


7  
1968  


"Química de los Polímeros Sintéticos"

1968

Primer Cuatrimestre

Profesor Dr. Jorge F. Sproviero

- 1- Introducción. Unidad estructural, monómero, unidad repetitiva. Polímero lineal, grado de polimerización. Funcionalidad de un monómero, polímero no lineal.
- 2- Polímeros de condensación y polímeros de adición. Diferencias estructurales. Importancia del peso molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros. Clasificación de las macromoléculas de acuerdo con el mecanismo de formación. Relación entre el grado de conversión de la reacción y el grado de polimerización medio numérico. Longitud de la cadena cinética.
- 3- Polimerización por condensación. Diferentes tipos de reacciones empleadas. Magnitud del peso molecular. Polimerización por adición, tipo de reacciones empleadas. Variación del peso molecular.
- 4- Relación entre la estructura y las propiedades de los polímeros. Clasificación de acuerdo con su uso. Interrelación de los estados físicos. Transición vítrea. Temperatura de fusión. Determinaciones básicas sobre las propiedades de los polímeros, valor de las mismas. Configuración y conformación de las cadenas poliméricas. Longitud de la cadena plegada y extendida. Extensibilidad. Diagramas de energía potencial del butano y del polietileno. Confórmeros. Energía libre conformacional. Evaluación de la cantidad relativa de los confórmeros. Factor de rigidez.
- 5- El estado elástico. Requerimientos que debe cumplir un elastómero. Elasticidad del caucho. Fuerza de retracción, su variación con la energía interna y la entropía. Diagramas de tensión de deformación en función de la fuerza aplicada, (stress-strain) en fibras y en elastómeros. Elastómero ideal. Teoría molecular. La fuerza por unidad de área y la relación de estiramiento. Viscoelasticidad. Aspectos fenomenológicos de la transición vítrea. Movimiento segmental. Polímeros cristalinos. Diagramas de difracción con rayos X. Relación entre la velocidad de cristaliza

ción y el grado de cristalinidad. La estructura molecular y su influencia sobre las temperaturas de transición vítrea y de fusión.

- 6- Teoría general de la polimerización de crecimiento por pasos. Requisitos del monómero, magnitud molecular y reactividad química. La velocidad de reacción en la serie homóloga de compuestos monoméricos. Teoría sobre la reactividad de las macromoléculas. Cinética de las polimerizaciones por condensación con y sin catalizador. Ecuaciones. Poliesterificación lineal. Expresión del grado de polimerización medio numérica y del número de moléculas. Ecuación de Carothers. Requerimientos de las reacciones químicas que se utilizan en las policondensaciones. Peso molecular de los polímeros de condensación: diferentes tipos de expresiones. Influencia del exceso de un componente o impureza, sobre el peso molecular de un polímero lineal de crecimiento por pasos. Ecuaciones. Inconvenientes y aplicaciones. Belificación. Reacciones de intercambio.
- 7- Desarrollo de las propiedades físicas, en diferentes tipos de poliésteres, punto de fusión, peso molecular, resistencia a la tracción y capacidad de hilatura. Formación de anillo versus polimerización en cadena. Ejemplos. Constante de ciclización. Tipos de reacciones de polimerización de crecimiento por pasos. En particular las reacciones de edición-eliminación sobre grupos carbonilo. Mecanismo con y sin catalizador. Poliésteres lineales. métodos de síntesis. Obtención de polietilentereftalato, condiciones experimentales. Policarbonatos, obtención y propiedades. Catalizadores de poliesterificación, propiedades. Relación entre la estructura y el punto de fusión de los poliésteres lineales. Polioidad. Nomenclatura. Métodos de obtención. Policondensación interfásica.
- 8- Polimerización por crecimiento en cadena. Esquema y características de estas reacciones. Período de inducción. Mecanismo por radicales libres e iónico. Condiciones termodinámicas de la polimerización. Ejemplos. Estudio comparativo de los mecanismos de polimerización de olefinas. Reacciones de formación de radicales libres. Descomposición homolítica de uniones covalentes. Ecuaciones cinéticas. Energía de activación y de disociación. Disociación térmica de los peróxidos. Descomposición inducida y reacciones de recombinación de los radicales primarios. Ejemplo con peróxidos alifáticos y aromáticos. Hidroperóxidos. Papel del solvente. Descomposición térmica de compuestos azoicos.