

POLIMEROS SINTÉTICOS

Carrera: Licenciatura en Ciencias Químicas

Código: 4013

Puntaje: 5 Puntos (Plan de estudio 1978)

Carácter de la materia: Optativa, de Grado, Doctorado y Posgrado.

Duración: cuatrimestral Carga horaria semanal: Teóricas, 4hs; Trabajos Prácticos, 8hs.

Correlativas: Química Orgánica II y Química Analítica

PROGRAMA

1.-Introducción. Definiciones: unidad estructural, homopolímeros, copolímeros, polímeros lineales, polímeros ramificados. Concepto de funcionalidad. Ejemplos. Clasificaciones de los polímeros. Clasificaciones 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 estado físico de los polímeros. Comportamiento amorfo y comportamiento cristalino. Factores que afectan la cristalinidad. Transiciones térmicas: temperatura de fusión cristalina y temperatura de transición vítrea. Influencia de la estructura en el Tg. Temperatura de transición vítrea en copolímeros y sistemas plastificados. Propiedades mecánicas. Elastómeros. Plásticos. Fibras. Curvas de tensión-estiramiento. Clasificación de Carswel Nason. El peso molecular en las macromoléculas. Polímeros polidispersos. Tipos de pesos moleculares promedio. Fraccionamiento. Relación entre la estructura y las propiedades de la cadena de polímeros. El problema de la caracterización de un polímero. El peso molecular y las distribuciones del peso molecular. Pesos moleculares medios, M_n , M_w y M_z . Métodos para caracterizar el peso molecular. Osmometría. La cromatografía de exclusión, fundamentos. Equipos. Características de las columnas y rellenos. Mediciones.

2.- Polimerización vinílica. Introducción. Características de una reacción en cadena. Polimerización por crecimiento en cadenas. Propiedades generales de las reacciones de polimerización. Consideraciones sobre polimerizabilidad de un monómero. Efectos 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 formación de los radicales libres. Disociación térmica de uniones covalentes. Disociación fotoquímica. Disociación fotolítica de los iniciadores. Fotosensibilizadores. Iniciación por radicales ionizantes. Iniciación térmica pura. Iniciación por procesos de óxido-reducción, sistemas orgánicos

e inorgánicos. Determinación de la eficiencia del iniciador. La transferencia de cadena, aplicaciones. Agentes de transferencia. Importancia práctica.

3.- Polimerización iónica. Comparación de las polimerizaciones radical e iónica. Polimerización catiónica de alquenos. Iniciación: ácidos protónicos, ácidos de Lewis, otros catalizadores. Propagación y terminación. Análisis cinético. Efecto del medio de reacción (solvente, contraión). Polimerización aniónica de alquenos. Iniciación por amidas metálicas. Polimerización sin terminación. Polimerización iónica de compuestos carbonílicos. Polimerización iónica de monómeros diversos.

4.- Polimerización por pasos. Reactividad intrínseca de los grupos funcionales. Ejemplos. Cinética de la polimerización por pasos. Polimerización autocatalizada. Cinética con catálisis externa. Competencia entre ciclación 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.

5.- Tipos de polimerización por pasos. Reacciones de adición- eliminación de carbonilo. Ácidos carboxílicos y derivados. Poliésteres lineales. Politereftalato de etileno. 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 poliamidas: poliimidas, polibenzoimidazoles, politriazoles, etc. Aldehídos. Condensación de dialdehídos con diaminas. Reacciones de adición-sustitución del carbonilo. Poliacetales. Polímeros de fenol- formol. Resoles y novolacs. Polímeros de urea- formol. Polímeros de melanina-formol. Reacciones de sustitución nucleofílica. Poli(alquilpolisulfuros). Resinas epoxi. Poliéteres. Reacciones de adición a enlaces múltiples. Poliuretanos. Poli(alquilsulfuros). Polímeros organometálicos. Siliconas. Polímeros de Diels-Alder. Reacciones de acoplamiento de radicales. Unidades arilenéter. Unidades acetilénicas. Unidades arilquilidénicas.

6.- Copolimerización. Introducción. Ecuación de Wall. Esquemas 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. Variaciones en los valores de r con el mecanismo de la reacción. La relación carga- composición 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 Skeist. 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. Diagramas de energía potencial. Aplicación a distintos pares de monómeros con sustituyentes estabilizantes. Sistemas mixtos estireno-acetato de vinilo. Efectos estéricos, monómeros 1,1- y 1,2-disustituídos. Ejemplos con monómeros vinílicos cis-trans. Alternancia. El fenómeno polar en las reacciones por radicales. Tablas de Mayo y Walling, ejemplos e interpretaciones, complejos polares. El esquema Q-e. Analogía con la ecuación de Hammett. Los parámetros de Alfrey y Price, significado y cálculo de e. Limitaciones de este sistema, críticas. Aplicaciones prácticas. Variación de los valores de Q y de e.

7.- Polimerización estereoregular. La isomería en las macromoléculas. Isomería estructural de secuencia y configuracional. Análisis de monómeros vinílicos mono- y disustituídos, diolefinas conjugadas. 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. Polimerización mediante compuestos organometálicos. 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 Cossee.

BIBLIOGRAFÍA

- C. Walling, "Free Radicals in Solution" (1965). - R.W. Lensz, "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers" (1967).
- P.J. Flory, "Principles in Polymer Chemistry" (1969). - A.D. Jenkins y A. Ledwith (Eds.), "Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry" (1974).
- D.C. Nohebet, J.M. Tedden y J.C. Walton, "Radicals" (1979). - J.L. Koenig, "Chemical Microstructure of Polymer Chains" (1980).
- A.D. Jenkins y J.F. Kennedy, "Macromolecular Chemistry", Specialist Periodical Reports, Royal Chemical Society, Vol. 1 (1980), Vol. 2 (1982).
- F.W. Harris, "State of the Art Symposium-Polymer Chemistry", J. Chem. Ed., 58 837- 958 (1981).
- F.W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", John Wiley and Sons (1984, 3rd. edition).
- P.C. Hiemenz, "Polymer Chemistry" (1984).
- J.M.G. Cowie, "Chemistry and Physics of Modern Materials" Blackie Academic and Professional (1991, 2nd. edition).

- G. Odian, "Principles in Polymerization" (1991).
- R.J. Young and P.A. Lovell, "Introduction to Polymers" Chapman and Hall (1991, 2nd edition).
- S. L. Rosen, "Fundamental Principles of Polymeric Materials" (1993) - J. Bartoň, I. Capek, "Radical Polymerization in Disperse Systems" (1994).
- S. F. Sun, "Physical Chemistry of Macromolecules" (1994). - C.E. Carraher, Jr., "Introducción a la Química de Polímeros" (1998).
- D. Feldman, A. Barbalata., "Synthetic Polymer" (1996).
- R. W. Dyson, "Specialty Polymers" (1998)
- R. B. Seymour, C.E. Carraher, Jr., "Polymer Chemistry - An Introduction" Marcel Dekker Inc. (1996, 4th edition).
- H.G. Elias, "An Introduction to Polymer Science" VCH (1997, 1st. edition).
- M. P. Stevens, "Polymer Chemistry" (1999). - Department of Polymer Sciences Macrogallery of The University of Southern Mississippi, <http://www.prsc.usm.edu/macrog/index.html>