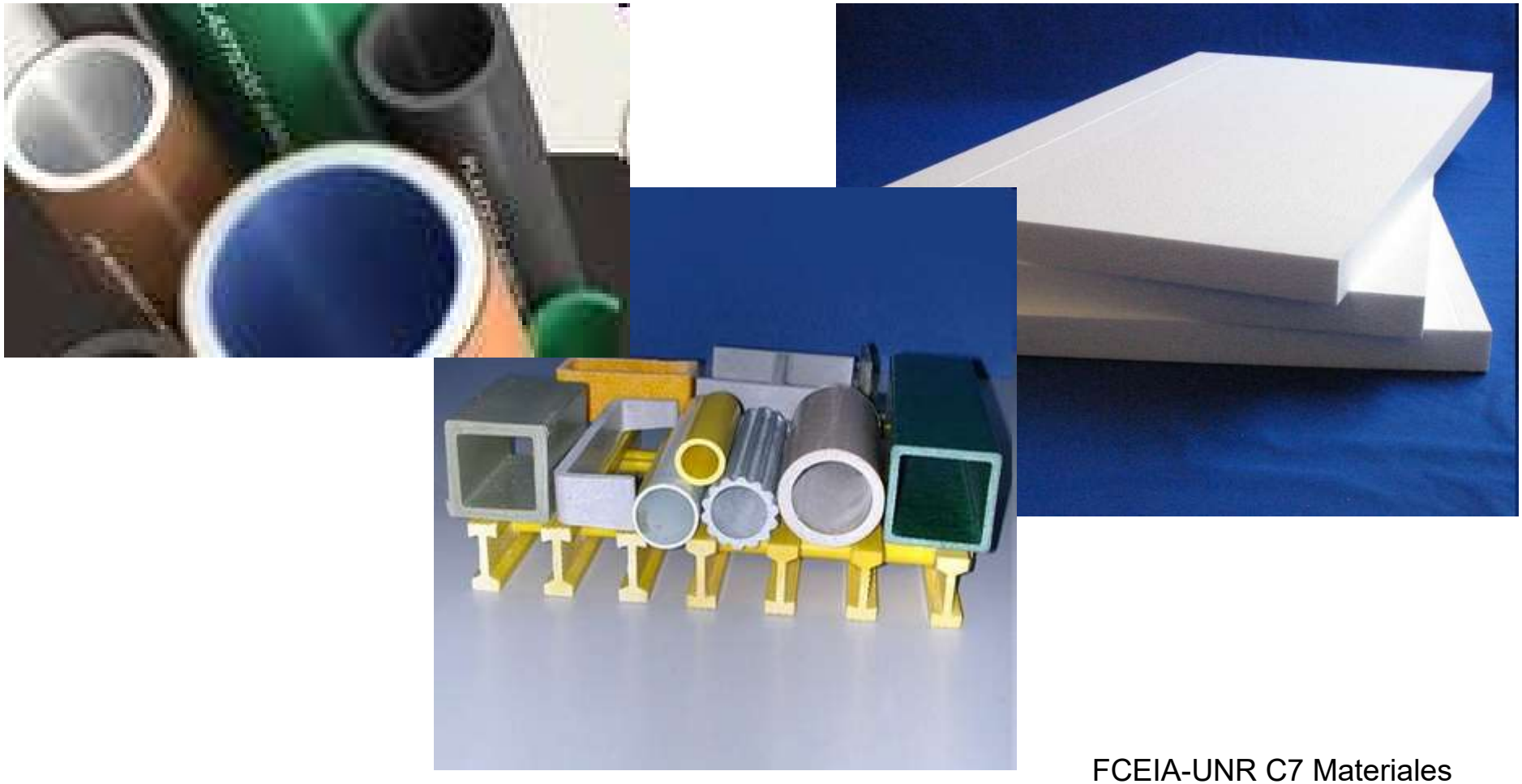
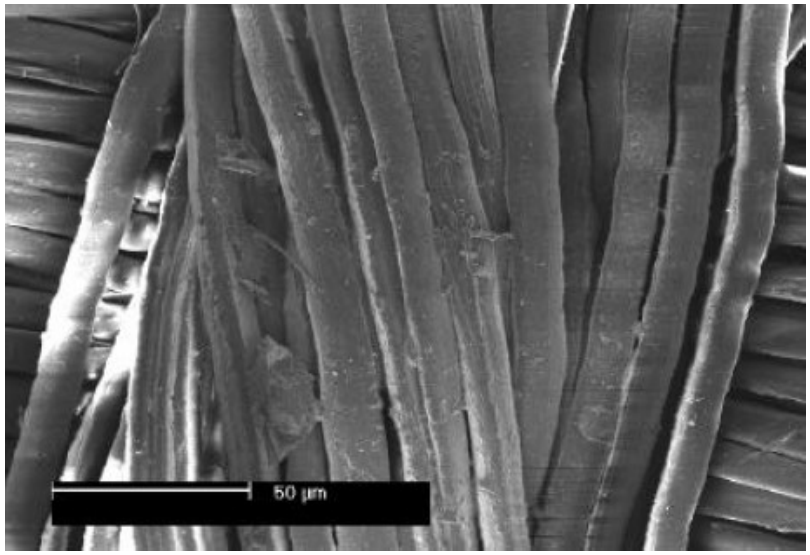
13. Polímeros



Definición

- Polímero: larga cadena consistente de al menos 5 unidades químicas repetidas (meros). Polímeros contienen usualmente cientos o miles de meros en cada cadena.
- Polímeros: pueden ser naturales (ADN o celulosa) o sintéticos (nylon o polietileno)
- En la actualidad muchos problemas tecnológicos se refieren a biopolímeros (tejido cerebral)



Fibra de seda producida por el gusano de seda

Los Polímeros

- Productos derivados de la carboquímica y la petroquímica (1860).
- Característica fundamental: moléculas grandes con muchos elementos
- Macromoléculas →moléculas de los seres vivos (ADN)
- La base es el carbono que se combina con sí mismo y otros elementos para dar cadenas largas.
- La base está en 4 elementos (CHON)

C: Carbono H: Hidrógeno O: Oxígeno N: Nitrógeno

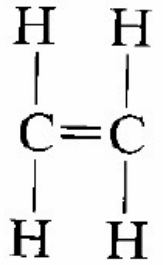
CHON → Base de los compuestos "vivos"

CHON → Base de los compuestos artificiales poliméricos

Poder de sustitución del Hidrógeno por el Cloro (Cl), el Bromo (Br) y el Flúor (F) entre otros.

Estructura básica

- Enlaces dobles o triples pueden existir entre átomos de Carbono.
- Estos enlaces se llaman no saturados.
- Moléculas no saturadas son más reactivas.

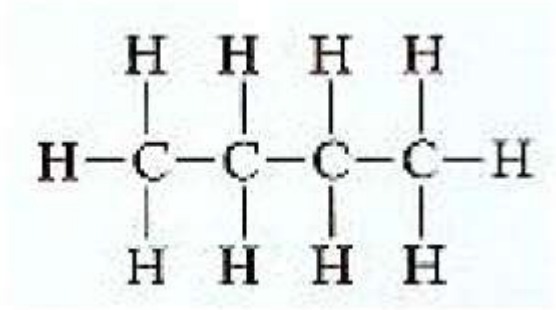


Etileno

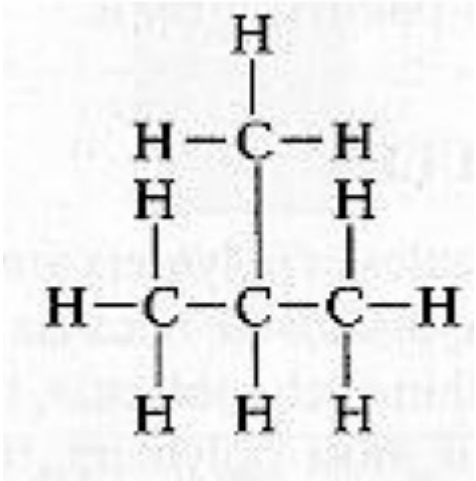
H-C≡C-H

Acetileno

- Isómeros: Son moléculas que contienen los mismos átomos pero acomodados de una manera distinta.

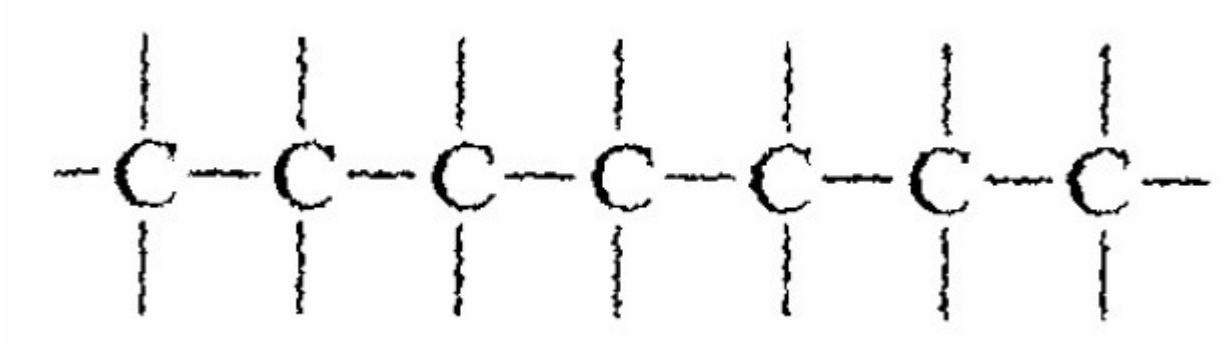


Butano



Isobutano

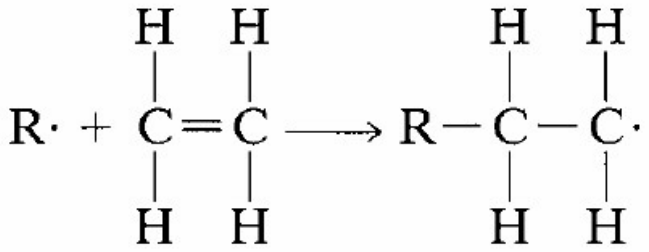
Macromoléculas



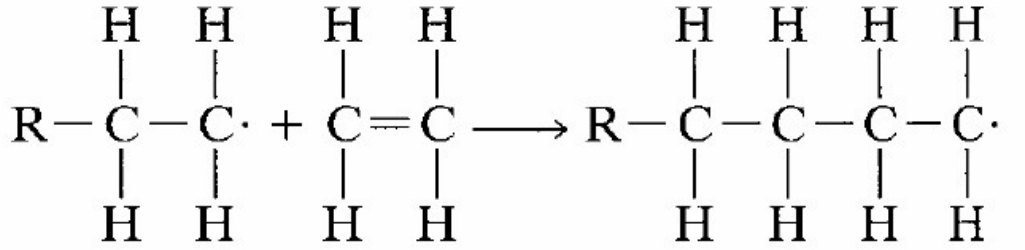
- **Moléculas poliméricas son largas cadenas: macromoléculas**
- **Consisten en cadenas largas y flexibles de átomos de carbono ensartados en una cuerda. Los átomos laterales son átomos de Hidrógeno o "radicales".**
- **Son posibles dobles y triples enlaces**
- **La unidad repetida en un polímero es un mero ("celda unidad").**
- **Un mero simple es llamado un monómero.**

Polimerización

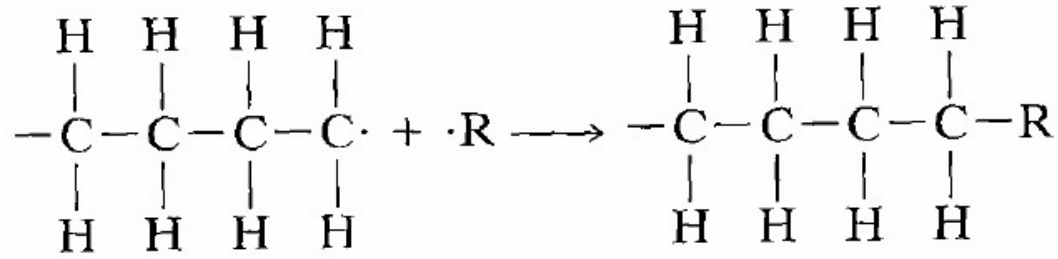
- **El etileno es un gas a temperatura y presión normal pero se transforma en un sólido (polietileno) transformando un mero activo a través de un radical iniciador o catalizador (R.) denotando un electrón activo no apareado.**



Iniciación



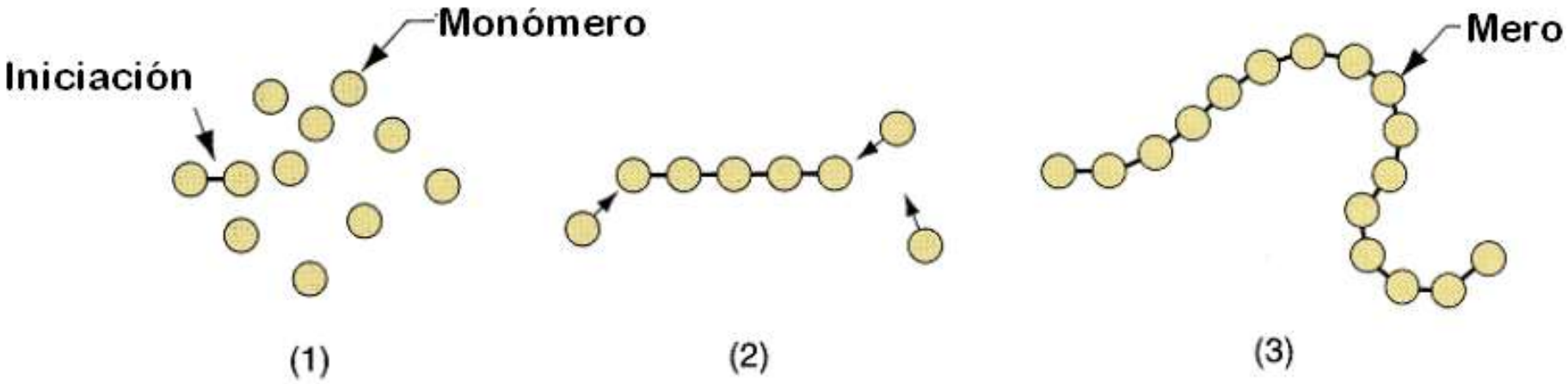
Propagación: mil unidades en 10 ms



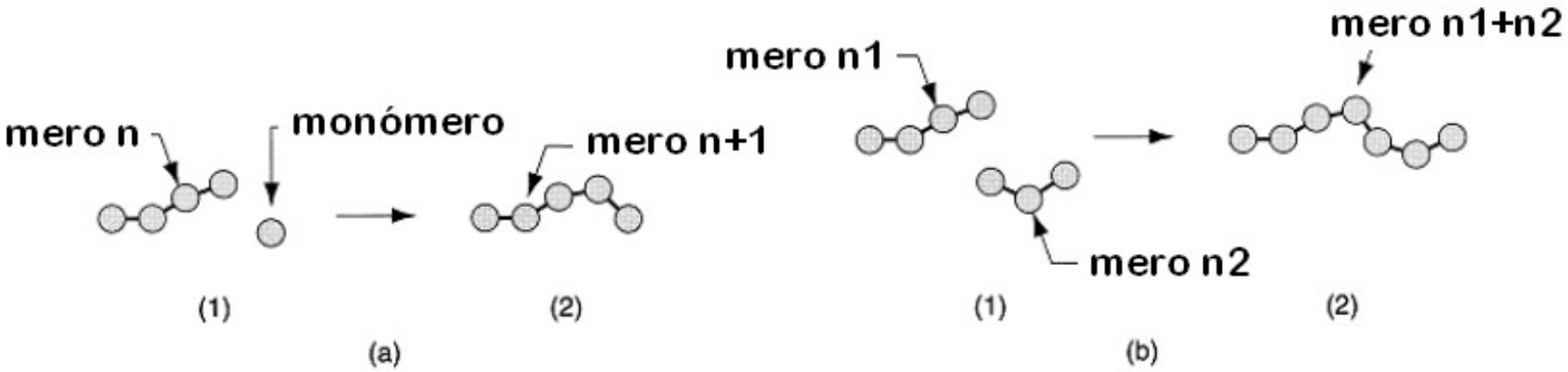
Terminación: 2 extremos activos se unen o aparece otra especie activa

Polimerización

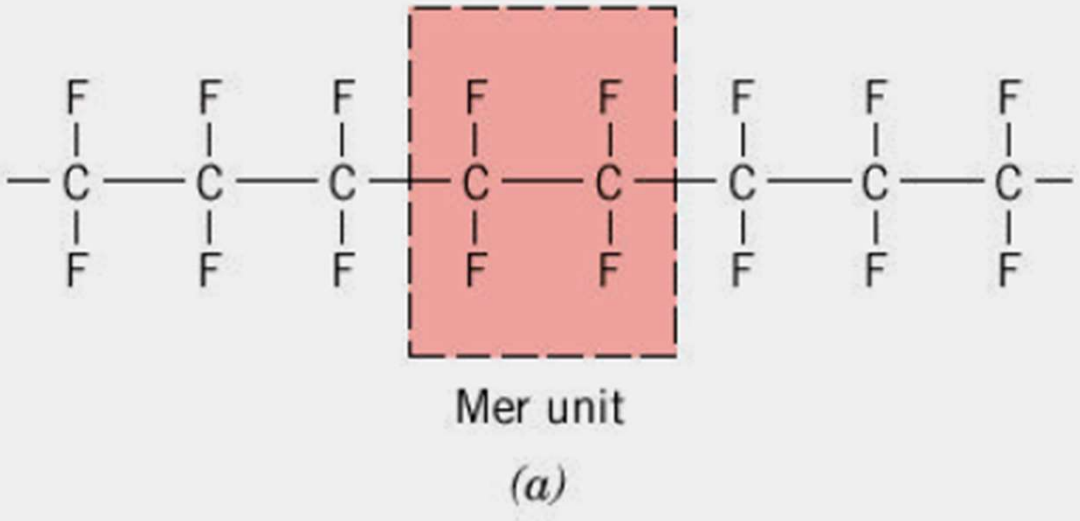
Por Adición



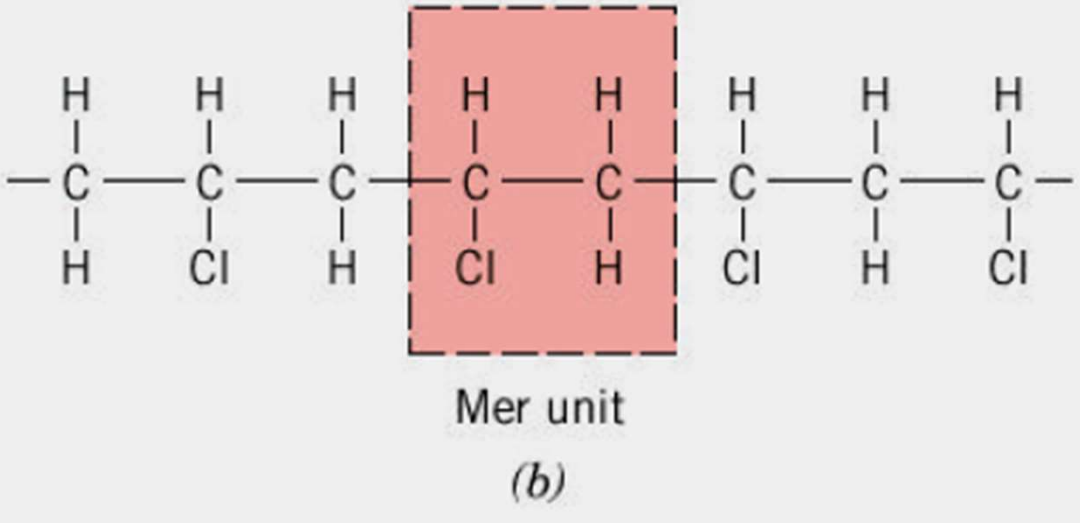
Por Pasos



Química de los polímeros

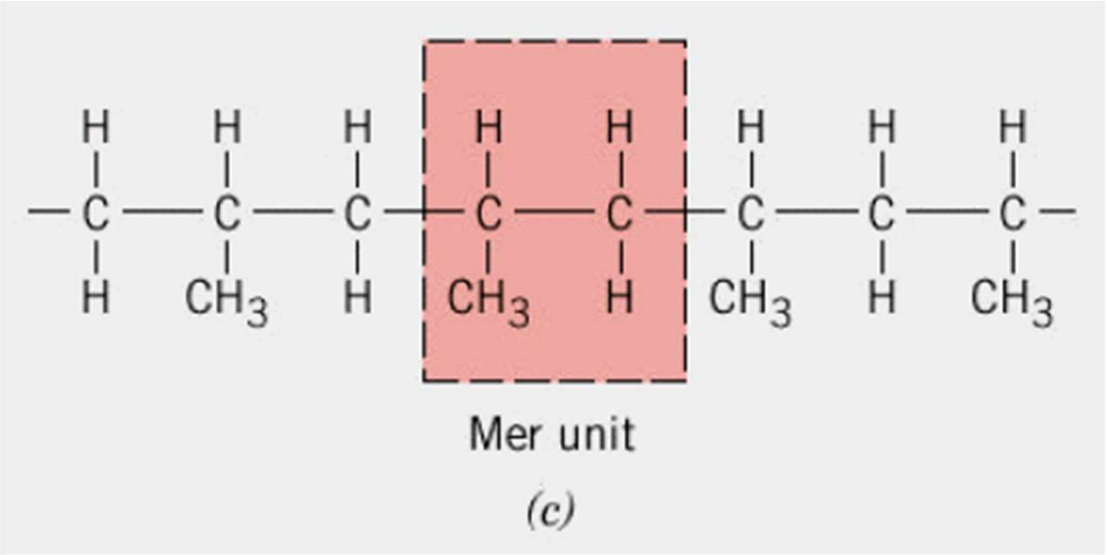


Tetrafluoretileno (Teflón)



Policloruro de vinilo (PVC)

Química de los polímeros



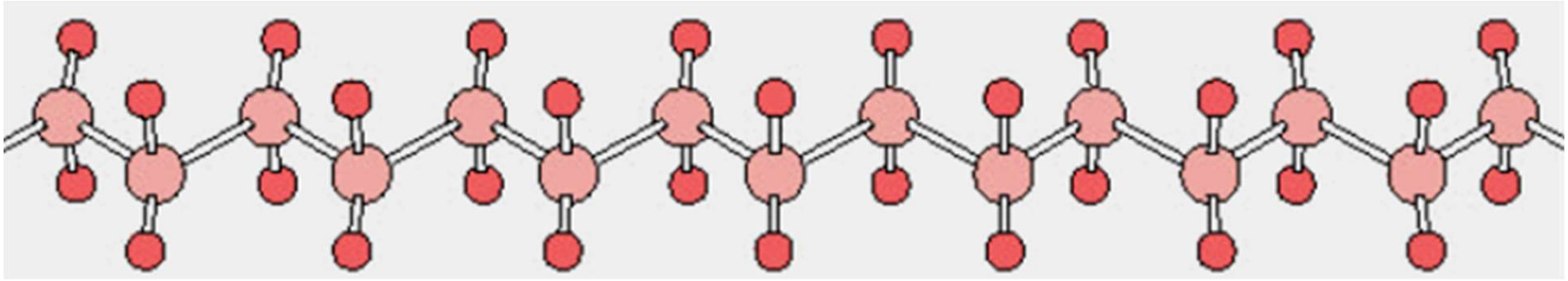
Polipropileno (aparece un grupo metilo)

Cuando todos los meros son iguales, la molécula es un homopolímero

Cuando hay más de un tipo de meros, la molécula es un copolímero.

Moléculas poliméricas

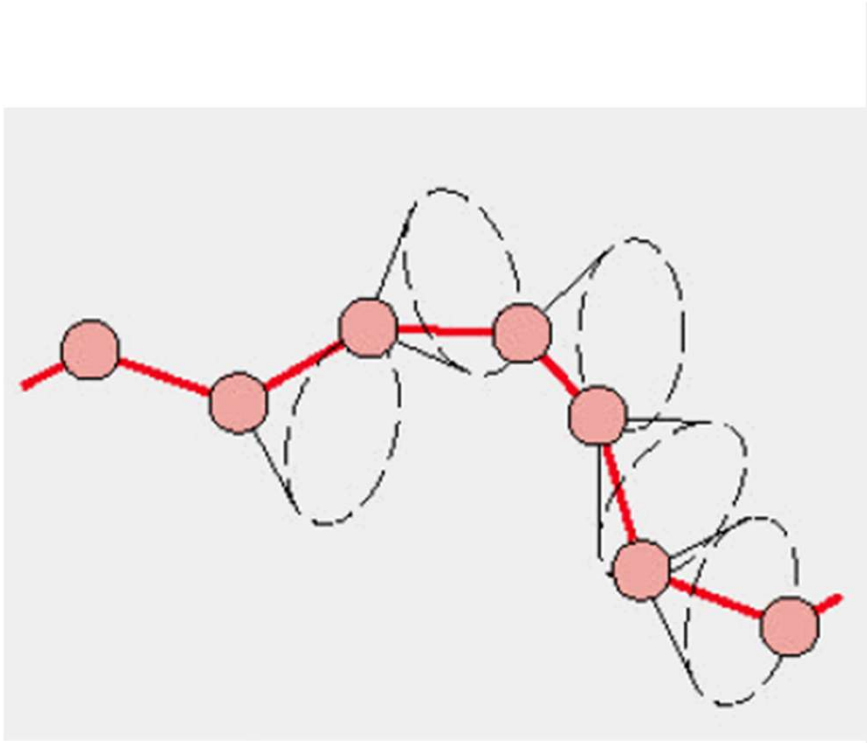
- El ángulo entre uniones simples de átomos de carbono es aproximadamente 109° formando una estructura en zig-zag.

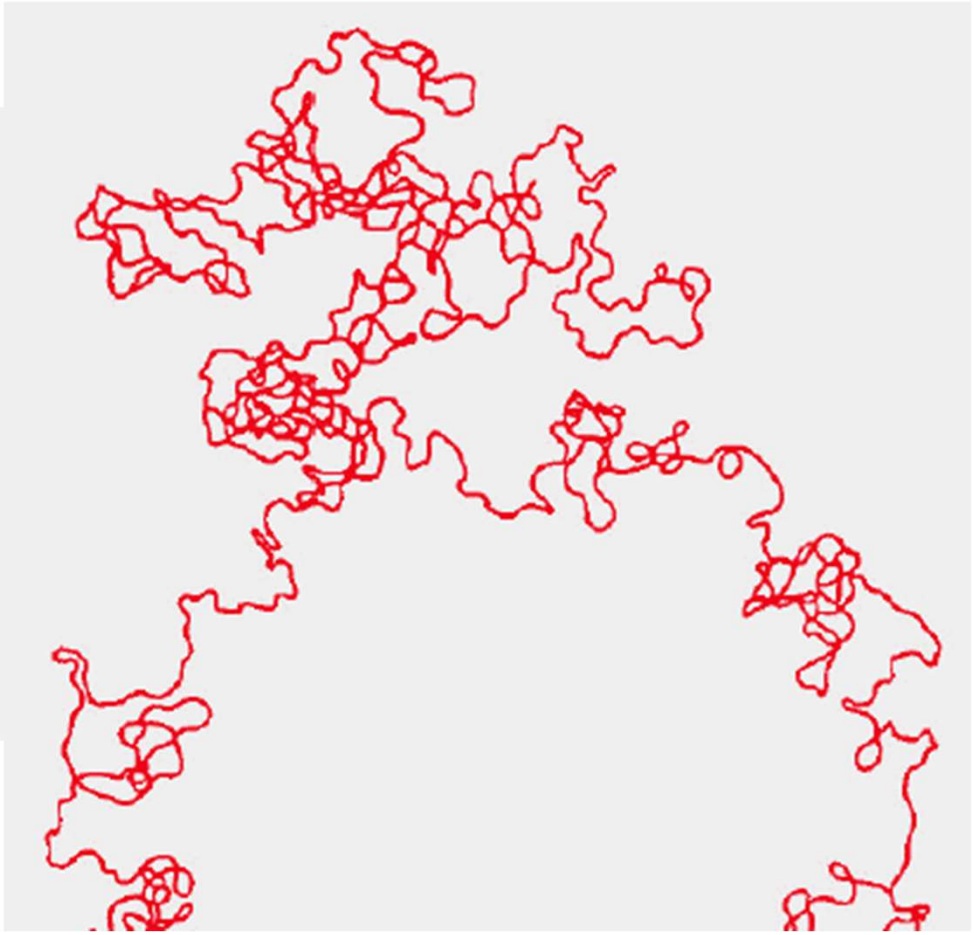


- Torceduras aleatorias hacen una estructrura similar a un plato de fideos. Manteniendo el ángulo de 109°, las cadenas poliméricas pueden retorcerse y rotar alrededor de una unión simple C-C.

- Enlaces dobles y triples son muy rígidas.

Retorcimiento de las cadenas





Clasificación de los polímeros

- **Termo plásticos:** Cambian de consistencia con la temperatura. Comportamiento plástico y dúctil. Enlaces débiles entre cadenas. Las cadenas pueden estar ramificadas pero están entrelazadas. El entrelazamiento se puede romper por una tensión. Por temperatura se ablandan y funden (procesamiento). Fácilmente reciclables.

- **Termo fijos o termoestables:** No cambian de consistencia con la temperatura sino que se degradan. Cadenas lineales o ramificadas, entrelazadas y en red. Son más resistentes pero más frágiles. Difícilmente reciclables.

- **Elastómeros:** Gran deformación elástica (gomas) > 200% . Termoplásticos o termoestables ligeramente entrelazados. Las cadenas poliméricas se enrollan en espirales.

Peso molecular y Grado de polimerización

- **El peso molecular final y el grado de polimerización (largo de la cadena) dependen de las velocidades relativas de los distintos procesos de polimerización (iniciación, propagación y terminación)**
- **La formación de macromoléculas durante la polimerización resulta en una distribución de largos de cadena y pesos moleculares**
- **Grado de polimerización Gp: Número de monómeros en una cadena promedio**

$$Gp = \frac{\text{Peso molecular de la molécula promedio}}{\text{Peso molecular de la unidad repetida}}$$

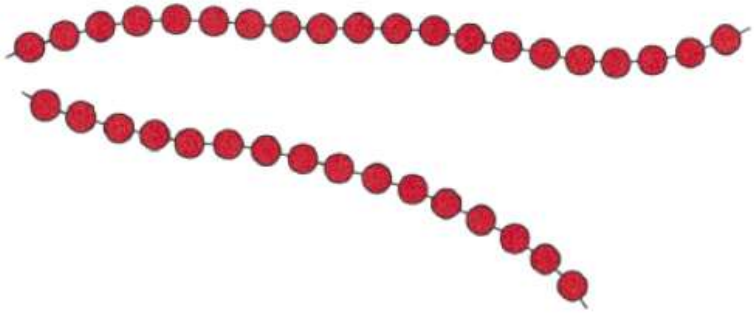
Peso molecular y Grado de polimerización

Peso Molecular Promedio en Peso

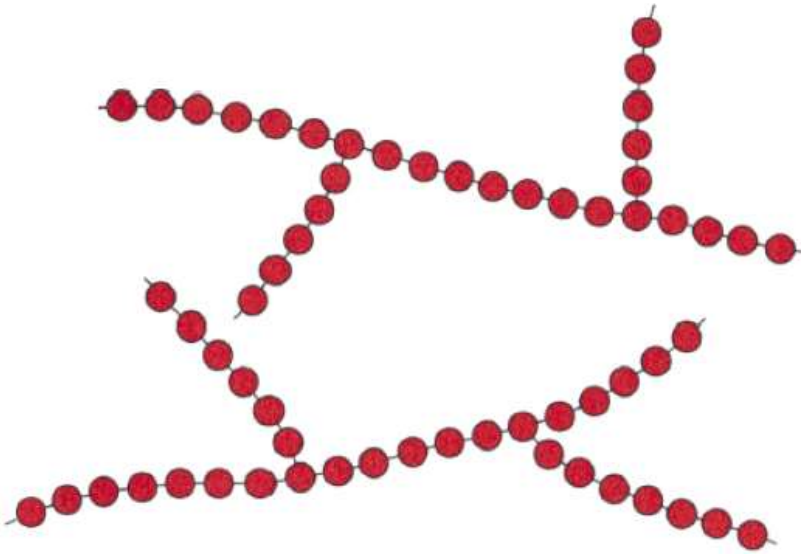
1. Dividir las cadenas en rangos por tamaño
2. Determinar el peso promedio de cada rango
3. Determinar que porcentaje representa cada rango respecto al peso total

$$Pm_p = \sum f_i \cdot M_i$$

Estructura molecular

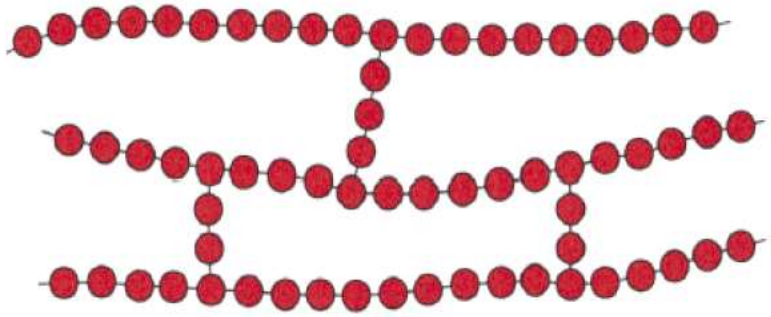


Lineal: Fuerzas de Van der Waalz entre cadenas

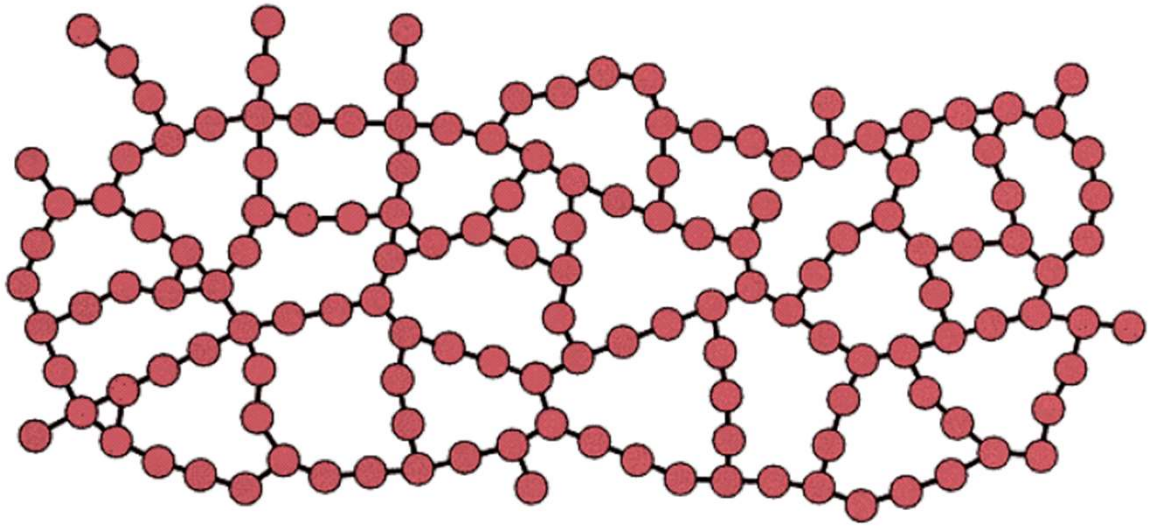


Ramificadas

Estructura molecular



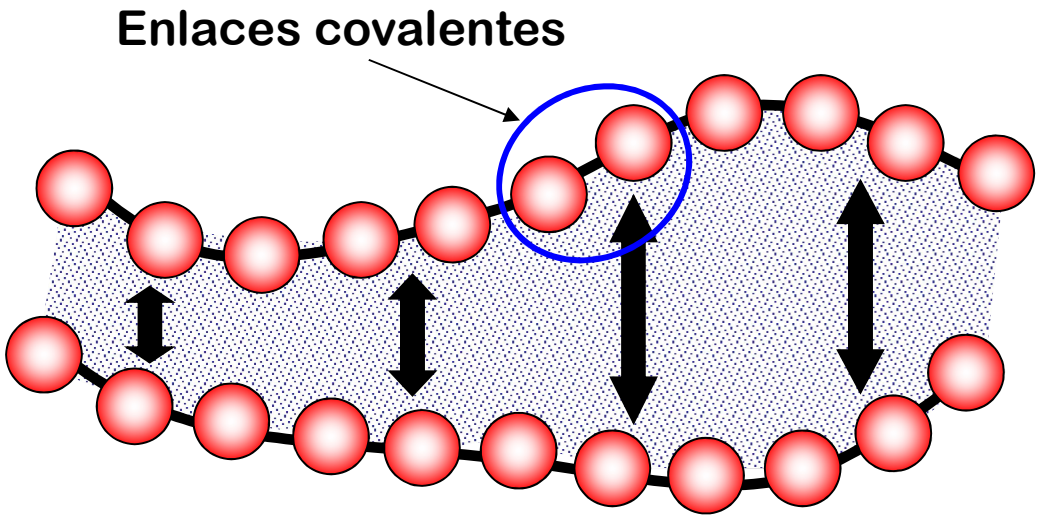
Entrelazadas con enlaces covalentes fuertes. Muchos cauchos tienen esta estructura



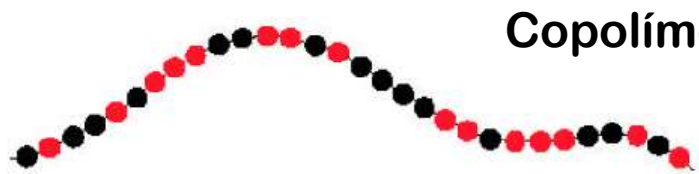
En red

Enlaces secundarios en polímeros

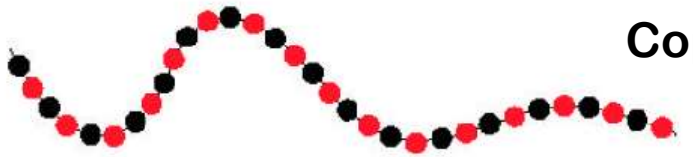
- **Es el "eslabón débil" en el tejido de las cadenas polímericas y las que le otorgan bajas temperaturas de fusión o ablandamiento**



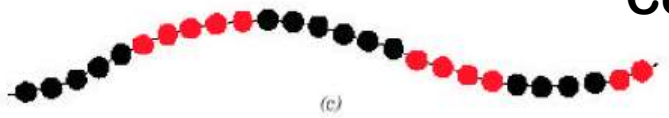
Copolímeros (muchos cauchos sintéticos)



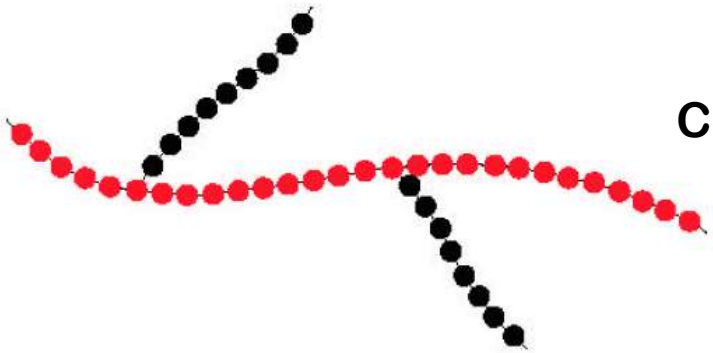
Copolímeros aleatorios



Copolímeros alternados



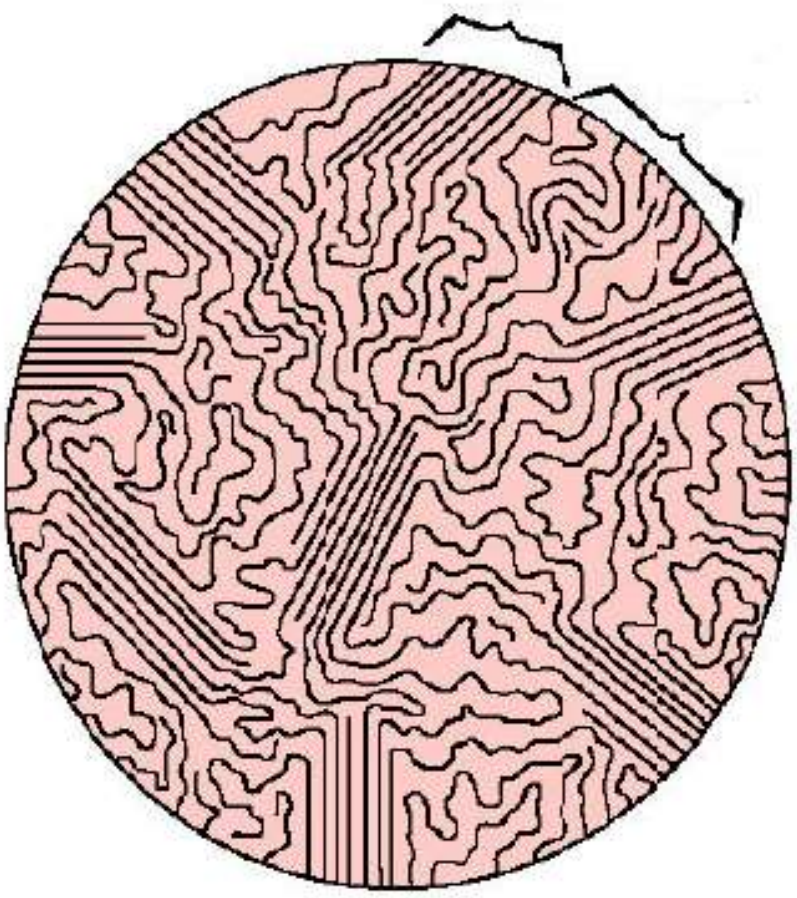
Copolímeros en bloque



Copolímeros de Graft

Cristalinidad

- **En general los polímeros son parcialmente cristalinos.**



Cristalinidad depende de varios factores
•Velocidad de enfriamiento durante la solidificación
•Complejidad del mero
•Configuración de la cadena
•Isomerismo

Más cristalinidad: mayor densidad, mayor resistencia, alta resistencia a la disolución y mayor temperatura de ablandamiento

Polietileno

- **Es el polímero que más se ve en la vida diaria y más popular del mundo.**

- **Se fabrican bolsas, frascos, juguetes y otra innumerable cantidad de objetos.**

Poliestireno

- El poliestireno es un plástico económico y resistente y probablemente sólo el polietileno sea más común en la vida diaria.
- Puede presentarse expandido en forma de espuma para envoltorio y como aislante.
- Se utiliza en la fabricación de partes moldeadas del auto, juguetes y parte exterior de computadoras y electrodomésticos.

Policloruro de vinilo PVC

- El policloruro de vinilo es el polímero conocido como PVC.
- Utilizado en la fabricación de caños y material aislante de cables eléctricos.
- Se fabrican también revestimientos "vinílicos“.
- Por su resistencia al agua, se lo utiliza para hacer y caños para agua.
- También tiene resistencia al fuego porque contiene cloro. Al intentar quemarlo, los átomos de cloro son liberados, inhibiendo la combustión.

Teflón

- El politetrafluoroetileno es mejor conocido por el nombre comercial Teflon.
- Se utiliza para fabricar utensilios de cocina por sus propiedades antiadherentes.
- Se utiliza para tratar alfombras y telas para hacerlas resistentes a las manchas.
- Numerosa aplicaciones médicas ya que el cuerpo humano raramente lo rechaza (Prótesis)

Nylon

- **Más comúnmente usado como fibra.**
- **Se encuentra en prendas textiles pero como es termoplástico, se lo encuentra también en otras aplicaciones.**

Poliéster

- Los poliésteres son polímeros en forma de fibras utilizados en la confección textil.

- Los poliésteres pueden ser tanto láminas o fibras

Poliuretano

- **Utilizados para hacer espumas.**
- **Puede presentarse como “gomas”, pinturas, fibras y adhesivos.**
- **Un poliuretano particular es el spandex (LYCRA)**

Policarbonato

- El policarbonato es un polímero claro y semitransparente usado para hacer ventanas inastillables, lentes livianas para anteojos y otros.

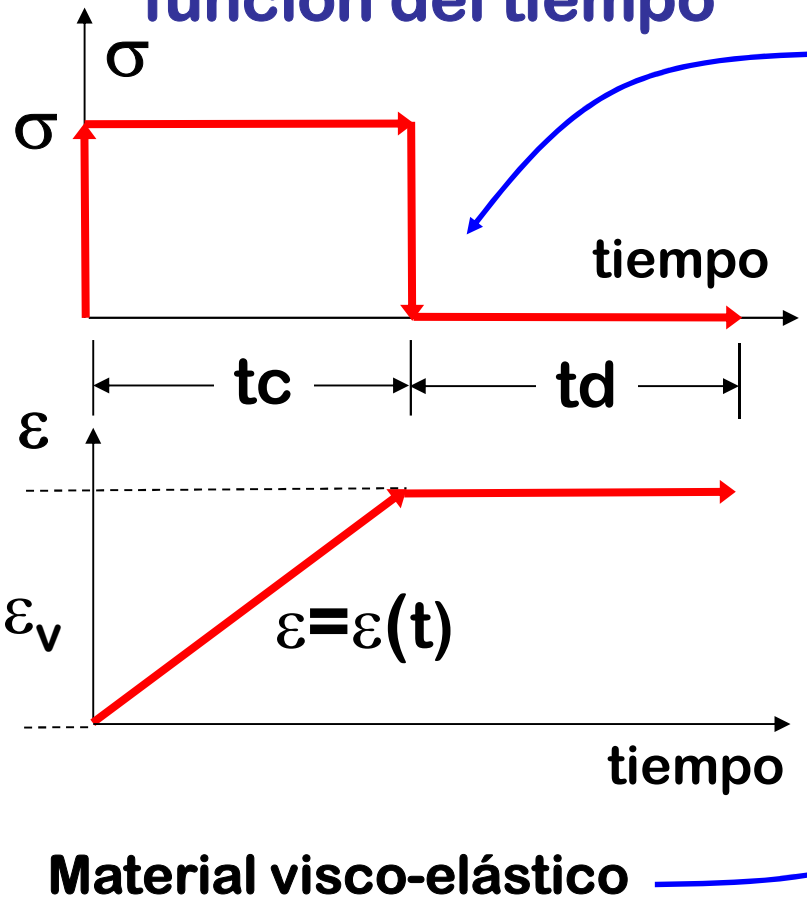
- Reemplaza en algunas aplicaciones a los vidrios con mayor resistencia

Resinas epoxi

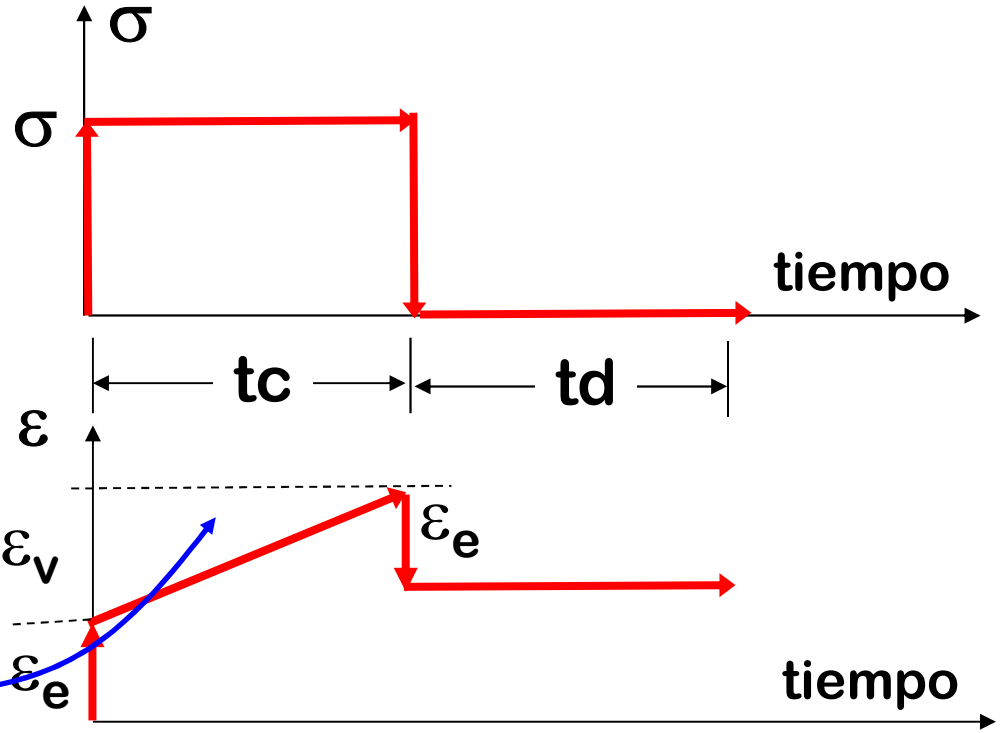
- **Se utilizan para producir pegamentos y pinturas.**
- **Utilizados también para unir metales.**
- **Utilizado como como recubrimientos protectores en objetos tales como tableros electrónicos, estructuras metálicas, etc..**

Comportamientos bajo carga de materiales ideales

La deformación es una función del tiempo

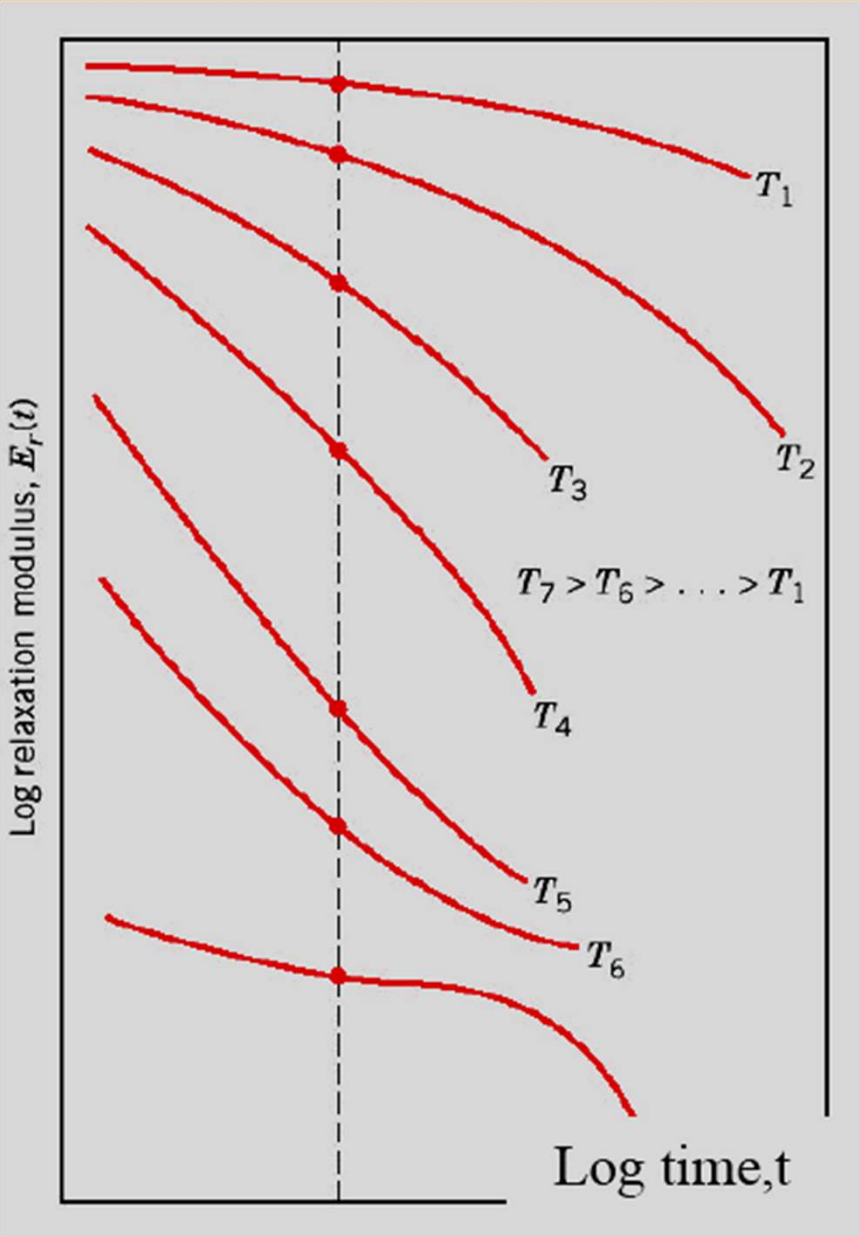


Material viscoso: Bajo la acción de una tensión constante, el material fluye. Al retirar la carga, el material permanece deformado



Material visco-elástico

Variación del módulo en función de t y T



Polímeros en tracción uniaxial

