

FIG. 9.6. Distintas configuraciones de la cadena con un grupo genérico. a) cabeza-cola, b) cabeza-cabeza y c) al azar.

La configuración cabeza-cola (fig. 9.6a)) suele ser la más común ya que la energía de repulsión entre grupos radicales más distantes es menor. El resultado de la existencia de diferentes configuraciones se denomina isomería, y suele clasificarse en *estereoisomería* e isomería de tipo geométrico (*cis* y *trans*).

Estereoisomería

La estereoisomería indica una configuración donde se mantiene el orden translacional dentro de la cadena, pero cambia el orden espacial. El caso de ordenamiento cabeza-cabeza en el cual todos los grupos están en el mismo lado es un caso particular que se denomina isotáctico (fig. 9.7).

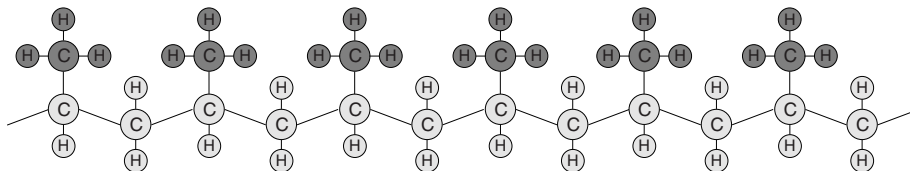


FIG. 9.7. Estereoisomería: polipropileno (PP) isotáctico.

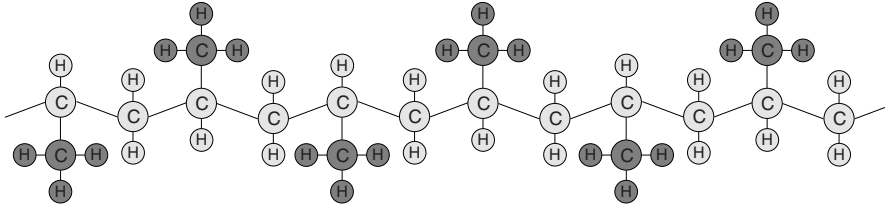


FIG. 9.8. *Estereoisomería: polipropileno (PP) sindiotáctico.*

El caso de la figura 9.8 en el cual los grupos alternan a uno y otro lado de la cadena es translacionalmente análogo al anterior y se denomina ordenamiento sindiotáctico.

Los casos en los cuales los grupos (en el ejemplo: metilo) tienen posiciones completamente aleatorias se denomina configuración atáctica (fig. 9.9).

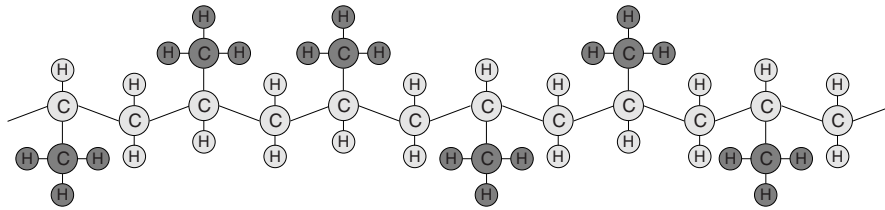


FIG. 9.9. *Estereoisomería: polipropileno (PP) atáctico.*

La estereoisomería es una propiedad muy importante de los polímeros, que se busca al sintetizar un material. Por ejemplo, el PP sólo tiene aplicabilidad comercial si está en configuración isotáctica.

Un material polimérico normalmente posee una mezcla de configuraciones que depende del método de síntesis. Sin embargo, existen catalizadores estereoespecíficos que trabajan sobre el mecanismo de polimerización.

La estereoisomería tiene efecto en la cristalinidad resultante, así como en la estabilidad dimensional versus la temperatura.

Isomería geométrica

En aquellos casos donde hay una doble ligadura entre los átomos de carbono de una cadena resultan posibles otras configuraciones que modifican fuertemente las propiedades. Un ejemplo clásico es el polímero del isopreno que lleva a dos configuraciones (fig. 9.10) según el grupo metilo y el hidrógeno se encuentren ambos a un mismo lado o en lados distintos de la cadena. El primer caso de estructura con ambos radicales de un mismo lado se denomina *cis-isopreno* y es el conocido como caucho natural. El segundo con los radicales a cada lado se denomina *trans-isopreno* y suele recibir el nombre de gutapercha cuyas propiedades son muy distintas. No es posible

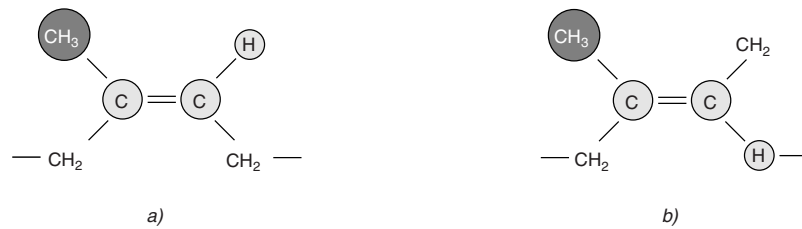


FIG. 9.10. *Isomería geométrica.* a) *Cis-isopreno (caucho natural)* y b) *trans-isopreno (guta-percha).*

pasar de *cis* a *trans* por simple rotación de la cadena pues el doble enlace es muy rígido y lo impide.

Los ejemplos hasta aquí mostrados, han sido de homopolímeros que comparten la propiedad de tener en la cadena principal únicamente átomos de carbono. En la clasificación del comienzo los hemos llamado: carbopolímeros. En esa clasificación incluimos además otros polímeros que podían tener oxígeno en la cadena y los hemos llamado carboxipolímeros (fig. 9.11).

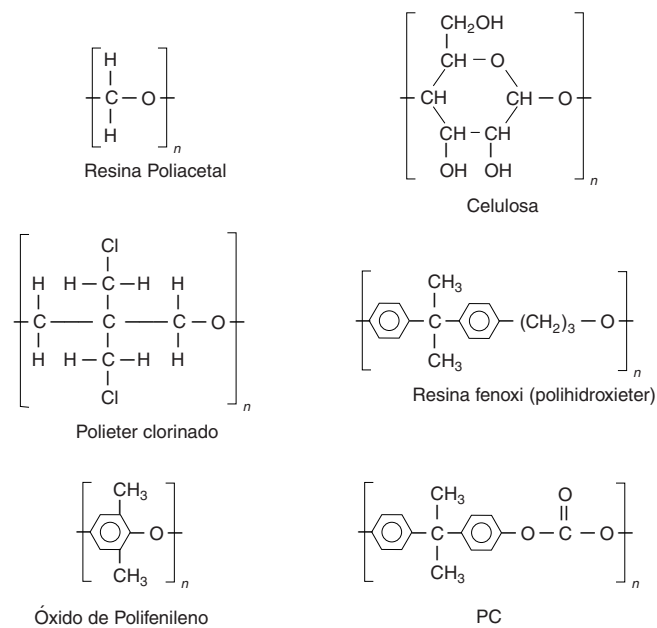


FIG. 9.11. *Algunos polímeros que incluyen oxígeno en la cadena principal (carboxipolímeros).*

Hemos agregado en la clasificación otros grupos que incluyen nitrógeno y los hemos llamado carboazopolímeros (fig. 9.12).

Los polímeros, como se desprende de los ejemplos anteriores, pueden combinar elementos estructurales que no sean excluyentes y ser a la vez, por ejemplo, lineales

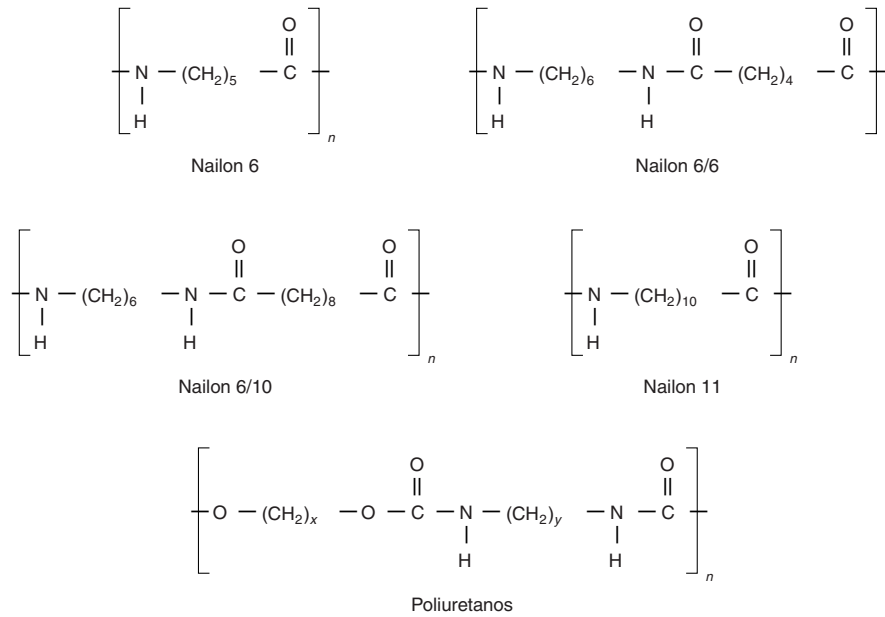


FIG. 9.12. *Polímeros que incluyen nitrógeno en la cadena principal (carboazopolímeros).*

e isotácticos, o ser lineales y poseer oxígeno en la cadena principal. Por ello se debe especificar la estructura molecular en función de todos los elementos posibles.

En los casos en los cuales aparecen grupos bencénicos en la cadena principal algunas propiedades se modifican fuertemente. Estas modificaciones provienen principalmente porqué el enlace confiere más rigidez al esqueleto aumentando la resistencia del material al ataque de reactivos químicos, así como también aumenta la tenacidad y la resistencia al impacto.

Finalmente, existen materiales macromoleculares en los que no hay carbono en la cadena principal. Entre estos están los siloxipolímeros también llamados polisiloxalanos o siliconas. Tienen un esqueleto compuesto de átomos de Si unidos entre sí mediante puentes de oxígeno. Las valencias libres del Si se saturan por radicales de tipo orgánico. Los polisiloxalanos se sintetizan normalmente a partir de los clorosilanos. Dependiendo de la funcionalidad de estos clorosilanos, se pueden obtener diversas arquitecturas macromoleculares y materiales de naturaleza líquida (aceites de silicona), resinosa o elastomérica. Todos estos materiales tienen una gran estabilidad térmica e hidrofobia.

HETEROPOLÍMEROS O COPOLÍMEROS

Una manera alternativa a cambiar el mero de partida en la cadena, como se ha ejemplificado en el caso de los homopolímeros, consiste en cambiar la composición química. Esto se consigue mezclando grupos estructurales distintos mediante el proceso conocido como copolimerización.

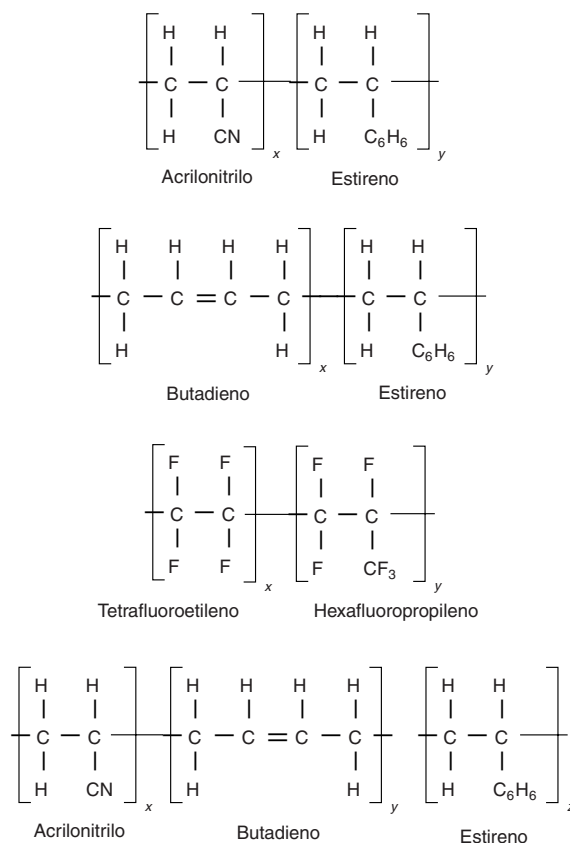


FIG. 9.13. Copolímeros de dos y tres componentes. En cada grupo, los subíndices x , y , z indican la composición fraccional de uno y otro componente.

En este proceso se parte al menos de dos monómeros distintos, por ejemplo estireno y acrilonitrilo, que puedan reaccionar para formar el copolímero correspondiente, que en este ejemplo se denomina: estireno-acrilonitrilo (SAN). Nuevamente, muchos grupos funcionales son posibles tomando distintos monómeros de partida y cómo se pueden utilizar dos o más componentes las variaciones son numerosas. Por ejemplo, la combinación estireno-butadieno con dos componentes se puede modificar utilizando estireno acrilonitrilo-butadieno (ABS) para lograr una mezcla a tres componentes.

Variando las proporciones utilizadas en la reacción se consigue un número prácticamente ilimitado de combinaciones y propiedades que han acuñado el término *plásticos de diseño* para designar estas mezclas (fig. 9.13). En la figura 9.13 las fórmulas omiten una información importante, ya que la misma composición puede lograrse con un ordenamiento distinto dentro de la cadena (fig. 9.14). La distribución de cada una de las especies dentro de la cadena depende tanto de la cantidad de reactantes presentes como del proceso de polimerización. Un copolímero dado podría lograrse haciendo reaccionar primero uno de los componentes y luego el otro, o permitiendo que ambos componentes coexistan en un reactor y reaccionen libremente.

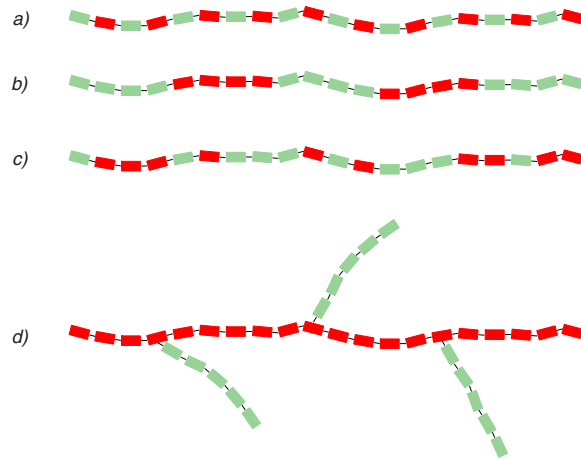


FIG. 9.14. Ordenamientos de copolímeros en cadenas. Cada color representa un tipo de copolímero. a) alternadas, b) en grupos (o bloques), c) agrupados al azar y d) ramificadas (tipo injerto).

9.2. Arquitectura de macromoléculas

Las técnicas actuales de síntesis de polímeros permiten un alto grado de control sobre la estructura de las cadenas moleculares. Hemos distinguido en la clasificación inicial tres clases de formas para estas macromoléculas: lineales, ramificadas y reticuladas (fig. 9.15).

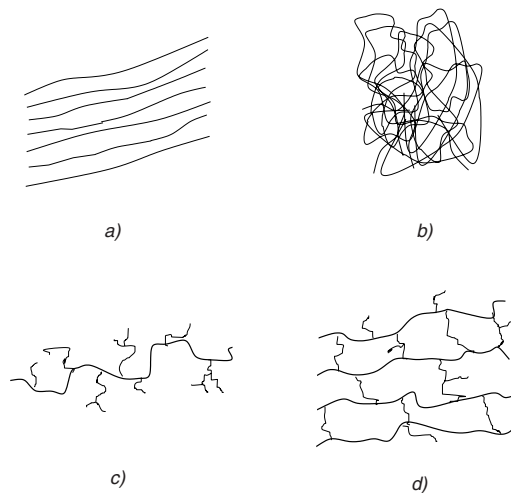


FIG. 9.15. Arquitectura de las macromoléculas: a) lineal (paralelas), b) lineal (ovillo), c) ramificada y d) reticulada.

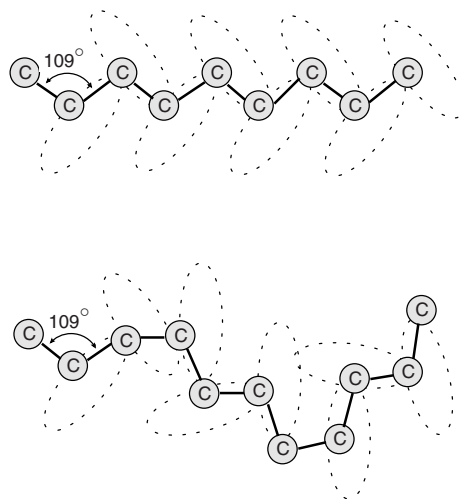


FIG. 9.16. Esquema de una cadena rectilínea a) y de una cadena curvada b) por efecto de la rotación espacial. Véase también la figura 9.2.

ORDENAMIENTOS EN CADENA

En primer lugar, no hay razón a priori para suponer que las cadenas deban ser rectas (independientemente del zigzag que exige la *espinas dorsal* de la macromolécula debido al ángulo del enlace carbono-carbono). Una cadena con un enlace sencillo puede mantenerse en un plano o bien rotar y curvarse en tres dimensiones de manera ordenada⁷ o desordenada como aparece en el esquema de la figura 9.16. En el ejemplo del PE, el enlace entre las moléculas de carbono debe formar un ángulo de aproximadamente 109° , pero existen varias posibilidades de ordenamiento. En el espacio, el primer vecino de un átomo de carbono ubicado en un lugar cualquiera de la cadena, puede aparecer en cualquier punto perteneciente a una circunferencia como indica la figura 9.2, manteniendo la distancia y el ángulo del enlace. Esto permite a la cadena curvarse y ovillarse de forma de crear una madeja tridimensional. Una primera consecuencia es que la distancia neta entre los átomos extremos de la cadena suele ser mucho menor que la longitud total de la misma. Como veremos, la media estadística de la relación entre la longitud neta y el diámetro aparente es un número pequeño.

Muchas propiedades importantes como el empaquetamiento, que define la densidad, o la elasticidad en el caucho, se deben a este tipo de enrollamiento de la cadena molecular. La capacidad que tienen las cadenas para rotar también afecta a propiedades como las vibraciones de origen térmico o la respuesta a determinados tipos de esfuerzos. En gran medida esta capacidad de rotación está definida por la estructura química del monómero y se ve dificultada por la existencias de dobles enlaces ($C=C$) o por la sustitución de átomos de H por otros átomos o grupos atómicos (por ejem-

7. El ejemplo más importante en la naturaleza es la estructura en doble hélice que forma el ADN.

plo: un anillo bencénico, como en el PS). La proximidad de otras cadenas con grupos voluminosos también puede dificultar la capacidad de rotar en una cadena polimérica.

RAMIFICACIONES

Análogamente a los copolímeros donde la situación es evidente, las macromoléculas de homopolímeros se pueden ramificar. La ramificación es relativamente controlable mediante el empleo de catalizadores y modificando la presión en el reactor durante la fabricación del polímero. Las ramificaciones, junto a otras propiedades reducen la densidad, que pasa a depender del número de ramificaciones por unidad de longitud ya que el empaquetado compacto se hace más difícil. Por ejemplo, crear una ramificación importante cada 500 unidades y otras pequeñas cada 50 durante la fabricación del polietileno produce el polietileno de baja densidad (LDPE).

RETICULADOS

Cuando las cadenas laterales adyacentes se unen mediante enlaces aparecen fuerzas importantes entre cadenas que pueden ser del tipo de Van der Waals, uniones puente de hidrógeno o covalentes y se forma una estructura entrecruzada o reticulada, bidimensional o tridimensional. Muchos de los materiales elásticos como el caucho, están entrecruzados mediante el procedimiento llamado vulcanizado. Los puentes entre cadenas pueden generarse durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles normalmente a temperaturas elevadas. Cuando el monómero posee tres enlaces covalentes activos (monómeros trifuncionales) la estructura formada es tridimensional a diferencia de las estructuras lineales que se forman por grupos bifuncionales. Son ejemplos de polímeros de este tipo las resinas epoxi y fenol-formaldehído.

LONGITUD DE LA CADENA

Una característica de las sustancias macromoleculares es que están constituidas por una mezcla de macromoléculas similares. Estas macromoléculas análogas que se diferencian en el grado de polimerización poseen diferencias tan pequeñas entre sí que no pueden separarse con métodos normales en sus diversas especies individuales. Lo normal es una distribución de macromoléculas centrada en un cierto valor medio $\langle n \rangle$ para el grado de polimerización y en consecuencia, también para el peso molecular M . Se dice entonces que estas sustancias son polidispersas.⁸

A pesar de esta distribución macromolecular, los altos polímeros se comportan como una única sustancia. Las consecuencias de la distribución estadística se reflejan mucho más que en una diferencia en las propiedades físicas en otras consecuencias derivadas de estar formados por moléculas de distinto tamaño, como la falta de un punto

8. Sin embargo, se debe destacar que existen sustancias naturales, las proteínas, formadas por un solo tipo de macromoléculas.

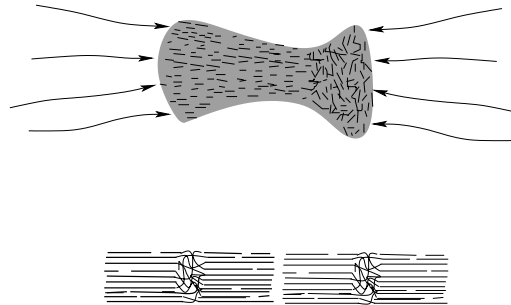


FIG. 9.17. *Formación de fibrilas a partir de un estiramiento de las cadenas.*

de fusión definido. Los altos polímeros poseen una zona de fusión o reblandecimiento por estar formados por moléculas de diferente tamaño y por presentar distintos tipos de fuerzas secundarias de enlace que originan interacciones complejas en el material polimérico.

Muchos materiales poliméricos, en particular los que poseen moléculas de tipo lineal, presentan zonas cristalizadas donde las fibras poseen ordenación paralela a la manera de fibrilas ordenadas coexistiendo con zonas desordenadas, características de materiales amorfos (fig. 9.17). Son ejemplos la celulosa, el PP, etc.

9.3. Materiales poliméricos cristalinos, semicristalinos y amorfos

Según se ha discutido en capítulos anteriores, los estados cristalinos en metales o cerámicas se corresponden con una disposición ordenada de átomos o iones. En el caso de los materiales poliméricos la fase cristalina también puede existir, pero este ordenamiento se refiere a una disposición de conjuntos de átomos que pertenecen a una macromolécula y por lo tanto, se trata de una situación de mayor complejidad. La figura 9.18 muestra un esquema de las posibilidades que tienen las cadenas que forman las macromoléculas de ordenarse. Los ordenamientos de tipo cristalino se representan mediante un esquema donde las cadenas tienden a ordenarse paralelamente una a la otra. Se puede ver que es posible desde un alto grado de cristaliza-

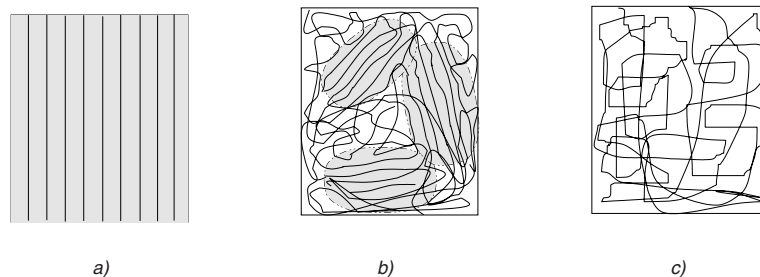


FIG. 9.18. a) *Esquema de un ordenamiento cristalino*, b) *semicristalino* y c) *amorfo*.

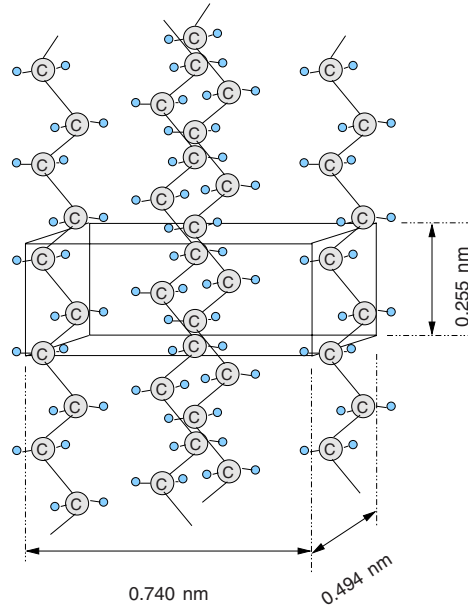


FIG. 9.19. Celda unitaria en un cristal de polietileno (PE).

ción hasta una situación de sólido amorfo o de líquido viscoso, según como se dispongan las cadenas entre sí.

Muchos materiales poliméricos, en particular los que poseen moléculas de tipo lineal, presentan zonas cristalizadas donde las fibras están dispuestas paralelamente con grupos de fibrilas ordenadas con zonas desordenadas, características de cuerpos amorfos. Son ejemplos: la celulosa, el PP, etc.

Si se trata de cadenas lineales el ordenamiento cristalino parece más fácil de lograr, pero la existencia de grupos voluminosos reemplazando los átomos de H de los carbopolímeros o la existencia de ramificaciones, tienden a dificultar un alto grado de cristalización.

Como consecuencia, el grado de cristalización depende tanto de la composición química como de la configuración de las cadenas. No se ve favorecida en una cadena compuesta por unidades químicamente complejas y es difícil de evitar en polímeros de constitución química sencilla.

La situación de lograr un grado de cristalización más o menos controlable mediante el proceso de fabricación es otro aspecto que diferencia los materiales poliméricos de los metales o las cerámicas. En los metales, lo normal es obtener un estado completamente cristalino y en las cerámicas, o completamente cristalino, o completamente amorfo. La situación de un material polimérico se asemeja más a una aleación metálica bifásica. Estos diferentes ordenamientos posibles, como veremos más adelante, tienen mucha influencia en las propiedades.

En la figura 9.19 se puede ver una representación del ordenamiento posible y una celda unidad en nuestro ya clásico ejemplo del PE. La celda corresponde a un ordena-

miento ortorrómbico en una región de las cadenas, delimitada por la línea de puntos ($0.255 \times 0.494 \times 0.741 \text{ nm}^3$). Si este ordenamiento fuera posible sobre todo el conjunto que forma las cadenas tendríamos un cristal perfecto. Pero no todas las cadenas tienen la misma longitud ni están igualmente alineadas sino que sufren torsiones y plegamientos y se extienden más allá de la región cristalina formando zonas amorfas. Esto hace que regiones cristalinas espacialmente dispersas, coexistan con otras amorfas dando lugar a una cristalización parcial. El material correspondiente se dice que es semicristalino. Esto afecta en primer lugar a la densidad. Si el cristal fuera perfecto, el grado de empaquetamiento sería mayor y por lo tanto también la densidad. A medida que el material es más amorfo la densidad disminuirá. Basándose en medidas de densidad obtenidas mediante distintos experimentos, se define un grado de cristalización másico de una muestra cuya densidad es ρ (en por cientos %), refiriéndola a las densidades del mismo polímero completamente cristalino ρ_c y completamente amorfo ρ_a .

$$c (\%) = \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_c - \rho_a)} \cdot 100$$

El control sobre el grado de cristalización de un material polimérico se logra actuando sobre la velocidad de solidificación (sección 8.2) a partir de una solución saturada o viscosa del polímero o sobre la configuración de la cadena.

Para explicar la disposición de las cadenas para obtener un semicristal se han propuesto diferentes modelos, entre ellos están:

- Modelo de cristalitas (micelas) con flecos.
- Modelo de cadena plegada.

El primer modelo, que fue aceptado y utilizado durante muchos años, presenta un polímero donde una cristalita esta formada por un grupo de cadenas de moléculas alineadas parcialmente y embebidas en una matriz amorfa, como se ha esbozado en la figura 9.18. Diferentes regiones de una misma macromolécula pertenecen a una cristalita o a la región amorfa.

Sin embargo, estudios de crecimiento cristalino realizados a partir de soluciones diluidas han permitido observar que los cristales se forman normalmente como placas delgadas de unos 10 a 20 nm de espesor y 10 μm de largo. Estos cristales, cuyo esquema se muestra en la figura 9.20, se pueden observar con facilidad en un microscopio electrónico de barrido. Este tipo de ordenamiento se conoce como de cadena plegada, ya que una cadena ocupará un espesor de 10 o 20 nm y luego se plegará sobre sí misma, repitiéndose hasta plegar su longitud completa, que al ser mucho mayor que el espesor, da esa dirección del cristal una dimensión muy superior. Un misma lámina puede contener varias moléculas pero siempre la longitud del cristalito será mucho mayor en una dirección.

Diversas investigaciones han permitido observar (por ejemplo, R. Boyd y J. Corburn) en materiales poliméricos cristalizados a partir del estado líquido, que estas laminillas se agrupan en pequeñas **esferulitas** (fig. 9.20) equivalentes al grano de una cerámica o de un metal policristalino. Las laminillas se conectan entre sí a través de regiones amorfas. Son ejemplos de este tipo de ordenamiento al cristalizar a partir