



Iker del Rosal

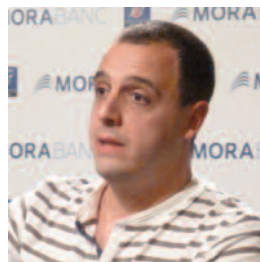
Laboratoire de Physico-
Chimie des Nano-Objets,
CNRS UMR 5215
Université de Toulouse

1. Introducció

En l'època actual, els polímers formen part integrant de les nostres vides. Molts d'aquests polímers són de fet essencials i insubstituïbles. Per exemple, en la indústria automobilística, s'utilitzen diverses peces fetes amb polímers per reemplaçar altres peces que antigament estaven fetes amb metall. Altres elements com els pneumàtics o l'oli del motor estan igualment fets íntegrament a base de polímers. Aquests polímers són igualment essencials en la fabricació d'emalatges o en la indústria mèdica. Un exemple que permet il·lustrar la importància dels polímers és el plàstic. Des del descobriment del nitrat de cel·lulosa per Christian Friedrich Schönbein o del cel·luloide per John Wesley Hiatt, ambdós a mitjan segle XIX, la utilització dels plàstics en l'àmbit domèstic, industrial i comercial ha augmentat de manera exponencial. Tot i això, malgrat que el terme plàstic no ho deixa entreveure, aquests materials no són altra cosa que polímers sintètics amb unes propietats d'elasticitat i flexibilitat particulars. En aquesta contribució, m'agradaria presentar una visió general dels polímers, de la seva classificació i formació.

2. Què és un polímer

Si busquem en qualsevol diccionari el terme polímer, la definició que apareix és la següent: 'Compost format per polimerització i que consisteix en unitats estructurals repetides'. Una metàfora que sovint s'utilitza per il·lustrar aquesta definició és la del collaret de perles (vegeu la figura 1). En aquest cas, cada perla seria anomenada monòmer i correspondria a una unitat o molècula en particular, com per exemple l'etilè, l'estirè, la caprolactama... En el collaret cada perla està unida a l'altra pel fil i en els polímers aquest fil correspon a un enllaç covalent. El polímer o la macromolècula (molècula de gran mida) correspondrà per consegüent al collaret en la seva totalitat.



Iker del Rosal

Polímers: formació i propietats

1- Definició del diccionari de la Reial Acadèmia Espanyola: <http://del.rae.es>



Figura 1. Il·lustració de la definició dels polímers

És important assenyalar que tot i que en l'actualitat el fet que els diferents monòmers estiguin units per enllaços covalents és un aspecte conegut i admès per la comunitat científica, no va ser així en els seus inicis. Fou a principis del segle XX, quan el químic alemany Hermann Staudinger, basant-se en els estudis que estaven realitzant sobre el cautxú, va descobrir que aquest últim estava compost per unes llargues cadenes en las quals la mateixa unitat de petita mida es repetia i s'unia a la següent per un enllaç covalent. Malgrat això, varen caler més de deu anys i un gran nombre d'experiències realitzades per diferents científics abans que la hipòtesi fos validada i admesa per la comunitat científica de l'època.

Classificació dels polímers

Hi ha una gran varietat de polímers, varietat que no para d'augmentar amb el pas dels anys. No obstant això, tots aquests polímers poden ser classificats segons un o diversos dels criteris següents:

3. Classificació: segons la seva estructura

Pel que fa a la seva estructura, hi ha dos grans famílies de polímers: i) els homopolímers (figura 2a) com les poliolefines, els poliestirens o els poliacrílics, que són polímers que estan compostos pel mateix tipus de monòmer; ii) els copolímers en els quals dos o tres tipus de monòmers diferents formen la macromolècula com el niló 66 format a partir d'1,6-diaminohexà i d'àcid adípic. Pel que fa als copolímers, els monòmers poden distribuir-se de forma aleatòria o periòdica. Si els monòmers s'agrupen de manera aleatòria (figura 2b), el polímer s'anomena copolímer a l'atzar. Si s'alternen llargues seqüències d'un i monòmer i un altre, s'anomena copolímer en bloc (figura 2c).

Si els monòmers s'alternen perfectament s'anomena copolímer alternat (figura 2d). En canvi, si partint d'una cadena lineal formada per un únic tipus de polímer s'hi agreguen ramificacions formades per un altre tipus de monòmers, el copolímer s'anomena copolímer ramificat (figura 2e).

De la mateixa manera, les dos famílies de polímers poden classificar-se segons la forma de la cadena polimèrica. Aquesta forma pot ser, com hem vist fins ara (figura 2), lineal sense ramificacions. No obstant això, segons les condicions

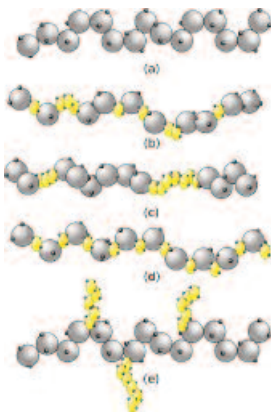


Figura 2. Diferències entre (a) homopolímers i (b) i copolímers

experimentals en les quals se sintetitzen els homopolímers o copolímers, poden presentar ramificacions més o menys llargues (figura 3a). Aquestes estructures no entrecreuades corresponen en general a la família dels termoplàstics. Aquests polímers poden tornar-se fluids per escalfament, per així adoptar una forma ben determinada que mantenen en refredar-se. Existeix igualment una última possibilitat en la qual diferents cadenes estan unides per enllaços químics. En aquest cas els polímers es denominen reticulats (figura 3b). Aquests polímers tenen la particularitat de ser en general termostables, no es fonen i són insolubles.

Pel que fa a l'estructura dels polímers, la tacticitat, és a dir, l'arranjament esteroquímic dels diferents centres quirals de la macromolècula, és de vital importància i afecta les propietats mecàniques d'aquests polímers, com ara la cristal·linitat, la temperatura de fusió, la temperatura de transició vítria o la seva fragilitat. Per exemple, en el cas de l'estirè (figura 4), el poliestirè sindiotàctic és un polímer altament cristal·lí amb una temperatura de fusió de 270 °C. En canvi, el poliestirè isotàctic posseeix un índex de cristal·linitat baix i una temperatura de fusió de 240 °C, mentre que el poliestirè atàctic és fràgil i amorf.

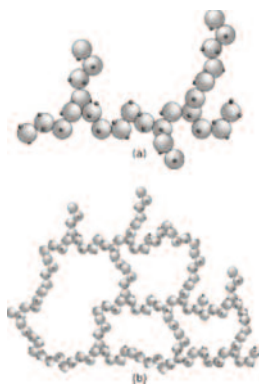


Figura 3. Formes possibles de la cadena polimèrica

4. Classificació: segons el seu origen

Els polímers poden ser classificats igualment segons el seu origen, que pot ser de tres tipus: natural, semisintètic o sintètic. Entre els diferents polímers naturals podem trobar el cautxú, que prové en gran part de l'hevea. El cautxú és un polímer elàstic i el seu monòmer és l'isoprè. Podem igualment esmentar els polisacàrids com la cel·lulosa present en el cotó.

Aquest homopolímer està format exclusivament a partir de molècules de beta-glucopiranososa. L'aplicació de la cel·lulosa es remunta a les dinasties xineses i egípcies (faraons), en les quals existeixen evidències del seu ús en materials d'escriptura i llenceria. La segona categoria correspon als polímers semisintètics. Aquests polímers s'obtenen per transformació química de polímers naturals sense que la naturalesa de la macromolècula sigui destruïda. És el cas, per exemple, del cel·luloide, l'origen

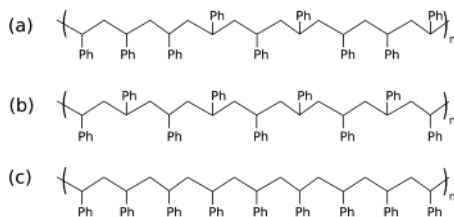


Figura 4. Configuracions (a) atàctica, (b) isotàctica i (c) sindiotàctica del poliestirè Ph = C₆H₅

del qual ha estat descrit en la introducció. Aquest polímer se sintetitza a base de cotó, àcid nítric i àcid sulfúric. Un altre exemple de polímer semisintètic és el cautxú vulcanitzat. El procés de vulcanització consisteix a escalfar el cautxú cru en presència de sofre. Aquest procés permet millorar les característiques del cautxú tornant-lo més elàstic i fort, impermeable als gasos i amb més resistència als canvis de temperatura... El procés de vulcanització permet transformar el cautxú que inicialment és un polímer lineal en un polímer reticulat en el qual les cadenes de poliisoprè s'entrellacen amb molècules de sofre. L'última categoria correspon a la dels polímers sintètics, és a dir, macromolècules creades artificialment en un laboratori o en la indústria, i que estan conformats a força de monòmers naturals.

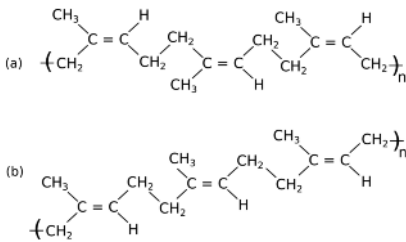


Figura 5. Diferència entre el (a) trans i el (b) cis-poliisoprè

Entre els polímers sintètics més coneguts podem trobar el polièster utilitzat en els folres polars, ampolles... el policlorur de vinil utilitzat en la fabricació de joguines, finestres... La formació de polímers sintètics permet entre

altres coses reduir les possibilitats d'impureses o components no desitjats que podrien ser difícils de separar durant l'extracció del polímer desitjat en el seu estat natural. Per exemple, l'ús de poliisoprè sintètic en lloc de poliisoprè natural és més comú en la indústria avui dia. En efecte, el poliisoprè produït per les plantes és el cis-poliisoprè (figura 5b), mentre que el transpoliisoprè (figura 5a) té unes propietats més desitjables per a l'aplicació comercial i industrial.

5 Classificació: segons el seu mètode de síntesi

Els polímers poden classificar-se igualment segons el seu mètode de síntesi, o el que és el mateix, el seu procés d'obtenció. De manera general, els polímers s'obtenen gràcies a un procés de polimerització mitjançant el qual els monòmers s'agrupen entre si per formar el polímer. Existeixen dues grans famílies que són la polimerització per condensació / escalonat o la polimerització per addició.

En el primer dels casos, la polimerització per condensació, els polímers es formen com a conseqüència de la unió de monòmers propiciada per una eliminació molecular (generalment H₂O o HCl), és el cas, per exemple, entre altres,

dels polièsters o les poliamides. A la figura 6 podem veure com en el cas de la formació del niló 6,6 la policondensació és propiciada per l'alliberament de molècules d'aigua. En aquest cas, no cal utilitzar un catalitzador suplementari, ja que és l'àcid adípic qui catalitza la reacció de polimerització.

La segona possibilitat és la formació de polímers per poliaddició. Aquesta segona tècnica és la més utilitzada industrialment i comporta la formació d'una espècie reactiva generada a partir del monòmer inicial. En cada etapa de la reacció, aquesta espècie es consumeix i al seu torn genera una espècie similar. Les espècies reactives formades poden ser radicals, cations o anions. De fet, segons el tipus de l'espècie reactiva parlarem de polimerització per radicals lliures o iònica. No obstant això, en ambdós casos la reacció de polimerització té lloc a través de tres etapes ben definides, que són: la iniciació, la propagació i la finalització. Durant la iniciació tindrà lloc la formació del monòmer reactiu. En segon lloc, durant l'etapa de propagació, es forma la cadena activada, fet que condueix finalment a l'etapa de finalització, durant la qual es conclou la reacció i s'allibera el polímer.

Considerem com a exemple la formació de polietilè segons un mecanisme de radicals (figura 7). Aquesta reacció es pot induir combinant peròxid amb etilè i s'inicia escalfant els peròxids amb la finalitat de formar radicals lliures altament reactius. Aquests radicals interactuen immediatament amb les molècules d'etilè formant un nou radical lliure. Aquest nou radical, com en el cas anterior, busca un electró amb el qual aparellar-se i, per tant, ataca una altra molècula d'etilè i produeix una altra vegada un nou radical. El procés es repeteix un gran nombre de vegades (etapa de propagació) fins que dos cadenes en creixement es troben extrem amb extrem, fet que conclou la reacció de polimerització (etapa de finalització).

Existeixen igualment altres maneres de classificar els polímers, com ara segons la seva utilització o camp d'aplicació. Se'ls pot igualment classificar segons la seva composició química o el seu comportament en elevar la seva temperatura.

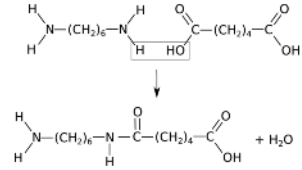


Figura 6. Síntesi del niló 6,6 a partir d'hexametilèndiamina i àcid adípic

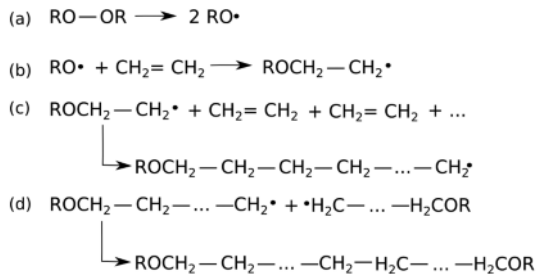


Figura 7. Síntesi per polimerització, per una reacció en cadena de radicals lliures del polietilè

6. Conclusió

L'objectiu d'aquesta contribució ha estat introduir els lectors en el fascinant món dels polímers. Aquests elements són essencials en les nostres vides, però també són poc coneguts per la societat en general. Equips científics de tot el món s'esforquen cada dia per trobar una manera viable de reemplaçar tots els polímers que provenen del petroli per altres formats a partir de la biomassa. En l'actualitat el 99% dels polímers plàstics utilitzats provenen del petroli. Així doncs, el desenvolupament de nous catalitzadors o de noves vies de síntesi d'aquests elements és un tema que està d'actualitat i no deixarà d'estar-hi mai.