

150  
1970

## QUIMICA ORGANICA A-1

### "Química de los Polímeros Sintéticos"

1970

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. Densidad de distribución. Extensibilidad. Diagramas de energía potencial del butano y del polietileno. Conformeros. Energía libre conformacional. Evaluación de la cantidad relativa de los conformeros.
- 5- El estado elástico. Requerimientos que debe cumplir un elastómero. Elasticidad del caucho. Tensión de equilibrio. Químico-reología. Naturaleza de las fuerzas elásticas. Termodinámica de los elastómeros, ecuaciones. Fuerza de retracción, su variación con la energía interna y la entropía. Variación de la fuerza de retracción en función de la temperatura. Resultados experimentales. Diagramas de tensión de deformación en función de la fuerza aplicada.
- 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. Polyesterificación lineal. Expresión del grado de polimerización medio numérico 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. Gelificación. 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 adición-eliminación sobre grupo carbonilo. Mecanismo con y sin catalizador. Poliésteres lineales, métodos de síntesis. Obtención de polietilentereftalato, condiciones experimentales. Policarbonatos, obtención y propiedades. Catalizadores de polyesterificación, propiedades. Propiedades físicas de los poliésteres. Relación entre la estructura y el punto de fusión de los poliésteres lineales. Poliamidas. Homopolimerización. Métodos de obtención. Policondensación interfásica. Nylon 66. Caprolactama. Iniciación por agua y bases. Mecanismo. Período de inducción. N-carboxi anhídridos, obtención y polimerización. Mecanismo de la reacción de iniciación.
- 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. Ejemplos con peróxidos alifáticos y aromáticos. Hidroperóxidos. Papel del solvente. Descomposición térmica de compuestos azoicos. Iniciación por óxido reducción. Reactivo de Fenton. Mecanismo. Sistemas para el caucho sintético.
- 9- Reacciones de adición de radicales. Configuración de los radicales libres. Factores que influyen sobre la variación de entalpía. Control de la variación de energía libre y de la velocidad de reacción en las reacciones de los radicales libres. Reacciones reversibles de adición de radicales. Efectos estéricos y de resonancia. Velocidad de las reacciones de adición de radicales. Afinidad metilo. Estereoquímica de las reacciones de



- adición de radicales. Reacciones de abstracción alílica. Reacciones de radicales estables. Esquema cinético de la polimerización de monómeros vinílicos en presencia de un iniciador. Reacciones de terminación, evidencias experimentales. Ecuaciones cinéticas. Eficiencia de un iniciador, métodos para determinar la eficiencia.
- 10- Dímeros estereoregulares, nomenclatura de Natta. Ejemplos. Catalizadores heterogéneos, naturaleza química de los mismos. Polietileno de alta y de baja presión, propiedades. La Polimerización con catalizadores de Ziegler-Natta, condiciones experimentales. Aditivos. Sistemas ternarios. Interacciones entre los componentes de los catalizadores. Características cristalinas de los haluros de los metales de transición, su reacción con los compuestos organometálicos. Complejos. Esquema cinético de la polimerización. Mecanismo de la polimerización estereoregular con catalizadores heterogéneos.

#### BIBLIOGRAFIA

- P.J.FLORY, "Principles of polymer chemistry", 6a.reimpresión (1966).  
R.LENZ, "Organic chemistry of synthetic high polymers", (1967).  
F.W.BILLMEYER, "Textbook of polymer science", (1962).  
B.VOLLMERT, "Grundriss der Makromolekularen Chemie", (1962).  
A.RAVÈVE, "Organic Chemistry of macromolecules", (1967) Mond Dekker.