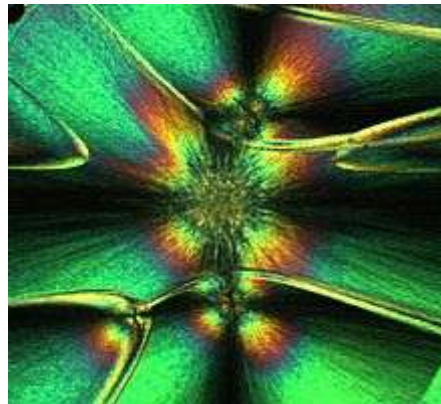


La cristalización de los polímeros es un proceso asociado con la alineación parcial de sus cadenas moleculares. Estas cadenas se pliegan entre sí y forman regiones ordenadas llamadas lamelas, que componen estructuras esferoidales llamadas esferulitas. Los polímeros pueden cristalizarse tras el enfriamiento de la fusión o estiramiento mecánico. La cristalización afecta a las propiedades ópticas, mecánicas, térmicas y químicas del polímero. El grado de cristalinidad se calcula por diferentes métodos de análisis y que por lo general oscila entre el 10 y el 80%, por lo tanto, los polímeros cristalizados son a menudo llamados "semicristalino". Las propiedades de los polímeros semicristalinos se determinan no sólo por el grado de cristalinidad, sino también por el tamaño y orientación de las cadenas moleculares.



Esferulitas entre cruzadas vistas desde un microscopio óptico polarizado.

Los mecanismo de la cristalización.

La solidificación desde la fundición

Los polímeros están compuestos de largas cadenas moleculares cuya forma es irregular, entrelazados en la fundición. Algunos polímeros retienen dicha estructura desordenada al congelarse y así se convierten en sólidos amorfos. En otros polímeros, las cadenas se reorganizan al congelarse y forma parcialmente regiones ordenadas con un tamaño típico de la orden de 1 micrómetro. Aunque sería energéticamente favorable para las cadenas del polímero alinear

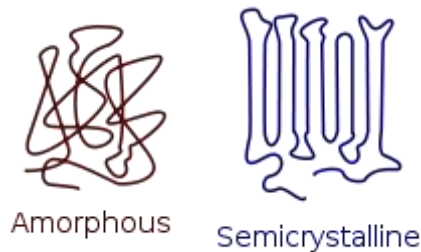
paralelamente, tal alineación se ve obstaculizada por el entrelazamiento. Por lo tanto, dentro de las regiones ordenadas, las cadenas de polímeros están alineadas y, plegadas. Estas regiones no son, ni cristalinas ni amorfas y se clasifican como semicristalino. Ejemplos de polímeros semi-cristalinos son el polietileno lineal (PE), tereftalato de polietileno PET politetrafluoroetileno (PTFE) o de polipropileno isotáctico (PP).

Sea o no polímeros pueden cristalizar depende de su estructura molecular, la presencia de cadenas lineales con grupos laterales espaciados regularmente facilita la cristalización. Por ejemplo, la cristalización se produce mucho más fácil en isotáctico que en la forma de polipropileno atáctico. Polímeros atácticos se cristalizan cuando los grupos laterales son muy pequeños, como en polivinilo y no se cristalizan en el caso de que los sustituyentes sean grandes como en caucho o siliconas.

Nucleación

La nucleación se inicia con áreas pequeñas o de tamaño manométrico donde el resultado de movimiento del calor en algunas cadenas se genera en paralelo. Los núcleos pueden disociarse o crecer aun más si el movimiento térmico destruye el orden molecular. Si el tamaño del grano es excede un cierto valor habrá formación de lamelas críticas durante la cristalización del polímero.

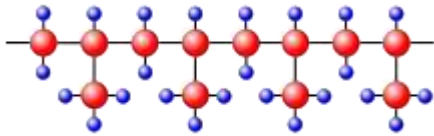
Aparte del mecanismo térmico, la nucleación esta fuertemente afectada por las impurezas, colorantes, plastificantes, cargas y otros aditivos en el polímero. Esto también se conoce como nucleación heterogénea. Este efecto es poco conocido e irregular, de modo que un mismo aditivo puede promover la nucleación en un polímero, pero no en otro. Muchos de los agentes nucleantes buenos son las sales metálicas de ácidos orgánicos, que son en si cristalinos a la temperatura de solidificación del polímero.



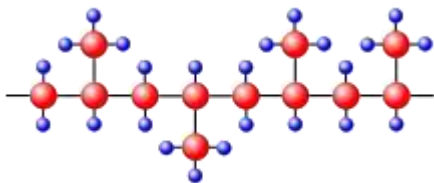
La disposición de las cadenas moleculares en los polímeros semicristalinos y amorfos.

El crecimiento de cristales a partir del calentamiento

El crecimiento de cristales se consigue mediante la adición posterior de segmentos de polímero a la cadena y solo se produce para temperaturas por debajo de la temperatura de fusión T_m y por encima de la temperatura de transición vítrea T_g . Las temperaturas más altas destruyen la disposición molecular y si la temperatura está por debajo de la temperatura de transición vítrea, el movimiento de las cadenas moleculares se congelan. Sin embargo, la cristalización secundaria puede proceder por debajo de la T_g , en un tiempo de meses o hasta años. Este proceso afecta a las propiedades mecánicas de los polímeros y disminuye su volumen a causa de un mayor compacto en la alineación de cadenas poliméricas. Las cadenas interactúan a través de diversos tipos de fuerzas Van Der Waals. La fuerza de la interacción depende de la distancia entre los segmentos de cadena los cuales determinan las propiedades mecánicas y térmicas del polímero. El crecimiento de las regiones cristalinas se produce preferentemente en la dirección del gradiente de temperatura más alto y se suprime en la parte superior e inferior de las láminas por las partes amorfas plegadas en esas superficies. En caso de un gradiente fuerte, el crecimiento tiene un carácter unidireccional, "dendrítico". Sin embargo, si la distribución de temperatura es isotrópica y estática entonces las lamellas crecen radialmente y forman grandes agregados casi esféricos llamados esferulitas. Las esferulitas tienen un tamaño aproximadamente entre 1 y 100 micrómetros y forman una gran variedad de patrones de color, cuando se observan a través de un microscopio óptico polarizado. Este mecanismo es importante para el moldeo por inyección de componentes plásticos.



Formula del polipropileno isoatáctico.



Polipropileno atáctico.

Cristalización por estiramiento.

Otro tipo de cristalización se origina después de la extrusión de fibras y películas. En este proceso, el polímero es forzado a través, por ejemplo, de una boquilla que crea tensión de tracción que parcialmente alinea sus moléculas. Dicha alineación puede ser considerada como cristalización y afecta a las propiedades del material. Por ejemplo, la resistencia de la fibra es mucho mayor en la dirección longitudinal, y sus propiedades ópticas muestran anisotropía a lo largo del eje de la fibra. Tal anisotropía es mejorada en presencia de barras semejantes a cargas tales como nanotubos de carbono, en comparación con cargas esféricas. La fuerza del polímero se incrementa no sólo por extrusión, sino también por moldeo por soplado, que se utiliza en la producción de depósitos de plástico y botellas de PET. Algunos polímeros que no cristalizan a partir de la masa fundida, pueden ser parcialmente alineados por estiramiento.

La cristalización en solución

Los polímeros también pueden cristalizarse a partir de una solución o por evaporación de un disolvente. Este proceso depende del grado de dilución de un polímero en soluciones, donde las cadenas moleculares del polímero no tienen

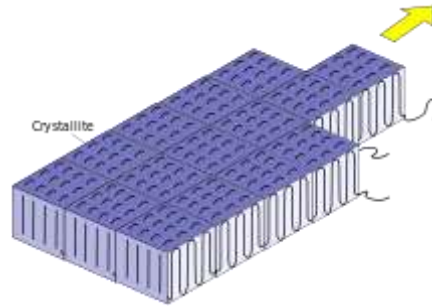
ninguna conexión entre sí por la presencia de la solución. El aumento de la concentración que puede tener lugar por evaporación del disolvente, induce la interacción entre las cadenas moleculares y una cristalización posible, como en la cristalización de la masa fundida. La cristalización en solución puede resultar en el mayor grado de cristalinidad del polímero. Por ejemplo, el polietileno lineal puede formar plaquetas como cristales individuales con un espesor de orden de 10-20nm cuando se cristalizó en una solución diluida. La forma del cristal puede ser más compleja para otros polímeros, incluyendo pirámides huecas, espirales y estructuras multicapa dendríticas.

Un proceso muy diferente es la precipitación, que utiliza un disolvente que disuelve monómeros individuales, pero no el polímero resultante. Cuando un cierto grado de polimerización se alcanza, el producto cristaliza parcialmente. La velocidad de cristalización puede ser controlada por distintas técnicas, tales como resonancia magnética nuclear.

Cristalización confinada

Cuando los polímeros se cristalizan a partir de una solución, se organizan normalmente en una morfología esferulítica. Sin embargo, cuando las cadenas de polímeros están confinadas en un espacio con unas dimensiones manométricas, la nucleación y crecimiento puede verse afectado de forma espectacular. Como un ejemplo, cuando un polímero cristaliza en una capa ultra fina confinada, la organización isotrópica esferulítica de cristales laminares se ve obstaculizada y confinamiento pueden producir únicas orientaciones de cristal laminares. A veces, la alineación de la cadena es paralela al plano de la capa y los cristales están organizados como lamellas.

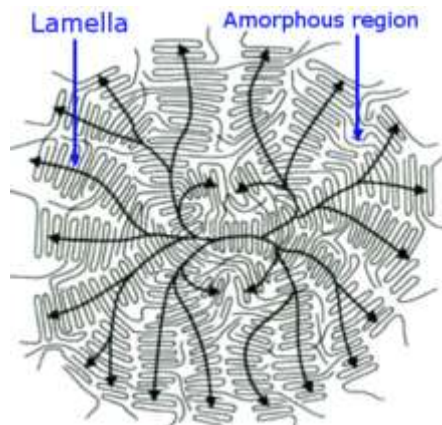
La orientación del cristal único de polímeros confinados imparte propiedades anisotrópicas. Un ejemplo, los cristales del polímero reducen la permeabilidad de gases.



Las lamelas se forman durante la cristalización del material fundido. La flecha muestra la dirección del gradiente de la temperatura.

El grado de cristalinidad

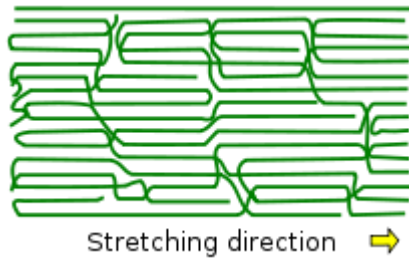
La fracción de las moléculas ordenadas de un polímero se caracteriza por el grado de cristalinidad, que normalmente oscila entre 10 y 80%. Los valores más altos sólo se consiguen en materiales que tienen moléculas pequeñas, que son generalmente frágiles, o en muestras almacenadas durante mucho tiempo en temperaturas justo por debajo del punto de fusión. Este último procedimiento es costoso y se aplica sólo en casos especiales.



Modelo de un esquema de esferulitas. Las flechas negras muestran la dirección de alineación molecular.

La mayoría de los métodos de evaluación del grado de cristalinidad asumen que las zonas de transición ascenderán a varios puntos porcentuales. Estos métodos incluyen la medición de densidad, la calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojos y de resonancia

magnética nuclear (RMN). El valor medido depende del método utilizado, el cual es por lo tanto, citado junto con el grado de cristalinidad.



La disposición de las cadenas moleculares sobre la cristalización de estiramiento.

Además de los métodos integrales anteriores, la distribución de regiones cristalinas y amorfas se pueden visualizar con técnicas microscópicas, tales como microscopía con luz polarizada y microscopía electrónica de transmisión).

Grado de cristalinidad (D,%) y densidades de cristalino (ρ_c) y amorfo (ρ_{una} , g / cm³) polímeros

Polímero	D	ρ_c	ρ_{una}
Nylon (PA6 Y PA66)	35-45	1,24	1,08
Polioximetileno (POM)	70-80	1,54	1,28
Tereftalato de polietileno (PET)	30-40	1,50	1,33
Polibutileno tereftalato (PBT)	40-50	--	--
Politetrafluoroetileno (PTFE)	60-80	2,35	2,00
isotáctico de polipropileno	70-80	0,95	0,85
polipropileno atáctico			
Polietileno de alta densidad	70-80	1.0	0,85
Polietileno de baja densidad	45-55	1.0	0,85

Las mediciones de densidad

Zonas cristalinas son generalmente más densas que las zonas amorfas. Esto se traduce en una mayor densidad, de hasta 15% dependiendo del material. Por ejemplo, poliamida 6 (nailon) tiene una (ρ) densidad cristalina $\rho_c = 1,24 \text{ g / cm}^3$ y ρ densidad amorfa $\rho_{un} = 1,08 \text{ g / cm}^3$). Sin embargo, la humedad que está presente en la muestra afecta este tipo de medición.

Calorimetría

La energía adicional se libera en la fusión de un polímero semicristalino. Esta energía puede ser medida con calorimetría diferencial de barrido.

Difracción de rayos X

Disposición regular de los átomos y las moléculas que producen picos agudos de difracción, mientras que las regiones amorfas resultan en halos amplios. El patrón de difracción de polímeros normalmente contiene una combinación de ambos. Grado de cristalinidad se puede estimar mediante la integración de las intensidades relativas de los picos y los halos.

La espectroscopía infrarroja (IR)

Absorción en el infrarrojo o espectros de reflexión a partir de polímeros cristalinos contener picos adicionales que están ausentes en los materiales amorfos con la misma composición. Estas señales pueden provenir de las vibraciones de deformación de la disposición regular de las cadenas moleculares. A partir del análisis de estas bandas, el grado de cristalinidad puede ser estimada.

La resonancia magnética nuclear (RMN)

Zonas cristalinas y amorfas se diferencian por la movilidad de los protones. Este último se puede controlar a través de la forma de la línea de señales de RMN y se utiliza para estimar el grado de cristalinidad.

Propiedades de los polímeros semicristalinos.

Las propiedades térmicas y mecánicas

Por debajo de su temperatura de transición vítrea, los polímeros amorfos son generalmente duros y frágiles debido a la baja movilidad de sus moléculas. El aumento de la temperatura induce el movimiento molecular resultado en las propiedades típicas de los elásticos de caucho. Una fuerza constante aplicada a un polímero a temperaturas superiores de su T_g resulta en una deformación viscoelástica, es decir, el polímero comienza a fluir. La resistencia al calor está dada entonces para polímeros amorfos justo debajo de la temperatura de transición vítrea.

Las fuerzas intermoleculares relativamente fuertes en polímeros semicristalinos evitan el ablandamiento incluso por encima de la temperatura de transición vítrea. Sus cambios se presentan en el módulo elástico. Si el grado de cristalinidad es alto en un material, este será más duro y más estable térmicamente, pero también más frágil, mientras que las regiones amorfas proporcionan cierta elasticidad y resistencia al impacto. Otro rasgo característico de los polímeros semicristalinos es la anisotropía de sus propiedades mecánicas a lo largo de la dirección de alineación molecular y perpendicular a ella.

Los plásticos son materiales viscoelásticos, lo que significa que en virtud de la tensión aplicada, su deformación aumenta con el tiempo. Las propiedades elásticas de los plásticos se distinguen de acuerdo con la escala de tiempo, como ejemplo una prueba a corto tiempo es el ensayo de tracción que dura minutos; pruebas estáticas y a largo plazo es la de choque de cargas y la vibración inducida por el estrés.

Las propiedades ópticas

Polímeros semicristalinos son generalmente opacos debido a la dispersión de luz en los límites entre las numerosas regiones cristalinas y amorfas. La densidad de tales límites es menor y por tanto, la transparencia es mayor o bien para bajo (polímero amorfo) o alto (cristalino) grado de cristalinidad. Por ejemplo, polipropileno atáctico es generalmente amorfo y transparente mientras que el polipropileno sindiotáctico, tiene una cristalinidad del 50%, es opaco. La cristalinidad también afecta al teñido de polímeros. Los polímeros cristalinos son más difíciles de teñir que los amorfos porque las moléculas de colorante penetrar mucho más fácil a través de regiones amorfas.