

¿QUÉ SON LOS POLÍMEROS?

IMPORTANCIA DE LOS POLÍMEROS.

Rodríguez, F., Principios de Sistemas de Polímeros, Edit. El Manual Moderno S. A. de C. V., México, 1984.

Definición de polímeros.

Parte de la materia está formada por moléculas que pueden ser de tamaño normal o por moléculas gigantes llamadas polímeros. Los polímeros se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas. Algunas parecen fideos, otras tienen ramificaciones, algunas más se asemejan a las escaleras de mano y otras son como redes tridimensionales. Un *polímero* (del griego *poli*, muchos; *meros*, parte, segmento) es una sustancia cuyas moléculas son, por lo menos aproximadamente, múltiplos de unidades de peso molecular bajo. La unidad de bajo peso molecular es el *monómero*. Si el polímero es rigurosamente uniforme en peso molecular y estructura molecular, su grado de polimerización es indicado por un numeral griego, según el número de unidades de monómero que contiene; así, hablamos de dímeros, trímeros, tetramero, pentámero, etc. El término polímero designa una combinación de un número no especificado de unidades. De este modo, el trióximetileno, es el trímero del formaldehído, por ejemplo.

Si el número de unidades es muy grande, se usa también la expresión *gran polímero*. Un polímero no tiene la necesidad de constar de moléculas individuales todas del mismo peso molecular, y no es necesario que tengan todos, la misma composición química y la misma estructura molecular. La pequeña variabilidad en la composición química y en la estructura molecular es el resultado de la presencia de grupos finales, ramas ocasionales, variaciones en la orientación de unidades de monómeros y la irregularidad en el orden en el que se suceden los diferentes tipos de esas unidades en los copolímeros. El proceso de polimerización es desordenado y por consiguiente algunas moléculas crecen más que otras, los polímeros son una mezcla de macromoléculas de tamaños diferentes. Estas variedades en general no suelen afectar a las propiedades del producto final, sin embargo, se ha descubierto que en ciertos casos hubo variaciones en copolímeros y ciertos polímeros cristalinos.

Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen una muy buena resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases. Las más comunes, denominadas Fuerzas de Van der Waals.

Usos y aplicaciones.

De acuerdo a sus propiedades y usos finales, los polímeros pueden clasificarse en:

- ❑ *Elastómeros*: Son materiales con muy bajo módulo de elasticidad y alta extensibilidad; es decir, se deforman mucho al someterlos a un esfuerzo pero recuperan su forma inicial al eliminar el esfuerzo. En cada ciclo de extensión y contracción los elastómeros absorben energía, una propiedad denominada resistencia.
- ❑ *Plásticos*: Son aquellos polímeros que, ante un esfuerzo suficientemente intenso, se deforman irreversiblemente, no pudiendo volver a su forma original. Hay que resaltar que el término *plástico* se aplica a veces incorrectamente para referirse a la totalidad de los polímeros.
- ❑ *Fibras*: Presentan alto módulo de elasticidad y baja extensibilidad, lo que permite confeccionar tejidos cuyas dimensiones permanecen estables.
- ❑ *Recubrimientos*: Son sustancias, normalmente líquidas, que se adhieren a la superficie de otros materiales para otorgarles alguna propiedad, por ejemplo resistencia a la abrasión.
- ❑ *Adhesivos*: Son sustancias que combinan una alta adhesión y una alta cohesión, lo que les permite unir dos o más cuerpos por contacto superficial.

¿DE DONDE VIENEN LOS POLÍMEROS?

Rodríguez, F., Principios de Sistemas de Polímeros, Edit. El Manual Moderno S. A. de C. V., México, 1984.

Existen polímeros naturales como el algodón, formado por fibras de celulosa. La celulosa se encuentra en la madera y en los tallos de muchas plantas, y se emplean para hacer telas y papel. La seda y la lana son otros ejemplos. El hule de los árboles de Hevea y de los arbustos de Guayule, son también polímeros naturales importantes.

Hay polímeros naturales como ciertas proteínas globulares y poli carbohidratos, cuyas moléculas individuales tienen todos los mismos pesos moleculares y la misma estructura molecular. La gran mayoría de los polímeros sintéticos y naturales importantes son mezclas de componentes poliméricos homólogos.

Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas.

Con base en el origen de los polímeros, se clasifican en:

- ☐ *Polímeros naturales*: Existen en la naturaleza muchos polímeros y las biomoléculas que forman los seres vivos son macromoléculas poliméricas. Por ejemplo, las proteínas, los ácidos nucleicos, los polisacáridos (como la celulosa y la quitina), el hule o caucho natural, la lignina, etc.
- ☐ *Polímeros semisintéticos*: Se obtienen por transformación de polímeros naturales. Por ejemplo, la nitrocelulosa, el caucho vulcanizado, etc.
- ☐ *Polímeros sintéticos*: Muchos polímeros se obtienen industrialmente a partir de los monómeros. Por ejemplo, el nylon, el poliestireno, el cloruro de polivinilo (PVC), el polietileno, etc.

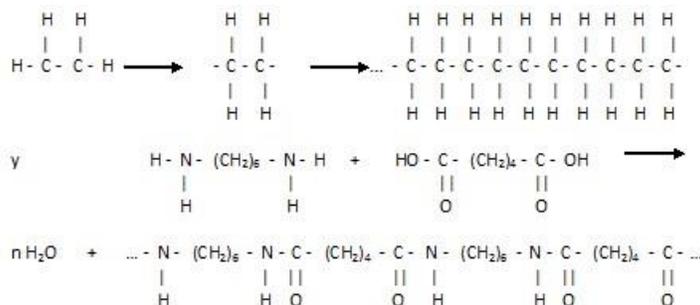
ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS POLÍMEROS

Driver, W. E., Química y Tecnología de los Plásticos, Compañía Editorial Continental, México, 1982.

Las propiedades de los polímeros son el resultado de la naturaleza química y física de ellos, muchas de las propiedades pueden predecirse estudiando la estructura química.

La síntesis de los polímeros puede llevarse a cabo de tal manera que se logre la obtención de ciertas propiedades, cuando se conoce la relación entre estas y la estructura.

Generalmente la polimerización se da cuando reaccionan químicamente monómeros con un doble enlace (=) entre átomos de carbono o cuando se dan reacciones químicas entre dos centros activos (grupos funcionales), que pueden unirse para formar un enlace químico, por ejemplo:



El monómero más conocido es el *eteno (etileno)*, cuyas fórmulas desarrollada, semidesarrollada y molecular son:

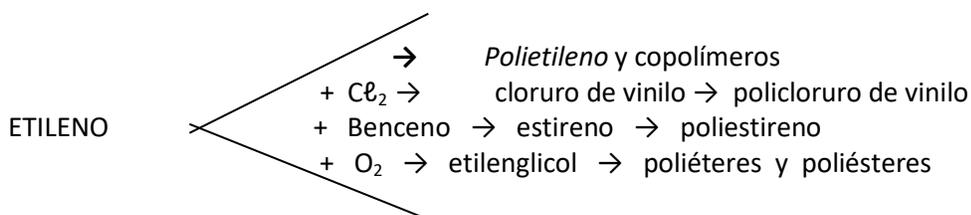
Fórmula desarrollada	Fórmula semidesarrollada	Fórmula molecular
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	C_2H_4

Donde cada átomo de carbono presenta una hibridación $(sp^2)_\Delta$, siendo los ángulos de enlace aproximadamente igual a 120° , estando todos los átomos en un mismo plano.

La interacción entre los átomos de carbono produce un enlace covalente doble, dándose una unión σ entre orbitales atómicos híbridos y una unión π entre los orbitales atómicos "p", siendo esta unión perpendicular al plano y a la unión σ .

El par doble de electrones entre los dos átomos de carbono, se llama doble enlace etilénico y un par de ellos se encuentra disponible para reaccionar con otros átomos, se dice que es insaturado por que es capaz de adicionar otros átomos en el doble enlace formando moléculas con un mayor número de átomos. Existen muchos compuestos que tienen este tipo de insaturación así como otros cuyo grado de insaturación es mayor.

El eteno o etileno, es un gas bajo condiciones TPN, sus temperaturas de fusión y de ebullición son de -169.2°C y -103.7°C respectivamente y es una materia prima muy importante, aun considerando solamente el monómero para el homopolímero, aunque sus usos son diversos según:



OBTENCIÓN DE POLÍMEROS

Driver, W. E., Química y Tecnología de los Plásticos, Compañía Editorial Continental, México, 1982.

Hay dos reacciones generales de polimerización: la de **adición** y la de **condensación**.

Polimerización por Adición

En las *polimerizaciones de adición*, todos los átomos de monómero se convierten en partes del polímero. Las polimerizaciones por adición ocurren por un mecanismo en el que interviene la formación inicial de algunas especies reactivas, como radicales libres o iones. La adición de estas especies reactivas a una molécula del monómero convierte a la molécula en un radical o ion libre. Entonces procede la reacción en forma continua. Un ejemplo típico de polimerización por adición de un radical libre es la polimerización de cloruro de vinilo, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$, en cloruro de polivinilo (PVC).

Usos: Plastificado se utiliza en la industria de pinturas y barnices. Con elevado grado de polimerización en la industria transformadora de plásticos, principalmente en procesos de moldeo por inyección. En la industria eléctrica encuentra gran aplicación debido a su excelente poder aislante.

Cloruro de Polivinilo (PVC)

Condiciones experimentales de polimerización: El proceso puede llevarse a cabo a fusión, en emulsión o en bloque obteniéndose en cada caso un producto de propiedades peculiares.

Propiedades: Polvo blanco que comienza a reblandecer cerca de los 80°C y se descompone sobre los 140°C. Es muy resistente a los agentes mecánicos y químicos y es de fácil pigmentación.

Usos: Materiales aislantes para la industrias química y eléctrica.

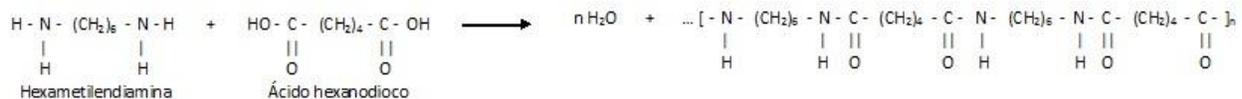
Polimerización por Condensación

La polimerización por condensación es el proceso mediante el cual se combinan monómeros con pérdida simultánea de una pequeña molécula, como la del agua (H₂O), la del monóxido de carbono (CO), o cloruro de hidrógeno (HCl). Estos polímeros se llaman polímeros de condensación y sus productos de descomposición no son idénticos a los de las unidades respectivas del polímero.

Casi todos los polímeros de condensación son en realidad copolímeros; es decir, que están formados por dos o más clases de monómeros. Así, una diamina reacciona con un ácido dicarboxílico para formar nylon. Entre los polímeros naturales por condensación tenemos la celulosa, las proteínas, la seda, el algodón, la lana y el almidón. Ejemplos de polímeros de condensación son:

Nylon

Una gran variedad puede obtenerse calentando diaminas con ácidos dicarboxílicos. Ejemplo: *nylon (66)*



Poliésteres

El intercambio de éster es una de las reacciones útiles para preparar polímeros lineales. A partir de la reacción de anhídridos de ácido polibásico con polialcoholes, se pueden preparar polímeros termoestables. Ejemplo: glicerol con anhídrido ftálico.

Bakelitas

Los productos de partida son el fenol y el formaldehído.

FACTORES QUE DETERMINAN LAS PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS

Driver, W. E., Química y Tecnología de los Plásticos, Compañía Editorial Continental, México, 1982.

La gran utilidad de los polímeros actuales se debe a que se puede sintetizar el polímero que cumpla una serie de propiedades que se necesiten (dureza, plasticidad, densidad, etc.). Las propiedades de un polímero son determinantes a la hora de decidir la aplicación que se le dará. Por ejemplo, si deseamos construir un objeto que sea elástico, deberá estar hecho de un polímero con propiedades elásticas, es decir, nos interesará principalmente su capacidad de elongación y su resistencia a la flexión. Sus propiedades de dureza o resistencia o ductilidad tendrán escasa importancia. Esto se consigue mediante la elección del monómero, pero principalmente controlando los siguientes factores:

- a) *Grado de polimerización*, se define como el número de unidades fundamentales o monómeros que forman a la macromolécula; según las condiciones de síntesis se pueden obtener longitudes

de las cadenas moleculares de diferente tamaño y por tanto con propiedades ligeramente diferentes.

- b) *Entramado "branching"*, consiste en crear uniones entre diferentes cadenas del mismo polímero para aumentar su dureza y punto de fusión (reacciones de puenteo es decir, creación de enlaces covalentes transversales entre moléculas lineales) Por ejemplo, en el polietileno.
- c) *Uniones puente "cross-linking"*. Un ejemplo clásico es la vulcanización del caucho usando azufre. El caucho natural es el cis-poliisopreno (que es un polímero insaturado) y cuando se añade azufre, entre 1-5 %, se producen puentes de azufre entre diferentes cadenas poliméricas lo que se conoce como vulcanizado y aumenta mucho la dureza y resistencia al desgaste. El producto de vulcanización completa (40 %) es la ebonita y es un sólido duro y rígido.

Propiedades físicas de los polímeros.

Las propiedades físico-químicas más importantes de los polímeros son la *cristalinidad*, el *comportamiento térmico*, el *comportamiento mecánico* y la *resistencia a la degradación química en general*.

Cuando los polímeros tienen diferentes sustituyentes R en la cadena C – C polimérica la disposición de estos grupos radicalarios origina *diferentes configuraciones*.

La configuración *isotáctica* es aquella en la que todos los radicales R se encuentran a un lado de la cadena. Si los radicales se encuentran ordenados pero alternados originan la configuración *sindiotáctica*. Por último, si los radicales se disponen en forma aleatoria, se denomina configuración *atáctica*. Esta configuración depende del método de síntesis y tiene una gran implicación en las propiedades mecánicas. Por ejemplo, el cis-poliisopreno (caucho natural) es un elastómero mientras que el trans-poliisopreno (gutapercha) tiene propiedades muy diferentes y no es un elastómero.

Cristalinidad y comportamiento térmico

El concepto de *cristalinidad* de un polímero no es similar al que se utiliza en materiales metálicos o cerámicos. Estos compuestos son muy cristalinos y presentan un gran orden a larga distancia. Este no suele ser el caso de la mayoría de los materiales poliméricos donde el orden principal es en el *empaquetamiento* entre cadenas poliméricas.

El % de cristalinidad puede variar desde muy bajo (poliestireno), moderado (polietilenos de baja densidad), hasta muy alto (teflón y la mayoría de los nylon).

La *transparencia* de los polímeros sin cargas es una función de la cristalinidad, los polímeros no cristalinos (poliestireno y metacrilato de polimetilo) tienen una transparencia excelente, los opacos y/o lechosos tienen un porcentaje de cristalinidad mayor al 60 % (el teflón es muy opaco y su cristalinidad es del 60 %).

Podemos generalizar esto: "a mayor cristalinidad menor transparencia y a menor cristalinidad mayor transparencia". Los polímeros de cadena recta cristalizan con más facilidad que los de cadena ramificada.

Tabla: Cristalinidad y transparencia de algunos polímeros

Polímero	Cristalinidad	Transparencia
Teflón	Alta	Blanco opaco
Polietileno	Media a alta*	Opaco, excepto en películas muy delgadas
Polipropileno	Media	Lechoso
Polietilentereftalato	Alta	Opaco
Policarbonato	Baja	Transparente
Metacrilato de polimetilo	Muy baja	Transparente
Poliestireno	Muy baja	Transparente

*El polietileno ramificado (baja densidad), es menos cristalino y más transparente que el polímero lineal de alta densidad.

Resumiendo, los polímeros en estado fundido son obviamente amorfos (sin orden) y cuando solidifican pueden dar un sólido no cristalino (vítreo) o cristalino (cadenas parcialmente ordenadas, “buen empaquetamiento”). Cuando éstos solidifican para dar un sólido no cristalino se produce un paulatino decrecimiento de su volumen específico (volumen por unidad de masa) a medida que la temperatura se reduce. En el caso del *comportamiento térmico* hay que distinguir tres temperaturas, la de fusión, de descomposición y de transición vítrea. El comportamiento se muestra en la figura 3.1(a). En esta figura se puede observar el comportamiento de un termoplástico no cristalino (línea ABCD) y de un termoplástico parcialmente cristalino (línea ABEF). La temperatura a la que cambia la pendiente de la curva se conoce como *temperatura de transición vítrea* (T_g). Por encima de T_g , los termoplásticos no cristalinos muestran un comportamiento viscoso y por debajo un comportamiento de vidrio (frágil) quebradizo. En la figura 3.1 (b) se muestra el mismo tipo de curva para un polímero cristalino (como el polipropileno atáctico). El cambio de pendiente denota la transición vítrea. Las temperaturas de transición vítreas para algunos polímeros seleccionados son en °C: PE, -110; PP, -18; PCV, 100; PS, 90; PMMA, 72; PC, 150.

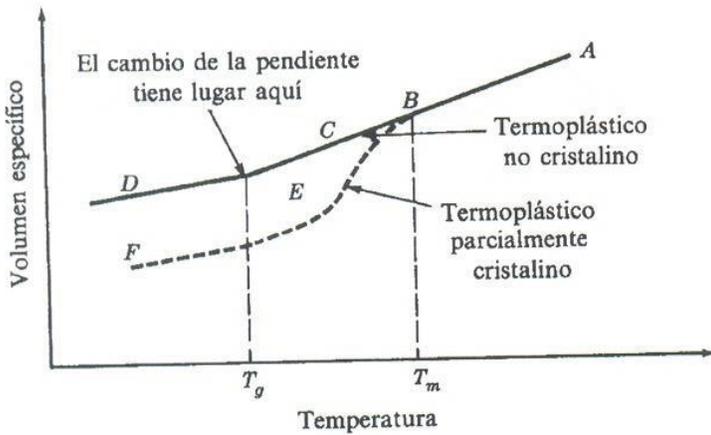


Figura 3.1(a) Solidificación y enfriamiento de termoplásticos no cristalinos y semicristalinos

Nota: Los materiales amorfos tales como el vidrio no sufren cambios bruscos al ser calentados lentamente, en vez de esto, se reblandecen y adquieren propiedades similares al hule; la temperatura a la cual se inicia esta transición se conoce como *temperatura de transición vítrea* (T_g). A esta temperatura se producen cambios en el índice de refracción, conductividad térmica, volumen específico y consistencia de un material amorfo, que permiten determinar la T_g del polímero.

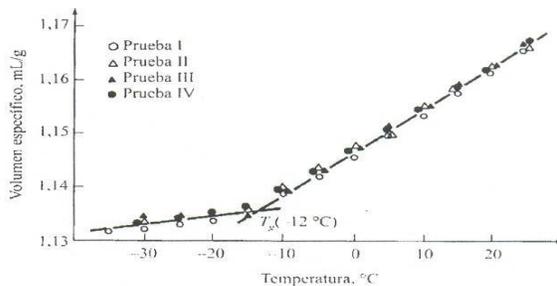


Figura 3.1 (b) Solidificación y enfriamiento de un termoplástico cristalino (PP atáctico)

Propiedades mecánicas

La influencia de esta *transición vítrea* en las propiedades mecánicas queda evidenciada en la figura 3.1(c). En esta figura se muestran las curvas $\sigma - \epsilon$ (esfuerzo-deformación) para un poliéster, a diferentes temperaturas superior e inferior a T_g .

A bajas temperaturas ($T < T_g$) el comportamiento es principalmente *elástico y frágil* con alargamientos de roturas \approx del 5 %. A alta temperatura ($T > T_g$), el comportamiento es *dúctil* con mucha deformación irreversible, *plasticidad*, que pueden llegar a deformaciones del 100 % antes de la ruptura. La temperatura vítrea de cada polímero marca la frontera entre los dos tipos de comportamiento. Como se observa en la figura, esta transición va acompañada (en calentamiento) de un importante descenso en el módulo de Young. Este ensayo mecánico es de corta duración.

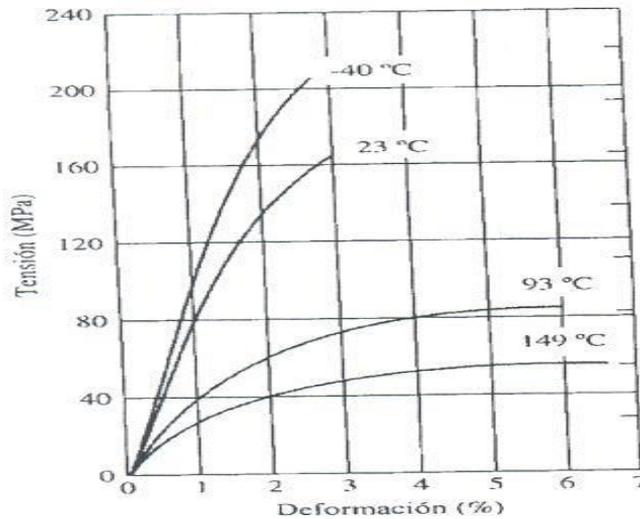


Figura 3.1(c) Gráfica $\sigma - \epsilon$ de un poliéster a T superior e inferior de $T_g = 70^\circ C$

Se observa en los polímeros que la deformación plástica aumenta con el tiempo, lo que se conoce como *fluencia*, que es característico de todos los materiales pero es especialmente importante en los polímeros incluso a temperaturas moderadas. Los termoplásticos cristalinos como el PE o PP, tienen grandes zonas cristalinas que permiten su uso en un amplio rango de temperaturas por encima y debajo de T_g , aunque lógicamente son más *flexibles* a $T > T_g$. En cambio los polímeros termoestables suelen ser *duros pero frágiles*, con valores de alargamientos a rotura inferiores al 10 % y suelen tener su uso restringido a $T < T_g$. Los elastómeros, se caracterizan por una gran deformación elástica (reversible) de hasta el 50 %, y buscando la máxima elasticidad, siempre se utilizan a $T > T_g$. Un ejemplo de los diferentes comportamientos mecánicos de los polímeros se observa en la figura 3.1 (d).

En la figura se detallan los comportamientos de polímeros frágiles que se rompen justo después de la deformación elástica (A) y es el caso de los polímeros termoestables. El comportamiento de los polímeros termoplásticos (B) es similar al de los metales con una zona elástica, y otra plástica donde se produce el fenómeno de fluencia (el pico en la deformación). Sin embargo en los metales la elongación plástica raramente excede el 10 % mientras que hay polímeros que pueden sufrir elongaciones plásticas superiores al 1000 %.

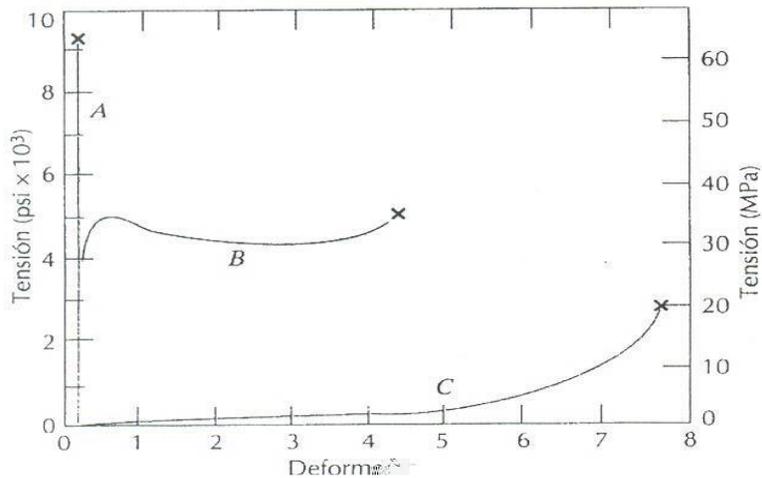


Figura 3.1 (d) Gráfica $\sigma - \epsilon$ de polímeros frágiles (A), plásticos (B) y elastómeros (C)

Por ejemplo, 10 cm pueden originar un hilo de 1 m antes de la ruptura. Los elastómeros (C) son aquellos que se pueden estirar elásticamente hasta \approx un 50 % de su longitud inicial. Otras características importantes para las aplicaciones de los polímeros son la resistencia al impacto (caracterizado mediante el ensayo Charpy); por encima de T_g son mucho más plásticos (menos frágiles), por lo que pueden soportar mejor los golpes sin romperse y la fatiga ya que los polímeros pueden experimentar fallos en condiciones de esfuerzos cíclicos. La resistencia a la torsión es la energía requerida para torcer una probeta normalizada y está relacionada con la resistencia a la tracción.

Resistencia de un polímero. Los polímeros pueden ser resistentes a la compresión o al estiramiento (tracción). Es decir, pueden tener la capacidad de soportar la presión ejercida sobre ellos, sin alterar su estructura, o en el segundo caso, capacidad para no estirarse con facilidad. Por ejemplo, las fibras, usadas para fabricar cordeles de ropa, deben tener una buena resistencia al estiramiento porque normalmente están sujetas a tensión y necesitamos que no se extiendan cuando son sometidas a un esfuerzo.

También hay polímeros que tienen resistencia al impacto: no se destruyen al ser golpeados; a la flexión: se doblan con facilidad y, a la torsión: recuperan su estructura después de estar sometidos a la torsión. La capacidad de resistencia es la medida de cuánta tensión se necesita para romper un polímero.

Dureza de un polímero. Los polímeros pueden ser rígidos, como el poliestireno, o flexibles, como el polietileno y el polipropileno. Los primeros tienden a ser resistentes, prácticamente no sufren deformación, pero se quiebran con facilidad. Los segundos, soportan muy bien la deformación y no se rompen fácilmente.

Elongación de un polímero. Los llamados polímeros elastómeros pueden estirarse entre un 500% y un 1,000% y volver a su longitud original sin romperse. Por ejemplo, el poliisopreno, poliisobutileno y polibutadieno son elastómeros que pueden ser estirados varias veces desde su tamaño original y una vez que cede el estímulo recuperan su forma y tamaño inicial, es decir, poseen una gran elongación

reversible. La elongación es el cambio de forma que experimenta un polímero cuando se le somete a tensión, es decir, cuánto es capaz de estirarse sin romperse.

Resistencia química

Por último, la resistencia química a la degradación es un parámetro muy importante ya que puede excluir el uso de un polímero u ocasionar un fallo. Generalmente depende de la resistencia química intrínseca del polímero y del medio al que será expuesto.