

Polímeros I (Polímeros Sintéticos)

DURACIÓN: Cuatrimestral

HORAS DE CLASES SEMANALES: Teóricas: 4 h semanales; Laboratorio: 8 h semanales. **Total:** 12 h semanales.

MODALIDAD DE DICTADO: Presencial

APROBACIÓN: Exámenes parciales, seminario y examen final, con opción a promoción

FUNDAMENTOS Y OBJETIVOS

El objetivo de la asignatura es que los alumnos aborden los principios básicos de la síntesis de polímeros y los mecanismos involucrados. Análisis de los aspectos cinéticos y termodinámicos. Relación estructura y propiedades. El curso se complementa con técnicas experimentales que involucran el uso de equipamiento a nivel de laboratorio similar a los reactores de planta piloto. Aborda el uso responsable de reactivos, descarte de solventes y prácticas seguras que contemplan las normas de higiene y seguridad.

PROGRAMA

Unidad 1.- Concepto de unidad estructural, homopolímeros, copolímeros, funcionalidad. Clasificaciones de los polímeros por mecanismo, comportamiento térmico y mecánico. 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. Concepto de peso molecular en las macromoléculas. Relación entre la estructura y las propiedades de la cadena de polímeros

Unidad 2.- Polimerización por crecimiento en cadena. Consideraciones sobre polimerizabilidad de un monómero. Esquema cinético de la polimerización en cadena en presencia de un iniciador. Iniciación: radicalaria, disociación térmica fotoquímica, fotolítica de los iniciadores. Fotosensibilizadores. Procesos de óxido-reducción, sistemas orgánicos e inorgánicos. Eficiencia de iniciador. Agentes de transferencia. Polimerización por transferencia de átomos (ATP), por transferencia de cadena (CTP).

Unidad 3.- Polimerización iónica de olefinas, compuestos carbonílicos y monómeros diversos. 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. Iniciación por amidas metálicas.

Unidad 4.- Polimerización por pasos. Reactividad intrínseca de los grupos funcionales. Cinética de la polimerización por pasos. Competencia entre ciclación y polimerización lineal. Control del peso molecular. 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.

Unidad 5.- Tipos de polimerización por pasos. Reacciones de adición-eliminación de carbonilo. Ácidos carboxílicos y derivados. Poliésteres lineales. Policarbonatos. Relación entre estructura y propiedades de poliésteres lineales. Poliésteres entrecruzados saturados y no saturados: resinas alquídicas Poliamidas. Polímeros derivados de las poliamidas. Reacciones de adición-sustitución

del carbonilo. Poliacetales. Polímeros de fenol-formaldehído. Resoles y novolacas. Polímeros de urea-formaldehído. Polímeros de melanina-formol. Reacciones de sustitución nucleofílica. Poli(alquilpolisulfuros). Resinas epoxi. Poliéteres. Reacciones de adición a enlaces múltiples. Poliuretanos. Poli(alquilensulfuros). Polímeros organometálicos. Siliconas. Polímeros biobasados. Polímeros biodegradables.

Unidad 6.- Copolimerización. Esquemas de propagación. Ecuación general de la copolimerización. Relaciones de reactividad del monómero. Alcances y limitaciones de la ecuación general de la copolimerización con distintos sistemas de iniciación y en distintos medios. Copolimerización ideal, alternante, azeotrópica en sistemas más complejos. Relación entre la estructura y la reactividad del monómero. Constantes de velocidad para reacciones radical-monómero. Efectos de estabilización por resonancia de monómeros y radicales. Diagramas de energía potencial. El fenómeno polar en las reacciones por radicales. Tablas de Mayo y Walling, El esquema Q-e.

Unidad 7.- Polimerización estereorregular. Isomería estructural de secuencia y configuracional. Tacticidad de polímeros. Polimerizaciones estereorregulares. Parámetros conformacionales en polímeros ramificados. Polimerización mediante compuestos organometálicos, catalizadores tipo Ziegler-Natta. Mecanismo cinético de la polimerización. Control de sitio catalítico vs control del final de la cadena. Modelos de Natta y de Cossee. Catalizadores metaloceno.

BIBLIOGRAFÍA

- C. Walling, "Free Radicals in Solution" (1965).
- P.J. Flory, "Principles in Polymer Chemistry" (1969).
- G. Odian, "Principles in Polymerization" 4th Edition (2004).
- L. A. Ramirez Mendoza, A. Saenz Galindo, A. Castaneda Facio, L. Lopez Lopez, P. Gonzalez Morones. "Polimerización Radicálica Controlada por Transferencia de Átomos (ATRP), una alternativa para la elaboración de materiales poliméricos controlados. AFINIDAD LXXII, 571, (2015).
- B. Boutevin. "From Telomerization to Living Radical Polymerization". Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 38, 3235–3243 (2000).
- J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnama, A. R. Yuvarajc. "Polyurethane types, synthesis and applications a review" *RSC Adv.*, 2016, 6, 114453
- R. J. Young and P.A. Lovell, "Introduction to Polymers" Chapman and Hall (1991, 2nd edition).
- 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).
- R. B. Seymour, C.E. Carraher, Jr., "Polymer Chemistry - An Introduction" Marcel Dekker Inc. (1996, 4th edition).

- D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter, B. Volt. "Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments (2005).
- N. Pal Singh Chauhan, "Functionalized Polymers. Synthesis, Characterization and Applications" CRC Press (2021)
- Fred W. Billmeyer, Jr.; Ciencia de los Polímeros; Ed. Reverté, S.A.; Barcelona, España; 2004.
- C. D. Grande, F. Zuluaga, Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible, RAFT: Una revisión del mecanismo y alcance de la técnica; Revista Iberoamericana de polímeros; Volumen 11(6), (2010).
- S. Beck. "Polymer Science and Nanotechnology – Chapter 3- Polymer synthesis". ,(2020).
- Polymer Science: A Comprehensive Reference. 1st Edition. Editors in Chief: Martin Moeller Krzysztof Matyjaszewski. eBook ISBN: 9780080878621 (2019)
- Gedde, Ulf Wiel, Hedenqvist, Mikael S Fundamental Polymer Science Polymer Science: A Textbook for Engineers and Technologists (2019)
- Editors: Gutierrez, Tomy (Ed.Reactive and Functional Polymers Volume One Biopolymers, Polyesters, Polyurethanes, Resins and Silicones (2020)