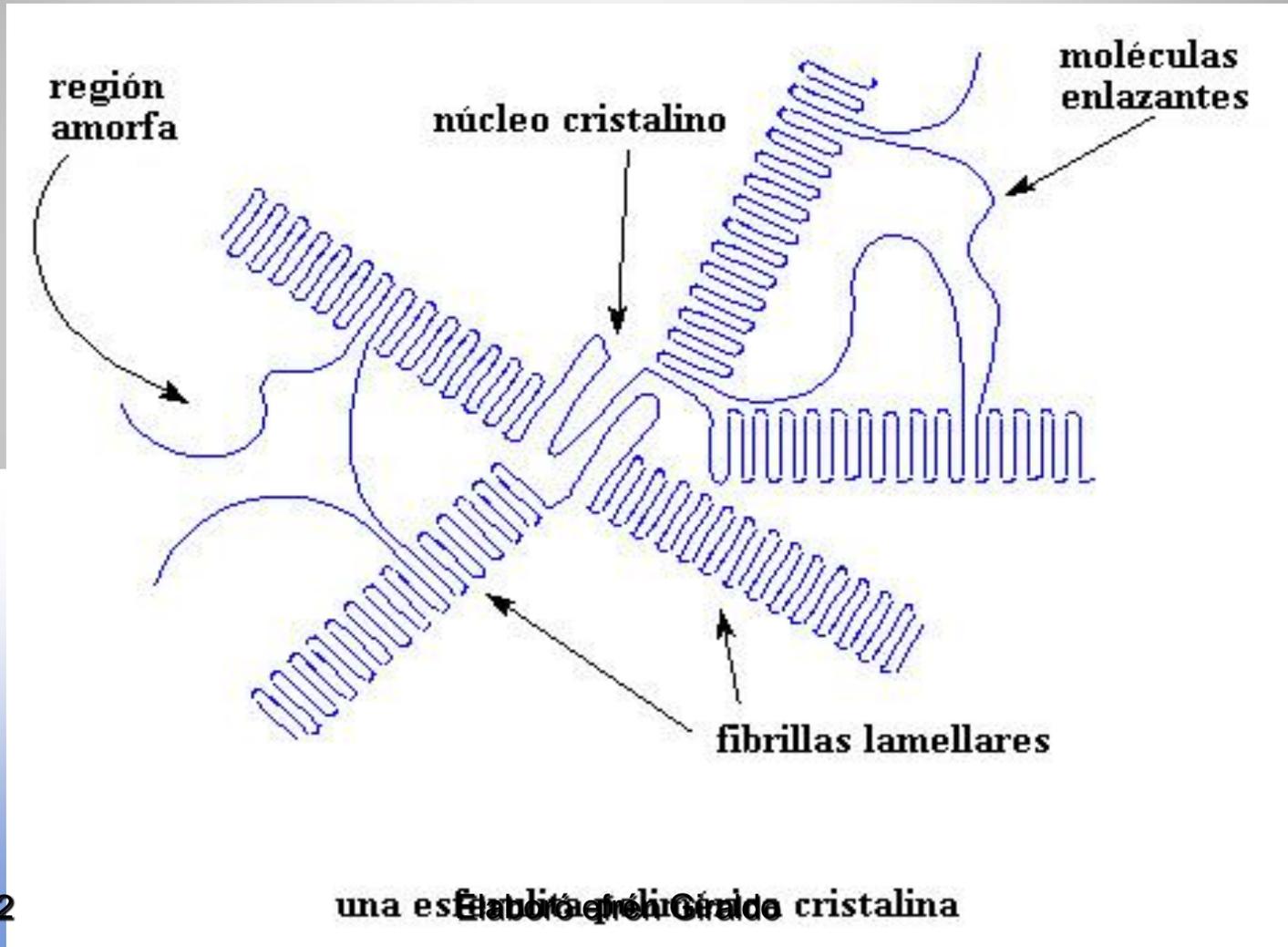
Estas lamellas poseen cadenas que salen y luego vuelven a entrar. A la izquierda, la cadena reingresa a la lamella a continuación de donde la abandonó. A la derecha, la cadena vuelve luego de cierta distancia de donde la abandonó. Ambas posibilidades existen. Estas dos figuras muestran lo que se llama *modelo de distribución* de una lamella cristalina polimérica.

- Si usted observa las figuras de arriba, podrá ver que una parte del polímero es cristalina y otra parte no lo es.
- Sí, amigos, aún los polímeros más cristalinos no son totalmente cristalinos.
- Las cadenas, o parte de ellas, que no están en los cristales, no poseen ningún ordenamiento. Los científicos dicen que están en el *estado amorfo*.

Por lo tanto, un polímero puede tener en realidad dos componentes:

- **La porción cristalina que está en la lamella**
- **Y la porción amorfa, fuera de la lamella. Si observamos la figura ampliada de una lamella, veremos cómo están dispuestas las porciones cristalina y amorfa.**

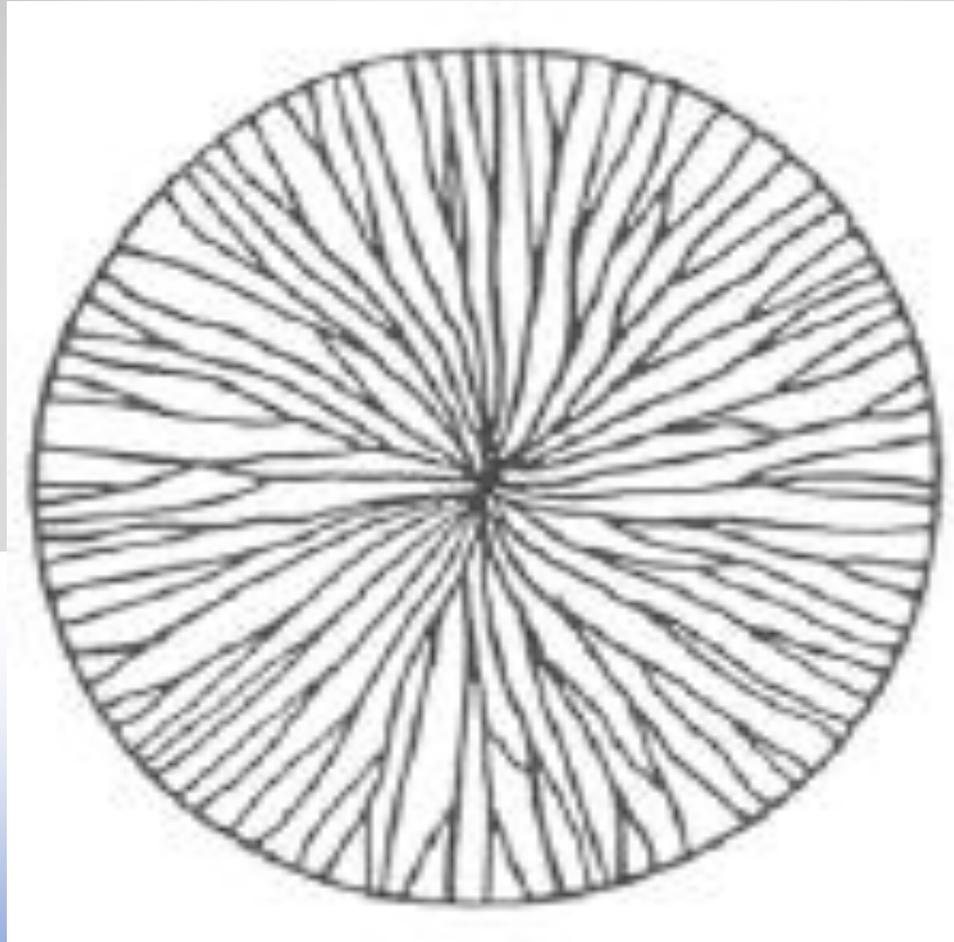
Por otra parte las lamelas o cristalitas pueden agruparse radialmente a partir de un núcleo en agregados conocidos como **ESFERULITAS**

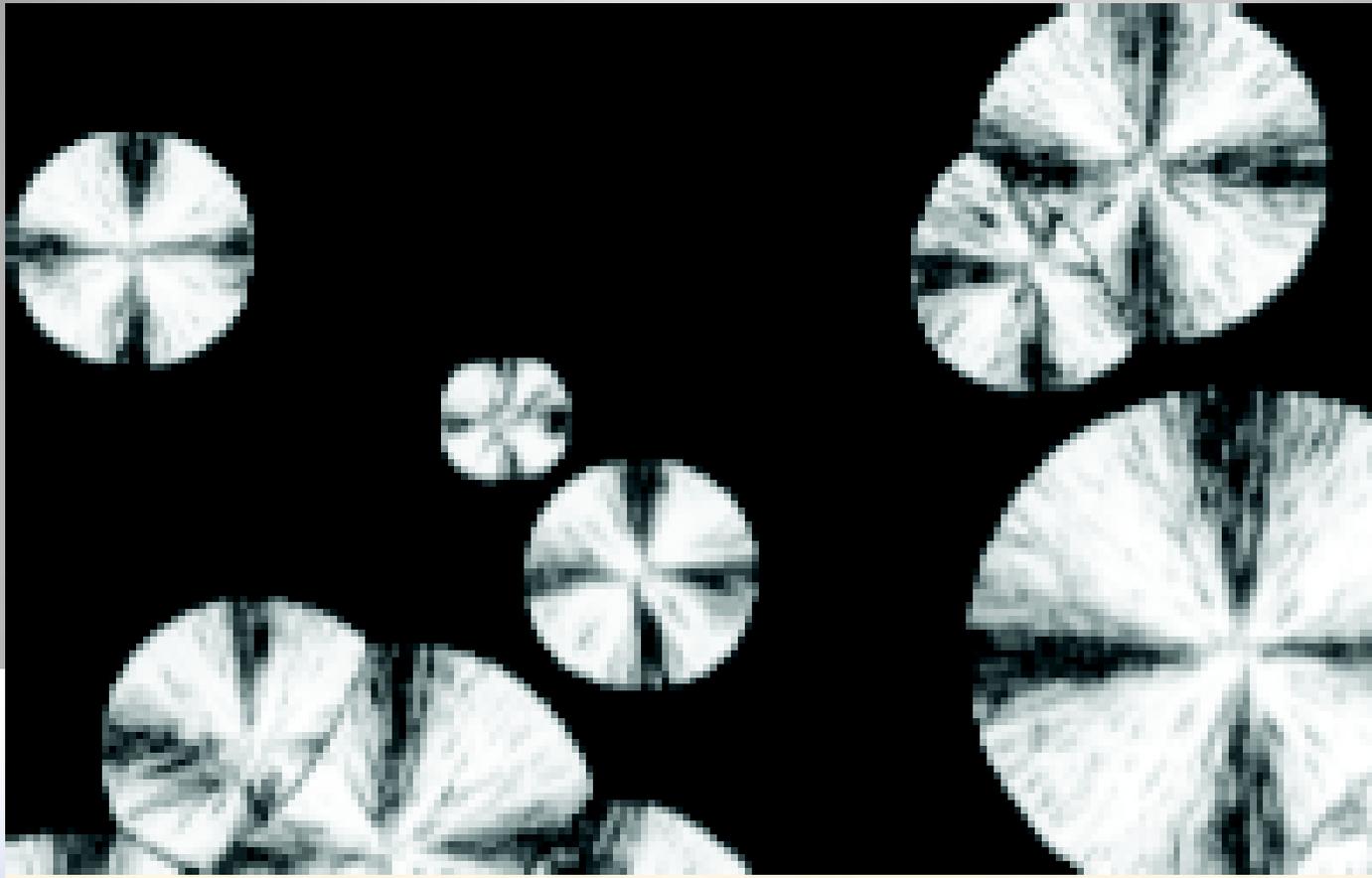


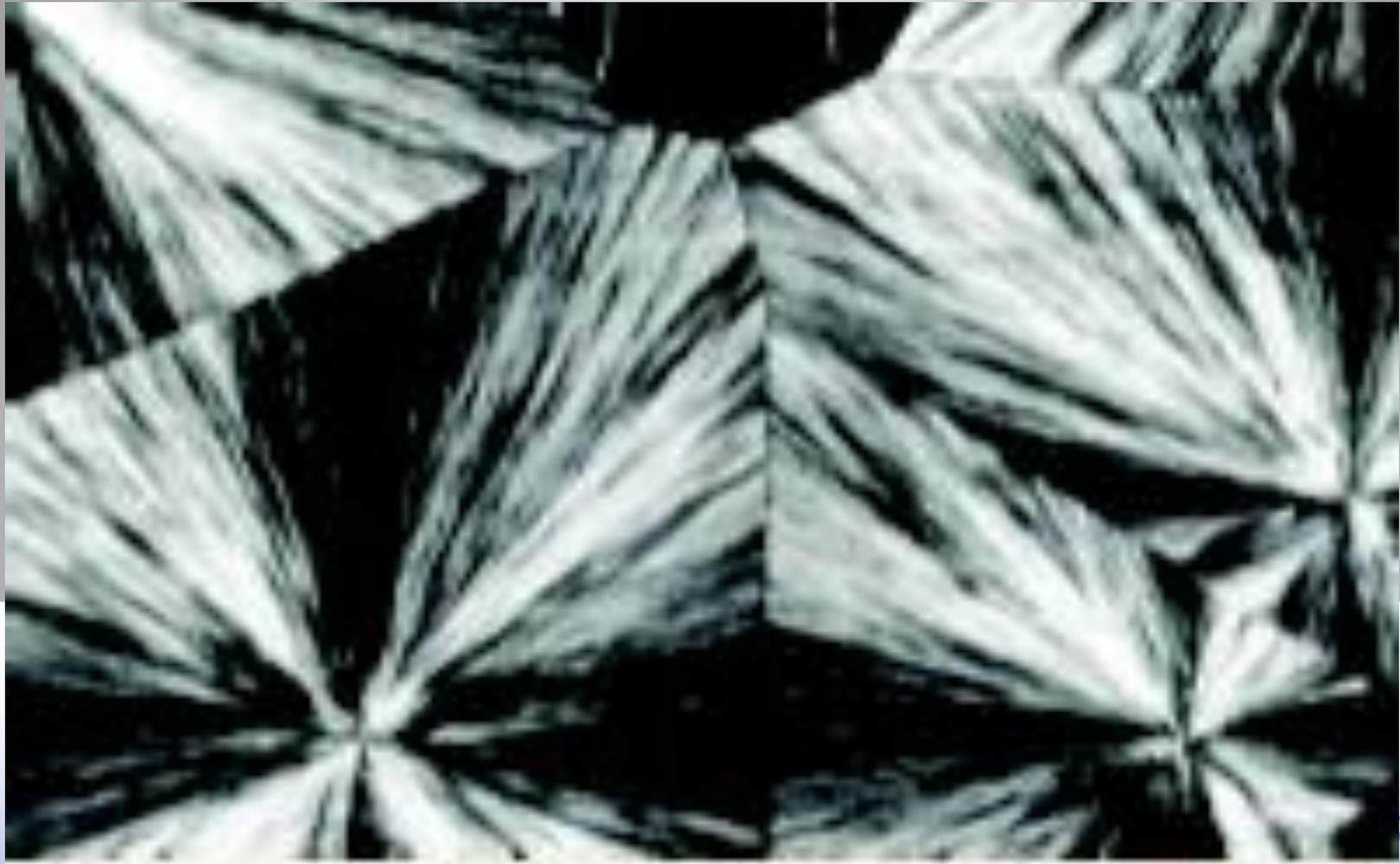
- Una **esferulita** crece a partir de un núcleo, que puede ser una partícula extraña o un agregado de moléculas cristalizadas, teniendo lugar el crecimiento a lo largo de todas las direcciones, cesando en el momento en que se acaba el suministro de material procedente del líquido.

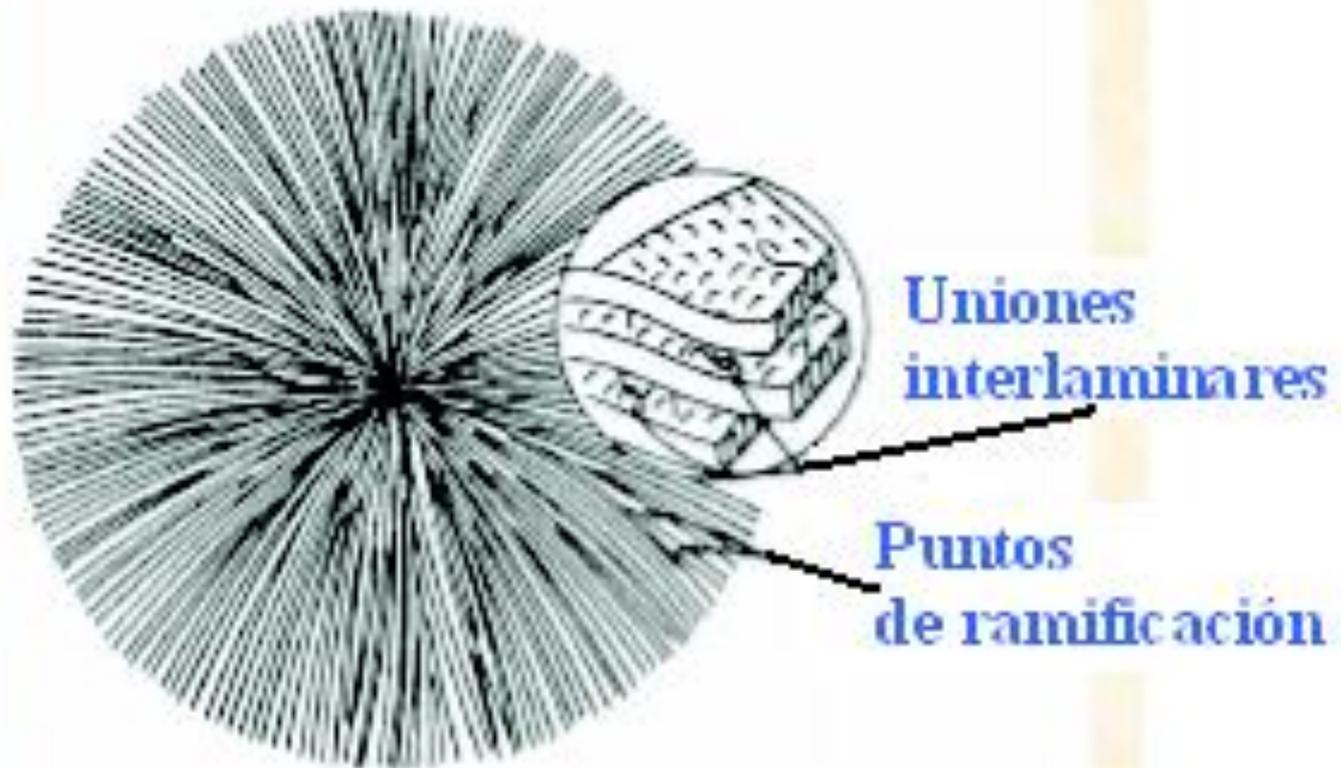


Esferulita con las fibrillas orientadas en direcciones radiales







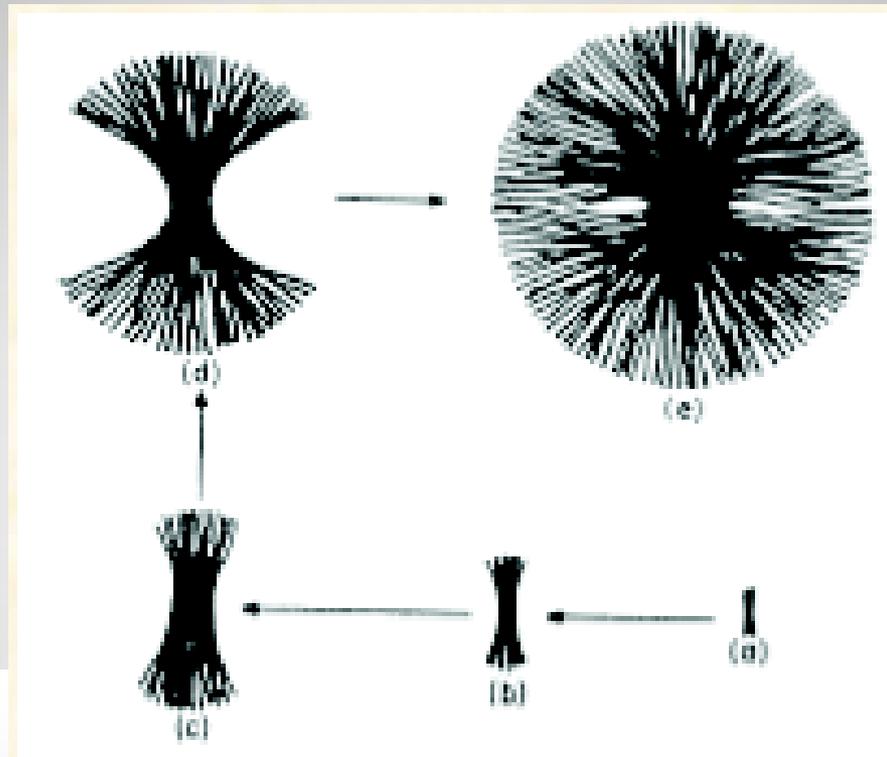


Esquema de una Esferulita compuesta por laminitas plegadas y uniones interlaminares.



Entre las laminillas se encuentra material amorfo

Las laminillas crecen desde el centro y posteriormente se ramifican



Representación esquemática de las sucesivas etapas en la formación de una esferulita.

- Como puede observarse, una lamella crece como los rayos de una rueda de bicicleta, desde un núcleo central. A veces, a los científicos les gusta denominar a UNA **ESFERULITA COMO FIBRILLAS LAMELARES.**
- En realidad crecen en tres dimensiones, por lo que se asemejan más a una esfera que a una rueda. De ahí el nombre de **ESFERULITAS.** A toda esta esfera es a la que se le llama *ESFERULITA*. En una porción de polímero cristalino, existen varios millones de esferulitas.

- **Entre las lamellas cristalinas hay regiones en las que no existe ningún orden en la disposición de las cadenas poliméricas. Dichas regiones desordenadas son las porciones amorfas de las que hablábamos.**