

MACROMOLECULAS

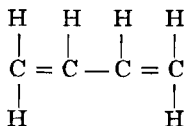
Por CLAUDIO GUILLEN MONZONIS

Profesor Adjunto de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia; y

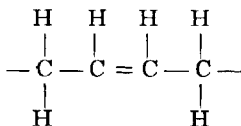
JOSE LUIS NARCISO CAMPILLO
Catedrático de Física y Química del Instituto de Enseñanza Media de Alcoy.

1. INTRODUCCION

Actualmente se conocen muchas reacciones químicas en las que mediante una serie de adiciones reiteradas, un gran número de moléculas sencillas se enlazan entre sí dando lugar a la formación de moléculas gigantes. Así, el butadieno



es un hidrocarburo que posee lo que se llama un “sistema conjugado de dobles enlaces”, que fácilmente puede experimentar, por ejemplo en presencia de un catalizador, un cambio en la distribución de los enlaces sin que se altere su composición química



y que le predispone a unirse con otras moléculas iguales o distintas para formar largas cadenas. La molécula simple que sirve de base para la constitución de la cadena se llama “monómero”, que significa una parte, y las grandes moléculas resultantes se denominan macromoléculas, altos polímeros o simplemente polímeros, que quiere decir muchas partes. Cuando la molécula gigante se deriva de dos sustancias diferentes se dice que es un copolímero. El proceso de formación de estas sustancias polímeras se conoce como *polimerización*.

Generalmente, los polímeros están constituidos por centenares e incluso miles de unidades monómeras, de modo que sus pesos moleculares alcanzan con frecuencia valores de algunos cientos de miles y hasta de millones. Sin embargo, las macromoléculas que se originan en una determinada reacción de polimerización no suelen ser de magnitud uniforme, sino que más bien integran una mezcla de especies polímeras. Por tanto, el peso molecular y el grado de polimerización de una sustancia dada tendrán siempre el carácter de un valor medio,

Existen productos naturales de índole polímera. Como ejemplo de sustancias macromoleculares formadas en la Naturaleza tenemos: El *diamante*, constituido por un cristal tridimensional de átomos de carbono y el *grafito*, también a base de átomos de carbono, pero distribuidos formando enormes láminas u hojas paralelas; el *almidón* y la *celulosa*, ambos con pesos moleculares del orden de 50.000 a más de 1.000.000, que constan de un gran número de unidades de glucosa, siendo la diferencia esencial entre ambos el modo de estar enlazadas las moléculas monómeras de glucosa; las *proteínas*, los más importantes constituyentes de las células de los animales y de las plantas, pertenecen igualmente al grupo de productos naturales que forman moléculas gigantes.

Sin embargo, los químicos han sintetizado una variada gama de tales sustancias con capacidad para desempeñar funciones no logradas con las naturales. Su importancia práctica, pues, es extraordinaria. Como precursores de estos materiales sintéticos podemos mencionar el celuloide, la galalita y la bakelita. Para facilitar el estudio de estos nuevos compuestos, y en atención a sus propiedades físicas y mecánicas y a sus aplicaciones, es frecuente agruparlos en tres grandes tipos:

1.º *Materias plásticas* o sencillamente *plásticos*, cuya propiedad esencial radica en que siendo sólidos y rígidos a la temperatura ordinaria, pierden su rigidez al calentarlos y permiten ser moldeados.

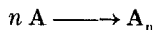
2.º *Cauchos sintéticos* o *elastómeros*, que son sustancias elásticas, o sea, que poseen capacidad para recuperar su forma y volumen primitivos en cuanto cesa la fuerza que los comprime o extiende.

3.º *Fibras textiles sintéticas*, o productos de síntesis que fácilmente pueden adoptar la forma de hilos aptos para ser transformados en tejidos.

2. REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

La agrupación de pequeñas moléculas para producir otras mayores se puede realizar de distintos modos. Las reacciones de polimerización pueden ser diversas, pero si tenemos en cuenta el carácter químico de los monómeros y el mecanismo de orientación que interviene en la génesis de la macromolécula, podemos reducirlas a dos tipos fundamentales: *reacciones de polimerización* y *reacciones de policondensación*.

Se habla de *polimerización* cuando, a partir de las moléculas monómeras, se obtiene un cuerpo de peso molecular más elevado o polímero, como resultado de una adecuada agregación de unidades monómeras sin que tenga lugar la eliminación de producto alguno. Esquemáticamente una reacción de polimerización podemos representarla así:



La conversión del acetileno en benceno



constituye un ejemplo de polimerización. A este tipo de transformaciones también se les suele llamar reacciones de polimerización por adición o asociación.

Una *policondensación* o polimerización por condensación, es cuando la macromolécula se obtiene por reacción de las moléculas base con eliminación de otra substancia cuya molécula generalmente es muy sencilla, frecuentemente agua, aunque también puede ser un ácido, una sal, un alcohol, una amina, etc. Los elementos constituyentes de estas substancias que se eliminan pertenecían a las dos moléculas monómeras que en el policondensado se hallan ligadas entre sí. Un ejemplo nos lo brinda la Naturaleza cuando elabora las moléculas de celulosa a partir de las de glucosa con eliminación de una molécula de agua por cada dos moléculas de glucosa que se unen.

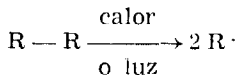
También son posibles la *copolimerización* y la *copolicondensación*, procesos que ocurren cuando las moléculas monómeras son de dos o más substancias distintas.

Indudablemente existe una diferencia esencial entre polimerización y policondensación, tal como las hemos definido. La policondensación es una verdadera reacción química que se efectúa de forma progresiva y a veces con bastante lentitud; es frecuente la posibilidad de aislar los productos intermedios que se forman: dímero, trímero, tetrámero, etc. Por el contrario, las reacciones de polimerización son más bien transformaciones físicas, muy sensibles a los fenómenos de catálisis; se realizan muy rápidamente en las condiciones ordinarias, lo que impide poder detenerlas en el estado intermedio deseado.

Respecto a la composición química de la macromolécula resultante hemos de hacer notar que el producto obtenido en una reacción de polimerización tiene la misma composición centesimal que el monómero de partida, cosa que no ocurre con el policondensado, ya que ha habido eliminación de un tercer cuerpo.

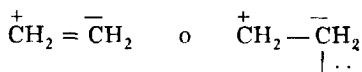
a. *Mecanismo de las reacciones de polimerización*

El mecanismo de la polimerización ha sido muy estudiado. Puede proceder a través de los llamados radicales libres, entidades químicas que disponen de un electrón que no participa en la formación de enlaces y dotadas de extraordinaria reactividad. El primer paso en este mecanismo será la producción de estos radicales libres, cosa que se realiza frecuentemente por disociación térmica o fotoquímica de la molécula de la substancia que actúa de catalizador. Representando a éste por $R-R$ tendremos:

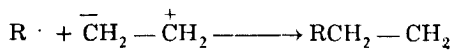


Es decir, que la acción del calor o de la luz escinde la molécula del catalizador en dos fragmentos del tipo de radical libre $R\cdot$, cada uno de los cuales se queda con uno de los dos electrones de enlace,

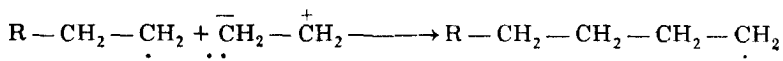
Estos radicales libres están dotados de una energía de activación que les permite iniciar una reacción de las llamadas "en cadena". Comienzan excitando el enlace doble $C = C$ del monómero y provocando en la molécula un reajuste de la distribución electrónica que equivale a un desplazamiento de un par de electrones de doble enlace hacia uno de los átomos que forma éste. Este fenómeno se conoce con el nombre de *efecto electrómero* y simbólicamente podemos representarlo, en el caso del etileno, $CH_2 = CH_2$, por las fórmulas



Con esta forma electrómera o estructura polarizada se une el radical libre por uno de los extremos, dejando un electrón libre en el otro

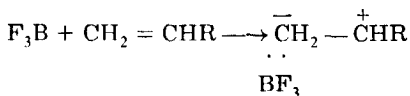
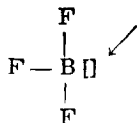


La molécula resultante, que sigue teniendo el carácter de radical libre, se une con otra molécula de monómero



verificándose así una reacción de propagación de la cadena, mediante la cual se van adicionando más y más unidades monómeras para formar macromoléculas, continuando hasta que la cadena activa, con su electrón desapareado, se aparea con otra cadena que también tiene el carácter de radical libre (o con un radical libre que proceda del catalizador) perdiendo dicha naturaleza y transformándose en moléculas estables normales. Las polimerizaciones catalizadas por peróxidos pueden ser detenidas por la acción de inhibidores.

Algunos derivados del etano pueden polimerizarse a través del efecto catalítico de ácidos fuertes, en el sentido de Lewis. Este tipo de reacción se ha llamado polimerización por mecanismo *iónico*. Son ejemplos de dichos catalizadores el trifluoruro de boro y el tetracloruro de estaño. El BF_3 , por ejemplo, con su laguna electrónica es capaz de polarizar el doble enlace de la olefina y dar un producto intermedio

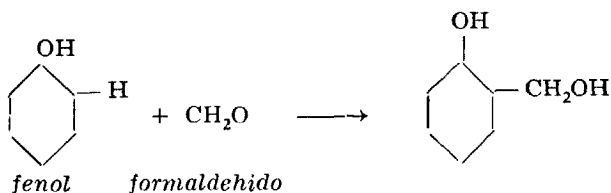


que se encuentra muy polarizado y con tendencia a excitar y reaccionar con más dobles enlaces. Un ejemplo lo tenemos en la polimerización a baja temperatura del isobuteno, que da el "Vistanex" y el butil-caucho.

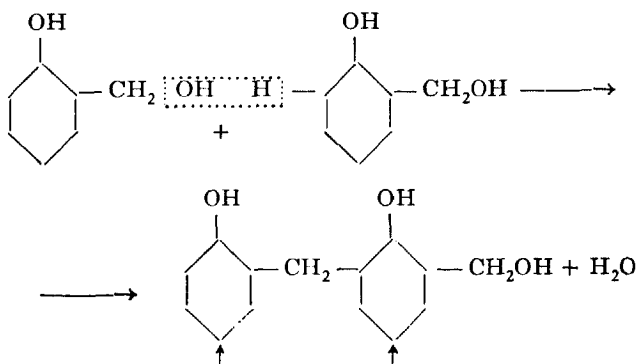
La polimerización de adición también puede llevarse a cabo mediante catalizadores básicos, del tipo de los metales alcalinos o de los compuestos organoalcalinos. El mecanismo se debe fundamentalmente a un efecto de polarización, análogo al que acabamos de ver. A este tipo pertenece la polimerización del isopreno con derivados orgánicos de litio para formar el caucho natural o la del butadieno con sodio, que lleva al caucho Buna.

b. Policondensación

Las reacciones de policondensación suponen el uso de un par de monómeros bifuncionales y transcurren por una serie de pasos de condensación idénticos. Tenemos como ejemplo la formación de la bakelita, polímero de condensación que constituye un plástico de primera línea. El proceso se interpreta mediante un primer paso en el que tiene lugar una adición simple del fenol al formaldehído



y el producto resultante se condensa para formar la molécula gigante por eliminación de agua



Por condensaciones sucesivas la molécula va creciendo linealmente. Pero la cadena sigue teniendo posibilidades de crecer por los puntos señalados por las flechas. Así, cuando el polímero lineal se calienta en presencia del catalizador adecuado y de suficiente cantidad de formaldehído para que aparezcan más grupos $-\text{CH}_2-$, se convierte en un plástico duro e infusi-

ble, como consecuencia del establecimiento de enlaces transversales entre las cadenas adyacentes.

c. Otra clasificación de las reacciones de polimerización

Si tomamos como base el modo de llevar a la práctica las reacciones de polimerización, interesante desde el punto de vista industrial, podemos distinguir algunas técnicas de polimerización:

1) *Polimerización en fase gaseosa*, que se lleva a cabo normalmente a presión y temperatura elevadas (por ejemplo, 1.000 atm. y 200°). Ejemplo: la polimerización del etileno a polietileno.

2) *Polimerización en disolución*, generalmente a presión normal y temperaturas que oscilan entre -70° y 70°. Ejemplo: producción de butil-caucho en presencia de trifluoruro de boro.

3) *Polimerización en masa* o bloque, a presión normal y temperaturas entre la ordinaria y 150°. Así ocurre en la polimerización continua del estireno para dar los diversos tipos de poliestireno.

4) *Polimerización en suspensión* (en grano o perla) que opera, a presión normal y 60-80°, con una suspensión acuosa de glóbulos de un monómero soluble en aceite y que usa un catalizador soluble en el monómero. Por este método se fabrican cantidades considerables de poliestireno y acetato de polivinilo.

5) *Polimerización en emulsión*, a presión normal y de -20 a 60°, que usa una fina emulsión acuosa de monómeros solubles en aceite e inicia la reacción con un sistema de catalizadores solubles en agua. Probablemente es el método más importante y se utiliza en gran escala para la copolimerización del butadieno y el estireno, y en la polimerización de otros muchos monómeros.

3. PLÁSTICOS

Dentro de la denominación de plásticos se comprende una diversidad de sustancias naturales o sintéticas, cuyo componente esencial es un compuesto orgánico de elevado peso molecular, capaces de ser moldeadas y adquirir formas sólidas.

Podemos agrupar los plásticos en tres grandes familias:

1.^a Los plásticos que se derivan directamente de sustancias vegetales, como la celulosa, o animales, como la caseína.

2.^a Las resinas sintéticas *termoplásticas*, que resultan de la polimerización de moléculas simples.

3.^a Las resinas sintéticas *termoestables* o *termoendurecidas*, cuya obtención se verifica a partir de especies químicas de molécula poco compleja mediante procesos de policondensación y polimerización.

a. *Plásticos celulósicos o caseínicos*

Las sustancias pertenecientes al primer grupo adquieren sus propiedades plásticas añadiéndoles un agente plastificante. Este puede ser sólido o líquido y generalmente es un compuesto químico de presión de vapor baja. Se emplea en proporción del 10 al 40 por 100 y no sólo le confiere a la sustancia base la plasticidad y aumenta su flexibilidad, sino que incrementa también la resistencia a la humedad, productos químicos y agentes atmosféricos. Para mejorar las propiedades del producto acabado o dotarle de alguna característica especial se añaden otras sustancias con misiones definidas: relleno o carga, lubricantes de moldeo, colorantes y pigmentos.

Los principales plásticos celulósicos son: el celuloide, los de acetato de celulosa, ésteres mixtos (acetonitratos, acetopropionatos de celulosa) y etil-celulosa.

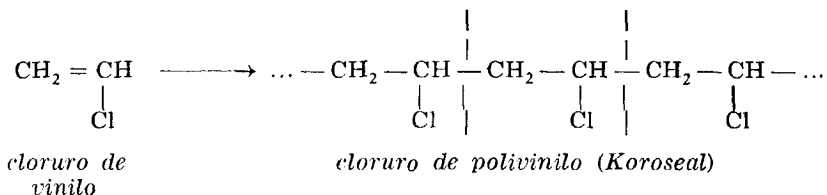
En la fabricación del *celuloide* se usan como materias primas la celulosa, ácido nítrico, alcanfor y alcohol. Primeramente se realiza un proceso de nitración de la celulosa para transformarla en nitrocelulosa. La adición de alcohol deshidrata la nitrocelulosa y el alcanfor la plastifica. La gran desventaja del celuloide es su inflamabilidad.

La esterificación de la macromolécula de celulosa con ácido acético, conduce al *acetato de celulosa*. No existe un plastificante específico del acetato de celulosa. Los plásticos de acetato de celulosa son ininflamables, pero más sensibles a la humedad que el celuloide.

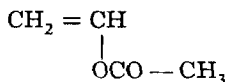
La *galalita* es el único plástico caseínico que tiene importancia industrial. Es un polímero a base de caseína y formol.

b. *Termoplásticos*

Las *resinas termoplásticas* resultan de la polimerización de una molécula simple con doble enlace, *cloruro de vinilo* o *acetato de vinilo*, por ejemplo. Las moléculas del monómero se acoplan "cabeza a cola" para dar una larga cadena en la que se repite el mismo "motivo". Así:



También puede producirse un polímero termoplástico por copolimerización de moléculas diferentes. De este modo, a partir del acetato de vinilo,



y el cloruro de vinilo, se obtienen los plásticos llamados *vinilita*.

en la longitud de la cadena. Son solubles en disolventes orgánicos, por ejemplo el benceno, pues las moléculas de éste penetran entre las macromoléculas provocando un hinchamiento primero y después la disolución completa.

Es frecuente clasificar los plásticos según el tipo químico de la molécula que constituye el componente básico. En este sentido, dentro de las resinas sintéticas termoplásticas podemos distinguir amplias familias de plásticos específicos, tales como: las resinas de *cumarona-indeno*, las *vinílicas*, las de *poliestireno* y las *metacrílicas*.

c. Plásticos termoestables

Su estructura es distinta de la de los termoplásticos. Las cadenas lineales se unen entre sí mediante enlaces que se forman en sentido transversal y que se extienden en todas direcciones, formando una malla o red de las que se llaman tridimensionales. Los plásticos de este tipo son insolubles en la mayor parte de los disolventes, pues las moléculas de éstos son incapaces de penetrar en la estructura compacta del sólido. Como estos polímeros se endurecen por el calor se les denomina *termoendurecidos*.

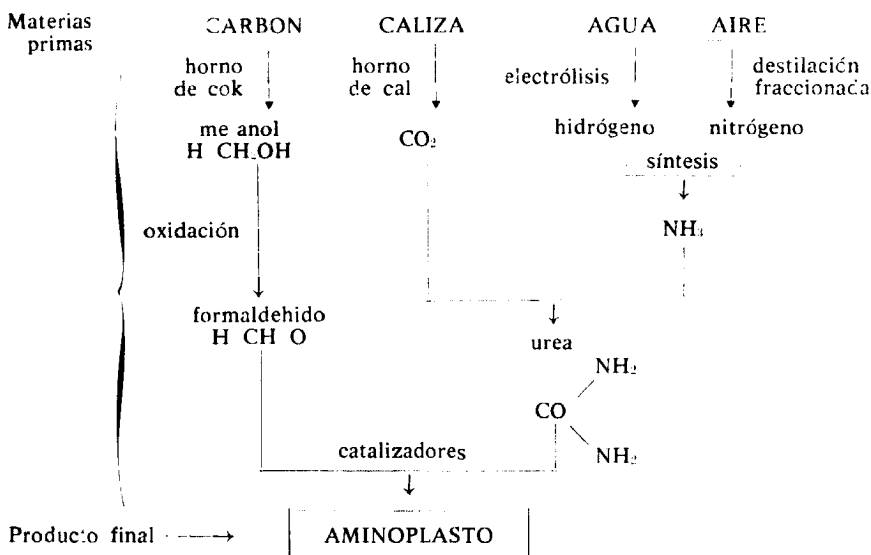
Un ejemplo lo tenemos en la *bakelita*, un plástico comercial de primera importancia, que como hemos visto se forma a través de complicadas reacciones de policondensación partiendo de fenol y formaldehído. El proceso de fabricación podemos resumirlo en tres etapas:

- a) Policondensación del fenol y el formol para dar una resina líquida
- b) Por calefacción, experimenta una primera polimerización que le hace apto para el moldeo.
- c) Continuando la calefacción, la resina se endurece al formarse los enlaces transversales y se vuelve prácticamente infusible e insoluble en los disolventes orgánicos.

Para acelerar y regularizar la reacción de policondensación es necesario el uso de catalizadores, bien sea básicos, como el hidróxido sódico, o ácidos, cual es la tendencia actual.

A partir del fenol y el formaldehído no se obtiene un plástico único, sino una serie de sustancias plásticas cuyas propiedades dependerán de las condiciones de fabricación. A estas resinas se les asigna el nombre genérico de *fenoplastos*.

Otra familia de resinas termoendurecidas la constituyen los productos de policondensación de formol (u otro aldehído) con un compuesto orgánico aminado y se llaman *aminoplastos*. Generalmente se usa la urea. En el esquema siguiente, se representan las principales etapas de la fabricación de una resina de urea-formol a partir de materias naturales.



Los *aminoplastos* son menos estables que los fenoplastos, ligeramente higroscópicos, poco resistentes a los cambios bruscos de temperatura. Son solubles en algunos disolventes, especialmente alcoholes, ésteres de glicol y cetonas cíclicas, lo que permite disponer de ellos en forma de películas incoloras y transparentes. Son resinas de este tipo las que comercialmente se denominan “*pollopas*” y “*prystal*”.

Otro grupo de plásticos termoestables son las resinas *gliceroftálicas* o *glyptales*, que se obtienen por policondensación de la glicerina y el anhídrido ftálico. Los glyptales generalmente no se utilizan solos, sino que se mezclan con aceites naturales cuyos ácidos grasos producen ésteres mixtos de glicerina con los radicales graso y ftálico. Los glyptales presentan una buena resistencia a la luz y la intemperie. Algunos nombres comerciales son: Alfalate, Beckosol, Rurecol, Glicolaca.

d. Modos de dar forma a los plásticos

La industria de los plásticos comprende dos grandes sectores: el integrado por las compañías que fabrican las resinas y los demás compuestos necesarios para la mecanización o manipulación de los plásticos y el que comprende las industrias que laminan, moldean y manufacturan los artículos ya dispuestos para su inmediato uso.

Los plásticos se presentan bajo diversas formas: resinas coladas (líquidas), que fácilmente pueden convertirse en planchas, “juncos” o tubos; polvos para moldeo, o como materias estratificadas (se obtienen comprimiendo un papel o tejido previamente empapado de la resina). Las láminas,

los tubos e incluso las materias estratificadas pueden trabajarse manual o mecánicamente por métodos análogos a como se hace con productos naturales, como la madera o los metales. Con los polvos de moldeo se siguen técnicas especiales.

Las técnicas de moldeo se efectúan: por *compresión*, por *inyección*, por *colada*, por *temple*, en *frío*. De todas ellas las más usadas son el moldeo por compresión y el moldeo por inyección. Estos dos tipos de procedimientos se emplean en las grandes instalaciones donde los dispositivos automáticos permiten trabajar con precisión y a ritmo rápido y constante.

c. *Aplicaciones*

Las aplicaciones de los plásticos son innumerables en muchos campos de la actividad humana. Mencionaremos sólo algunas de ellas. En la industria eléctrica ocupan un lugar predominante por sus buenas cualidades aislantes, en particular los fenoplastos; los aminoplastos se han usado en los tubos de neón, y con papeles o tejidos impregnados de glyptales se han obtenido las "micanitas" utilizadas para aislar generadores. La nitrocelulosa y el acetato de celulosa plastificados son la base de películas para cinematografía y fotografía; en las cubetas de un laboratorio fotográfico suelen intervenir plásticos vinílicos. En la industria automovilística y aeronáutica numerosas piezas y accesorios son de materiales plásticos, además de que de los barnices y pinturas forman parte muchas resinas sintéticas.

Las excelentes cualidades mecánicas de algunos plásticos permiten su uso en ruedas dentadas, coronas, discos de gramófonos, cintas magnetofónicas, piezas de precisión, etc. Prestan magníficos servicios a diversas industrias como la química, metalúrgica, alimenticia (envoltorios de celofana), farmacéutica, etc.

Es imposible citar aquí la enorme cantidad de usos que se hace de los plásticos. Sólo hemos hecho un esbozo de algunos sectores de la vida en los que se emplean cantidades considerables de dichos materiales sintéticos. Además, actualmente su importancia es tan conocida que casi resulta obvio destacarla.

4. CAUCHO

Tanto el caucho natural como el sintético son sustancias macromoleculares dotadas de propiedades elásticas características. Actualmente se aplica el nombre genérico de "*elastómero*" a cualquier sustancia con propiedades análogas al caucho.

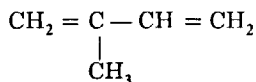
a. *Caucho natural*

Casi todo el caucho natural del comercio procede del Lejano Oriente, principalmente Malaya e Indonesia, o de Liberia. Sin embargo, los árboles de estas plantaciones son todos descendientes de semillas escogidas del "*hevea brasiliensis*" silvestre, de la parte superior del valle del Amazonas.

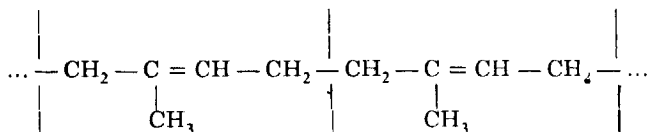
El caucho se halla en la corteza de los árboles, contenido en unos tubos microscópicos formando una emulsión que se denomina *látex*. A partir de éste, se obtiene el caucho natural seco mediante una serie de operaciones que comprende: la coagulación, lavado, laminación y desecación. La coagulación se efectúa añadiéndole ácido acético o fórmico diluido y dejando esta mezcla en reposo (por ejemplo, durante la noche) hasta que el coágulo flota en la superficie del líquido. Si los coágulos se exprimen entre rodillos acanalados hasta lograr una lámina relativamente delgada, que se deseca en un cobertizo a temperatura ambiente durante siete días, se obtiene el caucho natural en la calidad denominada "*crepé pálido*". Cuando se prepara pasando el coágulo a través de rodillos lisos y desecando las láminas gruesas en cobertizos que se inundan de humo procedente de la combustión de madera, por espacio de catorce días, tenemos la variedad que aparece en el mercado en forma de plancha u hojas "*ahumadas*" y que representa el 80 por 100 del caucho natural disponible.

Desde el punto de vista químico, el caucho natural es una sustancia compleja que contiene proteínas, ácidos orgánicos, esteroides, grasas, etc.; pero su principal componente (95 por 100) es un hidrocarburo de los llamados politerpenos y cuya composición empírica es $(C_5H_8)_n$, siendo n un número muy grande.

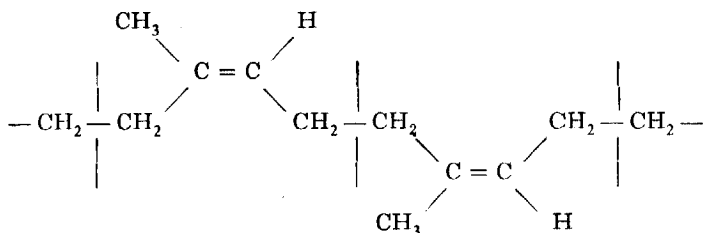
La estructura de estos politerpenos está formada por unidades o moléculas de isopreno (metil-2-butadieno), de fórmula



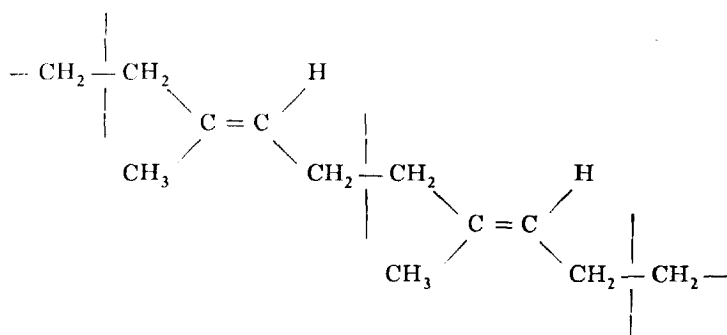
cuya reordenación de enlaces permite que estas moléculas se unan por sus extremos para dar el politerpeno



Ahora bien; la cadena de moléculas de isopreno puede adoptar una configuración espacial del tipo llamado *cis* o *trans*, que representamos por

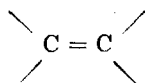


Forma "*cis*" (caucho)



Forma "trans" (gutapercha)

La configuración tiene los grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ situados al mismo lado de los dobles enlaces

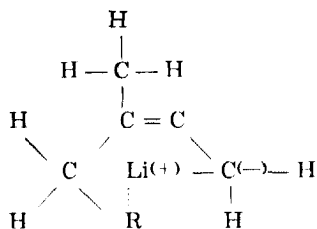
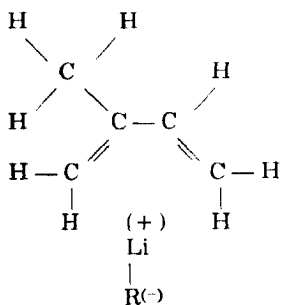


y es propia del caucho, muy elástico; en cambio, en la configuración *trans* dichos grupos se hallan en lados opuestos y la gutapercha que la posee es poco elástica. La mayor libertad de rotación alrededor de los enlaces simples en la molécula de caucho, le confiere su mayor flexibilidad.

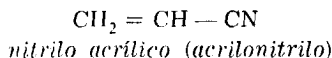
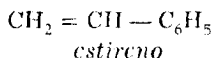
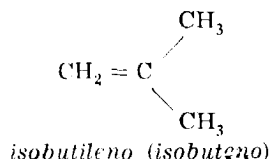
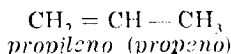
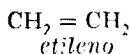
b. Caucho sintético

El caucho natural es un material notable, pero el fabricado por el hombre es todavía mejor. El conocimiento de la constitución y estructura del caucho natural hizo que los primeros ensayos para obtener goma sintética se dirigiesen a polimerizar el isopreno. Lo consiguieron los alemanes entre 1909 y 1912. En 1914, la producción mundial de caucho sintético fue de 80.000 toneladas y en 1944 alcanzó las 900.000, debido principalmente a la creación de una industria en Estados Unidos que produjo en dicho año 760.000 toneladas, sobre una base de emergencia a causa de la guerra.

El gran problema residía en conseguir que las moléculas de isopreno se unieran por los carbonos 1 y 4 siempre en posición *cis*. Esto se ha resuelto utilizando un catalizador como el preparado por Ziegler, en Alemania. Este autor descubrió que los compuestos organometálicos derivados del litio reaccionan con los hidrocarburos con dobles enlaces. Así se han podido obtener plásticos del tipo del polietileno. La combinación del derivado organolítico con el tetracloruro de titanio, acelera el proceso. Por un procedimiento análogo, el litio encuentra un acomodo perfecto en el espacio que



dobles enlaces. Pero igualmente pueden polimerizarse fácilmente sustancias con un solo enlace doble en su molécula, tales como



Estos monómeros son las verdaderas materias primas de la industria del caucho sintético. No podemos hablar aquí de su preparación y tampoco podemos dar detalles sobre los distintos tipos de caucho sintético. Solamente a título de ejemplo trataremos del más importante: los copolímeros del butadieno y estireno. Es el Buma S de los alemanes y el GR-S de los americanos (Government = gobierno; Rubber = goma; styrene = estireno).

queda entre los dos dobles enlaces del metil-2-butadieno. Primero, orienta las moléculas de monómero de isopreno en las posiciones adecuadas y después las adiciona a la cadena o radical orgánico, R. Este queda incorporado a un extremo de la molécula mientras el átomo de litio se sitúa en el otro, dispuesto a continuar el proceso de adición.

Cuando se usa el litio para polimerizar el isopreno se produce la polimerización *cis*, mientras que los demás metales alcalinos dan predominantemente *gutapercha*. Sin duda interviene el tamaño del átomo metálico y la densidad de carga.

Ya antes de 1930, los alemanes dirigieron su atención a la polimerización del butadieno que en principio se realizó con intervención del sodio, por lo que a los cauchos obtenidos de este modo se les asignó el término general *Buna* (primeras sílabas de butadieno y natrium, nombre latino del sodio). Al nombre se añadía un número, por ejemplo *Buna 85*, para indicar su viscosidad y el peso molecular.

La casi totalidad de los cauchos sintéticos fabricados actualmente son productos de polimerización. Para ello se utilizan como moléculas monómeras de partida, además del isopreno y el butadieno, el cloropreno $\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH}_2$, que constituye también un sistema conjugado de

c. Principio de la fabricación

La copolimerización del butadieno y del estireno se efectúa en emulsión. Las emulsiones de los dos monómeros se preparan en fase acuosa con ayuda de un agente emulsionante. Se añade un catalizador y algunos productos llamados "modificadores de la cadena", cuya misión es influir sobre la longitud y la estructura de la cadena macromolecular. La operación se lleva a cabo a unos 50°. En el transcurso de 12 a 15 horas se logra polimerizar del 70 al 75 por 100. En este momento se interrumpe la reacción por adición de una sustancia que detenga la polimerización y luego un anti-oxidante. Ambos aditivos estabilizan el producto obtenido. Acto seguido se procede a la eliminación y recuperación de los monómeros que no han reaccionado.

Así llegamos a una especie de látex sintético que después se coagula, lava, seca y embala. La coagulación se efectúa añadiendo las cantidades adecuadas de disolución de ClNa y SO_4H_2 diluido, con el fin de obtener el producto polímero en forma de pequeños flóculos. En vez del cloruro sódico pueden emplearse otros electrolitos como Cl_2Ca , $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ o alumbre, por ejemplo. Una vez lavados y secados, los flóculos se comprimen en bolas.

En resumen, los productos que intervienen y su misión en la reacción de polimerización son los indicados en la tabla siguiente:

<i>Compuesto</i>	<i>Papel</i>	<i>Partes</i>
Butadieno	Reactivo	75
Estireno	Reactivo	25
Agua	Disolvente	180
Jabón	Emulsionante	5
Dodecilmercaptano	Modificador	0,50
Peroxosulfato de potasio	Catalizador	0,30
Hidroquinona	Inhibidor	0,10
Fenilnaftilamina	Antioxidante	1,25

El caucho GR-S llamado "frío" se prepara realizando la polimerización a 5°. Sus propiedades son superiores a las del "caliente".

Para la nomenclatura de los cauchos sintéticos se ha propuesto el empleo de las iniciales de los monómeros seguidas de la letra R (de Rubber). Así los elastómeros del grupo GR-S se llamarán S. B. R. (Styrene-Butadiene-Rubber). Los rusos los designan con las letras S. K. S.

Sólo podemos ahora citar brevemente algunos otros cauchos sintéticos. El *neopreno*, polímero del cloropreno. El *butilcaucho* o caucho al butilo es un copolímero del isobutileno y el isopreno, ambos componentes del petróleo. La presencia de unidades de isopreno en su estructura significa que poseerá dobles enlaces y, por tanto, el butilcaucho es vulcanizable. Es especialmente útil en la fabricación de cámaras de automóvil, por su impermeabilidad absoluta. Además es el más barato.

Los copolímeros del butadieno y acrilonitrilo se denominan *Buna N*, no se hinchan al ser sumergidos en aceites o grasas, toleran perfectamente temperaturas elevadas (son utilizables hasta 235°) y resisten bien la abrasión.

En un principio lograron éxito un grupo de polímeros llamados *tiokoles*, productos de condensación del dicloroetano, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, y un polisulfuro de sodio. Son muy estables y han encontrado muchas aplicaciones en casos en que no puede usarse el caucho por su sensibilidad a la luz del sol, gasolina, etc.

Finalmente mencionaremos algunos elastómeros dotados de gran inercia química y elevada resistencia a la temperatura, tales como, el teflón, o politetrafluoroetileno (CF_2-CF_2)_n, y el fluoroteno o Kel-F (policlorotrifluoroetileno), (CF_2-CFCl)_n.

d. *Propiedades*

Las propiedades químicas del caucho son de suma importancia. Su comportamiento químico viene determinado por las unidades estructurales de la macromolécula. La naturaleza de éstas se manifiesta en la desintegración o abrasión durante el tratamiento, en la vulcanización, en la escisión de la cadena mientras se calienta, en el deterioro por envejecimiento y en su comportamiento frente a los diversos reactivos. El elevado grado de no saturación y la unidad de isopreno, son las causas principales del comportamiento singular del caucho natural comparado con los polímeros sintéticos. Sufre fácilmente abrasión, vulcanización (con tendencia a excederse), tiene poca resistencia al envejecimiento. El butilcaucho ocupa una posición opuesta, por su reducido carácter de compuesto no saturado, y requiere sustancias más activas para ser vulcanizado. Los copolímeros del butadieno y el estireno suelen presentar un comportamiento intermedio.

e. *La vulcanización*

Los cauchos brutos, es decir, tal como se obtienen en el proceso de polimerización, tienen pocas aplicaciones directas. La obtención del artículo en condiciones de uso se realiza sometiendo el caucho a un tratamiento llamado *vulcanización*, mediante el cual se mejoran sus propiedades. Para ello se mezcla el polímero con una diversidad de sustancias y se calienta a temperatura de 140°. Cada uno de los ingredientes cumple una o más funciones. Una fórmula típica de combinación y las misiones que desempeña cada componente, son como sigue:

- a) Caucho, componente básico;
- b) pigmento, que actúa como diluyente, endurecedor, reforzante;
- c) ablandador, que ayuda al tratamiento;
- d) agente de vulcanización, creador de enlaces transversales;
- e) acelerador, de la reacción que engendra los enlaces transversales;

- f) activador, que regula la reacción de vulcanización;
- g) algunos componentes con misiones especiales, como la coloración, retardar el deterioro por el oxígeno, ozono, luz o calor, la lubricación o la adherencia.

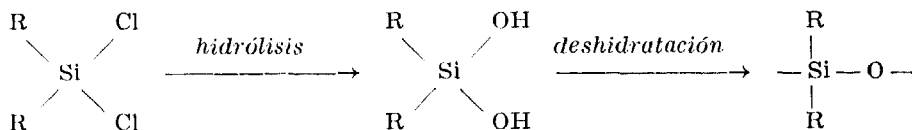
Como agentes vulcanizantes se usan, en primer lugar, el azufre elemental; pero también se emplean el monocloruro de azufre, el trinitrobenzeno, el peróxido de benzoilo, etc.

Se fabrican un gran número de artículos de caucho. El transporte, principalmente las cubiertas, absorbe una buena parte del caucho que se consume. Otros usos importantes son: géneros industriales, revestimientos con almohadones de caucho en esponja y espuma, tacones y suelas, aislamientos de hilos y cables, calzados, etc. El consumo mundial sobrepasa los dos millones de toneladas.

5. SILICONAS

Son unas resinas sintéticas en las que el carbono de la cadena principal ha sido reemplazado por silicio y oxígeno. Su preparación se realiza tratando el tetracloruro de silicio con halogenuros organo-magnesianos (o reactivos de Grignard). Aunque la reacción se conocía desde principios de siglo, la utilización industrial de los productos de la misma no llegó hasta 1939. La reacción es muy vigorosa y debe llevarse a cabo manteniendo la temperatura baja (-20°).

El producto primario de la reacción es un dialcohilclorosilano, que por hidrólisis se transforma en un silanol, el cual da por policondensación la silicona



En el esquema hemos representado sólo el fragmento de molécula que podemos considerar como la unidad estructural de la cadena macromolecular de la silicona.

Es frecuente designar los polímeros de silicona por números. Así, el Compuesto núm. 4 de la "Dow Corning" americana es una grasa incolora, análoga a la vaselina, resistente a la humedad, no higroscópica, que se usa principalmente como lubricante. Las grasas de silicona resisten particularmente la acción de ácidos y agentes oxidantes.

A base de siliconas se han preparado líquidos de viscosidades diversas, incoloros e inodoros, químicamente inertes y que permanecen fluidos a muy baja temperatura. Su principal uso en esta forma se hace en el tratamiento de superficies cerámicas para materiales aislantes, de especial aplicación en lugares húmedos, pues una película tenue de silicona es sufi-

ciente para que la humedad se condense en gotitas separadas y no formando una capa continua, eliminando así los posibles riesgos que pudieran derivarse.

Otra forma de empleo es como barniz para impregnar fibras de amianto o de vidrio utilizadas en aislamientos eléctricos. Con ello se ha conseguido aumentar la temperatura de seguridad en el funcionamiento de los aislantes.

Los cauchos de silicona ocupan un lugar especial dentro de los elásticos sintéticos. Aunque se trate de un polímero saturado, se puede vulcanizar calentándolo con peróxido de benzoilo. Su característica más notable estriba en que conservan sus propiedades elásticas dentro de un intervalo muy grande de temperatura, por ejemplo, de -50° a 300° . Goza de análogas ventajas que los demás cauchos sintéticos frente al natural.

Los cauchos de silicona son de gran utilidad en la construcción aeronáutica. A las bajas temperaturas con que se encuentran los aviones en vuelos de gran altitud, el caucho natural se vuelve frágil y pierde su elasticidad. Por otra parte, la mayoría de los cauchos ordinarios sufren la acción deteriorante del ozono de la alta atmósfera, mientras que las siliconas siguen siendo estables y conservan sus cualidades elásticas. Además, su buena resistencia térmica y su ligereza hace que se utilicen en los aviones o ingenios teledirigidos, para conducciones de aire caliente que frecuentemente alcanza los 300° .

Los llamados "cauchos modificados por silicona" se preparan mezclando otros cauchos con aceite de silicona. Existen en el mercado cauchos de siliconas bajo distintos nombres comerciales, aunque la mayor parte son polimerizados del dimetilsilanol.

6. FIBRAS TEXTILES SINTÉTICAS

Finalmente vamos a hacer unas breves consideraciones en torno a las fibras textiles sintéticas, otro de los grandes grupos de las macromoléculas de síntesis. En primer lugar, las fibras textiles se hallan constituidas esencialmente por macromoléculas que deben reunir, tenemos: gran resistencia mecánica en sentido longitudinal, ser resistente a la ruptura por plegados, algo de elasticidad y buena estabilidad dimensional cuando se someten a esfuerzos normales. Otras propiedades más particulares son: resistencia al agua y a los agentes físicos o químicos, estabilidad frente al calor, capacidad para recibir el tinte, etc.

6a. *Cristalinidad y estirado*

Las cadenas macromoleculares se hallan en algunas partes dispuestas regular y paralelamente, formando lo que se llaman *dominios ordenados* o *cristalinos*, alternando con otras regiones desordenadas o *amorfas*. Esta cristalinidad parcial es fundamental para las cualidades textiles de las fibras sintéticas. El grado de cristalinidad debe ser del 50 al 75 por 100. Pa-

rece más conveniente que existan numerosos pequeños dominios cristalinos, en vez de zonas extensas cristalizadas.

Hay una serie de operaciones, más bien empíricas y que frecuentemente constituyen secretos de fabricación, que contribuyen a mejorar su uso en los tejidos. Una de estas operaciones es el estirado en frío, aunque algunas veces se realice a 70-80°, pero siempre inferior al estado fundido.

6b. Influencia del grado de polimerización

El grado de polimerización, que determina la longitud de las macromoléculas, influye notablemente sobre las propiedades mecánicas del hilo. La tenacidad crece con el grado de polimerización; rápidamente al principio, tendiendo después hacia un límite. Conviene elegir métodos de polimerización o policondensación que conduzcan a valores poco dispersos de los pesos moleculares.

6c. Regularidad de las cadenas

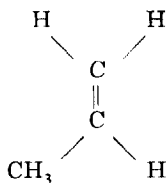
Interesa que las cadenas sean lo más regulares posibles. Pero las operaciones de polimerización llevan generalmente a estructuras irregulares. Así la molécula de propileno, C_3H_6 , es estructuralmente asimétrica. Si se produce su polimerización, sin dirección, el polímero podrá tomar todas las configuraciones espaciales imaginables. Los grupos metilo, CH_3 , se dispondrán al azar a lo largo de la cadena, tanto a un lado como al otro. De este modo resulta un polímero de aspecto gomoso, amorfo, de tenacidad relativamente débil. Se trata de una estructura "atáctica", que significa "sin orden".

Natta encontró ciertos catalizadores capaces de orientar la polimerización de forma tal que los grupos metilo cayesen todos a un lado de la cadena o bien se dispusieran alternativamente a uno y a otro lado. En ambos casos, los polímeros son cristalinos. Las primeras cadenas se llaman *isotácticas*, y las segundas, *sindiotácticas*. El polipropileno isotáctico, a causa de su estructura espacial, tiene un punto de fusión más alto; es más cristalino y más tenaz y resistente al calor que el polietileno. Como fibra textil es tan resistente como el nylon y peso el 30 por 100 menos.

6d. Clasificación

Las fibras textiles sintéticas, según el tipo de proceso que se emplea para sintetizarlas, podemos agruparlas en dos grandes clases:

1.ª Comprende las que se obtienen *por polimerización*: polivinílicas (Rhovyl), poliacrilinotríflicas, copolímeros vinil-acrílicos, etc.



2.^a Abarca las que se preparan *por policondensación*, tales como diversas poliamidas (nylon, perlon, rilsan), poliésteres (policarbonatos), poliuretanos, etc.

BIBLIOGRAFIA

- H. AGULHON: *Les textiles chimiques*, 1962, Presses Universitaires de France.
CLARK: *Enciclopedia de Química*, Editorial Omega. Barcelona, 1961.
H. L. FISHER: "La goma", en *Nueva Química*, Revista de Occidente, 1959, Madrid.
R. MACY: *Química Orgánica Simplificada*, Editorial Reverté, Barcelona.
G. NATTA: *Science*, 147, 261-72, 1965.
J. VENE: *Coatouchous et textiles synthétiques*, 1961, Presses Universitaires de France.
J. VENE: *Les plastiques*, 5.^a ed., 1962, Presses Universitaires de France.

FALLECIMIENTO DEL INSPECTOR DON JOSE PISA LEZA

EL 1 de abril y cuando acababa de llegar a Huesca para verificar unas visitas a diversos Centros de Enseñanza Media, falleció —víctima de un infarto de miocardio— el Inspector de Enseñanza Media del Estado, adscrito al Distrito de Zaragoza, Ilmo. Sr. Don José Pisa Leza. Moría en acto de servicio, signo de toda su vida entregada, con fe y entusiasmo acrisolado, a la enseñanza. Había nacido en la ciudad del Pilar, el 12 de abril de 1923 e ingresado como Catedrático de Física y Química por oposición, en 1948. Su primer destino fue la del Instituto "Jorge Manrique" de Palencia, pasando al año siguiente, por permuta, al Instituto "Alfonso II" de Oviedo, donde permaneció hasta su nombramiento como Inspector de Enseñanza Media. Los Distritos de Sevilla, Valencia y Zaragoza — como Inspector-Jefe los primeros— han sido testigos de la preparación científica, nobleza, probidad, rectitud y afabilidad del querido compañero, a quien Dios ha llamado al seno de sus elegidos. La Dirección General de Enseñanza Media y Profesional y la Inspección de Enseñanza Media del Estado le dedicaron una misa, en sufragio de su alma, el pasado día 6, en la parroquia de San Juan Crisóstomo de Madrid, que presidieron el Director General y el Inspector General, señores Aleixandre y Del Arco, asistiendo Inspectores, Catedráticos y Profesores de Enseñanza Media. Descanse en paz. A su viuda y demás familiares enviamos el más sentido pésame.