

- **TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN**

### **ATRACCIONES INTERMOLECULARES**

Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases.

#### **FUERZAS DE VAN DER WAALS.**

Presentes en las moléculas de muy baja polaridad, generalmente HC. Estas fuerzas provienen de dipolos transitorios: como resultado de los movimientos de electrones. Así se forman dipolos no-permanentes.

Estos dipolos producen atracciones electroestáticas muy débiles en las moléculas de tamaño normal, pero en los polímeros, formados por miles de estas pequeñas moléculas, las fuerzas de atracción se multiplican y llegan a ser enormes, como en el caso del polietileno.

#### **Fuerzas de atracción.**

Debidas a dipolos permanentes, como en el caso de los poliésteres. Estas atracciones son mucho más potentes y a ellas se debe la gran resistencia tensil de las fibras de los poliésteres.

### Densidad y temperatura de fusión de hidrocarburos.

Hidrocarburo	Fórmula	Peso molecular	Densidad	T. de fusión
Eicosano	$C_{20}H_{42}$	283	0,79	37 °C
Triacotano	$C_{30}H_{62}$	423	0,78	66 °C
Polietileno	$C_{2000}H_{4002}$	28000	0,93	100 °C

### ENLACES DE HIDRÓGENO.

Estas interacciones son tan fuertes, que una fibra obtenida con poliamidas tiene resistencia tensil mayor que la de una fibra de acero de igual masa.

### TIPO IÓNICO

Son las más intensas un ejemplo sería el copolímero etileno-ácido acrílico, que al ser neutralizado con la base  $M(OH)_2$ , producirá una estructura iónica. Estos materiales se llaman ionómeros y se usan, por ejemplo, para hacer películas transparentes de alta resistencia.

### Energía requerida para romper cada enlace.

Tipo de enlace	Kcal / mol
Van der Waals en $CH_4$	2,4
Dipolos permanentes	3 a 5
Enlaces hidrógeno	5 a 12
Iónicos	mayores a 100

La fuerza total de atracción entre las moléculas del polímero, depende del número de interacciones. Como máximo, sería igual a la energía de enlace, multiplicada por el número de átomos de C en el caso del PE, rara vez se alcanza este valor máximo, porque las cadenas de los polímeros no pueden, por lo general, acomodarse con la perfección que sería requerida.

Si la atracción de dos moléculas de  $CH_4$  es de 2,4Kcal/mol, para un mol de PE de 1000 unidades podríamos tener como valor máximo de atracción 576 Kcal/mol

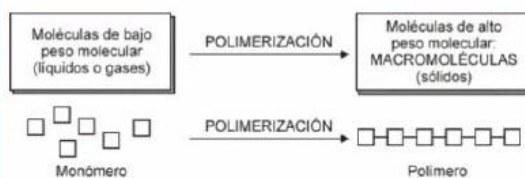
Si tomamos el caso de atracción dipolo-dipolo, cuya energía varía entre 3 y 5 Kcal/mol, estas son dependientes de la  $T^\circ$  y disminuyen a medida que la misma aumenta en el proceso de fabricación de los polímeros.

El elevado punto de ebullición del Nylon 66 (265°C) se debe a la fuerte atracción del enlace puente de Hidrógeno más los otros efectos.

## POLIMERIZACIÓN

Es el proceso químico por el cual, mediante el **calor**, la **luz** o un **catalizador**, se unen varias moléculas de un compuesto para formar una cadena de múltiples eslabones de aquellas y obtener una macromolécula (polímero)

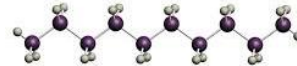
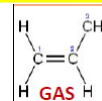
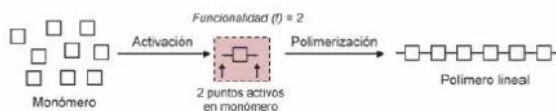
Todas las polimerizaciones tienen un detalle en común: comienzan con moléculas pequeñas, que se van uniendo entre sí para formar moléculas gigantes. Así, los procesos de polimerización persiguen la obtención de estructuras de alto peso molecular partiendo de materiales de bajo peso molecular.



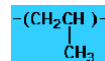
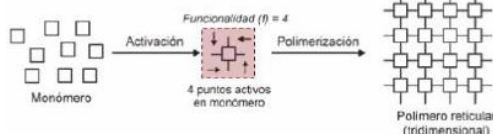
Proceso de ensamblaje de unidades monoméricas que se repiten para formar estructuras de mayores dimensiones

### PERMITE OBTENER ESTRUCTURAS POLIMÉRICAS DE TIPO LINEAL O RETICULAR:

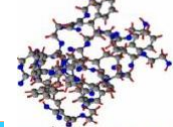
#### Obtención de POLÍMEROS LINEALES (funcionalidad, $f=2$ )



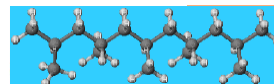
#### Obtención de POLÍMEROS RETICULARES (funcionalidad, $f > 2$ )



POLIPROPILENO (PP)



POLÉSTER INSATURADO (UP)



Para que una sustancia pueda considerarse como monómero, debe tener una funcionalidad ( $f \geq 2$ ).

La funcionalidad está relacionada con el número de grupos funcionales presentes en la molécula, así por ejemplo, el ácido acético tiene una funcionalidad de 1, mientras que la etilendiamina tiene una funcionalidad de dos y el glicerol tiene una funcionalidad de tres.

En el caso de las olefinas, el doble enlace se considera con una funcionalidad igual a 2.

Cuando la funcionalidad del o de los monómeros que intervienen en una polimerización es de 2 se obtienen polímeros lineales, mientras que si alguno de ellos tiene una funcionalidad superior se obtienen polímeros ramificados o entrecruzados.

Los **procesos** de polimerización fueron clasificados originalmente por **Carothers en 1929** como **polimerización por condensación** y **adición**, basándose en la comparación de la fórmula molecular de los polímeros obtenidos con la de los monómeros de los cuales fueron formados.

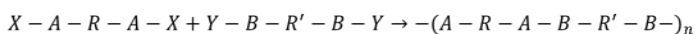
Posteriormente **Flory en 1953** proporcionó una nueva base para la clasificación, de acuerdo al **mecanismo** de la polimerización, definiéndolos como **polimerización en etapas** y **polimerización en cadena**.

En la actualidad los términos condensación y etapas así como adición y cadena son usados sinónimamente.

Existe un solapamiento importante pero no total entre los términos polímero de condensación y cinética escalonada y los términos polímeros de adición (o a veces el término vinilo) y cinética de crecimiento de cadena del polímero.

Un polímero de adición tiene los mismos átomos en el monómero y en la unidad de repetición. Los átomos del esqueleto del polímero son normalmente átomos de C.

Los polímeros de condensación contienen menos átomos en la unidad de repetición del polímero que en los reactivos, ello es debido a la formación de productos secundarios durante el proceso de polimerización, y el esqueleto del polímero contiene normalmente átomos de más de una clase de elementos.



Donde A-X podrían ser: -NH<sub>2</sub>, -SH, -CONH<sub>2</sub>, -OH, -NOH

E Y-B podrían ser: -COOH, -COCl, -PORCl, -SO<sub>2</sub>Cl

El término cinética escalonada o cinética de crecimiento escalonado, se refiere a las polimerizaciones en las que el peso molecular del polímero aumenta de manera lenta y escalonada a medida que aumenta el tiempo de reacción.

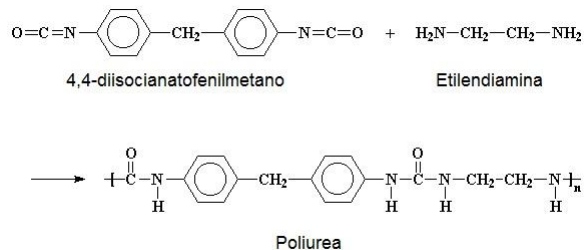
Los reactivos se consumen sin que se formen cadenas largas a lo largo del sistema hasta que la reacción progresa hacia una reacción total de las cadenas entre sí. El M del sistema aumenta lentamente y de manera escalonada.

La mayoría de los polímeros de condensación se forman a partir de sistemas con cinética escalonada. Industrialmente esto incluye la polimerización de poliésteres y de las poliamidas.

La mayoría de los polímeros de adición se forman a partir de polimerizaciones con cinética de crecimiento en cadena. Aquí se incluyen las polimerizaciones típicas de la mayoría de los monómeros de vinilo.

Excepciones:

1. La formación de poliuretanos y de las poliureas se produce normalmente en disolución en masa con una cinética escalonada, siendo el esqueleto del polímero heteroatómico, aunque no hay productos secundarios de la condensación del isocianato con el diol o la diamina debido a que la condensación se produce por reordenamiento interno y desplazamiento del H sin que ninguno de estos casos sea necesario desprenderse de un producto secundario.



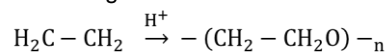
2. La condensación de Diels-Alder de un bisdieno y la benzoquinona forma claramente un polímero de adición que sólo tiene átomos de C en el esqueleto de la cadena y sin que se produzcan productos secundarios, pero a pesar de esto el polímero se forma en un proceso de cinética escalonada.

3. Los ésteres internos (lactonas) se polimerizan fácilmente mediante la apertura de anillo en cadena catalizada con ácido sin creación de productos secundarios, aunque el poliéster que resulta es claramente un polímero de condensación con cadena principal heteroatómica.

4. El nailón-6 que es un polímero de condensación, se sintetiza fácilmente por polimerización de cinética de cadena de la amida interna (lactama), o por reacción escalonada del  $\omega$ -aminoácido

5. Los polímeros de HC pueden sintetizarse utilizando la polimerización de cadena típica del PE o por polimerización del diazometano por crecimiento de cadena con  $\text{BF}_3$  como catalizador.

6. El óxido de PE puede sintetizarse ya sea mediante la polimerización normal de cadena del óxido de etileno con catalizador mediante la menos usada polimerización de condensación por reacción escalonada del etilenglicol.

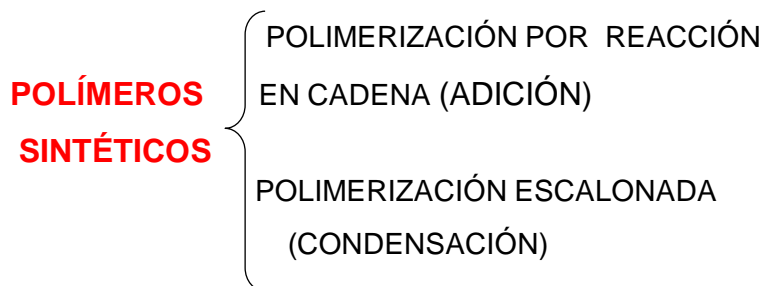


7. Otros polímeros de condensación típicos sintetizados interfacialmente, como los poliuretanos, poliésteres, poliamidas y poliureas, se forman normalmente a nivel microscópico por crecimiento de cadena debido a los límites de migración del comonomero y la naturaleza muy reactiva de los reactivos empleados para dichas polimerizaciones interfaciales.

Estos ejes demuestran claramente la falta de identificación total entre la naturaleza de la cadena principal del polímero y la cinética de las reacciones de formación del mismo.

## TIPOS DE REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

Hay dos reacciones generales de polimerización:



### POLIMERIZACIÓN POR REACCIÓN EN CADENA ( O ADICIÓN)

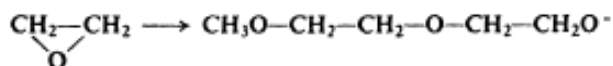
La polimerización en cadena se desarrolla de manera rápida, y las especies precursoras continuarán la propagación de la reacción hasta el final.

La concentración del monómero, que normalmente es un derivado del etileno, disminuye de forma constante a lo largo de la reacción. Los primeros productos obtenidos son ya polímeros de alto peso molecular.

En este caso ocurre una serie de reacciones, cada una independiente, de las cuales consume una partícula reactiva y produce otra similar, por lo que cada reacción individual depende de la anterior.

El iniciador puede ser un **anión**, **cation**, **radical libre** o **catalizador de coordinación**.

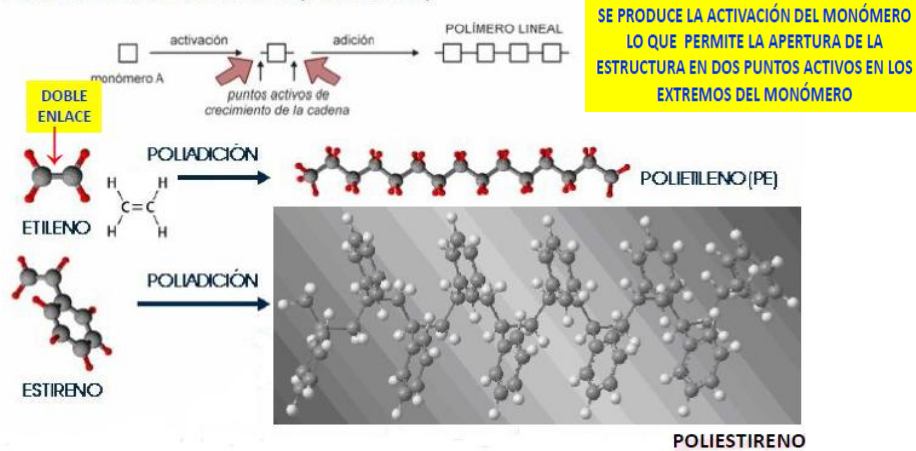
En las polimerizaciones de adición, todos los átomos de monómero se convierten en partes del polímero.



Formación de cadenas a través de la adición de monómeros activados. Da lugar a polímeros lineales.

### GENERALMENTE, NO GENERA SUBPRODUCTOS

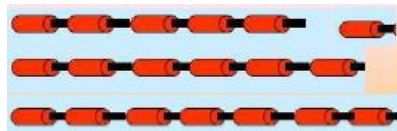
#### POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN (POLIADICIÓN)



### POLIMERIZACIONES POR CRECIMIENTO DE CADENA

Un iniciador reacciona con una molécula del monómero para dar un producto intermedio que vuelve a reaccionar sucesivamente con moléculas del monómero para dar nuevos productos intermedios.

#### LAS CADENAS CRECEN (NO SE UNEN)



Etapas bien diferenciadas:

- (i).- INICIACIÓN
- (ii).- PROPAGACIÓN
- (iii).- TERMINACIÓN



## **POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN**

### **COMUNMENTE TERMOPLÁSTICOS**

En la formación de polímeros por adición, el mecanismo de reacción es en cadena con tres etapas bien diferenciadas:

- (i).- INICIACIÓN**
- (ii).- PROPAGACIÓN**
- (iii).- TERMINACIÓN**

En este tipo de polimerización se genera una **especie reactiva** a partir del monómero, la cual participa en una reacción que la consume y que a su vez genera otra especie similar, de modo que cada reacción depende de la formación de una especie reactiva en la reacción anterior, por lo cual esta reacción se denomina reacción en cadena.

Las especies reactivas pueden ser radicales, cationes o aniones.

**NO SE GENERAN SUBPRODUCTOS**

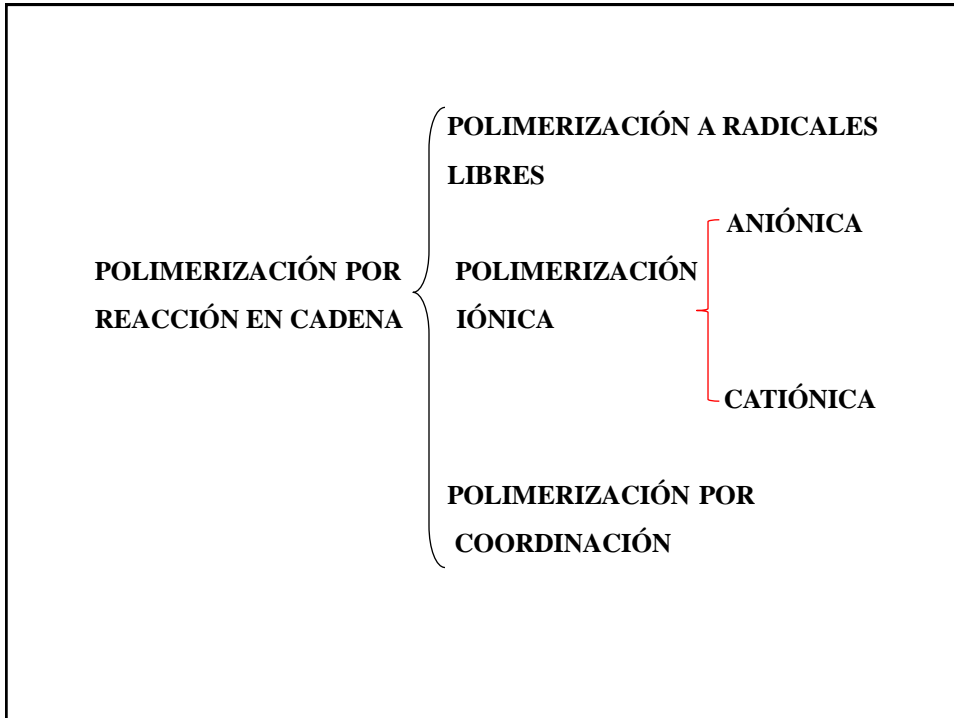
La ruptura, además de por la propia estructura del monómero, está condicionada por las condiciones de la reacción y, sobre todo, por la **ACCIÓN DE UN INICIADOR** que activa la densidad electrónica del monómero de forma y manera que rompe el doble enlace bien en una:

**ROTURA HOMOLÍTICA** (se produce cuando cada átomo que se separa retiene un electrón de los dos que constituyen el enlace, formando radicales libres)

o **HETEROLÍTICA** (uno de los átomos separados se lleva los dos electrones que constituían el enlace, formándose un anión o un catión).

En el primer caso, se generan radicales.

En el segundo caso, dependiendo del carácter electrófilo (reactivos aceptores de electrones) o nucleófilo (reactivos dadores de electrones) del iniciador, se genera una especie **catiónica o aniónica**.



### **POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES**

Se emplea para sintetizar polímeros a partir de **monómeros vinílicos**, es decir, pequeñas moléculas conteniendo dobles enlaces carbono-carbono (C=C).

Entre los polímeros obtenidos por polimerización por radicales libres tenemos el **poliestireno**, el **poli(metacrilato de metilo)**, el **poli(acetato de vinilo)** y el **polietileno ramificado**.

Este tipo de polimerización tiene lugar, generalmente, por apertura del doble enlace, lo que origina la formación de un radical libre, generalmente, por combinación con un radical libre previamente preformado (R'), que proviene de la descomposición de un iniciador.

Los iniciadores de radicales libres se obtienen por separación homolítica de enlaces covalentes.

La formación de radicales libres depende de fuerzas de alta energía o de la existencia de enlaces covalentes débiles.

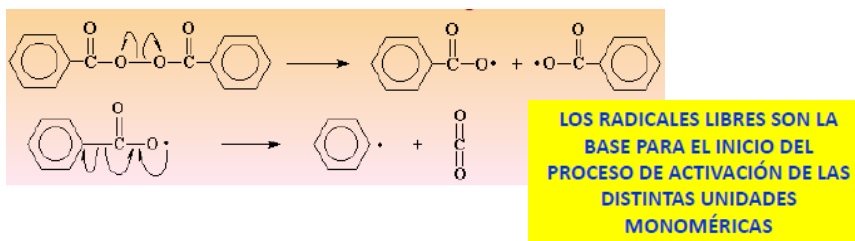
La velocidad de descomposición de iniciadores normalmente sigue una cinética de 1° orden y depende del svte y de la T° de polimerización.

La iniciación, por lo general, puede considerarse que transcurre en dos etapas: la primera es la formación de algún radical libre y

La segunda es la adición del radical libre a un monómero o prepolímero para formar una cadena radical.

A partir de aquí podrá continuar la propagación y el crecimiento de las cadenas mediante reacciones radicalarias.

El iniciador más empleado es el **peróxido de benzoilo**, cuya reacción de descomposición térmica o de generación de radicales libres es la siguiente:

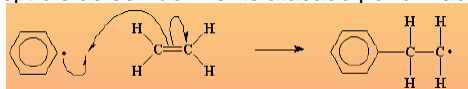


Los iniciadores pueden ser orgánicos (peróxidos y los diazocompuestos) o inorgánicos. Todos ellos se caracterizan por generar radicales libres muy estables.

La velocidad de descomposición de peróxidos puede aumentarse añadiendo pequeñas cantidades de aminas terciarias o por exposición a UV.

### INICIACIÓN / PROPAGACIÓN

La iniciación de una cadena de radicales libres se produce por adición de un radical libre R•. El C=C de un monómero vinílico como el etileno, tiene un par electrónico susceptible de ser fácilmente atacado por un radical libre.

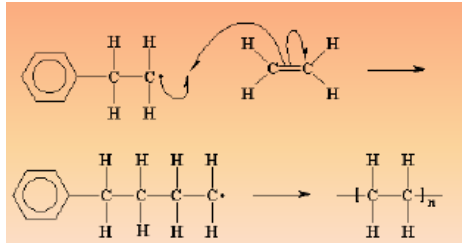


La velocidad de iniciación que es la etapa que controla la velocidad del proceso se halla relacionada con el rendimiento del proceso de obtención de dos radicales a partir de cada molécula del iniciador.

La propagación es una reacción bimolecular que se produce mediante la adición de un radical libre nuevo a otra molécula del monómero y la repetición sucesiva de esta operación.

Puesto que seguimos regenerando el radical, podemos continuar con el agregado de más y más moléculas de etileno y constituir una larga cadena del mismo.

Las reacciones como éstas que se autoperpetúan, son denominadas reacciones en cadena.



LA ESTRUCTURA FORMADA INICIALMENTE, QUE NO ES MÁS QUE UN RADICAL LIBRE, REACCIONA CON OTRAS MOLÉCULAS DEL MONÓMERO PARA IR FORMANDO O AGREGANDO A LA CADENA INICIAL UN MAYOR NÚMERO DE UNIDADES MONOMÉRICAS

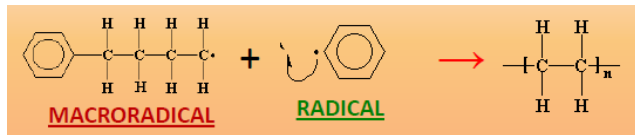
La secuencia habitual en la reacción de propagación con radicales libres es la de cabeza a cola. Los grupos funcionales de los monómeros de vinilo son mejores estabilizadores que el átomo de H que se hallaría como grupo terminal del macrorradical en una disposición de cabeza a cabeza.

En la polimerización en cadena la etapa de propagación es muy importante, pues su velocidad influye directamente la velocidad general de la polimerización.

## POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN / TERMINACIÓN

Los radicales terminan con su actividad en las llamadas reacciones de terminación y transferencia de cadena, de ese modo la propagación concluye cuando:

(1.A).- Reacción de una cadena en crecimiento con un radical libre presente en el medio de reacción, dejando una macromolécula de polímero perfectamente terminada. Este tipo de terminación se denomina por combinación.

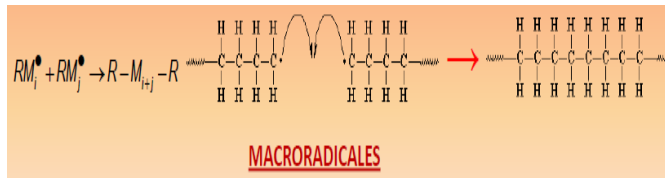


(1.B).- Se encuentren dos cadenas en crecimiento.

Los dos electrones desapareados se unirán para formar un par y se establecerá un nuevo enlace químico que unirá las respectivas cadenas. Esto se llama acoplamiento.

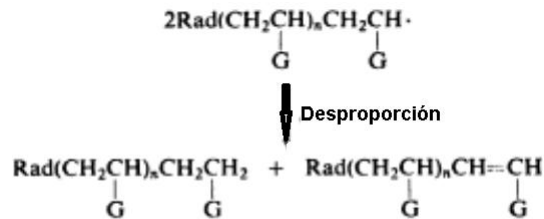
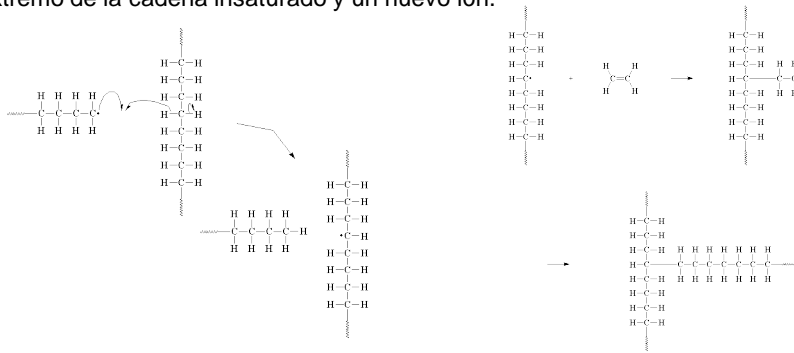
Dada la repulsión entre especies con la misma carga eléctrica, la terminación por acoplamiento se produce en raras ocasiones.

**SE FORMAN MACROMOLÉCULAS DE MAYOR PESO MOLECULAR**



1,C Por transferencia de cadena al polímero:

Este proceso de terminación incluye la transferencia de un átomo de hidrógeno del extremo de una cadena al radical libre del extremo de otra cadena en crecimiento, quedando uno de los polímeros muerto con un extremo de la cadena insaturado y un nuevo ión.



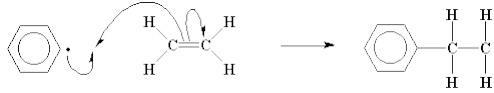
La ramificación en las cadenas poliméricas es consecuencia de la sustracción de átomos de hidrógeno en la parte media de una cadena por el radical libre en el extremo de otra y así crece una ramificación a partir del radical libre generado en la mitad de la cadena.

El polietileno de baja densidad es suave y débil, ya que tiene una estructura amorfa, muy ramificada.

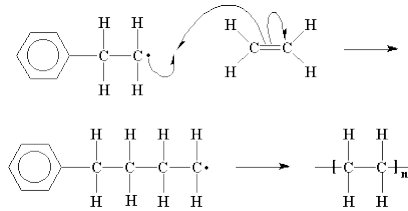
Ejemplos: Poliacrilonitrilo, poliacetato de vinilo, polialcohol vinílico, PVC, policloruro de vinilideno, Teflon (politetrafluoroetileno), polipropileno, poliisopreno, SBR (caucho de estireno butadieno), PS, polimetacrilato de metilo, etc

## POLIMERIZACIÓN POR MEDIO DEL MECANISMO A RADICALES LIBRES

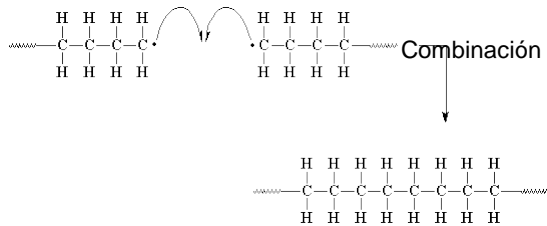
1) Pasos iniciadores de la cadena



2) Pasos propagadores de la cadena



3) Pasos finalizadores de la cadena



## CONCLUSIONES

- ✓ La velocidad de propagación es  $\propto$  a la conc de monómero y  $\sqrt{\phantom{x}}$  de la conc del iniciador.
- ✓ La velocidad de terminación es  $\propto$  a la conc del iniciador.
- ✓ El M es  $\propto$  a la conc del monómero e  $1/\alpha$  a la  $\sqrt{\phantom{x}}$  de la conc del iniciador
- ✓ La primera cadena iniciada produce rápidamente un polímero de alto M
- ✓ La conc del monómero  $\downarrow$  constantemente durante la reacción y tiende a 0 al final
- ✓ Al  $\uparrow T^\circ$   $\uparrow$  la conc de radicales libres y por tanto la vel de las reacciones, pero  $\downarrow$  el M
- ✓ Si la  $T^\circ$  excede un valor límite ( $T_c$ ), el polímero se descompone sin que se produzca reacción de propagación a temp por encima de  $T_c$ .

Sólo pocos monómeros de vinilo pueden polimerizarse mediante los procesos aniónicos, catiónicos y de radicales libre.

Las polimerizaciones de radicales libres se producen para monómeros de vinilo cuyo comportamiento es típicamente intermedio entre la electroafinidad y la electrorrepulsión.



Generalmente se hace con H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, óxido de etileno.

En las polimerizaciones iónicas pueden producirse reordenaciones o transposiciones.

Cualquiera sea el mecanismo de terminación, el M de un polímero sintetizado por proceso catiónico es independiente de la concentración del iniciador.

La velocidad de polimerización de cadena iónica depende de la cte dieléctrica del svte, de la estabilidad de resonancia del ión carbonio y de la electropositividad del iniciador.

Ejs: poliisobutileno, caucho de butilo (sellante), polioximetileno, carbowax (polímero hidrosoluble).

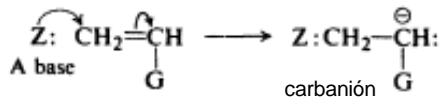
La terminación puede producirse por transferencia de cadena, en la que se transfiere un H<sup>+</sup> a una molécula del monómero dejando un catión que puede servir como iniciador.

### Polimerización aniónica

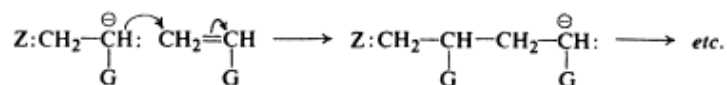
Se ha usado para obtener elastómeros sintéticos a partir de butadieno a principios de siglo. Los primeros investigadores usaron metales alcalinos en NH<sub>3</sub> líquido como iniciadores (bases como LiNH<sub>2</sub>, NaNH<sub>2</sub>, NaCH<sub>3</sub>O) pero en los años 40 fueron reemplazados por alquilos metálicos como el n-butilio

Las especies de propagación en la polimerización aniónica son carbaniones en lugar de iones carbonio, pero las etapas de iniciación, propagación y terminación por transferencia de cadena en la polimerización aniónica son parecidas a las vistas en la polimerización catiónica..

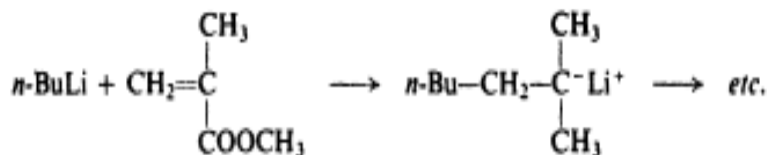
#### Etapa de Iniciación



#### Etapa de Propagación







Al aumentar la temp aumenta la vel de reacción y disminuye el M

Esta polimerización no solo esta reservada a monómeros vinílicos sino también a otros como el óxido de etileno obteniéndose uno de los pocos polímeros solubles en agua. Se lo utiliza como surfactante, espesante o para encolar.

Los nailones pueden obtenerse por polimerización aniónica de anillo abierto de lactamas. El nylon 6 se obtiene de un solo reactivo (monádico) y el nylon 66 de 2 (diádico)

La formación sindiotáctica se ve favorecida en svtes polares para iniciadores aniónicos solubles a bajas T°, la isotáctica de svtes no polares.

La esteereoquímica de la polimerización del dieno tbien se ve afectada por la polaridad del svte.

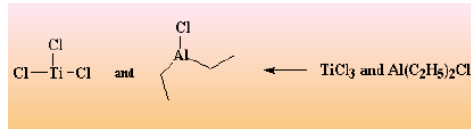
## POLIMERIZACIÓN POR COORDINACIÓN

### POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN/ ZIEGLER-NATTA

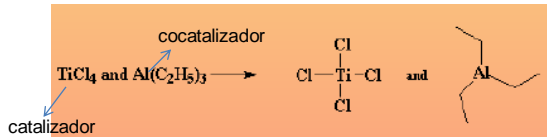
La polimerización de **Ziegler-Natta** es un método utilizado en la polimerización vinílica descubierto a principios de 1950. Permite obtener polímeros con una **tacticidad específica**. Es útil, porque permite hacer polímeros que no pueden ser hechos por ningún otro camino, como el PE lineal no ramificado y el PP isotáctico

#### VENTAJAS.

- Las condiciones de reacción son muy suaves, a presión atmosférica y a bajas temperaturas.
- Origina moléculas lineales. Por ejemplo, PEAD, el cual tiene un alto grado de cristalinidad, lo cual resulta en un PE de mayor punto de fusión y con una resistencia mecánica mucho mayor.
- Permite un control estereoquímico de la reacción. Por ejemplo, en la obtención de PP isotáctico, altamente cristalino.



Los catalizadores de Ziegler y Natta consisten en una sal de un metal de transición ( $\text{TiCl}_4$ ) de los grupos 4 a 8 y un compuesto organometálico de los grupos 1 a 3 (alquil-metal como el  $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ).

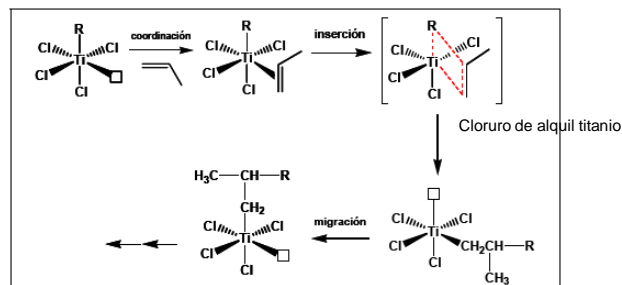


Estos reaccionan para formar el catalizador activo un complejo del Ti que contiene un grupo etilo.

La presencia del  $\text{TiCl}_4$  (u otro metal de transición, como el V o el Co), junto con el aluminio trietilo (u otro compuesto órgano-metalico del segundo o tercer grupo) orienta la posición de los sustituyentes de las moléculas del monómero de una manera ordenada, debido a la formación de un complejo de coordinación

El mecanismo de propagación tiene lugar a través de dos etapas:

- una primera etapa donde una molécula del monómero se inserta entre el átomo de Ti y el átomo de C terminal de la cadena en crecimiento; y esta reacción de propagación tiene lugar en la superficie del catalizador en las posiciones activadas por los grupos etilo del cocatalizador.
- y una etapa en la que se produce su inserción en el enlace metal-grupo alquilo



La molécula del monómero siempre es el grupo terminal de la cadena. Se forma un complejo  $\pi$  tanto en los mecanismos monometálicos como en los bimetálicos.

Este proceso se lleva a cabo en la superficie del catalizador el cual impone restricciones estéricas a la aproximación de la olefina en el paso inicial de coordinación al metal, lo que da lugar a polimerizaciones estereo específicas, siendo por tanto el centro catalítico el que ejerce el control estereo específico de la polimerización.

Los catalizadores Ziegler-Natta heterogéneos únicamente polimerizan  $\alpha$ -olefinas iso-específicamente, es decir, dan lugar a polímeros isotácticos.

La introducción de otros aditivos en el complejo catalítico, como algunas bases de Lewis, especialmente ésteres aromáticos como el benzoato de etilo, mejoraron sustancialmente la actividad y la estereo especificidad.

El M puede regularse en cierta medida mediante la transferencia de cadena con el monómero y con el cocatalizador, además de la transferencia híbrida interna.

Para la mayor parte de los monómeros de vinilo, los catalizadores de Ziegler-Natta polimerizan para dar polímeros predominantemente isotácticos.

El grado de estereo irregularidad parece depender de la cantidad de exposición del sitio activo, que probablemente sea una combinación de la superficie sólida y de las esquinas.

Normalmente, cuanto más expuesta esté la posición catalítica, menor proporción de formas isotácticas habrá en el producto final.

## POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN/ METALOCENOS

Los **metalocenos** son iones metálicos con carga positiva, entre medio de dos aniones ciclopenta dienilo, con carga negativa.

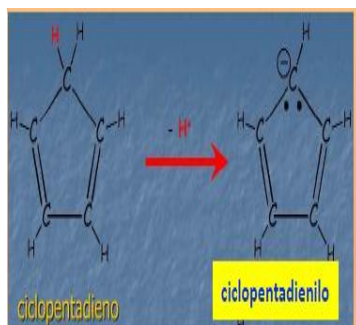
Un anión ciclopenta dienilo es un pequeño ión formado a partir de una molécula llamada ciclopentadieno.

Se puede observar que existe un átomo de carbono con dos hidrógenos, mientras que el resto tiene sólo uno.

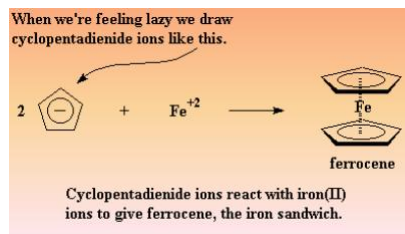
Estos dos hidrógenos son ácidos, es decir, pueden desprenderse con facilidad. Cuando uno de ellos se va, abandona los electrones del enlace.

De modo que el carbono que queda, tiene un par electrónico extra.

Además el ciclopentadieno tiene dos enlaces dobles en la molécula y cada uno de ellos tiene dos electrones, de modo que en total suman cuatro. Si se le suman esos dos electrones de más sobre el carbono que perdió un hidrógeno tendremos seis. Esto es importante, ya que un anillo con seis electrones, se volverá aromático y en esa forma aniónica será sumamente estable.



Los iones ciclopentadienilo tienen carga -1, de modo que cuando aparece un catión como el Fe con carga +2, dos de los aniones formarán un "sandwich" con el hierro. Este "ferro-sandwich" se denomina ferroceno  $[(C_5H_5)_2Fe]$ .



A veces se encuentra involucrado un catión de carga mayor, como el zirconio con carga +4. Para balancear la carga, el zirconio se unirá a dos iones cloruro, cada uno con carga -1, para dar un compuesto neutro.



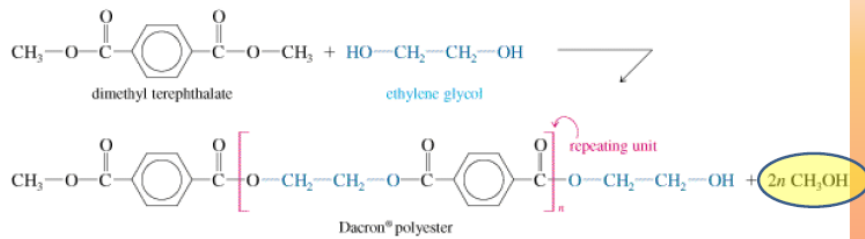
Pero hay más que elevados pesos moleculares. Así, se pueden enumerar las siguientes características generales de los catalizadores metallocenos

- 1.- Pueden polimerizar casi cualquier monómero
- 2.- Producen polímeros extremadamente uniformes
- 3.- Permite hacer polímeros con tacticidades muy específicas.
- 4.- Dependiendo de las necesidades, puede ponerse a punto para hacer polímeros isotácticos y sindiotácticos.
- 5.- Polimerizan  $\alpha$ -olefinas con una alta estereo regularidad para dar polímeros isotácticos o sindiotácticos

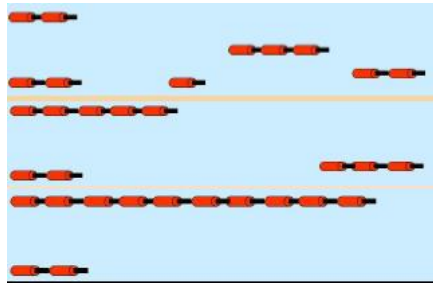
## POLIMERIZACIÓN POR CONDENSACIÓN

El término **condensación** hace referencia a la formación de cadenas poliméricas mediante una reacción en la cual dos compuestos orgánicos condensan o reaccionan químicamente sus grupos funcionales para formar uno de mayor peso molecular

La reacción química tiene lugar con el desprendimiento de algún tipo de molécula básica como puede ser:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,



Las polimerizaciones en etapas transcurren por un mecanismo en que **NO SE DIFERENCIAN** una iniciación, propagación y terminación, procesándose a través de la repetición de la misma reacción química y a la misma velocidad.



La polimerización está sujeta a la interferencia no solo de impurezas, sino también a **CICLIZACIÓN** (conversión de una molécula de cadena abierta en un compuesto cíclico) de la cadena propagante o del monómero, lo que puede disminuir significativamente la pureza del polímero resultante.

## POLIMERIZACIÓN ESCALONADA (O CONDENSACIÓN)

Los polímeros de condensación contienen menos átomos en la unidad de repetición del polímero que en los reactivos, debido a la formación de productos secundarios en el proceso de polimerización y el esqueleto del polímero contiene átomos de más de una clase de elementos.

Las unidades del monómero tienen grupos funcionales que pueden reaccionar entre sí y el crecimiento es a saltos en lugar de unidad a unidad. Consta de una serie de reacciones que esencialmente son independientes entre sí.

Un dímero puede reaccionar con un trímero, un tetrámero con un dímero, etc., de forma que la cadena se incrementa en más de un monómero.

Las cadenas en crecimiento pueden reaccionar entre sí para formar cadenas aún más largas. Esto es aplicable a cadenas de todos los tamaños.

Algunos polímeros (ejemplo: polietilén glicol) pueden ser obtenidos por uno u otro tipo de reacción.

Se forma el polímero porque el monómero tiene más de un grupo funcional. En las reacciones de condensación algunos de los átomos del monómero no forman parte del polímero, sino que son liberados como  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $ROH$ , etc.

Cuando la funcionalidad,  $f = 2$ , la policondensación dará lugar a polímeros de tipo lineal y si  $f > 2$ , se obtienen polímeros de tipo reticular

Los procesos de **policondensación**, de forma general, requieren dos componentes para llevar a cabo la Reacción, pero en algunos casos es posible la formación de una estructura de condensación a partir de un solo componente (auto condensación), como es el caso de la poliamida 6

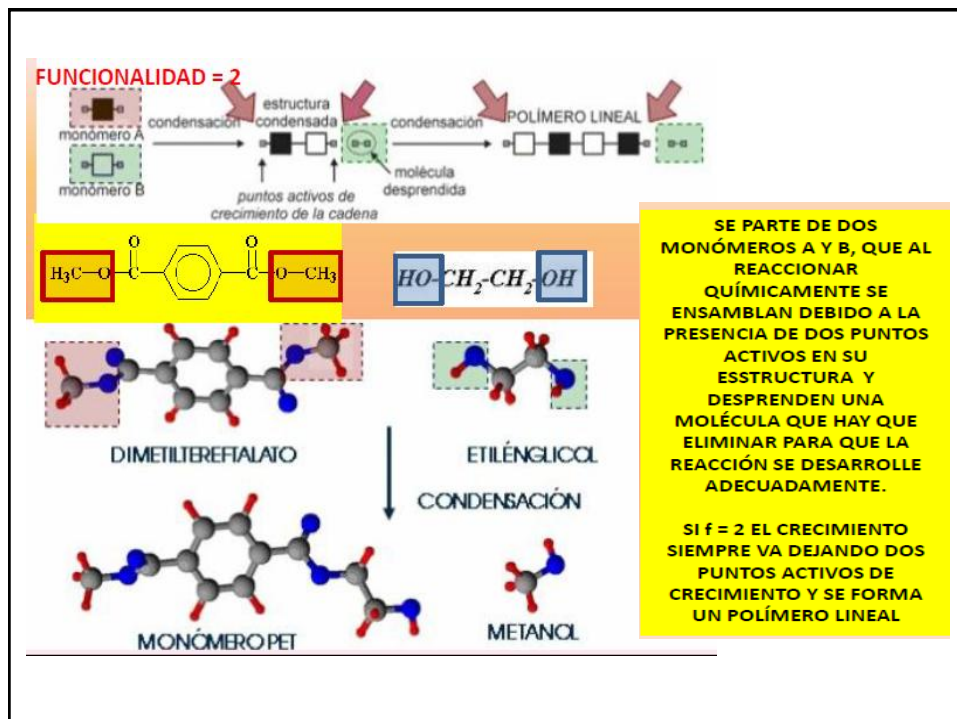
Habitualmente se preparan a partir de diácidos con diaminas orgánicas, pero también se pueden obtener desde un único monómero con dos grupos funcionales diferentes en los extremos de la cadena.

El monómero desaparece en las etapas iniciales, los altos grados de polimerización sólo se forman al final y la concentración de grupos reaccionantes desaparece progresivamente.

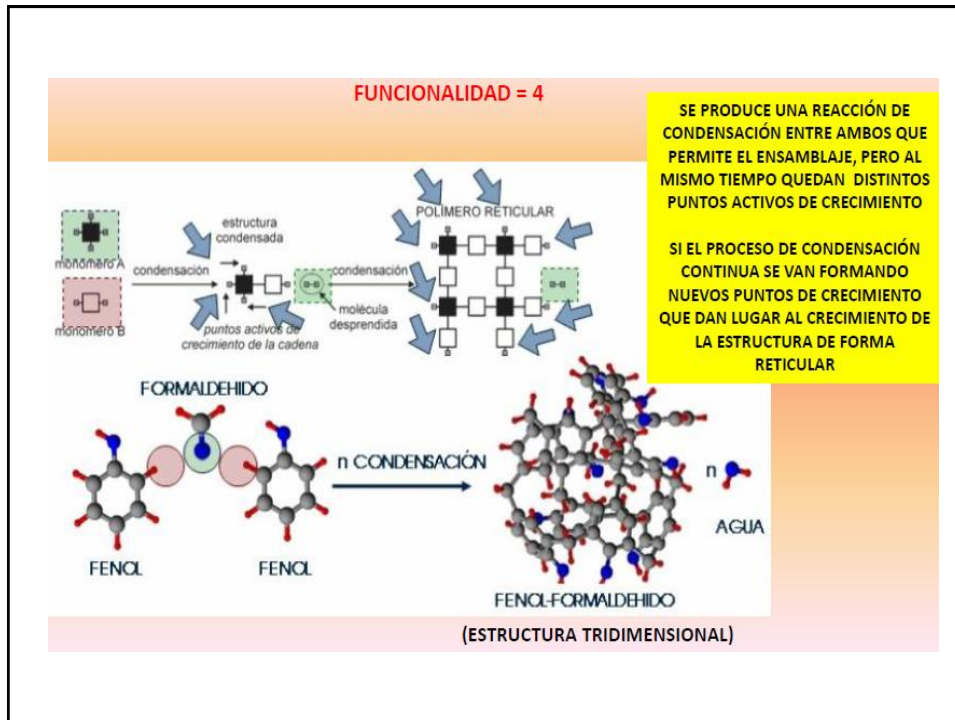
Las reacciones son a menudo reversibles, dificultándose la conversión total.

Se pueden formar ciclos de grado de polimerización 3, 4 ó 5.

Se pueden formar estructuras ramificadas a partir de monómeros con más de dos grupos funcionales, pudiendo eventualmente gelificar.







## CONDENSACIÓN DE POLÍMEROS LINEALES

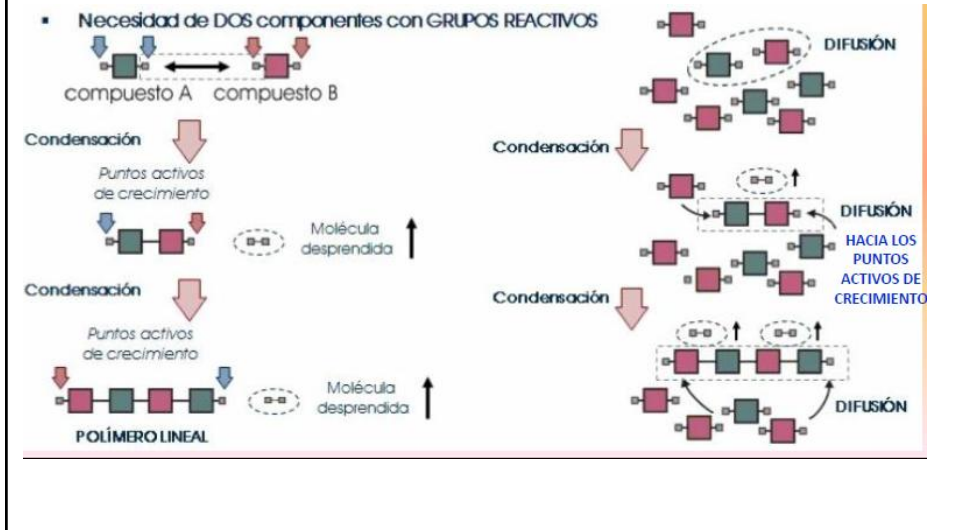
Existe afinidad química entre ambos compuestos por lo que se produce una reacción de ensamblaje entre ellos dando lugar a una molécula que sigue conteniendo dos puntos activos y que, por tanto, puede seguir creciendo. Al mismo tiempo se desprende una molécula que debe **Eliminarse del medio de reacción** para que esta transcurra adecuadamente

Los procesos de condensación están muy ligados a los procesos de difusión.

**CUANDO TENEMOS LOS DOS COMPUESTOS EN CONTACTO, A y B, ES NECESARIO QUE SE PRODUZCA UNA DIFUSIÓN QUE ACERQUE LAS DISTINTAS MOLÉCULAS DE LOS COMPUESTOS PARA SE QUE PRODUZCA LA REACCIÓN QUIMICA ENTRE ELLOS.**

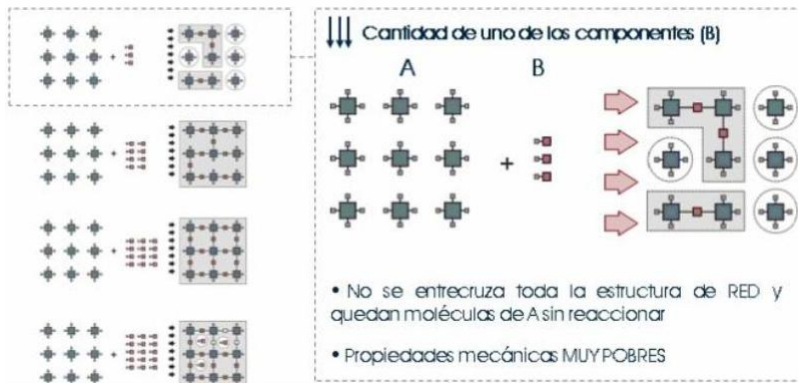
La reacción es muy rápida al principio y se va ralentizando a medida que pasa el tiempo

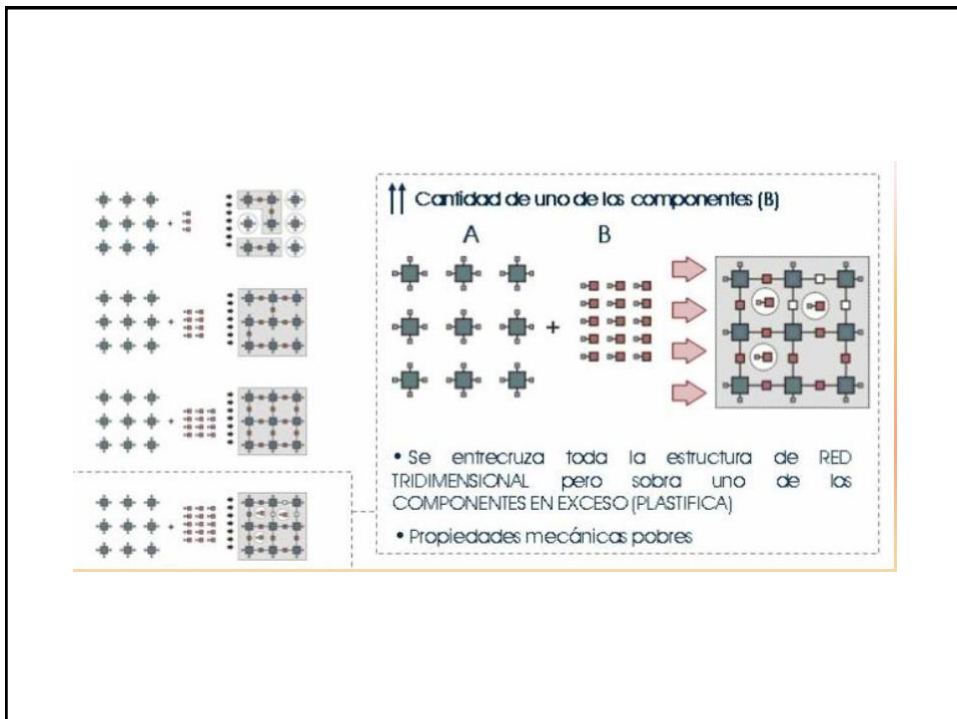
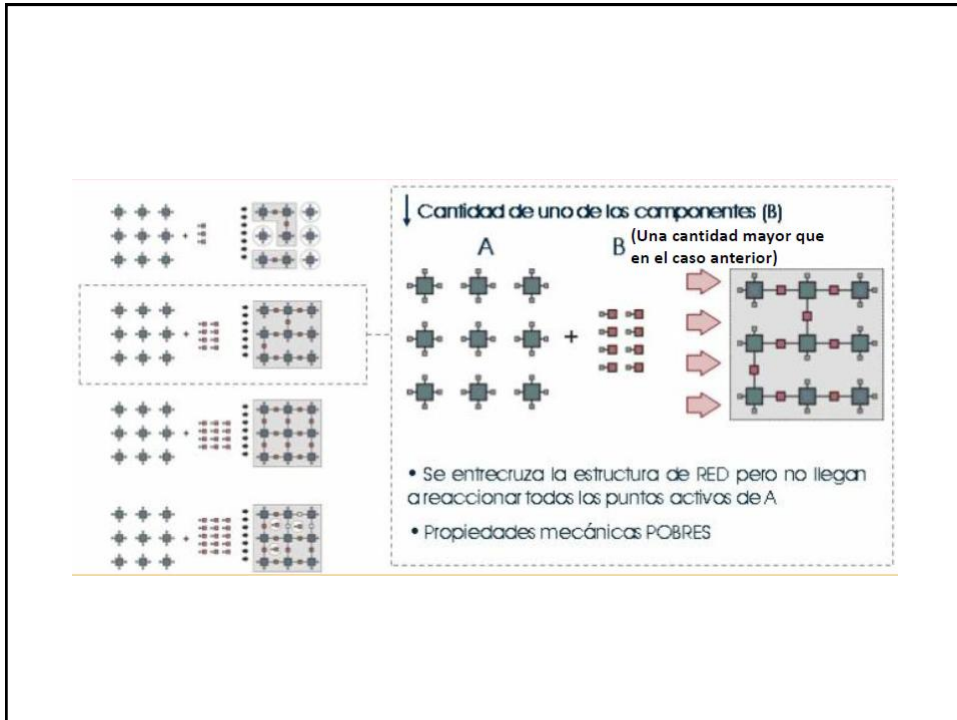
El M del sistema total aumenta lentamente y de manera escalonada

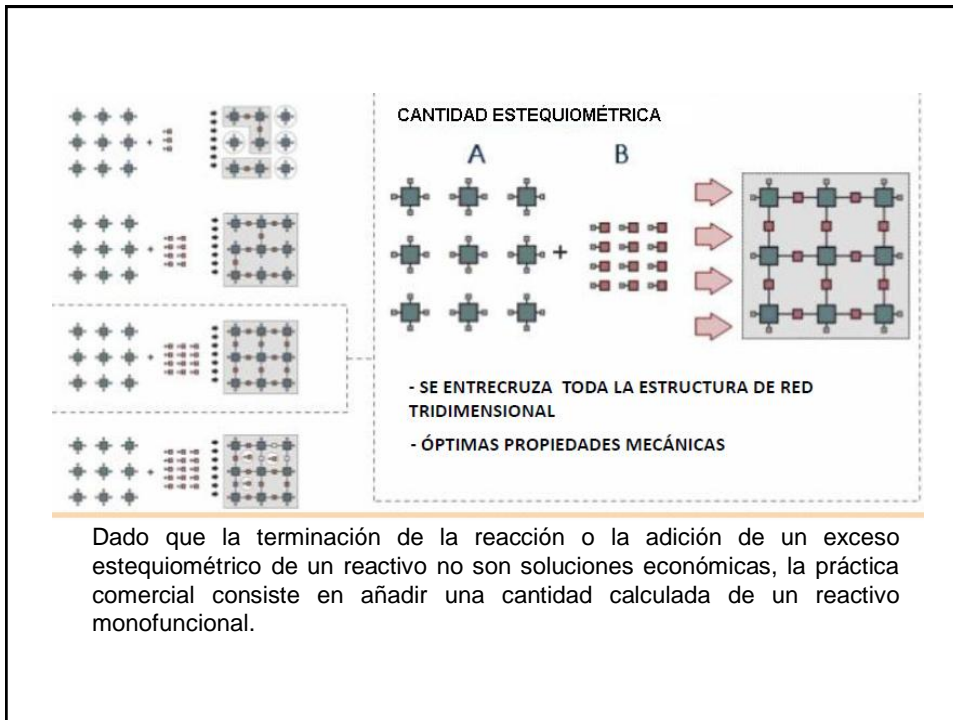


## RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA

El proceso de condensación exige un cuidadoso control de las cantidades relativas de cada uno de los componentes para que la reacción se lleve a cabo de una forma adecuada. Pueden presentarse varias situaciones







<b>Polimerización en cadena (Adición)</b>	<b>Polimerización en etapas (Condensación)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Solo el monómero y las especies propagantes pueden reaccionar entre si.</li> <li>La reacción tiene un mínimo de dos procesos cinéticos</li> <li>La concentración del monómero disminuye gradualmente durante la reacción.</li> <li>La velocidad de reacción aumenta con el tiempo hasta alcanzar un máximo, en el que permanece.</li> <li>Polímeros de cadenas largas se forman desde el inicio de la reacción, y no se alteran con el tiempo.</li> <li>La composición química porcentual del polímero es igual que la del monómero que lo origina.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cualesquiera de las especies moleculares presentes en el sistema pueden reaccionar entre si.</li> <li>La polimerización solo tiene un proceso cinético.</li> <li>El monómero se consume totalmente ya al comienzo de la reacción, restando menos del 1 % al final.</li> <li>La velocidad de reacción es máxima en el comienzo y disminuye con el tiempo.</li> <li>Largo tiempo de reacción es esencial para obtener cadenas largas de polímero, las cuales se alargan durante la reacción.</li> <li>La composición química porcentual del polímero es diferente de la del monómero que lo origina.</li> </ul>

## COPOLIMERIZACIÓN

Polimerización simultánea de 2 o más monómeros que están unidos a la misma cadena polimérica. Los copolímeros se pueden obtener por reacciones escalonadas o por polimerización en cadena de radicales.

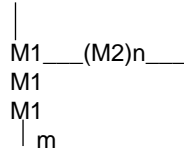
Los copolímeros pueden ser:

**Alternantes:** cuando hay ordenación regular de M1 y M2 en la cadena, es decir, (M1M2)<sub>n</sub>

**Aleatorios:** si las secuencias de M1 y M2 se ordenan de forma arbitraria, es decir, M1M1M2M1M2M2....

**De bloque:** si se encuentran secuencias largas con la misma unidad de repetición en la cadena, es decir (M1)<sub>n</sub>(M2)<sub>n</sub>

**De injerto:** si las extensiones de cadena con el segundo monómero son ramificaciones, es decir,



## COPOLIMERIZACION

Si se procede a la polimerización de 2 o más monómeros diferentes el nuevo polímero tiene propiedades totalmente diferente a si los monómeros hubieran sido polimerizados por separado.

- 1.- El estireno cuando se polimeriza solo es un buen aislante eléctrico.
- 2.- Cuando se lo polimeriza con un 30% de butadieno adquiere dureza
- 3.- Cuando se lo polimeriza con 20-30% de acrilonitrilo se incrementa su resistencia a los golpes.
- 4.- Cuando se lo polimeriza con anhídrido maleico, después de la hidrólisis produce un material que es soluble en agua y se lo utiliza como agente dispersante y pegamento.
- 5.- Cuando el butadieno se incrementa a una proporción del 75% se produce un elastómero que constituye el principal sustituto del caucho (SBR).

Supongamos la polimerización vinílica por medio de radicales libres de dos monómeros M1 y M2.

¿Qué factores determinan como se unen estos monómeros?



### 1.- Concentración relativa de los dos monómeros.

El monómero que se encuentre en mayor concentración tendrá mayor oportunidad de incorporarse a la cadena.

Si la concentración de M1 > M2 el polímero resultante será



### 2.- La reactividad relativa de los monómero hacia la adición de radicales libres.

El monómero más reactivo se incorporará al polímero en mayor proporción. El radical libre mas estable es el que más rápido se forma

Si la estabilidad del radical M2 > M1



Los radicales libres del butadieno son 1,4 veces más reactivo que los radicales libres del estireno. De hecho, si la concentración de ambos es igual; en el polímero predominará el butadieno.

Los cocientes de reactividad pueden determinarse analizando el cambio de composición de la mezcla de reactivos durante las primeras fases de polimerización.

Las T por debajo de Tc (temp de disolucion crítica) y la polaridad del svte tienen poca influencia en la copolimerización de radicales libres. Sin embargo, los efectos estéricos pueden ser importantes.

La capacidad del estireno para polimerizar es muy grande y puede originar muy diversos polímeros con propiedades totalmente diferentes.

Si polimeriza con pequeñas cantidades de divinil benceno se obtiene un polímero entrecruzado que sulfonado puede obtenerse una resina intercambiadora de iones particularmente útil en el ablandamiento del agua.

El número de cadenas en crecimiento permanece aproximadamente constante a lo largo de la duración de la mayoría de las copolimerizaciones.

Se acostumbra compensar la diferencia de cocientes de reactividad añadiendo monómeros de manera continua a la mezcla para producir así copolímeros de composición uniforme.

### **COPOLÍMEROS DE BLOQUE**

No se presentan en la naturaleza pero se han sintetizado usando técnicas de polimerización conocidas. Los que constan de secuencias de monómeros largas se producen accidentalmente cuando se muele el caucho de la hevea con otros polímeros o cuando se funden mezclas de poliésteres distintos.

Los macrorradicales estables que se obtienen en una polimerización en solución heterogénea o los que se forman en soluciones homogéneas viscosas, pueden ser usados para producir una amplia variedad de copolímeros en bloque. Estos sistemas no deberían contener oxígeno y el monómero de vinilo nuevo debe ser capaz de difundirse entre el macrorradical.

Se pueden formar copolímeros de bloque por adición de un segundo monómero después de haber gastado todos los radicales primarios.

### **COPOLÍMEROS DE INJERTO**

Dado que la mayor diferencia entre los copolímeros de injerto y los de bloque es la posición de la extensión de la cadena, lo anterior sirve para copolímeros de injerto.

Las extensiones de cadena en los copolímeros de injerto se hallan en puntos de ramificación a lo largo de la cadena. Los polímeros ramificados son polímeros homoinjertados.

Éstos se pueden obtener haciendo reaccionar compuestos de vinilo con polímeros insaturados en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.

También se han obtenido mediante irradiación con luz visible en presencia de un fotosintetizador o con radiación de ionización y un monómero de vinilo

**IPN:** (interpenetrated networks) combinaciones de polímeros que se hayan unidos entre sí a través de fuerzas secundarias, se les denomina copolímeros físicos o redes interpenetradas.

Las mezclas compatibles se presentan como una sola fase, mientras que las mezclas incompatibles se dan en dos fases. Se han utilizado agentes compatibilizadores y otros aditivos para ayudar a la formación de mezclas.

La tenacidad del poliestireno de alto impacto (HIP) depende de la dispersión de moléculas de elastómero flexible en una matriz de PS rígido.

Así el HIP es una mezcla difásica en la que se forma un copolímero de injerto en la interfase entre la matriz de PS y las partículas de elastómero BR o SBR dispersadas.



Las **IPN** han sido descritas por Sperling como una combinación estrecha de dos polímeros, ambos en forma de retícula, en la que por lo menos uno de los polímeros se sintetiza o reticula en presencia inmediata del otro.

Las mezclas son combinaciones de cadenas de polímeros distintos a nivel molecular, mientras que los composites pueden considerarse mezclas a nivel macroscópico. Los composites constan de una fase continua y una discontinua.

Los materiales reforzados con fibras son el principal tipo de materiales compuestos comerciales (ej contrachapados: laminados de madera pegados con resina)

Las redes de interpenetración simultánea (**SIN**) son productos en los que la conexión de los dos tipos de materiales se produce simultáneamente

Una aleación de polímeros es una mezcla física de dos o más polímeros en fusión. A pesar de que se produzca una reticulación no se les considera copolímeros.