

FLEXIBILIDAD EN POLÍMEROS Y VULCANIZACIÓN DEL CAUCHO

Flexibilidad en polímeros

La estructura molecular del polietileno, $(C_2H_4)_n$, un importante polímero, se basa en una columna vertebral de átomos de C, con átomos de H en la periferia de esa columna. El C forma aquí enlaces covalentes simples (con hibridación sp^3); tales enlaces son muy fuertes y dirigidos. Esas características del enlace del C permiten explicar por qué el C diamante es duro y frágil. Sin embargo, muchos materiales poliméricos (de moléculas largas) son bastante flexibles. Entonces, ¿a qué se debe el comportamiento tan diferente entre el diamante y un polímero como el polietileno? Esto es, ¿a qué se debe la relativa flexibilidad del polietileno (en las bolsas de supermercado, por ejemplo)?

Para responder la pregunta anterior, hagamos explícita la relación estructura-propiedades en el polietileno y comparémosla con aquella del ya conocido para nosotros diamante.

- Primero, hay que recordar que en un material de polietileno, las uniones entre las moléculas son por enlaces secundario (específicamente: dipolo permanente), como en el agua; en tanto que en el diamante todas las uniones son covalentes. En el polietileno a temperatura ambiente esto incluso permite que las moléculas largas puedan deslizar parcialmente entre sí.
- Segundo, una molécula de polietileno es 1D (unidimensional), en tanto que el diamante es un cristal 3D (tridimensional), lo cual significa que tal cristal es una estructura más rígida que dicha molécula.
- Tercero, tal molécula aunque tiene una estructura lineal con enlace covalente, no necesariamente es recta y rígida. En efecto, el enlace C-C a lo largo de la cadena, siendo muy fuerte y dirigido, permite rotación en torno al eje del enlace; esta rotación no se da en la estructura cristalina 3D del diamante. La Figura 1 muestra este efecto en el polietileno; allí las esferas achuradas representan a los C y las blancas a los de H.

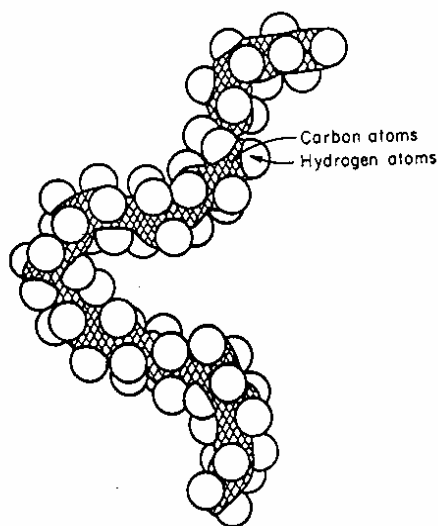


Figura 1. Representación de una molécula de polietileno. Ella no es necesariamente recta debido a que los enlaces covalente entre los átomos de C permiten una rotación en torno al eje del enlace respectivo.

Vulcanización

Ya introdujimos, como es habitual en los cursos de Ciencia de los Materiales, el tema de polímeros considerando el polietileno (C_2H_4)_n. Vimos que dentro de la molécula larga los enlaces son covalentes y que entre moléculas son de tipo dipolo permanente (hidrógeno); mientras más larga sea la molécula hay más enlaces secundarios entre moléculas, y mayor será la temperatura de fusión del polímero.

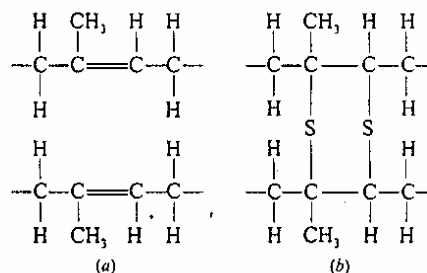
Ahora veremos un segundo polímero: el caucho y su derivado, el caucho vulcanizado.

En la Fig. 9.41(a) (Smith) se presenta esquemáticamente la estructura del caucho (mero cis 1,4 poliisopropeno). Como en el polietileno, aquí hay una columna vertebral de C, esta vez de 4 C de longitud. Los dos C centrales del mero están unidos por un enlace doble; además, uno de esos dos C tiene en su periferia un CH_3 , en tanto que el otro C tiene, hacia el mismo lado, un H.

Además, en la Fig. 9.41(b) (Smith) se expone el proceso de vulcanización del caucho. En ese proceso los enlaces dobles se abren y permiten que dos moléculas próximas se unan a través de átomos de azufre en forma covalente. De esta manera el caucho, una pasta viscosa, pasa a caucho vulcanizado, un elastómero (p.e., goma de los neumáticos).

Vulcanización. La vulcanización es un proceso químico por el cual las moléculas del polímero se unen mediante entrecruzamiento formando moléculas mayores y queda restringido el movimiento molecular. En 1839 Charles Goodyear⁸ descubrió un proceso de vulcanización para caucho utilizando azufre y carbonato de plomo. Goodyear encontró que cuando una mezcla de caucho natural, azufre y carbonato de plomo se calentaban el caucho cambiaba de un material termoplástico a uno elastomérico. Aunque aún hoy la reacción del azufre con el caucho es compleja y no se entiende completamente, el resultado final es que algunos dobles enlaces en las moléculas del poliisopreno se abren y forman entrecruzamientos con átomos de azufre, como se muestra en la Figura 9.41.

Figura 9.41. Ilustración esquemática de la vulcanización del caucho. En este proceso los átomos de azufre forman entrecruzamientos entre las cadenas en el poliisopreno 1,4. (a) Cadena de cis-1,4 poliisopreno. (b) Cadena cis-1,4 poliisopreno después del entrecruzamiento con el azufre en las posiciones activas del doble enlace.



En la Figura 9.42 se muestra esquemáticamente la estructura del caucho vulcanizado. Allí los círculos blancos representan el mero del caucho (poli-isopropeno) y las esferas negras los átomos de azufre que unen covalentemente las moléculas largas de caucho. Variando la cantidad de azufre agregado, se pueden establecer más enlaces covalentes durante la vulcanización, y el caucho quedará más duro. Nótese que entre las moléculas también hay enlaces secundarios, aquí no representados.

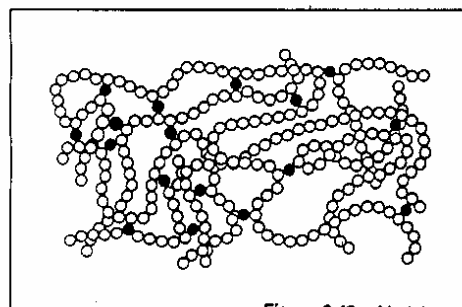


Figura 9.42. Modelo de entrecruzamiento de las cadenas cis-1,4 poliisopreno por los átomos de azufre (negro).