

Seminario de Química

LA QUÍMICA DEL CARBONO: FUNDAMENTO DE LOS POLIMEROS SINTÉTICOS^{xi}

Yadira Velásquez C^{xiii}

Hoy día el progreso de la química, ha hecho posible el desarrollo de la actual civilización industrial. La industria pesada, las modernas técnicas metalúrgicas y la producción, por ejemplo de fármacos y de derivados del carbono, como materias plásticas, compuestos orgánicos e hidrocarburos, depende directamente de la evolución de la química como ciencia experimental.

Un diamante, un carbón, un trozo de madera, una bolsa de plástico o una de papel; así no lo parezca tienen algo en común aunque su apariencia dispar lo oculte. Todos ellos están constituidos parcial o totalmente de carbono. En la corteza terrestre el elemento más abundante es el oxígeno con un 50%, a diferencia del carbono que supone solo un 0.08%, cifra que parece indicar una poca importancia cuantitativa y no obstante de los 4 millones de moléculas conocidas, casi el 90% poseen carbono. Tal preponderancia sobre los demás elementos se debe, entre algunas razones, a su capacidad de polimerización.

La polimerización es un proceso químico mediante el cual pequeñas moléculas, denominadas monómeros se unen para formar otras de elevado peso molecular llamadas polímeros que son moléculas gigantescas o macromoléculas: Los polímeros, que pueden ser naturales, incluyen proteínas tales como en la seda, las fibras de los músculos y las enzimas, o polisacáridos como en el almidón, celulosa, ácidos nucleicos, además del hule y del caucho.

^{xi} Ponencia presentada en el Seminario de Química en 1999

^{xiii} Estudiante del Departamento de Química de la U. P. N.

Los polímeros hechos por el hombre son tan variados como los polímeros naturales. La tecnología de las macromoléculas se ha convertido en un gigante en el mundo de la industria. La polimerización, por lo general, se lleva a cabo inicialmente en condiciones moderadas de presión y temperatura para terminar a temperatura alta y baja presión.

Las moléculas con doble o triple enlace pueden abrirlo para asociarse entre sí formando una cadena más larga, en la que cada molécula inicial es un eslabón que se repite indefinidamente. La variedad y número de polímeros depende de la naturaleza del catalizador, de la temperatura, de las concentraciones relativas de los reactivos (monómeros, iniciador y ciertos agentes modificantes) y de la eliminación de pequeñas moléculas.

Las moléculas con doble o triple enlace pueden abrirlo para asociarse entre sí formando una cadena más larga, en la que cada molécula inicial es un eslabón que se repite indefinidamente. La variedad y número de polímeros depende de la naturaleza del catalizador, de la temperatura, de las concentraciones relativas de los reactivos (monómeros, iniciador y ciertos agentes modificantes) y de la eliminación de pequeñas moléculas.

La química de polímeros es una especialidad joven, puede fecharse en los últimos 30 años su desarrollo a fondo. Es una de las ramas que experimenta la más activa investigación y desarrollo tanto en el campo teórico como en el tecnológico. El primer plástico sintético se fabricó en la década de 1860. Con anterioridad se empleaban materiales como el marfil y el ámbar. La búsqueda de materiales sintéticos que pudieran sustituir a los naturales como el marfil, que comenzaba a escasear, se inició un siglo antes. Se quería un material moldeable o extruible en fibras. Los primeros plásticos eran polímeros semisintéticos basados en celulosa modificada, un polímero natural derivado del algodón.



Alexander Parkes (1813 -1890) inventó un material moldeable derivado del nitrato de celulosa. Disolvió fibras de algodón en ácido nítrico, añadió un plastificante como el alcanfor y evaporó el disolvente el material se comercializó bajo el nombre de "perkesina" y se empleo en la fabricación de todo tipo de útiles domésticos como hebillas. Parkes dio a conocer el primer plástico en Londres, en 1862. Luego, en 1870, John Wesley Hyatt (1837- 1920) fabricó un sustituto del marfil que llamó "celuloide" porque era un derivado del nitrato de celulosa. El producto alcanzó un gran éxito y se empleó en la fabricación de bolas de billar y bolsos de noche. Las películas de nitrato de celulosa para cinematógrafo salieron al mercado en 1887. Las correspondientes para la fotografía fija nacieron un año después. El nitrato de celulosa es un material altamente inflamable y las películas actuales se fabrican con un material menos peligroso: el triacetato de celulosa.

Antiguamente los tejidos se fabricaban con materiales naturales. La celulosa regenerada derivada de una solución viscosa se descubrió en 1892. Este material se podía bombear a través de agujeros muy finos en un ácido dando lugar a hilos con los que fabricar nuevos tejidos sintéticos. La producción de estos tejidos se hizo posible en 1890, cuando se invento una maquina de tejer que impedía que los hilos se enredaran.

Para 1890 se disponía ya de materiales sintéticos semejantes al marfil, que se empleaban en la fabricación de un gran número de productos gracias a que estos plásticos se podían moldear en caliente según las necesidades del fabricante y se endurecían al enfriarse.

Leo Baekeland (1863- 1940) belga, obtuvo plástico por primera vez en 1907. Mezclando fenol y formaldehído, obtuvo una resina a la que llamó baquelita. Se trataba de un material resistente al calor que tenia el inconveniente de ser muy oscuro, razón por la cual los químicos habían descuidado esta masa viscosa y oscura porque estaban interesadas en productos cristalinos.

En 1907, Baekeland consiguió controlar la reacción de polimerización y creó el primer plástico sintético: la baquelita, que fue empleada en la fabricación de enseres domésticos como radios y televisores por ser un buen aislante y su facilidad para poderse moldear. El primer termoplástico fue el cloruro de polivinilo (PVC), se produjo en 1870 pero no se comercializó sino a partir de 1930. Es un material impermeable y resistente que se emplea para un gran número de productos; si es de gran espesor es rígido y le permite la fabricación de tubos y juguetes; cuando es de escaso espesor es flexible y se utiliza para recubrir cables eléctricos, fabricar pañales y tapicería.

Entre los plásticos poliacrílicos se incluye el perspex, un plástico de gran transparencia y resistencia que lo hizo ideal para las ventanillas de los aviones. El polietileno se sintetizó en 1933 pero, tardó varios años para ser comercializado con éxito. Los polietilenos rígidos no aparecieron sino en década de los 50 , conseguidos mediante el empleo de catalizadores. La compañía Du Pont lanzó al mercado de Estados Unidos el nylon-66 y revolucionó la industria textil. Para fabricar el nylon-66 se emplean dos monómeros alternativos: el ácido adípico y la hexametildiamina. Ambos poseen grupos de átomos reactivos en los extremos de las moléculas rectas: grupo ácido en el primero y amina en el segundo. Cada grupo ácido se combina con la amina y da lugar a largas cadenas de monómeros. La diamina se disuelve en agua y forma una capa inferior sobre la que se añade una solución de ácido en hexano. El nylon surge en el momento en que entran en contacto los dos reactivos, luego es extraído del recipiente y se hila.

Los polímeros sintéticos se han convertido en componentes importantes de la sociedad industrial moderna como materiales vitales de diversas clases. Estas sustancias se caracterizan por su comportamiento frente al calor. Existen polímeros que a temperaturas elevadas dan origen a un líquido viscoso en el que las cadenas moleculares tienen cierta movilidad entre sí y a temperaturas más bajas, ciertas regiones dentro del polí-

(cristalitas) poseen la estructura regular característica de los cristales. La transición de fase correspondiente se denomina punto de fusión cristalino. Otros polímeros son en cambio amorfos, un sólido vítreo o cristalino de manera eficaz pero no de modo regular. Este tipo de fase se caracteriza por un intervalo de temperatura conocido como temperatura de transición vítrea.

Los polímeros sintéticos se clasifican también según el tipo de reacción de polimerización empleado. Los polímeros de adición implican a menudo la conversión de enlaces múltiples de monómeros en enlaces entre las unidades monoméricas. Ejemplos importantes de este tipo son la polimerización de alquenos y dienos y puede transcurrir a través de intermedios carbocatiónicos, radicálicos y organometálicos. Los polímeros de condensación se deben a una reacción de unidades de monómeros en la que se produce la pérdida de una pequeña molécula, tal como el agua o un alcohol. Ejemplos de este tipo de polímeros son los poliésteres y las poliamidas, provenientes de la reacción de los ácidos dicarboxílicos o ésteres, con dioles y diaminas, respectivamente.

Según su estructura química los plásticos pueden ser:

1- Plásticos procedentes de materias naturales. A este grupo pertenece la fibra vulcanizada que se emplea para fabricar piezas de maquinaria; el celuloide, utilizado en películas cinematográficas; la pasta artificial para fabricar botones y fichas.

2- Plásticos formados por polímeros o resinas de condensación. Pertenecen a este grupo las resinas de fenol como la baquelita. y resinas de cresol, de urea, melamina y anilina, con las que se fabrica un pegamento para masas prensadas y planchas para la construcción.

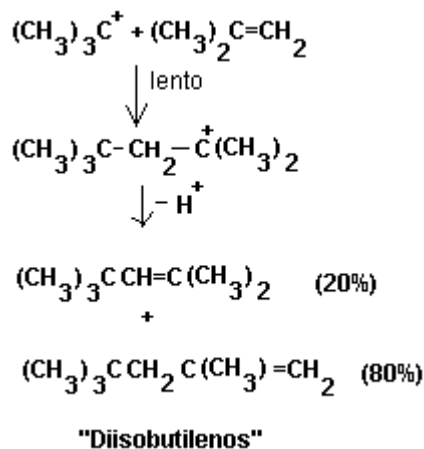
3- Plásticos formados por polímeros o resinas de adición. A este grupo pertenecen botellas o tapones, poliestireno utilizado en objetos de precisión, vajillas, vasos y artículos de fantasía, cloruro de

polivinilo para tubos flexibles, aislantes.

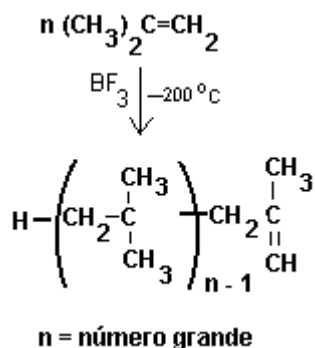
4- Plásticos formados a partir de distintos tipos de reacción. Incluye los poliuretanos usados en el recubrimiento de planchas metálicas y aislamientos eléctricos; Las siliconas empleadas como lubricantes; Las poliamidas para la fabricación de fibras sintéticas y objetos de gran resistencia, como cojines; Los poliésteres y las resinas etoxinílicas.

Entre los diferentes tipos de polimerización se consideran:

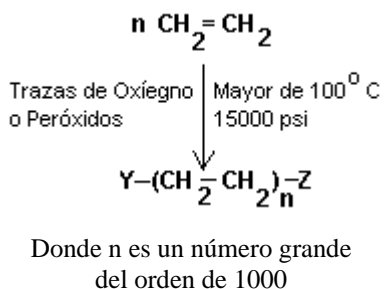
a.- Polimerización carbocatiónica de alquenos: En el caso de los alquenos la polimerización consiste simplemente en el intercambio de enlaces por enlaces proceso que es favorable desde el punto de vista termodinámico, aunque este tipo de polimerización no es práctico para la obtención de polímeros útiles. El proceso se utiliza para la dimerización y trimerización de ciertos alquenos y proporciona una demostración excelente de las maneras en que las unidades de los monómeros se combinan produciendo moléculas mayores. Por ejemplo se tiene el isobutileno que se absorbe e hidrata con ácido sulfúrico 60-65% En condiciones mas vigorosas (50% de H₂SO₄ a 100°C), el carbocatión intermedio puede reaccionar con un alqueno un nuevo carbocatión terciario, que por desprotonación produce una mezcla de alquenos conocida como "diisobutilenos".



La reacción de isobutileno con una pequeña cantidad de trifluoruro de boro tiene lugar a baja tem-



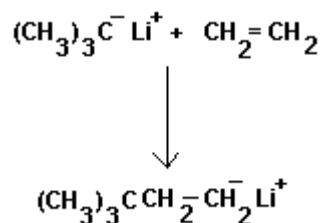
b.- Polimerización vinílica radicalaria. La polimerización por radicales se inicia por adición de radicales libres al doble enlace de un alqueno, se añade un reactivo (HBr, Br₂, u otro semejante) para reaccionar con el radical alquílico intermedio. En ausencia de un reactivo de dicho tipo, la reacción de los radicales hidrocarbonados con los alquenos puede convertirse en la reacción principal y producir cadenas poliméricas de elevado peso molecular. Esta reacción es un proceso industrial sumamente importante, mediante el cual se fabrican anualmente, billones de kilogramos de polietileno. La polimerización del etileno requiere presiones y temperaturas elevadas.



Los grupos terminales Y y Z dependen de los iniciadores utilizados y las reacciones de terminación participantes. En la polimerización del etileno, las principales etapas de terminación son la dismutación y la combinación.

c.- Polimerización aniónica y organometálica: En la polimerización aniónica, la iniciación se efectúa por adición de un nucleófilo a un doble enlace carbono - carbono. Las olefinas simples son iner-

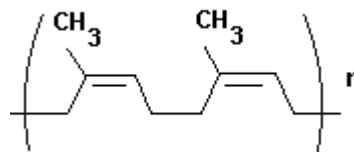
tes a la mayoría de los reactivos nucleófilos o básicos y sólo se producirá la adición al doble enlace cuando el propio anión sea una base muy fuerte, como el t- butíl -litio.



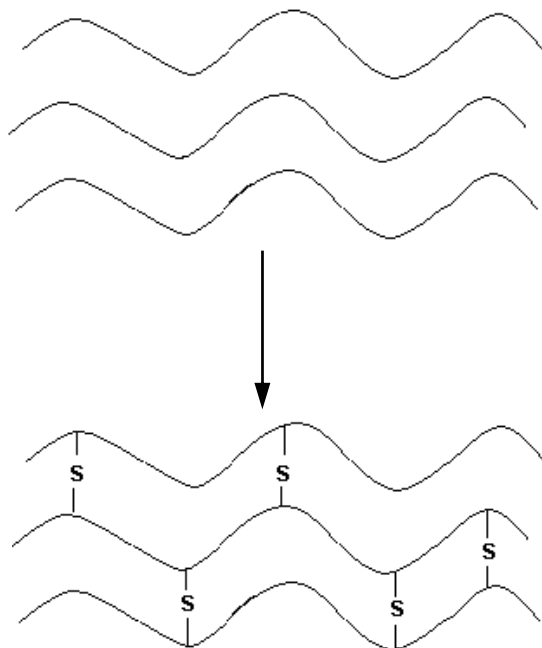
Puesto que los carbaniones primarios son más estables que los terciarios, la reacción indicada, es termodinámicamente favorable. Esta reacción concreta tiene una aplicación restringida debido a que el t- butíl -litio es un compuesto muy reactivo y descompone al éter rápidamente a temperatura ambiente.

Otras clases de intermediarios organometálicos proporcionan una rápida polimerización y son mucho más importantes como por ejemplo el catalizador Ziegler—Natta que se prepara a partir de alquil aluminio (R Al) y tetracloruro de titanio.

d.- Polímeros de dienos: El caucho natural consta principalmente de poliisopropeno en el que los dobles enlaces son cis.



El látex natural no es un elastómero o caucho útil sino que requiere de un proceso de vulcanización. Uno de estos métodos fue descubierto por Charles Goodyear en el año 1839 y consiste en calentar el caucho bruto con azufre. El proceso parece implicar la adición de unidades de azufre a los dobles enlaces con la producción de reticulaciones entre las cadenas poliméricas. debido a entrecruzamientos; el polímero es resistente a la deformación y tiende a volver a su forma original.

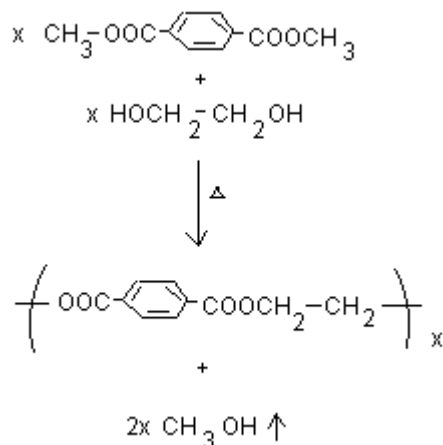


La elasticidad tiene requisitos estructurales importantes. Si un polímero posee unidades que se repiten de modo regular, las regiones del polímero se compactan por medio de las fuerzas de Van der Waals de una manera similar a lo que sucede en los cristales. Esta clase de polímeros son más o menos tipo cristalino y tienden a ser sólidos duros. Los polímeros que tienen cadenas flexibles e irregulares tienden a ser menos rígidos, pero un polímero de este tipo no es un elastómero a menos que vuelva a su forma original cuando se suprime la tensión. Por lo tanto, los elastómeros tienden a poseer cadenas flexibles con cantidades variables de reticulaciones.

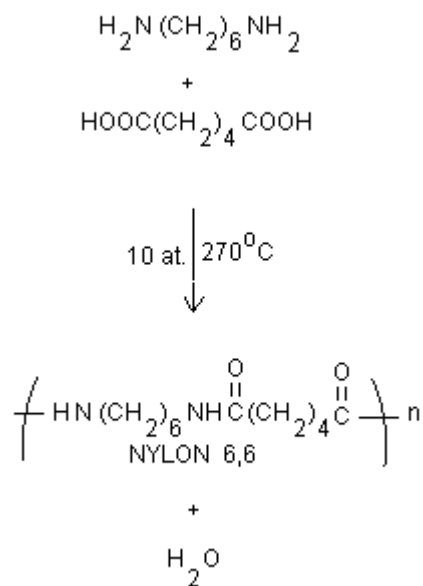
El neopreno es un elastómero sintético obtenido por polimerización radicalaria del Cloropreno, 2-cloro-1,3-butadieno. El neopreno posee propiedades únicas, tales como la resistencia a los aceites, al oxígeno y al calor.

e.- Polímeros de condensación: estos polímeros resultan de la reacción de ácidos dicarboxílicos o derivados con dioles o diaminas. Por ejemplo un importante poliéster conocido con el nombre de Dacrón o Terileno, se prepara por reacción del

tereftalato de dimetilo con etilenglicol. Es uno de los procesos industriales, los dos reactivos se calientan conjuntamente y se destila el metanol del reactor. Los poliésteres son la fibra sintética más importante.



La poliamida mejor conocida es el nylon 6,6, que es un copolímero formado a partir de la 1,6-hexanodiamina y el ácido adípico. El polímero se elabora calentando una mezcla equimolecular de los dos monómeros a 270 C y a una presión de más de 10 atm.





La primera materia prima de los plásticos es el petróleo, seguido por el gas natural. De sus derivados, el más importante en el campo de los plásticos es el etileno o eteno, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, pues de él derivan el cloruro de vinilo, el polietileno y el poliestireno, que representan más del 65% del consumo total de plásticos.

Aunque a primera vista no son fáciles de identificar el campo genérico de los plásticos comprende también las fibras químicas. Se trata de polímeros de elevada masa molecular que pueden clasificarse en fibras artificiales (fabricadas a partir de polímeros naturales) y fibras sintéticas. Entre las primeras las más importantes son las provenientes de la celulosa, como el rayón acetato (seda artificial) y el rayón viscosa, que químicamente, es la misma sustancia que el algodón, mientras el acetato es ya un producto distinto que en ciertos aspectos se parece ya a las fibras sintéticas. La primera fibra sintética fue el nylon (1930), cuya comercialización constituyó una auténtica revolución en el mundo textil; su resistencia es superior a la del acero, es muy elástico y de baja densidad, y no lo atacan el moho ni la polilla; químicamente es una poliamida. Después se han introducido otros tipos de fibras, como las poliacrílicas, más parecidas a la lana, y los poliésteres, semejantes al algodón pero que por ser más rígidos y duros tienen que mezclarse con fibras más suaves.

La evolución de esta especialización en dos siglos de existencia, la ha convertido en la industria central de la civilización moderna, constituyendo la base de gran parte de la actividad económica. Los productos químicos son una constante en la vida cotidiana se presentan en forma de pinturas, jabones, aditivos alimenticios, plásticos entre otros. El consumo de tales productos se ha convertido en un factor indicativo del punto de desarrollo de una comunidad.

BIBLIOGRAFIA

STREITWIESER A 1993. Química orgánica Tercera edición Edita McGRAW -HILL

FESSENDEN- FESSENDEN. 1983 Química orgánica Edita Ibero-américa.

ENCICLOPEDIA UNIVERSITAS. 1986 Tomo 5 Materia y energía. Edita SALVAT.



LOS POLÍMEROS^o

Jairo Viteri Rojas^{oo}



Introducción

quí se recoge alguna información acerca de la estructura, propiedades y aplicaciones de los polímeros; se producen por la unión de una gran cantidad de monómeros que se encadenan de diversas formas. Los hay de origen natural como en el algodón, en seda y en la lana; o sintéticos como en el caso del polietileno, del policloruro de vinilo y del poliestireno, por citar algunos. Sus propiedades permiten múltiples aplicaciones

El uso de los polímeros en la cotidianeidad y en la industria es amplio y muy variado: como en la fabricación de recipientes de gran capacidad; se utilizan en la fabricación de rodamientos, rodillos, bombas, válvulas, sellos, empaques, engranes y chumaceras; bolas para hielo o artículos pesados; botellas, envases y juguetes; tornamesas, sandalias y tapetes; se utilizan en recubrimientos, tuberías y muchos objetos que vemos habitualmente

Etimológicamente la palabra polímero se compone de dos raíces griegas: *poli* que significa muchos y *mero* que significa parte, es decir, los polímeros son moléculas integradas por muchas partes o elementos unidos por enlaces covalentes. También se conocen como *macromoléculas*.

^o Ponencia presentada en el Seminario de Química en 1999

^{oo} Estudiante del Departamento de Química de la U.P.N.