

## TERMINOLOGIA BASICA UTILIZADA EN POLIMEROS

**Cristóbal Lárez Velásquez**

Universidad de los Andes (Venezuela). Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Grupo de Polímeros

### 1. ¿Que son los polímeros?.

Para responder con claridad esta pregunta debemos ubicarnos en un contexto adecuado. En primer lugar debemos suponer que la respuesta estará dirigida a personas que no tienen un conocimiento avanzado en química. Es decir, ubicaremos la respuesta para que pueda ser comprendida por quienes quieren iniciarse en el campo. En este sentido es conveniente recordar varias nociones fundamentales:

a) La **materia** está formada por átomos, que son las unidades estructurales más pequeñas de la materia que conservan intactas sus propiedades características. Por ejemplo, se sabe que una cantidad tan pequeña como  $9,27 \times 10^{-23}$  gramos de hierro representan un átomo de hierro, aún cuando dicha cantidad en los actuales momentos no puede ser vista ni pesada directamente por el hombre. Sin embargo, esta insignificante cantidad de materia conserva todas las propiedades características del hierro como su densidad y su magnetismo.

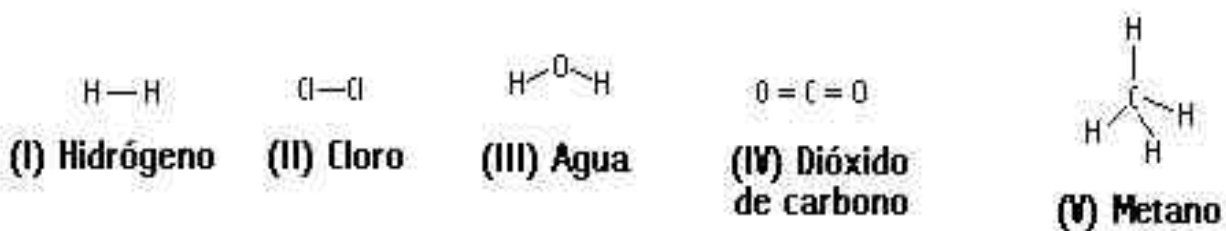
b) Los **átomos** a su vez están constituidos por:

- Un núcleo muy pesado que contiene los **protones** (cargados positivamente), los **neutrones** (sin carga eléctrica) y otras especies subatómicas como los **positrones** y los **neutrinos**.
- En la parte externa al núcleo se encuentran los **electrones** (cargados negativamente) en igual número que los protones. La distribución de estos electrones alrededor del núcleo le confiere a cada elemento sus propiedades características. Los electrones más externos son los responsables de la unión química entre átomos para formar especies más grandes llamadas moléculas, bien sean estos átomos iguales o distintos entre sí.

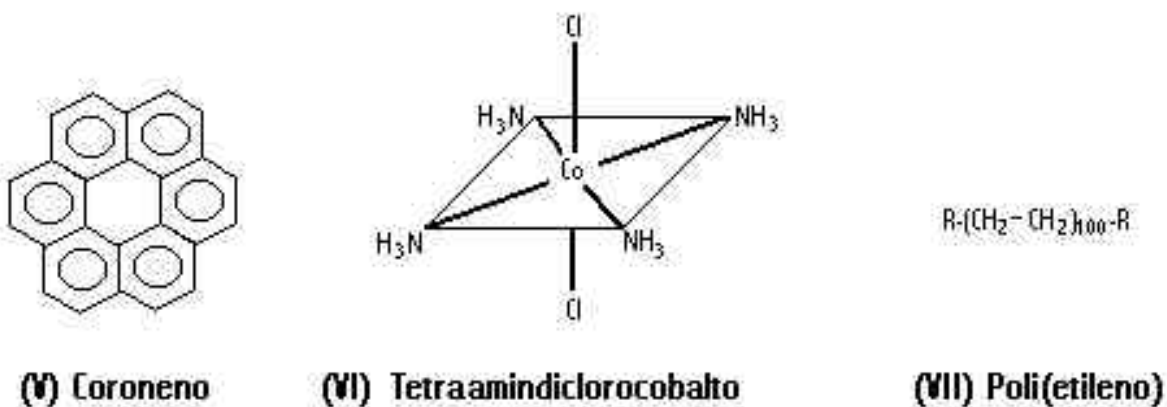
c) Una **molécula** es una especie química formada por la unión de dos o más átomos, que posee propiedades fisicoquímicas características. Normalmente los átomos

constituyentes de una molécula se mantienen enlazados por las fuerzas derivadas de la interacción entre los electrones externos de cada uno de ellos y los distintos núcleos. Por ejemplo, en la sal común (NaCl) la fuerza que mantiene unidos los átomos de Na y Cl surge de la atracción electrostática entre la carga positiva del  $\text{Na}^+$  (que ha cedido su electrón más externo al Cl) y la carga negativa del  $\text{Cl}^-$  (que ha ganado dicho electrón). En la molécula de  $\text{H}_2$ , se puede suponer que la fuerza que mantiene unidos los dos átomos de hidrógeno es la atracción que siente cada uno de ellos por el electrón del vecino, aunque ninguno tenga la capacidad para arrebatárselo definitivamente al otro, como en el caso del NaCl.

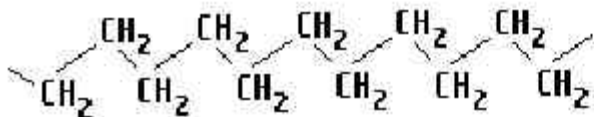
d) Se conoce un número considerable de moléculas distintas (varios millones) y dicho número va en aumento por la intervención directa del hombre, quien ha hecho de la química una herramienta poderosa que le ha permitido diseñar y obtener prácticamente cualquier molécula que desee. Ejemplo de algunas moléculas sencillas:



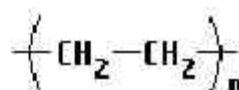
Ejemplos de algunas moléculas complejas:



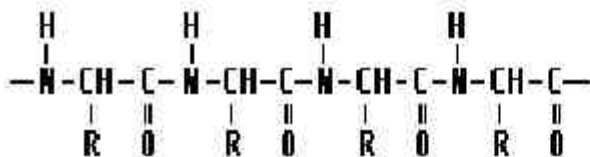
Con este rápido repaso podemos comenzar a avanzar un poco en la tarea de presentar los polímeros. En ese sentido podemos decir que son moléculas grandes (la mayoría de las veces muy grandes) que se forman por la unión sucesiva de moléculas pequeñas. Estas moléculas pequeñas, que constituyen posteriormente la molécula mayor, se llaman **monómeros** (literalmente: mono = una, mero = parte). De esta manera, es razonable que la molécula formada por la unión de muchos monómeros se llame polímero (literalmente poli = muchas, mero partes). Muchas veces se ha usado la palabra compuesta macromolécula por polímero, y viceversa, pero es conveniente en este punto aclarar la sutil diferencia que puede haber entre ellas. Mientras un polímero puede considerarse como una **macromolécula** debido a que normalmente es una molécula muy grande, una macromolécula no necesariamente es un polímero debido a que hay muchas macromoléculas que no están constituidas únicamente por monómeros. Muchas veces estas macromoléculas son una mezcla compleja de especies pequeñas que se han unido sin algún orden aparente, pero que por lo general ejercen funciones muy específicas, como por ejemplo las proteínas. En estos casos, no debe hablarse estrictamente de polímero sino de macromolécula, porque una proteína puede llegar a tener hasta 20 unidades de aminoácidos distintas, unidas de diversas maneras, sin lograr adquirir lo que pudiera considerarse una unidad repetitiva estructural. Es decir, el término macromolécula debe considerarse más amplio que el término polímero ya que cualquier polímero es necesariamente una macromolécula, pero no necesariamente será cierto que cualquier macromolécula pueda ser considerada como un polímero.



Porción de una cadena de poli(etileno)



Unidad repetitiva

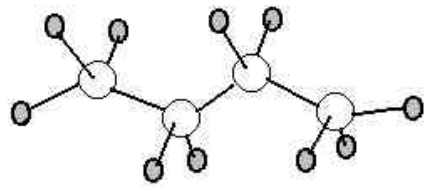


Porción de una cadena de proteína

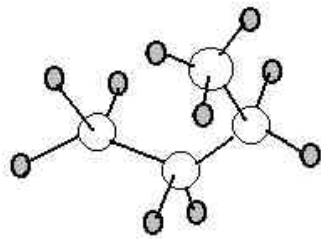
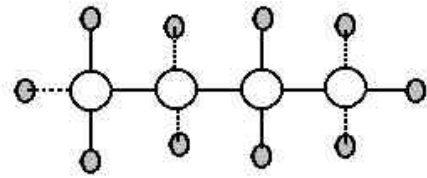
No hay una unidad repetitiva formal porque R puede tener hasta 20 estructuras distintas en una misma cadena

Como podrá intuirse, existirá una diferencia notoria de tamaño entre los polímeros y las moléculas normales. En ese sentido, es conveniente puntualizar que mientras a una molécula pequeña generalmente se le puede asignar una masa molar muy bien determinada y una longitud o un radio molecular precisamente establecidos, para una molécula polímera la situación no es tan sencilla. Existen varias razones de peso para que la situación sea más compleja en el caso de los polímeros. Entre las más importantes tenemos:

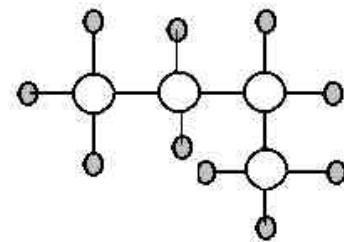
- a) Normalmente las reacciones para producir polímeros (**reacciones de polimerización**) no generan especies de tamaño único. Esto se debe a que todas las cadenas no necesariamente comienzan a formarse simultáneamente y, por esa razón, su velocidad de crecimiento posterior tampoco es la misma para cada una de ellas. Adicionalmente, se debe considerar que la terminación del crecimiento no ocurre al mismo tiempo en todas las cadenas. Por eso, es poco probable que en un **proceso aleatorio** como la polimerización se generen cadenas que tengan todas el mismo tamaño.
  
- b) A pesar de que normalmente una muestra de polímero es una mezcla de moléculas con distintas masas molares, pueden existir en dicha muestra cadenas que tienen la misma masa molar. Sin embargo, lo interesante del caso es que éstas no necesariamente tendrán las mismas dimensiones o formas moleculares. ¿Por qué? Para comprender la respuesta es necesario tener claro el concepto de **isomería conformacional**. Brevemente podemos decir que una molécula grande puede adoptar diversas formas debido a que normalmente las unidades repetitivas están unidas a través de enlaces sencillos que tienen la capacidad de rotar en ciertos ángulos. Por eso, una misma molécula puede tener una variedad de formas y tamaños. En la figura siguiente se muestran dos conformaciones distintas para la molécula del n-butano, una molécula pequeña de solo cuatro átomos de carbono, que sirve para mostrar la influencia del arreglo conformacional en la forma y el tamaño de una molécula. Es importante mencionar que los arreglos conformacional depende fuertemente de la temperatura ya que las distintas conformaciones se alcanzan por rotación de los enlaces sencillos.



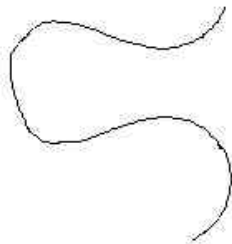
molécula estirada



molécula doblada



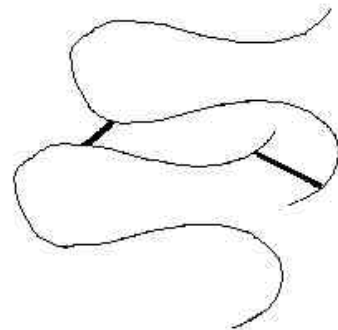
c) Es poco probable que todas las cadenas que se forman sean completamente lineales; durante el proceso de polimerización ocurren también reacciones laterales que pueden originar cadenas ramificadas, pudiéndose llegar a casos extremos donde pueden incluso obtenerse redes tridimensionales por la unión química (entrecruzamiento) de dos cadenas distintas a través de algunas de sus ramificaciones.



cadena lineal



cadena ramificada



cadena entrecruzadas

**1.1. Tamaños y nombres.** Hay especies moleculares constituidas por unidades repetitivas que tienen un tamaño intermedio entre el monómero y las macromoléculas, es decir, su masa molar no ha logrado alcanzar un valor tan alto para ser considerado un polímero. Es preciso destacar que las consideraciones sobre este punto son normalmente arbitrarias y dependen de cada tipo de polímero. Por ejemplo, generalmente los **poliésteres** con masas molares de 20.000 g/mol poseen todas las propiedades de un polímero de masa molar elevada; sin embargo, un **poliestireno** con estos valores de masas molares se considera un **oligómero**. Las masas molares típicas para poliestirenos de uso industrial oscilan normalmente entre 300.000 y 1.000.000 g/mol.

Lo anteriormente expuesto se puede comprender mejor analizando la Figura 1, en donde se representa el comportamiento típico de un polímero cualquiera y se puede apreciar claramente que a partir de un valor determinado en la masa molar de dicho material, la propiedad física estudiada (por ejemplo la temperatura de fusión) tiene tendencia a permanecer constante; este valor de la masa molar puede tomarse entonces para definir un oligómero o un "alto polímero".

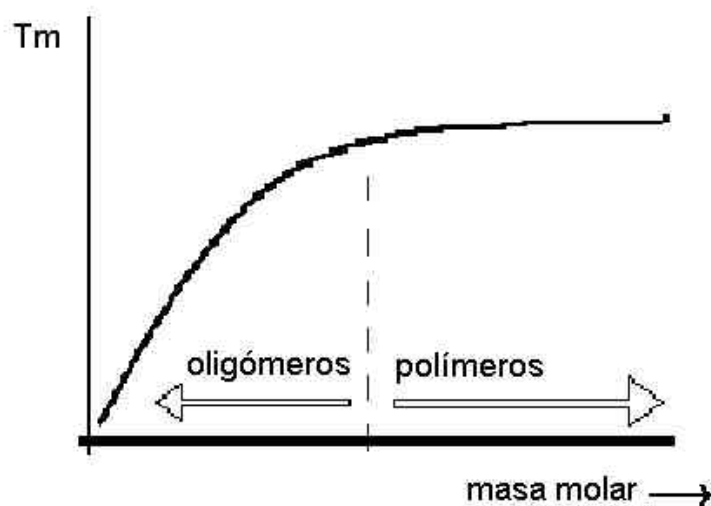
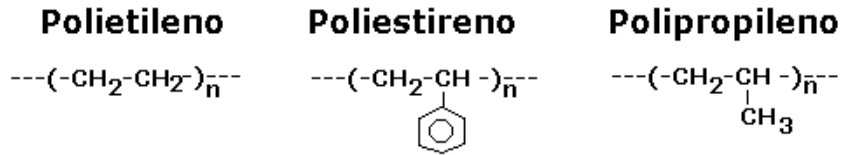


Figura 1. Visualización gráfica del comportamiento de un material determinado en función de su masa molar. Diferencia entre un oligómero y un "alto polímero". ( $T_m$  = temperatura de fusión)

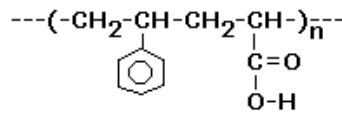
**1.2. Homopolímeros y copolímeros.** Se llama **homopolímero** a las macromoléculas compuestas por un solo tipo de **unidades constitucionales repetitivas (ucr)** que se unen a través de un mecanismo de polimerización único. Es conveniente destacar que esta definición puede ser tan sutil que no se considere como un homopolímero una especie que tenga un ordenamiento irregular de las

unidades repetitivas aun cuando todas ellas sean derivadas del mismo monómero. Ejemplos de algunos homopolímeros son:



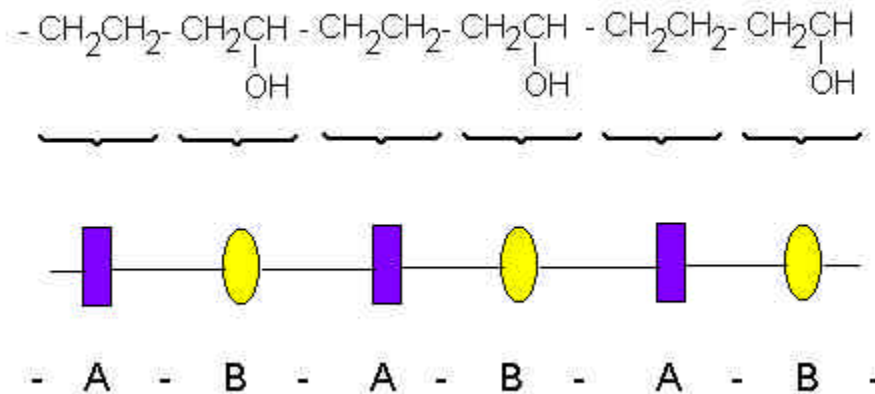
Es posible formar macromoléculas con mas de un tipo de unidad repetitiva, es decir, que las cadenas tengan distintos constituyentes. Cuando una cadena se forma con dos tipos de monómeros el material se denomina **copolímero**; para tres constituyentes diversos, **terpolímero**; para cuatro monómeros distintos, **cuaterpolímero**, etc. Ejemplo de un copolímero es el siguiente:

**Poli(estireno-co-acido acrílico)**



Obviamente estos constituyentes pueden ordenarse de diversas maneras. En el caso de los copolímeros podemos tener:

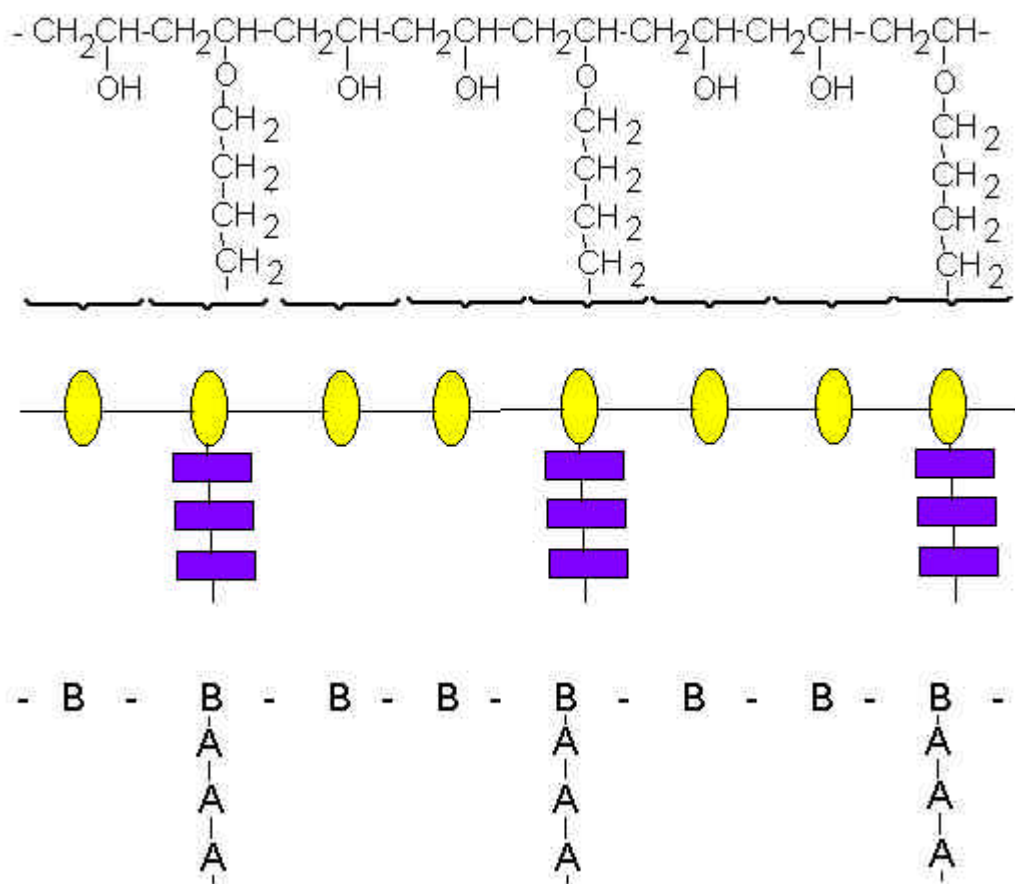
- a) **Copolímeros alternados:** las unidades repetitivas se alternan consecutivamente a lo largo de toda la cadena.



- b) **Copolímeros al azar:** no hay una secuencia definida en el ordenamiento de las unidades repetitivas a lo largo de la cadena.







**2. Las masas molares de los polímeros.** Antes de entrar de lleno en el tratamiento de las masas molares de los polímeros es conveniente recordar algunos conceptos importantes, relacionados al concepto de masa molar en moléculas pequeñas.

**a) Masa atómica:** es la masa que posee un átomo. Cada uno de los elementos de la tabla periódica posee su propia masa atómica. En la literatura se usa muy a menudo la expresión peso atómico, lo que no es estrictamente correcto debido a que el concepto de peso está asociado a la fuerza que ejerce un cuerpo en función de su masa y de la gravedad.

En general, las masas atómicas de los elementos, cuando son expresadas en gramos, tienen valores muy pequeños, del orden de  $1 \times 10^{-23}$  g; por ello, los científicos han decidido usar una escala relativa de masas atómicas cuyo patrón es la unidad de masa atómica (uma). Una **uma** se define como la doceava parte de la masa de un átomo de carbono 12 ( $^{12}\text{C}$ ).

$$1 \text{ uma} = \frac{\text{Masa atómica del átomo de } ^{12}\text{C}}{12}$$

En dicha escala, por ejemplo, el átomo de  $^{12}\text{C}$  tiene una masa atómica de 12 uma; el de hidrógeno normal ( $^1\text{H}$ ) tiene 1,008 uma; el de  $^{16}\text{O}$  tiene 16 uma; etc.

**b) Masa molecular:** es la masa que posee una molécula particular. Se obtiene por la suma de las masas atómicas de todos y cada uno de los átomos que la componen y se expresa también en uma. Por ejemplo, la masa molecular de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  es 18,016 uma.

**c) 1 mol** de cualquier sustancia pura tiene el número de Avogadro ( $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ ) de unidades elementales de dicha sustancia. Las sustancias puras pueden ser elementales (todos los elementos de la tabla periódica) o moleculares (especies formadas por la unión de dos o más átomos, incluyendo desde moléculas tan sencillas como el agua hasta macromoléculas tan complicadas como las proteínas). Por ejemplo, un mol de átomos de hierro son  $6,02 \times 10^{23}$  átomos de hierro. Un mol de agua son  $6,02 \times 10^{23}$  moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . En la tierra no existe todavía un mol de personas, porque se necesitarían  $6,02 \times 10^{23}$  personas.

Ejercicio: si suponemos que actualmente la tierra posee 6.000.000.000 habitantes, calcular cuántos moles de habitantes tiene nuestro planeta.

**d) La masa molar** de una sustancia es la masa (expresada en gramos) que posee un mol de dicha sustancia, es decir, la masa que poseen  $6,02 \times 10^{23}$  átomos si es una sustancia elemental ó  $6,02 \times 10^{23}$  moléculas si es una sustancia molecular. La masa molar coincide en valor numérico con la masa atómica (para los átomos) y con la masa molecular (para moléculas) pero difieren en las unidades; mientras la masa molar se expresa en gramos, las masas atómicas y moleculares se expresan en uma.

Ejemplos:

1 átomo de carbono pesa 12 uma.

1 mol de carbono tiene  $6,02 \times 10^{23}$  átomos de carbono.

1 mol de átomos de carbono pesa 12 gramos

Ejercicios:

¿Cuánto pesa, en gramos, cada átomo de carbono?

¿Cuánto pesa, en gramos, una uma?

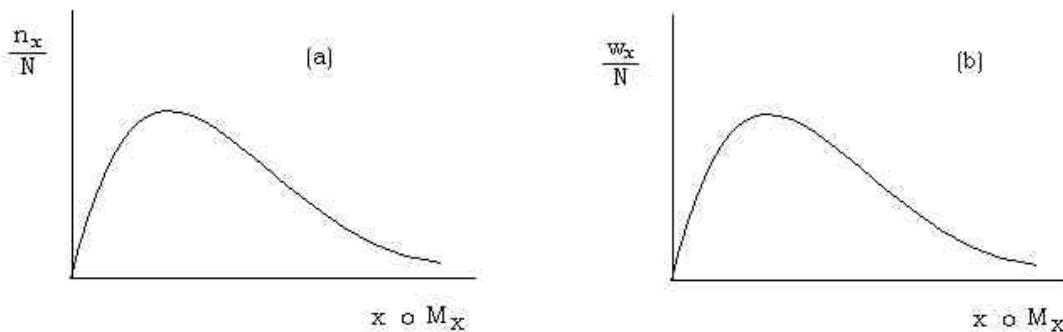
Es procedente ahora, después de haber refrescado los conceptos anteriores, el estudio de algunos aspectos sumamente importantes de la masa molar de los polímeros ( $M$ ). Quizás sea esta una de las características más relevantes de estos materiales. En primer lugar, y como ya se ha mencionado previamente, una muestra

de polímero es una mezcla de especies moleculares de distintos tamaños y formas. Existen métodos que permiten distinguir las moléculas por su tamaño y, aún mejor, contar el número de moléculas de cada tamaño que hay en la muestra. De esta manera, se puede establecer una distribución de las moléculas con base en su tamaño.

Esa es la primera gran diferencia de las moléculas polímeras con respecto a las moléculas de especies pequeñas: normalmente una muestra de polímero tiene un carácter polidisperso en cuanto al tamaño de las moléculas que la componen, mientras que una muestra pura de una sustancia de baja masa molar es esencialmente monodispersa, es decir, tiene un solo tipo de molécula y por lo tanto no hay la distribución de tamaños que se observa en los polímeros. Este simple hecho comienza a establecer diferencias en el comportamiento que se debe esperar de los polímeros. Por ejemplo, se sabe que la fusión de una sustancia pura, de baja masa molar, ocurre en un intervalo muy estrecho de temperatura y que mientras mayor sea el contenido de impurezas, por la presencia de otras especies, este intervalo se amplía.

Ejercicio: Con base en lo dicho anteriormente ¿cómo se supone que debería ser el comportamiento de una sustancia polidispersa, como por ejemplo una muestra de polímero? Realmente lo que se observa es que los polímeros normalmente tienen un amplio intervalo de fusión, como es de esperarse por la diversidad de tamaños moleculares que componen la muestra, aún cuando la cantidad de muestra que se analiza sea pequeña.

En la figura siguiente se presentan dos de las posibles distribuciones de masas molares que pueden obtenerse en una muestra de un polímero determinado. Cada una de estas distribuciones da como resultado un valor distinto que se denomina **masa molar promedio** del polímero.



Por consiguiente, cuando se presenta un valor para la masa molar promedio de un polímero debe especificarse sobre que tipo de distribución se basa el promedio presentado. Los tipos de distribución que se muestran en la figura anterior se especifican a continuación:

- a) En este caso la distribución se ha hecho considerando en el eje y la fracción de moléculas con un **grado de polimerización**  $x$  (donde  $n_x$  es el número de moléculas con tamaño  $x$  y  $N$  es el número total de moléculas) y en el eje  $x$  el tamaño de las cadenas. Básicamente, esta distribución se realiza determinando el número de cadenas que hay de cada tamaño y luego se obtiene un valor promedio de ellas; por esa razón el promedio obtenido de esta manera se denomina **masa molar promedio en número** ( $M_n$ ).

El grado de polimerización de un polímero indica el número de unidades constitucionales repetitivas (ucr) que tiene una cadena de polímero.

Ejemplos:

RO-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>-OR      Polietileno (PE) con  $x = 20$

RO-(CH<sub>2</sub>CHCl)<sub>100</sub>-OR      Policloruro de vinilo (PVC) con  $x = 100$

- b) En este caso la distribución se determina considerando en el eje y la fracción en peso de cada uno de los tamaños de cadena (donde  $w_x$  es el peso de cada fracción de un tamaño determinado y  $W$  es el peso total de la muestra) y en el eje  $x$  la masa molar de cada tamaño de cadena presente en la muestra ( $M_x$ ).

En esta situación la distribución se realiza determinando el peso que aporta cada fracción de moléculas de una misma masa molar al peso total de la muestra y luego se obtiene un promedio de estos valores; por esa razón, el promedio obtenido de esta manera se llama **masa molar promedio en peso** ( $M_w$ ).

Las definiciones matemáticas de cada uno de estos promedios son las siguientes:

$$\bar{M}_n = \frac{W}{N} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} n_x M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} n_x} = \frac{n_1 M_1}{\sum n_x} + \frac{n_2 M_2}{\sum n_x} + \dots = \sum_{x=1}^{\infty} \left(\frac{n_x}{N}\right) M_x$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} w_x M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} w_x} = \frac{w_1 M_1}{\sum w_x} + \frac{w_2 M_2}{\sum w_x} + \dots = \sum_{x=1}^{\infty} \left(\frac{w_x}{W}\right) M_x$$

donde  $W$  = peso total de la muestra =  $\Sigma w_x = \Sigma n_x M_x$   
 $w_x$  = peso total de las moléculas con grado de polimerización  $x$ .  
 $N$  = No. total de moles en la muestra (de todos los tamaños) =  $\Sigma n_x$   
 $n_x$  = No. total de moles de la especie de tamaño  $x$ .  
 $M_x$  = masa molar de las especies de tamaño  $x$ .  
 $(n_x/N)$  = fracción molar de la especie de tamaño  $x$ .

Un último punto interesante en el tratamiento de las masas molares de los polímeros se refiere al concepto de **polidispersidad** de una muestra. Esta se define como:

$$D = M_w/M_n$$

y es una medida del grado de dispersión del tamaño de las cadenas que la conforman. Una muestra que esté constituida por cadenas de distintos tamaños se dice que es polidispersa y  $D$  será mayor de 1; mientras mayor sea el valor para  $D$ , mayor será la variedad de tamaños de las cadenas presentes en la muestra. Una muestra que contiene un solo tamaño de cadenas se llama monodispersa y en este caso  $D = 1$ .

**3. ¿Cómo se fabrican los materiales plásticos?** Normalmente los productos finales fabricados con polímeros no están constituidos exclusivamente por polímeros en su estado puro, sino que contienen además una serie de aditivos incluidos en alguna etapa de su fabricación o de su procesamiento. Estos aditivos pueden ser:

- Estabilizadores: antioxidantes o antiozonantes.
- Colorantes: para mejorar la apariencia óptica.
- Protectores: de la acción de la luz o el calor.

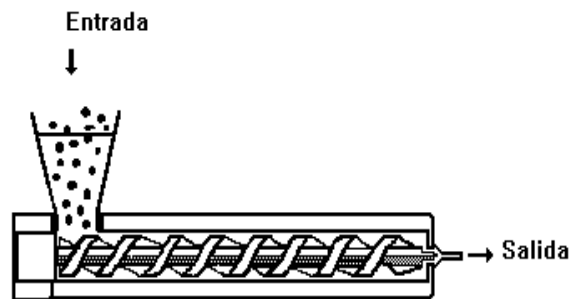
- Plastificantes: para mejorar la elasticidad y reducir la rigidez.
- Rellenos: para mejorar la resistencia de los productos.
- Etc, etc, etc.

Por esta razón, para llegar a la obtención de los productos finales, que vienen a ser la gran variedad y diversidad de útiles, herramientas, equipos, piezas, etc, que utilizamos a diario, es preciso que después de la fabricación del material polimérico sea necesario realizar una serie de operaciones que permitan transformar el material virgen en el producto final que se desea. En todas estas operaciones es preciso conocer exactamente las propiedades físicas del material que se utiliza, a fin de lograr el mejor control posible sobre todas las variables envueltas en su control, fundamentalmente las relacionadas con su costo.

Luego de obtenido el material polimérico base, se debe continuar con una serie de pasos que dependerán lógicamente de cada polímero particular y del uso que se le pretenda asignar. Sin embargo, de una manera general podemos describir algunas de estas operaciones:

3.1. Mezclado. Muchos de los materiales que utilizamos en nuestra vida cotidiana no están constituidos por un solo tipo de macromoléculas, sino que son mezclas físicas de dos o más tipos de macromoléculas distintas (es importante tener presente que no se trata de copolímeros, sino de mezclas de polímeros; son dos situaciones muy distintas) o de un polímero con alguna otra sustancia específica distinta. Por esta razón, la mezcla de polímeros es un área sumamente interesante en la tecnología de polímeros.

3.2. Extrusión. Es un proceso continuo que permite que los materiales poliméricos adquieran un estado viscoso por efecto del calor, para luego ser mezclados, bombeados, presurizados o darles alguna forma específica (por ejemplo



Mezclador de un solo tornillo.

granos o fideos (granza)); se debe considerar también, adicionalmente al calor, los efectos de las deformaciones que pueden ocurrir e igualmente las reacciones

químicas. Como se puede notar a simple vista, es un proceso que se puede hacer complejo, si se toma en consideración que se relaciona con el transporte de masa de líquidos viscosos o partículas sólidas, transferencia de calor, etc.

Normalmente una extrusora consta de las siguientes zonas básicas:

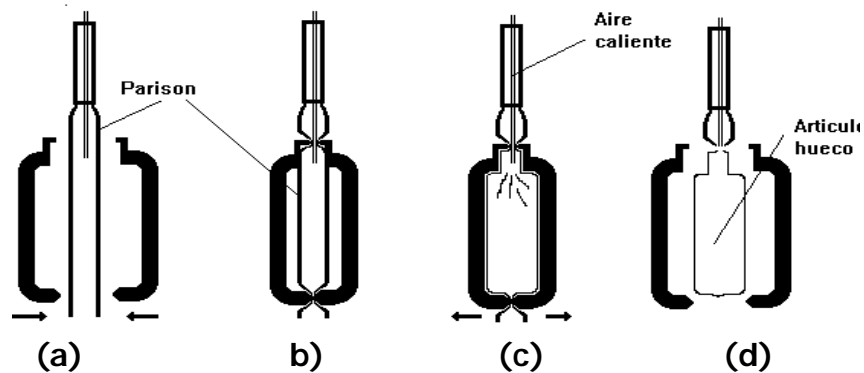
- **Zona de carga:** donde se realiza la adición del material que va a ser extruido.
- **Zona de compresión:** donde se realiza la compactación del material antes de pasar a la zona de fusión.
- **Zona de fusión:** es la zona donde ocurre el calentamiento del polímero hasta una temperatura que le permite adquirir un comportamiento fluido.
- **Boquilla:** es la zona por donde sale el material ya extruido, para pasar a la siguiente fase de su procesamiento.

3.3. Moldeo por inyección. Es una técnica de procesamiento que permite modificar la apariencia física, específicamente la forma, de los materiales plásticos mediante la aplicación de calor, presión e inyección del termoplástico dentro de un molde. Básicamente, los pasos que realiza una prensa para moldeo por inyección son los siguientes:

- 1) Se introduce el plástico por medio de una tolva para que alcance el tornillo sinfín.
- 2) El tornillo sinfín regula el paso del material hasta la cámara de calentamiento.
- 3) Una vez fundido, el plástico caliente es empujado por el tornillo y se introduce a presión en el molde, que son dos piezas que se mantienen juntas el tiempo suficiente para permitir el enfriamiento del polímero.
- 4) Cuando el plástico se ha enfriado lo suficiente se separan las piezas del molde.

Es importante mencionar que las máquinas de moldeo por inyección ejecutan sus funciones automáticamente y se pueden variar todas las condiciones del procesamiento de manera controlada.

3.4. Moldeo por soplado. Es la técnica más común para hacer piezas huecas, como las botellas. Su funcionamiento se puede explicar más fácilmente de una manera gráfica. En la siguiente Figura (a) tenemos un tubo de resina fundida (D), extruida de un troquel por donde sale aire a presión, por ejemplo, y un molde abierto (C). Posteriormente, Figura (b) el molde es cerrado alrededor del tubo (llamado comúnmente parison), cerrándose también su parte inferior; la presión del aire en este momento obliga a la resina a adquirir la forma del molde (Figura (c)). Por último, la pieza se deja enfriar, manteniéndose la presión de aire dentro del artículo y finalmente se abre el molde para dejar caer la pieza moldeada, Figura (d).



Esquematación del moldeo por soplado para la formación de un artículo hueco.

Hay distintos tipos de moldeo por soplado, entre los cuales tenemos:

- Moldeo por soplado de inyección.
- Moldeo por soplado de extrusión libre.
- Moldeo por soplado de extrusión forzada.
- Moldeo por soplado de estiramiento.

3.5. Otros tipos de moldeo.

a) **Moldeo por transferencia:** se utiliza con resinas termoestables que permanecen fundidas poco tiempo y se endurecen rápidamente.

b) **Moldeo por extrusión:** se obliga al plástico fundido a pasar por una boquilla que le da la forma deseada. Se conoce también como estirado y se utiliza normalmente para fibras.

c) **Moldeo por vaciado:** se coloca el material en un molde abierto para que adquiera la forma de éste al enfriar. Se pueden utilizar termoplásticos y termoestables (termorígidos).

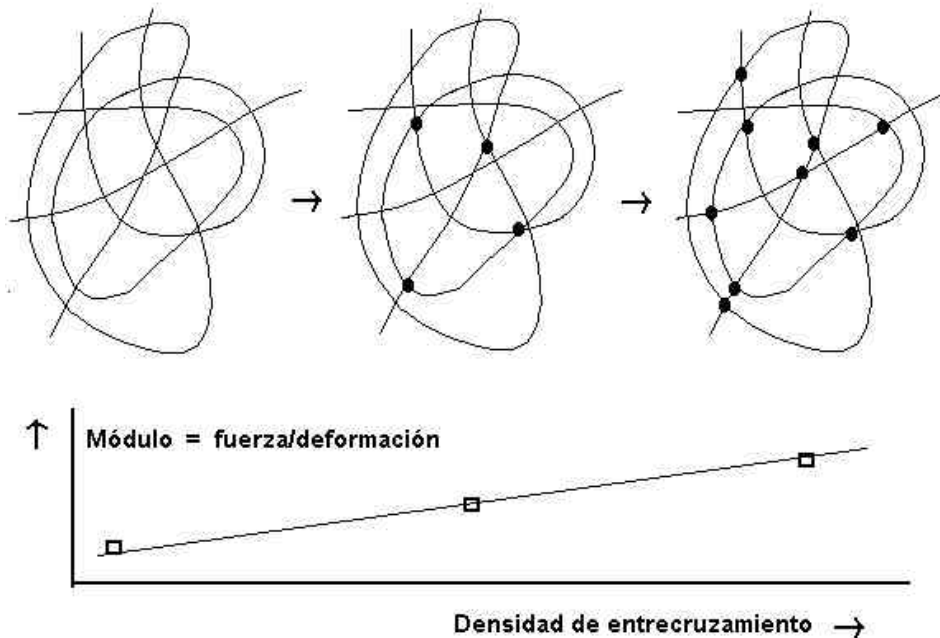
**4. ¿Cómo se clasifican los materiales que se obtienen de los polímeros?.** La importancia de los polímeros en la vida actual se puede vislumbrar cuando se considera la infinidad de aplicaciones que tienen los materiales que se fabrican con ellos. Esta versatilidad los ha hecho sustituir materiales tradicionales como el hierro, el acero, la madera, el cartón, etc. Desde este punto de vista los materiales que se pueden fabricar con polímeros se pueden dividir en tres categorías, de las cuales presentaremos un resumen a continuación:

**1) Elastómeros:** son aquellos materiales que tienen como cualidad distintiva la elasticidad instantánea, la cual debe ser recuperable e ilimitada a altas deformaciones. Normalmente los polímeros que cumplen estos requisitos tienen pesos moleculares elevados, temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) muy bajas y son amorfos en el estado relajado. Sin



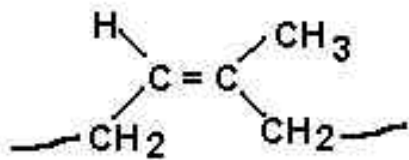
embargo un requisito fundamental es la existencia de entrecruzamientos entre las cadenas de polímeros, que impiden el desplazamiento molecular.

Normalmente son homopolímeros derivados de dienos (por ejemplo el butadieno) que poseen dobles enlaces en la cadena principal, lo cual les confiere cierta debilidad frente a los agentes oxidantes pero que también se aprovechan para introducir controladamente las uniones intermoleculares necesarios para el comportamiento elástico mediante un proceso conocido como vulcanización (de Vulcano, el dios romano del fuego y de la forja) que tradicionalmente se ha hecho con azufre. En la figura siguiente se ilustra gráficamente la diferencia fundamental entre un polímero vulcanizado y el mismo material antes de su vulcanización.

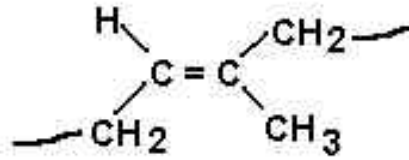


Los representantes más conocidos de este tipo de materiales son los cauchos, especialmente por sus grandes volúmenes de producción. Se pueden dividir en dos grandes grupos: naturales y sintéticos. A continuación se mencionan algunos de ellos:

El caucho natural (natural rubber): es el polímero natural más empleado industrialmente; es un politerpeno que se produce por polimerización enzimática del pirofosfato de isopentilo. Su estructura química es la del cis-1,4-poli(isopreno) en un 92% y tiene, de manera natural un grado de polimerización de 5000 y una polidispersidad elevada.



**cis-1,4-poli(isopreno)**



**trans-1,4-poli(isopreno)**

La gutapercha: es también un polímero natural derivado del mismo terpeno anterior pero en este caso la configuración es *trans*-1,4-poli(isopreno). Es un poco más rígido que el anterior y ha tenido menos aplicaciones por esta razón.

El caucho sintético (SNR): la polimerización del isopreno comenzó en 1955. Sus propiedades son indistinguibles de las del polímero natural con la ventaja de ser más limpio y uniforme. Su producción ha permanecido limitada.

Polibutadieno: se obtiene por la polimerización del *cis*-1,3-butadieno usando las mismas técnicas que para el isopreno; posee propiedades similares al caucho natural pero presenta mayor resistencia a la abrasión. Es el componente principal de los neumáticos de alto tonelaje.

Poli(estireno-co-butadieno) (SBR): está basado en un copolímero al azar de del butadieno y el estireno con una proporción de alrededor de 70:30. La microestructura del material depende fuertemente del proceso de polimerización. Tienen una excelente resistencia a la condiciones ambientales (ozono) y es de más fácil procesado.

Cauchos nitrilos: son copolímeros del butadieno y el acrilonitrilo con contenidos de éste último entre 20 y 40%. La presencia del acrilonitrilo le confiere polaridad al caucho aunque le reduce sus prestaciones mecánicas. Su mejor características es la resistencia a los hidrocarburos. Se emplea preferentemente en la fabricación de mangue-ras, conductos y tanques de gasolina, aceites y otros productos de escasa polaridad.

Cauchos butilo: están constituidos básicamente por co-polímeros lineales de isobutileno con una pequeña cantidad de isopreno (1-5%), la cual tiene como objeto único su posterior entrecruzamiento. Estos materiales poseen buena resistencia a la oxidación del aire y al paso de gases, de allí que se usaron ampliamente en la fabricación de tripas de neumáticos, cuya producción se ha visto reducida con la aparición de los neumáticos sin tripas.

Neoprenos: el término genérico se refiere a los copolímeros del 2-cloro-1,3-butadieno (cloropreno). El polímero puede ser vulcanizado por calor sin necesidad de ningún producto químico. No necesita la presencia de aditivos como el negro de humo para tener buenas características mecánicas. Tiene excelente respuesta a la degradación ambiental, ozono y temperatura; sin embargo, su precio es elevado y se reserva por ello solo a aplicaciones de cierta especialización como por ejemplo correas de transmisión, juntas, recubrimientos y ruedas no hinchables.

Cauchos EPDM: son copolímeros del etileno con propileno no cristalinos que tienen un comportamiento tipo caucho, bastantes inertes a la degradación. Para poder ser vulcanizados requieren la presencia de dobles enlaces a cuyo fin se les añade una pequeña cantidad de un dieno tal como el 1,4-hexadieno. Los terpolímeros resultantes se usan en la fabricación de objetos de exposición prolongada a la atmósfera pero sus altos precios limitan la competitividad en aplicaciones generales.

Cauchos termoplásticos: el término elastómero termoplástico incluye una variedad de materiales que teniendo propiedades elastoméricas a temperatura ambiente, se pueden procesar como termoplásticos y no necesitan ser vulcanizados. El entrecruzamiento necesario para generar el comportamiento elástico se efectúa exclusivamente mediante puentes de naturaleza física; dada la reversibilidad térmica de este tipo de uniones, los cauchos que se obtienen son moldeables a altas temperaturas. Entre las más corrientes se encuentran los copolímeros de bloque de estireno-butadieno, los del poliuretano-éter y los poliésteres; igualmente, algunas mezclas de copolímeros de etileno-propileno con propileno. Dentro de la gama de copolímeros estireno-butadieno destaca el copolímero tribloque Estireno-Butadieno-Estireno que se conoce como KRATON, que contiene alrededor de 40% de estireno y posee una elevada resistencia y escasa deformabilidad en tracción pero un comportamiento elástico en flexión.

**2) Fibras:** este tipo de materiales se caracteriza por la existencia de un orden monoaxial a nivel molecular con dirección paralela al eje del filamento y normalmente poseen un elevado grado de cristalinidad, aunque pueden obtenerse estructuras de fibra en fases amorfas. A nivel macroscópico una fibra se define como un objeto flexible y homogéneo que presenta una relación longitud / diámetro mínima de 100; sin embargo, solo será fibra si posee orden a nivel molecular. Por ello, el parámetro físico definitorio de la estructura de fibra es el grado de orientación, el cual se puede determinar por diferentes métodos: microscopía óptica, rayos X y dicroísmo infrarrojo. Igualmente, otro parámetro fundamental de la fibra es la cristalinidad, cuya evaluación es

difícil, en particular si se desea obtener información acerca de la distribución de las fases amorfa y cristalina. Existen varios métodos para su determinación, siendo los más útiles la difracción de rayos X, la espectroscopia IR y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En general, para que un polímero sea capaz de formar una fibra ha de ser fácilmente cristizable, para los cuales se necesita que cumpla algunos requerimientos estructurales, los cuales pueden ser resumidos así:

- Regularidad, las cadenas deben ser uniformes tanto en su composición química como en su estereoquímica.
- Linealidad, la forma de la macromolécula debe ser tal que permita un empaquetamiento eficiente. No debe ser ramificada y los grupos laterales no deben ser voluminosos.
- Direccionalidad, en caso de polímeros direccionales, la estructura cristalina debe incorporar las cadenas en cualquiera de las dos orientaciones posibles.
- Complejidad química, la ucr debe ser lo más simple posible para facilitar la cristalización.
- Conformación, la conformación de la cadena aislada debe ser cercana a la adoptada también en la fase cristalina.

Las fibras se suelen clasificar también como naturales (de origen vegetal como el algodón, yute, lino, etc o de origen animal como la lana, la seda, etc.), sintéticas (nylons, acrílicas, poliésteres, etc) y semi-sintéticas (rayón y otros derivados celulósicos). En la tabla 8.1 se presentan algunas de las fibras sintéticas más utilizadas.

Fibra	Polímero base	Marcas	Características
Acrílicas	Poliacrilonitrilo 35-38%	Orlon, Verel	Suaves, resistentes a la luz, indeformables.
Nylons	Poliamidas alifáticas	Nylon, Stanyl, Rilsan, Antron	Alta resistencia mecánica y química.
Olefínicas	Poliétileno, Polipropileno	Tenite, Nordel	Ligeras, resistentes a la humedad y degradación.
Poliésteres	Polialquilentereftalato	Dacrón, Fortrel, Kodol, Terylene	Alta resistencia mecánica y química, indeformables.
Cloradas	Policloruro de Vinilideno, PVC	Saran, Vinyon	Resistencia química y a la degradación. No inflamables.
Poliuretánicas	Poliuretanos	Lycra, Perlón	Elastoméricas
Celulósicas	Celulosa regeneradas, acetatos de celulosa.	Rayón	Hidrofilicas. No electrificables.

Fibras acrílicas: son copolímeros acrílicos que contienen como componente principal el acrilonitrilo ( $\geq 85\%$ ); las que se usan en moda (modacrílicas) tienen menor contenido (entre 35 y 85%). Sus características más destacables se relacionan con la influencia que tiene la temperatura sobre sus propiedades mecánicas, especialmente en presencia del agua. Frecuentemente se emplean estos materiales con la lana dado su similitud de comportamiento.

Poliamidas: fueron las primeras fibras sintéticas que alcanzaron el éxito comercial. Las dos poliamidas más ampliamente difundidas son el nylon-6 y el nylon-66. El primero se obtiene por polimerización de la caprolactama y por ello se conoce también como policaprolactama. Otras poliamidas sintéticas de importancia son el nylon-10, el nylon-6,10 y el nylon-4,6.

Las excelentes propiedades mecánicas que exhiben las poliamidas son consecuencia directa de su estructura cristalina, la cual se ve fortalecida por enlaces intermoleculares tipo puente de hidrógeno que explican la alta energía cohesiva propia de estos materiales que los hacen tan versátiles.

Olefínicas: el polietileno de baja densidad es inapropiado para formar fibras (principalmente debido a las ramificaciones que presentan las

cadenas polímeras); sin embargo, es posible estirar fibras de polietileno de alta densidad, las cuales se obtienen por extrusión del fundido. Obviamente tendrán prestaciones moderadas como fibras pero encuentran algunas aplicaciones en este campo. Por otro lado, el polipropileno isotáctico de alto peso molecular es la poliolefina más adecuada para preparar fibras, lográndose preparar con este material las llamadas fibras supertenaces, según el grado de cristalinidad que presente.

**Poliésteres:** están compuestas casi en su totalidad por el polietilentereftalato (PET). Se preparan por hilado del fundido y subsiguiente estirado a temperaturas por encima de la  $T_g$  (80 °C), lo cual lleva a la cristalización y orientación de las cadenas del polímero; es decir, el procesado es determinante en las propiedades mecánicas del material final.

Debido a su hidrofobicidad (poca afinidad por el agua) sus propiedades mecánicas son prácticamente insensibles a la humedad, tienen una gran resistencia química tanto a los ácidos como a las bases, así como a los ataques de microorganismos. Una característica distintiva de estas fibras es su capacidad para retener la forma que adquieren a altas temperaturas, propiedad que las hace útil en la confección de las famosas prendas de vestir "lave y listo" que no necesitan del planchado. Su mayor desventaja es la notoria dificultad que presentan para el teñido, lo cual se ha venido solucionando con el tiempo por el uso de colorantes capaces de disolverse en el polímero fundido.

**Fibras vinílicas:** se conocen de este tipo las fibras denominadas vinyon, que contienen más de 85% de cloruro de vinilo, y el vinal, que está formado básicamente por el poli(alcohol vinílico) que se obtiene a su vez de la hidrólisis alcalina del poli(acetato de vinilo). La primera es resistente al fuego, insensible a la humedad y de alta resistencia química y microbiana; el segundo es higroscópico y de buenas propiedades mecánicas tanto en ambientes secos como húmedos.

Aparte de estas fibras cloradas solo las fibras de politetrafluoroetileno (TEFLÓN) tienen interés comercial. Como se sabe el Teflón tiene una extremada resistencia a los agentes químicos y a la temperatura.

**Fibras poliuretánicas:** generalmente son copolímeros formados por bloques rígidos cristalizables (poliuretano 85%) junto con otros segmentos flexibles (normalmente poliésteres) que se mantienen en estado amorfo. Cuando este tipo de material se estira a deformaciones elevadas se produce una alineación de los dominios amorfos que desaparece cuando se

retrae; debido a que los segmentos cristalinos están siempre presentes estos actúan como centros de entrecruzamiento "físicos", originando un material que tiene un comportamiento de caucho termoestable. La naturaleza elástica de estas fibras y su mayor facilidad de procesamiento las ha convertido en un sustituto de los cauchos convencionales en una amplia gama de aplicaciones, mostrando algunas características ventajosas como su facilidad de teñido por diversas técnicas y su alta resistencia a la degradación oxidativa y también a la fotoquímica.

Fibras celulósicas: se incluyen en este tipo de fibras las constituidas por celulosa natural como el algodón así como también las celulosas modificadas como el rayón-viscosa y el acetato de celulosa. La celulosa está formada por la unión de  $\beta$ -D-(+)-glucosa, cuyos tres grupos hidroxilos forman puentes de hidrógeno intermoleculares que dan lugar a una estructura altamente cristalina, que no funde y muy poco soluble.

El algodón (constituido en un 95% de celulosa) debe su confortabilidad reconocida a las propiedades hidrofílicas (afinidad por el agua) y buena conductividad térmica que posee.

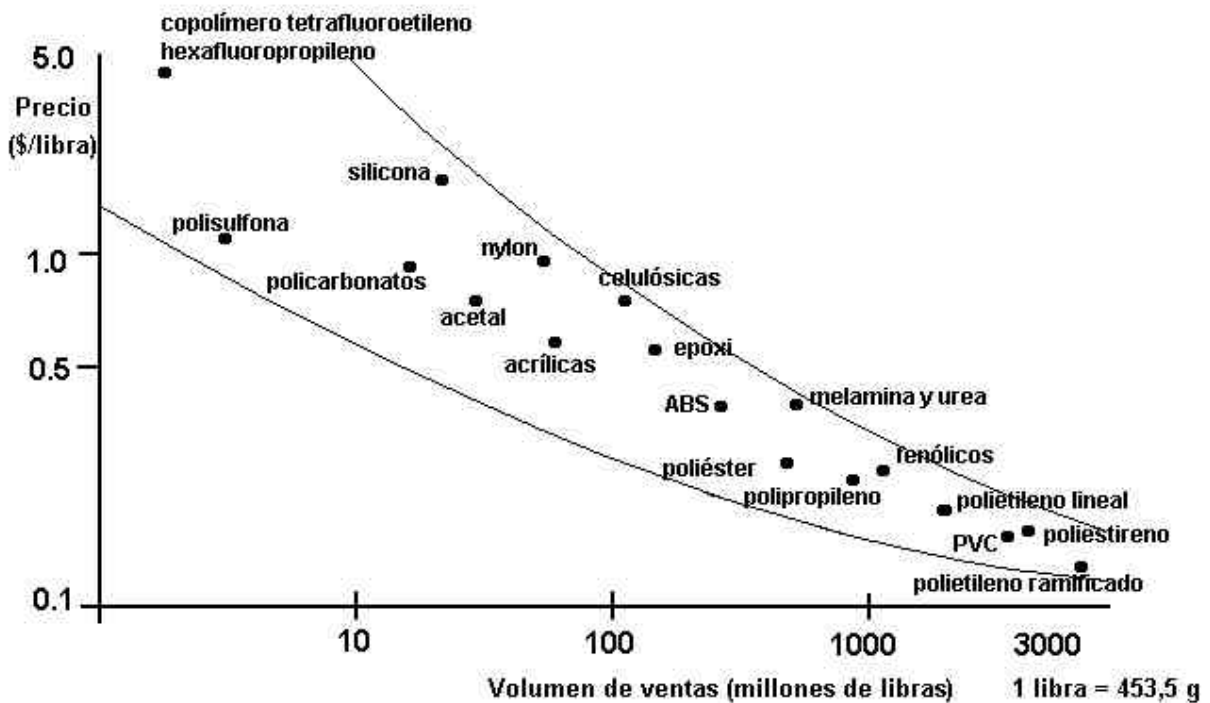
Fibras especiales: los adelantos tecnológicos actuales han permitido el desarrollo de fibras que poseen propiedades mecánicas muy superiores a las tradicionales y que vale la pena mencionar aparte debido a que pueden considerarse materiales para aplicaciones especiales debido principalmente a sus altos costos actuales. Entre estas tenemos:

- Polietileno ultraorientado: se obtiene por extrusión a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión y con la aplicación de presiones elevadas, lo que provoca la extensión irreversible de las cadenas.
- Poliaramidas: son poliamidas aromáticas que poseen la rigidez estructural asociada al grupo fenileno y al grupo amina. Debido a esta rigidez pueden formar cristales líquidos cuando se disuelven en ácido sulfúrico 100%; a partir del hilado de estas soluciones se obtienen fibras de muy alta cristalinidad y con las cadenas extendidas. Las propiedades mecánicas que se obtienen con algunas de estas fibras, el KEVLAR por ejemplo, son comparables a la del acero pero con resaltándose que el material posee la mitad de su densidad.
- Fibras de carbono: tienen una constitución próxima a la del grafito y se obtienen por carbonización de polímeros orgánicos precursores. El proceso de fabricación comprende tres etapas: a) preparación del precursor b) estabilización y c) carbonización. Estos materiales representan hoy en día los materiales orgánicos de más altas prestaciones mecánicas pero sus precios son elevados y accesibles solo para aplicaciones de alta tecnología.

**3) Plásticos:** se identifican como todos aquellos polímeros cuyas propiedades son intermedias entre las fibras y los elastómeros. Pueden ser subdivididos considerando su uso en:

- De uso general o "comodities": se fabrican en elevadas cantidades y se dedican a múltiples aplicaciones. Tienen propiedades intermedias que pueden ser parcialmente modificadas para una aplicación específica por aditivación o mediante el adecuado procesamiento. Normalmente su uso es definido por el factor precio
- Plásticos de ingeniería: tienen precios significativa-mente superiores como consecuencia de su menor volumen de producción. Se caracterizan por tener propiedades especiales para aplicaciones exigentes, las cuales resultan normalmente de una alta cristalinidad. Compiten con los materiales mecánicos y con los cerámicos con la ventaja de su menor densidad y facilidad de procesamiento,
- Polímeros avanzados: son aquellos que se diseñan para satisfacer una aplicación concreta. Normalmente presentan alguna propiedad excepcional como por ejemplo alta conductividad eléctrica, biocompatibilidad o formación de cristales líquidos. Se les considera la vanguardia en el futuro de los materiales plásticos.

Para una mejor exposición de los principales materiales de este tipo, a continuación se presenta una breve descripción de los más comunes agrupados como familias o en función de su comportamiento.





Poliolefinas: son los polímeros de adición que se preparan a partir de alquenos alifáticos, siendo su fuente principal el petróleo y el gas natural, a través de una serie de transformaciones. Los más importantes son el polietileno y el polipropileno, los cuales se describen brevemente a continuación:

**Polietileno (PE):** existen dos variedades comerciales principales de éste polímero, denominadas de alta densidad (HDPE) y de baja densidad (LDPE). Sus diferentes propiedades derivan directamente del distinto grado de cristalinidad que cada uno de ellos puede alcanzar. La polimerización del etileno vía radicales libres a presiones altas (1000-3000 atm) lleva a la formación del polietileno de baja densidad, debido a la ramificación de las cadenas del polímero, lo que impide obviamente un buen empaquetamiento generando un material amorfo. A pesar de ello es el polímero de mayor volumen de producción de todos los materiales sintéticos.

Por otra parte, la polimerización de este monómero mediante un mecanismo de coordinación, a bajas presiones (< 100 atm), permite la obtención del HDPE que por sus características muestra una mayor resistencia mecánica.

Los polietilenos comerciales tienen pesos moleculares que oscilan entre 10.000 y 40.000 y polidispersidades altas (entre 5 y 8). En términos generales, se puede describir el perfil del PE como un termoplástico que reblandece entre 80-130 °C, con una densidad inferior pero muy próxima a la del agua. Es un excelente aislante eléctrico y no requiere que se añadan estabilizantes para resistir la degradación química o fotoquímica. Se conocen otras variedades de este material que normalmente son copolímeros con otras olefinas como por ejemplo:

- el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) el cual contiene pequeñas cantidades de 1-buteno, propileno o 1-hexeno,
- el polietileno de muy baja densidad (VLDPE) que es un copolímero con el 1-octeno y que se presenta como una alternativa prometedora para el PVC.

**Polipropileno (PP):** se prepara a partir del propileno, un gas que se obtiene como coproducto del etileno en los procesos de craqueo petrolero. La polimerización Ziegler-Natta permite preparar la variedad isotáctica con un 90-95% de estereoregularidad, pesos moleculares entre 200.000 y 700.000 g/mol y polidispersidades entre 6 y 12. En términos generales este material se parece al HDPE pero presenta una serie de características

que lo hacen sumamente llamativo aunque es más susceptible a la oxidación:

- Menor densidad: alrededor de 0,90 g/mL.
- Temperatura de fusión superior: aprox. 165 °C.
- Mayor temperatura de transición vítrea: 0 °C.
- Mayor resistencia al fallo por flexión continuada.

Las principales aplicaciones de este material son las siguientes:

- Fabricación de artículos de una sola pieza por inyección.
- Fabricación de monofilamentos y fibras
- Envasado de alimentos, utilizando el material biaxialmente orientado.

Otros: con la introducción de cadenas laterales en las poliolefinas se obtiene un efecto marcado en sus propiedades térmicas; lo que se ha observado es que con el aumento en el tamaño de la cadena lateral el empaquetamiento cristalino se hace más difícil por lo que consecuentemente se reduce el punto de fusión. Sin embargo, cuando la cadena alcanza un tamaño suficiente para que pueda cristalizar por si misma, se vuelve a observar un incremento en las temperaturas de fusión.

Las poliolefinas de este tipo más utilizadas son:

- El poli(1-buteno), que es un polímero isotáctico fabricado mediante polimerización Ziegler-Natta con pesos moleculares entre 700.000 y 3.000.000. Su mayor aplicación es en la fabricación de conductos de agua caliente con paredes relativamente delgadas, aprovechando su buena resistencia a la temperatura.
- El poli(isobutileno), que se obtiene mediante polimerización catiónica del isobutileno. Es un material completamente amorfo, incapaz de cristalizar, con una temperatura de transición vítrea de  $-73$  °C. Como homopolímero se emplea principalmente en la producción de goma de masticar; también se copolimeriza con pequeñas cantidades de isopreno para vulcanizarlo y producir cauchos especiales.

Plásticos estirénicos (PS): son polímeros que tienen su material de partida en el estireno (feniletileno o vinilbenceno) o en algunos de sus derivados sustituidos. El estireno normalmente se obtiene a partir del etilbenceno, que a su vez se puede producir por tratamiento Friedel Crafts del benceno proveniente de las naftas aromáticas del petróleo.

La polimerización industrial del estireno se realiza vía radicales libres usando peróxidos como iniciadores, ya sea en masa, suspensión o disolución. También se realiza la polimerización en emulsión para la preparación de látex que tiene una amplia gama de aplicaciones, incluyendo la cementación de las paredes de los conductos de explotación de pozos petroleros. Generalmente se obtiene un material atáctico con pesos moleculares ente 50.000 y 100.000 g/mol. El material es duro y transparente a temperatura ambiente, tiene buena estabilidad dimensional, baja constante dieléctrica, baja absorción de agua y una resistencia química aceptable. Sus principales desventajas son su inestabilidad por encima de 90 °C, su fragilidad y su escasa resistencia a los aceites y grasas. Sus principales aplicaciones son en el campo del embalaje y en la fabricación de recipientes de pequeño volumen. Otra aplicación importante es la fabricación de espuma de poliestireno o poliestireno expandido, que se prepara mezclando el polímero con un agente espumante antes del moldeado; el material así obtenido encuentra aplicación en protección de embalajes y como aislante térmico (cavas o termos desechables).

Existe también una gama de copolímeros del estireno que se han formulado con la finalidad de mejorar algunas de las debilidades del homopolímero. Uno de los más conocidos es el llamado poliestireno de alto impacto (HIPS) al cual se le añade pequeñas cantidades de caucho con el fin de mejorar la resistencia al impacto. Igualmente son conocidos los copolímeros estireno/acrilonitrilo (SAN) que se han preparado para mejorar la resistencia a los aceites y grasas gracias al carácter polar que introduce el acrilonitrilo en el sistema.

También es importante mencionar en esta parte los terpolímeros acrilonitrilo-estireno-butadieno (ABS) que son materiales interpenetrados de polibutadieno con estireno y acrilonitrilo, que se han fabricado para simultáneamente introducir mejorías en las dos debilidades ya mencionadas; sin embargo, la mejoría de estas propiedades en este material trae consigo algunos inconvenientes como la opacidad que aparece en los materiales, la poca resistencia a la degradación ambiental y, muy importante, la poca resistencia al fuego. A pesar de ello, el ABS ocupa el segundo lugar de producción de los plásticos estirénicos.

Plásticos vinílicos: se presentarán algunos ejmplos de estos plásticos en los cuales el etileno lleva algún sustituyente no alquílico o aromático; los más importantes son:

***Policloruro de vinilo (PVC)***: la producción de este material se realiza en masa, suspensión o emulsión, dependiendo de cual será el uso previsto para el polímero. En la mayoría los casos se obtiene un producto no

estereoregular con una configuración aproximada de 55% sindiotáctica y 45% atáctica; los pesos moleculares oscilan entre 100.000 y 200.000 g/mol con polidispersidades entre 2 y 3. Normalmente es un material incoloro, rígido y relativamente frágil, con una estabilidad limitada y con tendencia a adherirse a las superficies metálicas cuando se calienta en contacto con ellas. Tiene la ventaja de que se pueden hacer una serie de formulaciones que permiten satisfacer una variada gama de aplicaciones. Se han preparado dos tipos de PVC: el rígido y el flexible y es el segundo polímero volumen de producción. Su versatilidad es tal que se ha usado en la industria de la construcción de viviendas, en la fabricación de prendas de vestir, recubrimiento de cables eléctricos y revestimiento de múltiples tipos.

***Poli(acetato de vinilo) (PVA)***: se obtiene por la polimerización vía radicales libres del acetato de vinilo; el material obtenido es esencialmente atáctico y de consistencia blanda ( $T_g$  aprox. 28 °C). Se utiliza principalmente como adhesivo y en pinturas; igualmente es el material base para la preparación del alcohol polivinílico, un derivado que se obtiene por hidrólisis del PVA y que tiene muchas aplicaciones como adhesivo, encolante y espesante, debido a su solubilidad en agua.

Polímeros fluorados: la gran estabilidad que tiene el enlace C-F hace de los polímeros fluorados materiales de gran interés, especialmente técnico. Debido a que el átomo de F es solo un poco mayor que el H, pero mucho más electronegativo, su presencia introduce modificaciones estructurales que tienen gran trascendencia en las propiedades de estos materiales. A continuación se describen muy brevemente las características de algunos de ellos:

***Poli(tetrafluoroetileno) (Teflón)***: se obtiene mediante polimerización vía radicales libres del tetrafluoroetileno, la cual produce un material con pesos moleculares que oscilan entre 400.000 - 9.000.000 g/mol y que poseen una alta cristalinidad (mayor a 94%) lo que se refleja en un punto de fusión de cerca de 330 °C. Es un material tenaz, flexible con una moderada resistencia a la tracción pero con una de las mejores resistencias al calor y a los agentes químicos, además de poseer un elevado poder aislante de electricidad.

***Poli(clorotrifluoroetileno) (PCTFE)***: fue el primer polímero fluorado que se desarrolló. La sustitución de un átomo de flúor por uno de cloro origina una menor cristalinidad aunque no se afecta la resistencia química. Tiene aplicación en la fabricación de películas transparentes gruesas que puede sustituir el vidrio donde éste es inadecuado.

**Poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF):** es un polímero cristalino que funde a 171 °C, tiene buenas propiedades mecánicas y precio aceptable. Su propiedad más significativa es la piezoelectricidad, cinco veces mayor que la del cuarzo; por ello se utiliza como transductor en telefonía y electrónica.

Plásticos acrílicos: estos materiales pueden considerarse como derivados del ácido acrílico y se incluyen los acrilatos, el metacrilato de metilo y el poliacrilonitrilo:

**Poli(metacrilato de metilo) (PMMA):** es el miembro más importante de todos los acrilatos. La polimerización vía radicales libres muestra un efecto de autoaceleración muy pronunciado por lo que es necesario fabricar inicialmente un prepolímero que luego se termina por calentamiento. Se obtiene un material amorfo, esencialmente atáctico, aunque tiene más de 50% de triadas sindiotácticas. Su propiedad más destacada es su gran transparencia aunque es poco resistente al calor y a la radiación ultravioleta.

Se fabrican también algunos copolímeros con acrilatos (o mezclas físicas también) para mejorar su resistencia al impacto aunque normalmente se pierde parte de la transparencia original.

**Poliacrilatos:** constituyen un grupo variado de polímeros, tanto por sus propiedades como por sus aplicaciones, que tiene una constitución común  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOR})-$ . Cambiando el grupo R se modifican las propiedades de una manera pronunciada, pudiéndose disponer desde plásticos termoestables para laminado hasta hidrogeles que se hinchan en agua de uso médico.

**Los cianoacrilatos y los cloroacrilatos** tienen amplia aplicación como materiales adhesivos de acción inmediata (cementos de aplicación instantánea).

**El poli(acrilonitrilo) (PAN):** es un polímero que apenas se reblandece con la temperatura cuando llega a 300 °C, por lo cual es difícil de procesar lo que lo hace poco útil como plástico, aunque ha encontrado aplicación como membrana poco permeable a gases (estanqueidad a los gases)

Poliamidas: son polímeros que contiene el grupo  $-\text{HNCO}-$  en la cadena principal. Se obtienen por condensación de diácidos y diaminas o por la apertura de anillos de lactamas. Las que se derivan de monómeros alifáticos se conocen como nylons y los más importantes son el 6,10, el 11 y el 12. En las aminas fabricadas con una diamina y un diácido los números indican el número de carbono de la diamina y el número de carbonos del diácido, respectivamente. En los materiales fabricados con

aminoácido el único número indica el número de carbonos entre unidades –HNCO–.

Los nylons exhiben propiedades mecánicas excepcionales que surgen a consecuencia del grupo amida en la cadena principal, debido a su carácter hidrófilo, pudiendo formar puentes de hidrógeno que llevan a fuertes interacciones intermoleculares. Todos los nylons absorben agua en mayor o menor medida, dependiendo de la densidad de grupos amidas en el polímero, lo que da lugar a una alteración de sus propiedades térmicas. La aplicación más importante del nylon-6,6 es como material industrial para la fabricación de rodamientos y engranajes. Igualmente es utilizado en la fabricación de fibras para tejidos o cordón en el refuerzo de neumáticos.

Poliésteres: se caracterizan por tener el grupo –COO– a lo largo de la cadena. Los poliésteres alifáticos son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión por lo que no ofrecen mucho interés técnico; sin embargo, lo que contienen unidades aromáticas presentan buenas propiedades térmicas y mecánicas, como el poli(tereftalato de etileno).

**El poli(tereftalato de etileno) (PET):** es un termoplástico cuyas propiedades dependen en gran medida del procesamiento final que se le realice. Así, por ejemplo, si se enfría rápidamente sin permitir su cristalización se genera un producto amorfo útil en la preparación de películas para recubrimientos y empaquetado; pero si la solidificación tiene lugar lentamente y en presencia de agentes nucleantes capaces de acelerar el proceso de cristalización, se obtiene un material cristalino y opaco.

Por otro lado, mediante procesos de inyección / soplado se puede conseguir un PET biaxialmente orientado que es cristalino y transparente, con baja permeabilidad al oxígeno y al CO<sub>2</sub>, lo cual lo hace útil para embotellar bebidas carbonatadas (gaseosas), la cual es su mayor aplicación junto con la fabricación de películas para envoltorio.

Plásticos termoestables: son aquellos materiales que cuando se someten a calentamiento se transforman irreversiblemente de un material fusible y soluble en uno infusible (no se pueden fundir) e insoluble. La causa de dicha transformación es la generación de un retículo de enlaces covalentes que impide la separación intermolecular. Su calentamiento excesivo produce su descomposición. Normalmente estos materiales se deben procesar antes de su reticulación final, que como se dijo es un proceso irreversible. Mencionaremos brevemente algunos de ellos:

**Resinas fenol-formaldehído:** son los primeros polímeros sintéticos de que se tiene noticia, desde el momento que Baekeland los produjo por la reacción de fenoles y formaldehído para formar la baquelita. La principal

aplicación de estas resinas es para el moldeo por inyección y compresión para la producción de piezas eléctricas de muy diferente uso. Normalmente se emplea relleno con otros materiales (aserrín, desecho celulósicos, fibra de vidrio, etc), Debido a sus buenas propiedades adhesivas y aglomerante ha encontrado uso como recubrimiento, laminado y barnices termocurados.

**Amino resinas:** existen dos tipos importantes de estos materiales, las resinas urea formaldehído y las resinas de melamina con formaldehído. La melamina es un trimero de la cianamida, con funcionalidad = 6, mientras que la urea tiene funcionalidad = 4. Las propiedades físicas son muy similares a las de las resinas de fenol-formaldehído con la ventaja de que estos materiales no tienen color.

**Resinas epoxi:** son poliéteres que se generan por condensación de funciones epoxi con alcoholes, amina, ácidos o anhídridos. Sus características especiales en cuanto a tenacidad, flexibilidad, adhesividad y resistencia química les hacen encontrar aplicaciones como material de recubrimiento.

**Poliésteres insaturados:** están basadas en la utilización de anhídridos insaturados que condensan con dialcoholes (dioles) para generar un poliéster que tienen dobles enlaces carbono carbono en su estructura. Estos dobles enlaces posteriormente se reticulan mediante reacciones vía radicales libres con un monómero apropiado, usualmente estireno. Encuentran su aplicación en la fabricación de plásticos reforzados, bien sea en laminado o moldeo. El agente de refuerzo suele ser vidrio. La amplia variación que puede hacerse en la formulación de la resina, así como la posibilidad de diferentes tipos de refuerzo, permiten una utilización diversificada de este tipo de material que se caracteriza por su fácil manejo, curado rápido, ausencia de coloración y estabilidad dimensional. Sus usos más relevantes son en el casco de barcos, carrocería de automóviles y recipientes de múltiples diseños y usos.

**Espumas de poliuretanos:** se preparan por reacción de diisocianatos con un poliéter de peso molecular alrededor de 10.000 g/mol. Para la obtención de espumas rígidas se utilizan poliéteres polifuncionales y para las espumas flexibles poliéteres bifuncionales. La reacción para formar el grupo uretano implica la pérdida de moléculas de CO<sub>2</sub> gaseosas, que por su salida del sistema dan origen a la estructura celular característica de las espumas.