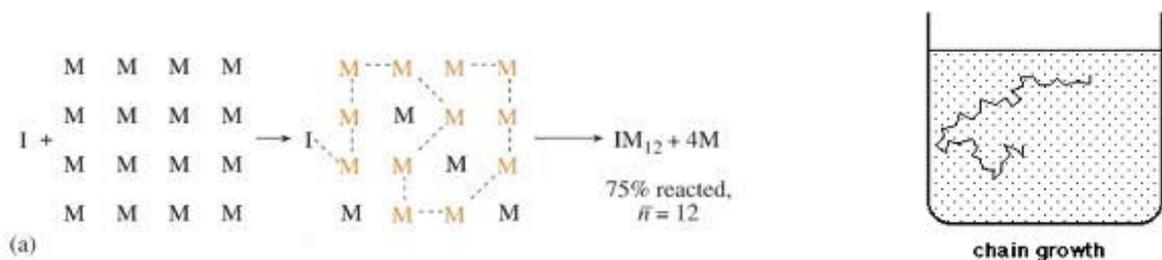


B.05) MECANISMOS de POLIMERIZACIÓN

Mecanismos Básicos

1. Polimerización de Cadena, Secuencial o por Adición de Monomero

El monómero ingresa uno tras otro (y muy rápidamente) en las cadenas crecientes (de concentración muy baja):

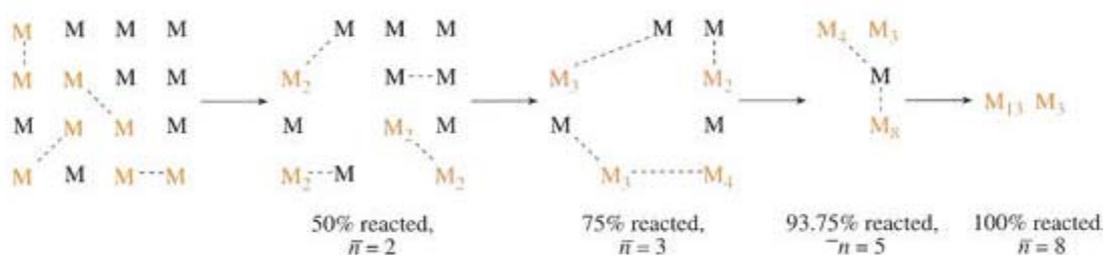


Según la naturaleza química del centro activo, las polimerizaciones de crecimiento de cadena se clasifican en:

- *radicalarias*
- *aniónicas*
- *catiónicas*

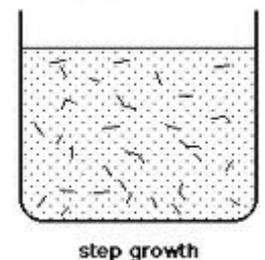
2. Polimerización por Pasos, Aleatoria o por Adición de Polímero

Reaccionan entre sí dos moléculas cualesquiera. Las cadenas crecen muy lentamente:



Según se pierda o no una molécula de bajo M con cada paso de la propagación, las polimerizaciones por pasos se clasifican en:

- *policondensaciones*
- *poliadiciones*



Primera Parte: Obtención de Polímeros Lineales

1.a) Principales Mecanismos Mínimos de Polimerización

Las siguientes reacciones existen siempre, pero pueden haber muchas otras reacciones y/o mecanismos.

	CRECIMIENTO de CADENA (Polim. Secuenciales o por Acoplamiento de Monómero)		CREC. por PASOS (Polim. Aleatorias o por Acoplamiento de Polímero) Monómero $P_1 = AB$ o mezcla <u>equimolar</u> de $AA + BB$
	Radicalarias (o Acopl. de monómero con terminación bimolecular)	Aniónicas “Vivientes” (o Acopl. de monómero sin terminación bimolecular)	
Iniciación	$I \xrightarrow{K_d} 2 R_{in}^{\cdot}$ $R_{in}^{\cdot} + M \xrightarrow{K_i} R_1^{\cdot}$ (A lo largo de la reacción)	$I + M \xrightarrow{K_i} P_1^*$ (Al comienzo de la reacción)	
Propagación ($r, s = (1, 2, \dots, \infty)$)	$R_r^{\cdot} + M \xrightarrow{K_p} R_{r+1}^{\cdot}$	$P_r^* + M \xrightarrow{K_p} P_{r+1}^*$ Caso ideal: $k_i = k_p$	$P_r + P_s \xrightarrow{k} P_{r+s} \quad (\text{poliadición})$ $P_r + P_s \xrightarrow{k} P_{r+s} + L \quad (\text{policondensación})$
Terminación ($r, s = (1, 2, \dots, \infty)$)	$R_r^{\cdot} + R_s^{\cdot} \begin{cases} \xrightarrow{K_{td}} P_r + P_s \\ \text{by disproportionation} \\ \xrightarrow{K_{tc}} P_{r+s} \\ \text{by combination} \end{cases}$	Se elimina la etapa de terminación empleando reactivos de alta pureza, y eliminando “venenos” como el agua y los ácidos.	Son también “vivientes”, en el sentido que todas las cadenas mantienen siempre la posibilidad de crecer.
	Se desprecian las reacciones de transferencia de cadena. El polímero acumulado muerto P_r es un inerte que no reacciona.	Se desprecian las reacciones de transferencia de cadena.	Se desprecian las reacciones <u>intramoleculares</u> y <u>secundarias</u>

Polimerizaciones Radicalarias: Principales Polímeros Vinílicos

TABLE 3.1. Some Commercial Chain-Growth (Vinyl) Polymers Prepared by Free-Radical Polymerization

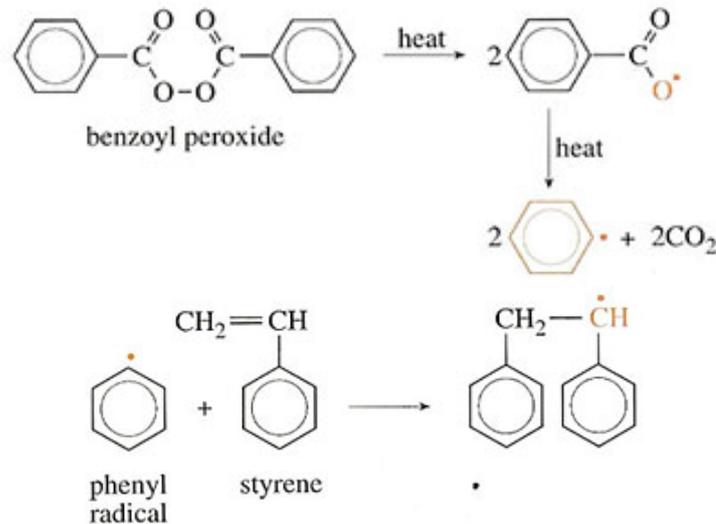
Monomer	Formula	Polymer	Uses
Ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polyethylene	Sheets and films, blow-molded bottles, injection-molded toys and housewares, wire and cable coverings, shipping containers
Propylene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	Polypropylene	Fiber products such as indoor–outdoor carpeting, car and truck parts, packaging, toys, housewares
Styrene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Polystyrene	Packaging and containers (Styrofoam), toys, recreational equipment, appliance parts, disposable food containers and utensils, insulation
Acrylonitrile (propenenitrile)	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{N}$	Polyacrylonitrile (Orlon, Acrylan)	Sweaters and other clothing
Vinyl acetate (ethenyl ethanoate)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	Polyvinyl acetate	Adhesives, latex paints
Methyl methacrylate (methyl 2-methyl-propenoate)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	Polymethyl methacrylate (Plexiglas, Lucite)	Objects that must be clear, transparent, and tough
Vinyl chloride (chloroethene)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Polyvinyl chloride (PVC)	Plastic pipe and pipe fittings, films and sheets, floor tile, records, coatings
Tetrafluoroethylene (tetrafluoroethene)	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Polytetrafluoroethylene (Teflon)	Coatings for utensils, electric insulators

Algunos de los monómeros anteriores (estireno, MMA, etc.) también se polimerizan aniómicamente.

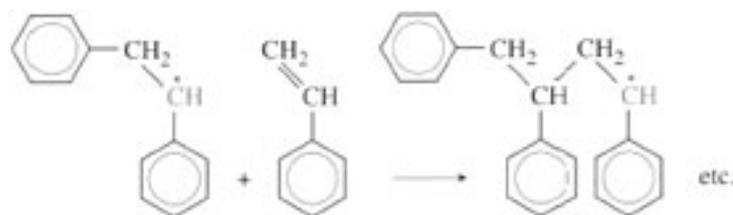
Polimerizaciones Radicales: Mecanismo de Reacción

• Iniciación

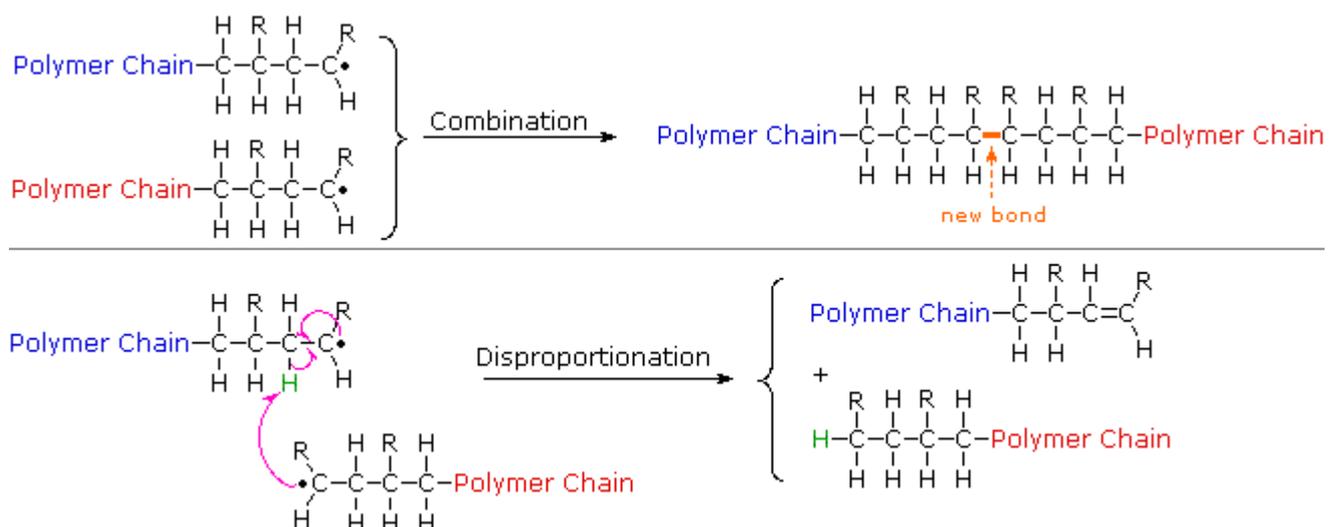
Hay una producción continua de radicales primarios del iniciador.



• Propagación



• Terminación (Recombinación y Desproporción)



Nótese el doble enlace terminal con desproporción.

Polimerizaciones por Pasos

Principales Reacciones de Propagación

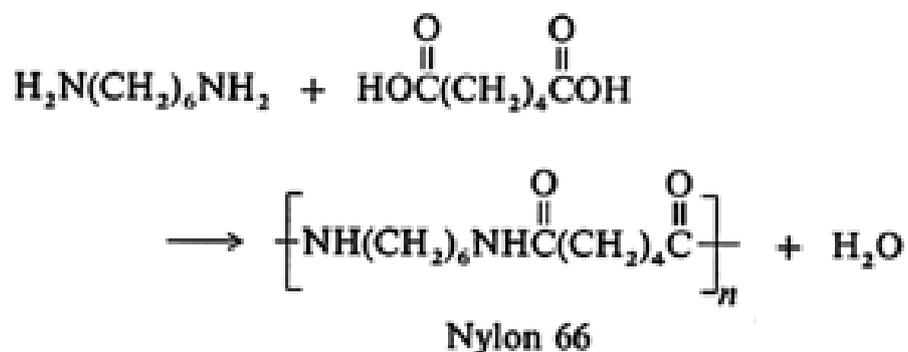
TABLE 2.2. Functional Groups Whose Reaction Lead to Step-Growth Polymers

R-OH Hydroxyl or Alcohol	+	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ Carboxylic acid	→	$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ Ester	+	H ₂ O
R-OH Hydroxyl or Alcohol	+	$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ Acid chloride	→	$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ Ester	+	HCl
R-NH ₂ Amine	+	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ Carboxylic acid	→	$\text{R}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ Amide	+	H ₂ O
RNH ₂ Amine	+	$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ Acid chloride	→	$\text{R}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ Amide	+	HCl
R-OH	+	$\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{R}'$ Isocyanate	→	$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{R}'$ Urethane		
R-NH ₂	+	$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}'$ Isocyanate	→	$\text{R}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{R}'$ Urea		

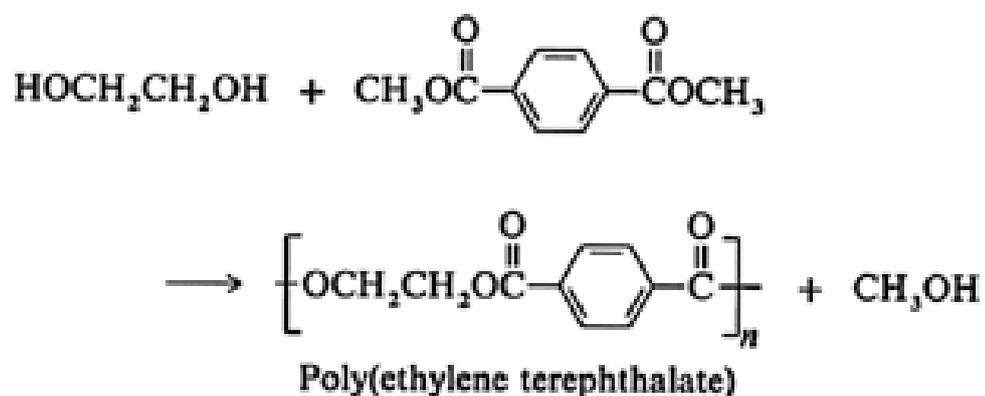
Note: $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ reacts to form $-\text{CH}_2-$ links with phenol, urea, and melamine, leading to cross-linked, thermosetting, network polymers.

Principales Polímeros Lineales obtenidos por Pasos

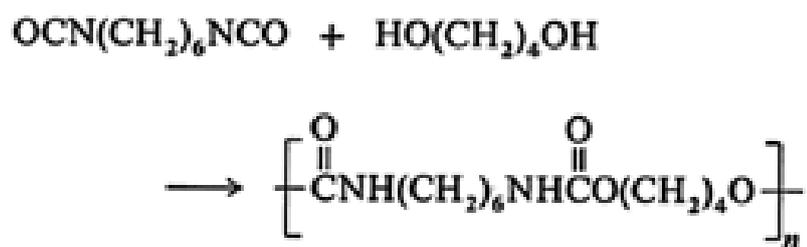
Polyamides



Polyesters



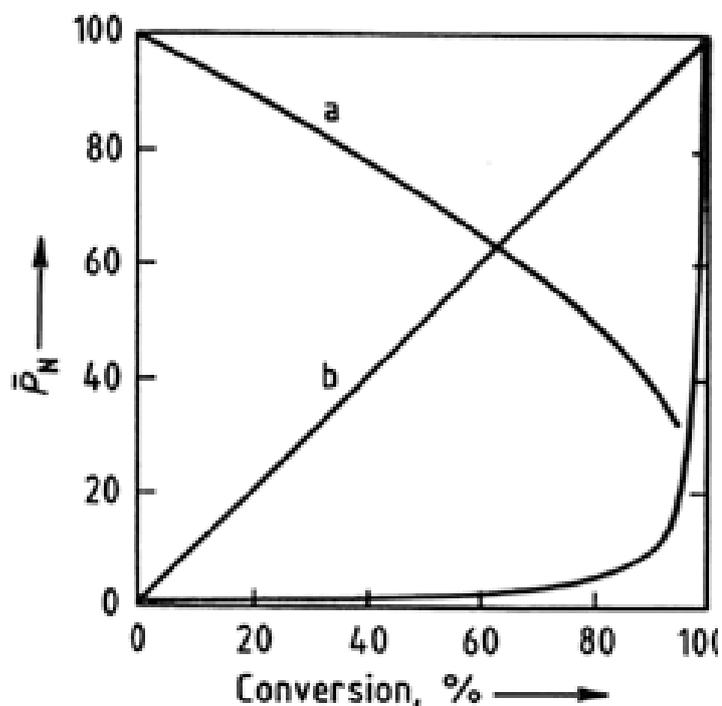
Polyurethanes



Principales Diferencias entre los Mecanismos Básicos

Polimerización Radicalaria	Polimerización por Pasos
Las especies moleculares sólo reaccionan con los centros activos.	Dos especies moleculares cualesquiera pueden reaccionar entre sí.
El alto polímero se forma casi instantáneamente y los pesos moleculares medios varían poco con la reacción.	Las cadenas comienzan cortas y sus pesos moleculares medios aumentan continuamente a lo largo de la reacción.
A medida que disminuye la concentración del monómero, se forma una cantidad equivalente de polímero. Al final de la reacción, aún permanece algo de monómero.	El monómero se consume rápidamente. Con un grado de polimerización de 10, permanece sólo el 1% del monómero.
Las reacciones son relativamente rápidas y muy exotérmicas.	Las reacciones son relativamente lentas y generan poco calor de reacción.
Tiempos largos de reacción proveen altas conversiones, pero afectan poco el peso molecular.	Se requieren tiempos largos de reacción para producir altos polímeros.
La mezcla reaccionante contiene sólo monómero, alto polímero y aproximadamente 1 en 10^8 partes de cadenas crecientes.	En cualquier momento de la reacción, todas las especies moleculares posibles están presentes en una distribución calculable.

Evolución de las Longitudes Medias de Cadena de Polímeros Lineales obtenidos en Reactores “Batch” mediante los 3 Mecanismos Básicos Mínimos



Longitud de cadena media en número vs. la conversión para:

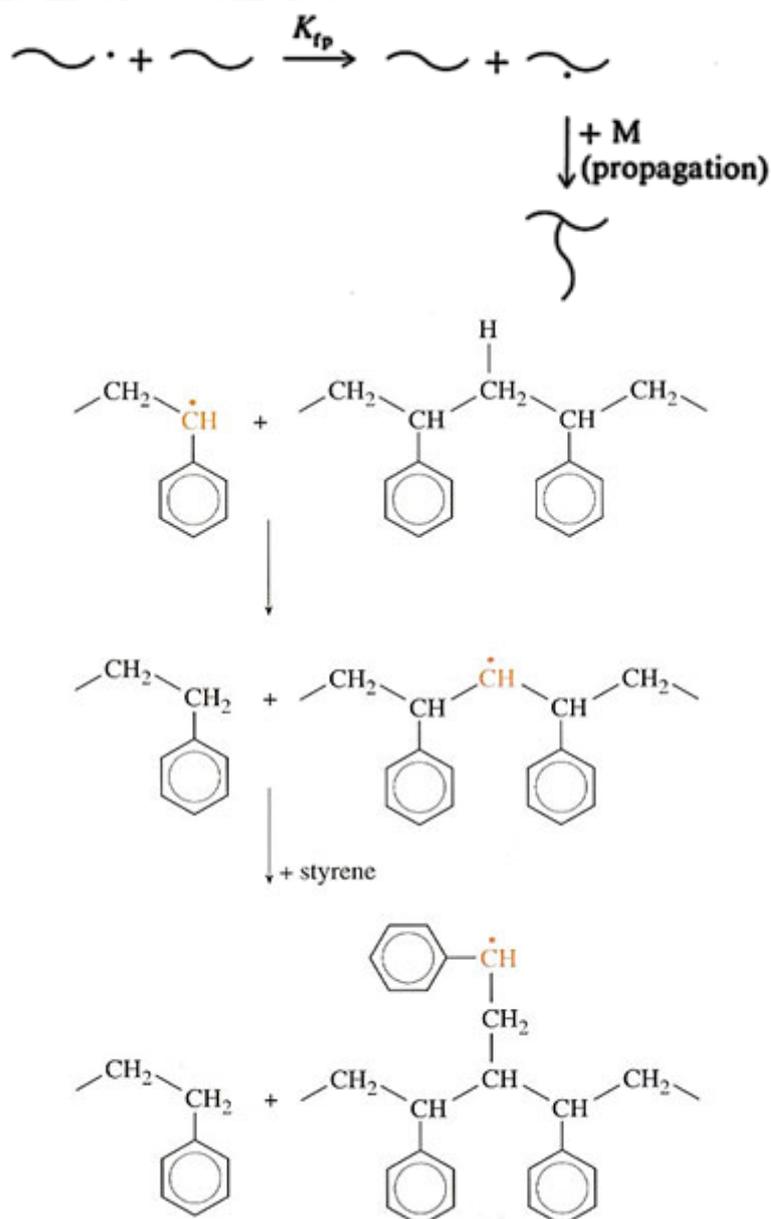
- a) reacciones radicalarias;
- b) reacciones aniónicas “vivientes”;
- c) reacciones por pasos.

1. En polimerizaciones radicalarias, la longitud de cadena media en número puede ser máxima a bajas conversiones y luego decaer como consecuencia de la disminución de la concentración del monómero $[M]$. Esto siempre y cuando: a) el efecto “gel” o Trommsdorff sea despreciable; y b) se produzca una constante la generación de radicales libres (p. ej., con k_d muy lenta).
2. En polimerizaciones aniónicas “vivientes”, P_n aumenta linealmente con la conversión.
3. En policondensaciones, se obtienen altos polímeros sólo a elevadas conversiones de los grupos reactivos terminales.

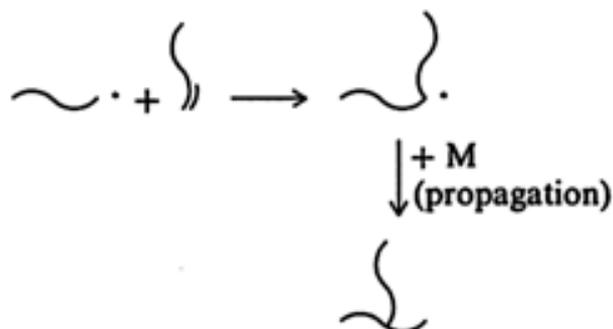
Segunda Parte: Obtención de Ramas Largas y/o de Redes Infinitas

1) Polimerizaciones Radicalarias: Formación de Ramas Largas y Redes

a) Reacc. de transferencia al polímero por abstracción de un átomo de H de una cadena muerta acumulada



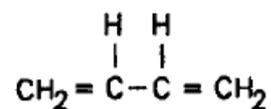
b) Reacc. con doble-enlaces terminales (producto de term. por desproporción):



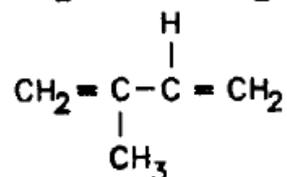
c) Reacc. con dobles ligaduras residuales

• Con monómeros diénicos:

1,3 Butadieno

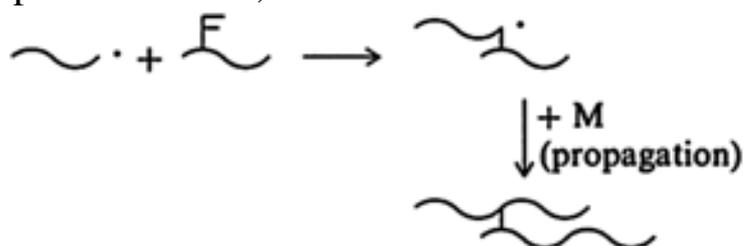


Isopreno

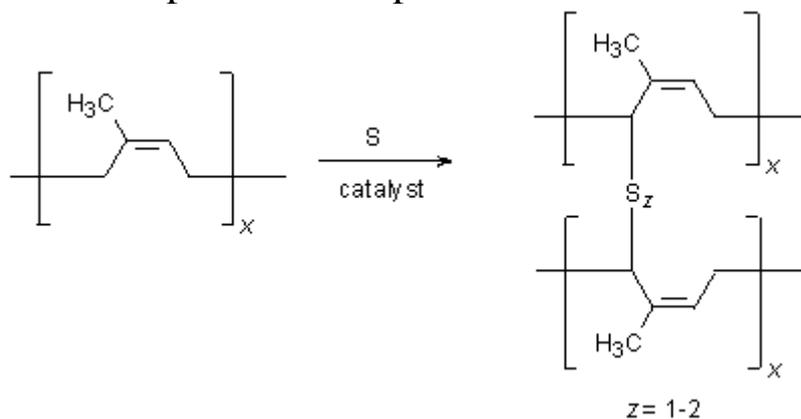


Ocurre:

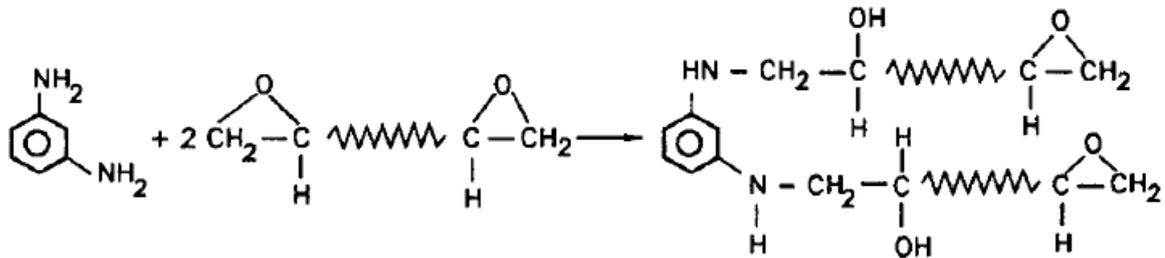
i. Formación de ramas tetrafuncionales o “cross-links” durante la síntesis del polímero base,



ii. Vulcanización posterior del polímero base



b) Curado del prepolímero mediante un monómero entrecruzante tetrafuncional: la *m*-fenilén diamina:



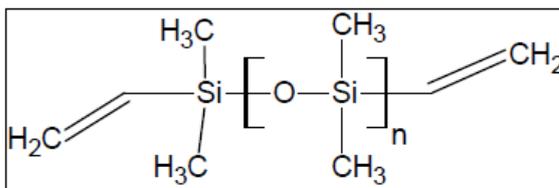
• *Curado de Siliconas*

Silicona con grupos vinílicos terminales

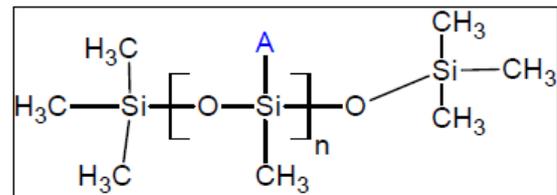
+

Silicona multifuncional, con grupos H reactivos

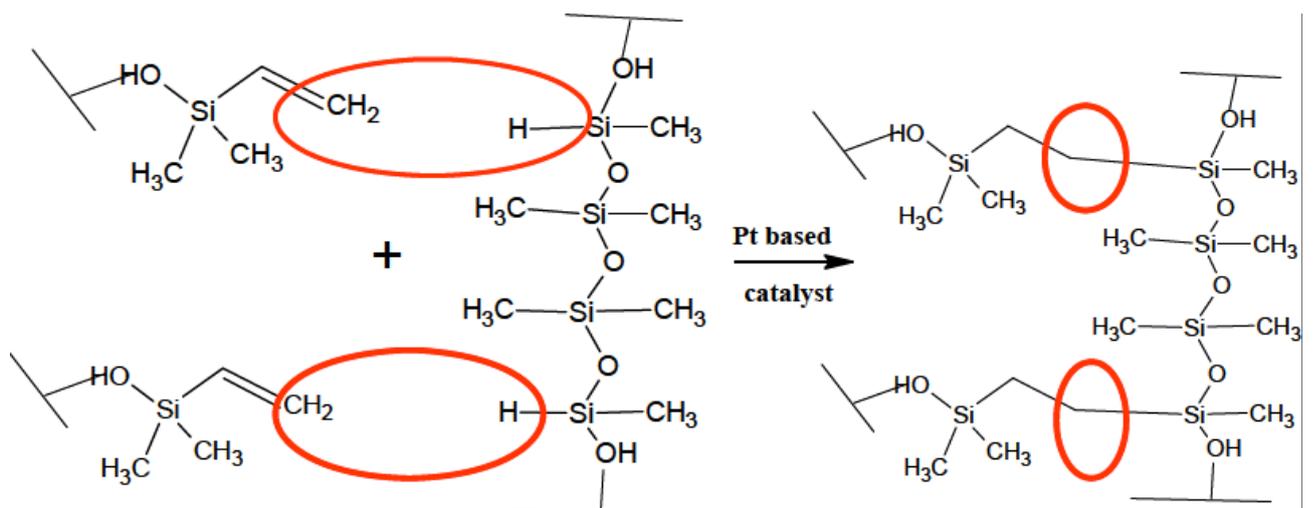
- A (= H) o
- A (= Me no reactivo).



Part 1
n ≈ 60



Part 2
n ≈ 10

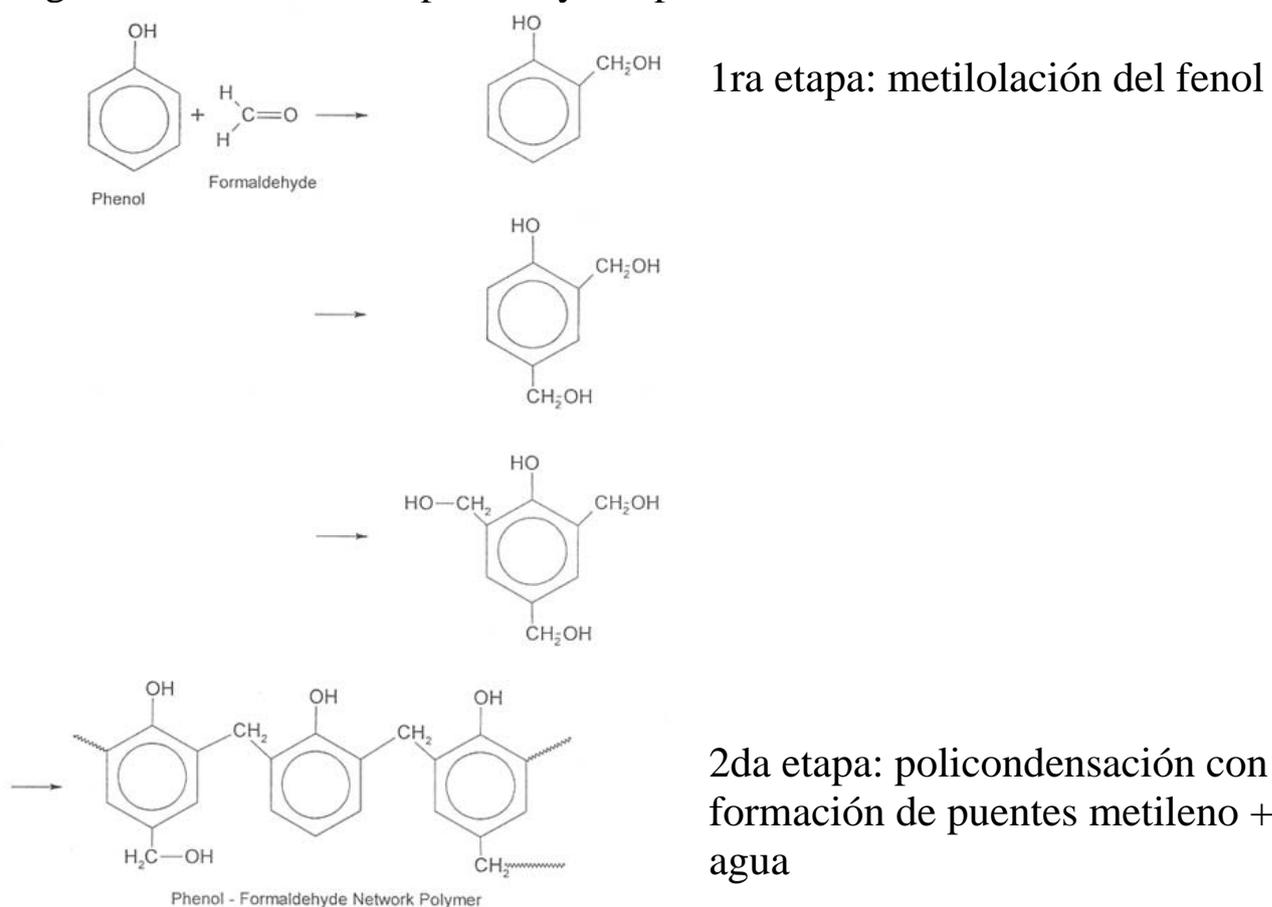


Reacción de curado si N° H reactivos/ moléc. ≥ 3.

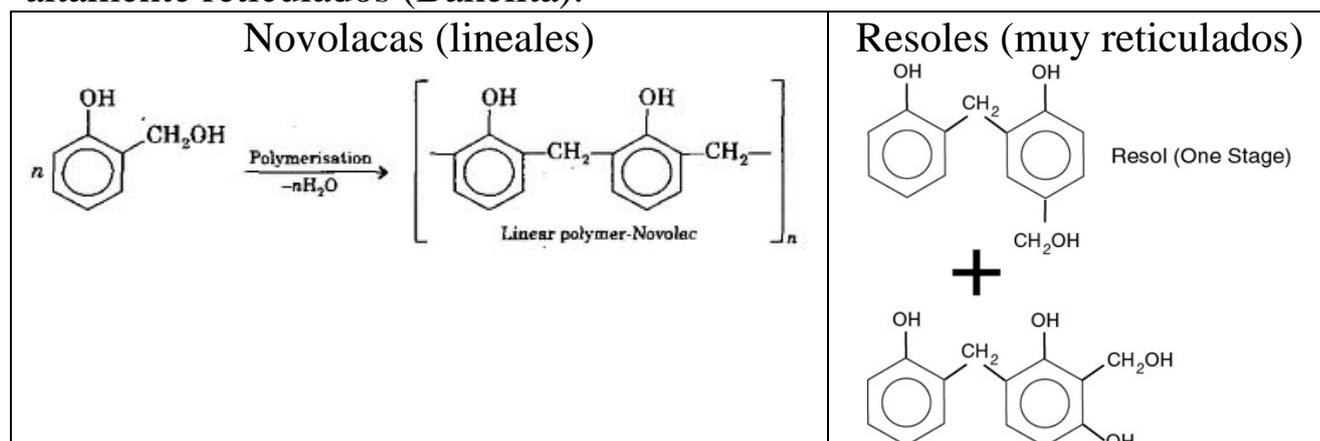
b) Operación en 2 etapas: obtención de resina oligomérica multifuncional + curado por calentamiento bajo presión

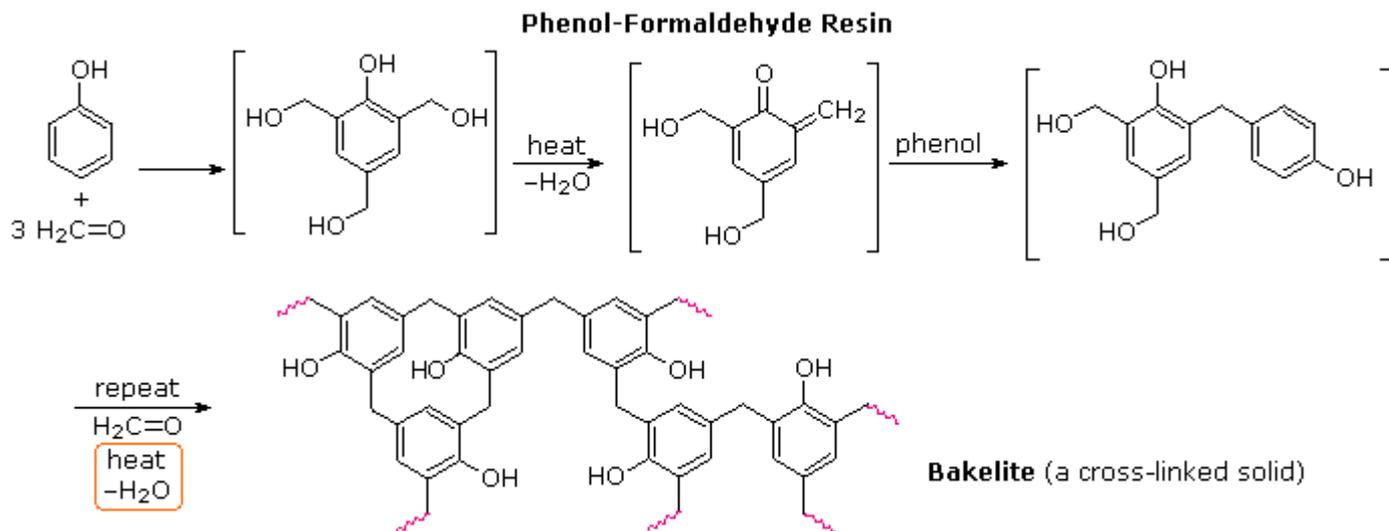
• *Caso de las Resinas del Formaldehído*

Primero, se sintetizan los *oligómeros multifuncionales hidrosolubles*; y luego estos se curan con presión y temperatura.

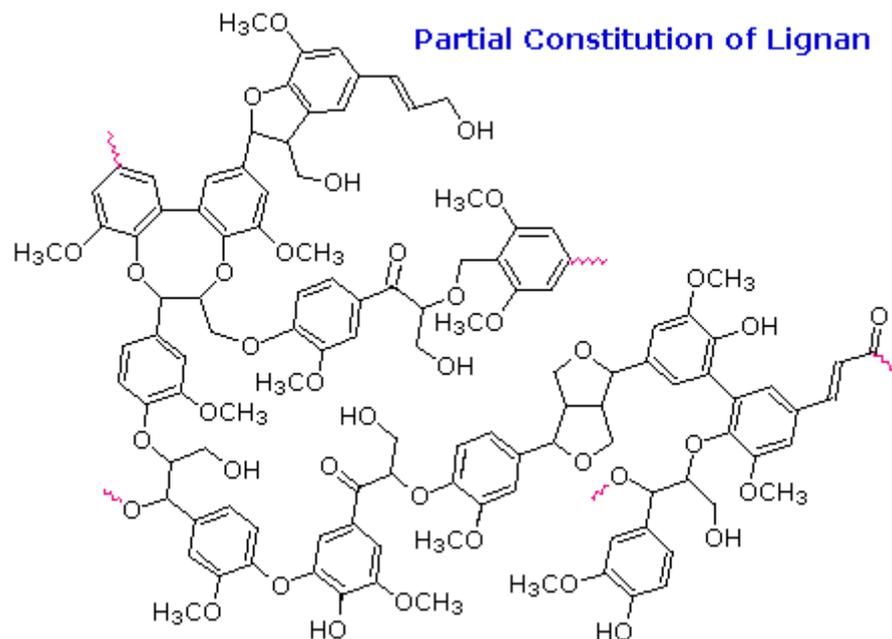


Tipos de resinas base oligoméricas que luego se curan con calor y presión: las novolacas y los resoles. Al curarlas, las novolacas dan polímeros básicamente lineales, de masa molar finita; y los resoles dan materiales altamente reticulados (Bakelita).





Lignina: Es una resina natural de estructura entrecruzada similar a la Bakelita.



La madera es un material compuesto (“composite”) natural. En la madera, la lignina forma la matriz amorfa que une entre sí a las paredes celulares, que a su vez están constituidas mayormente por fibras de celulosa.

1.8 Thermodynamics of Polymerization

For polymerization to occur, the free energy of polymerization (ΔG_{poly}) must be less than zero.

$$\Delta G_{\text{poly}} = \Delta H_{\text{poly}} - T\Delta S_{\text{poly}}. \quad (1.1)$$

In most polymerization, ΔS_{poly} is negative. This is due to the loss of translational entropy of monomer. In exothermic chain polymerization, ΔH_{poly} is negative and ΔG_{poly} becomes zero at certain sharp temperature called ceiling temperature (T_c) above which no polymerization occurs.⁴⁸ However, when the polymerization is highly exothermic, the ceiling temperature may be too high to be experimentally accessible. The ceiling temperatures of some vinyl and cyclic monomers are given in Table 1.6.

Polymerizations of unsaturated monomers are exothermic since the π bond in the monomer is broken to form a stronger σ bond in the polymer



Amongst the common vinyl monomers, α -methylstyrene has relatively low ceiling temperature.

Table 1.6 Ceiling temperatures and equilibrium monomer concentrations in the polymerizations of some vinyl and cyclic monomers.⁵⁰

Monomer	Solvent	$[\text{M}]_e$ mol/L ^a	T_c (°C) ^b
Styrene	Benzene	1.2×10^{-4}	110
α -Methylstyrene	None	Pure monomer	61
MMA	Ethyl benzoate	0.61	135
<i>5-membered rings</i>			
Cyclopentene (<i>cis</i> Polymer)	Benzene	0.6	0
(<i>trans</i> Polymer)	Toluene	3.8	0
THF	None	Pure monomer	80
1,3-Dioxolane	Dichloromethane	1.0	1
<i>6-membered ring</i>			
Trioxane	Benzene	0.05	30
<i>7-membered ring</i>			
Oxepane	Dichloromethane	0.08	30
<i>8-membered ring</i>			
Sulfur	None	Pure monomer	159 ^c

^aEquilibrium monomer concentration for the temperature listed in column 4;

^bceiling temperature for the concentration of monomer listed in column 3;

^cfloor temperature. "Reprinted with permission from Ref. 50, Copyright © 1988 John Wiley & Sons, Inc."

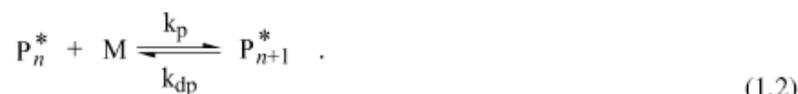
Ring-opening polymerizations of small ring monomers (number of ring atoms 3 and 4) are highly exothermic (*vide* Chap. 7). Hence, they do not exhibit T_c at low to moderate polymerization temperatures unlike the common ring monomers (number of ring atoms 5 to 7), which do, their polymerizations being only mildly exothermic.⁴⁹

The sharpness of ceiling temperature is a consequence of hundreds of monomer molecules adding one after another in rapid succession to the active center for the polymer formation. Reactions involving small molecules do not exhibit discontinuity since the reactions can proceed to some extent even when the equilibrium constant is somewhat unfavorable. In contrast, a somewhat unfavorable equilibrium constant in each propagation step makes the overall equilibrium constant of the monomer polymer equilibrium exceedingly small ($K_{\text{poly}} \approx 0$), since the former is many times multiplied yielding the latter.⁵⁰ The polymerization, therefore, exhibits discontinuity, K_{poly} suddenly dropping from a favorable value to an unfavorably small value at T_c . The phenomenon is analogous to the physical aggregation processes, such as the freezing of liquid, condensation of vapor, and micellization of amphiphiles, all of which are exothermic and exoentropic (ΔS -ve) exhibiting discontinuities at certain temperatures.^{50,51}

An effect of temperature opposite to that giving T_c is observed in polymerizations in which both ΔH_{poly} and ΔS_{poly} are positive. In such cases, polymerization occurs only above

a certain sharp temperature called the floor temperature at which $\Delta G_{\text{poly}} = 0$. Well known examples are ring-opening polymerizations of cyclic sulfur (S_8) and selenium (Se_8).⁵⁰

At temperature much lower than T_c , propagation is irreversible. However, the rate constant of depropagation (k_{dp}) increases with temperature at a faster rate than the rate constant of propagation (k_p) since the former has a higher activation energy.^{50,51} As ceiling temperature is approached, propagation becomes increasingly reversible.



The rate of polymerization before equilibrium is reached is given by

$$R_p = k_p \sum_{n=0}^{\infty} [P_n^*][M] - k_{\text{dp}} \sum_{n=0}^{\infty} [P_{n+1}^*] \quad (1.3)$$

When n is not too small, the summation terms of the concentrations of the active centers of various chain lengths in Eq. (1.3) are equal. Representing them as $[P^*]$ one obtains from Eq. (1.3)

$$R_p = (k_p[M] - k_{\text{dp}})[P^*] \quad (1.4)$$

At T_c , $k_p [M]$ becomes equal to k_{dp} . As a result, R_p is reduced to zero and the system is brought to dynamic equilibrium. When there is no discernible polymerization, the monomer concentration at equilibrium, $[M]_e$, is equal to that of the monomer concentration used. Thus, T_c decreases with decrease in monomer concentration. At equilibrium temperatures lower than T_c , $[M]_e$ is less than $[M]$.

The equilibrium monomer concentration, $[M]_e$, is related to the equilibrium constant in the following way

$$K = \frac{[P_{n+1}^*]}{[P_n^*][M]_e} = \frac{1}{[M]_e} \quad (1.5)$$

(Since for n not too small, $[P_{n+1}^*] = [P_n^*]$.)

$[M]_e$ is also related to the standard free energy of propagation

$$\Delta G_p^0 = -RT_c \ln K = RT_c \ln [M] = RT \ln [M]_e, \quad (1.6)$$

which is independent of the nature and concentration of the active center and so is T_c .^{48,51} T_c and $[M]_e$ values of some monomers are included in Table 1.6.