

### 3) Primera Parte: MACROESTRUCTURA MOLECULAR (o ESTRUCTURA INTERMOLECULAR)

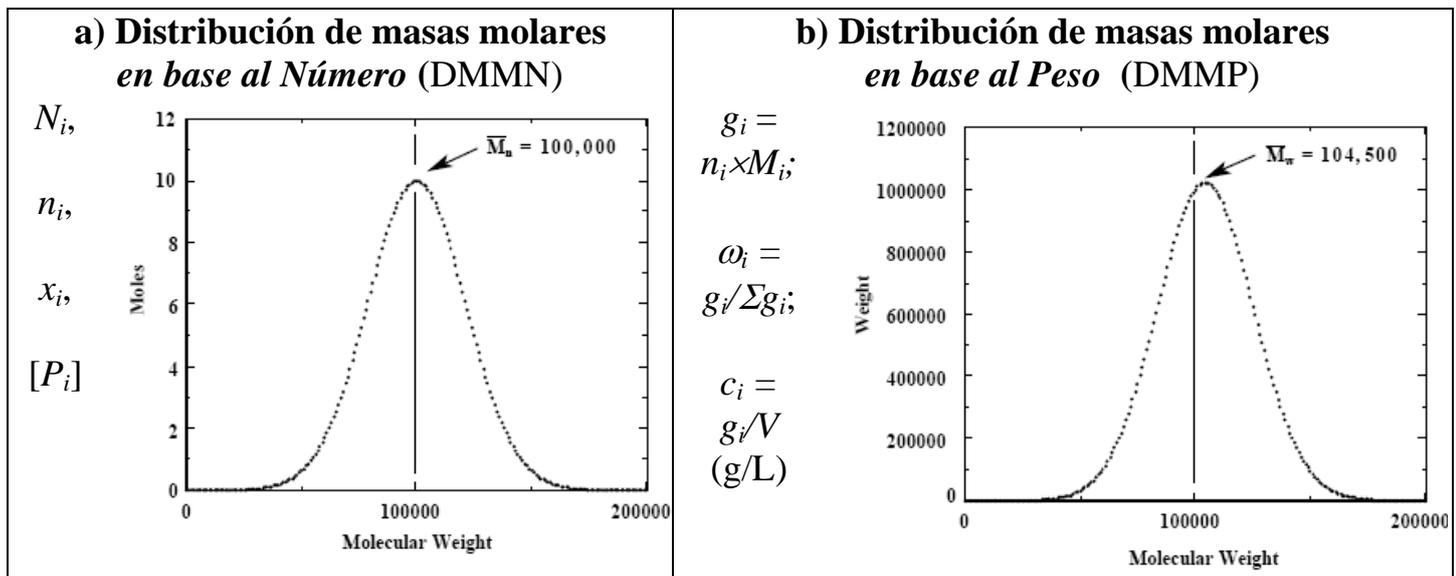
#### ***Distribución de Masas Molares y sus medias***

Todos los polímeros sintéticos y muchos de los naturales exhiben distribuciones en sus masas molares (o en sus longitudes de cadena).

El concepto de que los polímeros sintéticos son moléculas gigantes es relativamente reciente. El Premio Nobel A.H. Staudinger defendía la idea de las macromoléculas. Pero en 1925, luego de una de sus conferencias, un químico de la audiencia le dijo: "Estimado colega: deje el concepto de moléculas grandes tranquilo..., no existen las tales macromoléculas".

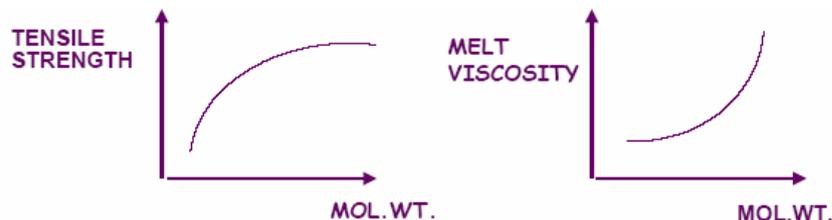
En la Macroestructura Molecular interesan los valores moleculares globales como las distribuciones de masas molares y de la composición química en copolímeros, sin tener en cuenta ni el orden ni la distribución de las unidades repetitivas a lo largo de las moléculas.

Estrictamente, las distribuciones de masas molares (DMM) son discretas en  $M$ .



- En ordenadas, se representan magnitudes proporcionales al número o al peso.
- En abscisas, se representa a la variable distribuida (en este caso: la masa molar  $M_i$ ).
- En homopolímeros, sólo existen  $M_i$  a múltiplos de la masa molar de la unidad repetitiva ( $M_{\text{unidad repetitiva}}$ ), y los puntos resultan equiespaciados en  $M$ . Son funciones estrictamente discretas. En copolímeros, dicho equiespaciamiento se pierde, lo que justifica aún más definir distribuciones continuas, de p. ej.:  $dg/dM$  vs.  $M$ .
- La transformación de DMMN a DMMP equivale a multiplicar los valores de las ordenadas por los valores de las abscisas.

¿Por qué son importantes los Pesos Moleculares Medios?



## Masas Molares Medias y Otras Medidas Globales de la DMM

<b>Masa Molar Promedio en Número</b>	$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i = \frac{g}{n^\circ \text{ moles}} = \frac{\sum g_i}{\sum \frac{g_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum \frac{\omega_i}{M_i}}$
<b>Masa Molar Promedio en Peso</b>	$\bar{M}_w = \frac{\sum g_i M_i}{\sum g_i} = \sum \omega_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$
<b>Masa Molar Promedio z</b> (relacionada con el radio de giro molecular)	$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum (g_i M_i) M_i}{\sum g_i M_i}$

### Momentos de Orden $k (= 0, 1, 2, \dots)$ de una DPM en base al Número

$$\lambda_k \equiv \sum_i N_i M_i^k \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$$

Por tanto:

$$\bar{M}_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \quad ; \quad \bar{M}_w = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad ; \quad \bar{M}_z = \frac{\lambda_3}{\lambda_2}$$

### Masa Molar Media Viscosa (relacionada con la viscosidad en solución diluída)

$$\bar{M}_v \equiv \left( \sum \omega_i M_i^a \right)^{1/a}; \quad \text{con } (0,5 < a < 1)$$

$a$ : exponente de la Ec. de Mark-Houwink-Sakurada.  
(Es función de T, naturaleza pol., naturaleza solv.)

Como generalmente  $(0,5 < a < 1)$ , entonces:

$$\bar{M}_n \leq \bar{M}_v \leq \bar{M}_w \leq \bar{M}_z$$

En **homopolímeros**, y despreciando la contribución de los extremos de cadena, las longitudes de cadena (o grados de polimerización) son enteros adimensionales proporcionales a las masas molares según:

$$r_i \cong \frac{M_i}{M_{\text{unidad repetitiva}}}; \quad (r_i = 1, 2, 3, \dots)$$

Con  $r_i$  reemplazando a  $M_i$ , se definen longitudes medias de cadena o grados medios de polimerización con fórmulas equivalentes a las anteriores, resultando también:

$$\bar{r}_n \leq \bar{r}_v \leq \bar{r}_w \leq \bar{r}_z$$

En cambio, en **copolímeros** la masa molar media de la unidad repetitiva vale:

$$M_0^{cop} = \sum x_j M_0^j$$

$x_j$ : fracción molar de unidades repetitivas de  $j$

$M_0^j$ : masa molar de la unidad repetitiva  $j$  en el copolímero.

En copolímeros, en general se pierde la proporcionalidad entre las masas molares y las longitudes de cadena, a menos que los distintos tipos de unidades repetitivas posean idénticas masas molares.

### Técnicas de Medición

A B S O L U T E	END GROUP ANALYSIS	$\bar{M}_n$
	OSMOTIC PRESSURE	$\bar{M}_n$
	OTHER COLLIGATIVE PROPERTY MEASUREMENTS	$\bar{M}_n$
	LIGHT SCATTERING	$\bar{M}_w$
	ULTRA - CENTRIFUGATION	$\bar{M}_w, \bar{M}_z$
R E L A T I V E	SOLUTION VISCOSITY	$\bar{M}_v \sim \bar{M}_w$
	GPC	Complete distribution

Salvo la muy poco común técnica de la ultracentrifugación, se describirán en el curso todas las otras técnicas listadas.

### Dispersidad (“Dispersity”), Polidispersidad, Índice de Dispersión o Polidispersión (¡Ojo, NO LLAMARLA Distrib. de Pesos Moleculares!)

$$D_n \equiv \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Para homopolímeros, se verifica también que:

$$D_n = \frac{r_w}{r_n}$$

Pero nótese que la última expresión no es aplicable a copolímeros (¡!).

Análogamente, pueden definirse:

- **Dispersidad en base al peso:**

$$D_w \equiv \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$$

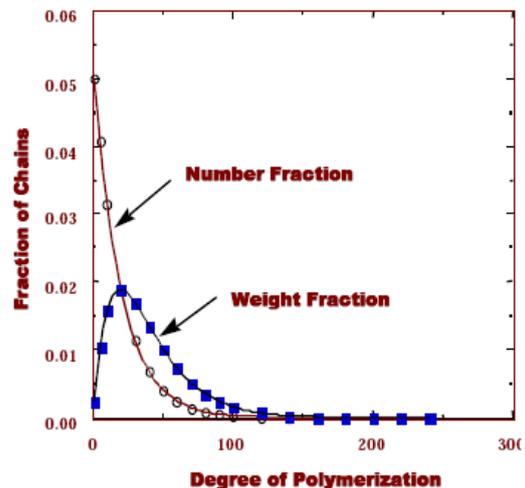
- **Índice de Inhomogeneidad** (más utilizada en Alemania):

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1 = D_n - 1$$

### Valores típicos de Dispersidad

	$D_n$
• Uniforme o “Monodisperso” (sólo en ciertas proteínas)	1
• Pol. aniónica “viviente”	1,01-1,1
• Pol. de una poliadición c/term. por comb. y baja conv.	1,5
• Pol. de una poliadición c/term. por transf. y baja conv. (*)	2,0
• Pol. de una policondensación (*)	2,0
• Pol. vinílica de alta conversión y radicales libres	2-6
• Polimerización de Ziegler-Natta o por coordinación	10-100

(\*) Distribución de Schulz-Flory  
(o “más probable”)



### Varianza de la DMMN

La varianza o la desviación estándar son medidas del "ancho absoluto" de la DMMN con respecto a su media aritmética:

$$\sigma_n^2 \equiv \frac{\sum N_i (M_i - \overline{M}_n)^2}{\sum N_i}$$

De la anterior:

$$\begin{aligned}
 \sigma_n^2 &= \frac{\sum N_i (M_i^2 - 2M_i \bar{M}_n + \bar{M}_n^2)}{\sum N_i} \\
 &= \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i} - 2\bar{M}_n + \bar{M}_n^2 \\
 &= \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i} - \frac{(\sum N_i M_i)^2}{(\sum N_i)^2} \\
 &= \bar{M}_\omega - \bar{M}_n^2 \\
 &= \bar{M}_n^2 \left( \frac{\bar{M}_\omega}{\bar{M}_n} - 1 \right)
 \end{aligned}$$

Por lo tanto:

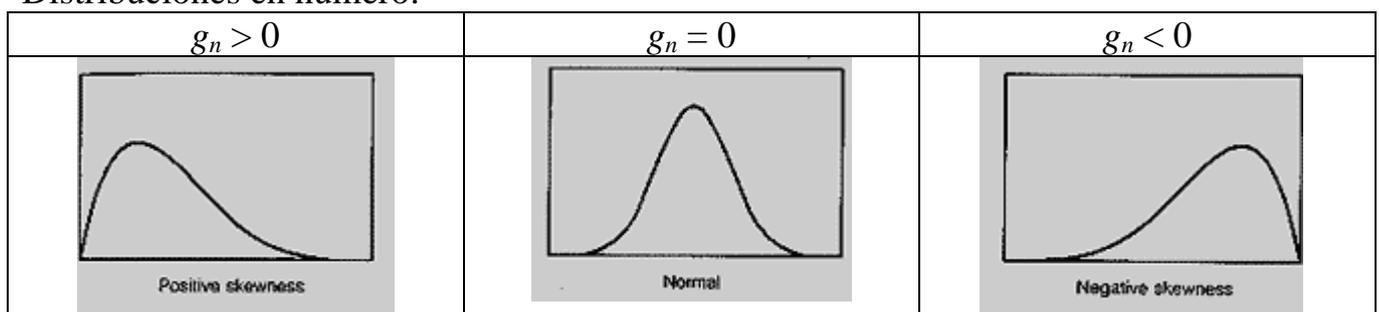
$$D_n = \left( \frac{\sigma_n}{\bar{M}_n} \right)^2 + 1$$

Es decir, el Índice de Inhomogeneidad ( $D_n - 1$ ) es una medida del ancho relativo de la DMMN (o ancho absoluto  $\sigma_n$  por unidad de media en número).

**Asimetría (o "skeweness") de una DMMN:**

$$g_n = \frac{\sum (M_i - \bar{M}_n)^3 N_i}{(\sigma_n^2)^{3/2}}$$

Distribuciones en número:



## Ejemplos Numéricos

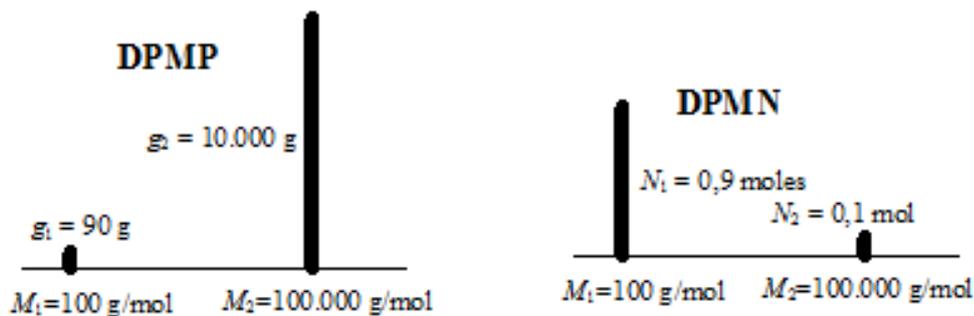
### Ej. 1: Masas molares medias de una DMM estrictamente bimodal

Partamos un sistema estrictamente uniforme en  $M$ , con  $g_2 = 10000$  g de moléculas idénticas de  $M_2 = 100000$  g/mol.

Al mismo le agregamos:

- $g_1 = 90$  g de moléculas con  $M_1 = 100$  g/mol.

Resultan:



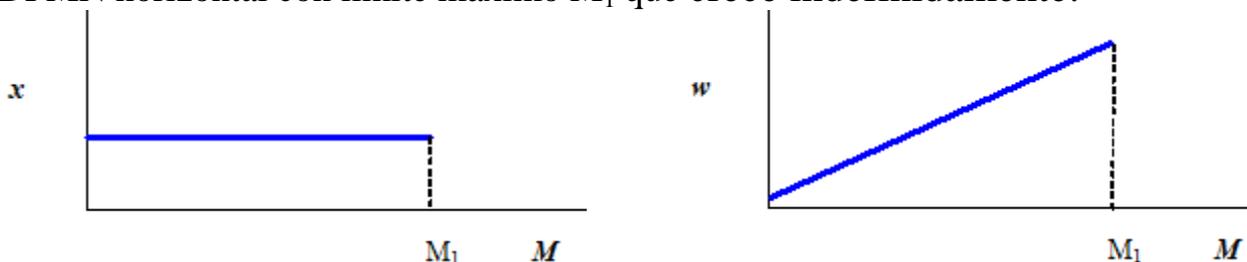
$$\bar{M}_n = \frac{g_1 + g_2}{g_1/M_1 + g_2/M_2} = \frac{90 + 10000}{90/100 + 10000/100000} = \frac{10.090}{1} = 10.090 \text{ g/mol}$$

$$\bar{M}_w = \frac{g_1 M_1 + g_2 M_2}{g_1 + g_2} = \frac{90 \times 100 + 10000 \times 100000}{10090} = \frac{1.000.009.000}{10.090} = 99.109 \text{ g/mol}$$

De lo anterior, se concluye que: a) pequeños agregados de fracciones de baja masa molar reducen fuertemente el  $\bar{M}_n$ , pero afectan poco al  $\bar{M}_w$ ; y b) pequeños agregados de fracciones de alta masa molar elevan fuertemente el  $\bar{M}_w$ , pero afectan poco al  $\bar{M}_n$ .

### Ej. 2: DPM con ancho absoluto infinito pero baja dispersidad (!!).

DPMN horizontal con límite máximo  $M_1$  que crece indefinidamente:



$$\lim_{M_1 \rightarrow \infty} \bar{M}_n = \frac{M_1}{2}$$

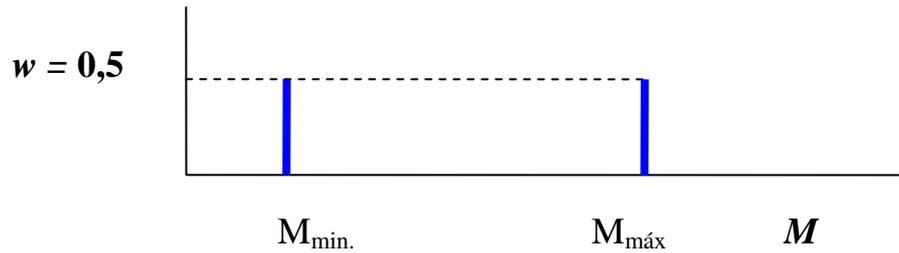
$$\lim_{M_1 \rightarrow \infty} \bar{M}_w = \frac{2}{3} M_1$$

Por lo tanto:

$$\lim_{M_i \rightarrow \infty} D_n = \frac{4}{3} = 1,333 \text{ (valor bajo), mientras que: } \lim_{M_i \rightarrow \infty} \sigma_n = \infty !!.$$

**Ej. 3:** Hallar la DMM que maximice la polidispersidad cuando dicha distribución está limitada entre un límite inferior  $M_{\min}$  y un límite superior  $M_{\max}$ .

Puede demostrarse que en este caso, se maximiza  $D_n$  mediante la siguiente distribución bimodal:



**Ej. 4:** Calcular las medias globales de una mezcla de polímeros cuyas medias y composiciones globales son conocidas

Datos:

- Polímero A: fracción másica  $w_A$  y medias ( $\bar{M}_{n,A}$ ,  $\bar{M}_{w,A}$ );
- Polímero B: fracción másica  $w_B$  y medias ( $\bar{M}_{n,B}$ ,  $\bar{M}_{w,B}$ ).

$$\begin{aligned} \text{DMMP}_A &= \omega_{iA} (M_{i,A}) \\ \text{DMMP}_B &= \omega_{iB} (M_{i,B}) \\ \bar{M}_{w,\text{mezcla}} &= \sum (\omega_i \cdot M_i) = \sum (\omega_{iA,m} \cdot M_{i,A}) + \sum (\omega_{iB,m} \cdot M_{i,B}) \end{aligned}$$

Pero:

$$\omega_{iA,m} = w_A \times \omega_{iA}$$

$$\omega_{iB,m} = w_B \times \omega_{iB}$$

Luego:

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= \sum (w_A \cdot \omega_{iA} \cdot M_{i,A}) + \sum (w_B \cdot \omega_{iB} \cdot M_{i,B}) \\ \bar{M}_w &= w_A \sum (\omega_{iA} \cdot M_{i,A}) + w_B \sum (\omega_{iB} \cdot M_{i,B}) \end{aligned}$$

$$\bar{M}_w = w_A \bar{M}_{w,A} + w_B \bar{M}_{w,B}$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum g_i}{\sum n_i} = \frac{\text{Masa de polímero}}{\text{N}^\circ \text{ cadenas} / N_{Av}}$$

$$\text{N}^\circ \text{ cadenas/g de polímero} = \frac{N_{Av}}{\bar{M}_n}$$

1g de polímero contendrá  $w_A$  g de A y  $w_B$  g de B. Entonces:

$$\frac{N_{Av}}{\bar{M}_n} = w_A \frac{N_{Av}}{(\bar{M}_n)_A} + w_B \frac{N_{Av}}{(\bar{M}_n)_B}$$

$$\frac{1}{\bar{M}_n} = \frac{w_A}{(\bar{M}_n)_A} + \frac{w_B}{(\bar{M}_n)_B}$$

## ***Distribución de la Composición Química en Copolímeros***

Además de la DMM, los copolímeros exhiben distribuciones (en masa o en número) de la composición química de sus comonómeros.

### **Ej.: Distribución diferencial continua de la fracción másica de A en un Bipolímero AB**

$p_A$ : Fracción másica de A en el copolímero

$$p_B = 1 - p_A$$

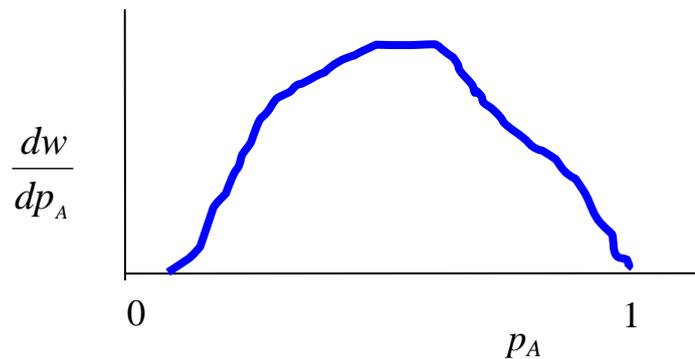
$W$ : Masa total de la muestra

Estrictamente,  $p_A$  es una variable discreta. Sin embargo, normalmente se la asume continua (entre 0 y 1).

En una distribución continua en base al peso, deberá cumplirse:

$$\int_0^1 \frac{dw}{dp_A} dp_A = W$$

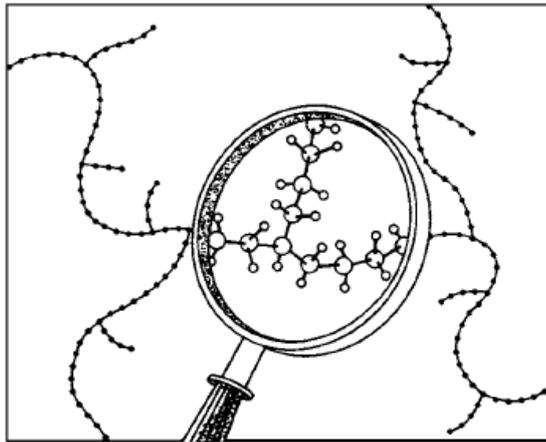
Por lo tanto, la distribución se representa con  $\frac{dw}{dp_A}$  vs.  $p_A$ :



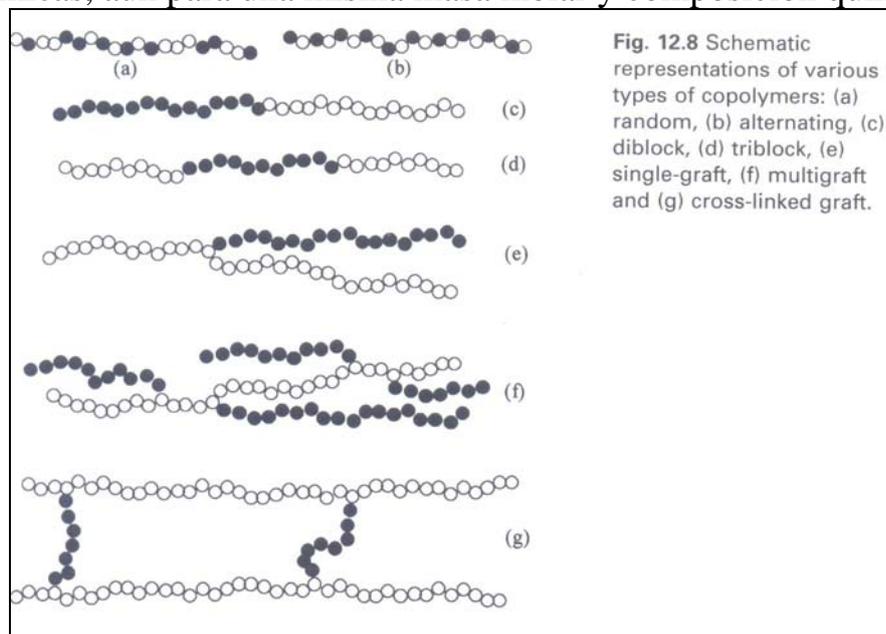
### 3) Segunda Parte: MICROESTRUCTURA MOLECULAR (o ESTRUCTURA INTRAMOLECULAR)

#### INTRODUCCIÓN

En la microestructura molecular, nos interesan los detalles químicos más finos como las topologías moleculares, las isomerías de las unidades repetitivas, etc. Tomemos p. ej. el PE ramificado, donde deseamos conocer el número de ramas butílicas laterales de 4 C:



En el caso de los co- o *bipolímeros*: son muchas posibles topologías y distribuciones de secuencias químicas, aún para una misma masa molar y composición química global:



Nomenclatura:

random copolymer of units A and B	poly(A-co-B)
alternating copolymer of units A and B	poly(A-alt-B)
graft copolymer of B grafted onto a backbone of A	poly(A-g-B)
block copolymer of A and B	poly(A-b-B)
diblock copolymer of A and B	AB diblock
triblock copolymer of A and B and A	ABA triblock
network of A cross-linked by grafted B	poly(A-cl-B)

¿Por qué interesa conocer la topología molecular e isomería en un homopolímero como el PP?

Porque además de la DMMs, las propiedades físicas del PP están determinadas por el grado de semi-cristalinidad; y para una alta cristalinidad, se requieren cadenas lineales largas de unidades repetitivas idénticas, es decir largas secuencias del mismo isómero.

### Propiedades que son afectadas por la presencia de microcristales

- Pérdida de Transparencia (Opacidad)
- Aumento de Densidad
- Mejores propiedades mecánicas (rigidez, tenacidad y resistencia tensil)
- Insolubilidad en solventes (el PE no se disuelve en hidrocarburos)

**Table 8.2** Main differences in bulk properties of the same polymer in predominantly isotactic or atactic forms

Isotactic	Atactic
Higher density	Less brittle
Higher softening temperature	Lower impact strength
Translucent/opaque	Optically transparent
More rigid	
Less soluble in organic solvents	
Fibre-producing potentials	

En ausencia de tacticidad, mejoran las propiedades de elasticidad y transparencia; pero en general empeora la resistencia mecánica del sólido.

**Table 8.1** Densities of polymers in bulk and in crystalline and amorphous regions

Polymer	Density (kg dm <sup>-3</sup> )		
	Typical bulk	Crystalline	Amorphous
Polyethylene (LDPE)	0.91-0.93	1.00	0.855
Polyethylene (LLDPE)	0.93-0.94		
Polyethylene (HDPE)	0.95-0.96		
Polyethylene (VLDPE)	0.90-0.905		
Poly(ethylene terephthalate)	1.41	1.455	1.335
Poly(tetrafluoroethylene)	2.19	2.302	2.000

Grado de Cristalinidad o fracción volumétrica de fase cristalina:

$$\phi = \frac{\text{Volumen fase cristalina}}{\text{Volumen total}}$$

Si las propiedades de fases son aditivas, entonces la propiedad media medida es:

$$P_m = \phi P_c + (1 - \phi) P_a$$

$P_c$  = Propiedad en fase cristalina

$P_a$  = Propiedad en fase amorfa

Esto permite determinar indirectamente el grado de cristalinidad:

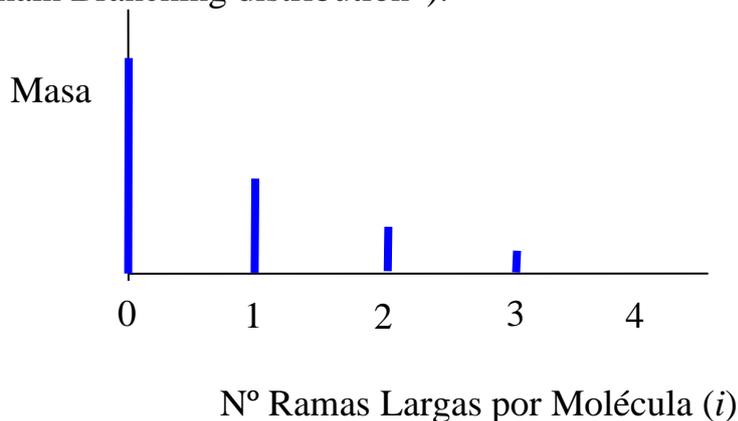
$$\phi = \frac{P_a - P_m}{P_a - P_c}$$

Para la **microestructura molecular**, interesan:

- en homo- o copolímeros ramificados: los puntos de ramificación;
- en homopolímeros: las distribuciones de secuencias de isómeros;
- en copolímeros: las distribuciones de secuencias de comonómeros, etc.

### Ej. 1: Distribución del N° de Ramas/ Moléc. en Homopolímeros Ramificados:

LCBD (“Long chain Branching distribution”):



### Ej. 2: Copolímero Aleatorio con Ramas Largas: Caso del Caucho NBR (“acrylonitrile-butadiene rubber”)

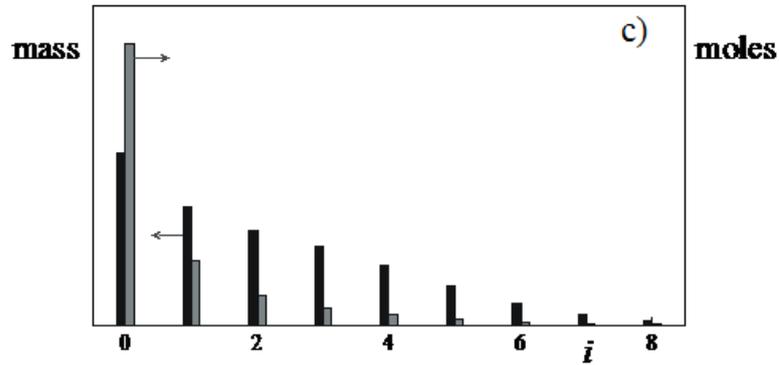
La microestructura implica implica p.ej. conocer las DMMs y DCQ para cada una de las distintas topologías moleculares, caracterizadas por el número de ramas largas / moléc. Esta información no es posible obtenerla a partir de mediciones (ya que no existe forma de fraccionar a las moléculas según su número de ramas/ molec.), pero sí a partir de modelos matemáticos detallados de la polimerización.

Predicciones teóricas sobre la macroestructura molecular detallada del caucho NBR al final de una copolimerización radicalaria de acrilonitrilo y butadieno (V.I. Rodríguez *et al.*, 2002).

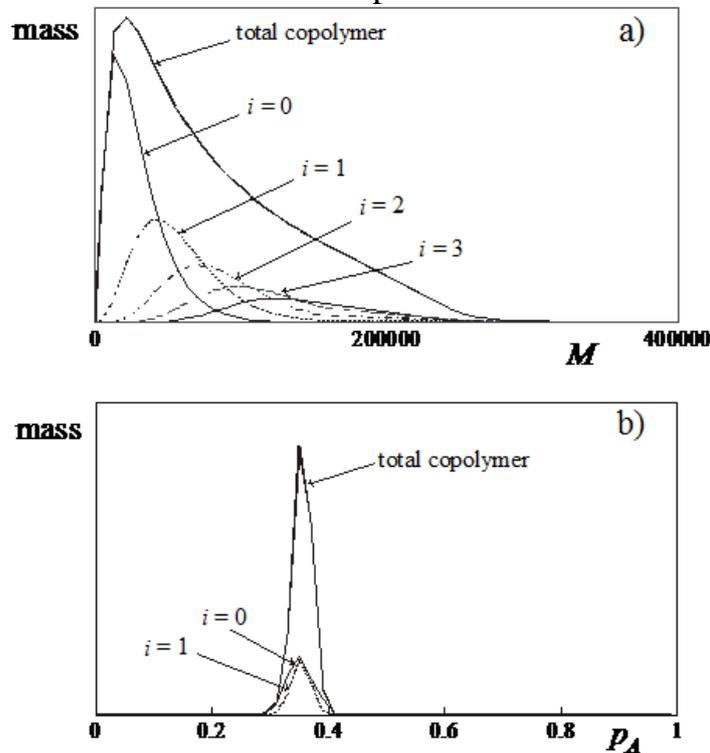
Las moléculas del caucho final se clasifican en distintas topologías, según su número de ramas largas/ moléc. ( $i$ ) en:

- moléculas lineales ( $i=0$ )
- moléculas con 1 rama/ moléc. ( $i=1$ ), etc.

Las masas o moles de cada una de las distintas topologías determinan la distribución del N° ramas largas/ moléc. (“distribution of long chain branches/molec.”, LCBD).



Pero además, cada topología molecular exhibe distribuciones univariadas de las masas molares y de la fracción másica de A en el copolímero:

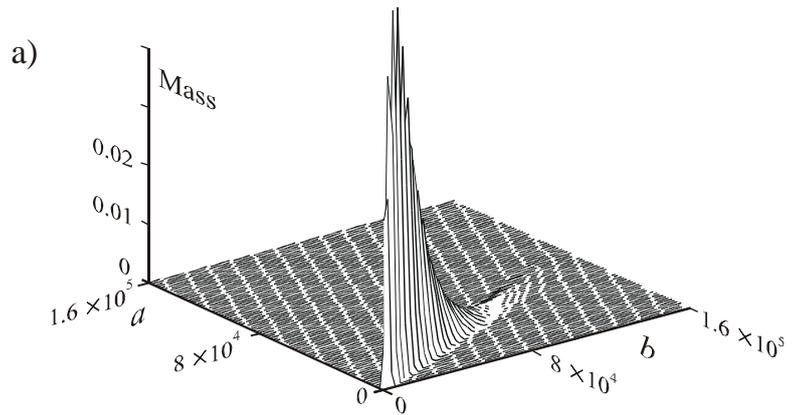


( $p_A$ : fracción másica de acrilonitrilo en el copolímero)

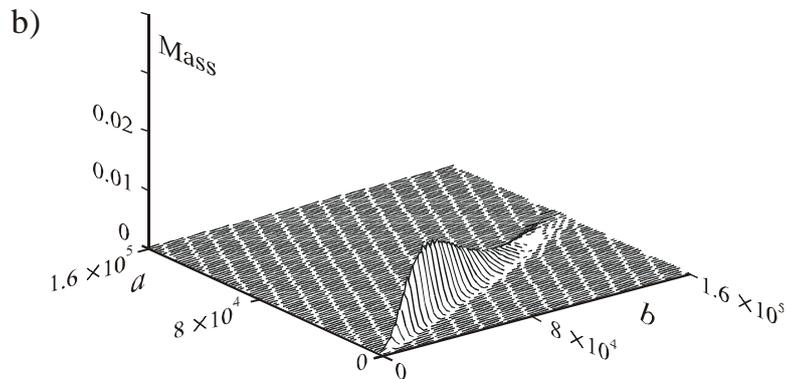
Las anteriores son distribuciones univariadas. Pero además, cada topología molecular exhibe distribuciones bivariadas de las longitudes de cadena de cada una de las unidades repetitivas en el copolímero.

Distribuciones bivariantes (en base al peso) de las longitudes de cadena para las 2 principales topologías:

Distribución bivariable de la topología lineal ( $i = 0$ ).



Distribución bivariable de la topología de una rama por moléc. ( $i = 1$ ).



$a$ : N° un. rep. de acrilonitrilo en la molécula.

$b$ : N° un. Rep. de butadieno en la molécula.

Alternativamente, para cada topología y para el copolímero global, pueden definirse las distribuciones bivariantes de  $M$  y  $p_A$  mediante:

$$M = a M_A + b M_B$$

$$p_A = \frac{a M_A}{M}$$

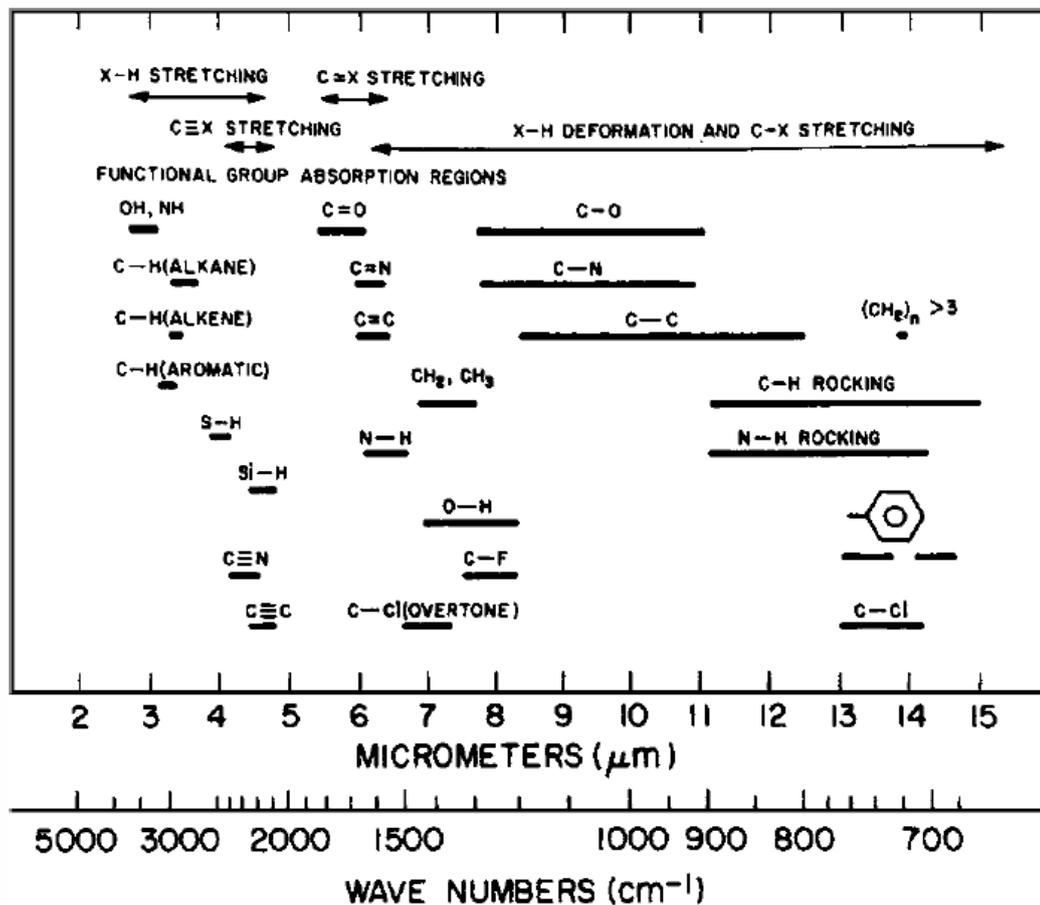
## Técnicas de Medición Espectroscópicas

Las espectroscopías (IR, Raman, y RNM de  $^1\text{H}$ ) permiten determinar la naturaleza química de las unidades repetitivas, las composiciones medias en copolímeros, y la microestructura de homopolímeros.

Además, para ciertos homopolímeros vinílicos, es posible determinar la distribución de secuencias de estereoisómeros de hasta 5 ó 6 unidades consecutivas mediante espectroscopía RMN de  $^{13}\text{C}$ .

### a) Naturaleza química de grupos atómico por Espectroscopía IR

Bandas de interés en polímeros



Frecuencias típicas:

- Grupo carbonilo a  $1700\text{ cm}^{-1}$ ;
- Estiramiento C-C entre  $900$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ ;
- Metilos terminales a  $1375\text{ cm}^{-1}$ , etc.

Para determinar concentraciones, se emplea la Ley de Beer para la Absorbancia o Densidad Óptica:

$$A(\lambda) = -\ln(I_1/I_0) = \ln(I_0/I_1) = a' b c$$

$a'$ : coef. de extinción o absorptividad característica de la banda observada.

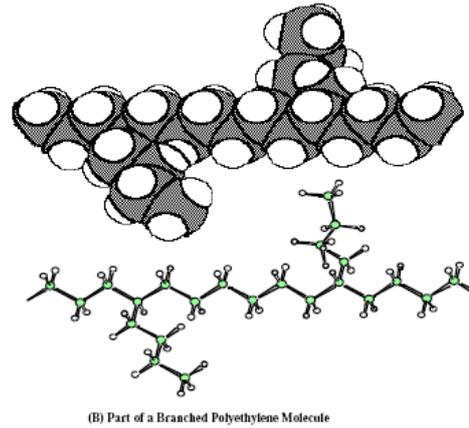
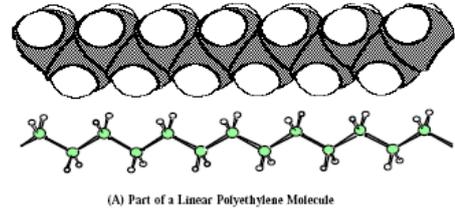
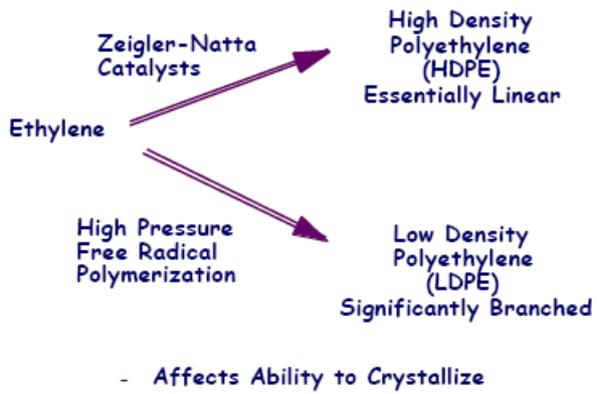
$b$ : long. del camino óptico.

$c$ : conc. del polímero en  $\text{g/cm}^3$ .

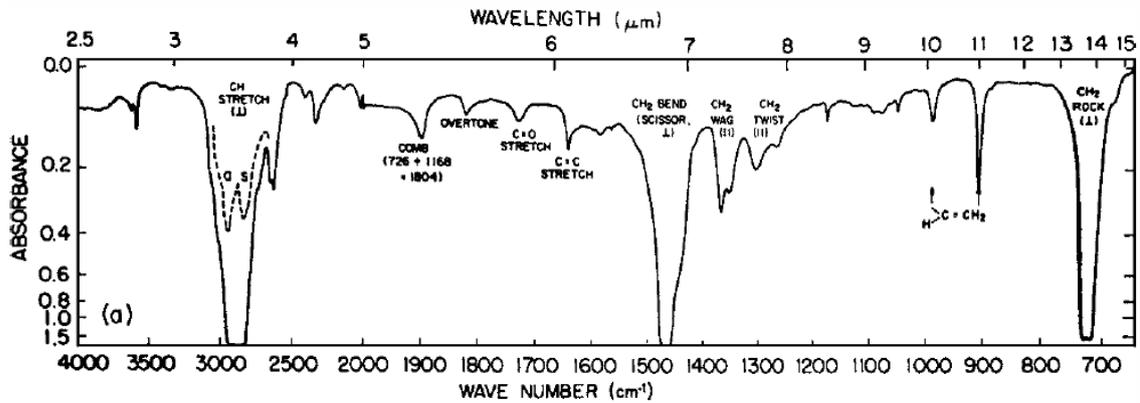
Ej.: Irregularidad Molecular en el PE debida a ramificaciones

La molécula de PE es muy regular (estructura planar zig-zag) y no posee isómeros. Sin embargo, posee ramificaciones que disminuyen el grado de cristalinidad.

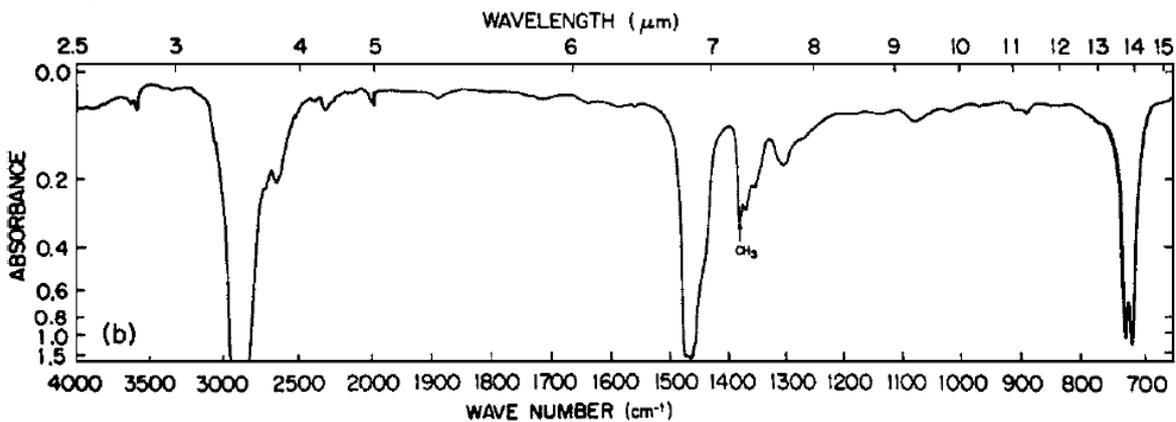
HDPE es muy cristalino porque posee pocas ramas laterales largas y pocas corta;  
 LDPE es poco cristalino porque posee múltiples cadenas laterales cortas.



a) PE lineal: se observa un pico del grupo carbonilo a 1700 cm<sup>-1</sup> debido a degradación por oxidación (que no debiera existir).



b) PE ramificado:



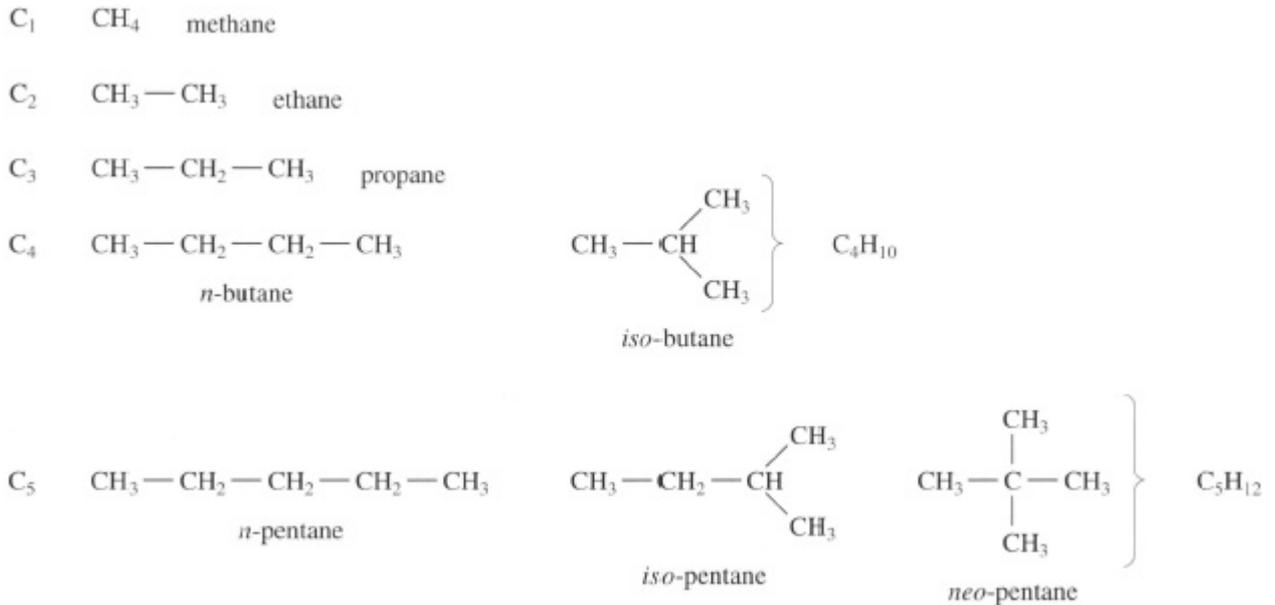
El pico a 1375 cm<sup>-1</sup> caracteriza a los grupos metilo terminales de ramas cortas que ocurren en el PE de alta presión. Se puede inferir la concentración de dichos grupos comparando ese pico con el de grupos metilo de un PE lineal como blanco.

## Isomerismos en Homopolímeros Vinílicos y Diénicos

La regularidad molecular (o isomerismo) queda determinada durante la polimerización, según como se vayan adicionando los monómeros (vinílicos o diénicos) al extremo reactivo de la cadena creciente.

### Introducción

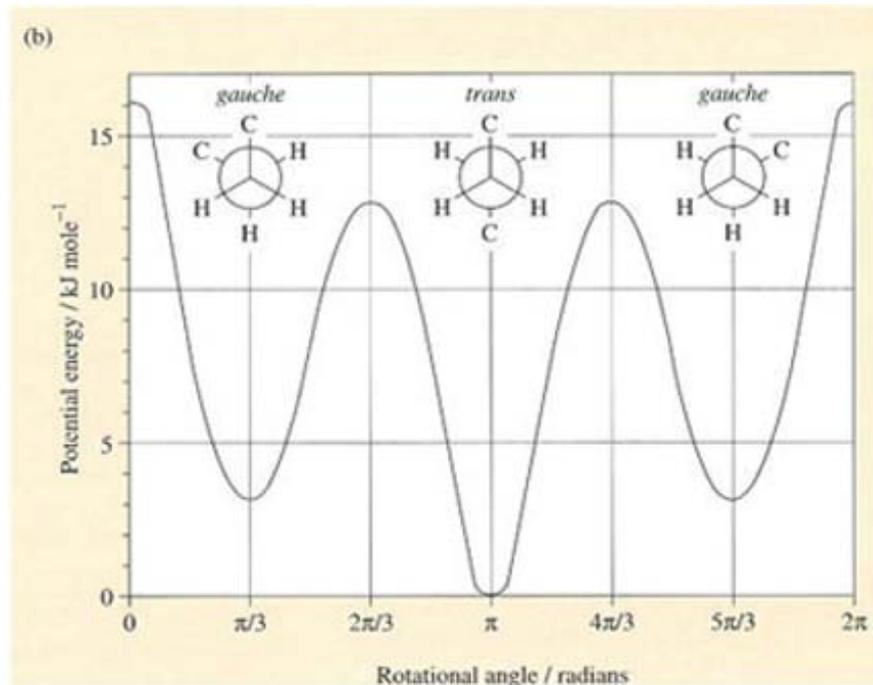
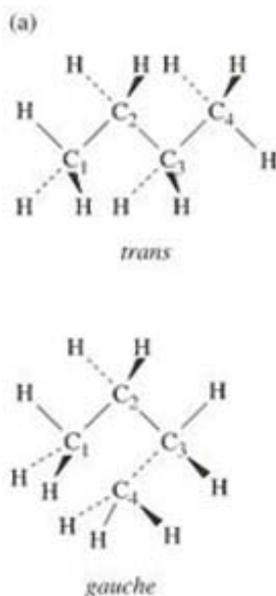
#### a) Isomerismos configuracionales en hidrocarburos saturados



Los 3 primeros alcanos no poseen isómeros configuracionales; y lo mismo ocurre con el etileno y el propileno. Pero con  $n > 4$ , el número de configuraciones aumenta explosivamente con  $n$ . Afortunadamente, estos últimos casos no ocurren en los polímeros sintéticos que se generan a partir de olefinas de baja masa molar.

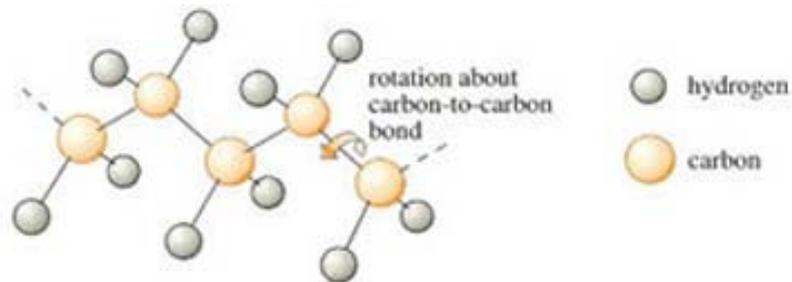
#### b) Isomerismos rotacionales del *n*-butano

Las conformaciones de energías potenciales mínimas generan los isómeros rotacionales *trans* y *gauche*:



### c) Isomerismo rotacional en una cadena de polietileno

Análogamente al caso del n-butano, la conformación de mínima energía de una cadena de PE corresponde a la estructura regular todo *trans* o zig-zag planar.

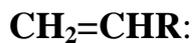


## I. Homopolímeros Vinílicos: Regioisomería y Tacticidad

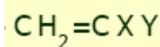
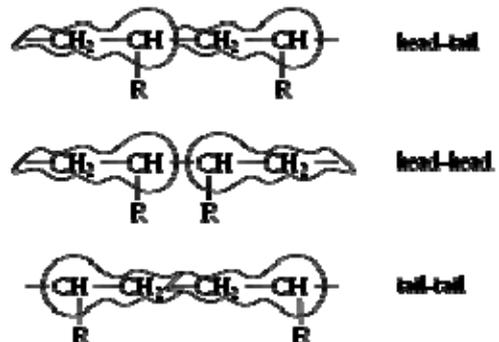
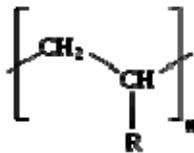
### 1. Isomerismo Secuencial o Regioisomería

Sean monómeros vinílicos mono- o disustituídos.

Monómero vinílico monosustituído:



Tipos de uniones:

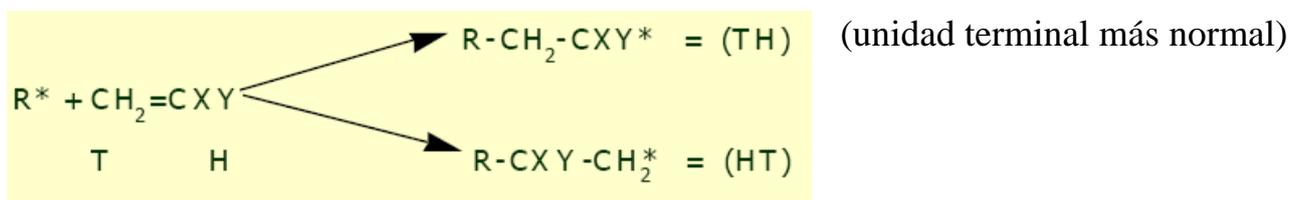


Monómero vinílico 1-disustituído:



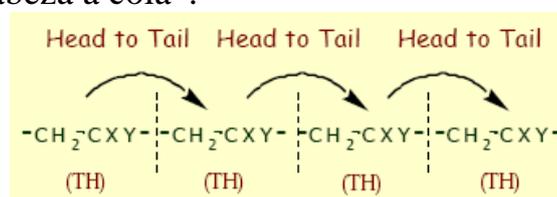
(T "tail" o cola; H: "head" o cabeza)

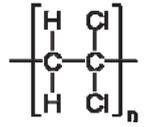
$\sim\text{R}^*$ : extremo reactivo de una cadena creciente



**Polímero Regioregular 1-disustituído:**

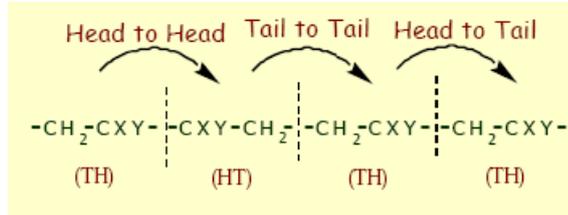
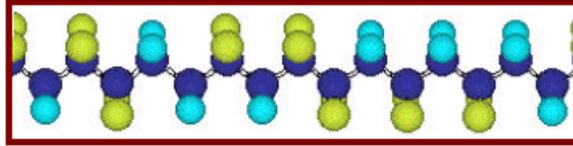
Todas las uniones son "cabeza a cola":





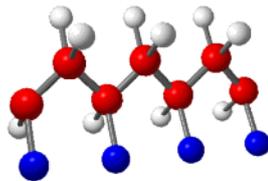
- **Polímero Regioirregular 1-disustituido:** (p. ej.: policloruro de vinilideno)

Some head-to-head and tail-to-tail units

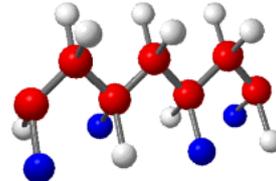


## 2. Isomerismo Estereoquímico (o Tacticidad)

a.- Monómeros vinílicos monosustituídos regulares:



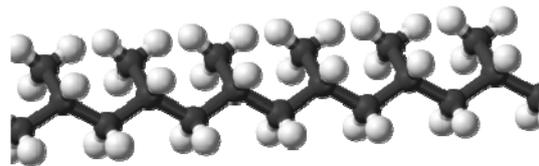
Isotático



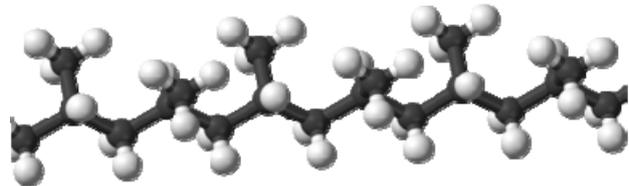
Sindiotático

Ej.: Polipropileno ( $R = CH_3$ )

PP isotático (el más común del punto de vista industrial)

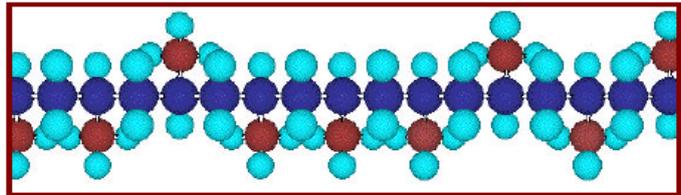


PP sindiotático:



PP atático:

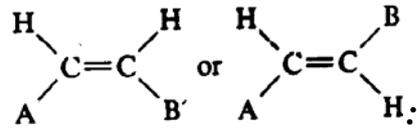
Son los casos



PS y PMMA radicalarios: son atáticos y amorfos.

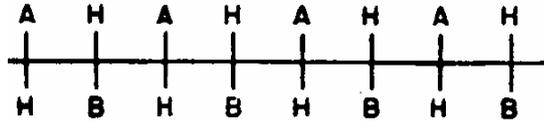
PS metalocénico: sindiotático y muy cristalino (poco común).

**b.- Monómeros vinílicos 1,2 disustituídos**

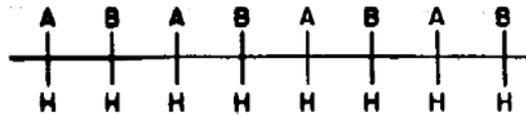


En este caso, hay 3 isómeros regulares posibles: 2 diisotácticos y 1 disindiotáctico:

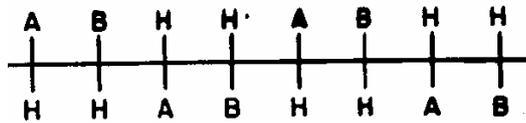
*Eritro*diisotáctico:



*Treo*diisotáctico:



Disindiotáctico:



Puntos importantes:

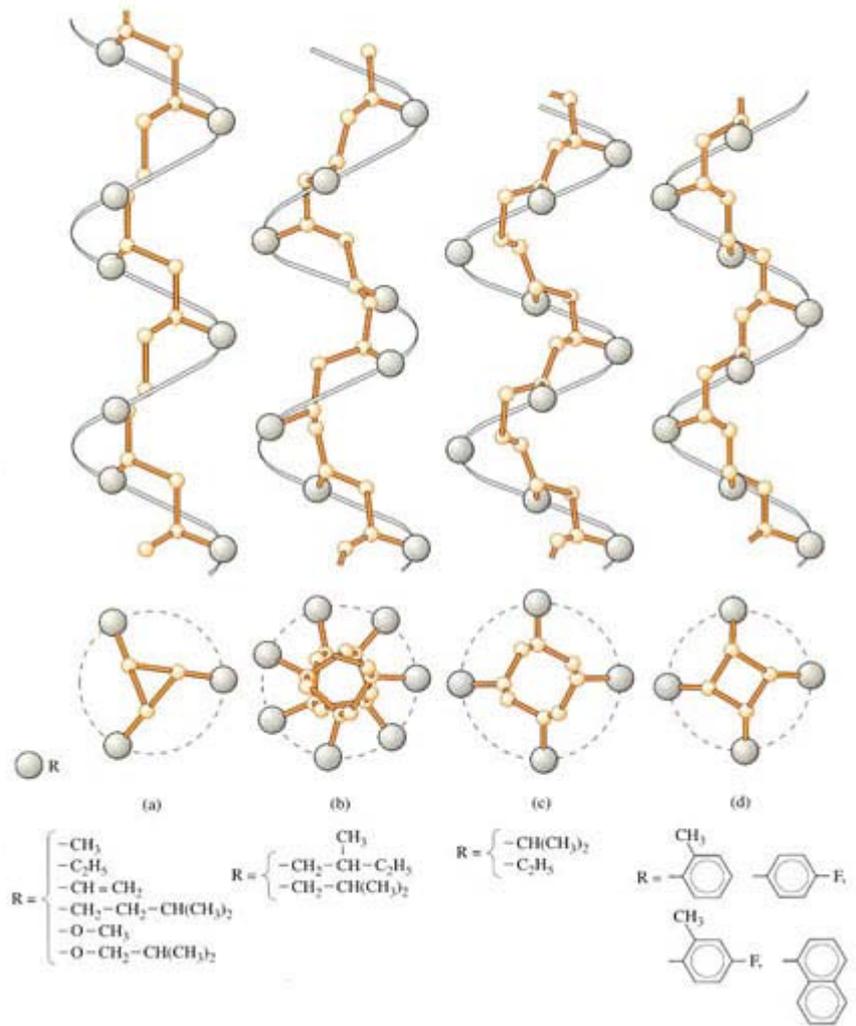
- 1) Si bien las simples ligaduras permiten rotaciones de la cadena principal, es imposible cambiar la tacticidad de un polímero por métodos físicos.
- 2) La tacticidad se fija en la polimerización. Además, nótese que si 1 sólo de los C vinílicos está disustituído, entonces no se genera tacticidad. Ej.: el poliisobutileno es una goma poco cristalina que no puede vulcanizarse:



**Polímeros vinílicos isotácticos: configuraciones de mínima energía**

*a) Configuraciones de cadena:*

En polímeros vinílicos isotácticos como el *iso*-PP, las conformaciones de cadena de mínima energía no son zig-zag planares como en el PE, sino helicoidales. De ese modo, se acomodan mejor los grupos laterales voluminosos.



*b) Configuraciones cristalinas:*

Celda cristalina monoclinica del *iso*-PP:

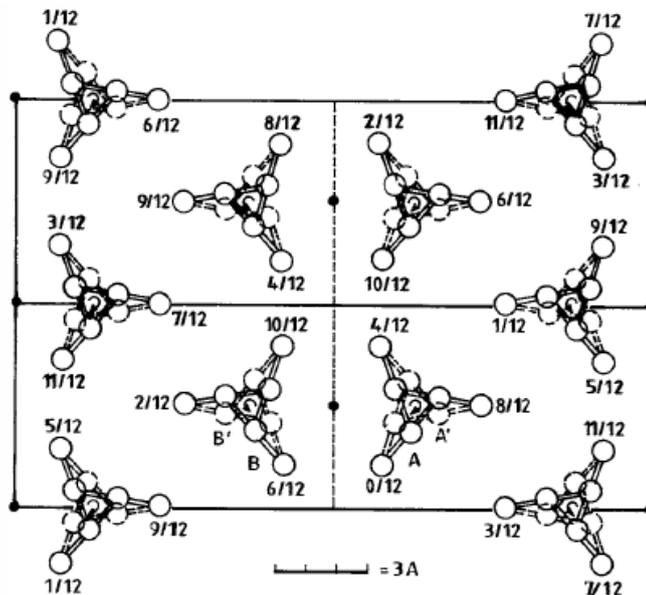


Figure 3.14 Projection of the monoclinic unit cell of polypropylene along the chain-axis. (From Natta, G. and Corradini, P., *Nuovo Cimento Suppl.*, 15(1), 40, 1960. With permission.)

Ej.: Distribución de Secuencias de isómeros en PP por NMR de  $^{13}\text{C}$

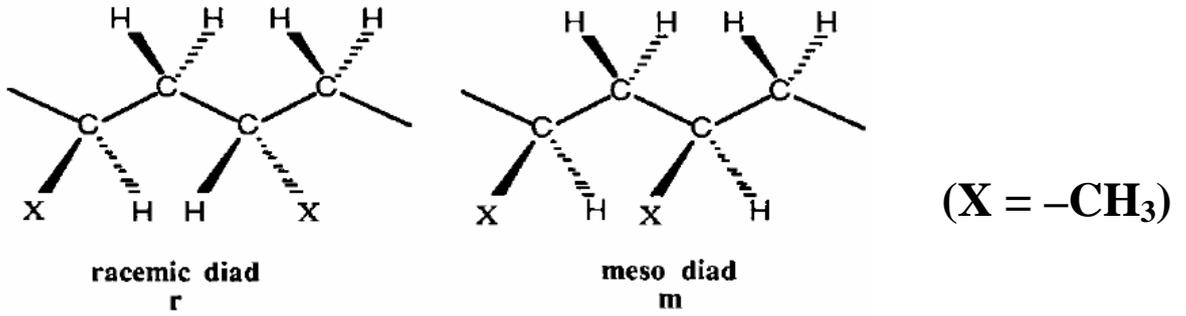


Figure 1.5 Schematic diagram depicting racemic and meso diads.

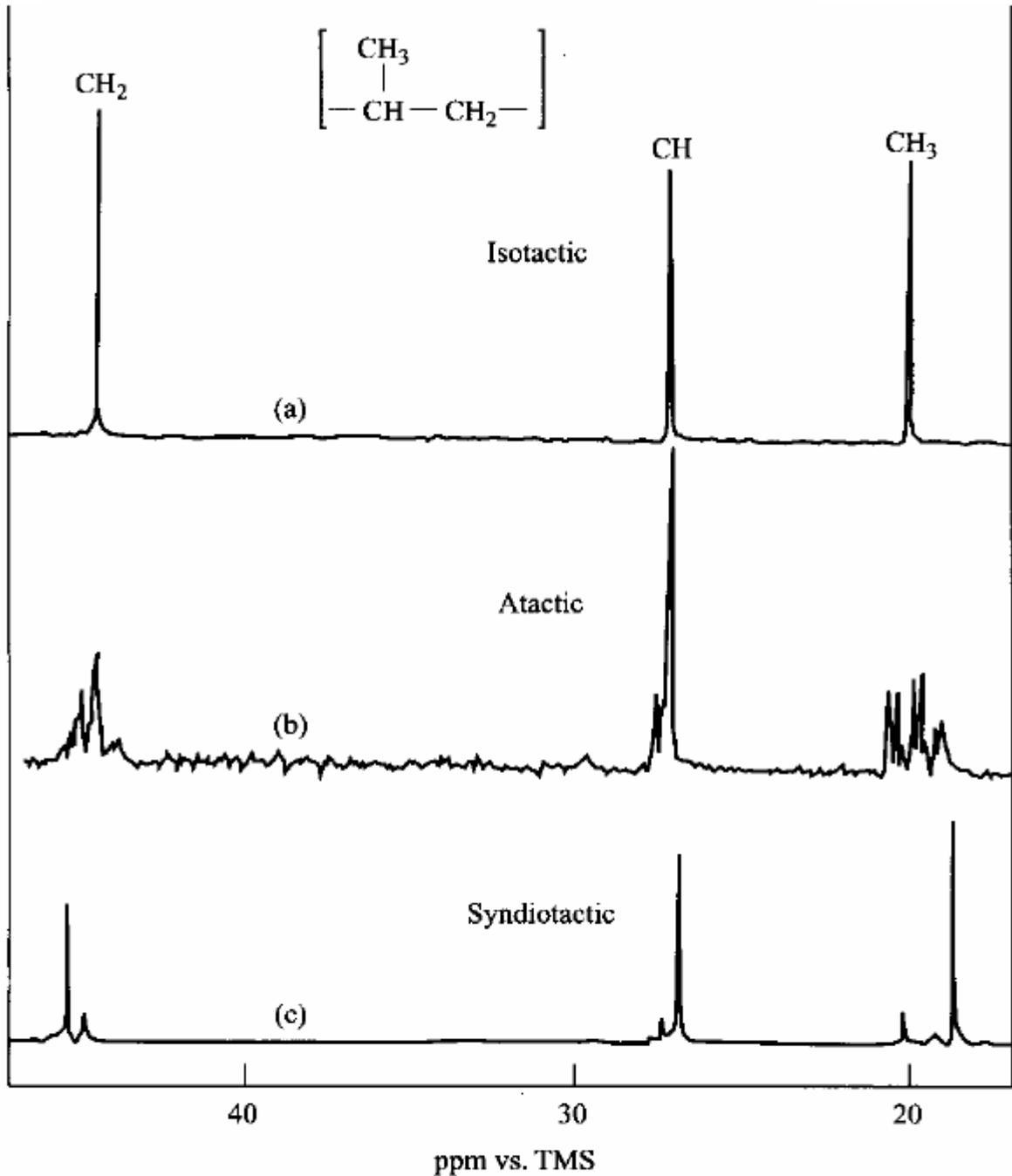


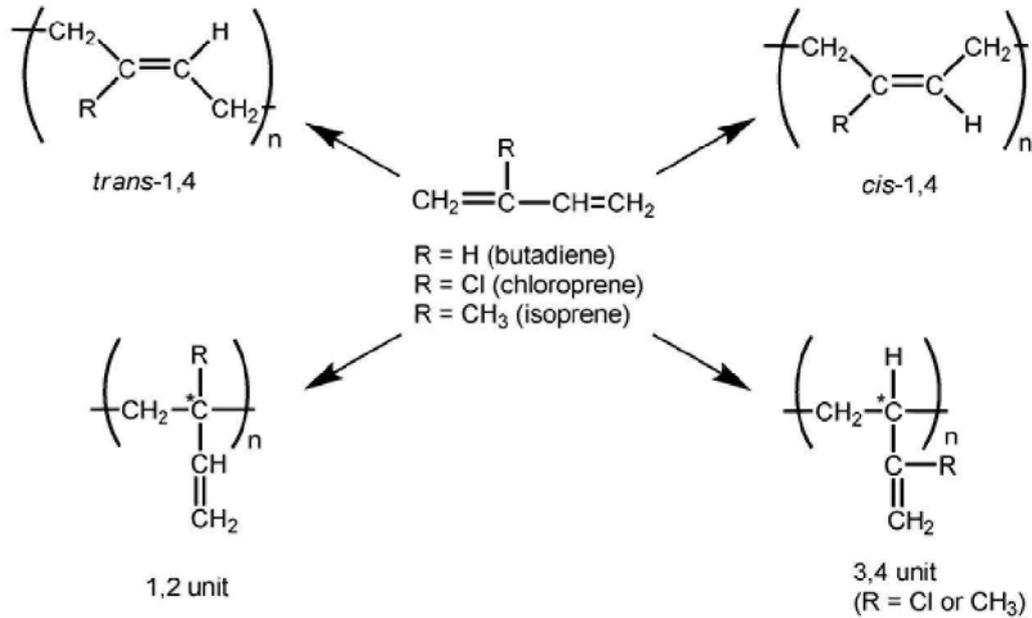
Figure 4.3. 25-MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of (a) isotactic, (b) atactic, and (c) syndiotactic PP. [Reprinted with permission from Tonelli and Schilling (1981).]



## II. Homopolímeros Diénicos: Isomerismo Estructural o Geométrico

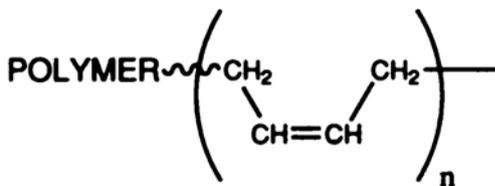
Los monómeros diénicos generan:

- 2 isómeros estructurales (*trans*-1,4 y *cis*-1,4) y
- 2 isómeros vinílicos (1,2 vinilo y 1,4 vinilo):



Según el tipo de polimerización, se pueden generar los isómeros casi puros o mezclas de todos ellos.

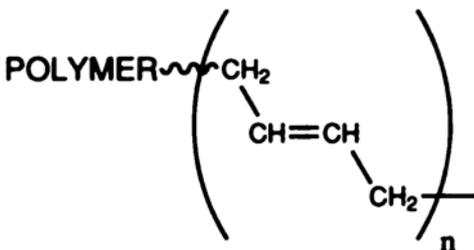
*Ej. 1: Polibutadieno: propiedades de los isómeros puros*



**cis-1,4-polybutadiene**

$T_g = -100^\circ\text{C}$

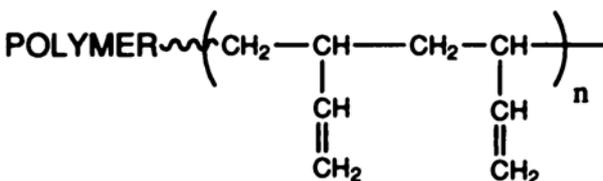
Hardly any crystallinity:  $T_m = 0^\circ\text{C}$



**trans-1,4-polybutadiene**

$T_g = 80^\circ\text{C}$

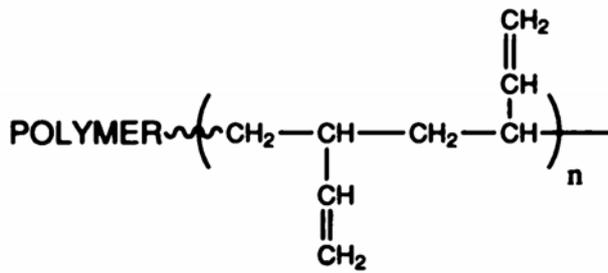
$T_m$  can be up to  $140^\circ\text{C}$



**isotactic 1,2-polybutadiene**

$T_m = 125^\circ\text{C}$

High  $T_m$  is not very useful because the material is oxidatively unstable.



syndiotactic 1,2-polybutadiene  
 $T_m = 156^\circ\text{C}$

atactic 1,2-polybutadiene  
 $T_g = 0^\circ\text{C}$   
 Results from anionic polymerization techniques.

**ERRATA en TABLA:  $T_g$  (trans-1,4 PB) =  $-80^\circ\text{C}$**

*Ej. 2: Policloropreno radicalario sintetizado a distintas temperaturas*

Las microestructuras se determinaron por RMN.

En todos los casos, se observan los 4 isómeros posibles, y el isómero más abundante es el *trans*-1,4.

Los porcentajes de cada fila (máscicos o molares) suman 100%.

**Table 1.1 Microstructure of Polychloroprenes.**

Polym. Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	<i>trans</i> -1,4 (TH) (%)	<i>trans</i> -1,4 (HT) (%)	<i>cis</i> -1,4 (%)	1,2 (%)	<i>iso</i> -1,2 (%)	3,4 (%)
+40	76.1	13.4	5.2	2.1	1.7	1.5
+20	79.2	11.8	4.1	1.9	1.6	1.4
0	83.6	10.3	3.1	1.2	0.7	1.1
-20	86.4	9.6	1.7	1.1	0.5	0.7
-40	87.7	8.7	1.7	0.8	0.6	0.5

Notar que:

- los isómeros 1,4-*trans* exhiben regioirregularidad; y
- los isómeros 1,2 vinilo exhiben un grado relativamente alto de iso-tacticidad.

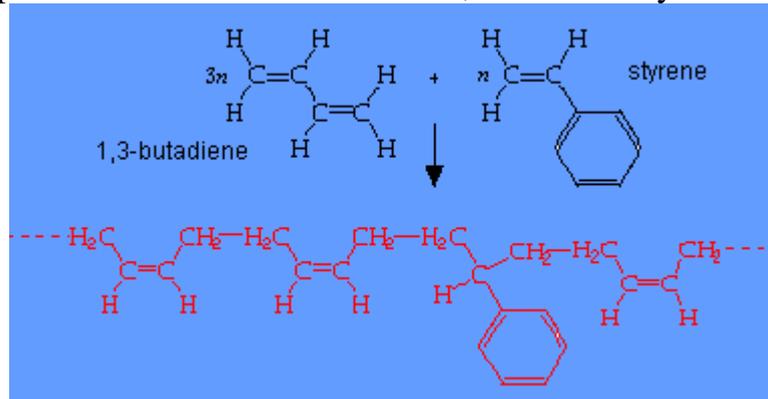
## Distribución de Secuencias en Copolímeros

### Ej. 1) Distribución de secuencias aleatorias de PS en un caucho SBR radicalario por ozoólisis y cromatografía líquida de exclusión

Los copolímeros de secuencias aleatorias cortas son generalmente amorfos.

Puede demostrarse que las copolimerizaciones estadísticas de 2 comonómeros A y B con modelo terminal, generan distribuciones de secuencias de comonómeros que responden a distribuciones discretas de Schulz-Flory (o “mas probables”).

Es el caso de la copolimerización radicalaria de 1,3 butadieno y estireno:



Se obtiene un copolímero estadístico de St-Bu levemente ramificado, que luego se cura por vulcanización.

Las unidades Bd exhiben las 3 microestructura típicas.

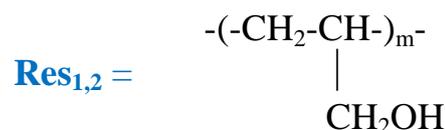
Las secuencias del St son cortas y se pueden medir por cromatografía de exclusión (SEC), luego de una ozonólisis de la goma que destruye todas las dobles ligaduras remanentes en las unidades repetitivas del Bd.

Luego de la ozonólisis, cada secuencia de PS incluirá en sus extremos a residuos de uniones 1,4-*cis* o *trans* que denominaremos (**Res<sub>1,4</sub>** = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH).

Ej. de secuencia de 3 unidades de St:



Pero además, en muchos casos también podrán incluir a 1 ó más residuos intermedios de las uniones 1,2 vinilo del tipo:



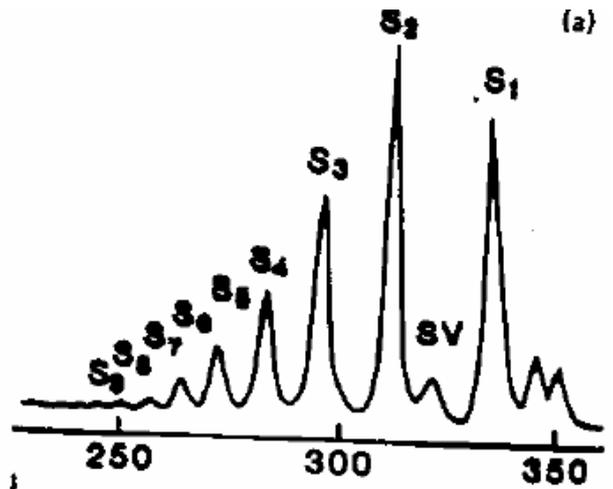
Ej. de secuencia de 4 unidades de St con un residuo intermedio de 1,2 vinilo:



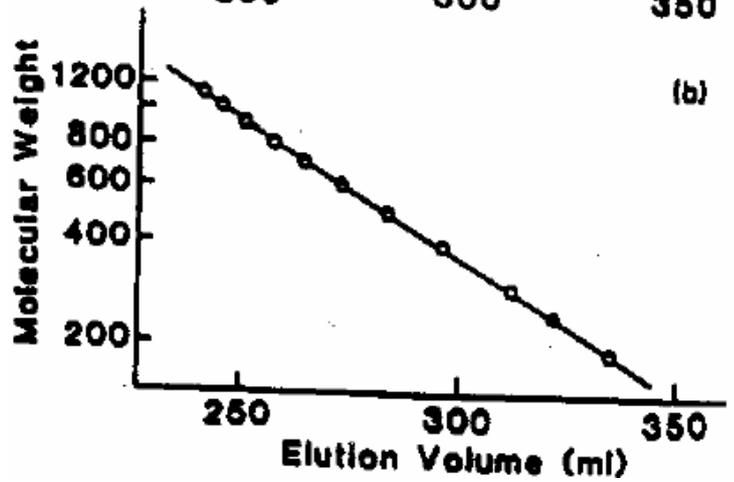
Cromatograma del producto de la ozonización de un caucho SBR (masa vs. volumen de retención)

Los picos de  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ , ... indican las secuencias de St que contienen 1, 2, 3, ... unidades de St.

SV: incluye residuo de 1,2 vinilo.



Curva de calibración



## Distribución de Secuencias en Copolímeros Aleatorios y Alternantes: Efectos sobre la Tg

Si un material es heterogéneo, entonces exhibirá tantas Tg como fases amorfas contenga.

Los copolímeros de secuencias cortas aleatorias son homogéneos, y por lo tanto presentan una única Tg, cuyo valor en general es intermedio entre las Tg de cada uno de los homopolímeros correspondientes. Sin embargo, ocurren excepciones, como se muestra a continuación.

Ej.: Copolímeros de

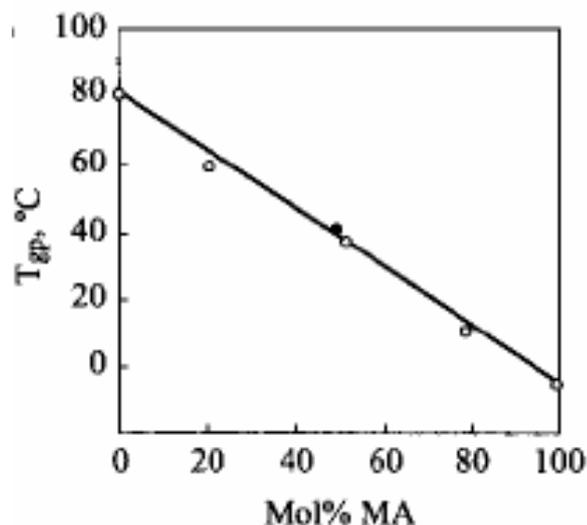
- Acrilato de Metilo (MA)-Cloruro de Vinilo (VC)
- Acrilato de Metilo (MA)-Cloruro de Vinilideno (VDC)

Homopolímeros		Tg
PMA (poli acrilato de metilo) Puede presentar tacticidad.	$-\left[ \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c}   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} \right] -$	5 °C
PVC	$-\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n -$	80 °C
PVDC No presenta tacticidad. Puede presentar regio-irregularidad.	$\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{Cl} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right]_n$	2 °C

Las Tg de los copolímeros depende no sólo de la composición química media, sino también de la distribución de las longitudes de secuencias.

a) Copolímeros de MA-VC (caso más normal)

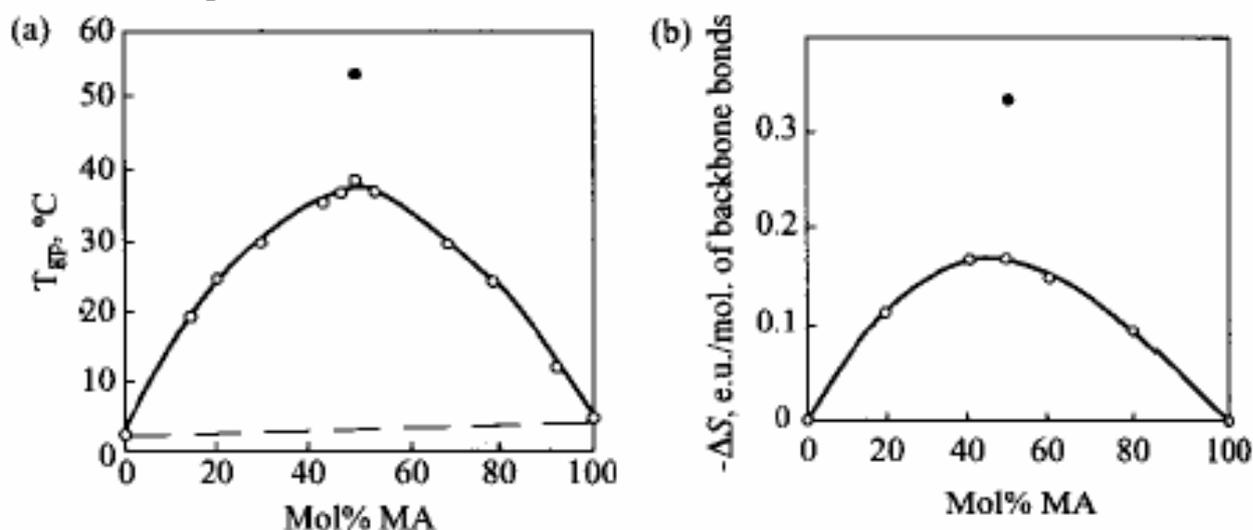
- : secuencias aleatorias de distintas composiciones globales
- : alternante puro



## b) Copolímeros de MA-VDC

○ : secuencias aleatorias

● : alternante puro



Se observa un comportamiento anómalo. La  $T_g$  del copolímero aleatorio de composición 50% molar es casi 40 °C más alta que la de los homopolímeros correspondientes. Sin embargo, la diferencia se incrementa aún más en el caso del alternante puro, que ya resulta duro a temperatura ambiente.

Lo anterior se justifica por un incremento en la rigidez de cadena de los copolímeros con respecto a los homo. la Fig. (b) muestra resultados de simulación de modelos termodinámicos. Al acercarnos a la composición 50%, disminuye la entropía conformacional de la cadena, por rigidización. Esto genera un aumento en la  $T_g$  y endurece al material.

El programa de simulación puede tener en cuenta la tacticidad de las secuencias cortas.

**TABLE 7.3. Conformational Entropies of VDC-MA Copolymer Chains of 500 Backbone Bonds**

Mol% MA	Stereoregularity <sup>a</sup>	Sequence Distribution	$S^b$ (eu/mol of Backbone Bonds)
0			0.754
20	A	Random	0.636 <sup>c</sup>
40	A	Random	0.579 <sup>c</sup>
50	A	Random	0.579 <sup>c</sup>
50	A	Regularly alternating	0.412 <sup>c</sup>
50	S	Regularly alternating	0.404
50	I	Regularly alternating	0.420
60	A	Random	0.591 <sup>c</sup>
80	A	Random	0.641 <sup>c</sup>
100	S		0.569
100	A		0.732
100	I		1.012

<sup>a</sup>S, syndiotactic; I, isotactic; a, atactic.

<sup>b</sup>Calculated at 5°C.

<sup>c</sup>Average of 10 Monte Carlo generated chains, where the mean deviation from the average entropy is ~1–2%.