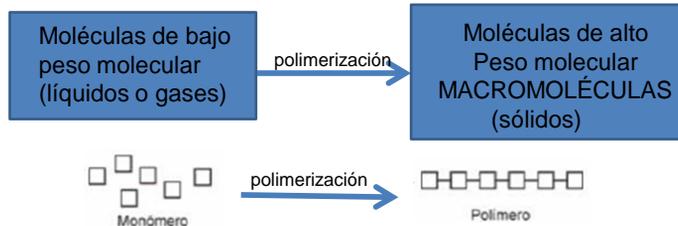


- **MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN**

### 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

La funcionalidad está relacionada con el número de grupos funcionales presentes en la molécula.

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

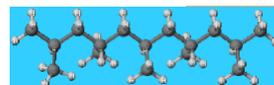
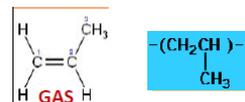
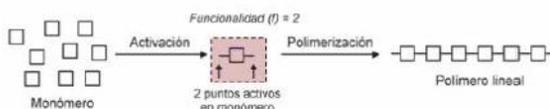
Cuando la funcionalidad del o de los monómeros que intervienen en una polimerización es de 2 se obtienen polímeros lineales, mientras que si alguno de ellos tiene una funcionalidad superior se obtienen polímeros ramificados o entrecruzados.

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 escalonada** y **polimerización en cadena**.

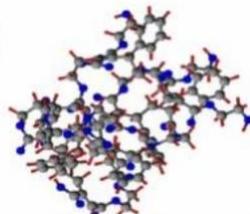
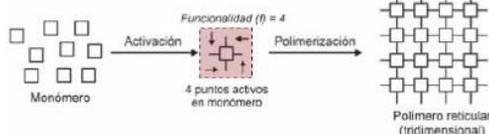
### PERMITE OBTENER ESTRUCTURAS POLIMÉRICAS DE TIPO LINEAL O RETICULAR:

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



Polipropileno (PP)

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



POLIÉSTER INSATURADO (UP)

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

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

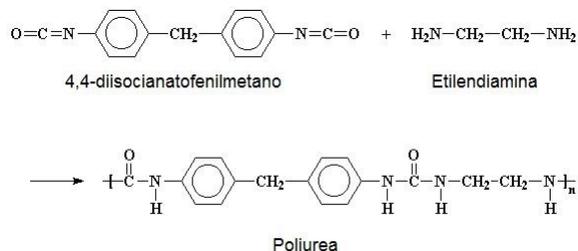
Los reactivos se consumen sin que se formen cadenas largas a lo largo del sistema hasta que la reacción progrese hacia una reacción total de las cadenas entre sí. El M del sistema aumenta lentamente y de manera escalonada.

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.



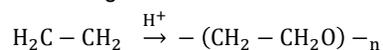
2. La condensación de Diels-Alder de un bisdieno y la benzoquinona forma claramente un polímero de adición que sólo tiene átomos de C en el esqueleto de la cadena y sin que se produzcan productos secundarios, pero a pesar de esto el polímero se forma en un proceso de cinética escalonada.

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.

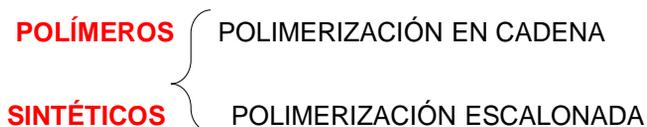


7. Otros polímeros de condensación típicos sintetizados interfacialmente, como los poliuretanos, poliésteres, poliamidas y poliureas, se forman normalmente a nivel microscópico por crecimiento de cadena debido a los límites de migración del comonomero y la naturaleza muy reactiva de los reactivos empleados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

Hay dos mecanismos generales de polimerización:



### POLIMERIZACIÓN EN CADENA

En las **polimerizaciones en cadena**, todos los átomos de monómero se convierten en partes del polímero; es decir, la fórmula de la unidad estructural es la misma que la del monómero, exceptuando los dobles enlaces que han desaparecido.

En tales polímeros no aparecen grupos funcionales en las cadenas, sino que están formados por la sucesión de átomos de C, aunque ciertos grupos funcionales pueden estar presentes como sustituyentes laterales.

### POLIMERIZACIÓN EN CADENA

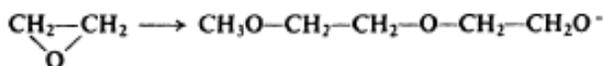
Al desarrollarse el polímero a partir de un centro activo, se obtienen polímeros de M elevado. La concentración del monómero disminuye de forma constante a lo largo de la reacción. **Los primeros productos obtenidos son ya polímeros de alto M.**

La reacción transcurre a través de un mecanismo caracterizado por la coexistencia entre cadenas de alto M y monómeros que no han reaccionado.

Se desarrolla de manera rápida, y las especies precursoras continuarán la propagación de la reacción hasta el final.

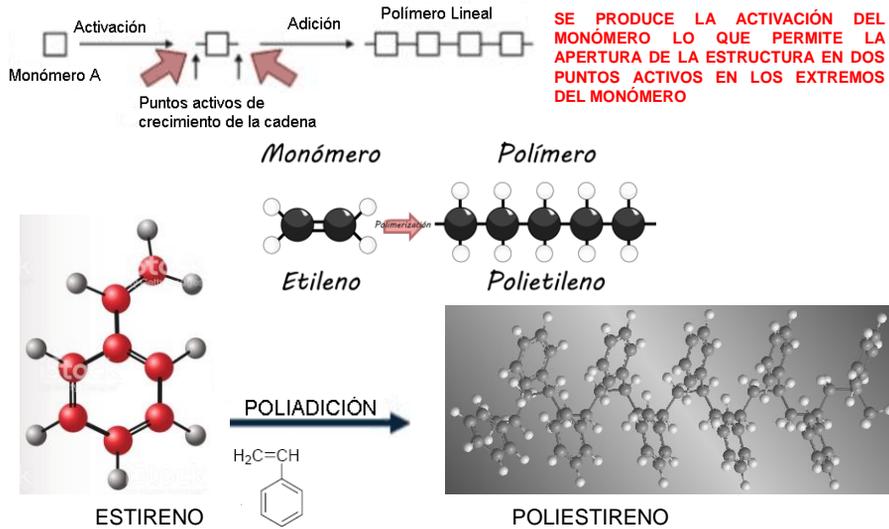
Un iniciador reacciona con una molécula del monómero para dar un producto intermedio que vuelve a reaccionar sucesivamente con moléculas del monómero para dar nuevos productos intermedios, por lo que cada reacción individual depende de la anterior.

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



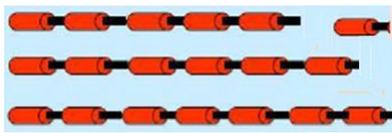
Formación de cadenas a través de la adición de monómeros activados. Da lugar a polímeros lineales.

### GENERALMENTE, NO GENERA SUBPRODUCTOS



### POLIMERIZACIONES POR CRECIMIENTO DE CADENA

LAS CADENAS CRECEN (NO SE UNEN)



NO SE GENERAN SUBPRODUCTOS

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.

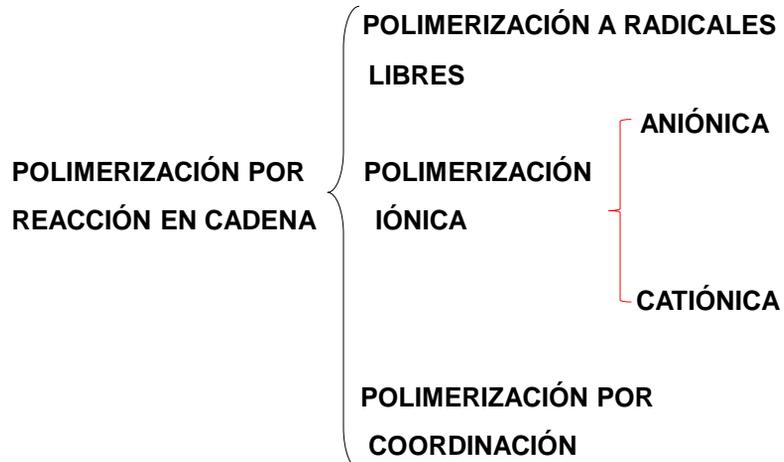
Las especies reactivas pueden ser radicales, cationes o aniones.

La ruptura, 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.

Dependiendo del carácter electrófilo o nucleófilo 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 C=C Ejs: **PS**, el **PMMA**, el **poli(acetato de vinilo)** y el **PE ramificado**.

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

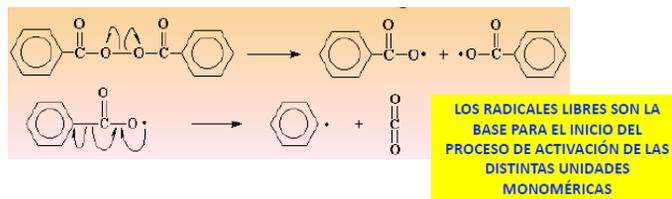
Los iniciadores de radicales libres se obtienen por separación **homolítica** de enlaces covalentes.

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, puede considerarse que transcurre en dos etapas: formación de algún radical libre (R•) y adición del radical libre a un monómero o prepolímero para formar una cadena radical.

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

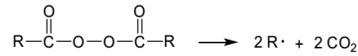
El iniciador más empleado es el **peróxido de benzoilo**, cuya reacción de descomposición térmica o de generación de radicales libres es la siguiente:



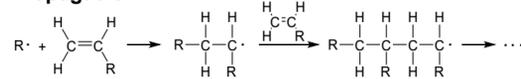
A partir de aquí podrá continuar la propagación y el crecimiento de las cadenas mediante reacciones radicalarias.

El C=C de un monómero vinílico como el etileno, tiene un par electrónico susceptible de ser fácilmente atacado por un radical libre.

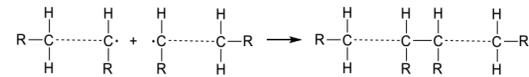
**Iniciación** (a partir de, por ejemplo, un peróxido):



**Propagación:**



**Terminación** (por acoplamiento, por ejemplo):



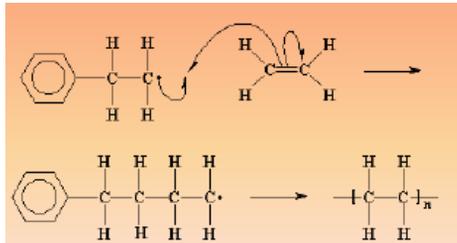
La velocidad de iniciación que es la etapa que controla la velocidad del proceso se halla relacionada con el rendimiento del proceso de obtención de dos radicales a partir de cada molécula del iniciador.

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.

Polimerización vinílica		
Monómero	R	Polímero
Etileno	H	Poli(etileno) (PE)
Estireno	Ph	Poli(estireno) (PS)
Cloruro de vinilo	Cl	Poli(cloruro de vinilo) (PVC)
Propileno	CH <sub>3</sub>	Poli(propileno) (PP)
Acrilonitrilo	CN	Poli(acrilonitrilo)
Acetato de vinilo	OCOCH <sub>3</sub>	Acetato de polivinilo

Puesto que seguimos regenerando el radical, podemos continuar con el agregado de más y más moléculas de monómero 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**

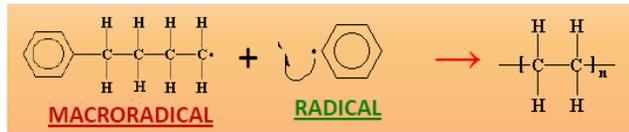
La secuencia habitual en la reacción de propagación con radicales libres es la de cabeza a cola. Los grupos funcionales de los monómeros de vinilo son mejores estabilizadores que el átomo de H que se hallaría como grupo terminal del macrorradical en una disposición de cabeza a cabeza.

**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:

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**.

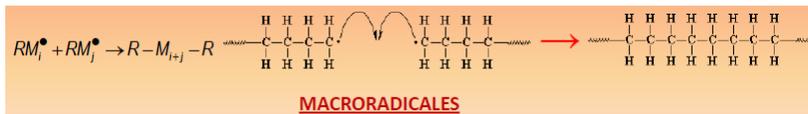


B- Se encuentren dos cadenas en crecimiento.

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**.

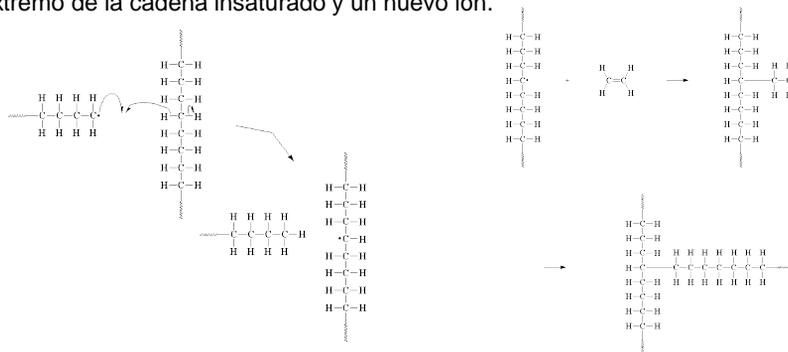
Dada la repulsión entre especies con la misma carga eléctrica, la terminación por acoplamiento se produce en raras ocasiones.

**SE FORMAN MACROMOLÉCULAS DE MAYOR PESO MOLECULAR**



C- Por transferencia de cadena al polímero o desproporción:

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.



## CONCLUSIONES

- ✓ La velocidad de propagación es  $\alpha$  a la conc de monómero y  $\sqrt{\phantom{x}}$  de la conc del iniciador.
- ✓ La velocidad de terminación es  $\alpha$  a la conc del iniciador.
- ✓ **El M es  $\alpha$  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°  $\uparrow$  la conc de radicales libres y por tanto la vel de las reacciones, pero  $\downarrow$  el M
- ✓ Si la T° excede un valor límite (Tc), el polímero se descompone sin que se produzca reacción de propagación a temp por encima de Tc.

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.

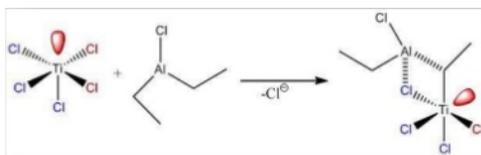
## POLIMERIZACIÓN POR COORDINACIÓN

### 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.

#### 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.



El Ti es un metal de transición con 6 orbitales vacíos

Los catalizadores de Ziegler y Natta consisten en una sal de un metal de transición de los grupos 4 a 8 y un compuesto organometálico de los grupos 1 a 3.

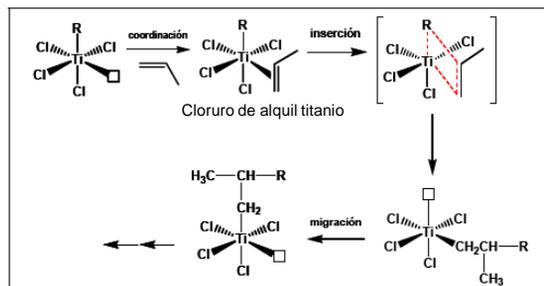
Para llenar el orbital vacío del Ti se usa el cocatalizador, el cual donará uno de sus grupos etil al Ti.

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

La presencia del  $\text{TiCl}_4$ , junto con el  $\text{AlCl}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  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 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.
- Luego 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 bimetalicos.

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 estereoespecíficas, siendo por tanto el centro catalítico el que ejerce el control estereoespecífico de la polimerización.

Los catalizadores Ziegler-Natta heterogéneos únicamente polimerizan  $\alpha$ -olefinas isoespecíficamente, 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 estereoespecificidad.

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.

## POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN/ METALOCENOS

Los **metallocenos** son iones metálicos con carga positiva, entre medio de dos aniones ciclopentadienilo, con carga negativa.

Un anión ciclopentadienilo 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.

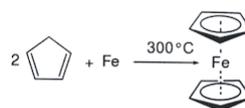


Estos dos hidrógenos son ácidos, es decir, pueden desprenderse con facilidad. Cuando uno de ellos se va, abandona los electrones del enlace.

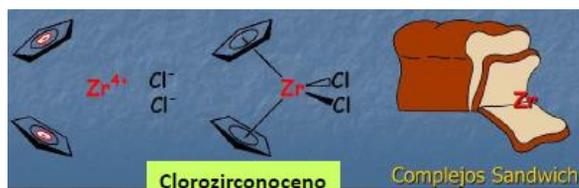
De modo que el carbono que queda, tiene un par electrónico extra

Además el ciclopentadieno tiene dos enlaces dobles en la molécula y cada uno de ellos tiene  $2e^-$ , de modo que en total suman cuatro. Si se le suman esos  $2e^-$  de más sobre el carbono que perdió un hidrógeno tendremos seis. Esto es importante, ya que un anillo con  $6e^-$ , 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 Zr IV. El Zr se unirá a dos  $Cl^-$ , para dar un compuesto neutro.



Características generales de los catalizadores metallocenos

Pueden polimerizar casi cualquier monómero. Producen polímeros extremadamente uniformes con tacticidades muy específicas y de elevados pesos moleculares

### POLIMERIZACIÓN IÓNICA

Pueden ser aniones o cationes dependiendo del tipo de iniciador empleado. Puede darse en cualquier monómero que pueda formar un intermediario iónico. En las polimerizaciones iónicas pueden producirse reordenaciones o transposiciones.

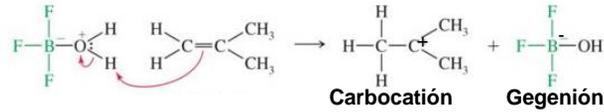
**Polimerización Catiónica** es iniciada por un ácido de Lewis ( $H_2SO_4$ ,  $AlCl_3$  o  $BF_3$ ) y una pequeña cantidad de una base de Lewis que posea  $H^+$  ( $H_2O$ ). La base de Lewis se coordina con el ácido de Lewis electrófilo, siendo el  $H^+$  el iniciador de la reacción real.



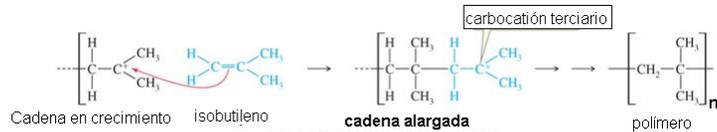
Ácido de Lewis + Base de Lewis  $\rightleftharpoons$  complejo de catalizador-cocatalizador

Puesto que la Eact para la polimerización iónica es pequeña estas reacciones pueden suceder a temp bajas

Etapa de iniciación



Etapa de propagación



Tanto la iniciación como la propagación dependen de la estabilidad de los carbocationes. La vel de iniciación es  $\alpha$  a la [monómero] y la [complejo catalizador-cocatalizador]. A las cadenas no terminadas se les llama polímeros vivos.

La propagación tiene lugar en una configuración cabeza a cola como resultado de la adición de un carbocación a otra molécula del monómero.

Los carbocationes y los macrocarbocationes, se repelen entre sí, por lo que, la terminación de las cadenas no puede llevarse a cabo **por combinación**, sino que normalmente es el resultado de reacciones con impurezas.

Para producir los pasos finalizadores de las cadenas hay que agregar algún compuesto que reaccione con los terminales iónicos. Este proceso se llama matar los polímeros.

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

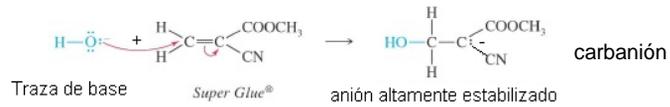
La terminación puede producirse por transferencia de cadena, en la que se transfiere un  $H^+$  a una molécula del monómero dejando un catión que puede servir como iniciador

## Polimerización aniónica

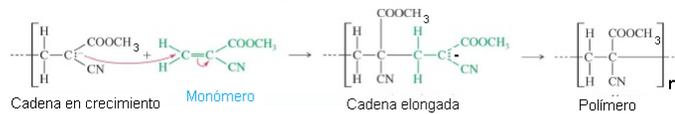
Los monómeros vinilos con grupos electrófilos se polimerizan mas fácilmente con iniciadores iónicos. Requiere como iniciadores grupos fuertemente electroatrayentes en el alqueno tales como CN, NO<sub>2</sub> o CO

Las especies de propagación en la polimerización aniónica son carbaniones

### Etapa de Iniciación



### Etapa de Propagación



El carbanión intermedio se estabiliza gracias a los grupos atrayentes de e- en el átomo de C que tiene la carga negativa. La propagación de la cadena se produce a medida que el anión ataca a una segunda molécula de alqueno para dar un dímero.

La velocidad de propagación y el peso molecular del polímero varían en proporción inversa a la [iniciador]. El sitio de propagación puede quedar activo hasta que se consuma el monómero

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

La cadena puede terminar con una reacción de transferencia con el svte.

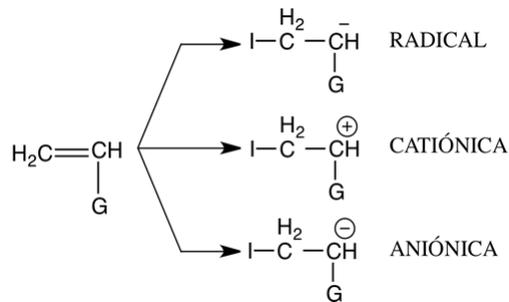
Esta polimerización no solo esta reservada a monómeros vinílicos sino también a otros como el óxido de etileno obteniéndose uno de los pocos polímeros solubles en agua. Se lo utiliza como surfactante, espesante o para encolar.

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<sup>o</sup>, la isotáctica de svtes no polares.

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

## POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN



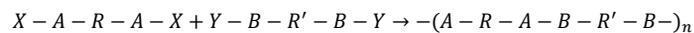
## POLIMERIZACIÓN ESCALONADA

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

En estos polímeros los grupos funcionales generalmente forman parte del esqueleto de la cadena.

El mecanismo de la reacción por etapas consiste en la reacción sucesiva de dos monómeros que tienen funciones complementarias o un monómero con dos funciones complementarias.

Los polímeros resultantes se caracterizan por tener M inferiores a los obtenidos mediante mecanismos en cadena



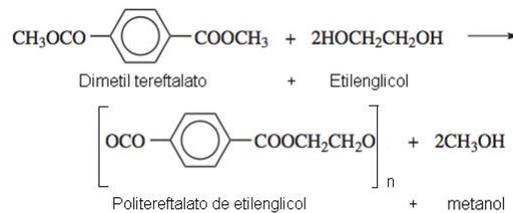
Donde A-X podrían ser:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NOH}$

Y-B podrían ser:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COCl}$ ,  $-\text{PORCl}$ ,  $-\text{SO}_2\text{Cl}$

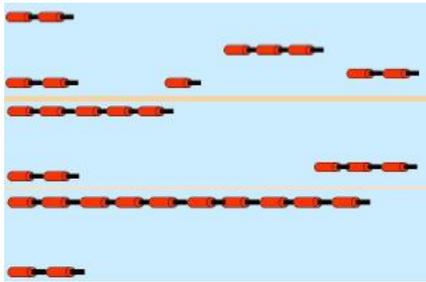
## POLIMERIZACIÓN POR CONDENSACIÓN

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. En algunos casos es posible la formación de una estructura de condensación a partir de un solo componente (autocondensación), como es el caso de la poliamida 6

La reacción química tiene lugar con el desprendimiento de algún tipo de molécula básica como puede ser:  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3OH$ ,



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 sólo de **impurezas**, sino también a **ciclización** de la cadena propagante o del monómero, lo que puede disminuir significativamente la pureza del polímero resultante.

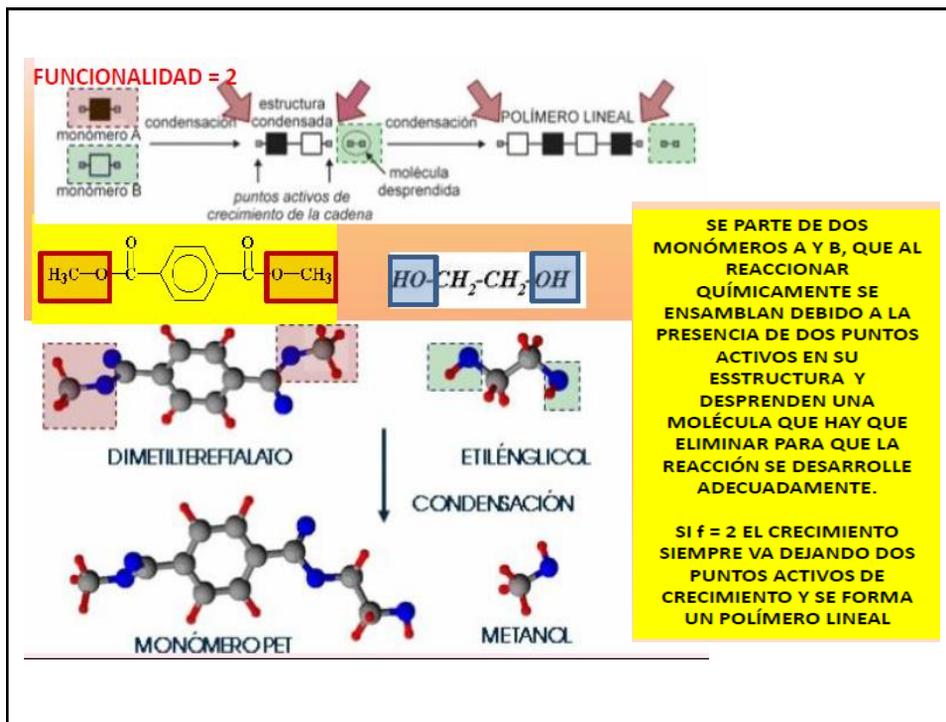
Las unidades del monómero tienen grupos funcionales que pueden reaccionar entre sí y el **crecimiento es a saltos** en lugar de unidad a unidad. Consta de una serie de reacciones que esencialmente son independientes entre sí.

## POLIMERIZACIÓN ESCALONADA

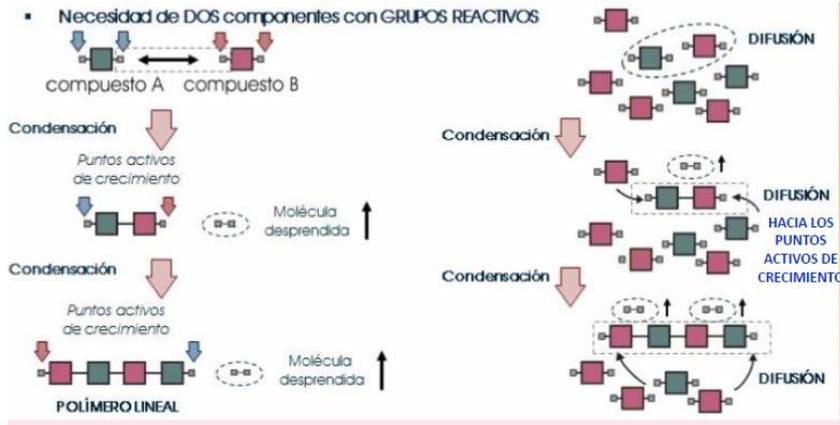
Los reactivos se consumen sin que se formen cadenas largas a lo largo del sistema hasta que la reacción progresa hacia una reacción total de las cadenas entre sí. **El monómero desaparece en las etapas iniciales**, los altos grados de polimerización sólo se forman al final y la concentración de grupos reaccionantes desaparece progresivamente.

Las reacciones son a menudo reversibles, dificultándose la conversión total. Las cadenas en crecimiento pueden reaccionar entre sí para formar cadenas aún más largas. Esto es aplicable a cadenas de todos los tamaños. 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.

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



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



Dado que la terminación de la reacción o la adición de un exceso estequiométrico de un reactivo no son soluciones económicas, la práctica comercial consiste en añadir una cantidad calculada de un reactivo monofuncional.

### Polimerización en cadena

- Sólo el monómero y las especies propagantes pueden reaccionar entre si
- La reacción tiene un mínimo de procesos cinéticos
- La concentración del monómero disminuye gradualmente durante la reacción
- La velocidad de reacción aumenta con el tiempo hasta alcanzar un máximo, en el que permanece
- Polímeros de cadenas largas se forman desde el inicio de la reacción, y no se alteran con el tiempo
- La composición química porcentual del polímero es igual que la del monómero que lo origina

### Polimerización en etapas

- Cualesquiera de las especies moleculares presentes en el sistema pueden reaccionar entre si
- La polimerización sólo tiene un proceso cinético
- El monómero se consume totalmente y al comienzo de la reacción, restando menos del 1% al final
- La velocidad de reacción es máxima en el comienzo y disminuye con el tiempo
- Largo tiempo de reacción es esencial para obtener cadenas largas de polímero, las cuales se alargan durante la reacción
- La composición química porcentual del polímero es diferente de la del monómero que lo origina

## 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.

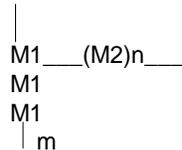
Los copolímeros pueden ser:

**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,



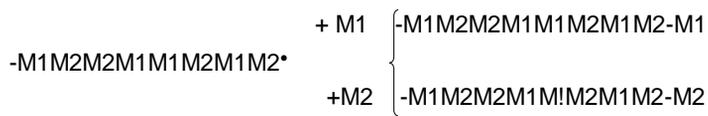
## COPOLIMERIZACION

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.

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 disolución 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 produjeron accidentalmente cuando se molió el caucho de la hevea con otros polímeros o cuando se fundió mezclas de distintos poliésteres.

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**

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) 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. Se hayan unidos entre sí a través de fuerzas secundarias, se les denomina copolímeros físicos.

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

Así el HIPS 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 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. 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.

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.