

Polímeros

Antonio Gamboa Suárez*

Coordinación:

Glinda Irazoque Palazuelos,
Vicente Talanquer Artigas y
Andoni Garritz Ruiz

PARA SABER ¼

¿Podemos imaginar cómo sería nuestro mundo sin la existencia de plásticos, hules, pinturas y fibras sintéticas? La mayoría de los objetos que nos rodean y que utilizamos en la vida cotidiana están hechos o tienen partes elaboradas con alguno de estos productos y nos parece tan familiar su existencia que no nos ponemos a pensar cómo llegaron a existir ni de qué están formados. Todos estos objetos tienen en común el hecho de estar constituidos por *polímeros*.

El término *polímero* viene del griego *polys*, muchos y *meros*, parte principal (Lipscomb, 1989). Básicamente, un polímero es una molécula gigante (macromolécula), construida a partir de unidades químicas simples, llamadas *monómeros*, que se repiten a lo largo de la molécula (Billmeyer, 1971). Por ejemplo, una molécula de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), puede ser la unidad básica, a partir de la cual podemos fabricar polietileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)_n usado, entre otras cosas, para fabricar envases de plástico.

Los polímeros o macromoléculas naturales han existido desde el surgimiento de la vida en la Tierra. Algunos carbohidratos, las proteínas y los ácidos nucleicos, así como el caucho y otras gomas naturales, son *polímeros*. De hecho, una buena parte de nuestro cuerpo está constituida por ellos, y más aún, los procesos a partir de los cuales surge la vida dependen de los cambios químicos que sufren los ácidos nucleicos al momento de formarse y reorganizarse.

El primer polímero sintético fue obtenido por el inventor norteamericano John Wesley Hyatt (1837-1920), al participar en un concurso en el que se premiaría al que encontrara un sustituto del marfil de las bolas de billar. Empezó a trabajar con la pirroxilina, la disolvió en una mezcla de alcohol y éter y le añadió alcanfor para hacerla más firme y maleable. Hacia 1869 había formado el primer polímero sintético, al cual llamó *celuloide*, que le acreditó el premio (Asimov, 1989).

Posteriormente, partiendo del hecho de que la pirroxilina pudo moldearse en forma de esferas, se pensó que tal vez podía dársele otras formas. En 1884, el químico Luis Marie Hilaire Berignaud, conde de Chardonnet (1839-1924), obtuvo la primera fibra sintética a la que denominó rayón; y el inventor americano George Eastman (1854-1932) elaboró la primera película de celuloide que se empezó a utilizar en fotografía. La carrera por descubrir nuevos materiales comenzó entonces y continúa hasta nuestros días en que podemos disfrutar de una exuberante can-

tidad de diferentes productos fabricados a partir de polímeros sintéticos.

La importancia de los polímeros radica en la gran diversidad de propiedades que presentan. Algunos polímeros son rígidos, otros flexibles y pueden moldearse. Algunos son estables a altas temperaturas, otros no. Algunos son duros mientras que otros son blandos. Existen materiales que presentan propiedades hidrofóbicas, por lo que se usan como impermeables. Algunos son usados como aislantes eléctricos, etcétera. De tal forma que se pueden sintetizar materiales para una gran variedad y cantidad de usos prácticos. Así pues, no es difícil explicarse la enorme importancia tecnológica de estos materiales y el porqué los polímeros ocupan un lugar, por el momento insustituible, en la vida diaria de todo ser humano.

Esta gran diversidad puede explicarse al analizar las propiedades de estas moléculas. Las propiedades químicas son muy similares a las del monómero que se utiliza como unidad básica. Las propiedades físicas, por el contrario, difieren de las del monómero empleado, debido a que, como la molécula de polímero es muy grande, existen interacciones electrostáticas entre las unidades de una misma cadena polimérica (intramoleculares), y entre las diferentes cadenas (intermoleculares), factores muy importantes que determinan las propiedades del polímero.

De lo anterior se desprende que al controlar, por ejemplo, el peso molecular del polímero formado, podemos obtener una gran variedad de materiales con viscosidades y resistencias a la tensión y al impacto distintas, a partir de un mismo monómero. El control del peso molecular se puede lograr aumentando o disminuyendo el tiempo de reacción, modificando la presión o la temperatura, cambiando el catalizador utilizado, etcétera.

Existen muchas maneras de clasificar a los polímeros. Una de éstas toma en cuenta la forma como están acomodadas las cadenas poliméricas y los divide en amorfos, en los que las cadenas se distribuyen de manera azarosa y desordenada, y cristalinos, cuyo arreglo sigue una estructura bien definida. Otra clasificación se basa en el comportamiento térmico de los polímeros y los separa en termoplásticos y termofijos. Los primeros pueden ser fundidos cuantas veces se quiera para volver a moldearlos, ya que el proceso de fusión no altera sus propiedades; mientras que los segundos se descomponen con el calentamiento debido a que las interacciones electrostáticas son tan fuertes que exceden en magnitud a las de los enlaces químicos de la molécula. Una tercera clasificación se relaciona con el tipo de reacción involucrada en la síntesis del polímero y que los distingue en polímeros de adición y polímeros por pasos. Ésta será tratada en detalle más adelante.

* Estudiante de la Facultad de Química de la UNAM. Favor de enviar la correspondencia sobre este artículo al apartado postal de la revista

Recibido: 16 de octubre de 1994; Aceptado: 26 de febrero de 1995.

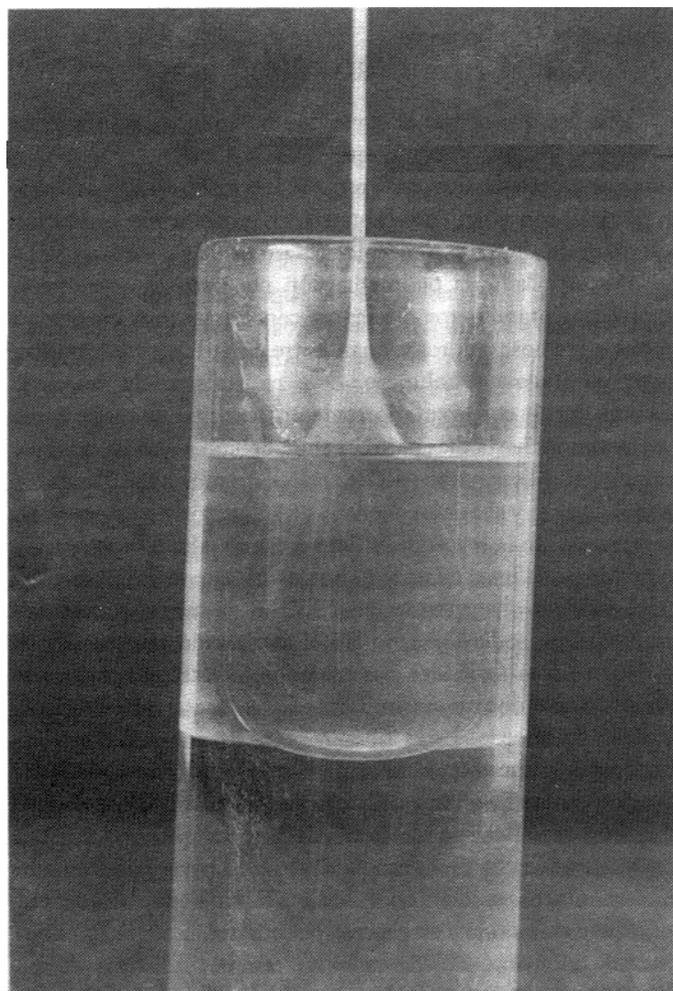


Figura 1. Experimento para la obtención del nylon 6,10. En la parte inferior se encuentra la disolución acuosa de hexametilendiamina y en la superior la disolución de cloruro de sebacoílo en hexano.

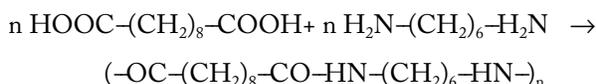
reacción que se lleva a cabo en la interfase formada por dos líquidos.

El monómero de diez carbonos que se requiere es el cloruro de sebacoílo, una sal que no resulta fácil de conseguir en México. Sin embargo, puede sintetizarse mezclando 2 g de ácido sebásico con 3 mL de cloruro de tionilo. La mezcla resultante se pone en baño María a una temperatura entre 50 y 60°C. Al llegar a dicha temperatura se agregan 10 gotas de dimetilformamida, que sirve como catalizador, y se mantiene la mezcla a temperatura constante, durante 25 minutos, hasta obtener el producto. Es importante que la reacción se lleve a cabo en una campana y con todos los cuidados necesarios, ya que se desprenden vapores de ácido clorhídrico (Romero, 1992).

Una vez obtenido el cloruro y teniendo a la mano hexame-

tilendiamina, que es el otro monómero que se requiere, se procede a la síntesis del polímero. Se prepara una fase acuosa disolviendo 1.5 g de hexametilendiamina y 0.5 g de hidróxido de sodio (catalizador) en 50 mL de agua. Y una fase orgánica con 2 mL del cloruro de sebacoílo disueltos en 50 mL de hexano o de tetracloruro de carbono, la elección depende del presupuesto disponible.

La reacción de polimerización empieza al colocar en un vaso de precipitados, o cualquier otro recipiente de vidrio, cantidades equivalentes de ambas fases. Es importante agregar primero la disolución de mayor densidad, para evitar la formación de una masa de polímero sin forma alguna. Si la fase orgánica se preparó con tetracloruro de carbono, es ésta la que debe ir primero; en caso contrario, la acuosa toma el primer lugar y es recomendable hacer resbalar la segunda disolución por las paredes del recipiente, para evitar que el producto se haga bolas. En el momento en que ambas fases entran en contacto, se observa que en la interfase se forma una película de color blanco, que al tomarla por el centro con unas pinzas y jalarla lentamente hacia afuera del recipiente se va recogiendo formando un hilo, precisamente el hilo de nylon (Figura 1).



Al retirar la primera capa de polímero formado la reacción continúa, ya que la interfase queda libre y las disoluciones entran nuevamente en contacto. El espesor del hilo puede controlarse con la velocidad de extracción, y también se tiene la posibilidad de colorear el producto, seleccionando un pigmento adecuado. En el momento en que alguna de las dos fases se agota, la reacción termina (Shakashiri, 1985).

La invitación para observar una reacción en interfase, para producir una fibra sintética que revolucionó el vestir de la humanidad y para tener la sensación, casi mágica, de extraer un sólido de entre dos líquidos, está abierta para todos nuestros lectores desde este momento, ¡inténtalo!

La riqueza del mundo de los polímeros empieza cuando, una vez sintetizados, intentamos cambiar sus propiedades físicas. Las técnicas empleadas son muchas y una de ellas consiste en agregar al polímero, generalmente disuelto, alguna sustancia que haga que las cadenas poliméricas se entrecrucen y se obtenga un polímero más estructurado y, por lo tanto, un producto con mayor viscosidad y resistencia. El ejemplo más famoso de este proceso es la *vulcanización*, en el cual las moléculas de azufre actúan como la sustancia que se encarga de entrecruzar las moléculas del caucho, dándole más resistencia y flexibilidad.

Para observar estos cambios drásticos en las propiedades de un polímero en el laboratorio, lo único que se necesita es agregar dos o tres mililitros de una disolución de 40 g/L de tetraborato de sodio a 20 mL de una disolución de 40 g/L de alcohol polivinílico,

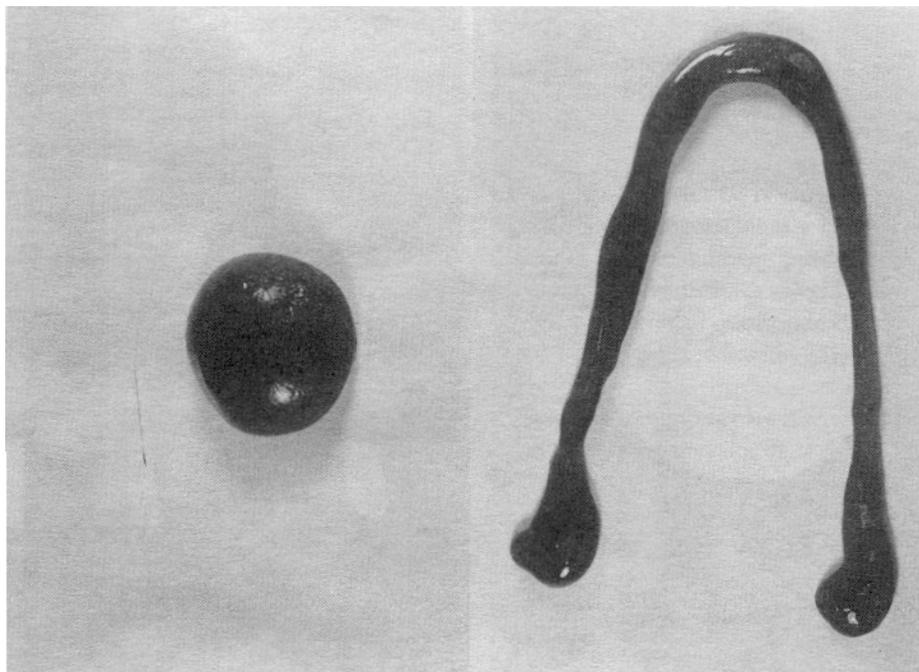


Figura 2. Polímero resultante de agregar tetraborato de sodio al alcohol polivinílico. Como se aprecia, podemos moldearlo de diferentes formas.

agitando constantemente. El producto es una goma viscosa que podemos moldear a nuestro antojo y hasta colorear con pinturas vegetales (Figura 2). Si no se dispone de alcohol polivinílico puro se puede preparar una disolución equivalente utilizando cualquier pegamento blanco, que contiene también alcohol polivinílico. El polímero que se obtiene con este cambio presenta menor elasticidad que el anterior (Figura 3), ya que el pegamento es una mezcla de diversas sustancias (Sarquis, 1993).

Al salir del laboratorio con un polímero entre las manos, surge de inmediato la pregunta: ¿para qué sirve? Y en este momento se abre todo un campo de investigación que tiene que ver con la *caracterización* de estos productos. Para esto es necesario conocer no sólo el peso molecular del polímero, sino también cuáles son sus propiedades mecánicas, químicas y térmicas. Las técnicas analíticas que se utilizan son complicadas, en virtud de que los polímeros, a diferencia de las sustancias comunes, constan de un conjunto de cadenas que no todas tienen el mismo número de enlaces, ya que durante el proceso de formación las cadenas empiezan a reaccionar y al terminar de hacerlo habrá moléculas con diferentes longitudes. Esto hace que sea difícil hablar de algunas propiedades del polímero en forma única, ya que en realidad es una mezcla de polímeros. Por lo tanto, tendremos una distribución de pesos moleculares, en lugar de un único valor. Sin embargo sí es posible establecer diferentes criterios para estimar el peso molecular promedio, cada uno de los cuales es importante

para caracterizar su pureza y algunas propiedades importantes.

Existen una gran variedad de métodos para determinar pesos moleculares promedio. El equipo necesario es, en su mayoría, costoso y sofisticado, lo que nos limita para realizar algunos de estos experimentos en un laboratorio escolar. Sin embargo y por fortuna, esta limitante no se tiene en la experimentación con computadora, y la importancia tecnológica que este campo tiene nos obliga a intentarlo.

¼Y SIMULAR

Muchas de las técnicas de caracterización de los polímeros, requieren que éste se encuentre en disolución, condición que ha generado la necesidad de estudiar el comportamiento de estas moléculas en distintos disolventes. Las variables a considerar son muchas: características del disolvente y del polímero, interacciones polímero-disolvente, interacciones entre las distintas cadenas en disolución, etcétera. Si tomáramos todas ellas en cuenta, el resultado sería un modelo muy complicado. Sin embargo, se pueden considerar casos especiales que nos permiten avanzar en esta tarea.

Si pensamos que el comportamiento del polímero en disolución semeja al de una *spaghetti* en agua caliente, el problema se simplifica considerablemente, ya que podemos suponer que la cadena de polímero puede moverse libremente en la disolución, adoptando en su movimiento un gran número de configuraciones

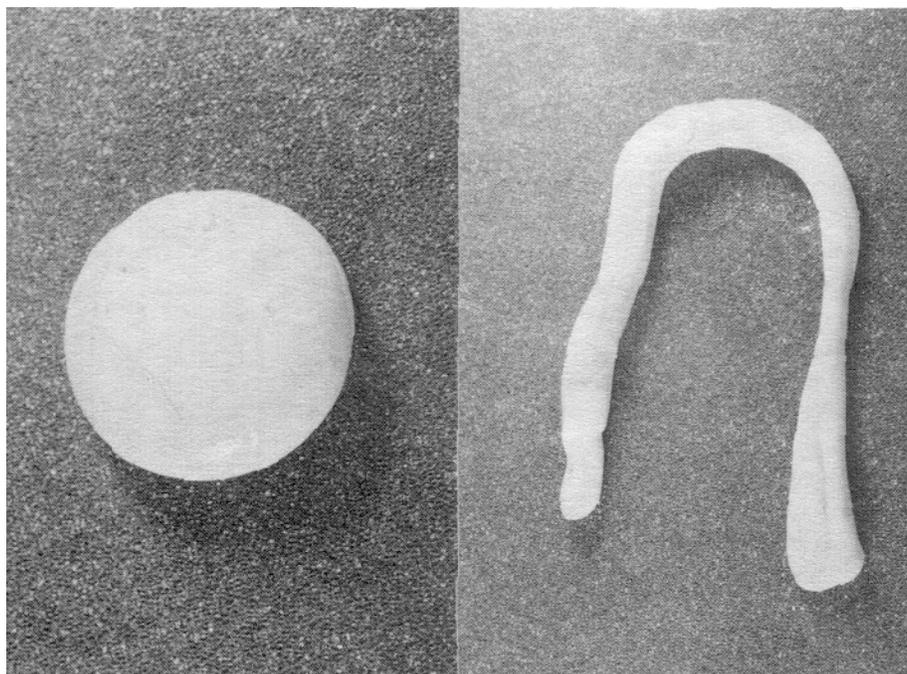


Figura 3. Polímero resultante de la reacción de una mezcla de Resistol 850 con el tetraborato de sodio.

diferentes, que se darán de forma azarosa. En estos casos, se dice que el polímero se encuentra en un “buen disolvente” y las interacciones polímero–disolvente pierden importancia.

Por otro lado, el considerar disoluciones muy diluidas, en las que cada molécula permanece en la disolución sin sentir la presencia de moléculas vecinas, nos permite realizar el estudio de cada una por separado sin tomar en cuenta las interacciones entre ellas. De esta manera, el problema de cómo está distribuido un polímero en un disolvente se simplifica lo suficiente como para poder empezar con la simulación del mismo.

Utilizaremos un caso particular del método de Monte Carlo, conocido como método de reptado (Gould, 1988), que consiste en lo siguiente:

Partiendo de un número de monómeros conocido, se calcula una configuración inicial al azar a partir de números aleatorios y con ella se generan las nuevas configuraciones de la siguiente manera: se elimina el primer enlace en la cola de una molécula y se intenta añadir aleatoriamente un nuevo enlace en la cabeza de la misma. Para poder realizar lo anterior, el programa exige tres condiciones con respecto a la formación del nuevo enlace: no puede colocarse en espacios ya ocupados por la cadena, ya que de otra manera tendríamos dos partes de la misma cadena ocupando un mismo lugar en el espacio. Tampoco se pueden traspasar los límites físicos del recipiente, y debe formarse un ángulo de 90° con el enlace de la cabeza. Si se viola alguna de estas restricciones, se regresa a la cadena original y se cambia la cola por la cabeza,

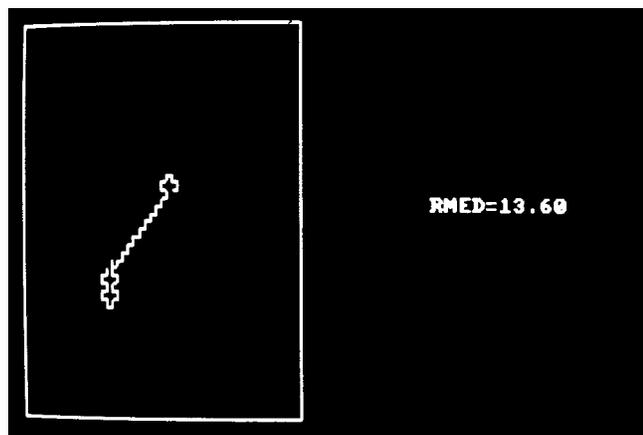
volviendo a intentar la formación de un enlace en la nueva cabeza.

Si no se violan restricciones se dice que tenemos una “configuración exitosa” y se calcula la distancia de extremo a extremo de la molécula (RN) para cada caso. Posteriormente, el programa calcula el promedio de todas las longitudes de la molécula, conocido como la longitud media cuadrática de la molécula $\langle RN^2 \rangle^{1/2}$. En virtud de que el proceso es aleatorio, las distribuciones más probables se repetirán con mayor frecuencia, y la longitud promedio tenderá a este valor. Este parámetro es importante, porque se puede relacionar con el número de monómeros de la cadena mediante la siguiente relación:

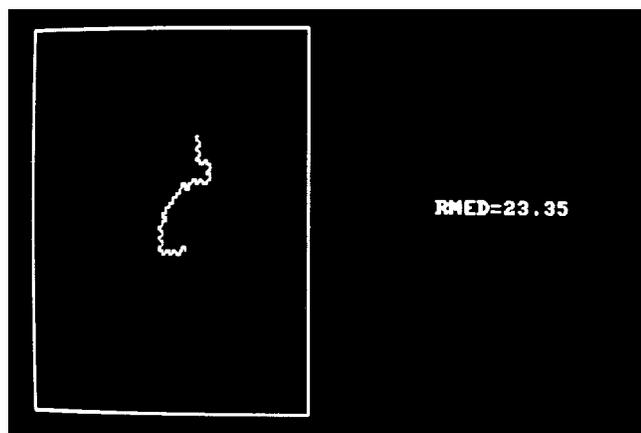
$$\langle RN^2 \rangle^{1/2} = N^v \quad (1)$$

donde N es el número de monómeros y v es un parámetro que depende de las interacciones existentes en el sistema, así como de las configuraciones que el polímero adopta en la disolución. Este parámetro lo podemos determinar a partir de la simulación (Bernasconi, 1984).

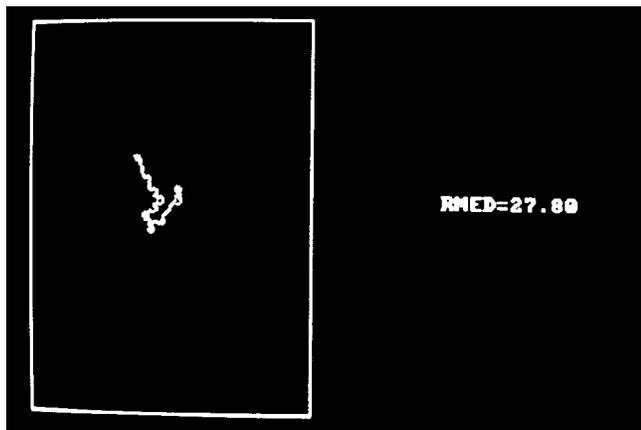
Debido a que la longitud que estamos calculando es una longitud media, N debe ser el número de monómeros promedio, el cual multiplicado por el peso molecular del monómero, nos da el peso molecular promedio del polímero. De esta manera, el programa permite obtener en forma aproximada una propiedad macroscópica importante, a partir de propiedades microscópicas, particularidad que hace al método atractivo y útil.



(a)



(b)



(c)

Figura 4. Resultados de la simulación para diferente número de monómeros. a) N = 50; b) N = 100; c) N = 150.

Si llega a suceder que la cadena de polímero rebasa los límites físicos del recipiente, el programa borra la pantalla y vuelve a calcular una configuración inicial, sin perder, por esto, los valores que ya se habían registrado de cálculos anteriores.

Por limitaciones gráficas, este programa corre adecuadamente para valores de N entre 50 y 150 y está diseñado para calcular 500 configuraciones y obtener el promedio entre ellas (Línea 60). Este número puede cambiarse para trabajar en computadoras de distintas velocidades.

Otra posibilidad que brinda el programa, es la de obtener el exponente ν de la ecuación (1), para lo que se propone lo siguiente:

Corre el programa para diferentes valores de N y obtén para cada uno de ellos un valor de la distancia media cuadrática de la molécula (Figura 4). Una vez teniendo esta lista, se puede obtener ν a partir de la relación:

$$\ln \langle RN^2 \rangle^{1/2} = \nu \ln (N) \quad (2)$$

que es la ecuación de una línea recta con pendiente ν y ordenada al origen cero. Por lo tanto, al realizar una regresión lineal, podemos obtener el valor del exponente, así como la efectividad del método para ajustarse a un modelo teórico como el de la fórmula anterior.

De manera similar a la explorada aquí, es como los científicos del mundo avanzan sobre algunos aspectos de los muchos que comprende el enorme mundo de los polímeros, y nos parece muy importante que las generaciones que viven la *época de los plásticos* se adentren a este controvertido y fascinante campo de la ciencia.

EXTRAS

Nuevamente agradecemos la colaboración de Raúl Genis en la toma de fotografías y el apoyo brindado por la DGAPA, UNAM, a través del proyecto No. 104492. ■

PROGRAMA PARA CALCULAR LA DISTANCIA MEDIA CUADRÁTICA DE UNA MOLÉCULA DE POLÍMERO EN UN DISOLVENTE

```

KEY(14) ON: ON KEY(14) GOSUB 80
SCREEN 1
CLS
INPUT 'dame el numero de monómeros: '; p
n = p + 1
DIM x(100 * n): DIM y(100 * n): DIM xn(100 * n):
DIM yn(100 * n)
5 CLS
WINDOW (0, 0)-(1.5 * (n + 1), (n + 1))
LINE (0, 0)-(0, n + 1), 3
LINE (0, 0)-(n + 1, 0), 3
LINE (0, n + 1)-(n + 1, n + 1), 3
LINE (n + 1, 0)-(n + 1, n + 1), 3
x(1) = (n + 1) / 2: y(1) = (n + 1) / 2
    
```

```

x(2) = x(1): y(2) = y(1) + 1
LINE (x(1), y(1))-(x(2), y(2))
FOR i = 3 TO n
10 IF x(i - 1) = x(i - 2) THEN 30
IF y(i - 1) = y(i - 2) THEN 40
20 FOR j = 1 TO i - 1
IF x(i) = x(j) AND y(i) = y(j) THEN 50
IF ABS(x(i)) > n OR ABS(y(i)) > n THEN 5
NEXT j
LINE (x(i - 1), y(i - 1))-(x(i), y(i))
NEXT i
GOTO 60
30 RANDOMIZE TIMER
z = RND
IF z <= .5 THEN x(i) = x(i - 1) + 1
IF z > .5 THEN x(i) = x(i - 1) - 1
y(i) = y(i - 1)
GOTO 20
40 RANDOMIZE TIMER
z = RND
IF z <=.5 THEN y(i) = y(i - 1) + 1
IF z >.5 THEN y(i) = y(i - 1) - 1
x(i) = x(i - 1)
GOTO 20
50 FOR m = 1 TO i
xn(m) = x(m)
yn(m) = y(m)
NEXT m
LINE (x(1), y(1))-(x(2), y(2)), 0
FOR k = 1 TO i
x(k) = xn(i - k + 1)
y(k) = yn(i - k + 1)
NEXT k
GOTO 10
60 FOR i = n + 1 TO 500
65 IF x(i - 1) = x(i - 2) THEN 90
IF y(i - 1) = y(i - 2) THEN 100
70 FOR j = i - n TO i - 1
IF x(i) = x(j) AND y(i) = y(j) THEN GOTO 110
IF Abs(x(i)) > n OR Abs(y(i)) >n THEN GOTO 5
NEXT j
LINE (x(i - n), y(i - n))-(x(i + 1 - n),
y(i + 1 - n)), 0
LINE (x(i - 1), y(i - 1))-(x(i), y(i))
q = q + 1
r = SQR((x(i) - x(i - n)) ^ 2 + (y(i) -
y(i - n)) ^ 2)
rmed1 = rmed1 + r
rmed = rmed1 / q
LOCATE 12, 30: PRINT 'RMED='

```

```

LOCATE 12, 35: PRINT USING '##.##'; rmed
NEXT i
80 END
90 RANDOMIZE TIMER
z = RND
IF z <= .5 THEN x(i) = x(i - 1) + 1
IF z > .5 THEN x(i) = x(i - 1) - 1
y(i) = y(i - 1)
GOTO 70
100 RANDOMIZE TIMER
z = RND
IF z <=.5 THEN y(i) = y(i - 1) + 1
IF z > .5 THEN y(i) = y(i - 1) - 1
x(i) = x(i - 1)
GOTO 70
110 FOR m = i - n TO i - 1
xn(m) = x(m)
yn(m) = y(m)
NEXT m
FOR k = i - n TO i - 1
x(k) = xn(2 * i - n - k - 1)
y(k) = yn(2 * i - n - k - 1)
NEXT k
GOTO 65

```

BIBLIOGRAFÍA

- Asimov, I., *Breve Historia de la Química*, Alianza, México, 1989.
- Austin, George, *Manual de los procesos químicos en la industria*, Vol. III, México, Mc Graw Hill, 1989.
- Billmeyer, F. W., *Textbook of Polymer Chemistry*, New York, John Wiley & Sons, 1971.
- Bernasconi J. and Pietronero L., "True" Self Avoiding Walk in One Dimension. *Physical Review B.*, **29**, 5196, (1984).
- Gould, H. and Tobochnik, J., *An Introduction to Computer Simulation Methods. Application to Physical Systems*. Part I, USA, Addison-Wesley, 1988.
- Harris, W. Franck, Introduction to Polymer Chemistry. *J. Chem. Ed.*, **58**, 837 (1981).
- Lipscomb Robert, revision, *Polymer Chemistry*. Washington National Science Teachers Association, 1989.
- Romero González Ma. Elena, *Demostración de la formación de una película interfacial para la obtención del polímero Nylon 6-10*. Facultad de Química, UNAM, México, 1992.
- Sarquis, Mickey y Jerry, *Descubre y disfruta de la química*, Facultad de Química, UNAM, México, 1993.
- Morrison y Boyd, *Química Orgánica*, México, Addison Wesley Iberoamericana, 1990.
- Shakashiri, B., *Chemical Demonstrations. A Handbook for Teachers of Chemistry*. Vol. 3, USA. University of Wisconsin Press, 1985.



ICCE

14th International Conference on CHEMICAL EDUCATION

14–19 July 1996



Chemistry: Expanding the Boundaries

The University of Queensland
Brisbane, Queensland, Australia

This biennial conference, held for only the second time in the southern hemisphere, brings together chemistry teachers, chemists and science educators from school, industry and university settings to share ideas and learn from one another about innovation in teaching and learning and the discipline of chemistry. The theme, *Chemistry: Expanding the Boundaries*, acknowledges the centrality of chemistry through its expanding relationship with many facets of science and everyday life. Conference participants will be challenged to develop this theme with the view of enhancing our understanding of the important relationships which chemistry forms with the new frontiers of human endeavour. Implications for chemical education beyond 2000 which give a "science for all" perspective will be encouraged.

The conference will feature plenary lectures, symposia, workshops, poster sessions, *birds of a feather* groups, and exhibitions. Scientists and science educators from all parts of the world will share their work. The conference is being hosted by the Royal Australian Chemical Institute Chemical Education Division on behalf of the Chemistry Teaching Committee of IUPAC.

Preliminary Scientific Program

The invited speakers will interact and discuss topics such as

- Implications of research into teaching for chemical education beyond 2000
- Chemistry: its central purpose in the development of multi-disciplinary approaches to scientific problems
- Understanding chemistry in the public domain
- The influence of technology on the nature of chemistry and chemistry education
- Environmental chemistry: its role in school and undergraduate curricula
- Chemistry and biotechnology: where to?
- Designing new molecules and useful materials
- Evaluating student learning: the influence of national standards
- Extending the context for learning through industry links programs



The official language for the Conference will be English.

FOR DETAILED PROGRAM AND REGISTRATION FORM CONTACT:
ICCE Conference Secretariat (Sally Brown)
Continuing Professional Education
THE UNIVERSITY OF QUEENSLAND QLD 4072 AUSTRALIA

Telephone: +61 7 365 6360

Fax: +61 7 365 7099

Email: Sally@ceu.uq.oz.au