

B.07) POLIMERIZACIONES POR PASOS: POLÍMEROS LINEALES

Principales “commodities” producidas por pasos en 1990 (del punto de vista de su vol. de producción)

		% en peso sobre el total de polímeros sintéticos (1990)
Termoplásticos + fibras (moléculas lineales)	<ul style="list-style-type: none"> • PET • Nylon 6,6 	8% 4%
Resinas termorrígidas (material entrecruzado)	<ul style="list-style-type: none"> • Urea-Formaldehído • Fenol-Formaldehído 	2% 1%

Producción mundial de termorrígidos en 1999
 (“Thermoset Resins Market Report, Rapra, 2002)

Resin	Market share (%)	Tonnage (ktonnes)
Polyurethanes	34	7,500
Urea-formaldehyde	32.3	7,105
Phenol-formaldehyde	14.5	3,190
Unsaturated polyesters	9.2	2,030
Epoxyes	5.3	1,160
Melamine-formaldehyde	4	870
Furanes	0.7	145
Total	100	22,000

En realidad, los PU's no se venden como resina, sino sus comonomeros (isocianato + diol).

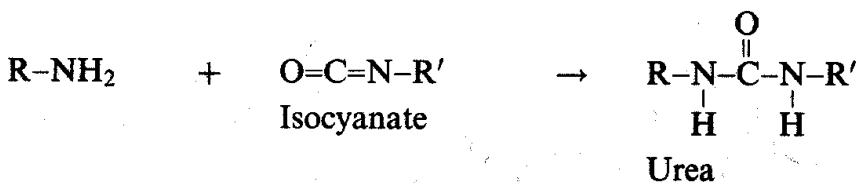
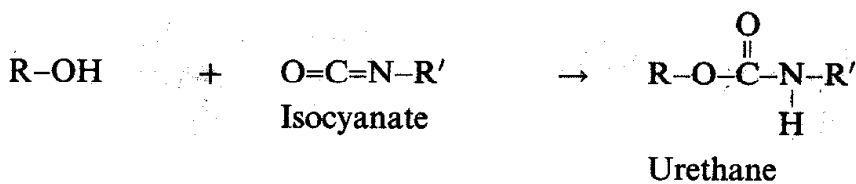
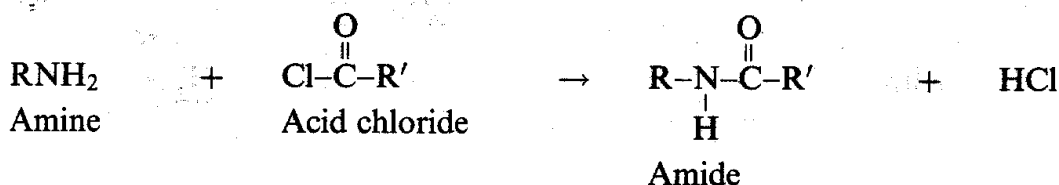
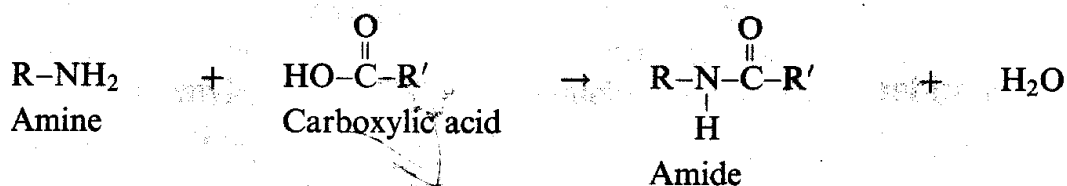
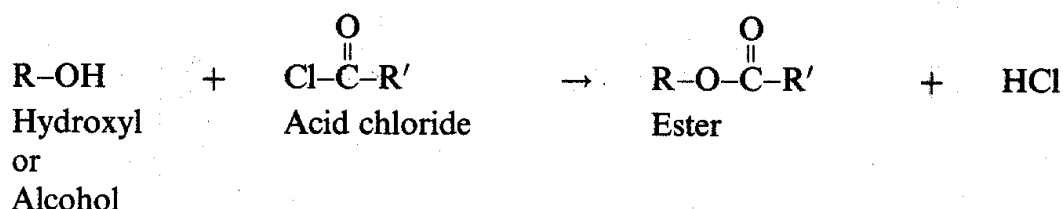
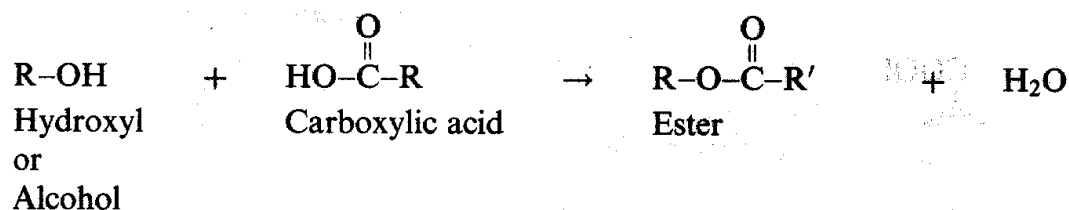
Además de las “commodities” mencionadas, también se producen por pasos polímeros especiales, de muy alto valor agregado.

Idealmente, en estas polimerizaciones existe una única reacción elemental (p.ej.: ácido + alcohol → éster + agua) que se repite para producir:

- a) cadena lineales si todos los monómeros poseen funcionalidad 2; y
- b) estructuras ramificadas y/o reticuladas infinitas (en el sentido que las macromoléculas alcanzan los límites del sistema reaccionante) si al menos uno de los comonomeros tiene funcionalidad 3 o más).

El polímero se denomina poliéster, poliamida, poliuretano, policarbonato, etc., según el nuevo grupo químico generado en la reacción. Cuando se generan redes infinitas a partir de oligómeros o prepolímeros multifuncionales obtenidos en una primera etapa, entonces se habla de “resinas” (del formaldehído, de poliésteres insaturados, etc.).

Principales reacciones básicas

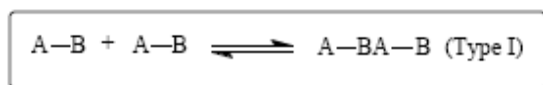


Note: $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ reacts to form $-\text{CH}_2-$ links with phenol, urea, and melamine, leading to cross-linked, thermosetting, network polymers.

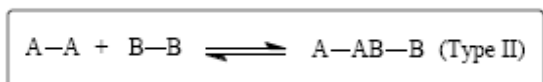
Muchas de las reacciones globales anteriores involucran en realidad a mecanismos complejos.

Tipos de polimerizaciones lineales por pasos

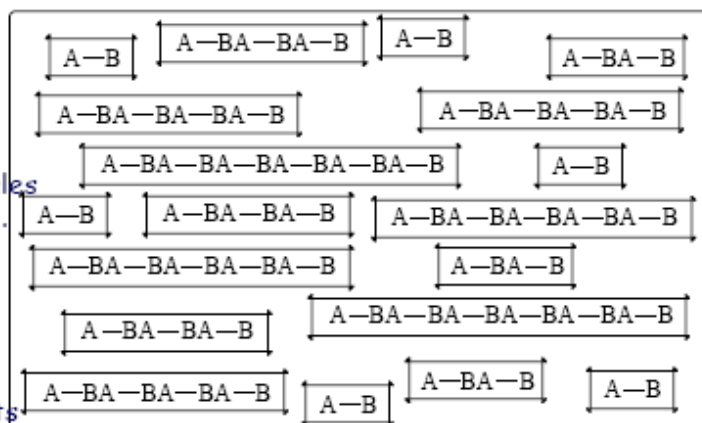
Two types of linear polycondensations:



In Type I we can count the number of molecules present by counting the number of end groups.



Also true for Type II providing we start with exactly equal equivalents of the two reactants



Las reacciones del Tipo II son más comunes del punto de vista industrial, por la dificultad de producir y almacenar comonómeros con grupos reactivos entre sí.

Para obtener altos polímeros, son necesarios altísimos grados de avance. Y para poder lograrlos, es necesario:

- partir de estequiometrías equimolares de grupos A y B; y
- en el caso de policondensaciones reversibles, desplazar el equilibrio hacia la derecha mediante la eliminación (por evaporación) del producto de condensación de bajo M (ppio. de Le Chatelier).

En las reacciones del Tipo I, la condición de equimolaridad está inherentemente asegurada.

Tipos de Procesos para Termoplásticos

a. Procesos homogéneos en masa o en fundido

Con polimerizaciones del Tipo II, se emplean distintas estrategias para alcanzar la equimolaridad (casos típicos: Nylon y PET).

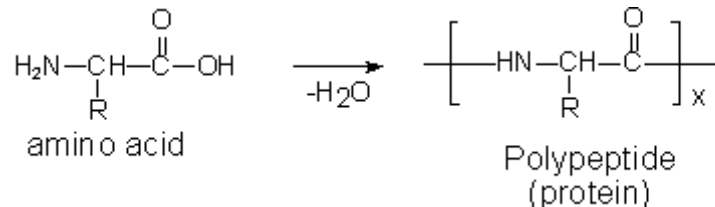
b. Procesos interfaciales heterogéneos con control difusivo

En estos procesos, la propagación procede esencialmente por reacción de los monómeros y no es importante la equimolaridad inicial de los grupos reactivos (caso típico: policarbonato).

Polimerizaciones del Tipo I (monómeros AB)

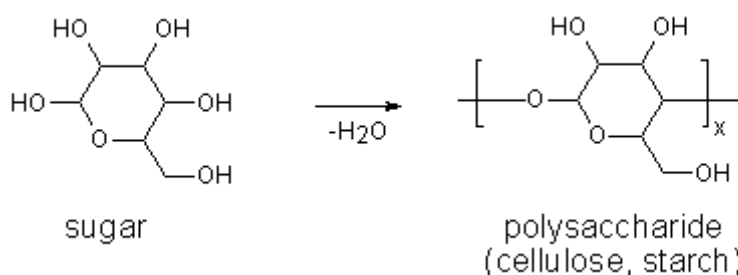
Los principales polímeros biológicos (biopolímeros) se obtienen *formalmente* via policondensaciones de monómeros del Tipo I.

a) Polipéptidos y Proteínas (Poliámidas) a partir de Aminoácidos

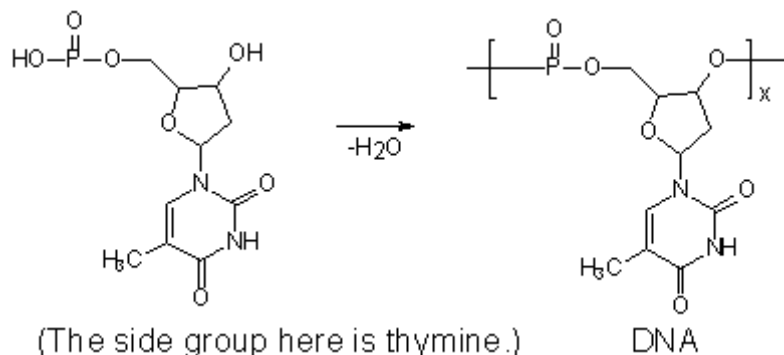


La especie humana emplea 20 aminoácidos que sólo difieren en el grupo lateral R.

b) Polisacáridos (o Hidratos de Carbono) a partir de la glucosa

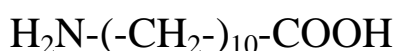


c) Ácidos nucleicos con grupos ác. fosfórico y alcohol



Poliámidas sintéticas a partir de aminoácidos sintéticos

Ej.: Obtención del Nylon 11 (PA11) por homopolimerización en fundido del ác. 11-aminoundecanoico:



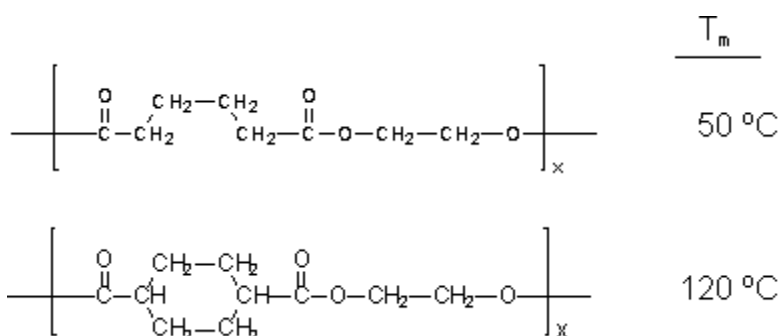
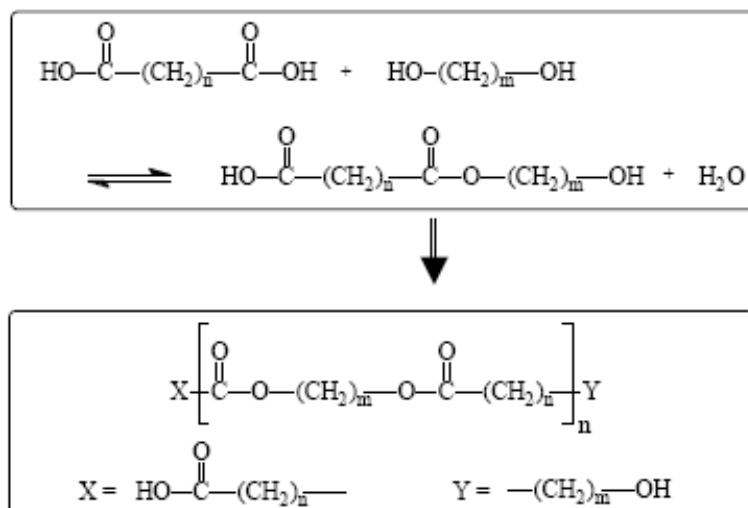
El polímero se emplea como fibra. Exhibe: $T_g = 42 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_m = 183 \text{ }^\circ\text{C}$.

En todo lo que sigue, se considerarán sólo las reacciones por pasos del Tipo II.

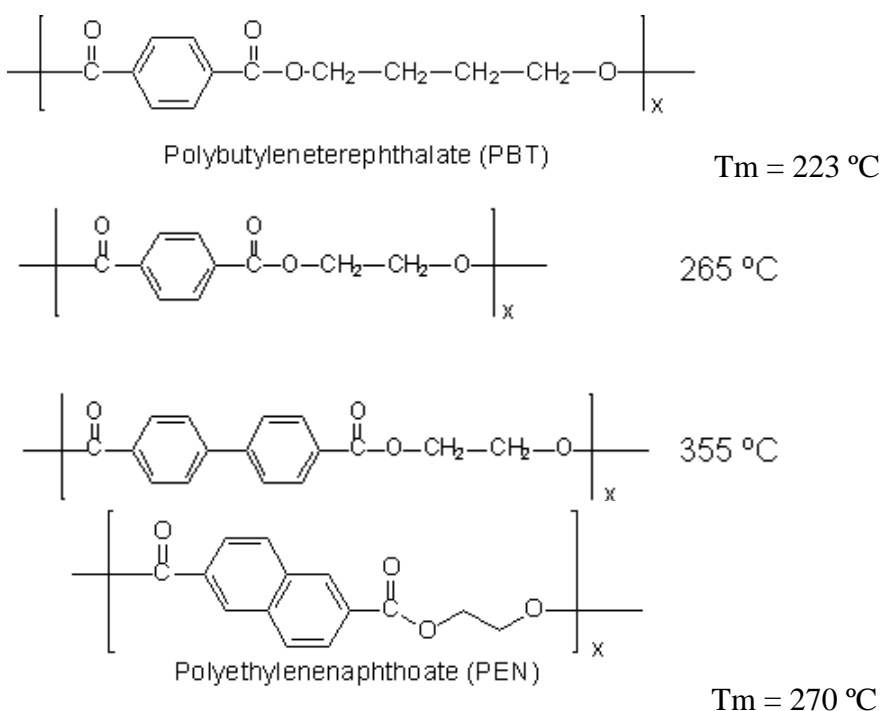
Polimerizaciones del Tipo II en Masa o en Fundido de Comonómeros AA + BB

1) Poliésteres

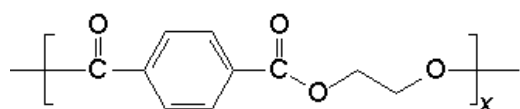
a) Poliésteres alifáticos-alifáticos



b) Poliésteres aromáticos-alifáticos



Polietilén tereftalato (PET): Dacron™, Terylene™, Mylar™, etc.



- $T_g \approx 69 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T_m \approx 270 \text{ }^\circ\text{C}$

- PET p/ fibra textil, cordones de neumáticos: $15000 \leq \bar{M}_n \leq 25000 \text{ g/mol}$:
- PET p/ film soplado: $\bar{M}_n \geq 30000 \text{ g/mol}$ Se logra incluyendo una última etapa de polimerización en estado sólido, es decir a $T < T_{mezcla}$ (“solid phase polymerization”, o SPP).

Usos PET	Consumo USA 2008	Visc. intrínseca (dl/g)
Botellas	66%	0.70-1.0
Fibra textil	29%	0.55-0.66
Film y cinta	5%	0.65-0.75

En botellas para gaseosas, se usan soluciones sólidas de PET y PEN (este último para reducir la permeabilidad a los gases).

Property	PET	PEN
Glass transition temperature T_g ($^\circ\text{C}$)	80	122
O_2 permeation ($\text{cm}^3 \text{ mm}/[\text{m}^2 \text{ day atm}]$)	2.4	0.6
CO_2 permeation ($\text{cm}^3 \text{ mm}/[\text{m}^2 \text{ day atm}]$)	12.2	2.4
Water vapor transmission ($\text{g mm}/[\text{m}^2 \text{ day atm}]$)	0.7	0.2
Hydrolysis resistance (h)	50	200
Tensile strength (MPa)	45	60
Young's modulus (MPa)	3900	5200
UV absorbance at 360 nm (%)	1	17
Radiation resistance (MGy)	2	11
Mechanical continuous use temperature ($^\circ\text{C}$)	105	160
Wet shrinkage (% at $100 \text{ }^\circ\text{C}$)	5	1
Dry shrinkage (% at $150 \text{ }^\circ\text{C}$)	1.3	0.6

Proceso PET en Masa

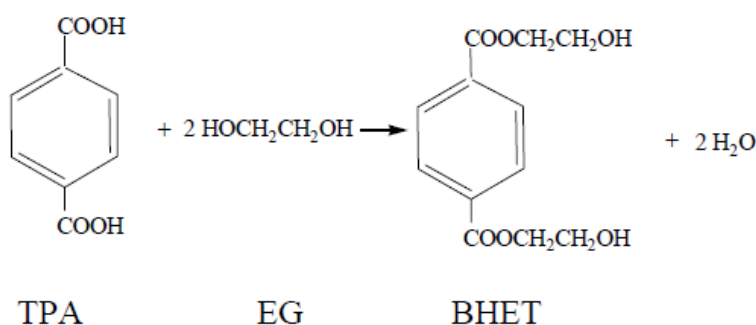
Etapas:

- 1) Obtención del “monómero” A-A: el bishidroxietil tereftalato (BHET).
- 2) Policondensación en fundido del BHET para obtener PET de bajo M .
- 3) Policondensación en estado sólido para incrementar su M .

Primera Etapa: Síntesis del bishidroxietil tereftalato (BHET)

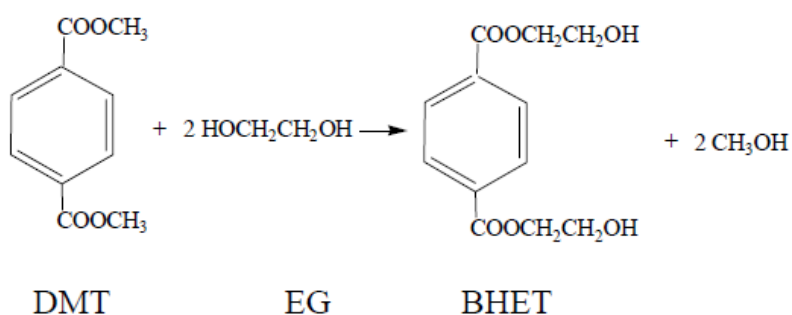
En este caso, hay 2 métodos posibles:

- a) Esterificación directa del ácido tereftálico (TPA) con etilén glicol (EG); con desprendimiento de agua:



Inconveniente: el ác. tereftálico es parcialmente insoluble; y además no se funde en forma práctica, sino que sublima a 300 °C.

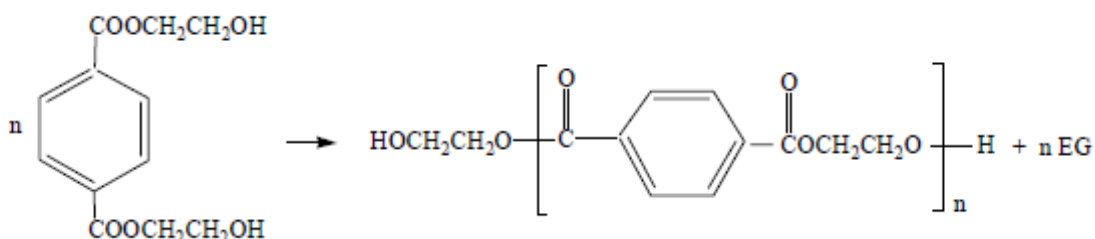
- b) Transesterificación en fundido del dimetil tereftalato (DMT) con EG a 197 °C con desprendimiento de metanol y en presencia de catalizadores Co(II) o acetato de manganeso(II):



El DMT es bastante soluble y fácil de purificar por recristalización o destilación.

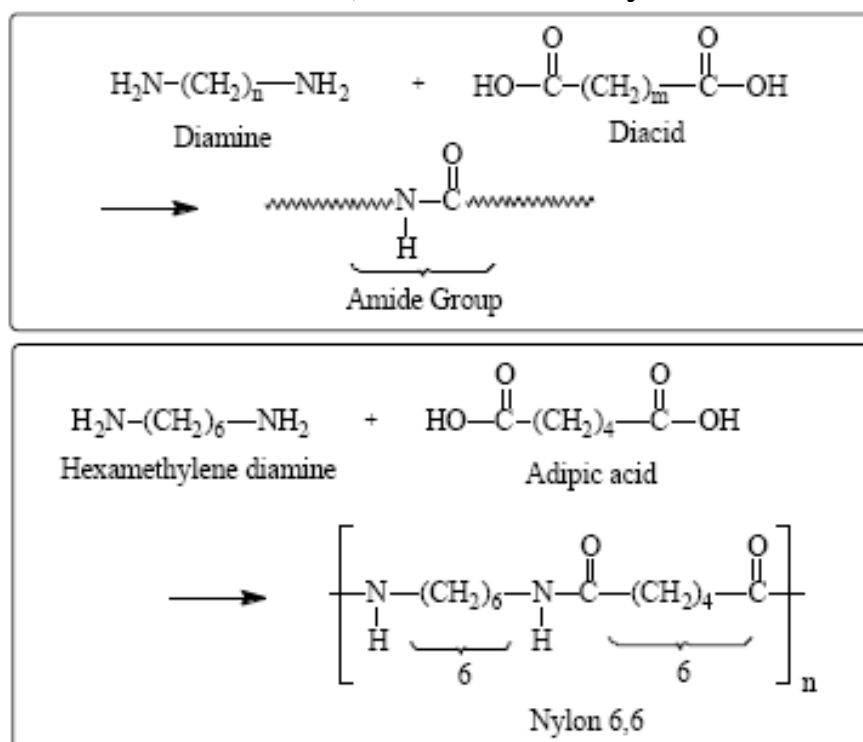
Segunda Etapa: Policondensación en fundido del BHET (a T levemente $> T_m$)

Consta de 2 subetapas, con un gran incremento de viscosidad entre ambas.

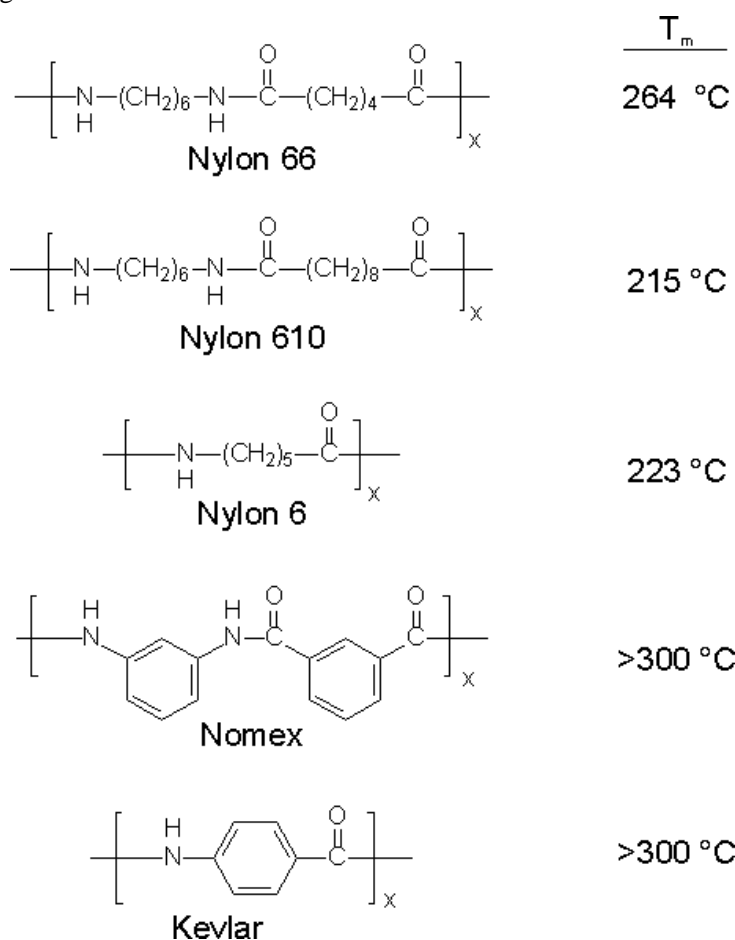


2) Poliamidas

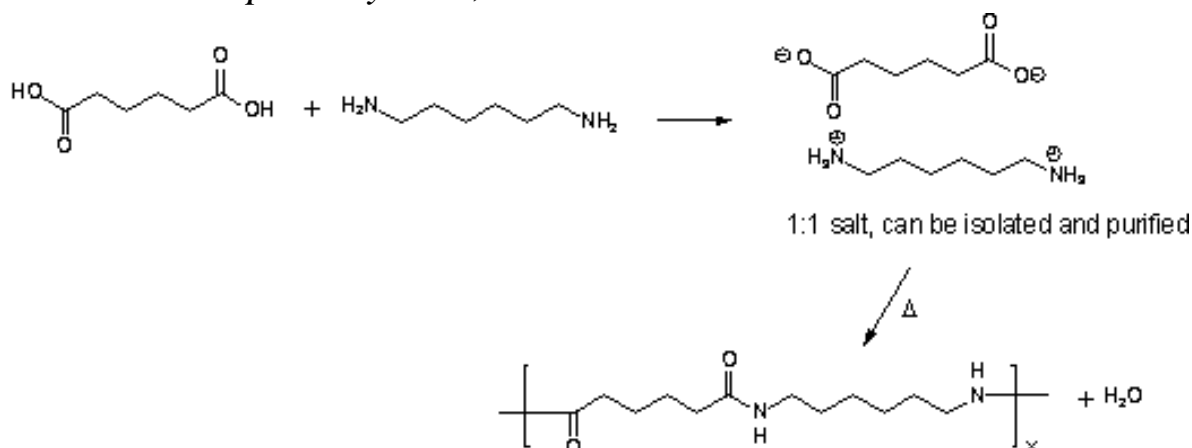
Obtención de Poliamidas $n, m+2$ (n C en diamina y $m+2$ C en diácido):



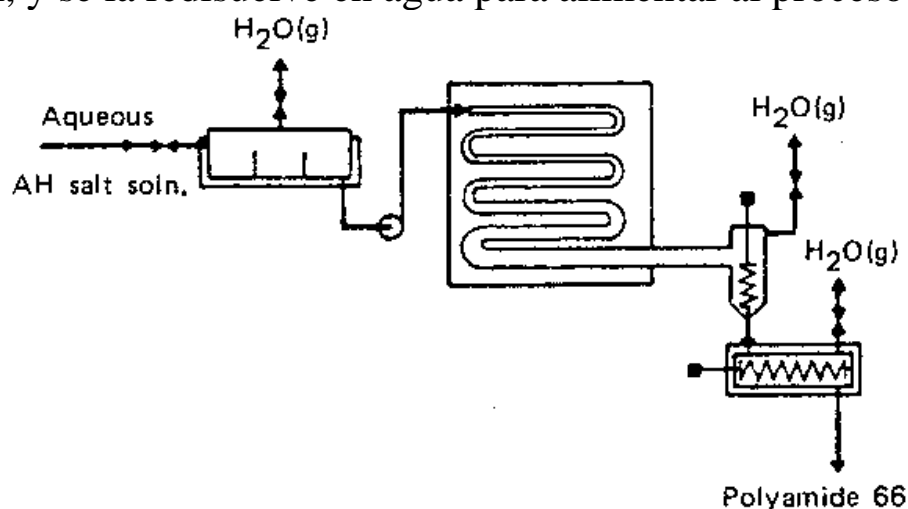
Con respecto a los poliésteres, los puentes H entre cadenas contiguas aumentan tanto T_g como T_m :



Proceso Continuo para Nylon 6,6



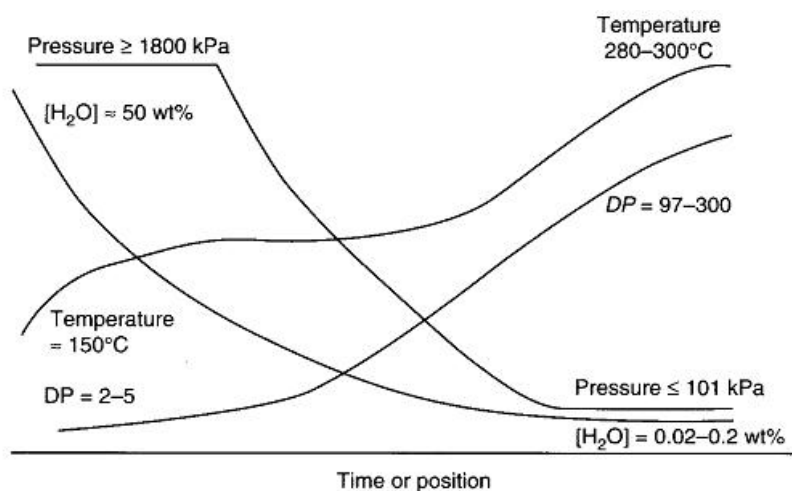
La relación estequiométrica (ác. adípico):(hexametilén diamina) = 1 se logra por formación de una sal: el adipato de hexametilén amonio. A tal efecto, se mezclan soluciones en metanol de los reactivos, se separa la sal por precipitación, y se la redissuelve en agua para alimentar al proceso continuo.



En la prepolimerización, se elimina la mayor parte del agua de condensación. En el reactor tubular continuo de diámetro creciente (para aumentar el tiempo de residencia y permitir la eliminación del agua): se emula un proceso batch, para que la DMM tienda a una distr. de Schulz-Flory.

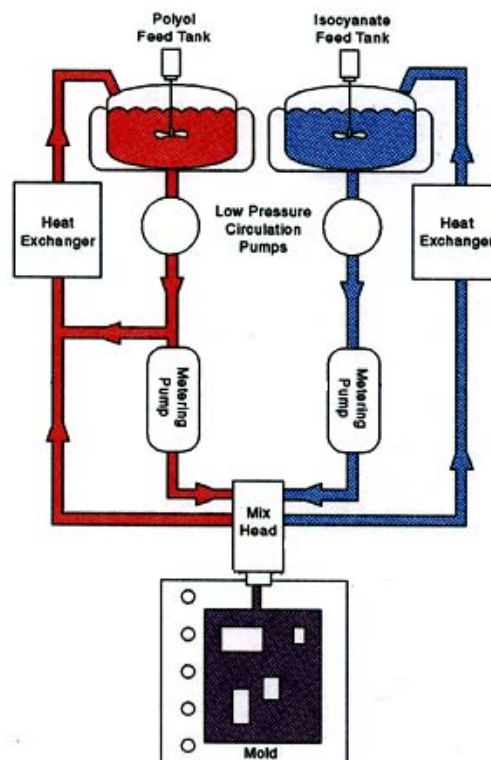
Perfiles de:

- Presión,
- $[H_2O]$,
- Temp.,
- Grado de Polim.



Proceso de Moldeo por Inyección con Reacción (“Reaction Injection Moulding” o RIM)

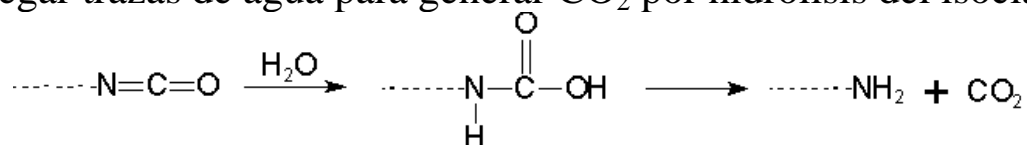
Permite producir piezas espumadas, plásticos entrecruzados para paragolpes, etc. en tiempos muy cortos (del orden de 1 minuto).



Espumas

Para el espumado, se puede:

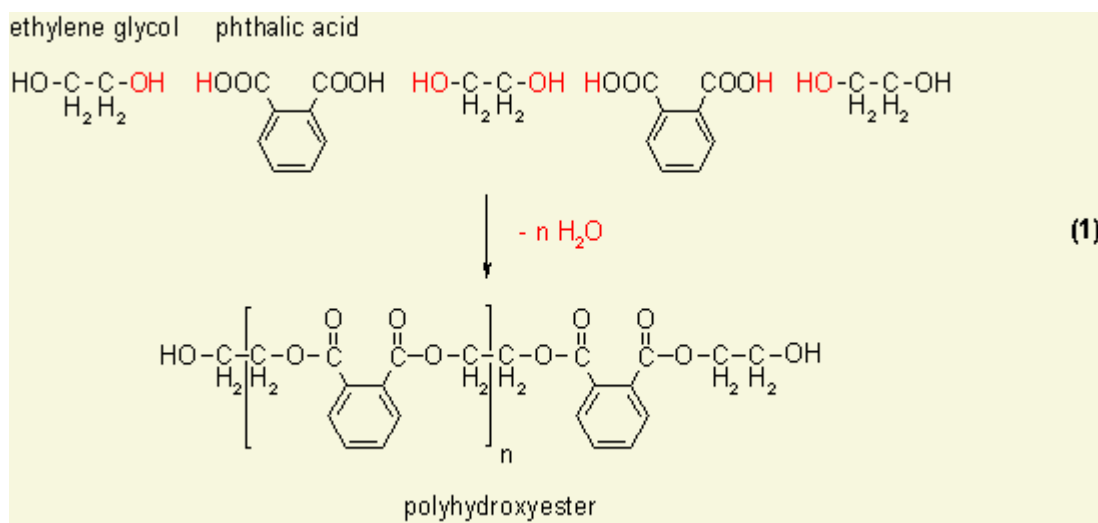
- agregar trazas de agua para generar CO_2 por hidrólisis del isocianato:



y/o

- emplear hidrocarburos livianos como agentes de soplado que se volatilizan por la exotermia de la reacción.

El diol puede ser un polihidroxiéster obtenido por condensación:



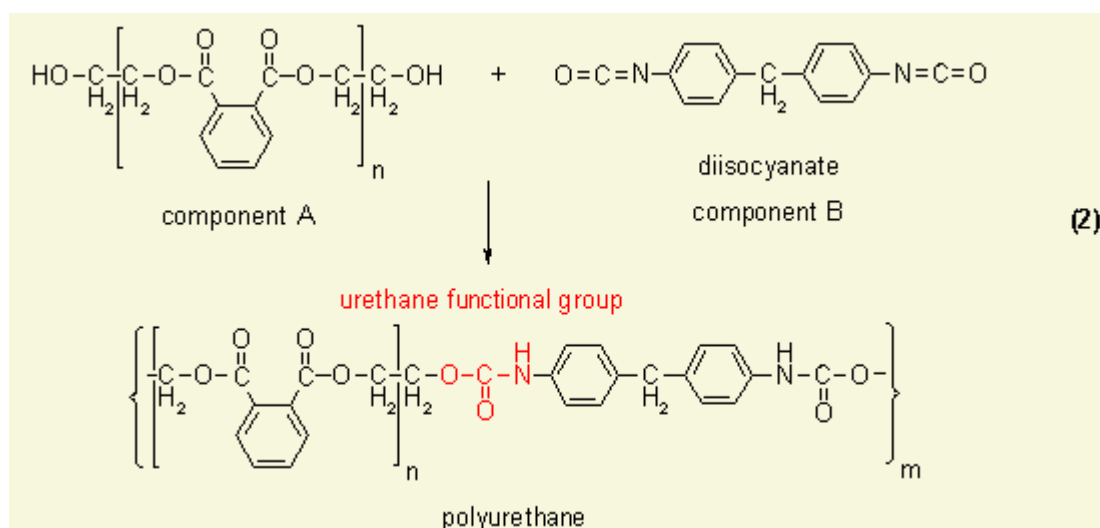
Producción de una espuma con “piel” no espumosa empleando pentano como agente de soplado:

Polihidroxiéster disuelto en pentano
(Componente A)

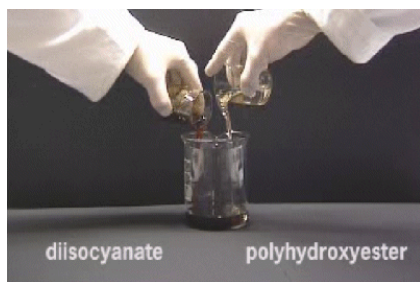
+
Diisocianato de baja M
(Componente B)

→

Poliuretano



El gas generado queda atrapado en la mezcla reactiva y se forma una espuma rígida que es un aislante térmico.



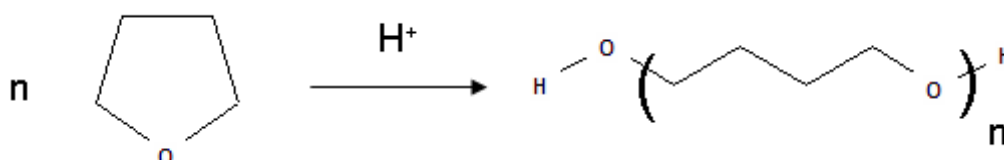
Ver video en:

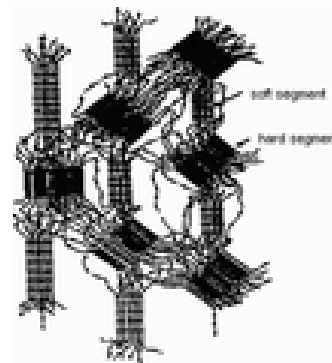
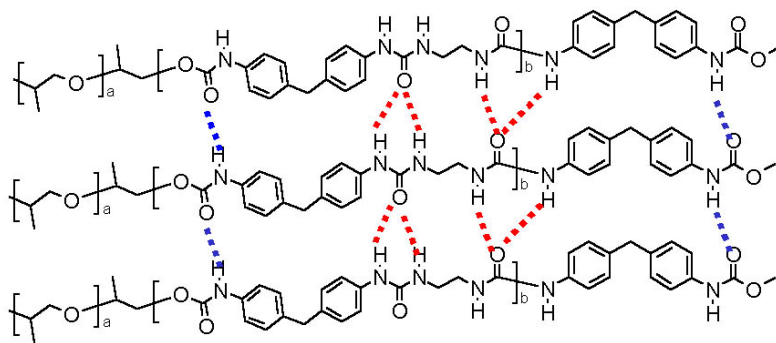
http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-Polyurethane-e.htm

Fibras elásticas (Lycra)

Las fibras elásticas son copolímeros multibloque segmentados, que se producen en 3 etapas.

Etapa 1) Obtención del diol del poli(óxido de tetrametileno) (o politetrahidrofurano), de $M \approx 1000$ y muy baja T_g ; por polimerización de apertura de anillo del THF:





Alternativamente a la etapa 3) con la diamina, se puede repetir el procedimiento, agregando más diisocianato y diol:

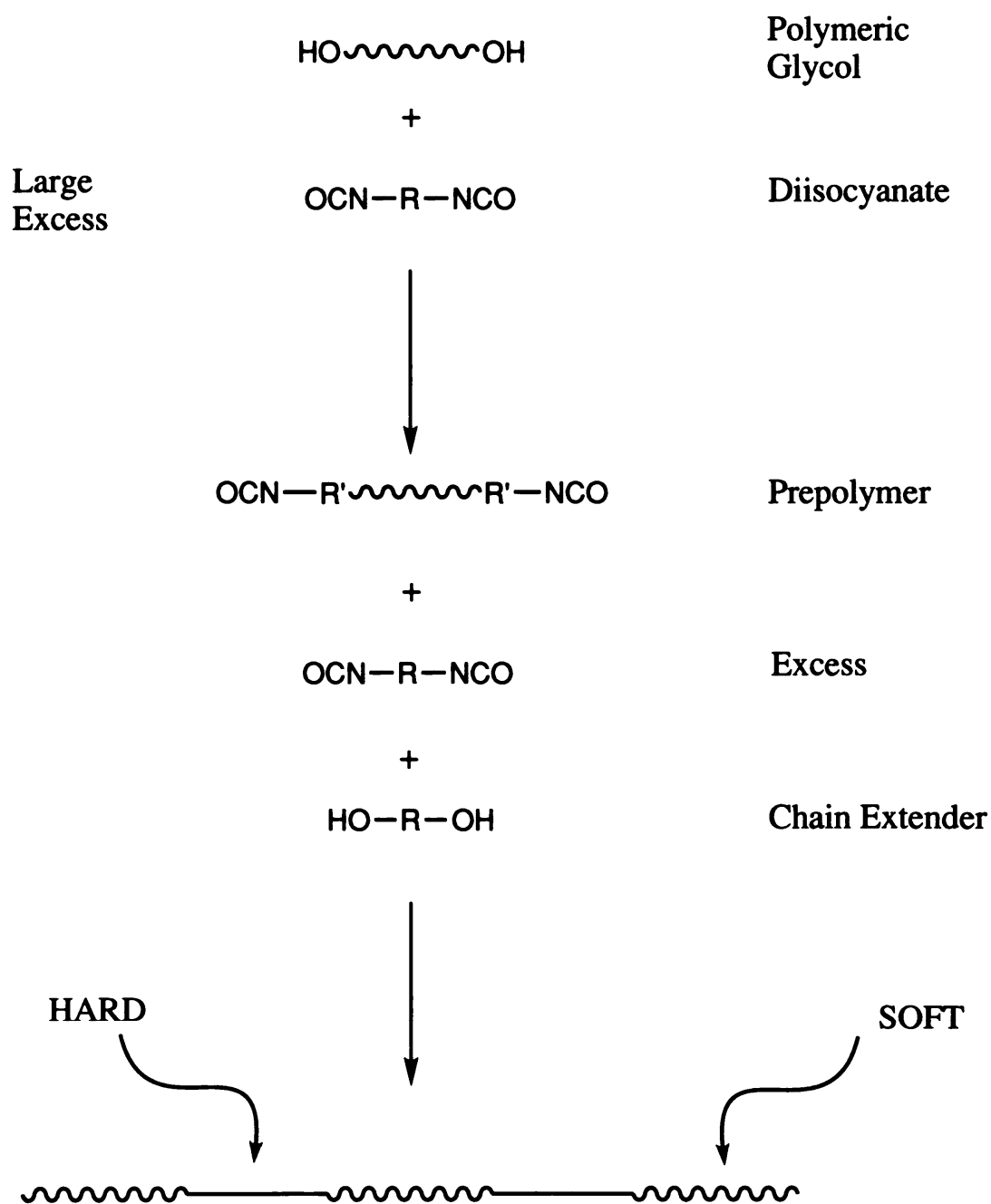


FIGURE 4.6 Reactive end groups in the synthesis of segmented polyurethanes.

Polimerizaciones del Tipo II: Procesos Interfaciales de Comonómeros AA + BB

Las policondensaciones en fundido presentan 2 inconvenientes:

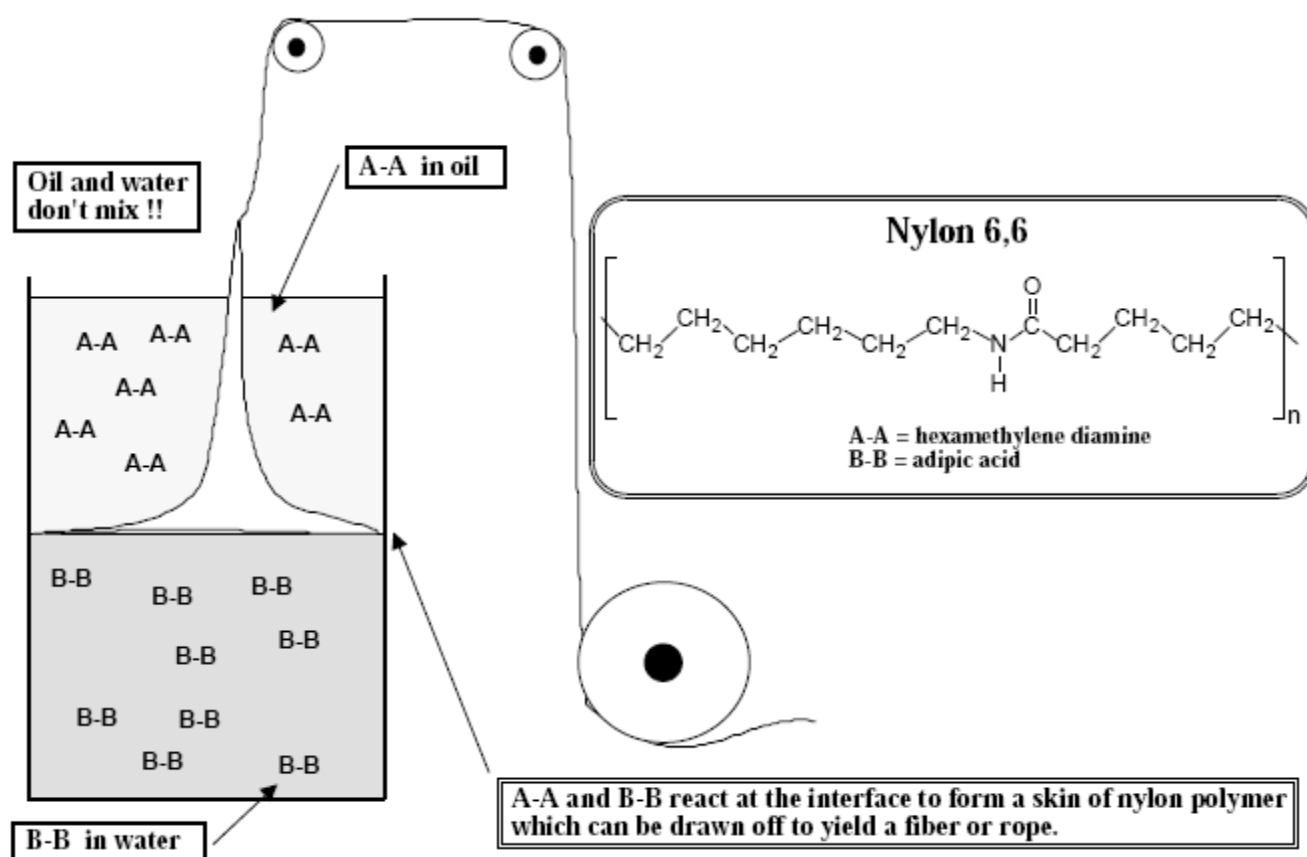
- las altas T de reacción generan productos secundarios indeseables; y
- es difícil lograr la condición de equimolaridad.

Ambos problemas se resuelven mediante las polimerizaciones interfaciales a baja temperatura. En ellas, se disuelven los comonómeros AA y BB en solventes inmiscibles entre sí. El polímero se forma en la interfaz y no difunde.

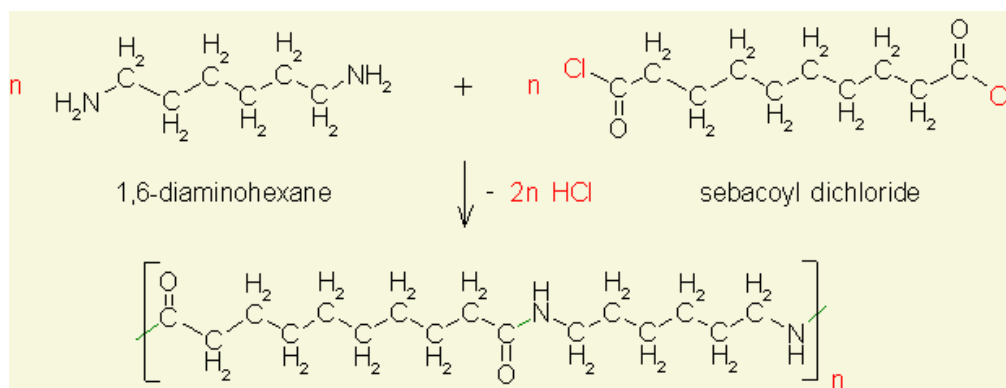
La reacción es rápida a bajas T. Por las mayores difusividades de los comonómeros con respecto al polímero, sólo aquellos alcanzan los extremos reactivos del polímero, que se ubica en la interfaz, y reaccionan en forma alternante.

Se produce un alto polímero mediante un mecanismo de que es esencialmente una condensación alternante de los comonómeros, y casi en ausencia de reacciones polímero-polímero. Esto equivaldría a una polimerización en cadena inducida por difusión?

Ej. 1: Nylon 6,6 mediante el proceso del filamento continuo:



Ej. 2: Poli(hexametilén sebacamida) o Nylon 6,10 mediante proceso de filamento continuo

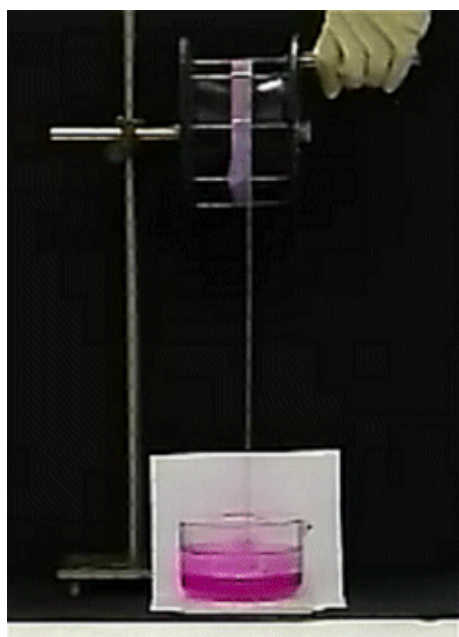


$$T_g = 50 \text{ }^\circ\text{C}; T_m = 224 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Usos: equipos de deporte, cerdas de cepillos

Síntesis en laboratorio (un experimento sorprendente)

(Ver video en: http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-Nylon-e.htm)

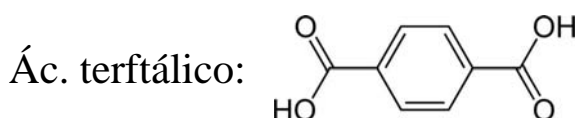


- 4 g of **1,6-diaminohexane** are dissolved in 100 ml of **aqueous Na₂CO₃** (5 g of Na₂CO₃·10 H₂O / 100 mL dist. water) in a 150 mL beaker. Five drops of phenolphthalein solution are added.
- 10 mL of **sebacyl chloride** are dissolved in a second beaker containing 100 ml of **hexane**.

The diaminohexane solution is placed into a crystallizing dish. Afterwards the sebacyl chloride/hexane mixture is transferred to the dish by slowly pouring the solution down a glass stir rod onto the hexamethylenediamine. A white film of polymer will form immediately between the two immiscible solutions. Phenolphthalein added to the lower aqueous phase enhances the visibility of the interface.

Using a pair of tweezers, the film is grasped and a thread is slowly pulled out from the interface where the two liquids meet. Care must be taken to draw the fiber vertically from the center of the dish. The thread should not touch the sides of the dish. The free end of the string is manipulated onto a winch to wind more and more of the polymer from the dish until one of the reactants is exhausted.

Ej. 3: Poli(etilén tereftalamida) en reactor bifásico agitado



Diamina en solución acuosa de HOK

Cloruro del ácido tereftálico en cloruro de metilo

Poli(etilen tereftalamida) en interfaz



En el laboratorio, la reacción se lleva a cabo en un agitador durante 10 min. El polímero se filtra, se lava y se seca.

Ej. 4: Policarbonato del Bisfenol A (BPA) en reactor trifásico agitado

Es el proceso interfacial más importante del punto de vista industrial.

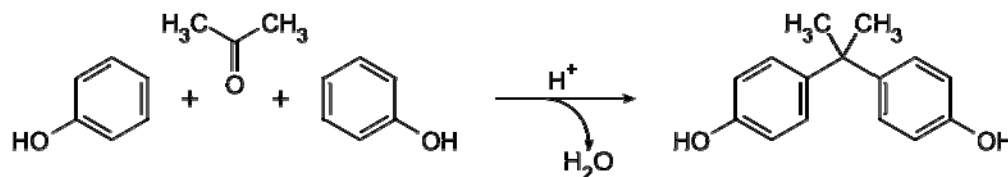
Reacción global:



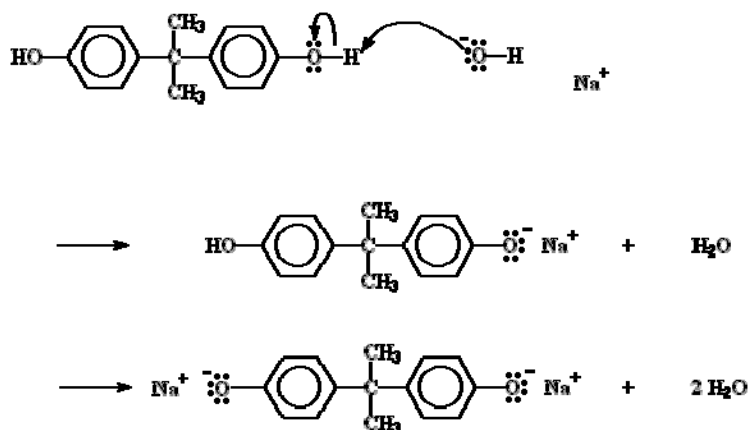
La polimerización interfacial se lleva a cabo a temperatura ambiente.

Se parte de 2 soluciones: a) de BPA en diclorometano; y b) agua + HONa. La mezcla líquida se agita fuertemente y se burbujea fosgeno, asegurando que los reactivos orgánicos entren en contacto con el HONa de la solución acuosa. El proceso es muy exotérmico.

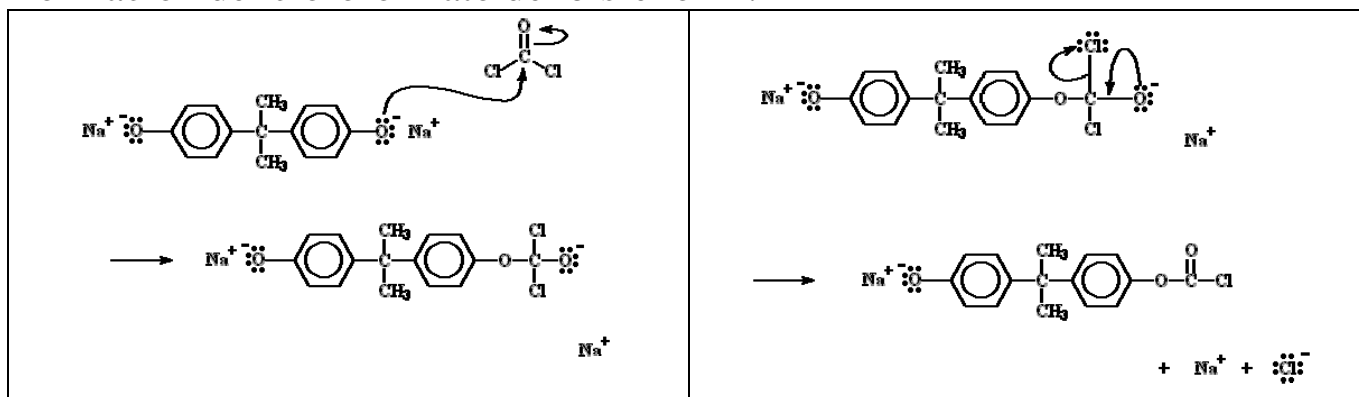
El BPA puede a su vez sintetizarse con fenol y acetona:



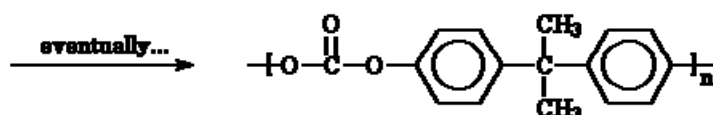
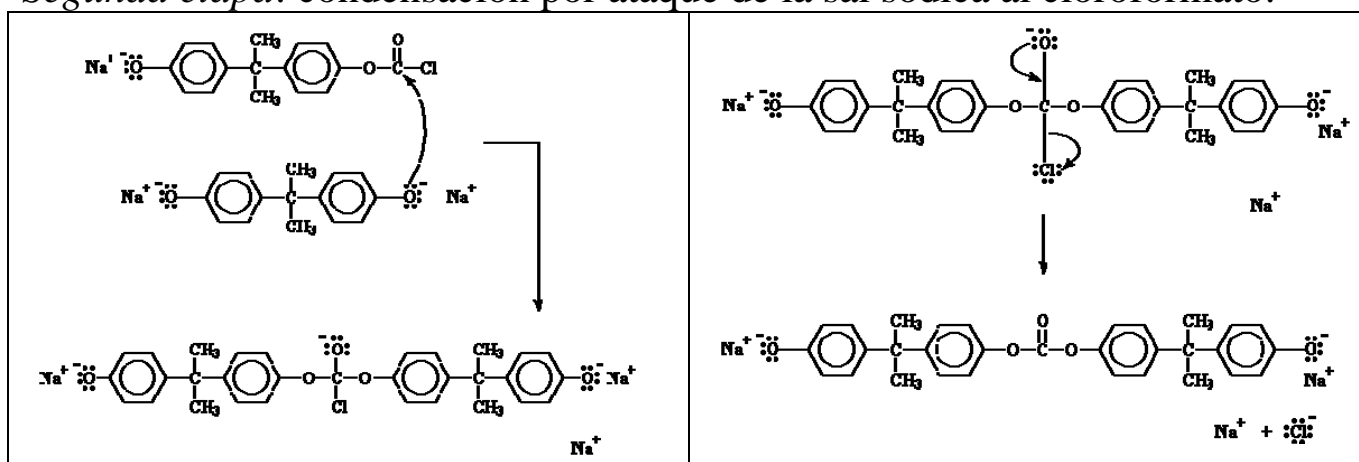
Inicialmente, se obtiene la sal sódica del bisfenol A:



Primera etapa: ataque de la sal al C electropositivo del fosgeno, con formación del cloroformato del bisfenol A:

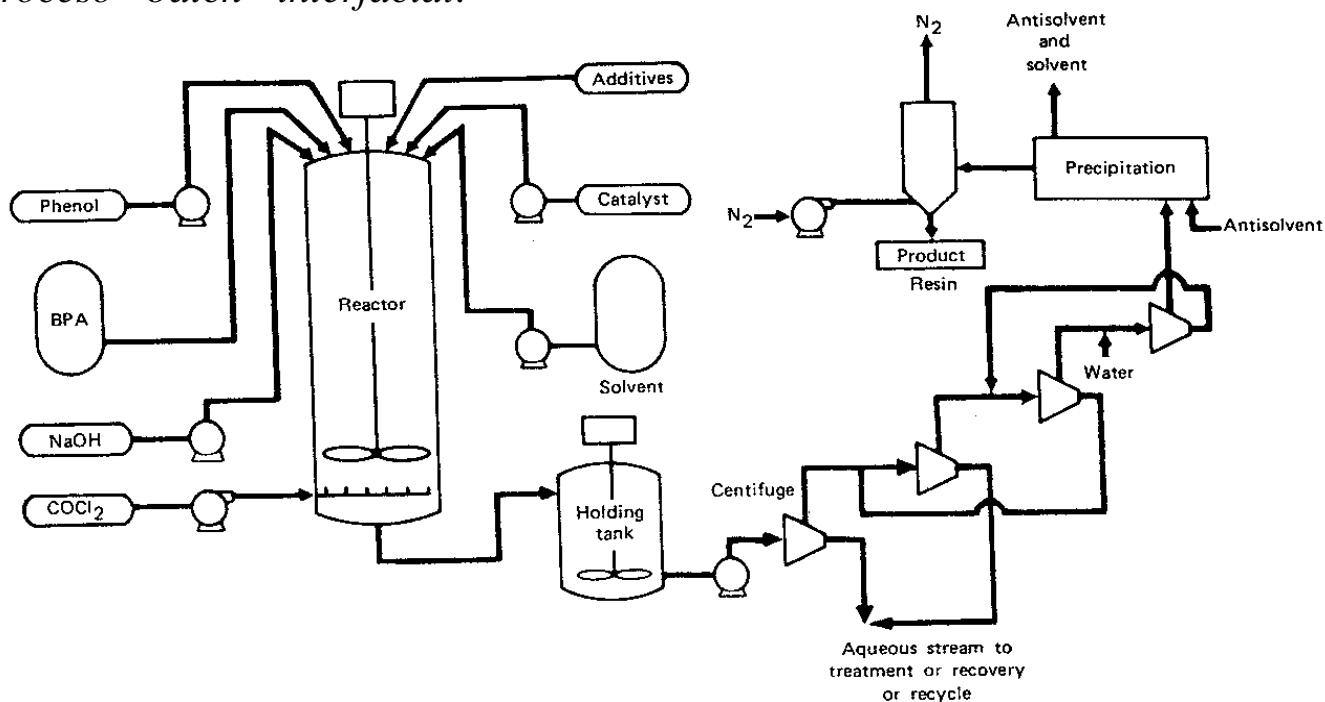


Segunda etapa: condensación por ataque de la sal sódica al cloroformato:



El producto de la reacción contiene entre 15 y 20% en peso de PC. El polímero sólido se recupera por evaporación del solvente.

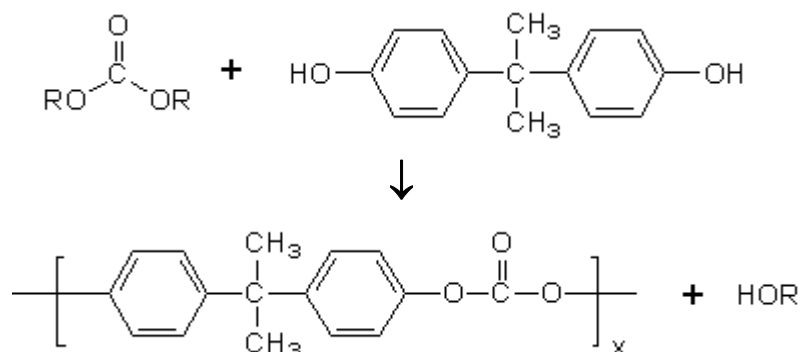
Proceso "batch" interfacial:



Las etapas de fosgenación (formación del cloroformato) y de policondensación duran unos 25 min. cada una, y se llevan a cabo a T ambiente (25 °C).

Para limitar M , puede ser necesario agregar fenol (un alcohol monofuncional).

Menos comunes son los procesos continuos en fundido, que parten de un dimetil (o difenil) carbonato:



El PC es un plástico amorfo, transparente, tenaz y resistente al impacto entre -2 y 140 °C, a pesar de su alta T_g (= 159 °C). También, resiste a la degradación térmica hasta 600 °C por los grupos fenilos en la cadena principal.

Se lo moldea a 220 °C y se lo emplea como vidrio irrompible en lámparas al aire libre, discos compactos, etc.

El motivo de la alta resistencia al impacto es su alto volumen libre (1,5 veces mayor que en la mayoría de los plásticos amorfos). Esto le permite al material 2 tipos de relajaciones a nivel molecular:

- una relajación α por rotación segmental típica (asociada a la T_g).
- una relajación β a $T < T_g$, por el movimiento conjunto de muchas moléculas; lo que ayuda a disipar tensiones y a generar un gran volumen libre que resiste al impacto.

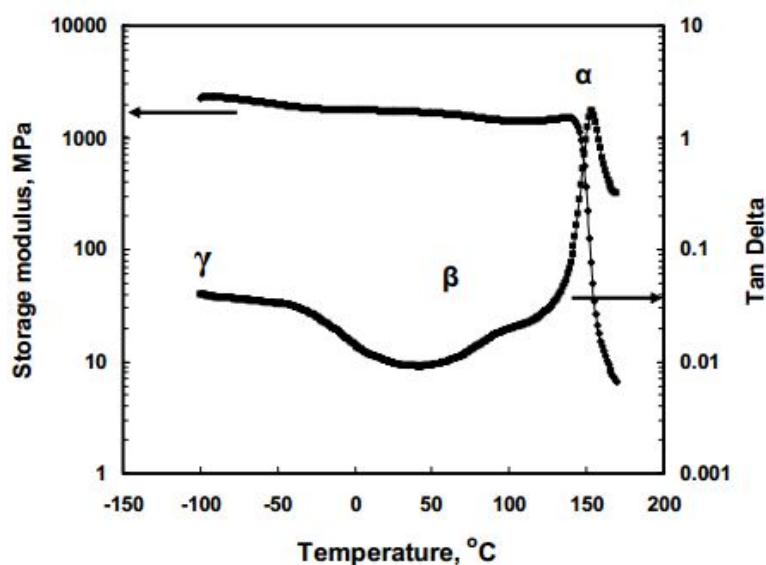


Figure 6: BPA Polycarbonate DMA