Introducción

QUÍMICA DE LOS POLÍMEROS

Carga Horaria: 60 horas

Clases Teórico- Prácticas
Laboratorios

Dra Adelaida Ávila Sanabria

POLÍMEROS

HISTORIA

El primer material polimérico de que se tiene noticia, fue producido por **Charles Goodyear en 1839**. Él consiguió modificar las propiedades mecánicas del caucho de hevea, un material termoplástico pegajoso, extraído del jebe (proveniente de Brasil) mezclándola con azufre y calentándola. Obtuvo un elastómero de utilidad termoplástico.

En días muy tórridos se reblandecía y quedaba pegajosa, mientras que en el invierno se volvía dura como hueso. Con la modificación, el caucho permanecía seco y flexible a cualquier temperatura.

Ese proceso por él patentado, quedó conocido como **vulcanización**. Con la vulcanización, la goma natural adquirió muchas aplicaciones, transformándose en un importante producto comercial.

En **1861**, Alexander Parkes obtuvo un material celulósico, a partir del tratamiento de residuos de algodón con ácido nítrico y sulfúrico, en presencia de aceite de ricino. El material conseguido, llamado de **parkesina**, no tuvo suceso comercial debido a su elevado costo de producción.

HISTORIA

En **1869 John Hyatt**, mejoró el producto desarrollado por Parker y consiguió un producto económicamente viable sustituyendo el aceite de ricino por el **alcanfor**, resultando el **celuloide**, y con ello, el nacimiento del cine. Primer termoplástico artificial.

Material muy flexible empleado en la industria fotográfica y cinematográfica para la fabricación de películas; se obtiene de la mezcla de nitrato de celulosa con alcohol y alcanfor.

A partir de este material, se obtuvieron, como el primer producto fabricado con material sintético, las bolas de billar.

HISTORIA

El celuloide fue usado por mucho tiempo en la fabricación de una diversidad de productos: peines, cabos de cubiertos, muñecos, dentaduras, soportes de lentes, pelotas de pingpong y películas fotográficas

La primera hipótesis de la existencia de macromoléculas fue desarrollada en **1877** por **Friedrich A. Kekulé**.

Él levantó la posibilidad de que estas sustancias orgánicas naturales podrían ser constituidas de **moléculas muy grandes**, y tener propiedades especiales.

Con base en esta hipótesis, en **1893, Emil Fisher** sugirió que la estructura de la CELULOSA natural podría ser formada por cadenas constituidas por unidades de GLUCOSA, mientras que los polipéptidos serían largas cadenas de aminoácidos asociadas, unidas.

HISTORIA

En 1907 Leo Hendrik Baekeland (1863-1944) perfeccionó el proceso de producción de la resina fenol-formaldehído, desarrollada unos años antes por Adolf von Bayer.

Este producto era una resina rígida al solidificar y poco inflamable podía moldearse a medida que se formaba.

No conducía la electricidad, era resistente al agua y los solventes, pero fácilmente mecanizable.

Se le dio el nombre de **baquelita**, el primer plástico totalmente sintético de la historia.

La baquelita fue ampliamente empleada en la fabricación del cuerpo de equipos eléctricos (principalmente teléfonos) hasta la mitad de los años 50, cuando fue sustituida por otros polímeros apenas por razones estéticas, ya que es oscura y casi no permite variaciones de color.

HISTORIA

Hermann Staudinger, en 1924, formuló la hipótesis de que los poliésters y el caucho natural estaban constituidos de estructuras químicas lineales, independientes y muy largas, proponiendo nombrarlas de **MACROMOLÉCULAS**. Se considera como el "**Padre de los Polímeros"**

Posteriormente recibió el Premio Nobel en Química (1953) por haber sido el pionero en la elucidación de la estructura química de las macromoléculas, estableciendo así los fundamentos científicos y tecnológicos en que se basan estos materiales.

Durante los años 20, surgieron el acetato de celulosa, el poli(cloruro de vinilo) (1927), el poli(metacrilato de metilo) (1928) y la resina urea-formaldehido (1929).

Se calcula que durante los años 30, en Estados Unidos se produjeron cerca de 23 000 toneladas de polímeros, básicamente de materiales fenólicos y celulosos**.**

HISTORIA

En 1934, **Walace Carothers**, en el Laboratorio Central de Investigación de la empresa Dupont, estudió polímeros lineales obtenidos por policondensación de monómeros bifuncionales. Su grupo de investigación desarrolló el neopreno, poliésteres y poliamidas.

Entre 1930 y 1942 varios otros polímeros se descubrieron:
copolímero de estireno-butadieno (1930),
poli acrilonitrilo, poliacrilatos, poli(acetato de vinilo) y el copolimero estireno-acrilonitrilo (1936);
los poliuretanos (1937);
el poli estireno y el poli(tetraflúor-etileno) (teflonâ) (1938);
las resinas fenol o melamina-formaldehido (fórmica) y el poli(tereftalato de etileno) (1941);
fibras de poliacrilonitrilo (orlonâ) y los poliésteres insaturados (1942).

HISTORIA

El descubrimiento de la estructura de la **SEDA**, un polímero natural, permitió comprender sus asombrosas propiedades y poder sintetizar la seda artificial, a la que se llamó nylon.

La primera industria a producir nylon fue la DuPont en 1938, y la fabricación del nylon-6 (perlonâ) fue iniciada en el año siguiente por la I. G. Faber.

Por ésta época en Alemania P. Shlack hizo la primera polimerización por apertura de anillo, de un compuesto orgánico cíclico, al producir el nylon a partir de la caprolactama.

Descubrió que dos sustancias químicas como el hexametilendiamina y ácido adípico, formaban polímeros que bombeados a través de agujeros y estirados formaban hilos que podían tejerse (Nylon 66).

HISTORIA

Después de la segunda guerra mundial, la fabricación y la comercialización de los materiales poliméricos tuvo un gran impulso con el aparecimiento de las resinas epoxi (1947) y ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno,1948), además del desarrollo de los poliuretanos.

Utilizando nuevos catalizadores que otorgan un alto control estereoquímico en 1953, el químico alemán Karl Ziegler desarrolló el polietileno lineal, y en 1954 el italiano Giulio Natta desarrolló el polipropileno ordenado, que son los dos polímeros más utilizados en la actualidad.

En 1963, estos dos científicos compartieron el Premio Nobel de Química por sus estudios acerca de los polímeros.

La década de 50 fue marcada por el surgimiento de varios polímeros como el polietileno lineal, el polipropileno, el poliacetal, el policarbonato, el poli(óxido de fenileno), así como de nuevos copolímeros.

Durante los años 60, los polímeros pasaron a sustituir las maderas, el cartón y el vidrio en los embalajes.

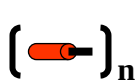
Y en los años 70, tomaron el lugar de algunas aleaciones ligeras.

En los años 80, la producción de polímeros se intensificó y diversificó, tornándose una de las principales industrias químicas del mundo.

Introducción

POLÍMEROS:

- Derivada del griego Polys- muchos y meros- partes
- Moléculas de gran tamaño constituidas por monómeros (unidades moleculares más sencillas)
- Gran importancia en la sociedad industrial moderna



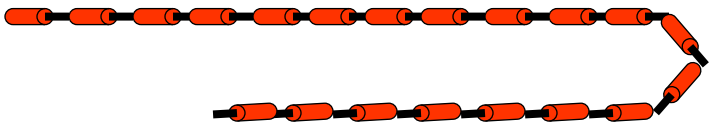
n =

1 MONOMERO

2 DIMERO

3 TRIMERO

4 -20 OLIGOMEROS

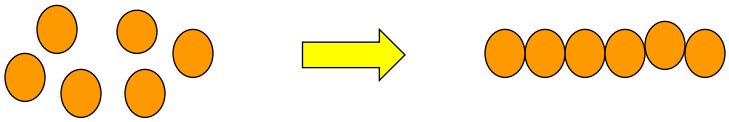


> 20 POLIMERO

POLÍMEROS

Sustancias orgánicas de alto peso molecular del orden de 1.000 a 1.000.000 **que pueden alcanzar millones de UMAs y están formadas por la suma de moléculas de bajo peso molecular, denominados MONÓMEROS unidos entre si por enlaces covalentes**

Las moléculas de los polímeros pueden unirse en forma lineal o ramificarse formando retículos tridimensionales.



MONÓMEROS

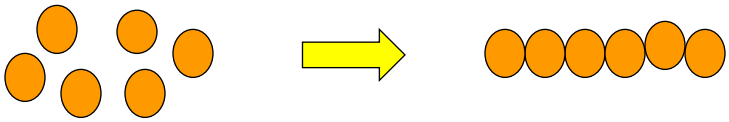
Los monómeros son las unidades básicas para la formación de los materiales poliméricos, y según la forma en que se unan pueden dar estructuras lineales o ramificadas.

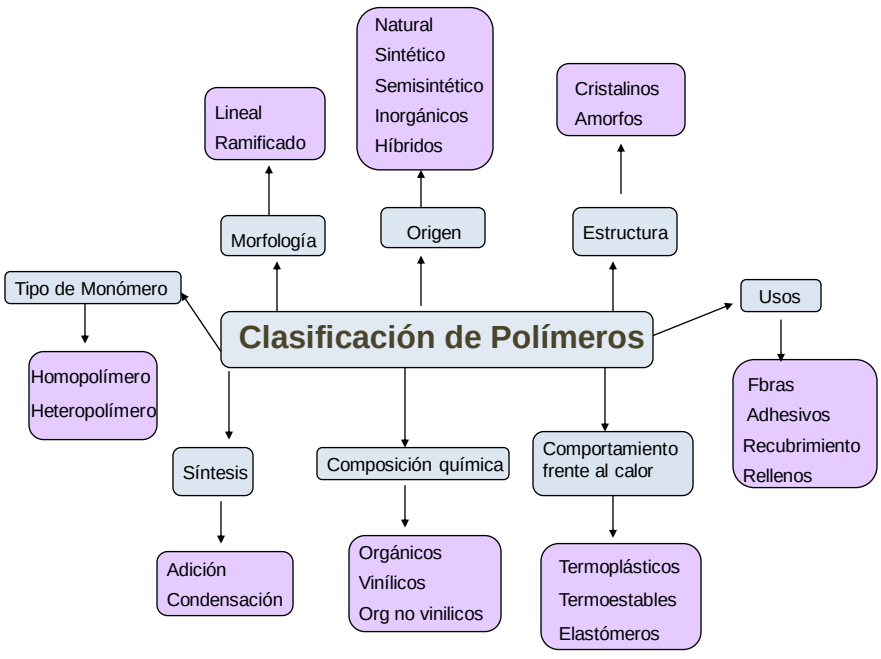
El proceso de polimerización es una reacción química por la cual los reactivos, monómeros, forman enlaces químicos entre sí, para dar lugar a una macromolécula (polímero), ya sea esta de cadena lineal o de estructura tridimensional.

El índice (n) (o GP) del polímero es conocido como grado de polimerización y representa el número de monómeros existentes en cada cadena polimérica

Grados de polimerización muy bajos se obtienen líquidos a temperatura ambiente (aceites sintéticos y ceras)

Grados de polimerización superiores el producto será normalmente un sólido a temperatura ambiente, aumentando progresivamente su temperatura de fusión, hasta llegar a tamaños donde este valor se estabiliza y es característico de cada polímero

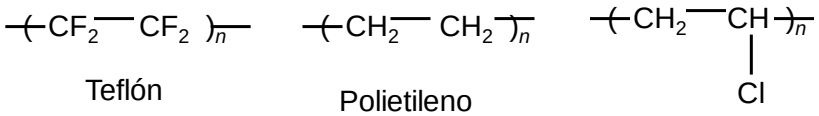




Los Polímeros pueden clasificarse en dos grandes grupos dependiendo del número de unidades repetitivas del que están formados en:

Homopolímeros y Heteropolímeros

Homopolímero es un polímero hecho de un sólo tipo de monómero



Los **Homopolimeros** isómeros del tipo vinilo pueden diferenciarse en las orientaciones relativas (cabeza a cola, cabeza a cabeza, cola a cola, o mezclas al azar de las dos) de los segmentos consecutivos (unidad monomérica). Ej. CH_2=CHX

Cabeza a cola

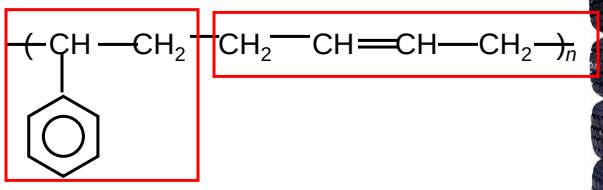
—CH_2—CHX—CH_2—CHX—CH_2—CHX—CH_2—CHX—

Cabeza a cabeza y **cola a cola**

— CH_2—CH_2—CHX—CHX—CH_2—CH_2—CHX—CHX—CH_2—

La isomería *cis-trans* puede ocurrir, y probablemente ocurre, para cualquier polímero que tenga ligaduras dobles distintas a las que existen en los grupos vinilo pendientes (los unidos a la cadena principal).

Heteropolímero es un polímero hecho de dos o más monómeros



Caucho de estireno-butadieno

75% de butadieno en peso) se usa principalmente en cubiertas de automóviles livianos, puro o mezclado con goma natural.

Tipos de Copolímeros

Copolímero en bloque: todos los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el otro tipo de monómeros. Un copolímero en bloque puede ser imaginado como dos homopolímeros unidos por sus extremos

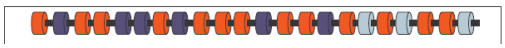
-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-

Copolímero alternante: los dos monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado

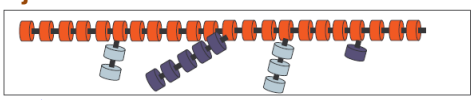
-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

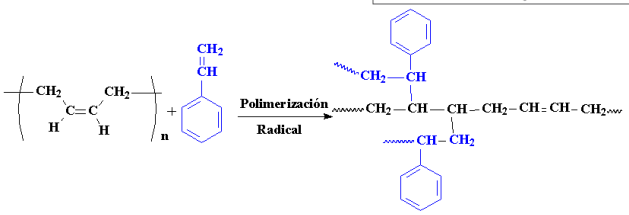
Copolímero al azar: los dos monómeros pueden seguir cualquier orden

-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-B-B-B-

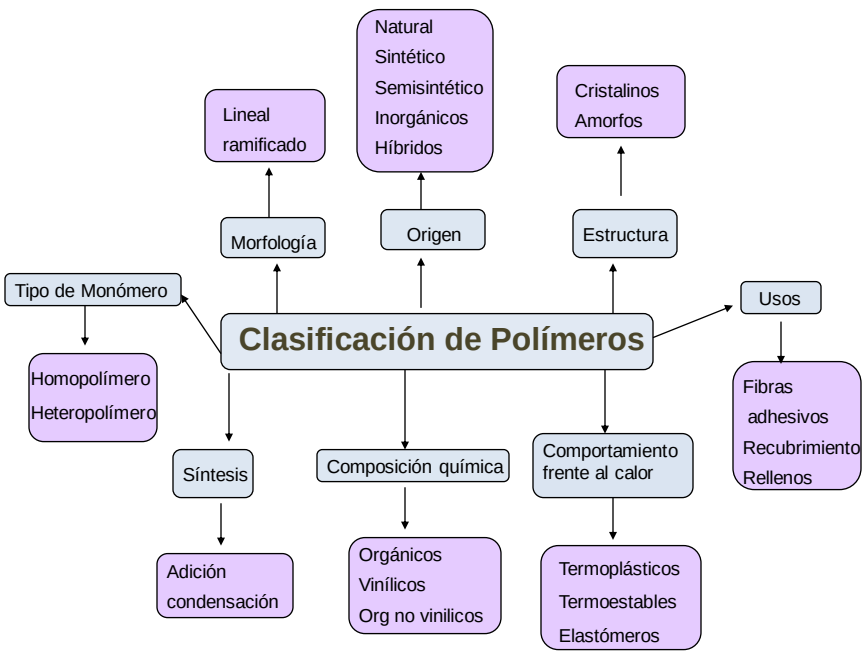


Cuando las cadenas de un polímero formado a partir del monómero B se encuentran injertadas en una cadena polimérica del monómero A tenemos un **Copolímero de injerto**.



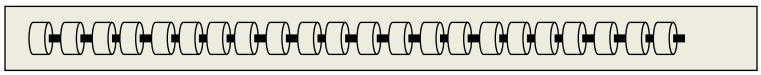


El poliestireno le confiere resistencia, en tanto que las cadenas del elastómero polibutadieno le otorgan la elasticidad suficiente como para lograr que sea menos quebradizo



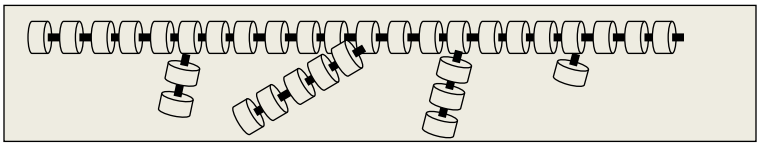
Según la **MORFOLOGÍA o ESTRUCTURA DE LA CADENA**, los polímeros se clasifican en:

Lineal



• **Polímeros lineales**: no existen otras ramas que no sean aquellas correspondientes a los grupos laterales ya presentes en el monómero.

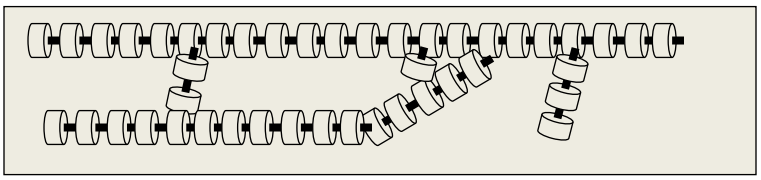
Ramificado



• **Polímeros ramificados**: existen cadenas más o menos largas, de constitución idéntica a la cadena principal, que emergen de manera estocástica de la cadena principal.

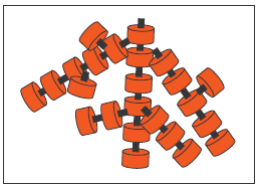
• **Polímeros entrecruzados**: se pueden considerar como polímeros ramificados en los que las ramificaciones entrelazan las cadenas unas con otras, de manera que todo el conjunto puede concebirse como una sola macromolécula de tamaño ilimitado.

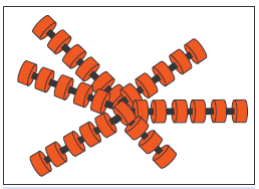
Entrecruzado



TIPOS DE POLÍMEROS: RAMIFICADOS

Hay muchos tipos entre los que cabe destacar las estructuras:
En árbol o en estrella

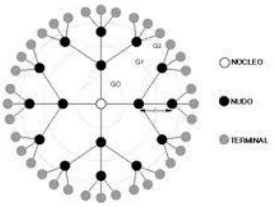




Polímeros estrella: son un caso particular de los polímeros ramificados en el que tres o más cadenas emanan de una misma unidad central.

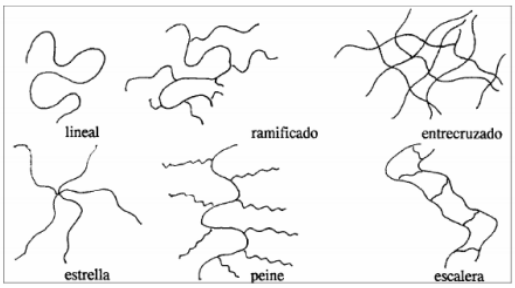
Dendrímeros: Polímeros con un alto grado de ramificación

Un dendrímero es una macromolécula tridimensional de construcción arborescente

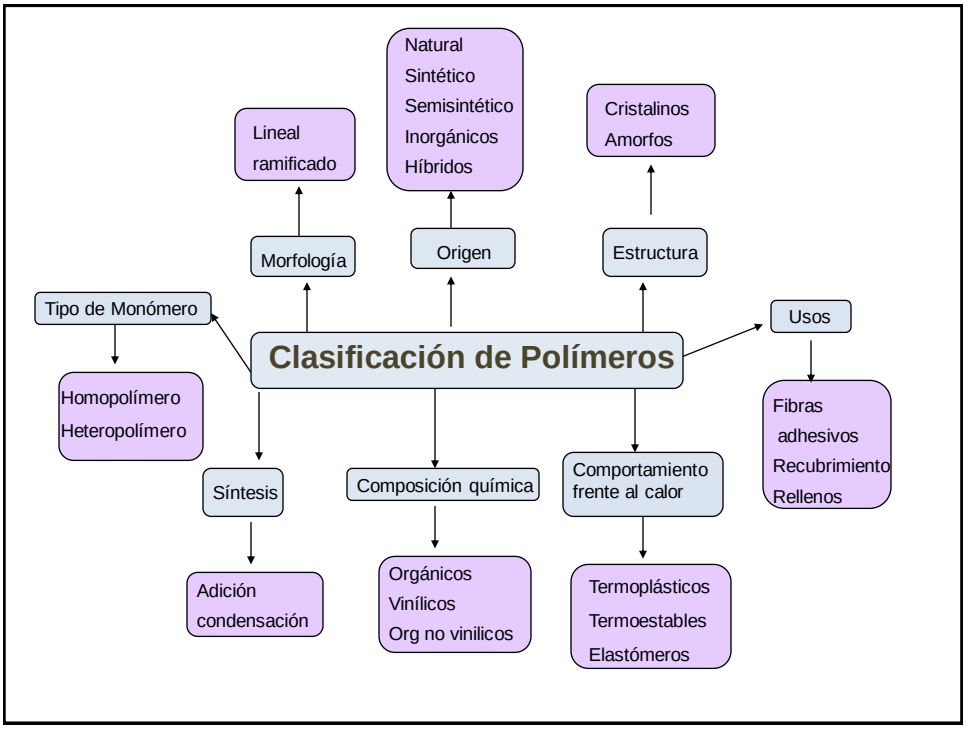


• **Polímeros peine**: contienen cadenas laterales de igual o distinta longitud, dispuestas con una cierta regularidad a lo largo de la cadena principal.

• **Polímeros escalera**: están constituidos por una sucesión regular de ciclos. También pueden describirse como grupos de dos cadenas entrecruzadas entre sí.



Tipos de polímeros según su arquitectura



De acuerdo al origen, existen tres tipos de polímeros:

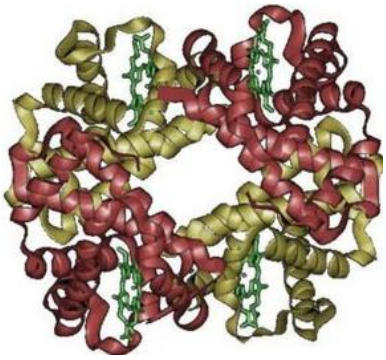
Naturales, Sintéticos y Semisintéticos.

Los polímeros **Naturales** son aquellos que se encuentran disponibles en la naturaleza, es decir provienen de los seres vivos.

Otros ejemplos son la seda, el caucho, el algodón, la madera (celulosa), la quitina, etc.…

Caucho

Las proteínas, los polisacáridos, los ácidos nucléicos son todos polímeros naturales que cumplen funciones vitales en los organismos y por tanto se les llama **biopolímeros**.



Hemoglobina

Los polímeros **sintéticos** son los que se obtienen por síntesis ya sea en una industria o en un laboratorio; no presentan análogos naturales. Tal es el caso, por ejemplo, de polietileno, teflón y nylon, entre muchos otros.

Teflón

Polímeros sintéticos

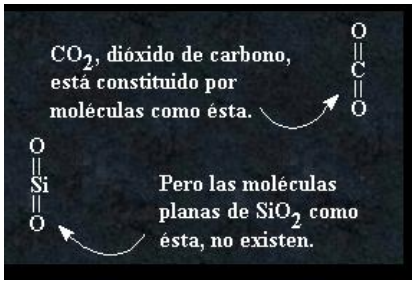
La mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas.

Los polímeros **semisintéticos** son resultado de la modificación de un monómero natural, como es el caso de la nitrocelulosa y el caucho vulcanizado.

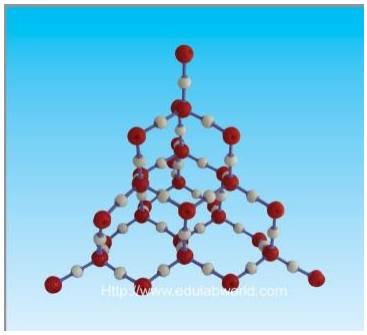
Polímeros inorgánicos: muchos elementos (el silicio, entre otros), forman también polímeros.

VIDRIO

El vidrio de mayor calidad tiene la fórmula química SiO_2. Esa fórmula sugiere la idea de pequeñas moléculas de dióxido de silicio, análogas a las moléculas de dióxido de carbono. Pero las pequeñas moléculas de dióxido de silicio no existen.



En la naturaleza el SiO_2 a menudo es encontrado como un sólido cristalino, con una estructura similar a la del grafico siguiente. Cada átomo de silicio está unido a cuatro átomos de oxígeno formando un tetraedro; y cada átomo de oxígeno está enlazado a dos átomos de silicio.

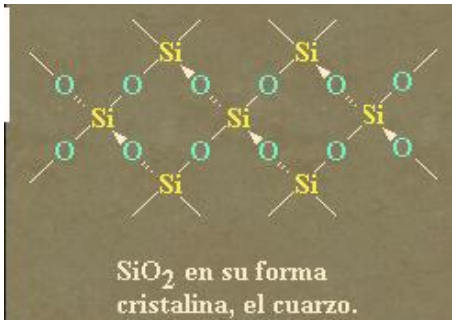


Cuando el SiO_2 está en su forma cristalina, lo llamamos *sílica*. Cuando encuentra grandes cristales de ella, la llamamos cuarzo. Cuando tenemos un montón de diminutos cristales de ella, le decimos arena.

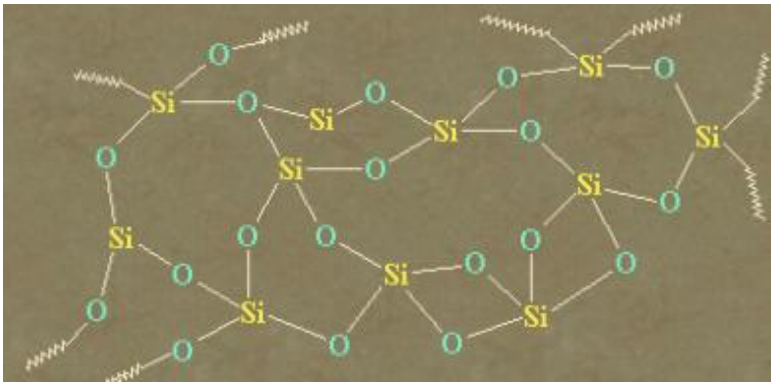
Sílica

Arena

Cuarzo

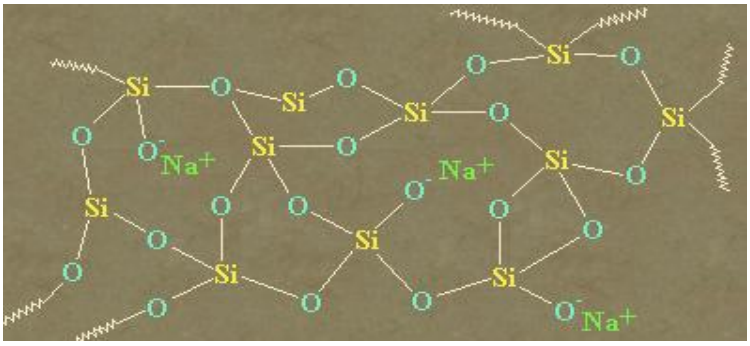


Para que sea vidrio debemos calentarla hasta que funda y luego enfriarla muy rápidamente. Cuando funde, los átomos de silicio y oxígeno abandonan sus estructuras cristalinas. Si enfriamos lo suficientemente rápido, los átomos de la sílica no tendrán tiempo de alinearse y quedarán fijados en cualquier ordenamiento, viéndose como algo así:



A materiales como éste, se les denomina *amorfos*. Este es el vidrio que se emplea para lentes en telescopios y cosas por el estilo. Posee muy buenas propiedades ópticas, pero es quebradizo. Para usos diarios, se necesita algo más resistente

La mayor parte del vidrio se hace a partir de la arena y cuando se funde la misma, se le agrega generalmente carbonato de sodio. Lo cual brinda un vidrio más resistente, con una estructura similar a ésta:



Esta es la estructura del vidrio de jarrones y ventanas

Materiales híbridos Orgánicos - Inorgánicos

El **azul maya** está compuesto por moléculas de índigo; un colorante orgánico de origen natural y de intenso color azul, pero como todo colorante orgánico,

es extremadamente delicado y sensible al ataque químico del ambiente y la radiación solar.

Pintura mural de Cacaxtla, México

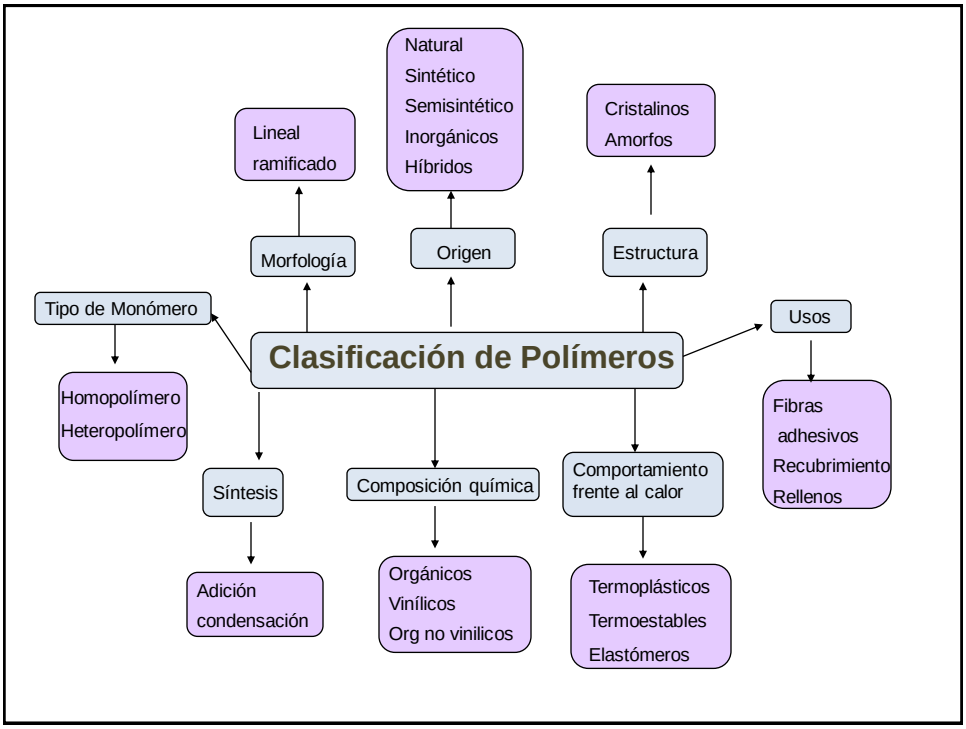
En él, las moléculas de índigo están dispersas y protegidas en el interior de la red cristalina del mineral paligorsquita (silicato micro poroso sin color propio. $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH).4H_2O$).

Estatua votiva (Jaima)

Se trata de un color característico, con el que los mayas consiguieron reproducir todos los tonos verde-azulados de su mar Caribe.

Ambos componentes forman un material híbrido orgánico-inorgánico en el que el índigo orgánico aporta el color y el mineral, la resistencia química en una combinación sinérgica con propiedades muy superiores a las de una simple mezcla física de ambos componentes.

A esta conclusión se llegó después de numerosos estudios estructurales y espectroscópicos realizados sobre este fascinante material.



De acuerdo a **su comportamiento ante el calor**

Se clasifican en:

Termoplásticos

Materiales rígidos a temperatura ambiente, pero se vuelven blandos y moldeables al elevar la temperatura, por lo que se pueden fundir y moldear varias veces, sin que por ello cambie sus propiedades, esto los hace reciclables

•**Termoplásticos**, fluyen (pasan al estado líquido) al calentarlos y se vuelven a endurecer (vuelven al estado solido) al enfriarlos. Su estructura molecular presenta pocos (o ningún) entrecruzamientos. Ejemplos: polietileno (PE), polipropileno (PP), PVC.

Los termoplásticos representan el 70-80% del consumo total de los plásticos y se caracterizan porque son **resinas** con una estructura lineal, que durante el moldeo en caliente no sufren modificación química, y quedan blandos y conformables.

Sus cadenas poliméricas son independientes entre sí, es decir, no existen uniones químicas fuertes entre ellas, por lo que su estructura es como un entrecruzamiento caprichoso de cadenas.

Se trata de polímeros lineales o ramificados sin enlaces covalentes intermoleculares. Su moldeo es factible.

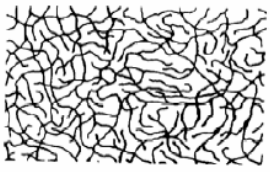
Este grupo de polímeros puede dividirse en:

- **Amorfos**: Son polímeros termoplásticos que no cristalizan debido a que sus irregularidades impiden que una cadena se ordene junto a sus vecinas
- **Semicristalinos**: Son polímeros termoplásticos constituidos por moléculas lineales muy regulares. Presentan zonas, denominadas cristalitas, donde las moléculas muestran un ordenamiento.

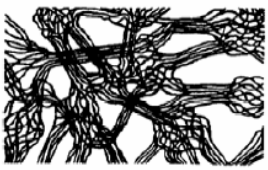
Termoestables

Materiales rígidos, frágiles y con cierta resistencia térmica. Una vez que son moldeados no se pueden volver a cambiar en lo que a forma respecta, porque no se ablandan cuando se calientan, volviéndolos esto no reciclables.

Termoestables: materiales que no fluyen, y lo único que conseguimos al calentarlos es que se descompongan químicamente, en vez de fluir. Este comportamiento se debe a una estructura con muchos entrecruzamientos, que impiden los desplazamientos relativos de las moléculas.

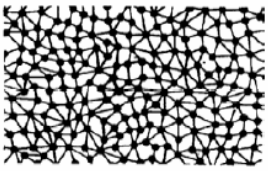


Termoplástico amorfo



Termoplástico semicristalino

Elastómero



Termoestable

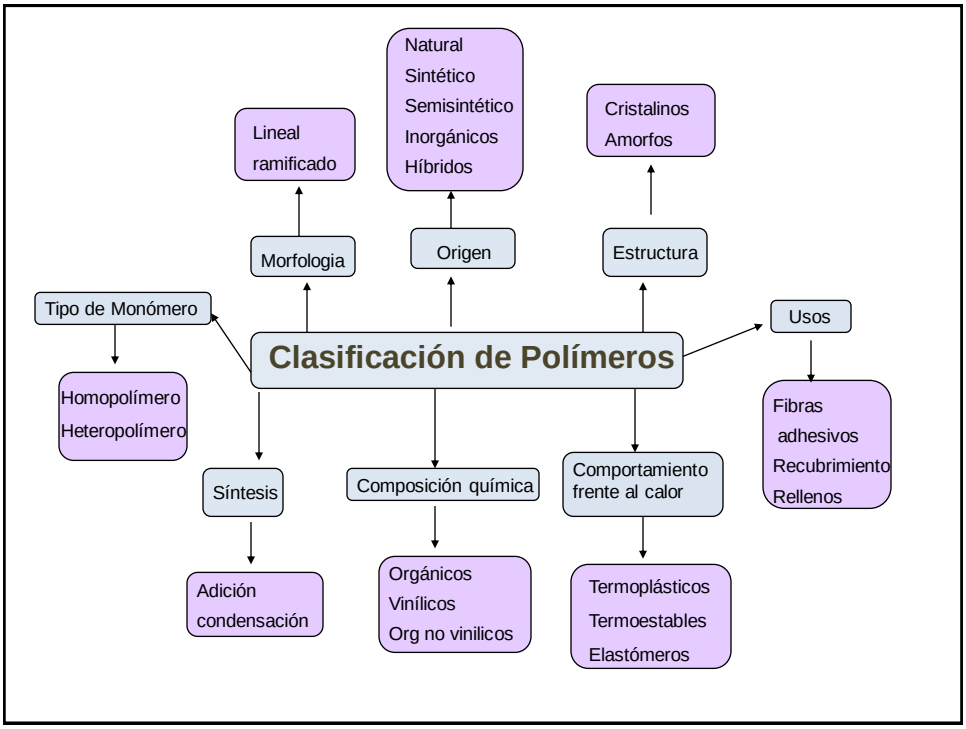
Elastómeros

Son polímeros que tienen consistencia elástica y gomosa, es decir, pueden ser estirados hasta doblar muchas veces su tamaño y después regresar a su forma original.

Se trata de moléculas reticuladas de malla poco tupida.

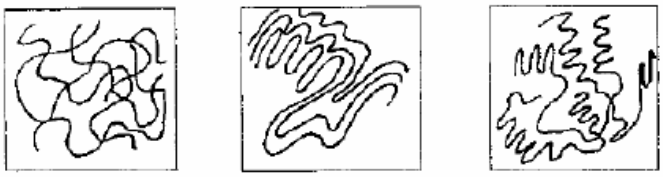
No son termoconformables ni soldables

Materiales con muy bajo módulo de elasticidad y alta extensibilidad; es decir, se deforman mucho al someterlos a un esfuerzo pero recuperan su forma inicial al eliminar el esfuerzo. En cada ciclo de extensión y contracción los elastómeros absorben energía, una propiedad denominada resiliencia



Estado Amorfo

El estado amorfo se caracteriza por una ausencia tanto de orden axial como de orden ecuatorial, no conociéndose con precisión su estructura detallada ya que dada la ausencia de orden, las técnicas estructurales habituales suministran una escasa información. Los estudios realizados, de carácter preferentemente teórico, suministran modelos conceptuales más o menos capaces de explicar el comportamiento físico de este estado



ovillo estadistico

meandros

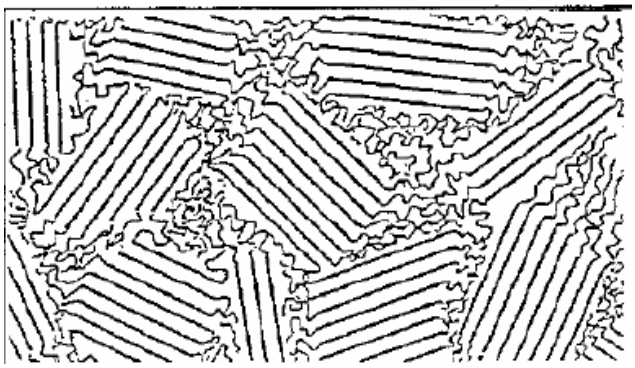
plegado

Entre los modelos propuestos, el ovillo estadístico es el mas aceptado porque permite un tratamiento estadístico capaz de explicar de manera cuantitativa un buen número de propiedades. En este modelo las cadenas de polímero se encuentran dispuestas entre si de manera que recuerdan un plato de espaguetis.

Estado Cristalino

El estado cristalino en polímeros es en realidad bifásico, coexistiendo la fase cristalina junto con la amorfa por lo que estos materiales deberian ser denominados como semicristalinos.

La relación cuantitativa entre estas dos fases viene expresada por la cristalinidad.



Modelo del estado cristalino según Flory

La cristalinidad se define como la fracción en peso de fase cristalina presente en la masa polimérica

$$\omega_c = {}^{W_c}/_{W}$$

Wc es el peso de la fase cristalina, W es el peso total de la muestra y ωc es el índice de cristalinidad, cuyo valor oscila entre 0,4 para polímeros poco cristalinos y 0,95 para muestras bien cristalinas de polímeros de constitución muy regular

El índice de cristalinidad es una magnitud relativa cuya medida puede efectuarse por densitometría, calorimetría o espectroscopía.

El método densitométrico resulta el mas simple y asequible si se conocen las densidades amorfas y cristalinas del polímero.

$$\overline{w}_c = \frac{\rho_c \cdot (\rho - \rho_c)}{\rho \cdot (\rho_c - \rho_a)}$$

ρ, ρc y ρa son las densidades de la muestra problema, de una muestra 100 % cristalina y de una muestra 100% amorfa, respectivamente

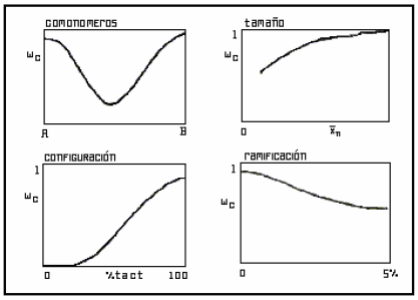
La densidad cristalina (ρc) se calcula en base a los parámetros cristalográficos. La densidad amorfa (ρa) se determina experimentalmente mediante una muestra vitrificada a partir del fundido. Cuando no es posible evitar totalmente la cristalización, el valor de la densidad amorfa se obtiene por extrapolación a temperatura ambiente de la del fundido.

FACTORES DETERMINANTES DE LA CRISTALINIDAD

En las condiciones óptimas de cristalización, el grado de cristalinidad de un polímero viene determinado por la constitución de su cadena molecular.

En general puede decirse que todo defecto que reduzca la regularidad constitucional de la cadena afecta negativamente a la cristalinidad

- **Comonómeros**: La cristalinidad disminuye con la copolimerización, siendo este efecto mayor cuanto más diferentes sean las constituciones de los comonómeros.
- **Tamaño**: La cristalinidad disminuye con el peso molecular



Efecto de los defectos de la cadena en el contenido cristalino

- **Configuración**: La cristalinidad está estrechamente vinculada a la estereorregularidad, hasta el punto de que la ausencia de tacticidad suele ser sinónimos de carácter amorfo.
- **Ramificaciones:** La presencia de ramas disminuye la cristalinidad, siendo el efecto más pronunciado cuanto más irregulares sean éstas.

Influencia de la cristalinidad en las propiedades de los Polímeros

Propiedades	Cristalinos	Amorfos
Densidad	Aumenta con la cristalinidad	Menor que la del material cristalino
Dureza	Mayor	Menor
Fusión o resblandecimiento	Punto de fusión definido	Se reblandecen en un intervalo de temperaturas
Rigidez	Mayor	Menor
Encogimiento o Contracción	Mayor	Menor
Permeabilidad a gases y solventes	Menor	Mayor
Temperatura de deformación bajo carga	Mayor	Menor
Resistencia al impacto	Menor	Mayor

ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LOS POLÍMEROS

La fase cristalina en polímeros semicristalinos se concibe como una continuación ordenada de la fase amorfa, pudiendo formar parte de una misma cadena tanto de una zona amorfa como de una forma cristalina

La red cristalina en polímeros presenta características peculiares que derivan de la forma de cadena que tienen las moléculas

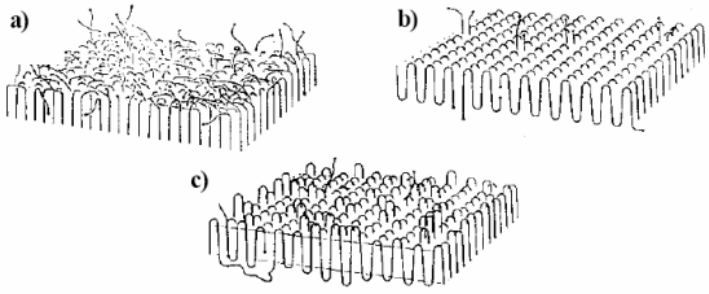
Los niveles de organización supramolecular de un polímeros cristalino se identifican con dos tipos de morfologías: las lamelas y las esferulitas

LAMELAS

Son microcristales de grosor muy pequeño (l ≤ 25 nm) y de dimensiones basales que pueden llegar a ser decenas de micrómetros. En estos cristales, la cadena molecular se dispone perpendicularmente a las bases y se pliega sobre sí misma con una cierta periodicidad que determina el grosor de los mismos

Dado el pequeño tamaño de la lamela, la energía requerida para la formación de sus superficies supone una contribución significativa a la inestabilidad del cristal.

La cristalización de disoluciones muy diluidas permite obtener estos microcristales, cuyas formas revelan la geometría de la celdilla cristalina



Modelos de lamela: a) plegamiento al azar
b) Plegamiento regular c) Modelo mixto

A escala microscópica, la esferulita es la morfología más prominente en un polímero. Consiste en un agregado esférico con un tamaño que puede oscilar entre décimas de micrómetro y varios milímetros. Destacan por ser fácilmente reconocibles en el microscopio óptico como círculos fuertemente birrefringentes (doble refracción) que exhiben una cruz de malta característica

Las esferulitas se generan por cristalización a partir de un núcleo que se sitúa en el centro de las mismas, estando así constituidas internamente por lamelas que irradian desde el centro. En muchos casos, la lamela se retuerce sobre sí misma de forma que la orientación del eje molecular rota alrededor del radio esferulítico. Este fenómeno se refleja en la esferulita como una serie de bandas de extinción concéntricas que muestran una periodicidad dependiente de las condiciones de cristalización

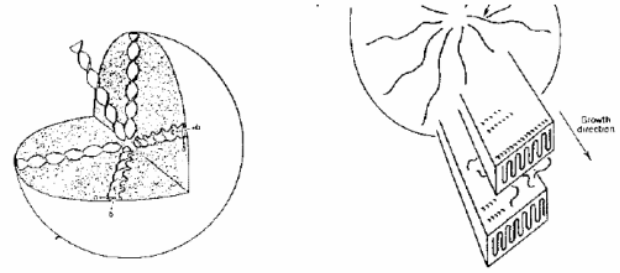


Figura B.1.8: Estructura interna de las esferulitas

La **esferulita** se suele identificar como las fase cristalina, mientras que los espacios interesferulíticos constituyen las fase amorfa. No obstante, existe también fase amorfa en el espacio interlamelar dentro de la esferulita

Desde el punto de vista de la relación estructura-propiedades, el tamaño esferulítico es un factor crítico del comportamiento de los polímeros cristalinos. El control del tamaño de las esferulitas se efectúa mediante una selección apropiada de las condiciones de cristalización y los agentes nucleantes

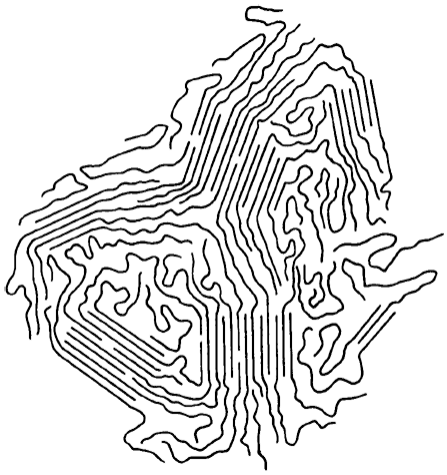
Estado Semicristalino

La morfología de un polímero depende de las contribuciones de tres tipos de macroconformaciones:

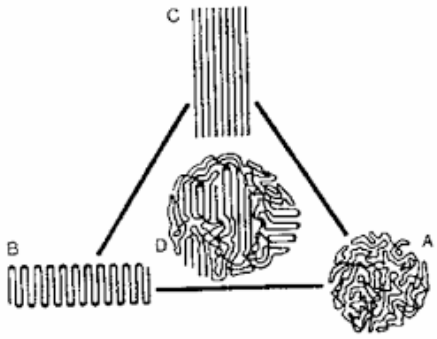
- El ovillo estadístico, propio de los polímeros amorfos y del estado fundido
- La estructura lamelar, propia de los monocristales de polímeros cristalinos
- La estructura en cadena extendida, presente en polímeros de cadena rígida donde no es factible el plegamiento

En los polímeros sólidos semicristalinos, el modelo comúnmente aceptado es el de la **micela con flecos**.

Este modelo flexible puede aproximarse más o menos a cualquiera de los modelos anteriormente citados en función del material que se trate y del grado de cristalinidad que posea.

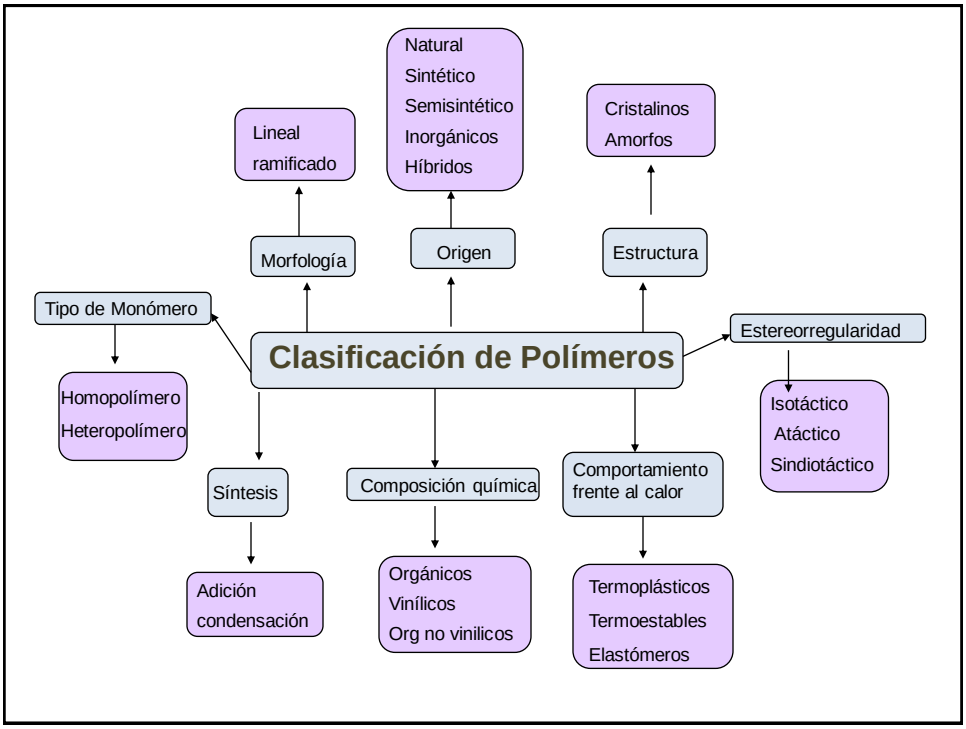


Modelo de micela con flecos



Relación entre los modelos macroconformacionales:

a) ovillo estadísticos
b) Lamela
c) cadena extendida
d) micela con flecos mezcla de los dos anteriores



Los polímeros que difieren en cuanto a su estereorregularidad (tacticidad) generalmente tendrán distintos espectros infrarrojos, patrones de difracción de rayos X, solubilidades, velocidad y grado de solubilidad, densidad, ptos de transición térmica y mecánica, entre otras propiedades.

La estereogeometría se ha clasificado en tres conformaciones:

1. **Isotáctico:** Exhibe una configuración en la que todos los sustituyentes de un tipo se encuentran hacia un mismo lado del plano.

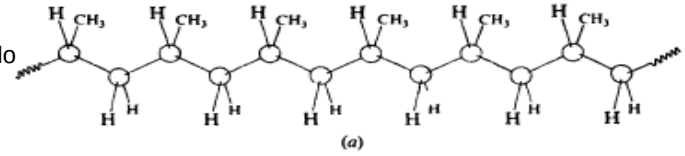
2. **Sindiotáctico**: Presenta una distribución alternada de los sustituyentes en la cadena.

3. **Atáctico**: Presenta una distribución al azar o aleatoria de los sustituyentes.

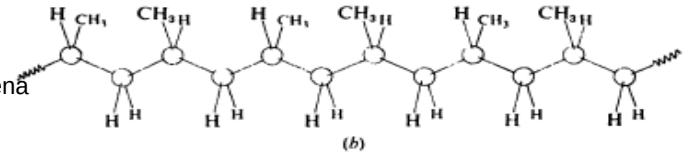
Por ej, la Tg del PMMA es de alrededor de 105ºC en forma atáctica, 150ºC en forma isotáctica y 115ºC en forma sindiotáctica. Muchas de estas diferencias físicas se deben a la capacidad o posibilidad de los materiales más ordenados para alcanzar orientaciones cristalinas.

POLIPROPILENO

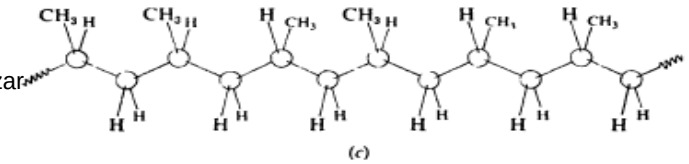
Isotáctico
en el mismo lado de la cadena

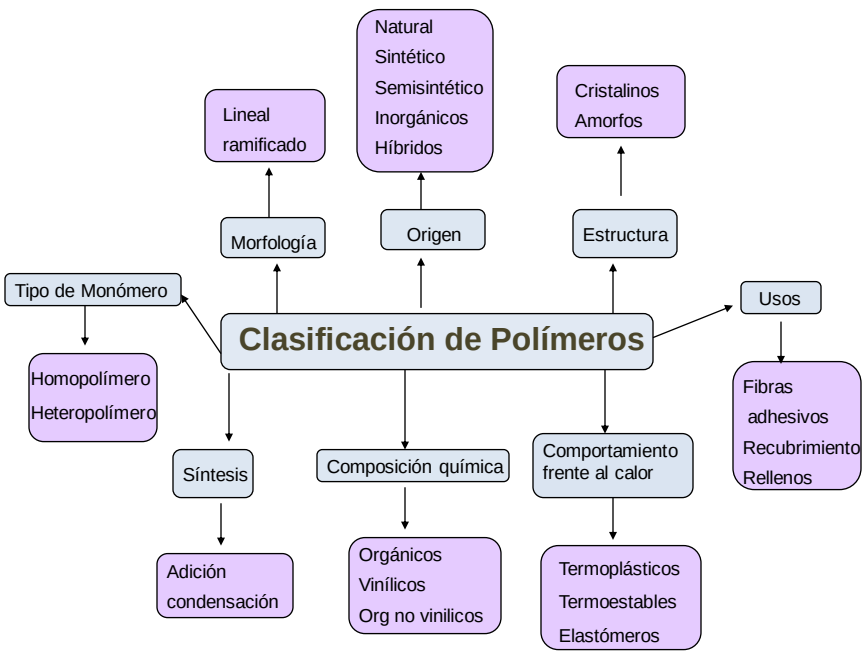


Sindiotáctico: alternados a los lados de la cadena



Atáctico
dispuestos al azar





- **Plásticos**. Son aquellos polímeros que, ante un esfuerzo suficientemente intenso, se deforman irreversiblemente, no pudiendo volver a su forma original. Hay que resaltar que el término *plástico* se aplica a veces incorrectamente para referirse a la totalidad de los polímeros.

Según la norma ASTM-D-883, un relleno es un material relativamente inerte que se incorpora al plástico para modificar su resistencia mecánica, estabilidad, propiedades de uso, u otras características o para reducir su precio.

Plástico reforzado es un plástico con propiedades de resistencia superiores a la de la resina básica que resultan de la presencia de rellenos de alta resistencia embebidos en la composición.

- **Fibras**: Presentan alto módulo de elasticidad y baja extensibilidad, lo que permite confeccionar tejidos cuyas dimensiones permanecen estables.

- **Recubrimientos**: Son sustancias, normalmente líquidas, que se adhieren a la superficie de otros materiales para otorgarles alguna propiedad, por ejemplo resistencia a la abrasión.

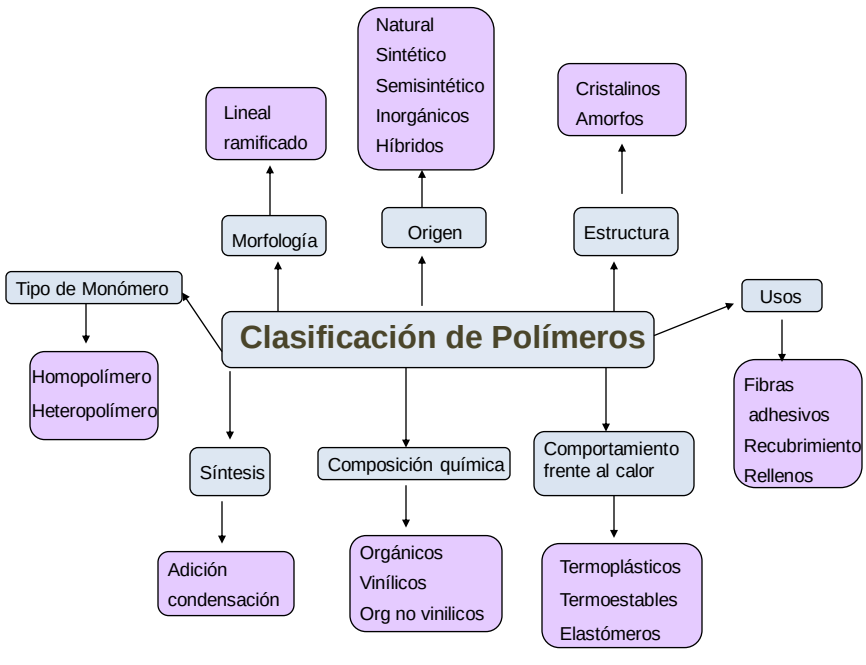
- **Adhesivos**: Son sustancias que combinan una alta adhesión y una alta cohesión, lo que les permite unir dos o más cuerpos por contacto superficial.

La adhesión se produce a través de uno o varios mecanismos
Adhesión mecánica: a medida que se traban las dos superficies rugosas cuando la mezcla adhesiva fluye entre las dos.

Adhesión química: cuando reaccionan ciertos grupos químicos primarios formando un enlace químico.

Adhesión específica o secundaria: cuando se forman enlaces de hidrógeno o polares.

Clasificación:
Adhesivos disueltos: La unión se ve facilitada si el disvte interactúa con el plástico o lo disuelve parcialmente
Sensibles a la presión: Polímeros muy viscosos que funden a T amb
Reactivos: Polímeros de bajo PM que se solidifican por polimerización después de ser aplicados
de fusión en caliente,
de látex,
de contacto



TIPOS DE REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

Hay dos reacciones generales de polimerización:

De **Adición y de Condensación**.

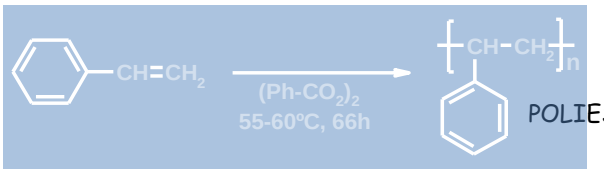
En las polimerizaciones de adición, todos los átomos de monómero se convierten en partes del polímero.

En las reacciones de condensación algunos de los átomos del monómero no forman parte del polímero, sino que son liberados como H_2O, CO_2, ROH, etc.

Algunos polímeros (ejemplo: polietilén glicol) pueden ser obtenidos por uno u otro tipo de reacción.

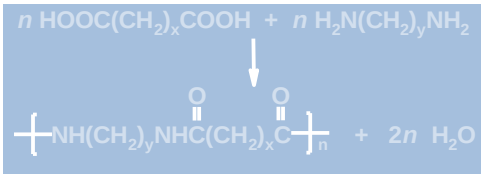
REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

- POLÍMEROS DE ADICIÓN:
  se forman por adición de una molécula de monómero a otra

Estireno 

POLIESTIRENO

- POLÍMEROS DE CONDENSACIÓN:
  se forman por reacción entre dos monómeros con grupos funcionales diferentes con pérdida de una molécula pequeña

Ac. dicarboxílico 

Diamina

POLIAMIDA

POLÍMEROS DE ADICIÓN

En los polímeros de adición, la fórmula de la unidad estructural es la misma que la del monómero, exceptuando los dobles enlaces que han desaparecido.

En tales polímeros no aparecen grupos funcionales en las cadenas, sino que están formados por la sucesión de átomos de carbono, aunque ciertos grupos funcionales pueden estar presentes como sustituyentes laterales.

Al desarrollarse el polímero a partir de un centro activo, se obtienen polímeros de peso molecular elevado.

La reacción transcurre a través de un mecanismo caracterizado por la coexistencia entre cadenas de alto peso molecular y monómeros que no han reaccionado.

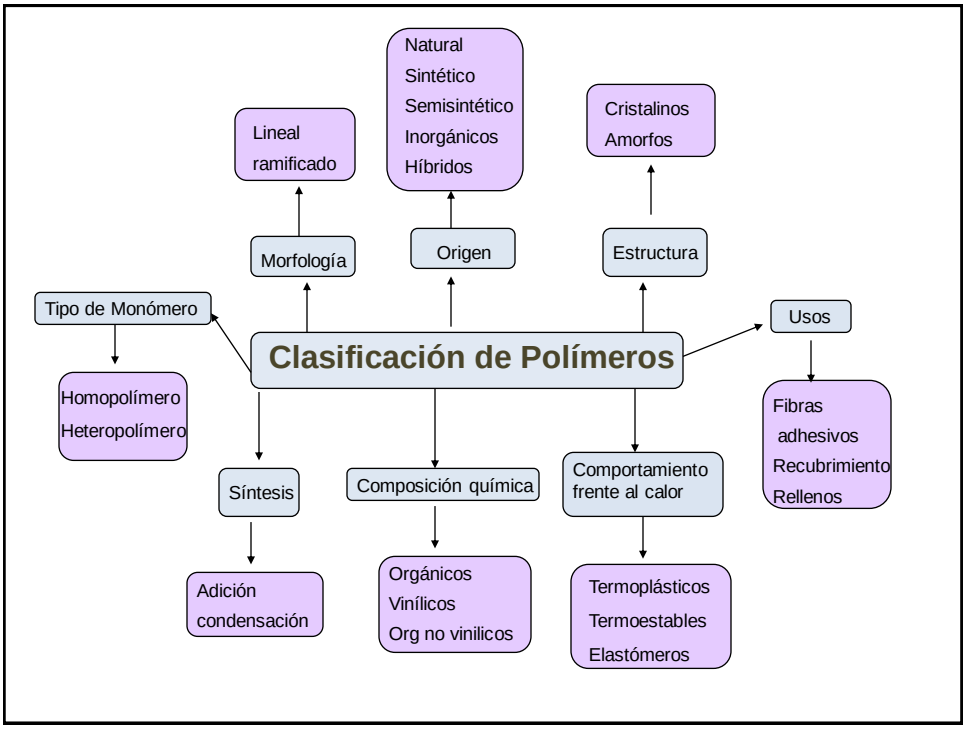
POLÍMEROS DE CONDENSACIÓN

En los polímeros de condensación, la fórmula de la unidad estructural tiene normalmente algunos átomos menos que la del monómero, ya que casi siempre se separa una partícula pequeña en la polimerización.

Por otra parte, en estos polímeros los grupos funcionales generalmente forman parte del esqueleto de la cadena.

El mecanismo de la reacción por etapas consiste en la reacción sucesiva de dos monómeros que tienen funciones complementarias o un monómero con dos funciones complementarias.

Los polímeros resultantes se caracterizan por tener pesos moleculares inferiores a los obtenidos mediante mecanismos en cadena



Por su composición química los polímeros se agrupan de la siguiente manera:

- Poliolefinas Polietileno (PE), polipropileno (PP), polibutadieno (PB)
- Polímeros de cloruro de vinilo. Policloruro de vinilo no plastificado, PVC-U o PVC rígido. Policloruro de vinilo plastificado, PVC-P o PVC flexible. Policloruro de vinilideno (PDVC). Policloruro de vinilo clorado (PVCC)
- Polímeros de estireno. Poliestireno (PS), polibutadieno-estireno (SBR o HIPS), poliacrilonitrilobutadieno-estireno (ABS)
- Polímeros fluorados. Polifluoruro de vinilo (PVF). Polidifluoruro de vinilo (PVDF). Politetrafluoro-etileno (PTFE). Policlorotrifluoro-etileno (PCTFE)
- Heteropolímeros. Poliamidas (PA), polióxido de metileno (POM), policarbonatos (PC)

Además de estas clasificaciones existe una más que se basa en la relación "volumen de producción/costo"

- Polímeros de gran tonelaje
- Polímeros de ingeniería
- Polímeros de especialidad

Son los polímeros básicos (commodities) de gran volumen de consumo y bajo precio. (PE, PP, PS, PVC)

Son polímeros de ingeniería con propiedades especiales de superficie, optoelectrónicas, conductividad eléctrica que tienen una relación producción/alto costo inferior a los de ing. Contribuyen con el 25% de los ingresos, con sólo 10% del tonelaje total del mercado.

Polímeros de Ingeniería

Son materiales procesables que pueden ser transformados en productos de dimensiones precisas y estables, con propiedades mecánicas altas aun a temp superiores a 100°C, resistencia tensil por arriba de 40 Mpa y con una relación bajo volumen de producción/alto precio.

El grupo de los polímeros de ingeniería está constituido por los cinco tipos siguientes:

- Poliacetales
- Poliamidas
- Poliésteres
- Polióxido de fenileno
- Policarbonato

Estos materiales compiten en propiedades con metales como Al, Acero rolado en frío, Mg, Zn y latón.