

Estructura de sólidos amorfos

Martín E. Reyes Melo, Moisés Hinojosa Rivera*

Abstract

In this work is discussed the structure of amorphous solids such as glasses, some plastics, liquid crystals and quasicrystals. First we describe how the absence of order is detected using X-ray diffraction and how the amorphous structure can be described by the radial distribution curve. Then is briefly described the structure of common glasses and both the amorphous and "semi-crystalline" polymers. Finally we describe the nature of those very commonly used, but generally unknown, materials that are the liquid crystals.

INTRODUCCIÓN

La forma en que se distribuyen en el espacio los átomos o moléculas de un material es determinante en sus propiedades macroscópicas. La estructura de las moléculas se fundamenta en los enlaces químicos, que son las fuerzas que mantienen unidos a los átomos.

El objetivo del presente trabajo es discutir la estructura de los sólidos amorfos, de tal manera que sea accesible sin tener que recurrir a teorías complejas. Es importante el conocimiento de la estructura y las razones de su estabilidad para tener una comprensión clara de los materiales de uso ingenieril que pertenecen a este tipo de sólidos, entre los que se encuentran el vidrio y los materiales plásticos.

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS SÓLIDOS AMORFOS

Los materiales en el estado sólido se clasifican en cristalinos, amorfos o semicristalinos. En los cristalinos, los átomos adoptan arreglos ordenados y repetitivos; formando estructuras tridimensionales periódicas; un ejemplo clásico son los metales y sus aleaciones. En los amorfos no existe ordenamiento periódico; el vidrio y algunos materiales plásticos

como el poliestireno son los ejemplos más comunes. La figura 1(a) es una representación bidimensional de un sólido cristalino. La figura 1(b) representa el mismo sólido pero con estructura amorfa. El dióxido de silicio (SiO_2), presenta esta propiedad según como sea enfriado, cuando es cristalino forma el cuarzo y cuando es amorfo forma el vidrio. Los semicristalinos presentan una parte amorfa y otra cristalina, materiales plásticos como el polietileno y el polipropileno son ejemplos típicos.

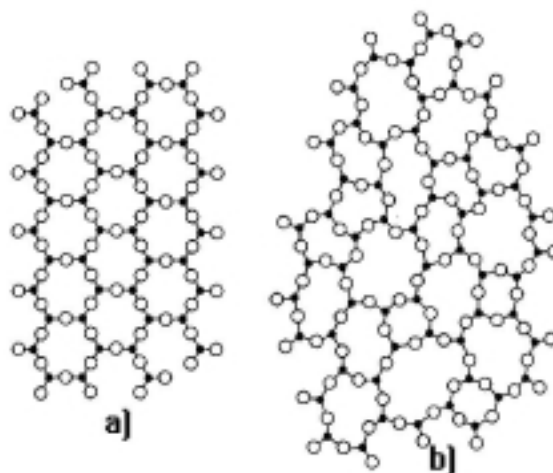


Fig. 1. (a) Ordenamiento atómico de un cristal de SiO_2 . (b) Estructura amorfa de SiO_2

Desde un punto de vista estructural, los sólidos amorfos se clasifican según si están compuestos por redes tridimensionales no periódicas (vidrio), moléculas individuales de cadena larga (polímeros naturales y plásticos) u ordenaciones intermedias entre estos 2 casos límite (cristales líquidos). La estructura amorfa carece de ordenamiento de largo alcance, es decir superior al tamaño de las

*

Doctorado en Ingenierías de Materiales FIME-UANL.

moléculas o unidades repetitivas. Se asignó el termino “amorfo” a esta estructura antes de que la difracción de rayos X mostrara que sí existe un ordenamiento, pero es de corto alcance. La difracción de rayos X se genera cuando las ondas incidentes en los planos paralelos de un cristal se reflejan e interfieren de una manera constructiva, lo que sólo es posible cuando la trayectoria recorrida por el haz es un múltiplo entero “n” de la longitud de onda (λ).

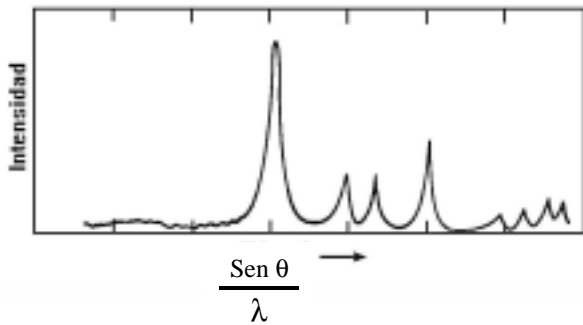


Fig. 2a. Diagrama de rayos X de un cristal.

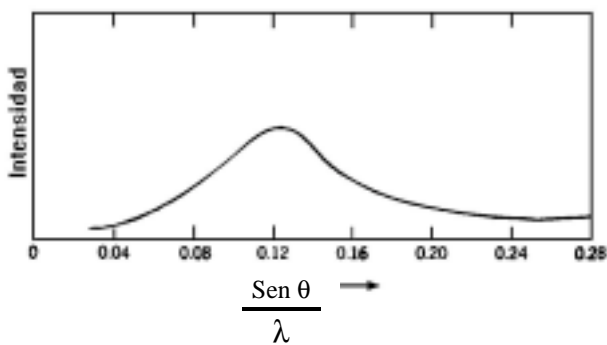


Fig. 2b. Diagrama de rayos X de un sólido amorfo.

La figura 2a muestra un diagrama de rayos X de un polvo cristalino, presenta líneas nítidas, cada una corresponde a un plano cristalográfico. La figura 2b

corresponde a un material amorfo y muestra solamente una curva difusa, indicando la ausencia de planos cristalográficos. En ocasiones aparecen dos o tres protuberancias difusas en el gráfico, lo que es evidencia de ordenamiento de corto alcance. Otra manera de describir o visualizar la estructura amorfa es mediante una curva que muestra la probabilidad de encontrar un átomo a una cierta distancia con respecto a otro átomo de referencia. Se conoce como curva de distribución radial e indica qué tanto se acerca un material a ser completamente amorfo o cristalino.

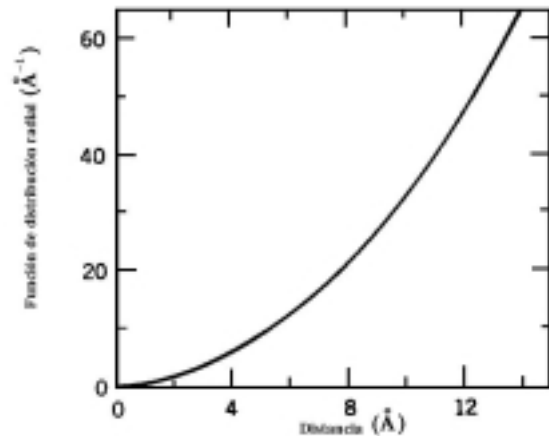


Fig. 3a. Distribución radial de un material amorfo ideal.

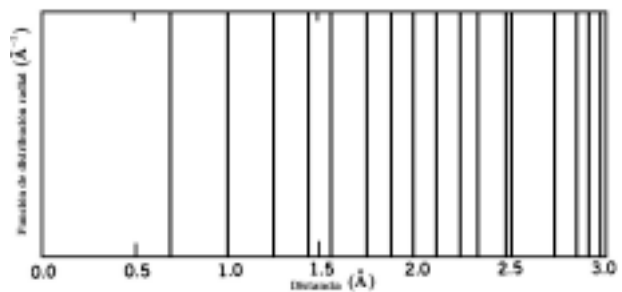


Fig. 3b. Distribución radial de un material cristalino

La figura 3a muestra la curva típica de distribución radial para un amorfo ideal y la figura 3b la de un sólido cristalino. El amorfo ideal no presenta ordenamiento alguno, su curva es de tipo parabólico, ya que la probabilidad de encontrar un átomo a alguna distancia "r" del átomo de referencia, depende solo del volumen disponible a esa distancia. Todos los átomos a una distancia "r" deben tener sus centros sobre la superficie de una esfera de radio "r". El número de átomos acomodados es proporcional a $4\pi r^2$. Para un sólido cristalino el gráfico tiene líneas definidas a todas las distancias interatómicas posibles.

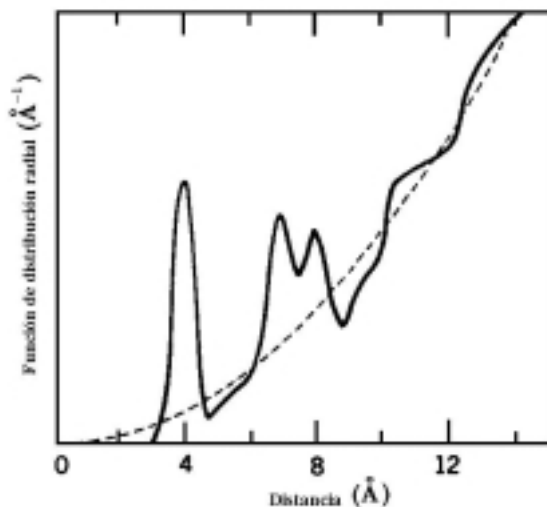


Fig. 3c. Distribución radial de un material amorfo real.

La figura 3c muestra el gráfico para un sólido amorfo real y en línea punteada el del amorfo ideal. Las protuberancias por encima de la parábola del amorfo ideal indican un ordenamiento de corto alcance.

Los sólidos amorfos no tienen una temperatura de solidificación definida. Partiendo del estado líquido, cuando la temperatura disminuye se hacen

más y más viscosos. Este proceso está asociado con un cambio de entalpía y entropía molecular. La temperatura en que se presenta este fenómeno se conoce como temperatura de transición vítrea (T_g).

En la figura 4, el cambio de pendiente de la variación del volumen con respecto a la temperatura indica esta transición.

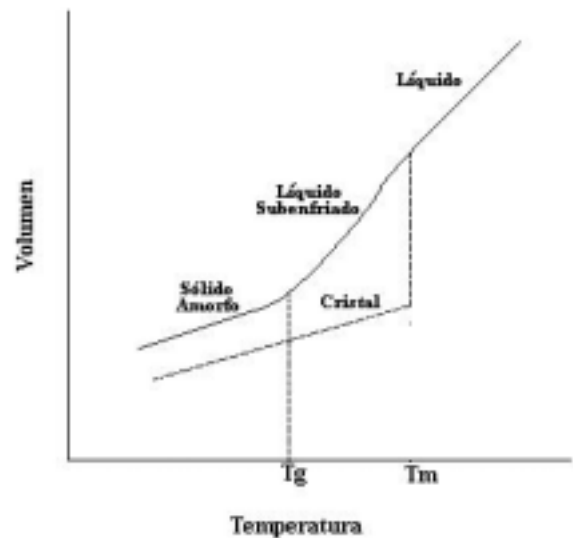


Fig. 4 Variación del volumen con la temperatura en un material que puede ser amorfo o cristalino

EL VIDRIO

La estructura del vidrio es similar a la de un líquido, no existe un arreglo definido de largo alcance, figura 1b, pero sus propiedades elásticas son típicas de un sólido isotrópico. Se obtiene en un reactor de fusión, en donde se calienta una mezcla de arena sílica y óxidos metálicos, pulverizados o granulados. La fusión forma un líquido viscoso que se hace transparente y homogéneo a una temperatura superior a 1000°C . Al sacarlo del horno adquiere una rigidez que permite darle forma.

Controlando la rapidez de enfriamiento se evita la cristalización.

La tabla I muestra una clasificación de los vidrios comerciales de acuerdo a su composición química.

Tabla I				
Composición en % de los vidrios comerciales				
	Vidrio sodocálcico	Vidrio Plomo	Vidrio Borosilicato	Sílica
SiO ₂	70-75	53-68	73-82	96
NaO	12-18	5-10	3-10	-
K ₂ O	0-1	1-10	0.4-1	-
CaO	5-14	0-6	0-1	-
PbO	-	15-40	0-10	-
B ₂ O ₃	-	-	5-20	3-4
Al ₂ O ₃	0.5-3	0-2	2-3	-
MgO	0-4	-	-	-

En el vidrio sodocálcico, el silicio es parte de la materia prima básica, el sodio facilita la fusión y el calcio le provee estabilidad química. Por lo anterior funde con facilidad. Es el más barato y común.

En el vidrio "de plomo" se sustituye el calcio por plomo, el resultado es un material más denso y con mayor poder de refracción y de dispersión. Se puede trabajar mejor que el vidrio sodocálcico porque funde a menor temperatura. Su coeficiente de dilatación térmica es elevado, se expande mucho con incrementos de temperatura, por lo que su resistencia al choque térmico es pobre. Posee excelentes propiedades aislantes y absorbe rayos X y ultravioleta. Se usa en ventanas protectoras a la radiación, así como en "cristalería" para candiles.

En el vidrio boro-silicato, después del silicio su principal componente es el boro. Tiene alta resistencia al choque térmico, se le conoce más

comúnmente por su denominación comercial "Pyrex".

El vidrio de sílica pura es el más duro y el más difícil de trabajar. Tiene una gran estabilidad y su temperatura de reblandecimiento es del orden de los 1500°C. Soporta temperaturas hasta de 900°C durante largo tiempo. Se utiliza en la fabricación de material de laboratorio y en ladrillos refractarios.

LOS POLIMEROS

Son compuestos moleculares de cadena larga. Su composición química es a base de C, H y O principalmente, en algunas ocasiones pueden presentar F, N, P, S y Si entre otros. En la mayoría de los casos el C forma la columna vertebral de las cadenas. Los polímeros son resultado de la unión de moléculas simples (monómeros) mediante una reacción química denominada polimerización. El número de monómeros en una cadena se denomina grado de polimerización y puede variar desde 100 hasta 100,000. La polimerización puede llevarse a cabo de manera natural, mediante reacciones bioquímicas en el interior de células, dando origen a polímeros naturales como las proteínas y el hule natural, o bien de manera artificial obteniéndose materiales plásticos. La manera aleatoria en que se produce la reacción de polimerización artificial, genera cadenas de diferente tamaño que pueden ramificarse.

La figura 5 muestra los tipos de cadenas que se pueden obtener, las cuales no presentan el mismo peso molecular, por lo cual se estima un peso molecular promedio. Estas macromoléculas pueden presentar muchas configuraciones y conformaciones. La configuración se refiere a diferencias estructurales de corto alcance y no se puede modificar de manera reversible. La conformación se define como el acomodo en el espacio de los monómeros de una cadena, este

arreglo si puede modificarse de manera reversible debido a la libertad de rotación de los enlaces.

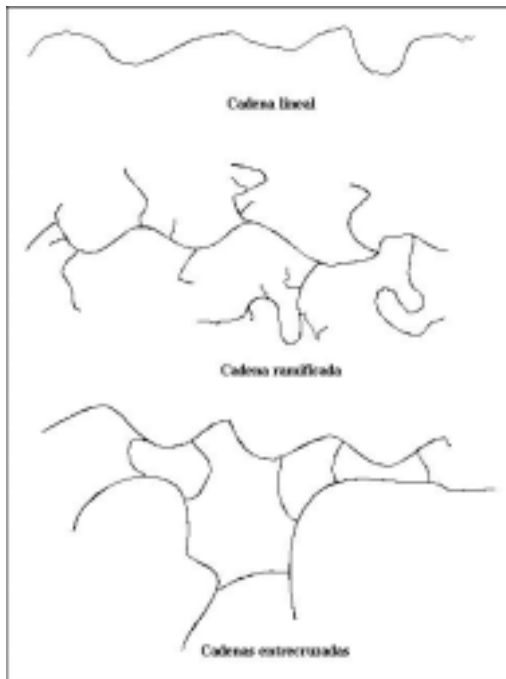


Fig. 5. Tipos de cadenas poliméricas.

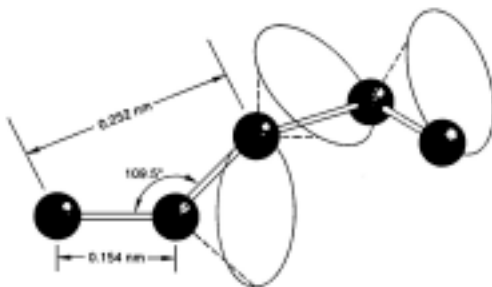


Fig. 6-Libertad de rotación en una cadena polimérica, basada en carbono.

La figura 6 muestra la libertad de rotación de los eslabones de un segmento de cadena ideal, que puede adoptar un número muy grande de conformaciones. La presencia de grupos atómicos laterales periódicos a lo largo de la cadena disminuye la libertad de rotación, disminuyendo también el número de conformaciones posibles y por ende su flexibilidad, lo que a su vez provoca que el material sea más rígido y la T_g sea mayor.

Los polímeros tienen estructuras poco compactas debido al enrollamiento de las cadenas y a la presencia de grupos atómicos laterales.

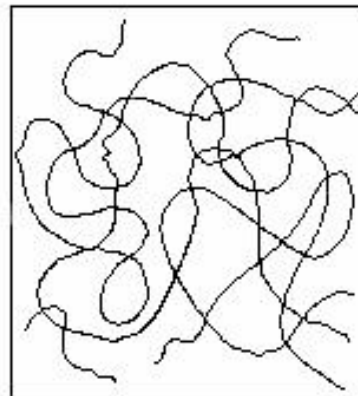


Fig. 7. Estructura de las cadenas poliméricas, semejante a un spaghetti.

La figura 7 es un esquema que muestra la estructura típica de cadenas poliméricas, sin un ordenamiento de largo alcance, similar a un "spaghetti". Los grupos atómicos laterales pueden presentarse a lo largo de la cadena de tres formas distintas. Si se encuentran todas por un mismo lado se denominan "isotácticos", si se presentan de manera alternada se le llama "sindiotácticos" y si la secuencia es aleatoria se conocen como "atácticos".

La figura 8 muestra las variantes que puede presentar el polipropileno, cuyo grupo lateral es el

CH₃. Los polímeros atácticos desarrollan estructuras amorfas.

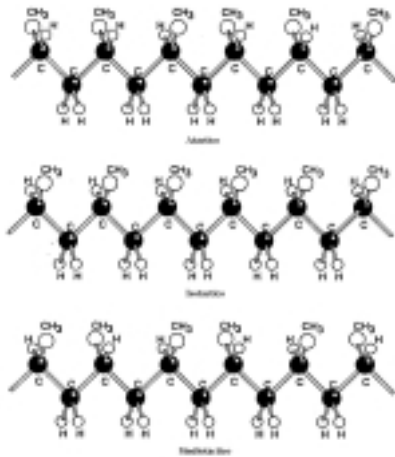


Fig. 8. Tacticidad presente en polipropileno.

Todo lo que contribuye a un pobre empaquetamiento, favorece la formación de una estructura amorfa, por ejemplo cadenas moleculares muy largas y ramificadas, distribución al azar de grupos laterales grandes a lo largo de las cadenas, cadenas copoliméricas (formadas por combinación de dos o más monómeros), así como la presencia de aditivos plastificantes que separan las cadenas unas de otras y que se añaden a los plásticos para mejorar sus propiedades.

Los polímeros cuyos monómeros son relativamente sencillos en cuanto a su geometría, desarrollan cierto grado de ordenamiento formando cristales según como sean enfriados. Sin embargo no todo el material cristaliza.

La figura 9 muestra el ordenamiento de cadenas poliméricas plegadas sobre sí mismas en forma de laminitas. El material que se encuentra fuera de la estructura laminar presenta estructura amorfa, la proporción cristal/amorfo depende del enfriamiento.

Las laminitas en conjunto presentan un crecimiento radial, generando formaciones llamadas esferulitas.



Fig. 9. Estructura laminar rodeada de material amorfo en los polímeros.

La figura 10 muestra una esferulita de polipropileno isotáctico, a pesar de que existe material amorfo entre las estructuras laminares, se logra visualizar la orientación radial que tienen las laminitas.

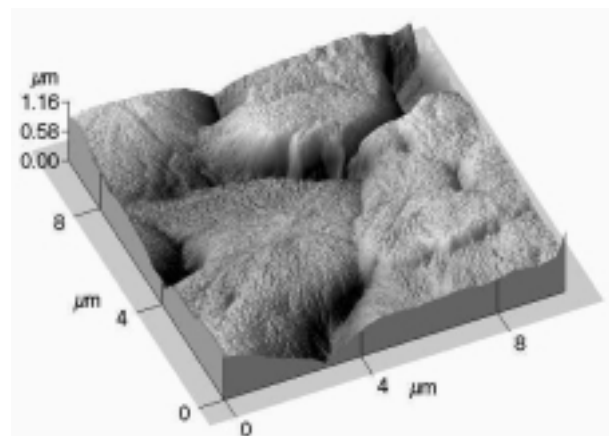


Fig. 10. Imagen 3D de esferulitas en polipropileno isotáctico, obtenida mediante Microscopía de Fuerza Atómica.

Ejemplo de materiales plásticos parcialmente cristalinos son el polietileno, polipropileno isotáctico, Nylon y el politereftalato de etilen glicol (PET). El poliestireno comercial es completamente amorfo. En el material amorfo las cadenas están más separadas que en la estructura laminar y esto se refleja en una disminución de la densidad, aunque se tenga la misma composición química.

La tabla II muestra valores de Tg y el máximo grado de cristalinidad que pueden alcanzar algunos materiales plásticos.

Polímero	Tg (°C)	Máxima cristalinidad (%)
Polietileno	-125	80
Poliamida 66 (Nylon)	57	70
Polipropileno isotáctico	26	63
PET	69	50
Poliestireno	87	0

Los materiales amorfos cambian marcadamente sus propiedades mecánicas según se encuentran por debajo o por encima de la Tg. Por encima de ésta se pueden deformar muy fácilmente, debido a que las cadenas pasan rápidamente de una conformación a otra y por ende el módulo elástico es muy bajo. A medida que la temperatura desciende el cambio conformacional es más lento. Por debajo de la Tg las cadenas están fijas y el módulo aumenta considerablemente.

CRISTALES LÍQUIDOS Y CUASICRISTALES

Estos materiales no presentan periodicidad tridimensional, sin embargo no son completamente amorfos.

Los cristales líquidos son compuestos de bajo peso molecular. Presentan ordenamiento, pero sólo en una dirección del espacio, en otra dirección la estructura es amorfa. Si dicho orden es función de la temperatura se denominan termotrópicos y si es función de la concentración cuando se encuentran en solución se denominan lyotrópicos.

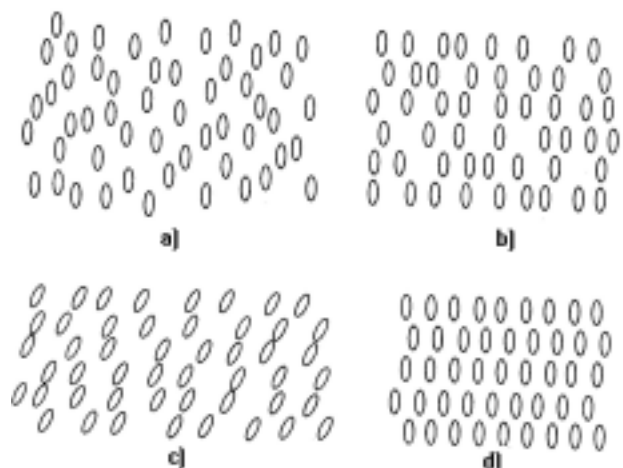


Fig. 11. Esquema que muestra el orden que se presenta en los cristales líquidos. (a) Moléculas sin ningún tipo de orden. (b) Moléculas en capas y alineadas perpendicularmente a las capas. (c) Moléculas en capas, con alineamiento paralelo a las capas. (d) Alineamiento cristalino bidimensional con capas desfasadas.

La figura 11 muestra un esquema del ordenamiento en estos materiales.

Los cuasicristales presentan simetría rotacional de orden 5. Un cristal presenta simetría de rotación de orden “n” cuando permanece invariante después de girar $\left(\frac{360}{n}\right)^\circ$ alrededor de algún eje determinado.

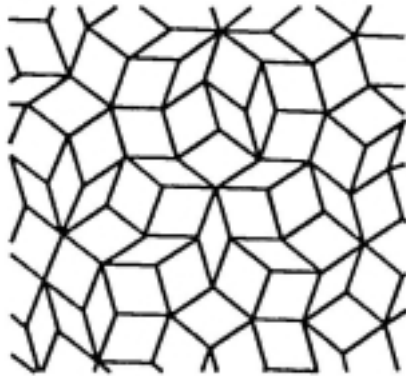


Fig. 12. Esquema del ordenamiento de un cuasicristal.

La figura 12 es un esquema de este tipo de estructura, puede observarse que no hay periodicidad sin embargo si colocamos un eje de rotación perpendicular a la hoja e imaginamos que la imagen es de dimensiones infinitas y giramos en un ángulo de 72° en contra o en el sentido de las manecillas del reloj, se obtiene la misma imagen. La simetría es una característica inherente de los cristales. Este tipo de simetría no es posible en los cristales de las 14 redes de Bravais. Se ha encontrado experimentalmente que una fase de una aleación aluminio-manganeso es un cuasicristal.

CONCLUSIÓN Y COMENTARIOS FINALES.

Los sólidos amorfos no poseen ordenamiento atómico de largo alcance. Muchos materiales pueden adoptar estructura amorfa si se enfrían con suficiente rapidez desde el estado líquido. El vidrio y los plásticos son ejemplos de materiales amorfos.

Las técnicas de difracción de rayos X permiten determinar la naturaleza amorfa o cristalina de los materiales. La curva de distribución radial permite también una descripción útil de la estructura amorfa.

Finalmente, mencionemos que coloquialmente se utiliza el término “cristal” o “cristalino” de manera imprecisa: el agua no es cristalina, los “cristales” de los anteojos son de vidrio o de un plástico amorfo. Se habla también de poliestireno “cristal”, que es transparente pero completamente amorfo, cristalinidad no implica transparencia.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen la colaboración del Dr. Virgilio González en la revisión del manuscrito.

LITERATURA RECOMENDADA

1. Eliézer Braun, Arquitectura de sólidos y líquidos, Serie La ciencia para todos, Fondo de Cultura Económica, 1997, México, D.F.
2. López T., Martínez A., El mundo mágico del vidrio. La ciencia desde México, Editorial fondo de cultura económica. México D.F. 1995
3. Kittel, C., Introducción a la física del estado sólido. 3era Edición. Editorial Reverte. 1995.
4. Moffat W.G., Pearsall, G.W., Wulff, J., La ciencia de los materiales. Vol. I. Estructura. Editorial Limusa. 1986.
5. W.F. Smith, Foundations of Materials Science and Engineering 2nd edition, McGraw Hill, 1993.
6. T.D. Taylor, Structure and Properties of Glasses, Engineered Materials Handbook vol. 4, ASM international, 1991.
7. F.D. Billmeyer, Textbook of Polymer Science 3rd ed., Wiley, 1984.