

La investigación en materiales polímeros. Una necesidad de la sociedad

(The investigation in polymeric materials. A need of society)

Mijangos, Carmen

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC)

Juan de la Cierva, 3

28006 Madrid

BIBLID [1137-4411 (1999), 5; 275-280]

Los polímeros son materiales que se han hecho imprescindibles en el mundo moderno en medicina, deporte, automoción, agricultura, construcción y otras muchas actividades. El desarrollo en este campo en los últimos 50 años ha sido espectacular por dos razones. Primero, se comprende cada vez más, cómo está relacionada la estructura de estos materiales con sus propiedades y segundo, cada vez se desarrollan más, nuevos métodos sintéticos para realizar estructuras más complicadas y mejor adaptadas a aplicaciones específicas.

Palabras Clave: Polímeros. Diseño. Síntesis. Caracterización. Propiedades. Aplicaciones.

Polimeroak egungo munduan ezinbesteko materialak dira hainbat alorretan: medikuntza, kirola, automozioa, nekazaritza, eraikuntza eta beste jarduera askotan. Azken 50 urteko sail horren garapena ikusgarria izan da arrazoi birengatik. Lehenik eta behin, gero eta hobeki ulertzen ari gara nola erlazionatzen diren material horien egitura beren propietateekin. Bigarrenik, metodo sintetiko berriak gero eta gehiago garatzen ari dira, bai egitura konplexuagoak eta bai erabilpen espezifikoetara hobeki egokitzen direnak egiteko.

Giltz-Hitzak: Polimeroak. Diseinua. Síntesis. Karakterizazioa. Propietateak. Erabilpenak.

Les polymères sont des matériaux qui sont devenus indispensables dans le monde moderne en médecine, sport, automotion, agriculture, construction et beaucoup d'autres activités. Le développement qu'a connu ce domaine ces 50 dernières années a été spectaculaire pour deux raisons. Premièrement on comprend de mieux en mieux la relation entre la structure de ces matériaux et ses propriétés, et, deuxièmement, on développe de plus en plus de nouvelles méthodes synthétiques afin de réaliser des structures de plus en plus compliquées et mieux adaptées à des applications spécifiques.

Mots Clés: Polymères. Design. Synthèse. Caractérisation. Propriétés. Applications.

Existen ejemplos de materiales fabricados a partir de Polímeros* en todas las actividades de la vida cotidiana. En medicina, agricultura, construcción, automoción, envase, deporte y otros.

¿Que características o propiedades ofrecen estos materiales para que puedan tener aplicaciones tan diferentes y en algunos casos tan extendidas?. Primero, su amplia disponibilidad (las materias primas, monómeros, provienen del petróleo consumiendo un 4% del total), además son ligeros; resistentes a la acción de agentes atmosféricos; ofrecen buenas propiedades mecánicas, térmicas y ópticas; muchos son de bajo costo y lo que es más importante, la facilidad de poder ser moldeados de una forma rápida en una gran variedad de formas geométricas diferentes (incluso muy complicadas), acompañados de una gran capacidad para integrar funciones.

¿Donde radica el secreto de estos materiales?.- En su estructura, o mejor en la infinidad de estructuras poliméricas posibles que se pueden obtener hoy en día, y que incluye una variedad de aspectos especialmente grande. Está naturalmente la composición química de las unidades monoméricas que componen el polímero y su peso molecular, pero además la distribución del peso molecular, la estereoregularidad y orientación de las cadenas, su topología y la organización supramolecular. Además se puede emplear dos o más monómeros y jugar con la distribución de las unidades, porque según se trata de copolímeros estadísticos, en bloque alternante o de injerto las propiedades resultantes van a ser diferentes. Y finalmente determinan también las propiedades del material la composición y el tipo de relleno, sea polimérico como en el caso de las mezclas poliméricas, de tipo inorgánico o un disolvente.

MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS POLIMÉRICAS

En los materiales poliméricos, a diferencia de otros materiales, la estructura de los mismos condiciona directamente su comportamiento y propiedades.

¿Como se obtienen los polímeros sintéticos? Básicamente existen tres posibilidades para la síntesis de materiales poliméricos: la polimerización por pasos, la polimerización en cadena y la modificación química de polímeros. Los dos primeros métodos incluyen la poli-condensación y la poliadiación, por un lado, y las polimerizaciones por vía radical, aniónica, cationica o de coordinación, respectivamente. En todos estos casos se parte de moléculas pequeñas que son transformadas en cadenas largas por mecanismos diferentes y en condiciones específicas.

Por polimerización por vía radical se obtienen la mayoría de los polímeros de uso más frecuente. Este proceso comprende 3 etapas: iniciación, propagación y terminación y muchas veces va acompañado de transferencia de cadena. En la iniciación, un radical libre formado a partir de un iniciador se añade a una molécula de monómero para formar un centro activo, que se propaga a continuación. La propagación o reacción de crecimiento consiste en la rápida adición de monómero a la especie en crecimiento. En la terminación se destruyen las cadenas en crecimiento, generalmente, por la interacción bimolecular de radicales en crecimiento.

* Polímero es una sustancia compuesta por moléculas caracterizada por una múltiple repetición de una o más especies de átomos o grupos de átomo (unidad constitucional) unidas entre sí en cantidad suficiente para dar una conjunto de propiedades (que no varían con la adición o eliminación de una o varias de las unidades constitucionales)

Por otro lado se pueden obtener materiales nuevos por modificación de polímeros ya formados. Esta modificación puede ser de tipo físico o químico. Por modificación física se entiende la mezcla del polímero con ciertos aditivos como colorantes, estabilizadores hacia temperatura o radiación-UV, plastificantes, antioxidantes y otros mas que provocan cambios de las propiedades físicas del material sin que se toque o altere enlaces de átomos que constituyen las cadenas. La modificación química por contra incluye todo tipo de reacciones que cambian de alguna forma la estructura química del polímero. En principio cualquier reacción orgánica que es posible entre moléculas de bajo peso molecular se puede realizar también en macromoléculas.

Las reacciones de modificación de polímeros han sido ampliamente utilizadas y muchas de ellas explotadas comercialmente. Desde las primeras reacciones para la modificación de la celulosa o la vulcanización del caucho, polímeros como PS, PVC, o acrílicos han sufrido reacciones con alguno de los siguientes objetivos.

- Obtención de nuevas propiedades en el polímero o mejora de las existentes.
- Introducción de aditivos en la cadena para evitar problemas de contaminación.
- Introducción selectiva de funciones químicas en la superficie del polímero con el fin de resolver problemas de adhesión, biocompatibilidad y resistencia mecánica de los composites o materiales compuestos.

El estudio de la modificación de polímeros pasa necesariamente por el estudio de la reactividad de los grupos funcionales presentes en la cadena. Esta reactividad se ve afectada por los denominados efectos poliméricos, como influencia de la cristalinidad, cambios de solubilidad, efectos de grupos vecinales, efectos estéricos y efectos configuracionales y conformacionales. La gran complejidad que presenta este estudio hace que este tipo de reacciones no sean todavía suficientemente conocidas en lo que respecta a su funcionamiento teórico, y en muy pocos casos han podido ser suficientemente estudiadas.

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL POLÍMERO

La caracterización del polímero es un paso fundamental para el estudio de los nuevos polímeros fabricados. Primeramente se determina la composición, el peso molecular, la organización molecular y las propiedades físicas. A veces también se necesita la determinación de propiedades específicas o ensayos de calidad.

Cuando hablamos de estructura en polímeros hemos de referirnos a tres aspectos fundamentales:

- Constitución, que incluye los tipos de átomos o grupos que se presentan en una cadena, su distribución a lo largo de esta, el tipo de sustituyentes, el tipo longitud de las ramificaciones, el peso molecular, etc.
- Configuración, que se refiere a la colocación en el espacio de los sustituyentes alrededor de un átomo determinado.
- Conformación, que viene determinada por la rotación de los diferentes grupos alrededor de enlaces sencillos para adoptar las posiciones más favorables energéticamente.

Tanto la constitución como la configuración pueden ser controladas en mayor o menor grado al sintetizar un polímero, mientras que la conformación está determinada por la suma

de efectos constitucionales y configuracionales y por un tercer factor de gran importancia; las interacciones con el medio.

La estructura molecular se determina a partir del análisis químico o de técnicas espectroscópicas de una forma similar a la determinación de compuestos orgánicos de bajo peso molecular. Así la RMN da información cualitativa y cuantitativa con respecto a la composición de monómeros y a la configuración media de las unidades del polímero. En polímeros la RMN $-C^{13}$ se prefiere a menudo respecto a la de H^1 por la anchura espectral.

Las espectroscopias FT-IR y Raman son complementarias.

Una cuestión fundamental en polímeros es ¿Como es de larga la cadena?.- La respuesta se expresa como peso molecular o grado de polimerización. A diferencia de las moléculas sencillas, los polímeros están compuestos por cadenas poliméricas de longitud variable. Existe una distribución de pesos moleculares, y por tanto se debe hablar de pesos moleculares promedio. M_n = peso molecular promedio en número; M_w = peso molecular promedio en peso. Existen varias técnicas disponibles para la determinación del peso molecular promedio del polímero, la mayoría de las cuales requiere que la muestra esté en disolución, lo que origina ciertas limitaciones por ejemplo a los polímeros entrecruzados.

La distribución del peso molecular del polímero (MWD) es una variable importante e influye en muchas propiedades físicas. La adhesión, tenacidad, fragilidad, permeabilidad y otras propiedades del polímero se ven afectadas por MWD. Las características de procesamiento del polímero se ven igualmente afectadas por MWD. Dos polímeros pueden tener un mismo peso molecular promedio y diferir notablemente en la distribución de los mismos. Hay varias formas de determinar MWD. Por medio de un fraccionamiento del polímero en fracciones de peso molecular más estrechas y determinación del P_m de las mismas. Otro método de análisis es por medio la cromatografía de exclusión por tamaño. La relación de M_w/M_n se denomina índice de dispersidad.

ORGANIZACIÓN MOLECULAR

Las interacciones entre las cadenas del polímero pueden dar lugar a una ordenación de las cadenas entre regiones de estructura supermolecular diferente denominada cristalina o amorfa en términos del grado de ordenación. Pequeños cambios en el tamaño y distribución de estas regiones ordenadas pueden ser responsables de grandes cambios en las propiedades mecánicas de un polímero. Las fuerzas que determinan el grado de ordenación y empaquetamiento dependen de la naturaleza química del polímero, del grado de flexibilidad de las cadenas del mismo y del peso molecular. Estas fuerzas son de tipo V. der Waals, dipolo-dipolo o iónicas y se denominan enlaces secundarios.

Generalmente las regiones cristalinas son de unos pocos cientos de nanómetros de tamaño y están rodeadas por áreas de no orden, la fase amorfa. Las dos regiones de temperatura que reflejan el grado de movimiento de la cadena y en alguna medida el grado de ordenación son el punto de fusión cristalino T_m y la temperatura de transición vítrea T_g . La geometría, el tamaño y distribución de las regiones cristalinas afectan a las propiedades físicas del polímero.

El orden molecular se puede determinar fundamentalmente por métodos térmicos DTA, DSC y TG; Difracción de rayos X y Microscopía Óptica y Electrónica.

PROPIEDADES DE POLÍMEROS

Los materiales obtenidos a partir de polímeros sintéticos presenta una amplia gama de propiedades dependiendo de la microestructura de los mismos. Pueden ser duros, elásticos, tenaces, opacos, transparentes, resistentes, conductores eléctricos, permeables etc. Hoy en día es fácil conseguir polímeros que dispongan de buenas propiedades mecánicas (comparables a las del acero); térmicas (estabilidad térmica hasta 500 C) y mas transparentes que el cristal.

Para determinar las propiedades físicas de un polímero se emplea una gran variedad de técnicas y equipos o se recurre a ensayos o especificaciones según norma o no. Las propiedades que se determinan en estos equipos se denominan mecánicas, químicas, eléctricas, térmicas y ópticas. Existen miles de instrumentos diferentes para realizar estos ensayos.

Sin lugar a dudas la caracterización mas empleada para una primera evaluación del material es la relación tensión-deformación. De la pendiente de la gráfica se saca el módulo en tensión (y se refiere a la dureza) y la resistencia a la deformación.

El estudio de las propiedades mecánicas de un polímero es una necesidad para correlacionar la respuesta de diferentes materiales bajo un intervalo de condiciones y así poder predecir el comportamiento de estos materiales en aplicaciones prácticas.

No hay ningún polímero (o cualquier otro material) que exhiba todas las propiedades requeridas para todos los productos, por lo que se deben combinar a veces diferentes polímeros, aunque hoy en día se limita el empleo de un elevado número de polímeros diferentes en una aplicación por los problemas que se origina en su recuperación (reciclado). Si se combina con otros materiales como el acero se debe tener en cuenta el coeficiente de expansión térmico

DISEÑO DE MATERIALES POLIMERICOS. LENTES DE CONTACTO

A pesar de que existe bastante conocimiento sobre la estructura y propiedades de estos materiales no existe ninguna teoría que prediga el comportamiento final del material en función de su estructura. Aun con esta consideración si existe una relación estrecha entre las propiedades microscópicas del polímero y su estructura. Esto permite hoy en día diseñar polímeros dotados de propiedades determinadas y que satisfagan los requerimientos necesarios para solucionar problemas concretos, eligiendo estructuras adecuadas y controlado su distribución dentro de la cadena.

En base a esto se desarrolla a continuación un ejemplo sobre las aplicaciones específicas de un polímero en función de su estructura en las lentes de contacto que puede ser rígidas, semi-rígidas y blandas. El material obtenido debe de cumplir requisitos ópticos y fisiológicos.

- Lentes de contacto rígidas. Están fabricadas a partir de polimetacrilato de metilo (> 95%), que se obtiene por la polimerización radical en bloque del metacrilato de metilo: El peso molecular se controla en función del iniciador, la temperatura y el disolvente

Se fabrica a partir de moldeo por inyección o a partir de polímero virgen mediante máquinas estandar de acabado y puliéndoles posteriormente.

Este polímero presenta una serie de propiedades: buenas propiedades ópticas; peso ligero; resistencia a la decoloración. No causa irritación a los ojos o alergia y es fácilmente

moldeable. Sin embargo presenta una desventaja, es prácticamente impermeable al O_2 , elemento necesario para la respiración de la córnea.

→ Solución: se debe crear una película con la lágrima entre la córnea y la lentilla. El parpadeo facilita el intercambio.

– Lentes de contacto semirígidas. Son copolímeros al azar de acrilato-silicona, o similares. Son más blandas que las rígidas, son permeables al O_2 .

Presentan las mismas ventajas que en el caso anterior pero ahora el O_2 difunde a través de la película. La exigencia de la lágrima es menos crítica.

– Lentes de contacto blandas.

Son hidrogeles, o lo que es lo mismo, una red tridimensional polimérica hinchada por agua. Como polímeros más conocidos están el polimetacrilato de 2 etil hidroxilo parcialmente entrecruzado con EGDM: dimetacrilato de etilenglicol

Otro de los polímeros empleados es la polivinilpirrolidona (PVP)

Estos polímeros se *hinch*an en H_2O para formar hidrogeles, con contenido en agua del 30-80%. Todos llevan el nombre genérico acabado en Afilcon@ - bufilcon, crofilcon...) Excepto el primero polimacon de FDA.

Ventaja: El agua es permeable al O_2 . Cuanto mayor es el contenido en H_2O la permeabilidad del O_2 y de otras sustancias es mayor, pero su resistencia disminuye.

Las lentes blandas se obtienen por varios métodos: 1) Película por centrifugación. Se prepara una solución del monómero (HEMA), agente de entrecruzamiento, modificador e iniciador y se polimeriza. Da lugar a un polímero hinchado que se equilibra en una solución salina fisiológica. 2) Otro método es mediante la polimerización en bloque del monómero, entrecruzante y el I, en un tubo. Las barras así obtenidas se cortan, se enjabonan, pulen y cortan. 3) Moldeadas individualmente y luego hidratadas

CONCLUSIÓN

Los polímeros son materiales que se han hecho imprescindibles en el mundo moderno. El desarrollo en este campo en los últimos 50 años ha sido espectacular para lo que hay básicamente dos razones: primero, se comprende cada vez más, como está relacionada la estructura de los materiales polímeros con sus propiedades y segunda, cada vez se desarrollan nuevos métodos sintéticos para realizar estructuras más complicadas; y mejor adaptadas a aplicaciones específicas.