



Asignatura de
Química Orgánica

UNIDAD VII POLÍMEROS

**“Monómeros y Polímeros: Generalidades, obtención,
nomenclatura y usos”**



Pte. M. en C.Q. Macaria Hernández Chávez



POLÍMEROS.

Ahora describiremos moléculas de tamaño muy grande conocidas como polímeros. Éstos pueden ser materiales sintéticos o moléculas de tipo natural, como las proteínas o los ácidos nucleicos. Aunque estos materiales tienen composiciones variables, sus estructuras y propiedades pueden entenderse basándose en los principios desarrollados en las unidades anteriores para moléculas de menor tamaño.

CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS.

La palabra “polímero” significa “que tiene muchas partes” (del griego *poly* y *meros*). Los polímeros son moléculas gigantes que se fabrican uniendo químicamente moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Los pesos moleculares de los polímeros van de miles a millones.

El uso extenso de los polímeros sintéticos es un desarrollo bastante reciente. Algunos de ellos (baquelita, rayón y celuloide) se descubrieron a principios del siglo XX, pero la mayoría de los productos que se utilizan de manera cotidiana se originó en los últimos 50 años. En 1976, los polímeros sintéticos superaron al acero como el material más usado en Estados Unidos. La producción promedio de polímeros sintéticos en Estados Unidos es de 150 kg por persona al año.

En la industria los polímeros se clasifican de varias maneras. Una de ellas es su respuesta al calor. Los termoplásticos (como el polietileno) se ablandan y fluyen cuando se calientan y se endurecen cuando se enfrían. Los plásticos termofijos (por ejemplo, la formica) son inicialmente blandos, pero se fijan en forma de sólido al calentarse y ya no pueden ablandarse de nuevo. Otra clasificación depende del uso final del polímero. Estas clases alternas son plásticos, fibras, elastómeros, recubrimientos y adhesivos.

Un método más químico para clasificar a los polímeros se basa en la manera en que se sintetizan. Los polímeros de adición se fabrican directamente agregando unidades de monómeros. Los polímeros de condensación se forman combinando unidades de monómeros y dividiendo alguna molécula pequeña, que a menudo es el agua.

POLÍMEROS DE ADICIÓN.

El polietileno, poliestireno y cloruro de polivinilo (PVC) son polímeros de adición comunes:

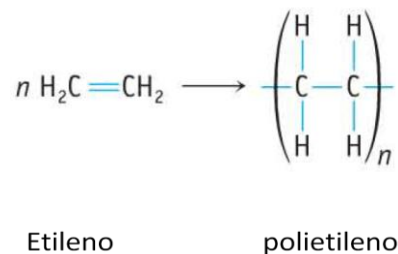


Figura 1. Productos de consumo común. a) Material de empaque de polietileno de alta densidad; b) objetos hechos de poliestireno, c) cloruro de polivinilo. La información sobre reciclado se incluye en la mayoría de los plásticos (generalmente extruida en el fondo del recipiente). El polietileno de alta densidad se designa por un “2” dentro de un símbolo triangular y las letras “HDPE” por sus siglas en inglés. El PVC se determina por un “3” dentro de un símbolo triangular y la letra “V” debajo.

Éstos se construyen “sumando” alquenos simples como el etileno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), estireno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$) y cloruro de vinilo ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$). Éstos y otros polímeros de adición TABLA 11.12 , derivados todos de los alquenos, tienen propiedades y aplicaciones amplias.

EL POLIETILENO Y OTRAS POLIOLEFINAS

El polietileno es el líder en producción entre los polímeros de adición. El etileno (C_2H_4), monómero del cual se forma el polietileno, es un producto de la refinación del petróleo y se encuentra entre los cinco productos químicos más producidos en Estados Unidos. Cuando el etileno se calienta de 70 a 100°C a presión de 1 a 20 atm en presencia de un catalizador. Se forman polímeros con pesos moleculares hasta de varios millones. La reacción se puede expresar como una ecuación química balanceada:



La fórmula abreviada del producto de reacción ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), demuestra que el polietileno es una cadena de átomos de carbono, donde cada uno tiene dos hidrógenos. La longitud de esta cadena puede ser muy grande. Un polímero con peso molecular de un millón contendría casi 36 000 moléculas de etileno unidas entre sí.



Los polietilenos formados con diversas presiones y condiciones catalíticas tienen distintas propiedades como resultado de sus estructuras moleculares diferentes. Por ejemplo, cuando se emplea:

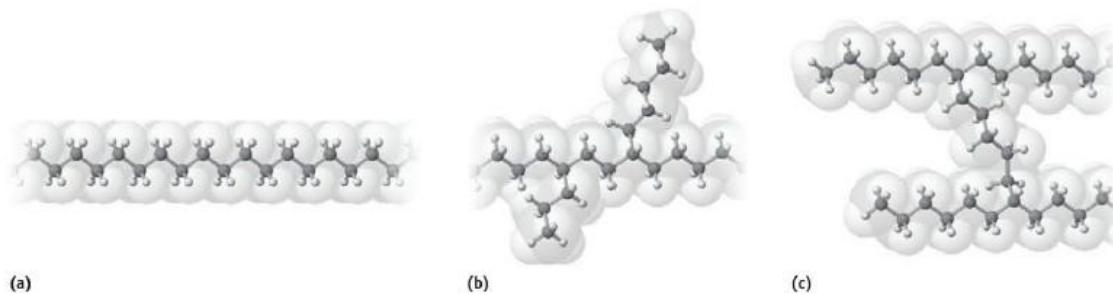


Figura 2. Polietileno. a) Polietileno de alta densidad (HDPE por sus siglas en inglés). b) Polietileno de baja densidad (LDPE por sus siglas en inglés) formado por cadenas ramificadas. c) Polietileno con enlaces cruzados (CLPE por sus siglas en inglés).

Las cadenas de alto peso molecular del polietileno lineal se empacan de manera cercana y dan lugar a un material con densidad de 0.97 g/mL, el cual se llama polietileno de alta densidad (HDPE) por sus siglas en inglés; es fuerte y resistente, por lo cual resulta adecuado para envases, por ejemplo, los que se emplean para la leche. Cuando la cadena de polietileno contiene ramificaciones, no obstante, las cadenas no pueden acercarse tanto y se obtiene un material de menor densidad (0.92 g/mL) llamado polietileno de baja densidad (LDPE) por sus siglas en inglés. Este material es más blando y más flexible que el HDPE y se emplea en cosas como bolsas para empacados. El incremento en el enlace de las cadenas de polímero en el polietileno ocasiona que el material sea aún más rígido e inflexible. Las tapas de las botellas de plástico a menudo se fabrican con polietileno con enlaces cruzados.

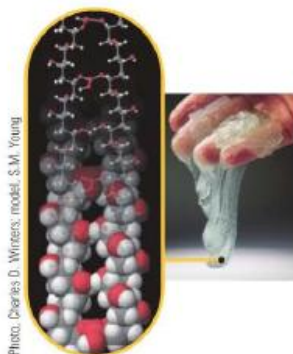
Los polímeros sin grupos sustituyentes polares, como el poliestireno, se disuelven en disolventes orgánicos, propiedad útil para algunos tipos de procesos.



Poliestireno. a) Este polímero es un sólido duro, claro e incoloro, pero quizá sea mejor conocido como material ligero similar a la espuma, llamado unicel. b) El unicel no tiene grupos polares y, por lo tanto, se disuelve bien en disolventes orgánicos como la acetona. NOTA. Por esta razón no se pueden pegar figuras de unicel con resistol 5000 o amarillo, ya que se disuelve!



El alcohol polivinílico es un polímero con poca afinidad hacia los disolventes no polares, pero con afinidad hacia el agua, lo cual no resulta sorprendente basándose en el gran número de grupos polares –OH que contiene:



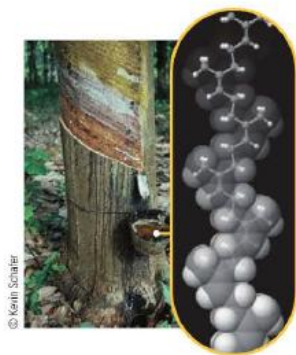
Moco de King-kong. Cuando se agrega bórax a una suspensión acuosa de alcohol polivinílico (resistol 850) la mezcla se hace viscosa. En la molécula se muestra una estructura idealizada de una porción del polímero.

La solubilidad en agua o los disolventes orgánicos constituyen un riesgo. Las diversas aplicaciones del politetrafluoroetileno [teflón (-CF₂-CF₂-)] se deben al hecho de que no interaccionan con agua o los disolventes orgánicos.

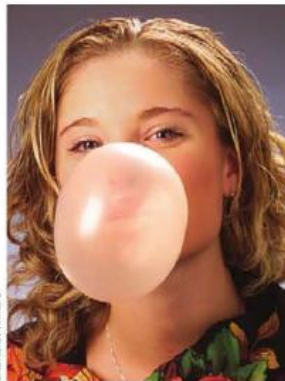
El poliestireno es un sólido claro, duro e incoloro que se moldea fácilmente a 250°C (figura 1 b). Probablemente conozca el material ligero y parecido a la espuma llamado unicel (espuma de poliestireno) que se emplea ampliamente para recipientes de alimentos y bebidas y como aislante de las casas. El unicel se produce por el proceso llamado “moldeado por expansión”. Las perlas de poliestireno que contienen de 4 a 7% de un líquido de bajo punto de ebullición, como el pentano, se colocan en un molde y se calientan con vapor o con aire caliente. El calor ocasiona que el disolvente se evapore y crea una espuma de polímero fundido que se expande adoptando la forma del molde.

HULE NATURAL Y SINTÉTICO

El hule natural fue introducido por primera vez en Europa en 1740, aunque siguió siendo una curiosidad hasta 1823 cuando Charles Mackintosh inventó una manera de emplearlo para hacer que la tela se hiciera impermeable. El Mackintosh (nombre que aún se da a los impermeables) se hizo popular a pesar de fuertes problemas el hule natural es notablemente débil y se ablanda y hace pegajoso cuando se calienta, pero se pone quebradizo a bajas temperaturas. En 1839, tras cinco años de trabajar con hule natural, el inventor estadounidense Charles Goodyear (1800-1860) descubrió que al calentar la goma de hule con azufre se obtenía un material elástico, repelente al agua, resistente y no pegajoso.



© Kevin Schaefer



Charles D. Winans

Hule natural. La savia que proviene del árbol del hule es el polímero natural del isopreno. Todos los enlaces en la cadena de carbono pertenecen a un solo isómero.

La elasticidad del chicle proviene del copolímero del estireno y el butadieno, el hule SBR.

El hule es un polímero de tipo natural y sus monómeros son moléculas de 2-metil-1,3-butadieno, llamado comúnmente isopreno. En el hule natural, los monómeros de isopreno están enlazados a través de átomos de carbono 1 y 4; es decir, los carbonos terminales de la cadena de cuatro átomos.

En el hule vulcanizado, el material que Goodyear descubrió, las cadenas del polímero de hule natural tienen enlaces cruzados mediante cadenas cortas de átomos de azufre. Los enlaces cruzados ayudan a que las cadenas de polímero se alineen, de modo que el material no experimenta un cambio permanente cuando se elongan y recupera su forma cuando se retira de tensión. Las sustancias que se comportan de este modo se llaman elastómeros.

Al conocer la composición y estructura del hule natural, los químicos comenzaron a buscar métodos para fabricar hule sintético. Cuando intentaron hacerlo por primera vez enlazando entre sí monómeros de isopreno, obtuvieron una sustancia pegajosa sin ninguna aplicación. El problema era que el procedimiento sintético producía una mezcla de poliisopreno de dos de sus isómeros. Cuando Goodyear y Firestone descubrieron la forma de obtener solo uno de estos isómeros lograron obtener un material sintético idéntico a la natural, se fabrica en la actualidad de manera económica y se producen más de 8×10^8 kg de poliisopreno sintético al año en Estados Unidos.

Otros tipos de polímeros se suman al repertorio de materiales elastoméricos disponibles. Por ejemplo, el polibutadieno se emplea actualmente en la producción de neumáticos, mangueras y bandas. Aún sobra algo cada año para fabricar goma de mascar. La goma de mascar se producía antiguamente a partir de hule natural, pero en la actualidad se emplea estireno-butadieno con este fin.

POLÍMEROS DE CONDENSACIÓN.



Una reacción química donde dos moléculas reaccionan produciendo o eliminando una pequeña molécula se denomina reacción de condensación. La reacción de un alcohol con un ácido carboxílico para dar un éster es un ejemplo. En una reacción de condensación se forma un polímero cuando se utilizan dos moléculas distintas de reactivo, cada una con dos grupos funcionales. Ésta es la vía que se emplea para sintetizar poliésteres y poliamidas, dos tipos importantes de polímeros de condensación.

POLIÉSTERES.

Como resultado de una reacción de condensación se obtiene un polímero llamado tereftalato de polietileno (PET). Los múltiples enlaces éster del producto hacen de esta sustancia un poliéster.

Las fibras textiles de poliéster fabricadas con PET se venden bajo los nombres de Dacrón y Terylene. Las propiedades inertes, no tóxicas, no inflamatorias y que no provocan coagulación sanguínea de los polímeros de Dacrón hacen que la tubería de este material sea un sustituto excelente de los vasos sanguíneos humanos en operaciones de derivación cardiaca, y en ocasiones se emplean pliegos de Dacrón como injertos temporales de piel en víctimas de quemaduras. Cierta película de poliéster, el Mylar, tiene resistencia fuera de lo común y puede formarse en placas que equivalen a la trigésima parte del espesor de un cabello humano. Las placas de Mylar recubiertas magnéticamente se emplean para fabricar cintas de audio y video.



Poliésteres. El tereftalato de polietileno se emplea para fabricar ropa y envases para refrescos. La película de Mylar, que también es un poliéster, se emplea para fabricar audiocintas y globos. Como la película tiene poros diminutos, puede emplearse para fabricar globos que se rellenan con helio; los átomos del helio gaseoso atraviesan con helio; los átomos del helio gaseosos atraviesan estos poros lentamente. (Las jóvenes de la foto llevan sudaderas fabricadas de PET reciclado de envases de refresco).

POLIAMIDAS.

En 1928, la compañía Du Pont inició un programa de investigación básica encabezado por el Dr. Wallace Carothers (1896-1937), quien dejó su puesto como catedrático en Harvard para trabajar en Du Pont. Estaba



interesado en compuestos de alto peso molecular como hules, proteínas y resinas. En 1935 sus investigaciones dieron como fruto el nylon-6,6.

El nylon puede extraerse fácilmente formando fibras que son más resistentes que las naturales y más inertes, desde el punto de vista químico. El descubrimiento de este producto permitió avances considerables en la industria textil estadounidense. Las fibras naturales no cubrían las necesidades del siglo XX: la seda era costosa y poco durable, la lana picaba, el lino se arrugaba fácilmente y el algodón no tenía una imagen de alta moda. Quizá la aplicación más conocida de una nueva fibra haya sido las medias de nylon. La primera venta pública de medias de nylon se realizó el 24 de octubre de 1939, en Wilmington. No obstante, estas aplicaciones del nylon para productos comerciales terminaron poco después, al iniciarse la Segunda Guerra mundial. Todo el nylon se empleó entonces para fabricar paracaídas y otros dispositivos militares. En 1952 el nylon reapareció en el mercado de consumo.



Nylon-6,6. Se disuelve hexametildiamina en agua (capa inferior), y cloruro de adipilo (un derivado del ácido adípico) en hexano (capa superior). Los dos compuestos reaccionan en la interfase entre las capas formando nylon, el cual se enrosca en una varilla de agitación, como se muestra en la figura.

BIBLIOGRAFÍA.

Kotz, J.C., Treichel P.M., *Chemistry and Chemical Reactivity*. 2009. Thomson