

PRÓLOGO

Este libro tiene su origen en los apuntes de la asignatura Tecnología de polímeros de la titulación de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante. En el plan de estudios 1999-2010, dentro de la orientación de Polímeros de dicha titulación, el Departamento de Ingeniería Química imparte un total de cinco asignaturas relacionadas con diferentes aspectos de los polímeros: Propiedades físicas de polímeros, Diseño de moldes, Reología, Operaciones unitarias del procesado de polímeros y Tecnología de polímeros. Es por ello que estos apuntes se centran en las principales técnicas de procesado y además, incluyen algunos temas de introducción sobre propiedades de polímeros, aditivos, mezclado y formulaciones básicas, aunque es posible que se echen en falta otros aspectos relacionados con la Tecnología de polímeros, ya que se estudian en otras asignaturas de la orientación. Además, se tratan con detalle aquellos procesos de transformación que tienen mayor auge, como la inyección y la extrusión y, en el caso de la provincia de Alicante, donde se encuentra nuestra Universidad, el moldeo rotacional.

Nuestra intención inicial fue la de preparar unos apuntes que resultaran útiles para los alumnos, con un enfoque adecuado para los ingenieros químicos, pero al mismo tiempo muy asequibles. Pero dado que existen muy pocos textos en castellano sobre procesado de polímeros y que los apuntes de la asignatura de libre acceso suscitaron gran interés desde el principio en Internet, nos decidimos a darles formato de libro. En él hemos tratado de primar la claridad de la redacción y, muy especialmente, la calidad de las ilustraciones. Si lo hemos conseguido o no, queda al criterio de los posibles lectores.

*Maribel Beltrán
Antonio Marcilla*

CAPÍTULO I.

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS

RESUMEN

En este capítulo, se pretende dar una visión general de la estructura de los polímeros, así como de la relación entre ella y sus propiedades. Se profundizará especialmente en aquellas propiedades con mayor interés práctico durante la vida de servicio de los materiales. Además, se estudiará el comportamiento reológico de los polímeros y su relación con la estructura del material.

1. POLÍMEROS DE ADICIÓN Y DE CONDENSACIÓN

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión repetida de una o varias moléculas unidas por enlaces covalentes. El término macromolécula significa molécula muy grande. «Polímero» y «macromolécula» son términos que suelen utilizarse indistintamente, aunque estrictamente hablando no son equivalentes, ya que las macromoléculas, en principio, no requieren estar formadas por unidades de repetición.

Dependiendo de su origen, los polímeros pueden ser naturales o sintéticos. Los sintéticos contienen normalmente entre uno y tres tipos diferentes de unidades que se repiten, mientras que los naturales o biopolímeros (como la celulosa, el ADN o las proteínas) presentan estructuras mucho más complejas. Los polímeros sintéticos tienen, hoy por hoy, mayor interés desde el punto de vista comercial, por lo que, en general, nos referiremos casi exclusivamente a ellos.

Las moléculas que se combinan para formar los polímeros se denominan **monómeros** y las reacciones a través de las cuales éstos se obtienen se conocen como **reacciones de polimerización**. Cuando se parte de un único tipo de molécula se habla de homopolimerización y de homopolímero. Cuando son dos o más moléculas diferentes las que se repiten en la cade-

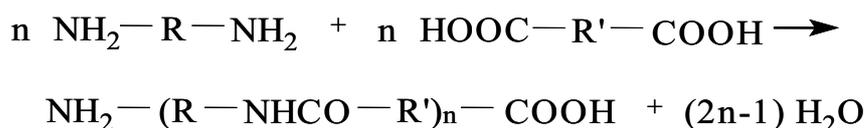
na, se habla de copolimerización, comonómeros y copolímero. Las reacciones de polimerización se suelen dividir en dos grandes grupos: de adición y de condensación, y los polímeros obtenidos por cada una de estas vías se conocen como **polímeros de adición** y **polímeros de condensación**. En los polímeros de adición, la unidad estructural de repetición tiene la misma composición que la del monómero de partida. El grupo más importante de polímeros de adición corresponde a los formados a partir de monómeros que contienen un doble enlace carbono-carbono, como es el caso, por ejemplo, de la polimerización del policloruro de vinilo (PVC).



Dentro de los polímeros de adición cabe destacar también aquellos que se obtienen a partir de monómeros cíclicos, como el poli(óxido de etileno) (POE).



En cambio, los polímeros de condensación se forman a partir de monómeros polifuncionales a través de diversas reacciones con la posible eliminación de alguna pequeña molécula, como, por ejemplo, el agua. Un caso típico es el de la formación de las poliamidas a partir de la reacción de diaminas y ácidos dicarboxílicos:



R y R' son grupos alifáticos o aromáticos. La unidad entre paréntesis repetida muchas veces en la cadena se conoce como unidad de repetición. La composición de la unidad de repetición difiere de la de los dos monómeros de partida en una molécula de agua.

En las tablas 1.1 y 1.2, se muestran algunos polímeros de adición y condensación de uso muy común, sus abreviaturas y sus unidades estructurales de repetición. En el caso de los polímeros de adición, se muestran las estructuras de polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), poli(acrilonitrilo), poli(metil metacrilato) y polibutadieno, mientras que para los polímeros de condensación se muestran ejemplos de poliéster, poliamida, policarbonato, polietilenterftalato, poliuretano y una resina de fenol-formaldehído.

Tabla 1.1. Polímeros de adición de uso frecuente

Polímero	Abreviatura	Unidad de repetición
Polietileno	PE	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Polipropileno	PP	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$
Poliestireno	PS	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$
Poli(cloruro de vinilo)	PVC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$
Poliacrilonitrilo	PAN	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}-$
Poli(metacrilato de metilo)	PMMA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-$
Polibutadieno (1,4-cis)	PB	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

2. ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS

Para abordar el estudio de la estructura de los polímeros, se suelen considerar dos niveles: estructura química y estructura física. La estructura química se refiere a la construcción de la molécula individual y la estructura física al ordenamiento de unas moléculas respecto a otras. Comenzaremos abordando la estructura química de los polímeros y, por tanto, estudiaremos el efecto de la naturaleza de los átomos que constituyen la cadena principal y los sustituyentes de la misma, las uniones entre monómeros, el peso molecular y su distribución y el efecto de las ramificaciones o entrecruzamientos en la cadena principal. Igualmente, las diferentes configuraciones que pueden adoptar los sustituyentes de la cadena principal condicionan de manera notable las propiedades de los polímeros y son parte de su estructura química.

Tabla 1.2. Polímeros de condensación de uso frecuente

Polímero	Abreviatura	Unidad de repetición
Poliéster		$— R — OCO — R' — COO —$
Poliamida	PA	$— NH — R — NHCO — R' — CO —$
Policarbonato	PC	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ — O — \text{C}_6\text{H}_4 — \text{C} — \text{C}_6\text{H}_4 — \text{CO} — \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Polietilenterftalato	PET	$— \text{CH}_2 — \text{CH}_2 — \text{OCO} — \text{C}_6\text{H}_4 — \text{COO} —$
Poliuretano	PU	$— NH — \text{COO} — R — \text{OCO} — NH — R' —$
Resina de fenol-formaldehído	PF	$ \begin{array}{c} \text{OH} \quad \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{C}_6\text{H}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \end{array} $

Cuando se hace referencia a la estructura física de los polímeros, se trata básicamente de la orientación y cristalinidad que, como veremos, dependen en gran medida de la estructura química y, a su vez, condicionan el comportamiento del material durante el procesado y su vida de servicio.

2.1. Estructura química

2.1.1. Tipo de átomos en la cadena principal y sustituyentes

En los polímeros, la unión entre monómeros se realiza siempre mediante enlaces covalentes. La figura 1.1 muestra un trozo de la cadena de polietileno. Los átomos de carbono que constituyen la cadena principal presentan una configuración sp^3 , por tanto, sus orbitales se dispondrán formando un tetraedro alrededor del átomo de carbono y el ángulo de enlace de dos carbonos consecutivos será de aproximadamente 109° , aunque en las siguientes representaciones consideraremos que se trata de moléculas planas.

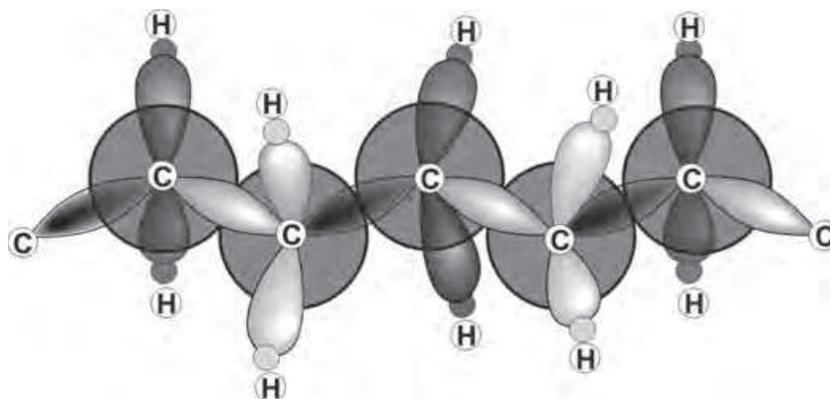


Figura 1.1. Configuración sp^3 para los átomos de carbono de la cadena principal de la molécula de polietileno

Las fuerzas responsables de la cohesión entre cadenas diferentes pueden ser de naturaleza muy diversa y están fuertemente condicionadas por las características de los átomos y de los sustituyentes de la cadena principal. La **polaridad** y el **volumen** de estos átomos afectarán especialmente a las fuerzas de cohesión entre cadenas, que a su vez determinarán la flexibilidad del material, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y capacidad de cristalización, entre otras propiedades.

En la figura 1.2, se muestra la estructura de varios polímeros empleados para ilustrar estos aspectos. En el caso de la molécula de polietileno (PE), molécula sencilla no polar, las cadenas diferentes se atraen entre sí por fuerzas intermoleculares débiles de tipo London (dipolo inducido-dipolo inducido). En consecuencia, el polietileno es un material blando y tiene una temperatura de fusión relativamente baja. Para moléculas polares, como el PVC, las cadenas se mantienen unidas mediante interacciones fuertes de tipo dipolo-dipolo, resultantes de la atracción entre los átomos de cloro de una molécula y los de hidrógeno de otra, dando como resultado un polímero muy rígido. Las cadenas de moléculas altamente polares que contienen átomos de oxígeno o nitrógeno se atraen entre sí por puentes de hidrógeno, como es el caso del poli(óxido de metileno) (POM). De manera general, cuanto mayor sean las fuerzas de cohesión entre las cadenas, tanto más rígido será el polímero y tanto mayor la temperatura de fusión en el caso de polímeros cristalinos o la temperatura de reblandecimiento en el caso de polímeros no cristalinos. En las poliamidas, por ejemplo, las fuerzas de cohesión entre las moléculas son el resultado de una combinación de enlaces por puentes de hidrógeno, fuerzas dipolo-dipolo y fuerzas de tipo London, lo que confiere una elevada temperatura de fusión al polímero.

La introducción en la cadena principal de grupos aromáticos (grupos voluminosos y fácilmente polarizables) aumenta la rigidez de la misma, como

en el caso del polietilenterftalato (PET). De igual manera ocurre con la introducción de grupos voluminosos como sustituyentes de la cadena principal, como en el caso del polipropileno (PP) o del poliestireno (PS).

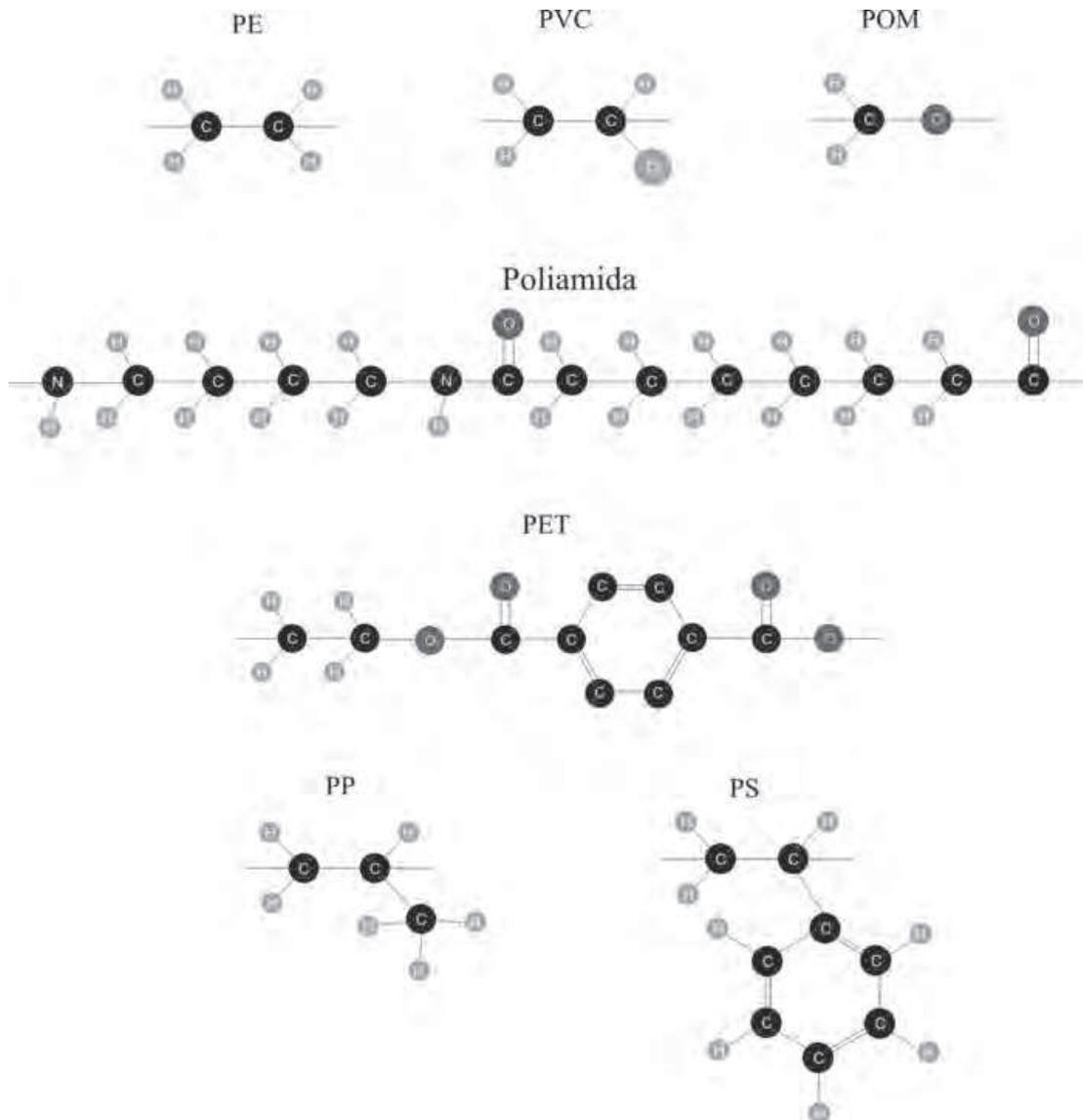
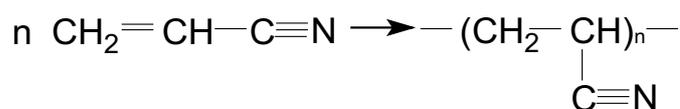


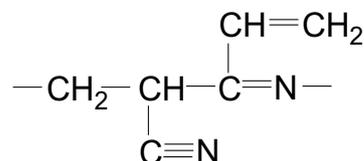
Figura 1.2. Estructura de diferentes polímeros

2.1.2. Uniones entre monómeros

En los procesos de polimerización por condensación, los monómeros se unen unos con otros siempre de la misma forma, mientras que en la polimerización por adición, no siempre ocurre así. Por ejemplo, en la polimerización del metacrilonitrilo para dar poliacrilonitrilo (PAN), la mayoría de los monómeros polimerizan vía el doble enlace:

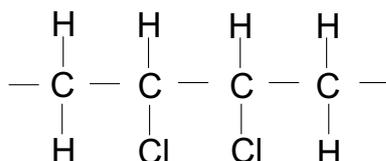


Si bien existe una cantidad limitada que lo hace vía el grupo nitrilo:



Los grupos químicos resultantes de estas reacciones son generalmente menos estables que los producidos por las uniones normales de dobles enlaces carbono-carbono. Aparecen así uniones débiles que pueden tener mucha importancia en la estabilidad térmica del polímero.

También pueden formarse enlaces lábiles como consecuencia de uniones cabeza-cabeza o cola-cola en lugar de las uniones normales cabeza-cola. Se cree que este tipo de uniones, como la mostrada para el PVC, son responsables de la baja estabilidad térmica de este polímero.



2.1.3. Peso molecular y su distribución

Muchas de las propiedades de los polímeros, como la resistencia mecánica, la elasticidad de los cauchos, la temperatura de transición vítrea de plásticos amorfos o la temperatura de fusión de fibras y materiales semicristalinos, se deben al alto peso molecular de los mismos. En la tabla 1.3, se muestra, a modo de ejemplo, el estado de agregación de una serie de moléculas de alcanos de la misma estructura química y creciente peso molecular.

Tabla 1.3. Efecto del tamaño de la molécula sobre su estado de agregación

Número de unidades $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Peso molecular	Estado físico a 20 °C
1	30	gas
6	170	líquido
35	1000	grasa
430	>12000	resina

La molécula de etano (una unidad de repetición) es gaseosa, pero, al aumentar su tamaño hasta seis unidades de repetición, pasa a ser líquida, y conforme se van adicionando más monómeros se convierte en un aceite, una cera y un material sólido. El polietileno de peso molecular entre 1000 y 5000 es un sólido céreo que adquiere propiedades útiles como plástico sólo cuando su peso molecular supera los 10000. El nailon (PA), por ejemplo, de peso molecular entre 1000 y 2000 es un sólido frágil, mientras que a pesos moleculares más elevados es altamente tenaz.

Los polímeros sintéticos y la mayoría de los naturales están formados por una mezcla de moléculas que han alcanzado diferente grado de polimerización y, por tanto, diferente peso molecular. En los polímeros sintéticos obtenidos por polimerización en cadena, la longitud de la cadena viene dada por el tiempo que la cadena está creciendo. Las etapas de terminación, iniciación, propagación y transferencia responden a fenómenos al azar. En el caso de las reacciones de polimerización por etapas, la longitud de cadena viene determinada principalmente por la disponibilidad local de grupos reactivos en los extremos de las cadenas en crecimiento. De cualquier modo, el polímero contiene moléculas que poseen longitudes de cadena muy diferentes; de modo que en una muestra de polímero siempre nos encontraremos con una distribución de pesos moleculares. En la figura 1.3 se muestra una curva típica de distribución de pesos moleculares.

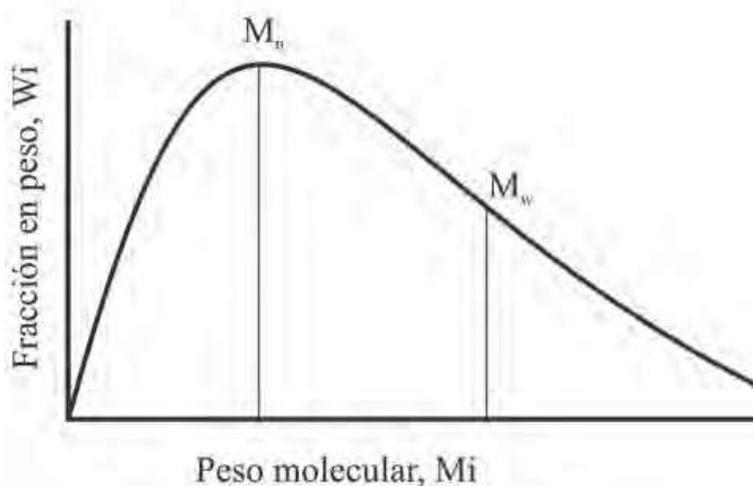


Figura 1.3. Distribución de pesos moleculares en un polímero

Los valores medios más importantes utilizados para representar el peso molecular de un polímero son el promedio en número, M_n (media aritmética)

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

y el promedio en peso, M_w (media cuadrática),

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

donde N_i representa el número de moles de las especies i de peso molecular M_i .

La relación M_w/M_n se utiliza frecuentemente como medida de la heterogeneidad de la distribución del peso molecular de un polímero y se conoce como índice de polidispersidad. Esta relación es la unidad para polímeros monodispersos ($M_w = M_n$), aumentando su valor cuando se hace más ancha la distribución. El índice de polidispersidad suele tomar valores entre 1.5 y 3, pero ocasionalmente puede alcanzar, dependiendo del tipo de polimerización, valores del orden de 25.

2.1.4. Copolímeros

Cuando en un proceso de polimerización se utilizan dos o más monómeros químicamente diferentes, el polímero resultante se denomina copolímero. Comúnmente se emplean sólo dos, o como máximo tres monómeros diferentes. Los copolímeros se clasifican según la secuencia de los monómeros como copolímeros de bloque, de injerto y al azar, como se muestra en la figura 1.4.

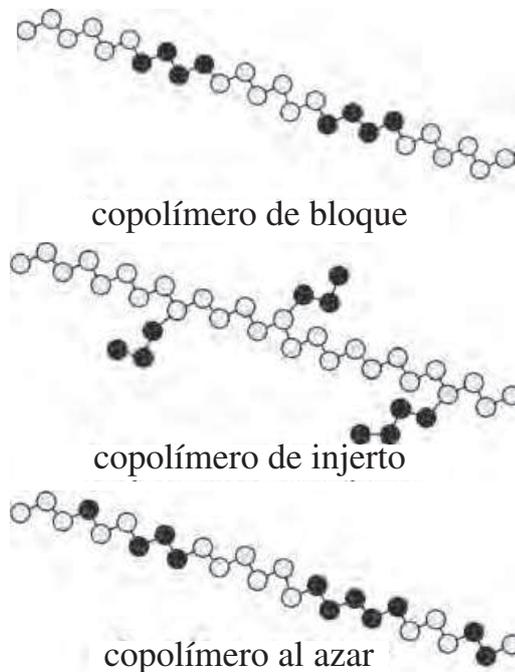


Figura 1.4. Tipos de copolímeros

El ABS, por ejemplo, es un copolímero generalmente de bloque formado por secuencias de acrilonitrilo, butadieno y estireno; el HIPS (poliestireno de alto impacto) es un copolímero de injerto que consta de una cadena principal de poliestireno y de cadenas de polibutadieno injertadas. Un caso típico de copolímero al azar es el SAN (estireno-acrilonitrilo).

La estructura química de los copolímeros es lógicamente mucho más compleja que la de los polímeros pues, al estar formados por más de un monómero, pueden variar en su composición y en la longitud de secuencia, lo que condicionará las propiedades finales.

2.1.5. Ramificaciones y entrecruzamiento

Cuando durante las reacciones de polimerización no existen reacciones secundarias, se obtienen polímeros lineales, no ramificados, como el que se muestra en la figura 1.5a. Bajo ciertas condiciones de polimerización se obtienen ramificaciones que pueden ser cortas o largas (figura 1.5b y c). Las propiedades de los polímeros variarán considerablemente dependiendo de si existen o no ramificaciones y de la longitud de las mismas.

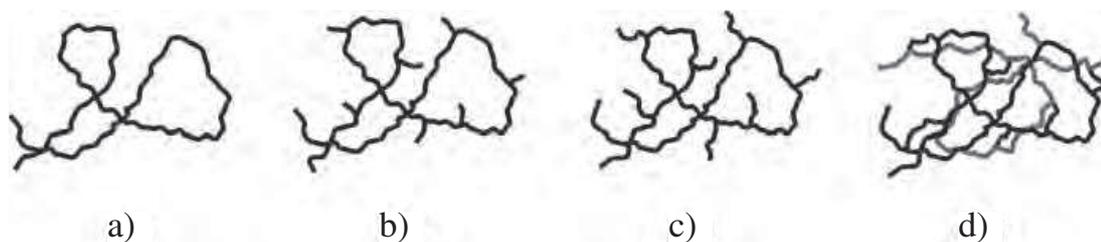


Figura 1.5. a) Polímero lineal sin ramificaciones, b) con ramificaciones cortas, c) con ramificaciones largas y d) polímero entrecruzado

A modo de ejemplo cabe destacar el polietileno lineal no ramificado, conocido como polietileno de alta densidad (HDPE). Conviene recordar que se emplea el término «lineal» aunque los ángulos de enlace serán próximos a 109° como consecuencia de la configuración tetraédrica de los átomos de carbono de la cadena principal (figura 1.1). Bajo ciertas condiciones de polimerización se puede obtener una serie de ramificaciones en el polietileno, generalmente de cadena corta (C1 a C4), y que se encuentran más o menos espaciadas (una ramificación por cada 20-100 átomos de carbono de la cadena principal). En este caso, se trata de polietileno de baja densidad (LDPE). Otra variedad de polietileno comercial muy frecuente es el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), que es un polímero casi lineal con ramificaciones de cadena larga. Las ramificaciones proporcionan volumen libre y aumentan la separación entre las cadenas, de ahí su relación con la densidad del polímero y, como se verá

más adelante, con la capacidad de cristalizar del mismo. Los polímeros lineales y ramificados funden y son, en general, solubles en ciertos disolventes.

Cuando unas cadenas se unen con otras vecinas a través de otras cadenas de igual o diferente naturaleza se llega a obtener una red tridimensional (figura 1.5d) y el polímero se hace insoluble y no funde. Se habla entonces de polímeros entrecruzados o reticulados. Para la formación de la red tridimensional, es necesario que cada molécula se una en dos o más puntos a otras moléculas. Las redes entrecruzadas verdaderas se logran cuando existen muchos puntos de unión por cadena primaria, de modo que los polímeros entrecruzados que forman redes tridimensionales se consideran formados por una única molécula de tamaño infinito.

Estas estructuras, **polímeros lineales con o sin ramificaciones** y **polímeros entrecruzados**, se corresponden en la práctica con dos grupos de materiales denominados **termoplásticos** y **termoestables**. Su constitución estructural determina propiedades y métodos de transformación distintos.

Los materiales termoplásticos son básicamente polímeros lineales no entrecruzados, pudiendo convertirse en fluidos por calentamiento y tomar una forma determinada, forma que mantienen una vez fríos. Este proceso de calentamiento, toma de forma y enfriamiento puede repetirse, en principio, indefinidamente (considerando, naturalmente, que no tienen lugar procesos de descomposición térmica). Son, por tanto, reciclables.

Por otro lado, los materiales termoestables, debido a su estructura entrecruzada, no funden y son insolubles. En la práctica, para poder dar forma a estos materiales se parte de un intermedio (plástico **termoendurecible**) que todavía es capaz de fundir, teniendo lugar la polimerización y el entrecruzamiento en el propio proceso de toma de forma. La gran mayoría de los polímeros de adición son termoplásticos. Entre los polímeros de condensación, algunos son termoplásticos (poliamidas, policarbonatos, poliésteres lineales, poliuretanos lineales, etc.) y otros típicamente termoestables (poliésteres insaturados, resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas de urea, etc.).

2.1.6. Configuración

La configuración es la ordenación en el espacio de los sustituyentes alrededor de un átomo particular. En la figura 1.6, se muestra la cadena de un polímero (en este caso, polipropileno) en su conformación en zigzag plana, completamente extendida. La configuración resultante cuando todos los grupos de sustituyentes de la cadena principal, CH_3 -, quedan por encima o por debajo del plano de la cadena principal se llama **isotáctica**. Si los grupos sustituyentes quedan alternativamente por encima y por debajo del plano, la configuración se denomina **sindiotáctica**, mientras que la secuencia al azar corresponde

a la configuración **atáctica**. El tipo de configuración también condiciona el comportamiento del material. Por ejemplo, el polipropileno isotáctico es un polímero semicristalino comercial utilizado como plástico y como fibra. El polipropileno atáctico es amorfo, tipo cera, sin consistencia para su uso como material plástico. Estos ejemplos dejan ver una vez más la influencia de la estructura del polímero sobre sus propiedades.

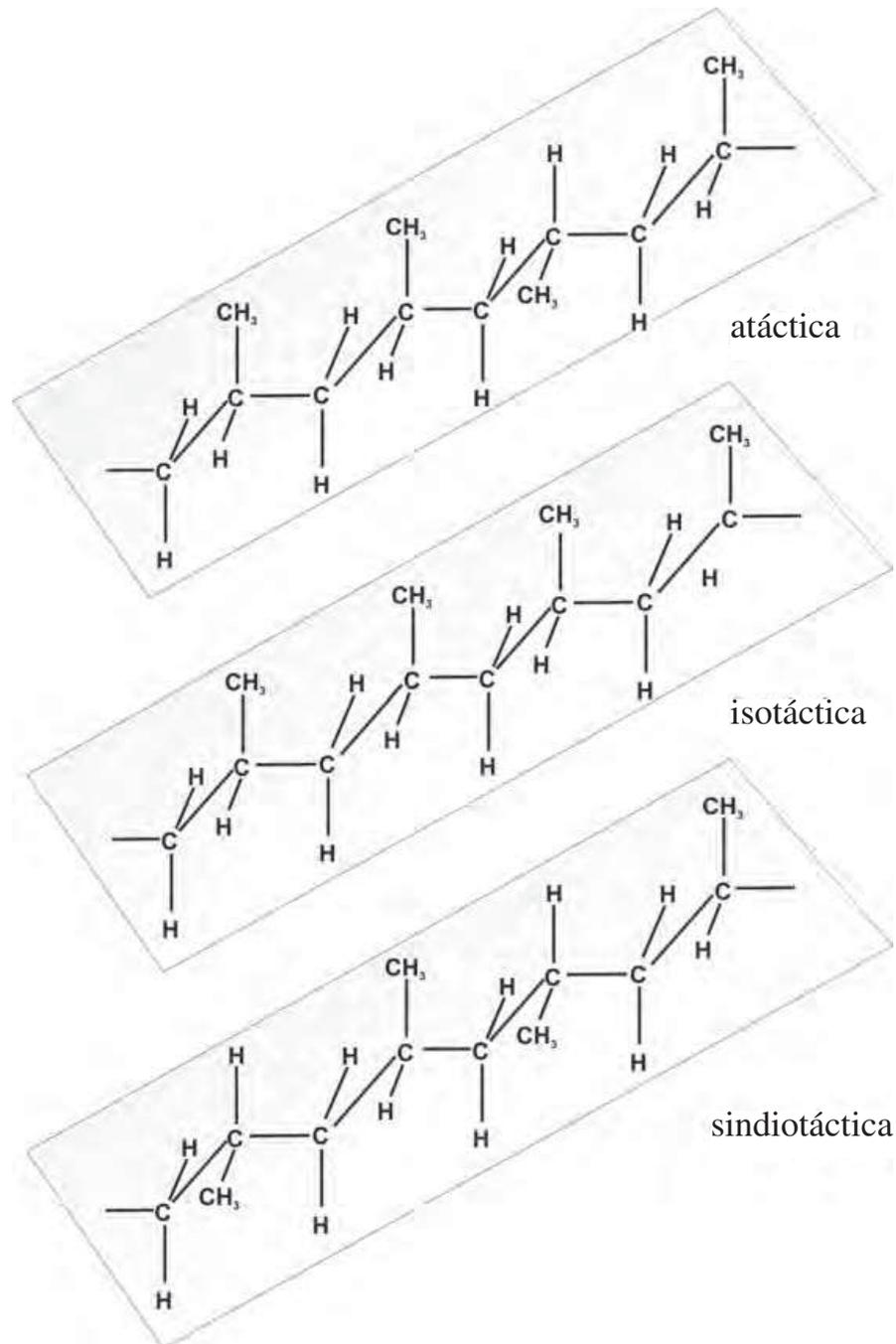


Figura 1.6. Configuraciones atáctica, isotáctica y sindiotáctica del PP

2.2. Estructura física

2.2.1. Estado amorfo y estado cristalino

Los términos cristalino y amorfo se utilizan normalmente para indicar las regiones ordenadas y desordenadas de los polímeros, respectivamente. La figura 1.7 muestra un esquema de un sistema amorfo, uno semicristalino y otro cristalino. En estado sólido, algunos polímeros son completamente amorfos, otros son semicristalinos y, dependiendo de las condiciones de cristalización, un polímero con capacidad de cristalizar puede ser amorfo o semicristalino. Con frecuencia se utiliza el término cristalino en lugar de semicristalino, aunque ningún polímero es completamente cristalino.

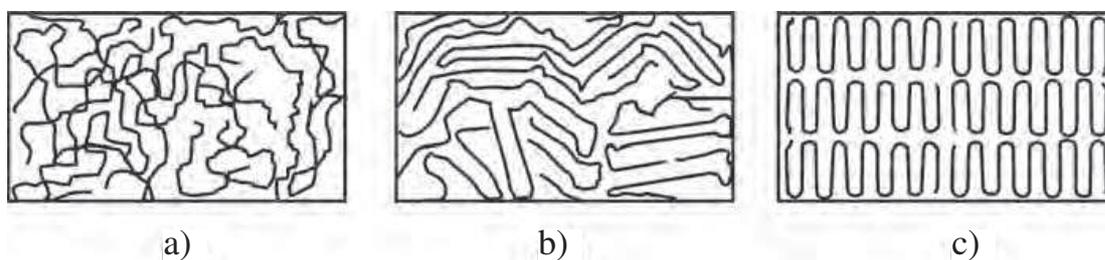


Figura 1.7. a) Sistema amorfo, b) semicristalino y c) cristalino

Los polímeros con capacidad de cristalizar son aquellos cuyas moléculas son química y geoméricamente regulares en su estructura. Las irregularidades ocasionales, tales como las ramificaciones de la cadena, o la copolimerización de una pequeña cantidad de otro monómero, limitan el alcance de la cristalización, pero no evitan que ocurra. Por el contrario, los polímeros no cristalinos típicos son aquellos en los que existe una clara irregularidad en la estructura: polímeros ramificados, polímeros atácticos y copolímeros con cantidades significativas de dos o más constituyentes monoméricos bastante diferentes.

2.2.2. Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión

En el estado líquido o fundido, las moléculas del polímero se encuentran por lo general ovilladas y enmarañadas si no hay una fuerza externa que las obligue a orientarse en una dirección. Si la energía disponible es suficiente, las moléculas podrán moverse y los átomos de las cadenas podrán rotar alrededor de los ángulos de enlace, produciéndose cambios de conformación. En una situación de este tipo, el volumen no ocupado (volumen libre), asociado con cada molécula, es alto. En las moléculas reales, la capacidad de rotación de los enlaces de cadena está más o menos limitada por impedimentos estéricos.

En la figura 1.8, se representa la variación del volumen específico de dos polímeros a y b con la temperatura. A temperaturas elevadas, los polímeros termoplásticos se encuentran en un estado líquido o fundido en el que pueden pasar rápidamente de una conformación a otra. En esta situación el volumen libre asociado a las moléculas es grande y, por tanto, el volumen específico también lo es. Para que un segmento de una cadena de polímero se mueva con respecto a otro se requiere energía térmica, y, en las condiciones descritas, hay suficiente energía para que estos movimientos sean posibles. A medida que la temperatura desciende y hay menos energía disponible, el cambio de conformación es más lento y el volumen específico disminuye gradualmente. De acuerdo con las leyes de la termodinámica, cuando se alcanza una temperatura determinada, todos los sistemas tienden a ordenar sus moléculas formando redes cristalinas sólidas. El polímero a de la figura 1.8 tiene capacidad de cristalizar y presenta una temperatura de cristalización, T_c , a la que se produce un cambio de fase desde el estado fundido amorfo al estado sólido cristalino, y una temperatura de fusión, T_m , muy próxima a la temperatura de cristalización cuando la transición se realiza desde el estado sólido al fundido.

Las moléculas de polímero con una estructura muy compleja e irregular (ramificaciones, fuertes interacciones entre cadenas, etc.) presentan viscosidades muy elevadas en el estado líquido. Cuando estas moléculas se enfrían, a la temperatura a la que cabría esperar que el estado cristalino fuese más estable que el amorfo, la viscosidad de las moléculas es demasiado alta, y/o su geometría demasiado compleja para adquirir una conformación cristalina. De modo que, en estos casos, en el estado sólido, persiste la conformación desordenada típica de los líquidos. Este es el caso del polímero amorfo b representado en la figura 1.8 en el que, como se puede ver, la disminución del volumen específico se produce de forma gradual con la temperatura. En estos polímeros, existe una temperatura, la **temperatura de transición vítrea**, T_g , a partir de la cual el material sufre un marcado cambio de propiedades. A temperaturas por encima de la T_g , segmentos relativamente grandes de 10 o 50 unidades de repetición se pueden mover con libertad de manera conjunta, logrando modificar su conformación, mientras que, por debajo de esta temperatura, los movimientos quedan limitados a segmentos muy pequeños, impidiendo una reorganización. Mientras que por debajo de la temperatura de transición vítrea (estado vítreo) los polímeros amorfos tienen muchas de las propiedades asociadas con los vidrios inorgánicos ordinarios, incluida la rigidez, fragilidad y transparencia, por encima de su T_g , los polímeros amorfos se comportan como cauchos o elastómeros.

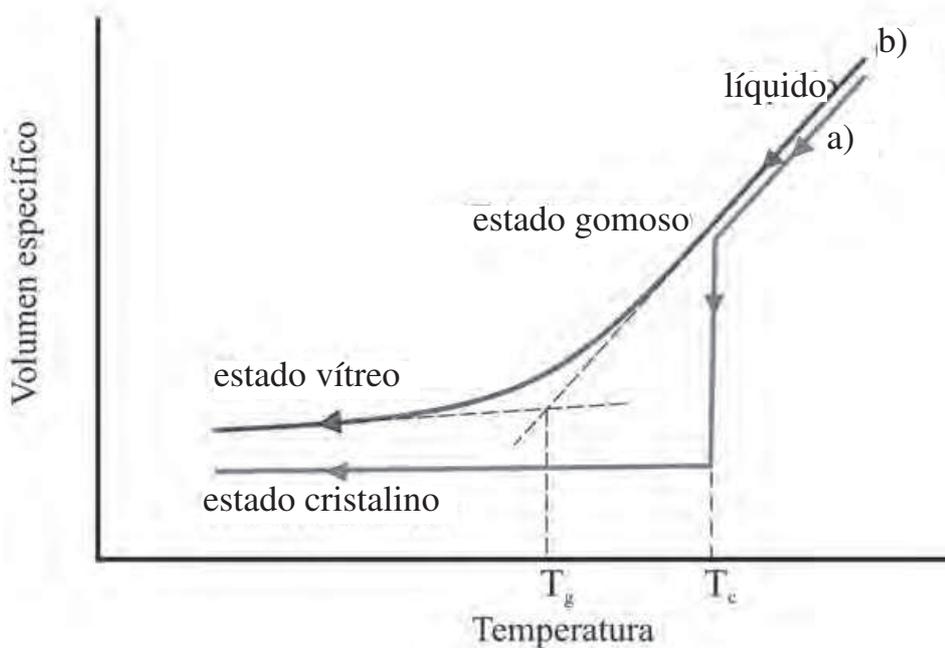


Figura 1.8. Variación del volumen específico en función de la temperatura para a) un polímero cristalino y b) un polímero amorfo

El término «temperatura de fusión» debe emplearse sólo para los polímeros cristalinos o semicristalinos. En el caso de los polímeros amorfos, a temperaturas por encima de la T_g , las cadenas adquieren mayor movilidad, llegando a hacerse fluidas, si bien realmente no hay fusión, por lo que se habla de intervalo de reblandecimiento, y, estrictamente hablando, no se podría decir que el polímero se encuentra fundido. Los polímeros cristalinos pueden presentar además temperatura de transición vítrea, pues la cristalización sólo ocurre hasta una cierta extensión y siempre habrá regiones amorfas en un polímero sólido. Hasta cierto punto, las propiedades de los polímeros cristalinos dependerán de si las regiones amorfas residuales están en el estado vítreo (por debajo de la T_g) o en el estado caucho (por encima de la T_g). La tabla 1.4 muestra las temperaturas de transición vítrea y de fusión de varios polímeros de uso frecuente.

Tabla 1.4. Temperatura de transición vítrea y de fusión de polímeros de uso frecuente

Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)
Poli(etileno)	-125	140
Poli(estireno (isotáctico))	100	240
Poli(propileno (isotáctico))	25	150
Poli(propileno (sindiotáctico))	---	138
Poli(acrilonitrilo (atáctico))	85	317
Poli(cloruro de vinilo)	81	---
Poli(óxido de etileno)	-56	66
Poli(etilentereftalato)	29	270
Poli(metacrilato de metilo)	102	---
Poli(carbonato)	150	267
Nailon 6,6	50	265
Poli(tetrafluoroetileno)	-113	327
Poli(butadieno cis)	-108	148
Poli(isopreno (trans))	-67	74
Poli(isopreno (cis))	-75	28

2.2.3. Relación entre cristalinidad y comportamiento durante el procesado

Los polímeros se comportan de manera diferente durante el procesado dependiendo de si tienen capacidad para cristalizar o no. Igualmente, algunas propiedades del producto final están fuertemente influenciadas por el grado de cristalinidad alcanzado por el material.

Como se ha comentado, los polímeros cristalinos contienen regiones amorfas además de las cristalinas. Cuando estos materiales se calientan se consigue, en principio, un reblandecimiento debido a la movilidad adquirida gradualmente por las regiones amorfas, si bien las regiones cristalinas siguen en estado sólido. Cuando se alcanza el punto de fusión de los cristales, la estructura colapsa y todas las cadenas adquieren gran movilidad. El procesado de los materiales cristalinos debe, por tanto, realizarse por encima del punto de fusión. Por el contrario, en el caso de los polímeros amorfos, el procesado