

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Química Orgánica

1er. Cuatrimestre 1979

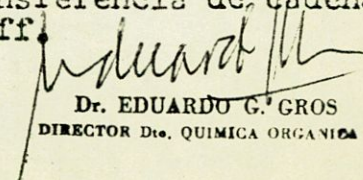
QUIMICA ORGANICA A-1

"Química de los Polímeros Sintéticos"

Programa Analítico

PROFESORES: Dr. Jorge F. Sproviero  
Dr. Carlos A. Mudry

- 1) Introducción histórica y definiciones generales: unidad estructural; unidad repetitiva; homopolímeros lineales y ramificados; copolímeros; clases de copolímeros; concepto de funcionalidad. Criterios de clasificación de los polímeros: relación estructural entre el monómero y la unidad repetitiva, y mecanismo de crecimiento. Polímeros de condensación y de adición. Polímeros de crecimiento en cadena y de crecimiento por pasos. Comparación de los polímeros de condensación y de adición: relaciones entre las diferentes clasificaciones de los polímeros en función del peso molecular. Ejemplos de cada caso. Resumen sinóptico de las principales diferencias entre polímeros de adición y de condensación.
- 2) Polimerización por condensación. Tamaño molecular y reactividad química: concepto de reactividad intrínseca de los grupos funcionales. Cinética de la polimerización por pasos. Policondensación auto-catalizada: ecuación de Carothers. Policondensación con catálisis por un agente externo: cinética de segundo orden. Competencia entre la polimerización y la formación de anillos. Los pesos moleculares en los polímeros de condensación: Grado de conversión y peso molecular: la ecuación de Carothers y la no-equivalencia de los grupos funcionales o la presencia de impurezas. La distribución de los pesos moleculares en los polímeros de condensación: relación entre los pesos moleculares promedio. Polímeros de condensación ramificados. Extensión de la ecuación de Carothers. El punto de gelificación: tratamiento de Carothers y de Flory.
- 3) Polimerización por crecimiento en cadena. Generalidades: etapas del crecimiento de la cadena, tipos de iniciación, monómeros aptos para la poliadición. Polimerización radical de monómeros olefínicos. Reacciones de formación de radicales: descomposición homolítica de enlaces covalentes y transferencia electrónica. Inhibidores y retardadores. Cinética de la polimerización radical: la hipótesis del estado estacionario. La etapa de iniciación: eficiencia del iniciador; iniciación térmica. La etapa de propagación: velocidad de propagación y estabilidad de monómeros y radicales; temperatura de equilibrio o de techo; adiciones cabeza-cola y cabeza-cabeza. La transferencia de cadena. La etapa de terminación: el efecto Trommsdorff.

  
Dr. EDUARDO G. GROS  
DIRECTOR Dpto. QUIMICA ORGANICA



- 4) Copolimerización. La ecuación de copolimerización para dos componentes. Análisis de las relaciones de reactividad: copolímeros alternantes, azeotrópicos, al azar. Aplicación de la ecuación de polimerización: efecto de la penúltima unidad. La reactividad de monómeros y radicales en las copolimerizaciones en función de su estructura. Influencia de los factores polares. El esquema Q-e: la correlación de relaciones de reactividad de Alfrey-Price.
- 5) Polimerización iónica. Polimerización catiónica: formación de iones carbonio. Mecanismo de la polimerización catiónica. Iniciación de la polimerización catiónica en monómeros vinílicos. Reacciones de propagación en la polimerización catiónica: el reordenamiento de los grupos terminales. Reacciones de ruptura de cadena: retro-indentación. Polimerización aniónica. Introducción. Reacciones de iniciación: alquinos metálicos, metales alcalinos, ruptura de éteres, otros. La propagación aniónica: efecto del par iónico. Reacciones de terminación: funcionalización de los grupos terminales. Copolimerización aniónica. Obtención de copolímeros de bloque configuracionales, estrellados, injertados.
- 6) La isomería en las macromoléculas. Isomería estructural, de secuencia, configuracional. Análisis de monómeros vinílicos mono y disustituídos, diolefinas conjugadas, 1,2-epóxidos. Polímeros isotácticos y sindiotácticos. Polimerizaciones estereoregulares. La estereoregularidad y las propiedades de los polímeros. La conformación de las macromoléculas. La espiral estadística. Las restricciones por ángulos de valencia y rotación restringida. Parámetros conformacionales en polímeros ramificados.
- 7) Polimerización mediante compuestos organo-metálicos. Polimerización mediante catalizadores tipo Ziegler-Natta. Generalidades. Compuestos organometálicos. Haluros de los metales de transición. Reacciones entre los componentes del catalizador. Mecanismo cinético de la polimerización. Efecto del compuesto del metal de transición. El mecanismo de iniciación y propagación. El metal de transición y la estereoregularidad. Origen de la estereoregularidad: modelos de Natta y de Gossee. Polimerizaciones mediante catalizadores de cobalto y tipo alilo.
- 8) Sistemas físicos empleados en la obtención de polímeros. Polimerización en bloque: ensayos experimentales, polimerización industrial del estireno, polimerización en molde. Polimerización en suspensión. Ventajas del procedimiento. La fase acuosa y los agentes de suspensión. La fase monomérica. Condiciones de la polimerización. Suspensiones estables. Polimerización en solución. Reactividad del solvente. La transferencia de cadena. Polimerización con precipitación. Polimerización en emulsión. Introducción. Características generales. Emulsionantes, estabilizadores, iniciadores, agentes de transferencia de cadena, aditivos varios. Esquema cualitativo de la polimerización.
- 9) El fraccionamiento de los polímeros. La solubilidad de los polímeros: parámetros de solubilidad, los solventes más apropiados. Principios del fraccionamiento en base a la solubilidad: distribución de Brønsted-Schulz, análisis de los gráficos de distribución. Técnicas de fraccionamiento: clasificación general de los métodos, precipitación fraccionada, solubilización fraccionada, misceláneos. Análisis mediante gradiente de elución; técnica de Baker y Williams, operación de la columna, aislamiento de las fracciones, expresión de los

*Eduardo G. Gros*  
 Dr. EDUARDO G. GROS  
 DIRECTOR DE QUÍMICA ORGANICA

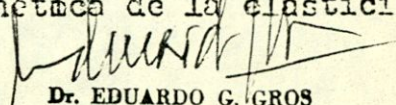


resultados.

Titulación turbidimétrica: principios, aparatos, técnica.

Construcción de las curvas de distribución: caracterización de las fracciones, método de Mark-Raff, corrección por solapamiento.

- 10) La determinación del peso molecular de los polímeros. Determinación de pesos moleculares promedio. El grado de dispersión de los pesos moleculares.  
Determinación de pesos moleculares promedio numérico. Análisis de grupos terminales. Pesos moleculares y propiedades coligativas. Osmometría. La relación entre la presión osmótica y la concentración. Modelos de Flory-Huggins y Flory-Krigbaum. Osmómetros: Fuoss-Mead, Zimm-Myerson, membranas. La extrapolación a dilución infinita. Determinación de pesos moleculares promedio en peso. Medias de dispersión de la luz. Tratamiento teórico de Rayleigh. Dispersión en soluciones de polímeros. Método de Zimm. Equipos.  
Ultracentrifugación. Descripción del equipo. Medidas de equilibrio de sedimentación. Medidas de velocidad de sedimentación.  
Viscosimetría. Introducción. Definiciones. Principios teóricos. El tubo capilar. Viscosímetros; Cannon-Penske, Ubbelohde, Couette.  
Evaluación de los resultados.
- 11) La caracterización de los polímeros. Determinación de las características físicas y elucidación de la estructura molecular.  
Características físicas. La transición vítrea: su relación con la estructura. Transiciones vítreas en copolímeros y sistemas plastificados. Morfología de los polímeros: cristalitas y micelas.  
Propiedades mecánicas de los polímeros. Definiciones: módulo de Young, rigidez, cociente de Poisson. Materiales viscoelásticos. Curvas de tensión-estiramiento: utilidad, limitaciones, tipos de curvas.  
La estructura molecular. Análisis químico: análisis elemental, de grupos funcionales, de grupos terminales; ensayos de coloración; de combustión, de solubilidad. Métodos instrumentales. Técnicas de degradación térmica: pirólisis, análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial, cromatografía gaseosa de pirólizados. Resonancia magnética nuclear de alta resolución: fundamentos y aplicación al poli-metacrilato de metilo. Espectroscopía infrarroja.
- 12) Resinas sintéticas. Resinas alquídicas: teoría de la poliesterificación, métodos de preparación, técnicas de obtención.  
Resinas epoxi: síntesis, auto-condensación, reacción con aminas.  
Resinas fenólicas: materias primas, obtención del polímero, producción industrial, propiedades y aplicaciones.  
Resinas de melamina- y urea-formaldehído. Siliconas. Resinas de intercambio iónico.
- 13) Poliésteres. Obtención y propiedades del etilenglicol, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo. Obtención del polímero. Propiedades térmicas. Hilado. Propiedades de las fibras. Teñido. Análisis y control. Poliésteres no saturados. Secado. Poliésteres reforzados. Empleos de poliésteres.
- 14) Elastómeros. Obtención y propiedades de estireno y butadieno. Caucho SBR. Polimerización en caliente y en frío. Polimerización iónica. Vulcanización. Empleos. Elasticidad. Teoría cinética de la elasticidad. Elasticidad y flujo.

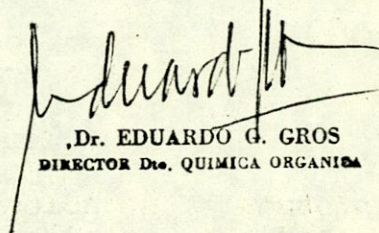
  
Dr. EDUARDO G. GROS  
DIRECTOR DE QUÍMICA ORGÁNICA



- 15) Poliamidas. Nomenclatura. Mecanismos de polimerización. Reactividad de lactonas. Acido adípico, hexametildiamina, caprolactama: obtención y propiedades. Tipos de polimerización. Obtención de Nylon 6 y 66. Procesamiento de fibras. Definiciones. Propiedades mecánicas. Hilado. Orientación. Terminación. Teñido. Relación entre propiedades químicas y textiles. Propiedades del nylon. Empleos. Producción.
- 16) Poliuretanos. Materias primas. Reacciones de los isocianatos. Formación de los polímeros. Espumas. Elastómeros. Recubrimientos.
- 17) Polietileno. Etileno: obtención y propiedades. Clasificación de los polietilenos. Mecanismo de polimerización. Polimerización a alta y baja presión. Propiedades mecánicas, químicas y eléctricas de los polietilenos. Relación entre estructura y propiedades físicas. Análisis de polietilenos. Procesamiento de plásticos. Termoplásticos. Termorígidos. Cargas y aditivos. Empleos del polietileno.

#### BIBLIOGRAFIA

- F.W. Billmeyer, "Textbook of polymer science" (1962)
- P.J. Flory, "Principles of polymer chemistry" (1969)
- G. Odian, "Principles of polymerization" (1970)
- R.W. Lenz, "Organic chemistry of synthetic high polymers" (1967)
- Ed. A.D. Jenkins y A. Ledwith, "Reactivity, mechanism and structure in polymer-chemistry", (1974)
- Ed. H.F. Mark, "Encyclopedia of polymer science and technology" (1967)

  
Dr. EDUARDO G. GROS  
DIRECTOR Dto. QUIMICA ORGANICA

Aprobado por Resolución DT 096179