POLIMEROS

Dra. Marta Silvia Maier

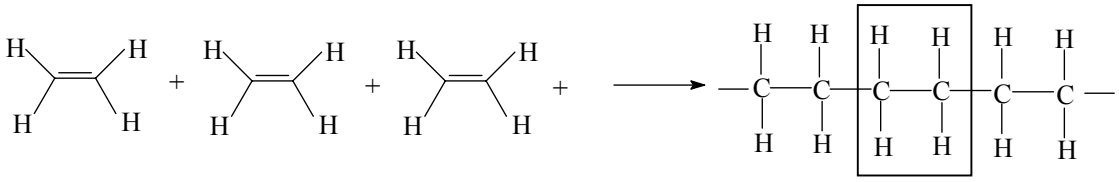
Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA)

Un **polímero** es una molécula muy grande o macromolécula constituída por la unión repetida de muchas unidades pequeñas (**monómeros**) a través de **enlaces covalentes**.

Ejemplos de polímeros de origen natural son las proteínas (seda, enzimas, colágeno), los polisacáridos (almidón, celulosa) y los ácidos nucleicos, los cuales cumplen funciones específicas en los seres vivos.

Dentro de los polímeros sintéticos, el más simple es el **polietileno**, siendo el **etileno** el monómero a partir del cual se forma:

unidad repetitiva



monómeros de etileno polietileno

La unidad estructural que se repite a lo largo de la cadena polimérica se denomina **unidad repetitiva** y la reacción en la cual los monómeros se unen entre sí para formar el polímero se denomina **reacción de polimerización**.

Los polímeros consisten en mezclas de moléculas de distintas longitudes de cadena y por ello se habla del **peso molecular promedio** (PM) de un polímero.

UN POCO DE HISTORIA

Los inicios de la química de los polímeros sintéticos se sitúan a fines del siglo XIX:

- 1844. Louis M. Chardonnet obtiene la primera fibra artificial a partir de la celulosa parcialmente nitrada, de tacto similar a la seda y que se denominó rayón debido a su aspecto brillante.

- 1869. John Hyatt obtiene el celuloide, tomando como base la celulosa nitrada.

- 1914. Durante la Primera Guerra Mundial se empieza a producir caucho sintético debido a las dificultades que tenían los ejércitos para el suministro del caucho natural.

- 1926. El químico alemán Hermann Staudinger demuestra la existencia real de las macromoléculas frente a la hipótesis anterior que postulaba la formación de agregados de moléculas pequeñas a través de uniones intermoleculares (Premio Nobel en 1953).

- 1939-1945. En EEUU, dentro del Rubber Research Program, se desarrolla un sustituto sintético del caucho natural, así como las facilidades para producirlo en grandes cantidades.

- 1950-1960. Karl Ziegler y Giulio Natta desarrollan catalizadores heterogéneos para producir polímeros estereoespecíficos (Premio Nobel en 1963).

Desde la Segunda Guerra Mundial en adelante la industria de los polímeros ha crecido enormemente y si bien en sus comienzos buscó sustituír o imitar polímeros naturales de importancia comercial (el nylon en lugar de la seda; caucho sintético en lugar del natural), posteriormente se abocó al diseño de polímeros con características diferentes y más ventajosas que las de los polímeros naturales.

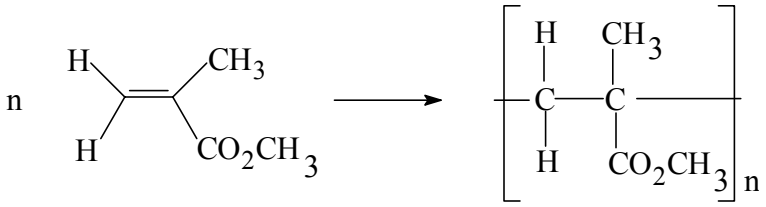
CLASIFICACION DE POLIMEROS

Existen diferentes formas de clasificar a los polímeros:

a) según su **composición**:

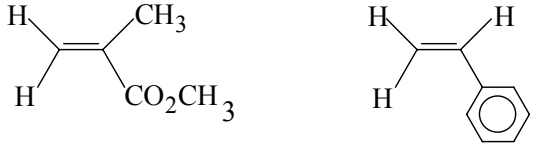
HOMOPOLÍMEROS: formados por una única unidad repetitiva.

Ej. : polimetacrilato de metilo



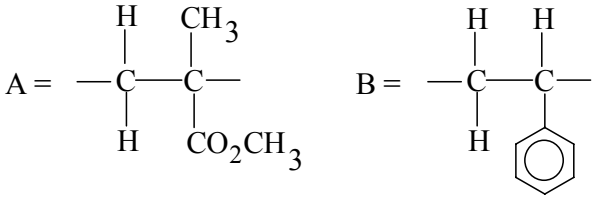
COPOLIMEROS: formados por más de una unidad repetitiva.

Ej. : 2 monómeros:



metacrilato de metilo estireno

unidades repetitivas:



Estas unidades repetitivas pueden distribuírse de distintas maneras a lo largo de la cadena del polímero. Por ejemplo:

- ♦ al azar AABBBABABABBBAAABBBABBABABAB
- ♦ en forma alternada ABABABABABABABABAB
- ♦ en bloque AAAABBBAAAABBBAAAABBB

Los copolímeros presentan propiedades intermedias entre las de los homopolímeros que se formarían a partir de cada tipo de monómero por separado.

b) según su **estructura**

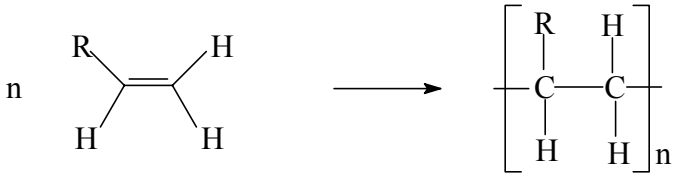
- ♦ lineales: formados por monómeros difuncionales. Ej.: polietileno, poliestireno.
- ♦ ramificados: se requiere el agregado de monómeros trifuncionales, por ejemplo, glicerol.
- ♦ Entrecruzados: Se forma un material compuesto por una molécula tridimensional contínua, toda ella unida por enlaces covalentes (resinas urea-formaldehído y fenol-formaldehído).

c) según la **reacción de polimerización**:

- polimerización por **reacción en cadena** (o **adición**)

Se genera una partícula reactiva (radical, anión o catión) a partir de una molécula de monómero y ésta se adiciona a otro monómero de manera repetitiva.

Ej. : polimerización de monómeros vinílicos:



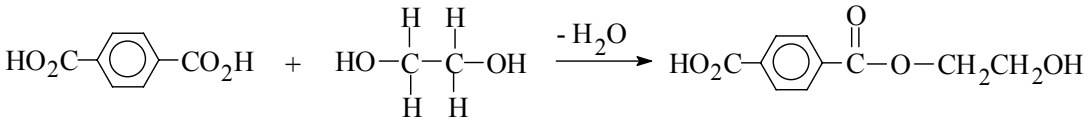
Monómero	**R**	**Polímero**
Etileno	H	polietileno
Estireno	Ph	poliestireno
Cloruro de vinilo	Cl	PVC
Propileno	CH_3	Polipropileno
Acrilonitrilo	CN	Poliacrilonitrilo
Acetato de vinilo	$OCOCH_3$	Acetato de polivinilo
No existe*	OH	Alcohol polivinílico

* El alcohol vinílico no existe como monómero, ya que esta molécula existe en la forma ceto, es decir, como acetaldehído. El alcohol polivinílico se obtiene por hidrólisis del grupo acetato del acetato de polivinilo.

- polimerización por **crecimiento en pasos** (o **condensación**)

Los monómeros que reaccionan tienen un grupo funcional reactivo en cada extremo de la molécula y la unión entre los monómeros requiere la pérdida de una molécula pequeña, normalmente H_2O.

Ej. : reacción de esterificación



Ácido tereftálico etilenglicol

Ejemplos de polímeros de condensación son los poliésteres y las poliamidas, entre otros.

d) según su **comportamiento frente al calor**

- **termoplásticos**: son aquellos que tras ablandarse o fundirse por efecto del calor, recuperan sus propiedades originales luego de enfriarse.
  En general son polímeros lineales, con bajo PF y solubles en disolventes orgánicos.
  Ej. : derivados polietilénicos, poliamidas.

- **termoestables**: son aquellos que luego del calentamiento se convierten en sólidos más rígidos que los polímeros originales. Esta característica se debe normalmente a una polimerización adicional o de entrecruzamiento. Suelen ser insolubles en disolventes orgánicos y se descomponen a altas temperaturas.
  Ej. : baquelita

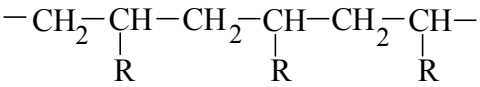
e) según su **área de aplicación**:

plásticos
elastómeros
fibras

acabados de superficie
adhesivos

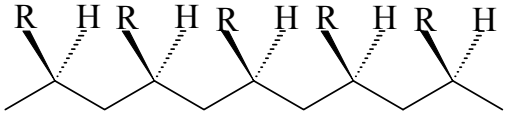
ESTEREOISOMERIA EN POLIMEROS VINILICOS

Los monómeros del tipo $H_2C=CHR$ polimerizan casi exclusivamente de una manera cabeza-cola, ubicando los grupos R separados por grupos $–CH_2-$.

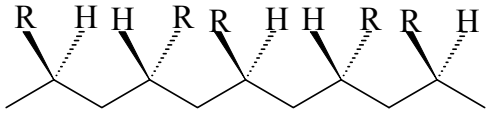


Existen tres ordenamientos posibles del grupo R con respecto al plano del esqueleto carbonado del polímero:

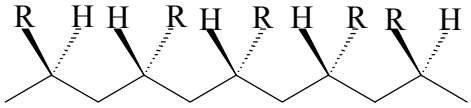
a) **ISOTACTICO**: con todos los grupos R hacia el mismo lado de una cadena extendida.



b) **SINDIOTACTICO**: con los grupos R alternando de uno a otro lado.



c) **ATACTICO**: con los grupos R distribuídos al azar.



Por ejemplo, el polipropileno ($R = CH_3$) atáctico tiene una consistencia similar a la del caucho, mientras que las formas estereoregulares (iso- y sindiotáctico) son plásticos duros, rígidos y altamente cristalinos, ya que la regularidad de sus estructuras permite una distribución muy ordenada de sus moléculas.

El tipo de estereoregularidad se establece en la reacción de polimerización y no es posible convertir un estereoisómero en otro por simple rotación de la cadena polimérica.

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS POLIMEROS

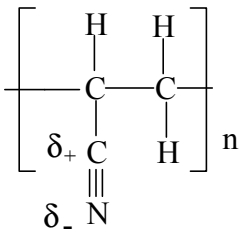
Las propiedades de un polímero están relacionadas con su estructura, es decir, con el tipo de átomos y la disposición de éstos en la macromolécula. Sin embargo, para poder explicar las

propiedades físicas de un polímero hay que tener en cuenta no sólo los enlaces covalentes de su estructura sino también las interacciones o fuerzas intermoleculares (atracciones dipolo-dipolo, uniones por puente de hidrógeno, fuerzas de van der Waals) que mantienen juntas las cadenas poliméricas.

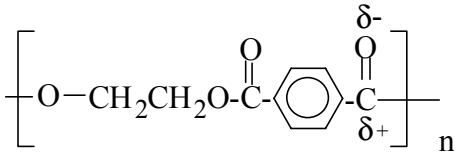
Los polímeros lineales, los que contengan ramificaciones cortas y aquéllos con alta tacticidad podrán disponerse en una red cristalina tridimensional, ya que el buen empaquetamiento de las cadenas poliméricas favorecerá su acercamiento y la acción de fuerzas intermoleculares intensas entre ellas. Por el contrario, cadenas laterales voluminosas y espaciadas irregularmente impiden la cristalinidad.

En todo polímero existen zonas cristalinas y amorfas y el predominio de una zona sobre la otra determinará el grado de grado de cristalinidad del polímero, el cual es un factor importante en la determinación de sus propiedades.

Las fibras sintéticas (poliésteres, poliacrilonitrilos, poliamidas, poliuretanos) se caracterizan por estar formadas por macromoléculas lineales y con grupos polares en su estructura. Son estos grupos los que participan en las intensas atracciones que se generan entre las cadenas poliméricas, manteniéndolas extendidas y evitando el deslizamiento de unas sobre otras. En poliésteres y poliacrilonitrilos las fuerzas intermoleculares son del tipo dipolo-dipolo debidas a los grupos carbonilo y nitrilo, respectivamente:

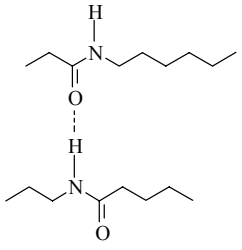


poliacrilonitrilo

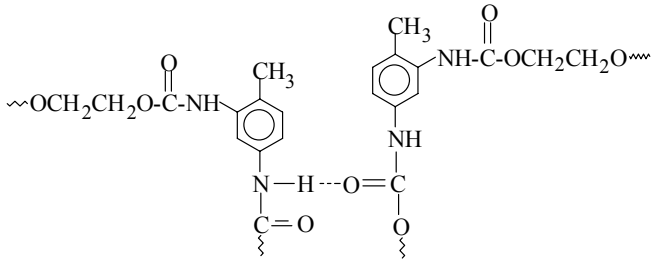


poliéster

En las poliamidas y los poliuretanos, las intensas fuerzas intermoleculares del tipo puente de hidrógeno mantienen unidas las cadenas poliméricas:



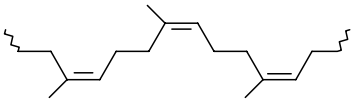
poliamida



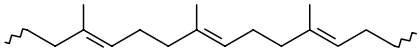
poliuretano

En los polímeros estereoregulares, por ejemplo el polipropileno isotáctico, la disposición regular de los grupos metilo permite que las cadenas poliméricas se empaquen de manera tal que las fuerzas de van der Waals sean suficientes para mantener las cadenas unidas y alineadas.

A diferencia de las fibras sintéticas, los elastómeros como el caucho (*cis*-1,4-polisopreno) no presentan grupos polares en su estructura y las únicas fuerzas intermoleculares que pueden mantener juntas las cadenas poliméricas son las fuerzas de van der Waals. Debido a la presencia de dobles enlaces *cis* en las cadenas, éstas no pueden acercarse lo suficiente como para que se establezcan atracciones intermoleculares fuertes. Esta situación es totalmente diferente en la gutapercha (*trans*-1,4-poisopreno), el estereoisómero *trans* del caucho. La disposición *trans* de los dobles enlaces en la cadenas poliméricas permite que éstas se dispongan en zigzag y se acerquen para dar un producto cristalino:



cis-1,4-poliisopreno (caucho)
elástico



trans-1,4-poliisopreno (gutapercha)
cristalino

El calentamiento de los polímeros mencionados anteriormente romperá las fuerzas que mantienen unidas las cadenas poliméricas, permitiendo el deslizamiento de éstas y por consiguiente el ablandamiento del polímero. Esta es una característica de los polímeros termoplásticos, los cuales pueden ser moldeados al calentarlos. Las resinas o polímeros entrecruzados, en cambio, están formados por una única molécula gigante con uniones covalentes exclusivamente. El calentamiento de este tipo de polímeros (termoestables) no conduce al ablandamiento sino a la formación de más entrecruzamientos (nuevos enlaces covalentes) y finalmente a altas temperaturas a la degradación del polímero.

La acción de un solvente sobre un polímero dependerá de la estructura de éste y de las características del solvente. Serán solventes apropiados para disolver un polímero termoplástico aquéllos que puedan formar fuertes enlaces secundarios (dipolo-dipolo, puente de hidrógeno y van der Waals) con las cadenas del polímero, reemplazando las fuerzas de atracción entre éstas. De esta manera, solventes polares tenderán a disolver polímeros polares, mientras que los no polares se disolverán en solventes no polares. Por ejemplo, el alcohol polivinílico es soluble en agua y el poliestireno en tolueno.

La solubilidad de un polímero en un solvente y a una temperatura dada disminuirá con el aumento del peso molecular promedio del polímero.

Los polímeros entrecruzados (termoestables) no son solubles, ya que un solvente no puede reemplazar enlaces covalentes en el polímero. Estos polímeros, en cambio, pueden hincharse por acción de un solvente. El aumento de volumen del polímero es una medida del grado de entrecruzamiento de éste. Esta relación es inversa, ya que a menor entrecruzamiento, mayor aumento de volumen.

REACCIONES DE POLIMERIZACION

POLIMERIZACION POR REACCION EN CADENA (ADICION)

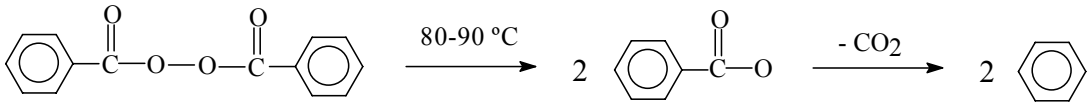
En este tipo de polimerización se genera una especie reactiva a partir del monómero, la cual participa en una reacción que la consume y que a su vez genera otra especie similar, de modo que cada reacción depende de la formación de una especie reactiva en la reacción anterior, por lo cual esta reacción también se denomina reacción en cadena. Las especies reactivas pueden ser **radicales**, **cationes** o **aniones**.

Los polímeros de adición así formados tienen pesos moleculares superiores a 100.000.

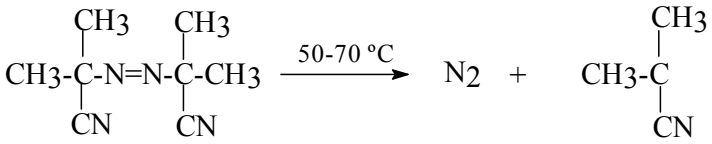
Polimerización por radicales

Para generar un radical a partir de un monómero se requiere el agregado de un iniciador, es decir, de una molécula que genere radicales en condiciones suaves (temperatura < 100 ºC, luz ultravioleta). De otro modo, se necesitarían temperaturas muy elevadas o irradiación con luz de onda corta para general un radical a partir de un monómero vinílico.

Reacción de iniciación:



peróxido de benzoílo

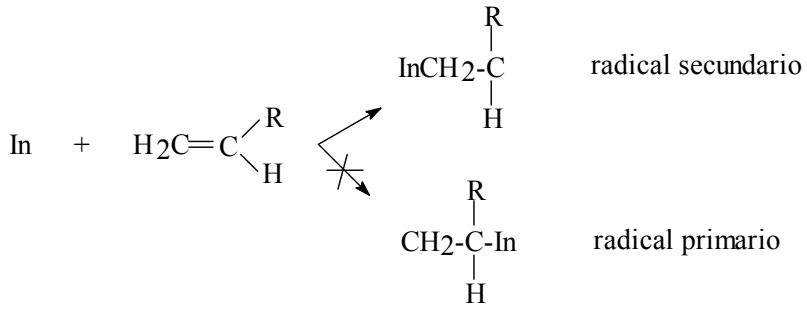


azoisobutironitrilo (AIBN)

En general: $In_2 \longrightarrow 2\ In$

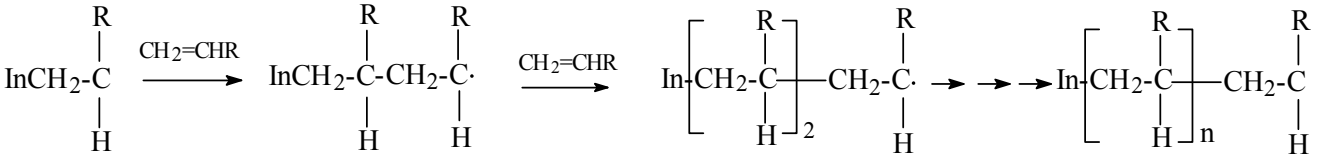
Reacción de propagación:

El radical formado a partir del iniciador se adiciona al doble enlace del monómero generando un nuevo radical. En monómeros de tipo vinílicos asimétricos ($RCH=CH_2$), el iniciador se une al carbono menos sustituído del alqueno para dar el radical más sustituído (el más estable):



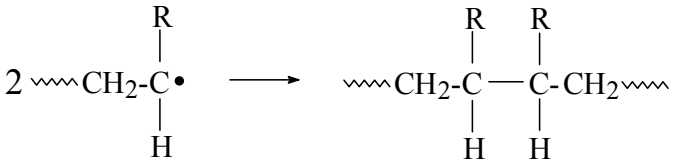
R = Cl (cloruro de vinilo), CN (acrilonitrilo), Ph (estireno), CH_3 (propeno).

A continuación se producen una serie de reacciones de adiciones cabeza-cola:



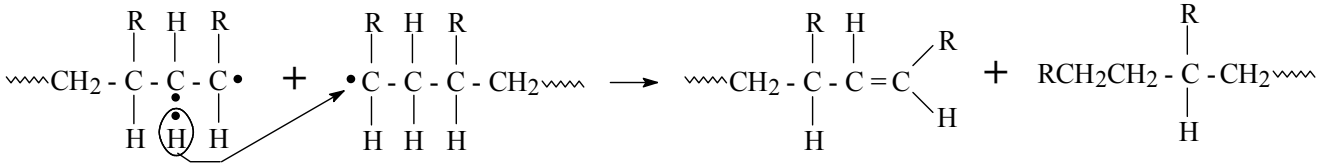
Reacciones de terminación:

- Por combinación o acoplamiento de dos oligoradicales:



- Por desproporción de dos radicales:

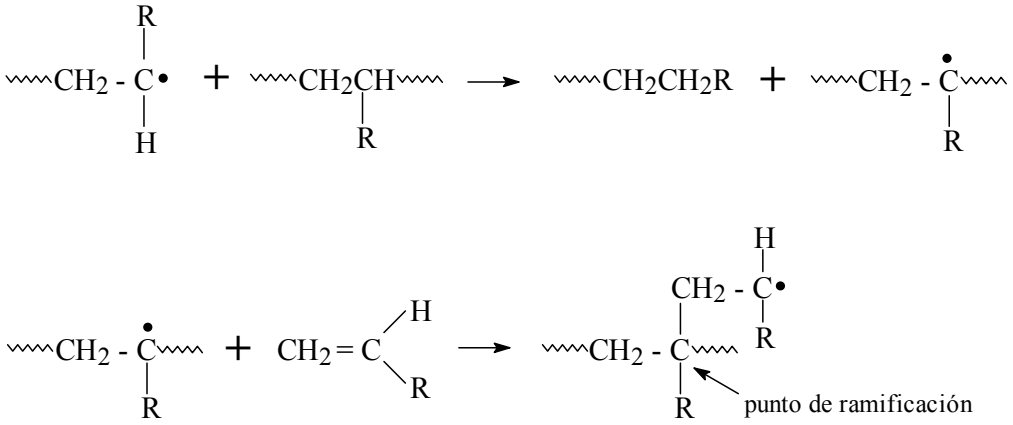
Se transfiere un átomo de hidrógeno de un radical polimérico a otro, obteniéndose un polímero saturado y otro polímero insaturado en un extremo:



En general, predomina la terminación por combinación. Cuando los grupos sustituyentes R son voluminosos, aumenta la desproporción.

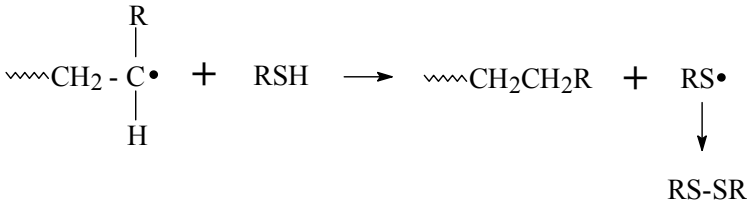
- Por transferencia de cadena:

Es la reacción de un radical polimérico con una molécula (monómero, solvente (por ej. Cl_4C), un agente de transferencia) o con otro radical polimérico por transferencia de un átomo de hidrógeno:

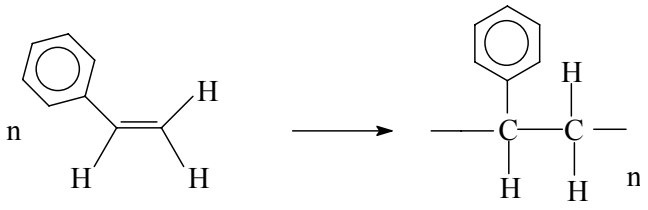


Por ejemplo, el polietileno de baja densidad (0,92 g/cm^3) obtenido a alta presión (200 atmósferas) y temperaturas cercanas a los 200 ºC, utilizando peróxidos como iniciadores, posee una estructura ramificada, poco cristalina. Se estima que presenta un 43% de cristalinidad. Sus cadenas poliméricas poseen alrededor de 25.000 unidades y debido a su elasticidad, tenacidad y gran resistencia al impacto se utiliza para fabricar bolsas de plástico y como material de empaque. El polietileno de alta densidad (0,97 g/cm^3) presenta un 76% de cristalinidad y un punto de fusión más elevado (130 ºC) que el de baja densidad, lo que permite su esterilización térmica.

Las reacciones de transferencia de cadena se pueden utilizar para controlar el PM del polímero. Por ejemplo, utilizando tioles:



Otro ejemplo de polimerización por radicales libres es la del estireno. Este monómero se polimeriza fácilmente utilizando peróxido de benzoílo como iniciador. El producto, poliestireno, tiene un PM promedio de 1 a 3 millonesy es un polímero amorfo y termoplástico:

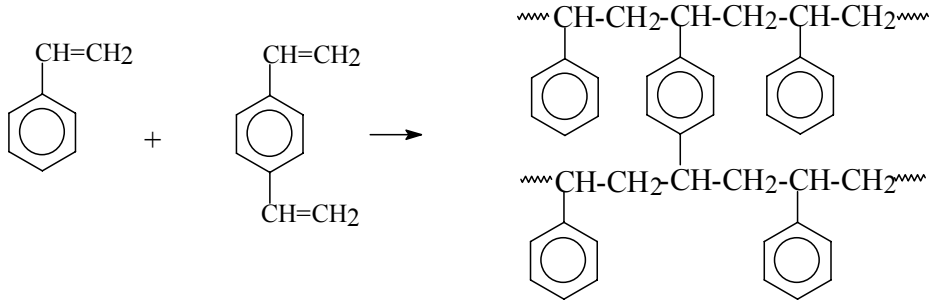


Modificaciones del poliestireno:

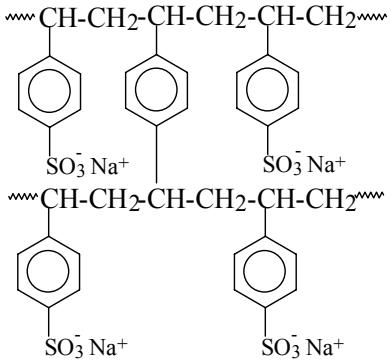
- Si se agrega un hidrocarburo de bajo PE (pentano) el poliestireno se expande y forma una espuma (ESTIROFOAM).

Usos: como material aislante, en empaques para huevos, vasos para bebidas calientes.

- Se puede aumentar la rigidez del poliestireno introduciendo enlaces cruzados por agregado de pequenas cantidades de p-divinilbenceno (un monómero tetrafuncional):

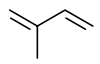


Es un polímero más rígido y menos soluble en solventes orgánicos que el poliestireno. Por sulfonación se puede convertir en una resina intercambiadora de cationes:

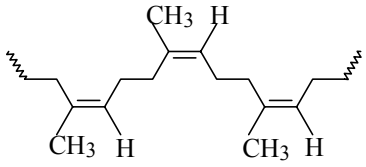


El CAUCHO

El caucho natural se obtiene comercialmente a partir de la savia lechosa (látex) del árbol del caucho. Es un polímero del isopreno (2-metil-1,3-butadieno) y es prácticamente el único polímero constituído por un hidrocarburo, que se encuentra en la naturaleza. Presenta todas las dobles uniones *cis*.

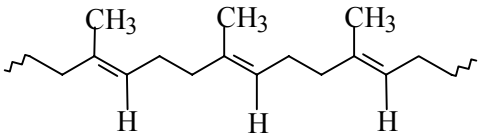


isopreno



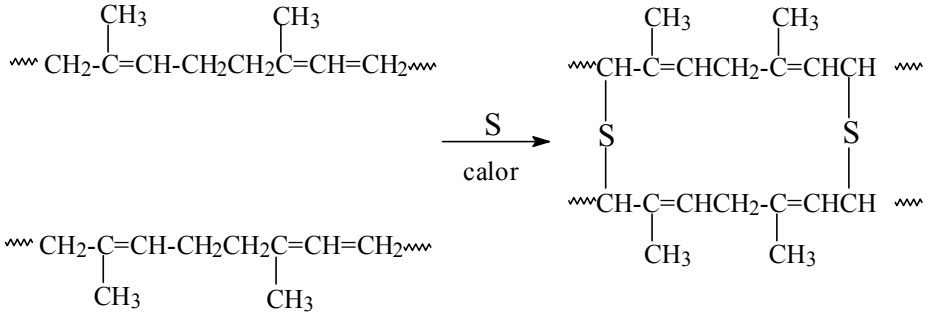
La propiedad más significativa del caucho es su elasticidad, ya que puede estirarse hasta varias veces su longitud inicial. Esta elasticidad es debida a la gran flexibilidad de las largas cadenas poliisoprénicas (hasta 5000 unidades), las cuales, unidas entre sí a través de fuerzas de van der Waals, apenas ofrecen resistencia, ya que se deslizan unas sobre otras.

El estereoisómero totalmente *trans* se encuentra en la naturaleza en forma de gutapercha: es altamente cristalino y no tiene elasticidad:



El caucho natural tiene un PM de 1.000.000, lo cual corresponde a 15.000 monómeros de isopreno por cada molécula de caucho.

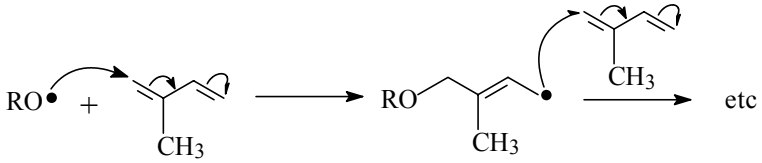
En 1848, Charles Goodyear descubrió que estas largas cadenas poliméricas se podían entrecruzar con azufre (3 – 8 % como máximo) formándose puentes sulfuro entre las cadenas, evitándose su deslizamiento. Este proceso se llama vulcanización.



El caucho vulcanizado, no sólo sigue recuperando rápidamente su forma original sino que además se convierte en un polímero muy resistente a la abrasión, no se ablanda con el calor y es insoluble en disolventes orgánicos. Si la proporción de azufre se aumenta en 30-50 % se obtiene un polímero rígido, duro y frágil que se denomina ebonita y que se utiliza en la construcción de instrumentos musicales.

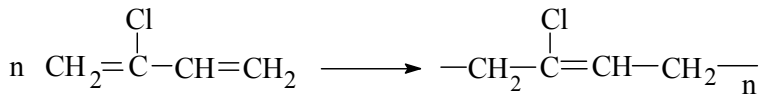
Caucho sintético

Se obtiene por una reacción de adición 1,4 a un 1,3-dieno, por ejemplo el isopreno:



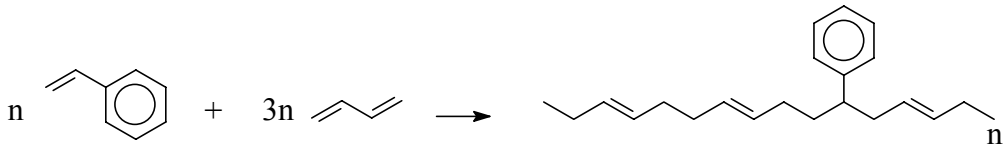
El poliisopreno obtenido por polimerización por radicales libres es una mezcla de los estereoisómeros *cis* y *trans* y presenta propiedades inferiores a las del caucho natural.

El policloropreno (Neoprén, Duprén) fue el primer sustituto del caucho con éxito comercial en los EEUU:



El policloropreno es superior al caucho natural en su resistencia a aceites, naftas y otros disolventes orgánicos.

El caucho sintético comercial que se produce en mayor escala es un copolímero formado por 25% de estireno y 75% de 1,3-butadieno, llamado SBR (styrene-butadiene rubber: caucho de estireno-butadieno):



Contrariamente al caucho natural, los dobles enlaces de este polímero tienen una geometría E. Casi 2/3 partes del SBR se utilizan en la fabricación de cubiertas. Su producción anual duplica a la del caucho natural.

POLIMERIZACION IONICA

La reacción de polimerización en cadena puede proceder con iones en lugar de radicales libres como partículas propagadoras de la cadena polimérica. Estas pueden ser cationes o aniones, dependiendo del iniciador que se emplee.

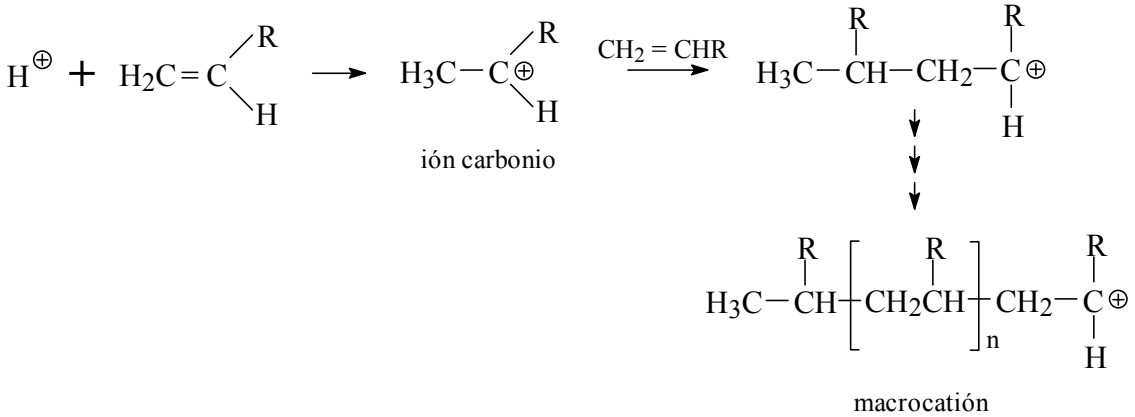
Polimerización catiónica

Los iniciadores son ácidos (H_2SO_4, $KHSO_4$) o complejos de ácidos de Lewis y agua o alcohol como cotalizador. Un sistema muy usado es BF_3/ROH:

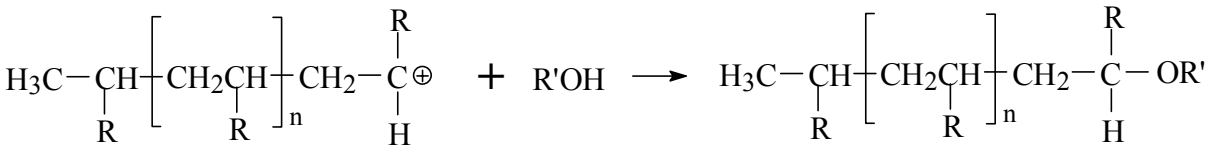


El protón del ácido conjugado actúa como catión iniciador.

En el primer paso de la reacción de propagación se forma el carbocatión más estable, al cual se van uniendo los monómeros:



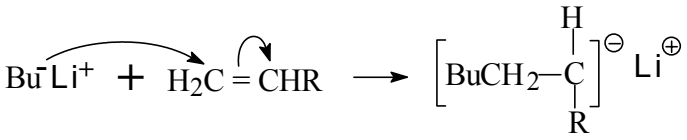
La reacción de terminación ocurre por agregado de compuestos polares, por ejemplo, alcoholes o agua, los cuales reaccionan con el macrocatión para dar un polímero neutro:



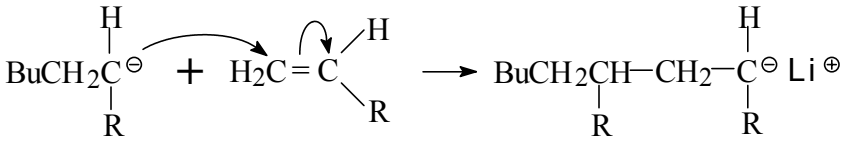
La polimerización catiónica procede muy rápidamente a bajas temperaturas. Por ejemplo, la polimerización del isobutileno ($CH_2=C(CH_3)_2$) se lleva a cabo comercialmente a – 65ºC.

Polimerización aniónica

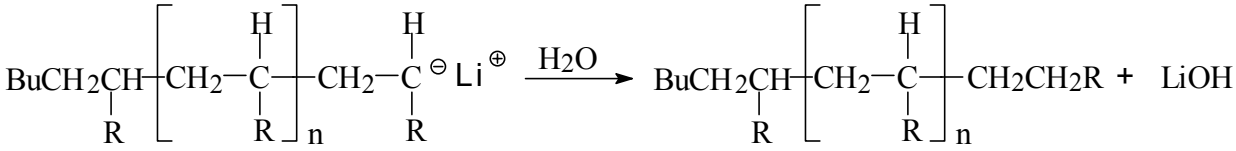
Se inicia por adición de un anión al doble enlace del monómero. Como aniones iniciadores se utilizan HO^-, NH_2^- y carbaniones de compuestos organometálicos como butillitio (BuLi: $CH_3CH_2CH_2CH_2^-Li^+$):



El extremo aniónico de la cadena la propaga agregando otra molécula de monómero:



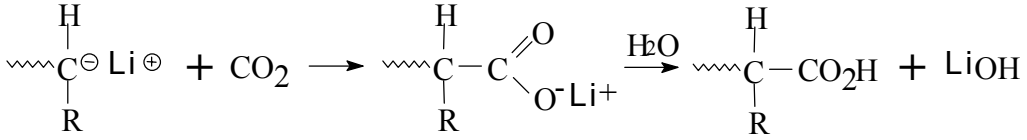
En ausencia de impurezas las cadenas siguen creciendo hasta que se termina el monómero. El extremo aniónico es perfectamente estable y el tamaño de las cadenas aumentará por agregado de más monómero. Por esta razón estos materiales fueron llamados polímeros vivientes. Impurezas dadoras de protón (agua o ácidos) terminan la cadena:



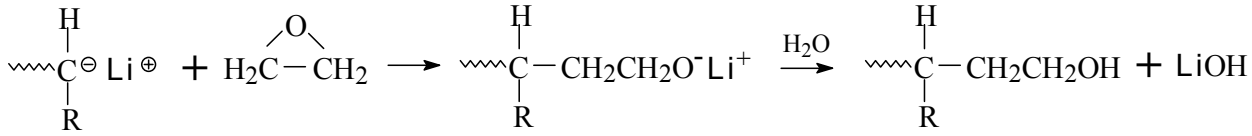
La polimerización aniónica tiene consecuencias prácticas importantes:

Copolimerización en bloque: si se introduce un segundo monómero después de que se haya terminado la carga inicial del primero, las cadenas aniónicas continúan la polimerización con el segundo, dando un copolímero en bloque.

Flexibilidad sintética: permite la introducción de una amplia variedad de grupos terminales. Por ejemplo, burbujeando CO_2 a través de un batch de cadenas aniónicas y por posterior exposición al H_2O se obtiene un polímero terminado en grupos carboxilo:



En forma similar, si se agrega óxido de etileno, se obtienen cadenas terminadas en grupos hidroxilo:

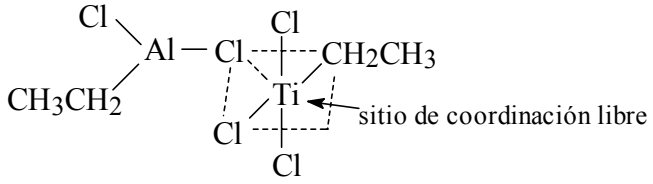


¿Qué monómeros pueden polimerizarse por este mecanismo?

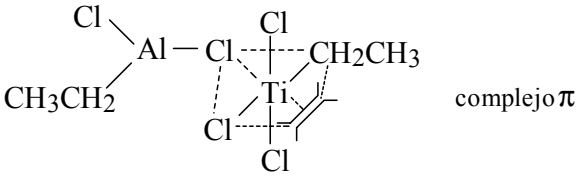
Aquéllos que presentan sustituyentes atractores de electrones: CH2=CHR con R = CN, fenilo, carbonilo.

POLIMERIZACION HETEROGENEA ESTEREOESPECIFICA

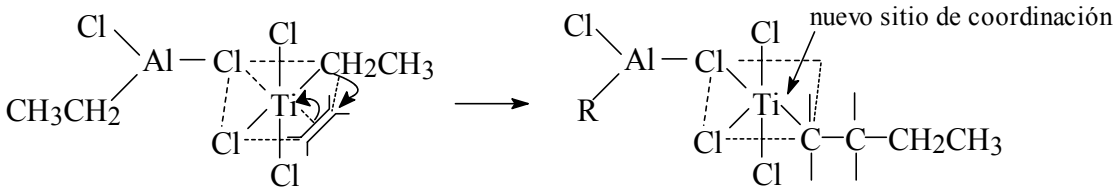
Se denomina también polimerización por coordinación. Utiliza como catalizadores complejos de halogenuros de metales de transición con compuestos organometálicos, por ejemplo, $Al(CH_2CH_3)_3 – TiCl_4$. En este complejo, el titanio posee un sitio de coordinación libre:



En el primer paso de la polimerización se forma un complejo π entre el monómero y el titanio en el sitio de coordinación libre del mismo:



Se produce una adición nucleofílica del grupo orgánico del compuesto organometálico y se regenera así el sitio de coordinación libre del metal para acoplar la siguiente molécula de monómero:



La polimerización resulta ser así una inserción de moléculas de monómero en el enlace entre el metal y la cadena polimérica en crecimiento.

A diferencia de las polimerizaciones radicalaria e iónica (catiónica y aniónica) en las cuales el iniciador transfiere su función (radical o especie cargada) a la cadena en crecimiento, en la polimerización por coordinación cada paso de crecimiento regenera la capacidad de coordinación del complejo del metal. La polimerización termina por agregado de sustancias como agua, metanol, aminas, ácidos, las cuales destruyen la unión de la cadena polimérica con el metal.

Ventajas:

Las condiciones de reacción son muy suaves, a preión atmosférica y a bajas temperaturas (-70 ºC).

Origina moléculas lineales. Por ejemplo, polietileno de alta densidad, el cual tiene un alto grado de cristalinidad, lo cual resulta en un polietileno de mayor punto de fusión y con una resistencia mecánica mucho mayor.

Permite un control esteroquímico de la reacción. Por ejemplo, en la obtención de polipropileno isotáctico, altamente cristalino. Se usa en decoración de interiores, cajas de baterías de autos, empaques, pasto sintético, sillas.

POLIMERIZACION POR CRECIMIENTO EN PASOS (CONDENSACION)

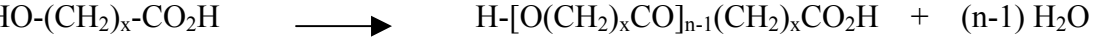
Los monómeros que reaccionan tienen un grupo funcional reactivo en cada extremo de la molécula y la unión entre los monómeros requiere la pérdida de una molécula pequeña, normalmente agua.

Son reacciones de equilibrio que requieren la separación de los productos secundarios (H_2O, HCl, alcohol). Los pesos moleculares promedio no llegan a 100.000 y cada cadena crece a una velocidad relativamente baja.

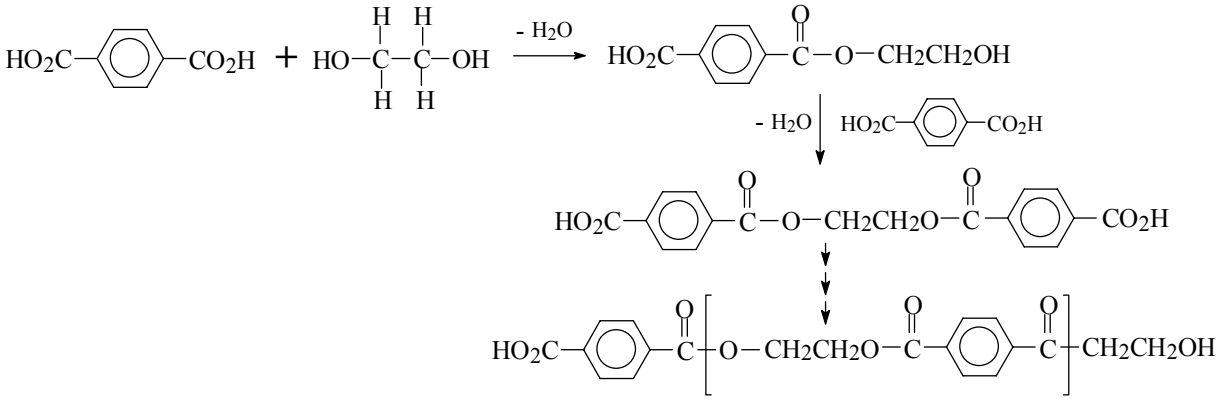
Ejemplos de polímeros sintetizados por este mecanismo son poliésteres, poliamidas, poliuretanos, resinas urea-formaldehído.

POLIESTERES

Se obtienen por autocondensación de un ácido hidroxicarboxílico:



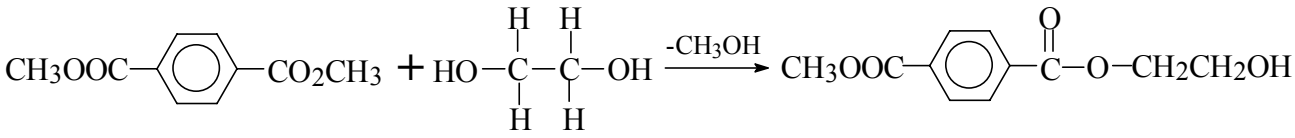
o por condensación de diácidos con dioles:



Poliester Dacrón

En general, se usa ácido como catalizador y un solvente de alto punto de ebullición (tolueno por ejemplo) para formar un azeótropo con el H_2O e ir destilándola. Si en lugar de un diol se usa un triol (glicerol), la polimerización da un polímero entrecruzado.

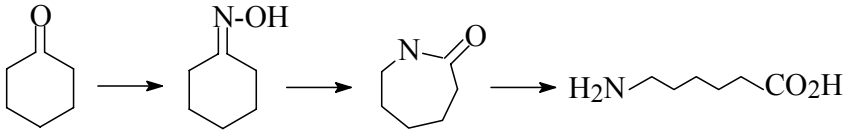
También se puede sintetizar un poliéster por transesterificación de un diéster de un alcohol volátil (metanol, etanol) con un diol o un triol. El alcohol liberado se destila contínuamente:

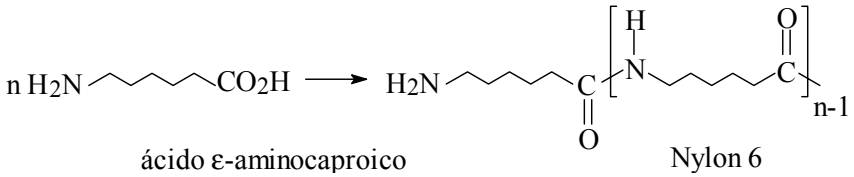


POLIAMIDAS

Las poliamidas, también llamadas nylon, poseen una gran variedad de estructuras. Se obtienen por métodos análogos a los poliésteres.

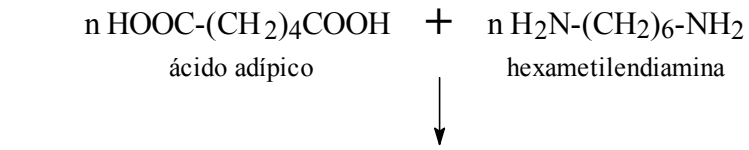
Nylon 6





ácido ε-aminocaproico Nylon 6

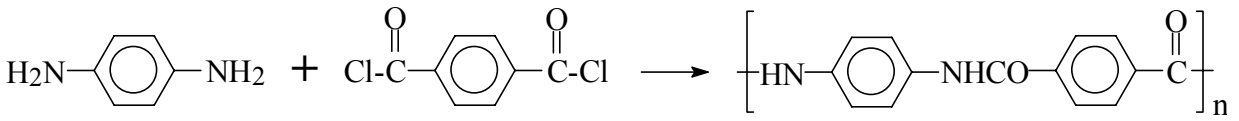
Nylon 6,6



Nylon 6,6

AROAMIDAS

Las poliamidas aromáticas, llamadas aroamidas, presentan propiedades especiales de resistencia al calor y baja inflamabilidad. La más conocida es la llamada Kevlar:



p-fenilendiamina cloruro de tereftaílo Kevlar

Debido a los anillos aromáticos, este tipo de poliamida tiene una estructura más rígida que el nylon. Se utiliza en lugar del acero, ya que una fibra Kevlar es 5 veces más fuerte que una fibra de acero del mismo peso. Se utiliza también en la construcción de barcos y en la fabricación de chalecos antibala.

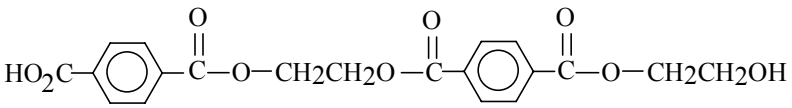
El polímero Nomex tiene una estructura semejante a Kevlar pero con monómeros con sustitución meta en lugar de para. Se utiliza en la fabricación de ropa resistente (trajes de bomberos, de pilotos de carrera), como material antiinflamable en la construcción, como material de relleno de partes internas y externas de aviones, helicópteros y vehículos espaciales.

POLIMEROS DEGRADABLES

El gran uso de los polímeros ha contribuído al problema de la contaminación.

¿Qué se hace con estos materiales una vez que ya no se utilizan?

Una solución a este problema puede ser la **incineración**, pero ésta puede liberar sustancias tóxicas al medio ambiente. Otra solución es el **reciclado**. Por ejemplo, el polietilentereftalato (PETE):



(usado en la fabricación de botellas blandas para bebidas)

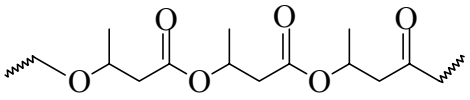


reciclado

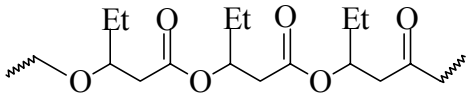
fibra poliéster (alfombras, tapicería de muebles)

Otro ejemplo es el del polietileno de alta densidad que se utiliza en los envases de leche y que puede ser reciclado para fabricar tablones de plástico.

Una tercer solución al problema de la contaminación consiste en desarrollar polímeros que se degraden en el ambiente. Recientemente se han desarrollado biopolímeros naturales para utilizarlos en la fabricación de recipientes de plástico. Por ejemplo, polihidroxibutirato (PHB) y poli-(3-hidroxivaleriato) (PHV):



PHB



PHV

Estos poliésteres de origen natural son producidos por una bacteria. El PHB presenta propiedades físicas iguales al polipropileno.

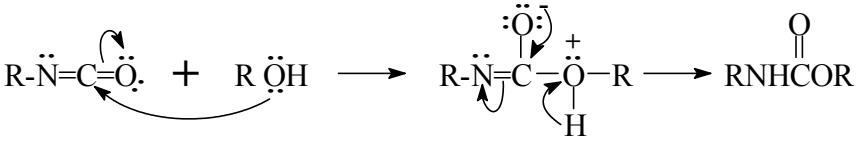
POLIURETANOS

Un uretano (también llamado carbamato) es un grupo funcional que es simultáneamente un éster y una amida:

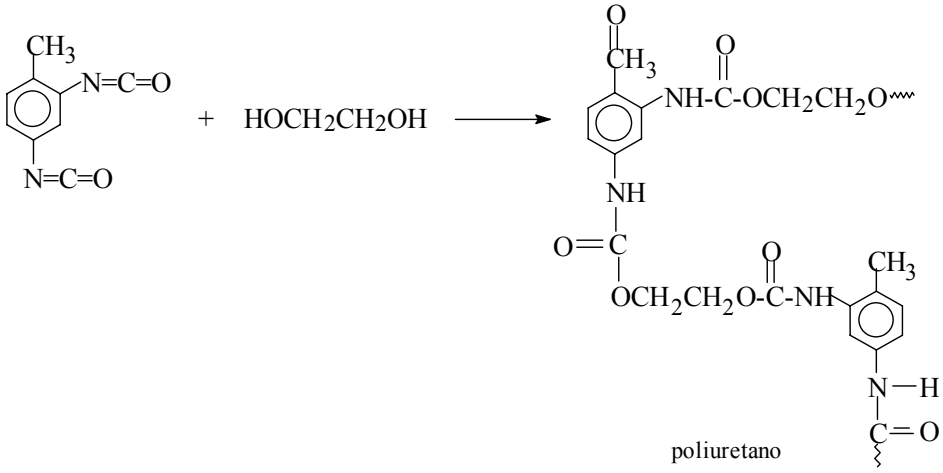
$$RNHCO_2R'$$

Los uretanos se ontienen a partir de isocianatos y alcoholes:

La reacción es un ejemplo de una reacción de adición nucleofílica al carbonilo:



Los poliuretanos se obtienen a partir de diisocianatos y dioles:

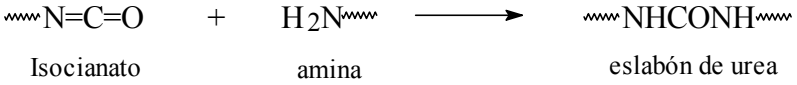


poliuretano

Para obtener una espuma de poliuretano, la polimerización debe realizarse en presencia de una pequeña cantidad de agua. El agua reacciona con el grupo isocianato del monómero o del polímero en crecimiento produciendo un ácido carbámico, el cual pierde CO_2 en forma espontánea, lo cual genera burbujas a medida que se forma el polímero:



La cantidad de CO_2 que se forma y que va a determinar la densidad de la espuma puede controlarse con la cantidad de agua que se agrega. La amina que se forma también puede reaccionar con los grupos isocianato y formar una urea, la cual puede formar a su vez un enlace cruzado entre las moléculas del polímero:



Aplicaciones de poliuretanos:

- fibras elásticas para trajes de baño (Spandex, Lycra, poliuretanos con pocos enlaces cruzados)
- espumas de poliuretano (muebles, colchones, asientos de autos, hieleras)
- recubrimientos resistentes (pinturas y barnices, poliuretanos con enlaces cruzados)

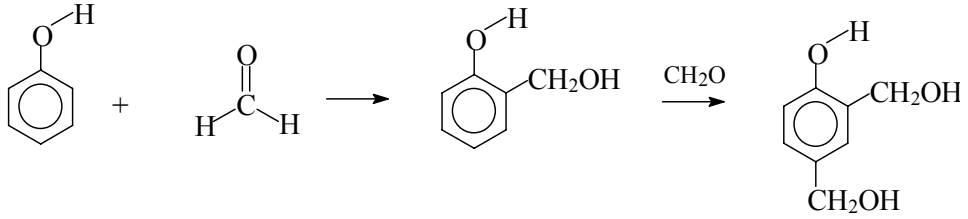
BAQUELITA

Es el polímero sintético más antiguo y fue descubierto por Baeckeland en 1907. Se prepara a partir de fenol y formaldehído. Presenta un gran número de enlaces entrecruzados y con grupos metileno en posiciones orto y para al grupo hidroxilo fenólico.

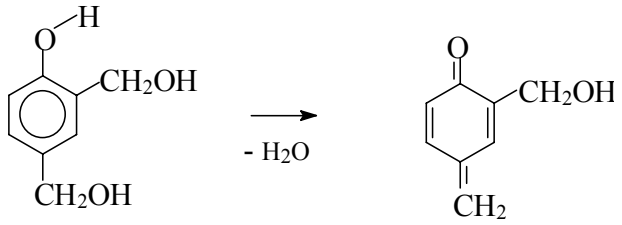
La baquelita es un polímero termoestable, es decir, cuando se calienta se forman más enlaces cruzados, lo que produce mayor endurecimiento de este material resistente a la fusión. Este proceso es irreversible.

Mecanismo de acción

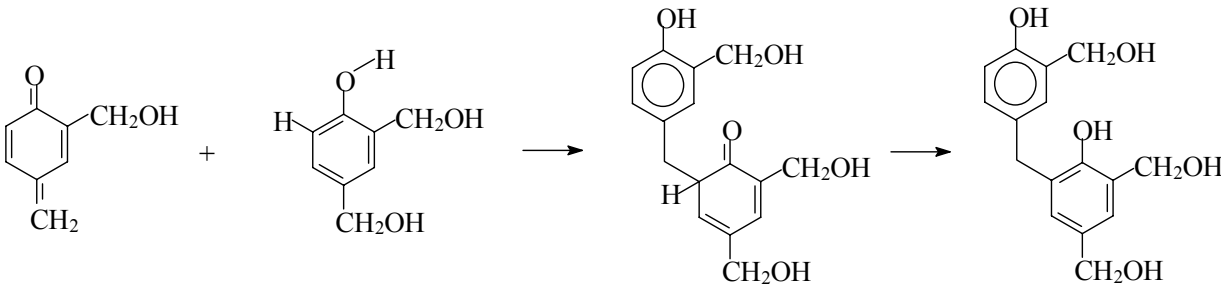
El primer paso es la sustitución electrofílica del fenol por el formaldehído en posiciones *orto* y *para*:



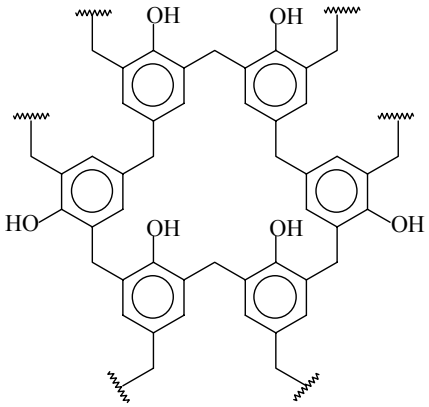
En una segunda etapa, una parte del fenol hidroximetilado pierde H_2O intramolecularmente:



En un tercer paso ocurre una reacción de adición con una molécula de fenol:

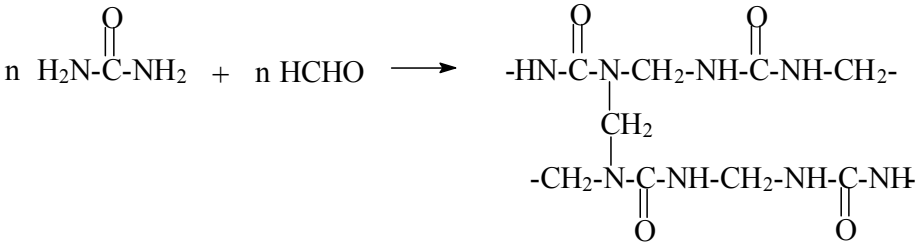


La repetición sucesiva de los pasos 2 y 3 conduce a un compuesto de alto peso molecular, con muchas uniones covalentes transversales y, por consiguiente, con una estructura rígida:



RESINAS UREA-FORMALDEHIDO

La urea y el formaldehído también forman un polímero de importancia comercial, el cual se utiliza para materiales moldeados (partes eléctricas y utensilios de cocina), para láminas, como Fórmica, como adhesivo de aglomerado de madera y en espumas:



ADITIVOS AGREGADOS A POLIMEROS

AGENTES DE REFUERZO: incrementan las propiedades estructurales del polímero, tales como dureza, fuerza y retención de estas propiedades a mayor temperatura. Ej.: fibra de vidrio en nylon, polipropileno.

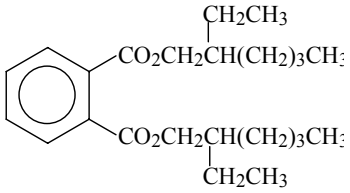
FILLERS: son materiales particulados cuya función es extender el polímero y reducir su costo. Ej.: $CaCO_3$, mica, asbestos (incrementan además la resistencia al calor).

ESTABILIZANTES: son compuestos que inhiben la degradación del polímero por exposición a la radiación ultravioleta o al oxígeno, o a altas temperaturas durante operaciones de procesamiento. Ej.: óxidos metálicos, los cuales reaccionan por ejemplo con el HCl proveniente de la degradación térmica del PVC. Antioxidantes (compuestos que capturan radicales libres) se agregan en cauchos sintéticos para evitar la reacción de dobles enlaces en el polímero con O_2 u O_3.

PIGMENTOS: son sólidos finamente divididos que se agregan para colorear plásticos. Si el polímero es transparente le impartirán opacidad. Ej.: TiO_2, $CaCO_3$ (también utilizado como filler), carbón.

COLORANTES: son compuestos coloreados que se unen a través de fuerzas intermoleculares intensas con grupos polares del polímero o reaccionan para formar enlaces covalentes con grupos funcionales en el polímero.

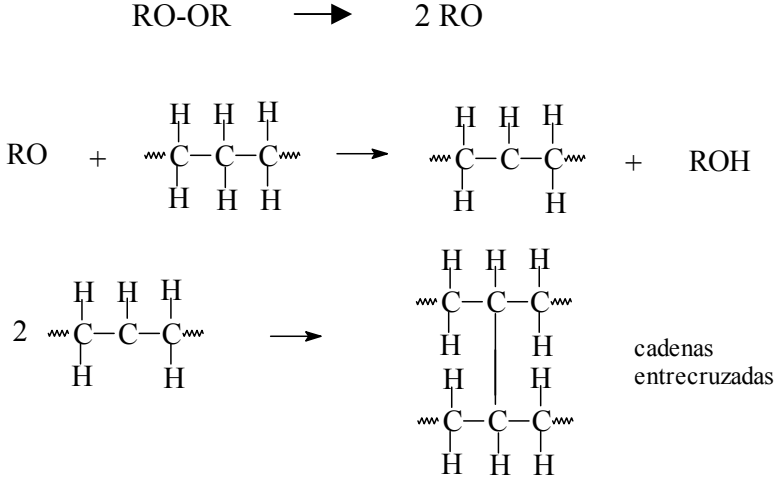
PLASTIFICANTES: son compuestos orgánicos de bajo peso molecular que reducen la rigidez del polímero. Un plastificante forma uniones intermoleculares con las moléculas del polímero separándolas, proveyendo a las cadenas poliméricas de mayor espacio para moverse, dando como resultado una másа más fácilmente deformable.
El polímero más comúnmente plastificado es el PVC, siendo un plastificante típico de PVC el ftalato de dioctilo, el diéster del ácido ftálico y el 2-etilhexanol:



El PVC no plastificado es un material rígido usado para cañerías, marcos de ventanas, etc. Las propiedades del PVC plastificado dependen del contenido de plastificante. PVC plastificado se usa en materiales de tapizado, cobertura de alambres y cables, cortinas de duchas y film de embalaje.

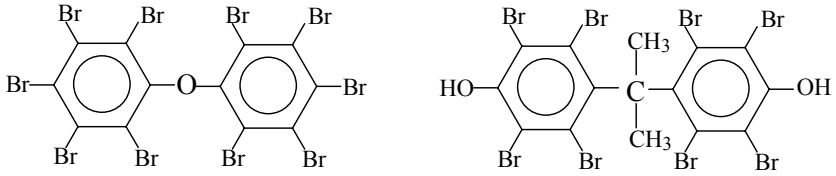
AGENTES DE CURADO: son aditivos cuya función es producir un polímero entrecruzado, termoestable a partir de un polímero inicialmente lineal o ramificado. Un monómero vinílico como el estireno y un iniciador de radicales libres se disuelven en un poliéster insaturado de bajo peso molecular y lo entrecruzan por un mecanismo de adición que involucra a los dobles enlaces del poliéster. Peróxidos orgánicos se usan como agentes de curado para polímeros termoplásticos

saturados. Por calentamiento se producen radicales libres que átomos de hidrógeno del polímero, dejando electrones no compartidos en las cadenas, los cuales se combinan para formar entrecruzamientos:



AGENTES PARA PRODUCIR ESPUMAS: son compuestos que generan un gas para producir la espuma, por ejemplo, agua en el caso de diisocianatos, generando CO_2. Este método no se utiliza en la práctica debido a los costos del diisocianato y a la dificultad de controlar la estructura de la espuma. Tradicionalmente se utilizó CCl_3F, pero este compuesto representa una amenaza para la capa de ozono atmosférico. En la manufactura de la espuma de poliestireno se agrega pentano como agente formados de la espuma (Usos: vasos, heladeras portátiles y para empaque).

RETARDADORES DE LLAMA: los polímeros son mezclados con retardadores de llama para reducir su inflamabilidad. Estos compuestos contienen altas proporciones de cloro o bromo. Pueden ser compuestos que simplemente se mezclan con el polímero, por ejemplo, decabromodifeniléter o pueden ser monómeros reactivos que pasan a formar parte del polímero. Este es el caso del tetrabromobisfenol A (en resinas epoxi) o anhídrido ftálico tetrabromado en poliésteres.



decabromodifeniléter tetrabromobisfenol-A

BIOCIDAS: son compuestos de cobre, estaño y mercurio para inhibir el crecimiento de hongos en polímeros expuestos a ambientes cálidos y húmedos (cortinas de duchas).

BIBLIOGRAFIA

"Fundamental Principles of Polimeric Materials". Stephen L. Rose.John Wiley &Sons, 1993, EEUU, 2ª. Edición.
"Organische Chemie II". Eberhard Breitmaier und Günther Jung. Georg Thieme Verlag. Stuttgart, República Federal de Alemania, 1983.
"Química Orgánica". Morrison and Boyd, 1990.