

Estado cristalino y su estructura

1. Cristalinidad

La cristalinidad de un polímero puede considerarse como el empaquetamiento de cadenas moleculares para producir una disposición molecular ordenada.

Los polímeros cristalinos tienen ciertas características que los diferencian de las ampliamente estudiadas, sustancias cristalinas de bajo peso molecular.

Polímeros cristalinos vs cristales clásicos:

Similitudes	Diferencias
<ul style="list-style-type: none">• Ordenamiento 3-D• Transiciones de primer orden	<ul style="list-style-type: none">• Grado de cristalinidad.• La celda unidad no contiene una cadena completa del polímero.• Las fuerzas de enlace difieren significativamente en las diferentes direcciones del cristal.

Desde un punto de vista termodinámico el proceso de empaquetamiento será favorable si

$$\Delta G < 0$$

Como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

En la cristalización $\Delta S < 0$
 (pasamos de un estado desordenado a uno ordenado)
 $\Rightarrow -T \cdot \Delta S$ positivo \Rightarrow ENTRÓPICAMENTE DESFAVORABLE
 Por lo tanto, $\Delta H < 0$, cristalización siempre exotérmica
 \Rightarrow ENTÁLPICAMENTE FAVORABLE

A pesar de que la entropía no favorece el proceso, ésta se ve contrarrestada por la disminución de la entalpía.

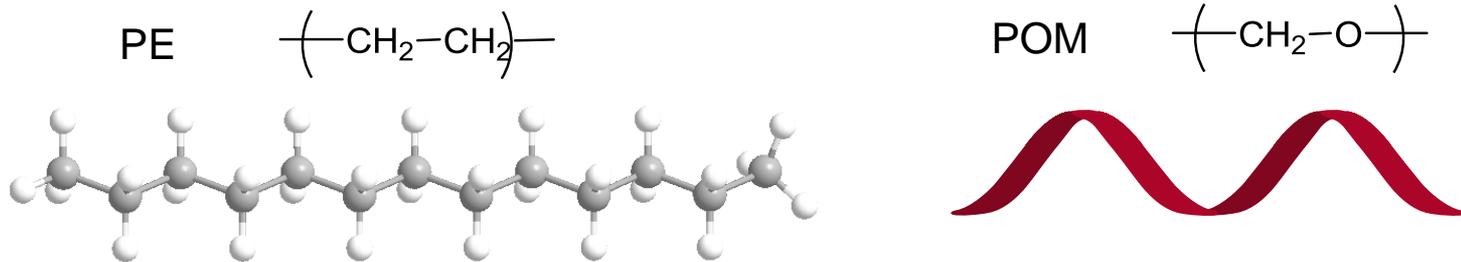
Para poder estudiar la termodinámica del proceso, éste tiene que estar en quasi-equilibrio (proceso muy lento). Esto no siempre ocurre en polímeros, que a menudo se enfrían rápidamente, por lo que la cinética tiene gran influencia sobre su termodinámica. De hecho, polímeros que a priori deberían de ser capaces de cristalizar no lo hacen debido a que no han tenido suficiente tiempo para hacerlo.

2. Estructura cristalina de los polímeros

Como se ha descrito en capítulos anteriores, los polímeros amorfos adquieren una conformación de ovillo estadístico. Sin embargo, los polímeros semicristalinos al empaquetarse adquieren otro tipo de conformaciones.

Las posibles conformaciones de estos polímeros semicristalinos vienen limitadas tanto por las fuerzas inter- e intramoleculares como por la polaridad de los sustituyentes.

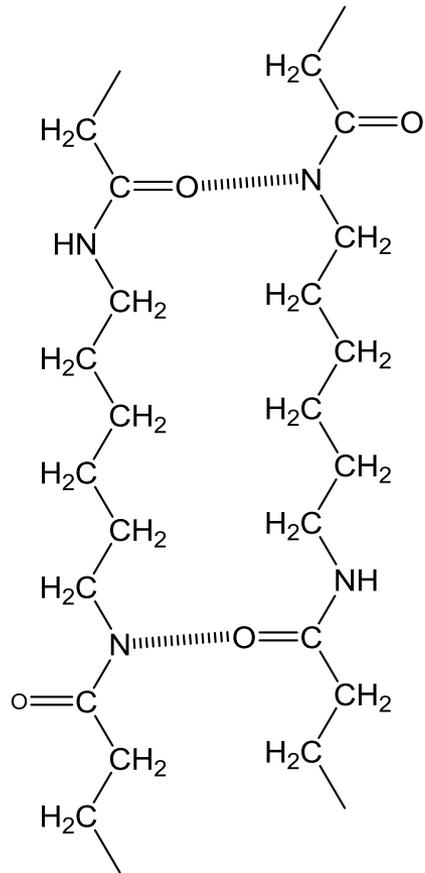
Por ejemplo, cuando todas las cadenas de polietileno adquieren la conformación de energía mínima (toda *trans*) la cadena está totalmente extendida.



En otros polímeros la conformación de mínima energía no tiene por que ser toda *trans* como, por ejemplo, para el caso del poli(óxido de metileno) es *gauche*.

Así, cuando la conformación de mínima energía es *trans* todos los enlaces están en el plano, mientras que en *gauche* la cadena toma una forma de hélice.

En el caso del NYLON 6,6 las fuerzas intermoleculares, puentes de hidrógeno, son de gran importancia dado que controlan el empaquetamiento de las cadenas.



En los siguientes esquemas tenemos dos formas que pueden adoptar las cadenas de nylon 6,6:



Tipo α , las cadenas están desplazadas

Tipo β , las cadenas suben y bajan



Mayor número de interacciones

3. Condiciones estructurales para la obtención de cristales

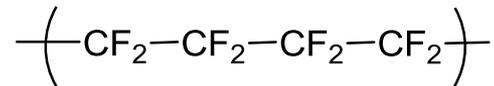
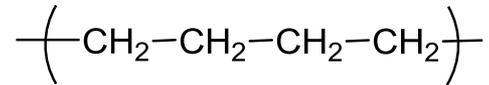
Para que los polímeros puedan cristalizar tienen que producirse una serie de cambios conformacionales y de orden que hacen que los polímeros deban cumplir una serie de **condiciones o requerimientos estructurales**:

- Regularidad química
- Regularidad geométrica
- Regularidad espacial

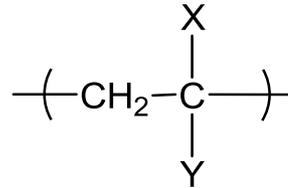
Estas condiciones son necesarias pero no suficientes para que se obtenga un sólido regular.

Regularidad química

Las cadenas de polímero químicamente regulares son aquellas que están constituidas por átomos iguales.



Por otra parte, los polímeros vinílicos, dado que presentan diferentes átomos, para poder cristalizar deben cumplir las condiciones de regularidad geométrica y estructural .



Factores en contra de la regularidad química:

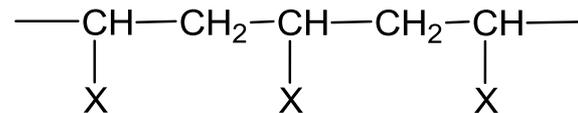
- Ramificaciones → ya que rompen la regularidad de la cadena.
- Copolimerización → los copolímeros al azar raramente cristalizan, mientras que en los copolímeros de bloque sí que se puede encontrar cristalinidad, pero tienen problemas de miscibilidad.

Regularidad geométrica

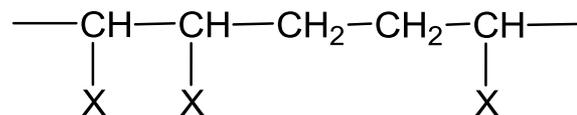
En ella se tienen en cuenta los enlaces entre los distintos monómeros que conforman las cadenas poliméricas.



Uniones CABEZA-COLA → son las uniones más comunes en las cadenas poliméricas.

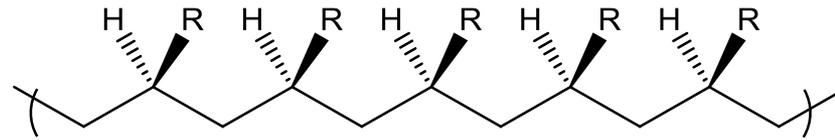
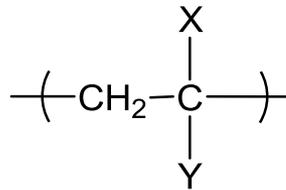
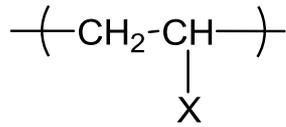


Uniones CABEZA-CABEZA → si este tipo de uniones superan un 5% la cristalinidad se reducirá.

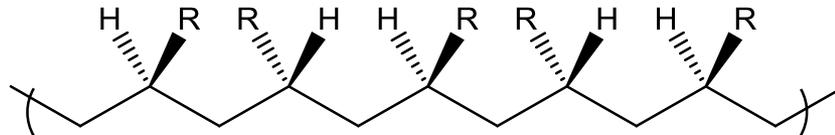


Regularidad espacial

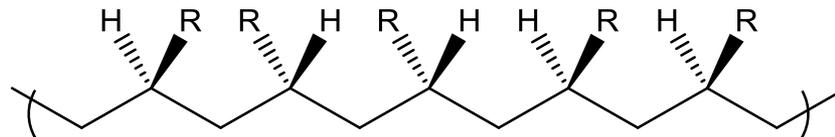
Se refiere a la disposición en el espacio de los sustituyentes en la cadena. Ésta es una condición necesaria para que los polímeros vinílicos cristalicen.



Isotáctico



Sindiotáctico



Atáctico

Cuando los sustituyentes son simétricos, si son isotácticos o sindiotácticos pueden cristalizar. Sin embargo, cuando son atácticos no cristalizan.

Los polímeros atácticos solo cristalizarán cuando sus sustituyentes son o muy pequeños o muy polares, es decir, en muy pocos casos.

El tamaño del sustituyente tiene influencia en la velocidad de cristalización, ya que los sustituyentes tienen que orientarse para cristalizar, por lo que será necesario que sus átomos se muevan.

4. Morfología de los cristales poliméricos

Antecedentes:

En 1928 **Hengstenberg** y **Mark** calcularon la anchura (55 Å) y la longitud de los cristales de celulosa (600 Å).

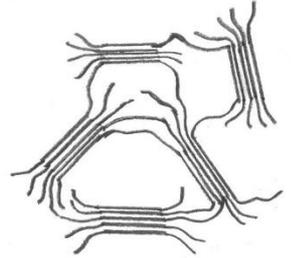
En 1930 **Hermann** propuso **el primer modelo: micelas con flecos.**

La morfología del sólido polimérico cristalino es diferente según la forma en la que éste haya sido obtenido, bien por eliminación del disolvente en una disolución diluida, o bien por enfriamiento de su fundido.

4. 1. Cristales a partir de una disolución diluida

Modelo de micelas con flecos de Hermann

Este modelo sostiene que la matriz polimérica está formada por cadenas amorfas en forma de ovillos estadísticos en los que se encuentran inmersos dominios cristalinos, de tal forma que una cadena pueda formar parte de uno o más dominios cristalinos. Todos los cristales y las regiones amorfas adyacentes están así firmemente entretejidas entre sí por medio del hilado de las largas macromoléculas.



Este modelo resulta adecuado para describir numerosas propiedades de los materiales semicristalinos:

- La flexibilidad/rigidez de un polímero semicristalino viene determinada por la relación entre la zona amorfa/zona cristalina.
- Tg de la zona amorfa.
- Cuanto mayor es el grado de cristalinidad más rígido es el material.
- Cuanto mayor es la zona amorfa mayor es su resistencia al impacto.

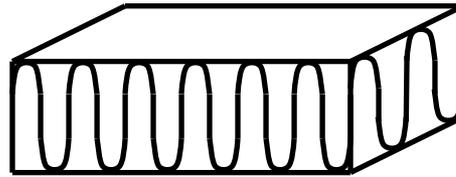
Sin embargo, este modelo no es capaz de explicar algunas características de los polímeros semicristalinos como, por ejemplo, sus características ópticas, y sólo se considera válido para grados de cristalización inferiores al 50 %.

Concepto de cadena plegada

En 1957 **Keller** aisló cristales de polietileno (monocristales), es decir, obtuvo cristales sin zona amorfa a su alrededor y sin ningún tipo de enlace con los cristales de alrededor. Los monocristales se formaron a partir de una disolución muy diluida (0,01%) en xileno caliente. Al enfriar se formaban láminas planas de poca altura y en forma de pirámides con un espesor aproximado de 100-200 Å (microscopio electrónico).

Sorprendentemente se pudo apreciar cómo el eje de la cadena polimérica era perpendicular a la base de los monocristales. Teniendo en cuenta el espesor del cristal (100 Å) y la longitud de la cadena alargada (2000 Å) sólo hay una posibilidad, es decir, **la cadena debe doblarse múltiples veces en la formación del cristal.**

Así surgió un modelo más reciente, el **MODELO de CADENAS PLEGADAS**, que muestra que las regiones cristalinas toman la forma de placas delgadas (o lamelas) en las que las cadenas están alineadas perpendicularmente a las caras planas de las láminas y plegadas repetidamente.



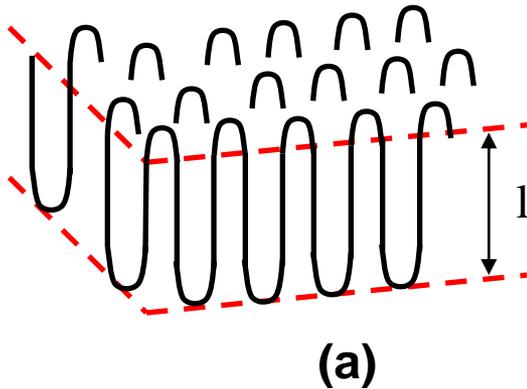
Representación esquemática de una laminilla de monocristal

El proceso de enfriamiento es de gran importancia en la formación del cristal, ya que si la disolución :

- se enfría sin control → se obtiene un gradiente de espesores.
- se enfría manteniéndose a la temperatura de cristalización, T_c , cristalización isoterma → los cristales obtenidos son casi idénticos.

Así mismo, la concentración baja limita la formación de agregados cristalinos.

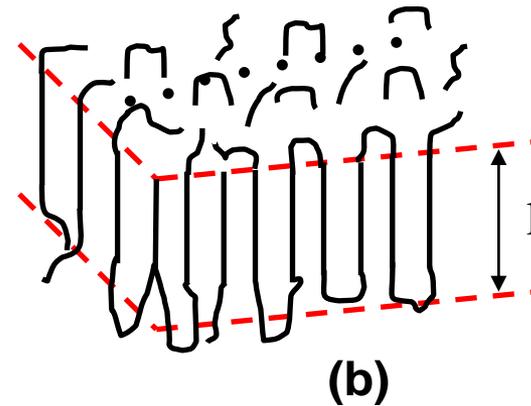
Históricamente se han diferenciado dos modelos de doblado de cadenas en cristales:



Keller → Las cadenas entran en la posición adyacente a la que estaban al salir.

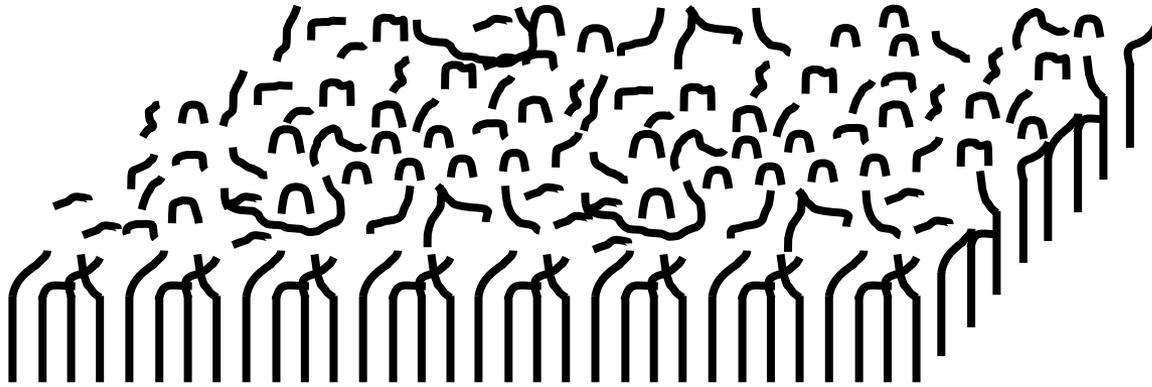
Dos submodelos:

- Regular - la cadena entra con el mínimo de enlaces posibles.
- Irregular - la cadena utiliza más enlaces para doblarse.



Flory (modelo de la centralita de teléfono) → hay zonas amorfas y las cadenas al entrar nuevamente en la zona cristalina lo hacen en un punto aleatorio.

Los modelos anteriores son modelos ideales (o extremos). Hoy en día, está admitido que en un mismo cristal puedan darse ambos simultáneamente.

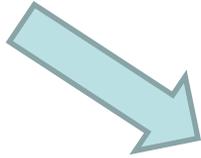


Periodo del monocristal

Periodo del monocristal (l)

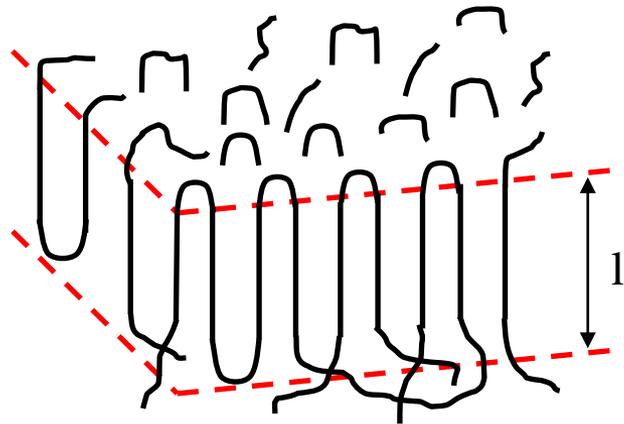


espesor de la fase cristalina o laminilla



Importancia: mide directamente la longitud de cadena en la conformación extendida.

- Se puede medir experimentalmente por medio de la microscopía electrónica.



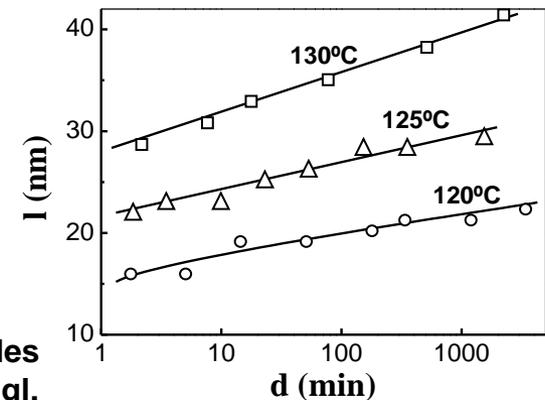
Al estudiar la influencia de la temperatura en el periodo de los monocristales se observa que el periodo depende de la temperatura de cristalización T_c (temperatura a la que se forman los cristales) y del tratamiento térmico que éstos sufran una vez formados.

a. El periodo de un monocristal (l) es inversamente proporcional al **subenfriamiento**, que se define como la diferencia entre la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) .

$$l = cte \left[\frac{1}{T_m - T_c} \right]$$

Por lo tanto, cuanto menor es el subenfriamiento mayor es el periodo del cristal

En la figura se muestran los resultados experimentales obtenidos por Fisher et. al (Angew. Chem. Int Ed. Engl. 1962, 1, 448) dónde se aprecia el aumento del periodo de los monocristales de polietileno durante el templado a diferentes temperaturas.



b. Al someter a los monocristales a un proceso de **templado** su periodo irá modificándose a lo largo del tiempo.

Si los cristales poliméricos una vez formados a la temperatura de cristalización, T_c , se mantienen a una temperatura, T_t , superior a la de cristalización pero inferior a la temperatura de fusión, T_m , su periodo irá aumentando a lo largo del tiempo.

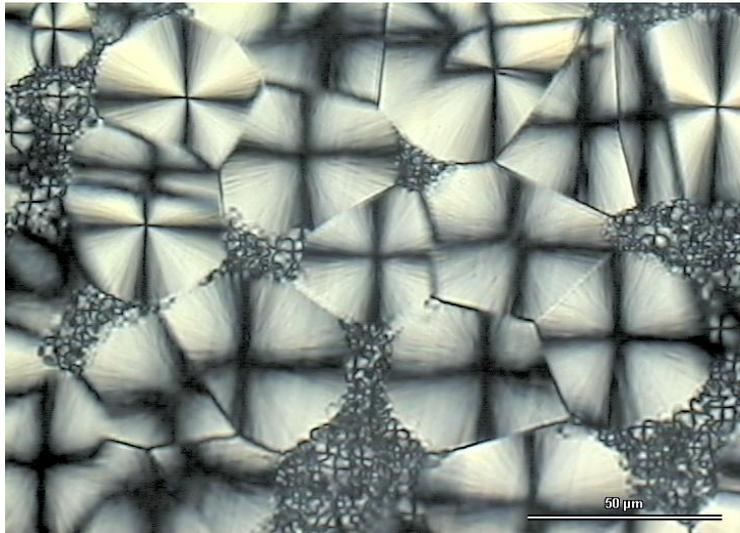
$$T_m > T_t > T_c$$

Ese aumento será mayor cuanto más cerca esté la temperatura de templado, T_t , de la temperatura de fusión.

El crecimiento del periodo por el proceso de templado tiene un carácter **irreversible**, es decir, al enfriar el cristal éste no disminuye de espesor.

4. 2. Cristales a partir del fundido

Subenfriando un polímero por debajo de su temperatura de fusión, éste cristaliza, pero no en forma de monocristales, como hemos visto anteriormente, si no como agregados cristalinos. Dentro de estos agregados destaca el tipo **esferulita**, que como su nombre indica tiene forma esférica. Pueden ser observadas por medio del microscopio óptico y son birrefringentes. Su forma más habitual es la de la cruz de Malta, lo que indica que poseen una simetría radial.

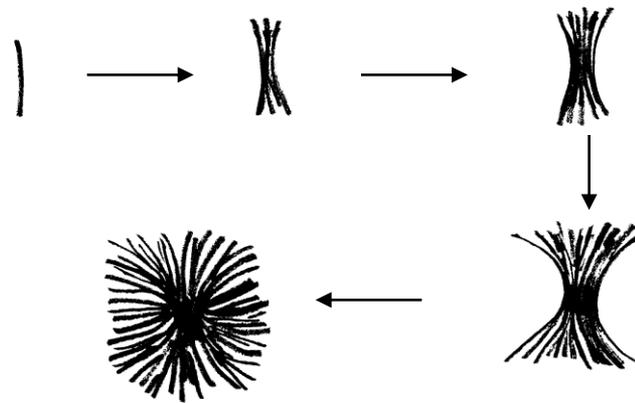


Spherulite in Polyamide 6.6 by [Salino01](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spherulite_1.png)
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spherulite_1.png
lic CC

El número y tamaño de las esferulitas depende de la temperatura de cristalización o del subenfriamiento. Si aumentamos el número de esferulitas que nuclean disminuirá su tamaño, y crecerá el número de interfases.

Formación de las esferulitas.

Las esferulitas tienen una estructura fibrilar. Inicialmente las esferulitas no son esféricas. Su formación comienza a partir de un cristalito laminar (precursor) adquiriendo una morfología radial formada por laminillas que crecen en las puntas. Entonces la esferulita adquiere una estructura intermedia en forma de gavilla que pasa rápidamente a formar una estructura esférica.

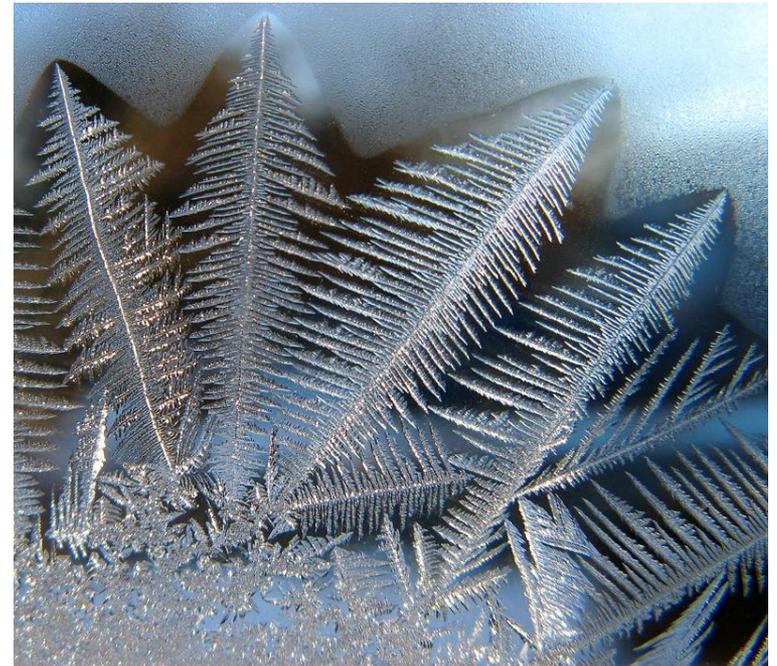


El espacio que queda entre las distintas laminillas que forman la esferulita está relleno por polímero amorfo, es decir, algunas cadenas de polímero actúan de puente entre diferentes laminillas. Por ello, las esferulitas no son independientes entre sí, ya que hay haces de cadenas que cristalizan formando parte de más de una esferulita.

Las esferulitas no son el único tipo de agregado cristalino, también son importantes otras superestructuras como: axialitas y dendritas

Axialita: Agregado cristalino formado por haces de laminillas con simetría axial.

Dendrita: Agregado cristalino formado por haces de laminillas con estructura arborescente.



Estructura dendrítica en cristales de hielo.

Ice Crystal Ferns

photo by [photoholic1](#) on

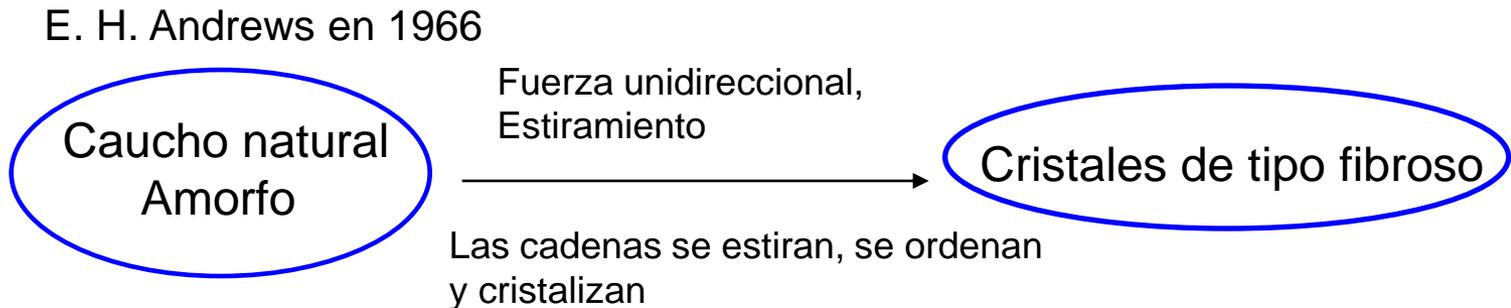
<https://www.flickr.com/photos/lenbo/2220987208/>

lic CC

4.3. Cristales obtenidos mediante orientación

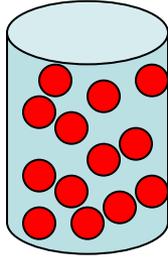
Si se enfría un polímero fundido al mismo tiempo que se aplica un esfuerzo unidireccional (una fuerza mecánica) en la dirección de cristalización se consiguen cambios significativos en su morfología.

La aplicación de este tipo de fuerzas es muy común en procesos tecnológicos como el moldeo o la formación de fibras.

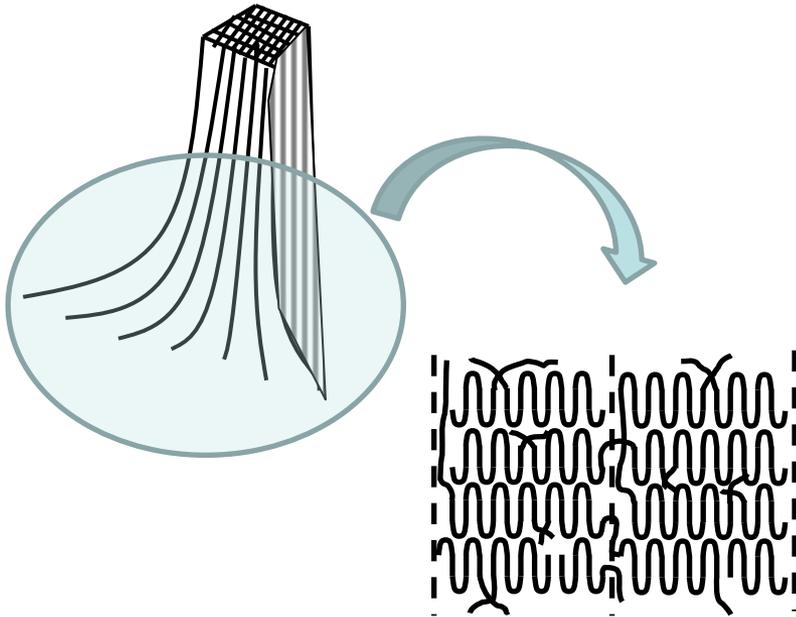


Estas estructuras de tipo fibroso se diferencian de las estructuras laminares en que las cadenas se orientan en el eje de la lamina extendida.

El procesado industrial de fibras comienza con la formación de hilos por cristalización a partir del fundido tras pasar por una hiladora.



Los hilos cuentan con una morfología esferulítica que los hace mecánicamente pobres.



La siguiente fase consiste en el estiramiento en frío de los hilos (4-8 veces su longitud) que origina la orientación de las lamelas de una en una en la dirección de su elongación (dirección de eje de la fibra) obteniendo **MICROFIBRILLAS**.

Esta microfibrilla presenta una gran resistencia mecánica en la dirección de la elongación.

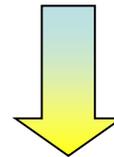


En la figura se muestra el esquema del modelo de brocheta desarrollado por A. J. Pennings,. (J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1977, 59,55)

Los procesos de estiramiento no siempre dan lugar a la completa orientación de todas las cadenas. Así, parte de las cadenas estarán orientadas en la dirección del estiramiento mientras que otras estarán más o menos al azar.

Las cadenas **orientadas** alineadas forman un **crystal fibrilar central**.

Las **no orientadas** se depositan sobre las que sí lo están formando **laminillas** de cadenas plegadas paralelas a la dirección de la fuerza.



Se obtendrá una morfología en forma de brocheta o **SHISH KEBAB**.

Este tipo de estructuras presentan una gran resistencia mecánica.