

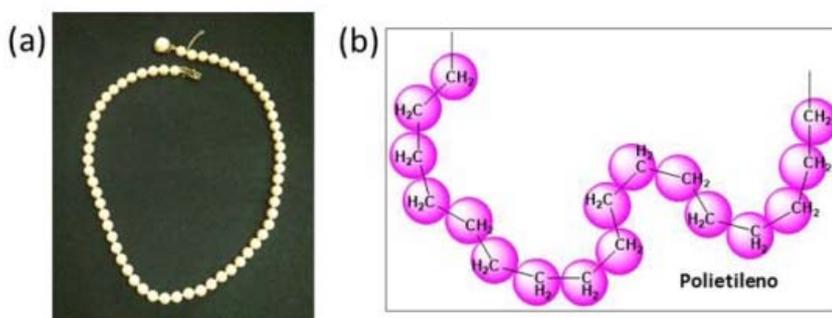
# CAPÍTULO 1

## Conceptos básicos

M. Susana Cortizo

### Definiciones generales

Los polímeros son un tipo de moléculas muy singulares, como se descubrirá paulatinamente a lo largo de este libro. La palabra **polímero**, se deriva de dos vocablos griegos, **poly**, que significa muchos y **meros**, que significa partes. Es decir que un polímero es una molécula gigante, frecuentemente llamada **macromolécula**, la cual está conformada por un gran número de unidades que se repiten a lo largo de su estructura. Estas unidades se designan como **monómeros** y se unen unas a otras mediante enlaces covalentes. La estructura de los polímeros se puede asimilar a la de un collar de perlas, en el cual cada perla es la unidad/parte que se repite (monómero) y todas unidas constituyen la macromolécula (Figura 1.1):



**Figura 1.1:** (a) Imagen de un collar de perlas (b) Representación esquemática y estructural del polímero polietileno.

Además de los enlaces covalentes, otros tipos de fuerzas intermoleculares contribuyen a mantener unidas o ensambladas estas macromoléculas en el estado sólido, tales como las interacciones por puente de hidrógeno, interacciones dipolares, fuerzas de Van der Waals, entre otras. Sin embargo, la característica más sobresaliente de las macromoléculas es su tamaño molecular, que como veremos está definido por lo que se conoce como su **peso molecular promedio**, el cual puede ser del orden de 10.000 hasta  $10^7$  gr/mol, en algunos casos.

Es precisamente su alto tamaño molecular la característica que los diferencia de las demás moléculas y la responsable de muchas de sus propiedades mecánicas útiles e interesantes para

sus futuras aplicaciones. Por ejemplo, la resistencia a la tracción no se desarrolla hasta que se alcanzan pesos moleculares del orden de 5000 o 10.000 gr/mol, algo similar ocurre con la capacidad de estos materiales para formar películas.

Estos hechos son conocidos desde hace muchos años, comenzando con los polímeros naturales (biopolímeros) que constituyen los organismos vivos, tales como los polisacáridos, las proteínas y los ácidos nucleicos. Desde el principio de nuestro mundo este tipo de materiales poliméricos naturales fueron empleados por el hombre para satisfacer sus necesidades, de modo que han sido utilizados aun sin el conocimiento exacto de su naturaleza química.

Fue Hermann Staudinger (Figura 1.2), considerado el padre de la moderna química de polímeros quien propuso en 1920 las formulas catenarias que actualmente aceptamos y mantienen unidas mediante enlaces covalentes sus unidades repetitivas, acuñando el término **macromolécula**. Fue también pionero en reconocer el estereoisomerismo en reacciones de polimerización (1926), un aspecto relevante debido al significativo efecto que esta característica estructural tiene en muchas propiedades de los polímeros. En 1935 mediante el análisis de soluciones de polímeros, propone la relación que vincula la viscosidad de la solución con el peso molecular del polímero, lo que sienta la base para la evaluación de esta propiedad tan importante de las macromoléculas. En 1953 recibe el Premio Nobel de Química, por sus “descubrimientos en el campo de la química macromolecular”.



**Figura 1.2:** *Imagen de Hermann Staudinger [Ruiza, 2004].*

Posteriormente se sintetizaron materiales de naturaleza polimérica, tales como poliésteres y poliamidas y paralelamente comenzó a desarrollarse la física de los polímeros, a partir de los trabajos cristalográficos y estudios estadísticos que permitieron describir las múltiples formas que podría asumir una cadena molecular larga.

## Clasificación de los polímeros y nomenclatura

Existen distintos criterios para la clasificación de los polímeros, solo indicaremos dos de ellos.

### Clasificación según su uso tecnológico

**Termoplásticos:** Son materiales que pueden ablandarse por calentamiento y volver a endurecerse por enfriamiento en un proceso físico reversible, lo que produce una modificación de su forma. Por ejemplo, el caucho natural, polietileno, poliestireno, poliamidas, copolímeros de estireno acrilonitrilo.

**Termorígidos:** Son polímeros entrecruzados, es decir con una estructura tridimensional, que se obtienen mediante la generación de puentes entre cadenas de polímeros lineales. Esta estructura es la responsable de sus propiedades mecánicas y no sufren modificación en su deformación frente a cambios de la temperatura. Son también conocidos como termoestables hasta alcanzar una temperatura determinada a partir de la cual se descomponen o degradan. Como ejemplos se puede mencionar las resinas fenol-formaldehído, urea-formaldehído, o resinas epoxi.

**Fibras:** Su estructura se caracteriza por estar conformados por cadenas lineales ordenadas en forma alineada muy estrechamente unas respecto a otras. Son materiales que exhiben una muy alta resistencia a la tracción, por lo que pueden ser hilados y utilizados como fibras textiles. Su origen puede ser natural, tales como la seda, o sintéticos, como por ejemplo los poliésteres, nylon, poliuretanos, entre otros.

**Elastómeros:** Son materiales que exhiben una respuesta elástica cuando son deformados mediante una simple elongación, pero cuando la fuerza que provoca esa deformación es liberada el material recupera rápidamente su forma original. El ejemplo más común es el de la bandita elástica. Entre los polímeros que presentan estas propiedades se encuentran los derivados del caucho y copolímeros butadieno-estireno (SBR) así como butadieno-acrilonitrilo (BUNA).

**Adhesivos:** Estos materiales permiten la unión de dos superficies mediante diferentes tipos de procesos. Entre ellos puede mencionarse el proceso mecánico, cuando el material fluye entre dos superficies rugosas o el proceso químico, mediante la reacción de grupos químicos primarios que conducen a nuevos enlaces covalentes. Ejemplo de los primeros son los adhesivos sensibles a la presión, se puede mencionar el neopreno (policloropreno), adhesivo para zapatos y muebles. Por otro lado, encontramos como ejemplos de adhesivos químicos a los cianoacrilatos, gomas de silicona y epoxi, entre otros.

**Materiales cubrientes:** Son materiales utilizados como protectores de diferentes superficies sobre la cual forman una película polimérica que preserva las propiedades. Se utilizan por ejemplo en pinturas, barnices, pisos, esmaltes y lacas.

# Clasificación según su origen

## II.A Polímeros Naturales

Son los obtenidos mediante alguna ruta biosintética. Entre ellos podemos mencionar los siguientes (Figura 1.3), aunque en el capítulo 5 se describirán con mayor detalle:

**Proteínas:** Son macromoléculas constituidas por un gran número de aminoácidos unidos entre sí mediante un enlace amida (enlace peptídico). Por ejemplo, hemoglobina, insulina, albúmina.

**Polisacáridos:** Son polímeros conformados por monosacáridos, iguales o diferentes, unidos mediante enlaces glicosídicos. Entre ellos se destacan la celulosa (poli-1,4-β-D-glucopiranososa), almidón, dextrano, quitina.

**Ácidos Nucleicos:** Su estructura está conformada por la unión de unidades de nucleótidos, enlazadas mediante puentes éster fosfato. Los nucleótidos se forman entre una base púrica o pirimidica unida a una ribosa o desoxirribosa y el ácido fosfórico.

**Gomas naturales:** poliisoprenos biosintetizados por diversas plantas, tal como la *hevea brasiliensis*.

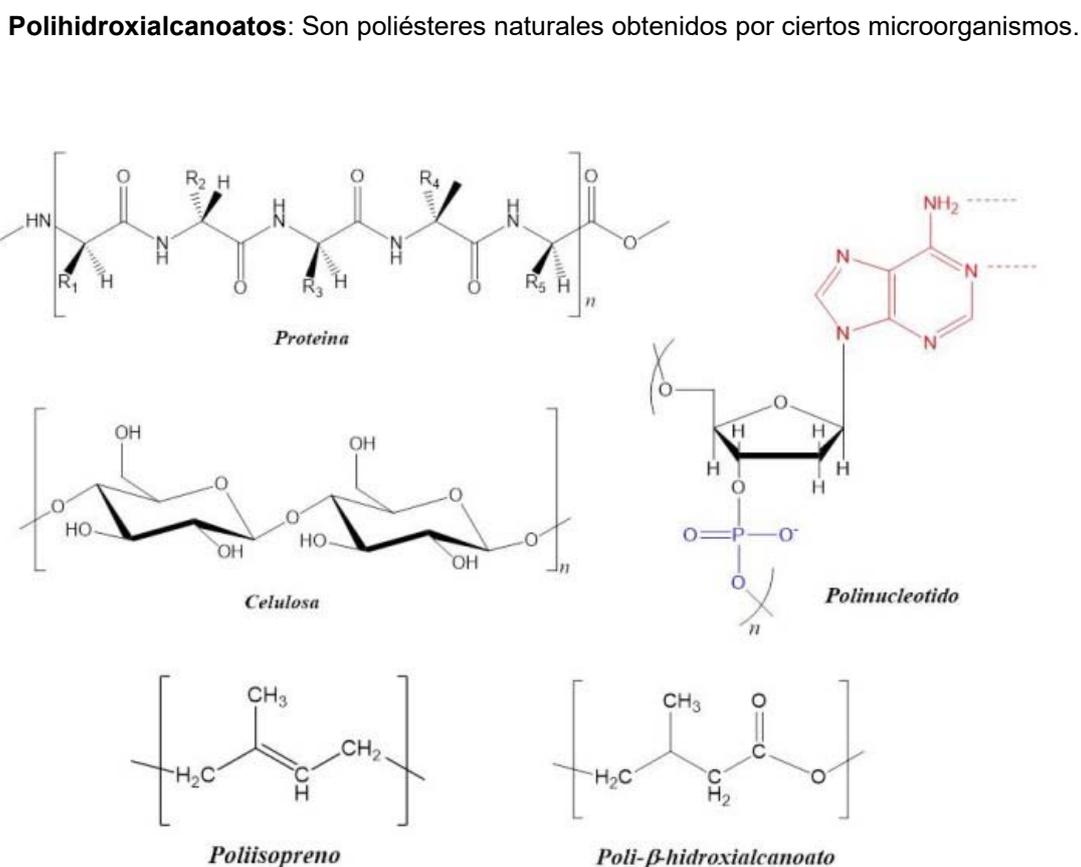


Fig. 1.3: Representación estructural de polímeros naturales

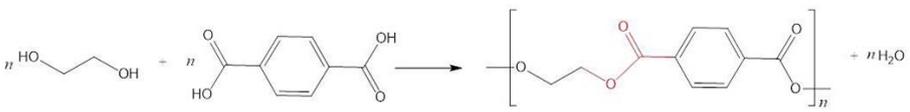
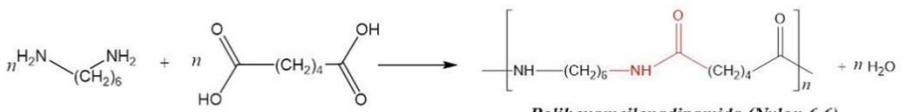
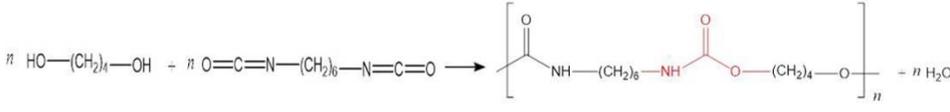
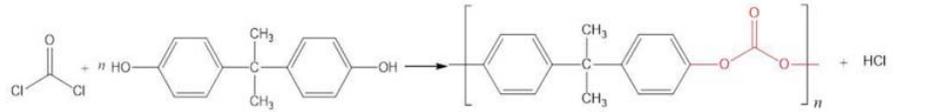
## II.B Polímeros Sintéticos

Son polímeros obtenidos mediante una reacción química, en base a la cual pueden ser sub-clasificados:

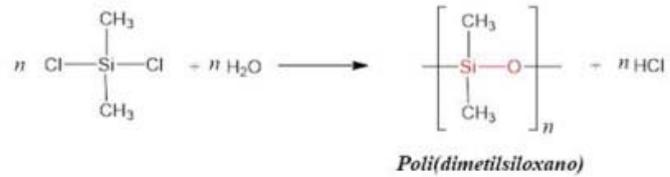
- 1- **Polímeros por Etapas:** Son obtenidos mediante un proceso que involucra la sucesión de etapas de condensación intermolecular entre dos grupos reactivos. Se utilizan como materiales de partida, sustancias químicas bi o polifuncionales. Por ejemplo, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, policarbonatos, polisiloxanos.
- 2- **Polímeros por Adición:** Son obtenidos mediante una reacción en cadena a partir de un centro reactivo (radical o ion) que se adiciona a un monómero insaturado. Por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno, poliacrilatos o polimetacrilatos, policloruro de vinilo, poli-ε-caprolactama, copolímeros de algunos de ellos.

A continuación, se presentan dos tablas que incluyen las estructuras de algunos de los ejemplos más representativos de ambas clases de polímeros.

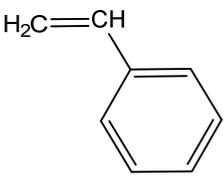
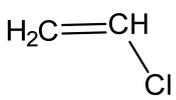
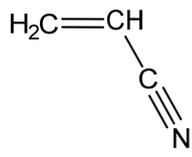
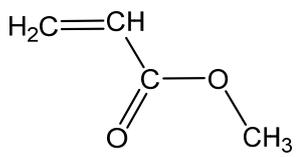
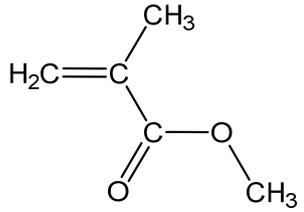
**Tabla 1.1 Ejemplos representativos de Polímeros por Etapas**

Tipo de Polímero	Reacción de obtención
<b>Poliéster</b>	 <p style="text-align: center;"><i>Poli(tereftalato de etilo) (Dacron)</i></p>
<b>Poliamida</b>	 <p style="text-align: center;"><i>Poli(hexametileno)adipamida (Nylon 6,6)</i></p>
<b>Poliuretano</b>	 <p style="text-align: center;"><i>Poli(tetrametilen hexametilenuretano) (Perlon U)</i></p>
<b>Policarbonat</b>	 <p style="text-align: center;"><i>Poli(carbonato de 4,4'-isopropilidendifenileno), policarbonato de bisfenol.</i></p>

## Polisiloxano

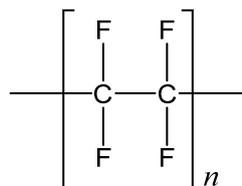
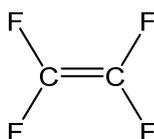


**Tabla 1.2** Ejemplos representativos de Polímeros por Adición en cadena

Polímero	Monómero	Estructura química
<b>Polietileno</b>	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\left[ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \right]_n$
<b>Poliestireno</b>		$\left[ \text{H}_2\text{C}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$
<b>Policloruro de vinilo</b>		$\left[ \text{H}_2\text{C}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
<b>Poliacrilonitrilo</b>		$\left[ \text{H}_2\text{C}-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$
<b>Poliacrilato de metilo</b>		$\left[ \text{H}_2\text{C}-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
<b>Polimetacrilato de metilo (Plexiglas)</b>		$\left[ \text{H}_2\text{C}-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$

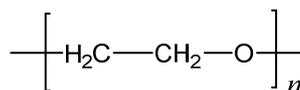
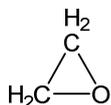
**Politetrafluor-  
etileno**

(Teflón)



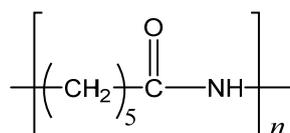
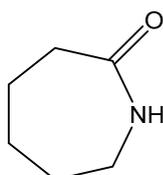
**Polióxido de  
etileno**

(Carbowax)



**Poli-ε-  
caprolactama**

(Nylon-6)



## Nomenclatura de polímeros

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) recomienda un sistema basado en la estructura del monómero o de la unidad repetitiva (estructura constitutiva y que se repite a lo largo de la estructura del polímero), según sea el tipo de polímero. Sin embargo, muchos polímeros sintéticos de importancia comercial, se conocen con nombres triviales (no sistemáticos), mientras que los biopolímeros son más bien descriptos por alguna característica funcional, de obtención o caracterización.

Cuando el polímero se obtiene a partir de un único monómero, como es el caso de la polimerización en cadena o por apertura de anillo, se designa anteponiendo el prefijo **poli** al nombre del monómero, el cual a su vez se nombra de acuerdo a las reglas básicas de nomenclatura de la química orgánica. Frecuentemente se incluye el nombre del monómero entre paréntesis, pero esto depende de la complejidad de dicho nombre. Por ejemplo, el nombre del polímero  $-(\text{CH}_2\text{-CHOH})_n-$ , según la IUPAC, es poli(1-hidroxietileno), pero comúnmente se denomina poli(vinil alcohol) o alcohol polivinílico. En este caso el polímero no se obtiene a partir del monómero indicado, sino por un proceso de hidrólisis partiendo del poli(1-acetoxietileno), también conocido como poli(acetato de vinilo). Alternativas similares se utilizan para el caso de polímeros obtenidos por reacciones de apertura de anillo, las cuales mencionaremos más adelante. Por ejemplo, la poli(ácido 6-aminohexanoico), poli(ácido 6-aminocaproico) y poli(ε-caprolactama) son nombres aceptados para el mismo polímero.

Por otro lado, los obtenidos mediante un mecanismo de polimerización por etapas a partir de dos monómeros diferentes, se nombran aplicando las reglas anteriores a la unidad repetitiva. Por ejemplo el poliéster cuya estructura se muestra al comienzo de la Tabla 1.1 se designa como

poli(oxietilen oxitereftaloilo), en base a la nomenclatura IUPAC, pero es más conocido como poli(tereftalato de etileno) o politereftalato de etileno.

Las poliamidas poli(hexametilen sebacamida) y poli(hexametilen adipamida), se conocen también como nylon-6,10 y nylon-6,6, respectivamente. Los números que siguen a la palabra nylon indican el número de átomos de C que corresponden a la diamina y al ácido dicarboxílico, en ese orden respectivo. Usando este mismo sistema la poli( $\epsilon$ -caprolactama) se conoce también como nylon-6.

En las tablas 1.1 y 1.2, aparecen también algunos nombres comerciales de esos polímeros.

## Peso molecular promedio

Como se mencionó al comienzo de este capítulo el peso molecular de los polímeros es la característica más importante que los diferencia de otras moléculas que conocemos de pequeño peso molecular. De ello dependen sus futuras aplicaciones dado que muchas de sus propiedades físicas y mecánicas están estrictamente relacionadas a su tamaño molecular, aunque no todas dependen de la misma manera y muchas propiedades requieren de un valor óptimo particular para que el polímero sea útil. Mientras que la resistencia a la tracción aumenta progresivamente con el aumento del peso molecular, la procesabilidad para obtener películas, fibras, se ve disminuida por arriba de un cierto valor de peso molecular, debido a la resistencia al flujo que se observa como consecuencia del incremento en la viscosidad.

Una diferencia importante en el concepto de peso molecular de los polímeros respecto a lo que conocemos de las moléculas de bajo peso molecular es que los polímeros son **polidispersos** o heterogéneos en peso molecular. Esto significa que en una muestra de polímero existen cadenas de igual naturaleza química pero de diferente longitud, formadas durante el proceso de síntesis. Esto es una característica que aparece como consecuencia de la naturaleza estadística del proceso de polimerización. Así, estrictamente debemos hablar de “**peso molecular promedio**” y tanto su evaluación como la determinación de la distribución de pesos moleculares son necesarias para poder tener una caracterización completa de la muestra del polímero, desde el punto de vista de su tamaño molecular.

El peso molecular promedio se puede expresar de diferentes maneras:

### Peso molecular promedio en número, $M_n$

Está definido como el peso total de todas las moléculas presentes en la muestra del polímero ( $w$ ) dividido por el número total de moles presentes:

$$M_n = \frac{w}{\sum N_i} \quad (1-1)$$

Dado que  $w$  se puede expresar como el producto del número de moles por el peso molecular y la suma se extiende a todos los tamaños moleculares, la ecuación anterior se puede desarrollar de la siguiente manera:

$$M_n = M_1 \frac{N_1}{\sum N_i} + M_2 \frac{N_2}{\sum N_i} + \dots M_i \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad (1-2)$$

### Peso molecular promedio en peso, $M_w$

El peso molecular también se puede evaluar a partir de la fracción en peso ( $w_i$ ) para luego definir el peso molecular promedio en peso:

$$M_w = M_1 \frac{w_1}{\sum w_i} + M_2 \frac{w_2}{\sum w_i} + \dots M_i \frac{w_i}{\sum w_i} = \frac{\sum M_i w_i}{\sum w_i} \quad (1-3)$$

Dado que  $w_i = N_i M_i$  la expresión anterior se puede representar como:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (1-4)$$

La relación entre  $M_n$  y  $M_w$  depende de la distribución de pesos moleculares. Solamente en una muestra homogénea los dos promedios son iguales, de lo contrario  $M_w > M_n$ .

Con el fin de aclarar estos conceptos podemos plantear un ejemplo numérico. Supongamos que tenemos una muestra de un polímero que contiene dos clases de moléculas, una con  $M_1 = 10.000 (10^4)$  gr/mol y la otra con  $M_2 = 100.000 (10^5)$  gr/mol. Ahora calculamos los promedios  $M_n$  y  $M_w$  en el caso de una mezcla que contiene igual número de moles de ambos tipos de cadenas, por ejemplo  $N_1 = N_2 = 100$ :

$$M_n = \frac{100 \cdot 10^4 + 100 \cdot 10^5}{100 + 100} = \frac{10^6 + 10^7}{200} = 55.000$$

$$M_w = \frac{100 \cdot (10^4)^2 + 100 \cdot (10^5)^2}{100 \cdot 10^4 + 100 \cdot 10^5} = \frac{10^{10} + 10^{12}}{10^6 + 10^7} = 91.818$$

Estos resultados muestran que en el cálculo del peso molecular promedio en número las moléculas pequeñas juegan un rol significativo, mientras que en el cálculo del peso molecular promedio en peso las moléculas mayores son las más importantes. Es decir, en un polímero con

alta proporción de moléculas grandes,  $M_w$  tenderá a ser grande, especialmente si la curva de distribución tiene una cola larga, mientras que  $M_n$  tenderá a ser bajo. En un polímero con una distribución significativa de moléculas pequeñas,  $M_n$  será cercano a  $M_w$ .

### Peso molecular promedio viscosimétrico, $M_\eta$

Otro promedio muy utilizado es el peso molecular promedio viscosimétrico  $M_\eta$ . La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de una solución de un polímero es una propiedad que está relacionada con el peso molecular en forma empírica a través de la siguiente relación:

$$M_\eta = \frac{\sum w_i [\eta_i]}{\sum w_i} \quad (1-5)$$

La relación entre  $[\eta]$  y  $M_\eta$  está determinada por la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K M_\eta^a \quad (1-6)$$

donde  $K$  y  $a$  son constantes características de cada sistema polímero-solvente. Por lo tanto:

$$[\eta]_i = K M_i^a \quad (1-7)$$

$$K M_\eta^a = \frac{\sum w_i K M_i^a}{\sum w_i} = K \frac{\sum w_i M_i^a}{\sum w_i} \quad (1-8)$$

Despejando de la ecuación (1-8)  $M_\eta$ , obtenemos:

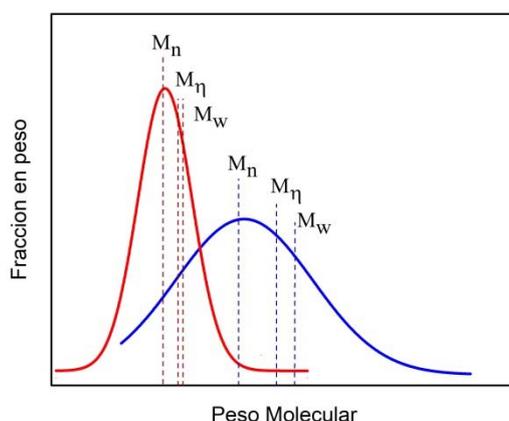
$$M_\eta = \sqrt[a]{\frac{\sum w_i M_i^a}{\sum w_i}} = \sqrt[a]{\frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i}} \quad (1-9)$$

Si  $a = 1$ ,  $M_\eta = M_w$ , pero en la mayoría de los casos para polímeros lineales en buenos solventes el valor de  $a$  se encuentra entre 0,6 y 0,8, de modo que  $M_\eta < M_w$ .

En aquellos casos en los que no es posible la determinación de la distribución completa de pesos moleculares, conocer los distintos pesos moleculares promedios es útil como una medida de la polidispersidad de la muestra. Si se comparan las definiciones de los distintos promedios, antes indicados (ecuaciones 2, 4 y 9), podemos ver que  $M_w > M_\eta > M_n$ . El cociente entre  $M_w/M_n$  o  $M_\eta/M_n$  es una medida del ancho de la distribución y se conoce como **Índice de Polidispersidad (IP)**:

$$IP = \frac{M_w}{M_n} \quad (1-10)$$

La siguiente figura presenta las curvas de distribución de pesos moleculares para dos muestras polidispersas y la relación de los distintos promedios de pesos moleculares.



**Figura 1.4:** Curvas de distribución de pesos moleculares para dos muestras con distinto ancho de distribución.

Es posible observar que el IP correspondiente a cada muestra es diferente, la curva en rojo corresponde a una muestra con un IP mucho menor que el de la curva en azul, lo cual indica que la muestra es casi monodispersa. Idealmente cuando  $M_w = M_n$  la muestra exhibe un  $IP=1,0$  y se dice que es monodispersa.

En algunas fuentes bibliográficas, es común expresar la medida del tamaño molecular como el “**grado de polimerización**”,  $DP_n$  (por sus siglas en inglés, *degree of polymerization*), el cual está relacionado con el peso molecular promedio a través del peso molecular de la unidad repetitiva ( $M_0$ ).

$$DP_n = \frac{M_n}{M_0} \quad (1-11)$$

## Métodos para la determinación del Pesos moleculares promedio

Como se indicó previamente el conocimiento del peso molecular y su distribución en una muestra polimérica es fundamental, no solo desde el punto de vista teórico sino también desde la visión de sus aplicaciones tecnológicas. Esta propiedad influye notablemente en muchas propiedades en solución y en estado sólido, tales como la solubilidad, viscosidad, procesabilidad así como en las propiedades mecánicas. Por este motivo para su evaluación se han desarrollado diversos métodos, que en general pueden clasificarse como métodos absolutos y métodos relativos [Braun, 2013].

Los **métodos absolutos** se basan en la determinación de alguna propiedad de la muestra que proporciona directamente un valor del peso molecular promedio, sin ningún tipo de calibración previa. Entre estos los más utilizados son la espectrometría de masas, osmometría, dispersión de luz, ultra centrifugación y determinación de grupos finales.

Los **métodos relativos** se basan en la medida de alguna propiedad del polímero la cual está vinculada con uno de los promedios de su peso molecular, siempre y cuando se disponga de una calibración. Dicha curva se realiza previamente mediante la aplicación de un método absoluto. Entre los principales métodos relativos podemos mencionar el método de cromatografía de exclusión molecular y viscosimetría.

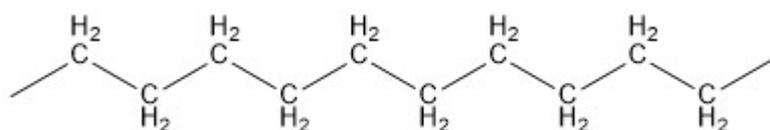
Por lo general los métodos relativos son más sencillos de realizar y consumen menos tiempo. Una condición importante a tener en cuenta, dado que la mayoría se realiza en solución, es que la muestra a evaluar se encuentre completamente soluble en el solvente seleccionado y no forme agregados, lo cual depende de la apropiada selección del solvente y temperatura/tiempo de disolución.

## Características estructurales relacionadas con la arquitectura y la composición

El conocimiento detallado de la estructura química de los polímeros, así como de la forma en la que las unidades estructurales se ensamblan entre sí para conformar la macroestructura es fundamental, dado que de ello dependen gran parte de sus propiedades.

Así como en la Química Orgánica básica se pueden entender los compuestos orgánicos más complejos si se entiende la química de los compuestos más sencillos, empezaremos analizando la estructura del polímero más simples en cuanto su unidad repetitiva, el polietileno (PE), cuya cadena está constituida solo por enlaces covalentes C-C y C-H a lo largo de una **cadena lineal**. Este es de gran importancia industrial y se conoce como Polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en ingles "*High density polyethylene*") y puede contener un número muy grande unidades repetitivas etileno. En esta estructura cada átomo de C posee hibridación  $sp^3$  y se unen entre sí con ángulos de enlace tetraédricos ( $109,5^\circ$ ). Debido a la libertad rotacional a lo largo del

enlace C-C, la cadena lineal puede adquirir infinitas **conformaciones**, no solo la de una cadena lineal en zig-zag completamente extendida (ver Figura 1.5), lo cual significa que estas posibilidades deben ser consideradas tanto en su comportamiento en fase sólida como en solución.



**Figura 1.5:** Representación de la estructura del polietileno lineal.

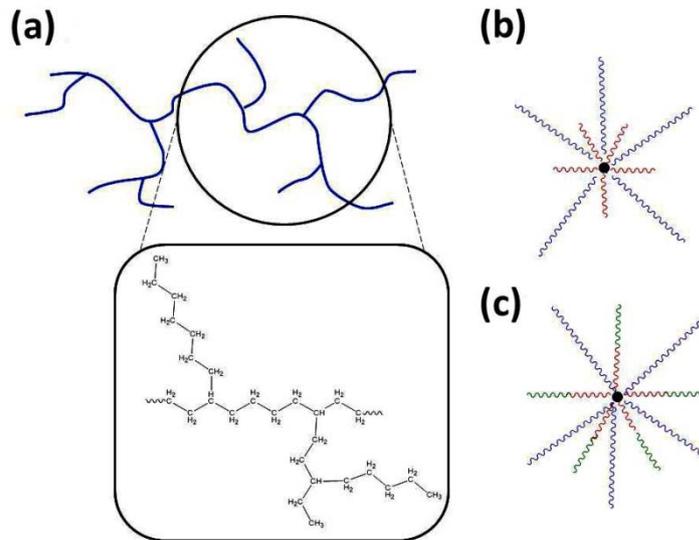
En Química Orgánica estudiamos hidrocarburos saturados “normales” y “ramificados” tales como el n-octano y el isooctano, respectivamente. En la química de polímeros, cuando sobre una estructura catenaria básica como la presentada en la Fig. 1.5 se sustituye un átomo de H por algún grupo alquílico, arílico o funcional, dicha estructura se indica como **lineal con “grupos pendientes”**. Ejemplos de polímeros que presentan tales características estructurales son el poliestireno (grupo pendiente: fenilo), policloruro de vinilo (grupo pendiente: cloruro) y polimetacrilato de metilo (grupo pendiente: -CO-O-CH<sub>3</sub>), entre otros, cuyas estructuras se presentaron en la Tabla 1.2.

También se encuentran los polímeros ramificados que son aquellos con arquitecturas caracterizadas por la existencia de extensiones o ramas que aparecen en forma irregular sobre la estructura catenaria principal. El ejemplo más conocido es el polietileno de baja densidad (LDPE, por las siglas en inglés). Estas ramificaciones incrementan el volumen y disminuyen la densidad del polímero). Las ramificaciones pueden ser de distinto tipo, tanto en naturaleza química como en su tamaño. Por esto se han sintetizado polímeros ramificados con forma de **estrella** (Figura 1.6) algunos de los cuales tienen aplicaciones como aditivos para aceites o como modificadores de las propiedades reológicas de asfaltos.

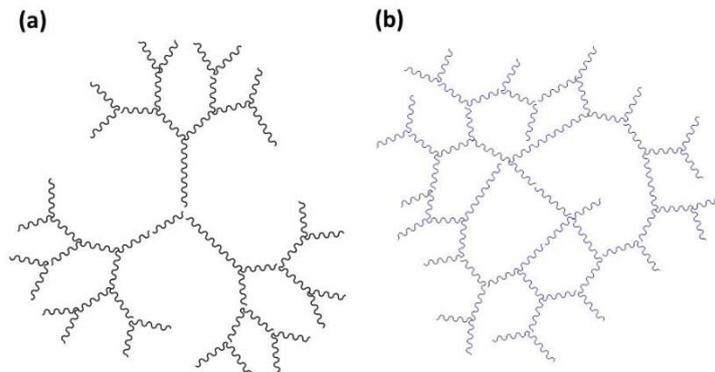
Asimismo se han desarrollado métodos de síntesis para obtener polímeros en los cuales de cada ramificación se generan otras ramificaciones y lo mismo sobre estas últimas, llegando a constituir estructuras muy complejas, en forma de árbol, designadas como **dendrimeros** (Figura 1.7 a). Muchas veces en los extremos de las ramificaciones es posible generar diversos grupos funcionales que les confieren diferentes propiedades. Muchos de ellos se han diseñado para actuar como sistemas transportadores de drogas o como catalizadores.

Otro tipo de arquitectura surge cuando las ramas de un polímero ramificado se extienden tanto que llegan a formar uniones entre sí, dando lugar a una estructura constituida por un retículo gigantesco. En ese caso toda la estructura llega a constituir una única macromolécula y se dice que es un polímero **entrecruzado** (Figura 1.7 b). El mejor ejemplo de este tipo de material es el caucho entrecruzado desarrollado por Charles Goodyear a partir de poliisopreno entrecruzado con azufre (caucho vulcanizado). Este es el material que se utiliza para fabricar las cubiertas para las ruedas de los autos, entre otras cosas.

Las Figuras 1.6 y 1.7 presentan algunas de las arquitecturas anteriormente descritas.



**Figura 1.6:** *Diferentes arquitecturas de los polímeros. Ramificados con ramas cortas y largas (a), Estrellas (b y c).*



**Fig. 1.7:** *Arquitecturas de polímeros del tipo dendrímero (a) y entrecruzado (b).*

Una de las propiedades de los polímeros entrecruzados es que no son solubles, dado que todas las cadenas poliméricas se encuentran unidas covalentemente, sin embargo sí pueden absorber cierta cantidad de solvente. Un material entrecruzado que presenta este comportamiento se designa como **gel**. Un claro ejemplo de este comportamiento es el gel de poliácridamida entrecruzada que puede absorber una gran cantidad de agua. Por esto se utilizan como absorbente en los pañales y también en la fabricación de lentes de contacto blandas. El entrecruzamiento de estos materiales los hace muy resistentes, pero también muy difíciles de reciclar, dado que no es posible transformarlos en otros materiales, ya que no funden, sino que al calentarlos tienden a descomponerse o degradarse. En respuesta a este inconveniente han

surgido otro tipo de polímeros que pueden ser entrecruzados físicamente; es decir que en estos casos esos entrecruzamientos pueden ser reversibles. Estos materiales se denominan **elastómeros termoplásticos**.

Las estructuras que mencionamos previamente se presentan tanto en homo- como en copolímeros. Estos últimos son polímeros en los que aparece más de un monómero dentro de la estructura primaria, donde los distintos monómeros pueden encontrarse en diferentes tipos de “secuencias”. Según el orden secuencial, los copolímeros se clasifican de la siguiente manera:

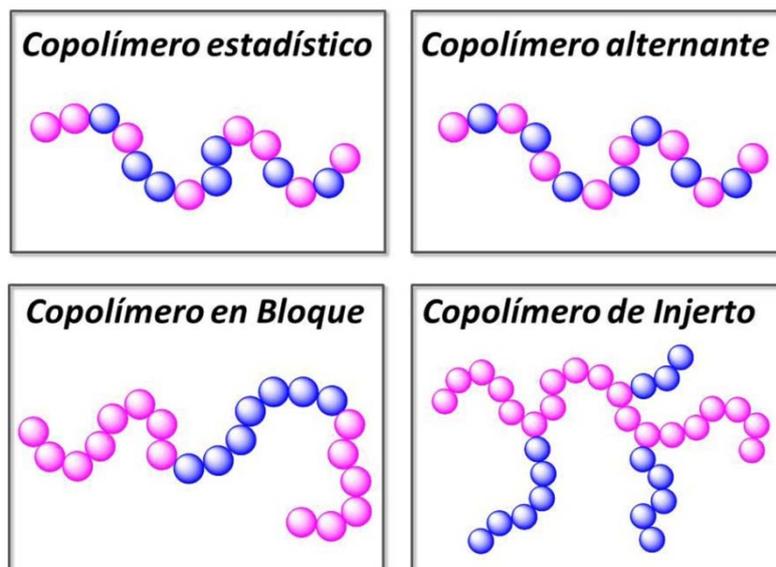
**Copolímeros estadísticos:** en los que no hay un ordenamiento secuencial de las subunidades que lo conforman. Este tipo de copolímero es el que se obtiene generalmente en la polimerización por radicales libres. Muchos de ellos son de gran importancia comercial, tal como el de estireno y butadieno, que da lugar a un caucho sintético. Este tipo de copolímeros se designan interponiendo las letras “co” entre los nombres de los comonomeros. Por ejemplo, Poli(metacrilato de metilo-co-estireno), es un copolímero estadístico cuyos monómeros constitutivos son el metacrilato de metilo y el estireno.

**Copolímeros alternantes:** en este tipo de copolímeros las subunidades están unidas unas a otras en un orden estrictamente secuencial alternado. En estos casos se utilizan las letras “alt” interpuestas entre los nombres de los comonomeros. Similarmente al caso anterior: Poli(metacrilato de metilo-alt-estireno), significa un copolímero alternante de los monómeros mencionados.

**Copolímeros en Bloque** (*block, en inglés*): son copolímeros en los que aparecen bloques de variada longitud de cada uno de los monómeros. Para designar este tipo de copolímeros se utiliza la letra “b” entre los nombres de los polímeros que lo constituyen. Por ejemplo: Polimetacrilato de metilo-b-poliestireno.

**Copolímeros de injerto** (*graft, en inglés*): este tipo de copolímero está conformado por una cadena principal formada por uno de los monómeros y el otro forma largas ramas pendientes de la primera. En este caso se utiliza una letra “g” entre los nombres de los polímeros que lo conforman. Por ejemplo, Poli(vinil alcohol)-g-poli(metacrilato de oxietileno), PVA-g-POEM, lo que indica que sobre la estructura de la cadena principal del poli (vinil alcohol) se injertan cadenas del metacrilato de oxietileno.

La siguiente figura presenta las estructuras esquemáticas de cada uno de ellos



**Figura 1.8:** Representación esquemática de la estructuras de los distintos tipos de copolímeros.

## Estereoquímica de polímeros

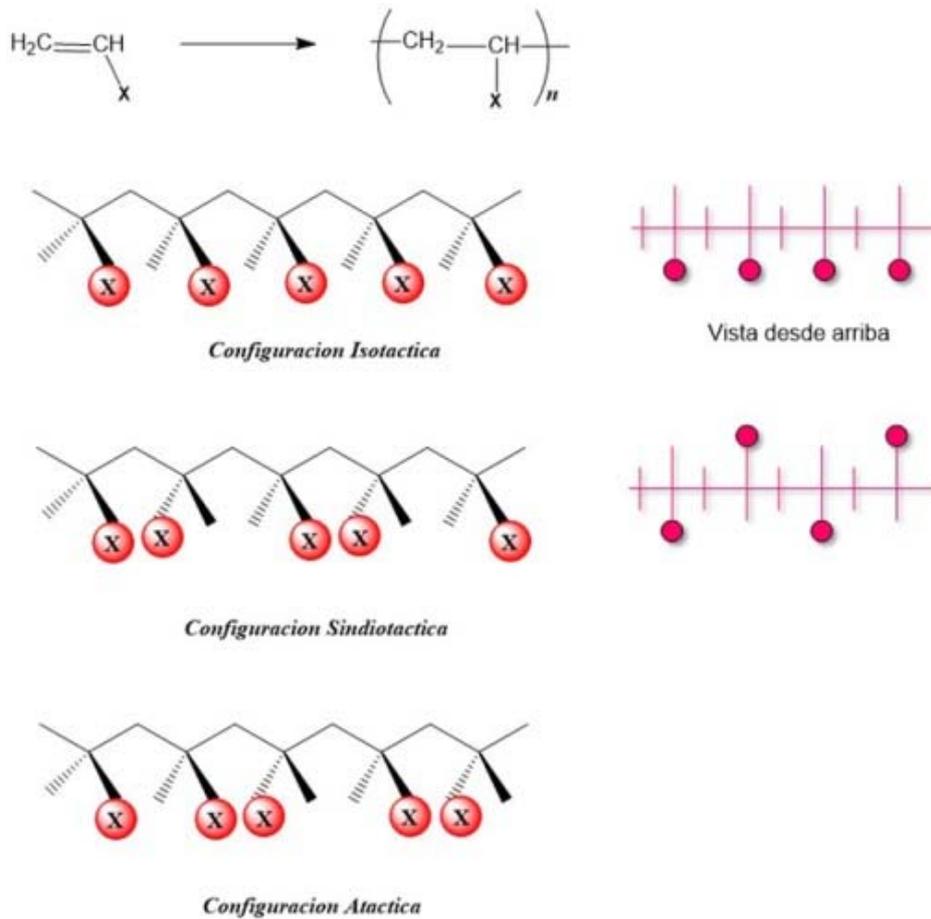
Otra particularidad importante desde el punto de vista estructural de los polímeros está vinculada con su estereoquímica; es decir, con la configuración de los átomos de C que conforman la cadena macromolecular cuando sobre ellos aparecen sustituyentes o grupo pendientes. Para referirnos a este tipo de configuración se utiliza el termino **tacticidad**. Se dice que estos C son “pseudoasimétricos” y considerando las diferentes posibilidades en las que los grupos sustituyentes pueden acomodarse sobre la cadena extendida, surgen tres situaciones diferentes:

**Polímero isotáctico:** cuando todos los sustituyentes adquieren la misma configuración respecto a la cadena extendida, es decir que todos se ubican hacia el mismo lado de dicha cadena.

**Polímero sindiotáctico:** cuando los sustituyentes a lo largo de la cadena extendida caen alternativamente hacia un lado y hacia el otro del esqueleto.

**Polímero atáctico:** en este caso los sustituyentes están orientados en forma aleatoria hacia un lado y hacia el otro de la estructura catenaria principal.

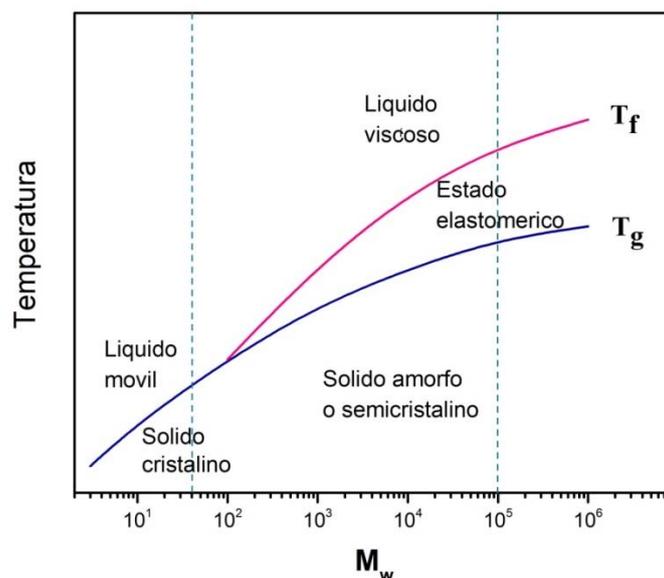
La Figura 1.9 presenta estas tres posibilidades configuracionales para un polímero genérico que contiene un sustituyentes X.



**Figura 1.9:** Representación de una sección de la cadena polimérica correspondiente a un polímero isotáctico, sindiotáctico y atáctico. A la derecha vista superior esquemática de la estructura catenaria principal.

## Estado físico de los polímeros y temperaturas características

Desde el punto de vista del estado físico se puede realizar un diagrama de fases de la macromolécula teniendo en cuenta como único elemento característico su peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ). En la Figura 1.20, puede verse un gráfico que representa los cambios observados en la temperatura en función del  $M_w$ .



**Figura 1.20:** Cambios de estado en función del peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ).

Como sabemos, cuando un compuesto de bajo peso molecular que se encuentra en estado sólido es sometido a calentamiento (ver líneas punteadas), alcanza una temperatura (temperatura de fusión,  $T_f$ ) a la cual sufre un cambio de estado de estado, y pasa a estado líquido, siendo esta una transición rápida. En el estado sólido las moléculas están “ordenadas” en una estructura cristalina, particular para cada compuesto.

En el caso de los polímeros se observan otro tipo de transformaciones debido a su naturaleza macromolecular. En estado sólido o vítreo amorfo no hay interacciones fuertes intermoleculares; es decir los segmentos de cadena no diferencian entre sus propios segmentos y aquellos de otras cadenas del mismo tipo. Se dice que se encuentran en un estado de dimensiones no perturbadas. La gran diferencia con las sustancias de bajo peso molecular radica justamente en el tamaño de las cadenas del polímero, que impide alcanzar un ordenamiento completo de las mismas cuando van solidificando. Esto es consecuencia del aumento en la viscosidad del medio que dificulta el movimiento de las macromoléculas e impide su ordenamiento en un estado sólido completamente cristalino. En este estado el material es rígido y quebradizo.

Otra gran diferencia es que los polímeros no cambian abruptamente desde un estado sólido a uno de líquido viscoso, sino que este cambio ocurre en un rango de temperatura finito. Esto puede atribuirse a que las cadenas del polímero sufren diferentes tipos de movimientos; es decir movimientos micro y macro Brownianos. En el primer caso solo algunos segmentos de la cadena llevan a cabo movimientos y fluctuaciones, mientras que en el segundo caso es la macromolécula como un todo la que se mueve respecto a otras (movimiento de reptación).

Existe una temperatura característica, designada como **Temperatura de transición vítrea** ( $T_g$ ), por debajo de la cual el polímero está en estado vítreo o amorfo y los movimientos macro y micro Brownianos están congelados. A medida que la temperatura aumenta (ver línea punteada

en la Figura 1.20) y nos acercamos a la  $T_g$ , comienzan y se hacen más fuertes los movimientos micro Brownianos, y el material se ablanda. A medida que la temperatura continua aumentando comienzan a establecerse movimientos macro Brownianos lo que hace que el polímeros pueda deformarse por aplicación de una fuerza externa. Finalmente el polímero tiende a comportarse como un líquido, siempre que el tamaño de la cadena no sea demasiado grande. Al alcanzar esta temperatura ( $T_g$ ), algunas propiedades físicas se ven modificadas, tales como el volumen y calor específicos, el coeficiente de expansión, el modulo elástico y la constante dieléctrica. En base a estos cambios es posible realizar la determinación de la  $T_g$ .

Para los polímeros amorfos, no entrecruzados, por arriba de la  $T_g$ , el material se ablanda y este comportamiento se denomina **elastoviscoso**. Finalmente, por disminución de su viscosidad se transforma en un líquido que fluye.

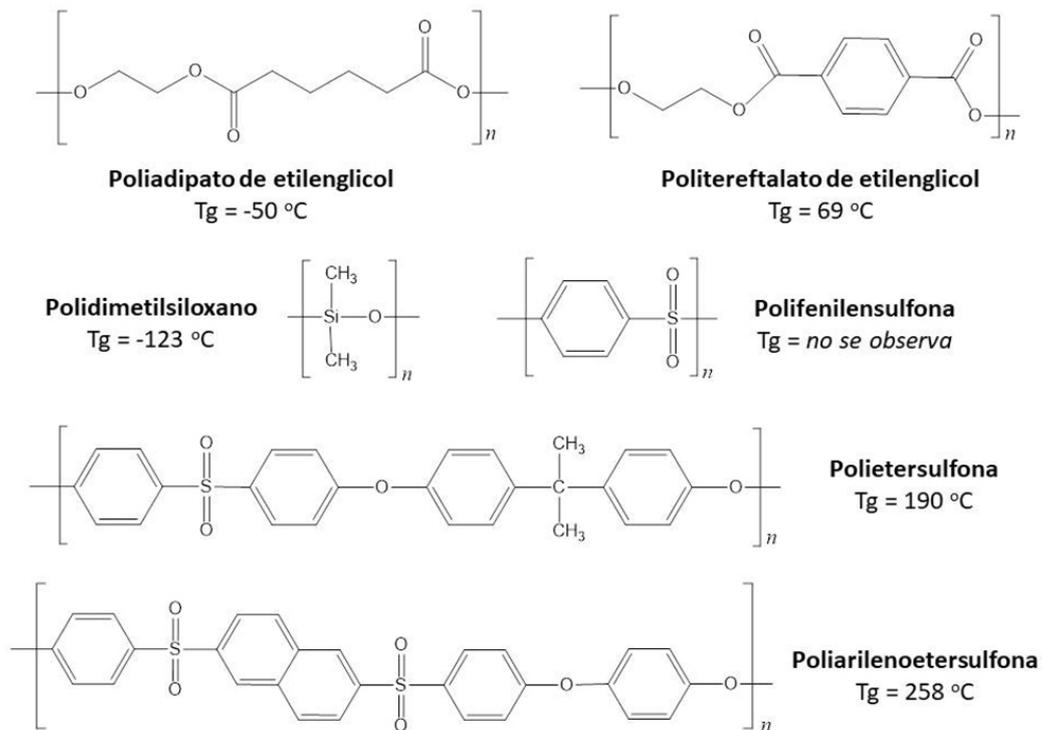
Como se mencionó previamente debido a la naturaleza macromolecular de los polímeros, el estado sólido cristalino no existe en el sentido estricto, dado que no es posible alcanzar un ordenamiento completo de las cadenas que constituyen el polímero. En su lugar se considera que en estado sólido pueden coexistir dos fases una amorfa y otra ordenada inmersa en la primera. Por este motivo se habla de **estado semicristalino**. El grado de cristalinidad se puede estimar por diversas técnicas, tales como difracción de rayos X, difracción de electrones o resonancia magnética nuclear. Solo los polímeros semicristalinos poseen tanto una  $T_g$  como una temperatura de fusión ( $T_f$ ). La fusión se manifiesta solo en estos casos y lo que ocurre es que las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras ordenadas y se transforman en un líquido viscoso desordenado. Aun en los polímeros altamente cristalinos la fusión ocurre en un rango de temperaturas, comportamiento que los diferencia de los compuestos sólidos de bajo peso molecular. Entre los factores que determinan la cristalinidad de un polímero podemos mencionar aspectos estructurales, tales como el tipo de monómero, el peso molecular promedio y su distribución de pesos moleculares, la estereoregularidad, ramificaciones e interacciones moleculares y también condiciones de procesado, tales como la velocidad de enfriamiento, fuerzas mecánicas, entre otras.

El conocimiento de ambas temperaturas características ( $T_g$  y  $T_f$ ) es fundamental dado que de ellas depende el rango de trabajo y aplicación de cada material. Frecuentemente ambas se determinan mediante análisis termo gravimétrico (TGA, por las siglas en inglés, *thermal gravimetric analysis*).

En algunos casos los polímeros exhiben valores muy altos de  $T_g$ , lo que dificulta su procesamiento en estado fundido o presentan viscosidad muy alta en el fundido o se descomponen. En estos casos suele agregarse una pequeña cantidad de otra sustancia de bajo peso molecular denominada plastificante, la cual produce una mejora en las propiedades de flujo y pueden ser procesadas a menores temperaturas. El efecto de tales aditivos es interferir entre las cadenas del polímero y reducir sus interacciones interpoliméricas separándolas y facilitando el deslizamiento de unas respecto a otras, lo que se conoce como aumento del volumen libre. Esto conduce a una disminución de la  $T_g$  y así el polímero será más flexible y fácil de procesar. El ejemplo más conocido y utilizado actualmente es el ftalato de di-2-etilhexilo (DOP) que se

utiliza como plastificante del PVC. Este polímero tiene un valor de Tg de 354 °C y por eso es rígido y quebradizo; para poder moldearlo se le incorpora DOP, lo cual le disminuye este valor y facilita su procesamiento.

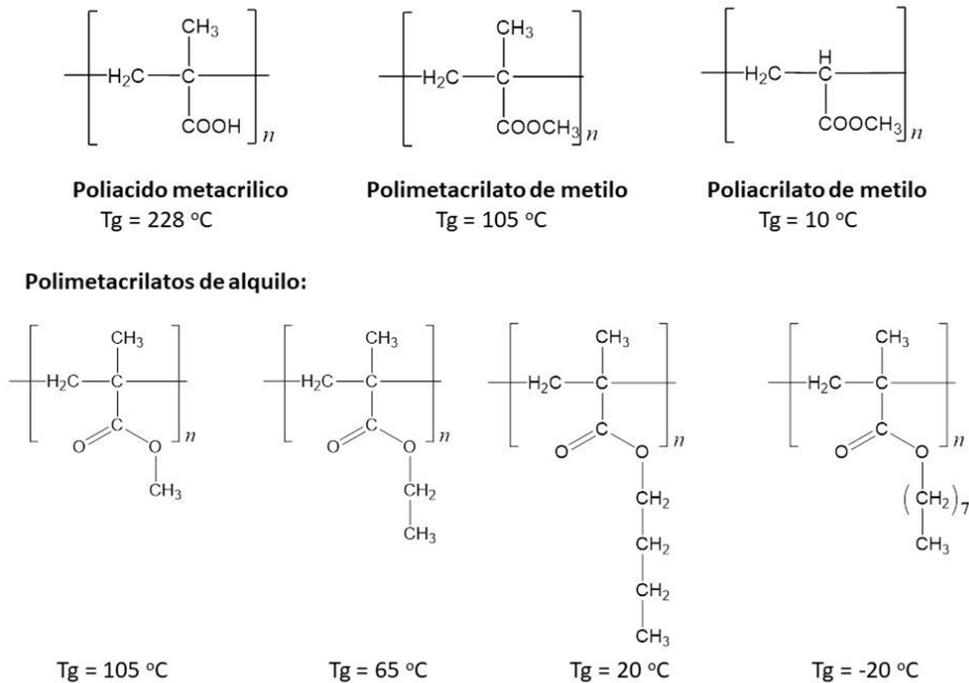
Por otro lado, la Tg es una propiedad que puede modificarse por incorporación de un comonomero, durante la reacción de copolimerización, dado que depende de la estructura del polímero. Los factores estructurales que inciden en la Tg son: la flexibilidad de la cadena principal, la presencia de grupos pendientes voluminosos o polares que producen interacciones entre sí y disminuyen la movilidad molecular. Por otro lado, los grupos alquílicos lineales constituyen un límite para el empaquetamiento de las cadenas, aumentando la separación intercatenaria (mayor volumen libre), lo que produce una disminución en la Tg. En las Figuras 1.21 y 1.22 se presentan ejemplos comparativos de tales efectos sobre los valores de Tg de varios tipos de polímeros.



**Figura 1.21:** Efecto de la estructura catenaria principal sobre la Tg. (Valores tomados de *Polymer Handbook*, 1975).

Podemos observar el efecto rigidizante del grupo fenileno en la cadena del poliéster aromático, PET, en comparación con el alifático, poliadipato de etilenglicol, en el cual el anillo aromático es reemplazado por 4 grupos metileno. Esta diferencia estructural se refleja claramente sobre el valor de la Tg. Por otro lado, dos casos extremos se presentan al comparar los valores de Tg del polidimetilsiloxano, con enlaces Si-O, más largos y más flexibles que los enlaces sulfona de la polifenilensulfona, para la cual no se observa Tg, siendo este material

sumamente vítreo. Los dos últimos ejemplos muestran, por un lado el efecto flexibilizante de los puentes éter en la polietersulfona ( $T_g = 190\text{ }^\circ\text{C}$ ), comparada con la polifenilsulfona y por el otro el efecto de disminución de la flexibilidad de la cadena principal por el cambio de un grupo fenileno por otro naftileno. En este último caso se observa un incremento de  $68\text{ }^\circ\text{C}$  en el valor de la  $T_g$ .

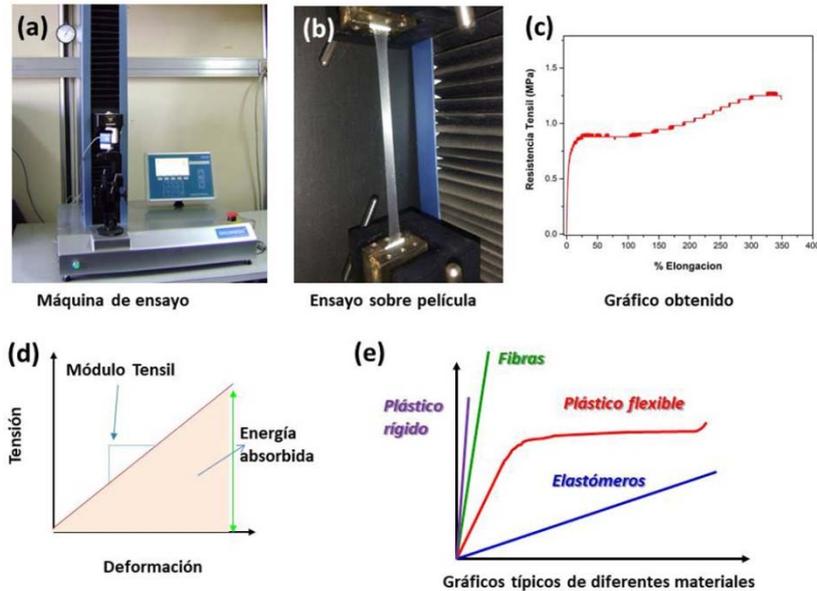


**Figura 1.22:** Efecto de la naturaleza de los grupos pendientes de la cadena principal sobre la  $T_g$ . (Valores tomados de *Polymer Handbook*, 1975).

Puede observarse en los tres primeros ejemplos de la Figura 1.22 el efecto del grupo polar ácido carboxílico, con posibles interacciones intramoleculares, que produce un importante aumento en el valor de la  $T_g$  en comparación con el del correspondiente éster de metilo. A su vez, el reemplazo del grupo metilo por un H, sobre la cadena principal en el acrilato de metilo produce un aumento en la flexibilidad de la cadena. Los cuatro últimos ejemplos corresponden a esteres metacrílicos con creciente longitud de cadena del sustituyente alquílico, lo cual produce un incremento en la separación intercatenaria (hay un aumento en el volumen libre) y consecuentemente una disminución en los valores de las correspondientes  $T_g$ .

## Relación estructura-propiedad

La aplicación de los materiales poliméricos depende no solo de sus características químicas y estructurales sino también de su procesado. Por ejemplo, un material que va a ser utilizado como sustituto óseo no presenta las mismas propiedades si es diseñado en forma de película o como una membrana porosa. De la misma manera, otras propiedades que son relevantes para una dada aplicación pueden obtenerse a partir de la elección adecuada del material tanto como de su diseño físico. Sin embargo, la consideración primaria al determinar la utilidad de un material polimérico es su comportamiento mecánico; es decir sus características de deformación y flujo al ser sometido a una tensión. Para evaluar este comportamiento se somete la muestra a un esfuerzo, por ejemplo por estiramiento o compresión, y se mide la fuerza que se ejerce sobre el mismo, conociendo algún parámetro físico de la muestra (por ejemplo el área de la sección transversal en el modo estiramiento). El cociente entre la fuerza ejercida y el área de la muestra determina la tensión que soporta la misma a medida que el esfuerzo se incrementa y la muestra se deforma. Esto ocurrirá hasta que la muestra se rompa, lo que indica la máxima resistencia tensil que soporta la muestra. La Figura 1.23 presenta un tipo de equipo utilizado y un momento del procedimiento realizado antes de la ruptura. Este parámetro se designa como la **resistencia tensil** del material y se expresa en  $\text{N/cm}^2$  o megapascal, MPa ( $1\text{MPa} = 100 \text{N/cm}^2$ ). La máxima deformación que este sufre se llama **deformación al punto de ruptura**. De esta manera se puede construir una curva de tensión versus deformación, como se muestra en el gráfico de la derecha en la Figura. 1.23. Del mismo es posible evaluar el **módulo tensil** que es la pendiente inicial de la curva (módulo de Young) y el área bajo la curva que es la energía que el material puede absorber antes de su ruptura, la cual da una idea de su dureza.



**Figura 1.23:** Imágenes de un equipo empleado para ensayo de tensión vs deformación (a), ensayo sobre película (b) y grafico obtenido (c). Debajo se representan los parámetros evaluados (d) y a la derecha las curvas típicas de diferentes materiales (e).

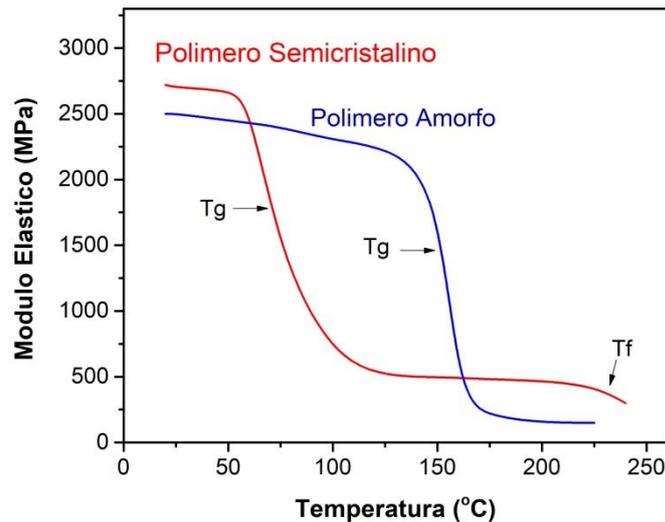
En Figura 1.23 (e), la línea violeta representa el comportamiento general de un material muy resistente pero que no es duro (**plástico rígido**), dado que debe emplearse mucha fuerza para producir la ruptura, pero no mucha energía. El material es vítreo y quebradizo y no se deforma fácilmente. Ejemplos de tales materiales son el poliestireno, polimetacrilato de metilo y los policarbonatos.

La línea en verde representa el comportamiento característico de las **fibras**, son similares a los anteriores por el hecho de ser altamente resistentes, aún más que los plásticos rígidos y sufren poca deformación. En general son polímeros con alto grado de cristalinidad y que poseen cadenas polares con fuertes interacciones intercatenarias. Su alta resistencia tensil los hace aptos para aplicaciones tan importantes como la resistencia a un impacto de bala, como es el caso de las fibras de poliaramida (Kevlar). Similarmente se observa para fibras de Nylon o de carbono.

Por otro lado, los **plásticos flexibles** (curva en rojo) corresponde a materiales que exhiben una alta resistencia inicial con poca deformación pero si se aplica mayor tensión sobre ellos se deformaran fácilmente, lo que los hace más duros. Ejemplos de tales materiales son el polietileno, polipropileno y copolímeros de ellos.

La curva azul representa el comportamiento típico de los **elastómeros**, que no son ni resistentes (muy bajo modulo) ni duros (pequeña área bajo la curva) y se deforman muy fácilmente. Sin embargo la propiedad más importante de estos materiales es su capacidad para recuperar su forma una vez que cesa la tensión aplicada. El mejor ejemplo lo representan las bandidas de goma, que pueden ser estiradas fácilmente y luego recobran su forma original. Esta característica está dada por el entrecruzamiento intercatenario de su estructura.

Por lo antedicho, es claro que el comportamiento mecánico de los polímeros es muy variado y depende fuertemente del grado de cristalinidad, entrecruzamiento y de los valores de  $T_g$  y  $T_f$ , temperaturas características que gobiernan el límite de utilidad de un polímero. Para los polímeros amorfos la resistencia se pierde cerca de su  $T_g$ , mientras que lo mismo ocurre cerca de la  $T_f$  para los semicristalinos. En la Figura 1.24 se presenta el comportamiento mecánico en base al módulo elástico en función de la temperatura para un polímero semicristalino y otro amorfo.



**Figura 1.24:** Cambios en el módulo elástico con la temperatura para un polímero semicristalino (línea roja) y uno amorfo (línea azul).

El polímero amorfo exhibe solo una temperatura de transición, la  $T_g$ , cercana a los 160 °C en este ejemplo y mayor a la del polímero semicristalino (75 °C). El módulo del polímero amorfo cambia levemente hasta el inicio de la transición vítrea y luego cae debido a que pasa a un estado elastoviscoso y pierde desempeño. En el polímero semicristalino también hay una disminución del módulo al inicio de la  $T_g$ , debido a que las regiones amorfas se hacen más móviles y esta movilidad se señala otra vez por la transición vítrea. Sin embargo, el módulo no cae a cero, debido a la presencia de las regiones cristalinas, por lo que se observa un “plateau” en la curva de  $E$  vs  $T$ . Esta estructura organizada conserva un reducido nivel de desempeño que se mantiene hasta que la temperatura se eleva hasta el punto de fusión de los cristales, luego de la cual el material fluye debido a la fusión. Para la mayoría de los polímeros semicristalinos, la disminución del módulo luego de la  $T_g$  es del orden del 60-90%, respecto al inicial. Cuanto mayor sea el grado de cristalinidad del polímero, menor es la disminución del módulo a través de la  $T_g$ .

## Referencias

- Braun, D., Cherdrón, H., Rehahn, M., Ritter, H., Voit, B. (2013). *Polymer Synthesis: Theory and Practice*. 5<sup>th</sup> Ed. Alemania.
- Brandrup, J., Immergut, E. H. (1975): *Polymer Handbook*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, New York.
- Ruiza, M., Fernández, T. y Tamaro, E. (2004). Biografía de Hermann Staudinger. En *Biografías y Vidas*. La enciclopedia biográfica en línea. Barcelona (España). Recuperado de <https://www.biografiasyvidas.com/biografia/s/staudinger.htm> el 25 de marzo de 2021.