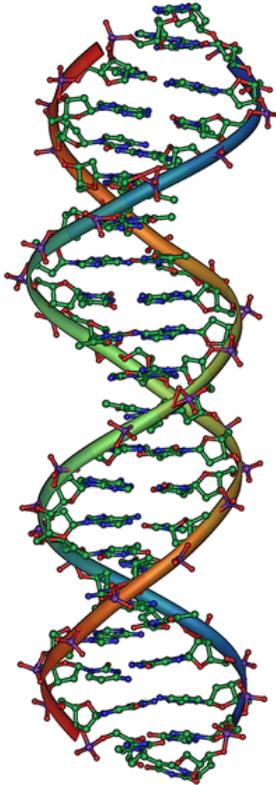


# Introducción y conceptos generales

# Introducción

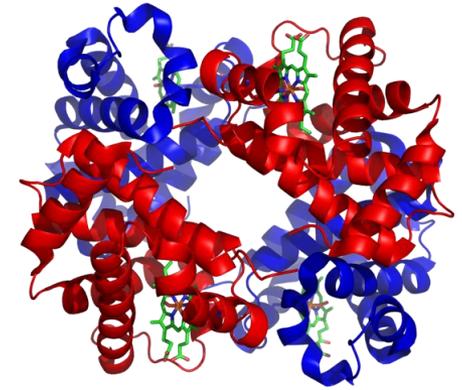
Los polímeros existen desde el comienzo de la vida, de hecho, uno de los grupos más importantes es el de los considerados polímeros **naturales** o **biomacromoléculas**: ADN, ARN, polipéptidos y polisacáridos, como la celulosa, almidón o quitina.



**ADN** (By [mstroeck](#)  
[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:DNA\\_Overiew2.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:DNA_Overiew2.png) lic. [COM:GFDL](#))



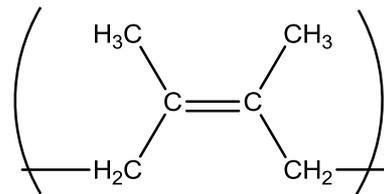
**Algodón** (By Kimberly Vardeman en <http://www.flickr.com/photos/87542849@N00/4084760266> lic CC)



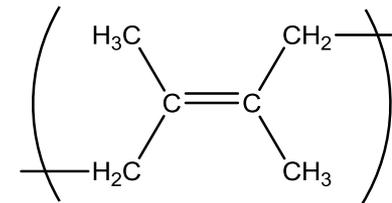
**Hemoglobina**

(By Richard Wheeler 2007.  
[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:1GZX\\_Haemoglobin.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:1GZX_Haemoglobin.png) LIC.GFDL )

## Cauchos naturales



**Cis-poliisopreno**  
**Caucho natural**



**Trans-poliisopreno**  
**Gutta-percha**

# Introducción

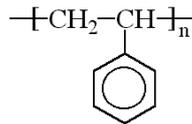
No obstante, en nuestro día a día no sólo están presentes las biomoléculas, si no que, infinidad de elementos cotidianos están también constituidos, en su totalidad, o en parte, por **polímeros sintéticos**.



Envase de yogur, poliestireno

[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Envase\\_de\\_yogur.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Envase_de_yogur.jpg).

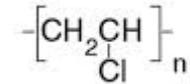
By [Hispalois](#) LIC: **CC BY-SA 3.0**



Tuberías de policloruro de vinilo

<http://pixabay.com/es/verde-de-pl%C3%A1stico-tuber%C3%ADas-72772/>

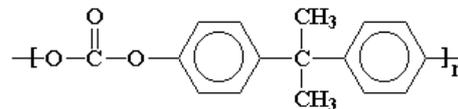
By Pixabay LIC: Public Domian



CD , policarbonato

[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Reverso\\_de\\_CD.JPG](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Reverso_de_CD.JPG)

By [Hispalois](#) LIC: **CC BY-SA 3.0**



# Historia de la ciencia de los polímeros

Los polímeros sintéticos fueron desarrollados a partir de finales del siglo XIX, y como muchos otros avances científicos, fue en la Segunda Guerra Mundial cuando la industria de los polímeros tuvo su mayor auge. La escasez de materia prima impulsó la búsqueda de nuevos materiales para sustituir las materias primas con las que normalmente se hacían muchos elementos utilizados en la guerra. Así, por ejemplo, Alemania comenzó a desarrollar caucho sintético para fabricar ruedas de vehículos militares, mientras que Estados Unidos desarrolló el nylon con la intención de fabricar fibras textiles para paracaídas.

A continuación, podemos ver un cronograma de los avances más representativos en la historia de los polímeros:

- 1869 - Celuloide
- 1897 - Caseína
- 1909 - Baquelita
- 1922 – Definición de polímero
- 1927 – Caucho sintético
- 1929 – Acetato de celulosa
- 1930 – Plexiglás
- 1930 – Poliestireno
- 1933 – Polietileno
- 1935 - Nylon
- 1938 - Politetrafluoretileno (TEFLÓN)
- 1941 - Poliésteres
- 1942 - Siliconas
- 1953 - 1999 – Otros muchos

# Ciencia de los polímeros y los premios Nobel

Numerosos estudios en polímeros han sido reconocidos con el Premio Nobel, tanto de Química como de Física.

- **Premio Nobel de Química**

**1953 - HERMANN STAUDINGER** - *por sus descubrimientos en el campo de la Química macromolecular.*

**1963 - KARL ZIEGLER y GIULIO NATTA** – *por sus descubrimientos en el campo de la química y tecnología de los polímeros de alto peso molecular.*

**1974 - PAUL J. FLORY-** *por sus estudios, teóricos y prácticos, en la fisicoquímica de las macromoléculas.*

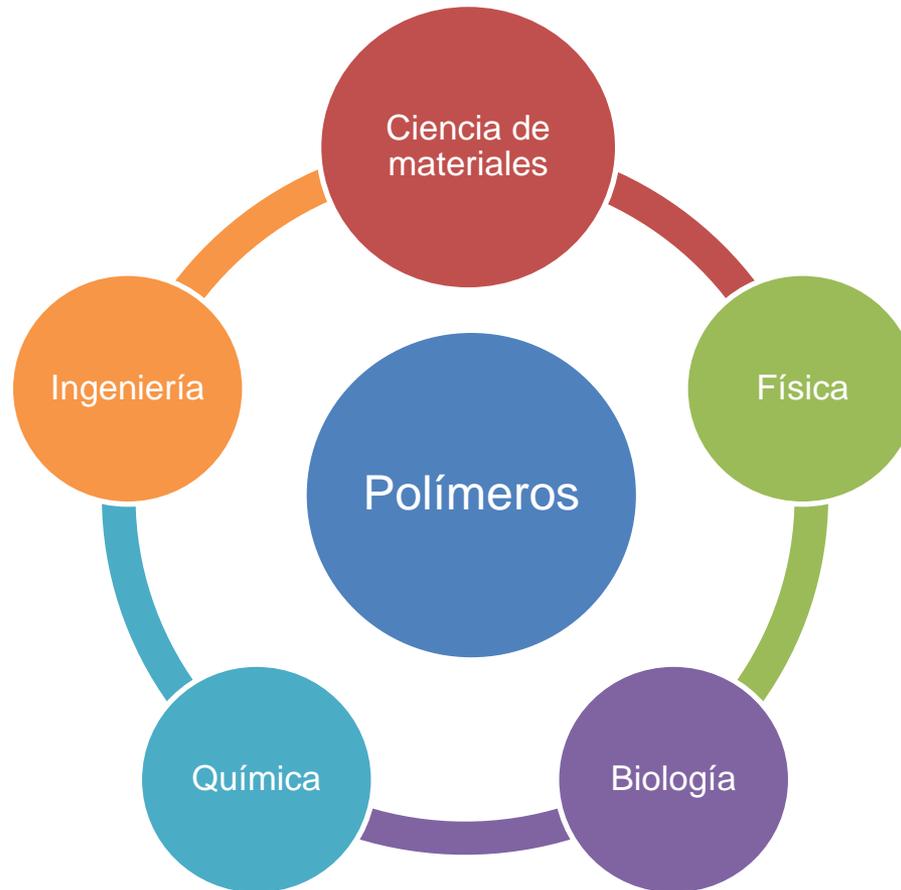
**2000 - ALAN J. HEEGER, ALAN G. MACDIARMID y HIDEKI SHIRAKAWA-** *por el descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores.*

- **Premio Nobel de Física**

**1991- PIERRE-GILLES DE GENNES** - *por descubrir que los métodos desarrollados para el estudio de fenómenos de orden en sistemas simples pueden ser generalizados para formas más complejas de materia, en particular para cristales líquidos y polímeros.*

## Ciencia de los polímeros

La ciencia de los polímeros es una ciencia multidisciplinar, en la que se pueden englobar síntesis químicas, propiedades físicas, aspectos biológicos referentes a los biopolímeros o diseño de inyectoras a escala industria.



# Definiciones

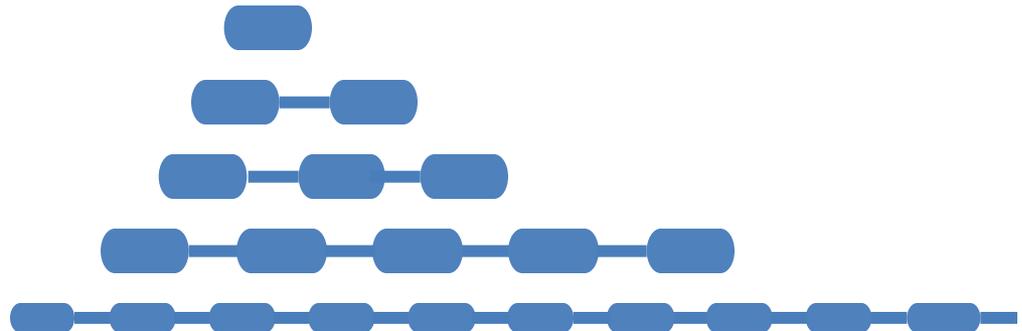
- **Polímero = muchos meros**

■ Las macromoléculas o polímeros son cadenas largas formadas por la unión química de cientos o miles de unidades pequeñas (monómeros). La reacción de formación de polímeros recibe el nombre de POLIMERIZACIÓN.



■ Es decir, moléculas de tamaño pequeño, monómeros, se unen entre sí para dar lugar a una cadena denominada polímero.

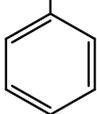
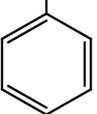
- Monómero
- Dímero (2 monómeros)
- Trímero (3 monómeros)
- Oligómero (4-20 monómeros)
- Polímero (>20 monómeros)



La unidad que se repite regularmente a lo largo de toda la molécula, se conoce con el nombre de **unidad constitucional repetitiva (ucr) o unidad monomérica**. Se denomina **grado de polimerización** al número de ucr que se repiten en la cadena.

## Nomenclatura

Los polímeros se pueden nombrar, atendiendo al monómero del que proceden, de la siguiente forma:

Monómero	Polímero
(1) Etileno $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polietileno (PE) $\left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$
(2) Propileno $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Polipropileno (PP) $\left[ \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
(3) Tetrafluoroetileno $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Politetrafluoroetileno (PTFE) $\left[ \text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_n$
(4) Estireno $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ 	Poliestireno (PS) $\left[ \text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$ 

## Nomenclatura

Monómero	Polímero
<p>(5) Metacrilato de metilo</p> $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{OCH}_3  \end{array}  $	<p>Poli(metacrilato de metilo) (PMMA)</p> $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \left[ \text{CH}_2-\text{C} \right]_n \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{OCH}_3  \end{array}  $
<p>(6) Cloruro de vinilo</p> $  \begin{array}{c}  \text{CH}_2=\text{CH} \\    \\  \text{Cl}  \end{array}  $	<p>Poli(cloruro de vinilo) (PVC)</p> $  \begin{array}{c}  \left[ \text{CH}_2-\text{CH} \right]_n \\    \\  \text{Cl}  \end{array}  $
<p>(7) Acetato de vinilo</p> $  \begin{array}{c}  \text{CH}_2=\text{CH} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	<p>Poli(acetato de vinilo) (PVA)</p> $  \begin{array}{c}  \left[ \text{CH}_2-\text{CH} \right]_n \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $

## Clasificaciones de los polímeros

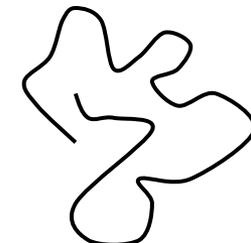
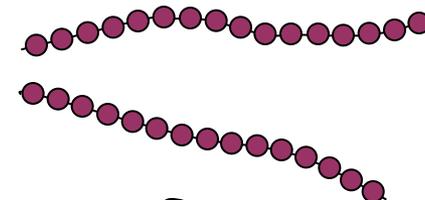
Existen numerosas clasificaciones posibles para los polímeros en función de diversos parámetros, como pueden ser:

- Naturaleza
- Composición química
- Estructura
- Características
- Aplicaciones
- Reacciones de polimerización

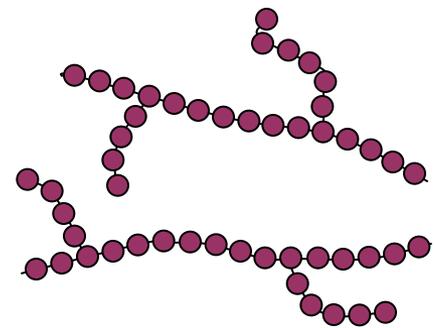
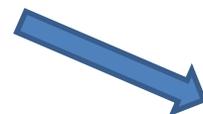
A continuación se desarrollan algunas de estas clasificaciones.

# Clasificación de los polímeros según la estructura de la cadena carbonada

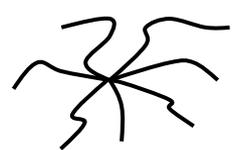
- **Polímeros lineales (linear):** Las cadenas poliméricas son lineales y se mantienen unidas entre ellas por interacciones débiles, como pueden ser los enlaces de Van der Waals o enlaces de hidrógeno.
- **Polímeros ramificados (Branched):** Las cadenas poliméricas principales tienen unidas cadenas secundarias.



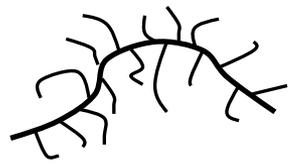
linear



Branched  
(short, long, and hyperbranched)



star



graft  
or comb



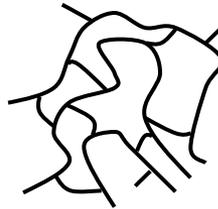
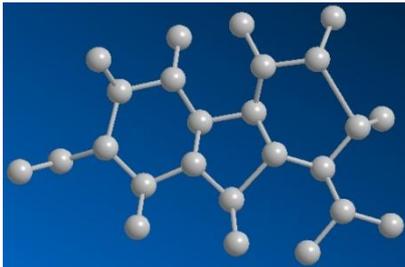
dendritic

## Clasificación de los polímeros según la estructura de la cadena carbonada

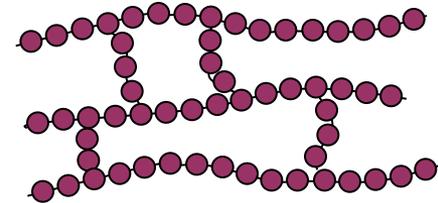
- **Polímeros entrecruzados (Cross-linked):**

Son redes poliméricas tridimensionales formadas por entrecruzamientos covalentes o físicos.

Ej.: epoxi entrecruzado con fenolformaldehído.



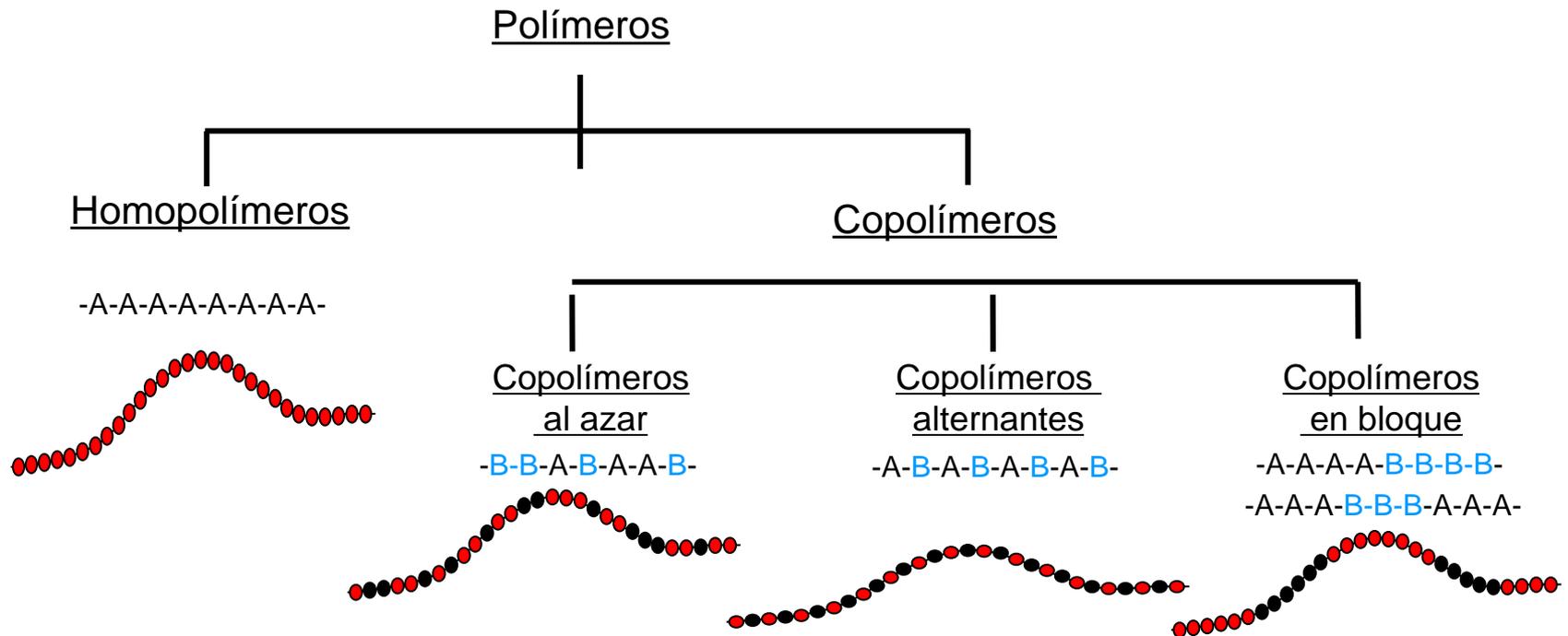
cross-linked  
or networks



# Clasificación de los polímeros según su estructura primaria

Los polímeros se clasifican atendiendo a su estructura primaria de la siguiente manera:

1. **Homopolímeros:** Aquellos formados a partir de una única clase de monómero.
2. **Copolímeros:** Están formados a partir de dos tipos de monómeros. Cuando se trata de tres monómeros se llamarán terpolímeros. Se clasifican en función del tipo de secuencia y disposición de los diferentes monómeros en la cadena polimérica:



## Copolímeros. Nomenclatura

De acuerdo con los polímeros que los constituyen y la disposición de los mismos, los copolímeros se nombran de la siguiente forma:

Tipo de copolímero		nomenclatura
Desconocidos	-co-	poly (A-co-B)
Estadístico	-stat-	poly(A-stat-B)
Al azar (Random)	-rand-	poly(A-rand-B)
Alternado	-alter-	poly(A-alter-B)
Bloque	-block-	poly(A-block-B)
Injerto (Graft)	-graft-	poly(A-graft-B)
Estrella	-star-	poly(A-star-B)

Por ejemplo: Monómero A = Estireno y Monómero B = Ácido acrílico  
 Copolimero al azar → Poli(estireno-rand-ácido acrílico) o Poli(S-rand-AA)

# Clasificación de los polímeros según su comportamiento termomecánico.

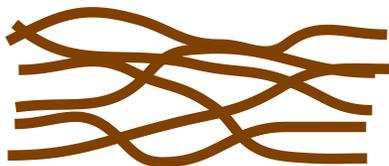
OWC 2014: Propiedades de los polímeros en estado sólido

## Polímeros

Sólidos moleculares  
**Termoplástico**

Ej. Poliestireno (amorfo),  
Polietileno (cristalino)

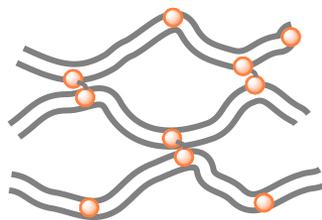
Las cadenas poliméricas están dispuestas libremente, sin uniones covalentes entre ellas. Al aumentar la temperatura se reblandecen y finalmente funden, se les puede dar forma que conservan al enfriar.



**Elastómeros**

Termoplásticos  
Elastómeros(TPE)

Uniones físicas reversibles  
ej. poliestireno-*b*-  
polibutadieno-*b*-poliestireno  
(Kraton®)



Los polímeros forman redes que hacen que se deformen y recuperen su forma original.

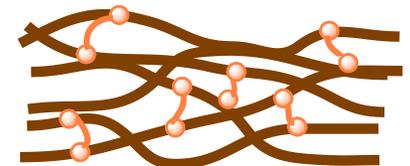
Elastómero  
Vulcanizado

Uniones covalentes  
irreversible  
ej. Goma de  
estireno-  
butadieno  
(SBR)

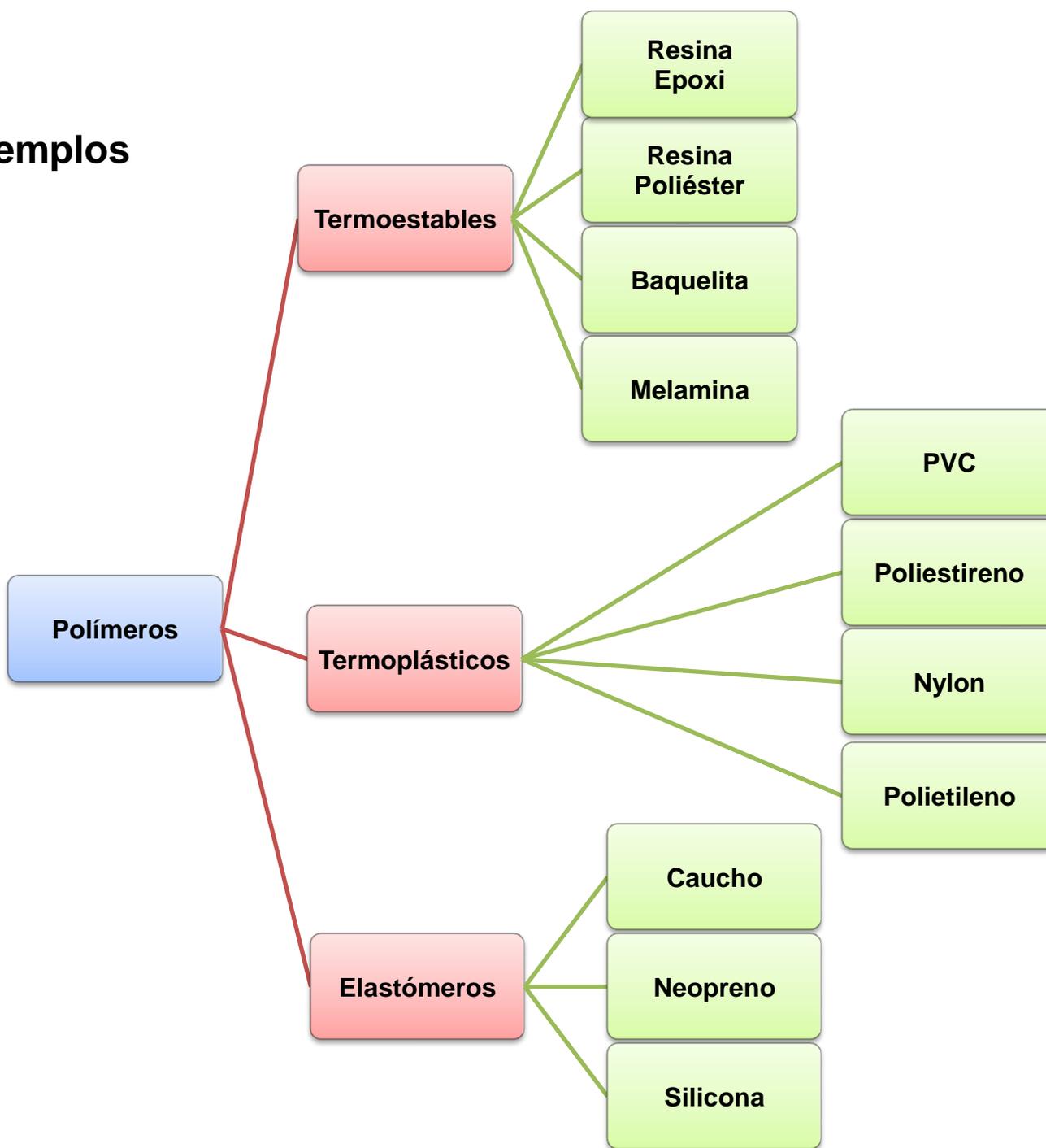
Sólidos covalentes  
**Termoestables**

Ej. Resinas epoxi y fenólicas

Los polímeros están entrecruzados formando una red. Debido a la estructura de red solo se les podrá dar forma una vez (reticulación).



# Ejemplos



## Clasificación de los polímeros según su composición química

### 1. Polímeros vinílicos:

Poliiolefinas: *polietileno (PE)* y *polipropileno (PP)*

Polímeros de estireno: poliestireno (PS) caucho-estireno-butadieno (SBR)

Polímeros vinílicos halogenados: policloruro de vinilo (PVC) ,  
politetrafluoroetileno (PTFE, Teflón)

Poliacrílicos: poliacrilatos, poli ácidos acrílicos (PAA), polimetacrilatos (PMAA)  
Poliacrilamidas (PNiPAM)

### 2. Polímeros orgánicos no vinílicos:

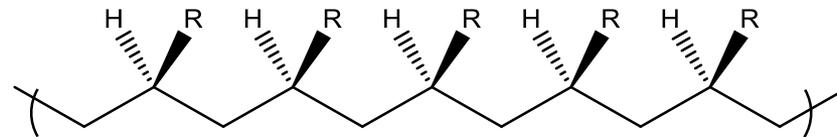
Poliésteres (PET), policarbonatos (PC), poliamidas (PA), poliuretanos (PU)

### 3. Polímeros inorgánicos:

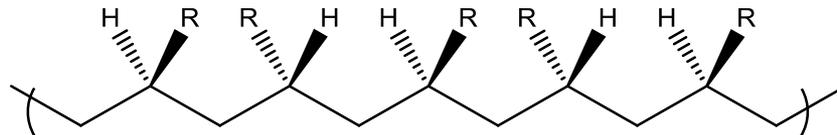
Polisulfuros y siliconas

## Regularidad estérica de la cadena de polímeros: tacticidad

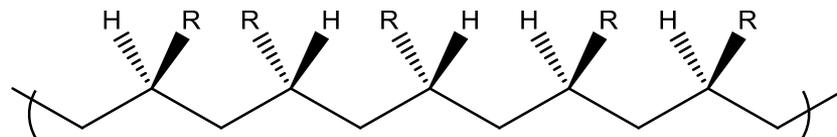
Se considera que una macromolécula presenta tacticidad cuando la configuración de sus unidades repetitivas, en términos de disposición de los sustituyentes a ambos lados de la cadena, es constante. Así, según esta disposición sea igual, alternada, o aleatoria, los polímeros se clasifican en isotácticos, sindiotácticos y atácticos, respectivamente.



isotáctico



sindiotáctico



atóctico

## Peso molecular de los polímeros

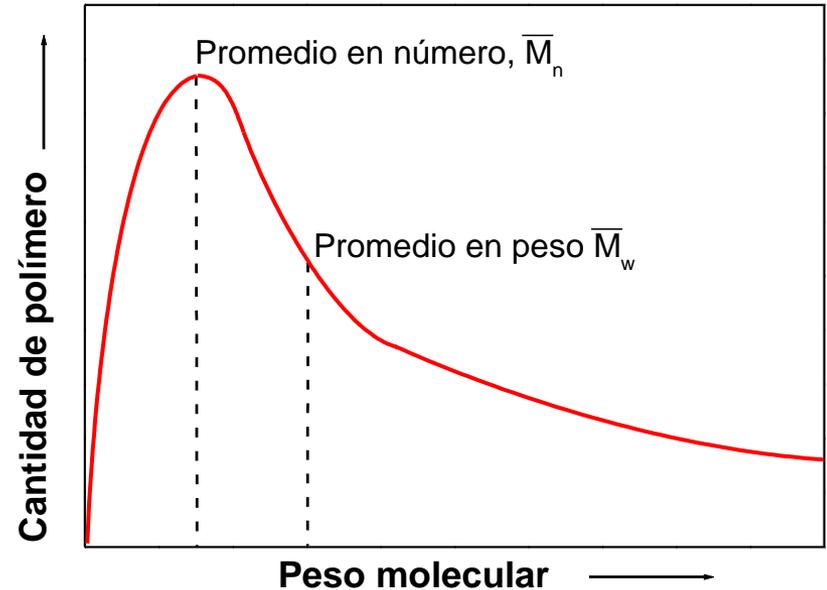
El peso molecular de un polímero,  $M$ , se define como el producto del peso molecular del monómero  $M_0$  y el grado de polimerización  $X$ .

$$M = X \cdot M_0$$

- **M**: Peso molecular del polímero
- **X**: grado de polimerización
- **M<sub>0</sub>**: Peso molecular del monómero

## Peso molecular de los polímeros

- Los polímeros están formados por moléculas en forma de largas cadenas que no presentan el mismo tamaño.
- La formación de macromoléculas durante la polimerización da como resultado toda una distribución de longitudes de cadena y pesos moleculares. Por tanto, se habla de pesos moleculares promedio.



El peso molecular puede obtenerse como el promedio de la masa de polímero con respecto a la fracción en número de moléculas de polímero (peso molecular promedio en número), o con respecto a la fracción en masa de las moléculas (peso molecular promedio en peso).

## Peso molecular de los polímeros

Se define el **peso molecular promedio en número**,  $\overline{M}_n$  , **peso molecular promedio en peso**,  $\overline{M}_w$  o **peso molecular promedio z**,  $\overline{M}_z$  , como:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum w_i}{\sum \frac{w_i}{M_i}} \quad n \quad \text{Peso molecular promedio en número}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} \quad \text{Peso molecular promedio en peso,}$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i} \quad \text{Peso molecular promedio z}$$

donde,  $N_i$  es el número de moléculas con peso molecular  $M_i$ , y  $w_i$  la masa de moléculas con peso molecular  $M_i$ .

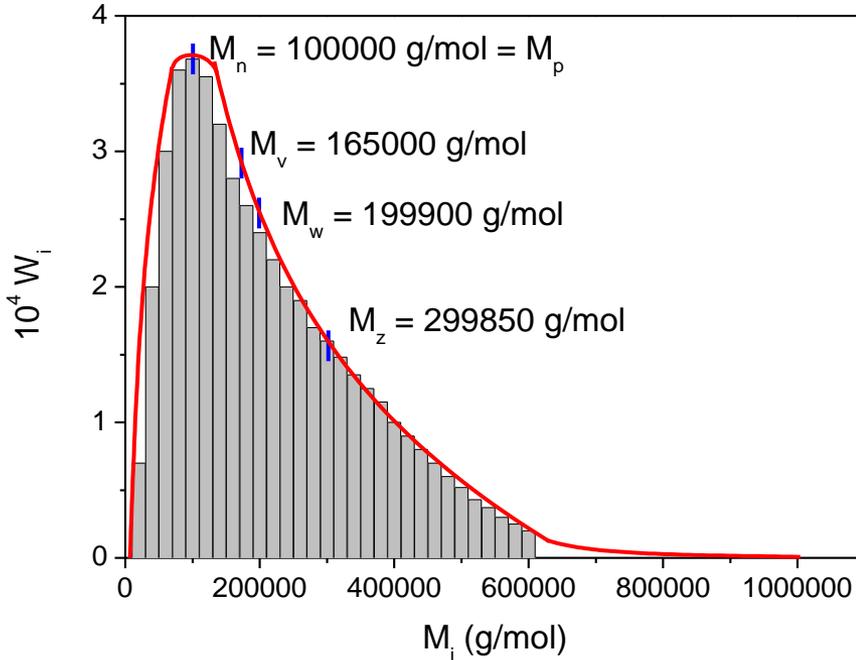
El **índice de polidispersidad** (PDI) representa el grado de variación de los pesos moleculares de un polímero.

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad \text{Índice de polidispersidad}$$

# Peso molecular de los polímeros

## Índice de polidispersidad (PDI o I)

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$



En general:

$$\overline{M}_n < \overline{M}_v \leq \overline{M}_w < \overline{M}_z$$

$$\sum w_i = 1$$

Monodisperso perfecto (teórico)

$$PDI = 1.0$$

Monodisperso (general)

$$1.0 < PDI \leq 1.1$$

Polidisperso

$$PDI > 1.1$$

La polidispersidad es muy diferente de acuerdo con el tipo de polimerización:

Polimerización viva:

$$1.0 < PDI \leq 1.1$$

Polimerización radical:

$$1.5 < PDI \leq 2.0$$

Policondensación:

$$PDI \sim 2$$

Polimerización Ziegler-Natta:

$$5 < PDI < 30$$

# Polimerización

¿Qué requisitos básicos se deben cumplir para que tenga lugar una polimerización?

Los monómeros tienen que ser capaces de unirse a otras moléculas (dos o más) por medio de una reacción química.

Cuando los polímeros comenzaron a ser sintetizados, las reacciones de polimerización se clasificaron atendiendo al tipo de reacciones involucradas en el proceso. Así, **Carothers en 1929 las clasificó como polimerización por condensación y adición**. Sin embargo, un mismo polímero puede obtenerse por condensación, por adición o por apertura de anillo.

Para evitar esta ambigüedad **Flory en 1953** proporcionó una nueva forma de clasificación de acuerdo con el mecanismo de la polimerización:

- **Polimerización por etapas**
- **Polimerización en cadena**

# Polimerización

Un esquema comparativo de los primeros pasos de las reacciones de polimerización por ambos métodos es el que se muestra en la siguiente tabla.

Formación de...		Polimerización por etapas		Polimerización en cadena
Dímero	$M+M=D$	$o+o \rightarrow o-o$	$M+M=D$	$l+o \rightarrow l-o$ $l-o+o \rightarrow l-o-o$
Trímero	$D+M=Tri$	$o-o+o \rightarrow o-o-o$	$D+M=Tri$	$l-o-o+o \rightarrow l-o-o-o$
Tetrámero	$Tri+M=Te$ $D+D=Te$	$o-o-o+o \rightarrow o-o-o-o$ $o-o+o-o \rightarrow o-o-o-o$	$Tri+M=Te$	$l-o-o-o+o \rightarrow l-o-o-o-o$
Pentámero	$Te+M=P$ $D+Tri=P$	$o-o-o-o+o \rightarrow o-o-o-o-o$ $o-o+o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o$	$Te+M=P$	$l-o-o-o-o+o \rightarrow l-o-o-o-o-o$

# Polimerización

Los monómeros se unen a otras moléculas de acuerdo con su funcionalidad:

Funcionalidad de un monómero → es el número de enlaces de cadenas al que puede dar lugar. No es necesariamente igual al número de grupos funcionales presentes en el monómero, por lo que no siempre es evidente a partir de la estructura química del monómero.

Monómero	Polímero	Monómero	Polímero
(1) Etileno $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Poli(etileno) (PE) $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$	(5) Metacrilato de metilo $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-C)}_n\text{-} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
(2) Propileno $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Polipropileno (PP) $\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	(6) Cloruro de vinilo $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	Poli(cloruro de vinilo) (PVC) $\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$
(3) Tetrafluoroetileno $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Politetrafluoroetileno (PTFE) $\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n\text{-}$	(7) Acetato de vinilo $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Poli(acetato de vinilo) (PVA) $\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
(4) Estireno $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Poliestireno (PS) $\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		

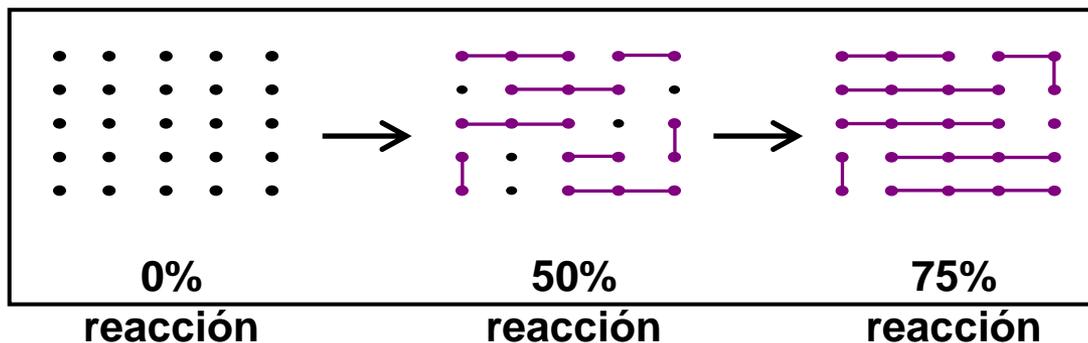
poseen un doble enlace C=C capaz de formar dos enlaces a la cadena polimérica.

## Polimerización por etapas

Los monómeros deben ser al menos bifuncionales. Si se parte de monómeros bifuncionales se obtiene un polímero con una estructura final lineal. Si se parte de monómeros tri- o tetrafuncionales se obtienen estructuras tridimensionales, polímeros reticulados. En el caso de combinar monómeros bifuncionales con monómeros tri- o tetra funcionales se pueden obtener polímeros ramificados, pudiendo también llegar a formarse polímeros reticulados en función de la proporción utilizada.

Estadísticamente, todos los monómeros forman parte del crecimiento de cadena desde el comienzo.

En esta polimerización por etapas las cadenas crecen lentamente a lo largo del tiempo. La concentración de monómero, sin modificar, desciende drásticamente desde el comienzo de la reacción de polimerización obteniéndose grados de polimerización bajos.



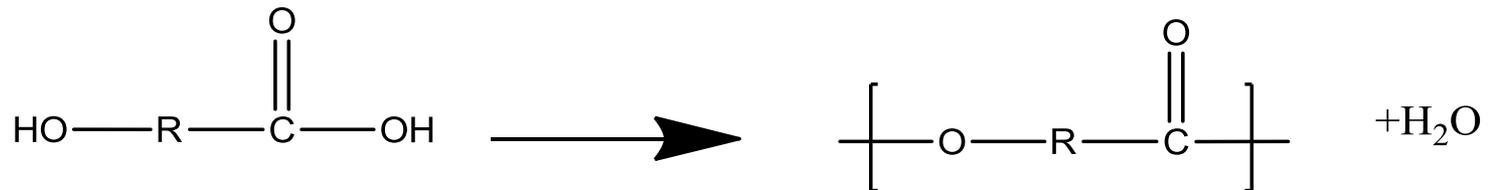
## Polimerización por etapas

En este tipo de polimerización la reacción entre dos grupos funcionales, A y B, da como resultado un nuevo grupo funcional, X. Dentro de este tipo de reacción se distinguen dos situaciones:

1) Que los grupos funcionales estén en la misma molécula:



Por ejemplo, la obtención de poliéster a partir de ácido  $\omega$ -hidroxicarboxílico

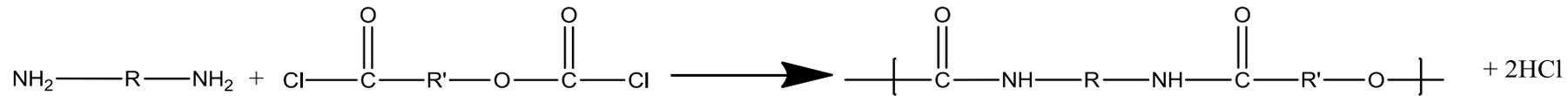


## Polimerización por etapas

2) Que los grupos funcionales estén en diferente molécula:

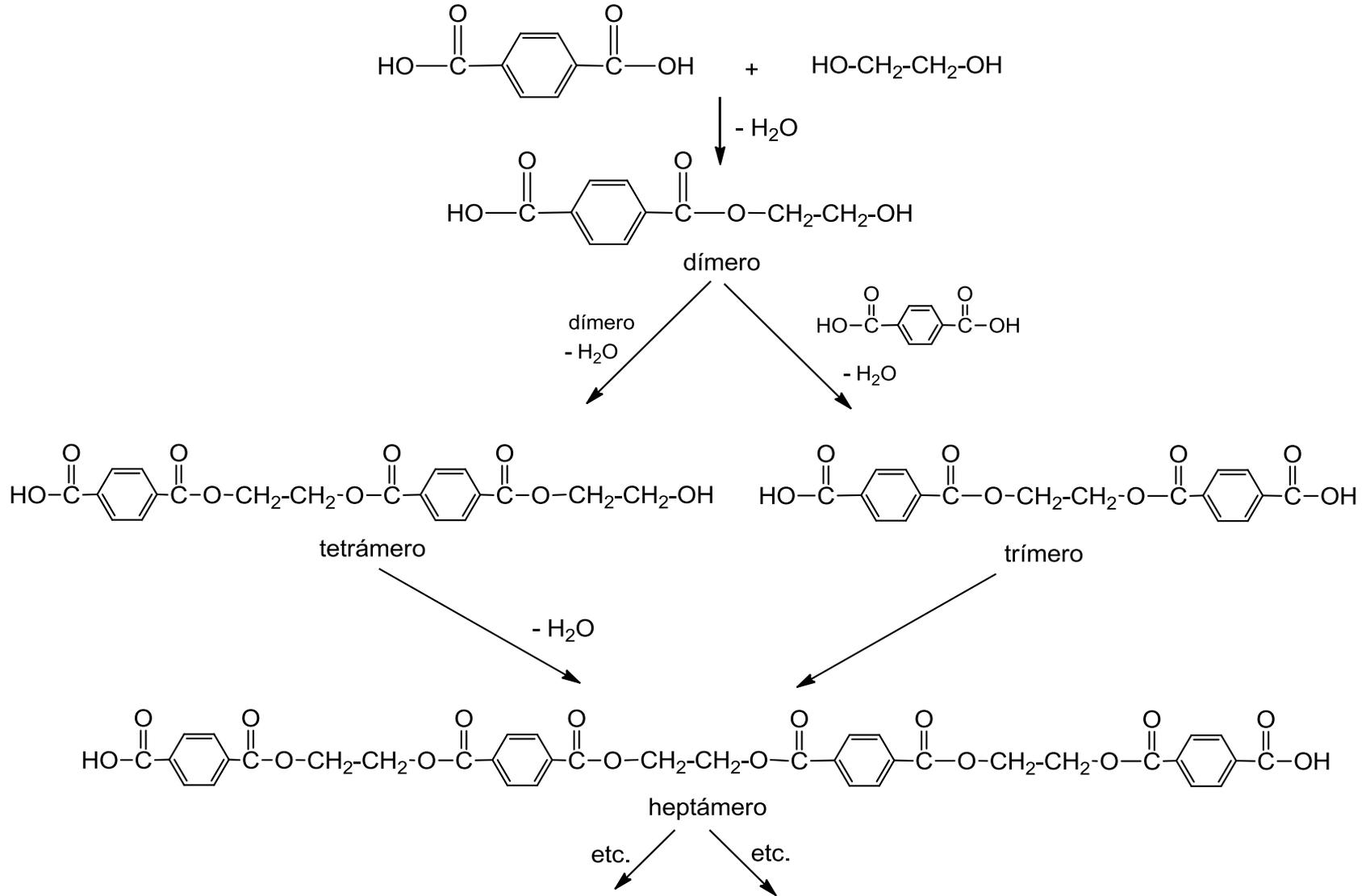


Por ejemplo, la obtención de poliuretano a partir de diamina y dicloroformato.

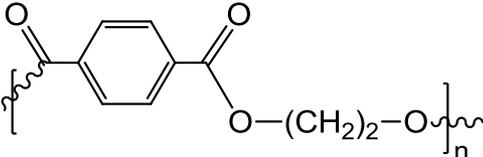
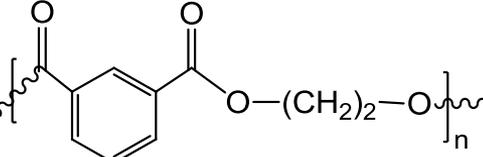
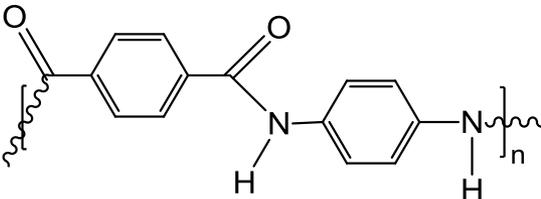
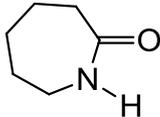


En ambos casos las nuevas unidades formadas son bifuncionales, por lo que, son capaces de volver a reaccionar en sucesivas etapas.

# Polimerización por etapas. Ejemplos



# Polimerización por etapas. Ejemplos

FÓRMULA	TIPO	COMPONENTES
$-\text{[CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_n\text{-}$	<b>poliéster</b>	$\text{HO}_2\text{C-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO}_2\text{H}$ $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
	<b>poliéster</b> Dacron Mylar	para $\text{HO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$ $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
	<b>poliéster</b>	meta $\text{HO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$ $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
$-\text{[CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH]}_n\text{-}$ $-\text{[CO-(CH}_2\text{)}_5\text{-NH]}_n\text{-}$	<b>poliamida</b> Nylon 6 Perlon	$\text{HO}_2\text{C-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO}_2\text{H}$ $\text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH}_2$
	<b>poliamida</b> Kevlar	para $\text{HO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$ para $\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$
		

# Polimerización en cadena

A su vez las polimerizaciones en cadena se pueden clasificar de la siguiente manera:

- ✓ Polimerización radical
- ✓ Polimerización iónica
- ✓ Polimerización estereoespecífica
- ✓ Polimerizaciones avanzadas



**Aniónica**  
**Catiónica**

En todas estas polimerizaciones la especie activa es o un ión o un radical. Las tres primeras son las más desarrolladas tecnológicamente.

Hoy en día, existen nuevas polimerizaciones las cuales se pueden clasificar dentro de las anteriores, aunque, por lo general, se estudian aparte debido a sus características especiales:

- Metátesis
- ATRP (polimerización radical por transferencia de átomo)
- ...

# Polimerización en cadena

Este tipo de polimerizaciones constan de tres procesos diferentes:

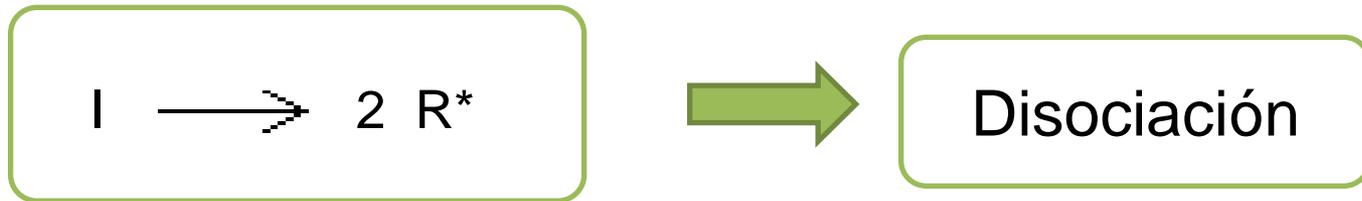
- **Iniciación** → el monómero se activa por la acción de un radical/ion, originado por la descomposición de una molécula de iniciador.
- **Propagación** → las moléculas de monómero se unen a los radicales o iones formados en la etapa de iniciación. En este paso se produce el crecimiento del polímero.
- **Terminación** → describe la desactivación de las sustancias activas, lo que da lugar al fin de la reacción de polimerización.

# Polimerización en cadena

## Iniciación.

*Tomando como ejemplo la Polimerización radical:*

Durante la etapa de iniciación en un primer paso se produce la descomposición del iniciador y se forman los radicales,  $R^*$ .



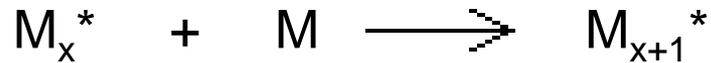
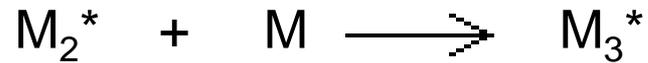
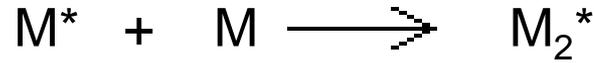
En un segundo paso, al radical  $R^*$  se le une una molécula de monómero  $M$  para dar lugar a un nuevo radical,  $M^*$ .



# Polimerización en cadena

## Propagación

En esta etapa se unen más monómeros a la cadena en crecimiento.



# Polimerización en cadena

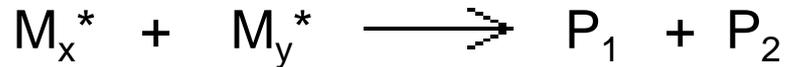
## Terminación

Se diferencian tres tipos posibles de terminación:

*i.) Combinación*



*ii.) Desproporcionamiento*

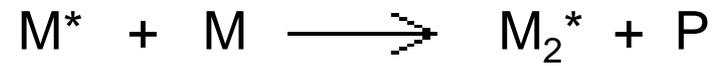


# Polimerización en cadena

## Terminación

iii.) *Transferencia de cadena*

➤ A monómero



➤ A iniciador



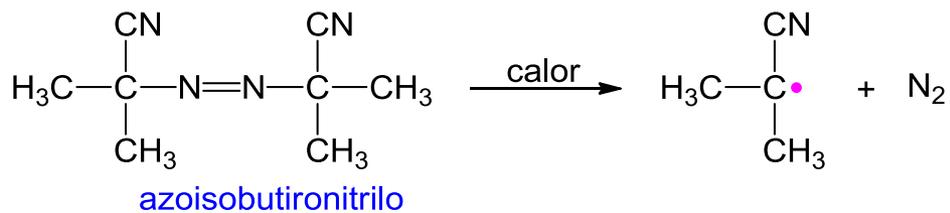
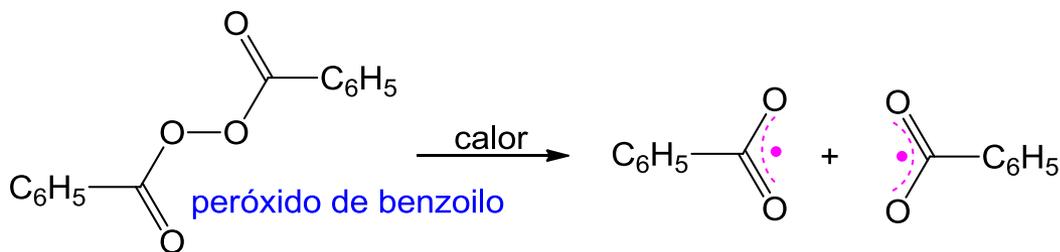
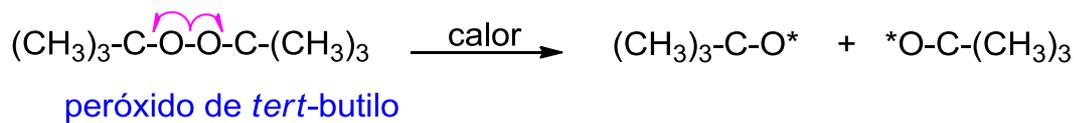
➤ A disolvente



# Polimerización en cadena

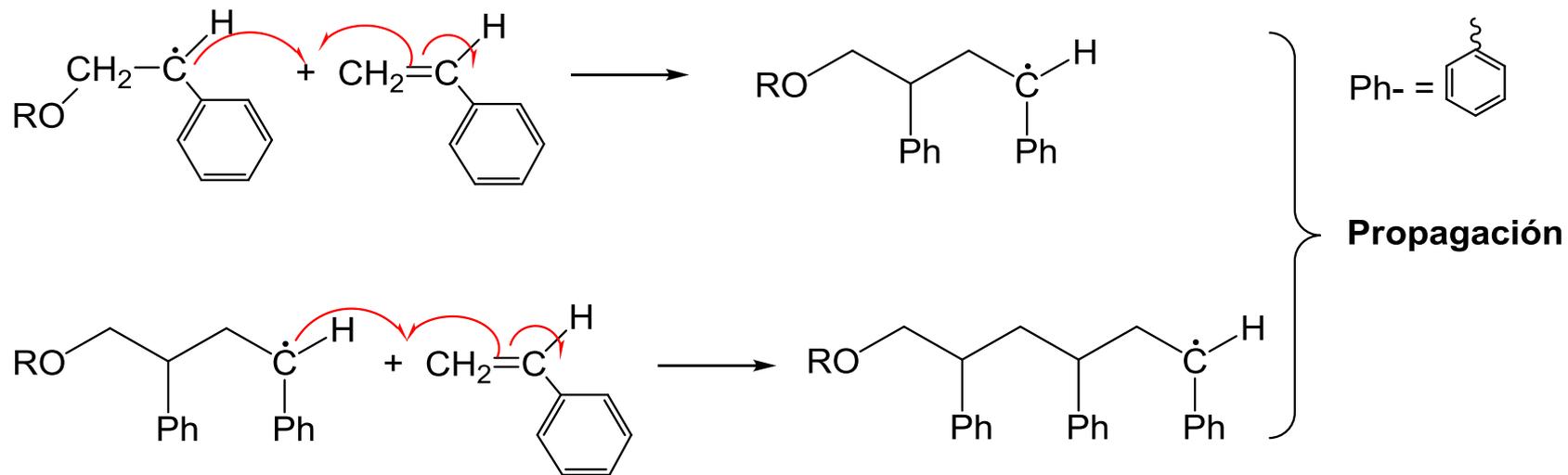
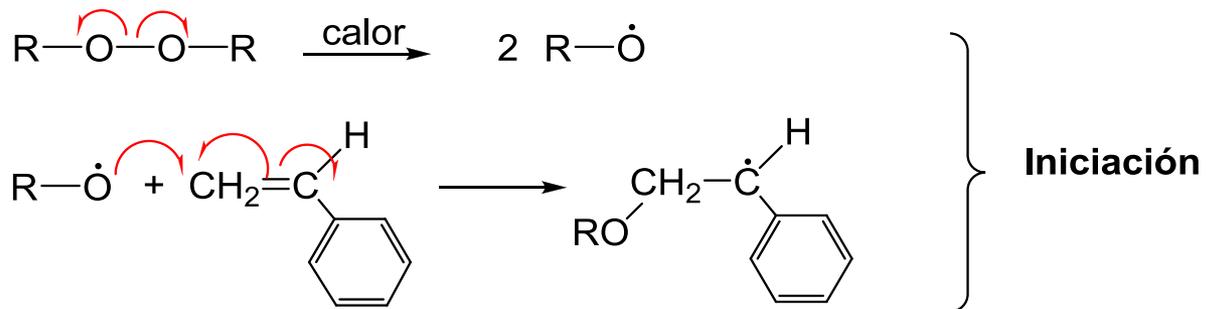
## Ejemplos de Iniciadores

### Algunos iniciadores radicalarios



# Polimerización en cadena

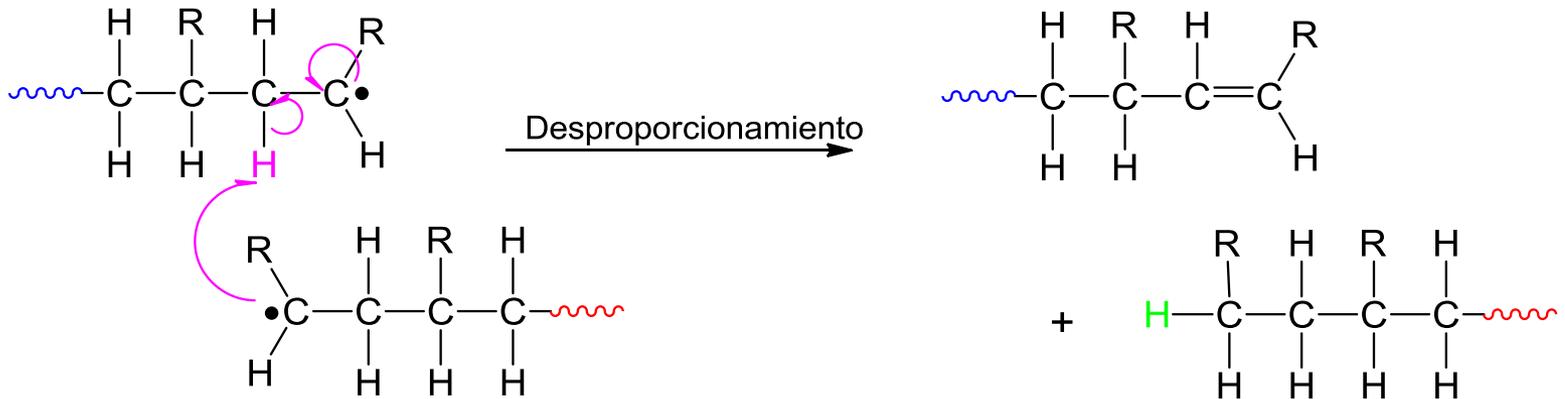
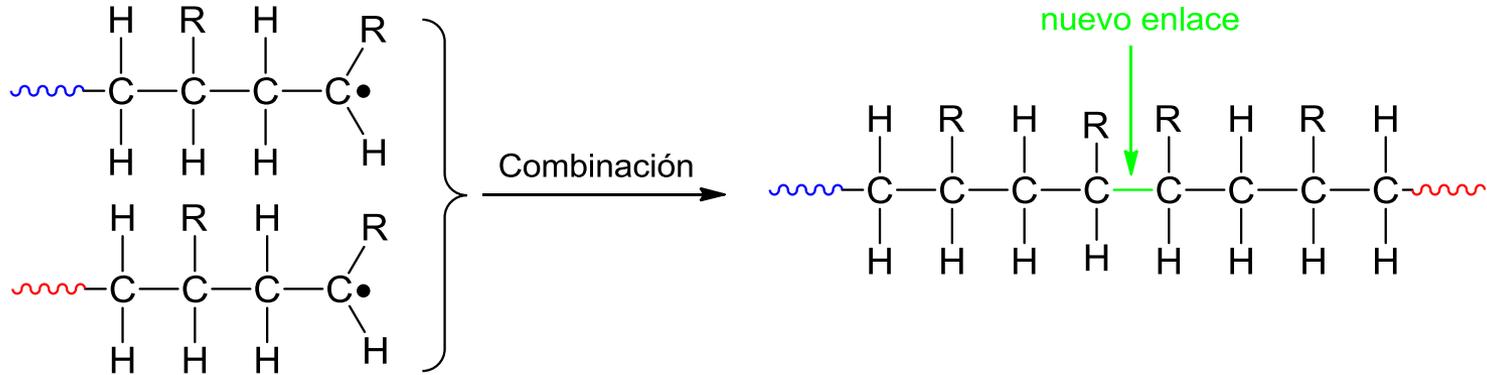
## Ejemplo de iniciación y propagación



# Polimerización en cadena

## Polimerización radical. Ejemplo de terminación

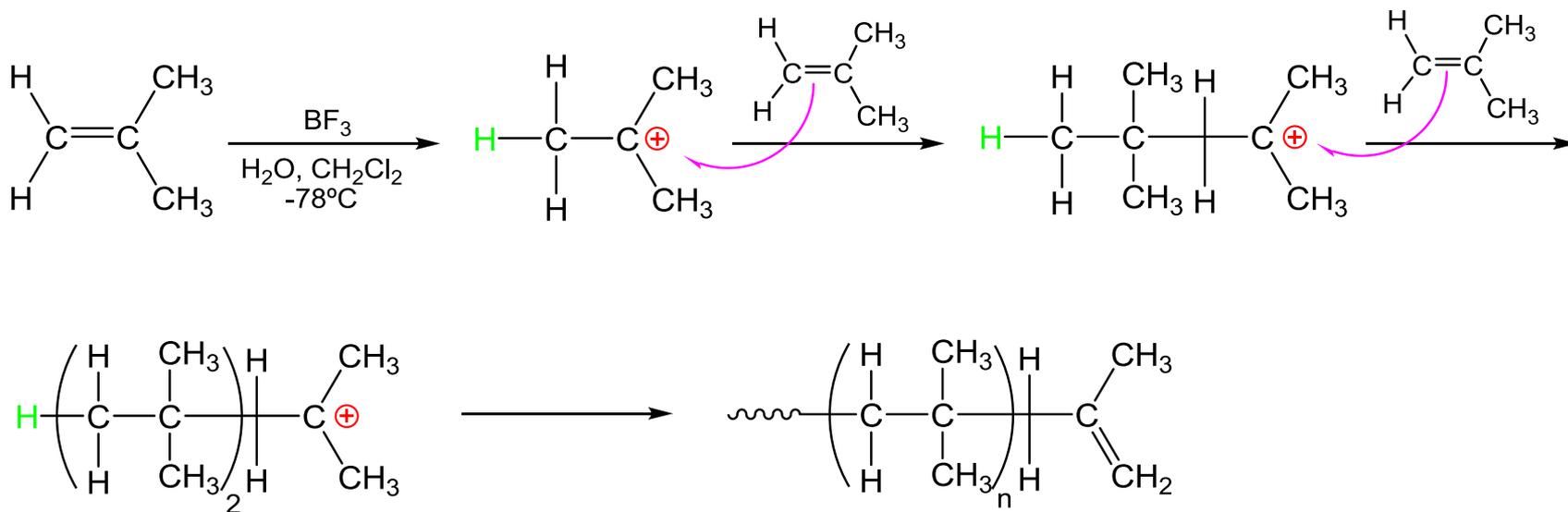
### Reacciones de terminación de cadena



## Polimerización en cadena

A continuación se representan algunos ejemplos de polimerizaciones en cadena no radicalaria: catiónica y aniónica.

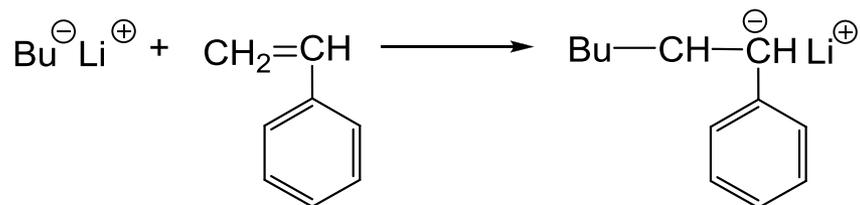
### Polimerización catiónica. Ejemplo.



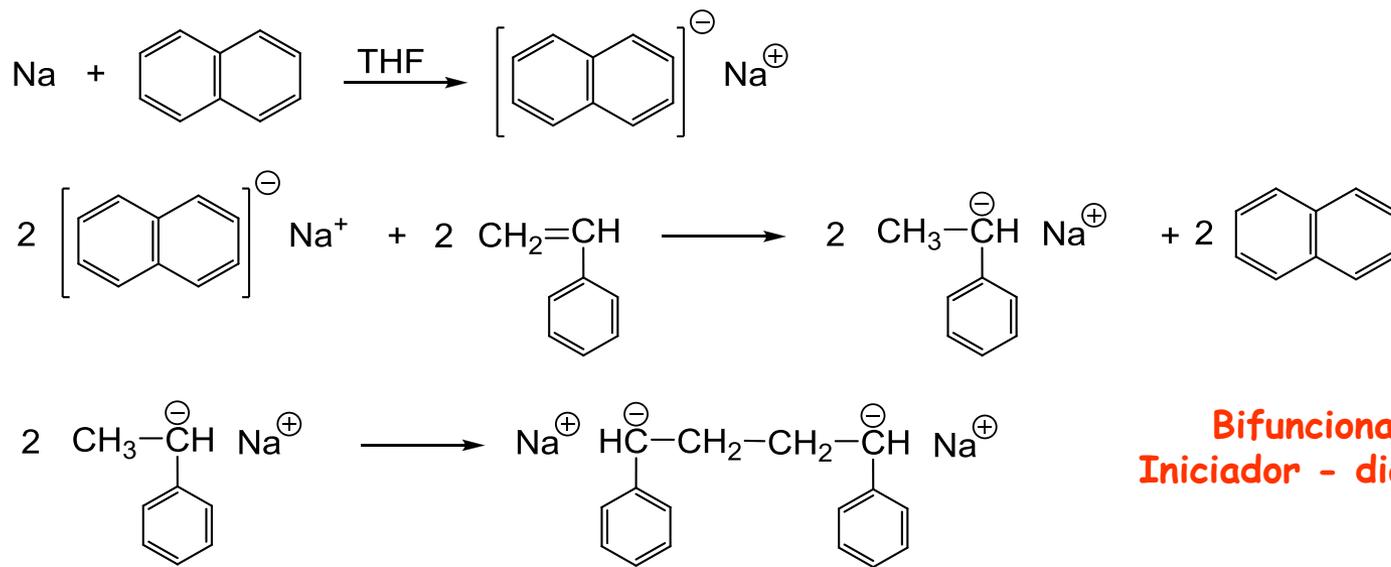
# Polimerización en cadena

## Polimerización aniónica. Ejemplo

### a) Iniciador organometálico, ejemplo $\text{Bu}^\ominus\text{Li}^\oplus$



### b) Por transferencia de metal (Na):



**Bifuncional  
Iniciador - dianión**

➤ Ejemplos de monómeros y sus polimerizaciones:

Monómeros	Radical	Catiónica	Aniónica
Etileno	+	–	+
$\alpha$ -olefinas	–	+	–
1,1-dialquil olefinas	–	+	–
1,3-butadieno	+	+	+
Estireno, $\alpha$ -metilestireno	+	+	+
Olefinas halogenadas	+	–	–
Vinilésteres	+	–	–
Metacrilatos	+	–	+
Acrilonitrilos	+	–	+
Acrilamidas	+	–	+
Viniléteres	–	+	–
N-vinilcarbazol	+	+	–
N-vinilpirrolidona	+	+	–
Cetonas	+	+	–
Óxido de etileno	+	+	+

En la siguiente tabla se comparan las características más relevantes de la polimerización por etapas y en cadena:

	<b>Polimerización por etapas</b>	<b>Polimerización en cadena</b>
<b>Crecimiento</b>	A través de reacciones entre monómeros, oligómeros y polímeros.	Las unidades monoméricas se unen a unas cadenas determinadas.
<b>Grado de polimerización</b>	Moderado-bajo	Alto.
<b>Monómero</b>	Se agota rápidamente al comenzar la reacción.	Se agota lentamente.
<b>Peso molecular</b>	Se incrementa lentamente a lo largo de la reacción.	Aumenta rápidamente.
<b>Iniciador</b>	No es necesario.	Es necesario.
<b>Mecanismos de reacción</b>	Mismo mecanismo a lo largo de toda la reacción.	Iniciación, propagación y terminación.
<b>Terminación</b>	No tiene etapa de terminación, los grupos finales permanecen activos.	En general, se desactiva en la terminación.
<b>Cinética</b>	La velocidad de polimerización va disminuyendo a medida que se consumen los grupos funcionales.	La velocidad de polimerización aumenta al formarse las unidades iniciales y se mantiene casi constante hasta agotarse el monómero.