

Química de los Polímeros

Por: B. Rubio

Centro de Estudios de Carreteras (CEDEX)



1. Introducción

El carácter coloidal y la elevada viscosidad de las disoluciones de algunos compuestos naturales, como el caucho y la celulosa, se atribuían en un principio a la presencia de micelas en su sentido clásico, hasta que Hermann Staudinger, en el año 1920, demuestra que las propiedades de es-

tas disoluciones son debidas a la existencia de macromoléculas o moléculas muy grandes, con tamaños similares al de las partículas coloidales. El descubrimiento de las macromoléculas fue el punto de partida para todo el desarrollo posterior de la química macromolecular y de la síntesis de numerosos compuestos.

A partir de esta fecha, los avances experimentados en este campo, tan-

to desde el punto de vista científico como técnico, han sido tan extraordinarios que en la actualidad se dispone de un número tan elevado de materiales poliméricos, con una gama de propiedades tan extensa y, en algunos casos, tan extraordinarias que constituyen un grupo de materiales capaces de cumplir las especificaciones más severas exigibles a éstos en el actual estado de desarrollo

tecnológico.

El empleo de materiales poliméricos en la ingeniería civil data de hace muchos años, pero a partir de 1960 en que se utilizaron en Holanda, a gran escala los geotextiles, sus aplicaciones se han ido incrementando y hoy puede decirse que los geotextiles, geomembranas, geomallas y materiales afines, son de uso generalizado en algunas ramas de la ingeniería.

En esta conferencia se van a exponer los conocimientos básicos y terminología relativos a los materiales poliméricos, su composición química y estructura molecular, así como las características fundamentales y las propiedades generales de los polímeros de uso más frecuente en obras de ingeniería civil.

Se pretende, por tanto, en esta exposición, hacer una breve introducción a la química de los polímeros, dando una visión general sobre la composición y propiedades intrínsecas de los mismos, de forma que sirvan de base para conocer mejor y valorar una serie de materiales, derivados de aquellos, más elaborados y complejos, como son los geotextiles utilizados en obras civiles.

Síntesis de Sustancias Macromoleculares

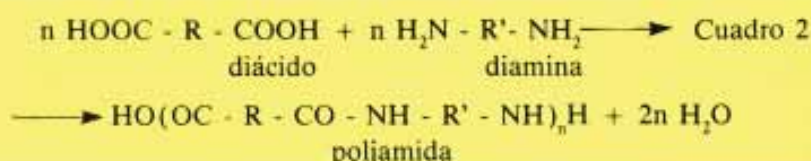
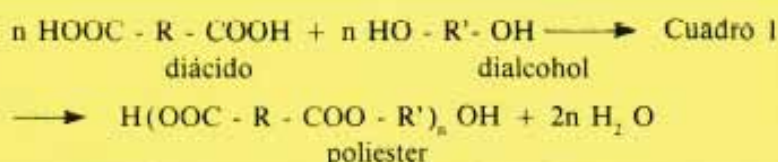
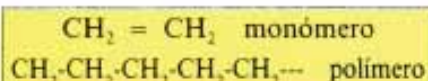
Todas las sustancias macromoleculares, ya sean naturales o sintéticas se obtienen a partir de moléculas más sencillas por reacciones de polimerización; de ahí su denominación de polímeros.

Por tanto un polímero es un compuesto de elevado peso molecular, cuya estructura puede ser representada por repetición de pequeñas unidades.

Los polímeros naturales como las proteínas, ácidos nucleicos, polisacáridos y caucho natural son productos de la actividad vital de los organismos siendo su formación muy compleja.

Los polímeros sintéticos se obtienen de forma más simple, por la unión de moléculas sencillas, denominadas monómeros.

Así por ejemplo el etileno es el monómero del que se obtiene el polietileno, que es un polímero.

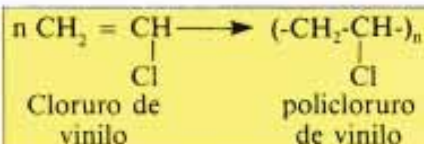


A la unidad que se repite en la cadena polimérica se denomina unidad estructural. Así en el polietileno la unidad estructural es $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y no corresponde a una especie química.

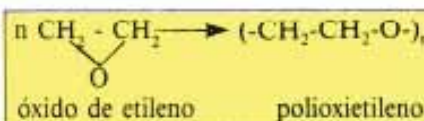
Las reacciones de polimerización, en términos generales, son de dos tipos:

Polimerización de adición: tiene lugar entre monómeros que poseen dobles enlaces o anillos capaces de reaccionar, los cuales se adicionan por apertura de los dobles enlaces o anillos a los centros activos que propagan la reacción, dando lugar a la formación del polímero. Las reacciones son en cadena y transcurren por un mecanismo de tipo radical o iónico.

Así a partir del cloruro de vinilo, se obtiene el policloruro de vinilo.



A partir del óxido de etileno se obtiene el polioxietileno.



“**Todas las sustancias macromoleculares se obtienen a partir de moléculas más sencillas por reacciones de polimerización.**”

Polimerización de condensación:

la formación de macromoléculas se realiza en etapas entre monómeros que posean al menos dos grupos funcionales; tienen lugar generalmente con la formación de moléculas sencillas, que es necesario separar del medio de reacción.

Así a partir de un diácido y un dialcohol se obtiene un poliéster por sucesivas reacciones de esterificación. (ver cuadro 1).

De la reacción de un diácido y una diamina se obtiene una poliamida. (ver cuadro 2).

Es característico de estas reacciones la formación de un nuevo grupo funcional en la cadena polimérica.

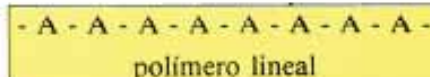
Estructura de los Polímeros

Las propiedades de los materiales poliméricos dependen, además de su composición química y peso molecular, de la estructura que adopten sus moléculas.

Las características estructurales de los polímeros dependen de la naturaleza química y proporción de los reactivos iniciales (monómeros, iniciadores, etc...) y del procedimiento de polimerización utilizado (bloque, emulsión, disolución, etc...)

Las estructuras obtenidas pueden ser:

— lineales: si el polímero crece en una sola dirección.



— Ramificados: si la cadena crece en varias direcciones. Para ello tiene que existir algunas unidades estructurales que permitan el crecimiento en más de una dirección, o

bien que se produzcan reacciones secundarias. (ver cuadro 3)

— Entrecruzada: tiene lugar cuando las cadenas laterales se unen a cadenas principales. Se producen cuando los monómeros son tri ó polifuncionales. (ver cuadro 4)

Los polímeros lineales y ligeramente ramificados son solubles y se plastifican por efecto del calor, ya que sus cadenas moleculares están unidas entre sí sólo por fuerzas de Van der Waals o enlace de hidrógeno.

Los polímeros entrecruzados son insolubles y no funden por el carácter tridimensional de sus moléculas.

Los polímeros pueden dar lugar a isómeros según la diferente posición que los átomos pueden adoptar en la macromolécula.

De acuerdo con la posición que un sustituyente ocupe respecto del plano en que se encuentran los átomos de carbono de la cadena principal, los polímeros pueden tener una estructura isotáctica, sindiotáctica o atáctica.

La estructura será isotáctica si el sustituyente está siempre al mismo lado de la cadena principal. (ver cuadro 5)

La estructura será sindiotáctica si el sustituyente se alterna a un lado y otro de la cadena principal. (ver cuadro 6)

La estructura será atáctica si el sustituyente se sitúa al azar a un lado y al otro del plano de la cadena principal. (ver cuadro 7)

Los polímeros estereoregulares tienen, en general, una mayor resistencia mecánica y dureza, que los correspondientes con menor tacticidad.

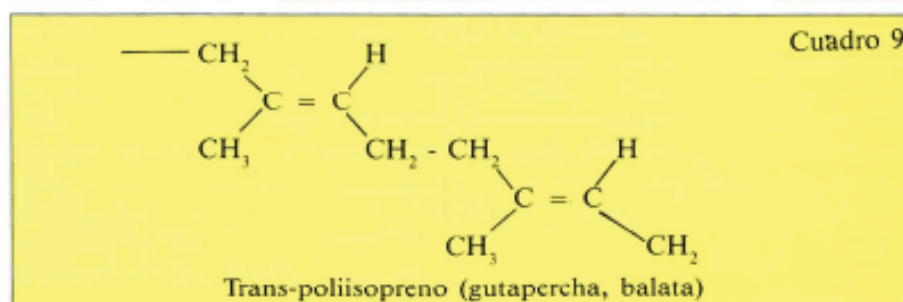
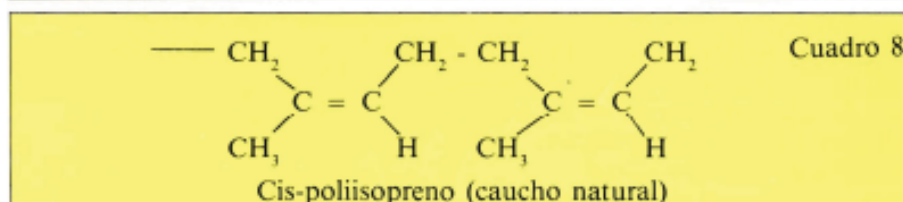
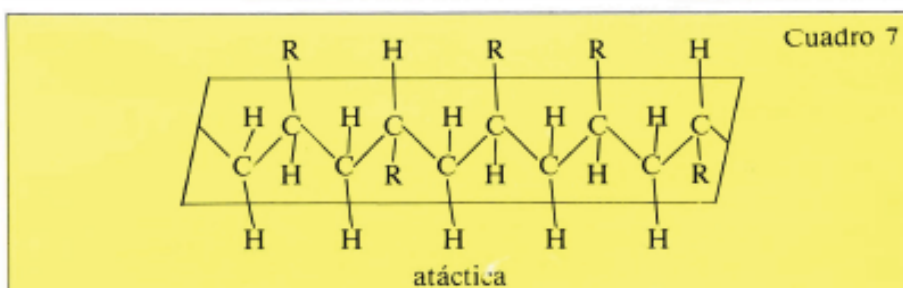
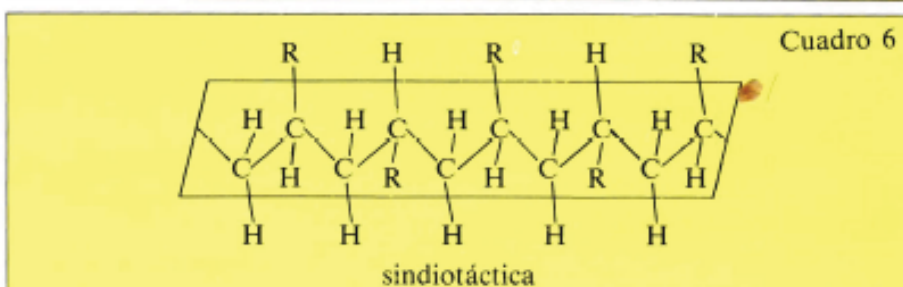
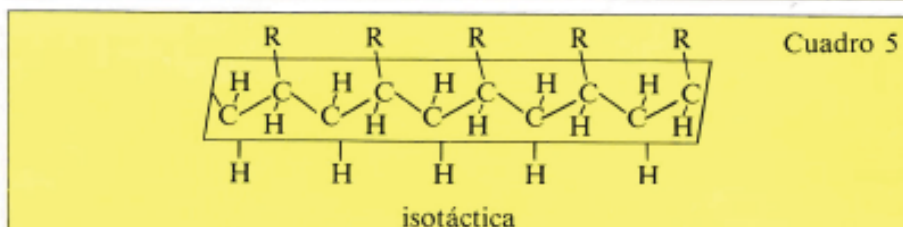
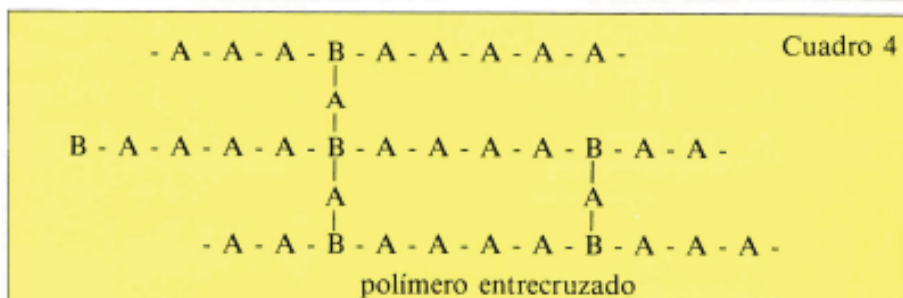
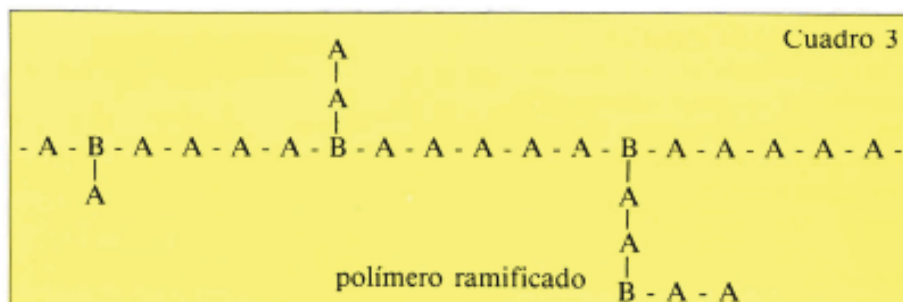
En el caso de polímeros con dobles enlaces en la cadena principal, es posible aún una estereoisomería cis/trans, según la posición que adapten los sustituyentes con respecto al doble enlace.

Un polímero tendrá una estructura cis cuando un sustituyente está siempre al mismo lado. (ver cuadro 8)

Un polímero tendrá una estructura trans cuando el sustituyente está a distinto lado. (ver cuadro 9)

Estos dos polímeros con igual composición química y que sólo se diferencian en la estructura poseen propiedades muy diferentes; el caucho natural (estructura cis) tiene propiedades elásticas, mientras que la gutapercha (trans) carece por completo de ellas.

En el caso de copolímeros (polímero resultante de la polimerización si-



“**L**os polímeros entrecruzados son insolubles y no funden por el carácter tridimensional de sus moléculas.”

multánea de dos o más monómeros), los monómeros se pueden distribuir a lo largo de la cadena dando lugar a estructuras al azar, en bloque o alternantes.

Un copolímero tendrá una estructura al azar cuando las unidades estructurales se disponen casualmente. (ver cuadro 10)

Un copolímero tendrá una estructura en bloque cuando las unidades estructurales se unen secuencialmente. (ver cuadro 11)

Un copolímero tendrá una estructura alternante cuando se alternan sus unidades estructurales. (ver cuadro 12)

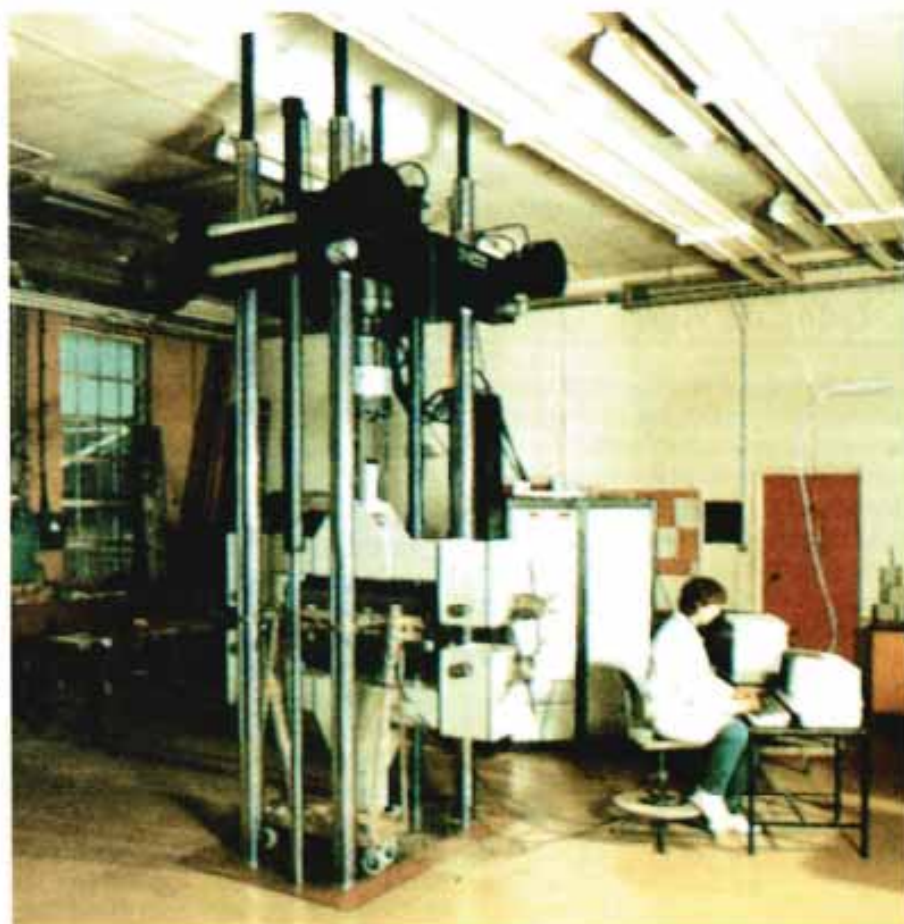
Los copolímeros al azar tiene propiedades distintas de las de los respectivos homopolímeros, mientras que los copolímeros en bloque poseen propiedades similares a las de la mezcla física de los correspondientes homopolímeros.

Peso molecular de los Polímeros

El parámetro fundamental que diferencia a los polímeros de los componentes sencillos es el tamaño molecular. El elevado peso molecular de las sustancias macromoleculares les confiere una serie de particularidades, y las propiedades físico-mecánicas dependen en gran medida del valor de este parámetro.

Sin embargo, hay que señalar que los materiales poliméricos son heterogéneos, porque están formados por macromoléculas de diferentes tamaños moleculares, y por tanto existe una distribución de pesos moleculares, tal como se muestra en la figura.

Al existir una heterogeneidad de pesos moleculares, es necesario deter-



- A - A - A - B - A - A - B - A - B - B - A - A - Cuadro 10

Copolímero al azar

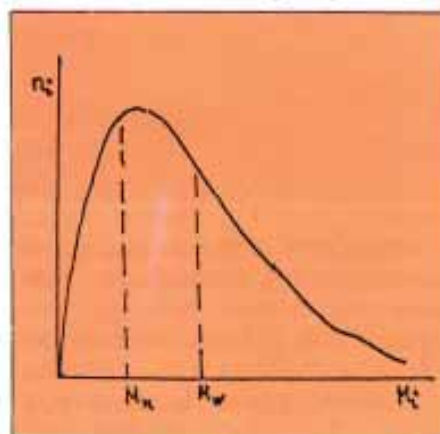
- A - A - A - A - A - B - B - B - B - B - A - A - A - A - A - Cuadro 11

Copolímero en bloque

- A - B - A - B - A - B - A - B - A - B - A - B - A - B - Cuadro 12

Copolímero alternante

minar un promedio de peso molecular. Existen promedios de pesos moleculares diferentes, según que el mé-



todo de determinación esté directamente relacionado con el número de moléculas (promedio en número) o con el tamaño de la macromolécula (promedio en peso).

Las expresiones que definen los pesos moleculares promedio son:

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

donde M_n = peso molecular promedio en número
 M_w = peso molecular promedio en peso

n_i = número de moléculas con un peso molecular M_i .

El cociente M_w/M_n da una medida de la heterogeneidad de la muestra. Si el cociente es próximo a la unidad el polímero es muy homogéneo.

Estados de Agregación

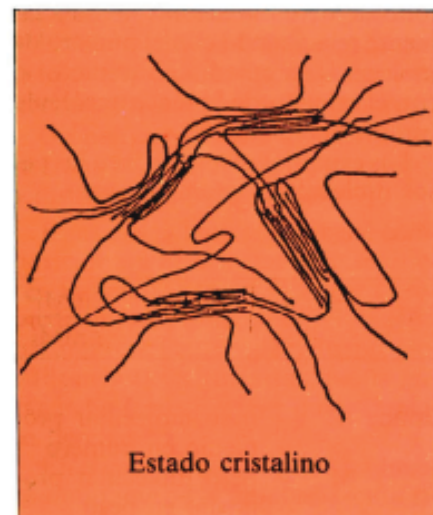
Los polímeros atendiendo a las posiciones relativas de las cadenas moleculares, pueden dar lugar a tres estados límites: amorfo, cristalino y elastomérico.

Estado amorfo, cuando no existe principio ordenador en las cadenas. Las cadenas moleculares adquieren una configuración al azar, como consecuencia de la capacidad de rotación en el espacio de los enlaces carbono-carbono.



Estado cristalino, cuando existen agrupaciones cristalinas como consecuencia de una ordenación de las cadenas moleculares debido a su ordenación estructural.

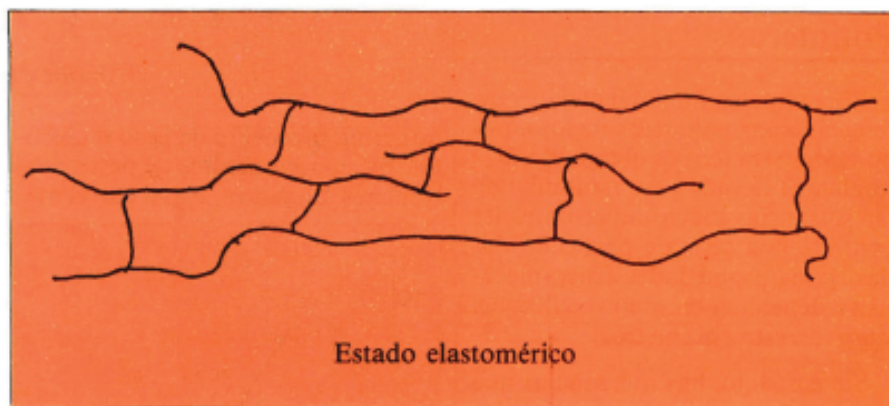
No existe ningún polímero que sea totalmente cristalino, sino que presentan zonas cristalinas y amorfas, tal como se muestra en el esquema. Así se puede establecer el grado de cristalinidad como relación entre estructura cristalina y amorfa.



“**E**stado elastomérico, cuando no existe orden en las cadenas moleculares pero no puede ser considerado como amorfo en sentido estricto.”

El estado fibroso es una consecuencia del cristalino, ya que al ejercer una fuerza externa los cristales se ordenan preferentemente en una dirección. No todas las macromoléculas pueden formar fibras, sólo lo hacen las lineales y con cierto grado de cristalinidad. Además en el estirado de la figura debe haber fuerzas intermoleculares que mantengan a las moléculas en posición extendida, lo que se consigue gracias a las fuerzas de Van der Waals, que son fuertes en moléculas de elevado peso molecular y con grupos polares.

Estado elastomérico, cuando no existe orden en las cadenas moleculares pero no puede ser considerado como amorfo en sentido estricto, porque sus cadenas moleculares están unidas entre sí por puentes intermoleculares formados durante el proceso de vulcanización. Debido al entrecruzamiento existente, cuando se someten a una tensión se deforman sus cadenas, pero vuelven al estado inicial cuando cesa el esfuerzo.



El grado de cristalinidad depende de la estructura molecular del polímero y del tratamiento mecánico o térmico y de la historia térmica del mismo.

En cuanto a la estructura se refiere, el carácter cristalino viene dado

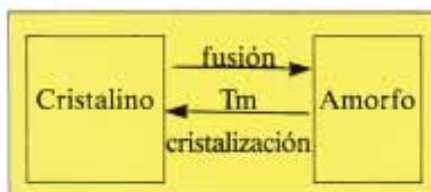
por la regularidad estructural, los polímeros simétricos, lineales, isotácticos, etc... serán más cristalinos; así como los que posean grupos altamente polares.

Algunos tratamientos especiales como el templado, enfriamiento len-

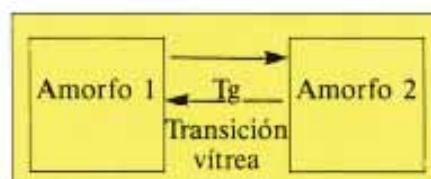




“**Los polímeros como son parcialmente cristalinos no presentan un punto de fusión perfectamente definido.**”



La segunda es debida a un cambio de estado pero sin cambio de fase y se denomina transición vítrea.



En la transformación de un polímero del estado cristalino al estado fundido aparecen cambios en sus propiedades físicas y mecánicas como consecuencia del paso del estado cristalino al amorfo.

Los polímeros como son parcialmente cristalinos no presentan un punto de fusión perfectamente definido, sino que aparece un intervalo de temperatura de fusión (T_m).

La transición vítrea es típica de los polímeros amorfos y corresponde a la capacidad de que grupos atómicos de la cadena puedan girar alrededor de su eje y sufrir movimientos conjuntos localizados.

Por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) el polímero es un sólido vítreo y quebradizo y por encima se ablanda y toma un aspecto gomoso. La T_g es un parámetro muy importante en las aplicaciones tecnológicas de los polímeros y depende de la naturaleza química del polímero, del grado de ramificación y simetrías, así como de la cristalinidad.

to del polímero fundido y orientación de las zonas cristalinas bajo tensión, etc... modifican el grado de cristalinidad.

Las macromoléculas de alto grado de cristalinidad tienen mayor resistencia mecánica, densidad y dureza.

Influencia de la temperatura en el estado de los polímeros: el efecto del calor en la estructura de las sustancias poliméricas es complejo, ya que los polímeros no son totalmente cristalinos.

Existen por efecto de la temperatura dos tipos de transiciones fundamentales, una bifásica y otra isofásica. La primera ocurre con aparición o desaparición de zonas cristalinas, y puede ser bien una fusión o una cristalización.

División de los materiales poliméricos

La enorme diversidad de materiales poliméricos existentes hace que su clasificación y sistematización sea difícil y complicada. Atendiendo a su estructura y propiedades, los materiales poliméricos se clasifican en tres grandes grupos: termoplásticos, termoestables y elastómeros.

a) **Termoplásticos:** son polímeros solubles que se reblandecen por el calor y pueden llegar a fluir. Después de enfriados se pueden volver a moldear repetidamente bajo la acción del calor, conservando en gran parte sus propiedades intrínsecas a lo largo de estos tratamientos. Son generalmente polímeros lineales o ligeramente ramificados.

Entre los termoplásticos más comunes pueden citarse los siguientes:

- Poliolefinas
- Polietileno
- Polipropileno
- Polibutilenos
- Vinílicos
- Policloruro de vinilo
- Poliacetato de vinilo
- Policloruro de vinilideno
- Poliestireno y derivados
- Poliestireno
- Acrilonitrilo-butadieno-estireno
- Acrilonitrilo-estireno
- Poliamidas
- Policarbonatos
- Acetálicos
- Poliésteres, etc...

b) **Termoestables:** son polímeros que sometidos a la acción del calor se endurecen de forma irreversible. No son solubles en disolventes y no pueden ser recuperados para volver a transformarse.

Son polímeros fuertemente entrecruzados y se denominan frecuentemente como resinas.

Los termoestables de mayor uso son:

- Resinas fenólicas
- Resinas de poliéster
- Resinas epoxi, etc...

c) **Elastómeros o cauchos:** son polímeros lineales, generalmente insaturados, que sometidos al proceso de vulcanización adquieren una estructura parcialmente reticulada, que le confiere sus propiedades elásticas.

La vulcanización consiste en esencia, en la creación de enlaces o puentes entre sus cadenas a través de los dobles enlaces, lo que da por resultado la transformación de un producto plástico, como es el caucho virgen, en un material elástico.

El agente vulcanizante en una gran mayoría de casos es el azufre, aunque se utilizan otros agentes, así los policloroprenos se vulcanizan con óxidos metálicos.

Los elastómeros debido a su estructura parcialmente reticulada (aproximadamente 1 puente por cada 200 átomos de carbono), sometidos a la acción de una carga se deforman, volviendo a adquirir su forma y dimensiones iniciales al cesar la carga.

Los elastómeros de mayor uso son los siguientes:

- Caucho natural
- Cauchos de butadieno-estireno
- Cauchos nitrílicos
- Cauchos de etileno-propileno
- Cauchos butílicos
- Cauchos de policloropreno
- Cauchos de silicona
- Cauchos de poliuretano
- Cauchos fluorados, etc...

Aditivos para Polímeros

Los polímeros no se utilizan generalmente tal como se obtienen del proceso de polimerización, sino que llevan incorporados una serie de productos, denominados aditivos, que modifican considerablemente sus propiedades.

Las funciones que realizan los distintos aditivos son muy diversas, y su empleo puede ser absolutamente imprescindible, o bien optativo. Así, por ejemplo, un caucho necesita necesariamente la incorporación de un agente vulcanizante para que tenga propiedades elásticas, mientras que la incorporación de un colorante será optativa y dependerá de la aplicación que se vaya a dar al producto.

La incorporación de aditivos a un polímero permite la obtención de productos con propiedades y funciones diferentes; así a partir de un caucho se puede obtener desde la banda de rodadura de un neumático hasta una goma de borrar.

En algunos casos un mismo aditivo puede encontrarse en una variedad de polímeros para mejorar una determinada propiedad, y en otros, el aditivo puede ser específico para un de-

“No obstante la mayoría de los materiales poliméricos compactos tienen pesos específicos próximos a la unidad.”

terminado polímero y para una aplicación concreta.

A continuación se indican los tipos de aditivos de uso más frecuente, sin indicar las funciones específicas que desempeñan, puesto que su misión está implícita en el nombre genérico del aditivo.

Estos aditivos son:

- Estabilizantes térmicos
- Antioxidantes y antiozonantes
- Plastificantes
- Cargas y fibras
- Pigmentos y colorantes
- Agentes de vulcanización
- Acelerantes de vulcanización
- Espumantes
- Agentes de entrecruzamiento, etc.

El empleo de estos aditivos y su proporción dependerá del tipo de polímero y de las propiedades que se requieran para el producto final, en función de la aplicación concreta a que se destine.

Propiedades generales de los materiales poliméricos

De las nociones generales, anteriormente expuestas, puede deducirse que los materiales poliméricos en función de su composición química, estructura (lineal, ramificada, entrecruzada), configuración espacial, estado de agregación, peso molecular, aditivos, etc., presentarán un abanico tan amplio de propiedades que hace prácticamente imposible su sistematización.

Sin embargo, los polímeros presentan una serie de propiedades generales, que pueden considerarse comunes a todos ellos, por lo que a continuación se van a revisar las más características:

Peso específico

Una característica común a todos los materiales poliméricos, es su bajo peso específico.

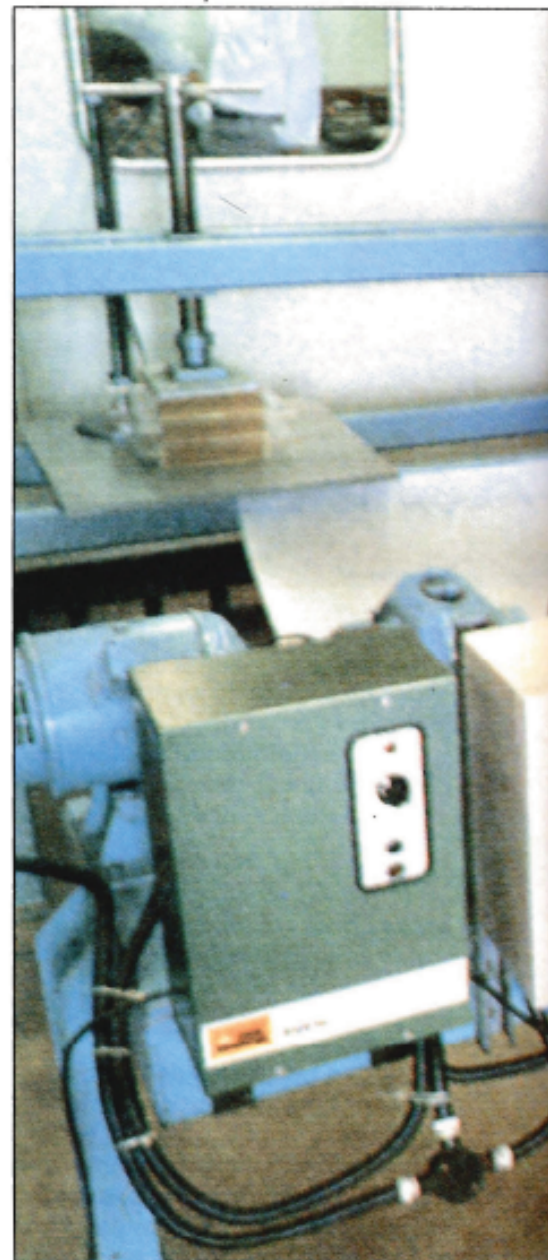
Los pesos específicos más bajos corresponden a los plásticos expandidos y cauchos esponjosos, así el poliestireno expandido tiene un peso específico de 0,02 y la espuma de poliuretano 0,04; mientras que los pesos específicos más altos corresponden a los polímeros fluorados, así el politetrafluoretileno (teflón) tiene un peso específico de 2,1.

No obstante la mayoría de los materiales poliméricos compactos tienen pesos específicos próximos a la unidad.

Esto significa que el coste del material, que es elevado por unidad de peso, puede ser más favorable frente a otros materiales de construcción, si se comparan por unidad de volumen.

Propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico de los materiales poliméricos a temperatura ambiente puede variar desde



las características de un vidrio, rígido, y quebradizo hasta la flexibilidad y elasticidad de una goma.

Entre los materiales rígidos y quebradizos se encuentran el policloruro de vinilo, poliestireno, polimetacrilato de metilo, etc, y entre los materiales flexibles y elásticos se encuentran los cauchos, PVC plastificados, etc.

Los valores más elevados de resistencia mecánica los presentan los materiales plásticos reforzados, así el poliéster reforzado con fibra de vidrio tiene una resistencia a la tracción de 1.500 kgf/cm², mientras que un polietileno de baja densidad 90 kgf/cm². En la actualidad existen fibras de poliamidas aromáticas (Kewlar) con resistencias de 27.500 kgf/cm², superiores al acero.

Las características mecánicas de los materiales poliméricos se evalúan generalmente mediante ensayos de

“ Las alteraciones de las propiedades de los materiales poliméricos se producen por fatiga o por envejecimiento. ”

tracción, compresión, flexión, dureza, impacto, desgarró, etc.

Sin embargo, es de destacar que, a diferencia de muchos materiales empleados en ingeniería en los que la relación esfuerzo/deformación está representado por una recta (Ley de Hooke), cuya pendiente es el llamado módulo de elasticidad o de Young, en los polímeros dicha relación adopta la forma de una curva más o menos pronunciada según la rigidez del material, es decir, que tiene un comportamiento viscoelástico. Este comportamiento viscoelástico determina que sus propiedades mecánicas dependan del tiempo.

Así si se aplica un esfuerzo constante, además de la deformación instantánea inicial, tiene lugar una deformación más lenta (fluencia). Si por el contrario, se mantiene la deformación constante, el esfuerzo necesario para producir dicha deformación irá disminuyendo paulatinamente (relajación de esfuerzos).

Variación de propiedades con la temperatura

La variación de temperatura produce en los materiales poliméricos cambios considerables en sus propiedades, lo que limita el uso a un cierto rango de temperaturas.

La elevación de temperatura produce, en los materiales termoplásticos un rápido descenso de los valores de resistencia mecánica, que comienza antes de su punto de reblandecimiento, mientras que las bajas temperaturas los tornan más frágiles y quebradizos, con la consiguiente disminución de la resistencia a la tracción y al impacto.

Los polímeros termoestables mantienen sus propiedades en un margen mayor de temperatura.

Los elastómeros cuando la temperatura disminuye progresivamente por debajo de la ambiente, se produ-

ce primero un aumento de la rigidez y finalmente por debajo de la temperatura de transición vítrea, pierden su capacidad de deformación y se hacen frágiles. A temperaturas elevadas y en presencia de oxígeno se envejecen con la consiguiente pérdida de propiedades.

Durabilidad

La durabilidad es la capacidad que tienen los materiales para conservar sus propiedades originales a lo largo del tiempo. Las alteraciones de las propiedades de los materiales poliméricos se producen por fatiga (aplicación repetida de esfuerzos) o por envejecimiento (acción del medio ambiente), aunque normalmente ambos factores actúan conjuntamente.

Los agentes que pueden dar lugar a cambios apreciables en las propiedades de los polímeros son en líneas generales los siguientes:

a) Agentes atmosféricos: tal como el oxígeno, el ozono y el agua, bien en forma de vapor (humedad) o líquida.

b) Radiación solar y calor.

c) Microorganismos.

d) Agentes químicos: como ácidos y bases, disolventes orgánicos y combustibles.

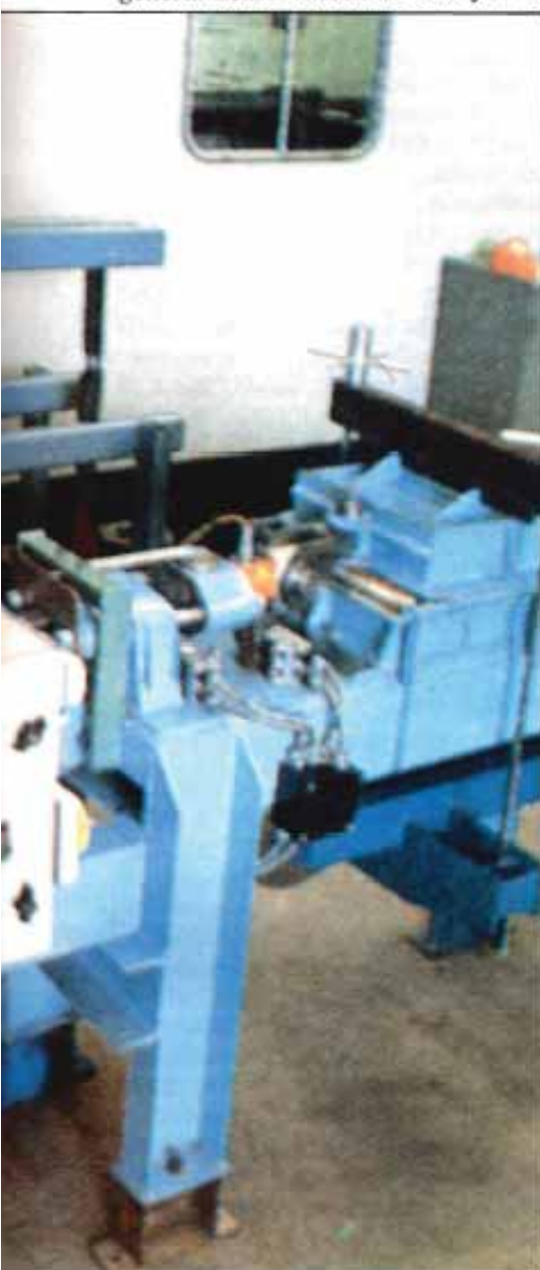
Los efectos producidos por la acción de estos agentes sobre los materiales poliméricos, son muy diversos y dependerá del polímero concreto, que será función de su composición y estructura química; no obstante, se va a tratar de generalizar y dar unas ideas para valorar la durabilidad de los polímeros.

Las poliolefinas tales como polietileno y polipropileno son saturadas, y por tanto con una gran resistencia química, tanto al oxígeno como a los ácidos y bases débiles.

Los polímeros diénicos tales como el caucho natural y polibutadienos tiene dobles enlaces que son susceptibles de ataque químico, que puede dar lugar a la rotura de las cadenas con la consiguiente pérdida de propiedades. Son poco resistentes al envejecimiento por acción del oxígeno y menos aún por el ozono.

Los poliésteres y poliamidas, son susceptibles de hidrolizarse, y pueden igualmente dar lugar a roturas de cadenas y pérdida de propiedades.

Los disolventes primeramente hinchan los polímeros al separar sus cadenas, y posteriormente los disuelven, si el polímero es amorfo. Así los di-



solventes pueden disolver los termoplásticos y cauchos sin vulcanizar. Si el polímero es entrecruzado (cauchos vulcanizados) solamente lo hincham, y finalmente, si la estructura es fuertemente entrecruzada (resinas) prácticamente no lo atacan. Los polímeros cristalinos se disuelven frente a disolventes fuertes y a temperaturas próximas a su punto de fusión.

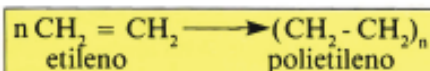
En cuanto al ataque por microorganismos (hongos y bacterias), los polímeros base son generalmente resistentes, aunque no algunos de sus aditivos; sin embargo, es obligado reconocer que el tema no está suficientemente estudiado y menos aún en las condiciones presumibles para un geotextil o una geomembrana, donde el entorno de ubicación puede ser potencialmente agresivo.

Características y propiedades de los materiales poliméricos de uso más frecuente en obras de Ingeniería Civil

Debido a la enorme cantidad de materiales poliméricos existentes, se hace, en este apartado, una revisión de las características básicas de los tipos de materiales poliméricos más utilizados como geolátropos en obras civiles. Los datos que se indican para cada uno de los materiales son sólo orientativos, puesto que existen una variedad de productos comerciales dentro de cada tipo.

Poliétileno

El poliétileno es un polímero termoplástico obtenido por polimerización del etileno.



Las propiedades de este material dependen de su estructura, que viene condicionada por el método de polimerización empleado en su fabricación, ya que los obtenidos a alta presión (baja densidad) presentan una estructura ramificada, mientras que los obtenidos a presiones medias y bajas (media y alta densidad) son casi completamente lineales y más cristalinos).

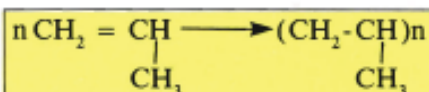
En general el poliétileno es un sólido incoloro de aspecto céreo y flexible, volviéndose frágil a unos -25°C. La temperatura de fusión de los polímeros de alta densidad es de 138°C,

mientras que en los de baja densidad es de 115°C.

Debido a su estructura parafínica, presenta una gran inercia química, no siendo atacado por la mayoría de los ácidos y los álcalis. Es insoluble en hidrocarburos a temperatura ambiente. Es permeable al CO₂ y O₂, e impermeable al vapor de agua. Aunque es susceptible a la oxidación, se corrige adecuadamente mediante incorporación de antioxidantes.

Polipropileno

El polipropileno es un polímero termoplástico obtenido por polimerización del propileno.



“ **L**a reactividad química del polipropileno es similar a la del polietileno, si bien difiere en la presencia de carbonos terciarios. ”

Según la posición de los grupos metílicos respecto al plano de la cadena principal puede dar lugar a estructuras isotácticas, sindiotácticas y atácticas. Los polímeros comerciales tienen de un 90 a 95% de estructura isotáctica.

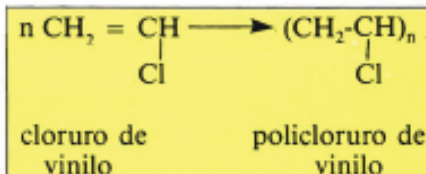
El polipropileno es un material muy ligero (densidad 0,9), con una resistencia superior al polietileno de alta densidad y posee una gran resistencia a la compresión. La resistencia a la abrasión es mayor que la de los otros materiales termoplásticos, con excepción de las poliamidas. Como consecuencia del elevado punto de fusión presenta una gran resistencia térmica, sin embargo a temperaturas próximas a 0°C se transforma en un material frágil con baja resistencia al impacto.

La reactividad química del polipropileno es similar a las del polietileno, si bien difiere en la presencia de carbonos terciarios, por lo que se oxida con mayor facilidad a temperaturas relativamente elevadas, aunque se pueden lograr mejoras importantes en esta característica, mediante el empleo de antioxidantes.

El polipropileno se puede transformar en fibras, que presentan una gran resistencia química; el estiramiento biaxial de un film de polipropileno conduce a polímeros de más alta resistencia a la tracción.

Policloruro de vinilo

El policloruro de vinilo es un polímero termoplástico obtenido por polimerización del cloruro de vinilo.



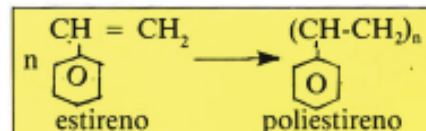
Las propiedades físicas y mecánicas están influenciadas por la estructura, el peso molecular, así como la proporción y naturaleza de los posibles plastificantes y de las cargas incorporados.

El policloruro de vinilo comercial es un polímero amorfo y duro, con una estructura que corresponde a una disposición cabeza-cola. Se puede reblandecer y hacer más flexible mediante adición de plastificantes, y rigidificarse por incorporación de cargas. De esta forma sus propiedades varían ampliamente en función de los aditivos empleados en su manufactura.

El policloruro de vinilo tiene una buena resistencia a los agentes químicos. No es atacado por ácidos y álcalis y es insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. Presenta una excepcional resistencia al agua, así como a las aguas residuales. El policloruro de vinilo es inestable a la luz y al calor, por lo que es esencial la incorporación de un estabilizante.

Poliestireno

El poliestireno es un polímero termoplástico obtenido por polimerización del estireno.



El poliestireno presenta estereoisomería, siendo los polímeros comerciales, en su mayoría, atácticos. El poliestireno es un material rígido, transparente y frágil, que presenta módulos altos, bajos alargamientos y una deficiente resistencia al impacto. Sus propiedades se ven poco alteradas por las temperaturas mode-

radas, aunque a temperaturas más elevadas (90-100 °C) se hace flexible. El poliestireno tiene una buena resistencia al agua y a los ácidos y bases débiles, sin embargo es atacado por los hidrocarburos clorados y aromáticos. Su baja resistencia al impacto puede mejorarse copolimerizándolo con otros monómeros o modificándolo con caucho.

Una gran parte del poliestireno se comercializa en forma de espuma de poliestireno, que se conoce como poliestireno expandido. Los diferentes tipos de poliestireno expandido se clasifican de acuerdo con su densidad y con el procedimiento de obtención empleado. Estos materiales celulares se fabrican añadiendo a la resina polimérica compuestos que se descomponen generando gases o bien hidrocarburos de bajo punto de ebullición que durante su transformación en caliente originan la expansión del material.

El poliestireno expandido presenta una buena estabilidad a temperatura ambiente, baja transmisión de la humedad y baja densidad, si bien esta última propiedad puede variar considerablemente, así las espumas de expansión tiene densidades entre 16-32 kg/m³, las láminas son algo menos ligeras (80-320 kg/m³) y finalmente las espumas estructurales que presentan densidades más altas, entre 400 y 800 kg/cm³.

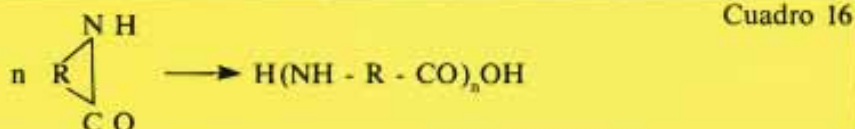
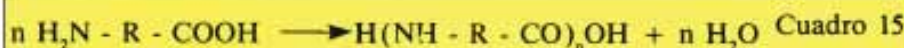
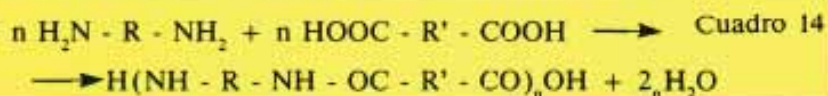
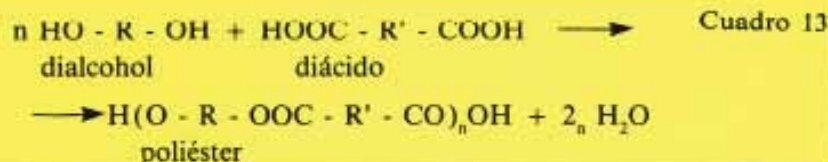
Poliésteres lineales

Los poliésteres lineales son polímeros orgánicos, caracterizados por tener en su unidad estructural grupos ésteres (-COO-), formando parte de la espina dorsal de las cadenas moleculares. Son compuestos moleculares que resultan básicamente de la condensación de un dialcohol y un ácido dicarboxílico. (ver cuadro 13)

La gran variedad de glicoles y ácidos dicarboxílicos que se pueden emplear para la obtención de poliésteres, da lugar a un gran número de productos con cadenas estructurales diferentes, y por tanto con propiedades físicas y mecánicas muy variadas.

Los poliésteres alifáticos presentan bajas propiedades mecánicas y poca resistencia a la hidrólisis, aunque su resistencia al frío es buena, por lo que se utilizan como plastificantes o para obtener poliuretanos.

Los polímeros comerciales utilizados como plásticos, son generalmente obtenidos mediante esterificación del ácido tereftálico con distintos glicoles.



Los poliésteres, en general, tienen buenas propiedades mecánicas dentro de un amplio intervalo de temperaturas y buena resistencia al envejecimiento por la luz y agentes atmosféricos. Son atacados por los álcalis y se pueden hidrolizar.

Los poliésteres se pueden transformar en fibras mediante hilado y estirado, induciéndose la orientación molecular de sus cadenas, con el consiguiente aumento de cristalinidad. Las fibras de poliéster tienen excelentes propiedades mecánicas y no son prácticamente afectadas por la presencia de agua. Presentan buena resistencia a los disolventes orgánicos y a los ácidos y buena recuperación por doblado y estirado. Son sensibles a los álcalis, sobre todo a pH superiores a 11.

Los films de poliéster templados y estirados biaxialmente, presentan resistencias mecánicas tres o cuatro veces superiores al polietileno, aunque son más permeables al vapor de agua que el film de polietileno.

Los poliésteres pueden ser reforzados con fibra de vidrio y otras, obteniéndose materiales con excelentes resistencias a la tracción, a la abrasión y al impacto.

“El poliestireno expandido presenta una buena estabilidad a temperatura ambiente, baja transmisión de la humedad y baja densidad.”

Poliamidas

Los poliamidas son polímeros termoplásticos que tienen en su unidad estructural grupos amida.

Se obtienen básicamente por tres procedimientos:

a) Reacción de diaminas con ácidos dicarboxílicos. (ver cuadro 14)

b) Condensación consigo mismo de un w-aminoácido. (ver cuadro 15)

c) Polimerización con apertura de ciclo de una lactama. (ver cuadro 16)

De acuerdo con el monómero o monómeros empleados en su preparación, es posible la obtención de un gran número de poliamidas con estructuras diferentes y por tanto con propiedades físicas, químicas y mecánicas igualmente diferentes.

A las poliamidas formadoras de fibras y a sus derivados más inmediatos se les conocen con el nombre genérico de nylons.

Las poliamidas comerciales más importantes han sido, hasta hace poco tiempo, las alifáticas, como el Nylon-6 (poli-caprolactama), Nylon-6,6 (polihexametilenodipamida) y Nylon-6,10 (polihexametilen-sebocamida).

En general los nylons son materiales cristalinos y polares, que presentan alta tenacidad y buena resistencia a la abrasión. Tienen buena resistencia a los hidrocarburos y al calor. Estos productos son sensibles a la acción de la luz, si bien se pueden corregir con la adición de estabilizantes. Las poliamidas son higroscópicas y el agua absorbida tiene un efecto plastificante, lo que produce una reducción de la resistencia a la tracción, así como un aumento de la resistencia al impacto.

Aunque su principal aplicación es en forma de fibras, se pueden emplear en forma de films y como piezas moldeadas; también pueden ser reforzadas con fibras de vidrio, obteniéndose materiales con excelentes propiedades mecánicas.

En los últimos años se han desarrollado comercialmente poliamidas aromáticas (poliamidas) con elevadas temperaturas de fusión, que presentan, en comparación con las alifáticas, una mayor rigidez y dureza, y una mejor resistencia al calor y a la humedad.

Resinas de poliéster

Como se han visto anteriormente los poliésteres lineales se obtienen por reacción de un diácido con un diálcohol; pero si uno de ellos tiene una funcionalidad superior a dos se obtienen poliésteres tridimensionales. También, si uno de los monómeros (diácido o diálcohol) es insaturado, se puede conseguir con un monómero vinílico. Esta combinación de reacciones de policondensación y poliadición constituye la base de las resinas de poliéster.

La diversidad de compuestos que se pueden hacer entrar en estas reacciones, los cambios en la estructura y por tanto en las propiedades, son aún más acusados que en otros polímeros.

Las resinas de poliéster una vez curadas están entrecruzadas, y son rígidas y no fluyen al calentarlas (termoestables).

Las propiedades mecánicas dependen del grado de entrecruzamiento y de la rigidez de las moléculas entrecruzadas. Es posible controlar el grado de entrecruzamiento variando la proporción de los ácidos saturado e insaturado, mientras que la rigidez se controla mediante la estructura del ácido saturado utilizado. Los grupos éster proporcionan un punto de degradación hidrolítica sobre todo en medio alcalino. En general, son materiales de gran resistencia, rígidos y tenaces, y con una resistencia al calor superior a la mayoría de los termoplásticos.

Por sí solas, las resinas de poliéster se utilizan como barnices y para piezas de decoración; pero su mayor aplicación es reforzada con fibra de vidrio o cargas minerales.

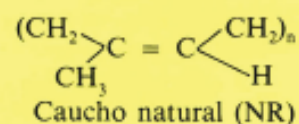
Caucho natural

El caucho natural se obtiene del árbol *Hevea Brasiliensis* en forma de suspensión coloidal acuosa, de aspecto lechoso, denominado látex, que

contiene alrededor del 30 por 100 de caucho.

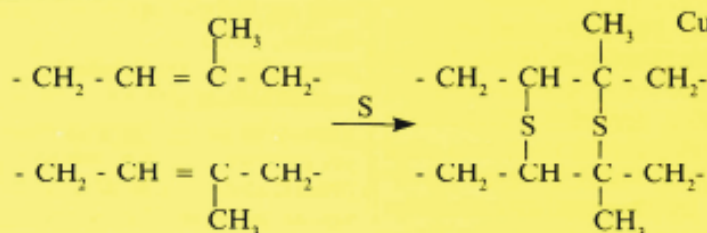
Para su transformación en caucho seco, se coagula mediante la adición de ácidos débiles y se seca.

La estructura química del caucho natural es la de un cis-1,4-poliisopreno, en adición regular cabeza cola.



Como se ha visto anteriormente, para conseguir un producto elástico en un amplio intervalo de temperaturas, es necesario crear entre sus cadenas uniones para formar puentes intermoleculares, que le confieran sus propiedades elásticas.

Este proceso se conoce con el nombre de vulcanización, y consiste generalmente en una reacción con azufre, tal como se indica a continuación para una pareja de eslabones de isopreno. (ver cuadro 17)



Cuadro 17

La estructura del caucho natural vulcanizado es parcialmente reticulada, ya que se deben formar aproximadamente 1 puente por cada 200 átomos de carbono.

Además del agente vulcanizante, al caucho crudo se le incorporan una serie de aditivos como acelerantes de vulcanización, activadores, antioxidantes, antiozonantes, cargas, plastificantes, etc... que modifican considerablemente sus propiedades.

Por tanto, las propiedades de los vulcanizados de caucho natural dependen de la densidad de entrecruzamiento, del peso molecular del cau-

“En general el caucho natural presenta unas propiedades mecánicas elevadas tanto en formulaciones con cargas como sin ellas, ya que cristaliza por estiramiento.”

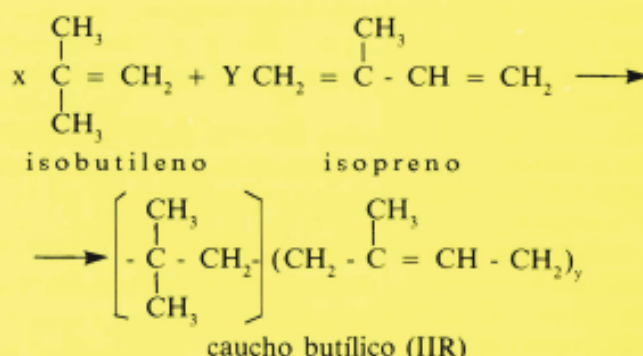
cho base, y del tipo y proporción de aditivos incorporados.

La gran cantidad de formulaciones posibles para el caucho natural, tiene como consecuencia la obtención de productos con propiedades muy diferentes, por lo que únicamente se van a exponer de forma general las propiedades más relevantes.

En general el caucho natural pre-

senta unas propiedades mecánicas elevadas tanto en formulaciones con cargas como sin ellas, ya que cristaliza por estiramiento. Posee excelentes propiedades dinámicas, elevada resiliencia (sic) y resistencia a la fatiga.

Debido al carácter insaturado de su cadena polimérica, es poco resistente a la oxidación, al calor y a la intemperie, aunque se pueden paliar estos inconvenientes mediante una formulación adecuada. Por su falta de polaridad, los disolventes orgánicos lo hinchaban, con el consiguiente detrimento de sus propiedades mecánicas.



Cuadro 18

Caucho butílico

Los cauchos butílicos comerciales son copolímeros al azar de isobutileno e isopreno con una proporción relativa de ambos monómeros del orden del 98 y 2 moles por 100, respectivamente. (ver cuadro 18)

La pequeña proporción de isopreno copolimerizado es la diferencia fundamental entre los distintos tipos existentes, y es ésta pequeña fracción la que aporta la insaturación necesaria para vulcanizar estos cauchos.

El caucho butílico cristaliza por estiramiento, al igual que el caucho natural, por lo que presenta buena resistencia a la tracción como goma pura (sin cargas).

Como propiedades sobresalientes de estos cauchos hay que destacar la baja permeabilidad a los gases, debido a su estructura compacta, y por su baja insaturación presenta una buena resistencia al ozono así como a la intemperie. Debido a su naturaleza isoparafínica, presenta una gran inercia química, siendo resistente a la humedad, ácidos, bases y disoluciones salinas. Su resistencia al desgaste es excelente, incluso a temperaturas elevadas. El principal inconveniente es su baja resiliencia.

Cauchos de etileno-propileno

Los primeros cauchos de etileno-propileno comercialmente fueron los copolímeros de etileno-propileno (EPM). (ver cuadro 19)

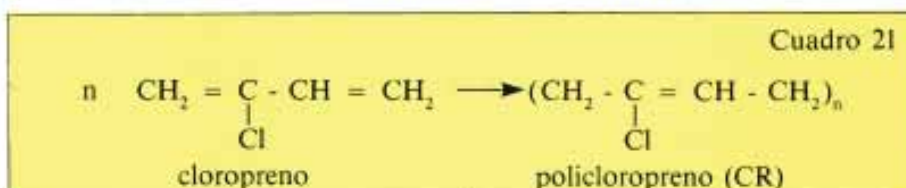
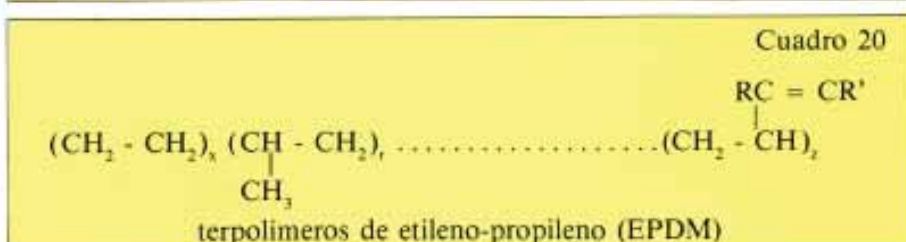
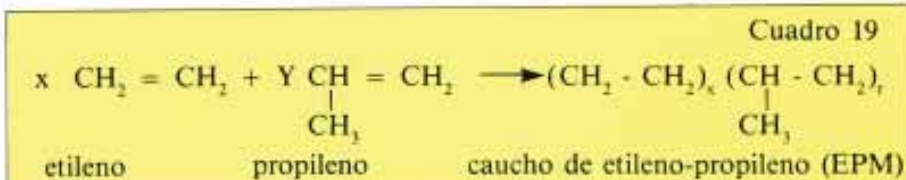
Estos cauchos totalmente saturados son excepcionalmente resistentes al envejecimiento por oxígeno y ozono, a los agentes químicos y al calor.

Sin embargo, la ausencia de insaturación de estos cauchos de EPM impide la vulcanización de los mismos con los sistemas clásicos de azufre-acelerantes y hay que vulcanizarlos con peróxidos.

Para evitar este inconveniente se prepararon unos nuevos cauchos de etileno-propileno en los que se introduce una pequeña proporción de un tercer monómero diénico. La estructura de estos terpolímeros de etileno-propileno (EPDM) es totalmente saturada en su cadena principal, quedando el doble enlace en la parte ramificada, tal como se indica a continuación. (ver cuadro 20)

De este modo, la cadena principal sigue siendo saturada, conservándose las características de los EPM y haciendo posible la vulcanización por azufre y acelerantes.

Los vulcanizados de EPDM presentan como goma pura bajas resis-



tencias a la tracción, aunque con el empleo de cargas reforzantes se mejoran considerablemente, pero sin alcanzar las obtenidas con caucho natural.

Debido a su estructura saturada presenta una excelente resistencia al envejecimiento a los agentes atmosféricos (oxígeno y ozono), así como al calor.

Su carácter parafínico les confiere una gran resistencia al agua, a los ácidos y a los álcalis, si bien se hinchan considerablemente en aceites y disolventes. También es de destacar su resistencia a frío, manteniéndose flexibles a muy bajas temperaturas.

Cauchos de policloropreno (Neoprenos)

Los cauchos de policloropreno se obtienen por polimerización del cloropreno (2 cloro-butadieno). Se conocen como neoprenos ya que éste fue el nombre comercial del primer caucho fabricado a escala industrial. (ver cuadro 21)

“Las propiedades de los vulcanizados de caucho natural dependen de la densidad de entrecruzamiento del peso molecular del caucho base, y del tipo y proporción de aditivos incorporados.”

La estructura de los cauchos comercializados es fundamentalmente trans, si bien tiene una pequeña proporción de cis.

Los cauchos de policloropreno se pueden vulcanizar con azufre, aunque normalmente se vulcanizan con óxidos metálicos porque proporcionan una mejor resistencia al calor.

En general los vulcanizados de caucho de policloropreno presentan un conjunto de propiedades muy satisfactorio. En propiedades mecánicas puede compararse al caucho natural; incluso en resiliencia, que es ligeramente superior a la de éste con proporciones reducidas de carga, pero con proporciones mayores de carga llega a superar al caucho natural.

Su resistencia a la oxidación y al ozono es excelente, estando situado a este respecto entre el caucho butílico, y los cauchos de etileno-propileno.

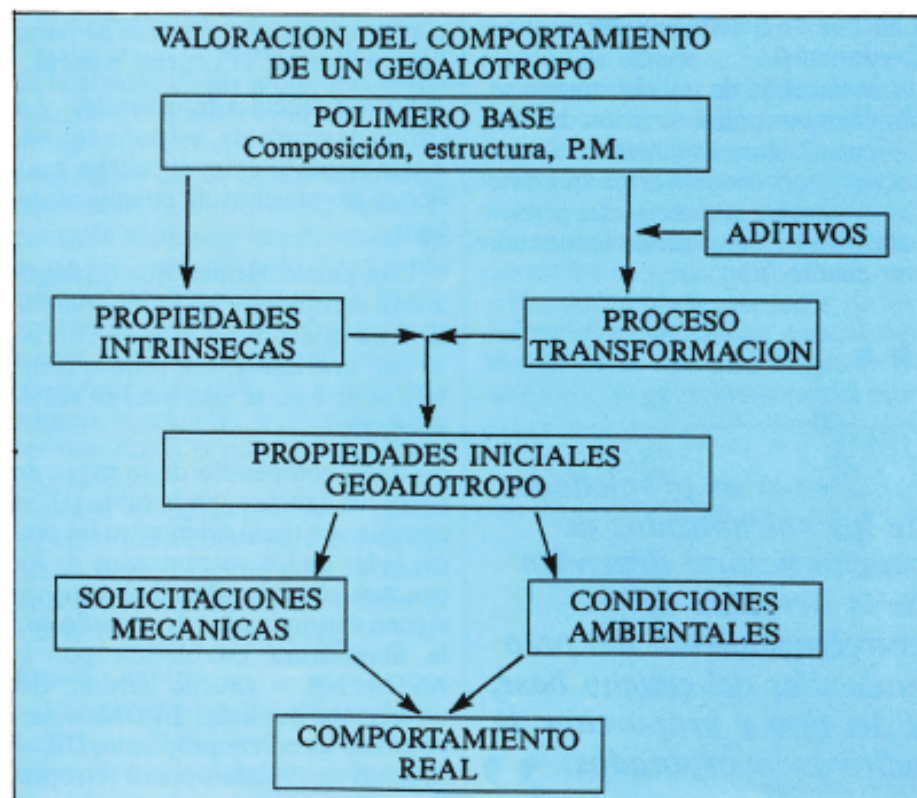
Una particularidad que distingue a este elastómero, es su inflamabilidad, ya que aunque arde en contacto con una llama, tan pronto como ésta se aparta, se extingue, en vez de propagarse.

Como compendio de lo expuesto sobre los cauchos, en la tabla (1), se comparan a título orientativo las propiedades de los vulcanizados de los cauchos considerados. Los cauchos vienen denominados de acuerdo con la abreviatura establecida por la ASTM. NR = caucho natural; IIR = cauchos butílicos; EPDM = terpolímero de etilenopropileno; CR = cauchos de policloropreno (Neopreno).

TABLA 1

	NR	IIR	EPDM	CR
Peso específico (caucho bruto)	0.93	0.92	0.86	1.23
Intervalo de dureza de los vulcanizados (Shore A)	30-95	40-75	40-90	40-95
Resistencia a la tracción: sin carga reforzante	E	B	M	MB
Resistencia a la tracción: con carga reforzante	E	B	B	MB
Resistencia al desgarro	MB	B	B	MB
Resistencia a la abrasión	MB	B	B	B
Resiliencia: en frío	E	MM	MB	MB
Resiliencia: en caliente	E	MB	MB	MB
Deformación remanente por compresión: a -40°C	B	M	R	M
Deformación remanente por compresión: a 23°C	MB	R	B	B
Deformación remanente por compresión: a 100°C	MM	MB	MB	R
Resistencia al calor	R	B	MB	B
Resistencia al frío	MB	MB	MB	B
Resistencia a la luz solar	R	MB	E	MB
Resistencia al ozono	M	MB	E	MB
Resistencia a la oxidación	R	E	E	MB
Resistencia al agua	MB	MB	MB	R
Resistencia a hidrocarburos alifáticos	MM	MM	M	R
Resistencia a hidrocarburos aromáticos	MM	MM	MM	M
Resistencia a aceites vegetales y animales	M	MB	B	B
Resistencia a ésteres y cetonas	B	B	B	MM
Permeabilidad a los gases	R	E	R	MB
Resistencia a la llama	MM	MM	MM	B
Aislamiento eléctrico	E	MB	MB	R
Adhesión a metales	E	B	B	E
Adhesión a tejidos	E	B	R	E

TABLA 2



“*La estructura química del caucho natural es la de un cis-1,4-poliisopreno, en adición regular cabeza-cola.*”

Valoración del comportamiento de un gealótropo

Las propiedades intrínsecas de un determinado polímero, si bien tienen influencia sobre el gealótropo con él preparado, hay que tener en cuenta que estas propiedades quedan modificadas por la estructura concreta del polímero base utilizado en su preparación, por los aditivos incorporados, por el método y condiciones de transformación, por el diseño y por las sollicitaciones mecánicas y condiciones ambientales a que está sometido durante su servicio. (Tabla 2)

Por ello, las propiedades básicas de los materiales poliméricos de uso más frecuente en obras de ingeniería civil, descritas en el apartado anterior, hay que tomarlas únicamente a título orientativo, ya que el éxito de un determinado polímero en una aplicación concreta debe valorarse por el comportamiento real del gealótropo en su forma final, tal como se aplica en obra.

BIBLIOGRAFIA

Plastic Materials. J.A. BRYDSON. Butterworth & Co. Ltd. (London 1975).

Anuario de la revista de plásticos modernos. C.S.I.C. (1985).

Los plásticos en la construcción. C.S.I.C. (1966).

**Suscríbete a la revista
“Rutas” la mejor revista
para técnicos
y profesionales.
Boletín de suscripción en
pág. 59**