

## Unidad 11

### MATERIALES POLIMÉRICOS

La palabra **polímero** significa literalmente “**muchas partes**”. Estudiamos entonces materiales que tienen muchas unidades enlazadas químicamente entre sí. Existen dos tipos de materiales poliméricos industrialmente importantes: los plásticos y los elastómeros.

**Plásticos:** Son un grupo grande y variado de materiales cuya forma de obtener es por procesos de conformado o moldeado. Se subdividen según cómo estén enlazados químicamente en:

- ✓ **Termoplásticos (TP):** Se moldean en calor y al enfriarse toman forma definitiva. Pueden recalentarse y reformarse varias veces sin sufrir cambios significativos en sus propiedades. Ej: celulósicos, poliestireno, polivinílicos, polietileno, nylon, etc.
- ✓ **Termoestables (TE):** Polímeros que se estabilizan en una red rígida. No se funden cuando se los calienta sino que se carbonizan y se descomponen (degradación). No son reciclables. Ej; baquelita, urea-formaldehído, poliésteres, etc.

**Elastómeros** ó gomas, experimentan deformación elástica al aplicar una fuerza sobre ellos, pudiendo recuperar su forma original (totalmente o casi totalmente) cuando cede la fuerza. Es un polímero que regresa a su longitud original después de estirado repetidamente hasta por lo menos dos veces su longitud inicial a temperatura ambiente. Este comportamiento se debe a que las moléculas pueden desenrollarse y enrollarse elásticamente.

### PLÁSTICOS

La cantidad de materiales plásticos usados en la industria se ha incrementado apreciablemente en los últimos años.

La molécula orgánica que es la base de todos los plásticos está constituida por una estructura de soporte o esqueleto de átomos de carbono (C) al que se unen otros elementos como H, O, Cl, F, S ó N. Los **TP** y los **TE** tienen distinta estructura de soporte y por lo tanto presentan propiedades diferentes.

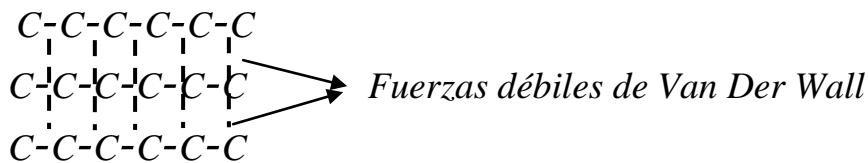
**TP:** Se organizan en una cadena simple, generalmente ramificada. Recordar que el ángulo de unión entre los átomos de C es de  $109^\circ$ , por lo tanto el esqueleto tiene forma serpenteante

**TE:** En vez de formar una cadena sencilla o una ramificación, los átomos de C se interconectan con otros átomos de C para formar una red espacial tridimensional.

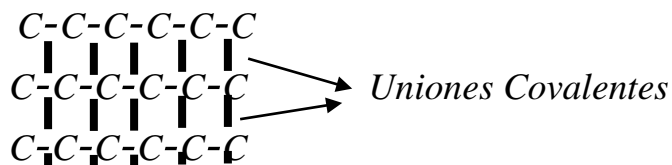
En los **TP**, en las cadenas existen fuerzas débiles de Van Der Waals, que se incrementan en las cadenas largas.

En cambio en los **TE**, las cadenas están unidas por fuerzas mayores provenientes de uniones covalentes entre los C.

Cadenas unidas en **TP** fuerzas débiles.



Cadenas fuertes en **TE** por uniones covalentes



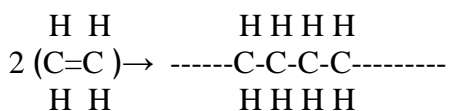
Por eso, cuando un **TP** (poliestireno por ejemplo) se calienta, las moléculas individuales se deslizan y se separan entre sí y el plástico se ablanda y se funde. Por ejemplo, vemos lo que sucede cuando un vaso de polietileno cae al fuego. Las dos ventajas de este tipo de plásticos son que el líquido puede inyectarse en un molde para obtener la forma deseada y que el retal puede volver a fundirse y reutilizarse.

En cambio, un **TE** como urea melamina (usada en vajilla de cocina), está constituida por una molécula gigante que forma una red tridimensional. Este material se procesa bajo presión y calor y no se puede volver a fundir.

### Formación de las estructuras poliméricas

Para producir las largas cadenas de C o las redes que pueden contener hasta 10.000 átomos de C necesitamos comenzar con grupos pequeños llamados **monómeros**, los cuales tienen por lo menos un enlace doble que se puede abrir bajo la influencia de un catalizador o una temperatura específica.

Por lo tanto, en el más sencillo de los polímeros, el polietileno, comenzamos con el eteno (ó etileno) que tiene dos átomos de C y continuamos enlazando monómeros adicionales.



Cada molécula original del gas C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> se denomina monómero. La conformación fundamental dentro de cada cadena, es decir la unidad C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> se conoce como “mero”. La cadena completa se llama “polímero” (muchos meros). Luego que se logró el grado de polimerización deseada, agregamos otro compuesto químico, un terminador, que

reacciona con los enlaces incompletos de las moléculas finales grandes y se detiene la reacción.

El grado de polimerización (GP) es el PM del polímero dividido el PM del mero. Nos da el número de meros en la molécula o su longitud promedio.

El monómero debe tener enlaces que se puedan abrir para adherirse a otros monómeros de igual fórmula o fórmula diferente. El número de enlaces que tiene un monómero se llama "funcionalidad". Por ejemplo el monómero del etileno es bifuncional porque el enlace C=C puede reaccionar con dos monómeros vecinos.

### Mecanismos de polimerización

El mecanismo de polimerización producida condicionará el tipo de estructura obtenida.

- **Polimerización por adición**: Es el ejemplo del polietileno visto. Veremos como se rompe el enlace y como se detiene el crecimiento de una molécula de polímero:

Se añade un *iniciador* al monómero. Por ejemplo un radical R con un electrón libre o un grupo ionizado que atrae uno de los electrones del doble enlace del carbono. El otro electrón del enlace roto está incompleto y atrae un electrón de otro monómero y así *crece* la molécula. Finalmente la cadena se detiene cuando un segmento en crecimiento encuentra otro R, el *terminador*. Es una polimerización por reacción en cadena.

Si los monómeros que se adicionan son iguales se denomina **adición simple**. Si los monómeros adicionados son diferentes, se denomina **copolimerización**.

- **Polimerización por condensación** ó polimerización por etapas ya que dos o más moléculas diferentes tienen que unirse en cada etapa para permitir el crecimiento de la molécula. Es más lenta que la anterior.

En contraste con la reacción por adición que es una suma de moléculas individuales a un polímero, en la condensación se forma una segunda molécula no polimerizable como subproducto (usualmente H<sub>2</sub>O, HCl, etc).

Debemos recalcar que en la polimerización por adición o por condensación, si las moléculas son bifuncionales, formamos un polímero lineal o en cadena que será termoplástico.

Si una de las moléculas es trifuncional o mayor, podría formarse una red tridimensional como resultado de la adición o condensación y obtendremos un termoestable.

En el primer caso, formamos cadenas de polietileno largas en forma de cadena. Al calentarlas, las fuerzas de Van der Waals entre esas cadenas se debilitan y el material se funde (TP).

En el segundo caso, por ejemplo el fenol formaldehído, puede continuar enlazándose en otros sitios y formar una red a través del espacio. El calor y la presión simplemente ayudan a continuar la unión por lo tanto es un TE. Si se eleva la temperatura algo más, los enlaces primarios de las cadenas (en lugar de los enlaces entre cadenas), se rompen. Se "degrada" el polímero y ya no es útil. El material empleado en un tomacorriente de la pared (fenol formaldehído) es un buen ejemplo de TE que se puede carbonizar pero ciertamente no se fundirá reiteradamente cuando hay un cortocircuito.

## Utilidad de algunos polímeros

- ✓ **Polietileno:** Material TP entre transparente y blanquecino que a menudo se fabrica en películas delgadas. Las secciones gruesas son traslúcidas y con apariencia cerosa. Con el uso de colorantes se obtienen muchos derivados coloreados. Es el material plástico más usado por su bajo costo e importantes propiedades de aplicación industrial: gran tenacidad a temperatura ambiente, y bajas temperaturas con suficiente resistencia para aplicaciones de producción, una buena flexibilidad dentro de un amplio rango de temperatura, buena resistencia a la corrosión y muy buenas propiedades aislantes. Es inodoro e insípido. Aplicaciones: se emplea en contenedores, como aislante eléctrico, en la fabricación de tubos y varillas, artículos del hogar y botellas moldeables por insuflación de aire. Como películas para empaquetamiento en general y recubrimiento de pozos y estanques.
- ✓ **Cloruro de polivinilo (PVC):** Plástico de segundo lugar en ventas por su gran resistencia química y facilidad de mezclar con aditivos para dar compuestos varios con amplia gama de propiedades físicas y químicas. Con el agregado de plastificantes se usa para complementar o sustituir al papel, gomas y productos textiles. Para tapizados de muebles y coches, revestimientos de paredes interiores, zapatos, bolsas de viaje, cortinas de baño, recubrimiento de cables eléctricos y suelos y como material para ornamentación interna o externa de viviendas. Mangueras de riego, relleno de refrigeradores, componentes de utensilios y electrodomésticos.
- ✓ **Polipropileno:** 3° lugar en ventas. Barato. Buena flexibilidad. Se usa en productos del hogar, electrodomésticos, utensilios de laboratorio, botellas, elementos de embalaje.
- ✓ **Poliestireno:** 4° TP más vendido. Transparente, inodoro e insípido y bastante quebradizo si no se modifica esta propiedad. Existe el poliestireno cristalino y otros modificados con goma y poliestirenos expandibles. Recubrimiento de interiores de autos, electrodomésticos, utensilios de cocina.
- ✓ **Poliacrilonitrilo:** Se usa en forma de fibras de gran consistencia y buena resistencia a la humedad y disolventes. Se usa en forma de fibras como lana en jerseys y manteles.
- ✓ **Poliamidas (nylons):** Gran capacidad de soporte a altas temperaturas, buena tenacidad y resistencia química, por los puentes hidrógeno entre las cadenas moleculares.

## ELASTÓMEROS ó CAUCHOS

Materiales poliméricos cuyas dimensiones pueden variar mucho si son sometidos a esfuerzos, volviendo a sus dimensiones originales (o casi) cuando el esfuerzo deformante se retira.

**Caucho natural:** Se extrae comercialmente a partir del látex del árbol *Hebea brasiliensis* que se cultiva en plantaciones principalmente en regiones tropicales del sudeste asiático (Malasia, Indonesia).

La materia prima del caucho natural es un líquido lechoso llamado látex, que es una suspensión que contiene partículas muy pequeñas de caucho. El látex se recoge de los árboles y se lo lleva a un centro de procesamiento donde se diluye hasta un 15% de contenido de caucho y se coagula con ácido fórmico. El material coagulado se comprime con rodillos para eliminar el agua y dar un material laminado que se seca muy bien. Luego se pasa por rodillos que por acción mecánica los trituran dando

Cátedra: Química

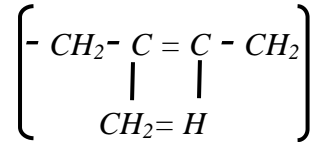
Ingeniería

Universidad Nacional del Nordeste

polímeros de menor peso molecular y con PM medio. La goma natural es el cis-1-4 poliisopreno.

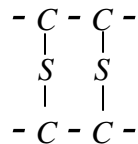
Las cadenas de goma natural son largas, enredadas y en espiral por el impedimento estérico.

El monómero es poliisopreno de formula



Al repetirse en la polimerización, las cadenas se enrollan como fuelles por repulsiones entre las ramificaciones (impedimento estanco) y por ello son elásticas y pueden estirarse ante esfuerzos.  $-C=C$

Se puede regular esta elasticidad por la vulcanización con azufre, que une los



Con 4% de S se rompen 10% de doble ligaduras y con 45% de S todas las dobles ligaduras dando la ebonita, dura y frágil.

**Vulcanización:** Es un proceso químico por el cual las moléculas de polímero se unen unas a otras con enlaces cruzados que restringen el movimiento molecular. En 1939 Charles Goodyear descubrió y patentó, que cuando se calienta una mezcla de caucho natural, azufre y carbonato de Pb, el caucho pasaba de ser un material termoplástico a elastomérico (vulcanización). La reacción es compleja y se desconoce, pero algunos de los dobles enlaces del poliisopreno se abren y forman enlaces cruzados con los átomos de azufre. Esto da rigidez a la molécula de caucho y aumentan su resistencia y tensión. Como la vulcanización es lenta, incluso a altas temperaturas, se agregan aceleradores, además de materiales de relleno, plastificantes y antioxidantes.

Actualmente se elaboran cauchos artificiales o sintéticos, como el buna, el neopreno, los butílicos, etc.