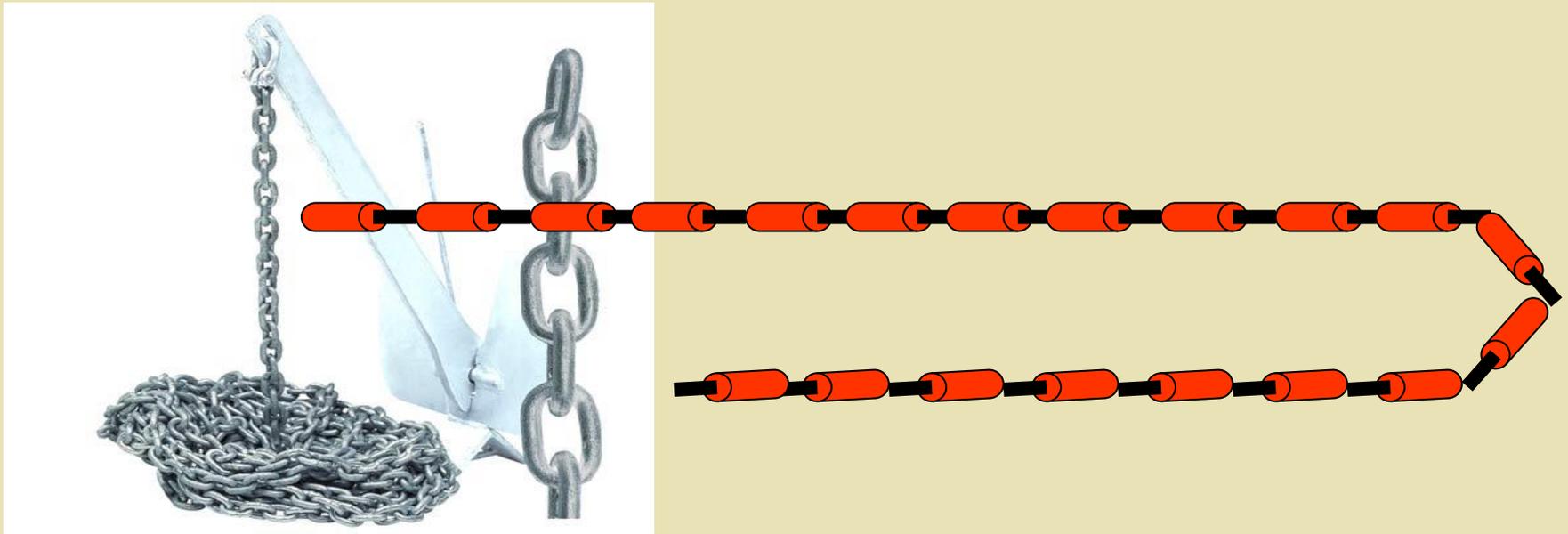


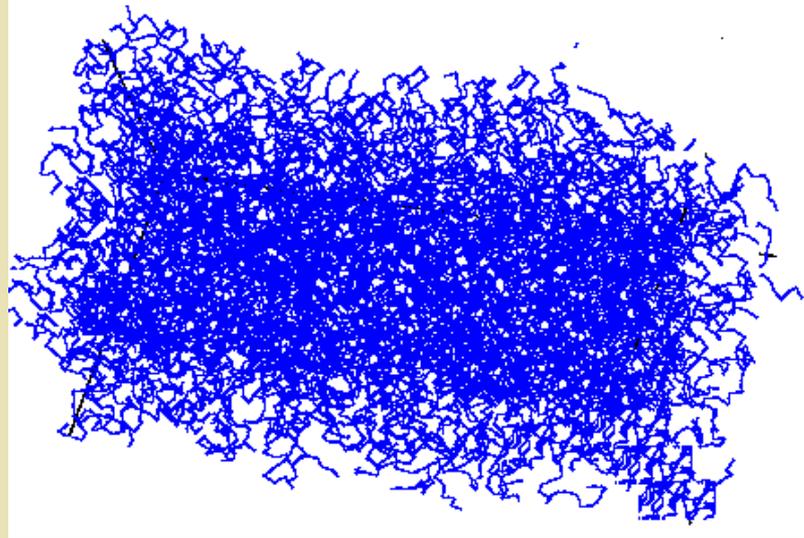
POLÍMEROS

Son macromoléculas formada por la unión de muchas moléculas de menor tamaño que se conocen como monómeros.

- ◆ Los polímeros se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas **monómeros**.



- ◆ Al unirse forman enormes cadenas o **moléculas gigantes** llamadas polí-meros o muchos **meros**.



- ◆ Algunas parecen fideos, otras tienen ramificaciones.
Otros parecen ovillos de hilos enmarañados completamente

“Pellets”, Gránulos de Moldeo



24/11/2013

ELABORÓ EFRÉN GIRALDO MSc.

Epoca Pre-Colombina. Latex – Pelota

Charles Goodyear: caucho vulcanizado

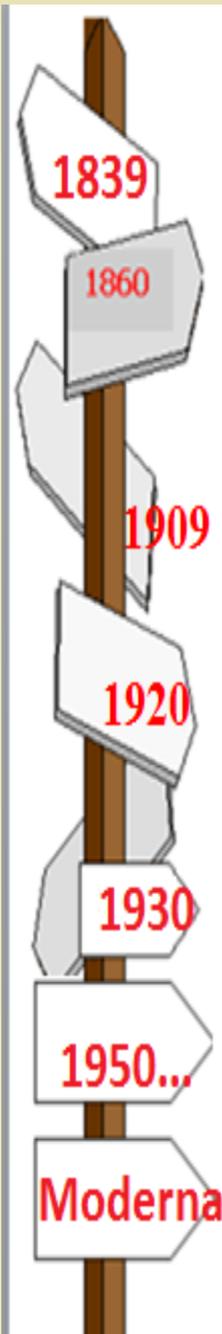
1860 KEKULE: teoría de enlaces del C, HYATT: celuloide

L.H. Baekeland, 1909. Bakelita

Decada del 30: Ingleses, Polimerización de etileno
Alemanes, Desarrollo del poliestireno
W. Carothers (Dupont), Nylon. PVC

Decada del 50. G. Natta y K. Ziegler
Cat.Ziegler-Natta. Estereoregularidad.

**Tecnopolímeros, Polímeros de Ingeniería
Superpolímeros**



Los polímeros poseen muchos atractivos: Primitivamente se andaba descalzo o se protegía los pies con cuero de animales. El cuero es un **polímero natural**



- Esta zapatilla posee exteriores de cuero y también **nylon**. La suela es de un caucho rígido llamado **caucho SBS**.



Los mismos materiales conforman estas botas de paseo incluyendo las plantillas, que son de espuma de **poliuretano**

REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

- ◆ **1. Polimerización por adición:** se da por crecimiento de cadenas o adición de radicales. Todos los átomos o molécula enteras del monómero se convierten en partes del polímero final.
- ◆ **2. Polimerización por condensación:**

Si parte de la molécula de monómero se pierde cuando el monómero pasa a formar parte del polímero final . Se pierde es por lo general una molécula pequeña como **agua o HCl gaseoso, etanol, etc.** **Ocurre por pasos**

En la obtención del nylon 6,6 a partir de cloruro de adipoilo y hexametilen diamina, cada átomo de cloro del cloruro de adipoilo juntamente con uno de los átomos de hidrógeno de la amina, son expulsados como HCl gaseoso

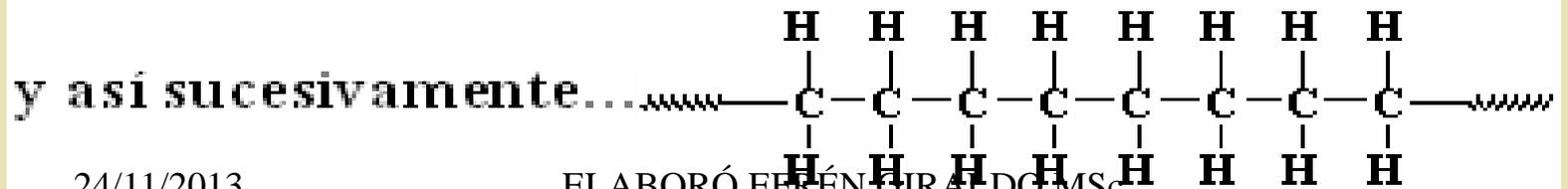
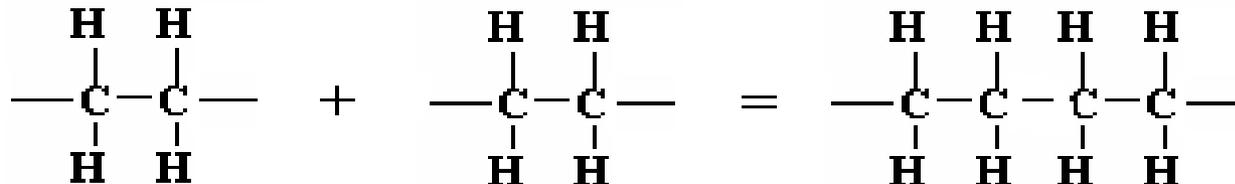
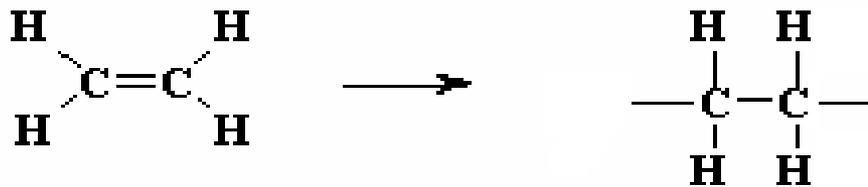
Polimerización por adición

- ◆ El etileno tiene dos átomos de carbono y cuatro de hidrógeno.
- ◆ La unidad repetitiva del polietileno también tiene dos átomos de carbono y cuatro de hidrógeno. No se gana ni se pierde.
- ◆ Cuando se polimeriza el etileno para obtener polietileno, cada átomo de la molécula de etileno se transforma en parte del polímero.
- ◆ El monómero es *adicionado* al polímero en su totalidad.

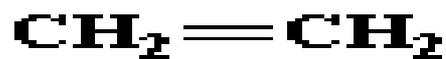
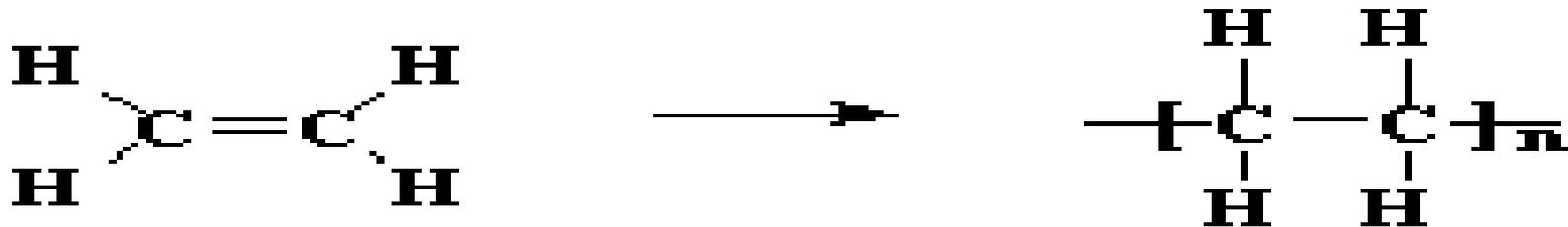
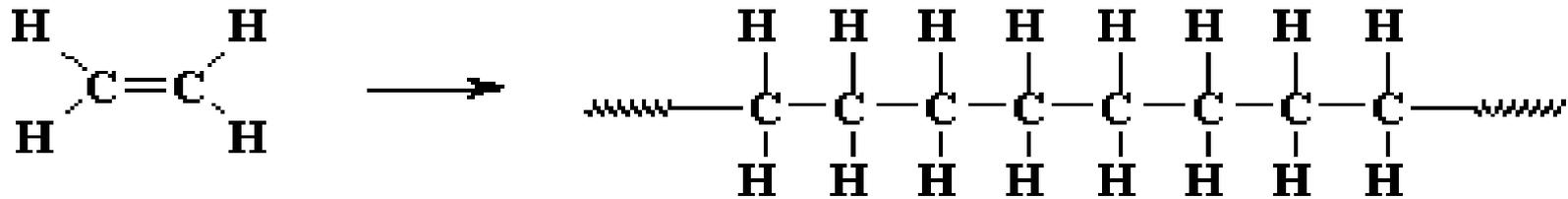
- ◆ En presencia de calor, presión, catalizadores, control de PH etc. se rompe el enlace doble pasando a un enlace sencillo y los extremos del monómero o más bien ya del radical, tienen un electrón disponible para combinarse con otros radicales en la misma situación.

- ◆ La polimerización por adición se puede dar justamente por el enlace doble o **insaturado** al romperse activan al monómero original en dos sitios o extremos del radical para reaccionar con otros o adicionarse
- ◆ En esencia entonces lo que ocurre en la polimerización por adición:
- ◆ Un monómero se convierte en radical y ese radical se adiciona a otros y a otros formando largas cadenas poliméricas. En este tipo de polimerización no hay residuos.

POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN



POLIMERIZACIÓN

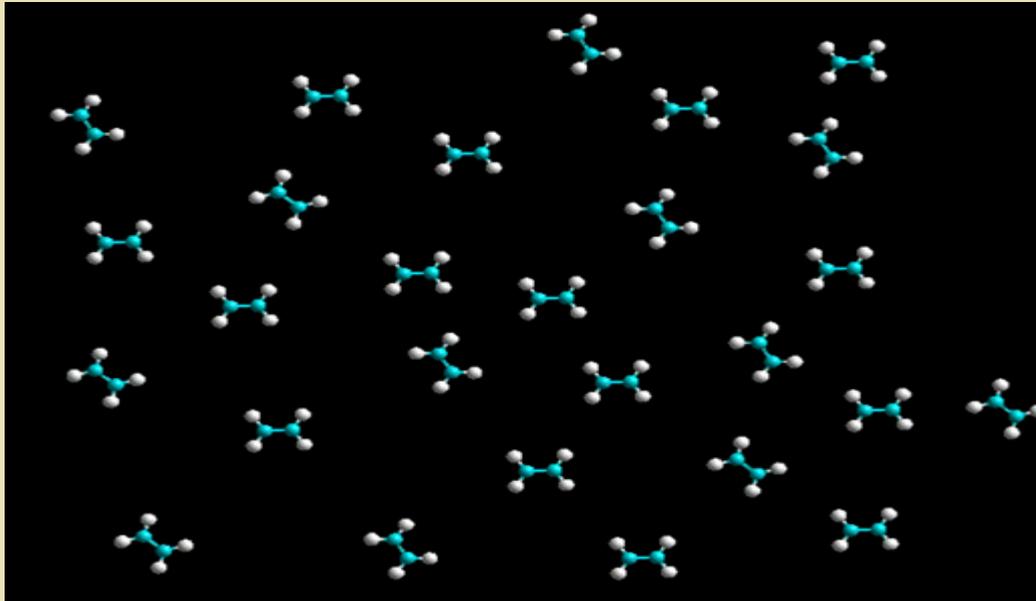


24/11/2013

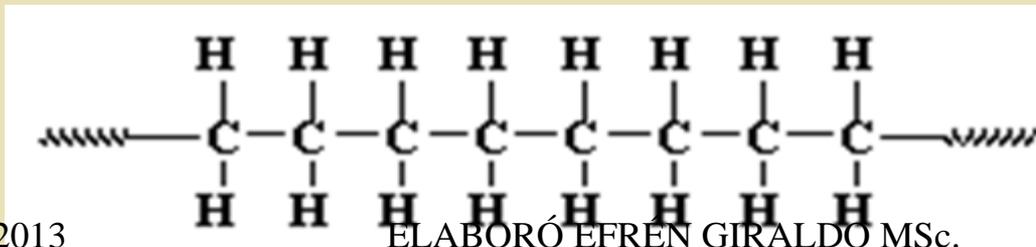


ELABORÓ EFRÉN GIRALDO MSc.

Monómero original: etileno



Polímero final: el etileno





Algunos de los polímeros por adición más comunes son:

- ◆ Pet
- ◆ Polietileno
- ◆ PVC
- ◆ Polipropileno
- ◆ Poliestireno
- ◆ Teflón
- ◆ Nylon

Peso molecular promedio

Los polímeros a diferencia de las moléculas pequeñas no presentan un peso molecular único, sino que el polímero resultante es una mezcla de cadenas de polímeros de la misma naturaleza pero de diversos de tamaño moleculares. Se tiene un peso molecular promedio.

POLÍMEROS

```
graph TD; A[POLÍMEROS] --- B[TERMOPLÁSTICO]; A --- C[TERMOFIJO]; A --- D[ELASTÓMEROS]
```

TERMOPLÁSTICO

TERMOFIJO

ELASTÓMEROS

TERMOPLÁSTICOS

- ◆ Al calentarlos adquieren plasticidad y fluidez, pudiéndose inyectar a presión, adoptando la forma del molde, se pueden laminar, etc., pero se endurecen tan pronto se enfrían.
- ◆ Los termoplásticos se pueden **remoldear o reciclar**, por consiguiente pueden aprovecharse las piezas defectuosas, los recortes, etc.

- ◆ Entre cadena y cadena no hay enlaces covalentes solo enlaces débiles:
Vandervalls, dipolo dipolo, puentes de H.
- ◆ Que no tengan enlaces covalentes entre cadenas significa que los termoplásticos **no presentan entrecruzamiento**

- ◆ Por lo tanto a medida que la T aumenta **ellos se van ablandando**, al enlace secundario se va rompiendo, siendo conformables o reciclables.
- ◆ No obstante si se continua incrementando la T se llegará a un punto donde el enlace covalente entre cadenas se rompa y el **polímero se degradará**.

Ejemplos de termoplásticos

Representan el 78-80% de consumo total.



◆ Polietileno



◆ PVC



◆ Nylon

◆ Polipropileno



◆ Poliestireno



◆ Teflón



◆ ABS



◆ EVA



◆ PET



ELABORÓ EFRÉN GIRALDO MSc.



24/11/2013

20

TERMOFIJOS

- ◆ Como los enlaces entre sus cadenas son covalentes, o sea que son entrecruzados, este enlace no se rompe fácilmente y por eso no son reciclables. Presentan alto entrecruzamiento
- ◆ Los termoestables son comparables a la arcilla, que una vez endurecida con el calor (cocida), su forma es definitiva.
- ◆ Lo que los distingue de los termoplásticos además de ser no reciclables es que las cadenas poliméricas presentan **enlaces entrecruzados primarios entre ellas**

- ◆ También por lo del los enlaces cruzados **no son cristalinos**(ya veremos esto más en detalle).
- ◆ Igual **soportan T_s mayores que los termoplásticos** por lo de los enlaces covalentes primarios entre cadenas.
- ◆ **No se ablandan con el calor y llegan a un punto donde se degradan.**
- ◆ La luz ultravioleta, el agua, los cambios de T, los pueden fragilizar, y producir cambios de color y de sus propiedades eléctricas

EJEMPLOS DE TERMOFIJOS



- ◆ POLIURETANOS – poliéster más un derivado del benceno
- ◆ SILICONAS - derivados del Si
- ◆ POLIESTERES. Alquitrán de hulla y estireno.



FENÓLICOS - Fenol más formaldehído

- ◆ UREICOS - Urea más formaldehído



- ◆ MELANINAS. Carburo de Ca más N y Formaldehído

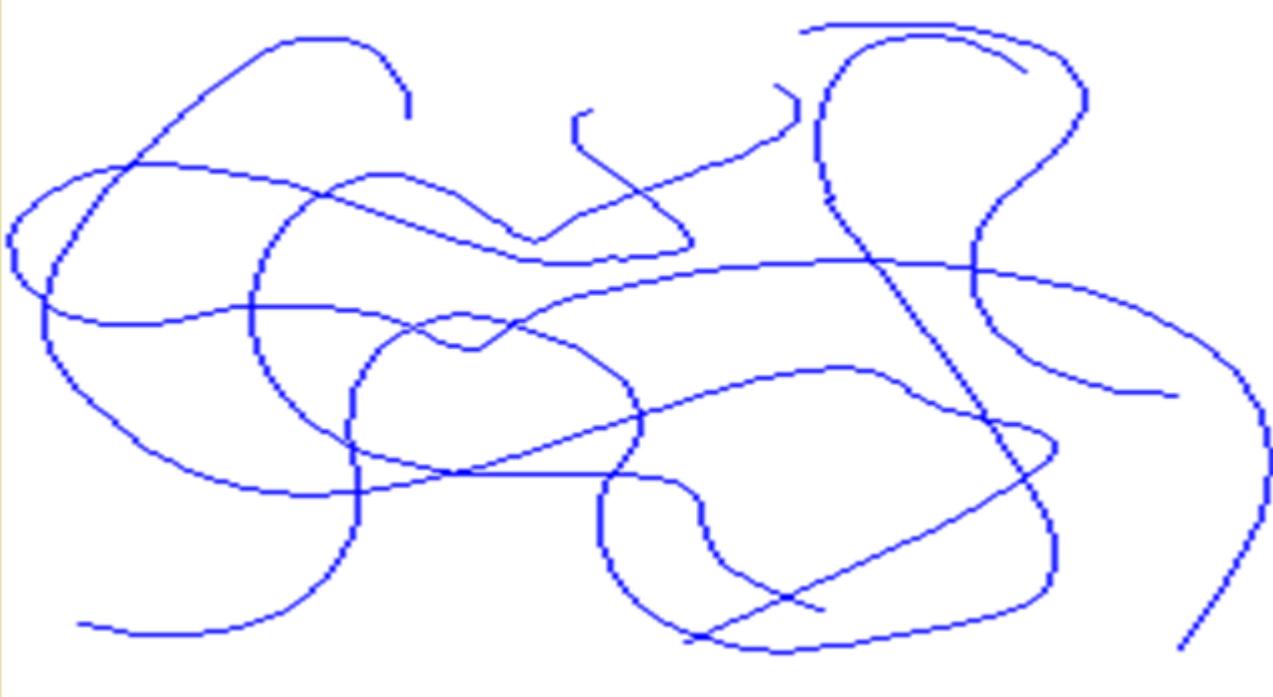
ELASTÓMEROS

- ◆ Pueden ser estirados hasta muchas veces su propia longitud, para luego recuperar su forma original sin una deformación permanente.
- ◆ ISOPRENO
- ◆ BUTADIENO
- ◆ ISOBUTADIENO
- ◆ CAUCHO
- ◆ Poliuretanos.



- Los elastómeros pueden sufrir gran deformación sin fracturarse, cuando se les aplica una fuerza y volver a recuperar las dimensiones originales al retirar la fuerza.
- O sea que pueden soportar gran deformación elástica.
- En los elastómeros se logran estiramientos hasta de 1000%

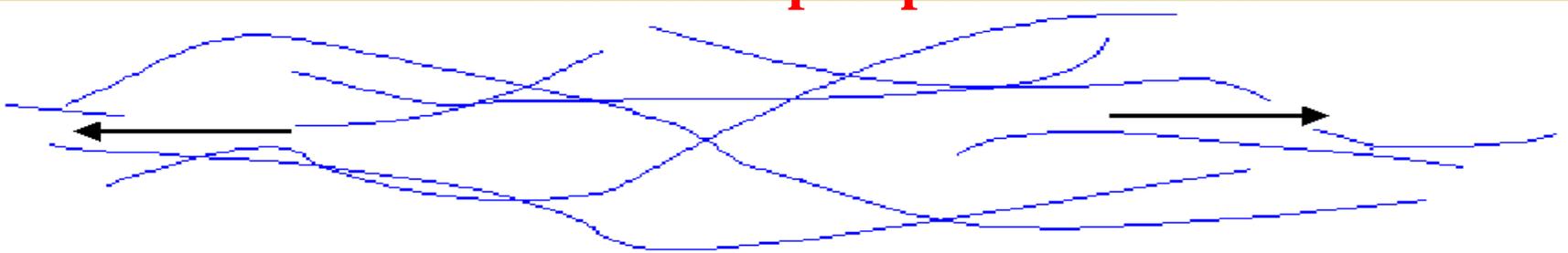
Mucha entropía: mucho desorden



Las moléculas de los polímeros y más específicamente las de los elastómeros son muy desorganizadas o entrópicas. Entropía es sinónimo de desorden.

Pero cuando las cadenas poliméricas son forzadas a alinearse en la dirección en la que se está aplicando la fuerza tratan **de ser paralelas**.

Estirando las cadenas poliméricas lo suficiente se puede lograr alinearlas **tanto como para quedar aproximadamente paralelas o en forma cristalina que es lo mismo.** **Poca entropía: poco desorden**



Así es como se encuentran las cadenas poliméricas en un trozo de caucho estirado. A la entropía ésto no le gusta.

Sin embargo cuando retiramos la F las cadenas volverán rápidamente a su estado enredado y desordenado. Lo hacen para retornar a un estado de mayor entropía o desorden, o de menor energía.

Cuando esto sucede, el trozo de caucho recupera su forma original.

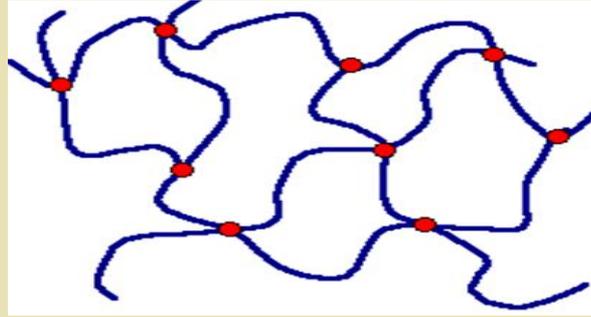
TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

Es la T por encima de la cual un polímero es blando y dúctil, y por debajo de la cual es duro y quebradizo, como el vidrio.

Si un polímero amorfo tiene una T_g por debajo de la temperatura ambiente, será un elastómero, porque es blando y elástico a temperatura ambiente.

Si un polímero amorfo tiene una T_g por encima de la temperatura ambiente, será un termoplástico, ya que a dicha temperatura es duro y quebradizo.

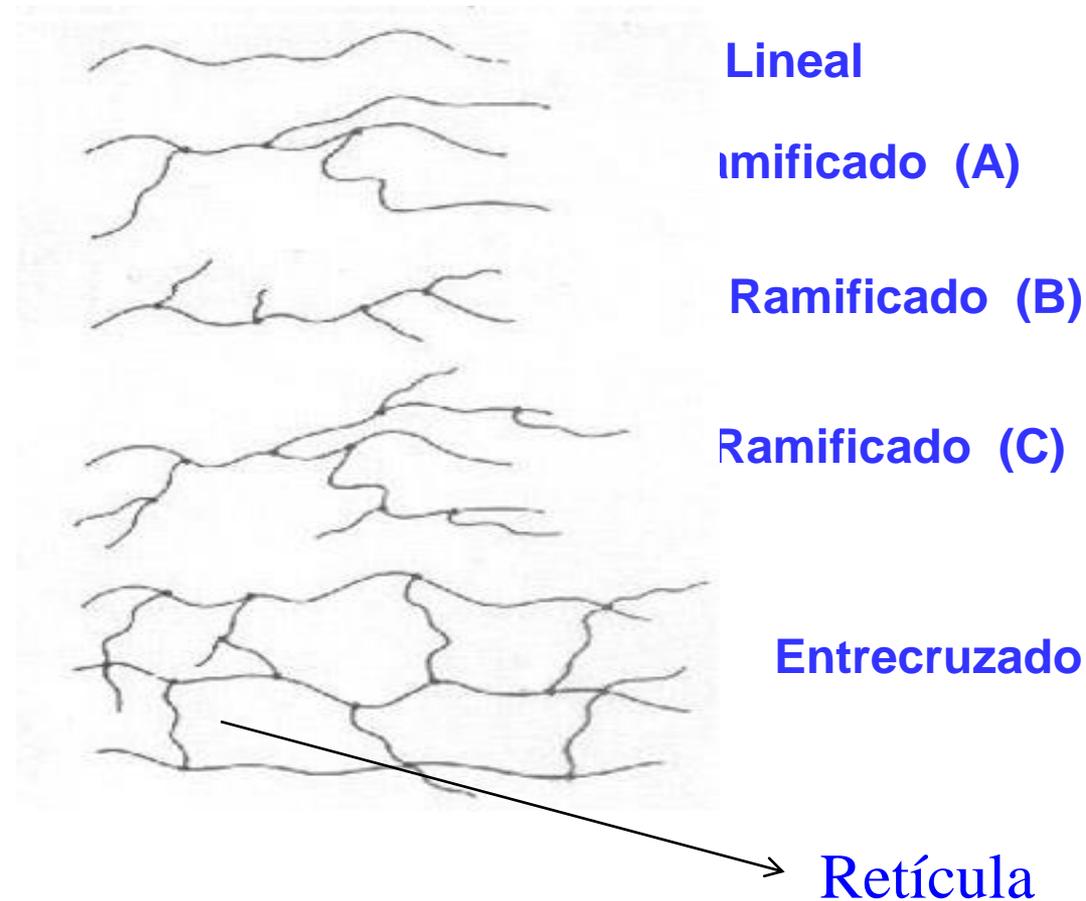
Por regla general tenemos que los elastómeros poseen bajas T_g y los termoplásticos poseen altas T_g .



ENTRECRUZAMIENTO.

- Es lograr que las diversas cadenas poliméricas se unan fuertemente entre sí por enlace covalente, formando una única molécula reticulada. Esto se logra en gran escala en los termorígidos y en menor escala los elastómeros cuyo entrecruzamiento es leve

FORMA DE LA ESTRUCTURA DE LAS CADENAS POLIMÉRICAS



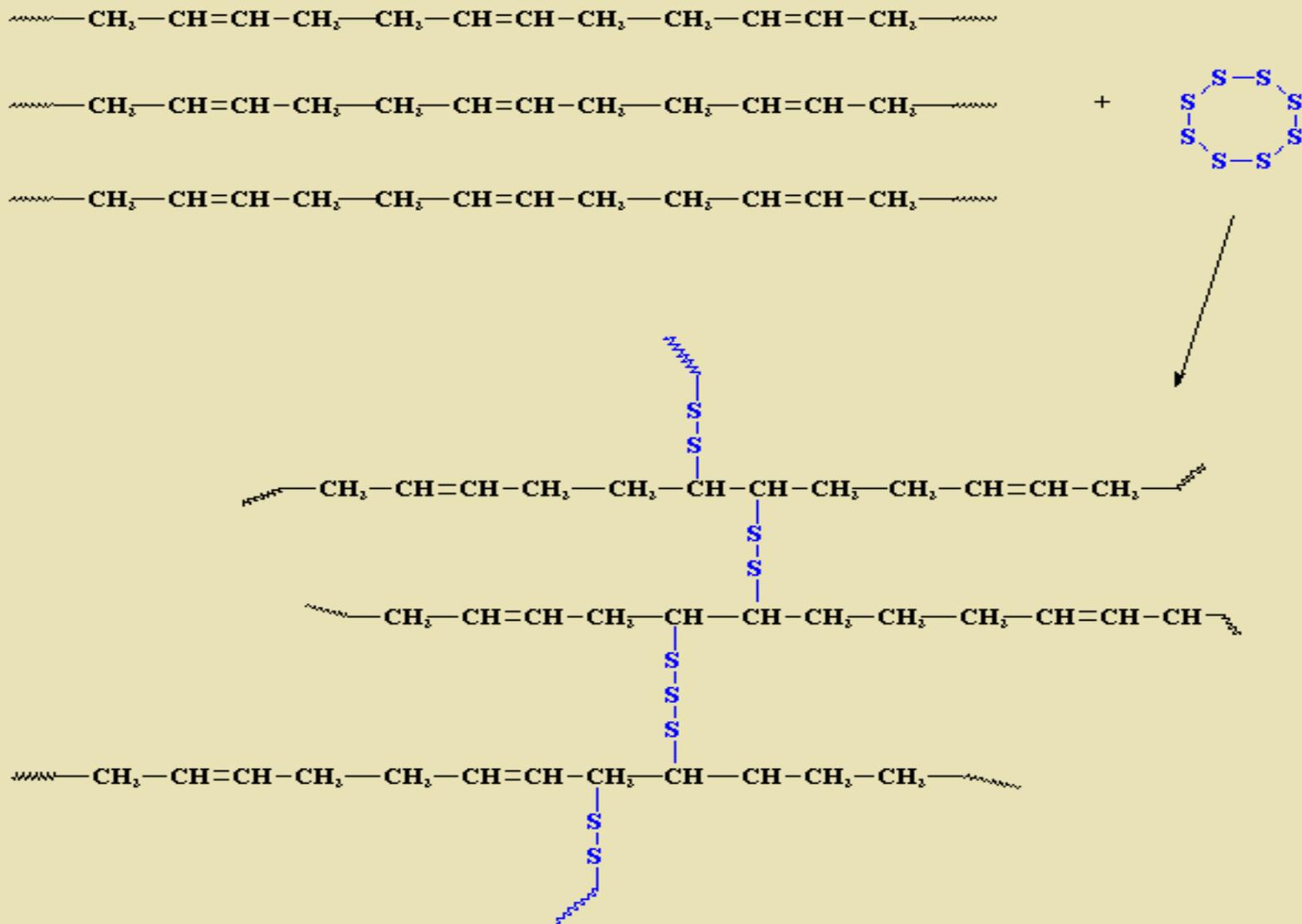
Redícula: especie de polígono formado por partes de cadenas poliméricas con los segmentos de cadenas del entrecruzamiento.

- ◆ Para los elastómeros la reticulación óptima se logra cada **100 ó 200 átomos de C**, y con segmentos moleculares largos y voluminosos de la cadena principal.
- ◆ Note que a diferencia de los termoplásticos donde los enlaces importantes son Covalente (al interior de la cadena) y Secundario entre cadenas, en los termorrígidos el enlace es Covalente Covalente y en los elastómeros el enlace **es el Covalente Covalente pero más espaciado.**

● LA VULCANIZACIÓN DEL CAUCHO

- En 1839 Charles Goodyear, en un recipiente de caucho, derramó accidentalmente un poco de azufre sobre el mismo.
- Y cuando le echó un vistazo a esta masa de caucho, vio que no fundía ni se ponía pegajosa cuando la calentaba, ni se volvía quebradiza cuando la dejaba toda una noche al aire libre. Designó a su nuevo caucho con el nombre de caucho *vulcanizado*.

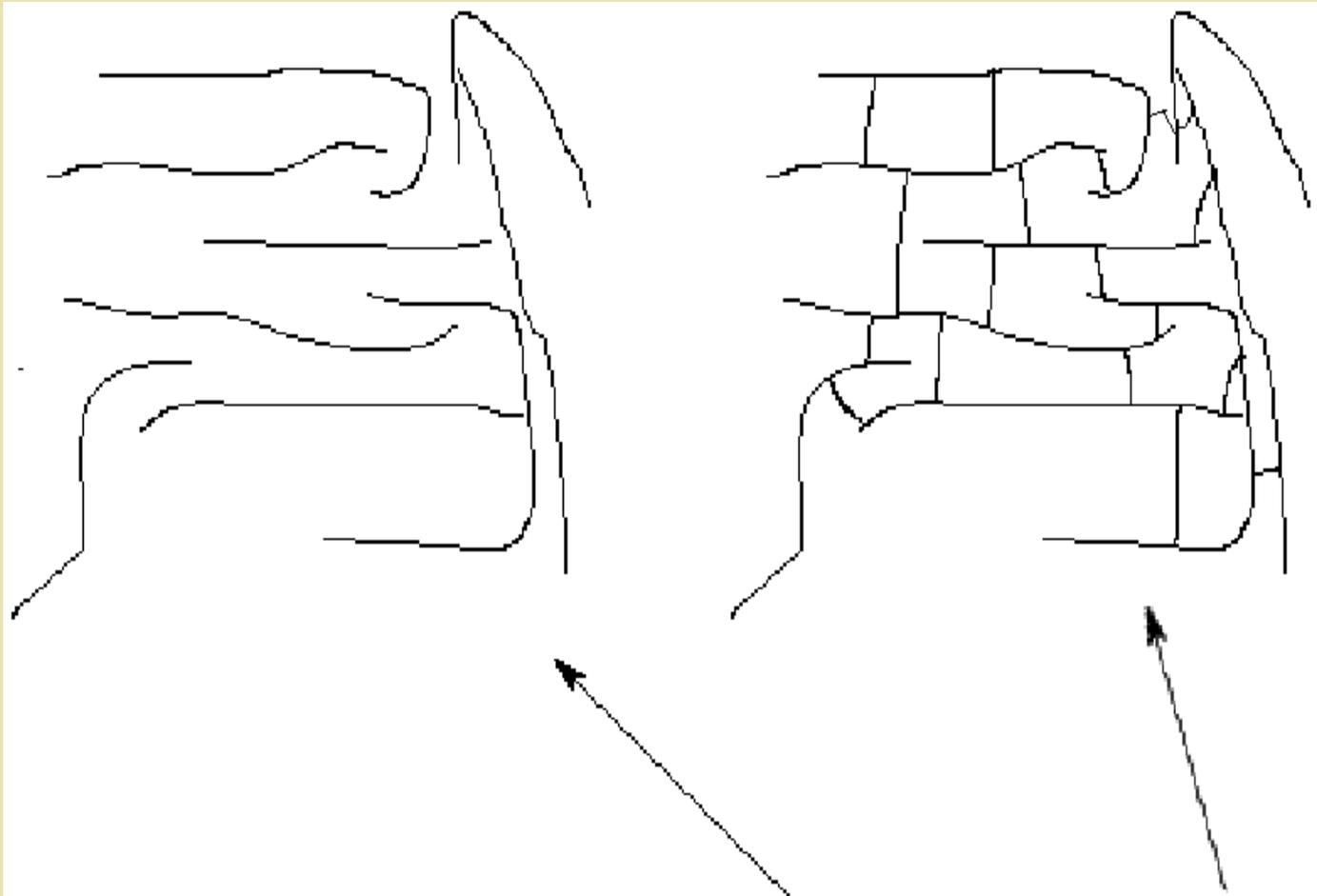
- ◆ Qué había ocurrido allí? ¿Qué le había hecho el azufre al caucho?
- ◆ Lo que hizo fue formar **puentes de azufre**, que unieron todas las cadenas poliméricas del caucho. Había logrado producir *entrecruzamiento* en las moléculas del isopreno o caucho natural
- ◆ **Los puentes formados por cadenas cortas de átomos de azufre unen una cadena de poliisopreno con otra**, hasta que todas las cadenas quedan unidas en una supermolécula gigante.



- Debido a ello, cuando el caucho se calienta, **no pueden deslizarse una cadena encima de la otra**, ni siquiera una alrededor de la otra. Por esa razón el caucho no funde.

- Y también debido a que todas las cadenas están unidas, **no pueden separarse unas de otras de fácilmente.**

- Esto explica por qué el caucho vulcanizado de Charles Goodyear no se vuelve quebradizo cuando se enfría.



Cuando los polímeros se entrecruzan, ésto se transforma en ésto

- ◆ Por lo general, a los polímeros entrecruzados se los moldea y se les da la forma antes de entrecruzarlos.
- ◆ Una vez que el entrecruzamiento toma lugar, usualmente a altas temperaturas, al material ya no se le puede dar forma.
- ◆ Cuando **más azufre** se agregue al poliisopreno, **más rígido** se volverá
- ◆ Si se agrega azufre en altas cantidades y se da un tiempo suficiente a la reacción, el **elastómero ya no lo será y se producirá ebonita un material duro**. Un termorrígido
- ◆ Si está poco entrecruzado, es un caucho flexible.

ABS



SBS



ISOPRENO



BUTADIENO



Identificación de Materiales plásticos y sus usos mas comunes

Cód.	Sigla	Nombre	Usos
	PET	Tereftalato de Polietileno	Envases de bebidas de: gaseosas, jugos, jarabes, aceites comestibles, bandejas, artículos de farmacia, medicamentos. etc.
	PEAD HDPE	Polietileno de alta densidad	Envases de leche, detergentes, champú, baldes, bolsas, tanques de agua, cajones para pescado, etc.
	PVC	Policloruro de vinilo	Tuberías de agua, desagües, aceites, mangueras, cables, simil cuero, usos médicos como catéteres, bolsas de sangre, etc.
	PEBD LDPE	Polietileno de baja densidad	Bolsas para residuos, usos agrícolas, etc.
	PP	Polipropileno	Envases de alimentos, industria automotriz, artículos de bazar y menaje, bolsas de uso agrícola y cereales, tuberías de agua caliente, films para protección de alimentos, pañales descartables, etc.
	PS	Poliestireno	Envases de alimentos congelados, aislante para heladeras, juguetes, rellenos, etc.
	Otros	Resinas epoxídicas Fenólicas Amídicas Poliuretano	Adhesivos e industria plástica. Industria de la madera y la carpintería. Elementos moldeados como enchufes, asas de recipientes, etc. Espuma de colchones, rellenos de

24/11/2013

ELABORÓ EFREN GIRALDO MSc.