



# Reacciones de polimerización

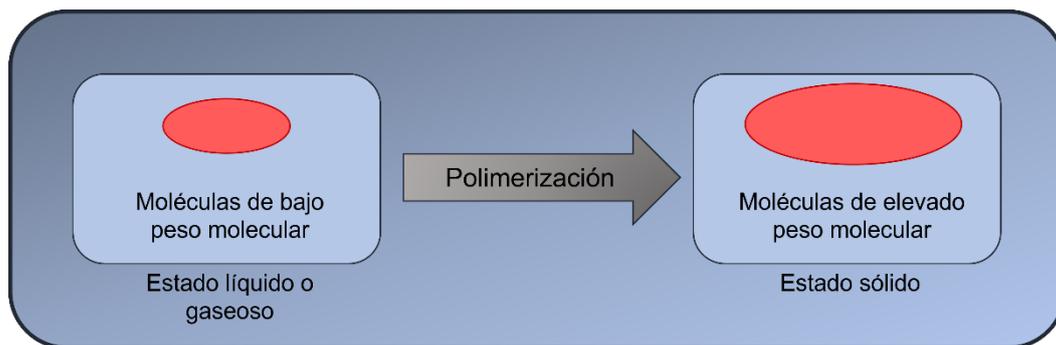
<b>Apellido, nombre</b>	Balart Gimeno, Rafael Antonio (rbalart@mcm.upv.es) Moreno García, Virginia (vmorgar1@upvnet.upv.es) Gómez-Caturla, Jaume (jaugoca@epsa.upv.es) Ivorra Martínez, Juan (juaivmar@epsa.upv.es)
<b>Departamento</b>	<b>Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales (DIMM)</b>
<b>Centro</b>	Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA) Universitat Politècnica de València (UPV)

# 1 Resumen de las ideas clave

En este artículo abordamos un tema de gran interés en el campo del **procesado** de materiales **poliméricos** que es el estudio de las distintas **reacciones de polimerización**. Básicamente, se distinguen dos procesos de polimerización: polimerización por **adición** y polimerización por **condensación**. En este artículo se van a definir los parámetros más importantes de estos tipos de reacciones y el tipo de estructura que se obtiene mediante ellos.

## 2 Introducción

La polimerización es un proceso mediante el cual los monómeros reaccionan y se agrupan mediante enlaces covalentes dando lugar a una molécula de mayor tamaño molecular denominada polímero [1]. La **Figura 1** muestra un esquema sencillo del proceso de polimerización.



**Figura 1.** Representación esquemática del proceso general de polimerización u obtención de macromoléculas de elevado peso molecular, a partir de moléculas de bajo peso molecular.

El proceso de polimerización se produce en presencia de catalizadores que aceleran el proceso de formación del polímero. Además, existen otros factores como presencia de agentes antioxidantes, luz, etc. que hacen que se produzca la reacción de una forma u otra. En este proceso juegan un papel fundamental los grupos funcionales que presenten los reactivos (**monómeros**) y sus efectos estéricos, esto es, si tienen ramificaciones o cadenas laterales de gran volumen que impidan que la molécula pueda girar. Si en el proceso de polimerización se emplea un solo tipo de monómero, se obtienen los denominados **homopolímeros**. Por otro lado, si se emplean dos o más tipos de monómeros, se obtienen los denominados **copolímeros**, **terpolímeros**, etc.

La polimerización y todo lo que ocurra mediante el proceso, va a condicionar en gran medida el comportamiento de los polímeros obtenidos [2, 3]. El tipo de proceso de obtención va a determinar las propiedades finales. Esto es de vital importancia ya que, dependiendo de la aplicación que se busque y para qué se desee emplear el material polimérico, la vía de síntesis estará condicionada a la estructura final del polímero.



Los procesos de polimerización se pueden clasificar según varios criterios. Una de las maneras considera el tipo de estructura que se forma. Así, según este criterio, se pueden clasificar en procesos de síntesis de polímeros lineales y procesos de obtención de redes tridimensionales.

- Procesos de síntesis de **polímeros lineales**. Mediante este tipo de proceso se obtienen moléculas de gran tamaño molecular (macromoléculas) y con un peso molecular elevado, pero finito. Normalmente, el tipo de polímeros que se obtiene suelen llegar a fluir por efecto de la temperatura.
- Procesos de obtención de **redes tridimensionales**. Con estos procesos se forman estructuras tridimensionales con pesos moleculares muy elevados. Los polímeros que se obtienen suelen presentar buena estabilidad a la temperatura y, como consecuencia, no suelen fluir.

Como ya hemos comentado anteriormente, los principales procesos de polimerización son los de adición y los de condensación y, en cada uno de ellos, existen ciertas variantes [4]. Además, algunos polímeros presentan procesos combinados de gran complejidad.

## 2 Objetivos

El objetivo principal de este artículo docente es que seas capaz de **explicar** los fenómenos que ocurren en los procesos de polimerización, y cómo obtener la estructura de los productos finales (**polímeros**) partiendo de los reactivos (**monómeros**). Como objetivo específico, se pretende que seas capaz de **deducir** por ti mismo qué **tipo de reacción** es la que se necesita para la obtención de las principales familias de polímeros y, por otro lado, **identificar** cuáles son los parámetros que favorecen dichos procesos.

## 3 Desarrollo

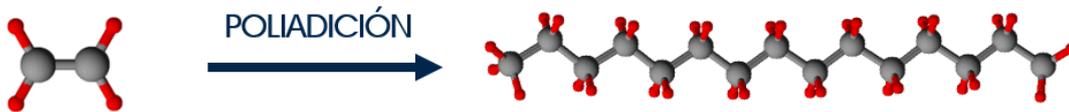
### 3.1 Polimerización por adición

El primer ejemplo que vamos a ver con detalle es la reacción de polimerización mediante el proceso de adición. En este tipo de reacción se obtienen cadenas más o menos lineales (o con ramificaciones lineales) con un peso molecular elevado. Es importante que tengas claro que este tipo de procesos puede dar lugar a la formación de **homopolímeros** lineales si se emplea un único tipo de monómero, o incluso **copolímeros** lineales si se emplean distintos monómeros. Este tipo de reacciones suelen ser iniciadas por radicales libres o especies iónicas (especies altamente reactivas), la presencia de luz ultravioleta, o temperaturas y presiones elevadas [1, 2].

La polimerización por adición también se conoce como **polimerización por crecimiento de cadena** debido a que los monómeros se van uniendo unos con otros. La unión de dos monómeros da lugar a un **dímero**, tres monómeros dan lugar a un **trímero**, cuatro formarían un **tetrámero**, y así sucesivamente hasta llegar a formar una cadena de "n" monómeros, que denominamos **polímero**.

Es importante destacar que en estos procesos, la reacción se da principalmente en compuestos orgánicos de tipo **alquenos** o **alquinos**, es decir, moléculas orgánicas

con dobles o triples enlaces respectivamente. Un ejemplo sencillo es el que se muestra en la **Figura 2**, donde puedes apreciar la formación de un polímero lineal (polietileno), a partir de la polimerización del monómero (eteno o etileno).



**Figura 2.** Representación 3D de la polimerización de polietileno por adición de monómero etileno.

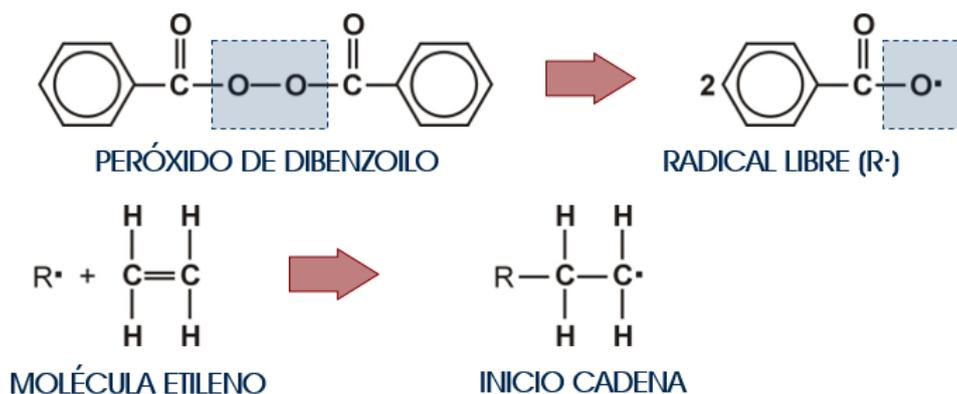
Generalmente, el inicio del proceso comienza con la presencia de un **radical** o **catalizador**. Además, es importante que tengas en cuenta que existen tres tipos de reacciones de adición:

1. Reacciones por radicales libres o radicalarias. En estas reacciones, los alquenos se polimerizan por la presencia de un iniciador de tipo peróxido. El peróxido de benzoilo (BPO) es uno de los más empleados.
2. Reacciones catiónicas. En este caso, la macromolécula crece por un extremo que contiene un catión (ión con carga eléctrica positiva).
3. Reacciones aniónicas. En este caso, la macromolécula crece por un extremo que contiene un anión (ión con carga eléctrica negativa).

Además, debes tener en cuenta que el proceso de polimerización por adición consta de tres etapas, que te detallamos a continuación:

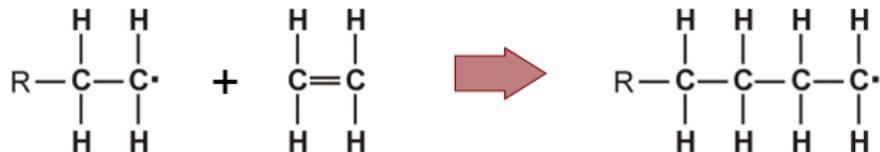
- Iniciación.
- Propagación.
- Terminación.

En la etapa de iniciación (**Figura 3**), el peróxido se descompone en una especie con un radical libre que es altamente reactiva. Este radical reacciona con el monómero y rompe el doble o triple enlace dejando un electrón desapareado que puede enlazarse con otro monómero activado. Ahora que sabes que las especies radicales son **altamente reactivas**, te será fácil entender que dichas especies van a intentar reaccionar rápidamente unas con otras. Ten en cuenta que los radicales son muy inestables, y eso hace que tengan la necesidad de buscar otro radical para formar una molécula que si sea estable químicamente.



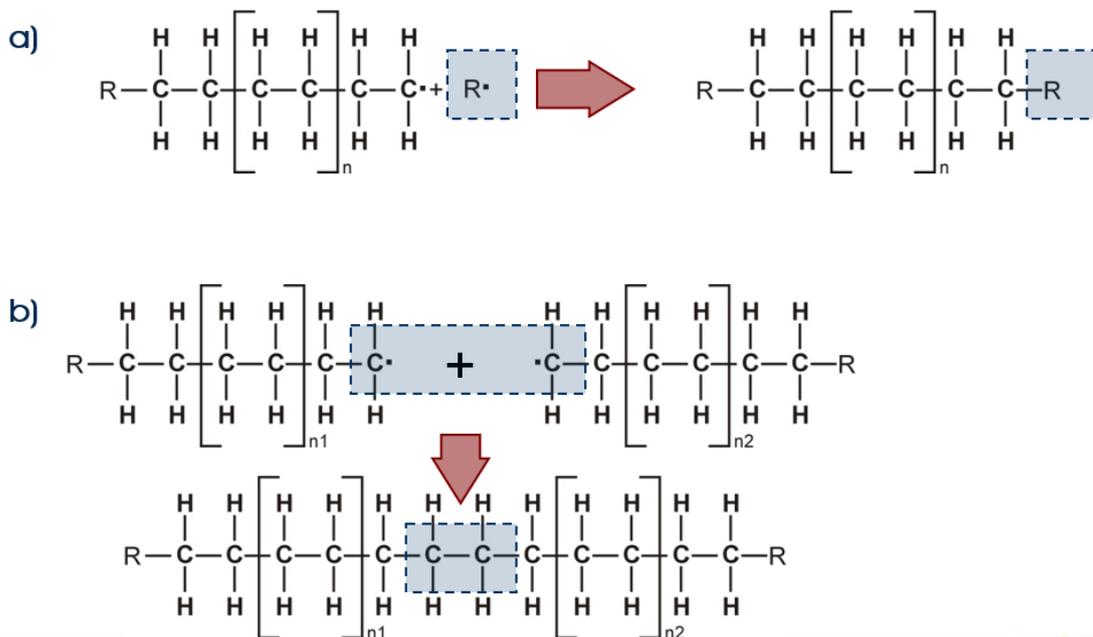
**Figura 3.** Representación esquemática de la etapa de iniciación en la polimerización por adición.

El siguiente paso en un proceso de polimerización por adición es la propagación de la cadena polimérica (**Figura 4**). En este caso, el radical vuelve a reaccionar con otra molécula formando radicales más grandes. Este proceso se repite una gran cantidad de veces, haciendo que la cadena sea cada vez más y más grande y, por lo tanto, aumente el peso molecular de la macromolécula que se va formando. Si **observas** la figura siguiente que muestra el proceso de propagación, puedes distinguir cómo el enlace doble pasa a ser un enlace sencillo, debido al reajuste de cargas eléctricas en el macrorradical formado.



**Figura 4.** Representación esquemática de la etapa de propagación en la polimerización por adición.

El último paso en un proceso de polimerización por adición es la terminación del proceso, y esto ocurre cuando los reactivos se agotan (**Figura 5**). Los radicales reaccionan con otro radical para formar el polímero final. Si **analizas** bien la figura que se muestra a continuación, verás cómo el proceso puede acabar cuando la cadena polimérica reacciona con un radical libre, o bien cuando la cadena reacciona con otra cadena que tiene un radical en el extremo. En este último caso verás cómo la molécula final es de unas dimensiones mucho mayores que cuando se une a un solo radical libre.



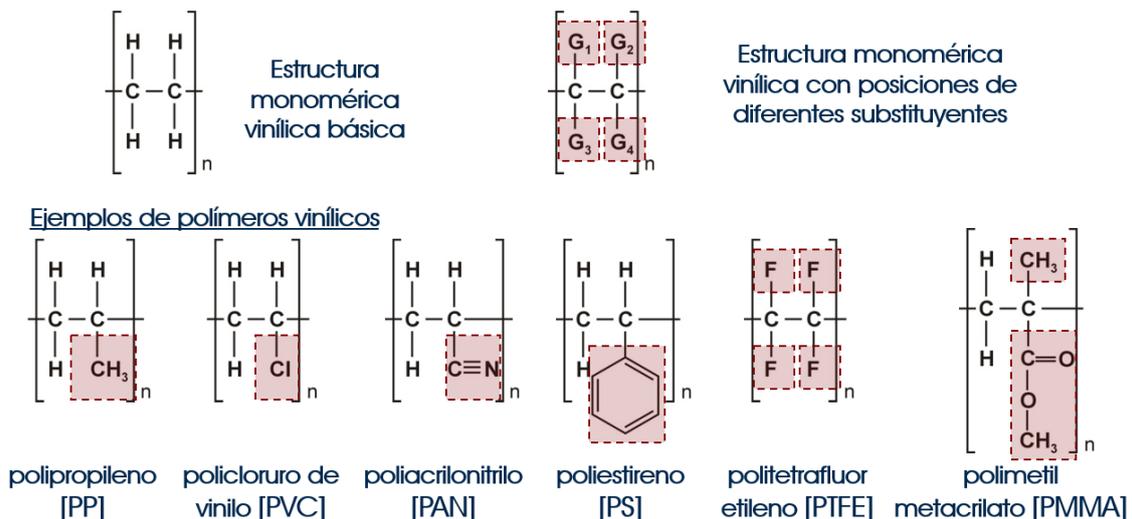
**Figura 5.** Representación esquemática de la etapa de terminación del proceso de polimerización por adición mediante a) reacción con otro radical libre y b) reacción con otro radical en cadena.

Para terminar, es interesante destacar algunos polímeros importantes que se obtienen mediante este tipo de reacción. Probablemente ya conoces algunos de ellos, ya que

forman parte de los denominados "plásticos de uso común". Entre los polímeros que se obtienen mediante adición, destacan:

- Polietileno de baja densidad (LDPE).
- Polietileno de alta densidad (HDPE).
- Polipropileno (PP).
- Policloruro de vinilo (PVC).
- Politetraflúor etileno (PTFE, o Teflón®).

En la siguiente figura puedes observar la **estructura** de algunos polímeros que se obtienen mediante procesos de polimerización por **adición**. En concreto, estos polímeros se corresponden con procesos de **adición vinílica**, ya que todos ellos derivan de la estructura vinílica básica, en la cual, uno o más grupos hidrógeno se substituyen por diversos grupos funcionales ( $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  o  $G_4$ ), dando lugar a polímeros con estructuras y propiedades muy distintas. Fíjate en lo importante que son los grupos funcionales en las propiedades finales. Si no se substituye ningún hidrógeno de la estructura vinílica base, el polímero que se obtiene es un polietileno (PE); pero si uno de los hidrógenos se substituye por un grupo cloro (Cl), el polímero que se obtiene es el policloruro de vinilo (PVC), que presenta propiedades muy distintas al PE.



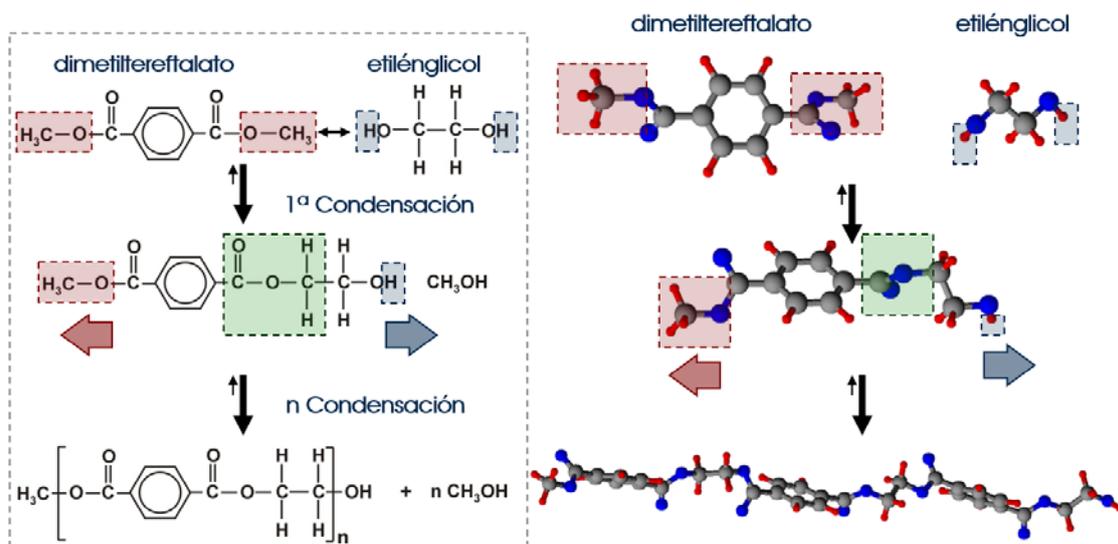
**Figura 6.** Estructura de diversos polímeros obtenidos mediante procesos de polimerización por adición vinílica.

## 3.2 Polimerización por condensación

Ahora que ya hemos trabajado sobre las bases de las reacciones de polimerización por adición, vamos a proceder a analizar otro mecanismo de obtención de polímeros mediante polimerización por condensación.

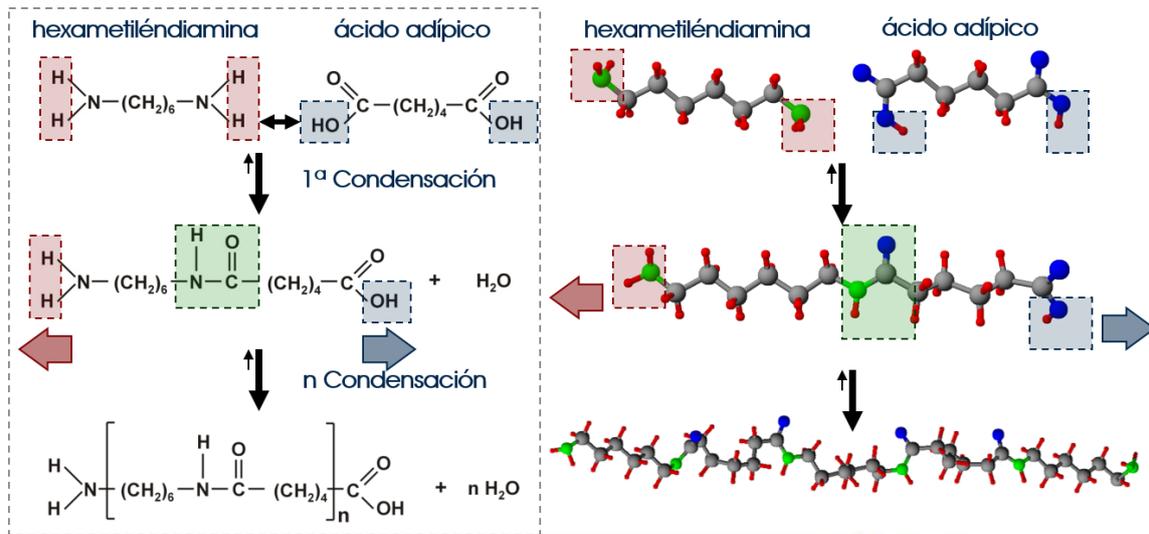
La polimerización por condensación también es conocida como **polimerización por crecimiento en etapas**. En estos procesos se unen dos compuestos orgánicos de distinta estructura, dando lugar a la formación de cadenas poliméricas [1, 2]. En estas reacciones, los monómeros se unen por reacciones de condensación donde se elimina una molécula sencilla, como puede ser una molécula de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), un alcohol, ácido clorhídrico (HCl), etc. Entre los polímeros lineales que se obtienen mediante policondensación, destacan los **poliésteres** como el polietilén tereftalato (PET), o las **poliamidas**, como el Nylon® 66 o PA66.

El proceso de iniciación en este caso es muy diferente al proceso anterior ya que, como sabes, los reactivos son de naturaleza distinta y, por lo tanto, habrá diferentes puntos por los que se pueda producir la reacción. Para que se puedan obtener polímeros lineales, la funcionalidad de los diferentes compuestos orgánicos que forman los monómeros, debe ser igual a 2. Si la funcionalidad es superior a 2, entonces no se obtienen polímeros lineales, sino más bien, polímeros ramificados y/o entrecruzados. En la **Figura 7** se muestra el ejemplo de la formación de un **poliéster termoplástico, el polietilén tereftalato, PET**. Este se obtiene a partir de la reacción de condensación (en este caso, esterificación) de un **ácido dicarboxílico** y un **diol** (una molécula con dos grupos hidroxilo). Como puedes observar, estos monómeros se unen mediante un proceso de condensación. Y seguro que te preguntas ¿cómo se produce esta reacción? Bueno, a diferencia de los procesos de poliadición que hemos descrito previamente, en la condensación los compuestos orgánicos que se ponen en contacto tienen afinidad para reaccionar químicamente. Así, cuando un ácido carboxílico interactúa con un alcohol, existe una gran afinidad química entre ambos para que reaccionen, formando un enlace de tipo éster, y con el desprendimiento de una molécula de H<sub>2</sub>O. Como puedes apreciar en la **Figura 7**, independientemente del número de condensaciones, las macromoléculas formadas siempre disponen de grupos funcionales reactivos en los extremos, situación que permite el crecimiento lineal de las cadenas. A continuación, se muestra un esquema de esta polimerización, para que puedas distinguir las diferencias con un proceso de poliadición.



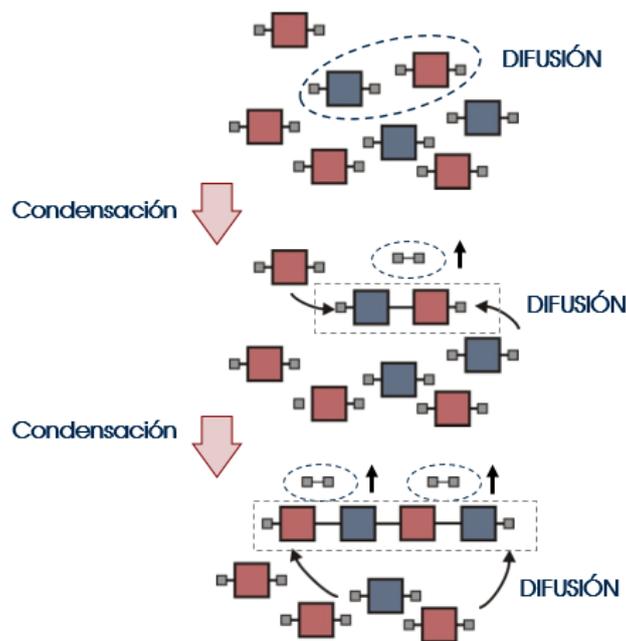
**Figura 7.** Polimerización por condensación de dimetil tereftalato (derivado del ácido tereftálico), con dietilenglicol, para formar polietilén tereftalato (PET).

La **Figura 8** muestra otro ejemplo de la polimerización por condensación, pero en este caso lo que se forma es una **poliamida**, concretamente la **poliamida 66 (PA66)**. Los compuestos orgánicos que se requieren para la síntesis de la PA66, son un ácido **dicarboxílico** (como el ácido adípico) y una molécula que contiene dos **grupos amina** (como la hexametilén diamina). Por cierto, una curiosidad, si te fijas bien en la estructura química del ácido adípico y de la hexametilén diamina, te darás cuenta que cada uno de estos compuestos orgánicos está formado por un total de 6 átomos de carbono. Por ello, este tipo de poliamida se denomina como PA66. Como habrás deducido, las cifras que acompañan al término poliamida, indican la longitud (en átomos de carbono), de los compuestos empleados en la síntesis.



**Figura 8.** Representaci3n esquemàtica de la polimeritzaci3n per condensaci3n de la poliamida 66 (PA66).

Un aspecte a tenir en cuenta en els processos de policondensaci3n és la velocitat a la que transcorre la reacci3n, ja que està fortament controlada per els fen3mens de difusi3n. Esta situaci3n la puedes apreciar en la **Figura 9**. Al inici de la reacci3n, els dos compostos orgànics que van a condensar, tenen altíssima probabilitat de reaccionar, ja que no hi ha impediments que limiten la seva mobilitat. És per aix3, que el inici de la reacci3n se produeix a altes velocitats. A mesura que se va formant la macromolècula, els mon3mers no tenen tanta mobilitat, ja que les macromolècules formades actuen com a barreres a la difusi3n, i aix3 se tradueix en una ralentitzaci3n del procés.



**Figura 9.** Representaci3n esquemàtica de la importància dels processos de difusi3n en la polimeritzaci3n per condensaci3n o policondensaci3n.

Finalmente, en ambos tipos de polimerización, el control cuidadoso de la reacción va a permitir que las propiedades físicas y químicas del polímero obtenido se puedan adaptar a especificaciones concretas del producto. Esto es de vital importancia ya que podremos preparar las **propiedades finales** del producto en base a la aplicación que se quiera desarrollar.

## 4. Conclusiones

Los procesos de polimerización por adición y por condensación son procesos de gran importancia en la producción de una gran variedad de materiales poliméricos. Aunque ambos dan como resultado la formación de macromoléculas a partir de moléculas pequeñas que son los monómeros, existen diferencias significativas en el procedimiento en que se llevan a cabo. Estas diferencias son, principalmente, el tipo y **estructura** de los monómeros que inician la reacción y la **reacción** en sí. En el caso de la polimerización por adición los monómeros se unen unos con otros sin formación de subproductos. Por otro lado, en la polimerización por condensación los monómeros se unen mediante reacciones de condensación, con liberación de moléculas de bajo peso molecular como subproductos. Finalmente, es importante conocer estas diferencias con el fin de poder seleccionar el proceso de síntesis adecuado para la producción de un polímero en particular.

## 5. Referencias

- [1] Odian, G., "Principles of polymerization", Wiley (2004).
- [2] Seymour, R.B., Carraher, C.E., "Introducción a la química de los polímeros", Editorial Reverté (1995).
- [3] Cortizo, M.S., Oberti, T., Peruzzo, P.J., "Introducción a la síntesis de polímeros", Editorial de la Universidad Nacional de La Plata (EDULP), (2023).
- [4] Areizaga, J., "Polímeros", Editorial Síntesis (2002).