

Propiedades químicas y físicas de polímeros

M. González-Prolongo

E.T.S.I.A.Universidad Politécnica de Madrid

INTRODUCCIÓN

Hoy en día los materiales poliméricos son utilizados en todas las áreas de la vida diaria de las sociedades modernas, como alimentación, telecomunicaciones, medicina, agricultura... , siendo su producción una parte esencial de su economía.

El conocimiento de las propiedades químicas y físicas de los materiales es un requisito previo indispensable para su correcta utilización. Siempre se intenta relacionar el comportamiento con la estructura para intentar establecer generalizaciones que faciliten el entendimiento y predicción del comportamiento de los materiales. Las propiedades de los materiales poliméricos, comunmente llamados plásticos, son las responsables de su utilización en lugar de otros materiales y en algunos casos presentan propiedades únicas que los hacen insustituibles para ciertas aplicaciones, como ejemplo los elastómeros o cauchos que además constituyen una industria estratégica para los países desarrollados.

Las propiedades se pueden clasificar en químicas y físicas. Las genuinamente químicas son aquellas que involucran reacciones químicas y por tanto cambios en los enlaces primarios de los materiales. En

cuanto a la reactividad química de los polímeros tiene una gran importancia práctica el estudio de los procesos de degradación térmica, mecánica por radiación y por agentes químicos, para asegurar la funcionalidad, operabilidad y durabilidad del material en el entorno en que ha de ser utilizado. Directamente relacionada está la solubilidad o resistencia a los disolventes aunque en realidad sean cambios físicos relacionados con las interacciones intermoleculares. Las propiedades físicas más significativas son las mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas. Nos vamos a centrar en el estudio de las propiedades químicas y físicas mencionadas a excepción de las mecano-térmicas que son el objeto de otras conferencias del presente curso.

SOLUBILIDAD DE POLÍMEROS

El estudio de la solubilidad de los polímeros en diferentes disolventes es importante a la hora de especificar su resistencia a determinados ambientes, por su utilización en la fabricación de envases, recipientes de almacenamiento, tuberías y maquinaria, así como en aplicaciones en las que el polímero se encuentra en disolución como pinturas, recubrimientos, hilado de fibras, adhesivos, aceites multigrado, plastificantes... Además la caracterización macromolecular (determinación de masas moleculares promedio, distribución de pesos moleculares, polidispersidad y dimensiones) se realiza fundamentalmente a través de medidas de propiedades físicas de disoluciones de polímeros.

Debido al gran tamaño de las moléculas, la solubilidad de los polímeros es más compleja que la de los compuestos de bajo peso molecular. La forma de proceder la disolución es ya diferente, en este caso son las pequeñas moléculas de disolvente las que en una fase inicial penetran la muestra del material hinchándole y formando un gel, únicamente en el caso de polímeros no reticulados (termoplásticos), el proceso continúa hasta formar una verdadera disolución en la que se encuentran separadas las macromoléculas. Cada una de las cadenas forma un ovillo más o menos solvatado por el disolvente según la calidad del mismo. Si el polímero es reticulado (entrecruzado

covalentemente) el proceso se detiene en la fase de hinchamiento, la acción del disolvente no llega a separar las cadenas y en lugar de una disolución tenemos un gel. El grado de hinchamiento depende de la interacción con el disolvente (cuanto mayor sea la interacción más hinchado estará el gel) y del grado de reticulación del material polimérico (a mayor reticulación menor hinchamiento). Los elastómeros (cauchos) que están ligeramente reticulados se hinchan ampliamente en disolventes en los que el material sin reticular se disolvería, mientras que las resinas termoestables (altamente reticuladas) sólo llegan a absorber pequeñas cantidades de disolventes.

La razón por la que un polímero es soluble en determinados disolventes está en primer lugar en la entropía combinatorial (el desorden que se crea en el proceso de disolución) y especialmente en los efectos energéticos o interacciones intermoleculares. Si la interacción entre las moléculas de los dos componentes es igual o superior a la interacción entre las moléculas en cada componente se producirá mezcla o disolución, si no es así, las moléculas iguales tenderán a unirse o aglomerarse formando dos fases. Las fuerzas intermoleculares recordemos que son básicamente: fuerzas de dispersión, dipolares e interacciones específicas. Se denominan fuerzas de dispersión a las que actúan al interaccionar los dipolos instantáneos originadas por las fluctuaciones de las nubes electrónicas, estas fuerzas están presentes en toda la materia. Para las moléculas polares, es decir, que poseen momentos dipolares permanentes, serán efectivas las interacciones dipolo-dipolo entre sus moléculas. En algunos casos aparecen fuertes interacciones intermoleculares denominadas interacciones específicas, como el enlace de hidrógeno que se da entre átomos de hidrógeno unidos covalentemente a átomos muy electronegativos como flúor, oxígeno, nitrógeno y ocasionalmente cloro y azufre con un átomo electronegativo como oxígeno, nitrógeno, flúor o azufre.

En ausencia de interacciones específicas se podrá aplicar la regla «semejante disuelve a semejante» donde semejante significa similares grupos químicos o polaridades.

Desde el punto de vista termodinámico el proceso de disolución o mezcla queda definido por la energía libre de mezcla.

$$G^M = H^M - T S^M \quad P, T \text{ cte.} \quad (1)$$

si $G^M < 0$ el proceso es espontáneo. Cuando no se dan interacciones específicas $T S^M > 0$ (aumenta el desorden en el proceso de disolución) por lo que el signo de G^M queda determinado por H^M .

La mayoría de las disoluciones son endotérmicas, $H^M > 0$. (A excepción de las formadas por sustancias muy polares que interaccionan de forma específica). En dicho supuesto se puede aplicar la teoría de Hildebrandt y Scott para establecer un criterio de selección de disolventes para polímeros. Cuanto más próximo a cero sea H^M más favorable será la mezcla:

$$H^M = V_M \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

donde V_M es el volumen molar de la mezcla, ϕ_1 y ϕ_2 las fracciones en volumen de los componentes de la mezcla, y δ_1 y δ_2 son los parámetros de solubilidad de los componentes, definidos como la raíz cuadrada de la energía de vaporización a gas a $P=0$ por unidad de volumen.

$$\delta_i = (\Delta E_i / V_i)^{1/2} \quad (3)$$

$$E_i = H_{V_i} - RT \quad (4)$$

El cociente $\Delta E_i / V_i$ es la densidad de energía cohesiva que nos indica la magnitud de las interacciones en cada componente. Así pues la igualdad de parámetros de solubilidad conduce a $H^M \rightarrow 0$ es decir a la miscibilidad. Esta teoría sólo es aplicable a mezclas endotérmicas, sin embargo su gran utilidad radica en que la mayoría de las disoluciones de polímeros son endotérmicas.

La determinación de δ de los líquidos volátiles es inmediata a través de las entalpías de vaporización. En el caso de los polímeros su medida directa no es posible ya que degradan antes de pasar al vapor, por ello se recurre a métodos indirectos en los que se asigna al polímero el valor de δ del mejor de sus disolventes. Dos son los métodos usuales, a través de la

medida de la viscosidad de disoluciones del polímero en diferentes disolventes, se asigna al polímero el valor de δ del disolvente que provoca mayor aumento de la viscosidad y por tanto que mejor solvata a las cadenas del polímero. En el segundo método, mediante la medida del hinchamiento de polímeros reticulados, se asigna al polímero el valor de δ del disolvente que más hincha a la red polimérica. (Figura 1)

En la tabla I se dan los valores de δ para algunos disolventes y polímeros comunes. Estas tablas son de gran utilidad, si no hay interacciones específicas un polímero será soluble en un disolvente cuando la diferencia de δ sea menor que 1 (cal /cm³)^{1/2}. Así podemos inferir que el benceno, tolueno son buenos disolventes del poliestireno, polibutadieno y caucho natural, mientras que el metanol y el agua no los disuelven, que el acetato de celulosa es soluble en acetona pero no en metanol o tolueno, que el polimetacrilato de metilo se disolverá en acetato de etilo, tolueno, benceno...que el ftalato de dimetilo es buen plastificante del acetato de celulosa, mientras que el ftalato de octilo es buen plastificante del policloruro de vinilo etc.

Además de estos valores experimentales el parámetro δ puede calcularse teóricamente si se conoce la estructura química, siguiendo el método de contribución de grupos. A través de la medida de calores de vaporización de muchos compuestos orgánicos volátiles se ha podido asignar a cada grupo funcional un valor de la constante de atracción molar G, como se muestra en la tabla II . El parámetro de solubilidad de un compuesto se calcula como:

$$\delta = \rho \Sigma G / M \quad (5)$$

donde ΣG es la suma de las constantes de atracción molar de los grupos químicos presentes en el compuesto, y ρ y M son la densidad y masa molecular del compuesto. La aplicación de esta ecuación a los materiales poliméricos da buenos resultados concordantes con los determinados experimentalmente.

Cuando hay posibilidad de interacciones específicas entre el polímero y el disolvente, la predicción de la solubilidad a través de los parámetros de solubilidad es errónea como ejemplo, el policloruro de vinilo, PVC, y el

polycarbonato de bisfenol A, PC, tienen similares sin embargo, su comportamiento en cuanto a la solubilidad es muy diferente, así el tetrahidrofurano es muy buen disolvente del PVC pero no del PC mientras que el cloroformo es buen disolvente del PC pero no del PVC. Se puede predecir qué tipo de compuestos tienen tendencia a formar enlace de hidrógeno; así los compuestos polihalogenados forman enlaces de hidrógeno con éteres, cetonas, aldehídos y ésteres. Algunos grupos funcionales reúnen los requisitos para formar enlaces de hidrógeno entre ellos mismos como son el agua, ácidos carboxílicos, alcoholes y aminas.

Todo lo expuesto es válido para polímeros amorfos en el caso de muestras cristalinas, hay que tener en cuenta que la cristalinidad supone una disminución de la energía libre que será necesario superar en el proceso de disolución. Los polímeros cristalinos polares como poliamidas, poliésteres etc. podrán disolverse si entre el polímero y el disolvente se establecen fuertes interacciones específicas. Por ejemplo, el nailon 66 ($T_g = 66^\circ\text{C}$, $T_m = 265^\circ\text{C}$) se disuelve por interacción de enlace de hidrógeno en disolventes donadores de protones con los que forma fuertes enlaces de hidrógeno como los fenoles, cresoles y ácidos orgánicos. Sin embargo los polímeros muy cristalinos apolares que no dan lugar a fuertes interacciones con los disolventes, no llegan a disolverse si no es a temperatura próxima a la fusión.

Este es el caso del polietileno ($T_m = 135^\circ\text{C}$) que sólo se disuelve en disolventes apolares como tolueno a temperaturas superiores a los 80°C y del teflón ($T_m = 325^\circ\text{C}$) que sólo se disuelve en líquidos fluorados a temperaturas superiores a 300°C .

En la solubilidad de polímeros se debe tener en cuenta el efecto del peso molecular, en disolventes de calidad media el aumento del peso molecular del polímero puede conducir a la separación de fases. Por ejemplo el poliestireno de $M = 90.000$ es totalmente miscible en ciclohexano a $T = 25^\circ\text{C}$ mientras que con $M = 250.000$ la solubilidad a 25°C es parcial, dando lugar a dos fases en equilibrio en un determinado rango de concentraciones (Figura 2).

El aumento de la temperatura en las disoluciones de polímero en la mayoría de los casos favorece la solubilidad de polímeros lineales e hinchamiento de polímeros reticulados. Cuando la temperatura disminuye el disol-

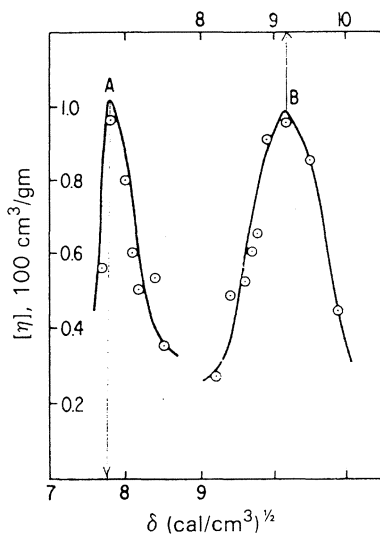


Figura 1 A. Determinación del parámetro de solubilidad por el método de viscosidad. Poliisobutileno (A) y poliestireno (B).

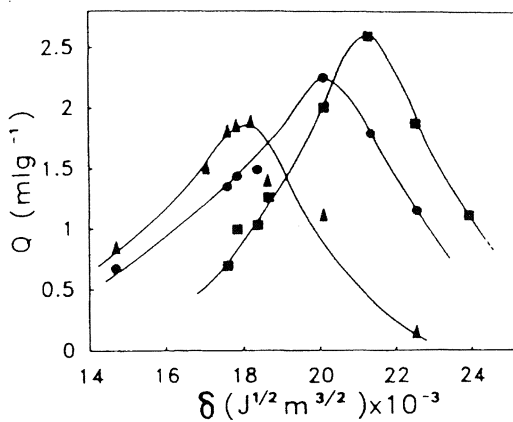


Figura 1 B. Determinación del parámetro de solubilidad por el método de hinchamiento. Redes de poliestireno (▲), poliuretano (■) y poliestireno-poliuretano (●).

Tabla I.- Parámetros de solubilidad

DISOLVENTE	δ $/(cal/cm^3)^{1/2}$	Capacidad de formación de enlace hidrógeno
Difluordiclorometano	5.1	—
Decano	6.6	—
Ciclohexano	8.2	—
Tetracloruro de carbono	8.6	—
Tolueno	8.9	—
ftalato de dioctilo	8.9	—
Acetato de etilo	9.0	—
Benceno	9.2	—
Acetona	9.9	*
Dioxano	10	*
ftalato de dimetilo	10.5	*
Metanol	14.5	**
Agua	23.4	**

POLÍMERO	δ $(cal/cm^3)^{1/2}$
Politetrafluoretileno (teflón)	6.2
Polietileno	7.9
1,4-cispoliisopreno (caucho N)	8.3
Polibutadieno	8.4
Poliestireno	9.10
Polimetilmetacrilato	9.45
Policloruro de vinilo	9.6
Acetato de celulosa	10.6
Nailon 66	13.6

Tabla II.- Constantes de atracción molar G (cal/cm^3)^{1/2}/mol)

GRUPO FUNCIONAL	G . .
CH ₃	214
-CH ₂ -	133
>CH-	28
>C<	-93
=CH ₂	190
=CH-	111
=C<	19
CH=C<	285
>C=C<	222
Fenilo	735
Naftilo	1146
Ciclo-5	105-115
Ciclo-6	95-105
H	80-100
-O-	70
>C=O	275
-COO-	310
CN	410
Cl	260
Br	340
I	425
CF ₂	150
CF ₃	274
SH	315

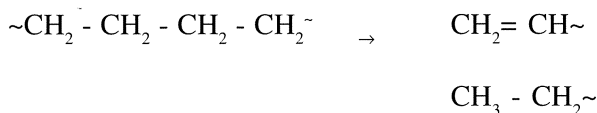
vente se hace termodinámicamente peor pudiendo alcanzarse una temperatura a la que disolvente y polímero no sean miscibles en todas proporciones (figura 2). Sin embargo este no es el comportamiento general y en algunos sistemas la separación de fases ocurre al elevar la temperatura, este fenómeno poco frecuente se da cuando al aumentar la temperatura se alcanzan marcadas diferencias entre los volúmenes libres del polímero y disolvente.

Un caso particular de solubilidad en polímeros son las mezclas o aleaciones de los mismos. La miscibilidad a veces es requerida para obtener materiales de propiedades intermedias, para utilizar un polímero como plastificante de otro o incluso para abaratar el coste del producto. Lo más frecuente es que los polímeros sean termodinámicamente incompatibles debido a la baja entropía de mezcla. La miscibilidad de polímeros solo se alcanza cuando se establecen fuertes interacciones específicas entre los mismos como es el caso del polivinilfenol con polivinil acetato. En estas mezclas el aumento de la temperatura destruye las interacciones y provoca la inmiscibilidad.

DEGRADACION DE POLÍMEROS

Entendemos por degradación la pérdida de la estructura molecular a través de reacciones químicas que dan lugar a la ruptura de enlaces primarios en el polímero.

Cuando la degradación rompe enlaces de la cadena principal se puede llegar a la formación de especies moleculares más pequeñas:



pero también se pueden originar productos ramificados o incluso reticulados. Cuando la degradación conduce a la eliminación de monómero se denomina despolimerización.

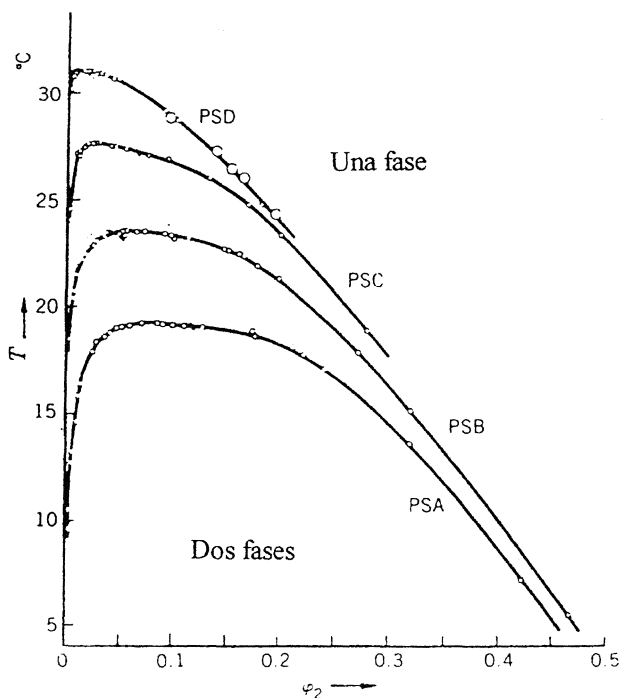


Figura 2.- Diagrama de fases del poliestireno en ciclohexano. PSA ($M=43600$), PSB ($M=89000$), PSC ($M=250000$) Y PSD ($M=1.270000$ g/mol). ϕ_2 fracción en volumen de polímero.

Frecuentemente el término degradación se utiliza sólo para las reacciones que conducen a la reducción del grado de polimerización, conservando básicamente la estructura química original. La pérdida de propiedades por efectos ambientales que modifican la estructura química o el grado de polimerización se denomina envejecimiento. La degradación puede ser térmica, mecánica, fotoquímica y química es decir, producida por agentes químicos siendo las más importantes la oxidación, hidrólisis y envejecimiento por reticulación. La degradación causa cambios en las propiedades físicas, pudiendo llegar a un deterioro total del material.

Veamos que transformaciones pueden experimentar los polímeros bajo la acción de los agentes mencionados.

ESTABILIDAD TÉRMICA

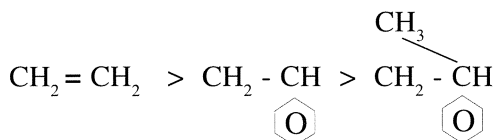
La temperatura afecta al envejecimiento de los materiales poliméricos. Por debajo de la temperatura de transición vítrea, T_g , los movimientos moleculares están congelados por lo tanto el avance de las reacciones degradativas es lento. Sin embargo por encima de la T_g la movilidad molecular es muy superior, aumentando con la temperatura lo que favorece el progreso de las reacciones degradativas. Concordantemente en las zonas cristalinas las cadenas se encuentran en un estado altamente ordenado, estando impedidos la difusión y casi todos los movimientos, por ello en los polímeros semicristalinos las reacciones se producen preferentemente en la fase amorfa. La estabilidad térmica se indica por la temperatura a la que se notan los primeros indicios de descomposición. La estabilidad es debida al tipo de enlaces químicos presentes. Las reacciones que experimentan los polímeros a elevadas temperaturas son de dos tipos:

a) Reacciones de ruptura de la cadena principal: Cuando los polímeros se calientan a 200°C , la energía se aproxima a la energía de enlace C - C produciéndose la disociación a ruptura:



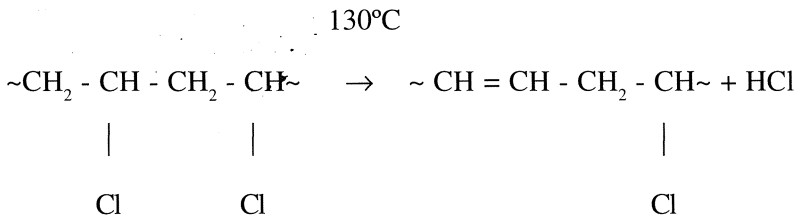
Algunos polímeros se descomponen en sus monómeros cuando se calientan a elevadas temperaturas como el PMMA. Mientras que otros como las poliolefinas se descomponen en fragmentos moleculares de mayor tamaño que sus unidades monoméricas.

La presencia de sustituyentes laterales disminuye la estabilidad térmica:



a excepción del teflón donde la fortaleza del enlace C-F hace que no se descomponga hasta los 400°C , produciendo monómero a altas temperaturas.

b) Reacciones sin ruptura de la cadena principal: Muchos polímeros cuando se calientan a elevadas temperaturas dan lugar a reacciones en las que los sustituyentes son eliminados formando productos más estables. En los polímeros clorados se produce la pérdida de cloruro de hidrógeno dando lugar a insaturaciones.



Igualmente el poliacetato de vinilo elimina ácido acético dando lugar a insaturaciones en la cadena principal.

Algunos de estos procesos tienen utilidad tecnológica, como ejemplo podemos poner la fabricación de fibras de carbono a partir de poliacrilonitrilo, PAN. El calentamiento de fibras de PAN a elevadas temperaturas en presencia de oxígeno produce estructura cíclicas que son grafitizadas a 2.000°C en atmósfera de nitrógeno, formándose fibras de grafito, que se utilizan en la fabricación de materiales compuestos avanzados de uso aeronáutico.

Los polímeros se suelen clasificar en ocho zonas de temperatura-tiempo dependiendo de la temperatura a la que conservan el 50% de sus propiedades físicas o mecánicas (Figura 3). Los polímeros térmicamente estables como el teflón, resinas epoxi, resinas fenólicas entran en la zona 5, pudiendo resistir temperaturas próximas a los 200°C tiempos de hasta 100 h. Las mayores resistencias térmicas (zonas 6 y 7) se consiguen con cadenas inorgánicas como las siliconas reticuladas, o cadenas en las que hay mayoría de grupos aromáticos y pocos enlaces sencillos en la cadena principal como los polifenilenos, poliimidias y polibenzoimidazoles. Los polímeros en escalera en los que las uniones son todas aromáticas, como las denominadas «pirronas», son los más resistentes a la temperatura.

Debemos recordar que los polímeros térmicamente estables por la presencia de grupos aromáticos en la cadena principal son más rígidos y poseen mayores puntos de fusión y de transición vítrea.

DEGRADACIÓN MECÁNICA

Las reacciones de ruptura de cadena se pueden dar por acciones mecánicas bien durante el procesado o el servicio del material. Un ejemplo típico es la masticación del latex de caucho natural para reducir el peso molecular a 500.000 para permitir posteriormente la correcta vulcanización. Durante el servicio de polímeros reticulados de alta masa molecular u orientadas se puede dar la ruptura de enlaces primarios bajo condiciones de fatiga dando lugar al fallo.

DEGRADACIÓN POR RADIACIÓN SOLAR

La radiación ultravioleta es la parte de la radiación solar principal responsable de la iniciación de procesos degradativos de polímeros. La capacidad de absorción del material es determinante, pues sólo será dañado por las radiaciones que absorbe, y si la energía de estas radiaciones es suficiente para romper enlaces se producirán efectos degradativos. Dentro de las radiaciones U.V. se ha comprobado que las de longitud de onda larga son las responsables de las reacciones de fotooxidación, mientras que las de onda más corta producen la excisión directa de las cadenas poliméricas. En cualquier caso la estructura del material cambia formando cadenas más pequeñas insaturadas o reticulaciones entre cadenas contiguas. En la industria a veces se aprovecha este fenómeno y se realiza reticulación de polímeros por radiación controlada.

Al ser la radiación U.V. de la luz solar uno de los factores que más contribuyen a la degradación de polímeros, para evitar estos efectos se añaden aditivos que absorban luz U.V.. Un ejemplo es el negro humo (negros de carbón) que se añade a los elastómeros en forma de dispersión de pequeñas partículas que actúan como fotoestabilizador al absorber la radiación.

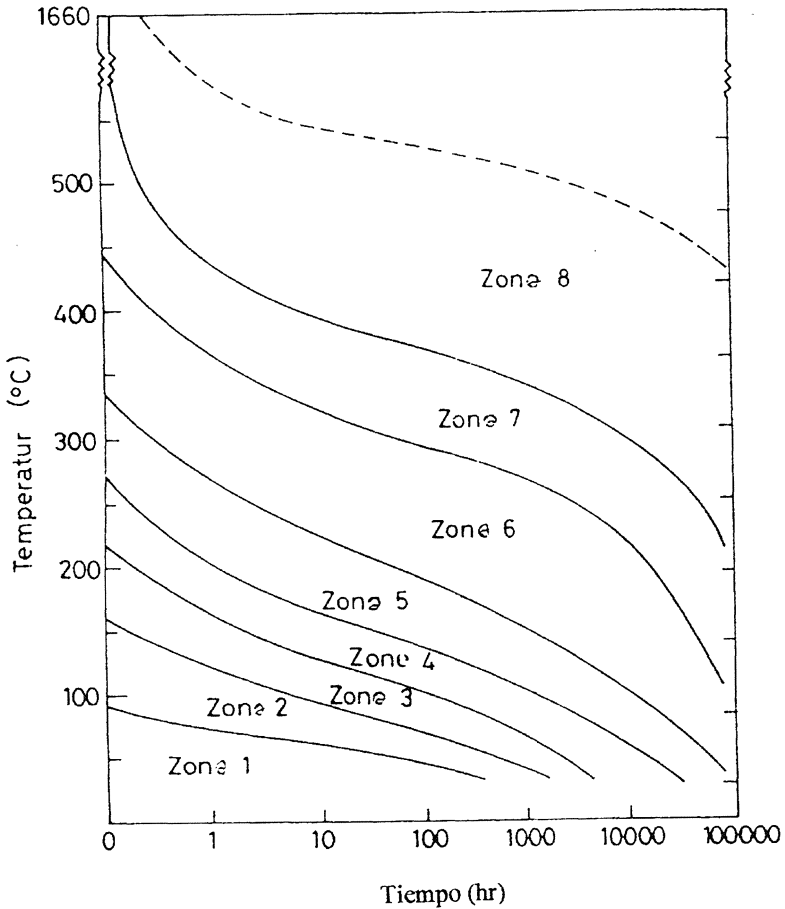


Figura 3.- Zonas temperatura-tiempo de estabilidad de los materiales polímeros.

- Zona 1: Acrílicos, acetato de celulosa, nitrato de celulosa, poliestireno, policloruro de vinilo, polietileno de baja densidad...
- Zona 2: Poliamidas, policarbonato, polietileno de alta densidad, polipropileno, poliuretano...
- Zona 3: Policloro trifluoretileno...
- Zona 4: Resinas melamínicas, polióxido de fenileno, polisulfonas...
- Zona 5: Resinas epoxi, resinas fenólicas, teflón...
- Zona 6: Polibenzoimidazol, polifenilenos, siliconas...
- Zona 7: Poliimididas...

DEGRADACIÓN QUÍMICA

Es la degradación que ocurre por agentes químicos como oxígeno, ozono, ácidos y agua. Las más importantes son la degradación oxidativa y por hidrólisis.

Degradación oxidativa

Esta degradación se produce por oxidantes siendo los más usuales el oxígeno y ozono de la atmósfera. La oxidación de los polímeros puede originar cambios no deseados en sus propiedades mecánicas y eléctricas. La resistencia de un polímero a la oxidación depende en primer lugar de su estructura química. Uno de los grupos químicos más susceptibles a oxidación son las insaturaciones o dobles enlaces, que están presentes en la mayoría de los elastómeros. Las cadenas saturadas son más resistentes a la oxidación; así polietileno, poliestireno, poliisobutileno, policarbonato, prácticamente no son oxidados a temperatura ambiente por el oxígeno atmosférico. La introducción de átomos de flúor aumenta la resistencia química, siendo el teflón uno de los polímeros más estables a la oxidación.

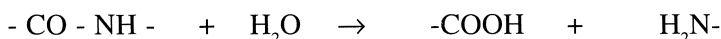
El aumento de la temperatura y las radiaciones pueden acelerar los procesos de degradación. Otro factor determinante de la estabilidad de los polímeros a la oxidación, es la temperatura de transición vítrea. Si la Tg de un polímero es alta la oxidación será pequeña a temperatura ambiente ya que al estar los movimientos moleculares congelados será difícil la propagación de las secciones oxidativas. En los elastómeros (cauchos) que poseen dobles enlaces susceptibles de oxidación y que a temperatura ambiente se encuentran muy por encima de su Tg, la gran movilidad de las cadenas favorece la difusión del oxígeno al interior del material y la propagación de las reacciones oxidativas. Estos materiales se modifican por cloración, con lo que se protege el doble enlace, siendo los cauchos clorados más resistentes a la oxidación. Los procesos de fotooxidación en los que intervienen el oxígeno del aire y las radiaciones solares son las principales causas del deterioro de los polímeros. El envejecimiento de polietilenos y cauchos por fotooxidación conduce a una pérdida de flexibilidad debido a reacciones de reticulación originadas por el oxígeno e iniciadas por la luz del sol.

La acción del ozono es más enérgica que la del oxígeno al ser un oxidante más potente. En ausencia de luz el ozono reacciona en pequeña extensión con los elastómeros y polímeros que poseen insaturaciones. La ozonólisis origina rigidez y aprietamiento principalmente en los que están bajo tensión.

Aunque el nivel de ozono en la atmósfera es bajo, los cauchos son atacados en su superficie produciendo la excisión de la cadena. La protección contra este ataque se suele realizar por mezcla con ceras parafínicas que emigran a la superficie formando una capa protectora.

Hidrólisis

Es la causada por la acción conjunta del agua y ácidos o bases fuertes. Los polímeros con grupos acetal, ester, amida, uretano y carbonato son susceptibles de hidrólisis. Esta reacción supone la adición de agua catalizada por ácidos y ruptura del grupo químico, por ejemplo para el grupo funcional amida:



Si el grupo se encuentra en la cadena principal se produce la disminución del peso molecular, por ejemplo en las poliamidas, pero si son sustituyentes laterales como en el poliacetato de vinilo sólo supone la modificación química. La tendencia a la hidrólisis es reducida si se introducen grupos alquilo en los carbonos en los que están unidos los grupos hidrolizables, de esta forma el polimetacrilato de metilo es resistente a la hidrólisis ácida o básica pero no así el poliacrilato de metilo.

Estas reacciones de hidrólisis sólo se producen si están catalizadas por ácidos y bases fuertes. De esta forma las poliamidas como el nailon 66 pueden absorber hasta 10% de agua por interacción por enlace de hidrógeno y no producir hidrólisis, el agua absorbida actúa como plastificante reduciendo la Tg, la rigidez y resistividad dieléctrica y aumentando la resistencia al impacto.

El estudio de las reacciones de degradación de polímeros toma un gran interés recientemente, no sólo por prevenir su envejecimiento, si no para reciclar, reconvertir o eliminar los residuos sin dañar el medio ambiente.

TABLA III. Efectos disolventes y degradativos de agentes químicos sobre algunos polímeros más comunes

Agente químico																
Polímero	Disolventes alifáticos		Disolventes aromáticos		Disolventes cloratos		Esteres y cetonas		Bases débiles		Bases fuertes		Ácidos fuertes		Oxidantes fuertes	
Acrílico	B	C	E	E	E	E	E	E	A	C	B	E	D	E	E	E
Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)	A	E	D	E	E	E	E	E	A	C	A	C	B	E	D	E
Acetato de celulosa	A	B	A	C	A	D	E	E	A	C	C	E	C	E	C	E
Epoxis (reforzadas con fibra de vidrio)	A	B	A	B	A	C	B	C	A	A	B	C	B	C	D	D
Poliamida	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	B	C	E	E	E	E
Polibenzimidazol	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	C
Policarbonato	A	A	A	A	E	E	E	E	A	E	E	E	A	A	A	A
Poliéster (reforzado con fibra de vidrio)	A	B	A	C	B	D	C	C	B	C	C	E	B	B	B	C
Poliétileno	C	E	C	E	D	E	D	E	A	A	A	A	A	A	A	A
Polipropileno	A	D	B	D	B	D	A	C	A	A	A	A	A	C	A	D
Polisulfona	A	A	D	D	E	E	C	D	A	A	A	A	A	A	A	A
Poliestireno	D	E	D	E	E	E	D	E	A	E	A	E	D	E	D	E
Poly (tetrafluoretileno)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Policloruro de vinilo	A	E	D	E	E	E	D	E	A	E	A	E	A	E	B	E
Silicona	B	C	D	D	D	E	B	D	A	B	D	E	C	D	D	E

La primera columna a 25°, la segunda a 90°

A = no efecto, inerte

D = reblandecimiento o hinchamiento

B = débil efecto

C = efecto medio

E = deterioro severo, degradación

PROPIEDADES ELÉCTRICAS

El uso de los polímeros en las ingenierías eléctrica y electrónica es un área de creciente interés, desde su uso tradicional como materiales aislantes y dieléctricos hasta el más reciente desarrollo de los polímeros conductores. La elección de un polímero para una aplicación concreta dependerá de sus propiedades eléctricas como resistividad, rigidez dieléctrica, constante dieléctrica...y de su variación con la temperatura y la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Además desde el punto de vista científico, las técnicas de relajación dieléctrica son uno de los métodos más adecuados para estudiar la dinámica de las cadenas poliméricas .

RESISTIVIDAD Y RIGIDEZ DIELECTRICA

La mayoría de los polímeros son aislantes eléctricos, ya que los electrones externos de los átomos están localizados, formando enlaces covalentes y no dan lugar a corriente eléctrica cuando se someten a un campo eléctrico. La resistividad (recíproca de la conductividad específica) suele estar comprendida entre 10^{12} - 10^{20} $\Omega \cdot \text{cm}$ (tabla IV), debido a la baja conductividad los materiales poliméricos son utilizados como aislantes en la industria eléctrica y electrónica. La conductividad es causada por la presencia de iones (impurezas, restos de catalizadores) y depende de su movilidad, por lo que aumenta con la temperatura. La absorción de agua por grupos polares como ocurre en las poliamidas influye notablemente en la conductividad. El polietileno y policloruro de vinilo son los materiales aislantes más ampliamente utilizados en aislamiento de cables, la razón está en su elevada resistividad y buena resistencia al envejecimiento y al agua.

Cuando el campo eléctrico supera los 100 KV en los polímeros se produce una descarga eléctrica, es decir, se causa la ruptura dieléctrica y el material se vuelve conductor con el consiguiente deterioro. El valor de la intensidad del campo al que se produce la ruptura depende del espesor de la muestra por lo que se describe a través de la denominada rigidez dieléctrica que se expresa en KV por unidad de espesor, usualmente cm (tabla IV). Es evidente que estos valores dependen del tiempo durante el que ha estado

TABLA IV. Propiedades eléctricas de algunos materiales poliméricos a 20°

Polímero	Resistividad en volumen (Ωm)	Rigidez dieléctrica (kV/cm)	Constante dieléctrica (ϵ)		Factor de potencia ($\cos \phi$)	
			60 Hz	10 ⁶ Hz	60 Hz	10 ⁶ Hz
P.T.F.E.	$> 10^{20}$	180	2,1	2,1	$< 0,0003$	$< 0,0003$
Polietileno (LD)	10^{20}	180	2,3	2,3	$< 0,0003$	$< 0,0003$
Poliestireno	10^{20}	240	2,5	2,55	$< 0,0003$	$< 0,0003$
Polipropileno	$> 10^{19}$	320	0,15	2,15	0,0008	0,0004
P.M.M.A.	10^{16}	140	3,7	3,0	0,06	0,02
P.V.C.	10^{17}	240	3,2	2,9	0,013	0,016
P.V.C. (plastificado)	10^{15}	280	6,9	3,6	0,082	0,089
Nylon 66 *	10^{15}	145	4,0	3,4	0,014	0,04
Policarbonato	10^{18}	160	3,17	2,96	0,0009	0,01
Fenólicas	10^{13}	100	5,0-9,0	5,0	0,08	0,04
Urea-formaldehído	10^{14}	120	4,0	4,5	0,04	0,03

* Contenido de agua, 0,2%

aplicado el campo, por ello los métodos de determinación de la rigidez dieléctrica se han estandarizado, uno de los más utilizados consiste en aumentar el voltaje continuamente a una velocidad uniforme de 500 V/sec hasta que se presenta el fallo. La rigidez dieléctrica depende de las imperfecciones presentes en el material, al aumentar el espesor de la muestra la probabilidad de existencia de defectos aumenta y por ello la rigidez dieléctrica disminuye, por la misma razón las muestras sometidas a cargas mecánicas pueden presentar valores menores de la rigidez dieléctrica.

Se han desarrollado polímeros cuyas cadenas principales están formadas por dobles y sencillos alternados (conjugación) como el poliacetileno, $(-\text{CH}_2=\text{CH}_2-)_n$, o con cadenas principales totalmente aromáticas como el polifenileno, $(-\text{C}_6\text{H}_5-)_n$, que presentan buenas características conductoras, estos polímeros cuando son dopados con agentes químicos como el AsF_5 , pueden alcanzar conductividades similares a las de algunos metales. El mecanismo por el que se produce la conducción no está totalmente explicado, parece que los agentes dopantes dan lugar a nuevas bandas de energía que solapan con las bandas de valencia y conducción del polímero, originando una banda parcialmente llena y una alta concentración de electrones libres y huecos a temperatura ambiente. Los polímeros conductores podrán ser utilizados en aplicaciones en las que se requieran bajas densidades, actualmente se fabrican baterías recargables empleando electrodos poliméricos.

La resistencia superficial específica o resistividad superficial se define como la resistencia entre dos electrodos situados sobre la superficie de un material quedando entre ellos un área de 1 cm^2 , sus valores usuales son 10^{10} - $10^{14} \Omega$, a diferencia de la resistividad en volumen depende más de las condiciones extrínsecas (humedad ambiental, pulido superficial, contaminantes superficiales..) que de la propia naturaleza del material. A menudo es deseable una resistividad baja para evitar la acumulación de cargas estáticas, que pueden ser molestas en los tejidos, causando la adherencia de filmes e impidiendo su manipulación, e incluso peligrosas en presencia de gases inflamables como en la sala de operaciones de los hospitales. La acumulación de cargas estáticas se evita añadiendo aditivos ionizables que se depositan en la superficie facilitando la conductividad superficial.

CONSTANTE DIELECTRICA, PÉRDIDA DIELECTRICA Y RELAJACIÓN

Para describir las propiedades de un dieléctrico consideremos un condensador plano de placas paralelas de área A , con una pequeña separación entre placas, x , ($A \gg x$), si entre medias de las placas se mantiene el vacío la capacidad del condensador, C_0 , se define como el cociente de la carga en cada placa, Q_0 (que serán de signo opuesto) y el voltaje, V_0 . Si entre las placas se introduce un material dieléctrico, con el mismo voltaje se mantiene una carga mayor en las placas, Q , este aumento de la carga, es debido a la polarización del dieléctrico. El campo eléctrico, $E_0 = -V_0/x$, da lugar a la polarización de todo el dieléctrico lo que origina una carga superficial neta inducida, Q' , la carga inducida es neutralizada por una fracción de carga igual y de signo opuesto sobre las placas, con lo que la carga total almacenada en presencia del dieléctrico será: $Q = Q_0 + Q'$. La relación entre la carga total y la carga libre, Q_0 (que no es neutralizada la polarización), es la constante dieléctrica del material:

$$C_0 = Q_0 / V_0 \quad \varepsilon = Q / Q_0 = C / C_0 \quad (6)$$

siendo C la capacidad del condensador con el dieléctrico. La constante dieléctrica es por lo tanto definida como el cociente de la capacidad del condensador con el material y la capacidad con el vacío entre placas. La constante dieléctrica para el aire es 1.0006.

La carga inducida por unidad de área se denomina polarización, P :

$$P = Q' / A = (Q - Q_0) / A \quad (7)$$

La densidad de carga real sobre las placas, Q define el desplazamiento, D :

$$D = 4\pi Q / A \quad (8)$$

La carga libre, Q_0 , el campo eléctrico, E :

$$E = 4\pi Q_0 / A \quad (9)$$

De donde:

$$D = E + 4\pi P \quad (10)$$

$$D = \epsilon E \quad (11)$$

La polarización de un dieléctrico será debida a los dipolos inducidos y a los dipolos permanentes que se orientan paralelos al campo. Los enlaces químicos entre átomos diferentes poseen un momento dipolar permanente. Muchos polímeros con considerables momentos de enlace no muestran momento dipolar molecular debido a la simetría, es decir, los momentos de enlace se contrarrestan y el momento dipolar total es nulo, como el polietileno, poliestireno y politetrafluoretileno. Otros polímeros poseen unidades repetitivas con momentos dipolares permanentes estos pueden estar situados sobre la cadena principal, como los polióxidos, $(-(\text{CH}_2)_x - \text{O}-)_n$, polímeros con momentos dipolares perpendiculares a la cadena principal como el policloruro de vinilo y polímeros con momentos dipolares situados en grupos laterales con cierta libertad de rotación, como los poliácridatos. La polarización es la suma de los momentos dipolares (inducidos y permanentes) por unidad de volumen. La polarización puede ser electrónica, si se origina por el desplazamiento de las nubes electrónicas provocado por el campo eléctrico, esta respuesta es casi instantánea (10^{-15} segundos), polarización atómica, si corresponde al desplazamiento de los átomos (10^{-13} segundos), estos son los principales tipos de polarización en dieléctricos no polares, y polarización dipolar o de orientación que se debe a la orientación de los momentos dipolares permanentes en la dirección del campo eléctrico, el tiempo necesario para producirse es mucho mayor (10^4 - 10^8 segundos) y depende de la movilidad de los dipolos en el material.

Si el material dieléctrico es sometido a un campo eléctrico alternante de frecuencia ω , el tiempo que tiene el material para reaccionar es $1/\omega$, de forma que para frecuencias del orden de 10^{15} Hz (correspondiente a la radiación visible- ultravioleta) la polarización sólo será electrónica, la constante dieléctrica asociada con la polarización electrónica está relacionada con el índice de refracción n , ($\epsilon = n^2$). Para frecuencias dentro del rango del infrarrojo aparecerá la polarización atómica que suele ser pequeña

comparada con la electrónica. A estas altas frecuencias los dipolos permanentes no pueden seguir al campo, pero si se disminuye la frecuencia a 10^4 - 10^8 Hz los dipolos podrán orientarse en el campo eléctrico y la polarización será la suma de las tres contribuciones electrónica, atómica y de orientación.

El campo eléctrico alternante sinusoidal origina una polarización eléctrica alternante sinusoidal, que estará retrasada respecto al campo un ángulo de fase, δ . Este retraso se origina por el tiempo que necesitan los dipolos para reaccionar y orientarse. Si el campo lo expresamos con notación compleja, E^* :

$$E^* = E_0 \exp(i\omega t) \quad (12)$$

donde E_0 es la amplitud y ω la frecuencia, el desplazamiento vendrá dado por:

$$D^* = D_0 \exp(i\omega t - \delta) \quad (13)$$

siendo D_0 la amplitud del desplazamiento.

La constante dieléctrica compleja viene dada por, ϵ :

$$D^* = \epsilon^* E^* = (\epsilon' - i\epsilon'') E^* \quad (14)$$

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (15)$$

ϵ' y ϵ'' son las componentes real e imaginaria de la constante dieléctrica. ϵ'' se denomina factor de pérdidas y $\tan \delta$ tangente de pérdidas.

En la región de frecuencias en las que el tiempo del movimiento dipolar coincide con la inversa de la frecuencia del campo eléctrico, se produce la relajación dieléctrica, aumentado ϵ' desde el valor no relajado, ϵ_U (los dipolos no siguen al campo eléctrico y el dieléctrico se comporta como no polar), hasta el valor relajado, ϵ_R (la orientación de los dipolos es total y se alcanza el máximo valor correspondiente a la constante dieléctrica estática) al disminuir la frecuencia (Figura 4). La diferencia ($\epsilon_U - \epsilon_R$) es la intensidad de la relajación y es una medida de la polarización por orientación.

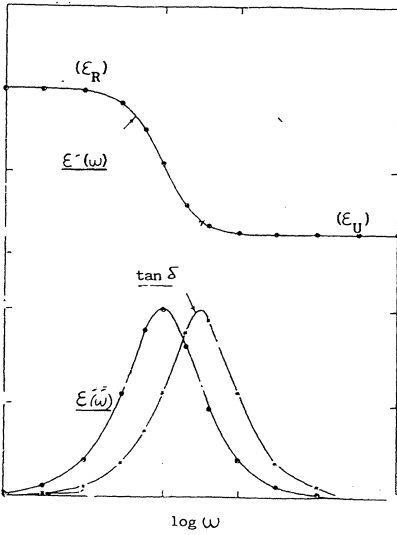


Figura 4 A. Variación típica de ϵ' , ϵ'' y $\tan \delta$ con la frecuencia ω en la zona de relajación.

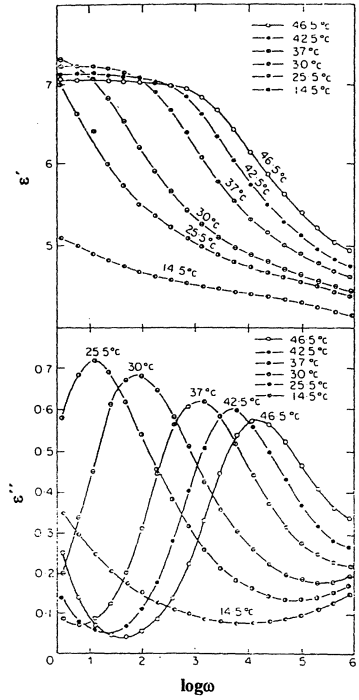


Figura 4 B. Relajación dieléctrica segmental del poliácrlato de metilo

En la zona de la relajación ϵ'' tiene un máximo en función de la frecuencia. Se puede demostrar que la energía disipada por ciclo en forma de calor, L es proporcional al $\sin \delta$, denominado factor de potencia, y por tanto a ϵ'' .

$$L = \omega E_0^2 \epsilon'' / 8\pi \quad (16)$$

En la región de baja frecuencia la disipación de energía en un dieléctrico es pequeña, pero la energía disipada crece al aumentar la frecuencia, por lo que tiene una gran importancia conocer el comportamiento de relajación del dieléctrico a la hora de seleccionarlo para aplicaciones en alta frecuencia.

Hasta el momento hemos discutido la relajación en función de la frecuencia asumiendo la temperatura constante. El aumento de temperatura en los polímeros es equivalente al aumento del tiempo de observación o lo que es lo mismo a la disminución de la frecuencia. Si el dieléctrico se somete a un campo eléctrico de frecuencia constante al aumentar la temperatura ϵ' pasa por la zona de relajación experimentando un aumento desde el valor no relajado (a bajas temperaturas los movimientos de los dipolos son muy lentos y el tiempo que dura un ciclo, $1/\omega$, no es suficiente para que se orienten en el campo) hasta el valor relajado a altas temperaturas en las que los movimientos moleculares son más rápidos y los dipolos pueden seguir al campo. Concordantemente ϵ'' y $\tan \delta$ pasan por un máximo en la zona de temperaturas en la que se detecta la relajación. (Figuras 5 y 6).

Puesto que los procesos de relajación son un reflejo del movimiento molecular, es de esperar que se puedan detectar diferentes relajaciones según los tipos de movimientos o dinámica de las cadenas poliméricas. Los polímeros polares presentan una relajación dieléctrica principal, denominada α , en la zona de temperaturas de la transición vítrea, se denomina también relajación segmental por estar relacionada con los movimientos de amplios segmentos de cadena responsables de la transición vítrea. En esta misma zona de temperaturas se presenta también un proceso de relajación secundario que ha sido relacionado con movimientos de pequeños segmentos de cadenas o de grupos laterales polares que al ser generalmente más rápidos que los segmentales

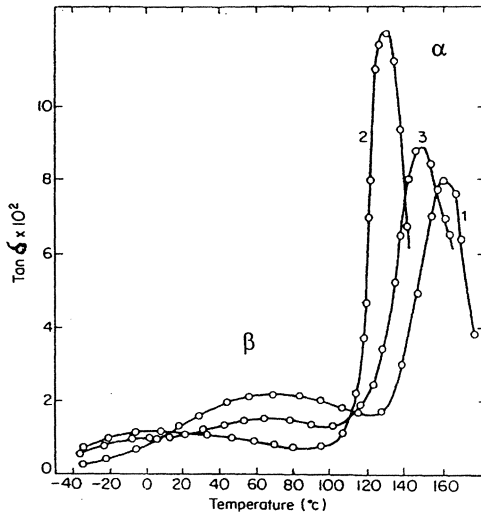


Figura 5. Variación de $\tan\delta$ con la temperatura a 200 Hz para polimetacrilato de t-butilo. 1) atáctico, 2) isotáctico, 3) tacticidad intermedia.

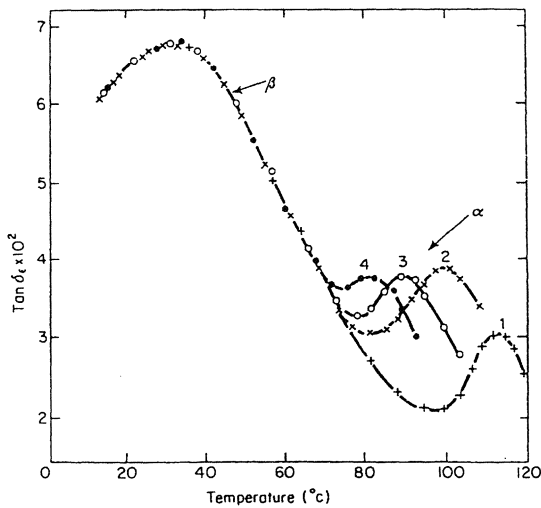


Figura 6. Variación de $\tan\delta$ con la temperatura a 20 Hz para el polimetacrilato de metilo. 1) sin plastificante 2), 3) y 4) conteniendo 5, 10, 25 % de ftalato de dibutilo.

aparecen a temperaturas inferiores a la T_g (Figuras 5 y 6). Estas relaciones están relacionadas con movimientos en las zonas amorfas. En los polímeros semicristalinos, consecuentemente, también aparecen; además, en ocasiones, se detectan relajaciones próximas a la temperatura de fusión correspondientes a movimientos de las cadenas en las zonas cristalinas. En los polímeros no polares, como el polietileno, a veces se detectan relajaciones dipolares de muy baja intensidad originadas por dipolos que se han formado en la cadena por procesos de oxidación y envejecimiento.

De todo lo expuesto anteriormente (ec. 16) se deduce que la disipación de calor será tanto mayor cuanto mayor sea su constante dieléctrica (más polar sea el polímero), mayor sea la frecuencia y mayor la temperatura (más próxima a la transición vítrea o a la fusión en los polímeros semicristalinos). Consecuentemente los mejores materiales aislantes deben poseer una constante dieléctrica pequeña, bajo factor de pérdidas y alta rigidez dieléctrica (Tabla IV). El polietileno y poliestireno con factores de potencia excepcionalmente bajo (<0.0003) y bajas constantes dieléctricas (2,3 ; 2,5) son los materiales poliméricos ideales para utilizar como aislantes en aplicaciones a alta frecuencia como televisión y radar. Sin embargo para la utilización como dieléctricos en condensadores, son más adecuados polímeros con mayores constantes dieléctricas que permitan almacenar más energía. Ya que el proceso de relajación dipolar produce calor debido a la fricción de los segmentos de la cadena en movimiento, los materiales poliméricos pueden ser calentados sometidos a campos de radio frecuencia, esto es especialmente útil en los procesos de fabricación de piezas gruesas ya que la conducción del calor en los polímeros es tan pobre que puede llevar horas calentar una pieza a alta temperatura en un horno y en la soldadura de piezas plásticas.

PROPIEDADES ÓPTICAS

La mayoría de los polímeros son transparentes e incoloros, por lo que se utilizan como recubrimientos y en envasados que requieran transparencia. El poliestireno y polimetacrilato de metilo destacan por su claridad óptica incluso superior a la de muchos vidrios inorgánicos, de ahí su aplica-

ción en la fabricación de ventanas (por ejemplo, las de las cabinas de los aviones), en la fabricación de lentes, fibras ópticas... Otros polímeros son translúcidos y blanquecinos como los polietilenos aunque en filmes son transparentes y algunos como las resinas fenólicas y las poliamidas, tienen color amarillento y son translúcidos u opacos. Las propiedades ópticas están relacionadas con la estructura química y la morfología del material.

El índice de refracción, n , está directamente relacionado con la polarizabilidad electrónica que depende del momento dipolar inducido por la radiación. Los polímeros que poseen similar estructura química (cadenas de enlaces C-C) tienen índices de refracción similares en torno a 1,5 y para todos los polímeros orgánicos $1,33 < n < 1,73$.

Cuando la luz incide sobre una muestra parte es reflejada, parte puede ser absorbida, parte puede ser dispersada y la fracción restante será transmitida. La claridad óptica y transparencia están relacionadas con la cantidad de luz que es transmitida por la muestra, y esta será tanto menor cuanto mayor sea la luz que se refleja, la ecuación de Fresnel permite evaluar estas pérdidas, para luz que incide perpendicularmente a la superficie:

$$R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2 \quad (17)$$

ya que para los polímeros $n \sim 1,5$, $R = 0.04$, se refleja un 4% de la luz y la máxima transmitancia sería del 96%. Este valor ideal sólo se alcanzaría si la luz no se absorbiera ni dispersara en el material, el más transparente de los plásticos es el polimetacrilato de metilo con un 92% de transmitancia para 430-1110 nm.

La absorción de luz es característica de la estructura electrónica de cada polímero, la energía electromagnética de una determinada frecuencia se puede absorber por excitación a niveles electrónicos superiores. Al producirse a frecuencias fijas es la que da lugar al color. Los polímeros son generalmente incoloros por no absorber la luz visible, aunque si absorben la radiación UV, lo que puede ser el inicio de degradaciones. Cuanto mayor es el espesor de la muestra mayor es la absorción. Los polímeros se pueden colorear con la adición de tintes que absorban las radiaciones adecuadas dejando pasar las correspondientes al color deseado.

Se dice que una muestra es transparente si es posible la percepción de objetos a través suyo y se define como la fracción de luz que es transmitida con una desviación menor de $0,1^\circ$ respecto al rayo incidente normal a la superficie. Para que una muestra sea transparente es necesario que posea un índice de refracción constante. La presencia de zonas internas del tamaño de la longitud de onda de la luz incidente, con índice de refracción diferente al resto del material da lugar a la dispersión de luz en todas direcciones, lo que confiere turbidez a la muestra. Las mencionadas zonas internas pueden ser desde imperfecciones como polvo, burbujas, impurezas, pigmentos y partículas reforzantes, hasta las propias esferulitas en el caso de polímeros cristalinos, por ello los polímeros cristalinos suelen ser translúcidos u opacos, a excepción de aquellos con esferulitas de tamaño inferior a la longitud de onda visible como el policarbonato. En los polímeros cristalinos, como el polietileno, sometidos a estiramiento bidireccional, se rompen las esferulitas formándose estructuras laminares homogéneas que dan lugar a películas transparentes.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- 1.- F. W. Billmeyer, Jr, *Ciencia de los Polímeros*, Editorial Reverté, Barcelona, (1975)
- 2.- J.A. Brydson, *Plastics Materials*, Butterworth Scientific, London (1988)
- 3.- M. Chanda y S.K. Roy, *Plastics Technology Handbook*, Marcel Dekker, Inc., New York, (1987)
- 4.- N.C. McCrum, B.E. Read y G. Williams, *Anaelastic and Dielectric Effects in Polimeric Solilds*, Dover Pub. Inc., New York, (1967)
- 5.- M.A. Ramos Carpio y M.R. De María Ruíz, *Ingeniería de los Materiales Plásticos*, Diaz de Santos, Madrid (1988)
- 6.- R.B. Seymour y C. E. Carraher, Jr, *Química de los Polímeros*, Reverté, Barcelona, (1995)

7.- L.H: Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, John Willey & Sons, Inc.,New York, (1992)

8.- A. Tager, *Physical Chemistry of Polymers*, Mir Pub, Moscow, (1978)