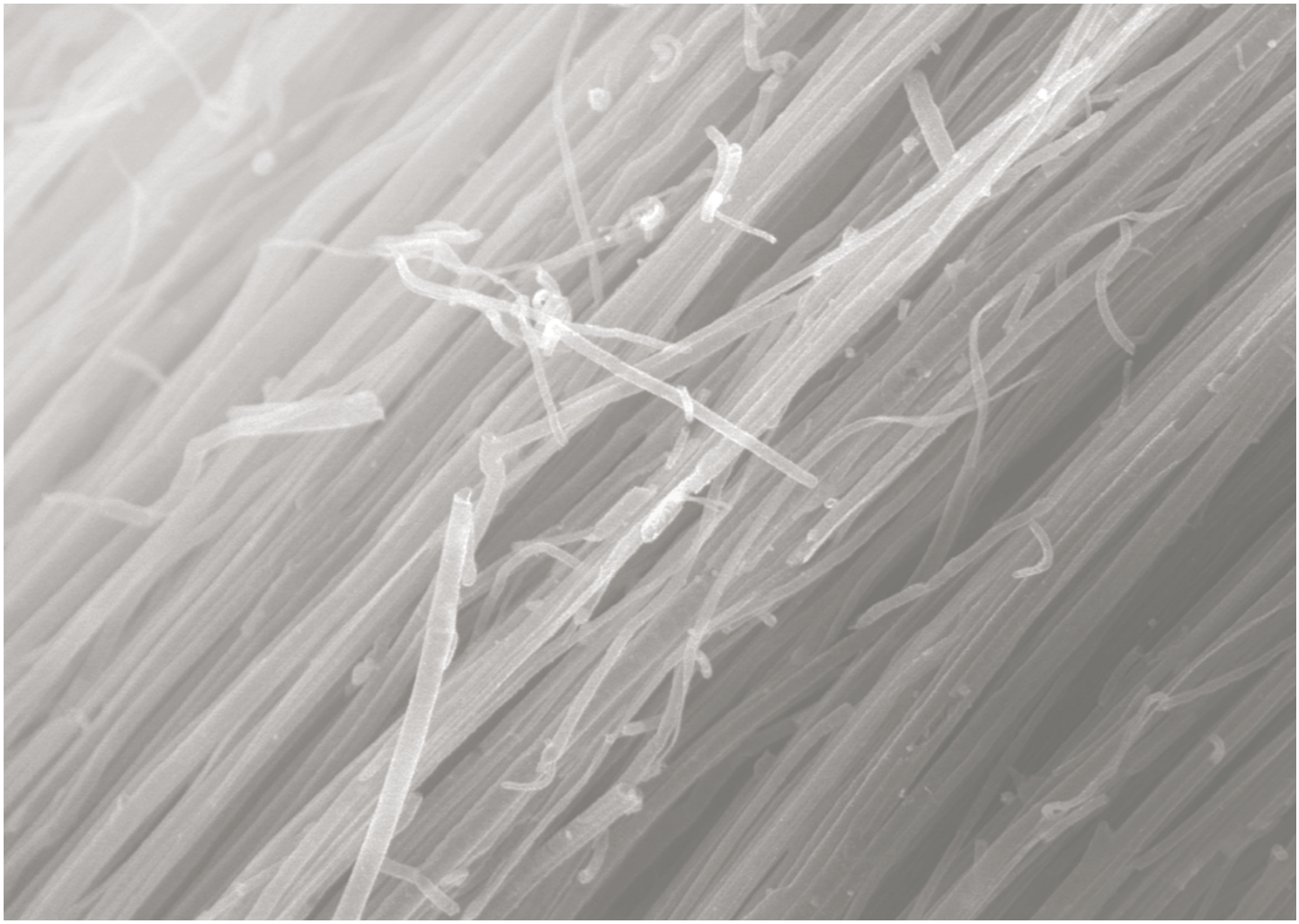
EXPLORA
LAS CIENCIAS EN EL MUNDO CONTEMPORÁNEO

PROGRAMA
DE CAPACITACIÓN
MULTIMEDIAL

MINISTERIO de EDUCACIÓN
CIENCIA y TECNOLOGÍA
PRESIDENCIA de la NACIÓN

CIENCIAS NATURALES

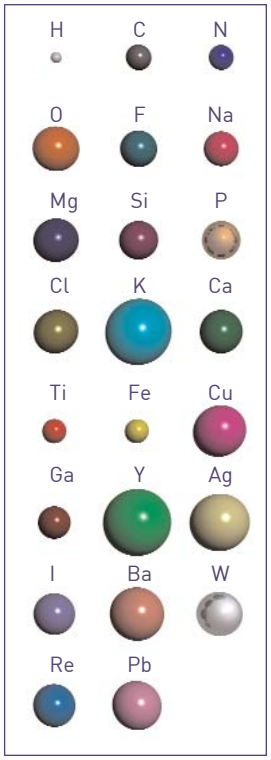
PLÁSTICOS Y FIBRAS



Introducción. La ciencia de materiales | **La estructura de los materiales** | Propiedades y estructura | Propiedades, enlaces e interacciones | **Plásticos y fibras: materiales versátiles** | Propiedades y estructura molecular de los polímeros | **La producción de polímeros** | Polimerización en cadena | Polimerización por etapas | **Algunos polímeros importantes** | Plásticos | Fibras | Siliconas

Autores: Dr. Fabio Doctorovich (UBA y CONICET) y Dra. Sara Aldabe Bilmes (UBA y CONICET) | **Coordinación Autoral:** Dr. Alberto Kornblihtt (UBA y CONICET)

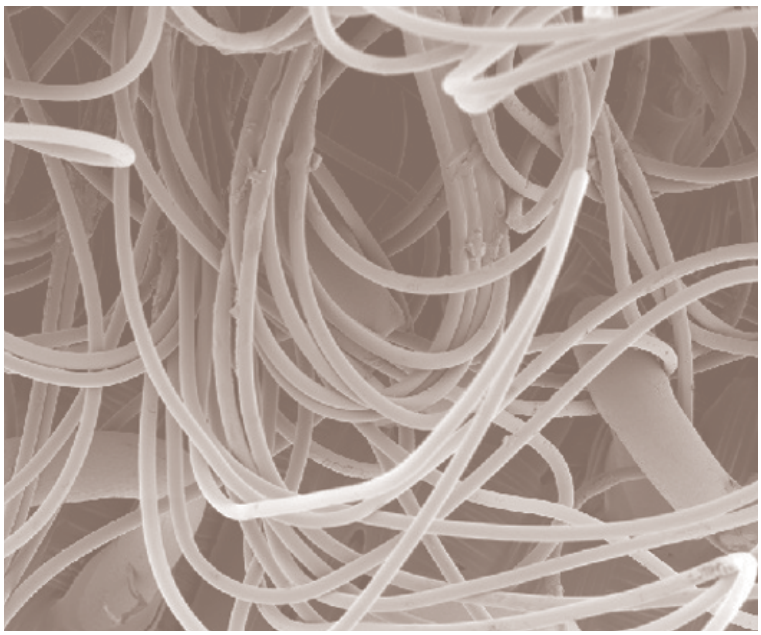
INTRODUCCIÓN. LA CIENCIA DE MATERIALES



Código para las imágenes 3D.

En los últimos sesenta años hemos presenciado un desarrollo formidable de nuevos dispositivos y materiales. Sin remontarnos tan atrás, en las últimas décadas hemos asistido a la expansión de las computadoras personales (PC) cada vez más veloces, de los discos compactos (CD), de los láseres. También hemos asistido al creciente reemplazo de fibras naturales, como la lana o el algodón, por otras sintéticas para fabricar tejidos impermeables que permitan transpirar y conservar una temperatura constante. Día a día salen al mercado nuevos adhesivos, nuevas tintas de colores, nuevos materiales para la construcción.

Las bases de los materiales que componen gran parte de los objetos y dispositivos que nos rodean cotidianamente fueron desarrolladas en la primera mitad del siglo XX, pero fue a partir de la finalización de la Segunda Guerra Mundial que se masificó el consumo y aumentaron el desarrollo y la producción de una gran diversidad de materiales con mayor especificidad para un uso particular. Este impulso en cierto modo disparó la necesidad de convergencia de distintas disciplinas tradicionales en lo que hoy llamamos ciencia de materiales.



DoITPoM University of Cambridge / RU

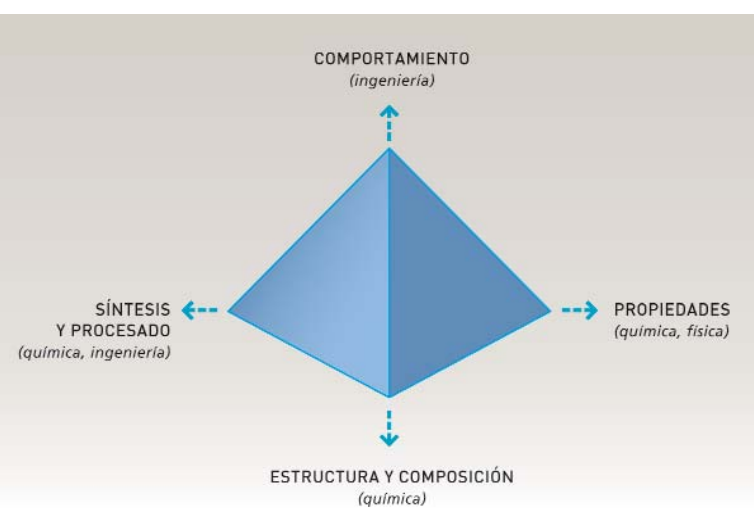
Microscopía electrónica de fibras de nailon y poliéster.

El término ciencia de materiales se emplea en un sentido amplio para describir el comportamiento de los sólidos desde un punto de vista que combina la mirada de la química, de la física, de la ingeniería y de la biología –esta última cuando se trata de biomateriales–.

La ciencia de materiales, en principio, no excluye los llamados materiales tradicionales como el vidrio, el cemento, el acero, la cerámica, la lana, el algodón o la seda. Sin embargo, suele hacerse una distinción entre los nuevos materiales, más específicos, y los tradicionales que se intentan sustituir y mejorar para fabricar objetos más livianos y más resistentes a la vez, o dispositivos de dimensiones cada vez más pequeñas.

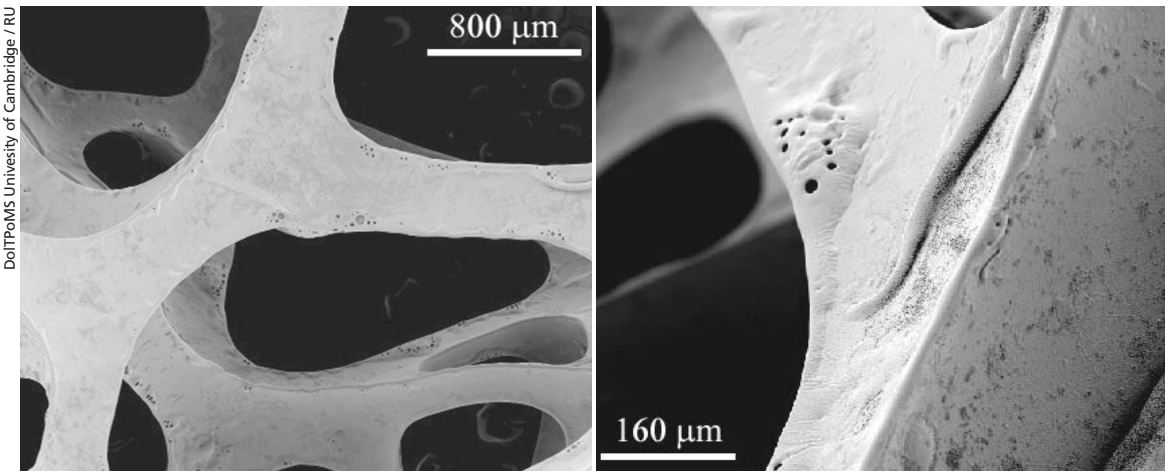
En esta disciplina convergen los conceptos de estructura y composición, es decir, el ordenamiento y la identidad de los átomos; de síntesis y procesamiento; de propiedades: ópticas, eléctricas, térmicas, magnéticas, mecánicas, entre otras. Esta convergencia está directamente relacionada con el comportamiento de los materiales y sus posibles usos.

En este fascículo y el siguiente abordaremos una descripción de la estructura y algunas propiedades de los materiales, haciendo hincapié en aquellos con baja cristalinidad y en los sólidos cristalinos.



Ciencia de materiales: convergencia de disciplinas en relación con el diseño y la producción de nuevos materiales.

LA ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES



DoITPoMS University of Cambridge / RU

COLCHONES

En los colchones se suele utilizar como parámetro de calidad la relación poliuretano / aire. A menor cantidad de aire (menor densidad de poros), el colchón es menos deformable.

Para comenzar a comprender la convergencia de disciplinas en la ciencia de materiales, tomemos el ejemplo de los poliuretanos, polímeros que se sintetizan a partir de diisocianatos y dioles de distinta naturaleza.

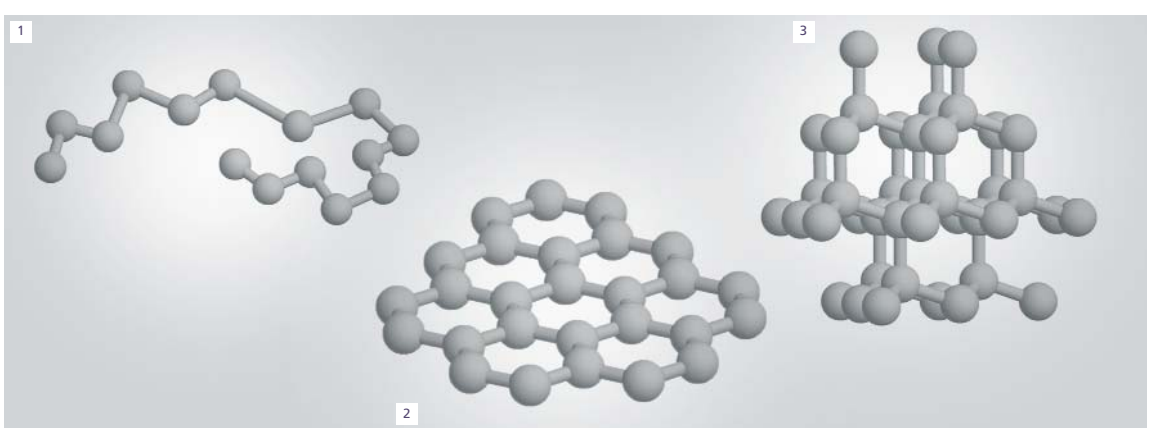
La reacción es muy rápida y en general se obtiene por inyección en un molde de los reactivos, el catalizador, los aditivos y un agente espumante: el producto final que se obtiene es un material cuya estructura puede representarse como un esqueleto que contiene poros en su interior, similar a una esponja. Así se producen suelas de zapatos, colchones, capas aislantes para techos o heladeras. Sin embargo, las condiciones de síntesis y de procesado son diferentes para obtener un colchón o una capa aislante para un techo. En el primer caso, se realiza un proceso que provee mayor densidad de poros que en el segundo, lo que le otorga más flexibilidad al colchón que al aislante. Por otra parte, la menor densidad de poros del aislante le confiere mejores propiedades térmicas.

Cualquier objeto que contenga poliuretano debe estar protegido de la luz solar ya que se descompone fácilmente por acción de la radiación ultravioleta. Esta degradación del material se puede observar por el creciente color marrón y el aspecto pulverulento que adquiere. Por este motivo, el aislamiento de techos se recubre con una pintura reflectante que lo protege del sol.

PROPIEDADES Y ESTRUCTURA

El primer factor a tener en cuenta al analizar las propiedades de los materiales es cómo se entrelazan las unidades estructurales que los componen. Estas unidades estructurales pueden ser átomos, como en el argón, o grupos de átomos, como [-CH_2-CH_2-], que pueden formar enlaces químicos generando una estructura extendida. Cuanto más fuertes son los enlaces entre estas unidades y cuantos más enlaces hay entre ellas, más duro y más rígido es el material.

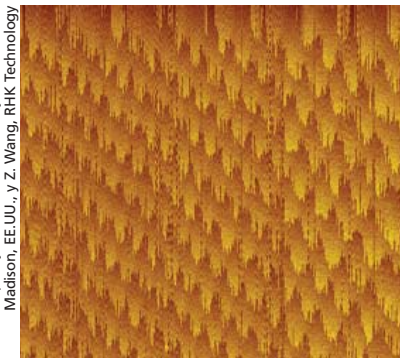
La secuencia de enlaces entre unidades estructurales puede dar lugar a estructuras lineales como el polietileno, bidimensionales como la mica, o



1. Estructura lineal del polietileno de alta densidad.

2. Estructura bidimensional de la mica.

3. Estructura tridimensional del poliuretano.



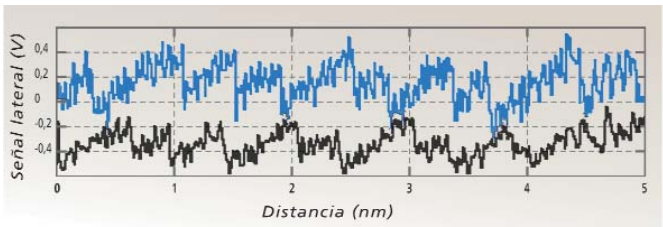


Imagen de mica por AFM.

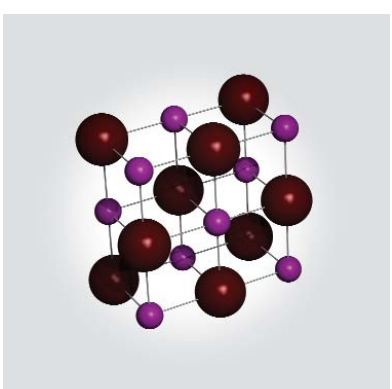
tridimensionales como el diamante o el poliuretano.

Los compuestos formados por una única unidad estructural son gases o líquidos a temperatura ambiente, como el nitrógeno (N_2), el dióxido de carbono (CO_2) o el agua (H_2O), o son sólidos con temperatura de fusión baja (por debajo de los 300 °C) como el yodo (I_2). Las estructuras extendidas tienden a ser sólidos aun a altas temperaturas. Cuando se trata de polímeros lineales, como el polietileno, las interacciones entre cadenas no son tan fuertes como los enlaces químicos; estos materiales tienden a ser mecánicamente blandos y con temperatura de fusión baja. Algunos son líquidos a temperatura ambiente, generalmente viscosos, pues las cadenas se "enrollan" como tallarines, lo que produce mayor resistencia al fluir. Los polímeros bidimensionales, como el grafito o la mica, se separan fácilmente en capas, mientras que las estructuras extendidas tridimensionales, como la baquelita, el cuarzo o la sal de mesa (cloruro de sodio, NaCl), son generalmente rígidas, con temperatura de fusión alta.

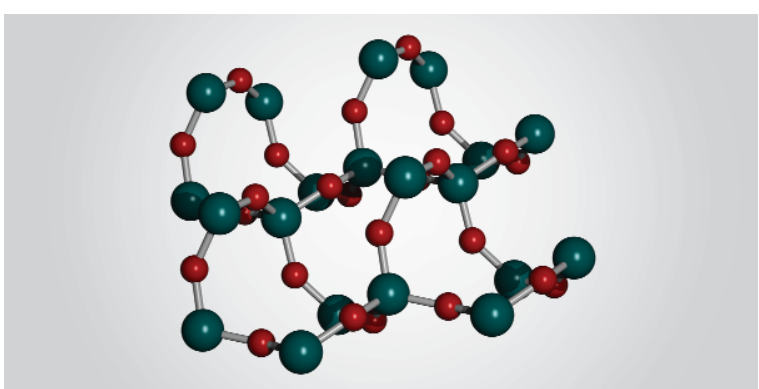
Otro aspecto importante en cuanto a las propiedades de los materiales es el orden o desorden de la estructura extendida. Esta puede ser desordenada, como en un líquido viscoso (que no es totalmente desordenado como un gas ideal), o extremadamente ordenada, como en los sólidos cristalinos, en los que hay una repetición periódica de una unidad conformada por un cierto número de átomos. El ejemplo más simple de un sólido cristalino es NaCl, en el que cada cristal está formado por una secuencia de unidades cúbicas donde cada catión sodio está rodeado por seis aniones cloruro y cada anión cloruro está rodeado por seis cationes sodio.

Entre estos dos extremos encontramos situaciones con distinto grado de orden, semicristalinos o amorfos, donde hay dominios de unidades repetitivas y dominios de unidades desordenadas. La cristalinidad de un material es importante tanto para las propiedades mecánicas como para las eléctricas, térmicas, ópticas o magnéticas. Un material muy desordenado es más elástico que un material cristalino y este tiene mayor conductividad eléctrica que uno amorfo.

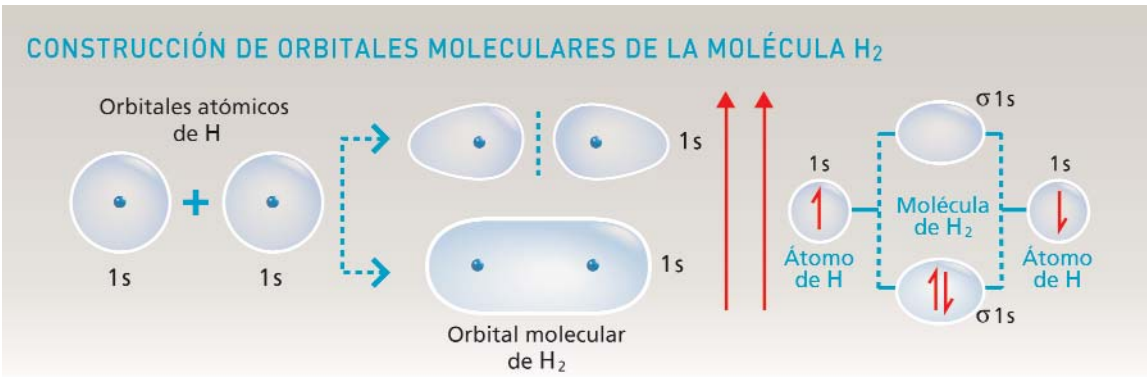
En realidad, los materiales siempre tienen cierto grado de orden y de desorden, y la mayor o menor cristalinidad se logra variando las condiciones de síntesis y procesamiento. Por ejemplo, el enfriamiento del dióxido de silicio (SiO_2) fundido puede dar un material muy cristalino como el cuarzo si el enfriamiento es muy lento, o bastante amorfo como el vidrio si el enfriamiento es rápido. En el caso del cuarzo, la cristalinidad no es total –a menos que se trate de un único cristal o monocristal– y a escala atómica encontramos dominios cristalinos (también llamados granos). La interfaz entre dos dominios cristalinos usualmente es de pocos átomos que tratan de ubicarse



Estructura de una unidad de un cristal de cloruro de sodio.



Estructura de dióxido de silicio.



entre las dos direcciones de cada cristal. En estos bordes de grano no hay una repetición periódica de unidades, son zonas amorfas donde, además, los enlaces están distorsionados, pudiendo incluso quedar enlaces "sueltos", es decir, átomos no enlazados a otros. ¿Cuál es la diferencia entre el cuarzo y el vidrio? En el vidrio los dominios cristalinos son mucho menores y entre dos cristales hay una amplia zona amorfa sin periodicidad.

PROPIEDADES, ENLACES E INTERACCIONES

En las estructuras extendidas, los enlaces pueden ser covalentes, como en el polietileno o en el cuarzo, o con un fuerte carácter iónico, como en el NaCl. En el enlace covalente, los electrones de valencia de cada átomo pasan a estar entre y alrededor de los átomos. La forma más sencilla de visualizar el enlace covalente es como solapamiento de los orbitales atómicos de cada uno de los átomos que forman la molécula. El solapamiento de dos orbitales atómicos da como resultado dos orbitales moleculares cuya forma y dirección dependen del tipo de orbitales atómicos involucrados.

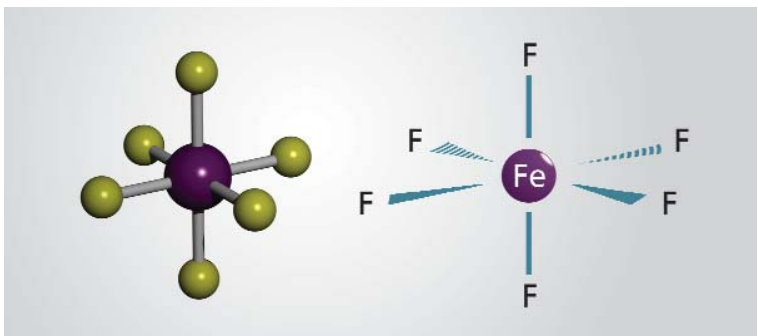
Tomemos como ejemplo la molécula de hidrógeno, H_2. Cada átomo de hidrógeno tiene en su capa un electrón de valencia en un orbital, 1s. El solapamiento de los orbitales atómicos nos da la configuración electrónica de la molécula de H_2, como se puede ver en la figura de esta página.

El solapamiento es efectivo cuando los orbitales atómicos están orientados de modo tal de superponerse en el espacio y cuando tienen energías similares. Cuando los átomos son distintos, los orbitales moleculares tienden a parecerse a los orbitales atómicos de menor energía, que son los del átomo con mayor electronegatividad. Esto significa que en un enlace entre átomos con electronegatividades muy diferentes, los electrones tienden a estar más cerca del átomo más electronegativo y los orbitales moleculares no son simétricos. En consecuencia, estos enlaces son polares. En el límite, cuando la diferencia de electronegatividad es muy grande, podemos considerar que los electrones de valencia del átomo más electropositivo son "transferidos" al más electronegativo. En este último caso, el enlace se puede describir con un modelo iónico de interacciones entre cargas opuestas.

Salvo en las escasas moléculas diatómicas, un átomo está enlazado con 2, 3 y hasta 12 átomos más. El enlace entre dos átomos está afectado por la presencia de los átomos vecinos, y los electrones de valencia de todos los átomos que forman parte de una molécula no están localizados sobre un átomo en particular, sino que se distribuyen por todo el espacio que ocupa la molécula, como se ve en la figura de la molécula de hexafluoruro de hierro.

ORBITALES Y ENLACES

Un orbital es la región del espacio donde hay una alta probabilidad de encontrar un electrón. Cada orbital tiene asociada una energía y por el Principio de Exclusión de Pauli, no puede haber más de dos electrones en un orbital. Los enlaces polares pueden pensarse como un dipolo eléctrico: dos cargas opuestas separadas por la distancia entre los átomos.
El enlace totalmente iónico es una idealización válida sólo para ciertas estructuras extendidas, ya que siempre hay un cierto grado de solapamiento de los orbitales atómicos involucrados en el enlace.



Representaciones de la molécula de hexafluoruro de hierro (FeF_6). En la primera, las esferas representan la densidad electrónica alrededor de cada átomo; en la segunda, las rayas representan la zona de mayor densidad electrónica.

Esta distribución en el espacio siempre presenta mayor densidad en la zona comprendida entre dos átomos, como se representa en la figura.

Los electrones son partículas con carga eléctrica y espacialmente tienden a distribuirse de modo tal de hacer mínima la repulsión entre ellos. Se establece así una dirección preferencial para la posición de un átomo con respecto a los restantes. Esta direccionalidad del enlace en una molécula poliatómica determina cómo están distribuidos los átomos en el espacio, o, dicho en términos geométricos, cuál es la forma de una molécula.

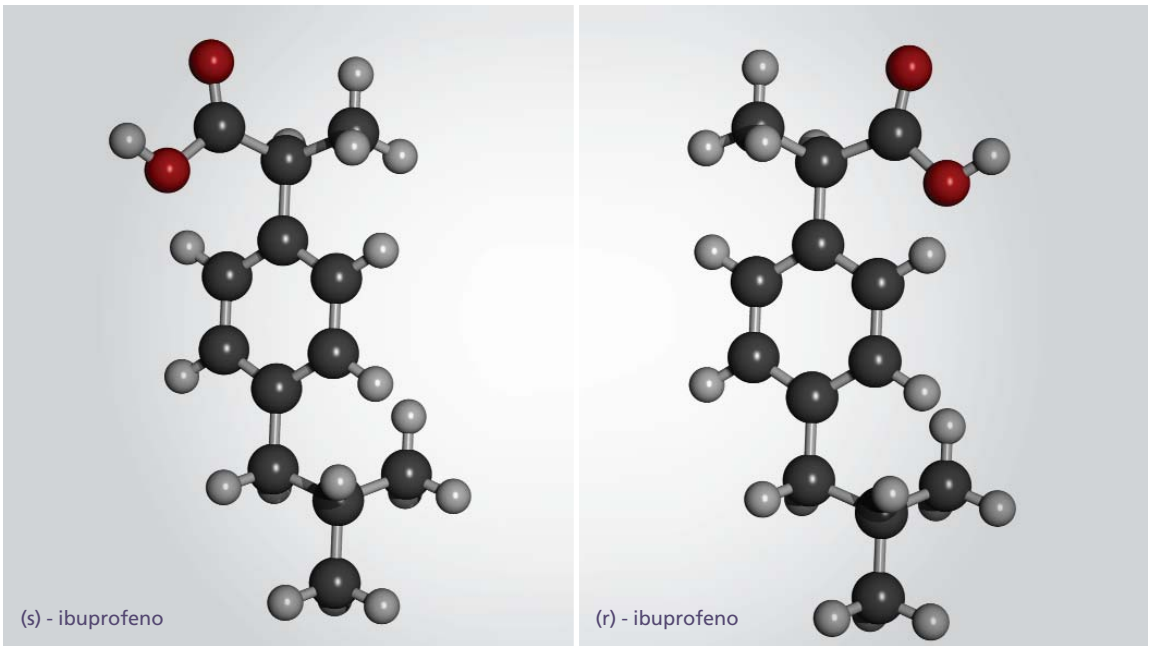
La distribución espacial de los átomos en una molécula determina su forma. Sin embargo, moléculas con la misma composición y la misma forma pueden tener distinta distribución de átomos (configuración), lo que se manifiesta principalmente en las diferencias de reactividad. Los compuestos que con la misma fórmula molecular presentan varias alternativas configuracionales se llaman esteroisómeros y su distinción es muy importante en el diseño de fármacos.

Los materiales cuyo enlace puede representarse con el modelo iónico son generalmente cristalinos, como es el caso de la mayoría de los óxidos de los metales de transición o de los haluros alcalinos. Por otra parte, los materiales cuyo enlace es muy covalente pueden ser cristalinos, como el cuarzo (SiO_2), el yoduro de plata (AgI) y el dióxido de plomo (PbO_2,) hasta líquidos viscosos, como el polietileno.

Los materiales menos cristalinos se pueden pensar como formados por cadenas que pueden unirse por reacción entre grupos de cadenas próximas, formando un retículo tridimensional similar a una esponja, como en el caso del poliuretano. En los casos en que la formación de nuevos enlaces no está favorecida, las cadenas se vinculan entre sí por interacciones de tipo electrostático entre dipolos –por ejemplo, dipolo-dipolo, puente hidrógeno, Van der Waals–. Estas interacciones, más débiles que un enlace, mantienen las cadenas cohesionadas, pero con posibilidad de redistribuirlas aplicando una fuerza externa. Estos materiales son plásticos, como el polietileno y varias de las fibras que veremos más adelante.

Abordaremos a continuación (y en el fascículo siguiente) una descripción de la estructura y algunas propiedades de los materiales. Para facilitar el análisis, los hemos clasificado según el orden, en materiales con baja cristalinidad, como los polímeros con esqueletos de carbono o de silicio (siliconas), y en sólidos cristalinos, como el cuarzo. Esta clasificación se basa en los principales usos de los materiales de cada conjunto. Los materiales con baja cristalinidad generalmente se emplean para hacer recubrimientos, fibras, adhesivos, envoltorios, es decir, por sus propiedades mecánicas, principalmente plasticidad y elasticidad, que facilitan enormemente la posibilidad de utilizar moldes para obtener objetos con una determinada forma, de laminarlos o extrusionarlos. Por otra parte, los materiales cristalinos tienen mayores usos por sus propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas más que por sus propiedades mecánicas (nos estamos refiriendo a los nuevos materiales y no al acero o al cemento). Como cualquier clasificación, podemos encontrar zonas comunes a ambos conjuntos, como el poliacetileno, que es un plástico conductor.

Esta clasificación de materiales no excluye la presencia de dominios ordenados en los materiales de baja cristalinidad, ni la presencia de dominios amorfos en los sólidos cristalinos que, como veremos en cada caso, juegan un rol importante en el comportamiento de un material.



Esteroisómeros del ibuprofeno ($C_{13}H_{18}O_2$). Ambas moléculas tienen la misma estructura, pero una es la imagen especular de la otra. Esta diferenciación es importante en cuanto a la reactividad. Por ejemplo, el (s) - ibuprofeno es activo como analgésico y antinflamatorio; el otro, no.

PLÁSTICOS Y FIBRAS: MATERIALES VERSÁTILES

Las sillas en las que nos sentamos, la ropa que usamos, las computadoras, los juguetes, los CD, las heladeras y miles de otros productos que nos rodean cotidianamente se encuentran total o parcialmente constituidos por plásticos y fibras. Estos pueden describirse como polímeros, macromoléculas fabricadas por el hombre, que contienen decenas o cientos de miles de átomos. El término polímero deriva del griego *poli* (muchas) y *mero* (partes). En muchos casos, las partes son pequeñas moléculas (monómeros) que reaccionan entre sí y se unen para dar cadenas formadas a partir de miles de ellas. Es como entrelazar clips de papel, que representarían los monómeros, para formar largas cadenas. Por ejemplo, las masas de las moléculas de polietileno de alta densidad se encuentran entre 100.000 y 1.000.000 de unidades de masa atómica.

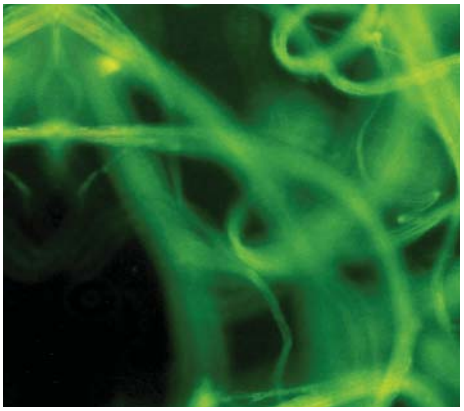
La vida tal como la conocemos no podría existir sin polímeros. Las proteínas, formadas a partir de un gran número de aminoácidos unidos por enlaces peptídicos (-N-C(O), llevan a cabo un sinnúmero de funciones vitales en bacterias, animales y plantas. Las fibras naturales son también polímeros, formados por hidratos de carbono o por proteínas. Algunas de ellas proceden de plantas que sintetizan celulosa (un polímero de glucosa): lino, sisal, algodón. Otras son cadenas proteicas que se encuentran en animales: lana, seda, cabello. Las propiedades de estas fibras se encuentran limitadas por su estructura natural. Además, algunas como la seda o el lino son difíciles de aislar de sus fuentes naturales, lo que las hace costosas. Si bien hay muchas otras fuentes de proteínas o de celulosa, como la pulpa de madera, los polímeros naturales resultan difíciles de modelar para formar fibras. Los polímeros sintéticos ofrecen más posibilidades porque pueden ser diseñados con las estructuras moleculares adecuadas para los usos que se les pretende dar.

El polietileno, el polipropileno y el poliestireno son polímeros sintéticos muy importantes formados a partir de hidrocarburos. Los átomos de carbono representan la columna vertebral de la molécula, y los átomos de hidrógeno se encuentran unidos a lo largo como si se tratara de vértebras. Otros polímeros contienen, además de carbono e hidrógeno, elementos como oxígeno, flúor, cloro, nitrógeno, fósforo, azufre o silicio; el PVC (policloruro de vinilo) contiene cloro; el nailon (su nombre comercial es Nylon), nitrógeno; el teflón, flúor; el policarbonato, oxígeno. En las siliconas, la columna vertebral está formada por unidades Si-O en vez de cadenas de carbono.

Los polímeros sintéticos se clasifican en plásticos, elastómeros y fibras, de acuerdo con sus propiedades. Otra clasificación los divide según el proceso de polimerización utilizado en polímeros de adición y polímeros de condensación. La mayoría de los polímeros es resistente a muchos agentes químicos, y algunos pueden actuar como aislantes eléctricos y térmicos, por lo que los encontramos en enchufes y manijas de ollas. Son muy livianos y gracias a sus propiedades mecánicas diversas pueden fabricarse con ellos desde juguetes hasta materiales estructurales de estaciones espaciales, desde medias de nailon hasta chalecos antibalas de Kevlar. Los plásticos se deterioran, pero nunca se descomponen completamente (la mayoría no son biodegradables), por lo que cada día más son reciclados. Algunos polímeros son extremadamente flexibles (elastómeros, como Spandex), otros pueden utilizarse en forma de espuma

FABRICACIÓN DE FIBRAS

Las fibras manufacturadas se clasifican en celulósicas (sintetizadas por modificación de celulosa proveniente de árboles o plantas), como rayón, acetato y Lyocell, y sintéticas (producidas a partir de compuestos químicos obtenidos del petróleo o el gas natural), como poliéster, nailon, fibra acrílica, poliolefina y Spandex. Más de la mitad de las fibras que se usan en el mundo son manufacturadas. La mayoría de las fibras se forman por extrusión. Inicialmente, los polímeros sólidos se funden o disuelven para llevarlos a un estado fluido. Este líquido viscoso es forzado a través de los pequeños agujeros de un dispositivo especial para tal fin (llamado espinerete y similar a la flor de la ducha) para formar filamentos de polímero semisólido. Pueden tener uno o cientos de agujeros que se obturan con mucha facilidad debido a las impurezas, por lo que el líquido que pasa por él debe filtrarse cuidadosamente. A medida que los filamentos salen por los agujeros, el polímero líquido se convierte primero en una especie de goma y luego solidifica. Este proceso de extrusión y solidificación se denomina hilado *(spinning)*.



© 2001, Ryan Rapp, Cornell University, EE.UU.

Fibras de tela de algodón, ampliadas 30x por microscopía de fluorescencia.

(esponja de poliuretano). Los que se funden o se disuelven pueden ser extruidos en filamentos largos y delgados. Se obtienen así fibras sintéticas con estructuras regulares, lo que permite que las cadenas se empaqueten bien y formen fibras muy fuertes, aun más fuertes y livianas que el acero.

Esta variedad de comportamientos que presentan los polímeros se relaciona con el gran tamaño de sus moléculas, lo que les otorga una cierta complejidad, no sólo a nivel molecular, sino también con respecto a cómo se disponen las moléculas entre sí.

PROPIEDADES Y ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS POLÍMEROS

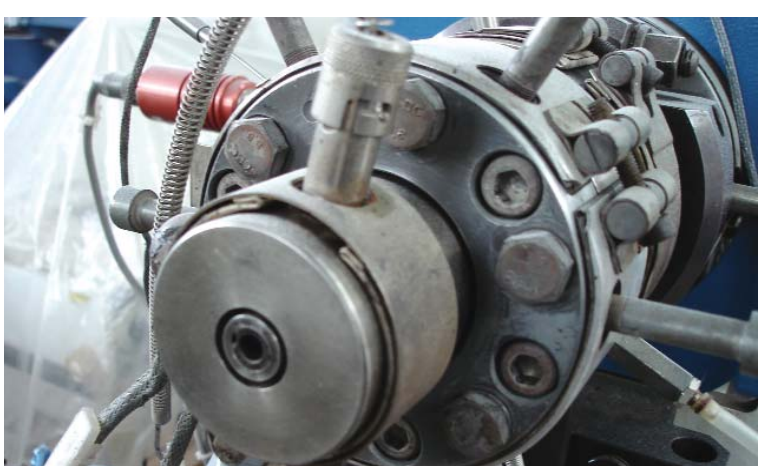
Las unidades estructurales de un sólido cristalino semejan ladrillos que tienden a acomodarse en un arreglo geométrico ordenado, regular y simétrico que se repite una y otra vez. Una molécula larga sólo puede acomodarse de este modo si tiene forma de zigzag regular; no puede hacerlo si se encuentra enrollada como una madeja.

Las cadenas de polímeros en objetos opacos o traslúcidos están cristalizadas, ordenadas estructuralmente en una matriz tridimensional uniforme, en forma similar a los tallarines secos en el paquete original. Sin embargo, es raro que un polímero se encuentre en forma totalmente cristalina, ya que al ir solidificando, la viscosidad del material aumenta y eso impide que las macromoléculas puedan moverse y ordenarse en un cristal. En consecuencia, los polímeros forman sólidos con zonas de cristalinidad alojadas entre material amorfo (no cristalino).

La estructura de los polímeros amorfos se asimila a la forma de los tallarines cocidos sobre un plato, con las cadenas distribuidas al azar. Estos materiales son generalmente transparentes, lo que es importante en aplicaciones como envoltorios para alimentos, ventanas y lentes de contacto. En general, al aumentar la cristalinidad no sólo aumenta la opacidad sino también la rigidez y la resistencia a la tracción –estiramiento– de los polímeros debido a las fuerzas intermoleculares que actúan entre las cadenas. Las fibras se caracterizan particularmente por una gran resistencia a la tracción a lo largo de ellas que puede ser enorme: algunas fibras rivalizan con el acero. El aspecto exterior de las fibras se refleja a nivel molecular: también las moléculas son largas, delgadas y filiformes. Además se hallan estiradas una al lado de la otra, alineadas en la dirección de la fibra. La resistencia de la fibra reside en la fuerza de los enlaces de las cadenas poliméricas. El alineamiento se logra por estiramiento del material polimerizado: una vez alineadas, las moléculas permanecen así; la tendencia a doblarse y enrollarse es superada por las fuertes atracciones intermoleculares que mantienen la alineación de las fibras y evitan que las moléculas se deslicen entre sí.

Para ejemplificar lo anterior, compararemos las propiedades del polietileno de alta densidad y del de baja densidad, ambos derivados del gas etileno ($CH_2=CH_2$), con dos polímeros naturales: goma y celulosa.

- El **polietileno de alta densidad (PAD)** es un sólido rígido translúcido que se ablanda por calentamiento y puede ser moldeado en formas diversas, incluyendo películas delgadas y envases. A temperatura ambiente no se deforma ni estira con facilidad. Se vuelve quebradizo a -80 °C. Es insoluble en agua y en la mayoría de los solventes orgánicos.
- El **polietileno de baja densidad (PBD)** es un sólido blando translúcido que se deforma completamente por calentamiento. Sus películas se estiran con facilidad, por lo que se usan comúnmente para envoltorios (de comida, por ejemplo). Es insoluble en agua, pero se ablanda e hincha en presencia de solventes hidrocarbonados. También se vuelve quebradizo a -80 °C.
- La **goma natural** es un sólido opaco, blando y fácilmente deformable que se vuelve pegajoso al calentarlo y quebradizo al enfriarlo. Es impermeable al agua, pero puede disolverse en solventes orgánicos. Puede pensarse como derivado del monómero isopreno, que es un líquido volátil.



Máquina para la extrusión de un polímero para su hilado.

■ La **celulosa**, en forma de algodón, es una fibra blanda y flexible, que no cambia entre -70 y 80 °C. Absorbe agua con facilidad, pero no es afectada por inmersión en la mayoría de los solventes orgánicos. Las fibras de celulosa pueden doblarse, pero no pueden estirarse mucho sin que se rompan. Su monómero es D-glucosa, un sólido soluble en agua. En cambio, el almidón, que presenta las mismas unidades monoméricas aunque unidas de manera diferente, no forma fibras útiles.

Para poder explicar las diferencias en las propiedades descritas, debemos tener en cuenta la estructura del agregado molecular, es decir, la morfología. Los factores que influyen en el grado de cristalinidad de un agregado se relacionan con la longitud y ramificación de las cadenas y con las fuerzas intermoleculares entre ellas. Los dos primeros factores explican las diferencias entre el PAD y el PBD. El PAD está compuesto por cadenas muy largas y poco ramificadas que se acomodan fácilmente en dominios cristalinos, alternados con segmentos amorfos. Esto hace que el material sea duro pero con cierto grado de flexibilidad. El PBD está formado por cadenas más cortas y ramificadas, las que no adoptan estructuras cristalinas con facilidad. El material resultante es más blando, menos denso y más fácilmente deformable que el PAD. La posibilidad de ablandarse y poder ser moldeados por calentamiento hace que estos polímeros pertenezcan a la familia de los termoplásticos.

La naturaleza de la celulosa ilustra la importancia del tercer factor (fuerzas intermoleculares entre cadenas). Las cadenas de celulosa adoptan una conformación cilíndrica y pueden alinearse en fibras estabilizadas por puentes hidrógeno O-H---O entre cadenas debido a la presencia de los grupos oxhidrilo (-OH). Estos grupos también facilitan la absorción de agua. Las fibras son cristalinas y las moléculas no se deslizan fácilmente una respecto de la otra. El segundo factor (ramificción de las cadenas) explica por qué el almidón no forma fibras útiles: sus cadenas están ramificadas y enrolladas en configuraciones casi esféricas.

Ministerio de Educación y Ciencia / España

Baquelita, un material utilizado para confeccionar los antiguos teléfonos analógicos y los modernos interruptores trifásicos.

En cuanto a la goma, es un polímero completamente amorfo ya que sus cadenas hidrocarbonadas adoptan formas "enrolladas". Sin embargo, si las cadenas se unen covalentemente entre sí por puentes -S-S- (vulcanización, proceso desarrollado por Charles Goodyear en 1839), se obtiene un elastómero. Los elastómeros poseen un grado alto de elasticidad: pueden ser estirados hasta diez veces su longitud y vuelven a su forma original. En general, las cadenas del elástomero no calzan bien entre sí, con lo que las fuerzas intermoleculares son débiles, pero se encuentran conectadas por unos pocos enlaces transversales que evitan el deslizamiento de las moléculas sin privarlas de cierta flexibilidad y movimiento.

Cuando las cadenas se encuentran unidas por muchos enlaces transversales (entrecruzados), los polímeros forman estructuras tridimensionales rígidas que no se ablandan por calentamiento, por lo cual se denominan termorrígidos; un ejemplo es la baquelita, un polímero sintético derivado de los monómeros fenol y formaldehído.

LA PRODUCCIÓN DE POLÍMEROS

Ministerio de Educación y Ciencia / España

Tubos de PVC.

En el proceso de polimerización se unen muchas moléculas de una misma sustancia (monómero) para generar otras más grandes (macromoléculas). En la copolimerización se unen moléculas de dos o más monómeros diferentes para formar polímeros mixtos.

La producción de polímeros sintéticos se inicia con la obtención –a partir del petróleo– de monómeros hidrocarbonados, por ejemplo, etileno o propileno, mediante el proceso de craqueo, que fragmenta hidrocarburos de cadena larga en unidades más pequeñas. Esto puede hacerse por calentamiento o en presencia de catalizadores, como zeolitas o bauxitas. Otros monómeros –como estireno, cloruro de vinilo, etilenglicol y ácido tereftálico– se obtienen por modificación química de los anteriores. Los monómeros son polimerizados para formar cadenas mediante el agregado de pequeñas cantidades de sustancias llamadas iniciadores. Una vez obtenido el polímero se le agregan aditivos para mejorar sus propiedades mecánicas, físicas o químicas. Los aditivos proveen protección de los efectos degradantes de la luz, el calor y las bacterias, les dan color y mejoran la apariencia de la superficie. Finalmente se moldean por diferentes procesos mecánicos (extrusión, inyección, soplado). Tanto los monómeros como la mayoría de los polímeros son producidos por la industria petroquímica, que en la Argentina produjo en 2003 casi siete millones de toneladas. Existen diferentes métodos para sintetizar polímeros, cuya utilización depende de la reactividad de los monómeros y de las propiedades con que se desea obtener el material. El conocimiento de los mecanismos por los que ocurren estas reacciones provee una herramienta fundamental para poder entender cómo se relaciona el método preparativo utilizado con la estructura del material sintético y, en definitiva, con sus propiedades y usos.

POLIMERIZACIÓN EN CADENA

En el proceso de la polimerización en cadena tiene lugar una serie de reacciones sucesivas, cada una de las cuales consume una partícula reactiva (radical, anión o catión) y genera otra similar.

- **Polimerización por radicales libres:** ocurre en presencia de un iniciador, por ejemplo, un peróxido (R-O-O-R). De esta forma se obtienen polietileno de baja densidad, PVC, poliacrilonitrilo, poliestireno y polimetacrilato de metilo (Plexiglás). Los polímeros obtenidos por este método son generalmente ramificados debido a las reacciones de transferencia de cadena.
- **Polimerización iónica y polímeros vivos:** la polimerización catiónica es generada por ácidos como el sulfúrico. El isobutileno se polimeriza catiónicamente para obtener un material pegajoso que se emplea en adhesivos.

EL DESARROLLO DE LAS MACROMOLÉCULAS

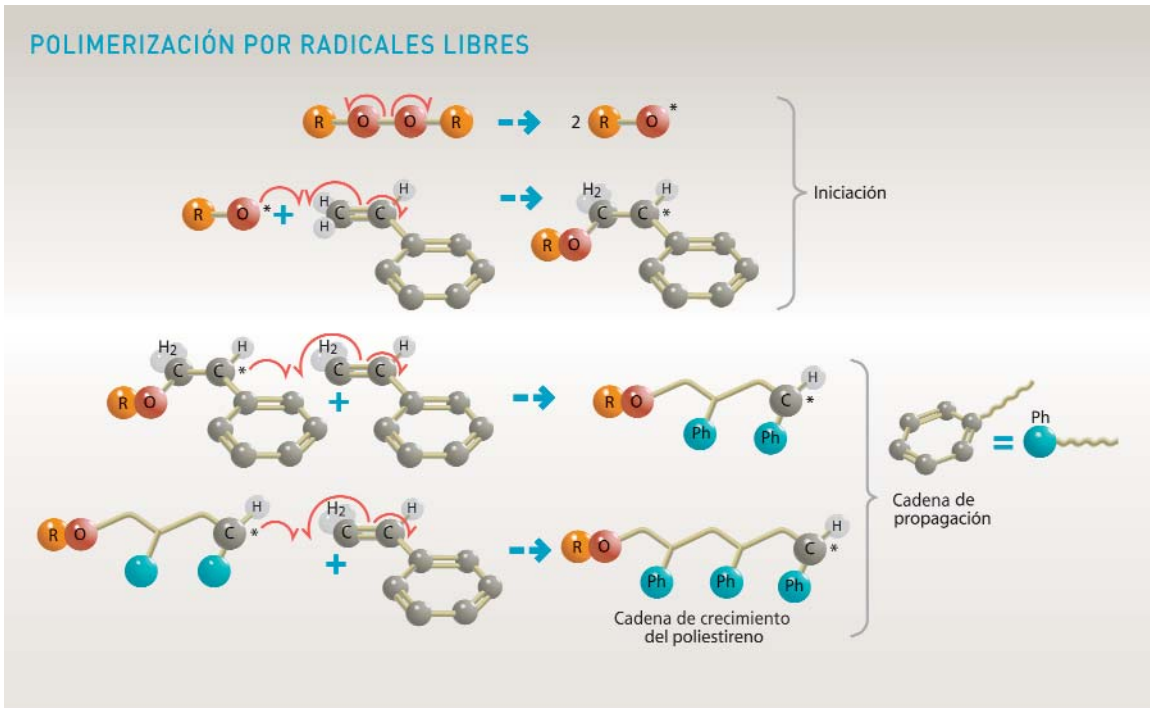
Karl Ziegler y Giulio Natta recibieron en 1963 el Premio Nobel de Química por descubrir la polimerización organometálica. La revista *Scientific American* publicó en 1957 un artículo de Natta que incluía la frase siguiente: "Un químico que se dispone a construir una molécula gigante se encuentra en la misma situación que un arquitecto que diseña un edificio. Tiene una cantidad de bloques de construcción, siendo su tarea la de unirlos en una estructura que sirva a un propósito [...]. Lo que hace más estimulante la química de los grandes polímeros es que de la noche a la mañana se han descubierto nuevos métodos para juntar esos bloques, descubrimientos que prometen grandes cosechas de materiales que nunca antes han existido sobre la faz de la Tierra".

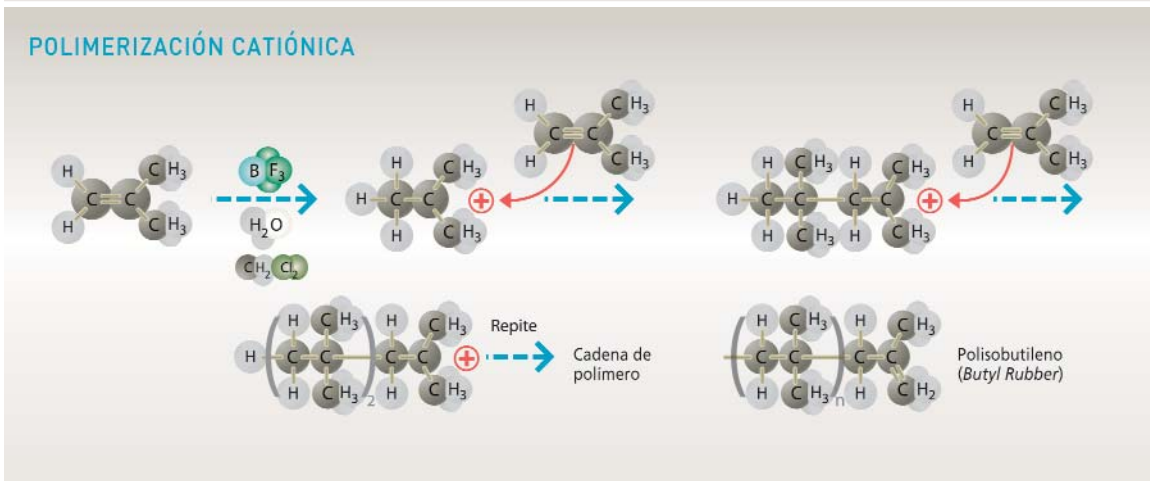
La polimerización aniónica se inicia con bases como amiduro de litio ($LiNH_2$) o butil-litio ($CH_3(CH_2)_3Li$). Debido a que a baja temperatura las reacciones de transferencia de cadena son escasas, por este método pueden obtenerse polímeros lineales. Estas reacciones suelen detenerse una vez que se ha consumido todo el monómero, pero se mantienen "vivas", ya que si se las alimenta con más monómero, las moléculas de polímero siguen creciendo.

- **Polimerización organometálica:** los catalizadores de Ziegler-Natta se forman por reacción de halogenuros de metales de transición con compuestos organometálicos: por ejemplo, el tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) con trietilaluminio ($(CH_3CH_2)_3Al$). La polimerización resulta por inserción del alqueno entre el metal y el grupo alquilo, como en el polietileno. Este tipo de polimerización tiene como ventaja producir polímeros lineales y con control de su estereoquímica. Esto hace que, por ejemplo, el polietileno fabricado por este método tenga un alto grado de cristalinidad, lo que le confiere mayor punto de fusión, resistencia mecánica y densidad que el polietileno obtenido con los métodos más antiguos.

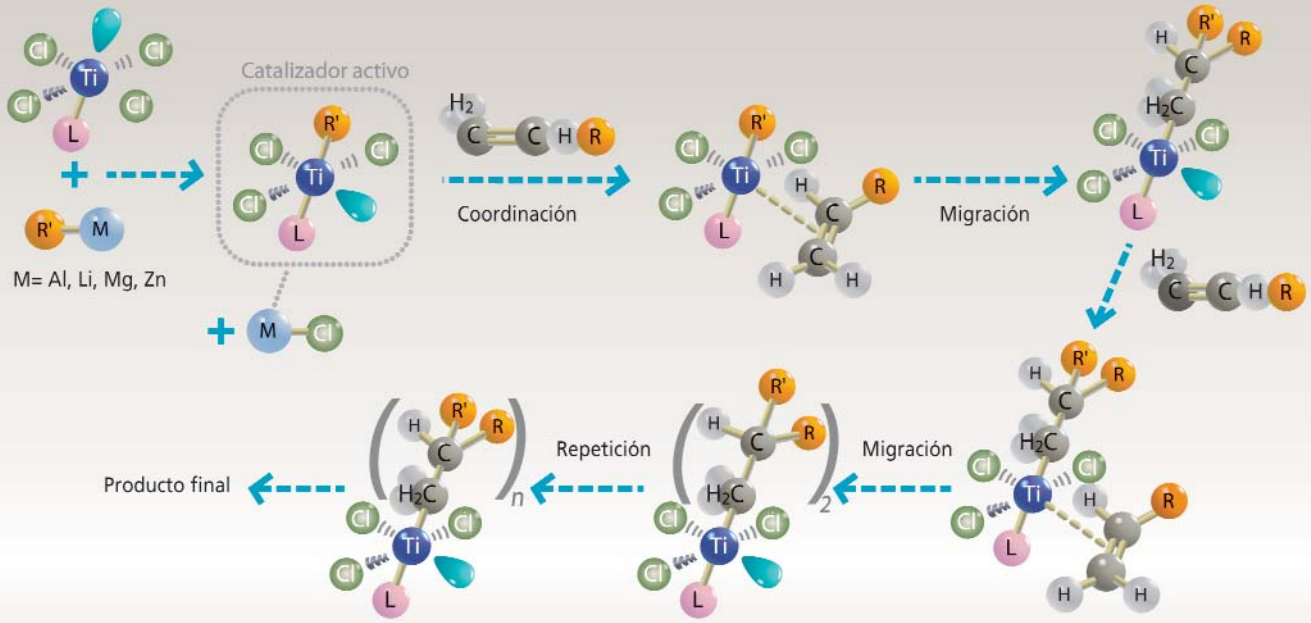
POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS

En la polimerización por etapas, las reacciones no ocurren en cadena, sino que se dan secuencialmente gracias a que cada monómero posee más de un grupo funcional. Por ejemplo, un ácido que contiene más de un grupo carboxilo (-COOH), reacciona con una diamina ($R(NH_2)_2$), produciendo poliamidas. Se obtienen así el nailon, la baquelita (o fenol-formaldehído) y los poliuretanos.

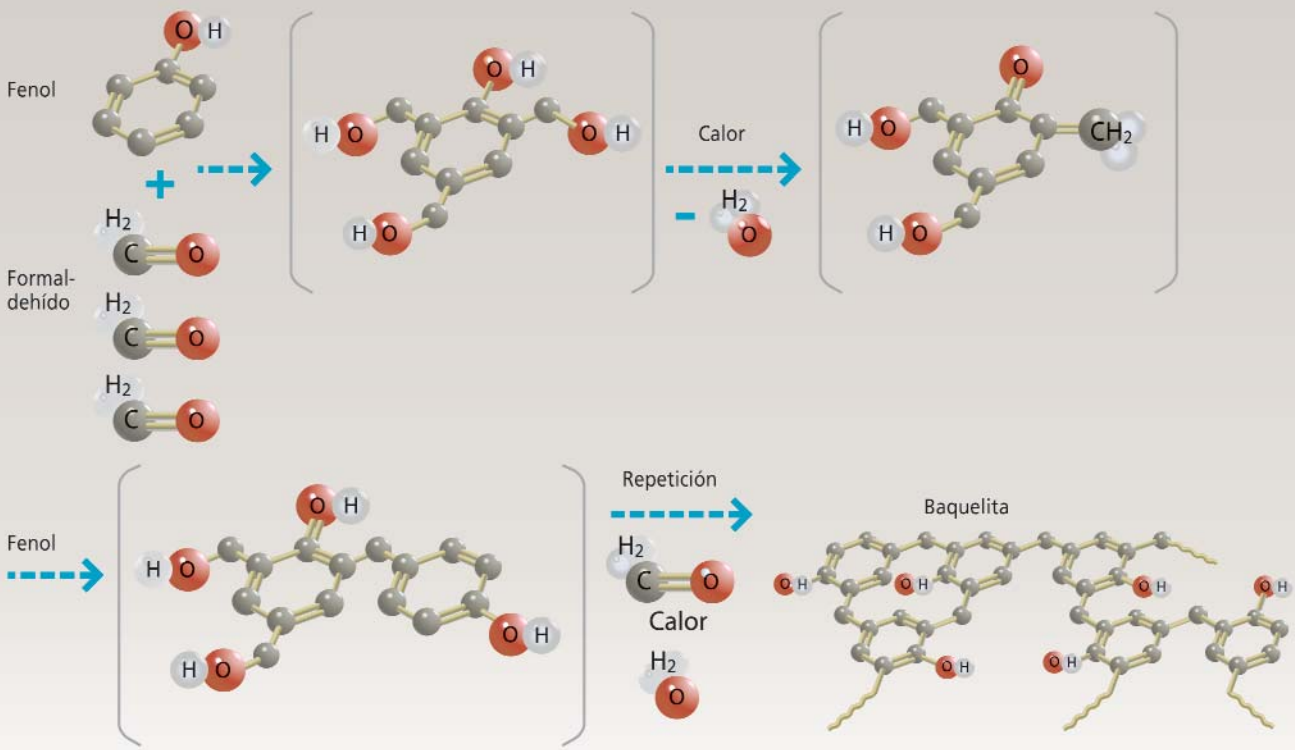




POLIMERIZACIÓN MEDIANTE CATALIZADORES DE ZIEGLER-NATTA



POLIMERIZACIÓN PARA OBTENER BAQUELITA (fenol-formaldehído)



ALGUNOS POLÍMEROS IMPORTANTES

PLÁSTICOS

- **Polietileno:** la densidad es, en este caso, una buena medida del grado de cristalinidad del material. El polietileno de baja densidad posee cadenas ramificadas que impiden la cristalización. Debido a esto es flexible, lo que, sumado a su resistencia química gracias a la fortaleza de sus enlaces C-C y C-H y a su transparencia, hace que se lo utilice predominantemente como film. El polietileno de alta densidad es más rígido debido a la mayor linealidad de sus moléculas, pero está limitado a aplicaciones que no requieran una barrera contra el paso del oxígeno o el dióxido de carbono. Se utiliza, entre otras, cosas en paquetes de papas fritas, sachets de leche y envases para detergentes.
- **Policloruro de vinilo (PVC):** es transparente, muy resistente químicamente y presenta gran estabilidad al paso del tiempo, por lo que se utiliza en cañerías y ventanas.
- **Poliestireno:** puede prepararse en forma rígida o como esponja. El poliestireno expandido es muy liviano y un excelente aislante térmico, por lo que se utiliza en bandejas de supermercado para carnes, quesos u otros alimentos, contenedores de huevos, vasos para café y envases de helado.
- **Polietilen-tereftalato (PET):** es transparente y debido a su estructura compacta no deja pasar los gases, por lo cual es ideal para contener gaseosas. Es reciclable.

FIBRAS

- **Acetato:** la celulosa está formada por cadenas de glucosa que poseen tres grupos oxhidrilo factibles de reaccionar para formar ésteres. El acetato se prepara a partir de celulosa extraída de pulpa de madera por una reacción de esterificación con ácido acético y anhídrido acético en presencia de ácido sulfúrico. Luego se hidroliza parcialmente para acortar las cadenas y eliminar el sulfato, y obtener una cantidad de grupos acetato suficiente como para lograr un producto a partir del que se puedan formar fibras o películas delgadas. La resistencia de las fibras está dada por la linealidad de las moléculas (poca ramificación), lo que hace que puedan encajarse bien una al lado de la otra y así las fuerzas intermoleculares las mantengan unidas. Se puede obtener con un amplio rango de colores y lustres; es suave, seca rápidamente, es resistente a la humedad y a las polillas, no encoge. Se usa en, telas, películas fotográficas, filtros de cigarrillo, almohadas, etc.
- **Acrílico:** está compuesto por unidades repetitivas $(\text{-}CH_2\text{-}CH(CN)\text{-})_n$. Las moléculas se encuentran unidas entre sí principalmente gracias a las interacciones dipolo-dipolo de los grupos -CN. Es suave, de aspecto similar a la lana, retiene su forma, es resistente a las polillas, la luz solar, el aceite y diversos agentes químicos. Se usa en frazadas, alfombras, buzos, medias, etc.
- **Aramida:** contiene anillos aromáticos en su cadena. Debido a la estabilidad de la estructura aromática y la conjugación de los grupos amida, posee gran estabilidad química y térmica, incluyendo resistencia al fuego, por lo que se utiliza en ropa de protección para bomberos y policías. Sus usos industriales están limitados por su alto punto de fusión e insolubilidad en solventes comunes. Es más liviana y más dura que el acero, por lo que un

¿POR QUÉ EL PEGAMENTO EPOXI (POXIPOL) VIENE EN DOS POMOS DIFERENTES QUE SE MEZCLAN ANTES DE USARLO?

El primer componente del pegamento epoxi en dos pomos es un polímero de baja masa molecular con grupos epoxi en sus extremos, mientras que el segundo componente es una diamina ($H_2N\text{-}R\text{-}NH_2$). Cuando se mezclan ambas partes, el diepoxi y la diamina reaccionan entre sí mediante el ataque del par electrónico libre del grupo amino a uno de los átomos de carbono unido al átomo de oxígeno del epóxido. No sólo el mismo grupo amino puede volver a reaccionar, sino que tanto el grupo amino como el epóxido que aún no han reaccionado pueden hacerlo, y por sucesivas reacciones las moléculas se enlazan para formar una red entrecruzada gigantesca. El resultado de esto es que gracias a la formación de los enlaces covalentes se produce un material rígido muy resistente que no puede ser moldeado ni fundido. La rigidez del polímero dependerá del tamaño de la red (grado de entrecruzamiento), y esto a su vez de la relación amina-epóxido que se utilice. Por eso, es posible regular la dureza del Poxipol de acuerdo con la cantidad de material que se tome de cada pomo. Si los dos pomos estuvieran mezclados de antemano, formarían un sólido que no serviría como pegamento.

Ministerio de Educación y Ciencia / España

Ministerio de Educación y Ciencia / España

1. Redes de pesca de nailon.
2. Medias de nailon.
3. Moldes de silicona.

Estos son algunos usos cotidianos de los nuevos materiales.

LA CONSOLIDACIÓN DEL CAMPO: LOS PREMIOS NOBEL

Luego de la Segunda Guerra Mundial, se han entregado premios Nobel de Química en el campo de los polímeros sintéticos a razón de uno cada diez años, lo que muestra el continuo desarrollo del campo.

- En 1953, a Hermann Staudinger por el estudio de la polimerización en cadena.
- En 1963, a Karl Ziegler y Giulio Natta por sus descubrimientos en el campo de la química y la tecnología de polímeros, en particular la obtención catalítica de polietileno y polipropileno.
- En 1974, a Paul J. Flory por sus logros, tanto teóricos como experimentales, en el campo de la fisicoquímica de macromoléculas.
- En 1984, a Robert Bruce Merrifield por la preparación de polipéptidos en matrices sólidas.
- En 1991, a Pierre-Gilles de Gennes por la aplicación a polímeros y cristales líquidos de métodos de estudio desarrollados para sistemas más simples.
- En 2000, a Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa por el descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores de electricidad.
- En 2005, a Yves Chauvin, Robert Grubbs y Richard Shrock por el desarrollo de la metátesis de olefinar, método utilizado para polimerizar alquenos, además de otros usos en síntesis orgánica.

chaleco antibalas de poco más de un kilogramo de peso puede detener una bala calibre 38 disparada desde 3 metros de distancia.

- **Microfibra:** es una fibra superfina de poliéster, nailon, acrílico o rayón que tiene la apariencia y el tacto de la seda.
- **Nailon:** se obtiene por polimerización en etapas de un monómero que contiene un grupo amino en uno de sus extremos y un carboxilo en el otro, formando cadenas con unidades repetitivas $(\text{-NH-[CH}_2\text{]}_n\text{-CO-})_x$. Al igual que los poliésteres tiene una estructura regular que permite que actúen los puentes de hidrógeno -C=O----H-N-, dándole mucha resistencia a la tracción y la abrasión. También es resistente al daño por aceite y agentes químicos. Es brillante y, debido a la escasez de grupos hidrofílicos, tiende a absorber poca humedad. Pese a esto, como las funciones amida de las cadenas pueden formar puentes de hidrógeno con el agua (N-H---O-H), puede ser penetrado por las moléculas de agua,

lo que facilita su tintura en medio acuoso, a diferencia del poliéster. Se usa en lencería, pilotos, cinturones de seguridad, paracaídas, cuerdas de raquetas, bolsas de dormir, alfombras resistentes a las manchas, etc.

- **Poliéster:** es la fibra manufacturada más vendida y también la más reciclada. Está formada por ésteres tipo $(\text{-RO-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-})_n$ y $(\text{-RO-CO-C}_6\text{H}_4\text{-O-})_n$. Es resistente al estiramiento debido a las fuertes interacciones dipolo-dipolo entre sus cadenas, que se dan principalmente entre los grupos carbonilo (-CO). También resiste a los agentes químicos, las arrugas y la abrasión. Se usa en ropa, cortinas, sábanas, neumáticos, mangueras, cuerdas, redes, etc.
- **Spandex** (un poliuretano): se puede estirar repetidamente hasta 500 % sin romperse y luego recuperar el largo original. Sus cadenas se encuentran unidas por puentes de hidrógeno. Usos: trajes de baño (Lycra), pantalones para esquí.

Ministerio de Educación y Ciencia / España

Película de acetato.

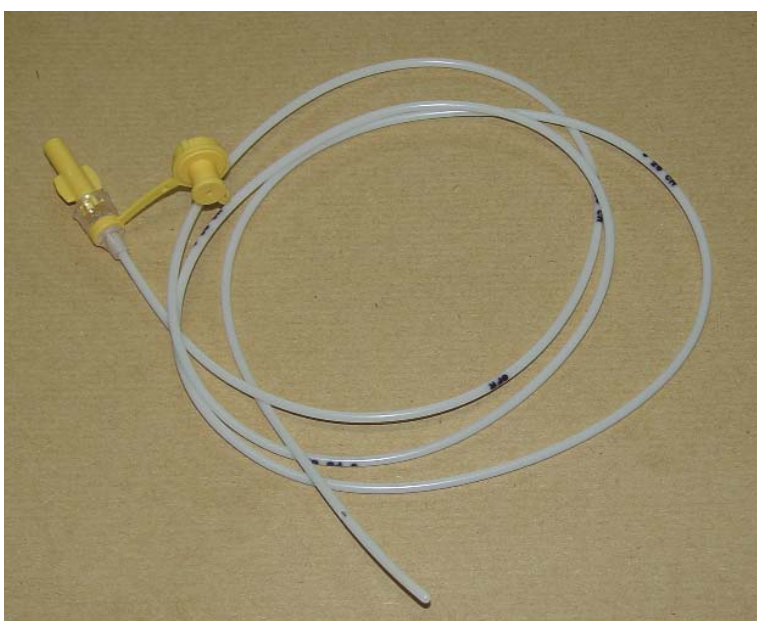
SILICONAS

El silicio forma una variedad de polímeros naturales inorgánicos, los silicatos, que contienen unidades SiO_4. La gran afinidad del silicio con el oxígeno y la fuerza del enlace Si-O explica la existencia de una vasta familia de silicatos minerales que van desde materiales fibrosos y granulares, como el asbesto y el talco, hasta rocas y piedras preciosas, como la esmeralda y el jade, sin olvidar los vidrios.

En las siliconas, dos de los átomos de oxígeno de la unidad SiO_4 han sido reemplazados por grupos hidrocarbonados R (por ejemplo, CH_3), dando lugar a polímeros con estructura $(\text{-O-SiR}_2\text{-})_n$. El reemplazo de los átomos de oxígeno evita la formación de macromoléculas bidimensionales y tridimensionales que ocurre vía formación de enlaces Si-O-Si, por lo que las siliconas presentan propiedades muy diferentes de las de los silicatos, y se pueden obtener materiales flexibles e, incluso, líquidos. Además, la presencia de grupos hidrocarbonados les otorga afinidad con los solventes orgánicos, con lo que muchas de ellas son solubles en aceites e hidrocarburos.

Estos polímeros se preparan comúnmente por reacción de un clorosilano con agua. Poseen alta estabilidad térmica y resistencia a los agentes químicos debido a la intensa fuerza del enlace Si-O. Otra propiedad importante es su flexibilidad a bajas temperaturas debido a la movilidad angular del grupo Si-O-Si. Las siliconas que contienen nitrilos (CN) o flúor en reemplazo de algunos de los grupos orgánicos R son resistentes a los aceites y solventes, debido a su baja solubilidad.

Las aplicaciones de las siliconas son numerosas: tapas de bujías, cables, mangueras de calefacción, burletes de ventanas, tubos para diálisis y transfusiones, catéteres e implantes.



Ministerio de Educación y Ciencia / España

Sonda de silicona.

EPISTEMOLOGÍA
Agustín Adúriz-Bravo

La emergencia de la llamada ciencia de materiales es un buen ejemplo de la aparición de nuevos dominios científicos a lo largo del siglo XX. Podríamos decir que esta 'ciencia' es en realidad un conjunto de estudios *multidisciplinarios* sobre un mismo objeto de análisis: los materiales. Cada disciplina participante (principalmente: la física, la química, la biología y la ingeniería) aporta su mirada teórica y sus *metodologías* particulares.

El hecho de que la ciencia de materiales sea en realidad un campo donde convergen múltiples disciplinas ilustra una idea epistemológica importante: las disciplinas científicas no se distinguen fundamentalmente por su *objeto de estudio*, sino más bien por la mirada teórica con la cual interpretan este objeto y por las intervenciones (observaciones y experimentaciones) que quieren realizar sobre él. Esta es la noción de carga teórica, que ya habíamos adelantado.

Las disciplinas que convergen para constituir la ciencia de materiales se dirigen todas a una misma finalidad global de intervención sobre el mundo: *diseñar y producir* materiales útiles. Pero cada disciplina mantiene finalidades parciales para cuya consecución genera ideas teóricas y estrategias metodológicas particulares que le otorgan su identidad.

Por ejemplo, los plásticos, los elastómeros y las fibras como nuevos materiales son estudiados desde la física, la química y la ingeniería, que se hacen diferentes preguntas sobre ellos y emplean muy diferentes modelos y estrategias para contestar a esas preguntas. Este fascículo expone el "enfoque químico" en el estudio de los polímeros.

Las ideas teóricas y estrategias metodológicas de la química generan un tipo característico de *explicaciones* sobre los fenómenos estudiados: en este caso, sobre la estructura, las propiedades y el comportamiento de ciertos materiales. Así, vemos en el fascículo cómo los polímeros son examinados mirando sus unidades estructurales, y las uniones que se establecen dentro y entre ellas. Las propiedades de los polímeros son luego relacionadas en forma de *explicación* o de *predicción* con los modelos químicos generados.

Se parte de postular que "las propiedades de los polímeros guardan una estrecha relación con su estructura molecular": esta frase expone la esencia de lo que hemos llamado el "enfoque químico" en el estudio científico y tecnológico de los polímeros. Habrá, por su parte, otros enfoques (físico, biológico e ingenieril) complementarios y convergentes con el de la química. Este "enfoque químico" se expone extensamente en la sección media del fascículo. De la estructura submicroscópica de los materiales (a nivel molecular) se infieren (es decir, se "extraen" mediante operaciones lógicas) algunas de sus propiedades macroscópicas, como la flexibilidad, la elasticidad, la opacidad... Estas propiedades, clasificadas en categorías (como "termorrígido" o "termoplástico") determinan la utilidad que se puede dar a los materiales. Podemos ver entonces que los elementos teóricos de la química de materiales interactúan significativamente con la voluntad de diseñar.

Para conseguir las diversas finalidades que se propone el campo de la ciencia de materiales se ponen en marcha distintos procedimientos, de entre los muchos que hay disponibles en el vasto campo de las ciencias naturales. Es por ello que actualmente hablamos de *metodología científica*, entendida como el conjunto de procesos, estrategias, abordajes y herramientas utilizados para generar y validar conocimiento científico. La idea de un método científico único, de carácter algorítmico y apoyado en la lógica inductiva o deductiva es obsoleta porque no captura la diversidad de recursos a los que los científicos echan mano para llevar adelante su labor.

Bibliografía

Aldabe, S., P. Aramendía y L. Lacreu: *Química I. Fundamentos,* Buenos Aires, Colihue, 1999.
Aldabe, S., P. Aramendía, C. Buonazzola y L. Lacreu: *Química II. Química en acción,* Buenos Aires, Colihue, 2005.
Morrison, R. T. y R. N. Boyd: *Química orgánica,* Madrid, Addison-Wesley Iberoamericana, 1996.
Carey, F. A.: *Química orgánica,* Madrid, McGraw-Hill,1999.
Shriver, D. F., P. W. Atkins y C. H. Langford: *Química inorgánica,* Barcelona, Reverté, 1998.

Agradecimientos

El equipo de Publicaciones de la Dirección Nacional de Gestión Curricular y Formación Docente agradece a las siguientes instituciones y personas por permitirnos reproducir material fotográfico y colaborar en la documentación de imágenes: DoITPoMS Micrograph Library, University of Cambridge (Inglaterra); Ministerio de Educación y Ciencia (España); R. Carpick y R. Cannara, Univertsity of Wisconsin-Madison (EE.UU.); Ryan Rapp, Cornell University (EE.UU).

MINISTERIO de EDUCACIÓN CIENCIA y TECNOLOGÍA PRESIDENCIA de la NACIÓN

Ministro de Educación, Ciencia y Tecnología, Lic. Daniel Filmus
Secretario de Educación, Lic. Juan Carlos Tedesco
Subsecretaria de Equidad y Calidad, Lic. Alejandra Birgin
Directora Nacional de Gestión Curricular y Formación Docente, Lic. Laura Pitman

Coordinadora del Área de Ciencias Naturales, Lic. Nora Bahamonde
Coordinadora del Área de Desarrollo Profesional, Lic. Silvia Storino
Coordinadora del Programa de Capacitación Explora, Lic. Viviana Celso
Coordinadora de Publicaciones, Lic. Raquel Franco

Coordinación y documentación, Lic. Rafael Blanco
Edición, Lic. Gonzalo Blanco
Diseño y diagramación, DG María Eugenia Más
Corrección, Norma A. Sosa Pereyra

www.me.gov.ar