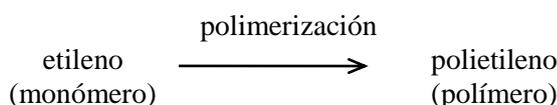


Polímeros

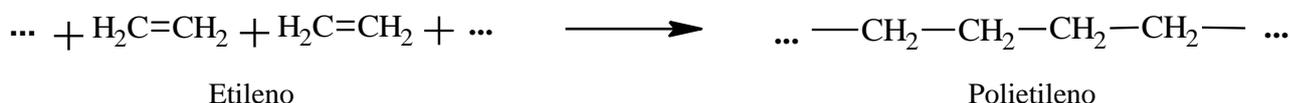
Generalidades. Clasificación: Polímeros naturales y sintéticos. Características estructurales. Peso molecular. Polimerización por condensación. Polamidas, poliésteres y poliuretanos. Copolimerización. Polimerización por adición. Polimerización por radicales libres, aniónica y catiónica. Caucho natural. Cauchos sintéticos. Configuración de los polímeros. Propiedades.

Los **polímeros** son sustancias de peso molecular muy elevado, es decir, son **macromoléculas** formadas a partir de pequeñas unidades químicas simples llamadas **monómeros**. La reacción por la cual los monómeros se unen entre sí se denomina **polimerización**.

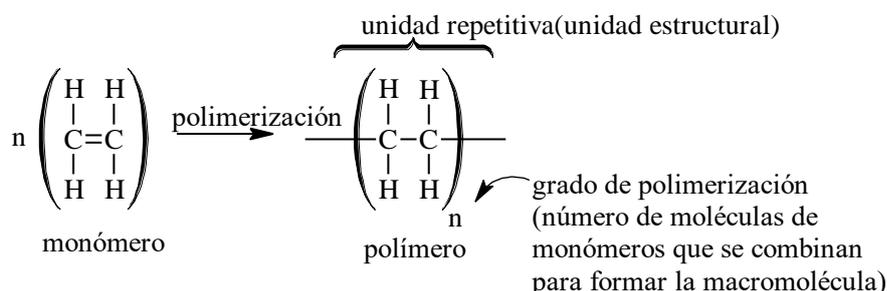
Ejemplo:



Esta reacción se podría representar por la siguiente ecuación química:



La reacción general para la polimerización en cadena de monómeros de etileno a polietileno puede escribirse como:



1. Clasificación de polímeros

Los polímeros pueden ser naturales o sintéticos.

1.1. Polímeros naturales

También son llamados **biológicos** e incluyen materiales como caucho, lana, celulosa, almidón, proteínas, alquitrán y resinas.

Todas estas sustancias son muy importantes en la vida diaria, pero tienen dos desventajas fundamentales:

- ✓ Sus propiedades físicas están subordinadas a la naturaleza del material en particular y normalmente no pueden variarse.
- ✓ La obtención de estas materias primas está sujeta a la explotación de recursos naturales, los cuales son de lenta reposición.

1.2. Polímeros sintéticos

El primer polímero sintético, de la familia de las **resinas fenol - formaldehído**, fue sintetizado a partir de 1907 y se conoció con el nombre de **Baquelita**. Este producto se usó para receptores telefónicos, aislantes eléctricos y asas de utensilios de cocina.

Las propiedades físicas de los polímeros sintéticos pueden estructurarse de acuerdo con las necesidades de casi cualquier aplicación. Además, las materias primas para muchos de ellos se extraen de productos derivados del petróleo y/o carbón.

Inicialmente, la química de los polímeros sintéticos se limitaba a sustituir polímeros naturales de importancia comercial, como los casos clásicos ejemplo del descubrimiento del nylon en sustitución de la seda y del caucho sintético para reemplazar al caucho natural. Luego se empezó a diseñar polímeros con características diferentes y más ventajosas que las de los productos naturales a los que debían reemplazar. El avance en el conocimiento de las reacciones de polimerización y en la mayor complejidad de las técnicas empleadas, han hecho posible la fabricación de polímeros con propiedades físicas de gran interés (ej.: polietileno, poliestireno, baquelita, cauchos sintéticos, nylon, PVC, teflón, polipropileno, etc.).

2. Características estructurales de los polímeros

2.1. Esqueleto covalente

Como ya dijimos, los polímeros están constituidos por secuencias de unidades repetitivas, unidas entre sí por *enlaces covalentes*.

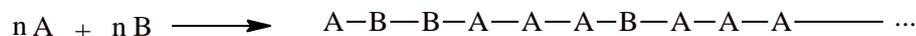
2.1.1. Homopolímeros

Cuando todas las unidades de monómeros son idénticas, se forma un *homopolímero* (ej.: polietileno).

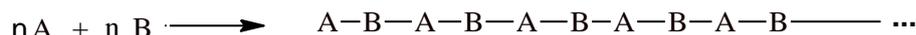


2.1.2. Copolímeros

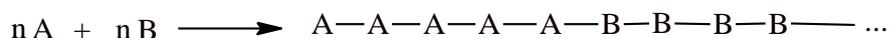
Los *copolímeros* (ej.: Nylon 6 6) se forman a partir de más de una clase de monómero, siendo posible una gran variedad de ordenamientos.



copolímero desordenado



copolímero alternado



copolímero de bloques

2.2. Polímeros lineales y ramificados

2.2.1. Polímeros lineales

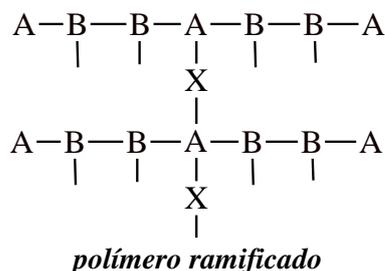
Los homopolímeros y copolímeros, representados anteriormente, son lineales. Esto implica que tienen un ordenamiento lineal de unidades de monómeros. En un *polímero lineal*, cada monómero (excepto las unidades terminales) debe formar un enlace en cada uno de sus extremos.

2.2.2. Polímeros ramificados

Los *polímeros ramificados* son copolímeros que se forman con algún monómero con tres o más sitios reactivos, por los que puede unirse a otras unidades mediante enlaces covalentes.

Los enlaces entre cadenas poliméricas, que se conocen como *entrecruzamientos*, pueden formarse durante el proceso inicial de polimerización o mediante una reacción posterior de las cadenas poliméricas.

En algunos casos, los grupos funcionales de los monómeros forman los entrecruzamientos, mientras que en otros se adicionan moléculas pequeñas para que promuevan y participen en el proceso de entrecruzamiento.



3. Peso molecular de los polímeros

Para determinar el **tamaño** de un polímero se utiliza el **peso molecular** del mismo. Para calcularlo realizaremos el siguiente razonamiento:

- ✓ Si un polímero de etileno contiene 1000 moléculas, el peso molecular del polímero será:

28	x	1000	=	28000
PM del etileno		Unidades repetitivas		PM del polímero

Varias propiedades del polímero, tales como resistencia, dureza, elasticidad y solubilidad, son muy afectadas por el **peso molecular promedio** del polímero.

- ✓ Para un peso molecular promedio **menor que 1000** los polímeros son generalmente **líquidos oleoviscosos**.
- ✓ Para pesos moleculares de **1000 a 10000**, los polímeros amorfos son **sólidos suaves y cerosos**.
- ✓ **Por encima de 10000**, los polímeros amorfos pueden ser **sólidos**, ya sea **duros, quebradizos, blandos y flexibles**, dependiendo de la naturaleza del polímero y del grado de enlaces transversales que contenga.

Ejemplos:

- ✓ El polietileno de peso molecular aproximado a 1000000 presenta las propiedades físicas que observamos en las botellas y vajillas de este material.
- ✓ El nylon de peso molecular aproximado de 50000 posee las propiedades físicas de un hilo o hebra.

4. Mecanismos de Polimerización

Los mecanismos de polimerización se dividen en dos clases generales:

- ✓ Polimerización por condensación
- ✓ Polimerización por adición

5. Polimerización por condensación

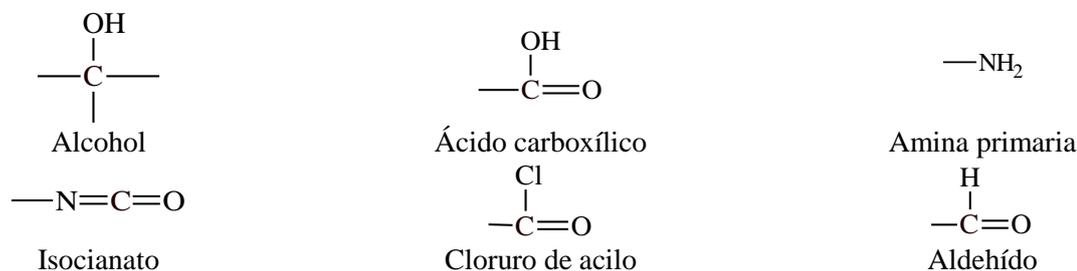
La polimerización por condensación es también llamada **Polimerización en Etapas** e involucra la reacción de condensación entre dos **moléculas polifuncionales**, generalmente con la **eliminación de una pequeña molécula** (ej.: H₂O).

Los monómeros reaccionan unos con otros para dar dímeros, trímeros y oligómeros mayores, cada uno de los cuales contiene aún grupos funcionales reactivos. Las cadenas seguirán creciendo y reaccionando con el monómero y entre sí, para formar un polímero de peso molecular creciente, hasta que eventualmente se termine la polimerización cuando uno o todos los grupos reactivos se terminen.

Mientras que en la polimerización por adición cada reacción depende de la anterior, que origina el centro activo, en la polimerización por condensación cada reacción es esencialmente independiente de la precedente.

Si bien la polimerización por condensación involucra generalmente la eliminación de una molécula sencilla, hay casos (ej.: poliuretano) en que el polímero se forma sólo por la adición directa de dos moléculas polifuncionales.

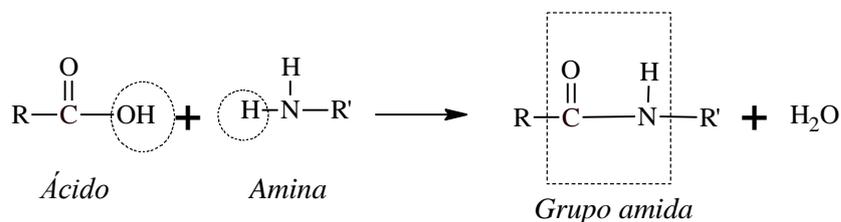
Los grupos reactivos más comunes en los polímeros de condensación son:



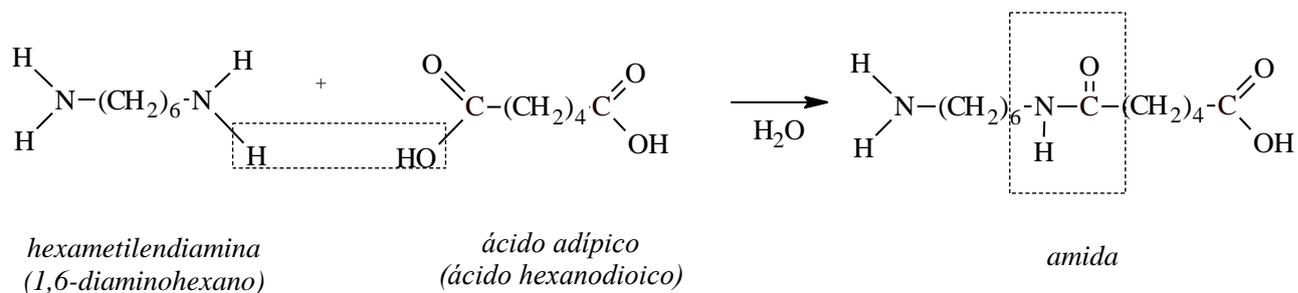
A continuación se muestran ejemplos de dos tipos de polímeros por condensación, las poliamidas y los poliésteres, que se forman mediante sustituciones nucleofílicas:

Poliamidas

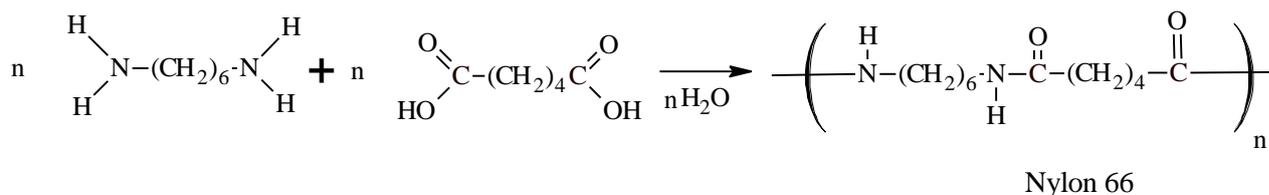
Una amina reacciona con un ácido carboxílico o con un haluro de acilo para formar amida:



Los polímeros llamados **poliamidas** se forman haciendo reaccionar una **diamina** con un **diácido**. Un ejemplo de este tipo de polímeros es el nylon tipo 6/6, que es el producto de polimerización de hexametildiamina con ácido adípico (ácido hexanodioico). La reacción de estos compuestos es como sigue:

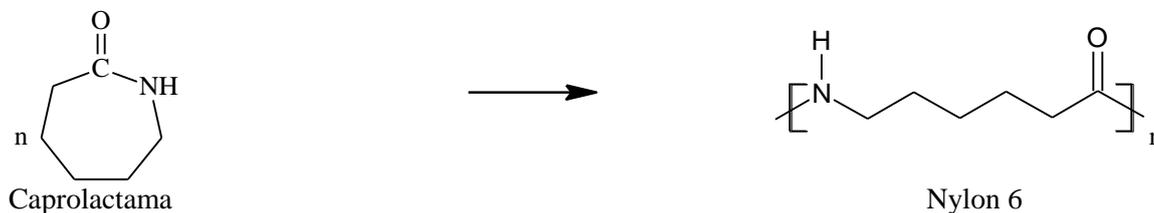


El producto de esta reacción posee en sus extremos dos grupos activos (amino y carboxilo), lo que permite la reacción en un extremo (grupo amino) con una segunda molécula de ácido adípico y por el otro extremo (grupo carboxilo) con una segunda molécula de hexametildiamina, formándose un nuevo producto que también tiene dos grupos activos. Las sucesivas reacciones llevan a la formación del polímero **nylon 66**:

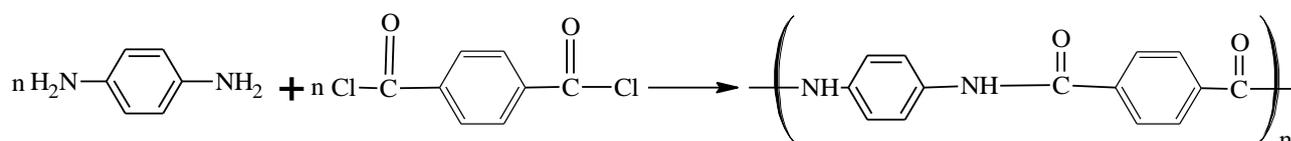


El nombre nylon 6-6 se debe al hecho que ambos reactivos tienen seis carbonos. Es una de las fibras sintéticas más importantes y se usa, entre otras cosas, en ropa, velas de embarcaciones, paracaídas, cepillos, alfombras, cojinetes, etc.

Existen distintos tipos de nylon que varían en la cantidad de carbonos de los materiales de partida. Por ejemplo, el nylon 6 (pf: 215°C) que es menos adecuado para fibras textiles que el nylon 6-6 (p.f.: 264 °C), pero es mas barato y se fabrica en gran escala para convertirlo en cuerdas de llantas, filamento para alfombras, cepillos, etc. Se forma a partir de caprolactama, amida cíclica de seis carbonos:

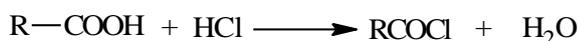


El Kevlar es una poliamida aromática muy fuerte que se usa en cuerdas de neumáticos radiales y en chalecos antibalas. Se puede preparar a partir del haluro del ácido tereftálico (haluro de acilo) y 1,4-diaminobenceno.



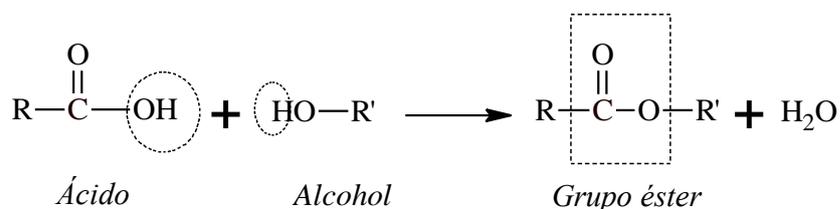
El equivalente del polímero Kevlar con orientación meta se usa en ropa resistente al fuego y en partes internas y externas de aeronaves, barcos, vehículos espaciales.

Nota: Los haluros de acilo se obtienen a partir de ácidos carboxílicos y HCl (también se usa PCl₃), por sustitución nucleofílica.

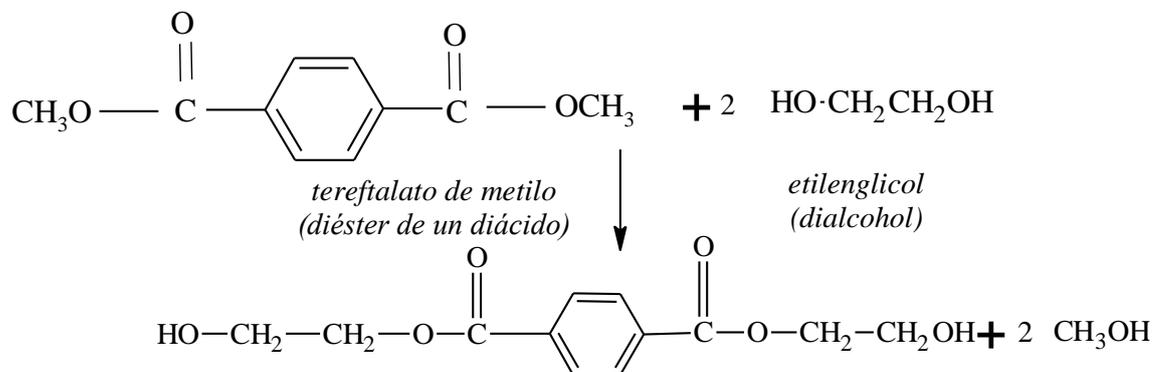


Poliésteres

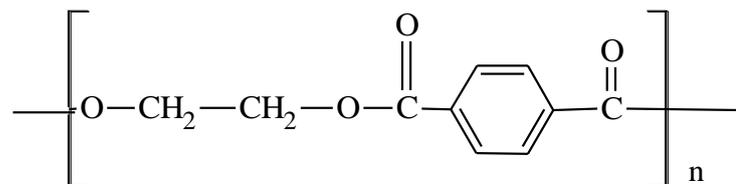
Un alcohol reacciona con un ácido carboxílico para formar éster:



Los **poliésteres** se forman haciendo reaccionar **dialcoholes** con **diácidos**. La reacción del diácido, el cual se usa en forma de diéster, con un dialcohol es como sigue:



El poliéster se representa de la siguiente forma:

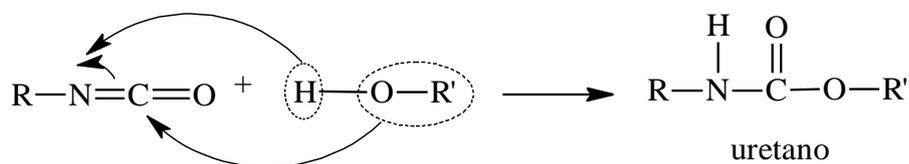


Las fibras textiles que se conocen como Dacrón y las películas transparentes registradas con el nombre Mylar son poliésteres que se fabrican a partir del éster dimetílico del ácido tereftálico y etilenglicol, como en el ejemplo anterior.

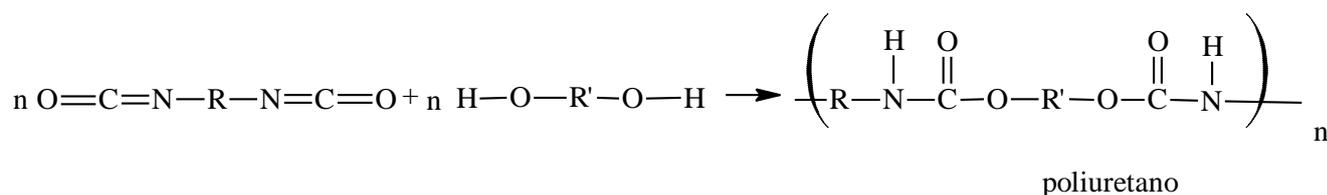
Los envases PET (polietilentereftalato), usados en botellas grandes para gaseosas, se fabrican por polimerización por condensación. Estos envases reciclables generalmente poseen códigos de reciclado de plásticos.

Poliuretanos

Un uretano se forma por condensación del grupo isocianato con el oxhidrilo de alcohol, mediante una reacción de adición.



Si los reactivos son bifuncionales, se forman poliuretanos:



Un diisocianato usado es el diisocianato de difenilmetano ($\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}=\text{O}$).

Los poliuretanos se emplean sobre todo en la fabricación de pinturas, material esponjoso y elastómeros. Sus propiedades mecánicas pueden ser variadas en gran medida por el empleo de diferentes isocianatos o dioles (ej.: polietilenglicol).

6. Polimerización por adición

En la polimerización por adición, también llamada de *reacción en cadena*, el monómero se polimeriza directamente mediante una reacción en cadena, en la cual los activadores son radicales libres, aniones, o cationes.

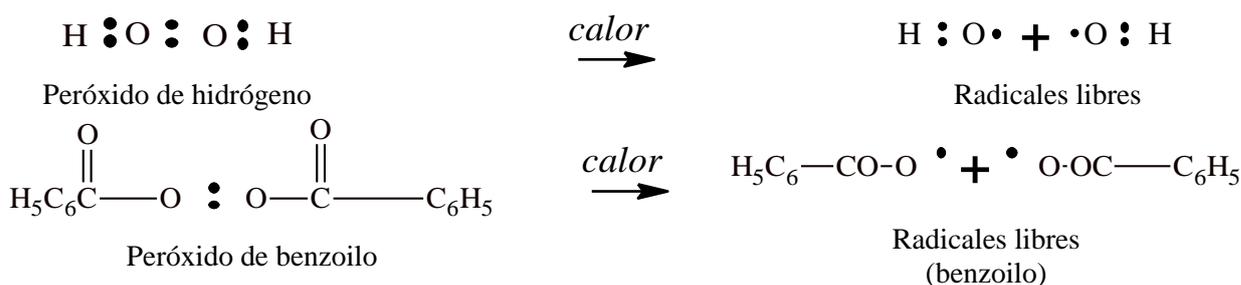
Las reacciones de este tipo involucran estados sucesivos de *iniciación*, *propagación* y *terminación* que son comunes a las reacciones de cadena en general. En este mecanismo cada etapa depende de la anterior, que es la que origina el centro activo.

La polimerización de alquenos y alquenos sustituidos (ej.: cloruro de vinilo) ocurre por adición. La especie iniciadora se adiciona al alqueno para dar un intermedio muy reactivo (iniciación), el que dispara las rapidísimas adiciones sucesivas de muchas moléculas del alqueno (propagación). La polimerización se interrumpirá cuando una especie reactiva se una al extremo donde la cadena está creciendo o bien este extremo expulse una especie química de pequeño tamaño (terminación).

La combinación de los monómeros se genera por la reacción entre dobles enlaces C=C. La mayor parte de las reacciones de adición son de tipo etilénico. Un enlace C=C se rompe al exponerlo a la acción de un iniciador apropiado (radical libre, catión o anión), produciéndose así la serie de reacciones en cadena que generan finalmente la cadena polimérica. De acuerdo a cuál sea el iniciador, la polimerización será por radicales libres, catiónica o aniónica.

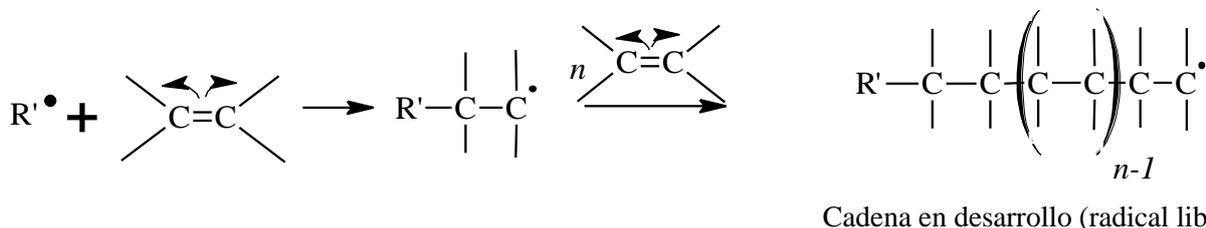
7. Polimerización por Radicales Libres

En esta polimerización, el iniciador es un radical libre. Entre los radicales libres que pueden usarse como catalizadores iniciadores de la polimerización, podemos mencionar al peróxido de hidrógeno o agua oxigenada (H₂O₂) y al peróxido de benzoilo [(C₆H₅ CO)₂ O₂], cuyas moléculas pueden romperse homolíticamente dando radicales libres mediante los siguientes procesos:



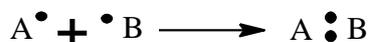
En general, los radicales libres más comunes están formados por oxígeno y un átomo o un grupo de átomos unido al mismo, que puede ser hidrógeno, alquilo, acilo, etc. (ej: °OH ; °O-R ; Ar-COO°).

El radical libre, que representaremos como R'• se adiciona al alqueno dando un nuevo radical. Las sucesivas adiciones a otras moléculas del alqueno (propagación en cadena) producen un radical polímero.

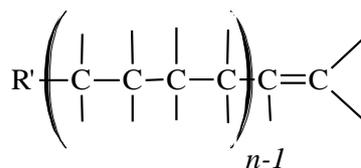


La propagación termina a través de cualquier reacción en la que se consuman los radicales libres. A continuación se dan algunas alternativas:

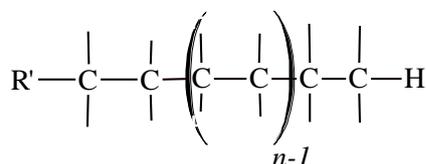
- ✓ Pueden unirse dos cadenas en desarrollo (A° y B°):



- ✓ Puede separarse un radical libre H° de una cadena en desarrollo remanente:

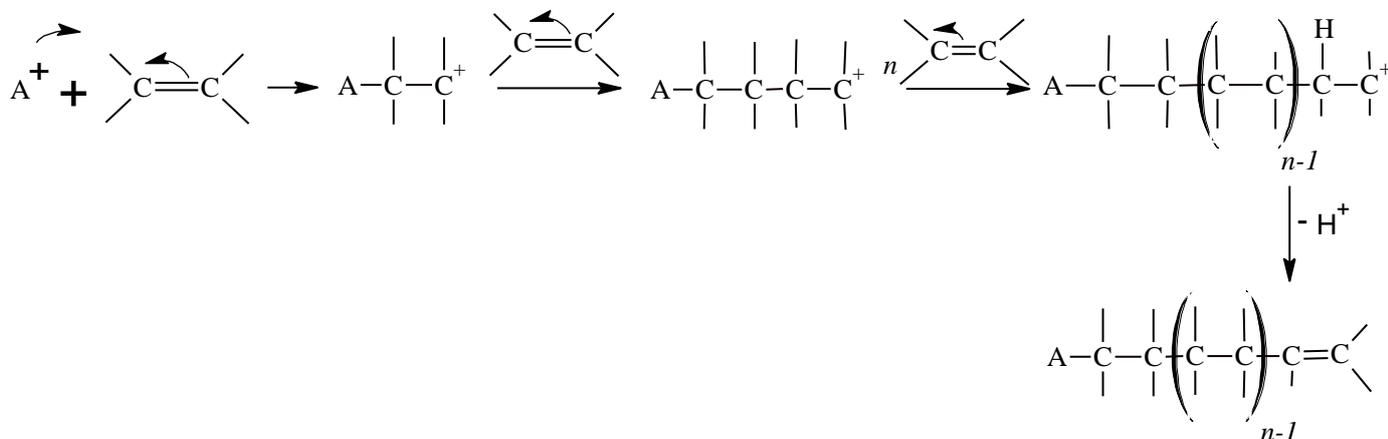


- ✓ Puede unirse un radical libre H° a una cadena en desarrollo remanente:



8. Polimerización por adición: Polimerización catiónica

La polimerización catiónica se inicia por la adición de un ácido (especie fuertemente electrofílica) al alqueno. Los ácidos empleados frecuentemente para iniciar la polimerización catiónica son: ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, cloruro de aluminio, trifluoruro de boro.



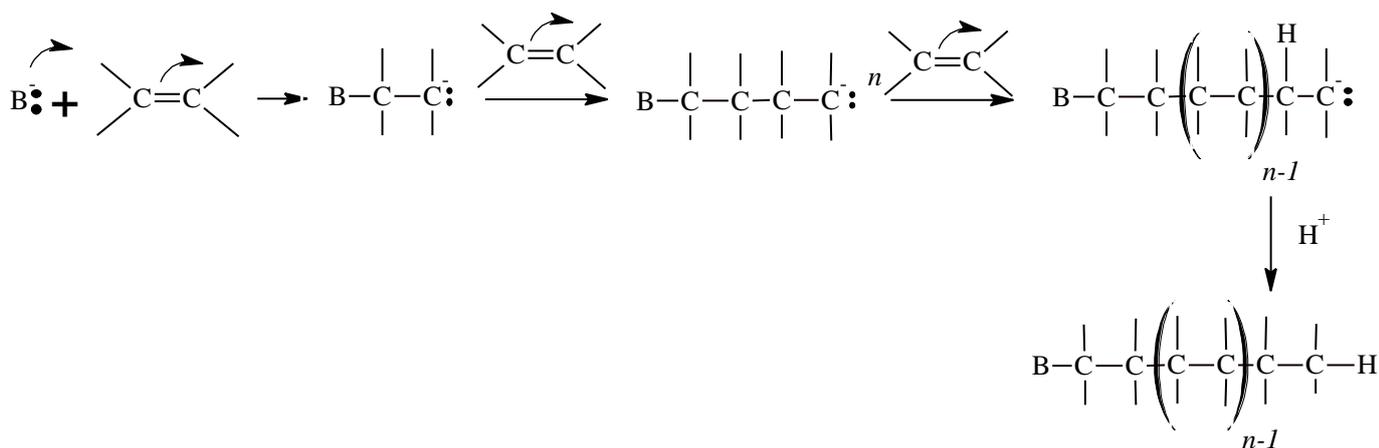
En esta polimerización, el extremo por el que crece la cadena es un catión.

Para que la polimerización catiónica tenga éxito, el alqueno debe llevar sustituyentes dadores de electrones, de manera que el catión que está aumentando de tamaño sea suficientemente estable como para sobrevivir lo necesario para adicionarse a otra molécula del alqueno, y así sucesivamente hasta generar un catión polímero.

La terminación podrá ocurrir por pérdida de un protón en el extremo donde crecía la cadena.

9. Polimerización por adición: Polimerización aniónica

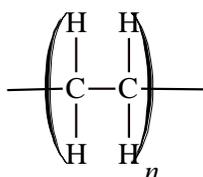
En esta polimerización el iniciador es un reactivo fuertemente nucleofílico (ej.: $:NH_2^-$). Su adición al alqueno origina un carbanión y las sucesivas adiciones a otras moléculas del alqueno dan un anión de peso molecular elevado.



La polimerización aniónica es útil cuando el alqueno lleva como sustituyentes grupos que estabilizan los carbaniones (grupos aceptores).

Cualquier reacción en la que se destruya el carbanión en el extremo de la cadena, terminará la polimerización.

10. Ejemplos de polímeros por adición

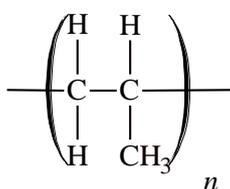


Para obtener polietileno sólido se realiza la polimerización a 100°C, en presencia de radicales libres iniciadores. El polímero posee grupos metilo cada 8 a 10 carbonos de la cadena, probablemente por desplazamientos 1,2-durante la polimerización. No obstante, se han desarrollado catalizadores que reducen las ramificaciones, además de permitir que la reacción se realice a presión atmosférica. En este caso se forma un polímero denso y rígido llamado *polietileno de alta densidad*.

Polietileno

Pf: 110-137 °C

Los polietilenos son termoplásticos, porque se ablandan y fluyen por acción del calor. Además, por ser saturados son inertes y, por sus altos pesos moleculares, son insolubles en la mayoría de los solventes.

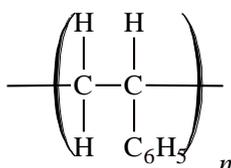


El propileno puede polimerizarse con un ordenamiento al azar (polímero atáctico), con atracciones débiles entre las cadenas. Esto hace que el producto sea aceitoso o semisólido.

Polipropileno

Pf: 150-243 °C

En cambio, si se emplean los catalizadores usados en la preparación de polietileno de alta densidad, se puede obtener polipropileno con ordenamiento muy regular (polímero isotáctico). Estos polímeros son productos útiles, que se destinan a diversos fines, como por ejemplo la fabricación de fibras sintéticas, hojas y artículos moldeados.

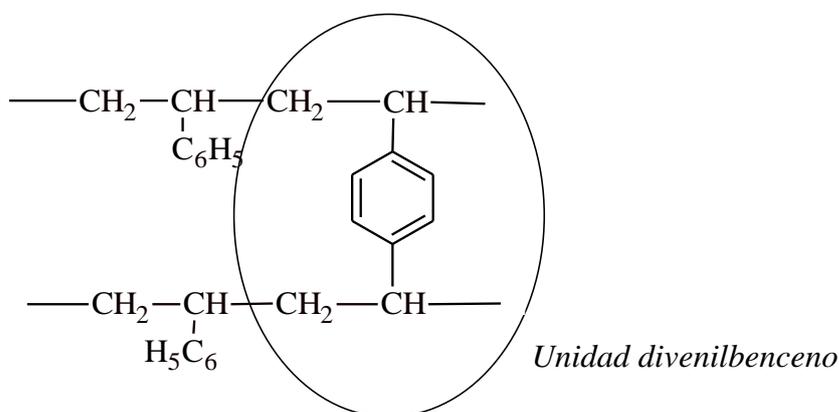


El poliestireno es un polímero lineal termoplástico, que se prepara por calentamiento de estireno a 85-100°C, en presencia de peróxido de benzoilo. Es liviano, aislante eléctrico, muy transparente, de gran resistencia.

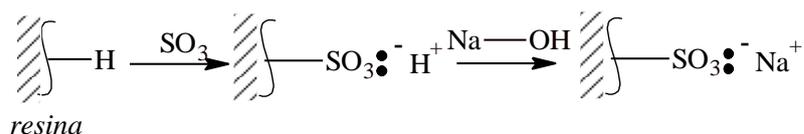
Poliestireno

Pf: 150-243 °C

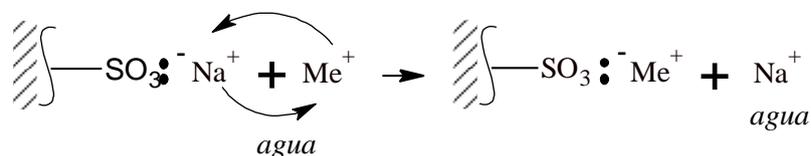
Cuando el estireno se copolimeriza con divinilbenceno, este último enlaza transversalmente las cadenas, formándose un producto (red tridimensional) que se usa como lecho de las resinas de intercambio iónico.



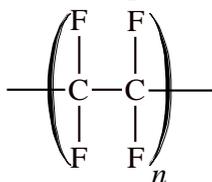
Si se sulfona este copolímero y se lo trata con solución de NaOH, muchos grupos sulfonatos sódicos (–SO₃Na) quedan unidos a los anillos aromáticos, obteniéndose una resina que se usa para ablandar el agua.



Cuando un agua dura pasa a través de la resina, los cationes del agua (ej.: Ca⁺⁺, Mg⁺⁺) son retenidos y los cationes Na⁺ pasan al agua.

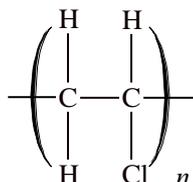


Ejemplos de otros polímeros por adición:



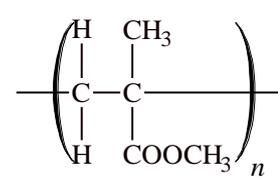
politetrafluoretileno (teflón)

Se ablanda a T > 250°C.
Resistente al ataque de todos los reactivos. Se despolimeriza a 600-800°C sin carbonizarse.



policloruro de vinilo (PVC)

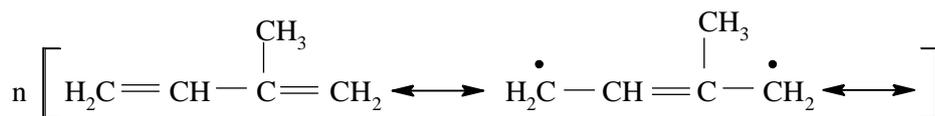
pf: aprox. 204°C
Resina dura y frágil.



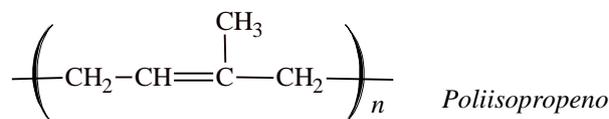
polimetacrilato de metilo (plexiglás)

pf: 160°C
Polímero termoplástico muy transparente, de alto índice de refracción.
Se usa como sustituto del vidrio.

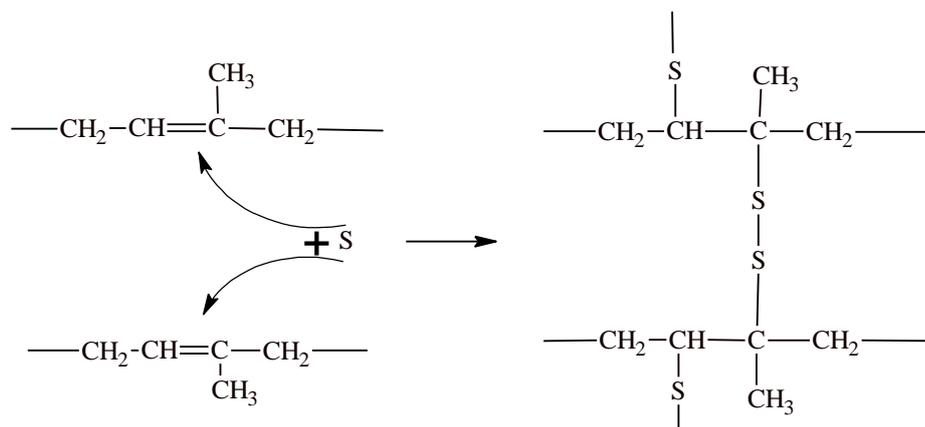
Tanto el caucho natural, como los cauchos artificiales se pueden considerar polímeros por adición. El **caucho natural** fue probablemente el primer polímero termoestable usado por el hombre. El látex de caucho que se extrae del árbol del hule es principalmente **poliisopreno**, polímero lineal con enlaces dobles (C=C) en su esqueleto carbonado.



isopropeno o metil-1,3 - butadieno (hibrido de resonancia)



El caucho natural tiende a ser pegajoso cuando está tibio y quebradizo cuando está frío. En 1839 Good Year descubrió que ese látex podía endurecerse mezclándolo con azufre y calentándolo, llamando al proceso **vulcanización**. De hecho, el caucho vulcanizado no funde.



El contenido de azufre puede variar desde 0,5 a 50 partes en peso de caucho. El aumento de azufre produce más entrecruzamientos, resultando un caucho más duro. Con un contenido de azufre de 30 a 50 partes, el producto es un plástico rígido conocido como **caucho duro o ebonita**.

En años recientes se ha usado el entrecruzamiento con radicales libres para reemplazar el azufre en la vulcanización, lo cual mejora algunas propiedades, en especial la resistencia a la oxidación.

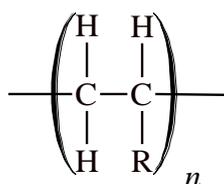
En la Tabla siguiente se dan algunos ejemplos de **cauchos sintéticos**, todos preparados por adición 1,4 (poliisopreno) o 1,2.

Monómeros	Estructura del polímero	Nombre
isobutileno / butadieno	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_x \left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_y$	caucho butílico
butadieno / estireno	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_x \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_y$	buna S
butadieno / acrilonitrilo	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_x \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}} \right)_y$	buna N
cloropreno	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{CH}_2 \right)_n$	neopreno

La mayoría de los cauchos se usan principalmente en la fabricación de neumáticos. Sin embargo, el neopreno que es más resistente a los aceites, productos químicos, calor y aire que la mayoría, tiene usos especiales, como en mangueras para bombas de combustibles y tuberías en motores de automóviles.

11. Configuración de los polímeros

En el polipropileno y en muchos otros polímeros hay posibilidad de distintas configuraciones. Esta situación no se da en el polietileno donde la unidad repetitiva es simétrica, en contraste con la mayoría de los compuestos de vinilo que no son simétricos. Los compuestos polivinílicos tienen la siguiente composición:

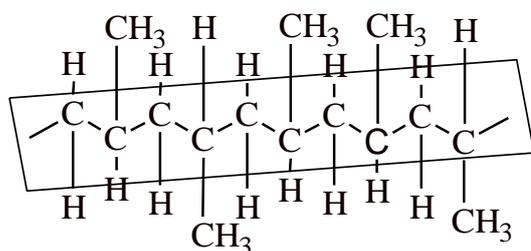


donde **R** puede ser:

- H (ej.: etileno)
- OH (ej.: alcohol vinílico)
- Cl (ej.: cloruro de vinilo)
- CH₃ (ej.: propileno)
- OCOCH₃ (ej.: acetato vinílico)
- C≡N (ej.: acrilonitrilo)
-  (ej.: estireno)

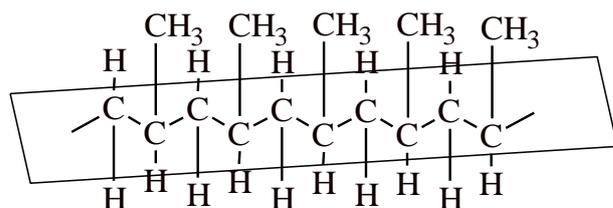
Consideremos el caso del polipropileno:

En la molécula del monómero propileno, los carbonos del doble enlace van unidos a dos hidrógenos en el caso de C₁ y a un hidrógeno y un metilo en el caso de C₂. Cuando estas moléculas se polimerizan, pueden ocurrir distintos ordenamientos, dando lugar a diferentes estereoisómeros, a saber:



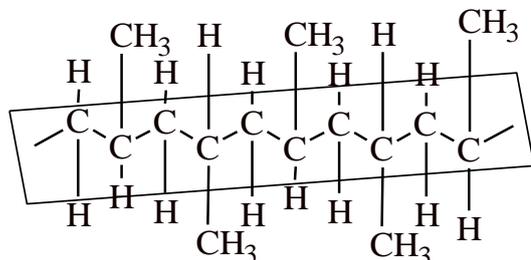
Isómero atáctico

Los grupos metilo están distribuidos aleatoriamente a uno u otro lado de la cadena principal de los átomos de carbono.



Isómero isotáctico

Los grupos metilo se encuentran del mismo lado de la cadena principal de los átomos de carbono.



Isómero sindiotáctico

Los grupos metilo están ubicados de modo regular y alternado en uno y otro lado de la cadena principal de los átomos de carbono.

Las diferencias en la configuración de las cadenas de polímeros tienen efecto directo sobre sus propiedades y por lo tanto, sobre los usos que se le da al polímero en particular.

12. Propiedades de los polímeros

En general, podemos decir que las propiedades físicas de un polímero están determinadas por:

- ✓ Naturaleza y ordenamiento de las unidades del monómero.
- ✓ Fuerzas intermoleculares más débiles entre cadenas poliméricas (puentes H, Van der Waals, interacciones electrostáticas).
- ✓ Peso molecular.
- ✓ Configuración.

A continuación se dan las propiedades más importantes de los polímeros:

12.1. Comportamiento frente al calor

Los polímeros se suelen clasificar por su comportamiento frente al calor:

12.1.1. Termoplásticos:

Estos polímeros al ser calentados se ablandan o funden y, si luego se los enfría, solidifican y recuperan sus propiedades originales.

Por esto, los polímeros de este tipo pueden ser recalentados y reformados varias veces sin sufrir cambios significativos en sus propiedades, incluso pueden reciclarse.

Son básicamente polímeros lineales, que sólo tienen atracciones secundarias (Van der Waals) entre las cadenas y que disminuyen al calentar. Así, cuando se eleva la temperatura, las moléculas pueden responder a la presión, fluyendo unas sobre otras, razón por la que es posible inyectar estos materiales en moldes cuando están calientes, o bien, darles formas de láminas o fibras (ej.: polietileno, vinilos, acrílicos, nylon, etc.).

12.1.2. Termoestables:

Estos polímeros se ablandan o funden al ser calentados y, al enfriarse, se convierten en sólidos infusibles, es decir, no vuelven a fundirse al aplicarles calor.

Los termoestables se alteran tanto química como estructuralmente durante el *procesamiento térmico (curado)*. Poseen estructura reticular, por lo que poseen más centros activos, lo que genera polímeros *tridimensionales o entrecruzados*, con gran número de entrecruzamientos entre cadenas.

Se vuelven rígidos al calentarlos y aplicarles presión (curado), como consecuencia de una polimerización adicional o de entrecruzamiento, con lo que el plástico gana rigidez antes que le quiten el calor y la presión.

La producción de estos polímeros es baja comparada con la de los termoplásticos, ya que requiere un tiempo importante para el curado y, además, el material sobrante no puede ser reciclado porque la reacción de formación de cadenas es irreversible. Sin embargo, estos polímeros tienen ventajas cuando se utilizan en productos en los que las temperaturas de servicios son elevadas (ej.: epóxidos, fenólicos, poliésteres insaturados, etc.)

12.2. Otras propiedades de los polímeros

A continuación veremos, a modo de información, otras propiedades de los polímeros.

12.2.1. Cristalinidad

Un polímero cristalino es el que tiene una estructura ordenada, tanto en las cadenas individuales como en la configuración tridimensional de las mismas. En general, las regiones cristalinas son escasas y ningún polímero es completamente cristalino, ya que entre los *cristalitos* (largos segmentos poliméricos lineales orientadas de manera regular unos respecto a otros) se extienden regiones no cristalinas *amorfas*, que constituyen defectos en la estructura cristalina.

Cuando un polímero no contiene grupos laterales grandes, las cadenas quedan cercanas entre sí y las fuerzas de atracción son más intensas, con lo que las cadenas orientadas quedan fijas en sus posiciones, o sea, cristalizadas. Esto explica que los polímeros lineales puedan cristalizar con más facilidad que los ramificados.

La cristalinidad tiende a aumentar la dureza, resistencia y fragilidad del polímero.

Las fibras sintéticas como el nylon son polímeros característicos, con una cristalinidad del 90% o más, mientras que el polietileno lineal tiene una cristalinidad de aproximadamente el 90%.

12.2.2. Punto de fusión

El punto de fusión de un polímero cristalino se define como la temperatura a la que desaparece toda la cristalinidad. Está determinado principalmente por la *flexibilidad de la cadena* y sus *fuerzas internas*, por ser éstas causas las que determinan la facilidad de la separación de cadenas en las regiones cristalinas. El peso molecular, salvo si es muy bajo, influye poco en el punto de fusión.

Los polímeros amorfos y muchos plásticos terminados no muestran puntos de fusión definidos. Cuando estos materiales se calientan, se alcanza una temperatura a la cual la energía térmica de las moléculas es suficiente

para originar una descomposición de la cadena del polímero. Esta temperatura se denomina **temperatura de degradación**.

Existen dos tipos de degradaciones que pueden darse individual o simultáneamente:

Degradación fortuita

La ruptura de la cadena es al azar, obteniéndose una mezcla de productos de degradación.

Depolimerización de la cadena.

La ruptura se sucede mediante el desprendimiento de unidades sucesivas del monómero desde uno de los extremos de la cadena.

En general, la temperatura de fusión aumenta con el entrelazamiento.

12.2.3. Transición vítrea

La temperatura a la cual el material se transforma en suave y flexible se conoce como **temperatura de transición vítrea**. En general, la cristalinidad, la unión transversal y la adición de grupos rígidos, aumentarán dicha temperatura.

A bajas temperaturas los polímeros amorfos son duros, vidriosos y frágiles. Esto se debe a que la energía térmica es muy baja y los átomos de las cadenas sólo pueden vibrar con respecto a sus posiciones de equilibrio. Las cadenas individuales se congelan en su posición y el polímero se vuelve duro y quebradizo.

A medida que aumenta la temperatura, el aumento de temperatura térmica permite mayores movimientos de algunos segmentos del polímero y el material se vuelve flexible y menos frágil.

A temperaturas aún más altas, hay suficiente energía como para permitir un movimiento libre de las cadenas, siendo el material elástico.

12.2.4. Transparencia

Esta propiedad es función de la cristalinidad. Los polímeros no cristalinos (ej.: poliestireno, polimetacrilato de metilo, etc.) tienen excelente transparencia. Otros, van desde aspecto lechoso hasta opacos (ej.: el teflón, que tiene una cristalinidad del 60%, es muy opaco).

12.2.5. Solubilidad

Esta propiedad es importante debido a que la mayoría de las polimerizaciones ocurren en solución. La solubilización de un polímero generalmente es un proceso lento que ocurre en dos etapas:

a) El solvente se mezcla gradualmente con el polímero, para producir un **gel** esponjoso.

b) El gel se desintegra gradualmente para formar una **solución verdadera**.

- En general, la solubilidad se favorece por similitudes físicas y químicas entre polímero y solvente. Así, los polímeros polares requieren solventes polares.
- La solubilidad disminuye con el aumento del peso molecular del polímero.
- Los polímeros cristalinos son casi insolubles y se ha determinado que la solubilidad es menor cuanto más alto es el punto de fusión cristalino.
- Generalmente, los polímeros que poseen muchas uniones transversales son insolubles o poco solubles.
- En el caso de polímeros cristalinos y con uniones transversales, sólo ocurre el primer paso de la solubilización, sin llegarse a la solución verdadera.

12.2.6. Inflamabilidad

Las estructuras que producen residuos carbonosos (ej.: aromáticos de enlaces múltiples) reducen la inflamabilidad. La presencia de oxígeno e hidrógeno, la aumentan, mientras que cloro, flúor, bromo y fósforo la disminuyen.

Los plásticos entrecruzados son más resistentes a la llama que los termoplásticos similares, porque se requiere más energía para desintegrarlos.

12.2.7. Absorción de humedad

Carbono, hidrógeno y flúor determinan bajas absorciones de humedad, mientras que el oxígeno y el cloro aumentan la absorción ligeramente y con nitrógeno el aumento es significativo.

12.2.8. Resistencia a la intemperie

Varios factores influyen en esta propiedad, tales como: radiación UV, agua, ozono, variaciones de temperatura.

La luz UV produce efectos muy pronunciados en los polímeros. La degradación del material se manifiesta de varias formas (ej.: fragilidad, cuarteadoras, manchas blancas superficiales, etc.).

Los polímeros saturados son más resistentes al ataque de radiación UV y de ozono. Cuando los polímeros absorben esa radiación en la superficie, aparecen manchas blancas. Si penetra la radiación, el polímero se degrada por debajo de la superficie y se observan fragilidad, cuarteaduras, oscurecimientos, etc.

Para aumentar la resistencia a la intemperie, se pueden usar cargas y absorbentes UV.

12.2.9. Elasticidad

Los *elastómeros* son aquellos polímeros que pueden estirarse rápidamente bajo tensión hasta alcanzar un tamaño de varias veces el tamaño original, con una pequeña pérdida de energía como calor (ej.: poliuretanos).

Todos los elastómeros deben tener alta resistencia a la tensión, se deben retraer con rapidez a sus dimensiones originales y su deformación, una vez retirada la tensión, debe ser pequeña.

Los elastómeros son polímeros amorfos, con uniones transversales para evitar una movilidad excesiva de las cadenas lineales. Sin embargo, los segmentos individuales de las cadenas deben tener suficiente movilidad para permitir la extensión y contracción de las cadenas, sin un cambio permanente en las dimensiones del material.

Bibliografía:

1. Morrison R., Boyd R. - *QUÍMICA ORGÁNICA – Editorial Addison-Wesley Iberoamericana*
2. Noller C. - *QUÍMICA ORGÁNICA - Editorial Interamericana.*
3. Mayer L. - *MÉTODOS DE LA INDUSTRIA QUÍMICA - Parte 2da: Orgánica - Editorial Reverté*
4. Solomons T. - *QUÍMICA ORGÁNICA - Editorial Limusa.*