

QUIMICA ORGANICA A₁

QUIMICA DE LOS POLIMEROS SINTETICOS

Primer cuatrimestre 1966.

Dr. Jorge F. Spreviero

- 1) Conceptos básicos de la química de los polímeros. Polímero. Monómero. Unidad repetitiva y grado de polimerización.
 - a) Procesos de polimerización. Polimerización por condensación y por adición.
 - b) Peso molecular, magnitud y distribución. Peso molecular medio numérico y medio ponderal.
 - c) Polímeros lineales, ramificados y entrecruzados.
 - d) Configuración y conformación, las macromoléculas. El estado cristalino, de los polímeros su relación con el peso molecular y estructura. Transición vítrea, punto de fusión.
- 2) Evolución histórica de la ciencia de las macromoléculas. Polímeros sintéticos.
 - a) Unión química en los polímeros. Fuerzas de unión secundarias. Su importancia en las propiedades físicas de los polímeros. Energía cohesiva. Efecto de la polaridad (sobre la miscibilidad y la solubilidad).
- 3) Soluciones de polímeros. El proceso de disolución. Reglas empíricas. Parámetros de solubilidad. Densidad de energía cohesiva.
 - a) Conformaciones de las cadenas de polímeros en solución. Longitud de una cadena. Longitud del contorno. Radio de giro.
 - b) Termodinámica de las soluciones de polímeros. Entropía y calor de mezcla de las soluciones de polímeros. Desviaciones con respecto al comportamiento ideal. La entropía de mezcla de acuerdo con la teoría del reticulado líquido. Teoría de Flory-Huggins y teoría de las soluciones diluidas de polímeros.

c) Separación de fases en soluciones de macromoléculas. Sistemas binarios polímero-solvente. Coacervación. Sistemas ternarios.

4) Fraccionamiento de polímeros. Métodos preparativos y analíticos. Fraccionamiento preparativo por precipitación y disolución. Método de coacervación. Métodos cromatográficos y por ultracentrifugación.

5) Polímeros y copolímeros. Polímeros lineales de condensación

a) Características de los polímeros de condensación. Polímeros de condensación obtenidos a partir de monómeros bifuncionales Catalizadores.

b) Estudio de la reactividad química en las series homólogas de monómeros. Cinética de la esterificación de ácidos mono y dicarboxílicos.

c) Teoría de la reactividad de las macromoléculas. Reactividad intrínseca de un grupo funcional movilidad y difusión de los mismos.

6) Cinética de las polimerizaciones por condensación. Poliésteres. Cálculo del grado de polimerización medio numérico.

a) Alcohólisis de poliésteres. Reacciones de intercambio en los polímeros de condensación del tipo poliésteres y poliamidas.

b) Cálculo del peso molecular en los polímeros de condensación lineal.

c) Formación de anillo, versus polimerización en cadena. Relación con el tamaño del mismo.

d) Policondensación interfacial.

7) Polimerización de monómeros no saturados por el mecanismo de radicales libres. Reacción en cadena. Iniciadores, tipos y modo de acción. Descomposición espontánea e inducida.

a) Esquema cinético de la polimerización en presencia de un iniciador. Inhibidores. Eficacia del iniciador. Iniciadores fotoquímicos.

- b) Dependencia de la velocidad en relación con la concentración del iniciador y del monómero.
 - c) Métodos para determinar la eficacia de un iniciador. Evaluación de los parámetros cinéticos.
- 8) Estudio de la conservación de monómero a polímero. Autocelera-
ción. Polimerización del metacrilato de metilo.
- a) Longitud de la cadena cinética, su relación con el grado de polimerización medio. Acción de los hidroperóxidos.
 - b) Cinética de la transferencia de cadena. Agente de transferencia. Efecto de la estructura sobre el comportamiento de los mismos Reguladores.
 - c) Inhibidores y retardadores de la polimerización. Estructura química de los inhibidores. Mecanismos posibles de su acción.
- 9) Copolimerización. Cinética de la copolimerización de sistemas binarios. Cálculo de los parámetros. Diferentes tipos de copolímeros. Azeótropos de copolimerización.
- a) Evaluación de las reactividades de los monómeros en diferentes sistemas binarios.
 - b) Reactividad del monómero en relación con su estructura.
- 10) Polimerización en emulsión.
- a) Polímeros orientados. Catalizadores de Ziegler-Natta.