

The background of the cover is a complex, abstract network of glowing green-yellow circles (nodes) connected by thin, intersecting lines (edges). The nodes vary in size and are distributed across the entire frame, creating a sense of depth and connectivity. The overall color palette is dark, with the bright green-yellow of the network elements providing a strong contrast.

CIENCIA DE LOS POLÍMEROS

FRED W. BILLMEYER, JR.

EDITORIAL REVERTÉ

CIENCIA DE LOS POLÍMEROS

FRED W. BILLMEYER, JR.

Profesor de Química Analítica
Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York



EDITORIAL
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México

Título de la obra original:

Textbook of Polymer Science (2ª edición)

Edición original en lengua inglesa publicada por

Wiley-Interscience, a Division of John Wiley and Sons, Inc., New York

Copyright © by John Wiley & Sons, Inc.

Edición en español:

© Editorial Reverté, S. A., 1975

Edición en papel:

ISBN 978-84-291-7048-1

Edición e-book (PDF):

ISBN 978-84-291-9162-2

Versión española por

Dr. R. Areal Guerra

Profesor Adjunto de Química Orgánica y Química

Textil E. T. S. I. I. Tarrasa

Universidad Politécnica de Barcelona

Revisada por

Dr. Gonzalo Martín Guzmán

Catedrático de Química Física de la Escuela

Superior de Ingenieros Industriales de Barcelona

Propiedad de

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

Loreto, 13-15. Local B

08029 Barcelona. ESPAÑA

Tel: (34) 93 419 33 36

reverte@reverte.com

www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, queda rigurosamente prohibida, salvo excepción prevista en la ley. Asimismo queda prohibida la distribución de ejemplares mediante alquiler o préstamo públicos, la comunicación pública y la transformación de cualquier parte de esta publicación (incluido el diseño de la cubierta) sin la previa autorización de los titulares de la propiedad intelectual y de la Editorial.

Prólogo

"Estimado colega. Abandone la idea de moléculas grandes, ..., no puede existir una cosa tal, como una macromolécula."

*Se dice * que este consejo le fue dado a Hermann Staudinger justamente hace 45 años, después de dedicar una lectura magistral a demostrar la evidencia en favor del concepto de macromolécula. Actualmente, parece casi imposible que esta oposición radical a la idea de la existencia de moléculas polímeras, se haya producido en tiempos relativamente recientes. Ahora aceptamos de cualquier forma, por concesión graciable, no sólo la existencia de las macromoléculas sino también su valor respecto a los alimentos, vestidos, vivienda, transportes, comunicaciones, así como otros muchos aspectos de la tecnología moderna y, en último término, a los menores músculos, tendones, genes y cromosomas que constituyen nuestro cuerpo e intelecto.*

*En el espacio de los años comprendido desde que fue escrita la primera edición del **Textbook of Polymer Science** (1962) ha proliferado la utilización de los polímeros sintéticos, como se ha descrito en el capítulo 7E. No sólo con una producción anual de plásticos (por ejemplo) que se ha incrementado en un 250 % en los últimos ocho años, sino también sobre cifras absolutas que antes del momento actual habían excedido a las de cobre y aluminio, y se espera que sobrepase a la de acero a partir de mediada la década de los años (1980-1990).*

Una consecuencia de este uso amplísimo de los materiales poliméricos es que una fracción substancial, sino la mayor parte de los químicos e ingenieros químicos, por no hablar de aquellos que se dedican a otras disciplinas, están empleados en industrias relacionadas de alguna manera con los polímeros. Esta estimación varía, pero la cantidad raya de una tercera parte a mitad o superior.

La enseñanza en la ciencia de los polímeros no se mantiene paralizada. Con todo, la mayoría de nuestros colegas y universidades en Estados Unidos no poseen cursos en la ciencia de los polímeros, no hay miembros en el staff que realicen investigaciones en esta área, y sólo se mencionan por encima los polímeros en otros cursos. Existen, y es necesario decirlo, algunas excepciones, que se ponen al lado de los esfuerzos aislados de un único miembro del staff de tales centros mayores para la investigación en Polímeros, como los de Case-Western Reserve, las Universidades de Akron y Massachusetts, y Rensselaer, en donde diez o más miembros del staff constituyen un centro, formal o informalmente, de una investigación de polímeros.

Afortunadamente, la falta de formación en la ciencia de los polímeros se va reme-

* Robert Olby, "The Macromolecular Concept and the Origins of Molecular Biology". *J. Chem. Educ.* **47**, 168-174 (1970).

diando poco a poco, pero aún es evidente en muchos lugares. Lo peor es que parece que existe, no por desconocimiento sino por falta de interés. Por ejemplo, en varias ocasiones un estudiante, haciendo un Ph.D. en mi propia institución, ha dicho que había estudiado otras ramas de la química y que conocía vagamente nuestro programa de la ciencia de los polímeros y por favor pedía, ¿si habría alguna manera de que pudiera aprenderlo todo sobre polímeros en el corto tiempo que le quedaba antes de empezar el trabajo?

Quizás podríamos no dar demasiada importancia a unos cuantos ejemplos individuales de este tipo, pero lo peor es advertir que mientras los polímeros son ampliamente usados, como se ha indicado previamente, la mayoría de los cursos básicos no son más que departamentos metalúrgicos a los que se ha rebautizado con los nombres de grupos más amplios de materiales que los metales, tales como cerámicas y polímeros. De nuevo hay excepciones, y no quiero dar la impresión de que siempre se da la misma circunstancia. He visto, sin embargo, un curso de introducción o libro de texto que trata los polímeros de acuerdo con su amplio uso en todo el mundo.

Otra dicotomía que debe mencionarse, la cual espero ser capaz de superar, se pone de manifiesto en la falta de comunicación entre los científicos especializados en polímeros, tal como se enseña actualmente en la universidad o en la industria, y los biólogos o biomédicos, cuyos conceptos sobre las macromoléculas son muy distintos. Muchos de mis colegas parecen compartir mi opinión de que se podrían hacer mayores avances en los próximos años, aplicando la física de los polímeros y la química-física a la Biología.

*Los comentarios anteriores recalcan mi opinión de que la carencia de formación en polímeros existe hoy más que nunca, y debe ser satisfecha enseñándola en diferentes disciplinas y a diferentes niveles. Es obvio que ningún libro puede ser útil para todas las necesidades en este campo, pero espero que en su nueva edición, el **Textbook of Polymer Science**, continuará siendo válido en algunas direcciones. En la revisión he tratado de que continúe siendo útil como material suplementario de lectura en cursos de química tales como química física, química orgánica y análisis instrumental, mientras se han introducido los polímeros en los cursos de química en los lugares apropiados; como lectura suplementaria en otros cursos tales como biología y otras disciplinas relacionadas, y las ciencias afines, cuya popularidad está aumentando día a día; como libro de texto en estudio de polímeros y cursos de ingeniería para estudiantes y para el primer año de graduados; como lectura suplementaria para ampliar los conocimientos del estudiante de cursos avanzados de polímeros que esté usando textos apropiadamente especializados; como continuación de la educación en el nivel de postgraduado, en universidades, pero, particularmente, en la industria; y como referencia y guía para la bibliografía para científicos e ingenieros que están trabajando en polímeros.*

*Así como el uso de los polímeros ha aumentado mucho en la pasada década, lo mismo ha ocurrido en su bibliografía. En publicaciones más importantes en este campo, el **Journal of Polymer Science**, se ha dividido en varias secciones plenamente independientes. Han aparecido nuevas publicaciones, algunas bajo el patrocinio de alguna*

sociedad nacional, este es el caso de **Macromolecules**, patrocinada por la American Chemical Society; otras como iniciativas comerciales. Están apareciendo artículos sobre polímeros, e incluso secciones, en otras publicaciones nuevas o ya existentes. **POST-J**, descrita anteriormente, publica 500 ejemplares de artículos sobre polímeros. Han aparecido publicaciones dedicadas únicamente a polímeros. **POST-U**, **Polymer Science** y **Technologie Science**, y **POST-P** (que trata de patentes), se publican bimensualmente, con una tirada de 500-700 ejemplares a mediados de 1970, por el Chemical Abstracts Service y la American Chemical Society. Existen otros servicios parecidos patrocinados por universidades o como iniciativas comerciales.

En estos últimos años no sólo ha aumentado el número de libros generales y especializados en polímeros, sino que también han aparecido valiosas recopilaciones. Entre ellas se destacan la **Encyclopedia of Polymer Science and Technology** y el **Modern Plastics Encyclopedia**, a ambas se hace referencia en este libro.

Uno de los resultados de la aparición de tantos libros y enciclopedias especializadas, es que un libro de texto ya no necesita citas de literatura original en detalle, realmente sería imposible hacerlo. Sin embargo, donde me ha sido posible he dado referencias limitadas a libros y recopilaciones especializadas, creyendo que la mayoría de ellos pueden encontrarse fácilmente como literatura original y, a su vez, pueden abarcar el tema más completamente de lo que es posible hacerlo en este volumen. Las excepciones, aparte de algunas referencias claras por su valor histórico, están en los campos en que todavía no se ha alcanzado una especialización adecuada. El lector reconocerá estos campos por la extensión y el contenido de la bibliografía al final de cada capítulo.

Revisando el **Textbook of Polymer Science** he llegado a la conclusión de que actualmente están bien establecidos algunos principios básicos sobre polímeros. Un ejemplo son las cinéticas de condensación y polimerización por adición de radicales libres. En tales campos el lector encontrará sólo pequeñas diferencias de edición de 1962. En los otros lugares la revisión es más extensa. He añadido mucha materia nueva principalmente en los campos que están en rápido desarrollo y para mantener el volumen y el precio del libro, he tenido que contrarrestarlo omitiendo una cantidad equivalente de materia que ya no es representativa de nuestro conocimiento actual, o que era de menor valor, o sólo de interés histórico.

El arreglo actual del contenido ha experimentado pequeños cambios. Los capítulos 1 al 4 comprenden ahora la primera parte, que trata de conceptos de introducción y de la caracterización de las macromoléculas. Adiciones importantes en esta sección incluyen discusiones sobre los parámetros de solubilidad, teoría del volumen libre de la termodinámica de los polímeros en disolución, la cromatografía de tamices moleculares, osmometría en fase vapor, y observación con el microscopio electrónico, con una extensa revisión de otras secciones diferentes.

La segunda parte (capítulos 5 al 7) trata de la estructura y propiedades de los polímeros, incluye una considerable revisión de parte del capítulo 5, en que algunos de los conceptos referentes a las propiedades cristalinas en polímeros, que eran nuevos en

1962, se han modificado al aumentar nuestros conocimientos sobre este tema. El capítulo 7 ha sido revisado en orden a la presentación, añadiendo considerable materia.

El formato y contenido de la tercera parte, que concierne a la cinética de la polimerización, ha sido revisado, principalmente, para citar nuevos avances y nuevas referencias. El capítulo 10 es una excepción, trata de la polimerización iónica y de coordinación, en cuyo campo varios conceptos que eran nuevos en 1962 han alcanzado ahora un mayor grado de claridad y aceptación.

En la primera edición, los capítulos de la cuarta parte describen la polimerización, estructura, propiedades, fabricación y aplicación de importantes polímeros comerciales, incluyendo los usados como plásticos, fibras y elastómeros. El lector, comparando los títulos de los capítulos antes y ahora, encontrará que se han hecho considerables cambios y que también ha sido revisado el contenido. En particular, hay nuevas secciones en el capítulo 15 sobre heterocadenas aromáticas, heterociclos y polímeros inorgánicos.

La quinta parte trata de la producción de polímeros, y ha sido revisada principalmente añadiéndole nuevas referencias.

La quinta parte trata, principalmente, de la producción de polímeros, y ha sido revisada añadiéndole nuevas referencias.

Espero por los lectores, cuyos amables comentarios a la primera edición me han proporcionado un gran placer, continuar creyendo útil esta revisión.

FRED W. BILLMEYER, JR.
Troy, Nueva York

Agradecimientos

A la asistencia de algunos de mis colegas, en Rensselaer, en la industria, y editores y colaboradores, que ha sido lo más valioso en esta revisión. Doy las gracias especialmente al profesor Sonja Krause por la ayuda de sus sugerencias, al doctor Norbert Bikales y autores de los artículos no publicados para la *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* por dejarme los manuscritos a mi disposición de una forma incondicional, y a la MacGraw-Hill Book Company por suministrarme una copia del *Modern Plastics Encyclopedia*.

El manuscrito ha sido realizado por Patricia D'Angelo y el índice ha sido confeccionado en parte por Eleanor Ann Billmeyer.

Mis investigaciones actualmente se llevan a cabo en Rensselaer Materials Research Center, con una ayuda financiada por la National Aeronautics and Space Administration.

Estoy muy agradecido por la indulgencia de mis estudiantes graduados, y particularmente de mi mujer Annette y nuestros hijos, para los cuales este empeño ha proporcionado muchas horas infructuosas frente a labores más importantes y placenteras hacia ellos.

FRED W. BILLMEYER, JR.
Troy, Nueva York

Índice analítico

PARTE I. CADENA DE POLÍMEROS Y SUS CARACTERÍSTICAS

Capítulo 1. La ciencia de las macromoléculas 3

- A. Conceptos básicos de la ciencia de los polímeros 3
- B. Historia de la ciencia macromolecular 10
- C. Fuerzas moleculares y enlaces químicos en los polímeros 14

Capítulo 2. Disolución de polímeros 23

- A. Criterios de solubilidad para los polímeros 23
- B. Conformaciones de las cadenas de los polímeros disueltos 26
- C. Termodinámica de las disoluciones de polímeros 32
- D. Separación de fases en las disoluciones de polímeros 40
- E. Fraccionamiento de polímeros por solubilidad 48
- F. Cromatografía de permeabilidad en gel 53

Capítulo 3. Medida del peso y tamaño molecular 63

- A. Análisis de grupos terminales 63
- B. Medida de propiedades coligativas 64
- C. Dispersión de luz 76
- D. Viscosidad de disoluciones y tamaño molecular 85
- E. Ultracentrifugación 91
- F. Polielectrólitos 96

Capítulo 4. Análisis y ensayos de polímeros 107

- A. Química analítica de polímeros 107
- B. Espectroscopia infrarroja 108
- C. Análisis por difracción de rayos X 113
- D. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear y de spin electrónico 116

- E. Análisis térmico 122
- F. Microscopía 126
- G. Ensayos físicos 129

PARTE II. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL VOLUMEN DE LOS POLÍMEROS

Capítulo 5. Morfología y orden en los polímeros cristalinos 143

- A. Configuración de las cadenas de los polímeros 143
- B. Estructuras cristalinas de los polímeros 148
- C. Morfología de los cristales aislados de polímero 156
- D. Estructura de los polímeros cristalizados a partir del fundido 161
- E. Procesos de cristalización 167
- F. Orientación y estirado 177

Capítulo 6. Reología y propiedades mecánicas de los polímeros 187

- A. Flujo viscoso 187
- B. Teoría cinética de la elasticidad del caucho 193
- C. Viscoelasticidad 201
- D. El estado vítreo y la transición vítrea 210
- E. Propiedades mecánicas de los polímeros cristalinos 214

Capítulo 7. Estructura y propiedades físicas de los polímeros 223

- A. El punto de fusión cristalino 224
- B. La transición vítrea 231
- C. Propiedades que implican grandes deformaciones 234
- D. Propiedades que implican deformaciones pequeñas 237
- E. Propiedades requeridas y utilización de los polímeros 244

PARTE III. POLIMERIZACIÓN

Capítulo 8. Polimerización por reacción en etapas (condensación) 259

- A. Clasificación de polímeros y de mecanismos de polimerización 259
- B. Química de la polimerización por etapas 261
- C. Cinética y estadística de la polimerización lineal por etapas 268
- D. Polimerización por etapas polifuncionales 276

Capítulo 9. Polimerización radical en cadena (adición) 285

- A. Química de la polimerización vinílica 285
- B. Métodos de laboratorio en la polimerización vinílica 292
- C. Cinética en estado estacionario de la polimerización radical vinílica 294

- D. Velocidades absolutas de reacción 303
- E. Peso molecular y su distribución 307
- F. Termoquímica de la polimerización en cadena 310

Capítulo 10. Polimerización en cadena iónica y de coordinación (adición) 317

- A. Química de la polimerización en cadena no radical 317
- B. Polimerización catiónica 319
- C. Polimerización aniónica 322
- D. Polimerización por coordinación 325
- E. Polimerización por apertura de anillos 330

Capítulo 11. Copolimerización 335

- A. Cinética de la copolimerización 335
- B. Composición de los copolímeros 344
- C. Química de la copolimerización 348
- D. Copolímeros de bloque y de injerto 357

Capítulo 12. Condiciones de polimerización y reacción de los polímeros 361

- A. Polimerización en sistemas homogéneos 361
- B. Polimerización en sistemas heterogéneos 363
- C. Polimerización de dienos y divinilos 370
- D. Reacciones químicas de los polímeros 374
- E. Degradación de los polímeros 375
- F. Química de la radiación de los polímeros 378

PARTE IV. PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS COMERCIALES

Capítulo 13. Plásticos y elastómeros hidrocarbonados 385

- A. Polietileno (ramificado) de baja densidad 385
- B. Polietileno (lineal) de alta densidad 391
- C. Polipropileno 392
- D. Otros polímeros de olefinas 394
- E. El caucho natural y otros poliisoprenos 396
- F. Cauchos derivados del butadieno 399
- G. Otros elastómeros sintéticos 403

Capítulo 14. Otros polímeros de cadena carbonada 409

- A. El poliestireno y los polímeros con él relacionados 409
- B. Polímeros acrílicos 414
- C. Los poliésteres de vinilo y polímeros derivados 419

- D. Polímeros que contienen cloro 424
- E. Polímeros fluorocarbonados totalmente fluorados 427
- F. Otros polímeros que contienen cloro 431

Capítulo 15. Termoplásticos de heterocadena 437

- A. Las poliamidas 437
- B. Otros termoplásticos de heterocadena no cíclicos 441
- C. Polímeros celulósicos 447
- D. Termoplásticos de heterocadena aromática 456
- E. Polímeros heterocíclicos, en escalera e inorgánicos 461

Capítulo 16. Resinas termoestables 471

- A. Resinas fenólicas 471
- B. Amino resinas 475
- C. Resinas de poliésteres insaturadas 478
- D. Resinas epoxi 481
- E. Espumas de uretano 483
- F. Polímeros de silicona 484
- G. Resinas termoestables diversas 487

PARTE IV. PROCESADO DE POLÍMEROS

Capítulo 17. Tecnología de plásticos. 493

- A. Moldeo 493
- B. Otros métodos de procesado 496
- C. Rellenos, plastificantes y otros aditivos 501
- D. Tablas de propiedades de los plásticos 505

Capítulo 18. Tecnología de las fibras 515

- A. Propiedades textiles y de los tejidos 516
- B. Hilado 520
- C. Postratamientos de las fibras 527
- D. Tabla de propiedades de las fibras 532

Capítulo 19. Tecnología de los elastómeros 535

- A. Composición y propiedades de los elastómeros 535
- B. Vulcanización 540
- C. Refuerzo 546
- D. Tabla de propiedades de los elastómeros 549

Apéndices

- I. Lista de símbolos 553
- II. Tabla de constantes físicas 565

Índice de autores 567

Índice alfabético 581

I

Cadenas de polímeros y sus características

I

La ciencia de las macromoléculas

A. Conceptos básicos de la ciencia de los polímeros

Hace más de medio siglo, Wilhelm Ostwald (1914) * inventó la frase “el país de desdenadas dimensiones” para describir el intervalo de tamaños entre el molecular y el macroscópico en que se presentan la mayoría de las partículas coloidales. La expresión “desdenadas dimensiones” podría haberse aplicado con igual fortuna al mundo de las moléculas polímeras, los compuestos de alto peso molecular que son tan importantes para el hombre y su moderna tecnología. Hacia los años 1930, fue cuando la ciencia de los altos polímeros comenzó a surgir, y el gran desarrollo de la tecnología de estos materiales vino aún más tarde. A pesar de ello, hoy día las dimensiones industriales de los polímeros no son ya desdenadas, pues las industrias relacionadas con materiales poliméricos emplean a más de la mitad del total de químicos e ingenieros químicos estadounidenses.

La ciencia de las macromoléculas se divide en materiales biológicos y no biológicos, ambos son de gran importancia. Los polímeros biológicos forman la base misma de la vida y de la inteligencia, y proporcionan gran parte del alimento del que vive el hombre. Este libro, sin embargo, trata de la química, física y tecnología de los polímeros no biológicos. Estos son primordialmente los materiales sintéticos utilizados para los plásticos, fibras y elastómeros, pero se incluyen algunos polímeros naturales tales como el caucho, la lana y la celulosa. Hoy en día estas sustancias son verdaderamente indispensables a la Humanidad, siendo esenciales para su vestido, habitación, transporte y comunicación, así como para las comodidades de la vida moderna.

Un *polímero* es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, de forma semejante a como una cadena la forman sus eslabones. En otros casos las cadenas son *ramificadas* o interconectadas formando *retículos tridimensionales*. La *unidad repetitiva* del polímero es usualmente equivalente o casi equivalente al *monómero*, o material de partida del que se forma el polímero. Así (tabla 1-1) la unidad repetitiva del poli(cloruro de vinilo) es $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$; su monómero es el cloruro de vinilo, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$.

La longitud de la cadena del polímero viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena. Este se llama *grado de polimerización* (DP). El peso molecular

* Los nombres o años entre paréntesis se refieren a los artículos de la bibliografía al final del capítulo.

del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización. Utilizando el poli(cloruro de vinilo) como ejemplo, un polímero de grado de polimerización 1000 tiene un peso molecular de $63 \times 1\,000 = 63\,000$. La mayoría de los altos polímeros útiles para plásticos, cauchos o fibras, tienen pesos moleculares entre 10 000 y 1 000 000.

Al contrario de muchos productos cuya estructura y reacciones eran bien conocidas antes de su aplicación industrial, algunos polímeros se produjeron en escala industrial mucho antes de que su química o física fuera estudiada. El empirismo en las recetas, procesos y pruebas de control era cosa habitual.

El estudio de las propiedades de los polímeros comenzó gradualmente. Casi todos ellos fueron al comienzo llamados anómalos, pues tenían propiedades muy diferentes de las de los compuestos de bajo peso molecular. Pronto se cayó en cuenta, sin embargo, de que las moléculas de los polímeros son muchas veces mayores que las de las sustancias ordinarias. Se demostró que las supuestas propiedades anómalas de los polímeros eran normales para tales materiales, al ser incluidas las consecuencias de su tamaño en los tratamientos teóricos de sus propiedades.

Los enlaces químicos primarios a lo largo de las cadenas de polímeros se satisfacen por completo. Las únicas fuerzas entre moléculas son fuerzas de enlace secundarias de

Tabla 1-1. Algunos altos polímeros lineales, sus monómeros y sus unidades repetitivas.

Polímero	Monómero	Unidad repetitiva
Polietileno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
Poli(cloruro de vinilo)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$-\text{CH}_2\text{CHCl}-$
Poliisobutileno	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Poliestireno*	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Policaprolactama (nylon 6)	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$
Poliisopreno (caucho natural)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$

* Por convención el símbolo  se utiliza a todo lo largo del libro para representar el anillo bencénico, habiéndose omitido los dobles enlaces.

atracción, que son débiles en relación con las fuerzas de enlace primarias. El alto peso molecular de los polímeros permite que estas fuerzas crezcan lo bastante para impartir a las sustancias excelente resistencia, estabilidad dimensional y otras propiedades mecánicas.

Procesos de polimerización. Los procesos de polimerización fueron divididos por Flory (1953) y Carothers (Mark 1940) en dos grupos conocidos como polimerización de *condensación* y de *adición* o, en una terminología más precisa (cap.8A), polimerización de *reacción por etapas* y de *reacción en cadena*.

La *polimerización de condensación* o de *reacción por etapas* es por completo análoga a la condensación en los compuestos de bajo peso molecular. En la formación del polímero la condensación tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la posible eliminación de una molécula pequeña como el agua. La reacción continúa hasta que casi la totalidad de uno de los reactivos ha sido utilizada; se establece un equilibrio que puede desplazarse a voluntad a altas temperaturas controlando las cantidades de los reactivos y los productos.

La *polimerización de adición* o de *reacción en cadena* implica reacciones en cadena en las que el portador de la cadena puede ser un ion o una sustancia con un electrón desapareado llamado *radical libre*. Un radical libre se forma usualmente por la descomposición de un material relativamente inestable llamado *iniciador*. El radical libre es capaz de reaccionar para abrir el doble enlace de un monómero de vinilo y adicionarse a él, quedando un electrón desapareado. En un tiempo muy breve (comúnmente algunos segundos o menos) muchos más monómeros se suman sucesivamente a la cadena que crece. Finalmente, dos radicales libres reaccionan aniquilando recíprocamente su actividad de crecimiento y formando una o más moléculas de polímero.

Con algunas excepciones, los polímeros formados por reacciones en cadena contienen solamente átomos de carbono en la cadena principal (*polímeros de homocadena*), mientras que los polímeros obtenidos por reacciones escalonadas pueden tener otros átomos, cuyo origen está en los grupos funcionales del monómero, como parte de la cadena (*polímeros de heterocadena*).

El peso molecular y su distribución. Tanto en los polímeros de cadena como en los escalonados la longitud de la cadena es determinada por sucesos puramente aleatorios. En las reacciones por etapas, la longitud de cadena es determinada por la disponibilidad local de grupos reactivos en los extremos de las cadenas en crecimiento. En la polimerización de radicales, la longitud de la cadena es determinada por el tiempo durante el cual la cadena crece antes de difundirse hacia un segundo radical libre y que ambos reaccionen.

En cualquier caso, el producto polimérico contiene moléculas que poseen longitudes de cadena muy diferentes. Para algunos tipos de polimerización la *distribución* de pesos moleculares resultante puede calcularse estadísticamente. Puede ilustrarse representando el peso de polímero de un tamaño dado frente a la longitud de la cadena o peso molecular (fig. 1-1).

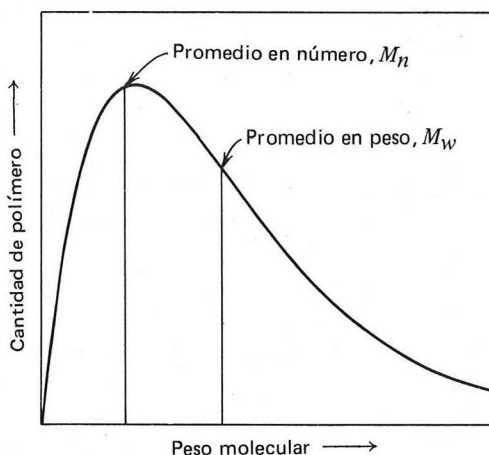


Fig. 1-1. Distribución de los pesos moleculares en un polímero típico.

Dado que existe una distribución de pesos moleculares en cualquier muestra finita de polímero, la medición experimental del peso molecular puede dar sólo un valor medio. Diferentes valores medios son importantes. Por ejemplo, algunos métodos de medición del peso molecular cuentan en efecto el número de moléculas de una masa conocida de material. Por medio del conocimiento del número de Avogadro esta información conduce al peso molecular medio en número $\bar{M}_n$ de la muestra. Para los polímeros típicos, el promedio en número queda cerca del máximo de la curva de distribución ponderal, o peso molecular más probable.

En otros experimentos tales como la dispersión de la luz, la contribución de una molécula al efecto observado es una función de su masa. Las moléculas pesadas se ven favorecidas en el proceso de promediar; resulta un *peso molecular medio en peso* $\bar{M}_w$. $\bar{M}_w$ es igual o mayor que $\bar{M}_n$. La relación $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ se utiliza algunas veces para medir la amplitud de la distribución de pesos moleculares. Los valores de $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ para polímeros típicos van de 1,5-2,0 a 20-50.

Los pesos moleculares medios que se muestran en la figura 1-1 se definen matemáticamente en el capítulo 3.

Polímeros ramificados y reticulados. Por contraste con las moléculas de cadena lineal de las que hemos tratado hasta aquí, algunos polímeros tienen cadenas ramificadas, con frecuencia como resultado de reacciones laterales durante la polimerización (fig. 1-2a). El término *ramificación* significa que las moléculas individuales son todavía discretas; quedan aún otros casos en los que se forman *estructuras de enlaces cruzados o reticulares* (fig. 1-2b), como en la utilización de monómeros que contienen más de dos grupos reactivos en la polimerización por etapas. Si, v. g., se sustituye por glicerol el etilenglicol

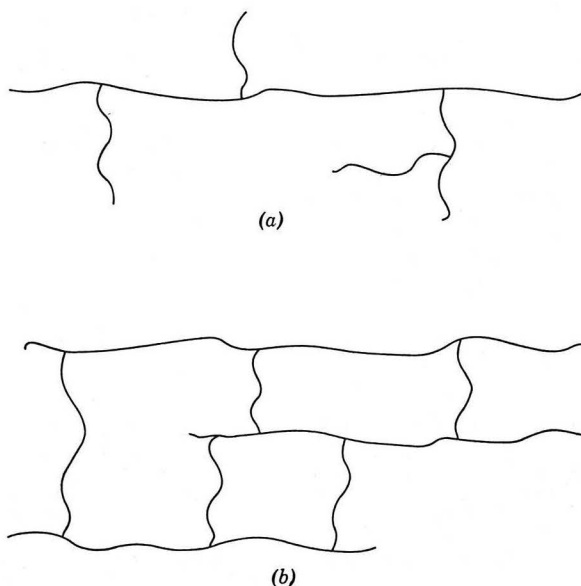


Fig. 1-2. Representación esquemática de polímeros ramificados (a) y reticulados (b).

en la reacción con un ácido dibásico, resulta un polímero reticulado tridimensional. En los últimos años se han sintetizado una variedad de estructuras ramificadas de polímeros, algunas con extraordinarias propiedades a elevadas temperaturas (cap. 15, fig. 1-3).

En la práctica comercial pueden tener lugar reacciones de reticulación durante la fabricación de artículos hechos con resinas *termoestables*. La estructura reticular que se extiende a través del artículo final es estable al calor y no puede hacerse fluir o fundir. Por contraste, la mayoría de los polímeros lineales pueden ablandarse y hacer que tomen nuevas formas por la aplicación de calor y presión. Se dice que son *termoplásticos*.

La textura de los polímeros. La ordenación geométrica de los átomos en una cadena de un polímero puede dividirse convenientemente en dos categorías:

a) Ordenaciones fijadas por los enlaces químicos de la molécula, tales como los isómeros *cis* y *trans*, o las formas *d*- y *l*-. A todo lo largo del libro tales ordenaciones se describen como *configuraciones*. La configuración de la cadena de un polímero no puede ser alterada a menos que se rompan y reordenen los enlaces químicos.

b) Ordenaciones que surgen por rotación alrededor de enlaces simples. Estas ordenaciones, incluidas las múltiples formas que la cadena del polímero puede tener en solución, se describen como *conformaciones*.

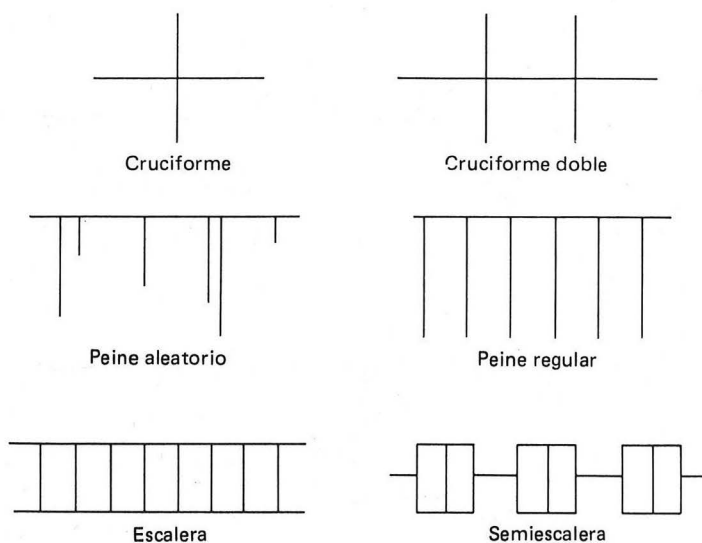


Fig. 1-3. Algunos modelos de estructuras posibles para polímeros ramificados (Tawn 1969).

En solución diluida, donde la cadena de polímero está rodeada por moléculas pequeñas, o en fusión, donde está en un medio de cadenas similares, la molécula de polímero está en continuo movimiento debido a su energía térmica, tomando muchas *conformaciones* diferentes en rápida sucesión. Al enfriar un polímero fundido, o al restringir este movimiento molecular tan característico de los polímeros por la introducción de fuertes fuerzas entre las cadenas, la naturaleza de la muestra de polímero cambia sistemáticamente adoptando formas que son importantes para determinar sus propiedades físicas y sus utilizaciones finales (fig. 1-4).

En estado de fusión, las cadenas de polímero se mueven libremente, aunque a veces, con enorme viscosidad, resbalan unas sobre otras si se aplica una fuerza. Este es el principio utilizado en la fabricación de la mayoría de los artículos poliméricos, y es el ejemplo capital de la plasticidad, de la que el propio nombre de plásticos deriva. Si la característica de flujo irreversible del estado fundido es inhibida por la introducción de una tenue red de enlaces químicos primarios cruzados en el proceso comúnmente llamado *vulcanización* (cap. 19), pero sin que sea restringida la libertad de movimiento local de las cadenas de polímero, el producto muestra las propiedades elásticas que asociamos con los cauchos típicos. Si, sin embargo, las fuerzas entre cadenas resultan de enlaces secundarios tales como la interacción de grupos polares en lugar de enlaces químicos primarios, la goma no es de alta elasticidad, pero tiene propiedades de flaccidez y flexibilidad: un ejemplo familiar es la película de vinilo ampliamente usada sola o en tejidos recubiertos.

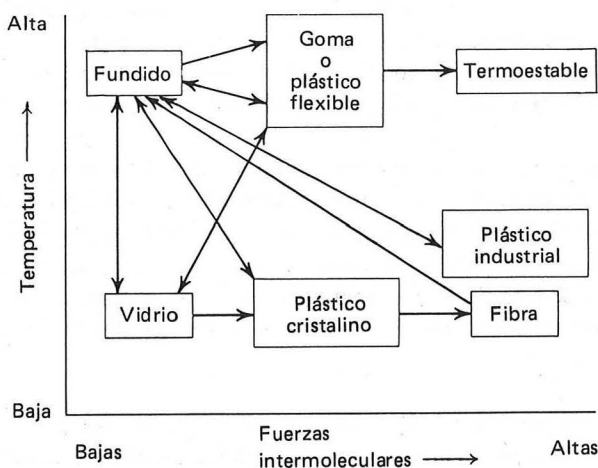


Fig. 1-4. La interrelación de los estados de polímeros en masa. Las flechas indican las direcciones en las que los cambios de un estado a otro pueden tener lugar (Billmeyer 1969).

Las fuerzas de enlace secundarias son capaces de formarse y romperse reversiblemente al cambiar la temperatura; como indican las flechas de la figura 1-4.

La continuación del entrecruzamiento de enlaces primarios en la fase de postpolimerización de la vulcanización convierte al caucho en caucho endurecido o ebonita, en tanto que el entrecruzamiento simultáneo con la polimerización produce una amplia variedad de materiales termoestables. Ejemplos corrientes son las familias del fenol-formaldehído y del amino-formaldehído, extensamente utilizadas como plásticos.

Al descender la temperatura de un polímero fundido o goma, se alcanza un punto conocido como la *temperatura de transición vítrea* en el que los materiales poliméricos sufren un marcado cambio de propiedades asociado con el virtual cese del movimiento molecular a escala local. Para que un segmento de una cadena de polímero se mueva con respecto a otro se requiere energía térmica; si la temperatura es lo bastante baja, no están disponibles las cantidades de energía requerida. Por debajo de sus temperaturas de transición vítrea, los polímeros tienen muchas de las propiedades asociadas con los vidrios inorgánicos ordinarios, incluida la dureza, rigidez, fragilidad y transparencia.

Además de sufrir una transición vítrea al descender la temperatura, algunos polímeros pueden *cristalizar* a temperaturas por debajo de las designadas como sus puntos de fusión cristalino. No todos los polímeros son capaces de cristalizar; simplificando un tanto, los requisitos para la cristalización en un polímero son: que tenga una estructura geoméricamente regular, o bien que cualesquiera átomos o grupos substituyentes en la espina dorsal de la cadena sean lo bastante pequeños para que, si están irregularmente espaciados, puedan todavía encajar dentro de una estructura ordenada en virtud de su pequeño tamaño (véase cap. 5).

Las propiedades de los polímeros cristalinos son muy apreciadas. Los polímeros cristalinos son fuertes, duros, rígidos y generalmente más resistentes a los disolventes y agentes químicos que sus correspondientes no cristalinos. Ulteriores mejoras en estas propiedades deseables pueden lograrse por lo menos de dos maneras:

Primero, incrementando las fuerzas intermoleculares por medio de la selección de polímeros altamente polares, y utilizando cadenas de polímero inherentemente rígidas, cuyos puntos de fusión cristalinos pueden elevarse de modo que las propiedades mecánicas asociadas a la cristalinidad se conserven hasta temperaturas bastante altas. En el momento presente se está haciendo un gran esfuerzo de investigación en esta dirección, que conduzca a plásticos capaces de competir con los metales y cerámicas en las aplicaciones industriales (caps. 7 y 15).

Segundo, las propiedades de los polímeros cristalinos pueden mejorarse en los materiales en forma de fibra por el proceso de orientación o estirado. El resultado es la mayor resistencia, rigidez y estabilidad dimensional asociadas con las fibras sintéticas (cap. 18).

REFERENCIAS GENERALES

Mark 1940; Flory 1953, Caps. II-1, II-2; Mark 1966; Margerinson 1967.

B. Historia de la ciencia macromolecular

Primeras investigaciones

Polímeros naturales. Los polímeros naturales han sido utilizados desde los tiempos remotos. Desde su comienzo el hombre ha dependido de la materia vegetal y animal para su sustento, protección, calefacción y otras necesidades y deseos. Las resinas y gomas naturales han sido usadas desde hace miles de años. El asfalto era utilizado en los tiempos prebíblicos; el ámbar era conocido de los antiguos griegos; y el mastique de goma era usado por los romanos.

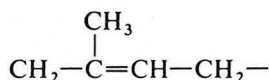
Hace aproximadamente un siglo fueron reconocidas las singulares propiedades de los polímeros naturales. El término *coloidal* se propuso para distinguir a los polímeros como una clase aparte de los materiales que podían ser obtenidos en forma cristalina. El concepto fue posteriormente ampliado al de "estado coloidal de la materia", que era considerado similar a los estados gaseoso, líquido y sólido. Aunque útil para describir muchas sustancias coloidales, tales como los soles de oro y las soluciones de jabón, el concepto de un estado coloidal de la materia alcanzable reversiblemente carece de validez.

La hipótesis de que los materiales coloidales son de peso molecular muy alto es

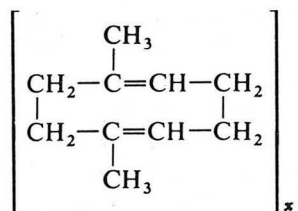
también bastante antigua, pero con anterioridad a los trabajos de Raoult y van't Hoff en los años 1880, no existían métodos adecuados para la estimación de los pesos moleculares. Cuando se dispuso de métodos experimentales, se obtuvieron pesos moleculares que iban de 10 000 a 40 000 para sustancias tales como el caucho, el almidón y el nitrato de celulosa. La existencia de grandes moléculas implicada por estas mediciones no fue aceptada por los químicos del tiempo por dos razones.

Primera, las verdaderas macromoléculas no eran distinguidas de otras sustancias coloidales que podían ser obtenidas también en forma no coloidal. Cuando un material de estructura bien conocida se observaba en el estado coloidal, su aparente alto peso molecular era considerado erróneo. De este modo se dio por sentado que la ley de Raoult de las disoluciones no se aplicaba a ningún material en el estado coloidal. Segunda, con frecuencia se recurría a complejos de coordinación y a la asociación de moléculas para explicar las estructuras poliméricas en términos de agregados físicos de pequeñas moléculas.

Por ejemplo, la fórmula empírica C_5H_8 para el caucho se descubrió ya en 1826, y el isopreno se obtuvo por destilación destructiva del polímero en 1860. La presencia de la unidad repetitiva



fue demostrada en los primeros años del siglo veinte. En aquellos tiempos se creía que el caucho consistía en breves secuencias de esta unidad ordenadas bien en cadenas o en estructuras cíclicas. Dificultades obvias referentes a los grupos terminales, que no podían encontrarse químicamente, favorecían las estructuras de anillo, que condujo al concepto de que la molécula de caucho era un anillo como el dimetilciclooctadieno. Se consideraba que un gran número de éstos eran mantenidos juntos por "asociación" para dar el material coloidal:



Polímeros sintéticos. En la búsqueda de compuestos puros en grandes rendimientos por los primeros químicos, fueron descubiertas muchas sustancias poliméricas y rápidamente descartadas como aceites, alquitranes o residuos no destilables. Algunos de estos materiales, sin embargo despertaron interés. El poli(etilen glicol) se preparó hacia 1860; los polímeros individuales con grados de polimerización hasta 6 fueron aislados y sus estruc-

turas correctamente asignadas. fue comprendido el concepto de estructura que se extiende hasta pesos moleculares muy altos por condensación continuada.

En las décadas siguientes se prepararon otros polímeros de condensación. Al ganar en popularidad las teorías de agregación molecular, a estos productos se les asignó con frecuencia estructuras que comprendían pequeños anillos mantenidos juntos por fuerzas de enlace secundarias.

También se descubrieron algunos polímeros de vinilo. El estireno fue polimerizado ya en 1839, el isopreno en 1879, y el ácido metacrílico en 1880. Una vez más se les asignaron estructuras cíclicas mantenidas unidas por "valencias parciales".

El nacimiento de la ciencia de los polímeros

Aceptación de la existencia de macromoléculas. La aceptación de la hipótesis macromolecular llegó en los años 1920, en gran parte por los esfuerzos de Staudinger (1920), quien recibió el Premio Nobel en 1953 por ser pionero en la defensa de este punto de vista. Propuso fórmulas de cadenas largas para el poliestireno, el caucho y el polioximetileno. Sus extensivas investigaciones de estos últimos polímeros no dejaron duda alguna sobre su estructura de cadena larga. Mediciones más cuidadosas de los pesos moleculares confirmaron las conclusiones de Staudinger, al igual que los estudios con rayos X, que mostraban las estructuras de la celulosa y otros polímeros compatibles con las fórmulas de cadena. La notable serie de investigaciones de Carothers (1929, 1931) proporcionó pruebas cuantitativas verificadoras de la teoría macromolecular.

El problema de los grupos terminales. Uno de los problemas que impedía la aceptación de la teoría macromolecular fue el problema de los grupos terminales de las moléculas de cadena larga. Dado que el grado de polimerización de un polímero típico es por lo menos de varios centenares, los métodos químicos para detectar los grupos terminales no tuvieron éxito al principio. Staudinger (1925) sugirió que no eran necesarios grupos terminales para saturar las valencias terminales de las cadenas largas; se las consideraba no reactivas debido al tamaño de las moléculas. Se formuló también la hipótesis de estructuras de grandes anillos (Staudinger 1928), y este concepto fue popular durante muchos años. No quedó claro que los extremos de las cadenas largas consisten en estructuras normales, de valencia satisfecha, hasta que Flory (1937) elucidó el mecanismo de la polimerización por reacción en cadena. La presencia y naturaleza de los grupos terminales ha sido desde entonces investigada con detalle por métodos químicos (Price 1942, Joyce 1948, Bevington 1954).

El peso molecular y su distribución. Staudinger (1928) estuvo entre los primeros que reconocieron el gran tamaño de las moléculas de polímero, y en utilizar la dependencia con el peso molecular de una propiedad física, tal como la viscosidad de las soluciones diluidas (Staudinger 1930), para determinar los pesos moleculares de los polímeros. Com-

prendió también claramente que los polímeros sintéticos son polidispersos (Staudinger 1928). Unos años más tarde, Lansing (1935) distinguió inequívocamente los varios pesos moleculares obtenibles experimentalmente.

Configuraciones de los átomos de las cadenas de los polímeros. El nombre de Staudinger está también asociado a los primeros estudios (1935) de la configuración de los átomos de las cadenas de los polímeros. Mostró que los grupos fenilo del poliestireno están unidos a átomos de carbono alternantes de la cadena. Esta configuración regular de cabeza a cola ha sido establecida desde entonces para la mayoría de los polímeros de vinilo. El mecanismo para producir ramificaciones en polímeros de vinilo normalmente lineales fue introducido por Flory (1937), pero tales ramificaciones quedaron sin identificar y caracterizar adecuadamente durante otra década (véase cap. 3D). Natta (1955a,b) reconoció por vez primera la presencia de una regularidad estéreo-específica en los polímeros de vinilo.

Primeros desarrollos industriales

Caucho. La industria moderna de los plásticos comenzó con la utilización del caucho natural para gomas de borrar y en tejidos engomados unos años antes del descubrimiento de la vulcanización por Goodyear en 1839. En la década siguiente surgió tanto en Inglaterra como en Estados Unidos la industria del caucho. En 1951 el caucho endurecido o ebonita fue patentado y comercializado.

Derivados de la celulosa. El nitrato de celulosa o nitrocelulosa, descubierto en 1838, fue comercializado con éxito por Hyatt en 1870. Su producto, celuloide, nitrato de celulosa plastificado con alcanfor, podía conformarse en una gran variedad de productos útiles por la aplicación de calor y presión. La nitrocelulosa encontró aplicación en la manufacturación de explosivos, películas fotográficas, fibras sintéticas (seda Chardonnet), barnices para aeroplanos, lacas para automóviles y vidrios de seguridad para automóviles. La nitrocelulosa ha sido, a su vez, sustituida en todas estas aplicaciones por otros polímeros más adecuados y estables.

El acetato de celulosa, descubierto en 1865, no fue utilizado comercialmente durante varias décadas por la baja solubilidad y falta de capacidad de tinte de los primeros productos de triacetato de celulosa. En los primeros años del siglo XX, la fabricación de compuestos no tan altamente sustituidos y más fácilmente solubles abrió el camino al desarrollo comercial de las fibras de rayón acetato y de los plásticos de acetato de celulosa.

Posteriormente, se desarrollaron procesos por los que la celulosa misma podía ser disuelta y reprecipitada por tratamiento químico. Estos procesos llevaron a la producción de la fibra de rayón viscosa y de película de celofán.

Polímeros sintéticos. El más antiguo de los plásticos puramente sintéticos es la familia de las resinas de fenol-formaldehído, de las que la bakelita de Baekeland fue el primer

producto comercial. La producción en pequeña escala de resina y barnices fenólicos comenzó en 1907.

El primer uso comercial del estireno fue en cauchos sintéticos hechos por copolimerización con dienos en 1900. El poliestireno se produjo comercialmente en Alemania hacia 1930 y con éxito en los Estados Unidos en 1937. La producción en gran escala de resinas de cloruro-acetato de vinilo comenzó también en 1920.

Así pues, el último cuarto de siglo ha visto el desarrollo de casi todos los polímeros sintéticos hoy de uso común.

REFERENCIAS GENERALES

Mark 1940; Flory 1953, Cap. I; Purves 1954.

C. Fuerzas moleculares y enlaces químicos en los polímeros

La naturaleza de los enlaces que mantienen unidos a los átomos en las moléculas es explicada por la mecánica cuántica en términos de un átomo consistente en un pequeño núcleo, que concentra la masa y la carga positiva, rodeado por nubes o capas de electrones relativamente lejanas. Es entre los electrones más exteriores, los más débilmente sujetos, llamados *electrones de valencia*, en donde tienen lugar las reacciones químicas y la formación de enlaces primarios.

Enlaces primarios

Enlace iónico. La configuración electrónica más estable para todos los átomos, excepto los muy ligeros, es una capa externa completa de ocho electrones, llamada un *octete*. Esta estructura puede obtenerse por la donación de un electrón de un átomo a otro:



Esto da como resultado cargas electrostáticas en los átomos que crean las fuerzas atractivas de estos *enlaces iónicos*. Los enlaces iónicos dan lugar a la formación de grandes cristales en las sales. Aunque estos enlaces normalmente no se encuentran en las sustancias macromoleculares, los iones divalentes han sido largamente utilizados para proporcionar "enlaces cruzados" entre los grupos carboxilo de las resinas naturales. El mismo tipo de enlaces ha sido reintroducido recientemente en la clase de materiales llamados *ionómeros* (cap. 13).

Enlace covalente. Estos enlaces se forman cuando uno o más pares de electrones de