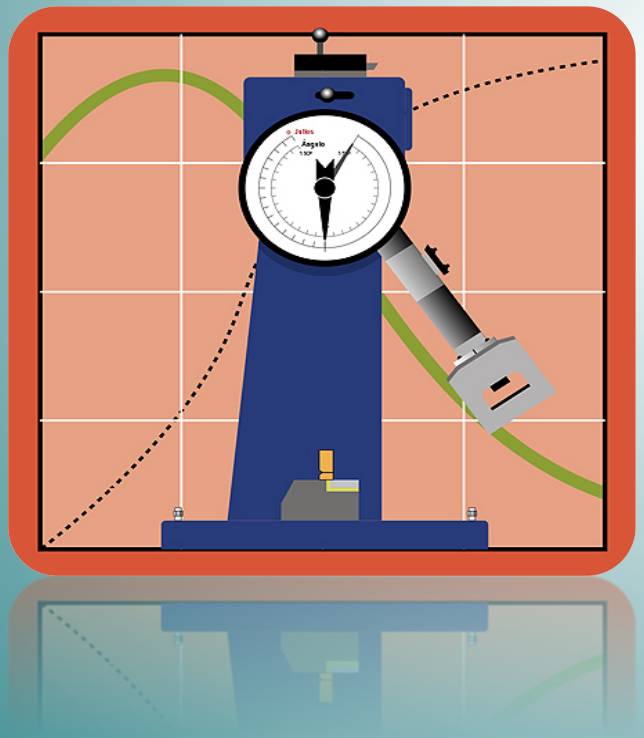
Materiales-G704/G742

Lección 16. Polímeros



Jesús Setién Marquínez
Jose Antonio Casado del Prado
Soraya Diego Cavia
Carlos Thomas García

Departamento de Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los Materiales

Este tema se publica bajo Licencia:
Creative Commons BY-NC-SA 4.0

16.1 INTRODUCCIÓN

Polímero: material compuesto por moléculas de cadena larga, constituidas, cada una de ellas, por unidades repetitivas que se conectan entre sí, pudiendo haber miles o millones de unidades en una sola molécula.

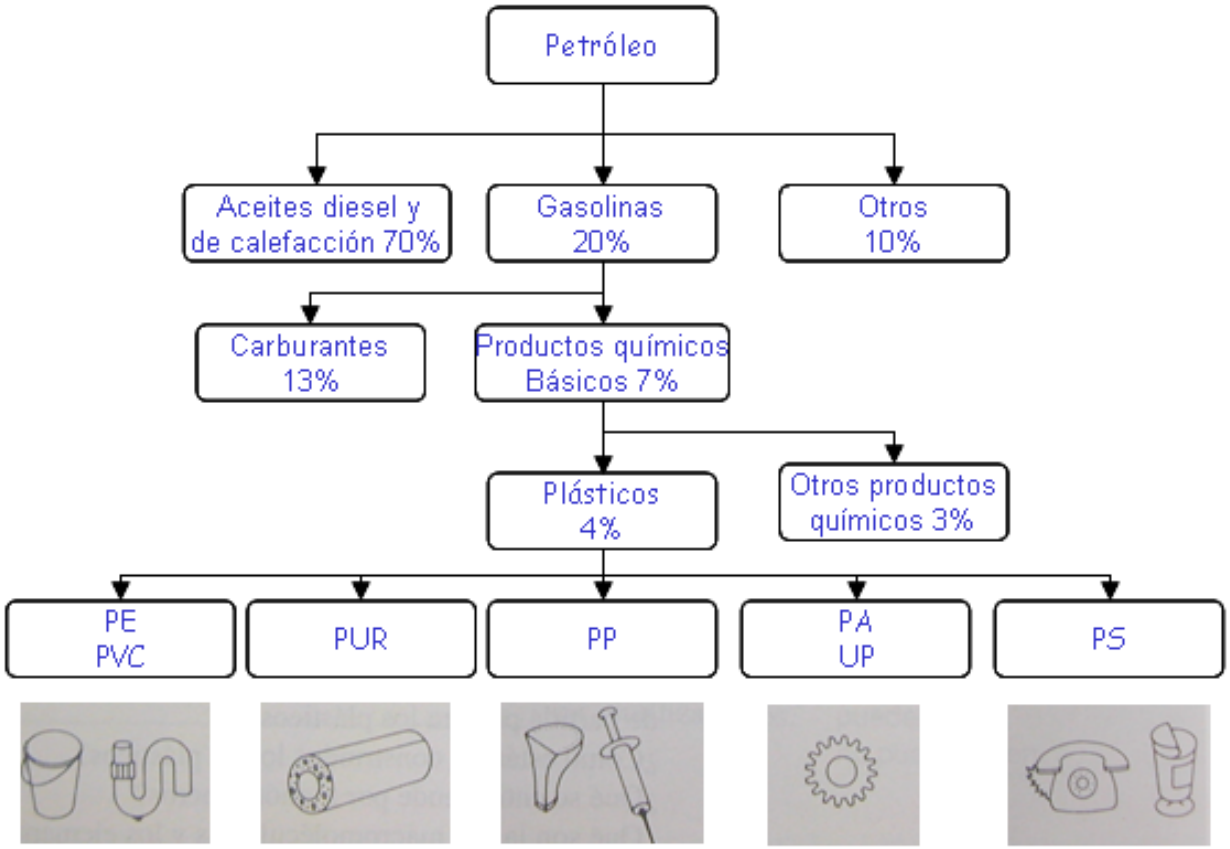
La mayoría de los polímeros se basan en el carbono y, por consiguiente, son considerados sustancias químicas orgánicas:

- **Polímeros naturales:** lana, seda, caucho, celulosa, proteínas, etc.

- **Polímeros artificiales:** plásticos, elastómeros, siliconas, etc.

Con excepción del caucho natural, los materiales poliméricos usados en ingeniería son sintéticos y están elaborados mediante procesos químicos, obtenidos a partir del petróleo, el gas natural o el carbón.

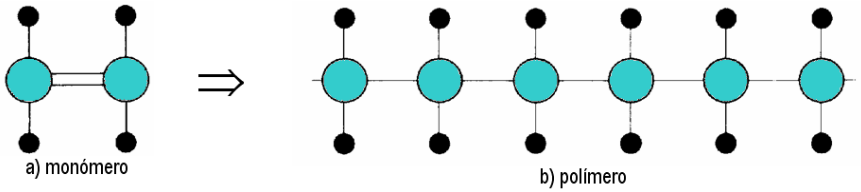
Los polímeros son el resultado de un proceso de síntesis, partiendo de materias primas elementales.

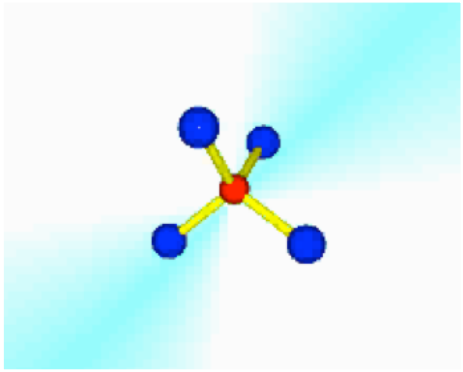


16.2 MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN

Los polímeros se sintetizan mediante la unión de muchas moléculas pequeñas (monómeros) para formar moléculas muy grandes, llamadas macromoléculas, las cuales poseen una estructura en forma de cadena.

Inicialmente, se dispone de los monómeros de forma aislada y, a través de una reacción química, se unen entre sí para constituir una macromolécula. Los átomos se mantienen unidos en esta molécula por medio de enlaces covalentes.

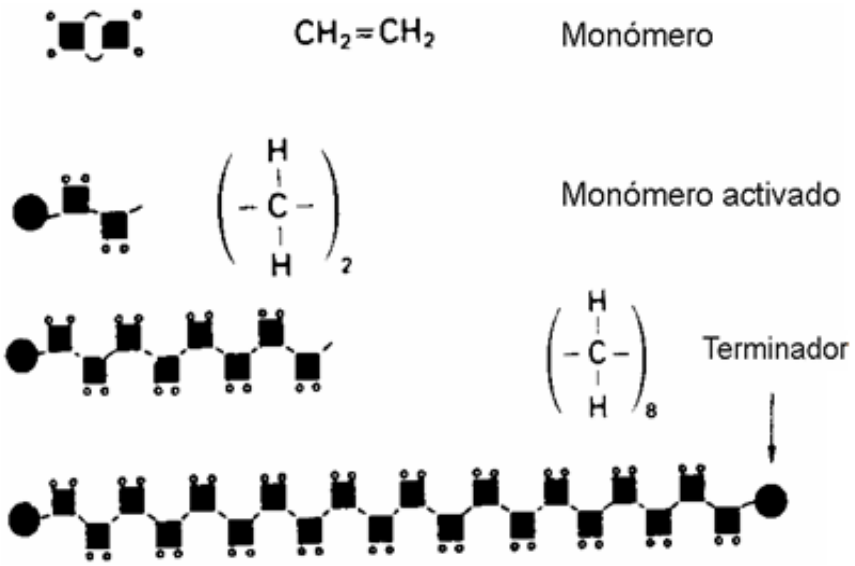




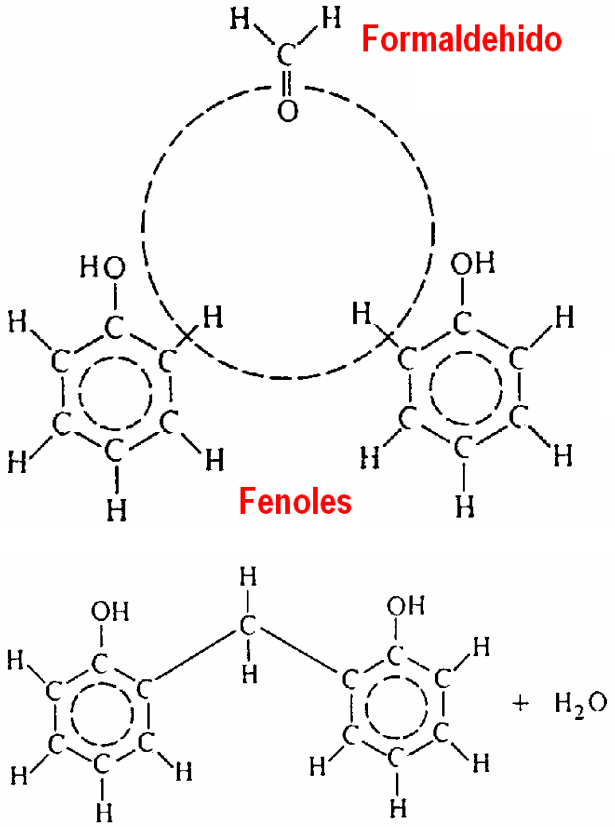
Las principales vías de obtención de los polímeros sintéticos son:

- Poliadición (iniciación, crecimiento y detención).
- Policondensación (reacción por pasos).

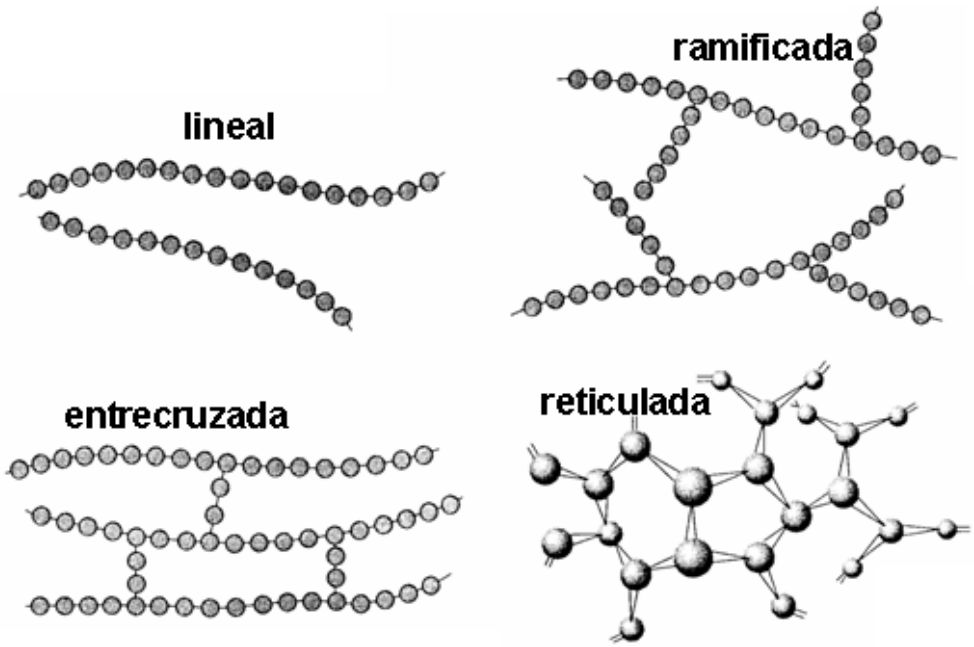
Poliadición

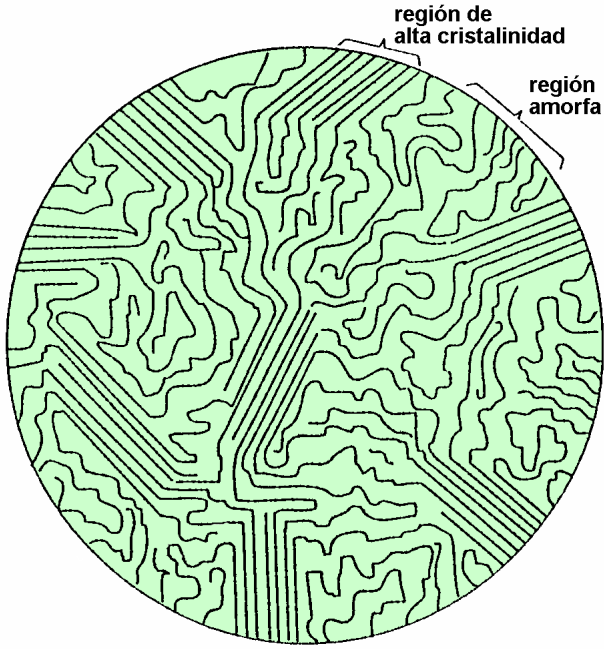


Policondensación



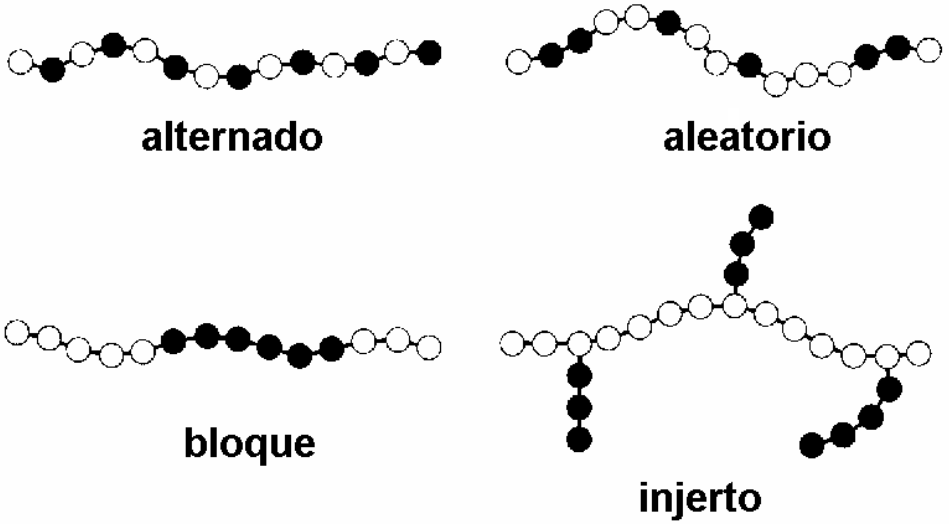
La forma de entrelazarse las cadenas condiciona el comportamiento del polímero (lineal, ramificado, reticulado, cristalino, amorfo, etc.).





En función del número de monómeros diferentes que forman parte del polímero, se clasifican en:

- **Homopolímeros:** generados a partir de un sólo monómero.
- **Copolímeros:** sus moléculas están constituidas por unidades repetitivas de dos monómeros diferentes.



- **Terpolímeros:** generados a partir de tres monómeros diferentes.
- **Blends:** mezclas de dos o más polímeros.

16.3 TIPOS DE POLÍMEROS

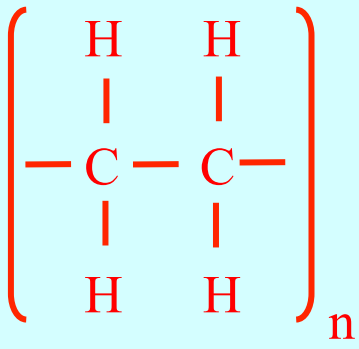
Termoplásticos: son materiales sólidos a temperatura ambiente, relativamente blandos y dúctiles, que cuando se someten a temperaturas de algunos cientos de grados se convierten en líquidos viscosos.

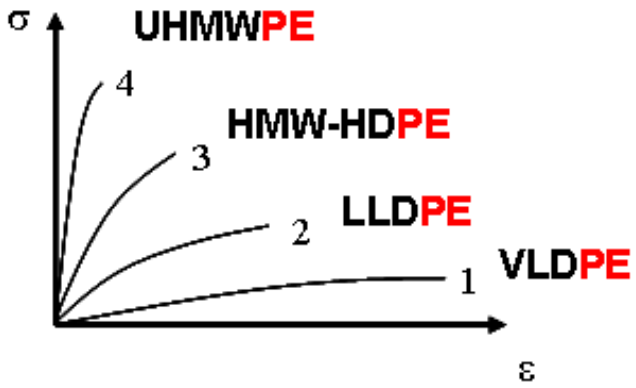
CARACTERÍSTICAS DE LOS TERMOPLÁSTICOS MÁS COMUNES										
Polímero	Símbolo	Método de polimerización	Grado de cristalinidad	Módulo de elasticidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación	Densidad (g/cm^3)	Temperatura de transición vítrea	Temperatura de fusión	Participación en el mercado
Acetal	POM	Policondensación	75 %	3500	70	25 – 75 %	1,42	-80 °C	180 °C	< 1 %
Polimetil-metacrilato	PMMA	Poliadición	0 %	2800	55	5 %	1,20	105 °C	200 °C	≈ 1 %
Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno	ABS	Poliadición	0 %	2100	50	10 – 30 %	1,06	—	—	≈ 3 %
Acetato de celulosa	CA	Policondensación	0 %	2800	30	10 – 50 %	1,30	105 °C	306 °C	< 1 %
Teflón	PTFE	Poliadición	95 %	425	20	100 – 300 %	2,20	127 °C	327 °C	< 1 %
Nylon 6.6	PA 6.6	Policondensación	95 %	700	70	300%	1,14	50 °C	260 °C	≈ 1 %
Policarbonato	PC	Policondensación	0 %	2500	65	110 %	1,20	150 °C	230 °C	≈ 1 %
Tereftalato de polietileno	PET	Policondensación	0 – 30 %	2300	55	200 %	1,30	70 °C	265 °C	≈ 2 %
Polietileno de baja densidad	LDPE	Poliadición	55 %	150	15	100 – 500 %	0,92	- 100 °C	115 °C	≈ 20 %
Polietileno de alta densidad	HDPE	Poliadición	92 %	700	30	20 – 100 %	0,96	- 115 °C	135 °C	≈ 15 %
Polipropileno	PP	Poliadición	90 %	1400	35	10 – 500 %	0,90	- 20 °C	176 °C	≈ 13 %
Poliestireno	PS	Poliadición	0 %	3200	50	1 %	1,05	100 °C	240 °C	≈ 10 %
Cloruro de polivinilo	PVC	Poliadición	0 %	2800	40	2 %	1,40	81 °C	212 °C	≈ 16 %

Materiales

POLIETILENO (PE)

PE (polietileno)

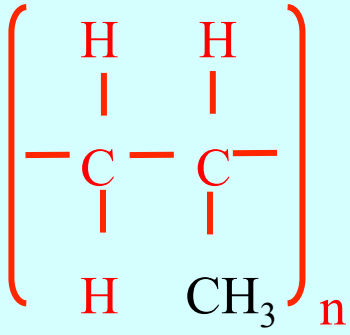




- ↗ Nº 1 en producción.
- ↗ Bajo coste (salvo UHMW).
- ↗ Buen dieléctrico (cables).
- ↗ Resistente a la humedad.
- ↗ Expandible (espumable).
- ↗ $\rho < 1$ (ligero).
- ↘ Alta dilatación térmica.
- ↘ Baja resistencia a la intemperie.
- ↘ Agrietamiento bajo tensión.
- ↘ Inflamable.

POLIPROPILENO (PP)

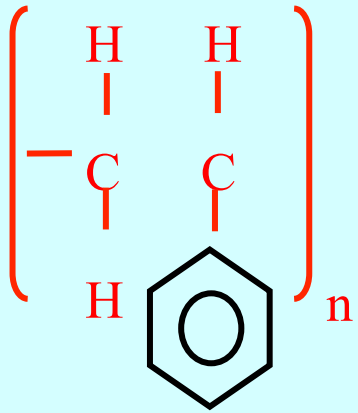
PP (polipropileno)



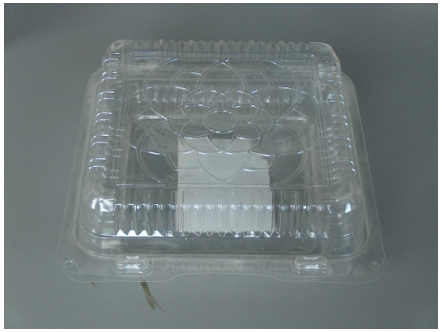
Propiedades similares al HDPE:
- Temperatura de servicio.
- Dureza.
- Rigidez.
- Resistencia ambiental.

POLIESTIRENO (PS)

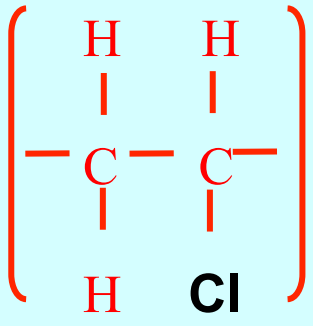
PS (poliestireno)



- Sólo disponible en forma amorfa (transparente).
- Resistente y frágil.
- Expandible (espumable), **EPS**.



POLICLORURO DE VINILO (PVC)



+ Plastificante

- Flexible *(botellas, films...)*.
- Rígido *(tuberías, muebles...)*.

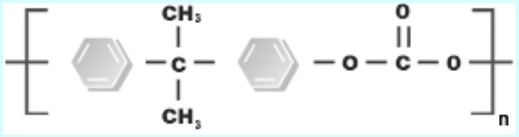
Desprendimiento de HCl en su descomposición.

Control de monómero residual libre en la industria alimentaria.

Materiales

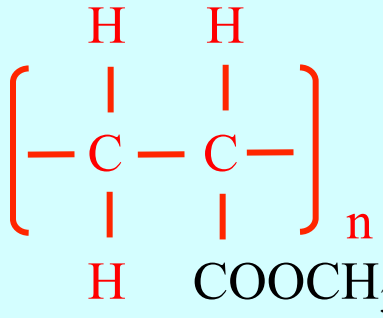
POLIÉSTERES

PC (policarbonato)



- Amorfo (transparente).
- Faros, CD's, DVD's, bolígrafos...
- Aislantes para líneas de alta tensión.

PMMA (polimetacrilato de metilo)

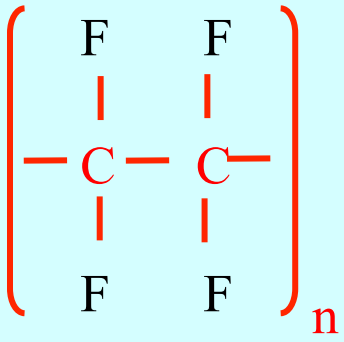


- Disponible en forma atáctica amorfo (transparente).
- Aplicaciones ópticas (*parabrisas, urnas...*).
- Marca registrada: *plexiglas®*.

PET (tereftalato de polietileno)
PBT (tereftalato de polibutileno)

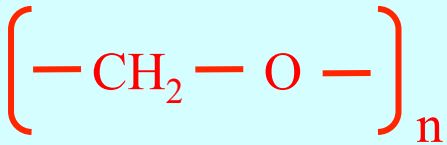
Poliésteres <u>saturados</u> con orientación molecular para producir *fibras y películas.*

PTFE (politetrafluoroetileno)



- Altamente cristalino y compacto.
- Bajo coeficiente de rozamiento (poder antiadherente).
- Alta densidad (2-2,3 g/cm^3).
- Alta estanqueidad.
- No es inflamable.
- Tª uso: desde –268 hasta 288ºC.
- Procesado por sinterizado (complejo y costoso).
- Marca registrada: *Teflón®.*

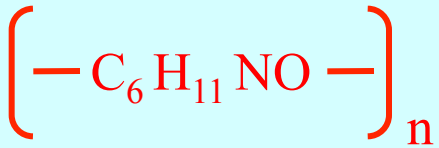
POM (polióxido de metileno)



- Cristalino y compacto, procede del formaldehído.
- Alta dureza, rigidez y estabilidad dimensional (no higroscópico).
- Alta toxicidad en su descomposición.
- Marca registrada: *Acetal®.*

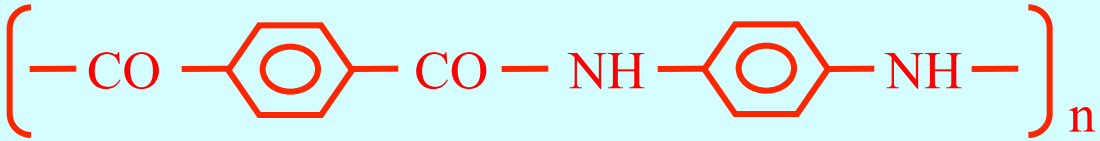
PA (poliamida)

Hexametilendiamina + Ácido adípico → PA6·6 + H_2O (condensación).



- Aplicaciones técnicas.
- Posibilidad de fibrado (textil).
- Marca registrada: *Nylon®.*

PPTA (parafenilenotereftalamida)



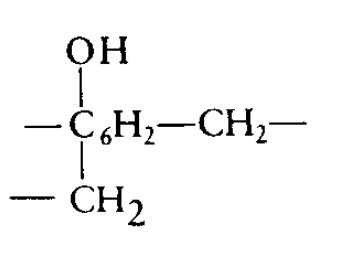
- Poliamida aromática.
- Marcas registradas: *Kevlar29®.* *Kevlar49®.*

Termoestables: también llamados duroplásticos o termoendurecibles. No toleran ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento como lo hacen los termoplásticos. Con calentamiento inicial, se ablandan y fluyen para ser moldeados, pero las temperaturas elevadas producen una reacción química que endurece el material y lo convierte en un sólido no fundible. Si se recalienta, se degradan por pirólisis en lugar de ablandarse. Son polímeros de cadenas entrecruzadas y estructura reticulada, mostrándose más duros, más resistentes y más frágiles que los termoplásticos.

CARACTERÍSTICAS DE LOS TERMOESTABLES MÁS COMUNES

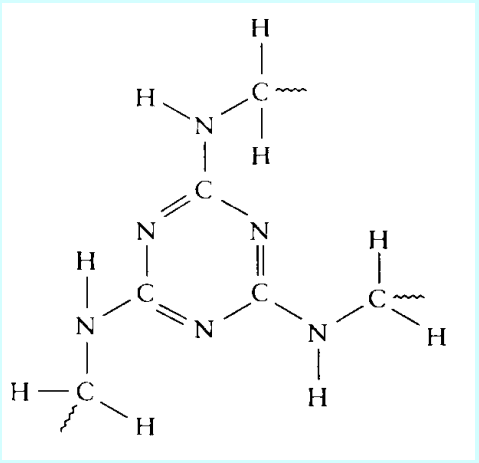
Polímero	Método de polimerización	Módulo de elasticidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación	Densidad (g/cm^3)	Participación en el mercado
Melamina	Policondensación	9000	50	< 1 %	1,50	≈ 4 %
Epoxi	Policondensación	7000	70	0 %	1,10	≈ 1 %
Baquelita	Policondensación	7000	70	< 1 %	1,40	≈ 6 %
Poliéster	Policondensación	7000	30	0 %	1,10	≈ 3 %
Poliuretano	Policondensación	—	30	—	1,20	≈ 4 %
Siliconas	Policondensación	—	30	—	1,65	≈ 1 %

PF (resina fenólica)



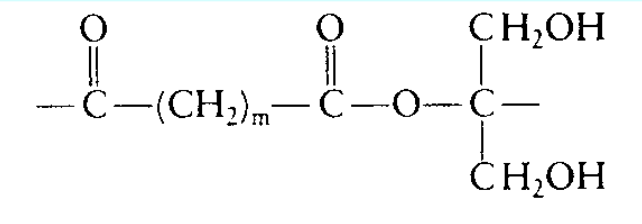
- Acabado oscuro poco estético.
- Alta rigidez.
- En polvo o líquido con capacidad de impregnación y unión (adhesivo).
- Marca registrada: Bakelita®.
- Bolas de billar, tableros de aglomerado (aglutina virutas de madera).

MF (melamina-formaldehido)



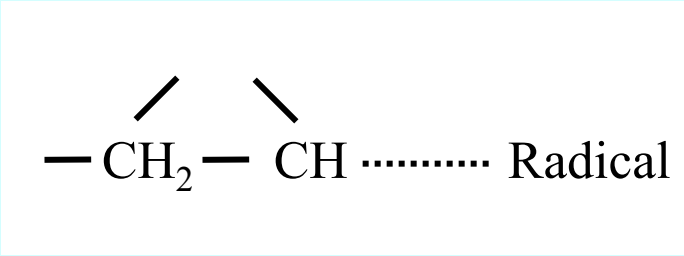
- Dureza elevada (servicios de mesa).
- Resistencia al agua.
- En láminas, recubrimientos de suelos y muebles.
- Marca registrada: Formica®.

UP (resina de poliéster)



- Reticulado de cadenas con estirenos no saturados.
- Matriz para refuerzo con fibra de vidrio
  - *Cascos de barco.*
  - *Carrocerías de coche.*
  - *Cascos de protección.*
  - *Tanques de almacenamiento.*

EP (resina epoxi)



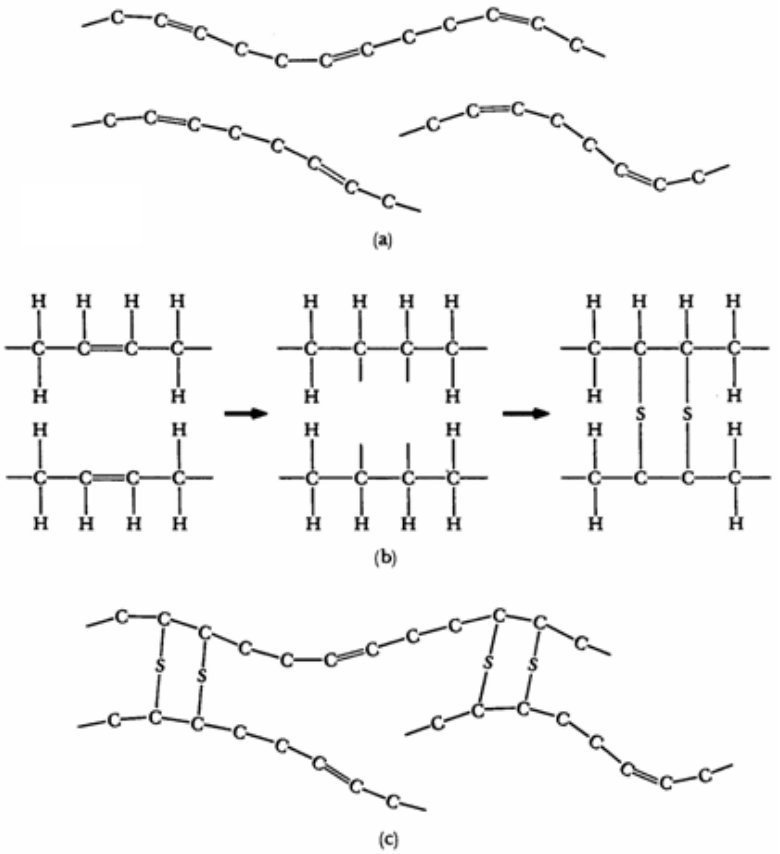
- Reticulado en base a dos componentes activados térmicamente.
- Alta resistencia y compatible con f. de vidrio.
- Buen aislante de calor y humedad (*pinturas*).
- Gran *adhesivo* compatible acero y hormigón.

Elastómeros: **(o cauchos) son polímeros que exhiben una extrema extensibilidad elástica cuando se someten a esfuerzos mecánicos relativamente bajos. Algunos elastómeros pueden estirarse alargando diez veces su longitud y luego recuperan completamente su forma original.**

CARACTERISTICAS DE LOS ELASTOMEROS MAS COMUNES								
Polímero	Símbolo	Módulo de elasticidad (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación	Densidad (g/cm^3)	Límite de alta temperatura	Límite de baja temperatura	Participación en el mercado
Poliisopreno	NR	18	25	700 %	0,93	80 °C	- 50 °C	≈ 22 %
Polibutadieno	BR	—	15	500 %	0,93	100 °C	- 50 °C	≈ 12 %
C. Butílico	PIB	7	20	700 %	0,92	110 °C	- 50 °C	≈ 3 %
Cloropreno	CR	7	25	500 %	1,23	120 °C	- 20 °C	≈ 5 %
Etilenpropilénico	EPDM	—	15	300 %	0,86	150 °C	- 50 °C	≈ 5 %
C. Poliisopreno	IR	18	30	500 %	0,93	80 °C	- 50 °C	≈ 2 %
C. Nitrilo	NBR	10	30	500 %	1,00	120 °C	- 50 °C	≈ 2 %
Poliuretano	PUR	10	60	700 %	1,25	100 °C	- 50 °C	—
Siliconas	VMQ	—	10	700 %	0,98	230 °C	- 50 °C	< 1 %
Estireno-Butadieno	SBR	17	20	700 %	0,94	110 °C	- 50 °C	< 40 %
Elastómero termoplástico	SBS	—	14	400 %	1,00	65 °C	- 50 °C	≈ 12 %

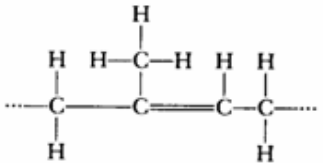
NR (caucho natural)

- Materia prima:
  Látex (árbol *«Hevea Brasiliens»).*
- Goodyear 1839. **Vulcanizado.**
- Grado de vulcanizado (%S).
  Aporta diferentes grados de dureza.
- Limitación de aplicaciones por su acabado estético.



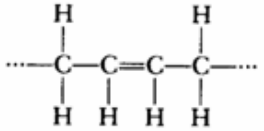
Cauchos sintéticos

IR poliisopreno
(similar al caucho natural)



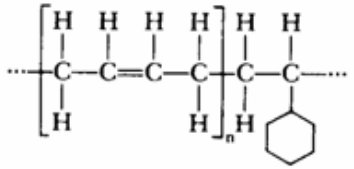
Resistencia a tracción (psi): 3000
Elongación (%): 800
Densidad (g/cm³): 0.93

BR polibutadieno
(*neumáticos*)



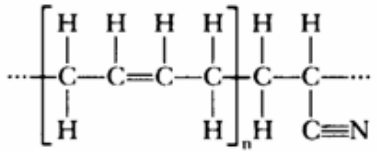
3500
0.94

SBR copolímero de estireno-butadieno-*ramdom*
(*suelas de calzado*)



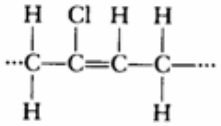
600 - 3000
600 - 2000
1.00

NBR cauchos de nitrilo
resistencia a disolventes (*mangueras, juntas*)



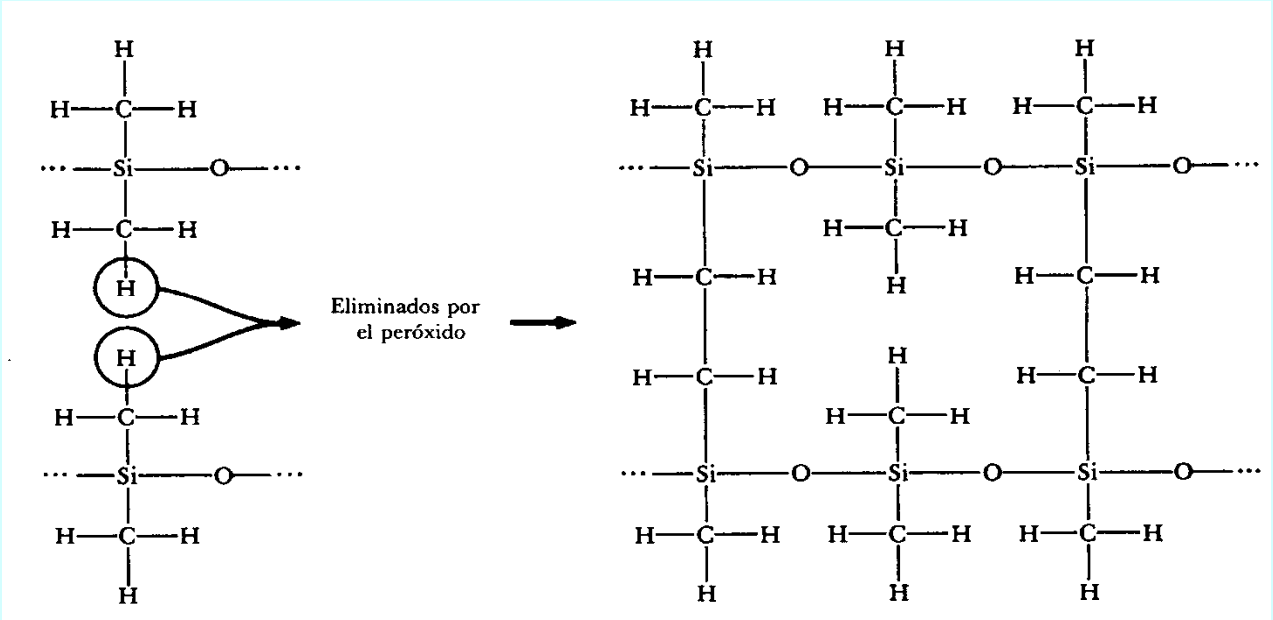
700
400
1.00

CR policloropreno (*neopreno®*).
(*Vestimenta impermeable, juntas de dilatación,...*)



3500
800
1.24

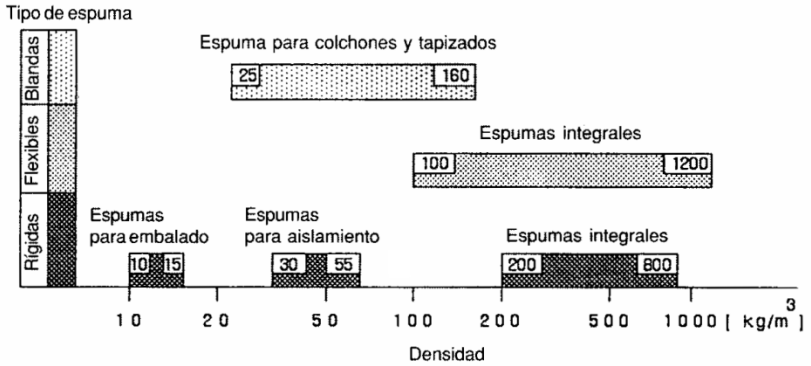
SI (siliconas)

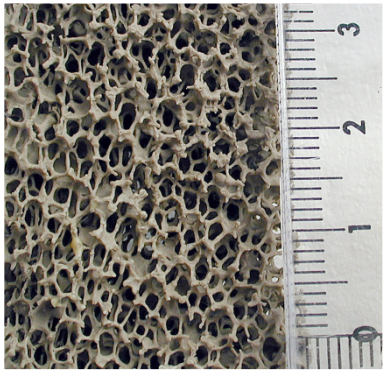


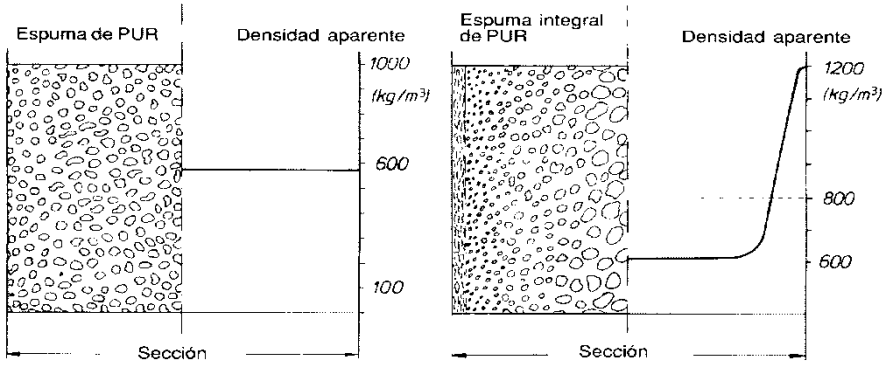
- El ligamiento cruzado: introducción de un peróxido.
- T uso hasta 315ºC.
- Precio elevado.
- *Sellados y aislamientos.*

PUR (espumas)

- Flexible: estructuras de célula abierta *(esponjas).*
- Semirrígida: estructura intermedia *(asientos, apoyabrazos).*
- Rígida: estructura de célula cerrada *(muebles, aislantes térmicos).*

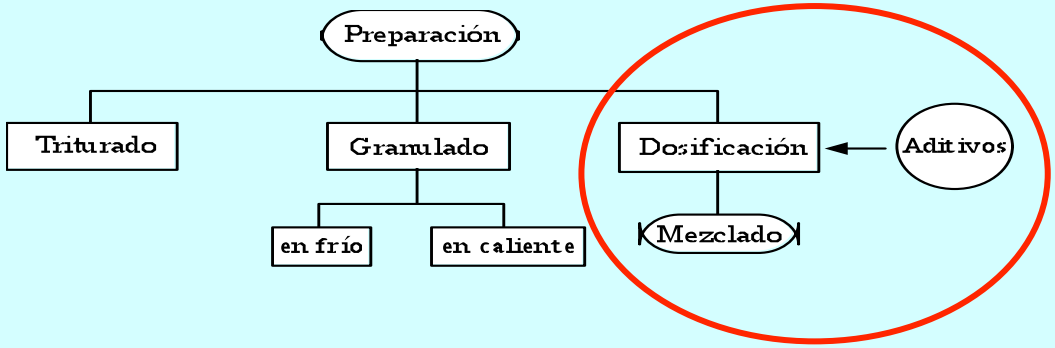






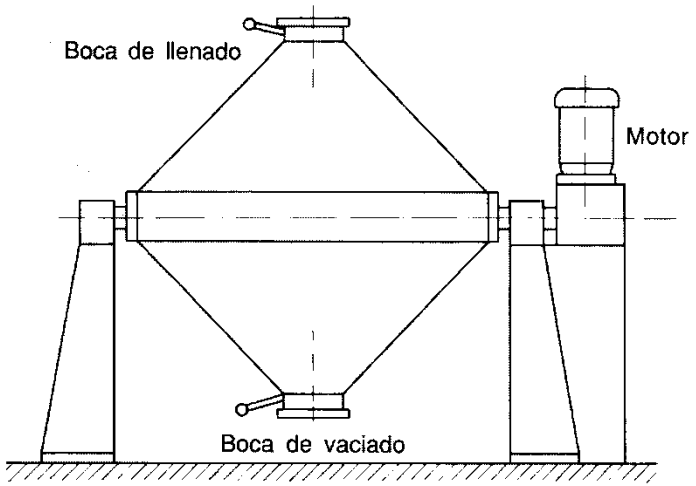
16.4 FABRICACIÓN DE POLÍMEROS

Preparación de la materia prima

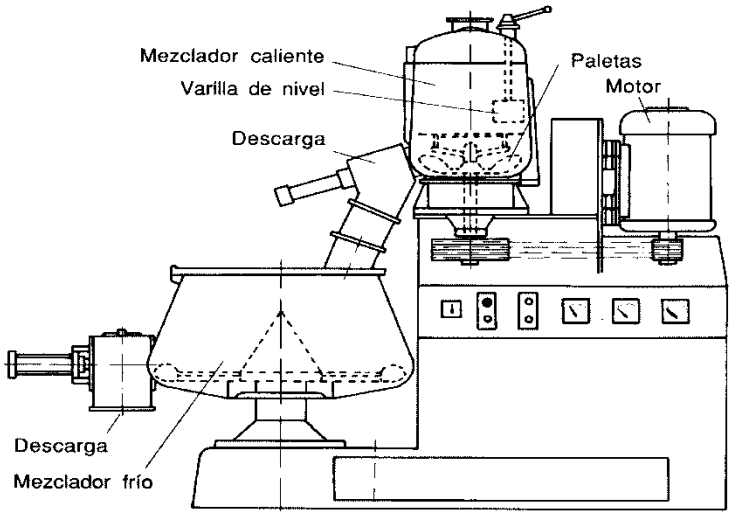


ADITIVOS:
- Antioxidantes.
- Estabilizantes a la luz.
- Lubricantes.
- Plastificantes.
- Pigmentos.
- Refuerzos y cargas.

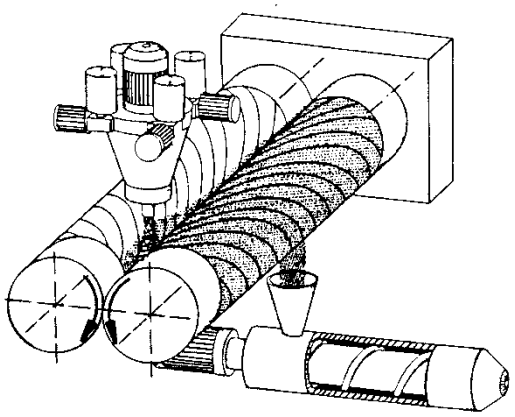
Mezclado en frío (caída libre)



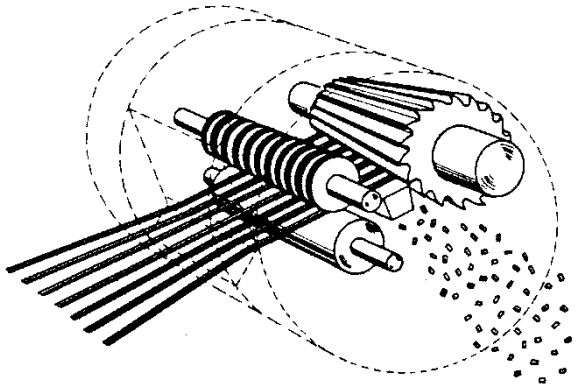
Mezclado en caliente (mezclador rápido)



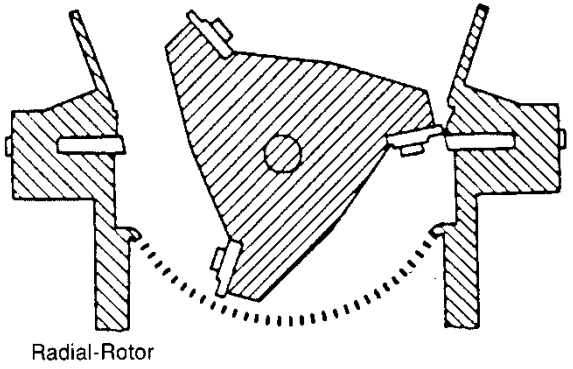
Plastificado

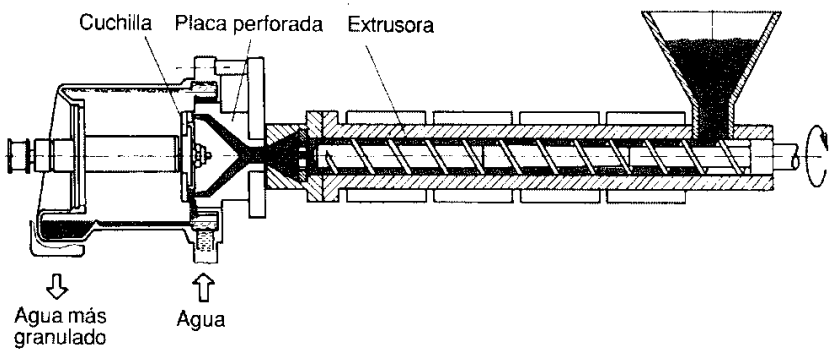


Granulado

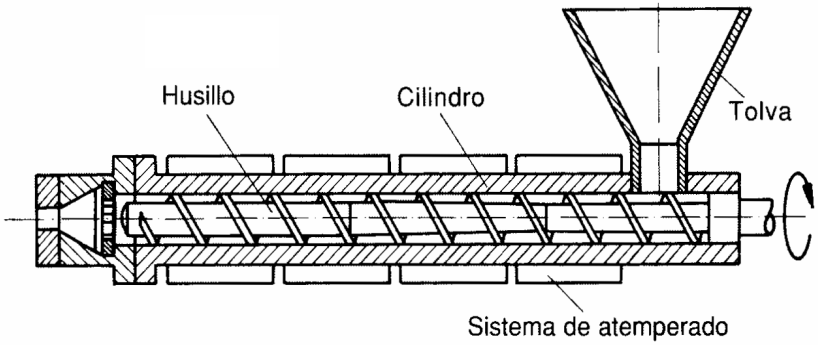


Triturado

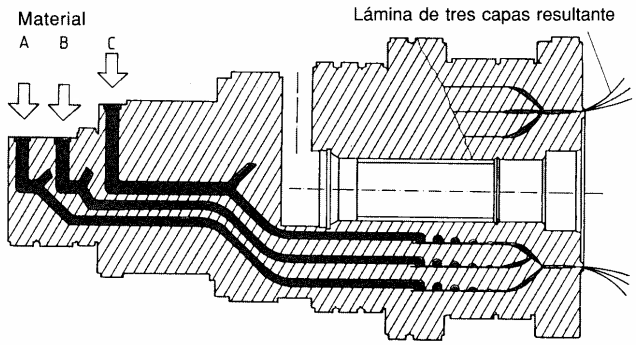




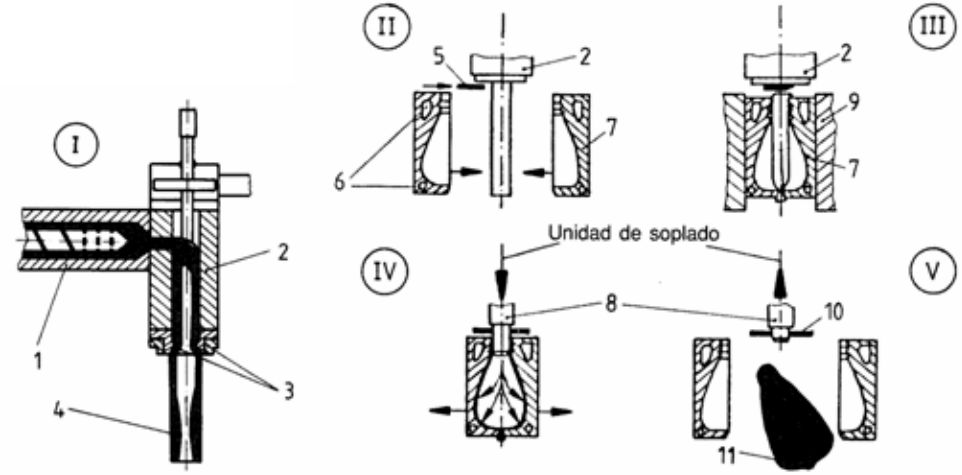
Extrusión



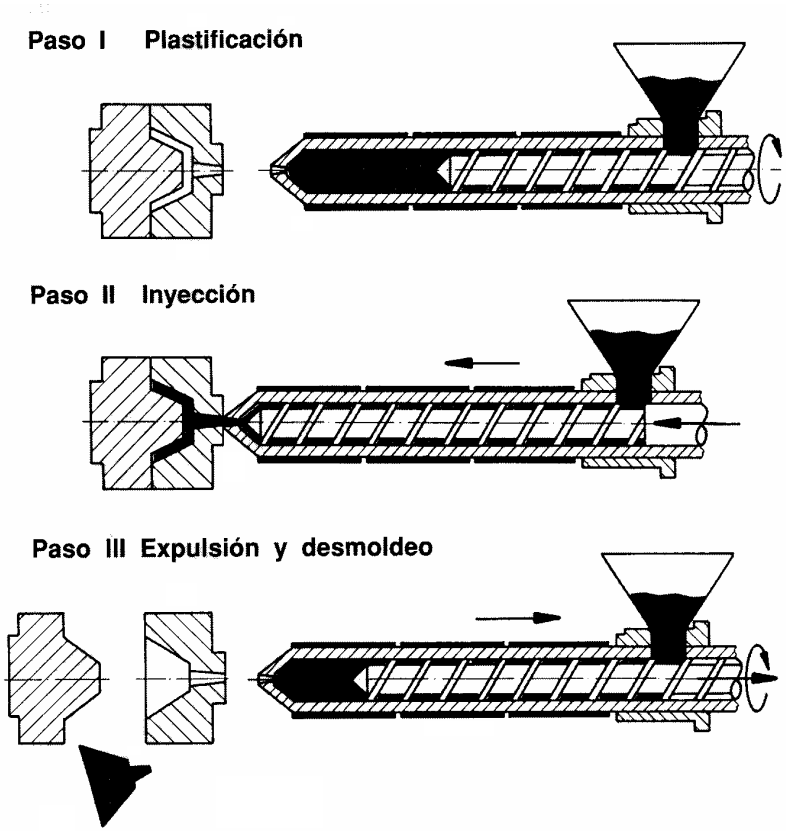
Coextrusión

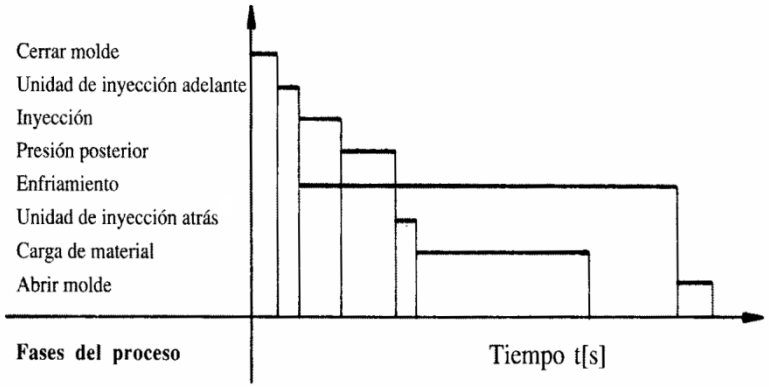


Extrusión-soplado

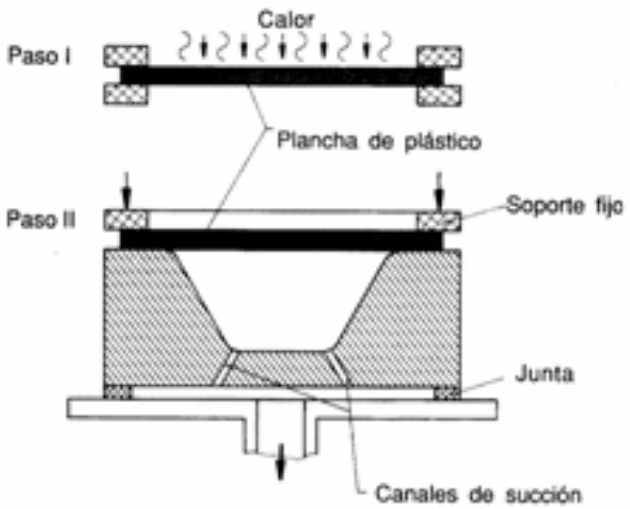


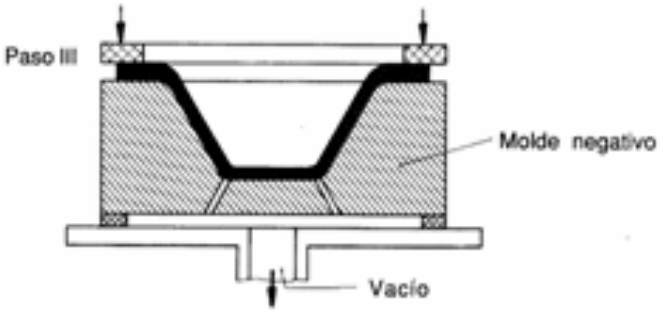
Inyección

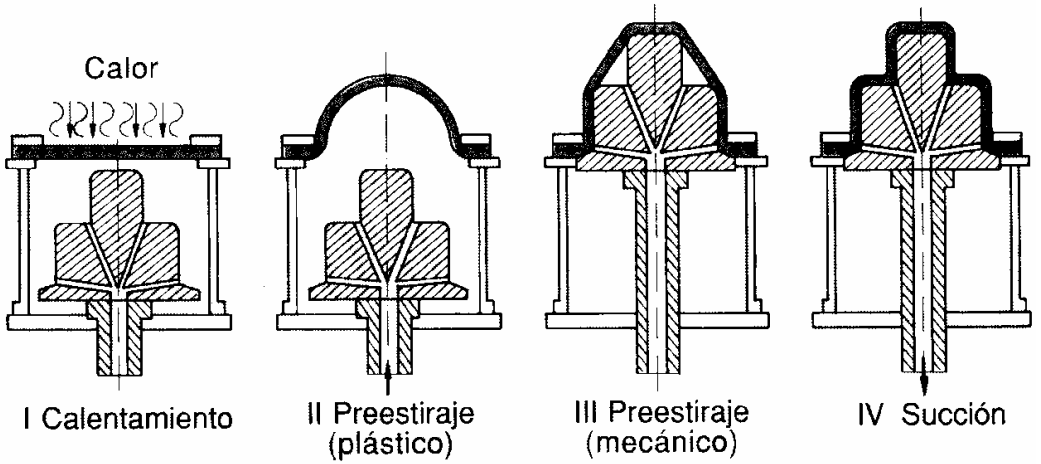

Paso I Plastificación
Paso II Inyección
Paso III Expulsión y desmoldeo


Cerrar molde
Unidad de inyección adelante
Inyección
Presión posterior
Enfriamiento
Unidad de inyección atrás
Carga de material
Abrir molde
Fases del proceso
Tiempo t[s]

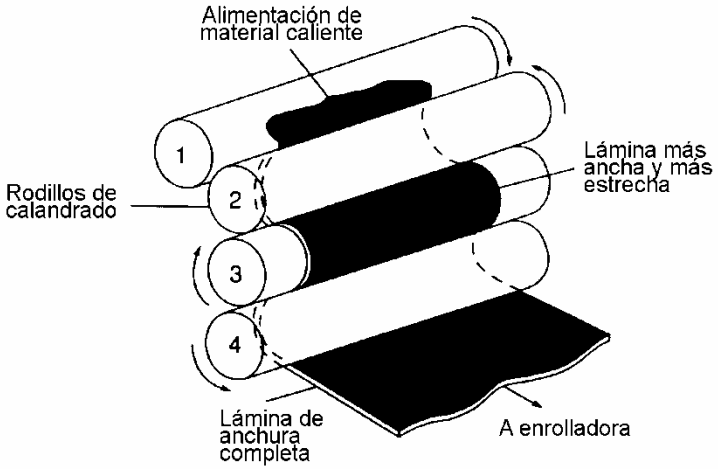
Termoconformado



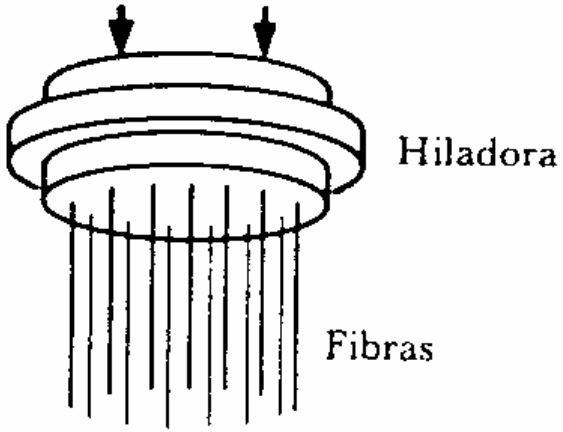
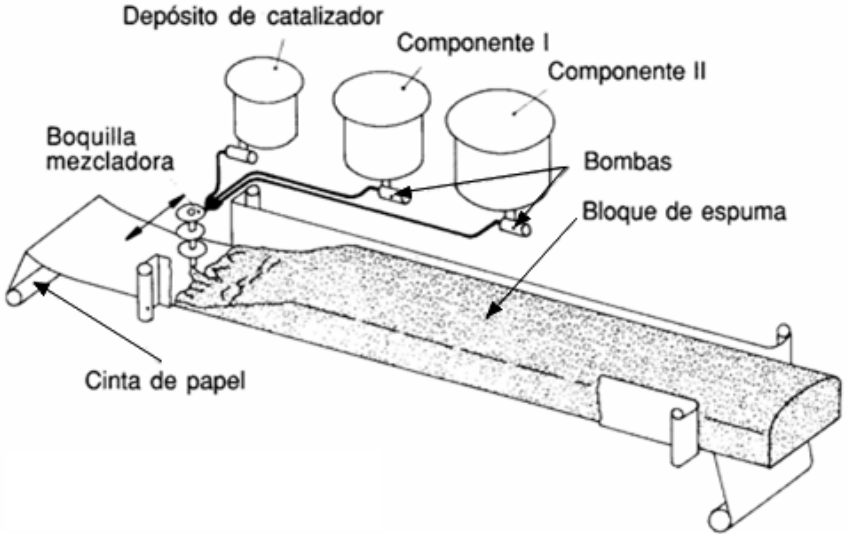




Calandrado



Hilado



Espumas