



## Unión Internacional de Química Pura y Aplicada – IUPAC

División de Polímeros y el Subcomité de Terminología de Polímeros

# Una Guía Breve de Terminología en Polimerizaciones (Informe Técnico de la IUPAC)



Christine K. Luscombe (Japón),\* Graeme Moad (Australia),\* Roger C. Hiorns (Francia), Richard G. Jones (RU), Daniel J. Keddie (RU), John B. Matson (EE.UU.), Jan Merna (República Checa), Tamaki Nakano (Japón), Gregory T. Russell (Nueva Zelanda), Paul D. Topham (RU).

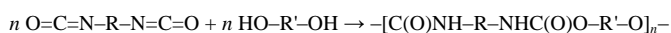
Traducido y adaptado por: Efraim Reyes (España) y Pascual Román Polo (España). C/e: [efraim.reyes@ehu.es](mailto:efraim.reyes@ehu.es)

**1) Introducción.** El uso de terminología coherente para describir **polimerizaciones** es importante para litigios, patentes, investigación y educación. La imprecisión en estas áreas puede ser costosa y confusa. Para hacer frente a esta situación, la **Unión Internacional de Química y Aplicada** (IUPAC, por sus siglas en inglés) ha realizado recomendaciones, que se resumen a continuación. Las referencias y los hipervínculos conducen a los documentos fuente. Las sugerencias de pantalla contienen definiciones publicadas en las **recomendaciones de la IUPAC**. También se pueden encontrar más detalles en el **Libro Púrpura de la IUPAC**.<sup>1</sup> Esta guía es parte de una serie sobre **terminología y nomenclatura**.<sup>2</sup>

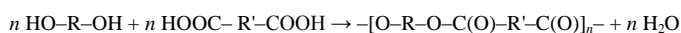
**2) Definiciones básicas.**<sup>3,4</sup> Una **macromolécula** es una **molécula** de alta masa molar, que consta de **unidades repetidas constitucionales**, y se deriva de moléculas de baja masa molar llamadas **molécula monoméricas**. Un **polímero** es una sustancia compuesta de macromoléculas de masas molares variables. La **dispersión (D)**, que es la relación entre la **masa molar promedio en masa (M<sub>m</sub> o M<sub>w</sub>)** y la **masa molar promedio en número (M<sub>n</sub>)**, es decir,  $D = M_m/M_n$ , se usa para describir la amplitud de la distribución de masa del polímero molar; para un polímero uniforme no hay distribución de masas molares y  $D = 1$ , y los polímeros con mayor dispersión de masa molar tienen distribuciones de masa molar más amplias. Una polimerización es el proceso de convertir monómeros en macromoléculas. Cuando la polimerización involucra **reacciones** entre moléculas de todos los **grados de polimerización (DP)**, por sus siglas en inglés) presentes, el proceso se conoce como una **poliadición** o una **policondensación**. Cuando esto implica la adición secuencial de moléculas de monómero a un sitio activo, el proceso se conoce como **polimerización en cadena**.

**3) Poliadición y policondensación.**<sup>5,6</sup> Para que ocurran estas polimerizaciones, los monómeros deben poseer al menos dos sitios reactivos, es decir, deben tener una **funcionalidad**  $\geq 2$ . En la poliadición, los polímeros se forman mediante **reacciones de adición** de moléculas sin generar subproductos de baja masa molar. En la policondensación, los polímeros se forman por **reacciones de condensación**, que producen pequeñas moléculas durante cada **reacción**. Históricamente, la poliadición y la policondensación se conocían colectivamente como polimerización de crecimiento escalonado. Se desaconseja el uso de este último término.<sup>5</sup>

Un ejemplo de poliadición es la síntesis de poliuretano a partir de un diisocianato y un diol:



Un ejemplo de policondensación es la síntesis de poliéster:



Las poliadiciones y policondensaciones se pueden realizar utilizando dos monómeros diferentes con **grupos funcionales** mutuamente reactivos (p.ej., monómeros de tipo AA y BB) o con un solo monómero que contiene ambos grupos funcionales (p.ej., monómero de tipo AB).

La masa molar del producto polimérico se puede controlar ajustando las concentraciones de los dos monómeros presentes o introduciendo una molécula monofuncional como un **grupo-final**. El DP resultante se puede predecir usando la ecuación de Carothers:

$$X_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

donde  $X_n$  es el promedio-**numérico DP**;  $r = N_{AA}/N_{BB}$  donde  $N_{AA}$  y  $N_{BB}$  son el número de moléculas de monómero bifuncionales con grupos funcionales A y grupos funcionales B, respectivamente, con B siendo el grupo funcional en exceso; y  $p$  se conoce como la extensión de la reacción ( $p$  representa la fracción de grupos funcionales consumidos respecto a su número inicial). Cuando  $r = 1$ ,  $X_n = 1/(1-p)$ . En el caso de que se añada una molécula monofuncional para controlar la masa molar,  $r = N_{AA}/(N_{BB} + 2N_B)$ , donde  $N_B$  es el número de moléculas monofuncionales. A partir de  $X_n$ , la masa molar promedio numérica esperada se puede calcular usando  $M_n = (X_n \times M_0)/n$ , donde  $M_0$  es la masa molar de la unidad repetida y  $n$  es el número de unidades monoméricas que componen la unidad repetida.

**4) La polimerización en cadena**<sup>6,7,8</sup> es una **reacción en cadena** que comprende la **iniciación**, la **propagación** y, en la mayoría de los casos, la **desactivación** de los **portadores de cadena**. Si la desactivación irreversible, por **terminación**, **transferencia de cadena** o **inhibición**, está ausente, el proceso es una **polimerización viva**. Siempre que la iniciación en la polimerización viva sea rápida con respecto a la **velocidad** de propagación, entonces:  $X_n$  está cerca del valor [monómero consumido]/[especies de iniciación formadas], la distribución de masa molar se aproxima a la amplitud de una distribución de Poisson, y se conservan los grupos finales y la capacidad de extender la cadena. Cuando la **cadena de desactivación** es reversible, el proceso es una **polimerización de desactivación reversible (RDP)**, por sus siglas en inglés). Las mismas características para  $X_n$  y  $D$  se muestran por RDP cuando los equilibrios de activación-desactivación se establecen rápidamente con respecto a la velocidad de propagación. Las polimerizaciones en cadena pueden llamarse **polimerizaciones controladas** si se controlan la cinética particular (p. ej., velocidad de terminación) o las características estructurales (p. ej.,  $M_n$ ). Es esencial definir los aspectos de la polimerización que se controlan para evitar confusiones al usar este término.

Las polimerizaciones en cadena se dividen según los procesos que ocurren durante la propagación. En la **polimerización en cadena condensativa (CCP)**, por sus siglas en inglés), los pasos de propagación son reacciones de condensación. En la **polimerización por apertura de anillo (ROP)**, por sus siglas en inglés), las unidades repetidas contiene menos anillos que el monómero. En la **ciclopimerización**, las unidades repetidas contienen más anillos que el monómero. En la **polimerización por transferencia de grupo (GTP)**, por sus siglas en inglés), se transfiere un catalizador en cada paso de propagación para permanecer asociado con el **sitio activo**. En la poliinserción, los monómeros se insertan en el sitio activo.

Las polimerizaciones en cadena también se clasifican según el tipo de transportador de cadena o sitio activo:

(a) La **polimerización por radicales**<sup>6,7,8</sup> es una polimerización en cadena en la que los transportadores de cadena son **radicales**. Los iniciadores de radicales típicos son los dialquilazenos y los peróxidos a partir de los cuales la iniciación se facilita por calentamiento o irradiación UV-visible. La terminación se produce por **combinación** de dos **especies de propagación (P<sub>x</sub>' y P<sub>y</sub>'** con DP de  $x$  e  $y$ , respectivamente), para formar una sola macromolécula con  $DP = x + y$ , o por **desproporción** para formar dos macromoléculas con DP de  $x$  e  $y$  respectivamente, una con un extremo de cadena insaturado (p. ej.,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) y la otra con una cadena saturada final (p. ej.,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ).  $X_n$  y  $D$  también

dependen de las transferencias de cadena de radicales de monómero, macromolécula, solvente y/o agente específico.

La **polimerización por radicales de desactivación reversible** (RDRP, por sus siglas en inglés) denota una polimerización en cadena en la que los **radicales de propagación** se desactivan reversiblemente, lo que nos lleva a un equilibrio activo-inactivo. Las cadenas de **polímeros vivos** comprenden **especies latentes** y **especies de propagación activa**. Las principales categorías de RDRP incluyen la **polimerización mediada por radicales estables** (SRMP, por sus siglas en inglés), incluida la **polimerización (radicalaria) mediada por aminoxilo o nitróxido** (AMRP o NMP, por sus siglas en inglés); la **polimerización por radicales de transferencia atómica** (ATRP, por sus siglas en inglés); la **polimerización por radicales de transferencia degenerada** (DTRP, por sus siglas en inglés), incluida la **polimerización por transferencia de yodo** (ITP, por sus siglas en inglés); y la **polimerización de transferencia de cadena de fragmentación de adición reversible** (RAFT, por sus siglas en inglés).

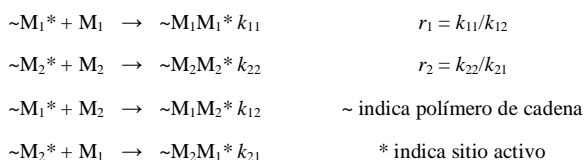
(b) La **polimerización iónica**,<sup>6,8</sup> que incluye la **polimerización aniónica** y la **polimerización catiónica**, es una polimerización en cadena en que los transportadores de cadena son **iones** o **pares de iones**. En la polimerización iónica viva, la terminación de cadena y la transferencia de cadena irreversible están ausentes. La **polimerización iónica de desactivación reversible** (RDIP, por sus siglas en inglés) es una polimerización iónica en la que los transportadores de cadena se desactivan de manera reversible, llevándolos a un **equilibrio** activo-inactivo y, por lo tanto, confieren características vivas a la polimerización, típicamente una **polimerización catiónica de desactivación reversible** (RDCP, por sus siglas en inglés) que implica la formación de pares iónicos reversibles. Por el contrario, la **polimerización de transferencia de grupos aniónicos** es una forma de **polimerización aniónica de desactivación reversible** (RDAP, por sus siglas en inglés), en la que un átomo o grupo específico se transfiere **intramolecularmente** para permanecer asociado con el extremo activo de la cadena durante el curso de la polimerización. Un ejemplo es la polimerización de metacrilato por un sililacetal de cetena,  $(R_3SiO)_2C=CR_2$ , en presencia de un **catalizador nucleofílico**.

(c) La **polimerización de coordinación**<sup>6,8</sup> es una polimerización en cadena que involucra la **coordinación** preliminar de una molécula de monómero y un transportador de cadena, que invariablemente es un complejo metálico. Dependiendo de la estructura del complejo y del medio de reacción, son posibles tanto la **catálisis** homogénea como la heterogénea. La polimerización de coordinación se utiliza principalmente para la polimerización de **olefinas**. Algunos catalizadores permiten la polimerización de **coordinación estereoespecífica** de 1-alcenos, lo que conduce a la formación de **polímeros isotácticos** y/o **sindiotácticos**. Varias subclases de polimerización de coordinación son la **polimerización de coordinación viva**, la **polimerización de coordinación con desactivación reversible** (RDCP, por sus siglas en inglés), la **polimerización por transporte en cadena** (CSP, por sus siglas en inglés), la **polimerización por desplazamiento en cadena** (CWP, por sus siglas en inglés) y la **polimerización de adición y coordinación mediada por metales de tierras raras** (a veces denominada como polimerización de transferencia de grupo mediada por lantanoideos).

(d) La **polimerización por apertura de anillo** (ROP, por sus siglas en inglés)<sup>6,8</sup> es la polimerización en cadena de un monómero cíclico para producir una unidad repetida que es acíclica o que contiene menos anillos que el monómero cíclico. Los transportadores de cadena pueden ser cualquiera de las especies reactivas citadas anteriormente. Los ejemplos incluyen la **polimerización de apertura de anillo aniónica**, la **polimerización de apertura de anillo catiónica**, y la **polimerización de apertura de anillo de coordinación**. La **polimerización de apertura de anillo por metátesis** (ROMP, por sus siglas en inglés) es una forma de ROP en la que la polimerización de monómeros cíclicos insaturados genera macromoléculas insaturadas.

**5) Copolimerización.**<sup>6,9</sup> La **copolimerización** en cadena es el proceso de formación de un polímero que contiene más de un tipo de monómero, es decir, un **copolímero**, mediante polimerización en cadena. Un copolímero que consta de macromoléculas en las que la distribución secuencial de las unidades monoméricas obedece a leyes estadísticas conocidas se denomina **copolímero estadístico**.

En una copolimerización binaria de monómeros  $M_1$  y  $M_2$ , las **relaciones de reactividad**,  $r_1$  y  $r_2$ , son relaciones de los **coeficientes de velocidad** de **homopropagación** ( $k_{11}$  o  $k_{22}$ ) y **propagación cruzada** ( $k_{12}$  o  $k_{21}$ ):



$r_1$  y  $r_2$  se pueden utilizar para predecir tanto la composición como la distribución instantánea de las unidades monoméricas dentro de las cadenas poliméricas. Si el producto de  $r_1$  y  $r_2$  es 1, entonces la probabilidad de encontrar una unidad monomérica dada en cualquier sitio dado en una cadena de macromoléculas es

independiente de la naturaleza de las unidades adyacentes y el copolímero se llama **copolímero aleatorio**. Si los valores de  $r_1$  y  $r_2$  están muy cerca de 0, entonces los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  se alternarán a lo largo de la cadena de macromoléculas y el polímero se llama **copolímero alterno**. Las copolimerizaciones que forman copolímeros aleatorios o alternos son casos especiales; la copolimerización por radicales normalmente proporciona copolímeros estadísticos.

Si  $r_1$  y  $r_2$  no son el mismo valor, un monómero se consumirá más rápidamente que el otro, lo que conducirá a una variación en la composición de la alimentación de monómero con el grado de reacción y, por lo tanto, en la composición del copolímero. En una copolimerización viva todas las cadenas son idénticas y el producto es un copolímero de gradiente espontáneo, compuesto por macromoléculas que gradualmente se enriquecen en un monómero de un extremo al otro. Para las copolimerizaciones que no poseen los atributos de las polimerizaciones vivas, la variación de la composición en la alimentación de monómero da como resultado una **heterogeneidad en la composición** de las moléculas del copolímero (es decir, más ricas en el monómero  $M_1$  o el monómero  $M_2$ ) dependiendo de si se formaron antes o después en el proceso.

Los copolímeros también se pueden sintetizar usando poliadiciones y policondensaciones: en lugar de al menos uno de los monómeros, se usan dos o más especies, por ejemplo, dos diácidos en la síntesis de poliámidas.

**6) La masa molar media frente a la extensión de la reacción.** **6)** Hay tres paradigmas básicos para la variación de las masas molares promedio de los polímeros con la conversión: (1) En las polimerizaciones por poliadición y policondensación, la masa molar del polímero aumenta hiperbólicamente con el grado de reacción – como lo describe la ecuación de Carothers – debido a la reacción repetida de grupos reactivos necesarios para formar macromoléculas con un alto grado de polimerización. (2) Por el contrario, las macromoléculas individuales crecen extremadamente rápido en las polimerizaciones en cadena que no son vivas o RDP. (3) En las polimerizaciones que están vivas o tienen características vivas (p. ej., RDRP), la masa molar promedio se acumula progresivamente, idealmente siguiendo una variación lineal en la que el final DP es igual a la relación de concentración inicial entre monómero y la especie que inicia la cadena.

**7) Polimerizaciones homogéneas y heterogéneas.**<sup>5,10</sup> Las polimerizaciones pueden ser homogéneas (en **masa** o disolución) o heterogéneas (**emulsión**, **dispersión**, **precipitación** o **suspensión**). Una alimentación de polimerización en masa consiste únicamente en el(los) monómero(s) y el iniciador o catalizador según sea necesario. Una polimerización en disolución comprende el(los) monómero(s) y el disolvente con iniciador o catalizador según sea necesario. En la polimerización por precipitación, el medio es inicialmente homogéneo pero el polímero es insoluble en el medio y precipita durante la polimerización. Las polimerizaciones por dispersión son similares a las polimerizaciones por precipitación, pero ocurren en presencia de **estabilizadores coloidales** que conducen a partículas de polímero de dimensiones coloidales. Ejemplos de polimerización heterogénea con una fase continua acuosa son la polimerización en suspensión, emulsión, **miniemulsión** y **microemulsión**. Si la fase continua es un disolvente orgánico, el adjetivo "inverso" precede al término.

**8) Arquitectura polimérica.**<sup>11,12,13,14,15</sup> La **forma molecular** de las macromoléculas a menudo se denomina arquitectura polimérica (también se utiliza el término de topología polimérica). Los tipos de arquitectura polimérica comúnmente encontrados incluyen: **lineal**, **ramificado**, **de injerto**, **cíclico**, **de estrella** y **de red**, y se observan tanto para los homopolímeros como para los copolímeros. Cuando un polímero se compone de **bloques** discretos que difieren en la composición, o en la distribución de la composición o la **estereosecuencia**, el polímero se denomina **copolímero en bloque**. Un polímero compuesto por **macromoléculas hiperramificadas**, en el que un número sustancial de las unidades repetidas constitucionales son ramificadas y terminales con algunas **unidades repetidas constitucionales lineales** presentes, se conoce como un **polímero hiperramificado**. Un **dendrímero** se compone de **moléculas de dendrímoro** idénticas que consisten en uno o más **dendrones** que se componen exclusivamente de **unidades repetidas constitucionales dendríticas** y **terminales** que emanan de una sola unidad constitucional. Los polímeros estrella se componen de macromoléculas que contienen un solo **punto de ramificación**, del cual emanan cadenas lineales (brazos). Un polímero de red puede ser 2D o 3D y está compuesto de macromolécula(s) que constan de un gran número de **macrociclos** unidos, cada uno de los cuales tiene al menos tres **subcadenas** en común con los macrociclos vecinos.

**Bibliografía:** <sup>1</sup>IUPAC. The "Purple Book", RSC Publishing, Cambridge, UK (2008); <sup>2</sup>IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **84**, 2167 (2012); <sup>3</sup>IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **81**, 351 (2009); <sup>4</sup>IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **87**, 71 (2015); <sup>5</sup>IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **66**, 2483 (1994); <sup>6</sup>IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **80**, 2163 (2008); <sup>7</sup>IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **82**, 483 (2010); <sup>8</sup>IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **94**, (2022); <sup>9</sup>IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **68**, 149 (1996); <sup>10</sup>IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **83**, 2229 (2011); <sup>11</sup>IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **81**, 1131 (2009); <sup>12</sup>IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **88**, 1073 (2016); <sup>13</sup>IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **91**, 523 (2019); <sup>14</sup>IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **80**, 201 (2008); <sup>15</sup>IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **68**, 2287 (1996).