

FUNDAMENTOS DE POLÍMEROS



Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química

FUNDAMENTOS DE POLÍMEROS

Francisco López Carrasquero

VII Escuela Venezolana
para la Enseñanza de la **Química**
Mérida, del 05 al 09 de Diciembre de 2005

VI ESCUELA VENEZOLANA PARA LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

Edición 2005

El libro **FUNDAMENTOS DE POLÍMEROS**, fue escrito especialmente como material de apoyo de uno de los cursos ofrecidos en la VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química. La Escuela es un programa organizado por CELCIEC-ULA, diseñada en base a Cursos de Actualización dirigidos a los docentes de Química de la Educación Básica, Media y Diversificada.

Evaluación de la edición: Bernardo Fontal, Ricardo Contreras

Comité organizador del VI Encuentro con la Química:

Bernardo Fontal, Fernando Bellandi,
Marisela Reyes, Ricardo Contreras

Autor: Francisco López Carrasquero

E-mail: flopezc@ula.ve

Portada: Yanelly Gavidia

Diseño y diagramación: Smart Service C.A.

Se autoriza la reproducción parcial y total de esta obra, únicamente para fines de enseñanza, respetando los créditos del VII Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química y de los autores.

Derechos reservados © 2005, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Organometálicos. La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela. Tlf.: +58 274 2401380, Fax: +58 274 2401286, E-mail: escueladequimica@hotmail.com

Hecho en Venezuela
Depósito legal:



TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN
 - 1.1. Definiciones generales
 - 1.2. Breve reseña histórica
2. SÍNTESIS Y MECANISMOS DE REACCIÓN
 - 2.1. Clasificación y características de los procesos de polimerización
 - 2.2. Preparación de polímeros sintéticos
 - 2.3. Copolimerización
3. ARQUITECTURA DE LAS CADENAS
 - 3.1. Morfología de las cadenas de polímero
 - 3.2. Configuración de la cadena polimérica. Tacticidad
4. Peso molecular
 - 4.1. Peso molecular promedio en número
 - 4.2. Peso molecular promedio en peso
 - 4.3. Peso molecular promedio viscoso
 - 4.4. Relación entre los diferentes pesos moleculares
 - 4.5. Técnica de GPC o cromatografía de exclusión por tamaño
5. Estructura del estado Sólido
 - 5.1. Comportamiento cristalino y amorfo
 - 5.2. Transiciones térmicas
 - 5.3. Propiedades mecánicas
6. POLÍMEROS COMERCIALES
 - 6.1. Plásticos
 - 6.2. Elastómeros
 - 6.3. Fibras
- 7 BIBLIOGRAFÍA

FUNDAMENTOS DE POLÍMEROS

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Definiciones generales

En la naturaleza existen moléculas enormes llamadas **macromoléculas**. Estas moléculas están formadas por cientos de miles de átomos por lo que sus pesos moleculares son muy elevados.

Los **polímeros** son un tipo particular de macromolécula, que se caracteriza por tener una unidad que se repite a lo largo de la molécula.

Las pequeñas moléculas que se combinan entre si mediante un proceso químico, llamado **reacción de polimerización**, para formar el polímero se denominan **monómeros**. La unión de todas estas pequeñas moléculas dan lugar a una estructura de constitución repetitiva en el polímero y la unidad que se repite regularmente a lo largo de toda la molécula, se conoce con el nombre de **unidad constitucional repetitiva (ucr)** o **unidad monomérica**.

La longitud de la cadena del polímero viene determinada por el número de ucr que se repiten en la cadena. Esto se llama **grado de polimerización (X)**, y su peso molecular viene dado por el peso de la unidad constitucional repetitiva multiplicado por el grado de polimerización.

En un determinado polímero, si todas las unidades estructurales son idénticas este se llama homopolímero, pero si este procede de dos o más monómeros recibe el nombre de copolímero.



Para que una sustancia pueda considerarse como monómero, esta debe tener una **funcionalidad (f)** ≥ 2 . La funcionalidad está relacionada con el número de grupos funcionales presentes en la molécula, así por ejemplo, el ácido acético tiene una funcionalidad de 1, mientras que la etilendiamina tiene una funcionalidad de dos y el glicerol tiene una funcionalidad de tres. En el caso de las olefinas, el doble enlace se considera con una funcionalidad igual a 2.

Cuando la funcionalidad del o de los monómeros que intervienen en una polimerización es de 2 se obtienen polímeros lineales, mientras que si alguno de ellos tiene una funcionalidad superior se obtienen polímeros ramificados o entrecruzados, tal como se puede apreciar en la **Figura 1.1**.

La ciencia de las macromoléculas estudia tanto los materiales de origen biológico como sintético. El grupo de polímeros biológicos, y que está relacionado con la esencia de la vida misma, está constituido entre otras sustancias por los polisacáridos, como el almidón y la celulosa; las proteínas y los ácidos nucleicos.

Aparte de estos polímeros que se pueden considerar naturales, han sido desarrollados una cantidad de polímeros sintéticos. Aunque el objetivo de las primeras síntesis fue la obtención de sustitutos de algunas macromoléculas naturales como el caucho y la seda, en la actualidad se ha logrado desarrollar una impresionante tecnología en este campo, la cual data de sólo unas pocas décadas, que produce cientos de sustancias que no tienen análogos naturales y que se hacen prácticamente imprescindibles para el desenvolvimiento de la vida moderna. Una breve descripción sobre el desarrollo cronológico de estos materiales se describe en el **apartado 1.2**.

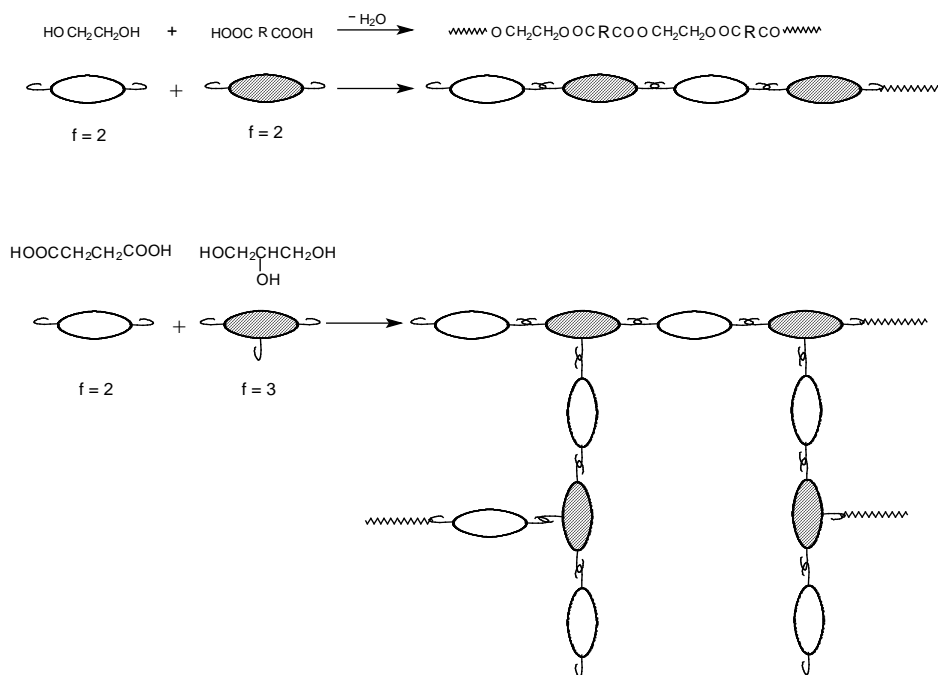


Figura 1.1. Estructura de los polímeros en función de la funcionalidad de los monómeros.

Los polímeros sintéticos se pueden clasificar en tres diferentes tipos de materiales:

Los Elastómeros: Sustancias que poseen la elasticidad que caracteriza al caucho y al igual que este se emplean para fabricar gomas, mangueras o neumáticos.

Las Fibras: Materiales capaces de orientarse para formar filamentos largos y delgados como el hilo. Poseen una gran resistencia a lo largo del eje de orientación, tal como ocurre con el algodón, la lana y la seda. Tienen su principal aplicación en la industria textil.



Los Plásticos: Son polímeros que pueden ser moldeados a presión y transformados en diversos objetos con formas diferentes, o bien, usados como pinturas o recubrimientos de superficies.

1.2 Breve reseña histórica

Desde la antigüedad los seres humanos han utilizado polímeros de origen natural para satisfacer algunas de sus necesidades. El asfalto era empleado en el medio oriente en tiempos bíblicos y el algodón era conocido en México antes de la llegada de Colón. También en épocas precolombinas el látex era conocido por algunos pueblos americanos y los mayas lo empleaban para fabricar pelotas para jugar. Colón y otros exploradores que visitaron este continente quedaron fascinados con este material y llevaron a Europa muestras de este material. Al látex le encontraron algunas aplicaciones, donde las mas importantes fueron realizadas luego del descubrimiento del proceso de vulcanización. Este descubrimiento fue logrado de forma accidental por el norteamericano Charles Goodyear en 1839 y dio origen a la industria del caucho.

En el mismo siglo XIX hubo otros descubrimientos importantes como el de la nitrocelulosa en 1846 por Christian Schönbein que también se logró accidentalmente. En el mismo año se descubrió el colodión, material a partir del cual se pudo obtener el celuloide en 1860 y que permitió la fabricación de peines y películas fotográficas entre otras cosas. A partir del celuloide, se fabricaron las primeras bolas de billar en 1869, y en 1875 Alfred Nobel descubre la dinamita.

Ya en el siglo XX, Leo Baekeland descubre en 1907 una resina termoestable preparada por reacción entre el fenol y formaldehído a la que denominó bakelita inspirándose en su propio nombre. El éxito de este investigador sirvió de estímulo a otros en la búsqueda de nuevos materiales. Sin embargo, para entonces no se conocía la verdadera naturaleza de los polímeros y se creía que estos eran agregados moleculares de muchas moléculas

pequeñas y sus propiedades se atribuían a diversas fuerzas atractivas que mantenían unidos a sus componentes. El concepto de polímero, tal y como lo conocemos en la actualidad se debe a Staudinger cuando en 1920 introdujo por primera vez la idea de una cadena macromolecular constituida por enlaces covalentes. En reconocimiento a su trabajo Staudinger recibió el premio Nobel en 1953.

En la década de los 30 gracias a los esfuerzos del químico de la Du Pont Wallace Hume Carothers se obtiene la primera fibra sintética, una poliamida sintética denominada Nylon. Este descubrimiento abrió el camino para la síntesis de muchas otras. Por su parte, Bayer en Alemania hacía avances significativos en el campo de los poliuretanos. En esos años también se descubrió el teflón y el poli metacrilato de metilo.

En 1955 gracias a los trabajos combinados de Karl Ziegler y Giulio Natta se obtuvo un polipropileno cristalino y surgió el concepto de estereorregularidad que les valió la concesión del premio Nobel en 1955. Posteriormente las brillantes investigaciones de otro destacado científico, Paul J. Flory, también le hicieron acreedor del premio Nobel en 1974.

A partir de entonces el desarrollo de nuevas tecnologías, materiales y aplicaciones de los polímeros ha sido explosiva. Una descripción detallada sobre el desarrollo cronológico de esta ciencia se describe en la referencia 5.

Resumir las aplicaciones actuales de los polímeros resulta una tarea casi imposible. En el mundo contemporáneo, los polímeros sintéticos han copado todos los ámbitos del desarrollo y la elaboración de productos manufacturados, sustituyendo materiales usados tradicionalmente, tales como la madera, metales y materiales cerámicos. Así, por ejemplo estos materiales encuentran aplicación en campos tan diversos como la medicina (donde se emplean como prótesis, válvulas cardíacas entre otras muchas aplicaciones), ingeniería (partes de vehículos y de computadores,



tableros, y cientos de aplicaciones mas), Agricultura, etc. Los polímeros también se utilizan en los deportes (pelotas, cascos, raquetas...) y en objetos de uso diario, como recipientes y utensilios de todo tipo. Solo basta con mirar a nuestro alrededor para darnos cuenta que estamos sumergidos en un mundo lleno de materiales poliméricos. El uso y aplicaciones de estos materiales crece cada día, por lo que se hace muy importante conocer estos materiales lo mejor posible, no solo por las ventajas que nos ofrecen, sino también por los inconvenientes que causan debido a su acumulación cuando ya no nos son útiles.

2. Síntesis y mecanismos de reacción

Las reacciones de polimerización son muy variadas y sus mecanismos de reacción obedecen a la estructura química de los monómeros que les dan origen. Por lo tanto, la mayoría de estos mecanismos, son los mismos que se observan en las reacciones químicas de moléculas orgánicas sencillas.

2.1. Clasificación y características de los procesos de polimerización

Los procesos de polimerización fueron clasificados originalmente por Carothers en 1929 como **polimerización por condensación y adición**, basándose en la comparación de la fórmula molecular de los polímeros obtenidos con la de los monómeros de los cuales fueron formados.

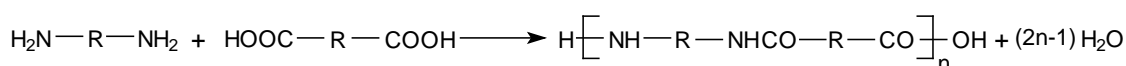
Posteriormente Flory en 1953 proporcionó una nueva base para la clasificación, de acuerdo al mecanismo de la polimerización, definiéndolos como **polimerización en etapas y polimerización en cadena**.

En la actualidad los términos condensación y etapas así como adición y cadena son usados sinónimamente.

Las características generales de la polimerización en etapas (condensación) son las siguientes:

- a) La polimerización transcurre mediante reacción entre grupos funcionales, usualmente de distinta naturaleza, tales como hidroxilo (-OH), cloruros de acilo (-COCl), carboxilo (-COOH), amina (-NH₂), etc y por lo general con eliminación de una molécula pequeña.
- b) El grupo funcional resultante de la reacción de los grupos funcionales de los monómeros forma parte de la cadena principal del polímero, repitiéndose ininterrumpidamente a lo largo de ella.
- c) En cualquier instante a lo largo de la polimerización, la mezcla de reacción consiste en una distribución continua de tamaños moleculares que comprende desde el mismo monómero hasta polímero de elevado peso molecular.

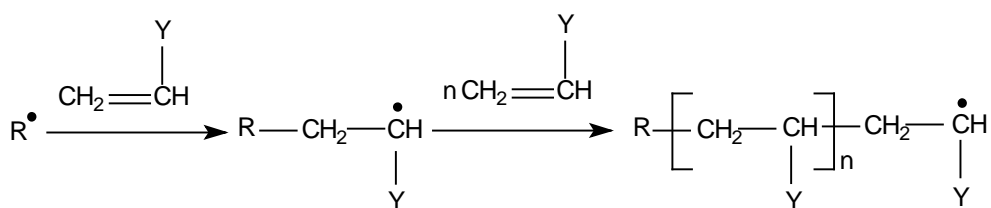
A continuación se muestra un ejemplo de este tipo de reacción:



Por su parte las características más relevantes de la polimerización en cadena (adición) se resumen a continuación:

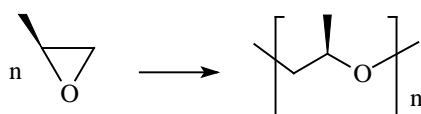
- a) La polimerización transcurre mediante la adición continua de monómero a una cadena en crecimiento, que contiene un extremo activado hasta el momento de su terminación.
- b) La reacción transcurre sin pérdida de materia, por lo que la unidad constitucional repetitiva del polímero y el monómero presentan una estequiometría idéntica.
- c) En cualquier instante a lo largo de la polimerización, la mezcla de reacción tiene una composición constituida por monómero y polímero de elevado peso molecular.

Un ejemplo de esta reacción lo constituye la polimerización vinílica:

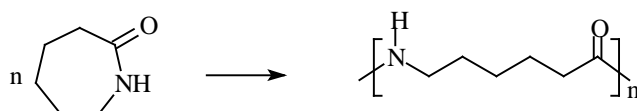


Dependiendo del tipo de mecanismo, la evolución del peso molecular promedio del polímero que se genera es claramente diferente. En la poliadición, las cadenas adquieren sus tamaños finales desde el comienzo de la reacción, por lo que el peso molecular apenas varía con la conversión. En la policondensación, las cadenas están continuamente creciendo por combinación de otras más cortas, es decir, los primeros productos son los dímeros, después los trímeros, los tetrameros y finalmente después de una serie de pasos los polímeros, por lo que el peso molecular crece exponencialmente con la conversión. Así por ejemplo, en la polimerización en cadena a cualquier tiempo de polimerización se encuentra polímero de alto peso molecular y monómero, mientras que en la polimerización por etapas solo es posible encontrar polímero de alto peso molecular cerca del final de la polimerización, cuando las conversiones son mayores del 92%. Este comportamiento se ilustra claramente en el gráfico de la **Figura 2.1**.

La polimerización por apertura de anillos de monómeros cíclicos como el óxido de propileno



o de la ϵ -caprolactama



pueden proceder por etapas o cadenas dependiendo de las condiciones de la reacción y la catálisis empleada.

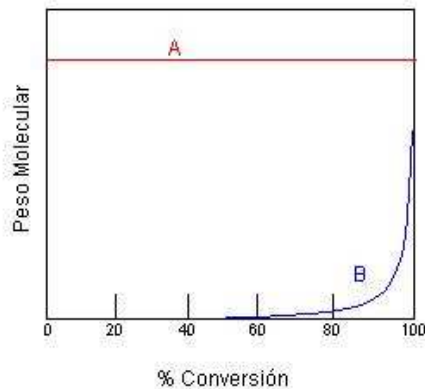


Figura 2.1. Evolución del peso molecular con la conversión según el mecanismo de la polimerización. A = en cadena; B = en etapas

2.2. Preparación de polímeros sintéticos

En esta sección daremos una descripción sobre la preparación tanto de polímeros de condensación (reacción en etapas) como de adición (reacción en cadena). Los términos polimerización por condensación y polimerización en etapas serán empleados indistintamente, así como polimerización por adición y polimerización en cadena.

2.2.1 Polimerización por reacción en etapas

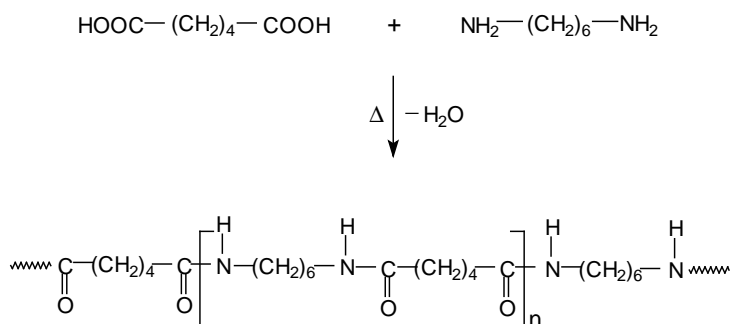
Como ya se mencionó en el apartado anterior, la polimerización en etapas se lleva a cabo por la reacción entre grupos funcionales, usualmente de distinta naturaleza y se caracteriza por que cada paso o etapa ocurre de manera independiente. Se conocen muchos tipos diferentes de polímeros de condensación, la mayoría de ellos con importantes aplicaciones industriales y comerciales. En este apartado se describirán algunos ejemplos de síntesis de los cuatro tipos de polímeros de condensación más comunes: poliamidas, poliésteres, policarbonatos y poliuretanos.



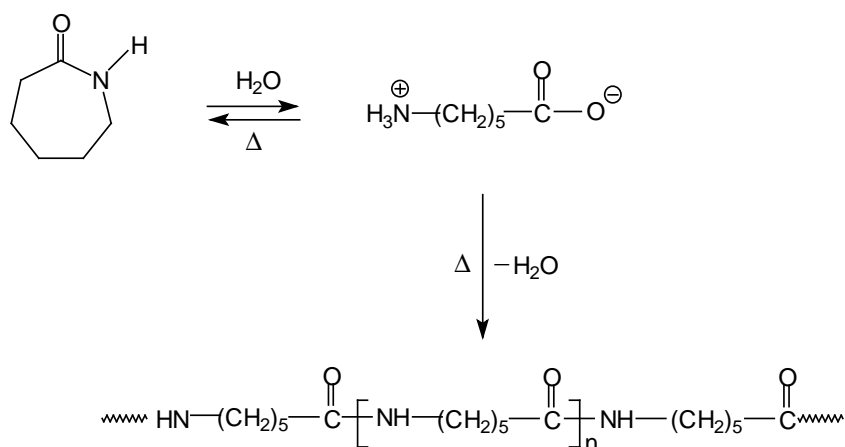
Poliámidas y poliésteres

Es bien sabido que los ácidos carboxílicos reaccionan con las aminas para dar amidas y con alcoholes para dar ésteres. Ahora bien, cuando el ácido tiene una funcionalidad de 2 o más y reacciona con una amida o alcohol de las mismas características, se obtienen poliamidas o poliésteres. Si cada monómero es bifuncional el crecimiento solo puede ocurrir en dos direcciones resultando un polímero lineal, mientras que si uno de ellos tiene una funcionalidad mayor, se pueden obtener polímeros ramificados o entrecruzados.

El nylon o nailon, es el nombre común con que se designan a muchas poliamidas de uso comercial. Éstas se preparan mediante la reacción entre diácidos y diaminas, para ser empleadas como telas resistentes, como por ejemplo, las famosas medias de nylon casi invisibles que emplean las damas, o cuerdas de muy alta resistencia. La mas común de ellas es el nylon 6,6 que se prepara como se muestra en el siguiente esquema:

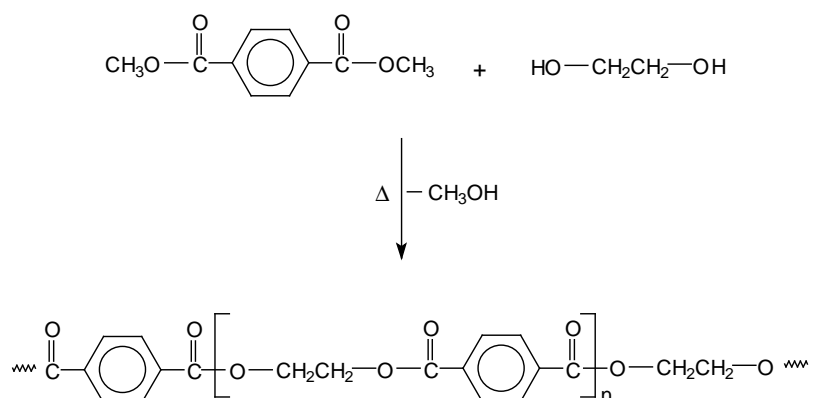


Los nylons también pueden prepararse a partir de un monómero que contenga un grupo amino en un extremo y el ácido en el otro. Un ejemplo de ello es el nylon 6 que se puede preparar a partir del ácido ϵ -aminocaproico, el cual se obtiene por calentamiento de la ϵ -caprolactama, tal como se muestra a continuación:



El nylon 6 también conocido como perlon (nombre comercial), se emplea en la fabricación de fibras flexibles para cuerdas y refuerzos de llantas.

Uno de los poliésteres más comunes es el poli(etilén tereftalato) conocido como PET. Que se prepara mediante la transesterificación del tereftalato de dimetilo con etilenglicol:

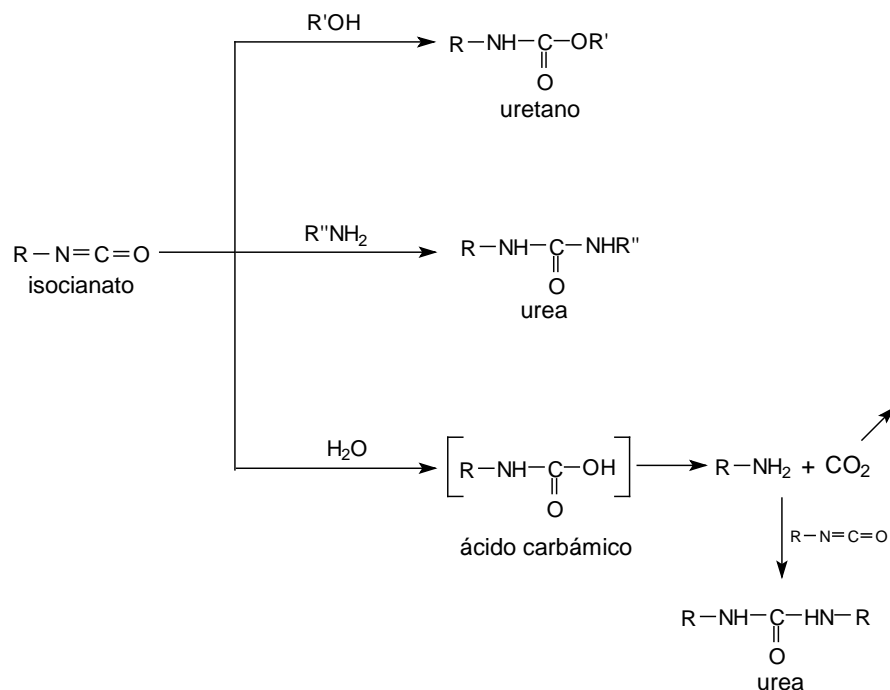


Dependiendo del procesado al que se someta el polímero, se puede hilar para formar fibras (dacrón) para fabricar telas y cuerdas de llantas o bien como una película llamada mylar de la que se fabrican cintas magnetofónicas. El PET también se moldea a presión para fabricar las botellas de refresco que se usan en la actualidad.

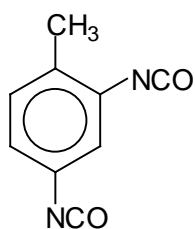


Poliuretanos

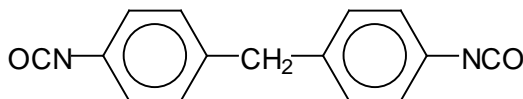
Los isocianatos orgánicos ($R-N=C=O$), son compuestos muy reactivos que pueden reaccionar con alcoholes, aminas o agua según se indica a continuación:



Entre los isocianatos mas comunes para la fabricación de poliuretanos están:

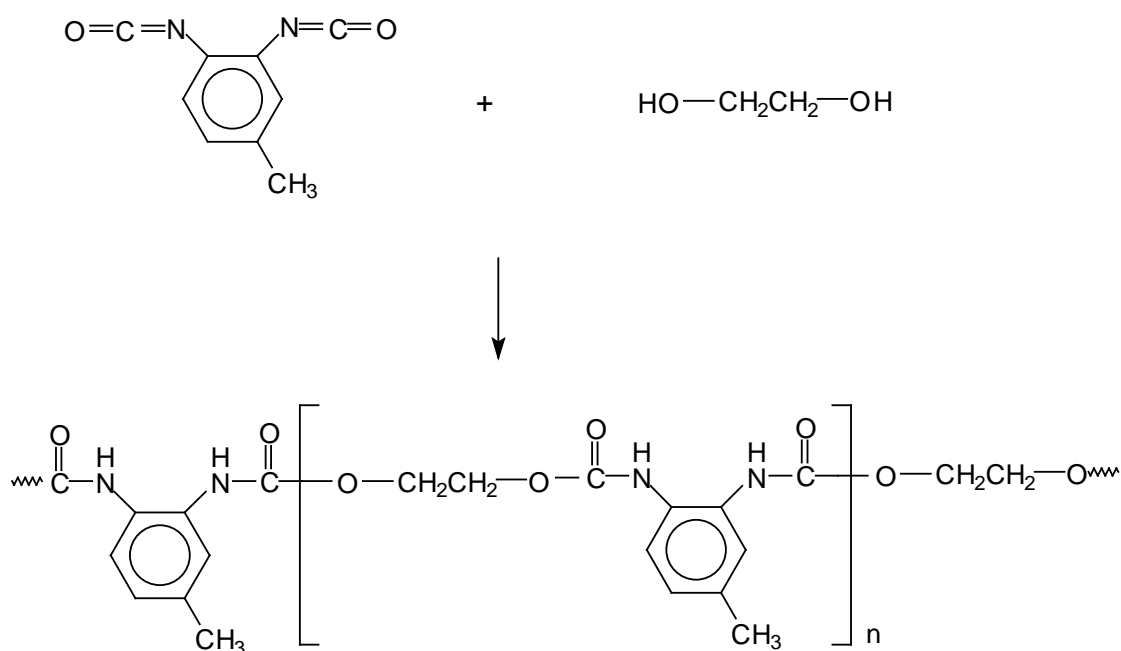


2,4-toluendiisocianato



4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI)

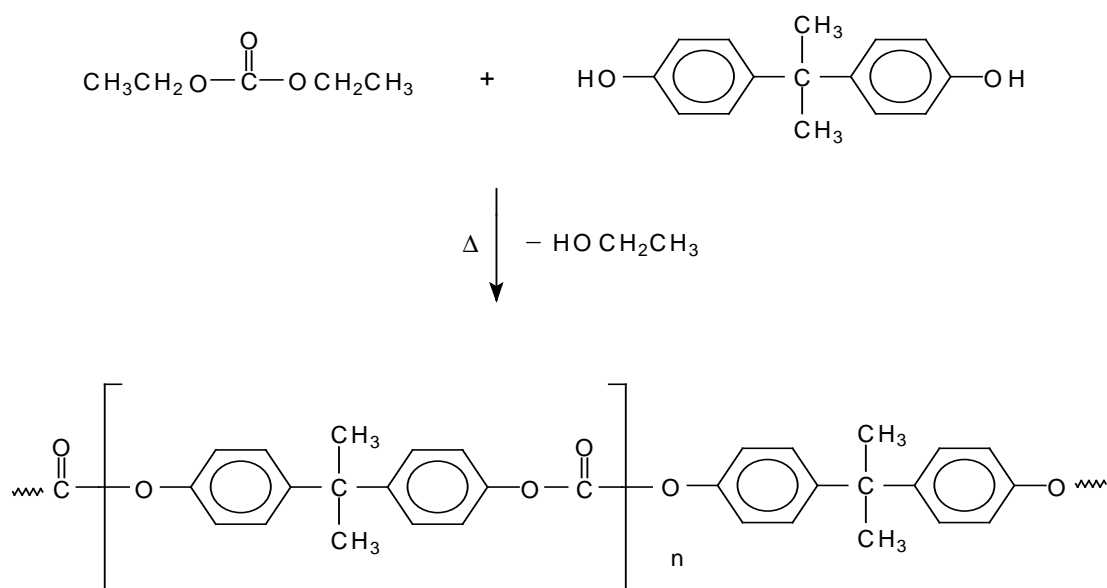
que pueden formar poliuretanos cuando se hacen reaccionar con dioles:



Los poliuretanos tienen muchas aplicaciones como elastómeros, fibras o recubrimientos. Una aplicación común es la fabricación de espumas que se emplean como relleno en colchones o cojines.

Policarbonatos

De la reacción entre los ésteres del ácido carbónico con dioles se obtienen los policarbonatos. Así por ejemplo, la transesterificación del carbonato de dietilo con un diol aromático, conocido como bisfenol A, produce un polímero llamado policarbonato de bisfenol A o lexan (ver esquema). El lexan es un material transparente empleado en la fabricación de ventanillas antibalas y cascos de protección.



Los ejemplos mostrados aquí son solo unos pocos de todos los polímeros que pueden prepararse por esta vía y como puede apreciarse, los mecanismos de reacción involucrados son los mismos que encontramos en química orgánica clásica para compuestos sencillos. En la **Tabla 2.1** se resumen de manera esquemática algunos ejemplos representativos de los polímeros de condensación.

Tabla 2.1. Resumen de algunas policondensaciones típicas (tomado de la ref. 3).

Grupos funcionales de los monómeros	Grupo funcional del polímero	Grupo que se elimina	Tipo de polímero
$-\text{CO}-\text{X} + -\text{NH}_2$	$-\text{CO}-\text{O}-$	HX	Poliámidas
$-\text{CO}-\text{X} + -\text{OH}$	$-\text{CO}-\text{NH}-$	HX	Poliésteres
$-\text{N}=\text{C}=\text{O} + \text{OH}$	$-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}$	-	Poliuretanos
$-\text{XCO}-\text{X} + \text{OH}$	$-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$	HX	Policarbonatos
$-\text{X}-\text{CO}-\text{X} + -\text{NH}_2$	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$	HX	Poliureas
$-\text{CO}-\text{OH} + -\text{CO}-\text{OH}$	$-\text{CO}-\text{O}-\text{OC}-$	H_2O	Polianhídridos
$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}- + \text{ArOH}$	$-\text{ArO}-$	H_2O	Epoxi

HCHO + -NH ₂	-CH ₂ N-	H ₂ O	Aminoplastos
HCHO + ArOH	-Ar-CH ₂ -Ar-	H ₂ O	Fenoplastos

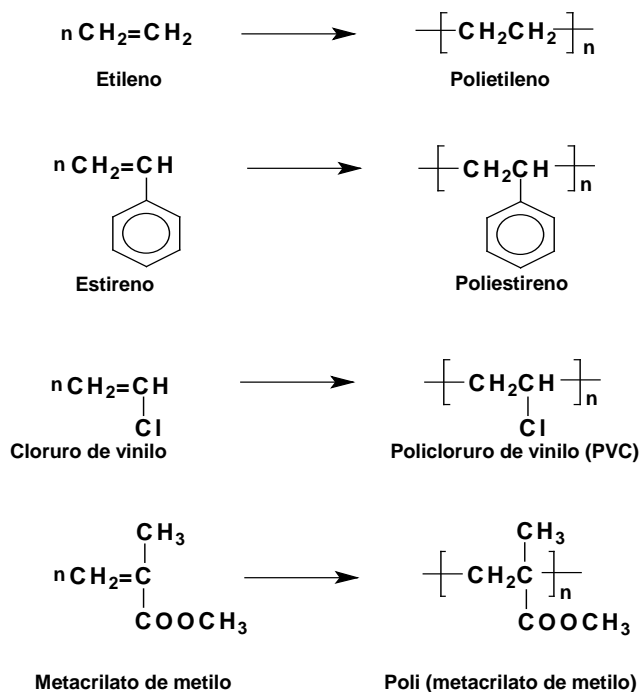
2.2.1 Polimerización por reacción en cadena

Una de las características principales de la polimerización en cadena o de adición, es que ésta se desarrolla mediante la adición continua de monómero a una cadena en crecimiento que contiene un extremo activado. A diferencia de la polimerización por reacción en etapas, **cada paso es dependiente del anterior**.

La polimerización en cadena se puede subdividir en polimerización radical y polimerización iónica, donde las partículas reactivas son radicales libres o iones respectivamente. En el caso de la polimerización iónica, ésta se subdivide a su vez como catiónica o aniónica, si las especies propagantes son cationes o aniones.

Polimerización radical

Los monómeros vinílicos, compuestos que contienen dobles enlaces, pueden polimerizar en presencia de peróxidos en condiciones en que estos puedan generar radicales libres. Algunos ejemplos de ellos se muestran a continuación:





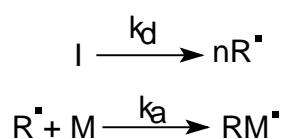
Las aplicaciones de estos materiales se describen en el apartado 5.

Mecanismo de la polimerización

La polimerización implica la adición de radicales libres al doble enlace del monómero y se lleva a cabo mediante tres etapas bien diferenciadas: iniciación, propagación y terminación.

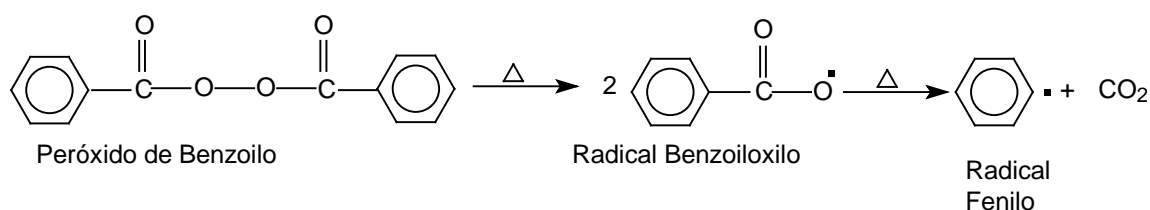
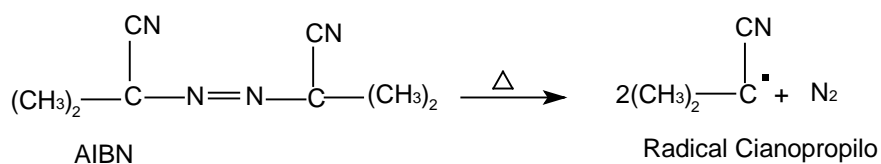
a) Iniciación:

Esta fase involucra la creación del centro activo del radical libre y normalmente tiene lugar en dos pasos. El primero es la formación de radicales libres a partir del iniciador y el segundo es la adición de uno de estos radicales libres a una molécula de monómero:



Donde I representa el iniciador, R^\bullet al radical libre formado en la descomposición del primero, M el monómero y k_d y k_a las constantes de descomposición del iniciador y de iniciación respectivamente.

Los radicales se pueden generar mediante la descomposición térmica o fotoquímica de sustancias como peróxido de benzoílo (PB) o del azobisisobutironitrilo (AIBN) tal como se muestra a continuación:



En la Tabla 2.2 se recogen algunas sustancias empleadas como iniciadores en la polimerización radical así como sus intervalos de aplicación óptimos en función de la temperatura.

Tabla 2.2. Tiempo de vida media en función de la temperatura. (Datos tomados de la ref. 2)

Iniciador	50°C	60°C	70°C	85°C	100°C	115°C	130°C
Azobisisobutironitrilo	74 h	17 h	4,8 h		7,2 min		
Peróxido de benzoilo	86 h	7 h	7,3 h	1,4 h	19,8 mi		
Peróxido de acetilo	158 h		8,1 h	1,1 h			
Peróxido de laurilo	47,7 h	12,8 h	3,5 h	31			
t-butil peracetato				88 h			
Peróxido de cumilo						113 h	1,7 h
peróxido terc-butilo					218 h	34 h	6,4 h
Hidroperóxido terc-					338 h		

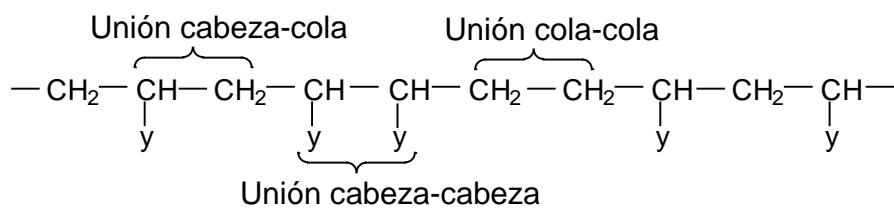
b) Propagación

En esta etapa se van añadiendo moléculas de monómero al monómero radical formado en la etapa de la iniciación y la cadena va creciendo tal como se indica:



siendo k_p la constante de propagación.

Si se examina atentamente la estructura de un polímero generado por un monómero vinílico, como los aquí descritos, se pueden evidenciar varias posibilidades de arreglos configuracionales. Estos arreglos son la consecuencia de que las unidades monoméricas pueden incorporarse a la cadena mediante uniones cabeza-cola o formando uniones cabeza-cabeza y cola-cola tal como se muestra a continuación:

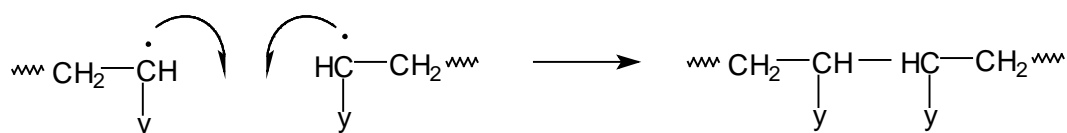


Es de notar que la mayoría de las polimerizaciones incorporan al monómero con una orientación cabeza-cola, debido a aspectos estéricos y electrónicos. ¿Podría explicar por qué?

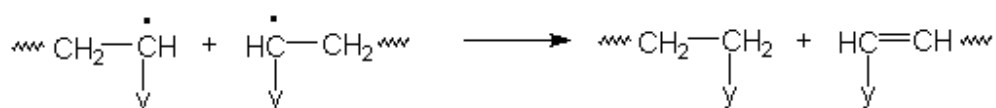
Sin embargo, una unión cabeza a cabeza ocasionalmente puede esperarse. El tiempo requerido típicamente para cada adición de monómero es del orden de un milisegundo, así varias miles de adiciones pueden tener lugar dentro de un segundo.

c) Terminación

En esta etapa se termina el crecimiento de la cadena del polímero. Los dos mecanismos más comunes de la terminación implican la reacción bimolecular de las cadenas crecientes del polímero. La combinación involucra el acoplamiento de dos cadenas crecientes para formar una sola molécula de polímero.



Alternativamente un átomo de hidrógeno puede ser abstraído de una cadena creciente por otra en una reacción conocida como desproporción.



Así se forman dos tipos de moléculas, una con un extremo saturado y la otra con un extremo insaturado; en este caso las cadenas tienen moléculas con fragmentos iniciadores solamente en un extremo, mientras la combinación da como resultado moléculas con fragmentos iniciadores en ambos extremos.

En general ocurren ambos tipos de reacciones de terminación pero en diferentes magnitudes, dependiendo del monómero y de las condiciones de polimerización.



Polimerización iónica

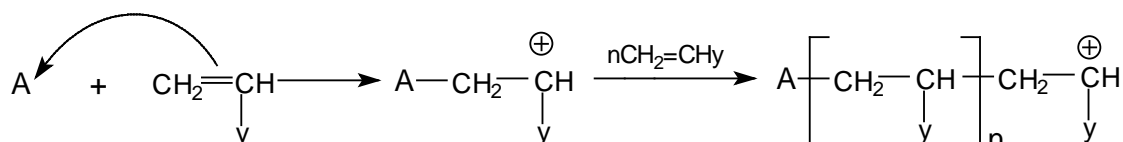
Como se dijo al principio, la polimerización en cadena puede proceder con iones, como partículas propagadoras de la cadena, en vez de radicales libres. Estos iones pueden ser cationes o aniones dependiendo del tipo de iniciador empleado. Por otra parte es conveniente aclarar que no todos los monómeros pueden polimerizar iónicamente, en el caso de la polimerización aniónica sólo lo harán aquellos que sean capaces de estabilizar la carga negativa, es decir monómeros que posean en su estructura grupos atractores de electrones, mientras que los monómeros susceptibles de ser polimerizados cationicamente deben poseer grupos dadores de electrones como por ejemplo el iso-butileno. En la Tabla 2.3 se muestra una lista con algunos monómeros comunes y sus posibilidades de polimerización.

Tabla 2.3. Alternativas de polimerización de algunos monómeros comunes.

Monómero	Radical	Catiónica	Aniónica
Etileno	+	+	+
Propileno	-	+	+
Isobutileno	-	+	-
Estireno	+	+	+
Tetrafluoroetileno	+	-	-
Butadieno	+	+	+
Isopreno	+	+	+
Cloropreno	+	-	-
Cloruro de vinilo	+	-	+
Ácido acrílico	+	-	-
Ácido metacrílico	+	-	-
Acrilato de metilo	+	-	+
Metacrilato de metilo	+	+	+
Acrilamida	+	+	+
Óxido de etileno	-	+	+
Tetrahidrofurano	-	+	-
ϵ -caprolactona	-	+	+

Polimerización catiónica

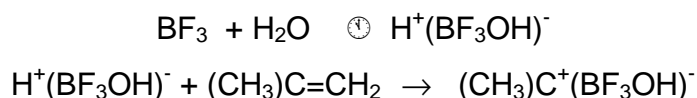
La polimerización catiónica es iniciada por ácidos y el proceso de iniciación se puede representar mediante el siguiente esquema:



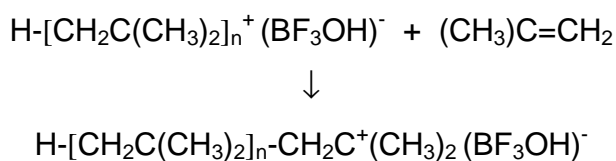
Aunque este tipo de polimerización puede ser iniciada por ácidos protónicos, éstos no conducen a altos polímeros, por lo que se prefiere el empleo de los ácidos de Lewis como AlCl_3 , BF_3 o ZnCl_2 . Ahora bien, estos compuestos requieren de un cocatalizador que actúe como donador de electrones. El cocatalizador puede ser agua o algún ácido de Brönsted.

En este tipo de polimerización, se utiliza mas frecuentemente el término catalizador que iniciador, debido al hecho que la sustancia que se utiliza para iniciar el monómero no se consume en forma apreciable durante el proceso de polimerización.

El proceso de iniciación con trifluoruro de boro se muestra a continuación:



El proceso de propagación ocurre cuando el par iónico iniciador (que consiste en el carbocatión y su contraión, conocido como “gegén” ión) empieza a crecer por sucesiva incorporación del monómero:



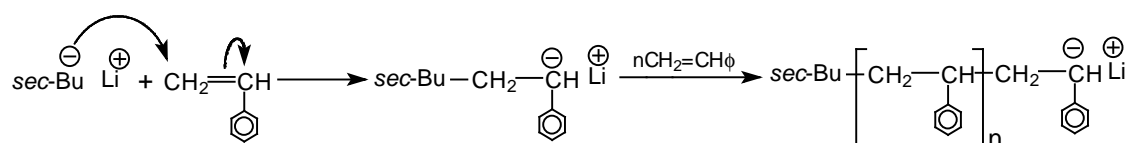


En general la polimerización catiónica puede sufrir dos reacciones de terminación conocidas: la expulsión de un protón para generar un alqueno o la combinación con su contraión (“gegén” ión).

Polimerización aniónica

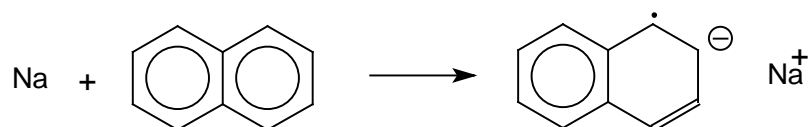
La polimerización aniónica era empleada en la industria mucho antes de que se conociese su naturaleza. En Alemania y Rusia se preparaba caucho sintético polimerizando el butadieno con metales alcalinos.

La polimerización aniónica puede ser iniciada con bases como NaOH, KOH y KNH₂, o por compuestos organometálicos donde destacan los alquil litio, y de manera especial el n-BuLi y el sec-BuLi. El proceso de iniciación se puede esquematizar de la siguiente manera:

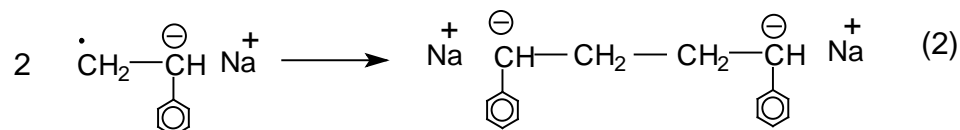
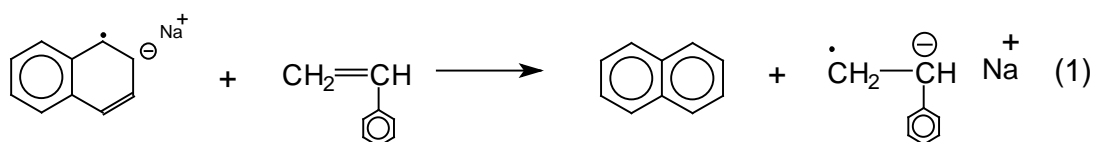


Muchas polimerizaciones aniónicas tienen lugar en condiciones en las cuales no hay reacciones de terminación y durante la propagación se consume la totalidad del monómero quedando los aniones terminales activos, aún después de consumirse todo el monómero. Estas polimerizaciones reciben el nombre de polimerizaciones vivientes. Si se añade una cantidad adicional de monómero, este crecerá sobre los centros activos con el consecuente aumento del peso molecular. Si se añaden monómeros distintos al primero se obtendrá un polímero dibloque.

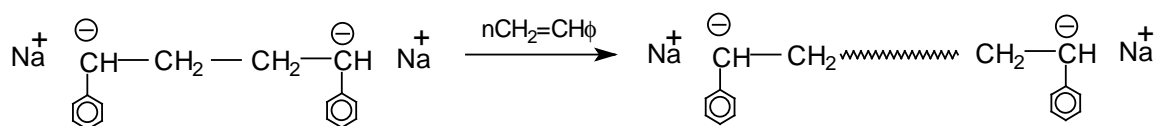
Un ejemplo clásico de esto lo constituye la polimerización del estireno iniciada por aniones radicales aromáticos formados por sodio metálico y naftaleno:



El átomo de sodio transfiere un electrón al naftaleno para formar el ión radical, que es transferido a su vez al estireno para generar el radical aniónico del estireno, el cual dimeriza:



El dianión resultante es el verdadero iniciador, y por su naturaleza crece por ambos extremos:



Estos polímeros vivos se pueden desactivar o “matar” añadiendo una sustancia que reacciona con los carbaniones, como agua, algún alcohol o ácido.

Esta técnica de polimerización útil, pero muy delicada desde el punto de vista experimental, permite la preparación de polímeros en bloque que tienen una potencial aplicación a nivel industrial como compatibilizantes de mezclas y en nanotecnología.



2.3. Copolimerización

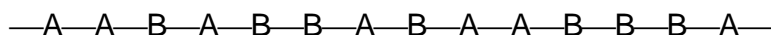
Los polímeros descritos hasta el momento pueden considerarse como homopolímeros ya que están formados por unidades constitucionales repetitivas idénticas. En este punto es muy conveniente aclarar que los polímeros de condensación, aún cuando se forman por la reacción entre dos monómeros, son homopolímeros y la unidad constitucional repetitiva es la resultante de esta reacción (ver los ejemplos de la sección 2.2.1). Sin embargo, cuando se polimerizan dos o más monómeros diferentes se obtiene un copolímero, es decir un polímero con dos o más tipos de unidades constitucionales repetitivas en la misma cadena. Al proceso de polimerización simultánea de estas mezclas de monómeros se le conoce como copolimerización. Por medio de la copolimerización se pueden obtener materiales con propiedades que difieren de las que tendrían ambos homopolímeros por separado. Por otra parte también se pueden obtener una gran variedad de estructuras, ya que las unidades de los monómeros pueden distribuirse en diferentes formas, dependiendo de la técnica y los monómeros empleados.

2.4.1 Tipos de copolímeros

En el caso más simple de copolimerización vía radical, que implica la combinación de dos monómeros, A y B, resultan varias clases de copolímeros, entre las cuales tenemos:

a) Copolímeros al azar:

Los dos radicales pueden adicionarse a cualquiera de los monómeros y formar un copolímero con unidades de A y B distribuidas aleatoriamente, es decir los monómeros pueden seguir cualquier orden.



Un ejemplo de este tipo de copolímero se consigue cuando se copolimerizan estireno y butadieno y que bajo ciertas condiciones de polimerización produce un elastómero sustituto del caucho.

b) Copolímeros alternantes:

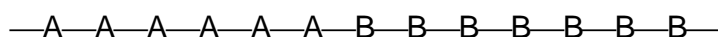
El radical libre en crecimiento, que termina en una de las unidades, tiende a adicionarse al monómero opuesto y por ende los monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado.



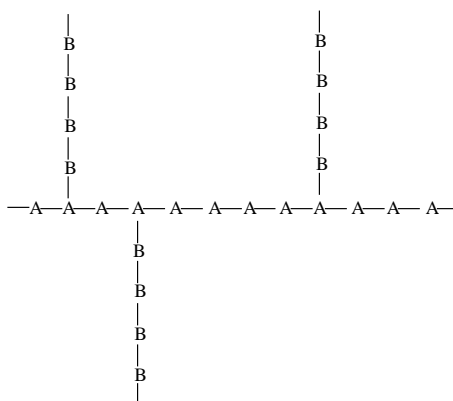
El saran es un polímero alternante, producto de la copolimerización del cloruro de vinilo con cloruro de vinilideno (1,1-dicloroetileno), y que se usa comercialmente como una película para envolver alimentos.

c) Copolímeros en Bloque:

En vez de tener una distribución mezclada de las dos unidades, el copolímero puede estar formado por secuencias largas de un monómero unidas a secuencias del segundo y éstas se distribuyen a lo largo de la cadena formando bloques de diferentes tamaños. Bajo condiciones particulares de polimerización, se pueden obtener polímeros dibloque A-B, que están formado por un solo bloque de cada secuencia o tribloques A-B-A o A-B-C formados por dos o tres tipos de monómeros.

**d) Copolímeros de injerto:**

La cadena principal de las macromoléculas está formada por un tipo de unidad estructural, pero presenta ramificaciones laterales formadas por cadenas que tienen unidades repetitivas del otro tipo, que aparecen como injertadas en la cadena principal.



Esta clase de copolímero son comúnmente preparados de prepolímeros que poseen grupos funcionales a lo largo de la cadena y que pueden ser activados para iniciar la polimerización de un segundo monómero, formando así ramificaciones sobre el prepolímero. Los grupos pueden ser activados de diferentes maneras dependiendo de la naturaleza del grupo funcional.

Muchas veces los copolímeros en bloque y de injerto poseen las propiedades de ambos homopolímeros, mientras que las estructuras alternantes y al azar, pueden llegar a tener propiedades particulares que no son simplemente el promedio ponderado de las de los respectivos homopolímeros.

2.4.1 Factores que influyen en la copolimerización

Los factores que influyen en el curso de los procesos de copolimerización son muchos y más complejos que los que influyen en una homopolimerización. Esto fue descubierto en la década de los 30 por Staudinger que notó que cuando dos monómeros copolimerizan, la tendencia de cada uno a entrar en la cadena puede diferir marcadamente. Este fenómeno es conocido como tendencia a la composición y ha sido atribuida a la diferencia de reactividades de los monómeros en la mezcla, lo que quiere decir que el monómero más reactivo se incorpora al polímero en mayor proporción. Sin embargo, la incorporación de los monómeros en la cadena, no sólo depende de la

reactividad relativa de cada uno, sino también de su concentración en la mezcla de reacción, por lo que el monómero que se encuentre en una concentración más alta, tendrá una mayor oportunidad de incorporación. En virtud de todo lo anterior, es claro que la composición resultante de un copolímero formado por dos monómeros A y B dependerá tanto de la reactividad relativa de cada uno de ellos como de su proporción en la mezcla de reacción.

3. Arquitectura de las cadenas

3.1. Morfología de las cadenas de polímero

Según la forma de las cadenas los polímeros pueden ser clasificados como polímeros lineales, ramificados o entrecruzados. Existen otras morfologías como los polímeros estrella, peine y escalera que no discutiremos aquí. Los casos descritos anteriormente, donde las unidades monoméricas se encuentran unidas una al lado de la otra a lo largo de una sola dirección son denominadas polímeros lineales. Ahora bien, bajo ciertas condiciones o con ciertos tipos de monómeros, se pueden obtener polímeros con otro tipo de arquitectura que se caracterizan por tener ramificaciones que se generan a partir de la cadena principal.

Los polímeros ramificados pueden ser obtenidos en procesos de polimerización por etapas o en cadena, aunque las razones por las que éstas se generan son generalmente diferentes en ambos casos. Las diferencias entre todos estos tipos de polímeros se muestran en la Figura 3.1. Es importante hacer notar en este punto, que el término polímero ramificado no se refiere a polímeros lineales que contienen grupos laterales en la estructura del monómero; así pe. se puede diferenciar entre el poliestireno lineal y el ramificado.

La presencia de ramificaciones tiene efectos significativos en muchas propiedades físicas del polímero. El cambio más importante en las propiedades



es la disminución en la cristalinidad. Los polímeros ramificados no pueden acomodarse fácilmente en una red cristalina como lo hacen los polímeros lineales. Por otra parte, los polímeros ramificados son mucho menos solubles que sus homólogos lineales y los polímeros entrecruzados son materiales insolubles. El entrecruzamiento puede ocurrir durante el proceso de polimerización o después mediante reacciones químicas diversas. El entrecruzamiento es usado para impartir buenas propiedades elásticas en algunos elastómeros, así como también para proporcionar rigidez y estabilidad dimensional a algunos materiales llamados termoplásticos. Estos últimos poseen altos grados de entrecruzamiento y se emplean en la fabricación de diversos enseres.

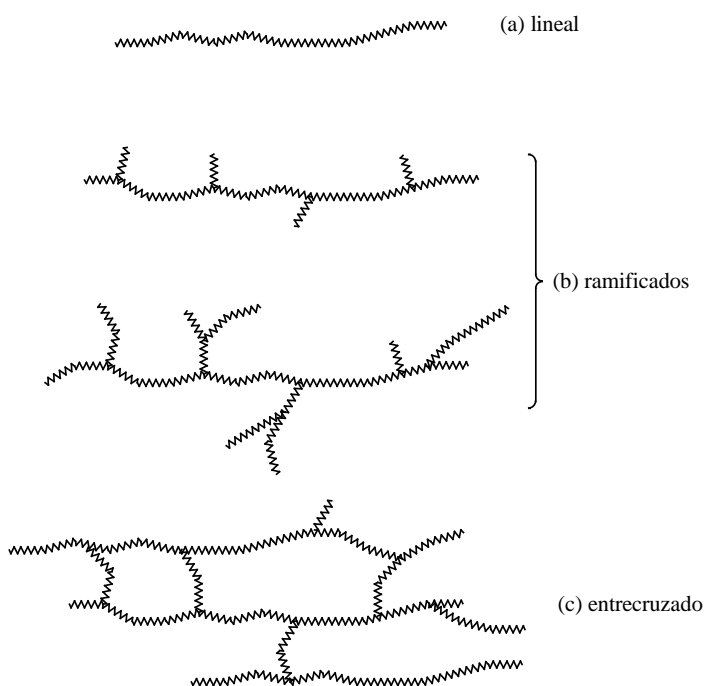


Fig. 3.1. Estructura esquemática de polímeros lineales, ramificados y entrecruzados

Un ejemplo característico de un polímero ramificado es el polietileno de baja densidad, que es un material suave que se emplea, entre otras cosas, para

fabricar tuberías, bolsas y como recubrimiento de cables. Las ramificaciones de las cadenas son consecuencia de la sustracción de un hidrógeno de la parte intermedia de la cadena por el radical libre de uno de los extremos, permitiendo el crecimiento de una ramificación a causa del radical allí generado. En la Figura 3.2 se muestra el mecanismo de la formación de la ramificación.

3.2. Configuración de la cadena polimérica. Tacticidad

En el apartado 2.2.1. se indicó que la estructura de un polímero generado por un monómero vinílico, puede dar origen a varios arreglos configuracionales debido a que las unidades monoméricas pueden ser incorporadas a la cadena mediante uniones cabeza-cola y/o uniones cabeza-cabeza y cola-cola, pero la mayoría de las polimerizaciones incorporan el monómero con una orientación cabeza-cola.

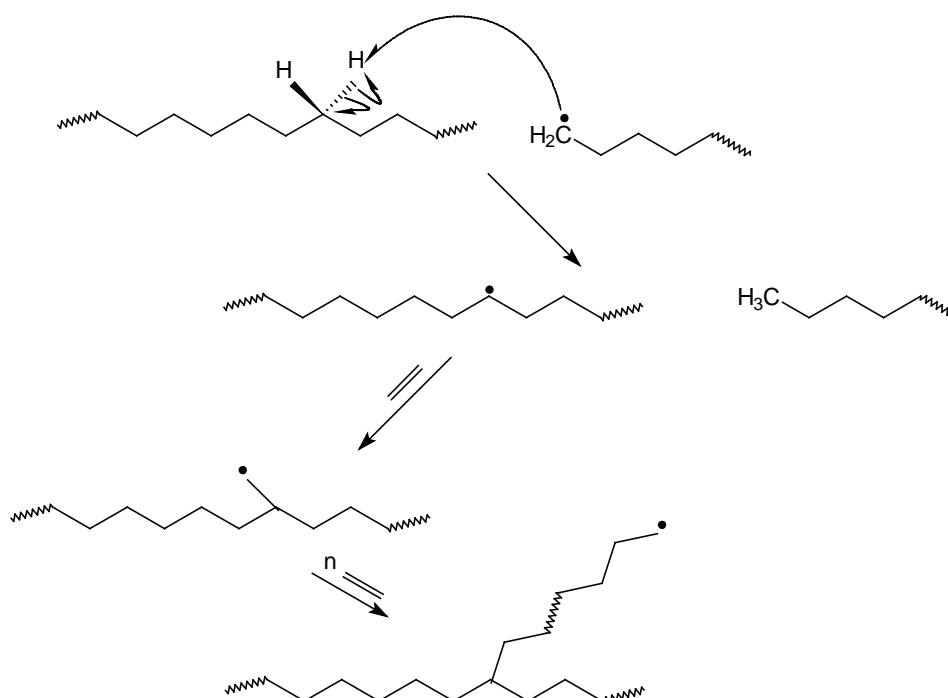


Figura 3.2. Representación esquemática de la formación de ramificaciones en el polietileno sintetizado vía radical.



Ahora bien si tomamos en cuenta este hecho y nos limitamos a la orientación exclusiva cabeza-cola, podemos notar que el monómero se puede incorporar a la cadena en más de una secuencia estereoestructural donde el sustituyente puede quedar por encima o por debajo del plano de la cadena principal tal como se muestra en la Figura 3.3, dando origen a lo que se conoce como tacticidad.

La tacticidad es un término usado en la química de polímeros para referirse a la posición relativa del grupo colgante a lo largo de la cadena principal. La configuración resultante cuando todos los sustituyentes quedan por encima (o por debajo) del plano de la cadena principal recibe el nombre de isotáctica. Si los grupos sustituyentes se distribuyen alternativamente por encima y por debajo del plano se llama sindiotáctica. Cuando los grupos sustituyentes están distribuidos de manera aleatoria a lo largo del plano de la cadena principal se denomina atáctica.

Como veremos mas adelante la tacticidad tiene un significado físico importante ya que la cristalinidad requiere de un arreglo estructural regular.

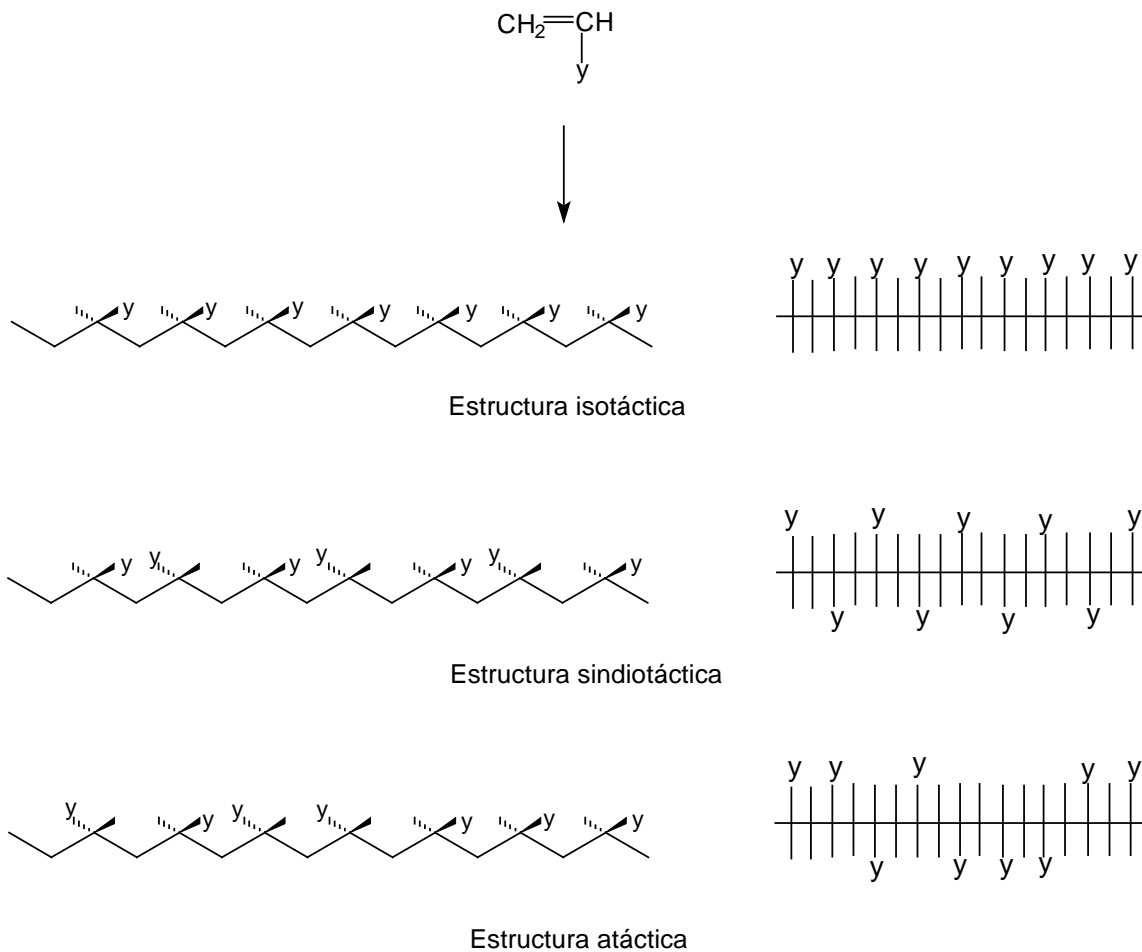


Figura 3.3. Secuencias estereoestructurales de polímeros vinílicos.

4. PESO MOLECULAR

El peso molecular de los polímeros es una propiedad de fundamental importancia para su aplicación. La utilidad y las propiedades mecánicas, asociadas a los materiales poliméricos, son consecuencia de su peso molecular, del cual dependen de forma considerable.

Así, en la mayoría de los casos, es únicamente para un determinado intervalo de pesos moleculares, donde una dada propiedad de un polímero será



óptima para una aplicación particular. Por todo ello el control del peso molecular es esencial para la aplicación práctica de un proceso de polimerización.

Debido a las características propias de los polímeros en cuanto a su formación, y a diferencia de los compuestos formados por moléculas pequeñas, una muestra de polímero está constituida por una mezcla de polímeros homogéneos pero con distinta longitud de cadena y en consecuencia, de diferente peso molecular, por lo que se consideran materiales polidispersos.

En virtud de lo anterior, para los polímeros, solo es posible determinar un peso molecular promedio, de un peso estadístico relativo a todas la moléculas presentes en la muestra

El valor promedio del peso molecular se puede indicar mediante una expresión del tipo:

$$\bar{M} = \sum n_i M_i \quad (1)$$

Donde n_i es el número de moléculas con un grado de polimerización dado y M_i es el peso molecular correspondiente a dicha fracción

Al aplicar esta ecuación nos encontramos que se puede utilizar o la fracción en número (n_x) o bien la fracción en peso (w_x), obteniéndose por lo tanto pesos moleculares diferentes: el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso. Quedando la ecuación (1) modificada para cada caso de la siguiente forma:

$$\bar{M}_n = \sum n_x M_x \quad (2)$$

$$\bar{M}_w = \sum w_x M_x \quad (3)$$

Donde, \overline{M}_n corresponde al peso molecular promedio en número y \overline{M}_w al peso molecular promedio en peso.

Existen varios métodos para la determinación experimental del peso molecular promedio. Como estas técnicas tienen fundamentos distintos, los pesos moleculares medidos son diferentes. Estas diferencias las explicaremos mas adelante. A manera de ilustración, en la Tabla 4.1 se muestran diferentes métodos experimentales empleados en la determinación del peso molecular de polímeros el tipo de peso molecular que se obtiene ($\overline{M}_n, \overline{M}_w$, etc) y sus límites de aplicación.

Tabla 4.1. Métodos para la determinación del peso molecular de un polímero (tomado de la referencia 5).

Fenómeno	Método	Mi	Límites
Análisis de grupos terminales	Análisis Químico	Mn	< 3.000
	Análisis radioquímico	Mn	Muy altos
	Métodos físicos	Mn	Muy altos
Métodos termodinámicos en solución	Presión de vapor	Mn	< 1.000
	Ebulloscopía	Mn	< 30.000
	Crioscopía	Mn	< 30.000
	Destilación isotérmica	Mn	< 20.000
	Presión osmótica	Mn	< 10 ⁶
	Osmometría de presión de vapor	Mn	< 25.000
Propiedades de transporte	Viscosidad	Mv	> 20.000
	de Ultracentrifugación	Varios	> 300
	Difusión	Md	> 20.000
	SEC	Varios	> 1.000
	Dispersión de luz	Mw	> 300



4.1. Peso molecular promedio en número, \bar{M}_n .

El peso molecular promedio en número, \bar{M}_n se define como el peso total de todas las moléculas presentes en la muestra del polímero (W) dividido entre el número total de moles presentes.

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} \quad (4)$$

Sabiendo que: $N = W/M$ y que $W = N M$.

Donde: N = No. de moles; W = peso de la muestra y M = peso molecular

Si la muestra está constituida por fracciones de diferentes pesos moleculares:

$$W = \sum W_i = \sum N_i M_i \quad (5)$$

Sustituyendo (5) en (4) queda:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (6) \quad \text{o} \quad \bar{M}_n = \frac{\sum W_i}{\sum (W_i / M_i)} \quad (7)$$

La ecuación (7) se determina por un razonamiento como el usado para (6).

La ecuación (6) también puede ser escrita como:

$$\bar{M}_n = \sum N_i M_i \quad (8)$$

Donde N_i es la fracción en número de moléculas de tamaño M_i y W_i es la fracción en peso de moléculas de tamaño M_i .

En este punto es bueno tener en cuenta que el promedio en número es muy sensible a los cambios en las fracciones ponderales de las especies de bajo peso molecular, y prácticamente poco sensible a cambios similares en las especies de alto peso molecular.

La determinación de \overline{Mn} se basa en métodos que permiten determinar el número de moles ("contar el N° de moléculas") en una muestra. Así, las relaciones entre las propiedades coligativas y la masa molecular permite determinar el peso molecular promedio en número en disoluciones muy diluidas.

Las ecuaciones para los métodos de interés en las disoluciones de polímero son:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_b}{C} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_v} \frac{1}{M} \quad (\text{ebulloscopía})$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_f}{C} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_f} \frac{1}{M} \quad (\text{crioscopía})$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} \quad (\text{osmometría})$$

En estos casos $M = \overline{Mn}$ y C esta dada g/v

La determinación de \overline{Mn} por análisis de grupos terminales requiere que el polímero contenga un número conocido de estos grupos por molécula, y es importante tener en cuenta que éstas técnicas son poco sensibles para los polímeros con masas moleculares muy elevadas (ver Tabla 4.1).



4.2. Peso molecular promedio en peso, \overline{M}_w

El \overline{M}_w se obtiene a partir de medidas de dispersión de luz. Por razones que no discutiremos aquí, podemos decir que la intensidad de la dispersión es proporcional al cuadrado de la masa de la partícula. Si el soluto es polidisperso, las moléculas más pesadas contribuyen en mayor medida a la dispersión que aquellas que son más ligeras.

El peso molecular promedio en peso se define como:

$$\overline{M}_w = \sum W_i M_i \quad (9)$$

Donde W_i es la fracción en peso de las moléculas cuyo peso es M_i . M_w también puede ser definido como:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i} = \frac{\sum C_i M_i}{C} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (10)$$

Empleando un procedimiento similar a los descritos anteriormente, la expresión (10) queda como:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad (11)$$

4.3. Peso molecular promedio viscoso, \overline{M}_v

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero y se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales.

La viscosidad de soluciones diluidas, sin embargo, no es una medida directa de la masa molecular su valor reside en la sencillez de la técnica y el hecho que puede relacionarse empíricamente con la masa molecular para muchos sistemas.

El \overline{M}_v se define como:

$$\overline{M}_v = \left[\sum W_i M_i^\alpha \right]^{1/\alpha} = \left[\frac{\sum N_i M_i^{(\alpha-1)}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad (12)$$

Donde α es una constante. Los pesos moleculares viscosidad promedio y peso promedio son iguales cuando $\alpha=1$. Sin embargo, \overline{M}_v es casi siempre menor que \overline{M}_w puesto que α está por lo general en el intervalo de 0,5 y 0,9.

Obviando el procedimiento experimental, la $[\eta]$ se puede determinar haciendo un gráfico donde se extrapolan las viscosidades de una serie de soluciones de polímero a dilución infinita empleando la ecuación de Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K' [\eta]^2 C \quad (13)$$

o la ecuación

$$\frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + K'' [\eta]^2 C \quad (14)$$

Donde:

C = concentración (g/dl)

$[\eta]$ = viscosidad intrínseca.

η_r = viscosidad relativa ($\eta / \eta_0 \cong t / t_0$)

$$\eta_{esp} = \eta_r - 1 \quad [(\eta - \eta_0) / \eta_0 \cong (t - t_0) / t_0]$$



t y t_0 son los tiempos de caída de la solución de polímero y del solvente puro en un viscosímetro.

En la práctica la $[\eta]$ se relaciona con \overline{M}_v mediante una relación empírica conocida como la relación de Mark-Howink-Sakurada:

$$[\eta] = K \overline{M}_v^\alpha \quad (15)$$

Donde K y α son constantes que dependen del sistema polímero-solvente-temperatura.

Si se dispone de muestra de polímero monodisperso en las cuales $\overline{M}_n \cong \overline{M}_v \cong \overline{M}_w$, cualquier medida del peso molecular absoluto puede combinarse con una medida de viscosidad para evaluar las constantes de la ecuación (15)

Por razones que veremos más adelante se prefiere usar el \overline{M}_w ya que su valor es más cercano a \overline{M}_v que el de \overline{M}_n .

4.4. Relación entre los diferentes pesos moleculares

En general más de un peso molecular es requerido para caracterizar razonablemente una muestra de polímero. Ya que sí se hace un análisis de la ecuaciones que definen los tres tipos de pesos moleculares promedio definidos puede notarse que:

$$\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$$

y con el incremento de la distribución de los pesos moleculares las diferencias entre ellos se hacen mayores. Una curva idealizada de una muestra de polímero se indica en la Figura 4.1.

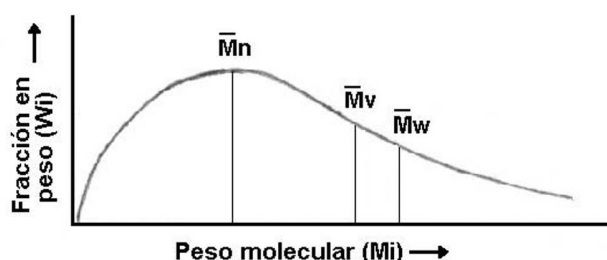


Figura 4.1. Curva distribución de pesos moleculares en donde se muestra la localización de los diferentes pesos moleculares promedio en una curva no gaussiana.

Allí puede notarse que $\overline{M_w}$ está más cercano a $\overline{M_v}$ que $\overline{M_n}$, siendo $\overline{M_v}$ en general de un 10 a 20% inferior a $\overline{M_w}$; y por otra parte puede notarse que $\overline{M_n}$ está más cercano que los otros al máximo en una distribución gaussiana. El valor de $\overline{M_n}$ está influido por la fracción de bajo peso molecular mientras que $\overline{M_w}$ por la fracción de alto peso molecular.

La relación $\overline{M_w} / \overline{M_v}$ depende de la anchura de la curva y es usada como una medida de polidispersidad del polímero. Para todos los polímeros esta relación es siempre mayor que uno y se incrementa con el aumento de la polidispersidad.

Cumpléndose en todos los casos que : $\overline{M_w} / \overline{M_n} \geq 1$

El caracterizar un polímero considerando únicamente $\overline{M_n}$ sin tener en cuenta la polidispersidad puede resultar sumamente engañoso ya que las propiedades de un polímero dependen en mayor grado de las moléculas de mayor tamaño que las más pequeñas.

Consideremos, por ejemplo, una muestra de un polímero formado por un 95% en peso de moléculas de peso molecular 10.000 y un 5% de moléculas de



peso molecular 100 (esto último puede ser restos de monómero, un aditivo o alguna impureza). ¿Cuáles serían sus valores de \overline{Mn} , \overline{Mw} y $\overline{Mw} / \overline{Mn}$?

Solución:

de la ec. (9)

$$\overline{Mw} = \sum WiMi$$

$$\overline{Mw} = W_1M_1 + W_2M_2 = \frac{9.5}{10}10.000 + \frac{0.5}{10}100 = 9.505$$

$$\overline{Mn} = \frac{\sum Wi}{\sum (Wi/Mi)} = \frac{10}{\frac{9.5}{10000} + \frac{0.5}{100}} = 1.681$$

$$\overline{Mw} / \overline{Mn} = \frac{9.505}{1.681} = 5.65$$

El uso del valor de $\overline{Mn}=1.680$ puede dar una inadecuada indicación de las propiedades del polímero, ya que éstas están determinadas fundamentalmente por las moléculas de $\overline{M}=10000$ las cuales componen el 95% de la muestra.

La utilidad principal de \overline{Mn} reside fundamentalmente en obtener la distribución de pesos moleculares (DPM). Es importante tener en cuenta que las propiedades de los polímeros dependen no solo del valor de \overline{M} sino también de su distribución de pesos moleculares.

4.5. Técnica de GPC o Cromatografía de Exclusión por tamaño

Con esta técnica se pueden fraccionar polímeros de acuerdo con su tamaño molecular, además es útil para determinar los valores de peso molecular del polímero, su distribución de pesos moleculares y la forma de la curva de la distribución; esta última resulta ser de mucha importancia ya que muchas de las

propiedades de los polímeros dependen marcadamente de la curva de distribución, tal como veremos más adelante.

Esta técnica emplea como principio que las cadenas de polímero de mayor tamaño disueltas en un solvente apropiado son retenidas por menor tiempo al ser pasadas por una columna rellena de material poroso; por lo tanto la fracción de mayor tamaño molecular es eluída primero.

El GPC permite medir con la ayuda de una curva de calibración el \overline{M}_w , \overline{M}_v y \overline{M}_n . Aquí el volumen de elución de la muestra está relacionado con M_i y la altura de la curva (h_i) con la cantidad relativa del polímero eluído W_i .

Para un cromatograma "idealizado" como el que se muestra la Figura 4.2 se pueden obtener los valores de pesos moleculares.

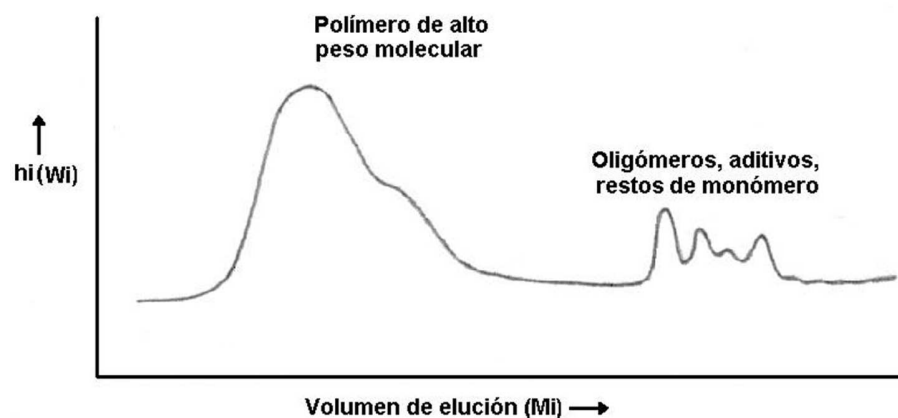


Figura 4.2. Cromatograma de GPC de un polímero sintético idealizado.

De allí se establecen las relaciones:



$$\bar{M}_n = \frac{\sum h_i}{\sum (h_i / M_i)} \text{ similar a la ec. (7)}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum h_i M_i}{\sum h_i} \text{ similar a la ec. (11)}$$

Esta técnica no solo permite determinar la DPM, sino que además, como se mencionó antes, permite conocer la forma de la curva. Esto puede resultar útil a la hora del procesado, ya que polímeros con DPM similares pero con diferencias en sus curvas de distribución pueden tener propiedades diferentes.

5. Estructura del estado sólido

5.1. Comportamiento cristalino y amorfo.

La cristalinidad es una propiedad que está relacionada con el orden molecular. Así, un material en el cual sus moléculas se encuentran empaquetadas de manera ordenada se dice que es cristalino, por el contrario una sustancia en la cual no existe orden molecular se considera amorfo.

En el caso de los polímeros los términos cristalino y amorfo se usan para designar las regiones ordenadas y desordenadas del material. Ahora bien, el que un polímero tenga una estructura cristalina o amorfa depende fundamentalmente de dos factores: su arquitectura molecular y del procesado. Antes de seguir adelante vamos a describir cada uno de estos estados.

5.1.1 El estado amorfo

Aunque la estructura detallada del estado amorfo no se conoce perfectamente, esta se caracteriza por la ausencia tanto de orden axial como ecuatorial (ver Figura. 5.1), es por ello que las técnicas habituales empleadas para la caracterización estructural proporcionan muy poca información acerca de

su naturaleza. Los modelos capaces de explicar el comportamiento físico de este estado son fundamentalmente de carácter teórico. El modelo más aceptado es el ovillo estadístico, fundamentalmente por que permite explicar de manera cuantitativa un buen número de propiedades. En este modelo las cadenas de polímero se encuentran dispuestas entre si de manera que recuerdan un plato de espaguetis.

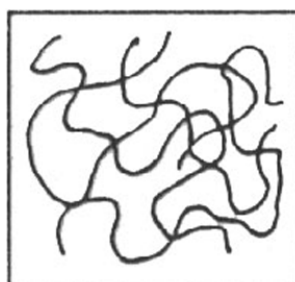


Figura 5.1. Modelo característico para representar el estado amorfo.

5.1.2 Estado Cristalino

El estado cristalino es un estado bifásico en el cual coexisten la fase cristalina junto con la amorfa, la fase cristalina está constituida por zonas ordenadas que se encuentran inmersas en una matriz formada por polímero amorfo. Esto se muestra esquemáticamente en la Figura 5.2. La relación entre estas dos fases es lo que se conoce como cristalinidad (ω_c) y se define como la relación en peso entre ambas:

$$\omega_c = \frac{W_c}{W}$$

W_c es el peso de la fase cristalina y W es el peso total de la muestra.

Ahora bien, aún cuando un polímero cuya estructura molecular hiciese pensar que sería posible que este existiera en forma totalmente cristalina, esto en la práctica no ocurre. El problema se encuentra en el tamaño de la molécula. Cuando comienza la solidificación, crece la viscosidad del material, lo que va obstaculizando el movimiento de las moléculas polímeras, por lo que resulta difícil encontrar el arreglo regular



necesario para la formación del cristal. Por esta razón los polímeros capaces de cristalizar se denominan rigurosamente como polímeros semicristalinos. La extensión y el tipo de cristalinidad en un polímero puede ser determinada experimentalmente mediante técnicas de densidad, rayos X, difracción de electrones, o resonancia magnética nuclear.

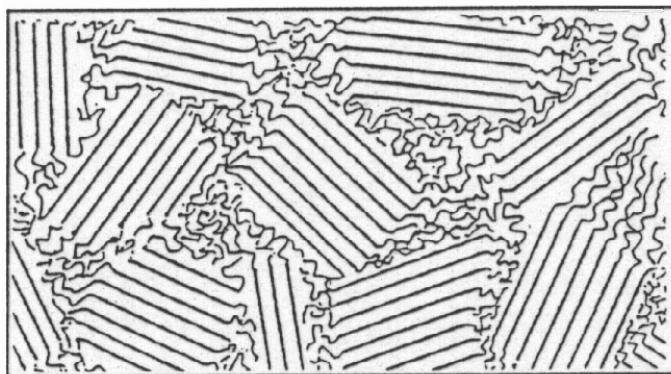


Figura. 5.2. Modelo esquemático del estado cristalino.

5.1.3 Factores que influyen en la cristalinidad de los polímeros.

Los polímeros cristalinos típicos son aquellos cuyas estructuras son química y estereoquímicamente regulares. Una vez que se tienen las condiciones más favorables para la cristalización de un polímero capaz de hacerlo (procesado), su grado de cristalinidad vendrá dado por la constitución de la cadena y cualquier defecto que reduzca la regularidad constitucional de la misma afecta negativamente esta propiedad.

Cuando un monómero capaz de producir un polímero semicristalino se copolimeriza con otro, aunque éste también de origen a un polímero de naturaleza cristalina, la cristalinidad disminuye. La cristalinidad también disminuye en polímeros de menor peso molecular debido al efecto que ejercen los terminales de cadena.

La estereorregularidad afecta dramáticamente la cristalinidad. Así Los polímeros con una estructura isotáctica o sindiotáctica, cuya unidad constitucional repetitiva es química y estereoquímicamente regular pueden solidificar en una red cristalina. Los polímeros atácticos con un arreglo estereoquímicamente irregular, generalmente no son capaces de presentar una cristalinidad significativa y solidifican como "vidrios amorfos". Finalmente la presencia de las ramificaciones también reduce la cristalinidad ya que éstas disminuyen la simetría del polímero. Todos estos efectos pueden apreciarse gráficamente en la Figura 5.3.

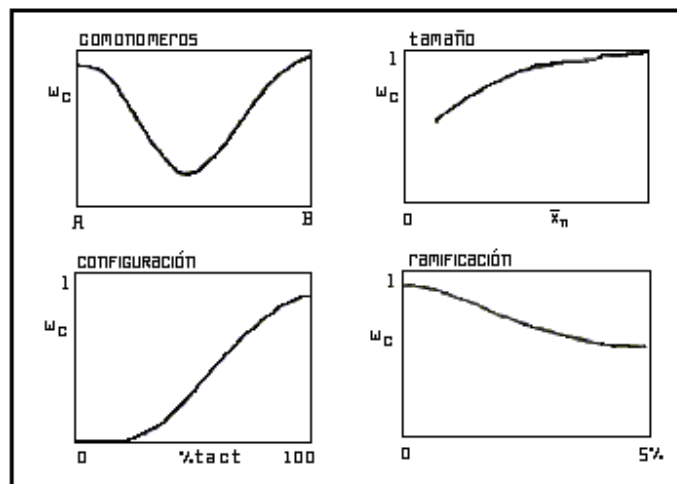


Figura 5.3. Efecto de los defectos de la cadena en el contenido cristalino. (Tomado de la referencia 3).

Por otra parte la extensión en que un polímero es capaz de cristalizar depende no sólo de su estructura, la cual la lleva a empaquetarse en una estructura cristalina, sino también de las fuerzas secundarias de las cadenas poliméricas.

Así como algunos polímeros son altamente cristalinos debido principalmente a su estructura que los conduce a un buen ordenamiento, otros lo son gracias a su fuertes fuerzas secundarias (polaridad pe.). En muchos otros



polímeros la combinación de ambos factores resultan favorables en la cristalización.

Así por ejemplo, el polietileno, cuyas fuerzas secundarias son pequeñas, tiene una alta tendencia a la cristalización debido a su estructura muy regular y flexibilidad de sus cadenas.

Las poliamidas exhiben una alta cristalinidad, pero en este caso debido a la presencia del grupo amida que es capaz de establecer puentes de hidrógeno intermoleculares. Sin embargo, como la estructura de estos polímeros no es tan simple y requiere la cercanía de los grupos amida para un buen ordenamiento, el grado de cristalinidad, es por lo general, menor del esperado. La cristalinidad de las poliamidas puede aumentarse significativamente con un estiramiento mecánico que facilite su ordenamiento.

La pérdida de regularidad estructural de polímeros como poliestireno, poli(cloruro de vinilo) y polipropileno en relación al polietileno, se traducen en una marcada disminución en su tendencia a cristalizar.

Por su parte polímeros con estructuras cíclicas rígidas en la cadena, como la celulosa o polímeros extensamente entrecruzados, como las resinas urea formaldehído presentan dificultad para cristalizar.

5.2. Transiciones térmicas

Los materiales poliméricos se caracterizan por presentar dos tipos transiciones térmicas principales: la temperatura de fusión cristalina (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g). La primera es la temperatura de la región o dominio cristalino de la muestra y la segunda es aquella en la cual la región amorfa toma las propiedades características del vidrio (estado vítreo).

La diferencia entre ambas puede ser entendida con más claridad considerando los cambios que ocurren cuando un polímero líquido es enfriado.

Las energías vibracionales y traslacionales de las moléculas polímeras decrecen al enfriar la muestra, cuando la energía ha caído al punto en que ambas son esencialmente iguales a cero, la cristalización es posible.

Si ciertos requerimientos de simetría son satisfechos las moléculas son capaces de empaquetarse y ordenarse en el retículo cristalino y ocurrir la cristalización. A la temperatura que esto ocurre es T_m .

Como ya se indicó antes, no todos los polímeros satisfacen los requerimientos de simetría necesarios para la cristalización. Si estos no se satisfacen la cristalización no tiene lugar, pero la energía de las moléculas continúa disminuyendo conforme lo hace la temperatura. Cuando finalmente se alcanza cierta temperatura (T_g) en la cual el "meneo" o movimiento de los segmentos de las cadenas cesa, se detiene la rotación de los enlaces.

Si una muestra de polímero exhibe ambas o una sola de las transiciones térmicas dependerá de su morfología.

Los polímeros completamente amorfos mostrarán solo la T_g , mientras que los polímeros semicristalinos exhiben ambas transiciones térmicas.

Estas transiciones térmicas pueden ser medidas por cambios de su volumen específico (Figura 5.4) o por análisis térmico diferencial.

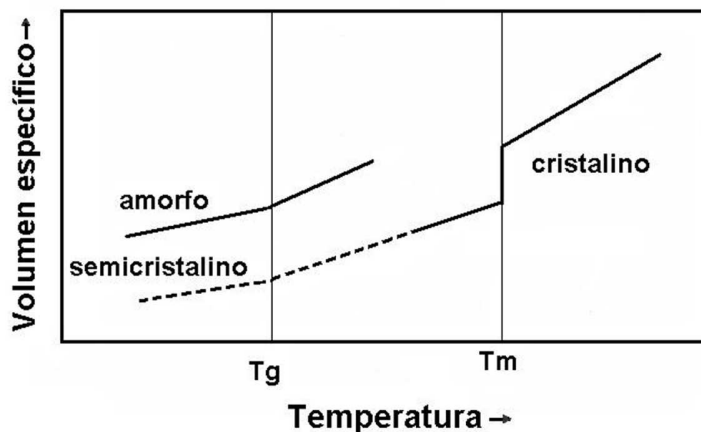


Figura. 5.4. Determinación de T_g y T_m por cambios en su volumen específico.

Los valores de T_m y T_g afectan las propiedades mecánicas del polímero, a una determinada temperatura y determinan el intervalo de temperatura en el cual el polímero puede ser empleado.

Ambas transiciones pueden considerarse de manera simultánea ya que las dos son afectadas de manera similar por la estructura del polímero, simetría molecular, rigidez estructural y las fuerzas secundarias de las cadenas poliméricas; por lo que polímeros con bajo T_g tendrán bajo T_m y viceversa.

5.3. Propiedades Mecánicas

Muchas propiedades de los polímeros, como pueden ser la resistencia a los solventes, resistencia química o resistencia eléctrica son muy importantes para usos específicos. Sin embargo, la primera consideración en la utilidad o aplicación general de un polímero es su comportamiento mecánico, más específicamente su deformación al ser sometido a la tensión.

Los polímeros varían considerablemente sus propiedades mecánicas dependiendo del grado de cristalinidad, entrecruzamiento o una alta temperatura de transición vítrea.

Los polímeros con alta resistencia mecánica tienen altos grados de cristalinidad, entrecruzamiento o una alta temperatura de transición vítrea; mientras que los polímeros "estirables" y con poca resistencia mecánica, tienen características contrarias.

La resistencia mecánica se pierde por arriba de la T_g en el caso de los polímeros amorfos y sobre la T_m en el caso de los cristalinos.

Dependiendo de las propiedades características de cada polímero, éstos pueden ser empleados como fibras, plásticos rígidos, o elastómeros. Algunos polímeros pueden ser usados en más de una categoría como veremos en el capítulo siguiente.

6. Polímeros comerciales

Como dijimos al principio, los polímeros sintéticos pueden clasificarse de una manera general como plásticos, fibras y elastómeros y las características de cada uno se resumen en la Figura 6.1.

En esta sección haremos una breve descripción de algunos de los materiales más comunes en función de su clasificación. Es importante tener en cuenta que muchos polímeros pueden quedar clasificados en más de una categoría dadas sus características particulares.

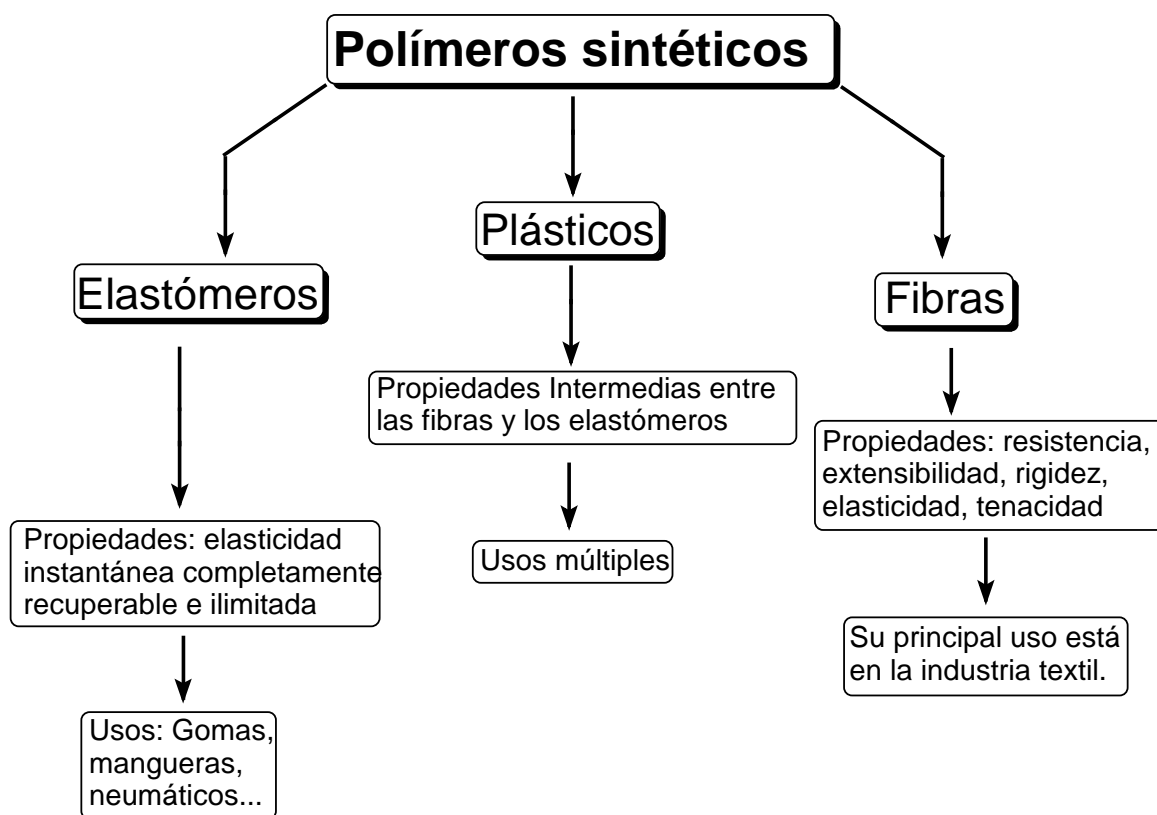


Figura 6.1. Clasificación y propiedades de los polímeros sintéticos.

6.1. Plásticos

Como ya hemos indicado, los plásticos son materiales cuyas propiedades son intermedias entre los elastómeros y las fibras. Estos materiales tienen una infinidad de aplicaciones que se pueden dividir de acuerdo a ellas como:

Plásticos de uso general, también llamados “comodities”, son materiales que se fabrican en grandes cantidades a bajo costo y son empleados en múltiples aplicaciones en la vida diaria como pueden ser recipientes, enseres domésticos, juguetes, etc.

Plásticos de ingeniería, su volumen de producción es menor y su precio mas elevado. Se caracterizan por tener propiedades particulares para aplicaciones específicas. Estos plásticos pueden competir con los materiales metálicos o cerámicos a los que aventajan por su menor densidad y facilidad de procesado. Encuentran mucha aplicación en la industria automotriz.

Plásticos avanzados, son materiales que se diseñan con una constitución molecular definida para satisfacer una aplicación concreta. Estos materiales tienen propiedades excepcionales que los califican como polímeros de vanguardia para el futuro. Entre las propiedades mas relevantes de ellos destacan la biocompatibilidad y la formación de fases cristal líquido.

Algunos ejemplos de plásticos de aplicación industrial y comercial son los siguientes:

Polietileno (PE)

Este polímero se obtiene a partir del etileno. Las dos variedades comerciales mas conocidas de este polímero son el polietileno de baja densidad (LDPE) y el de alta densidad (HDPE). La diferencia en sus propiedades y aplicaciones vienen dadas por el grado de cristalinidad que cada uno puede alcanzar.

El LDPE, que posee una estructura muy ramificada y por ende una baja cristalinidad. Sus principales aplicaciones son la fabricación de bolsas plásticas, tuberías y recubrimiento para cables. Por su parte el polietileno de alta densidad, que posee un mayor cristalinidad debido a su estructura prácticamente lineal, encuentra aplicaciones como tuberías, recipientes, enseres domésticos, aislamiento para cables, juguetes y asientos para uso público, entre otras.

Polipropileno (PP)

El polipropileno se obtiene mediante la polimerización del propileno. Cuando ésta se lleva a cabo por procesos de Ziegler-Natta se obtiene un polímero altamente estereorregular con un contenido de al menos 90% de polímero isotáctico. En términos generales las propiedades del PP son similares a las del HDPE. Se emplea para la elaboración de tubos, fibras para cuerdas, artículos textiles y películas para empaque de alimentos.



Poliestireno (PS)

La polimerización industrial del estireno se lleva a cabo mediante radiales libres con la ayuda de peróxidos. El poliestireno obtenido de esta manera es fundamentalmente atáctico. Existen tres tipos de poliestireno comercial: el poliestireno de alto impacto, empleado por ejemplo, en la fabricación de vasos plásticos desechables, el poliestireno cristal que se emplea en la fabricación de recipientes y el poliestireno expandible (anime) que se usa entre otras cosas como material de empaque.

La copolimerización del estireno con butadieno produce un caucho sintético con propiedades análogas al caucho natural.

Polimetilmetacrilato (PMMA)

El PMMA al igual que otros polímeros vinílicos es un material amorfo y su propiedad más destacada es su excelente transparencia lo que hace que una de sus principales aplicaciones sea como sustituto del vidrio.

Policloruro de vinilo (PVC)

Muchos autores consideran el PVC como el plástico más versátil y su producción es solo superada por la del polietileno. Sus usos abarcan desde la construcción de casas hasta prendas de vestir. Se emplea en productos de calandrado, fabricación de tubería, dispositivos de uso médico, etc, etc.

Politetrafluoroetileno (Teflón)

Este es un material tenaz, flexible y de gran resistencia química y térmica, es además un excelente aislante térmico. Su uso se restringe a aplicaciones técnicas tales como sellantes, aislante eléctrico, recubrimientos inertes y valvulería.

Poliámidas y poliésteres

Estos materiales tienen su principal aplicación en la fabricación de fibras, sin embargo, muchos de ellos debido a su versatilidad, pueden ser usados en la fabricación de piezas de plástico tal como podemos ver en los siguientes ejemplos:

El *nylon-6,6* es un material industrial que se usa en la fabricación de rodamientos y engranajes. En general, los plásticos de poliamida se usan para la fabricación de componentes y partes para automóviles y camiones.

El *polietilén tereftalato (PET)* se emplea en la fabricación de botellas de refresco y películas para envoltorios.

Plásticos termoestables

Las Resinas fenol formaldehído se preparan por una reacción de condensación entre el fenol y el formaldehído que forman polímeros con un grado de entrecruzamiento que puede ser controlado.

Su principal aplicación es la producción de piezas eléctricas de muy diferente uso. Las Resinas urea formaldehído tienen aplicaciones similares a las anteriores y muchas veces se prefieren a las primeras cuando la presentación del material es un factor a considerar.

Las resinas epoxi, los poliuretanos y los poliésteres insaturados, también son materiales plásticos con infinidad de aplicaciones.

6.2. Elastómeros

Los elastómeros son materiales cuya propiedad característica es la de poseer una elasticidad instantánea, completamente recuperable e ilimitada a altas deformaciones. Estos materiales tienen pesos moleculares elevados, poseen una T_g muy baja, lo que les confiere una elevada flexibilidad esquelética.



Las moléculas de estos materiales contienen una moderada concentración de entrecruzamientos, factor responsable, en buena medida, del comportamiento elástico, ya que impide el desplazamiento de las cadenas. La deformación elástica puede observarse cuando se estira y se recoge una banda de goma. El fenómeno a nivel molecular consiste en el “estiramiento” de las cadenas en dirección del esfuerzo, las cuales se retraen una vez que éste deja de aplicarse. Este proceso se muestra esquemáticamente en la Figura 6.2.

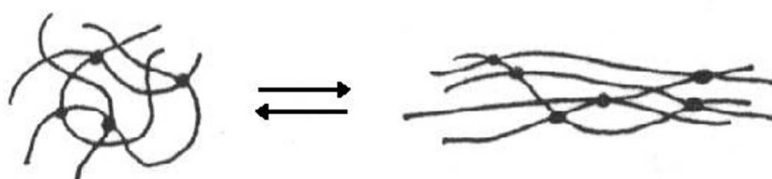


Figura 6.2. Deformación molecular elástica

Los cauchos se clasifican según su origen como naturales y sintéticos y sus principales aplicaciones son su empleo como gomas, mangueras y neumáticos.

Los cauchos son polímeros derivados de dienos y como consecuencia ellos poseen dobles enlaces en la cadena principal. La existencia de estos dobles enlaces se aprovecha para introducir de manera controlada los enganches entre las cadenas a través un proceso conocido como vulcanización. Mediante este proceso, el polímero que tiene unas propiedades muy deficientes se transforma en un caucho resistente, tenaz y elástico. El grado de vulcanización afecta de manera significativa estas propiedades. El proceso de vulcanización se muestra en la Figura 6.3 para el isopreno.

Algunos ejemplos representativos de estos materiales lo constituyen los siguientes cauchos comerciales:

Caucho natural

Es el polímero natural más empleado. Su estructura química es en un 92% cis-1,4-poli(isopreno). Su grado de polimerización es de 5×10^3 y su polidispersidad es elevada.

Caucho natural sintético(SNR)

La obtención del cis-1,4-poli(isopreno) data de cuatro décadas atrás. Su síntesis se mediante polimerización por coordinación con catalizadores Ziegler-Natta o por polimerización aniónica con compuestos alquil litio como el *sec*-BuLi o *n*-BuLi.

Las propiedades del SNR son prácticamente las mismas del caucho natural.

Estireno-butadieno (SBR)

Este caucho es un copolímero al azar de butadieno con estireno y cuya composición es de 7:3 del primero respecto al segundo. La microestructura del polímero depende significativamente del proceso de polimerización. La similitud de este material con el caucho natural es notable y aunque su respuesta a la temperatura es más deficiente que la del caucho natural, posee mejor resistencia ambiental y se procesa con mayor comodidad. Se emplea en la fabricación de neumáticos, zapatería y artículos diversos.

Neopreno

Es un término genérico que se aplica a copolímeros derivados del 2-cloro-1,3-butadieno. La amplia gama de propiedades físicas de esta familia permiten que los neoprenos satisfagan los requisitos de muchas aplicaciones. Se emplea en la fabricación de correas de transmisión, juntas, recubrimientos e implementos de buceo.



6.3. Fibras

Como se describió anteriormente, las fibras son materiales capaces orientarse para formar filamentos largos y delgados como el hilo y que poseen una gran resistencia a lo largo del eje de orientación. A nivel macroscópico la fibra debe ser flexible y homogénea con una relación longitud/diámetro ≥ 100 . Por otra parte las fibras se caracterizan por poseer orden nivel molecular.

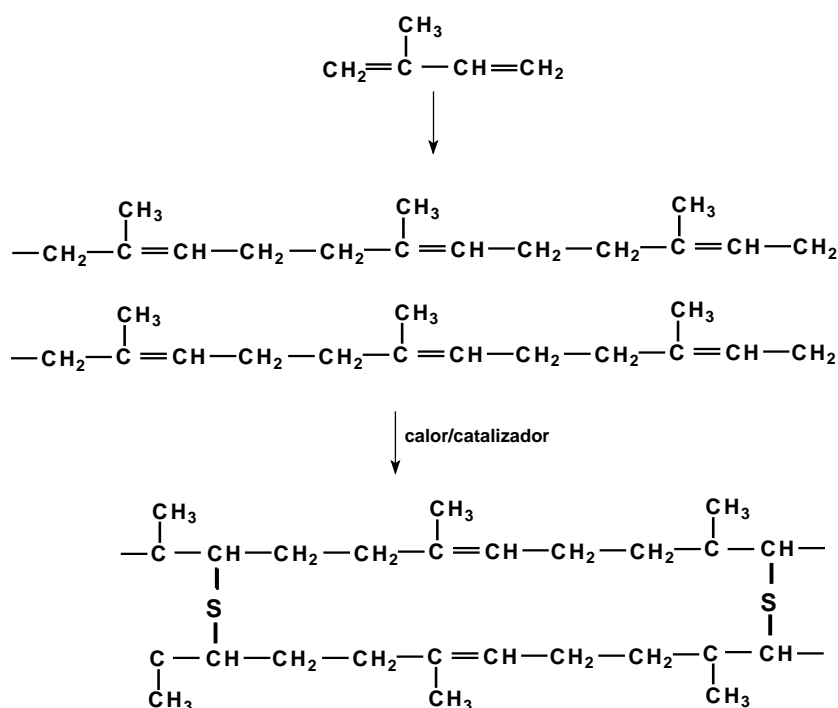


Figura 6.3 proceso de vulcanización del isopreno.

Las características principales de estos materiales son resistencia, extensibilidad, rigidez, elasticidad y tenacidad. Su aplicación mas común se encuentra en la industria textil, sin embargo existen fibras de altas prestaciones que se usan en aplicaciones específicas.

La tecnología de fabricación de fibras es un tema de gran importancia e interés, pero que no podemos tratar aquí, si el lector tiene interés en ello puede consultar las referencias 1, 3 y 4.

En la sección 2.2.1 mencionamos algunos ejemplos representativos referentes a la síntesis y aplicaciones de fibras de poliamidas y poliésteres.

Otro tipo de fibras de gran interés son las siguientes:

Fibras olefínicas o poliolefínicas

Son aquellas formadas por cualquier polímero sintético que contenga al menos 85% en peso de etileno, propileno u otro monómero olefínico. Las fibras olefínicas comerciales más importantes son las de polipropileno y en una extensión menor las de polietileno.

Estos materiales son empleados en la fabricación de enseres domésticos e industriales. Su empleo en prendas de vestir es restringido debido a su baja temperatura de fusión que imposibilita el planchado de las telas de PE y PP.

Fibras acrílicas

Son copolímeros acrílicos cuyo principal componente es el acrilonitrilo. Tiene un comportamiento similar a la lana por lo que frecuentemente se emplea mezclada con ellas.

Poliaramida

Las poliamidas aromáticas que contienen una concentración elevada tanto de grupos aromáticos como amida, se usan para fabricar un tipo de fibras de aplicación técnica y altas prestaciones que reciben el nombre de poliaramidas. La rigidez del grupo fenilén junto con el grupo amida proporciona una constitución muy rígida para las cadenas del polímero (ver Fig. 6.4). Existen varios tipos de poliaramidas comerciales de las cuales, quizá la más conocida de todas es la poli(*p*-fenilén tereftalamida) comercializada por Dupond con el nombre de *kevlar*.

Las poliaramidas forman cristales líquidos nemáticos cuando se encuentran en disoluciones de ácido sulfúrico al 100%, a concentraciones superiores al 10%. El hilado



a partir de esas fases nemáticas permite producir fibras de elevada cristalinidad con las cadenas extendidas.

El proceso preparación de estas fibras de poliaramida se muestra en la Figura 6.4. En comparación con la fibra de vidrio, el *kevlar* tiene una resistencia similar pero con el doble de la rigidez y la mitad de la densidad, sus propiedades mecánicas son comparables al acero, pero si tomamos en cuenta su densidad son muy superiores.

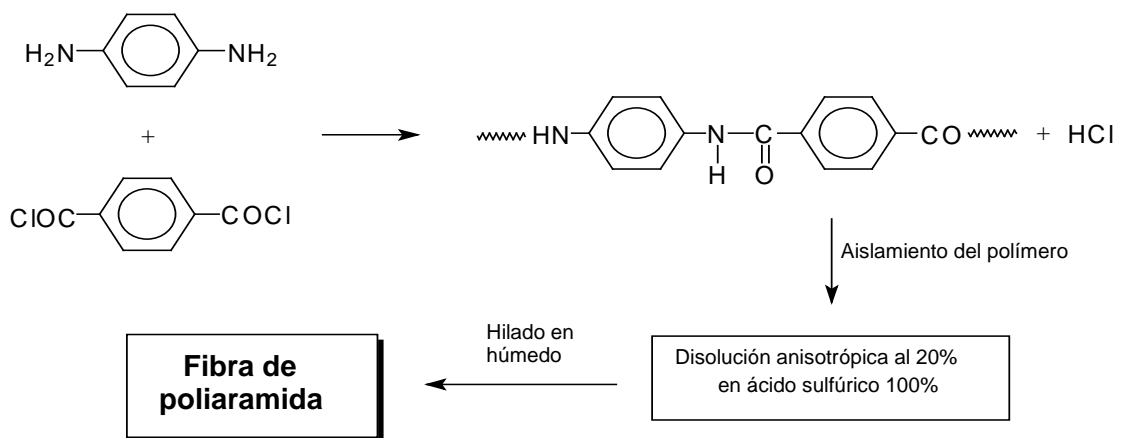


Figura 6.4. Proceso de preparación de fibras de kevlar.

Entre las aplicaciones comerciales que tiene el *kevlar* podemos mencionar cables, paracaídas, chalecos antibalas, bandas para neumáticos, fibras huecas para la purificación de agua de mar, hojas de ventiladores, artículos deportivos y decenas de aplicaciones mas.

7. Bibliografía

1. F.W. Billmeyer, "Ciencia de los Polímeros", 2^{da} Ed. Reverte, Barcelona (1973).
2. G. Odian, "Principles of Polymerization", Mc. Graw Hill inc., New York (1970).
3. S. Muñoz Guerra "Introducción a los Polímeros", Fundación Politécnica de Cataluña, Barcelona (1997).
4. "Enciclopedia de Tecnología Química", Kirk-Othmer Ed., Limusa, México, 1998.
5. I. Katime, "Química Física Macromolecular", Servicio Editorial de la UPV, Bilbao, (1994).
6. I. Katime, "Problemas de Química Física Macromolecular", Servicio Editorial de la UPV, Bilbao, (1994).
7. R.P. Quirk, *J. Chem. Ed.*, 58, 540 (1981).
8. J. Casanovas y C. Alemán "Introducción a la Ciencia de los Materiales" Cálamo Producciones Editoriales, SLU., Barcelona (2002).
9. R.T. Morrison y R.N. Boyd, "Química Orgánica", Cap. 36, 5^a Edición, Fondo Addison Wesley Longman de México, México, (1998).
10. L.G. Wade "Química Orgánica" Cap. 26, 2^a Edición, Prentice-Hall Hispanoamericana S.A., México (1993).
11. S.H. Pine, J.B Hendrickson, D.J. Cram y G.S. Hammond, "Química Orgánica" Cap. 20, 2^a Edición en español, Mc Graw-Hill, México (1988).