

POLÍMEROS

CONCEPTOS BÁSICOS

- ◆ Los polímeros se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas **monómeros**.

Los monómeros son, por tanto, sustancias químicas de bajo peso molecular capaces de reaccionar consigo mismo o con otras sustancias para formar un polímero.

- ◆ Al unirse forman enormes cadenas o **moléculas gigantes** llamadas polí-meros o muchos meros.

CLASES DE POLÍOMEROS

A) Polímeros naturales

Se pueden clasificar en cuatro grupos:

- a) Polisacáridos (almidón, celulosa ...).
- b) Proteínas.
- c) Acidos nucleicos.
- d) Caucho natural.

B) Polímeros naturales modificados

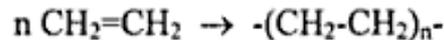
- a) Derivados de la celulosa (nitrato y acetato de celulosa, celulosa regenerada,...).
- b) Caucho vulcanizado.

C) Polímeros sintéticos

a) *De adición* (polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo, ...).

Se basan en el hecho de que el doble enlace de las moléculas no saturadas tiene aún dos lugares potenciales de enlace: el enlace π puede en cierto modo abrirse, ambos átomos de carbono pueden pasar del estado de hibridación sp^2 al sp^3 y captar cada uno de ellos un nuevo asociado en el enlace. Estas moléculas no saturadas son los monómeros.

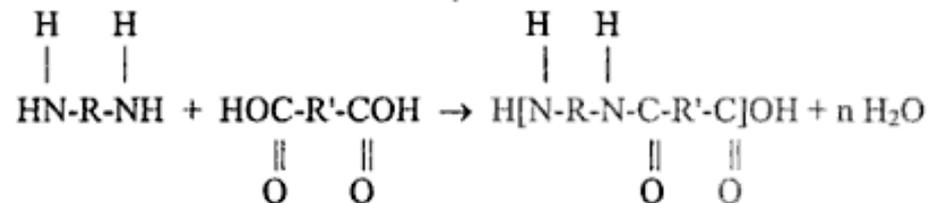
Para el caso del polietileno, por ejemplo, se tendrá:



b) *De condensación* (poliamidas, poliésteres, ...).

En este caso los monómeros no son moléculas insaturadas, sino que, en el caso más general, poseen grupos funcionales en sus extremos. Eligiendo monómeros con grupos antagónicos, se puede llevar a cabo el encadenamiento por reacción entre estos grupos.

Caso de una poliamida:



ESTRUCTURA MOLECULAR

Según la forma de las macromoléculas, los polímeros pueden ser:

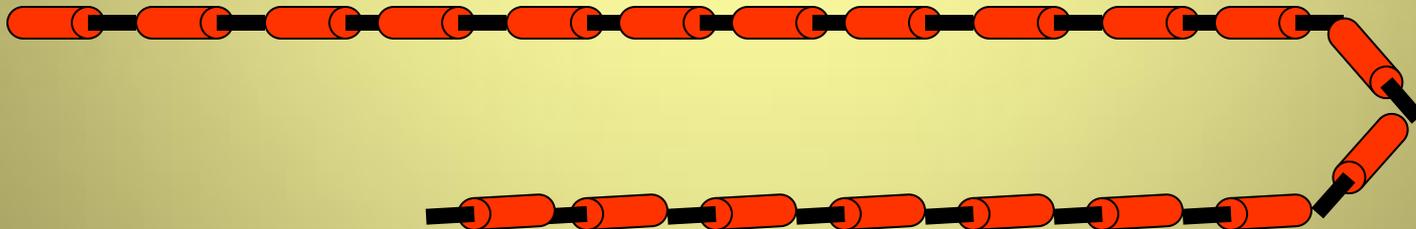
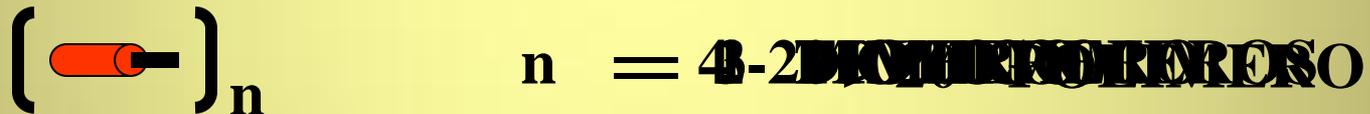
- a) Lineales
- b) Ramificados
- c) Entrecruzados

Según la igualdad de los monómeros constituyentes pueden ser:

- a) Homopolímeros (constituidos por un solo monómero)
- b) Copolímeros (un copolímero es un polímero constituido por moléculas que contienen gran número de unidades de dos o más tipos químicos diferentes en una secuencia regular). Los copolímeros pueden ser de bloque, de injerto, al azar y alternados.

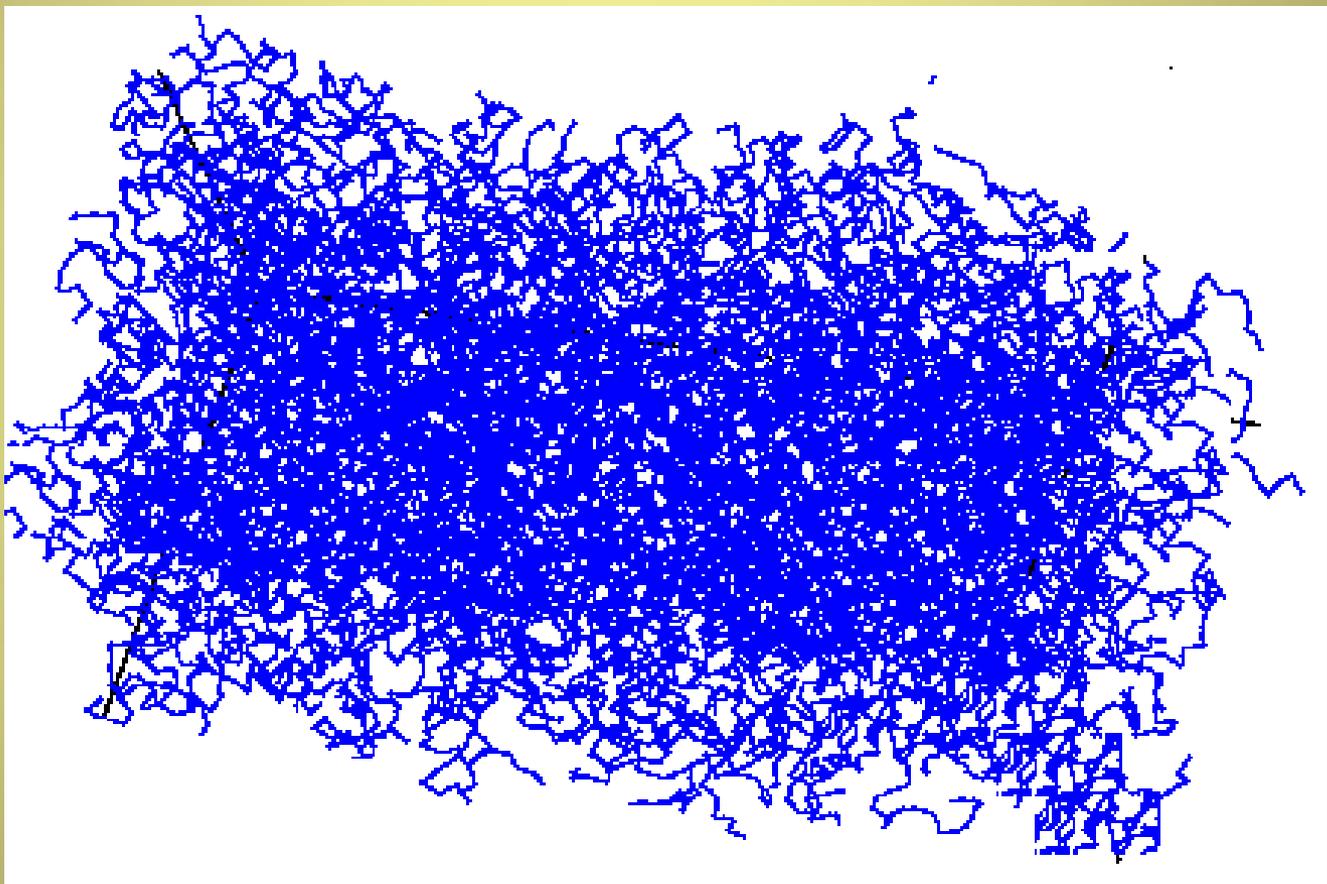
POLIMEROS: ¿Que es un polímero?

Es una macromolécula formada por la unión de moléculas de menor tamaño que se conocen como monómeros.



- ◆ **Todas las polimerizaciones tienen un detalle en común: comienzan con moléculas pequeñas, que se van uniendo entre sí para formar moléculas gigantes**

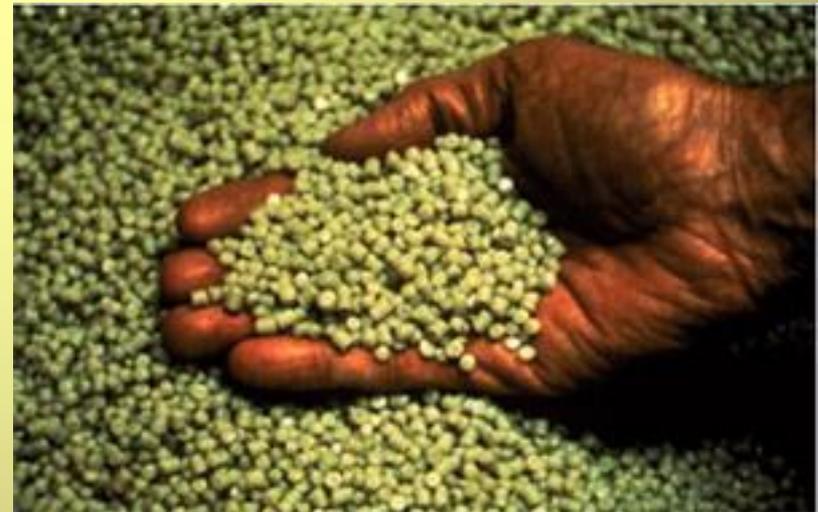
- ◆ Algunas parecen fideos, otras tienen ramificaciones.
- ◆ Algunas más son como redes tridimensionales.
- ◆ Otros parecen ovillos de hilos enmarañados completamente



“Pellets”, Gránulos de Moldeo

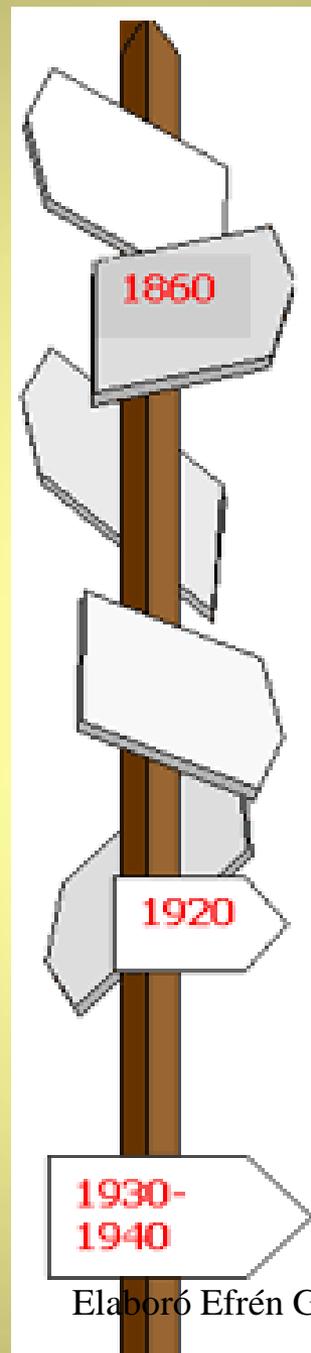


13/05/2012



Elaboró Efrén Giraldo Toro

Historia



13/05/2012

Elaboró Efrén Giraldo Toro

Epoca Pre-Colombina. Coagulación del Latex – Pelota

1860 KEKULE: Enlaces cíclicos de C.

HYATT= primer polímero simtético industrial

L.H. Baekeland, 1909. Resinas Fenol-Formaldehido

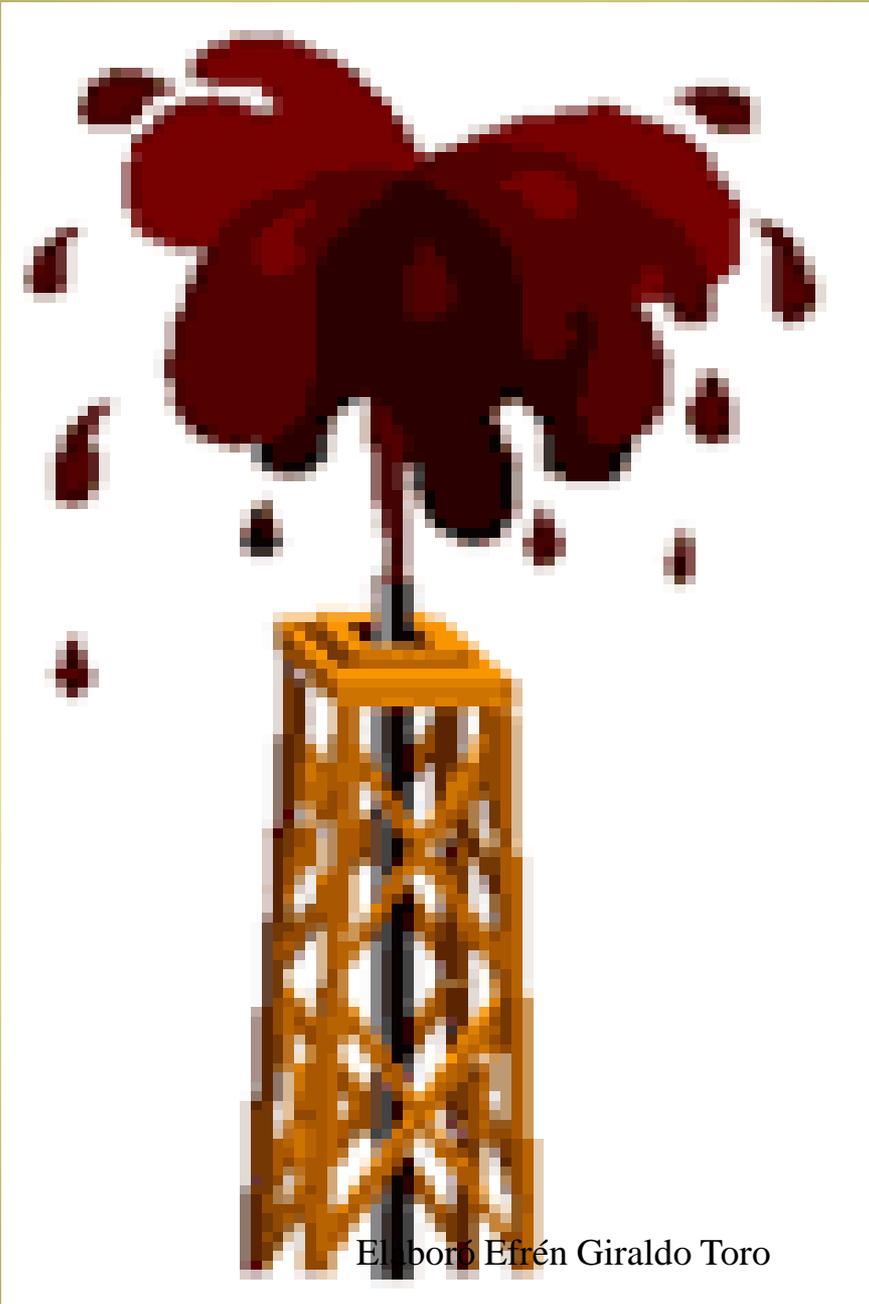
Bakelita

Decada del 30: Ingleses, Polimerización de etileno
Alemanes, Desarrollo del poliestireno
W. Carothers (Dupont), Nylon
De la misma época, PVC

Decada del 50. G. Natta y K. Ziegler (premio Nobel 1963)
Cat.Ziegler-Natta. Estereoregularidad.

**Ahora: Tecnopolímeros, Polímeros de Ingeniería,
Superpolímeros**

- ◆ Un polímero no consta necesariamente de moléculas individuales todas del mismo peso molecular, ni de la misma composición química ni tampoco de la misma estructura molecular.



Los polímeros poseen muchos atractivos: Primitivamente se andaba descalzo o se protegía los pies con cuero de animales. El cuero es un **polímero natural**



- Esta zapatilla posee exteriores de cuero y también **nylon**. La suela es de un caucho rígido llamado **caucho SBS**.



Los mismos materiales conforman estas botas de paseo incluyendo las plantillas, que son de espuma de **poliuretano**



También los hay revestidos con **PVC** el mismo plástico que suele encontrarse en los techos vinílicos de los autos y recubrimientos vinílicos.



Los cordones de los zapatos están hechos a base de **nylon** y algodón. El algodón es otro polímero natural: **celulosa**.

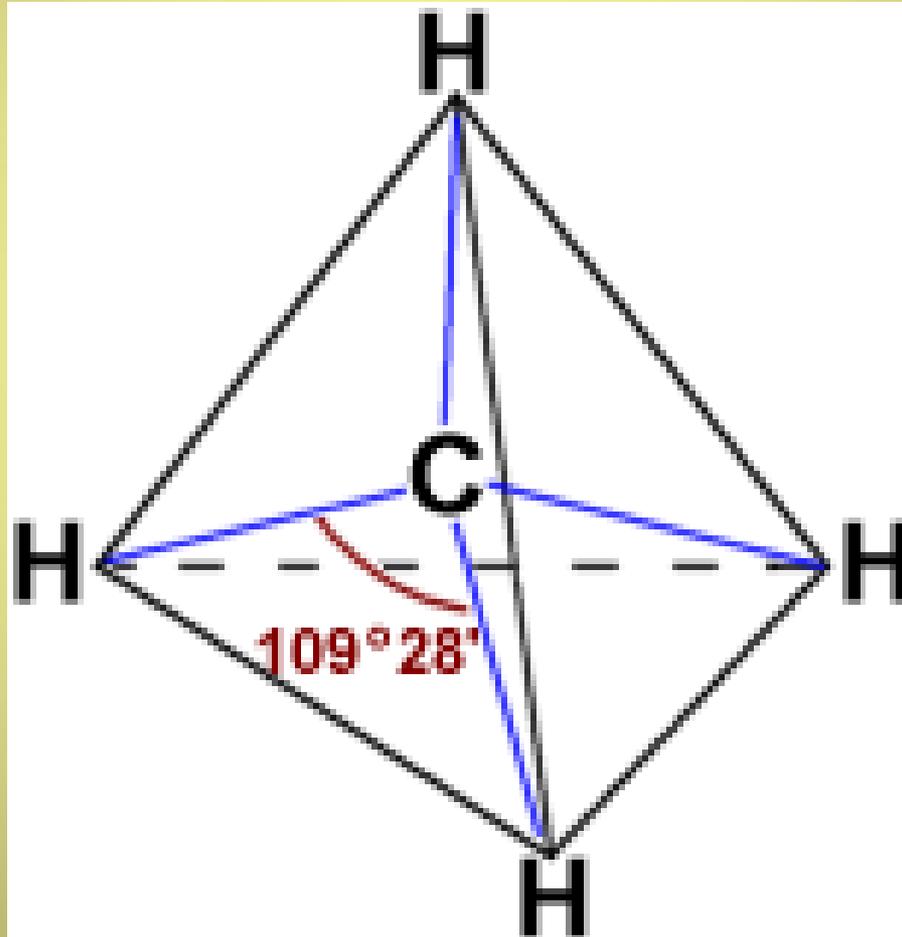


“Calzado de pato” es excelente para mantener sus pies secos en días de lluvia. Está fabricado con caucho natural, el **poliisopreno**

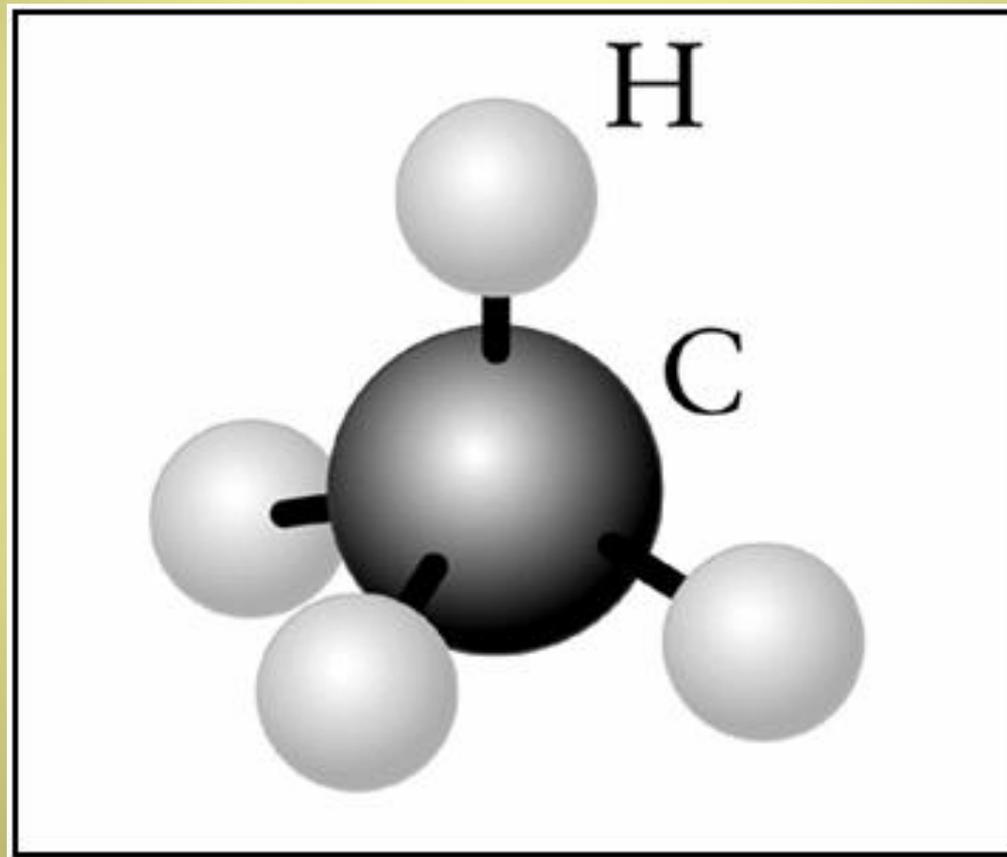


Los calcetines no se tendrían sin polímeros como el **algodón** y materiales sintéticos como el **poliéster** y el **nylon**. Y los que llevan una banda elástica contienen otro polímero el **caucho natural**..

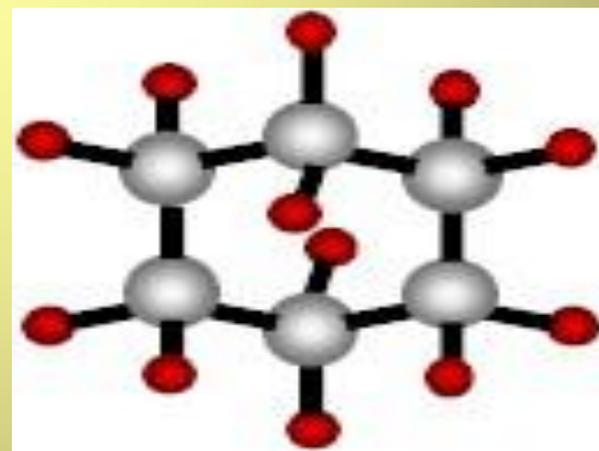
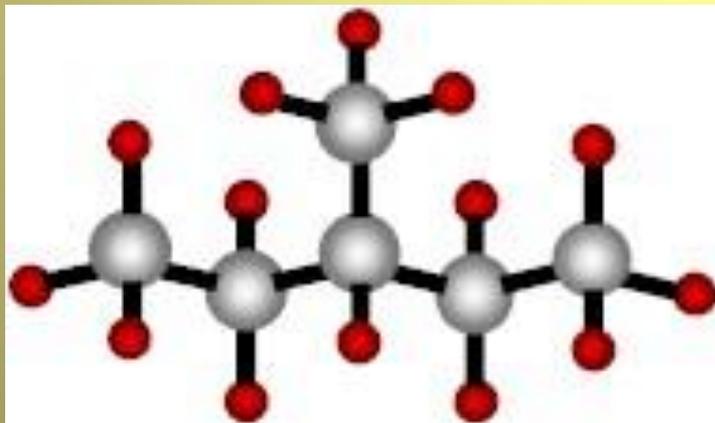
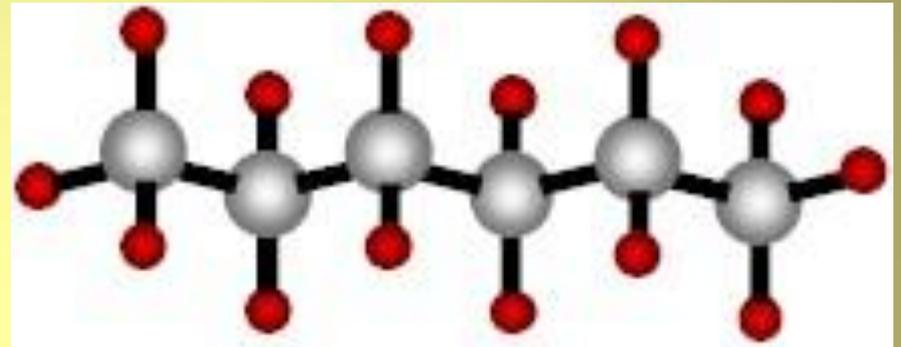
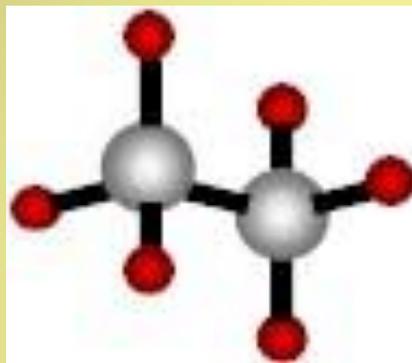
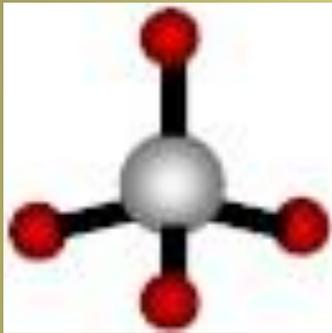
ENLACE COVALENTE DIRECCIONAL DEL C-H



El metano: un gas



DIFERENTES MOLÉCULAS DE HIDROCARBUROS O MONÓMEROS



REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

- ◆ Polimerización por adición
- ◆ Polimerización por condensación:

1-Polimerización por adición

- ◆ Se da por crecimiento de cadenas o adición de radicales.
- ◆ Decimos que una polimerización es por adición, si la molécula entera de monómero pasa a formar parte del polímero

- ◆ **El etileno tiene dos átomos de carbono y cuatro de hidrógeno. La unidad**
- ◆ **repetitiva del polietileno también tiene dos átomos de carbono y cuatro**
- ◆ **de hidrógeno. No se gana ni se pierde.**

- ◆ **El ejemplo más sencillo es el polietileno en el cual se parte de un monómero o molécula individual- el etileno que es un gas- tiene dos átomos de C unidos mediante enlace covalente doble y cada C unido dos H.**

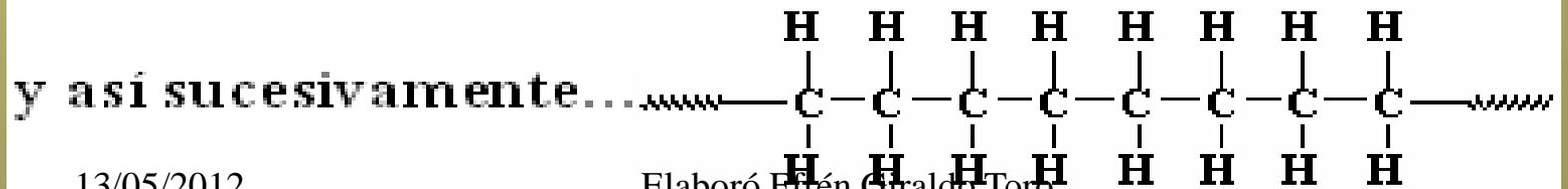
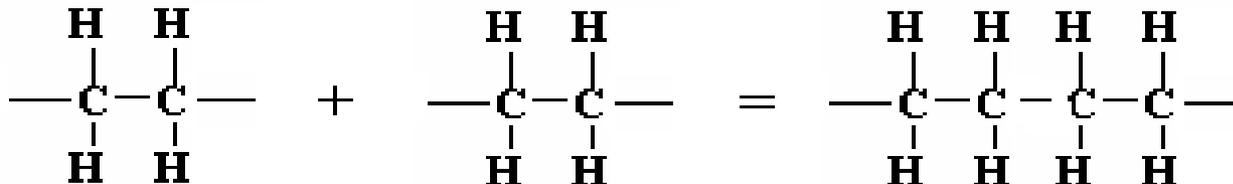
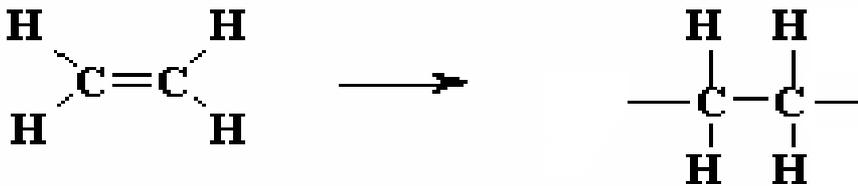
- ◆ Cuando se polimeriza el etileno para obtener polietileno, cada átomo de la molécula de etileno se transforma en parte del polímero.
- ◆ El monómero es *adicionado* al polímero en su totalidad.

- ◆ En presencia de calor, presión, catalizadores, control de PH etc. se rompe el enlace doble pasando a un enlace sencillo y los extremos del monómero o más bien ya del radical, tienen un electrón disponible para combinarse con otros radicales en la misma situación.

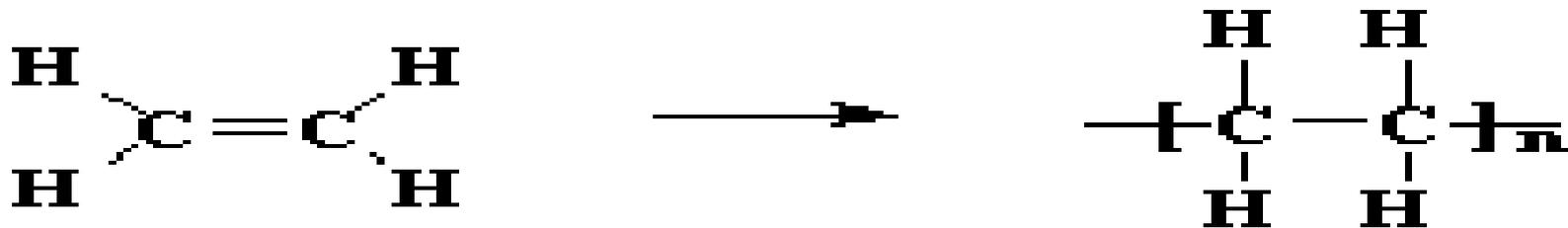
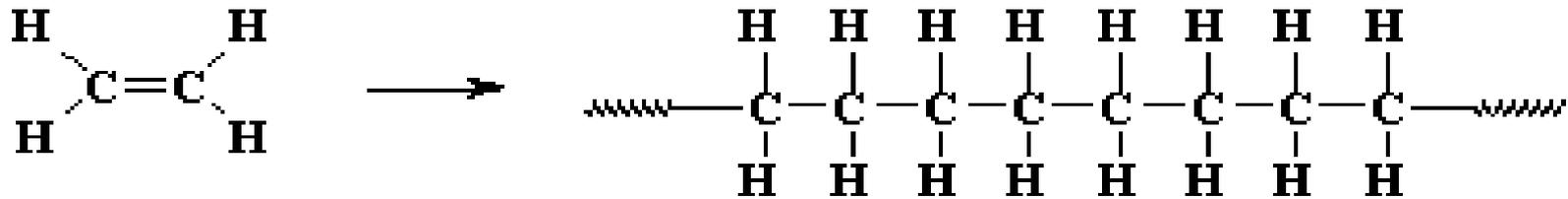
- ◆ La polimerización por adición se puede dar justamente por el enlace doble o insaturado que al romperse activan al monómero original en dos sitios o extremos del radical para reaccionar con otros o adicionarse

- ◆ En esencia entonces lo que ocurre en la polimerización por adición:
- ◆ Un monómero se convierte en radical y ese radical se adiciona a otros y a otros formando largas cadenas poliméricas.
- ◆ En este tipo de polimerización no hay residuos.

POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN



POLIMERIZACIÓN

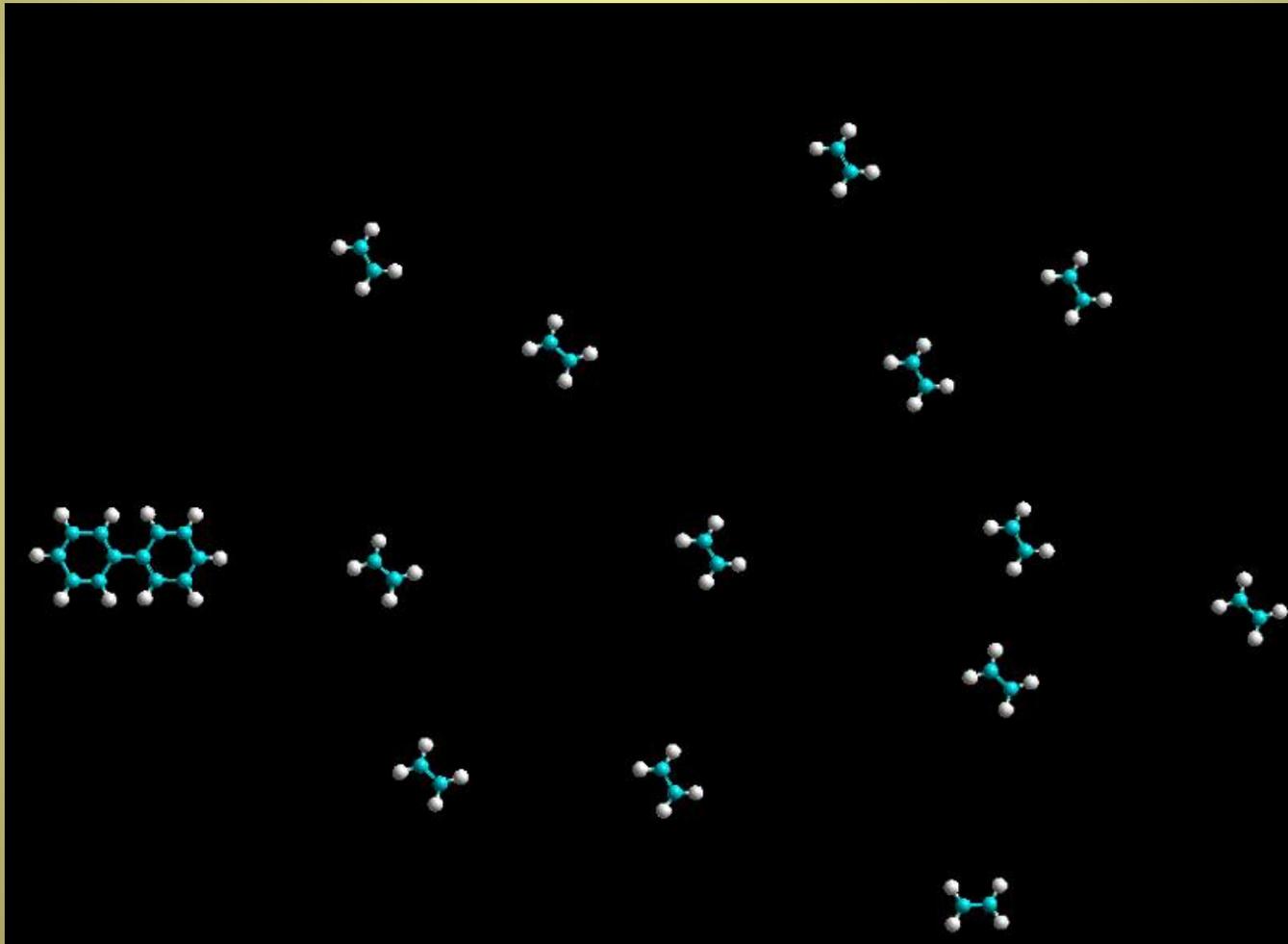


13/05/2012



Elaboró Efrén Giraldo Toro

POLIMERIZACIÓN



13/05/2012

Elaboró Efrén Giraldo Toro

32

FUNCIONALIDAD

- ◆ El catalizador o iniciador muchas veces es un peróxido pe. el de benzoílo.
- ◆ Note que en el radical del etileno hay dos sitios disponibles en los extremos para reaccionar en la cadena principal y conectarse a otros radicales; el etileno es llamado **bifuncional**.

- ◆ La funcionalidad es por tanto es el número de sitios en los cuales se pueden fijar nuevos radicales con respecto a la cadena principal(no respecto a los H, si no respecto a C-C)

2-Polimerización por condensación:

- ◆ Polimerización por condensación, si parte de la molécula de monómero se pierde cuando el monómero pasa a formar parte del polímero . Esa parte que se pierde es por lo general una molécula pequeña como **agua o HCl gaseoso**.

- ◆ Es el crecimiento por pasos se da como residuo de la polimerización, una molécula pequeña como agua, etanol, metanol, etc.

- ◆ Pero un polímero de condensación es más parecido a un refinado club social que dice, "Seguro que pueden venir, siempre y cuando se deshagan de esos amigos suyos". Es decir, en un polímero de condensación, algunos átomos del monómero no pasan a formar parte del polímero

- ◆ En la obtención del nylon 6,6 a partir de cloruro de adipoilo y hexametilen diamina, cada átomo de cloro del cloruro de adipoilo juntamente con uno de los átomos de hidrógeno de la amina, son expulsados como HCl gaseoso.

- ◆ Debido a que ahora hay menos masa en el polímero que en los monómeros originales, decimos que el polímero está *condensado* con respecto a los monómeros. El subproducto, ya sea HCl gaseoso, agua o lo que fuere, se denomina *condensado*.

PESO MOLECULAR

Los polímeros a diferencia de las moléculas pequeñas no presentan un peso molecular único, sino que el polímero resultante es una mezcla de polímeros de la misma naturaleza pero de diversos de tamaño moleculares. Se tiene un peso molecular promedio.

$$M_n < M_v < M_w.$$

Distribución de Pesos Moleculares, DPM, indica cuan disperso, en cuanto a tamaño molecular, es un polímero.

FORMAS DE DARSE LA POLIMERIZACIÓN

- ◆ **1-POLIMERIZACIÓN EN
SUSPENSIÓN**
- ◆ **2-POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN**
- ◆ **3-POLIMERIZACIÓN EN MASA**

1-POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN

- ◆ En este caso el peróxido es soluble en el monómero. La polimerización se realiza en agua, y como el monómero y polímero que se obtiene de él son insolubles en agua, se obtiene una suspensión.

.

- ◆ Para evitar que el polímero se aglomere en el reactor, se disuelve en el agua una pequeña cantidad de alcohol polivinílico, el cual cubre la superficie de las gotitas del polímero y evita que se peguen

2-Polimerización en emulsión

- ♦ La reacción se realiza también en agua, con peróxidos solubles en agua pero en lugar de agregarle un agente de suspensión como el alcohol polivinílico, **se añade un emulsificante**, que puede ser un detergente o un jabón.

- ◆ **En esas condiciones el monómero se emulsifica, es decir, forma gotitas de un tamaño tan pequeño que ni con un microscopio pueden ser vistas.**

- ◆ **Estas microgotitas quedan estabilizadas por el jabón durante todo el proceso de la polimerización, y acaban formando un látex de aspecto lechoso, del cual se hace precipitar el polímero rompiendo la emulsión.**

- ◆ **Posteriormente se lava, quedando siempre restos de jabón, lo que le imprime características especiales de adsorción de aditivos.**

3-Polimerización en masa

- ◆ En este tipo de reacción, los únicos ingredientes son el monómero y el peróxido.
- ◆ El polímero que se obtiene es muy semejante al de suspensión, pero es más puro que éste y tiene algunas ventajas en la adsorción de aditivos porque no está contaminado con alcohol polivinílico.

POLÍMEROS

```
graph TD; A[POLÍMEROS] --- B[TERMOPLÁSTICO]; A --- C[TERMOFIJO]; A --- D[ELASTÓMEROS]
```

TERMOPLÁSTICO

TERMOFIJO

ELASTÓMEROS

TERMOPLÁSTICOS

- ◆ Al calentarlos adquieren plasticidad y fluidez, pudiéndose inyectar a presión en un molde, adoptando la forma del molde, se pueden laminar, etc., pero se endurecen tan pronto se enfrían.

- ◆ Los termoplásticos se pueden **remoldear o reciclar**, por consiguiente pueden aprovecharse las piezas defectuosas, los recortes, etc.
- ◆ Haciendo una analogía, se podrían comparar con la cera.

- ◆ ➤ Entre cadena y cadena no hay uniones rígidas solo enlaces débiles o secundarios:
Vandervalls, dipolo dipolo, puentes de H.

- ◆ Por lo tanto a medida que la T aumenta **ellos se van ablandando**, a medida que el enlace secundario se va rompiendo, siendo conformables o reciclables.
- ◆ No obstante si se continua incrementando la T se llegará a un punto donde el enlace covalente entre cadenas se rompa y el **polímero se degradará**.

Ejemplos de termoplásticos

Representan el 78-80% de consumo total.

- ◆ Polietileno – PMMA -
- ◆ PVC
- ◆ Nylon
- ◆ Poliestireno
- ◆ Teflón
- ◆ ABS
- ◆ EVA
- ◆ PET

Bibliografía

- ♦ <http://pslc.ws/macrog.htm>
- ♦ http://books.google.com.co/books?id=FOobaAs4Wp4C&pg=PA517&dq=Fundamentals+De+Ciencia+De+Polimeros&hl=es&sa=X&ei=V_mvT8_PlorYtgf694npCA&ved=0CDsQ6AEwAjgK#v=onepage&q=Fundamentals%20De%20Ciencia%20De%20Polimeros&f=false
- ♦ http://books.google.com.co/books?id=vL9QrpOKsQcC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- ♦ http://books.google.com.co/books?id=Y_2ei302OGIC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- ♦ http://books.google.com.co/books?id=FOobaAs4Wp4C&pg=PA517&dq=Fundamentals+De+Ciencia+De+Polimeros&hl=es&sa=X&ei=EgGwT_TMN4SUtwfF89jUCA&ved=0CDsQ6AEwAjgK#v=onepage&q=Fundamentals%20De%20Ciencia%20De%20Polimeros&f=false
- ♦ http://books.google.com.co/books?id=J0jTpDZdSDAC&pg=PA20&dq=Fundamentals+De+Ciencia+De+Polimeros&hl=es&sa=X&ei=V_mvT8_PlorYtgf694npCA&ved=0CE4Q6AEwBTgK#v=onepage&q&f=false