

# Los polímeros y sus aplicaciones bajo una perspectiva científica e histórica

## INTRODUCCION

Los polímeros, del griego poli (varios) y meros (partes), son moléculas gigantes o macromoléculas en las que uno o más motivos químicos, denominados unidades estructurales, se repiten a lo largo de la cadena molecular. Los seres vivos han utilizado polímeros naturales tales como lana, algodón, etc., para protegerse de las inclemencias del tiempo. Las vías por las que se canaliza la información para el desarrollo de procesos esenciales para la vida son polímeros, y lo son sustancias como la celulosa que integran los bloques básicos con los que están contruidos los tejidos estructurales que sustentan las plantas. También entran polímeros en la constitución de carnes, huevos, cereales, frutas y otros alimentos. Desde un punto de vista estrictamente químico, las macromoléculas no se diferencian de las moléculas ordinarias o monómeros dado que las leyes de la valencia, ángulos y longitudes de enlace, así como la reactividad química, son similares en monómeros y polímeros. Por consiguiente, es el tamaño molecular el que confiere propiedades especiales a estas sustancias que hacen que su presencia sea ubicua en la naturaleza.

Si bien los seres humanos utilizaron materiales poliméricos naturales desde los albores de la historia, no fueron conscientes de ello hasta tiempos relativamente recientes. El conocimiento logrado a principios del siglo XX de la naturaleza intrínseca de los polímeros propició el desarrollo posterior de materiales sofisticados sintéticos cuyo concur-



E. Riande

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), 28006 Madrid

so ha hecho posible la sociedad post-industrial.

## PRIMEROS PASOS EN LA COMPRENSIÓN DE LA NATURALEZA DE LOS POLÍMEROS

Los tecnólogos fueron los primeros que mostraron interés por los polímeros destacando Goodyear quien trató de eliminar la pegajosidad del caucho extraído del latex de plantas del género *Castilla Elastica* descubrió, fortuitamente, su entrecruzamiento con azufre, proceso denominado vulcanización. Este hallazgo permitió el desarrollo del automóvil y de la industria de transporte en general. Por otra parte, el secado efectuado por Christian Schönbein de agua regia derramada accidentalmente en la cocina de su casa, con un tejido de algodón, dio paso al descubrimiento de la seda artificial (nitrocelulosa) que, a su vez, abrió el camino a la acetilación de celulosa. El acetato de celulosa fue un material básico que permitió el desarrollo de la industria del séptimo arte en los albores del cine.

La investigación en polímeros durante el siglo XIX se centró en la modificación química de sustancias naturales tales como algodón. Poliestireno fue obtenido como producto secundario en la síntesis del etilbenzeno, en el primer tercio del siglo XIX. Sin embargo, esta sustan-

cia gomosa fue considerada un producto indeseado, sin adivinar la gran importancia que tendría en la industria química un siglo más tarde. Hubo que esperar hasta principios del siglo XX, concretamente a 1906, para que se sintetizase por condensación de fenol-formol el primer polímero con proyección industrial. Este polímero, denominado bakelita, fue reconocido en 1909 como un excelente aislante eléctrico convirtiéndose en uno de los pilares de la industria eléctrica. Sin embargo, el desarrollo racional de polímeros tuvo que esperar a que se dilucidara la naturaleza molecular de estas sustancias.

A finales del siglo XIX y principios del XX se sabía que el peso molecular del caucho y de otras sustancias gomosas obtenidas como productos secundarios en algunas síntesis orgánicas era un múltiplo de la masa molecular de una fórmula base de naturaleza cíclica. Estas sustancias en disolución no se difundían en membranas semipermeables, una característica compartida con los coloides inorgánicos, denominados cristaloides, constituidos por agregados de moléculas inorgánicas estabilizados por fuerzas secundarias de tipo van der Waals. El problema se complicaba debido a que el peso molecular de los coloides orgánicos determinado por osmometría dependía de la concentración, en discordancia con las leyes de Raoult y van't Hoff que indicaban que  $M_n = RT/(\pi/c)$ , donde  $\pi$ ,  $c$  y  $M_n$  representan, respectivamente, la presión osmótica, concentración y peso molecular. Esto era sospechoso y no apoyaba necesariamente la naturaleza macromolecular de las sustancias orgánicas gomosas. No se sabía entonces

que la presión osmótica está relacionada con el peso molecular por la siguiente expresión:

$$\pi = RT(A_1c + A_2c^2 + \dots) \quad (1)$$

donde  $A_1$  ( $= 1/M_n$ ) y  $A_2$  son, respectivamente, el primer y segundo coeficiente del virial, por lo que la ley de van'tHoff sólo se cumple cuando  $c \rightarrow 0$ . Por otra parte, no se detectaban grupos finales en los polímeros lo que abonaba la teoría de su naturaleza cíclica. En este contexto entra en escena, en la segunda década del siglo pasado, Herman Staudinger (1881 - 1965), profesor de química del Instituto Tecnológico de Zurich. Tratando de defender la unión covalente de cadenas, constituidas en su opinión por ciclos de cuatro átomos de carbono, contra el parecer de un autor de la época que las postulaba como dímeros unidos por valencias secundarias, Staudinger comenzó a interesarse por la naturaleza de los coloides orgánicos. Su estabilidad, en contraposición a los coloides inorgánicos, llevó a este autor a pensar que los coloides orgánicos eran moléculas gigantes en vez de agregados moleculares. En la primera década del siglo XX, Einstein había demostrado que la viscosidad  $\eta$  de una dispersión de partículas de soluto en un disolvente, de viscosidad  $\eta_0$ , está dada por

$$\eta = \eta_0 (1 + v\phi) \quad (2)$$

donde  $\phi$  es la fracción en volumen de las partículas y  $v$  un factor dependiente de su forma (esférica, elipsoidal, cilíndrica, etc.). Staudinger utilizó esta ecuación para comprobar su hipótesis. Supuso que, según la ecuación 2, la viscosidad intrínseca<sup>1</sup> de coloides debía aumentar con el peso molecular por lo que propuso que  $[\eta] = KnM_R = KM$ , donde  $M$  es el peso molecular de la macromolécula formada por  $n$  unidades estructurales covalentemente unidas entre sí, cada una de masa molecular  $M_R$ . Supuso además que  $K$  dependía de la temperatura y de la naturaleza química del polímero y del disol-

vente.

Staudinger acertó en la naturaleza macromolecular de los polímeros, pero se equivocó en su hipótesis sobre la configuración cilíndrica rígida de las cadenas poliméricas y, en este sentido, mantuvo agrias disputas con Kuhn quien suponía, correctamente, la configuración ovillada para macromoléculas aisladas en disolución. Hoy en día sabemos que la viscosidad intrínseca de configuraciones rígidas depende del cuadrado del peso molecular, en desacuerdo con la suposición de Staudinger que suponía una relación lineal entre estas dos magnitudes. Por sus contribuciones, que fueron básicas para el establecimiento de la naturaleza macromolecular de los polímeros, Staudinger fue galardonado con el premio Nobel de Química en 1953.

Es llamativo que en la segunda década del siglo XX, cuando ya se habían formulado las teorías de la relatividad y de la mecánica cuántica, aún se discutía el origen molecular de los polímeros. En 1922 todavía se suponía que la celulosa estaba formada por agregados de tetrasacáridos cíclicos y Emil Fisher mantenía una posición similar sobre proteínas que creía constituidas por agregados de polipéptidos de alrededor de 20 unidades de aminoácidos. En la década de los 30, Carothers se propuso sintetizar macromoléculas enganchando unas moléculas con otras utilizando funciones orgánicas clásicas y estudiar las propiedades de las sustancias obtenidas. Partiendo de la condensación de diaminas y diácidos observó que a medida que la reacción de condensación progresaba, la viscosidad y elasticidad del medio aumentaban como consecuencia del incremento de la longitud de las cadenas de poliamida formadas. Estas investigaciones, esenciales para confirmar la naturaleza macromolecular de sustancias elásticas como el caucho, condujeron al descubrimiento del Nylon, acontecimiento que marca el principio del desarrollo de las fibras sintéticas. Estos materiales posibili-

taron la vestimenta de la creciente población del planeta contribuyendo, al mismo tiempo, a que terrenos agrícolas dedicados al cultivo de algodón y a pastos para ganadería productora de fibras naturales (lana, etc.) pudieran ser utilizados para la producción de alimentos.

## CONFIGURACIÓN MOLECULAR Y ELASTICIDAD

Las conformaciones espaciales de macromoléculas aisladas dependen de los ángulos y longitudes de enlace del esqueleto molecular, los estados rotacionales de dichos enlaces y las interacciones de van der Waals entre los átomos de la cadena molecular. Suponiendo que cada enlace del esqueleto molecular tiene accesibilidad a un número  $\gamma$  de estados rotacionales, la cantidad de conformaciones espaciales que una macromolécula de  $N$  enlaces puede adoptar es  $\gamma^{N-2}$ . Si el número de estados rotacionales es 3 (*trans*, *gauche* positivo y *gauche* negativo) y  $N = 1000$ , el número de conformaciones es aproximadamente  $10^{477}$ , una cantidad inimaginablemente elevada, muy superior al número de electrones, protones y neutrones existentes en el universo conocido. Dado que solamente en una conformación está la macromolécula totalmente extendida, las cadenas moleculares exhiben en conjunto una configuración ovillada. La versatilidad conformacional de las macromoléculas está reflejada en propiedades conformacionales tales como la distancia extremo-extremo cuadrática media,  $\langle r^2 \rangle$ , momentos dipolares cuadrático medios,  $\langle \mu^2 \rangle$ , coeficientes de tensión ópticos,  $C$ , constante molar de Kerr, etc.

La primera aproximación para la evaluación teórica de propiedades conformacionales espaciales fue desarrollada por Kuhn en la década de los 30. Este autor asemejó las dimensiones de una cadena molecular de  $n$  segmentos en el esqueleto molecular a las que se obtendrían en un paseo aleatorio espacial de  $n$  pasos, de longitud  $l$  cada uno. Esto supone que cualquier ángulo entre dos pasos (enlaces) consecutivos

<sup>1</sup> La viscosidad intrínseca se define como  $\lim_{c \rightarrow 0} [(\eta - \eta_0)/\eta_0 c]$  cuando la concentración  $c \rightarrow 0$

comprendido entre 0 y 360° en el espacio tiene la misma probabilidad. Los cálculos pertinentes muestran que  $\langle r^2 \rangle = nl^2$  y que  $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle = 6$ , donde  $\langle s^2 \rangle$  es el radio de giro cuadrático medio de las conformaciones espaciales. Un modelo mecánico-estadístico sofisticado fue desarrollado por Volkenstein y colaboradores, a finales de la década de los 50, para la evaluación de propiedades conformacionales. Este modelo, denominado de isomería de estados rotacionales, fue racionalizado para cadenas de cualquier peso molecular por Flory y colaboradores, en Stanford, a principio de los 60. El modelo permite la evaluación realista de cualquier propiedad conformacional de una macromolécula aislada en función de su estructura química. En el caso de dimensiones moleculares se encuentra que  $\langle r^2 \rangle = C_n nl^2$  donde  $C_n$  se denomina relación característica, un parámetro que mide la contribución de los ángulos de enlace y estados rotacionales a la longitud espacial de macromoléculas. El parámetro  $C_n$ , donde  $n$  representa el número de enlaces del esqueleto molecular, depende de la estructura química de las macromoléculas y su valor es prácticamente independiente del peso molecular. Para la mayoría de los polímeros sintéticos  $3 < C_n < 20$ . El valor de  $C_n$  para polietileno es 7.0 por lo que la distancia extremo-extremo cuadrática media de una cadena molecular de este polímero de peso molecular 106 g/mol es  $\langle r^2 \rangle^{1/2} = 1080 \text{ \AA}$ , una cantidad menor que el 2% de la que le corresponde a  $r_{\max}$ , la distancia extremo-extremo de la conformación más extendida, cuyo valor asciende a 62680 \AA. La comparación de estas cifras explica la gran elasticidad de los polímeros.

La estadística conformacional de Kuhn también se puede aplicar de manera realista a una macromolécula aislada. En el caso que nos ocupa, la cadena real de  $n$  enlaces, cada uno de longitud  $l$ , se podría sustituir por otra cadena formada por  $N < n$  enlaces de longitud  $l' > l$ , libremente unidos entre sí (Figura 1). Se tiene que cumplir que  $\langle r^2 \rangle = C_n nl^2 = Nl'^2$  y  $r_{\max} = Nl'$ . De los

valores de  $C_n$  y  $r_{\max}$  se obtienen  $N'$  y  $l'$ , y este último parámetro se conoce como segmento estadístico de Kuhn. Esta aproximación tiene gran utilidad en física de polímeros.

Los primeros pasos que condujeron a la medida experimental de las dimensiones espaciales fueron propiciados por la teoría de la viscosidad de Einstein (ec. 2). Para macromoléculas aisladas, es decir,  $c \rightarrow 0$ , la ecuación 2 se puede escribir de la siguiente forma

$$[\eta] = v \frac{N_A v_h}{M} \quad (3)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $v_h$  el volumen hidrodinámico de la macromolécula y  $M$  el peso molecular. Si se considera que el radio hidrodinámico de los ovillos es igual a la raíz cuadrada de la distancia extremo-extremo cuadrática media de la macromolécula,  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ , la ecuación 3 se puede expresar por

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle r^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad (4)$$

Las investigaciones de Flory, premio Nobel de Química en 1975, sobre el comportamiento de polímeros en disolución condujeron al descubrimiento de las condiciones  $\theta$ , o ideales, caracterizadas porque las interacciones segmento-segmento en las macromoléculas son similares a las interacciones segmento-disolvente. El covolumen de los segmentos es cero en condiciones  $\theta$ , como ocurre con los gases ideales, y las macromoléculas se comportan como si no ocuparan espacio, es decir, como si fueran cadenas fantasmas. En disoluciones  $\theta$  o ideales, la ec(4) se puede escribir de la siguiente forma

$$[\eta] = \Phi \left( \frac{\langle r^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} M^{1/2} = K_0 M^{1/2} \quad (5)$$

donde el subíndice cero se refiere a condiciones  $\theta$  en las que, como se indicó anteriormente, las conformaciones espaciales no están afectadas por el disolvente. Es conve-



Figura 1. Esquema de una conformación de  $n$  segmentos de una cadena polimérica. Las flechas indican segmentos estadísticos de Kuhn y  $r$  es la distancia extremo-extremo de la conformación.

niente indicar que la cantidad entre paréntesis es constante dado que  $\langle r^2 \rangle_0 / M = C_n l'^2 / M_0$ , donde  $M_0$  es la masa molecular asociada con un segmento del esqueleto molecular de longitud  $l'$ . Por otra parte,  $\Phi$ , denominada constante de Flory, tiene aproximadamente el mismo valor para todas las macromoléculas flexibles. Un resultado importante, confirmado por la experiencia, es que la viscosidad intrínseca de polímeros en disolventes  $\theta$  escala con el exponente 0.5 del peso molecular. Este procedimiento posibilitó en los primeros tiempos determinar las dimensiones no perturbadas de macromoléculas a partir de las medidas de sus viscosidades intrínsecas en disolventes  $\theta$ .

Como consecuencia de las interacciones favorables polímero-disolvente en buenos disolventes, los ovillos moleculares de macromoléculas aisladas en disolución tienen, por regla general, un radio mayor que en condiciones  $\theta$ . El coeficiente de expansión está dado por  $\alpha^2 = \langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle_0$  por lo que la ec(4) se puede escribir como

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle r^2 \rangle}{M} = \Phi \frac{\langle r^2 \rangle_0}{M} \alpha^3 = \Phi \left( \frac{\langle r^2 \rangle_0}{M} \right) M^{0.5} M^{3\nu} = K M^a \quad (6)$$

donde dado que  $\alpha : M^{\nu}$ ,  $a = 0.5 + 3\nu$ . En polímeros flexibles disueltos en buenos disolventes el parámetro  $\nu$  es 0.1 por lo que los valores de  $a$  están comprendidos en el intervalo  $0.5 \leq a \leq 0.8$ , dependiendo del di-

solvente. El parámetro  $a$  está relacionado con el volumen excluido resultante de la exclusión de conformaciones espaciales por efecto de interacciones de largo alcance del polímero con el disolvente. Las ecuaciones 5 y 6 reflejan una característica peculiar de los polímeros, a saber: muchas magnitudes físicas están relacionadas con el peso molecular por leyes de escala.

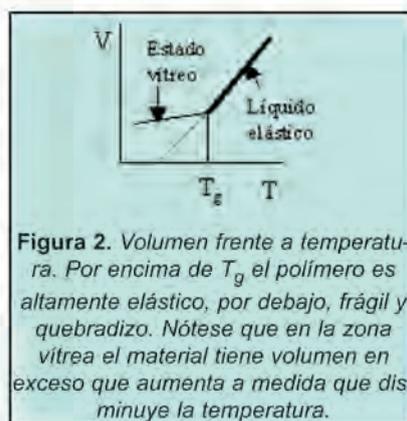
## PROPIEDADES FÍSICAS DE POLÍMEROS

Del modelo de paseo espacial se infiere que la distribución de la distancia extremo-extremo de los ovillos moleculares es de tipo gaussiano. La densidad de segmentos en los ovillos de macromoléculas aisladas disminuye del centro a la superficie. Los ovillos se encuentran casi vacíos como lo refleja el hecho que la densidad sea inferior al 1% de la correspondiente en bloque. Como consecuencia, las macromoléculas en fundidos poliméricos y disoluciones concentradas comparten sus dominios por lo que se encuentran entrelazadas. El entrelazamiento intermolecular (entanglements) condiciona el flujo de estos materiales. Bajo un campo de fuerzas de cizalla, las macromoléculas reptan en túneles no permanentes cuyas paredes están formadas por las macromoléculas vecinas. Según el modelo de reptación propuesto por de Gennes, premio Nobel de Física en 1991, la viscosidad de fundidos poliméricos a gradientes de velocidad cero escala con el peso molecular elevado al exponente 3, es decir,  $\eta \sim M^3$ , aunque experimentalmente el exponente encontrado es 3.4.

Los polímeros exhiben una elevada viscosidad combinada con una gran elasticidad por lo que estas sustancias son materiales viscoelásticos por excelencia. En la mayoría de los casos la viscosidad de polímeros disminuye significativamente con la velocidad de deformación de cizalla, a diferencia de las sustancias de bajo peso molecular en las que permanece constante. Este comportamiento, denominado no newtoniano, facilita el flujo y, por consi-

guiente, el procesado y transformación de polímeros. Si no fuera por esta cualidad, los procesos de transformación de polímeros en productos de uso tendrían que efectuarse a temperaturas considerablemente elevadas lo que originaría la degradación termo-oxidativa de estos materiales.

Si enfriamos un fundido polimérico a velocidad suficientemente elevada que impida su cristalización, se alcanza una temperatura a la que los movimientos micro-Brownianos de las macromoléculas se congelan y el sistema pasa de elástico a inelástico y frágil. Esta temperatura se denomina temperatura de transición vítrea o  $T_g$ . La  $T_g$  no es privativa de polímeros sino una característica universal de todos los líquidos subenfriados. Como se observa en la **Figura 2**, el estado vítreo se caracteriza por el exceso en volumen con respecto al estado líquido y, por consiguiente, no se encuentra en equilibrio termodinámico lo que origina procesos de envejecimiento físico. La viscosidad de líquidos (vidrios inorgánicos, polímeros, líquidos de bajo peso molecular) incrementa considerablemente a medida que la temperatura se acerca a  $T_g$ , y este incremento está descrito por la relación  $\eta = A \exp[m/(T-T_x)]$  donde  $A$  es del orden de picosegundos,  $T_x$ , situada unos  $50^\circ\text{C}$  por debajo de  $T_g$ , es una temperatura a la cual la entropía conformacional del sistema se anula y  $m$  está relacionado con la fracción de volumen libre. La  $T_g$  de polímeros es independiente del peso molecular, excepto en el caso de oligómeros.



**Figura 2.** Volumen frente a temperatura. Por encima de  $T_g$  el polímero es altamente elástico, por debajo, frágil y quebradizo. Nótese que en la zona vítrea el material tiene volumen en exceso que aumenta a medida que disminuye la temperatura.

La temperatura de transición vítrea depende de la estructura química en el sentido que cuanto más reducidas son las barreras de potencial del esqueleto molecular, menor es el valor de  $T_g$ . Por esta razón se requieren polímeros muy flexibles en la preparación de cauchos ya que la  $T_g$  de estos materiales debe ser al menos unos  $100^\circ\text{C}$  inferior a la temperatura ambiente. Por el contrario, los materiales con buenas propiedades mecánicas últimas requieren, en la mayoría de los casos, polímeros de  $T_g$  elevada lo que se consigue utilizando estructuras químicas rígidas (barreras de potencial elevadas) en el esqueleto molecular. Jugando con la estructura se pueden obtener polímeros con la temperatura de transición vítrea deseada.

Para evitar el flujo en campos de fuerza de cizalla, los cauchos se entrecruzan químicamente. Una alternativa al entrecruzamiento químico es la síntesis de cadenas moleculares formadas por dos bloques de diferente naturaleza. Si uno de los bloques tiene una  $T_g$  muy baja y el otro elevada se forman dominios rígidos y flexibles debido a la incompatibilidad entálpica en la mayoría de los casos de los dos componentes de la cadena. Las zonas rígidas actúan como puntos de entrecruzamiento por lo que estos sistemas exhiben las propiedades de los cauchos a temperaturas inferiores a la  $T_g$  de los componentes rígidos. Estos materiales, muy utilizados en la actualidad, se denominan cauchos termoplásticos, y se diferencian de los cauchos entrecruzados en que fluyen por encima de la temperatura de transición vítrea del componente rígido y, además, son solubles en disolventes orgánicos.

Anteriormente indicábamos que en condiciones  $\theta$  las macromoléculas se comportan como cadenas fantasmas. Este hecho fue usado para relacionar el esfuerzo y el alargamiento en cauchos entrecruzados. Suponiendo que la distribución de la distancia extremo-extremo cuadrática media de las cadenas entre puntos de entre-

cruzamiento es de tipo gaussiano, se puede evaluar la disminución de entropía que se opera en el sistema por efecto de la orientación de las cadenas moleculares en un campo de fuerzas. A partir de estos datos y utilizando argumentos termodinámicos se obtiene que la relación entre el esfuerzo unidireccional  $f$  y la relación de alargamiento  $\lambda$  en equilibrio está dada por

$$[f^*] = \frac{f}{A(\lambda - \lambda^{-2})} = \nu kT \quad (7)$$

En esta expresión  $A$  es la sección transversal de la probeta,  $[f^*]$  el módulo,  $\nu$  la concentración en volumen de las cadenas elásticas entre puntos de entrecruzamiento,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. Nótese que esta ecuación es similar a la de los gases ideales  $p = ckT$  por lo que  $[f^*] \propto p$  y  $\nu \propto c$ . La ecuación describe satisfactoriamente la relación entre la tensión y la deformación en cauchos.

Si un fundido integrado por macromoléculas simétricas o cadenas estereoregulares (cadenas isotácticas o sindiotácticas) se enfría lentamente se alcanza una temperatura a la cual una transición desorden  $\Rightarrow$  orden tridimensional ocurre. Requerimientos termodinámicos son responsables de que sólo una parte de una macromolécula entre a formar parte de la misma entidad cristalina; el resto se pliega y reentra de modo desordenado en el mismo cristal o en una entidad cristalina vecina (Figura 3). Una misma cadena molecular puede formar parte de zonas amorfas y cristalinas. Por esta razón, los polímeros susceptibles de cristalizar son semicristalinos debido a que por debajo de la temperatura de fusión,  $T_m$ , coexisten regiones cristalinas y amorfas. La gran entropía conformacional de las macromoléculas en el fundido es responsable de que los polímeros exhiban temperaturas de fusión lo suficientemente moderadas que permitan el procesado sin degradación excesiva. Las zonas amorfas y cristalinas confieren,

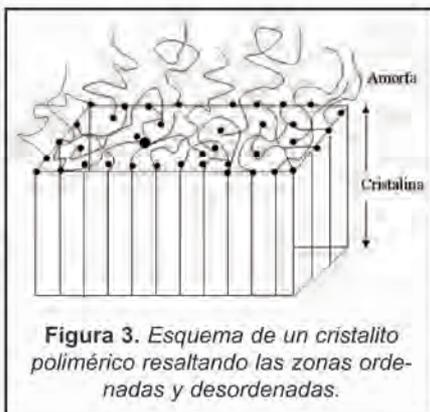


Figura 3. Esquema de un cristalito polimérico resaltando las zonas ordenadas y desordenadas.

respectivamente, flexibilidad y rigidez a los materiales poliméricos semicristalinos. Las fibras son polímeros semicristalinos que exhiben flexibilidad (zona amorfa) combinada con rigidez (zona cristalina).

Existen ejemplos múltiples de la vida diaria en que aún personas no familiarizadas con polímeros hacen uso debido de las temperaturas de transición vítrea y de fusión de polímeros. Examinemos, por ejemplo, el planchado de prendas de algodón. En este caso ponemos un trapo húmedo entre la plancha caliente y el tejido. El trapo húmedo protege el tejido de la temperatura elevada de la plancha, evitando su degradación térmica, en parte por su propia existencia y en parte, también, porque el agua se evapora y disminuye la temperatura del tejido. Por otra parte, el agua absorbida rebaja la temperatura de transición vítrea de la celulosa del tejido, que es alrededor de  $225^\circ\text{C}$ , facilitando la orientación de las cadenas moleculares bajo el esfuerzo cizallante de la plancha. De esta manera se eliminan las arrugas del tejido. La orientación persiste cuando el tejido se enfría a temperatura ambiente porque los movimientos micro-Brownianos generalizados que llevarían las cadenas moleculares del estado orientado (menor entropía) al desorientado que favorece las arrugas (mayor entropía) están congelados por debajo de  $T_g$ .

En el planchado de fibras sintéticas aparece un problema adicional relacionado con las temperaturas relativamente bajas de fusión ( $220 - 270^\circ\text{C}$ ) que presentan este tipo de materiales. Si la temperatura de la plan-

cha se acerca a  $T_m$ , las zonas cristalinas del tejido funden y destruyendo su textura. Las  $T_g$ s del perlón (poliamida) y tergal (poliéster) son  $50^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ , respectivamente, por lo que su planchado debe realizarse a temperaturas moderadamente superiores a estos valores. Para ello se utiliza una plancha de vapor. El vapor protege térmicamente el tejido y, por otra parte, actúa como plastificante, rebajando la  $T_g$  de las fibras, y facilitando así la orientación molecular durante el planchado.

## LOS POLÍMEROS, EL MUNDO ACADÉMICO, GUERRAS Y NECESIDADES DE LAS SOCIEDADES AVANZADAS

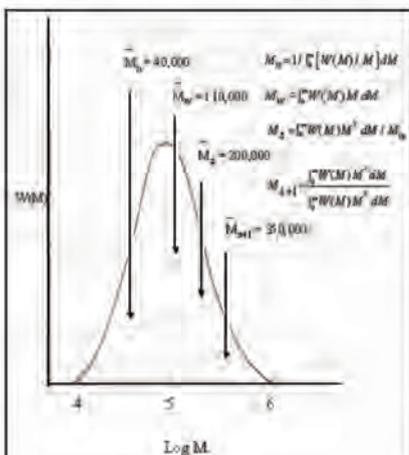
Los polímeros se pueden sintetizar por procesos de condensación que implican reacciones entre grupos funcionales clásicos, por ejemplo, diácidos (o di-isocianatos) con diaminas o dioles. Así se obtienen poliésteres y poliamidas (o poliuretanos). Estos polímeros tienen como característica principal su relativo bajo peso molecular,

También se pueden sintetizar polímeros a partir de monómeros por reacciones en cadena, vía radical o iónica. La polimerización vía radical es la más utilizada industrialmente, aunque la distribución de pesos moleculares de los polímeros obtenidos puede ser relativamente ancha. Los motivos químicos que se repiten pueden tener la misma estructura química (homopolímeros) o diferente (copolímeros). La polimerización por vía iónica permite obtener de manera controlada copolímeros formados por bloques de homopolímeros AAAAAA.....BBBBBBB..., donde A y B son unidades repetitivas integrando las cadenas moleculares poliméricas. En la actualidad se han logrado grandes avances en la polimerización radical que también permiten la preparación de copolímeros de bloque. Cabe señalar que es posible obtener polímeros con topologías diversas: lineal, ramificadas en forma de estrellas, peine, etc. que afectan

considerablemente las propiedades físicas y químico-físicas de los materiales resultantes. En general, la distribución de pesos moleculares obtenidos por vía iónica es muy estrecha, pero este tipo de polimerización tiene como desventaja la necesidad de utilizar condiciones de polimerización mucho más "limpias" que en la polimerización radical.

Sea cual fuere el método de polimerización utilizado, los polímeros presentan heterodispersidad molecular. Los pesos moleculares se expresan como promedios siendo los más utilizados el promedio en número,  $M_n$ , y en peso,  $M_w$ , medidos, respectivamente, por osmometría y dispersión de luz.  $M_n$  es más sensible al número de cadenas más cortas mientras que  $M_w$  lo es a las cadenas moleculares más largas y, en general,  $M_w > M_n$ . Existen otros pesos moleculares promedios denominados  $M_z$ , determinado por ultracentrifugación,  $M_{z+1}$  y viscoso,  $M_v$ , medido por viscosidad. Las relaciones entre los promedios y la curva de distribución se encuentran representados en la **Figura 4**. La anchura de la distribución de pesos moleculares se expresa generalmente en términos del índice de polidispersidad  $M_w/M_n$ .

El hecho de que los polímeros no tengan ni peso molecular ni temperatura de fusión definidas no propició el interés por estos materiales en el mundo académico. Esa falta



**Figura 4.** Distribución de pesos moleculares de PVC comercial, expresada en función de la fracción en masa de polímero.

de interés ha persistido hasta nuestros días. En los planes de estudio de ingenieros, químicos y físicos no figura en la mayoría de las universidades una enseñanza coherente de polímeros aunque el estudio de estas sustancias requiere estar familiarizados con química, física, biología, ciencia de materiales e ingeniería. No existe ninguna otra disciplina, como la de polímeros, en que las propiedades de las moléculas aisladas conduzcan a las del colectivo y las de éste a las de los productos poliméricos que usamos en la vida diaria. Parece como si esta conexión con lo útil en vez de impulsar el estudio de estos materiales se convirtiese en rémora ante los ojos de los científicos puristas. Después de todo ¿no fue Aristóteles el primero que proclamó que la ciencia cuanto menos útil más elevada es?.

Si el mundo científico no dedicó en los primeros tiempos especial atención a los polímeros, no ocurrió lo mismo en el mundo industrial. La industria se benefició de los dotes de observación de empiristas y tecnólogos siendo, entre otros muchos, el desarrollo del caucho sintético un buen ejemplo. Por otra parte, las guerras y la competitividad hegemónica entre naciones facilitaron el desarrollo impresionante de los materiales poliméricos.

Para conservar el monopolio de que disfrutaba sobre la producción de cis-poli(1,4- isopreno) o caucho natural, Brasil prohibió, a finales del siglo XIX, la exportación de semillas de Hevea Brasiliensis, de cuyo latex se extraía este producto. Conscientes los ingleses de la gran importancia del caucho en la industrialización que se iniciaba, lograron, valiéndose de estrategias múltiples, sacar semillas de Hevea Brasiliensis de Brasil, que fueron el origen de las plantaciones de caucho en Ceilán (Shri Lanca), primero, y en Malasia y Birmania, después. En 1900 se produjeron 4 Tm de caucho en las plantaciones de Ceilán mientras que la producción de este producto en la jungla brasileña fue este mismo año de 50000 Tm. En la actualidad, el caucho producido en las planta-

ciones del Sudeste de Asia asciende a unos  $4 \times 10^6$  Tm/año mientras que Brasil no es en la actualidad un productor competitivo de caucho natural.

En la segunda guerra mundial los japoneses coparon parte del sudeste asiático, amenazando a los aliados con privarles del caucho que necesitaban para mover su máquina guerrera. Ante esta emergencia, los Estados Unidos pusieron en marcha un plan potente de investigación centrado en el desarrollo de caucho sintético. Fruto de este esfuerzo fue la puesta a punto, en un corto espacio de tiempo, de nuevos métodos de polimerización que permitieron obtener cauchos sintéticos de butadieno, estireno-butadieno, butadieno-acrilonitrilo, etileno-propileno, etc. El consumo de caucho sintético es actualmente del orden de  $9 \times 10^6$  Tm/año, más del doble del de caucho natural.

Si las décadas de los 30 y de los 40 se caracterizaron por la ruptura del monopolio que la naturaleza ejercía sobre las fibras y el caucho, la de los 50 tiene como hito la síntesis de macromoléculas estereo-regulares un proceso hasta entonces también reservado a la naturaleza. Utilizando catalizadores alquilmetálicos desarrollados por Ziegler en Alemania, Natta sintetizó polipropileno isotáctico y sindiotáctico denominados así porque los grupos metilo se encuentran, respectivamente, al mismo lado (polímero isotáctico) o alternativamente a ambos lados (polímero sindiotáctico) del plano que contiene el esqueleto molecular. Estos polímeros, contrariamente a los heterotácticos en los que los grupos metilos se encuentran al azar a uno y otro lado del plano, pueden cristalizar. Por este descubrimientos de gran importancia científica y tecnológica, Ziegler y Natta fueron galardonados con el premio Nobel en 1963.

La crisis de energía en los 70, y la investigación espacial, impulsó la búsqueda de materiales ligeros con propiedades mecánicas similares a las de los metales. Fruto de estas investigaciones fue el desarrollo de

Tabla I. Propiedades mecánicas de diversos materiales

	Propiedad		Propiedad específica	
	E, módulo de TS, Young, GPa Resistencia a la tracción, GP		E/ $\rho g^*$ módulo de Young específico Km	TS/ $\rho g^*$ Resistencia a la tracción específica, Km
<b>Material Isotrópico</b>				
Poliestireno	2	0,04	200	4
Policarbonato	2.5	0.06	150	6
Polietileno (HD)	1.5	0.025	-	2.5
Grafito	72	1.5	-	-
Vidrio	72	1.5	3,000	64
Acero (carbono)	200	0.45	2,500	6
Aluminio	70	0.4	2,600	15
<b>Material orientado</b>				
Polietileno (ultraorientado)	140	3	14,000	300
Poliaramida (KevlarO-49)	130	3.8	9,000	270
<b>Material compuesto</b>				
Fibra de vidrio dispuesta al azar/ester vinílico (65% en peso de fibra)	16	0.20	850	10
Fibra de vidrio E  , unidireccional/ ester vinílico (75% en peso de fibra)	38	0.55	1,900	30

\*  $\rho$  y  $g$  representan, respectivamente, la densidad y la aceleración de la gravedad

poliaramidas orientadas como el Kevlar que presenta un módulo de Young ligeramente inferior al del acero, mientras que el módulo específico es un orden de magnitud superior al del metal. Los polímeros convencionales en el estado vítreo tienen, por regla general, módulos dos órdenes de magnitud inferiores al del acero (ver **Tabla I**).

Agentes reforzantes tales como negro de humo aumentan considerablemente las propiedades mecánicas del caucho propiciando el uso de este material en ruedas de automóviles, aviones, etc. Con fibras de vidrio, carbono, boro, etc. se preparan compuestos (compositos) poliméricos cuyas propiedades mecánicas en la dirección de las fibras se acercan en muchos casos a las de los metales mientras que en dirección transversal están controladas por el polímero. En la actualidad se están haciendo grandes esfuerzos en el desarrollo de materiales en los que los agentes reforzantes dispersos en la matriz polimérica tengan dimensiones del

orden de nanómetros, las dimensiones de las cadenas moleculares.

La mezcla de polímeros fue un tópico de gran interés en las últimas décadas del siglo XX. Argumentos termodinámicos estadísticos prueban que el cambio de entropía que se opera en la formación de las mezclas es relativamente pequeño, si se compara con el que tiene lugar en la mezcla de sustancias de bajo peso molecular o monómeros. El parámetro termodinámico que en la mayoría de los casos determina la compatibilidad es la entalpía de mezcla, que a menudo es desfavorable y en estos los componentes de la mezcla tienden a la segregación. Sin embargo, en algunos casos, no muy frecuentes, la mezcla de polímeros convencionales no compatibles pueden originar materiales con propiedades superiores a las de los componentes.

La carrera espacial también requirió materiales poliméricos de gran estabilidad térmica. Fruto de estas necesidades fue la obtención de

polieterimidias, polietercetonas, etc., polímeros que permanecen intactos, sin degradarse térmicamente, a temperaturas de hasta 600° C.

En la década de los sesenta se puso de manifiesto que en el proceso de filtración de agua del mar a través de membranas de acetato de celulosa, bajo diferencias de presión elevadas, la sal disuelta sufría un rechazo superior al 99%. Estos experimentos sugirieron que la ósmosis inversa en combinación con la electrodiálisis podría ser una alternativa a la destilación flash para la obtención de agua potable a partir del agua del mar. De la década de los setenta en adelante se han desarrollado membranas basadas en poliimidias, polieterimidias, etc., que exhiben buenas propiedades selectivas acompañadas de óptimas propiedades de estabilidad mecánica y química. Los avances conseguidos han originado que el agua potable que consumen muchas ciudades en zonas áridas se obtenga utilizando la tecnología de ósmosis inversa. La tecnología de membranas también tiene una gran incidencia en la separación de gases. Así el oxígeno y nitrógeno industrial requerido en atmósferas oxidantes y reductoras no se separa del aire por técnicas criogénicas, sino mediante membranas poliméricas. Son membranas los medios utilizados para separar el hidrógeno y el helio del gas natural. Con membranas se desodoriza el gas natural y también se usa esta tecnología para separar el hidrógeno del nitrógeno en la síntesis del amoníaco. Por último en las células de combustible, cuyo desarrollo es fundamental para poner en el mercado el coche eléctrico, juegan un papel fundamental las membranas de cambio iónico polimérico.

Los servicios que prestan los polímeros a la agricultura son muy relevantes. Filmes de polietileno son utilizados en invernaderos que cubren miles de hectáreas en Almería. Esto ha posibilitado el desarrollo de productos agrícolas en todas las estaciones del año lo que ha redundado en una sustancial incremento del producto interior bruto de esta provincia. De

polímeros son las tuberías utilizadas en cañerías, aspersión, goteo, etc.

El uso de polímeros en las ciencias de la salud aumentó espectacularmente en tiempos recientes. Se utilizan membranas poliméricas en procesos de diálisis, y se está haciendo un uso creciente de estos materiales en la preparación de prótesis, órganos artificiales, hilos de sutura, marcapasos, etc. Cabe señalar que el desarrollo de fármacos en los que las moléculas portando los principios activos estén anclados en polímeros es un tema de gran interés. Se están desarrollando sistemas de esta clase, que una vez implantados en el cuerpo, liberen de manera controlada moléculas farmacológicamente activas.

## ¿TIENEN LO POLÍMEROS MEMORIA?

La transformación de polímeros en productos de uso se denomina procesado. Esta etapa implica la deformación y flujo del compuesto formado por el polímeros y sus aditivos (plastificantes, colorantes, antioxidantes, etc.) utilizando técnicas de compresión, extrusión, inyección, soplado, calandrado, etc. En el procesado el compuesto es generalmente cizallado a temperaturas muy superiores a la  $T_g$  (o  $T_m$  del polímero en el caso que sea semicristalino), etapa en la que las cadenas poliméricas se orientan en la dirección de flujo y, al mismo tiempo, el centro de gravedad de cada macromolécula se desplaza respecto a los de las vecinas originando la deformación viscosa. La orientación no es instantánea o hookeana, sino entrópica, ya que implica cambios conformacionales dependientes del tiempo en los que las cadenas moleculares del sistema adoptan aquellas conformaciones compatibles con el campo de fuerzas de cizalla. En esta fase se opera un cambio negativo de entropía por lo que las macromoléculas están en un estado no estable y tenderán a volver al estado ovillado de máxima entropía. Como consecuencia, las macro-

moléculas se comportan como si tuvieran memoria. La deformación entrópica es recuperable mientras que la viscosa no lo es. Como por debajo de la  $T_g$  los movimientos micro-Brownianos de las macromoléculas están congelados, la forma de evitar la transición del estado de menor entropía (inestable) al de mayor entropía (estable) es mantener la temperatura de uso del producto inferior a su  $T_g$ . En caso contrario, las macromoléculas orientadas recuerdan que la configuración más estable es la ovillada, vuelven a esta configuración y, como resultado, la forma del producto se distorsiona. Nótese que el polímero recuerda tanto más su estado ovillado cuanto mayor es la temperatura. Para evitar problemas de memoria es necesario que el material permanezca en el molde a temperatura elevada, durante un tiempo determinado, para que las cadenas moleculares se relajen adoptando las conformaciones de mínima energía compatibles con la forma del producto de uso.

Debido a los problemas de memoria, la deformación de un material polimérico a un tiempo  $t$  no sólo depende del campo de fuerzas operando en el mismo en dicho tiempo, sino que también del campo que operó durante el tiempo  $\theta$  comprendido en el intervalo  $-\infty < \theta < t$ . Encontrar relaciones generalizadas no lineales entre el tensor esfuerzo y deformación es un problema de gran interés básico y práctico, sólo resuelto empíricamente en determinados sistemas.

## DE AISLANTES A SEMICONDUCTORES Y CONDUCTORES

Dado su carácter viscoelástico, la utilización de polímeros se centró en aquellas aplicaciones en las que se necesitaba combinar elasticidad y rigidez. De aquí su utilización creciente en la vida doméstica diaria: utillaje de cocina, muebles, calzado, tejidos, embalaje, juguetes, etc.. No se puede concebir la civilización actual sin el concurso de los polímeros. Sin embargo, estos materiales han demostrado a lo largo del tiempo que pueden satis-

facer necesidades para las que en principio uno pensaría que no están especialmente dotados. El primer polímero sintético utilizado, la bakelita, es un material rígido y aislante eléctrico. Aislantes también son los cauchos natural y sintético, las poliolefinas, etc. El polietileno es uno de los mejores aislantes conocidos y su síntesis posibilitó el desarrollo del radar que fue crucial para que los ingleses ganaran la batalla aérea de Inglaterra en la segunda guerra mundial.

El hecho de que los átomos constituyentes de muchos polímeros no tengan la misma electronegatividad abre nuevas perspectivas a las aplicaciones de estos materiales. Por ejemplo, con la orientación monodimensional o bidimensional de polifluoruro de vinilideno (PVDF) se consigue que la forma  $\alpha$  del cristal pase a la  $\beta$ , con lo que los dipolos pasan de posición antiparalela a paralela dentro de las entidades cristalinas y el material exhibe polarización espontánea, es decir, es ferroeléctrico (Figura 5). En estas condiciones la aplicación de una tensión o un cambio de temperatura cambia la polarización del material por lo que también es piezoeléctrico y piroeléctrico. Este polímero así como copolímeros de fluoruro de vinilideno y trifluor etileno se pueden utilizar como transductores ultrasónicos de banda ancha, micrófonos ligeros, detectores de presión, etc. Debido al efecto piroeléctrico también se pueden usar como detectores de infrarrojo, etc...

La versatilidad de los polímeros permite introducir estructuras rígidas

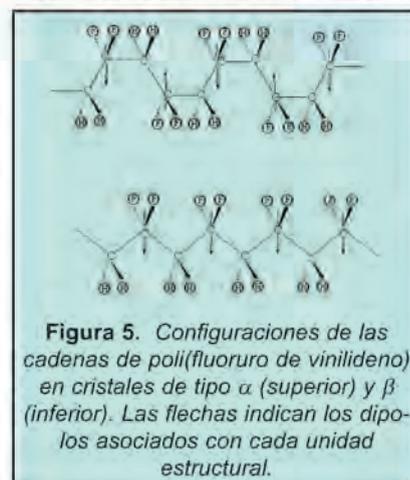


Figura 5. Configuraciones de las cadenas de poli(fluoruro de vinilideno) en cristales de tipo  $\alpha$  (superior) y  $\beta$  (inferior). Las flechas indican los dipolos asociados con cada unidad estructural.

en la estructura que mantienen orden direccional pero no posicional. Estos polímeros son cristales líquidos. Las estructuras rígidas o grupos mesogénicos constan en la mayoría de los casos de tres partes: A, B y C donde A y C son grupos rígidos tales como fenilo, bifenilo, etc., y B es un grupo  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  o  $-\text{C}=\text{C}-$ , que une A y C y los mantiene alineados originando un segmento rígido de alrededor de 7 Å o más de longitud. Cuando los grupos rígidos están localizados en la cadena principal se encuentran en la mayoría de los casos separados por grupos flexibles que facilitan su movilidad. Los grupos rígidos pueden moverse alrededor de una dirección definida por un vector, denominada director, y las mesofases originadas se denominan nemáticas. Si los segmentos rígidos están unidos a grupos quirales se desarrollan fuerzas intermoleculares que favorecen el alineamiento de los grupos mesógenos formando pequeños ángulos entre sí. En este caso el director no está fijo en el espacio sino que rota a lo largo de la muestra. La mesofase desarrollada se denomina quiral nemática y la distancia a la cual el director recupera la orientación inicial se denomina longitud de repetición (pitch).

En la poli(p-fenileno tereftalamida) no existen segmentos flexibles separando los grupos rígidos. Como consecuencia de su pequeña entropía conformacional; el polímero solo se disuelve en ácidos fuertes, del tipo del ácido sulfúrico, formando mesofases liotrópicas. Por hilado se obtienen fibras que una vez orientadas tienen una micro-estructura intermedia entre la de cristal tridimensional y cristal líquido. Esta microestructura imparte a este material, denominado comercialmente Kevlar, propiedades mecánicas casi similares a las de los metales.

En caso que los segmentos rígidos estén localizados más tiempo en capas o planos que en posiciones intermedias, las mesofases desarrolladas se denominan esmécticas. En aquellas estructuras en que el eje principal de los grupos mesogénicos es perpendicular a las

capas, la mesofase se denomina esméctica A, y esméctica C si forma un ángulo diferente de  $90^\circ$  con dichas capas. Por último si el segmento rígido que desarrolla mesofases esmécticas de tipo C tiene un grupo quiral en el espaciador o al final de los grupos mesógenos, la fase esméctica desarrollada se denomina esméctica C\*. Si además el grupo mesógeno lateral tiene un dipolo perpendicular a su eje principal, el cristal líquido correspondiente es ferroeléctrico. Sin embargo, es necesario notar que en las estructuras más utilizadas para obtener mesofases esmécticas los grupos mesogénicos están situados en ramas laterales separadas de la cadena principal por medio de un espaciador flexible (ver Figura 6). Si el espaciador o el final de los grupos mesogénicos contienen segmentos quirales, el cristal líquido formado puede exhibir polarización espontánea si los grupos rígidos contienen un dipolo perpendicular al eje principal. Estos polímeros se pueden utilizar en aplicaciones piezo y piroeléctricas, almacenamiento de información óptica, etc.

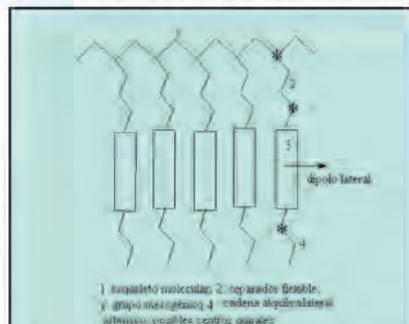


Figura 6. Esquema de la estructura de un cristal líquido ferroeléctrico con los grupos mesogénicos localizados en ramas laterales.

La polarización de un cristal bajo la acción de una radiación electromagnética monocromática suficientemente intensa no es una función lineal del campo eléctrico de la radiación sino que contiene varios términos: el primero es constante y reviste poca importancia práctica, el segundo denominado primer armónico de polarización o fundamental sigue al campo externo mientras el tercero cuarto, etc. armónicos de polarización oscilan con frecuencias doble, triple, etc.

con respecto a la de la radiación externa. La estabilidad química y la facilidad de procesamiento de polímeros que contienen grupos altamente polarizables convierten a estos materiales en candidatos prometedores para aplicaciones ópticas no lineales tales como duplicadores de frecuencia, dispositivos ópticos de almacenamiento, conmutadores electro-ópticos, moduladores, etc. La generación del segundo armónico y de otros armónicos de orden par requiere medios anisótropos. Por consiguiente, es necesario orientar los dipolos de los grupos cromóforos en polímeros amorfos bajo la acción de un campo eléctrico o mediante el método corona. Para mantener la estabilidad de la orientación dipolar es conveniente utilizar polímeros de  $T_g$  elevadas, tales como poliimidas (Figura 7), o polímeros entrecruzados (resinas epoxi, tri-isocianatos, etc.) que contengan grupos cromóforos en la estructura.

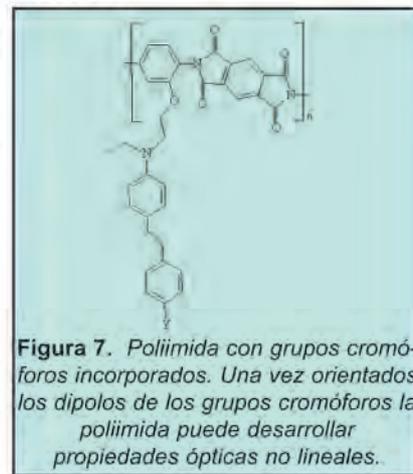
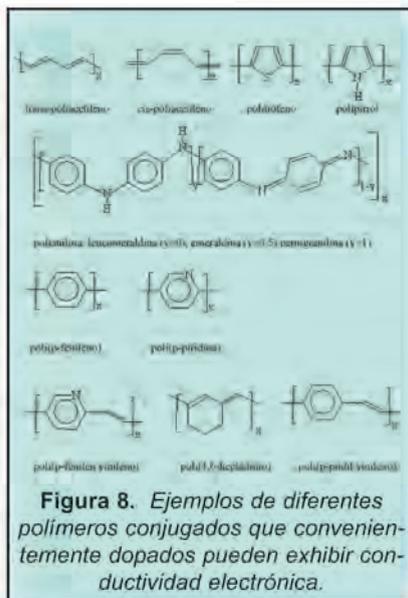


Figura 7. Poliimida con grupos cromóforos incorporados. Una vez orientados los dipolos de los grupos cromóforos la poliimida puede desarrollar propiedades ópticas no lineales.

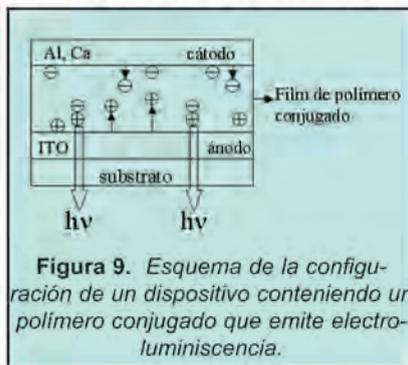
Una aplicación importante de polímeros es la preparación de los microcircuitos integrados requeridos para la producción de estampados en chips de silicio. Uno de los procedimientos para lograrlo es el uso de procesos fotolitográficos basados en foto-resinas que pueden ser entrecruzadas (foto-resinas positivas) o degradadas (foto-resinas negativas) en un diseño predeterminado por acción de luz ultravioleta, haz de electrones o rayos X. La litografía basada en haz de electrones tiene la ventaja de que puede ser controlada por ordenador eliminando la necesidad de enmascaramiento. Como foto-resinas positivas se utilizan polisulfonas o

polimetilmetacrilatos modificados, y como negativas copolímeros de acrilato de glicidilo, polibutadieno epoxidado, etc. Las partes solubles se eliminan con disolventes después de la exposición, dejando las partes no cubiertas de silicio utilizables para grabar mediante disolución o plasma.

El gap de energía entre la banda de valencia y la de conducción en polímeros es del orden de varios electron-voltios, por lo que el salto de electrones de una a otra banda es despreciable, aún a temperaturas elevadas. Esta situación es aparentemente diferente en polidienos, un representante de los cuales es poli(acetileno), donde los átomos de carbono del esqueleto molecular tienen hibridación  $sp^2$ . Esta característica convierte a los polidienos en los análogos monodimensionales del grafito. Sin embargo, existe una diferencia evidente en los dos casos. Mientras que los enlaces carbono-carbono en el plano grafeno son equivalentes, estos enlaces en polidienos son alternativamente ligeramente más largos y más cortos que los del grafito. Esta desigualdad, denominada distorsión de Peierls, abre un gap de unos 1.5 eV entre el nivel HOMO de la banda  $\pi$  totalmente ocupada y el nivel LUMO correspondiente a la banda  $\pi^*$  vacía. Con la explosión de la investigación en el campo de conductores orgánicos, más de un centenar de polímeros y polímeros conjugados aromáticos han sido sintetizados y caracterizados. Los polímeros de esta clase más ampliamente estudiados se muestran en la **Figura 8**. Todos ellos son coloreados como consecuencia de la fuerte absorción en la región visible del espectro usualmente atribuida a la transición óptica  $\pi \Rightarrow \pi^*$ . Estos materiales bajo perturbaciones eléctricas pueden emitir luz, fenómeno conocido como electroluminiscencia. Así, aplicando un campo eléctrico a un polidieno orgánico colocado entre un ánodo de ITO (óxido de indio-titanio) y un cátodo de bajo potencial de oxidación (calcio, magnesio, aluminio), se inyectan huecos y electrones, respectivamente, en el nivel HOMO de la banda de valencia  $\pi$  y en el

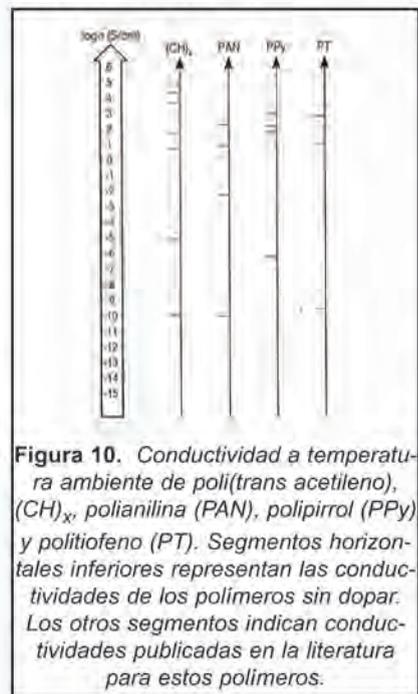


nivel LUMO de la banda de conducción  $\pi^*$ . Como se esquematiza en la **Figura 9**, los transportadores de carga se desplazan en direcciones opuestas en la matriz hasta que colisionan originando especies excitadas, por ejemplo, excitones singlete- o triple polarón excitones. El decaimiento radioactivo de los excitones singletes produce radiaciones cuya longitud de onda depende del gap de energía.



La mayoría de los polímeros con electrones de tipo  $\pi$  conjugados tienen conductividades comprendidas entre  $10^{-8} - 10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . La conductividad incrementa dramáticamente si el polímero conjugado es oxidado o reducido creando huecos (catión) o exceso de carga que se desplazarán por el polímero convirtiéndolo en conductor. Este proceso se denomina dopado. La conductividad puede alcanzar un valor de hasta  $10^5 \text{ S cm}^{-1}$  para poli(acetileno) dopado (**Figura 10**). Shirikawa, Diarmid y Heeger pusieron de manifiesto este hecho en un trabajo publicado en Physical

Review Letters en 1977, por lo que recibieron el premio Nobel en 1999. Los polímeros conjugados se comportan como semiconductores orgánicos. Difieren, sin embargo, de los semiconductores inorgánicos en que mientras en estos últimos la fracción de dopante es del orden de unas pocas partes por millón, en los orgánicos la fracción de dopante puede llegar hasta el 50% de la masa total. Otra diferencia importante es que los iones de dopante se encuentran localizados intersticialmente entre las cadenas moleculares formando nuevas estructuras tridimensionales.



Debido a la existencia de dos estados fundamentales degenerados en poli(acetileno), el desplazamiento de los defectos (radical, catión) a lo largo de la cadena molecular pueden ser descritos por el movimiento de una onda solitaria, denominada solitón en la teoría de campos. En aquellos polímeros sin estados fundamentales degenerados, como el poli(p-fenileno), los portadores de carga se denominan polarones (radical catión) o bipolarones (diradical catión). Dado que el transporte de carga es tridimensional, mientras que en las cadenas poliméricas del cristal es, en principio, monodimensional, la descripción del transporte de carga entre cadenas vecinas dentro de cada cristal y a través de las regiones

amorfos existentes entre cristales es un campo floreciente de investigación en los últimos años.

La combinación de una elevada conductividad eléctrica con las excelentes propiedades mecánicas de los plásticos abre muchas perspectivas a las aplicaciones de los polímeros conductores. Estos materiales se utilizan en la preparación de capas conductoras, recubrimientos antiestáticos, fibras conductoras y electrodos transparentes. Cabe destacar su uso en apantallamiento de interferencias electromagnéticas en tecnologías de telecomunicación

y ordenadores. También se utilizan como protectores de superficies metálicas, contra la corrosión, etc. Dado que materiales como la polianilina se convierten en conductores a elevados voltajes, este material mezclado con aislantes se utiliza como antiestático en líneas eléctricas de alto voltaje. También se están realizando grandes esfuerzos en el desarrollo de pilas voltaicas en las que los electrodos sean polímeros semiconductores.

Quisiera por último resaltar, con un último ejemplo, la versatilidad de los polímeros. Recientemente, porta-

dores de cargas de tipo p fueron inyectadas electrónicamente en poli(3-hexaetilfeno). Se observó que cuando la densidad de portadores de cargas es baja, la conductividad del material está térmicamente activada. Sin embargo, para densidades por encima de  $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  el material se convierte en superconductor a 2.35 K (J.H. Schön, A. Dodabalpur, Z. Bao, Ch. Kloc, G. Schenker, B. Batlogg, Nature, 410, 189 (2001)). ¿ Quien sospecharía, no ha mucho tiempo aún, que se podrían obtener superconductores poliméricos?.

## LECTURAS RECOMENDADAS

### General

- \* P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1953
- \* C. Tanford, Physical Chemistry of Macromolecules, Wiley & Sons, New York, 1961
- \* H.G. Elias, Megomolecules, Springer Verlag, Berlin, 1985
- \* R.B. Seymour, C.E. Carraher, Structure-Property Relationships in Polymers, Plenum Press, New York, 1984
- \* R. J. Young, P.A. Lovell, Introduction to Polymers, Chapman and may, London, 1991
- \* A. Horta, Macromoléculas, Vols. I y II, UNED, 1991
- \* J. Areizaga, M. Cortazar, J.M. Elorza, J.J. Iruin, Polímeros, Editorial Síntesis, Madrid, 2002
- \* H.G. Elias, An Introduction to Polymer Science, VCH, Weinheim, 1997

### Propiedades conformacionales de Macromoléculas

- \*M.V. Volkenstein, Configurational Statistics of Polymeric Chains, (traducido del ruso por S.N. Timasheff y M.J. Timasheff), Wiley-Interscience, New York, 1963
- \* P.J. Flory, Statistical Mechanics of Chain Molecules, Wley-Interscience, New York, 1969
- \* E. Riande y E. Saiz, Dipole Moments and Birefringence of Polymers, Prentice Hall, Englewood-Cliffs, N.J., 1992
- \* W. Mattice y U.V. Suter, Conformational Statistics of Polymer

Chains, Wiley-Interscience, New York, 1994

- \* Caracterización y Propiedades Físicas de Polímeros
- \* The Glass Transition and the Nature of the Glassy State, Ann. N.Y. Acad. Sci. 279 (1976)
- \* Frontiers in Materials Science: Glasses. Science 267, 1924-1947 (1995)
- \* L. Mandelkern, Crystallization of Polymers, McGraw Hill, 1969
- \* McCrum, Read, Williams, Anelastic and Dielectric Properties of Polymers
- \* Physical Properties of Polymers Handbook, J.E. Mark, ed., AIP, Woodbury, New York, 1996
- \* Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials, J.P. Runt y J.J. Fitzgerald eds.,
- \* Komoroski R. A. High Resolution NMR of Synthetic Polymers in Bulk. VCH Publishers, 1986.
- \* Ando I., Asakura T. Solid State NMR of Polymers. Studies in Physical and Theoretical chemistry, vol . 84. Elsevier Sci. Amsterdam. 1998.

### Deformación, flujo, efectos de memoria y dinámica de polímeros

- \* M.Doí, S.F. Edwards, Theory of Liuquids, Oxford University Press, New York, 1986
- \* P.G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, 2<sup>nd</sup> ed., Cornell, Ithaca, 1985
- \* R.B. Bird, R.A. Armstrong, O.

Hassager, Dynamics of Fluid Polymeric Liquids, Vol I: Fluid Mechanics, Vol II: Kinetic Theory, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-Interscience, New York, 1987

- \* J.D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley-Interscience, New York, 1983
- \* P.J. Carreau, D.C.R. de Kee, R.P. Chhabra, Rheology of Polymeric Systems, Hanser, New York, 1997
- \* Rheological Fundamentals of Polymer Processing, J.A.Covas et al., eds., NATO ASI Series, Kluwer, London, 1994
- \* E. Riande, R. Díaz-Calleja, M.G. Prolongo, R.M. Masegosa, C. Salom, Polymer Viscoelasticity, Marcel Dekker, New York, 2000

### Polímeros Especiales y Propiedades

- \* Polymer Biomaterials in Solution, as Interfaces and Solids, S.L. Cooper, C.H. Bamford, T. Tsuruta, eds., VSP, 1995
- \* P. Prasad, D. Williams, Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers; Wiley-Interscience, New York, 1992
- \* R. S. Marder, J.E. Sohn, G.D. Stucky, Eds., "Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives, ACS Symposium Series 455, American Chemical Society, Washington 1991
- \* D.M. Burland, R.D. Miller, C.A. Welsh, Second-Order Nonlinearity in Poled Polymer Systems, Chem. Rev., 94, 31 (1994)

## LECTURAS RECOMENDADAS

\* P. Le Barny, J.C. Dubois, *The Chiral Smectic Liquid Crystal Side Chain Polymers, Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C.B. McArdle, ed., Blackie, Chapman & Hall, New York, 1989, p. 130

\* *Ferroelectric Polymers*, H.S.

Nalwa, ed., Marcel Dekker, New York, 1995

\* G. Scherowsky, *Ferroelectric Liquid Crystal (FLC) Polymers en Ferroelectric Polymers*, H.S. Nalwa, ed., Marcel Dekker, New York, 1995.

\* *Polymers for Electronic and*

*Photonic Applications*, Academic Press, Wong, editor, Sand Diego, 1993

\* *Handbook of Conducting Polymers*, T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer y J.R. Reynolds, eds., Marcel Dekker, 1998