

9.0
5
1990

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

ASIGNATURA: QUÍMICA ORGÁNICA A (POLÍMEROS) PLAN: 1987-90

CARRERA: Ciencias Químicas
CATEDRATERS: Departamento
DURACIÓN: un semestre
HORAS DE CLASE: Teóricas, 4 hs.; Trabajos Prácticos, 10 hs.
CORRELATIVAS: Química Orgánica III; Química Analítica Cuantitativa
Código CODIGO: 1013
RESPONSABLES: Dr. Jorge F. Espinero y Dra. María N. Mazzini

PROGRAMA

1.- Introducción

Definiciones: Unidad estructural, homopolímeros, copolímeros, polímeros lineales, polímeros ramificados. Concepto de viscosidad. Ejemplos. Clasificaciones de los polímeros. Clasificación por comparación de la estructura del monómero y la unidad repetitiva. Definición de Carothers y su ampliación. Polímeros de condensación y polímeros de adición. Clasificación por mecanismo de crecimiento de la cadena molecular. Polimerización por crecimiento en cadena. Ejemplos. Relación entre ambos tipos de clasificaciones. El peso molecular en las macromoléculas. Polímeros bidispersos. Tipos de peso molecular es promedio. Fraccionamiento. Estructuras físicas de los polímeros. Comportamiento amorfo y comportamiento cristalino. Factores que afectan la cristalinidad. Transiciones térmicas. Temperatura de fusión, cristalinidad, temperatura de transición vítrea. Influencia de la estructura en ellas. Temperatura de transición vítrea en copolímeros y sistemas miscelables. Propiedades mecánicas. Elastómeros. Plásticos. Tensión, límite de tensión-estiramiento. Clasificación de Carothers.

2.- Polimerización por pasos

Reactividad intrínseca de los grupos funcionales. Ejemplos. Dirección de la polimerización por pasos. Polimerización catalizada. Dirección con catalisis externa. Competencia entre reacción y polimerización lineal. Control del peso molecular en la polimerización lineal. Polimerización AA-BB con exceso de BB y en presencia de B. Distribución de pesos moleculares en la polimerización lineal. Polimerización no lineal: ramificación, entrecruzamiento, punto de gelificación.

3.- Tipos de polimerización por pasos

Reacciones de adición-eliminación de carbonilo. Ácidos

Eduardo G. Gros
Dr. EDUARDO G. GROS
DIRECTOR Dpto. QUÍMICA ORGÁNICA

aprobado por Resolución
CO 1061/90

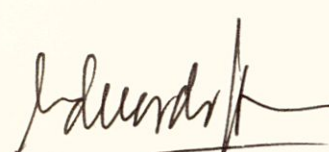
carbocíclicos y derivados. Poliésteres lineales. Politerftalato de bencilo. Policarbonatos. Catalizadores de poliesterificación. Relación entre estructura y propiedades de poliésteres lineales. Poliésteres entrecruzados saturados y no saturados: resinas alquídicas. Poliésteres de anhídrido maleico. Poliéster reforzado. Poliamidas. Nylon 66. Nylon 7 y Nylon 11. Polímeros derivados de las parafinas: poliamidas, polibenzimidazoles, politriazoles, etc. Aldehídos. Condensación de dialdehídos con diaminas. Reacciones de adición-sustitución del carbonilo. Poliacetales. Polímeros de bencil-formol. Resoles y novolacs. Polímeros de urea-formol. Polímeros de melamina-formol. Reacciones de sustitución nucleofílica. Polí(catquilenpolisulfuros). Resinas epoxi. Polietéres. Reacciones de adición a enlaces múltiples. Poliuretanos. Polí(catquilenpolisulfuros). Polímeros organometálicos. Siliconas. Polímeros de Diels-Alder. Reacciones de acoplamiento de radicales. Unidades ariléter. Unidades acetilénicas. Unidades alenaquidénicas.

4. - Polimerización vinílica.

Introducción. Características de una reacción en cadena. Polimerización por crecimiento en cadena. Propiedades generales de las reacciones de polimerización. Consideraciones sobre polimerizabilidad de un monómero. Efecto de los sustituyentes. Ordenamiento de las unidades estructurales en los polímeros de adición. Evidencias experimentales. Esquema cinético de la polimerización en cadena en presencia de un iniciador. Ecuaciones. Dependencia de las velocidades iniciales de polimerización con respecto a la concentración del iniciador y del monómero. Iniciación. Tipos de reacciones de los radicales. Reacciones de propagación de los radicales libres. Disociación térmica de uniones covalentes. Disociación fotoquímica. Disociación fotolítica de los iniciadores. Fotosensibilizadores. Iniciación por radicales persistentes. Iniciación térmica pura. Iniciación por procesos de auto-reducción. Sistemas orgánicos e inorgánicos. Determinación de la eficiencia del iniciador. La transferencia de cadena. Aplicaciones. Agentes de transferencia. Importancia práctica.

5. - Polimerización iónica.

Comparación de las polimerizaciones radical e iónica. Polimerización catiónica de alquenos. Iniciación: ácidos protónicos. Efectos de Lewis. Otros catalizadores. Propagación y terminación. Efectos del medio de reacción (solvente, temperatura). Polimerización aniónica de alquenos. Iniciación por bases metálicas. Polimerización sin terminación. Polimerización iónica de compuestos carbonílicos. Polimerización iónica de monómeros diversos.


Dr. EDUARDO B. GROS
DIRECTOR DTO. QUÍMICA ORGÁNICA

3. - Copolimerización.

Introducción. Ecuación de Wall. Sistemas de propagación. Ecuación general de la copolimerización. Relaciones de reactividad del monómero. Significado de los valores de r. Alcances y limitaciones de la ecuación general de la copolimerización con distintos sistemas de iniciación y en distintos medios. Variación de los valores de r con el mecanismo de la reacción. La relación copolimerización del copolímero. Copolimerización ideal. El producto de las relaciones de reactividad en un par monomérico. Copolímeros alternantes. Copolimerización azeotrópica. Variación de la composición del polímero, método de Szwarc. Determinación de las relaciones de reactividad de monómeros, distintos métodos. Copolimerización en sistemas más complejos. Relación entre la estructura y la reactividad del monómero. Reactividades relativas. Efectos de resonancia. Orden de reactividades de monómeros. Constantes de velocidad para reacciones radical-monómero. Efectos de estabilización por resonancia de monómeros y radicales. Curvas de energía potencial. Aplicación a distintos pares de monómeros con sustituyentes estabilizantes. Sistemas mixtos estereoregular de vinilo. Efectos estéricos, monómeros 1,1- y 1,2-sustituidos. Ejemplos con monómeros vinílicos distintos. Alternancia. El fenómeno polo en las copolimerizaciones. Ecuación de Hammett. Los efectos de Hawley y Price, significado y alcance de los cambios de este sistema. Críticas. Aplicaciones prácticas. Ejemplos de los pares de r_1 y r_2 .

4. - Polimerización por medio de metales de transición.

Introducción. Las características de las copolimerizaciones. Los monómeros vinílicos mono y bivalentes. Las dienas conjugadas. Polímeros mesotácticos y isotácticos. Polimerizaciones estereoregulares. Las propiedades de los polímeros. La actividad de las macromoléculas. La central estadiónica. Las relaciones por enlaces de valencia y rotación restringida. Efectos estereoregulares en polímeros ramificados. Polimerización mediante complejos organometálicos. Polimerización mediante complejos de metales de transición. Generalidades. Complejos de metales de transición de los detalles de transición. Relaciones estereoregulares del catalizador. Mecanismo cinético de la polimerización. Efecto del tipo de metal de transición. El mecanismo de iniciación y propagación. El metal de transición y la estereoregularidad. Efecto de la estereoregularidad: modelos de copolimerización.

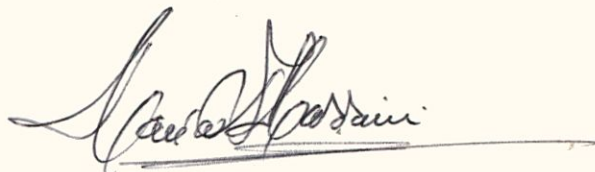
Relación entre la estructura y las propiedades de la copolimerización. El problema de la caracterización de un polímero. El peso molecular y las distribuciones del peso molecular. Métodos de análisis. Mn, Mw y Mz. Métodos para caracterizar el peso molecular. Cromatografía de exclusión. Métodos de análisis. Características de las columnas y rellenos.



Dr. EDUARDO G. GROS
DIRECTOR DQ. QUIMICA ORGANICA

BIBLIOGRAFIA

- H. H. Flory, "Principles in polymer chemistry" (1969).
- I. Ugi, "Principles in polymerization" (1970).
- G. V. Schulz, "Organic chemistry of synthetic high polymers" (1971).
- H. H. Billmeyer, "Textbook of polymer science" (1982).
- A. D. Jenkins y A. Ledwith, Eds., "Reactivity, mechanism and structure in polymer chemistry" (1974).
- A. D. Jenkins y J.P. Kennedy, "Macromolecular Chemistry", vols. 1 y 2 (1980 y 1982).
- P. H. Harris, "State of the Art Symposium-Polymer Chemistry", J. Chem. Ed., 58(11) 937-938 (1981).
- P. H. Plesch, "Polymer Chemistry" (1984).
- J. H. Nienig, "Chemical Microstructure of Polymer Chains" (1980).
- G. Walling, "Free radicals in solution" (1987).
- G. L. Bonnet, J.M. Tedden, J.C. Walton, "Radicals" (1979).
- Macromolecular Chemistry-Specialist Periodical Reports-Royal Chemical Society, Vol. 1 (1980), Vol. 2 (1982).



Dra. MARIA N. MAZZINI

DPTO. QUIMICA ORGANICA



Dr. EDUARDO G. GROS
DIRECTOR DPTO. QUIMICA ORGANICA