

Libros de **Cátedra**

# Introducción a la síntesis de polímeros

M. Susana Cortizo - Tamara G. Oberti  
Pablo J. Peruzzo

FACULTAD DE  
CIENCIAS EXACTAS

**e**  
exactas



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA

# INTRODUCCIÓN A LA SÍNTESIS DE POLÍMEROS

M. Susana Cortizo  
Tamara G. Oberti  
Pablo J. Peruzzo

Facultad de Ciencias Exactas



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



Este libro está dedicado a nuestras familias

# Agradecimientos

Queremos expresar nuestro agradecimiento a la Universidad Nacional de La Plata y especialmente a nuestra Facultad de Ciencias Exactas por brindarnos la oportunidad de volcar nuestros conocimientos del campo de las Macromoléculas en el presente libro. Deseamos fuertemente que el mismo sirva de guía a los estudiantes que inician sus pasos en el aprendizaje de la Ciencia de Polímeros.

A la luz de los nuevos conocimientos en química macromolecular, el milagro de la vida muestra una excepcional multitud y perfección de arquitecturas características de la materia viva.

-Hermann Staudinger (Padre de la Química de Polímeros), Presentación en el discurso de aceptación del Premio Nobel 1953

# Índice

<b>Introducción</b> _____	7
<i>M. Susana Cortizo</i>	
<b>Capítulo 1</b>	
Conceptos Básicos _____	8
<i>M. Susana Cortizo</i>	
<b>Capítulo 2</b>	
Síntesis de polímeros mediante polimerización por etapas _____	33
<i>Pablo J. Peruzzo</i>	
<b>Capítulo 3</b>	
Síntesis de polímeros por polimerización en cadena radical _____	62
<i>Tamara G. Oberti</i>	
<b>Capítulo 4</b>	
Síntesis de polímeros por polimerización en cadena iónica y coordinativa _____	90
<i>M. Susana Cortizo</i>	
<b>Capítulo 5</b>	
Polímeros de fuentes renovables y biodegradables _____	115
<i>Tamara G. Oberti</i>	
<b>Capítulo 6</b>	
Modificación de estructuras macromoleculares _____	133
<i>Pablo J. Peruzzo</i>	
<b>Los autores</b> _____	160

# Introducción

*M. Susana Cortizo*

Es indudable que en la actualidad los materiales basados en polímeros están presentes en nuestra vida como ninguna otra clase de materiales y nuevos productos obtenidos a partir de ellos están siendo desarrollados constantemente. Estos se emplean en diversas áreas tecnológicas e industriales, desde la electrónica hasta los biomateriales para aplicaciones médicas, tales como órganos artificiales. Su interés e importancia ha crecido exponencialmente en los últimos 20 años y se prevén nuevos desarrollos en materiales avanzados e inteligentes a partir de conceptos de la química verde y la nanotecnología con potenciales aplicaciones en diversos campos de interés.

Es por este motivo que en la mayoría de las Universidades de todo el mundo se incluyen los conceptos básicos de polímeros en sus cursos tradicionales de química, bioquímica, ciencia de materiales e ingeniería. Incluso en muchos de estos cursos la Química de polímeros ocupa el mismo nivel de importancia que los cursos tradicionales de Química Inorgánica o Química Orgánica, incluyéndose en los mismos un alto porcentaje de su tiempo curricular al trabajo de laboratorio, así como a la incorporación de temas optativos que sean de interés a los estudiantes acorde a la orientación de su carrera. En nuestra Facultad el tema se explica de manera parcial, incluido dentro de algunas asignaturas y dependiendo de las carreras y orientación, como en el caso de la Licenciatura en Química. Por otro lado, es muy escasa la bibliografía básica en Ciencia de Polímeros publicada en español, disponible para nuestros estudiantes y que facilite el aprendizaje de esta temática. Teniendo en cuenta dicha realidad, el presente libro pretende brindar una introducción a los conceptos más importantes de la química sintética de los polímeros, así como a los métodos generales de obtención y derivatización de polímeros naturales, presentado en paralelo la relación existente entre su estructura y sus propiedades.

El libro está diagramado en 6 capítulos, el primero presenta los conceptos generales que vinculan la estructura con la reactividad y las propiedades que de ella se derivan. Los capítulos 2, 3 y 4 presentan los fundamentos de los principales métodos de polimerización, en etapas, en cadena y coordinativa, respectivamente. El capítulo 5 está dedicado a exponer conceptos de la química verde aplicada a materias primas renovables así como a los biopolímeros y el capítulo 6 a la aplicación de la química orgánica sintética a la modificación de estructuras macromoleculares.

Esperamos que este libro sea de utilidad a nuestros estudiantes y facilite el aprendizaje de un tema tan importante como es la química de polímeros.

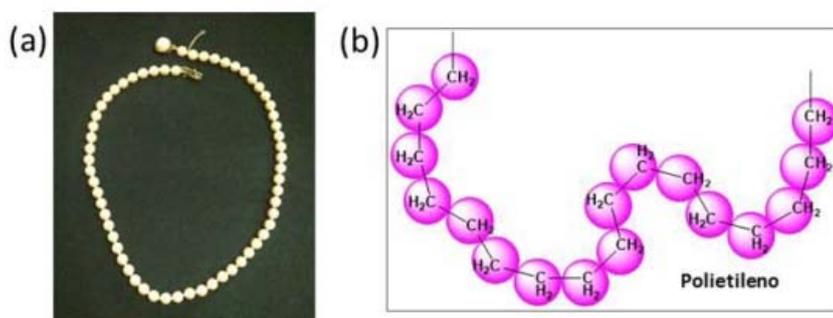
# CAPÍTULO 1

## Conceptos básicos

M. Susana Cortizo

### Definiciones generales

Los polímeros son un tipo de moléculas muy singulares, como se descubrirá paulatinamente a lo largo de este libro. La palabra **polímero**, se deriva de dos vocablos griegos, **poly**, que significa muchos y **meros**, que significa partes. Es decir que un polímero es una molécula gigante, frecuentemente llamada **macromolécula**, la cual está conformada por un gran número de unidades que se repiten a lo largo de su estructura. Estas unidades se designan como **monómeros** y se unen unas a otras mediante enlaces covalentes. La estructura de los polímeros se puede asimilar a la de un collar de perlas, en el cual cada perla es la unidad/parte que se repite (monómero) y todas unidas constituyen la macromolécula (Figura 1.1):



**Figura 1.1:** (a) Imagen de un collar de perlas (b) Representación esquemática y estructural del polímero polietileno.

Además de los enlaces covalentes, otros tipos de fuerzas intermoleculares contribuyen a mantener unidas o ensambladas estas macromoléculas en el estado sólido, tales como las interacciones por puente de hidrogeno, interacciones dipolares, fuerzas de Van der Waals, entre otras. Sin embargo, la característica más sobresaliente de las macromoléculas es su tamaño molecular, que como veremos está definido por lo que se conoce como su **peso molecular promedio**, el cual puede ser del orden de 10.000 hasta  $10^7$  gr/mol, en algunos casos.

Es precisamente su alto tamaño molecular la característica que los diferencia de las demás moléculas y la responsable de muchas de sus propiedades mecánicas útiles e interesantes para

sus futuras aplicaciones. Por ejemplo, la resistencia a la tracción no se desarrolla hasta que se alcanzan pesos moleculares del orden de 5000 o 10.000 gr/mol, algo similar ocurre con la capacidad de estos materiales para formar películas.

Estos hechos son conocidos desde hace muchos años, comenzando con los polímeros naturales (biopolímeros) que constituyen los organismos vivos, tales como los polisacáridos, las proteínas y los ácidos nucleicos. Desde el principio de nuestro mundo este tipo de materiales poliméricos naturales fueron empleados por el hombre para satisfacer sus necesidades, de modo que han sido utilizados aun sin el conocimiento exacto de su naturaleza química.

Fue Hermann Staudinger (Figura 1.2), considerado el padre de la moderna química de polímeros quien propuso en 1920 las formulas catenarias que actualmente aceptamos y mantienen unidas mediante enlaces covalentes sus unidades repetitivas, acuñando el término **macromolécula**. Fue también pionero en reconocer el estereoisomerismo en reacciones de polimerización (1926), un aspecto relevante debido al significativo efecto que esta característica estructural tiene en muchas propiedades de los polímeros. En 1935 mediante el análisis de soluciones de polímeros, propone la relación que vincula la viscosidad de la solución con el peso molecular del polímero, lo que sienta la base para la evaluación de esta propiedad tan importante de las macromoléculas. En 1953 recibe el Premio Nobel de Química, por sus “descubrimientos en el campo de la química macromolecular”.



**Figura 1.2:** Imagen de Hermann Staudinger [Ruiza, 2004].

Posteriormente se sintetizaron materiales de naturaleza polimérica, tales como poliésteres y poliamidas y paralelamente comenzó a desarrollarse la física de los polímeros, a partir de los trabajos cristalográficos y estudios estadísticos que permitieron describir las múltiples formas que podría asumir una cadena molecular larga.

## Clasificación de los polímeros y nomenclatura

Existen distintos criterios para la clasificación de los polímeros, solo indicaremos dos de ellos.

### Clasificación según su uso tecnológico

**Termoplásticos:** Son materiales que pueden ablandarse por calentamiento y volver a endurecerse por enfriamiento en un proceso físico reversible, lo que produce una modificación de su forma. Por ejemplo, el caucho natural, polietileno, poliestireno, poliamidas, copolímeros de estireno acrilonitrilo.

**Termorígidos:** Son polímeros entrecruzados, es decir con una estructura tridimensional, que se obtienen mediante la generación de puentes entre cadenas de polímeros lineales. Esta estructura es la responsable de sus propiedades mecánicas y no sufren modificación en su deformación frente a cambios de la temperatura. Son también conocidos como termoestables hasta alcanzar una temperatura determinada a partir de la cual se descomponen o degradan. Como ejemplos se puede mencionar las resinas fenol-formaldehído, urea-formaldehído, o resinas epoxi.

**Fibras:** Su estructura se caracteriza por estar conformados por cadenas lineales ordenadas en forma alineada muy estrechamente unas respecto a otras. Son materiales que exhiben una muy alta resistencia a la tracción, por lo que pueden ser hilados y utilizados como fibras textiles. Su origen puede ser natural, tales como la seda, o sintéticos, como por ejemplo los poliésteres, nylon, poliuretanos, entre otros.

**Elastómeros:** Son materiales que exhiben una respuesta elástica cuando son deformados mediante una simple elongación, pero cuando la fuerza que provoca esa deformación es liberada el material recupera rápidamente su forma original. El ejemplo más común es el de la bandita elástica. Entre los polímeros que presentan estas propiedades se encuentran los derivados del caucho y copolímeros butadieno-estireno (SBR) así como butadieno-acrilonitrilo (BUNA).

**Adhesivos:** Estos materiales permiten la unión de dos superficies mediante diferentes tipos de procesos. Entre ellos puede mencionarse el proceso mecánico, cuando el material fluye entre dos superficies rugosas o el proceso químico, mediante la reacción de grupos químicos primarios que conducen a nuevos enlaces covalentes. Ejemplo de los primeros son los adhesivos sensibles a la presión, se puede mencionar el neopreno (policloropreno), adhesivo para zapatos y muebles. Por otro lado, encontramos como ejemplos de adhesivos químicos a los cianoacrilatos, gomas de silicona y epoxi, entre otros.

**Materiales cubrientes:** Son materiales utilizados como protectores de diferentes superficies sobre la cual forman una película polimérica que preserva las propiedades. Se utilizan por ejemplo en pinturas, barnices, pisos, esmaltes y lacas.

# Clasificación según su origen

## II.A Polímeros Naturales

Son los obtenidos mediante alguna ruta biosintética. Entre ellos podemos mencionar los siguientes (Figura 1.3), aunque en el capítulo 5 se describirán con mayor detalle:

**Proteínas:** Son macromoléculas constituidas por un gran número de aminoácidos unidos entre sí mediante un enlace amida (enlace peptídico). Por ejemplo, hemoglobina, insulina, albúmina.

**Polisacáridos:** Son polímeros conformadas por monosacáridos, iguales o diferentes, unidos mediante enlaces glicosídicos. Entre ellos se destacan la celulosa (poli-1,4-β-D-glucopiranososa), almidón, dextrano, quitina.

**Ácidos Nucleicos:** Su estructura está conformada por la unión de unidades de nucleótidos, enlazadas mediante puentes éster fosfato. Los nucleótidos se forman entre una base púrica o pirimídica unida a una ribosa o desoxirribosa y el ácido fosfórico.

**Gomas naturales:** poliisoprenos biosintetizados por diversas plantas, tal como la *hevea brasiliensis*.

**Polihidroxicanoatos:** Son poliésteres naturales obtenidos por ciertos microorganismos.

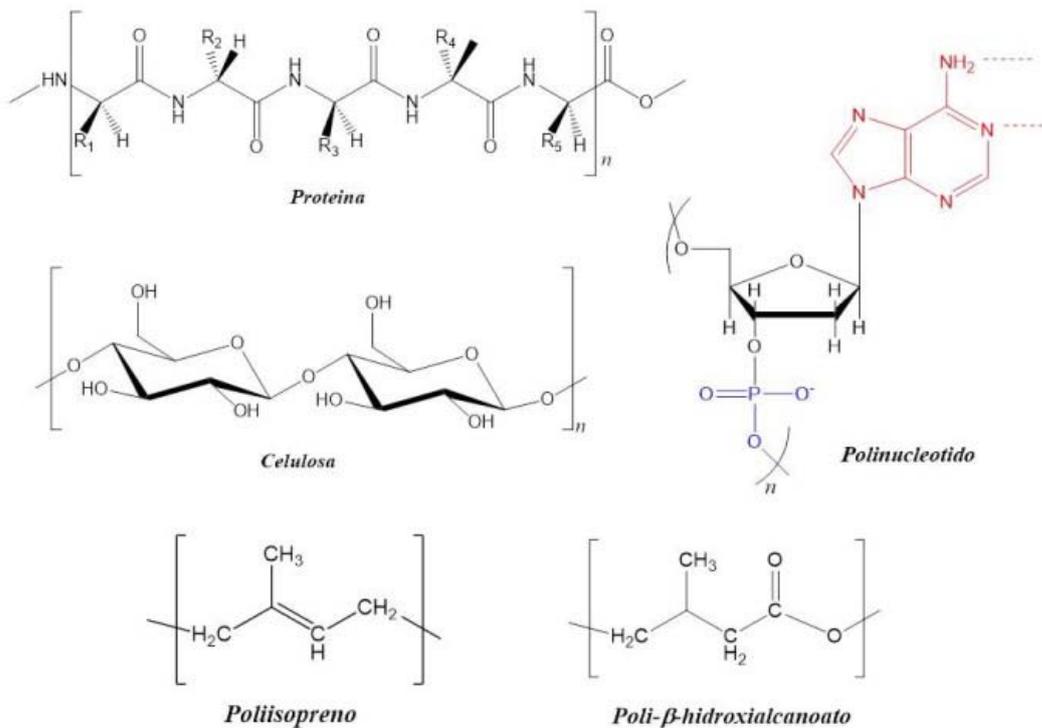


Fig. 1.3: Representación estructural de polímeros naturales

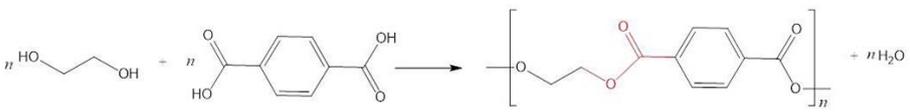
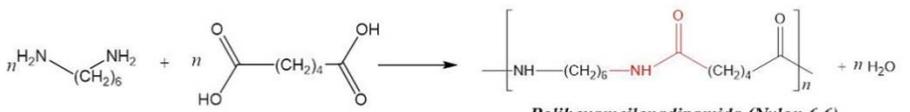
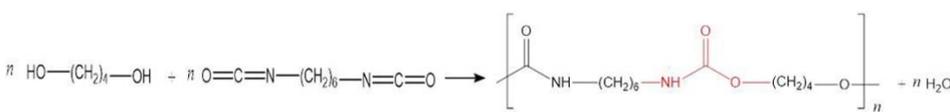
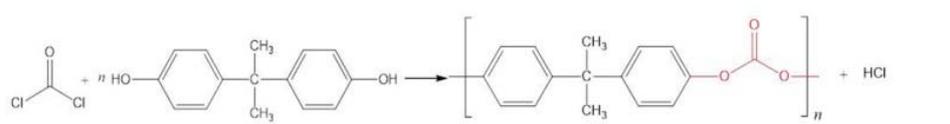
## II.B Polímeros Sintéticos

Son polímeros obtenidos mediante una reacción química, en base a la cual pueden ser sub-clasificados:

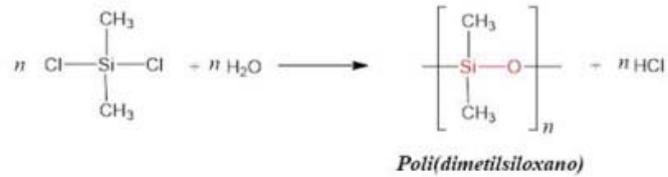
- 1- **Polímeros por Etapas:** Son obtenidos mediante un proceso que involucra la sucesión de etapas de condensación intermolecular entre dos grupos reactivos. Se utilizan como materiales de partida, sustancias químicas bi o polifuncionales. Por ejemplo, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, policarbonatos, polisiloxanos.
- 2- **Polímeros por Adición:** Son obtenidos mediante una reacción en cadena a partir de un centro reactivo (radical o ion) que se adiciona a un monómero insaturado. Por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno, poliacrilatos o polimetacrilatos, policloruro de vinilo, poli-ε-caprolactama, copolímeros de algunos de ellos.

A continuación, se presentan dos tablas que incluyen las estructuras de algunos de los ejemplos más representativos de ambas clases de polímeros.

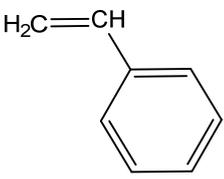
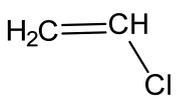
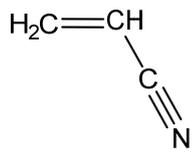
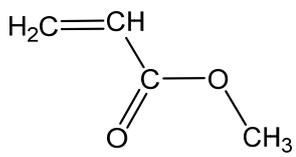
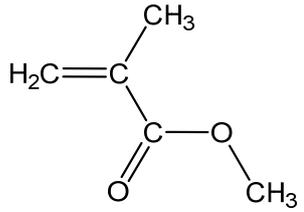
**Tabla 1.1 Ejemplos representativos de Polímeros por Etapas**

Tipo de Polímero	Reacción de obtención
<b>Poliéster</b>	 <p style="text-align: center;"><i>Poliésterato de etilo (Dacron)</i></p>
<b>Poliamida</b>	 <p style="text-align: center;"><i>Polihexameilenadipamida (Nylon 6,6)</i></p>
<b>Poliuretano</b>	 <p style="text-align: center;"><i>Poli(tetrametilen hexametilenuretano) (Perlon U)</i></p>
<b>Policarbonat</b>	 <p style="text-align: center;"><i>Poli(carbonato de 4,4'-isopropilidendifenileno), policarbonato de bisfenol.</i></p>

## Polisiloxano

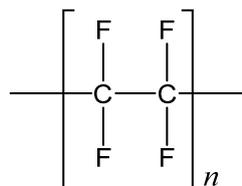
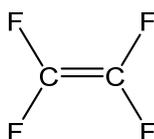


**Tabla 1.2** Ejemplos representativos de Polímeros por Adición en cadena

Polímero	Monómero	Estructura química
<b>Polietileno</b>	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\left[ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \right]_n$
<b>Poliestireno</b>		$\left[ \text{H}_2\text{C}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$
<b>Policloruro de vinilo</b>		$\left[ \text{H}_2\text{C}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
<b>Poliacrilonitrilo</b>		$\left[ \text{H}_2\text{C}-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$
<b>Poliacrilato de metilo</b>		$\left[ \text{H}_2\text{C}-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
<b>Polimetacrilato de metilo (Plexiglas)</b>		$\left[ \text{H}_2\text{C}-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$

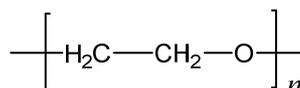
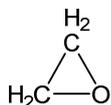
**Politetrafluor-  
etileno**

(Teflón)



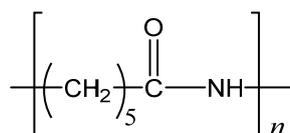
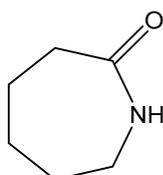
**Polióxido de  
etileno**

(Carbowax)



**Poli-ε-  
caprolactama**

(Nylon-6)



## Nomenclatura de polímeros

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) recomienda un sistema basado en la estructura del monómero o de la unidad repetitiva (estructura constitutiva y que se repite a lo largo de la estructura del polímero), según sea el tipo de polímero. Sin embargo, muchos polímeros sintéticos de importancia comercial, se conocen con nombres triviales (no sistemáticos), mientras que los biopolímeros son más bien descriptos por alguna característica funcional, de obtención o caracterización.

Cuando el polímero se obtiene a partir de un único monómero, como es el caso de la polimerización en cadena o por apertura de anillo, se designa anteponiendo el prefijo **poli** al nombre del monómero, el cual a su vez se nombra de acuerdo a las reglas básicas de nomenclatura de la química orgánica. Frecuentemente se incluye el nombre del monómero entre paréntesis, pero esto depende de la complejidad de dicho nombre. Por ejemplo, el nombre del polímero  $-(\text{CH}_2-\text{CHOH})_n-$ , según la IUPAC, es poli(1-hidroxietileno), pero comúnmente se denomina poli(vinil alcohol) o alcohol polivinílico. En este caso el polímero no se obtiene a partir del monómero indicado, sino por un proceso de hidrólisis partiendo del poli(1-acetoxietileno), también conocido como poli(acetato de vinilo). Alternativas similares se utilizan para el caso de polímeros obtenidos por reacciones de apertura de anillo, las cuales mencionaremos más adelante. Por ejemplo, la poli(ácido 6-aminohexanoico), poli(ácido 6-aminocaproico) y poli(ε-caprolactama) son nombres aceptados para el mismo polímero.

Por otro lado, los obtenidos mediante un mecanismo de polimerización por etapas a partir de dos monómeros diferentes, se nombran aplicando las reglas anteriores a la unidad repetitiva. Por ejemplo el poliéster cuya estructura se muestra al comienzo de la Tabla 1.1 se designa como

poli(oxietilen oxitereftaloilo), en base a la nomenclatura IUPAC, pero es más conocido como poli(tereftalato de etileno) o politereftalato de etileno.

Las poliamidas poli(hexametilen sebacamida) y poli(hexametilen adipamida), se conocen también como nylon-6,10 y nylon-6,6, respectivamente. Los números que siguen a la palabra nylon indican el número de átomos de C que corresponden a la diamina y al ácido dicarboxílico, en ese orden respectivo. Usando este mismo sistema la poli( $\epsilon$ -caprolactama) se conoce también como nylon-6.

En las tablas 1.1 y 1.2, aparecen también algunos nombres comerciales de esos polímeros.

## Peso molecular promedio

Como se mencionó al comienzo de este capítulo el peso molecular de los polímeros es la característica más importante que los diferencia de otras moléculas que conocemos de pequeño peso molecular. De ello dependen sus futuras aplicaciones dado que muchas de sus propiedades físicas y mecánicas están estrictamente relacionadas a su tamaño molecular, aunque no todas dependen de la misma manera y muchas propiedades requieren de un valor óptimo particular para que el polímero sea útil. Mientras que la resistencia a la tracción aumenta progresivamente con el aumento del peso molecular, la procesabilidad para obtener películas, fibras, se ve disminuida por arriba de un cierto valor de peso molecular, debido a la resistencia al flujo que se observa como consecuencia del incremento en la viscosidad.

Una diferencia importante en el concepto de peso molecular de los polímeros respecto a lo que conocemos de las moléculas de bajo peso molecular es que los polímeros son **polidispersos** o heterogéneos en peso molecular. Esto significa que en una muestra de polímero existen cadenas de igual naturaleza química pero de diferente longitud, formadas durante el proceso de síntesis. Esto es una característica que aparece como consecuencia de la naturaleza estadística del proceso de polimerización. Así, estrictamente debemos hablar de “**peso molecular promedio**” y tanto su evaluación como la determinación de la distribución de pesos moleculares son necesarias para poder tener una caracterización completa de la muestra del polímero, desde el punto de vista de su tamaño molecular.

El peso molecular promedio se puede expresar de diferentes maneras:

### Peso molecular promedio en número, $M_n$

Está definido como el peso total de todas las moléculas presentes en la muestra del polímero ( $w$ ) dividido por el número total de moles presentes:

$$M_n = \frac{w}{\sum N_i} \quad (1-1)$$

Dado que  $w$  se puede expresar como el producto del número de moles por el peso molecular y la suma se extiende a todos los tamaños moleculares, la ecuación anterior se puede desarrollar de la siguiente manera:

$$M_n = M_1 \frac{N_1}{\sum N_i} + M_2 \frac{N_2}{\sum N_i} + \dots M_i \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad (1-2)$$

### Peso molecular promedio en peso, $M_w$

El peso molecular también se puede evaluar a partir de la fracción en peso ( $w_i$ ) para luego definir el peso molecular promedio en peso:

$$M_w = M_1 \frac{w_1}{\sum w_i} + M_2 \frac{w_2}{\sum w_i} + \dots M_i \frac{w_i}{\sum w_i} = \frac{\sum M_i w_i}{\sum w_i} \quad (1-3)$$

Dado que  $w_i = N_i M_i$  la expresión anterior se puede representar como:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (1-4)$$

La relación entre  $M_n$  y  $M_w$  depende de la distribución de pesos moleculares. Solamente en una muestra homogénea los dos promedios son iguales, de lo contrario  $M_w > M_n$ .

Con el fin de aclarar estos conceptos podemos plantear un ejemplo numérico. Supongamos que tenemos una muestra de un polímero que contiene dos clases de moléculas, una con  $M_1 = 10.000 (10^4)$  gr/mol y la otra con  $M_2 = 100.000 (10^5)$  gr/mol. Ahora calculamos los promedios  $M_n$  y  $M_w$  en el caso de una mezcla que contiene igual número de moles de ambos tipos de cadenas, por ejemplo  $N_1 = N_2 = 100$ :

$$M_n = \frac{100 \cdot 10^4 + 100 \cdot 10^5}{100 + 100} = \frac{10^6 + 10^7}{200} = 55.000$$

$$M_w = \frac{100 \cdot (10^4)^2 + 100 \cdot (10^5)^2}{100 \cdot 10^4 + 100 \cdot 10^5} = \frac{10^{10} + 10^{12}}{10^6 + 10^7} = 91.818$$

Estos resultados muestran que en el cálculo del peso molecular promedio en número las moléculas pequeñas juegan un rol significativo, mientras que en el cálculo del peso molecular promedio en peso las moléculas mayores son las más importantes. Es decir, en un polímero con

alta proporción de moléculas grandes,  $M_w$  tenderá a ser grande, especialmente si la curva de distribución tiene una cola larga, mientras que  $M_n$  tenderá a ser bajo. En un polímero con una distribución significativa de moléculas pequeñas,  $M_n$  será cercano a  $M_w$ .

### Peso molecular promedio viscosimétrico, $M_\eta$

Otro promedio muy utilizado es el peso molecular promedio viscosimétrico  $M_\eta$ . La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de una solución de un polímero es una propiedad que está relacionada con el peso molecular en forma empírica a través de la siguiente relación:

$$M_\eta = \frac{\sum w_i [\eta_i]}{\sum w_i} \quad (1-5)$$

La relación entre  $[\eta]$  y  $M_\eta$  está determinada por la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K M_\eta^a \quad (1-6)$$

donde  $K$  y  $a$  son constantes características de cada sistema polímero-solvente. Por lo tanto:

$$[\eta]_i = K M_i^a \quad (1-7)$$

$$K M_\eta^a = \frac{\sum w_i K M_i^a}{\sum w_i} = K \frac{\sum w_i M_i^a}{\sum w_i} \quad (1-8)$$

Despejando de la ecuación (1-8)  $M_\eta$ , obtenemos:

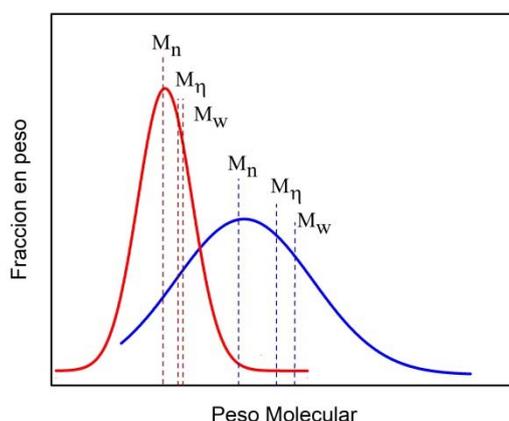
$$M_\eta = \sqrt[a]{\frac{\sum w_i M_i^a}{\sum w_i}} = \sqrt[a]{\frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i}} \quad (1-9)$$

Si  $a = 1$ ,  $M_\eta = M_w$ , pero en la mayoría de los casos para polímeros lineales en buenos solventes el valor de  $a$  se encuentra entre 0,6 y 0,8, de modo que  $M_\eta < M_w$ .

En aquellos casos en los que no es posible la determinación de la distribución completa de pesos moleculares, conocer los distintos pesos moleculares promedios es útil como una medida de la polidispersidad de la muestra. Si se comparan las definiciones de los distintos promedios, antes indicados (ecuaciones 2, 4 y 9), podemos ver que  $M_w > M_\eta > M_n$ . El cociente entre  $M_w/M_n$  o  $M_\eta/M_n$  es una medida del ancho de la distribución y se conoce como **Índice de Polidispersidad (IP)**:

$$IP = \frac{M_w}{M_n} \quad (1-10)$$

La siguiente figura presenta las curvas de distribución de pesos moleculares para dos muestras polidispersas y la relación de los distintos promedios de pesos moleculares.



**Figura 1.4:** Curvas de distribución de pesos moleculares para dos muestras con distinto ancho de distribución.

Es posible observar que el IP correspondiente a cada muestra es diferente, la curva en rojo corresponde a una muestra con un IP mucho menor que el de la curva en azul, lo cual indica que la muestra es casi monodispersa. Idealmente cuando  $M_w = M_n$  la muestra exhibe un  $IP=1,0$  y se dice que es monodispersa.

En algunas fuentes bibliográficas, es común expresar la medida del tamaño molecular como el “**grado de polimerización**”,  $DP_n$  (por sus siglas en inglés, *degree of polymerization*), el cual está relacionado con el peso molecular promedio a través del peso molecular de la unidad repetitiva ( $M_0$ ).

$$DP_n = \frac{M_n}{M_0} \quad (1-11)$$

## Métodos para la determinación del Pesos moleculares promedio

Como se indicó previamente el conocimiento del peso molecular y su distribución en una muestra polimérica es fundamental, no solo desde el punto de vista teórico sino también desde la visión de sus aplicaciones tecnológicas. Esta propiedad influye notablemente en muchas propiedades en solución y en estado sólido, tales como la solubilidad, viscosidad, procesabilidad así como en las propiedades mecánicas. Por este motivo para su evaluación se han desarrollado diversos métodos, que en general pueden clasificarse como métodos absolutos y métodos relativos [Braun, 2013].

Los **métodos absolutos** se basan en la determinación de alguna propiedad de la muestra que proporciona directamente un valor del peso molecular promedio, sin ningún tipo de calibración previa. Entre estos los más utilizados son la espectrometría de masas, osmometría, dispersión de luz, ultra centrifugación y determinación de grupos finales.

Los **métodos relativos** se basan en la medida de alguna propiedad del polímero la cual está vinculada con uno de los promedios de su peso molecular, siempre y cuando se disponga de una calibración. Dicha curva se realiza previamente mediante la aplicación de un método absoluto. Entre los principales métodos relativos podemos mencionar el método de cromatografía de exclusión molecular y viscosimetría.

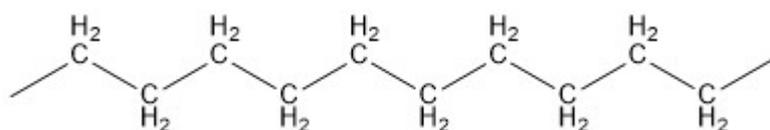
Por lo general los métodos relativos son más sencillos de realizar y consumen menos tiempo. Una condición importante a tener en cuenta, dado que la mayoría se realiza en solución, es que la muestra a evaluar se encuentre completamente soluble en el solvente seleccionado y no forme agregados, lo cual depende de la apropiada selección del solvente y temperatura/tiempo de disolución.

## Características estructurales relacionadas con la arquitectura y la composición

El conocimiento detallado de la estructura química de los polímeros, así como de la forma en la que las unidades estructurales se ensamblan entre sí para conformar la macroestructura es fundamental, dado que de ello dependen gran parte de sus propiedades.

Así como en la Química Orgánica básica se pueden entender los compuestos orgánicos más complejos si se entiende la química de los compuestos más sencillos, empezaremos analizando la estructura del polímero más simples en cuanto su unidad repetitiva, el polietileno (PE), cuya cadena está constituida solo por enlaces covalentes C-C y C-H a lo largo de una **cadena lineal**. Este es de gran importancia industrial y se conoce como Polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en ingles "*High density polyethylene*") y puede contener un número muy grande unidades repetitivas etileno. En esta estructura cada átomo de C posee hibridación  $sp^3$  y se unen entre sí con ángulos de enlace tetraédricos ( $109,5^\circ$ ). Debido a la libertad rotacional a lo largo del

enlace C-C, la cadena lineal puede adquirir infinitas **conformaciones**, no solo la de una cadena lineal en zig-zag completamente extendida (ver Figura 1.5), lo cual significa que estas posibilidades deben ser consideradas tanto en su comportamiento en fase sólida como en solución.



**Figura 1.5:** Representación de la estructura del polietileno lineal.

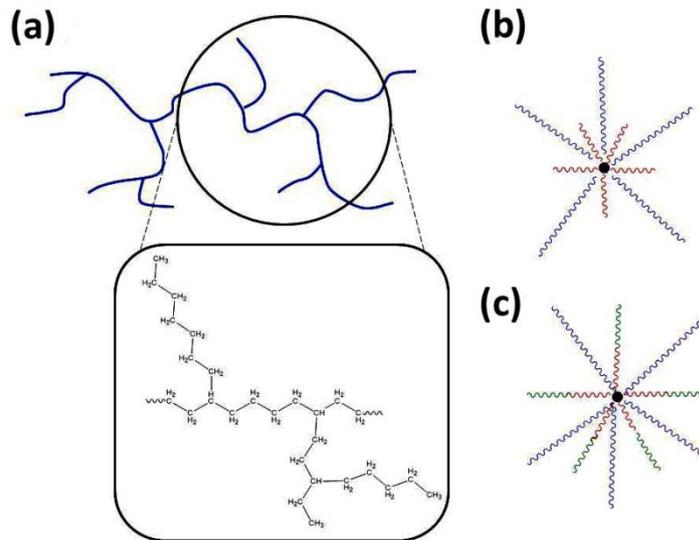
En Química Orgánica estudiamos hidrocarburos saturados “normales” y “ramificados” tales como el n-octano y el isooctano, respectivamente. En la química de polímeros, cuando sobre una estructura catenaria básica como la presentada en la Fig. 1.5 se sustituye un átomo de H por algún grupo alquílico, arílico o funcional, dicha estructura se indica como **lineal con “grupos pendientes”**. Ejemplos de polímeros que presentan tales características estructurales son el poliestireno (grupo pendiente: fenilo), policloruro de vinilo (grupo pendiente: cloruro) y polimetacrilato de metilo (grupo pendiente: -CO-O-CH<sub>3</sub>), entre otros, cuyas estructuras se presentaron en la Tabla 1.2.

También se encuentran los polímeros ramificados que son aquellos con arquitecturas caracterizadas por la existencia de extensiones o ramas que aparecen en forma irregular sobre la estructura catenaria principal. El ejemplo más conocido es el polietileno de baja densidad (LDPE, por las siglas en inglés). Estas ramificaciones incrementan el volumen y disminuyen la densidad del polímero). Las ramificaciones pueden ser de distinto tipo, tanto en naturaleza química como en su tamaño. Por esto se han sintetizado polímeros ramificados con forma de **estrella** (Figura 1.6) algunos de los cuales tienen aplicaciones como aditivos para aceites o como modificadores de las propiedades reológicas de asfaltos.

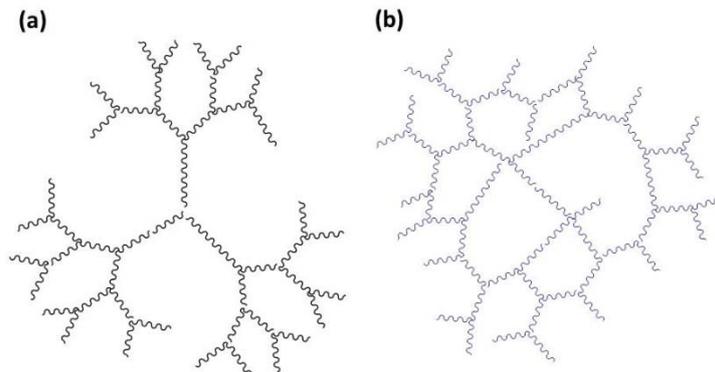
Asimismo se han desarrollado métodos de síntesis para obtener polímeros en los cuales de cada ramificación se generan otras ramificaciones y lo mismo sobre estas últimas, llegando a constituir estructuras muy complejas, en forma de árbol, designadas como **dendrimeros** (Figura 1.7 a). Muchas veces en los extremos de las ramificaciones es posible generar diversos grupos funcionales que les confieren diferentes propiedades. Muchos de ellos se han diseñado para actuar como sistemas transportadores de drogas o como catalizadores.

Otro tipo de arquitectura surge cuando las ramas de un polímero ramificado se extienden tanto que llegan a formar uniones entre sí, dando lugar a una estructura constituida por un retículo gigantesco. En ese caso toda la estructura llega a constituir una única macromolécula y se dice que es un polímero **entrecruzado** (Figura 1.7 b). El mejor ejemplo de este tipo de material es el caucho entrecruzado desarrollado por Charles Goodyear a partir de poliisopreno entrecruzado con azufre (caucho vulcanizado). Este es el material que se utiliza para fabricar las cubiertas para las ruedas de los autos, entre otras cosas.

Las Figuras 1.6 y 1.7 presentan algunas de las arquitecturas anteriormente descritas.



**Figura 1.6:** *Diferentes arquitecturas de los polímeros. Ramificados con ramas cortas y largas (a), Estrellas (b y c).*



**Fig. 1.7:** *Arquitecturas de polímeros del tipo dendrímero (a) y entrecruzado (b).*

Una de las propiedades de los polímeros entrecruzados es que no son solubles, dado que todas las cadenas poliméricas se encuentran unidas covalentemente, sin embargo sí pueden absorber cierta cantidad de solvente. Un material entrecruzado que presenta este comportamiento se designa como **gel**. Un claro ejemplo de este comportamiento es el gel de poliácridamida entrecruzada que puede absorber una gran cantidad de agua. Por esto se utilizan como absorbente en los pañales y también en la fabricación de lentes de contacto blandas. El entrecruzamiento de estos materiales los hace muy resistentes, pero también muy difíciles de reciclar, dado que no es posible transformarlos en otros materiales, ya que no funden, sino que al calentarlos tienden a descomponerse o degradarse. En respuesta a este inconveniente han

surgido otro tipo de polímeros que pueden ser entrecruzados físicamente; es decir que en estos casos esos entrecruzamientos pueden ser reversibles. Estos materiales se denominan **elastómeros termoplásticos**.

Las estructuras que mencionamos previamente se presentan tanto en homo- como en copolímeros. Estos últimos son polímeros en los que aparece más de un monómero dentro de la estructura primaria, donde los distintos monómeros pueden encontrarse en diferentes tipos de “secuencias”. Según el orden secuencial, los copolímeros se clasifican de la siguiente manera:

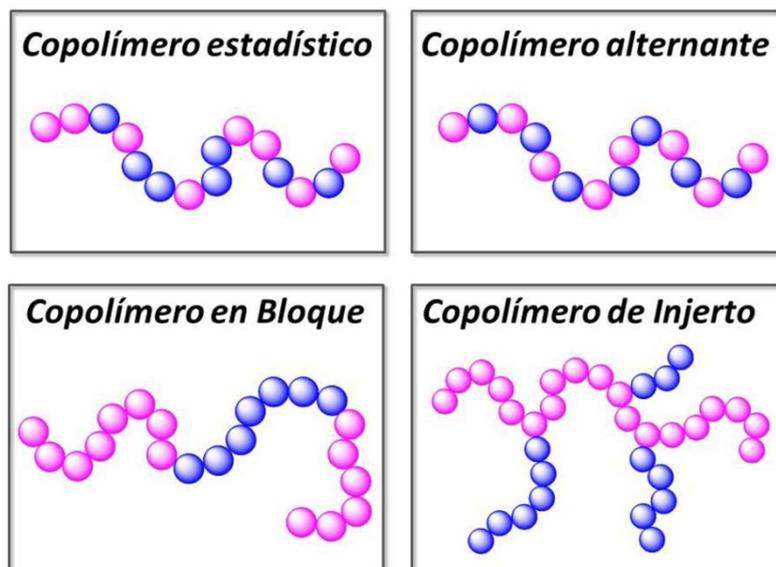
**Copolímeros estadísticos:** en los que no hay un ordenamiento secuencial de las subunidades que lo conforman. Este tipo de copolímero es el que se obtiene generalmente en la polimerización por radicales libres. Muchos de ellos son de gran importancia comercial, tal como el de estireno y butadieno, que da lugar a un caucho sintético. Este tipo de copolímeros se designan interponiendo las letras “co” entre los nombres de los comonomeros. Por ejemplo, Poli(metacrilato de metilo-co-estireno), es un copolímero estadístico cuyos monómeros constitutivos son el metacrilato de metilo y el estireno.

**Copolímeros alternantes:** en este tipo de copolímeros las subunidades están unidas unas a otras en un orden estrictamente secuencial alternado. En estos casos se utilizan las letras “alt” interpuestas entre los nombres de los comonomeros. Similarmente al caso anterior: Poli(metacrilato de metilo-alt-estireno), significa un copolímero alternante de los monómeros mencionados.

**Copolímeros en Bloque** (*block, en inglés*): son copolímeros en los que aparecen bloques de variada longitud de cada uno de los monómeros. Para designar este tipo de copolímeros se utiliza la letra “b” entre los nombres de los polímeros que lo constituyen. Por ejemplo: Polimetacrilato de metilo-b-poliestireno.

**Copolímeros de injerto** (*graft, en inglés*): este tipo de copolímero está conformado por una cadena principal formada por uno de los monómeros y el otro forma largas ramas pendientes de la primera. En este caso se utiliza una letra “g” entre los nombres de los polímeros que lo conforman. Por ejemplo, Poli(vinil alcohol)-g-poli(metacrilato de oxietileno), PVA-g-POEM, lo que indica que sobre la estructura de la cadena principal del poli (vinil alcohol) se injertan cadenas del metacrilato de oxietileno.

La siguiente figura presenta las estructuras esquemáticas de cada uno de ellos



**Figura 1.8:** Representación esquemática de la estructuras de los distintos tipos de copolímeros.

## Estereoquímica de polímeros

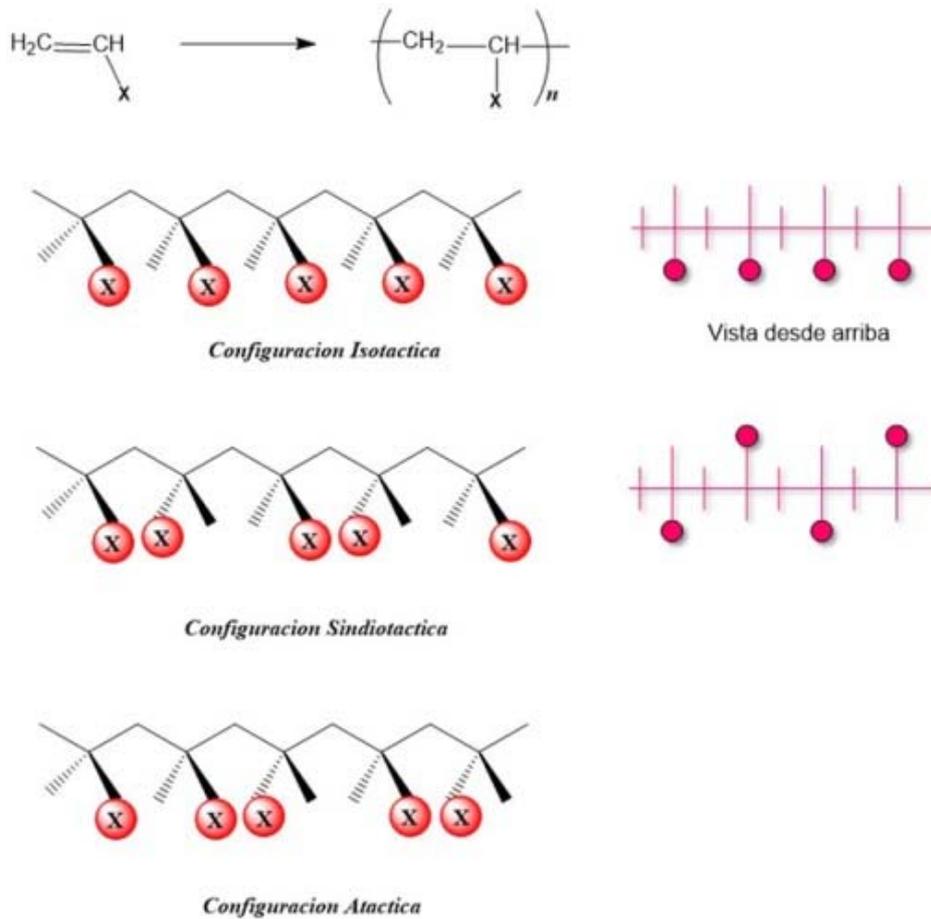
Otra particularidad importante desde el punto de vista estructural de los polímeros está vinculada con su estereoquímica; es decir, con la configuración de los átomos de C que conforman la cadena macromolecular cuando sobre ellos aparecen sustituyentes o grupo pendientes. Para referirnos a este tipo de configuración se utiliza el termino **tacticidad**. Se dice que estos C son “pseudoasimétricos” y considerando las diferentes posibilidades en las que los grupos sustituyentes pueden acomodarse sobre la cadena extendida, surgen tres situaciones diferentes:

**Polímero isotáctico:** cuando todos los sustituyentes adquieren la misma configuración respecto a la cadena extendida, es decir que todos se ubican hacia el mismo lado de dicha cadena.

**Polímero sindiotáctico:** cuando los sustituyentes a lo largo de la cadena extendida caen alternativamente hacia un lado y hacia el otro del esqueleto.

**Polímero atáctico:** en este caso los sustituyentes están orientados en forma aleatoria hacia un lado y hacia el otro de la estructura catenaria principal.

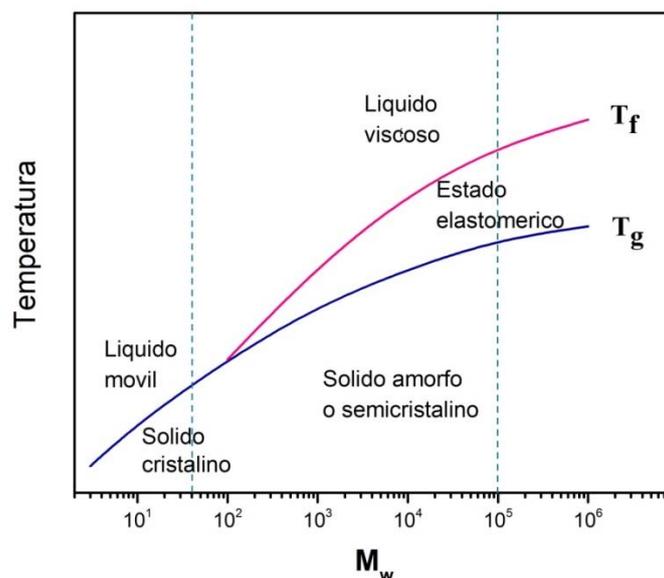
La Figura 1.9 presenta estas tres posibilidades configuracionales para un polímero genérico que contiene un sustituyentes X.



**Figura 1.9:** Representación de una sección de la cadena polimérica correspondiente a un polímero isotáctico, sindiotáctico y atáctico. A la derecha vista superior esquemática de la estructura catenaria principal.

## Estado físico de los polímeros y temperaturas características

Desde el punto de vista del estado físico se puede realizar un diagrama de fases de la macromolécula teniendo en cuenta como único elemento característico su peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ). En la Figura 1.20, puede verse un gráfico que representa los cambios observados en la temperatura en función del  $M_w$ .



**Figura 1.20:** Cambios de estado en función del peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ).

Como sabemos, cuando un compuesto de bajo peso molecular que se encuentra en estado sólido es sometido a calentamiento (ver líneas punteadas), alcanza una temperatura (temperatura de fusión,  $T_f$ ) a la cual sufre un cambio de estado de estado, y pasa a estado líquido, siendo esta una transición rápida. En el estado sólido las moléculas están “ordenadas” en una estructura cristalina, particular para cada compuesto.

En el caso de los polímeros se observan otro tipo de transformaciones debido a su naturaleza macromolecular. En estado sólido o vítreo amorfo no hay interacciones fuertes intermoleculares; es decir los segmentos de cadena no diferencian entre sus propios segmentos y aquellos de otras cadenas del mismo tipo. Se dice que se encuentran en un estado de dimensiones no perturbadas. La gran diferencia con las sustancias de bajo peso molecular radica justamente en el tamaño de las cadenas del polímero, que impide alcanzar un ordenamiento completo de las mismas cuando van solidificando. Esto es consecuencia del aumento en la viscosidad del medio que dificulta el movimiento de las macromoléculas e impide su ordenamiento en un estado sólido completamente cristalino. En este estado el material es rígido y quebradizo.

Otra gran diferencia es que los polímeros no cambian abruptamente desde un estado sólido a uno de líquido viscoso, sino que este cambio ocurre en un rango de temperatura finito. Esto puede atribuirse a que las cadenas del polímero sufren diferentes tipos de movimientos; es decir movimientos micro y macro Brownianos. En el primer caso solo algunos segmentos de la cadena llevan a cabo movimientos y fluctuaciones, mientras que en el segundo caso es la macromolécula como un todo la que se mueve respecto a otras (movimiento de reptación).

Existe una temperatura característica, designada como **Temperatura de transición vítrea** ( $T_g$ ), por debajo de la cual el polímero está en estado vítreo o amorfo y los movimientos macro y micro Brownianos están congelados. A medida que la temperatura aumenta (ver línea punteada

en la Figura 1.20) y nos acercamos a la  $T_g$ , comienzan y se hacen más fuertes los movimientos micro Brownianos, y el material se ablanda. A medida que la temperatura continua aumentando comienzan a establecerse movimientos macro Brownianos lo que hace que el polímeros pueda deformarse por aplicación de una fuerza externa. Finalmente el polímero tiende a comportarse como un líquido, siempre que el tamaño de la cadena no sea demasiado grande. Al alcanzar esta temperatura ( $T_g$ ), algunas propiedades físicas se ven modificadas, tales como el volumen y calor específicos, el coeficiente de expansión, el modulo elástico y la constante dieléctrica. En base a estos cambios es posible realizar la determinación de la  $T_g$ .

Para los polímeros amorfos, no entrecruzados, por arriba de la  $T_g$ , el material se ablanda y este comportamiento se denomina **elastoviscoso**. Finalmente, por disminución de su viscosidad se transforma en un líquido que fluye.

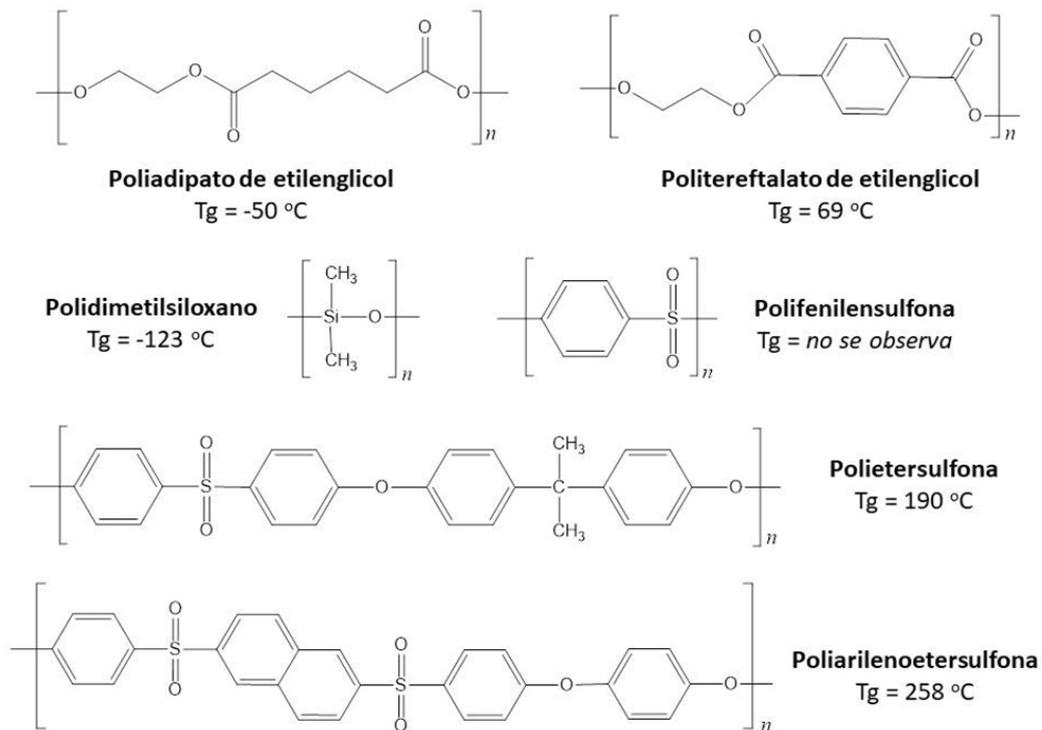
Como se mencionó previamente debido a la naturaleza macromolecular de los polímeros, el estado sólido cristalino no existe en el sentido estricto, dado que no es posible alcanzar un ordenamiento completo de las cadenas que constituyen el polímero. En su lugar se considera que en estado sólido pueden coexistir dos fases una amorfa y otra ordenada inmersa en la primera. Por este motivo se habla de **estado semicristalino**. El grado de cristalinidad se puede estimar por diversas técnicas, tales como difracción de rayos X, difracción de electrones o resonancia magnética nuclear. Solo los polímeros semicristalinos poseen tanto una  $T_g$  como una temperatura de fusión ( $T_f$ ). La fusión se manifiesta solo en estos casos y lo que ocurre es que las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras ordenadas y se transforman en un líquido viscoso desordenado. Aun en los polímeros altamente cristalinos la fusión ocurre en un rango de temperaturas, comportamiento que los diferencia de los compuestos sólidos de bajo peso molecular. Entre los factores que determinan la cristalinidad de un polímero podemos mencionar aspectos estructurales, tales como el tipo de monómero, el peso molecular promedio y su distribución de pesos moleculares, la estereoregularidad, ramificaciones e interacciones moleculares y también condiciones de procesado, tales como la velocidad de enfriamiento, fuerzas mecánicas, entre otras.

El conocimiento de ambas temperaturas características ( $T_g$  y  $T_f$ ) es fundamental dado que de ellas depende el rango de trabajo y aplicación de cada material. Frecuentemente ambas se determinan mediante análisis termo gravimétrico (TGA, por las siglas en inglés, *thermal gravimetric analysis*).

En algunos casos los polímeros exhiben valores muy altos de  $T_g$ , lo que dificulta su procesamiento en estado fundido o presentan viscosidad muy alta en el fundido o se descomponen. En estos casos suele agregarse una pequeña cantidad de otra sustancia de bajo peso molecular denominada plastificante, la cual produce una mejora en las propiedades de flujo y pueden ser procesadas a menores temperaturas. El efecto de tales aditivos es interferir entre las cadenas del polímero y reducir sus interacciones interpoliméricas separándolas y facilitando el deslizamiento de unas respecto a otras, lo que se conoce como aumento del volumen libre. Esto conduce a una disminución de la  $T_g$  y así el polímero será más flexible y fácil de procesar. El ejemplo más conocido y utilizado actualmente es el ftalato de di-2-etilhexilo (DOP) que se

utiliza como plastificante del PVC. Este polímero tiene un valor de Tg de 354 °C y por eso es rígido y quebradizo; para poder moldearlo se le incorpora DOP, lo cual le disminuye este valor y facilita su procesamiento.

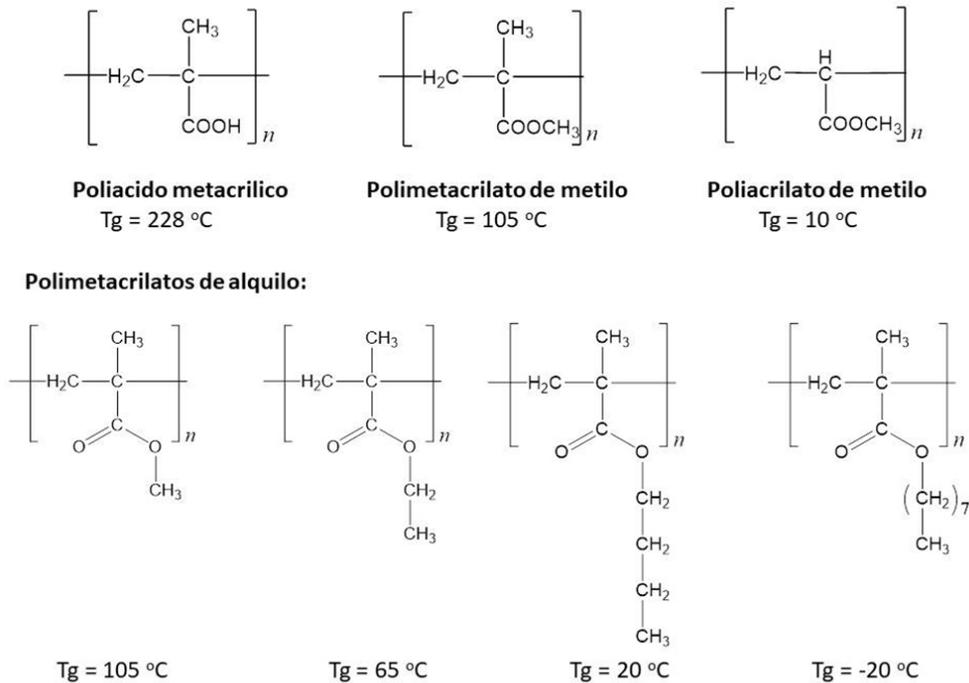
Por otro lado, la Tg es una propiedad que puede modificarse por incorporación de un comonomero, durante la reacción de copolimerización, dado que depende de la estructura del polímero. Los factores estructurales que inciden en la Tg son: la flexibilidad de la cadena principal, la presencia de grupos pendientes voluminosos o polares que producen interacciones entre sí y disminuyen la movilidad molecular. Por otro lado, los grupos alquílicos lineales constituyen un límite para el empaquetamiento de las cadenas, aumentando la separación intercatenaria (mayor volumen libre), lo que produce una disminución en la Tg. En las Figuras 1.21 y 1.22 se presentan ejemplos comparativos de tales efectos sobre los valores de Tg de varios tipos de polímeros.



**Figura 1.21:** Efecto de la estructura catenaria principal sobre la Tg. (Valores tomados de *Polymer Handbook*, 1975).

Podemos observar el efecto rigidizante del grupo fenileno en la cadena del poliéster aromático, PET, en comparación con el alifático, poliadipato de etilenglicol, en el cual el anillo aromático es reemplazado por 4 grupos metileno. Esta diferencia estructural se refleja claramente sobre el valor de la Tg. Por otro lado, dos casos extremos se presentan al comparar los valores de Tg del polidimetilsiloxano, con enlaces Si-O, más largos y más flexibles que los enlaces sulfona de la polifenilensulfona, para la cual no se observa Tg, siendo este material

sumamente vítreo. Los dos últimos ejemplos muestran, por un lado el efecto flexibilizante de los puentes éter en la polietersulfona ( $T_g = 190\text{ }^\circ\text{C}$ ), comparada con la polifenilsulfona y por el otro el efecto de disminución de la flexibilidad de la cadena principal por el cambio de un grupo fenileno por otro naftileno. En este último caso se observa un incremento de  $68\text{ }^\circ\text{C}$  en el valor de la  $T_g$ .

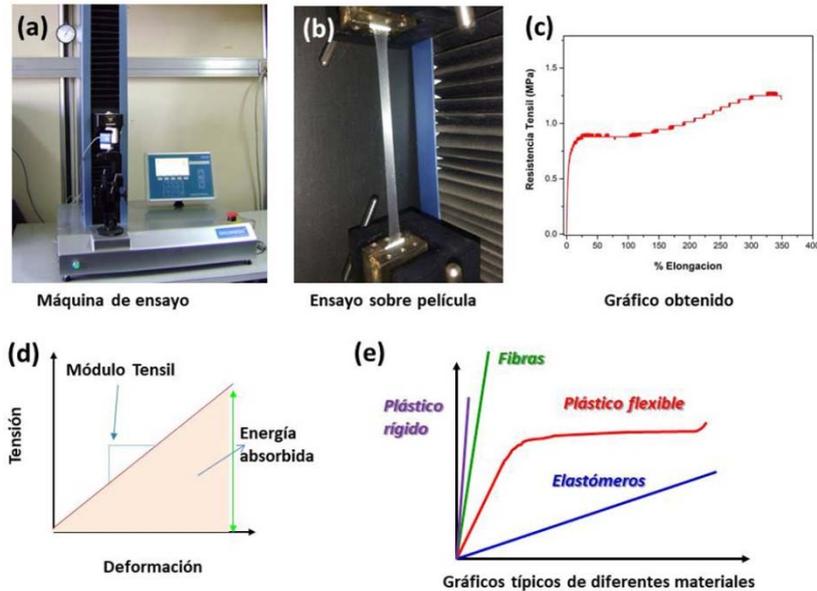


**Figura 1.22:** Efecto de la naturaleza de los grupos pendientes de la cadena principal sobre la  $T_g$ . (Valores tomados de *Polymer Handbook*, 1975).

Puede observarse en los tres primeros ejemplos de la Figura 1.22 el efecto del grupo polar ácido carboxílico, con posibles interacciones intramoleculares, que produce un importante aumento en el valor de la  $T_g$  en comparación con el del correspondiente éster de metilo. A su vez, el reemplazo del grupo metilo por un H, sobre la cadena principal en el acrilato de metilo produce un aumento en la flexibilidad de la cadena. Los cuatro últimos ejemplos corresponden a ésteres metacrílicos con creciente longitud de cadena del sustituyente alquílico, lo cual produce un incremento en la separación intercatenaria (hay un aumento en el volumen libre) y consecuentemente una disminución en los valores de las correspondientes  $T_g$ .

## Relación estructura-propiedad

La aplicación de los materiales poliméricos depende no solo de sus características químicas y estructurales sino también de su procesado. Por ejemplo, un material que va a ser utilizado como sustituto óseo no presenta las mismas propiedades si es diseñado en forma de película o como una membrana porosa. De la misma manera, otras propiedades que son relevantes para una dada aplicación pueden obtenerse a partir de la elección adecuada del material tanto como de su diseño físico. Sin embargo, la consideración primaria al determinar la utilidad de un material polimérico es su comportamiento mecánico; es decir sus características de deformación y flujo al ser sometido a una tensión. Para evaluar este comportamiento se somete la muestra a un esfuerzo, por ejemplo por estiramiento o compresión, y se mide la fuerza que se ejerce sobre el mismo, conociendo algún parámetro físico de la muestra (por ejemplo el área de la sección transversal en el modo estiramiento). El cociente entre la fuerza ejercida y el área de la muestra determina la tensión que soporta la misma a medida que el esfuerzo se incrementa y la muestra se deforma. Esto ocurrirá hasta que la muestra se rompa, lo que indica la máxima resistencia tensil que soporta la muestra. La Figura 1.23 presenta un tipo de equipo utilizado y un momento del procedimiento realizado antes de la ruptura. Este parámetro se designa como la **resistencia tensil** del material y se expresa en  $\text{N/cm}^2$  o megapascal, MPa ( $1\text{MPa} = 100 \text{N/cm}^2$ ). La máxima deformación que este sufre se llama **deformación al punto de ruptura**. De esta manera se puede construir una curva de tensión versus deformación, como se muestra en el gráfico de la derecha en la Figura. 1.23. Del mismo es posible evaluar el **módulo tensil** que es la pendiente inicial de la curva (módulo de Young) y el área bajo la curva que es la energía que el material puede absorber antes de su ruptura, la cual da una idea de su dureza.



**Figura 1.23:** Imágenes de un equipo empleado para ensayo de tensión vs deformación (a), ensayo sobre película (b) y grafico obtenido (c). Debajo se representan los parámetros evaluados (d) y a la derecha las curvas típicas de diferentes materiales (e).

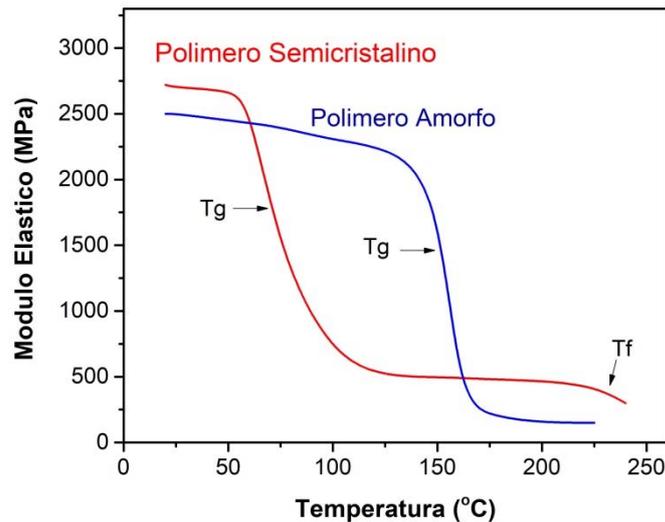
En Figura 1.23 (e), la línea violeta representa el comportamiento general de un material muy resistente pero que no es duro (**plástico rígido**), dado que debe emplearse mucha fuerza para producir la ruptura, pero no mucha energía. El material es vítreo y quebradizo y no se deforma fácilmente. Ejemplos de tales materiales son el poliestireno, polimetacrilato de metilo y los policarbonatos.

La línea en verde representa el comportamiento característico de las **fibras**, son similares a los anteriores por el hecho de ser altamente resistentes, aún más que los plásticos rígidos y sufren poca deformación. En general son polímeros con alto grado de cristalinidad y que poseen cadenas polares con fuertes interacciones intercatenarias. Su alta resistencia tensil los hace aptos para aplicaciones tan importantes como la resistencia a un impacto de bala, como es el caso de las fibras de poliaramida (Kevlar). Similarmente se observa para fibras de Nylon o de carbono.

Por otro lado, los **plásticos flexibles** (curva en rojo) corresponde a materiales que exhiben una alta resistencia inicial con poca deformación pero si se aplica mayor tensión sobre ellos se deformaran fácilmente, lo que los hace más duros. Ejemplos de tales materiales son el polietileno, polipropileno y copolímeros de ellos.

La curva azul representa el comportamiento típico de los **elastómeros**, que no son ni resistentes (muy bajo modulo) ni duros (pequeña área bajo la curva) y se deforman muy fácilmente. Sin embargo la propiedad más importante de estos materiales es su capacidad para recuperar su forma una vez que cesa la tensión aplicada. El mejor ejemplo lo representan las bandidas de goma, que pueden ser estiradas fácilmente y luego recobran su forma original. Esta característica está dada por el entrecruzamiento intercatenario de su estructura.

Por lo antedicho, es claro que el comportamiento mecánico de los polímeros es muy variado y depende fuertemente del grado de cristalinidad, entrecruzamiento y de los valores de  $T_g$  y  $T_f$ , temperaturas características que gobiernan el límite de utilidad de un polímero. Para los polímeros amorfos la resistencia se pierde cerca de su  $T_g$ , mientras que lo mismo ocurre cerca de la  $T_f$  para los semicristalinos. En la Figura 1.24 se presenta el comportamiento mecánico en base al módulo elástico en función de la temperatura para un polímero semicristalino y otro amorfo.



**Figura 1.24:** Cambios en el módulo elástico con la temperatura para un polímero semicristalino (línea roja) y uno amorfo (línea azul).

El polímero amorfo exhibe solo una temperatura de transición, la  $T_g$ , cercana a los 160 °C en este ejemplo y mayor a la del polímero semicristalino (75 °C). El módulo del polímero amorfo cambia levemente hasta el inicio de la transición vítrea y luego cae debido a que pasa a un estado elastoviscoso y pierde desempeño. En el polímero semicristalino también hay una disminución del módulo al inicio de la  $T_g$ , debido a que las regiones amorfas se hacen más móviles y esta movilidad se señala otra vez por la transición vítrea. Sin embargo, el módulo no cae a cero, debido a la presencia de las regiones cristalinas, por lo que se observa un “plateau” en la curva de  $E$  vs  $T$ . Esta estructura organizada conserva un reducido nivel de desempeño que se mantiene hasta que la temperatura se eleva hasta el punto de fusión de los cristales, luego de la cual el material fluye debido a la fusión. Para la mayoría de los polímeros semicristalinos, la disminución del módulo luego de la  $T_g$  es del orden del 60-90%, respecto al inicial. Cuanto mayor sea el grado de cristalinidad del polímero, menor es la disminución del módulo a través de la  $T_g$ .

## Referencias

- Braun, D., Cherdrón, H., Rehahn, M., Ritter, H., Voit, B. (2013). *Polymer Synthesis: Theory and Practice*. 5<sup>th</sup> Ed. Alemania.
- Brandrup, J., Immergut, E. H. (1975): *Polymer Handbook*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, New York.
- Ruiza, M., Fernández, T. y Tamaro, E. (2004). Biografía de Hermann Staudinger. En *Biografías y Vidas*. La enciclopedia biográfica en línea. Barcelona (España). Recuperado de <https://www.biografiasyvidas.com/biografia/s/staudinger.htm> el 25 de marzo de 2021.

## CAPÍTULO 2

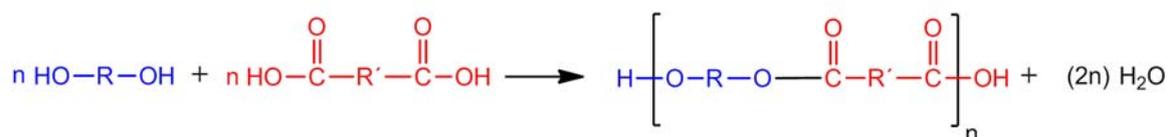
# Síntesis de polímeros mediante polimerización por etapas

*Pablo J. Peruzzo*

### Introducción

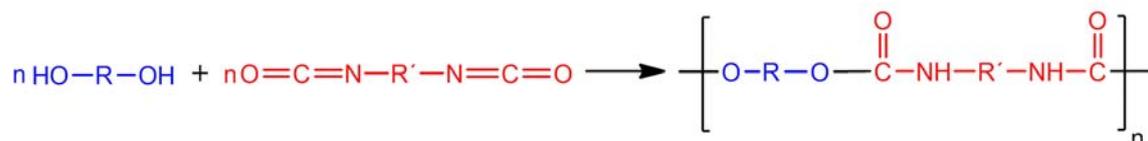
Algunos polímeros pueden ser obtenidos como producto de una sucesión de etapas de reacción intermolecular entre dos grupos reactivos pertenecientes a dos unidades diferentes, ya sea de monómeros u oligómeros en crecimiento, que reaccionan entre sí para dar origen a cadenas cada vez más largas a medida que avanza la reacción. Al mencionado crecimiento de la cadena polimérica se lo conoce como "Polimerización por etapas", a la cual pertenecen una gran variedad de polímeros de alto valor tecnológico como los poliésteres, poliamidas, poliuretanos, policarbonatos, polisiloxanos, entre otros.

En la Figura 2.1 se muestra esquemáticamente la reacción de condensación entre un diol y un diácido para dar como resultado un poliéster, con la consecuente liberación de agua.



**Figura 2.1:** Esquema de la reacción de obtención de un poliéster.

De manera similar, por polimerización por etapas se pueden obtener los poliuretanos, por ejemplo, por reacción entre un diol y un diisocianato (Figura 2.2). Dado que en este caso no se libera ninguna molécula como producto de la reacción, la misma no puede ser considerada como una condensación.



**Figura 2.2:** Esquema de la reacción de obtención de un poliuretano.

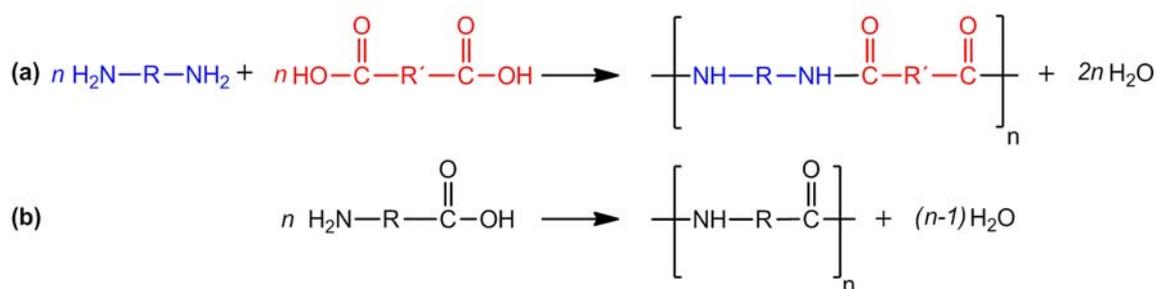
En la Tabla 1.1 se presentaron los polímeros más típicos obtenidos mediante polimerización por etapas. Como puede verse, todos los polímeros se obtienen a través de reacciones de condensación, a excepción del poliuretano como se mostró anteriormente. En general, la molécula que se libera en las condensaciones es agua, pero también es posible observar la liberación de alcoholes o cloruro de hidrógeno dependiendo de los monómeros utilizados en la síntesis de los polímeros. Dado que en el diseño de la estructura de estos polímeros puede variarse tanto la estructura de los monómeros (mediante la variación de R y R') como también la funcionalidad de los mismos (mayor a 2), da como resultado la posibilidad de obtener polímeros con diferentes propiedades dependiendo las características estructurales de los monómeros que se combinen.

## Crecimiento de la cadena en una polimerización por etapas

En una polimerización por etapas, el crecimiento del peso molecular de las cadenas poliméricas se da como resultado de una sucesión de etapas de condensación intermolecular entre los dos grupos reactivos. Como puede observarse en la Tabla 1.1 para algunos de los ejemplos presentados para las poliamidas o los poliésteres, esta reacción puede ser como se representa para las poliamidas en la Figura 2.3 según:

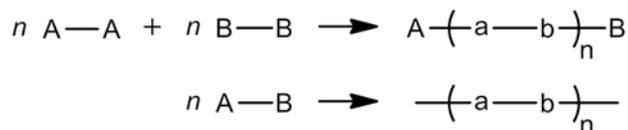
a) La reacción ocurre entre dos monómeros polifuncionales (funcionalidad 2 o mayor) en los cuales cada uno posee solamente un tipo de grupo funcional;

b) La reacción ocurre entre dos moléculas de un mismo monómero que contiene en su estructura ambos grupos funcionales.



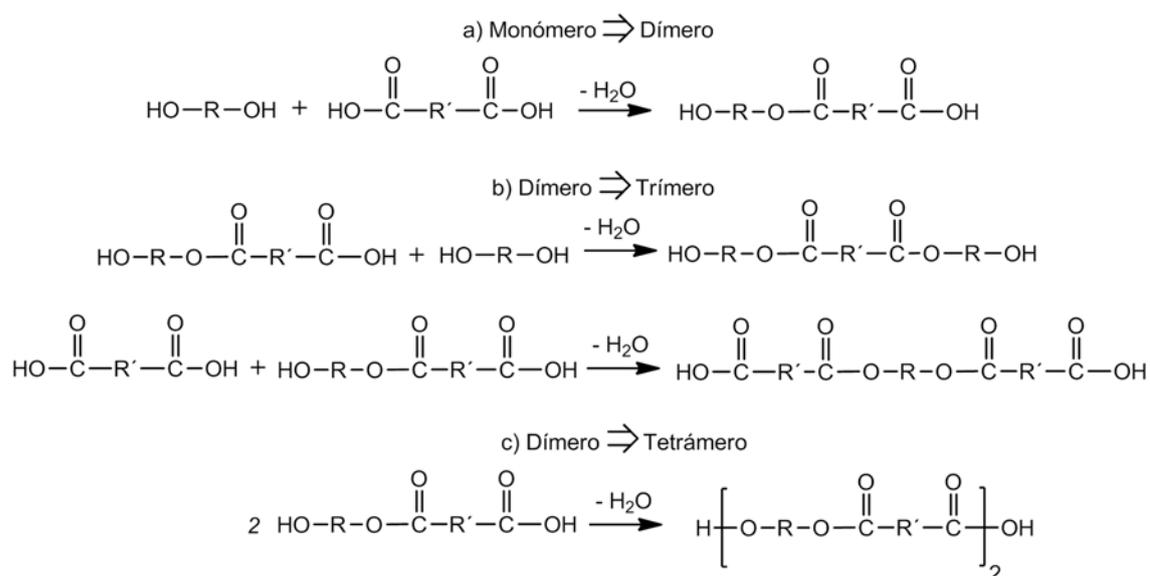
**Figura 2.3:** Esquema de la obtención de una poliamida a partir de la reacción entre dos monómeros diferentes (a), y de la reacción entre moléculas de un mismo monómero (b).

Teniendo en cuenta las reacciones anteriores, el crecimiento de las cadenas poliméricas en una polimerización por etapas puede representarse de manera general como:

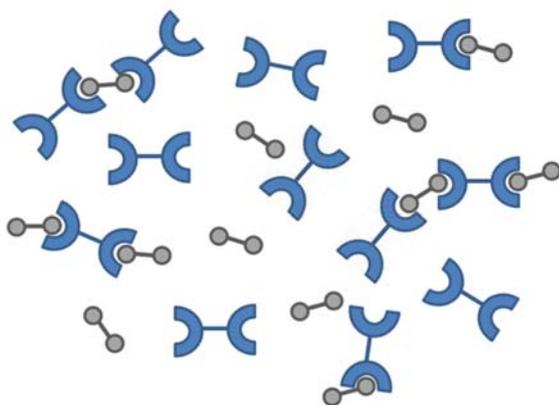


**Figura 2.4:** Esquemización de la reacción de polimerización por etapas.

No obstante, dichas representaciones no permiten analizar en detalle cómo se produce el crecimiento de la cadena polimérica durante el progreso de la reacción de polimerización. Para esto, es necesario razonar cómo se produce la misma desde el tiempo cero de la reacción. Si tomamos como ejemplo la obtención de un poliéster por reacción entre  $n$ -moléculas de un diol y  $m$ -moléculas de un diácido, al inicio de la reacción la única posibilidad es que se concrete la reacción entre ambos monómeros para dar un dímero (Figura 2.5 a). Sin embargo, una vez que comenzó a formarse el dímero en el medio de reacción, este puede reaccionar con cualquiera de los monómeros para dar como resultado un trímero (Figura 2.5 b), o puede reaccionar consigo mismo para dar un tetrámero (Figura 2.5 c). Así, en esta instancia es posible formar dímeros, trímeros y tetrámeros. Pero siguiendo el mismo razonamiento, una vez que aparecen los trímeros y el tetrámero en el medio de reacción, estos pueden dar reacciones de condensación con cualquiera de las moléculas que contengan un grupo reactivo adecuado para llevar adelante la misma. Así, aparece la posibilidad de seguir formando dímeros (reacción entre monómeros si estos no se han consumido), trímeros (por reacción entre dímeros y monómeros), tetrámeros (por reacción entre dímeros, y entre trímeros y monómeros), pentámeros (tetrámeros mas monómeros, trímeros mas dímeros), hexámeros (reacción entre trímeros, tetrámeros mas dímeros), etc. Dicho comportamiento de polimerización se representa de manera esquemática en la Figura 2.6.



**Figura 2.5:** Estructuras formadas inicialmente en una reacción de polimerización (poliesterificación) por etapas.



**Figura 2.6:** Representación esquemática del crecimiento de las cadenas en una polimerización por etapas.

Como consecuencia de esto, el peso molecular de la cadena polimérica exhibe un crecimiento paulatino. Tal es así que cuando la concentración de los monómeros en la mezcla de reacción disminuyó por debajo del 1%, el contenido promedio de unidades monoméricas en las cadenas generadas es de 10 unidades de monómeros.

## Cinética de la polimerización por etapas

Una vez que se ha comprendido cómo se da el crecimiento de las cadenas poliméricas en una polimerización por etapas, es de interés determinar no solo la velocidad a la cual procede la reacción sino también cómo crece el peso molecular a medida que avanza la misma.

Dado el crecimiento paulatino de las cadenas poliméricas, el cual se da por reacción entre grupos reactivos de las diferentes moléculas que se van generando en el proceso, esto es



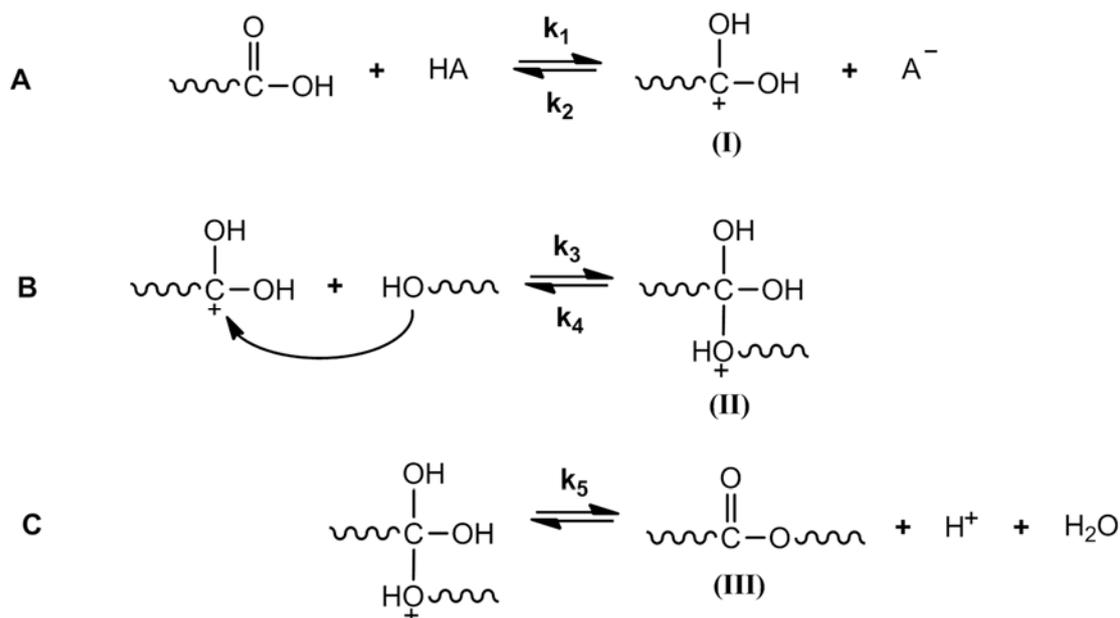
la velocidad de la polimerización por etapas se obtendrá como resultado de la suma de las velocidades de reacción entre moléculas de distinto tamaño. Así, la principal característica de la polimerización por etapas es que dos especies cualesquiera en la mezcla de reacción pueden reaccionar entre sí. Por esto y con el fin de realizar un análisis cinético de la polimerización, lo que se aplica es el "Principio de igual reactividad", el que se basa en los siguientes postulados:

- La reactividad de ambos grupos funcionales de un monómero bifuncional es la misma.
- La reactividad de un grupo funcional de un reactivo bifuncional es la misma independientemente de si el otro grupo funcional ha reaccionado o no.
- La reactividad de un grupo funcional es independiente del tamaño de la molécula a la cual está unido.

De esta manera, el problema a estudiar se centra en el análisis de la reacción entre los grupos funcionales involucrados en la misma independientemente del tamaño de la molécula en la cual se encuentren.

### Determinación de la velocidad de polimerización (Rp)

Si tomamos como ejemplo una poliesterificación, podemos representar a la reacción de polimerización como se detalla en la Figura 2.7. Dado que la formación de ésteres es una reacción reversible catalizada por ácidos, el primer paso (reacción A en Figura 2.7) consiste en la protonación del oxígeno perteneciente al grupo carbonilo del ácido carboxílico, grupo que abre su doble enlace para ceder los electrones al átomo de oxígeno para formar el carbocatión (I). Posteriormente, la especie (I) recibe un ataque nucleofílico por parte del oxígeno de un grupo hidroxilo perteneciente al alcohol formando la especie (II) (reacción B). Por último (reacción C), y luego de un reordenamiento de protones, se vuelve a formar el doble enlace del grupo carbonilo con la consecuente eliminación de agua y el catalizador para dar como resultado la formación del enlace éster como se presenta en la estructura (III).



**Figura 2.7:** Mecanismo de reacción de poliesterificación para el estudio cinético de la polimerización por etapas.

Cada una de las reacciones involucradas, tanto desde los reactivos hacia los productos, como desde los productos hacia los reactivos, puede asociarse a una constante de velocidad  $k$ . Así, por ejemplo,  $k_2$  es la constante de velocidad de la reacción de desprotonación de la especie (I), mientras que  $k_3$  es la constante de velocidad de la formación de la especie (II) como resultado

del ataque nucleofílico del grupo alcohol sobre la especie (I). En ambos casos, las velocidades de dichas reacciones podrán expresarse como  $v_2 = k_2 [(I)] [A^-]$  y  $v_3 = k_3 [C^+(OH)_2] [OH]$ , respectivamente.

Para determinar la velocidad de la reacción de polimerización, podemos evaluar la velocidad de desaparición de los grupos -COOH con el tiempo ( $-d[COOH]/dt$ ), en la cual están involucradas todas las reacciones de la Figura 2.7. Sin embargo, las constantes de velocidad  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_4$  y  $k_5$  son todas mucho más grandes que  $k_3$ , poniendo de manifiesto que la etapa representada por la reacción B es la reacción más lenta y por tanto la etapa determinante de la velocidad de la polimerización.

Así, la velocidad de polimerización  $R_p$  puede expresarse como:

$$R_p = - \frac{d[COOH]}{dt} = k_3 [C^+(OH)_2] [OH] \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Considerando que la constante de equilibrio de la reacción A de la Figura 2.7 (es decir, cuando las velocidades  $v_1$  y  $v_2$  se igualan) es:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C^+(OH)_2] [A^-]}{[COOH] [HA]} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

podemos despejar de esta última expresión la expresión para la concentración de la especie (II) de la reacción B de la Figura 2.7  $[C^+(OH)_2]$ , la cual queda expresada como:

$$[C^+(OH)_2] = \frac{k_1 [COOH] [HA]}{k_2 [A^-]} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Introduciéndola con la expresión de  $R_p$  (Ec. 2.1), esta toma la forma:

$$R_p = - \frac{d[COOH]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [COOH] [HA] [OH]}{k_2 [A^-]} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

e introduciendo la constante de disociación del ácido HA,  $K_{HA}$ , en la última expresión, la velocidad de polimerización  $R_p$  puede expresarse finalmente como:

$$R_p = - \frac{d[COOH]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [COOH] [OH] [H^+]}{k_2 K_{HA}} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

En base a dicha expresión, se pueden obtener diferentes expresiones para  $R_p$ , considerando las reacciones propuestas en el esquema de la Figura 2.7. Así, dado que existen diferentes condiciones en las cuales puede llevarse adelante la reacción (tipo de monómeros, concentraciones, catalizador), la expresión de la ecuación 2.5 puede adoptar diferentes formas dependiendo del caso particular de estudio. Es posible realizar la reacción en presencia o

ausencia de un catalizador HA, o variando la relación molar entre los grupos funcionales, cambiando como consecuencia el tratamiento cinético a realizar sobre la polimerización.

Considerando por ejemplo que K es la constante de equilibrio de la reacción A del mencionado esquema ( $K=k_1/k_2$ ) y que el compuesto HA utilizado para catalizar la reacción es un ácido fuerte, la expresión 2.5 puede finalmente reducirse a

$$R_p = k_1 K [\text{COOH}] [\text{OH}] [\text{HA}] = k' [\text{COOH}] [\text{OH}] \quad (\text{Ec. 2.6})$$

en donde la velocidad de polimerización  $R_p$  puede expresarse como el producto de una constante de velocidad aparente  $k'$  por las concentraciones de los grupos funcionales involucrados.

Uno de los casos más clásicos de estudio es el de una reacción de obtención de un poliéster en ausencia de un catalizador externo, es decir, una reacción autocatalizada. En ausencia de un ácido HA adicionado a la reacción, el diácido (monómero) es quien actúa como catalizador en la reacción de esterificación. Para este caso, en la ecuación **2.5** la concentración  $[\text{HA}]$  es reemplazada por la concentración  $[\text{COOH}]$  y la expresión puede escribirse de la forma:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k [\text{COOH}]^2 [\text{OH}] \quad (\text{Ec. 2.7})$$

donde  $k$  es una constante de velocidad determinada experimentalmente. Para aquellas reacciones en que la relación estequiométrica entre los dos grupos funcionales reactivos sea igual a 1, la expresión anterior puede llevarse a la forma:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k [M]^3 \quad (\text{Ec. 2.8})$$

donde  $[M]$  es la concentración de grupos carboxilos o hidroxilos. La integración de dicha expresión lleva a:

$$-2kt = \frac{1}{[M]^2} - cte \quad (\text{Ec. 2.9})$$

donde la cte es igual a  $1/[M]_0^2$ , siendo  $[M]_0$  es la concentración inicial (es decir, a tiempo 0 de reacción) de los grupos reactivos.

Si definimos la extensión o fracción de reacción "p" (también referida como extensión o fracción de conversión) como la fracción de grupos funcionales hidroxilo o carboxílicos que han reaccionado al tiempo t, la concentración de grupos reactivos a cualquier tiempo de reacción puede calcularse como

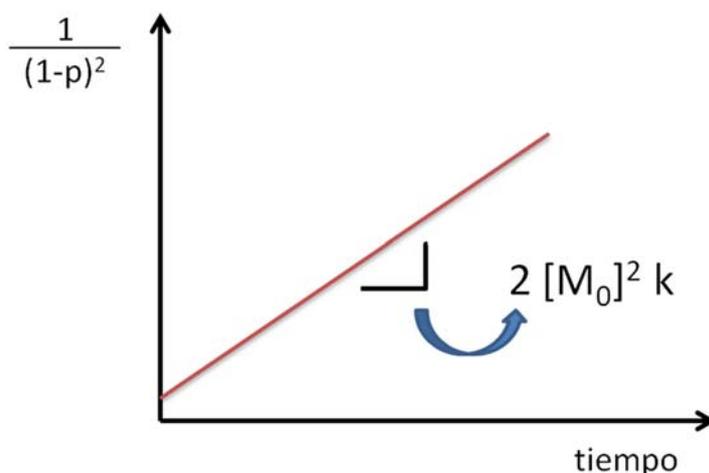
$$[M] = [M]_0 - [M]_0 p = [M]_0(1 - p) \quad (\text{Ec. 2.10})$$

donde  $[M]_0$  es la concentración del grupo funcional al tiempo cero ( $t_0$ ) y  $[M]$  es la concentración del grupo funcional al tiempo  $t$  de reacción.

Combinando las expresiones 2.9 con 2.10, se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 2[M]_0^2 k t + 1 \quad (\text{Ec. 2.11})$$

lo que indica que la variación de la concentración de los grupos funcionales tiene una relación lineal con el tiempo de reacción  $t$ , cuya pendiente es función de la concentración inicial de los grupos funcionales como se muestra en la Figura 2.8



**Figura 2.8:** Comportamiento cinético teórico de una reacción de poliesterificación autocatalizada.

En el caso de iniciar el análisis de la expresión Ec. 2.5 considerando una reacción de poliesterificación en presencia de cantidades pequeñas de un ácido fuerte HA como catalizador de la reacción (manteniendo una relación equimolar entre los grupos funcionales de la reacción), entonces la expresión finalmente se reduce a:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k' [M]^2 \quad (\text{Ec. 2.12})$$

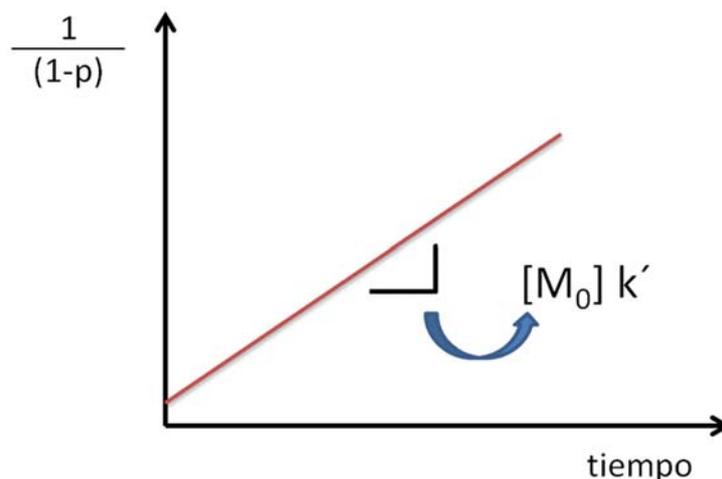
donde en la constante de velocidad determinable experimentalmente,  $k'$ , se han incluido todos los términos constantes de la expresión Ec. 2.5, incluyendo a  $[HA]$  entendiéndose que ésta permanece constante durante el transcurso de la reacción. Integrando la última expresión se llega a

$$k't = \frac{1}{[M]} - \frac{1}{[M]_0} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

e introduciendo en la expresión la extensión de reacción "p" definida anteriormente para sustituir a  $[M]$  y reordenando la expresión se llega a la Ec. 2.14, donde también se observa una relación

lineal de la variación de la concentración de los grupos funcionales con el tiempo de reacción (ver Figura 2.9).

$$\frac{1}{(1-p)} = [M]_0 k' t + 1 \quad (\text{Ec. 2.14})$$

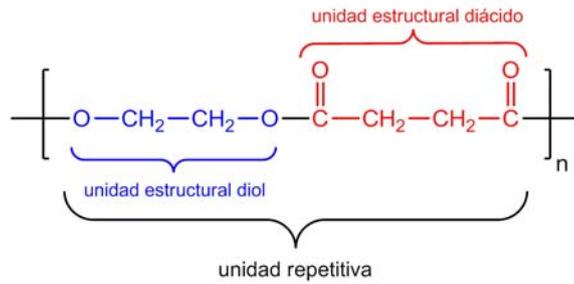


**Figura 2.9:** Comportamiento cinético teórico de una reacción de poliesterificación en presencia de un ácido fuerte como catalizador.

De esta manera, para la evaluación experimental de los comportamiento cinéticos descritos por las ecuaciones 2.11 y 2.14, se va realizando el seguimiento del comportamiento de  $p$  a medida que avanza la reacción mediante la determinación experimental de la concentración de monómero libre en el medio de reacción a los diferentes tiempos de reacción.

## Evolución del peso molecular del polímero

Uno de los aspectos centrales en cualquier reacción de polimerización es no solo conocer la velocidad con la que procede la misma, sino poder predecir cómo varía el peso molecular de las cadenas poliméricas con el avance de la reacción. Una de las formas de abordar esto es a través del seguimiento en el tiempo del *grado de polimerización promedio en número*  $DP_n$ , el cual representa el número promedio de unidades estructurales por cadena de polímero. Se considera una *unidad estructural* (o unidad monomérica) a los residuos de cada diol y cada diácido en la cadena del polímero. A su vez, dicha definición se relaciona con la de *unidad repetitiva*, una estructura que involucra a dos unidades estructurales, esto es, una del diol y una del diácido para el caso de la poliesterificación que estamos describiendo. Si tomamos como ejemplo a un poliéster producido por la reacción entre etilenglicol y ácido 1,4-butanodiólico, podemos describir a la unidad repetitiva y a la unidad estructural como se indica en la Figura 2.10.



**Figura 2.10:** Unidad repetitiva y unidades estructurales en un poliéster.

Si se define como  $N$  al número grupos carboxílicos (o hidroxilos) que no han reaccionado, es decir, el número total de moléculas presentes en el sistema al tiempo  $t$ , el  $DP_n$  puede ser expresado entonces como el número total de moléculas de monómero inicialmente presente ( $N_0$ ) dividido por el número total de moléculas presentes al tiempo  $t$  ( $N$ ).

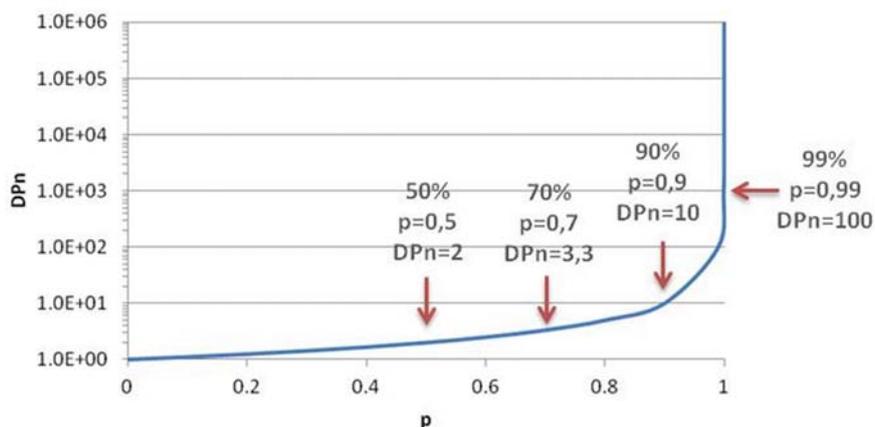
$$DP_n = \frac{N_0}{N} = \frac{[M]_0}{[M]} \quad (\text{Ec. 2.15})$$

Combinando con la expresión 2.10, el grado de polimerización puede finalmente expresarse como

$$DP_n = \frac{1}{(1-p)} \quad (\text{Ec. 2.16})$$

Esta ecuación se conoce como *Ecuación de Carothers*, la cual relaciona el grado de polimerización (relacionado con el peso molecular del polímero) con la extensión de la reacción  $p$ . De esta manera, graficando el  $DP_n$  vs  $p$  se obtiene la gráfica de la Figura 2.11.

Como puede verse en la figura, el peso molecular promedio en número en una polimerización por etapas aumenta muy lentamente para  $p$  menores a 0,9, mientras que para  $p$  mayores a este valor el mismo aumenta con una gran pendiente, donde  $DP_n$  tiende a infinito cuando  $p$  tiende a 1. Este comportamiento indica que para obtener polímeros de alto peso molecular mediante este tipo de reacciones es necesario alcanzar altas conversiones.



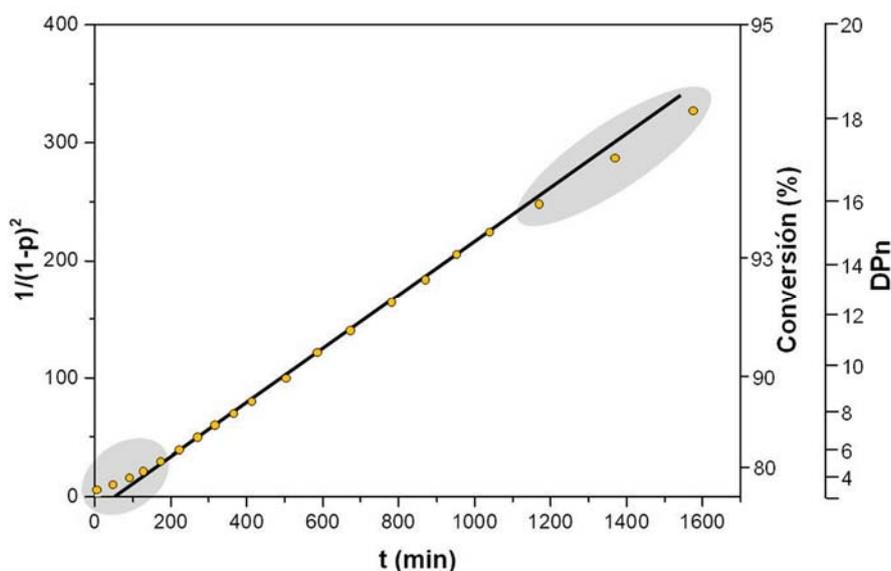
**Figura 2.11:** Representación gráfica de la ecuación de Carothers.

Dado que  $1/(1-p)$  es el grado de polimerización promedio en número  $DP_n$ , las expresiones de las ecuaciones 2.11 y 2.14 toman la forma

$$DP_n^2 = 2 [M]_0^2 k t + 1 \quad (\text{Ec. 2.17a})$$

$$DP_n = [M]_0 k' t + 1 \quad (\text{Ec. 2.17b})$$

las que ponen de manifiesto la forma de la dependencia del grado de polimerización (y por ende del peso molecular) con el tiempo de reacción de una poliesterificación realizada con cantidades equimolares de grupos funcionales carboxilo e hidroxilo en ausencia (reacción autocatalizada, Ec. 2.17a) y en presencia (Ec. 2.17b) de una cantidad de ácido fuerte como catalizador.



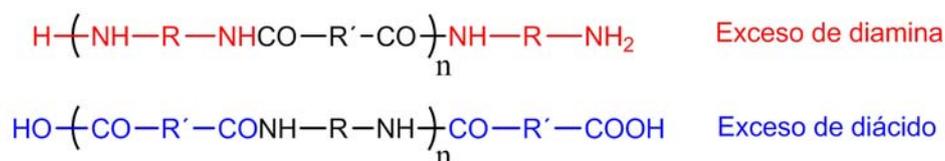
**Figura 2.12:** Representación esquemática de la cinética de polimerización de una reacción autocatalizada entre ácido adípico y dietilenglicol (basado en los resultados de Flory, 1939).

En la práctica, el comportamiento lineal ha sido observado en general en las poliesterificaciones, aunque los datos experimentales no parecen seguir exactamente una relación lineal como la descrita. En la Figura 2.12 se representan de manera esquemática los resultados obtenidos para una reacción de poliesterificación autocatalizada entre ácido adípico y dietilenglicol. Es interesante notar el desvío que se da en relación al comportamiento lineal descrito por las ecuaciones 2.11 y 2.17b para  $p < 0.5$  (conversiones menores al 50%) y  $p > 0.90$  (conversiones mayores al 90%). En la región de baja conversión, el desvío del comportamiento lineal se ha relacionado con un cambio de polaridad del medio al formarse los enlaces éster a partir de los grupos hidroxilos y carboxilos, afectando esto tanto a la velocidad de la reacción como al orden de reacción. Por otra parte, a altas conversiones la viscosidad del medio aumenta significativamente, haciendo más dificultosa la remoción del agua del medio de reacción por lo que la reversibilidad de la reacción de esterificación comienza a ser un inconveniente ya que afecta al cumplimiento del principio de igualdad de reactividad de los grupos funcionales. Si bien existen expresiones para describir a la cinética de la reacción de poliesterificaciones que exploran otros órdenes de dependencia de la velocidad de la reacción con la concentración de los reactivos, el tratamiento de los datos empleando la relación lineal es una excelente aproximación que permite un adecuado estudio de estas reacciones (Odián, 1991).

## Control del Peso Molecular

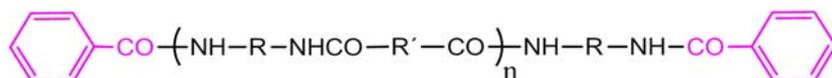
En caso de llevar adelante las reacciones como en los casos estudiados previamente (cantidad equimolar de grupos reactivos diferentes), el grado de polimerización (y por tanto el peso molecular) es dependiente del tiempo de reacción. A mayor tiempo de reacción se alcanzarán mayores valores para la extensión de la reacción ( $p$ ) con lo que se alcanzará un  $DP_n$  mayor. No obstante, dado la gran pendiente que presenta el comportamiento del  $DP_n$  en función de  $p$  a altos valores de  $p$ , el control del peso molecular recurriendo al control del tiempo de reacción suele ser difícil. Por esto, suele recurrirse al ajuste de la concentración de los dos monómeros (control de la estequiometría de la reacción) para ejercer un control sobre el peso molecular de la reacción.

Si consideramos un caso en el que en el medio de reacción uno de los monómeros presente un desajuste estequiométrico, todos los extremos de cadena al final de la reacción poseerán el mismo grupo funcional: el de aquel grupo reactivo que esté en exceso. En el caso de la obtención de una poliamida a partir de una diamina o un diácido, si llevamos adelante la reacción en presencia de un exceso de diamina, obtendremos un polímero con grupos finales amina, mientras que si en el medio existe un exceso de ácido se llegará a un polímero con grupos finales carboxilos, como se representa en la Figura 2.13.



**Figura 2.13:** Representación de poliamidas obtenidas en condiciones de desbalance estequiométrico.

De esta manera, al existir un desbalance estequiométrico, la reacción alcanza un punto en el que todas las cadenas presentes tienen el mismo grupo funcional, por lo cual la reacción no continúa y las mismas dejan de crecer. En el mismo sentido, otra alternativa para lograr esto es la introducción de un monómero monofuncional (un ácido tal como ácido acético o una amina como etilamina), lo que llevará a la obtención de cadenas sin grupos funcionales reactivos en sus extremos, como puede observarse en la Figura 2.14 para el caso de utilizar un exceso de ácido benzoico en la obtención de la poliamida.



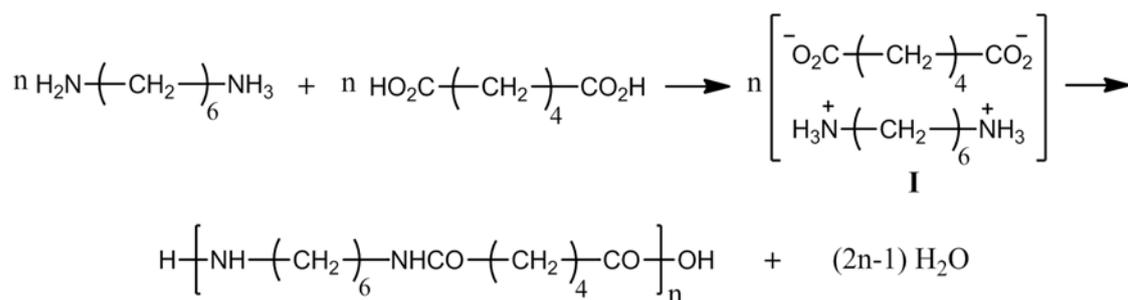
**Figura 2.14:** Representación esquemática de una poliamida obtenida en presencia de ácido benzoico en el medio de reacción.

El control apropiado del peso molecular del polímero requiere entonces de un ajuste apropiado del balance estequiométrico entre los monómeros presentes como así también de la ausencia de cualquier impureza reactiva que afecte al mismo, dado que ambas situaciones afectarán a la estequiometría de la reacción y por tanto al grado de polimerización a obtener. Así, si se necesitan grados de polimerización muy elevados, la estequiometría 1:1 de la reacción tiene que ser rigurosamente controlada y se tiene que evitar la presencia de impurezas. Dado que dicho balance estequiométrico muchas veces puede ser difícil de alcanzar, el empleo de un exceso controlado de uno de los reactivos es una práctica habitual en la producción de polímeros mediante polimerización por etapas con el fin de controlar el peso molecular de los mismos.

## Polímeros obtenidos mediante polimerización por etapas

Como se presentó en la Tabla 1.1, son muchos los polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización por etapas y que tienen gran importancia tecnológica debido a las aplicaciones que derivan de estos en base a sus propiedades. A continuación, presentaremos una breve reseña de las características más importantes de los principales sistemas.





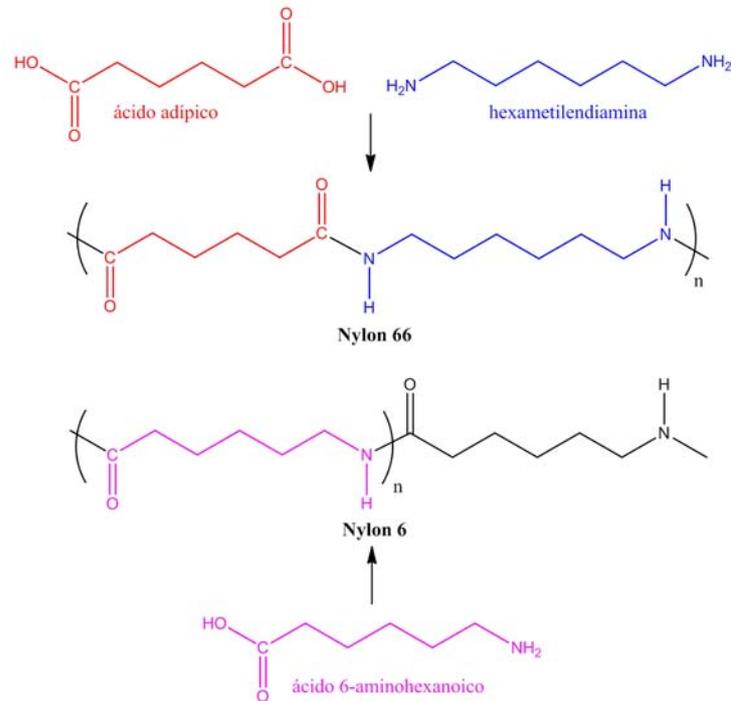
**Figura 2.16:** Síntesis de poliamidas.

## Propiedades

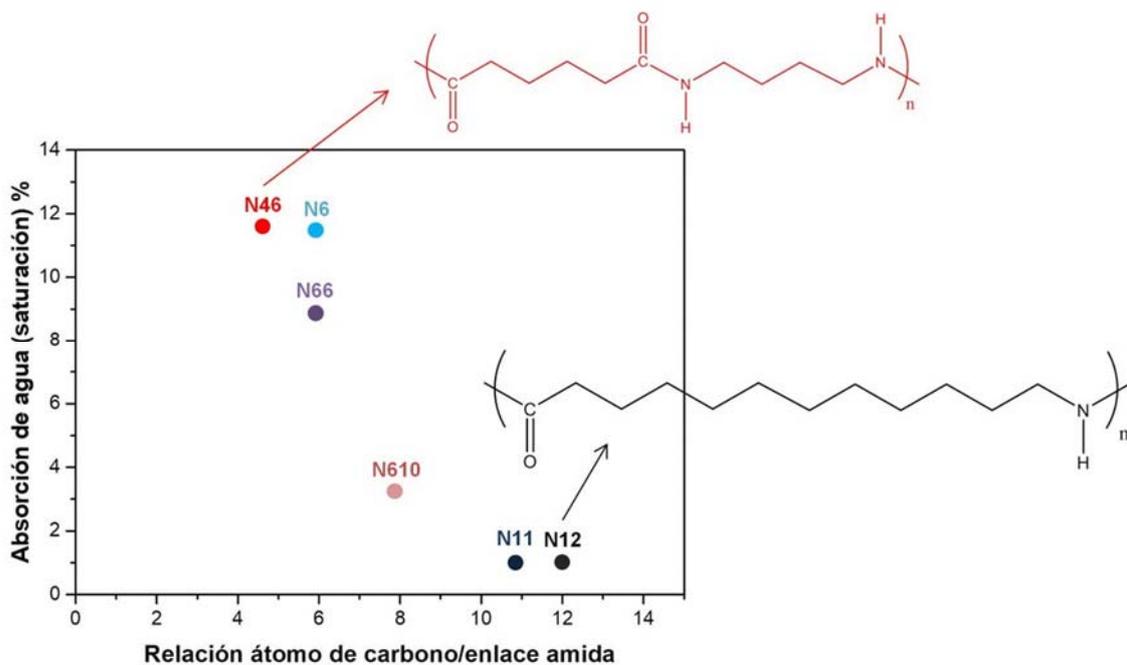
Dado que las poliamidas pueden ser obtenidas cómo se indicó anteriormente a partir de la combinación de dos monómeros (un diácido y una diamina) o un monómero funcional (aminoácido) las estructuras obtenidas varían en la cantidad y distribución de los grupos amida a lo largo de la cadena como se muestra en la Figura 2.17. Para diferenciar este tipo de poliamidas, es común acompañar a la palabra Nylon con unos índices que indican el tipo y número de átomos carbono del monómero o monómeros desde el cuál/les fueron obtenidas. Así, Nylon 6,6 y Nylon 6,10 denominan a una poliamida obtenida a partir de hexametilendiamina (diamina de 6 átomos de carbono) y un diácido de 6 (ácido hexanodioico) o 10 (ácido decanodioico) átomos de carbono, respectivamente. Por otra parte, al indicar un sólo índice con posterioridad al nombre se está refiriendo a una poliamida obtenida a partir de un solo monómero (un aminoácido o una lactama) conteniendo tantos átomos de carbono como indique el índice. Como ejemplo, por polimerización del ácido 6-aminohexanoico o de la  $\epsilon$ -caprolactama se obtiene el Nylon 6.

Al variar los monómeros empleados en la preparación de las poliamidas se puede modificar la relación entre grupos amida y grupos  $-\text{CH}_2-$  presentes en la cadena polimérica afectando así tanto su capacidad de formar puentes de hidrógeno como su carácter hidrofílico/hidrofóbico, lo que afecta a las propiedades del polímero [McKee, 2017]. De manera general, a menor cantidad de grupos  $-\text{CH}_2-$  en la cadena polimérica se observa un aumento del punto de fusión del polímero debido a la presencia de mayor cantidad (relativa) de interacciones por puente de hidrógeno entre los grupos amidas de diferentes cadenas, así como un aumento de la hidrofiliidad del polímero. Así, la relación  $-\text{CH}_2/-\text{CO}-\text{NH}-$  tiene un impacto en las propiedades de las macromoléculas producidas, lo que en conjunto a otras características importantes como el peso molecular, definen las propiedades finales del sistema y sus potenciales aplicaciones. En la Figura 2.18 se presenta como ejemplo la variación del porcentaje de absorción de agua por parte de diferentes poliamidas en función de la relación entre el número de átomos de carbonos totales y el número de enlaces amida en la unidad repetitiva. Como puede apreciarse, cuánto mayor es esta relación menor es el porcentaje de agua absorbida, indicando que las poliamidas como Nylon11 o Nylon12 presentan mayor resistencia a la humedad dada su mayor hidrofobicidad. A

su vez, la mayor cantidad de átomos de carbonos no relacionados con en el enlace amida le proveen mayor ductilidad a este tipo de poliamidas.

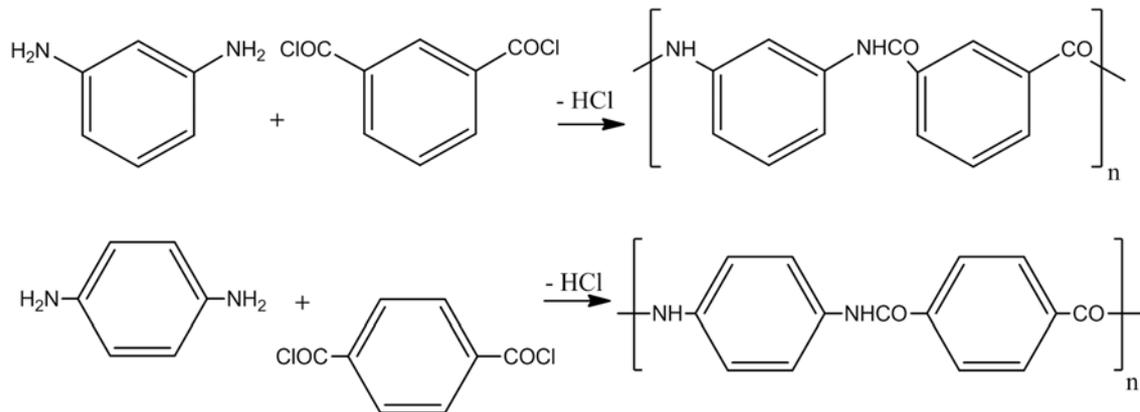


**Figura 2.17:** Estructuras del Nylon6,6 (polihexametilenadipamida) y del Nylon 6 (policaprolactama).



**Figura 2.18:** Propiedades de absorción de agua ("swelling") de diferentes poliamidas en función de la relación átomos de carbono/enlace amida de la unidad repetitiva (adaptado de Zhang, 2018).

Un tipo de poliamidas interesantes son aquellas obtenidas a partir de la combinación de monómeros aromáticos, conocidas como aramidas. Dado el menor carácter nucleofílico de los grupos aminos unidos directamente al anillo aromático en las diaminas aromáticas, la síntesis de estos sistemas se lleva adelante mediante la reacción de estas con dihaluros de acilo como en el caso del Nomex y del Kevlar, nombres comerciales que denominan a la poli(*m*-fenilenoisoftalamida) y a la poli(*p*-fenilenoisoftalamida), respectivamente (Figura 2.19).



**Figura 2.19:** Esquema de síntesis de aramidas.

## Poliésteres

Los poliésteres fueron desarrollados inicialmente hacia finales de la década de 1930 por los investigadores británicos Jhon Rex Whinfield y James Tennant Dickson como una continuación de trabajos de investigación realizados por Carothers en una búsqueda por desarrollar fibras que compitieran con el Nylon (hacia donde Carothers orientó sus trabajos) y el rayón, logrando en 1941 patentar el poli(etilentereftalato), un poliéster más conocido como PET que ocupa un lugar preponderante dentro de la industria de los envases.

## Síntesis

De manera general, los polímeros de esta familia se preparan por reacciones de policondensación entre un diol y un diácido, un diol y un diéster, o de hidroxiaácidos en medio homogéneo o mediante una polimerización interfacial, aunque también pueden obtenerse por otros métodos como la polimerización por apertura de anillo (ver Capítulo 4).

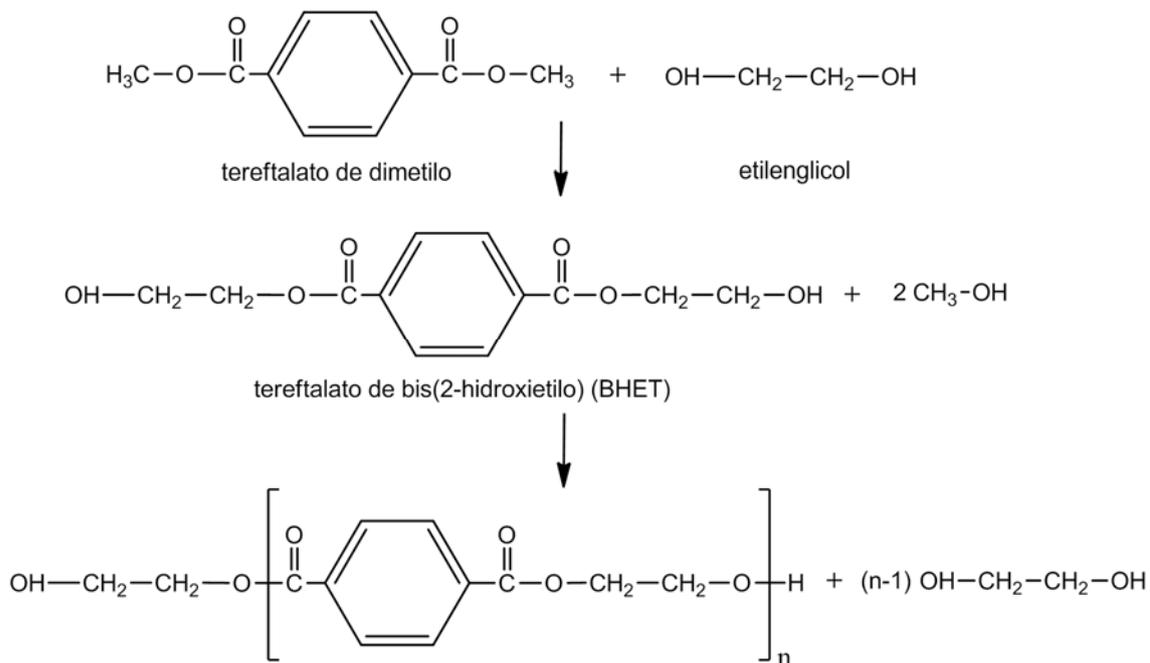
En el caso de la policondensación entre un diol y un ácido, pueden utilizarse catalizadores tanto de naturaleza ácida (ácidos próticos o ácidos de Lewis) como de naturaleza básica ( $(CH_3CO_2)_2Ca$ ;  $Sb_2O_3$ ;  $(CH_3CH_2O)_4Ti$ ), siendo estos últimos seleccionados en general cuando se deben emplear altas temperaturas durante la síntesis con el fin de disminuir la reacción lateral de deshidratación de los diácidos que provocan los catalizadores ácidos.

Por su parte, la polimerización interfacial (método de Schotten-Baumann), consiste en la policondensación entre un di(haluro de acilo) y un diol para dar como producto el poliéster liberando cloruro de hidrógeno como subproducto. En ésta, el polímero se produce por difusión de los monómeros hacia la interfase que se forma al combinar una solución acuosa conteniendo al diol y el catalizador, y una solución orgánica (en solvente inmiscible con agua) conteniendo al di(haluro de acilo). El comportamiento cinético de esta reacción es distinto al presentado en este capítulo, en donde el peso molecular es controlado por el solvente orgánico empleado dado que es el componente que actúa como precipitante del polímero formado, por lo que el mismo debe ser seleccionado adecuadamente para que precipite las fracciones de alto peso molecular. Dentro de las ventajas que presenta este método, se pueden mencionar que la pureza de los reactivos no es tan importante y no se requiere un balance estequiométrico perfecto dado que la reacción se produce en la interface. Además, los polímeros de alto peso molecular se forman en la interfase independientemente del porcentaje de conversión de la reacción. No obstante, el alto costo de los haluros de ácido limita la aplicación de este método.

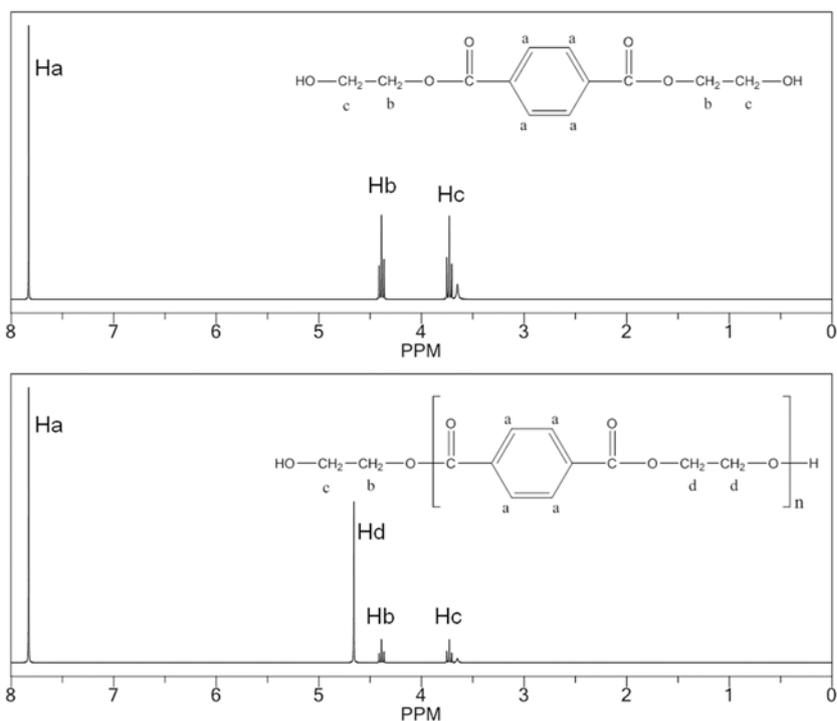
## **Síntesis y propiedades del PET**

El PET es uno de los polímeros más ampliamente utilizado en la actualidad debido a sus propiedades que le confiere a este material una serie de ventajas frente a otros polímeros para ser empleado en diversas aplicaciones. El mismo se prepara mediante una reacción de transesterificación en dos etapas, partiendo de tereftalato de dimetilo y etilenglicol como monómeros como se representa en la Figura 2.20. En la primera, se combinan ambos reactivos a una temperatura de entre 105 y 200 °C para obtener tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET) y metanol como subproducto de la condensación. El metanol es removido con el fin de desplazar el equilibrio hacia el producto de interés y favorecer su formación. En una siguiente etapa, el sistema se lleva a 260°C con el fin de lograr la condensación del BHET liberando etilenglicol para formar el PET como producto de la reacción.

Como en muchos otros casos, es posible realizar el seguimiento de la reacción y la caracterización del polímero obtenido mediante técnicas espectroscópicas como la resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H-RMN}$ ), como se muestra en la Figura 2.21. En la misma se puede observar el espectro del BHET formado durante la primera etapa de la reacción (Figura 2.21, arriba) y el polímero obtenido como producto de su condensación (Figura 2.21, abajo). Al obtenerse el polímero aparece una señal a aproximadamente 4.7 ppm relacionada con los protones pertenecientes a grupos metilenos de la cadena polimérica ( $\text{H}_d$ ), los cuales se diferencian de los protones pertenecientes a los grupos metilenos terminales ( $\text{H}_b$  y  $\text{H}_c$ ). A partir del análisis de estas señales y teniendo en cuenta la integración relativa es posible también estimar el peso molecular del polímero obtenido.



**Figura 2.20:** Reacción de síntesis de PET.



**Figura 2.21:** Análisis espectroscópico por <sup>1</sup>H-RMN de la síntesis de PET.

El PET posee excelentes propiedades mecánicas y resistencia al impacto que lo hacen resistente al desgaste y al plegado, en combinación con una alta resistencia química y a la deformación térmica. Por otra parte, presenta buenas propiedades de barrera a diferentes gases

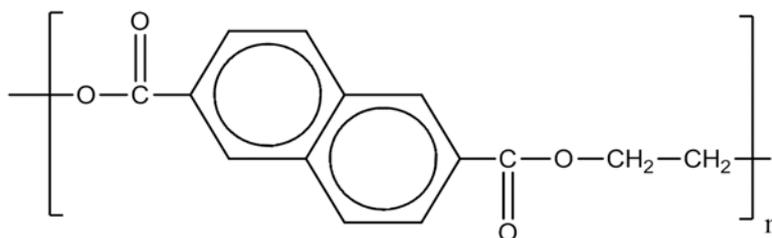
como CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y al vapor de agua. Estas cualidades, además de su transparencia y brillo, lo hacen muy adecuado para la confección de recipientes y envases de alimentos y bebidas.

Este polímero puede ser reciclado tanto por procedimientos de reciclaje primario (es decir, convertir los residuos de PET en artículos con propiedades físicas y químicas idénticas a las del material original), o mediante procesos de reciclaje terciario (por depolimerización de las cadenas de PET con el fin de obtener BHET o los monómeros constituyentes que pueden utilizarse nuevamente como materia prima).

## Otros poliésteres

Si bien en este capítulo se ha presentado la síntesis de los poliésteres tomando como ejemplo a uno de los polímeros más conocidos y empleados de esta familia, existen muchos otros que presentan propiedades interesantes.

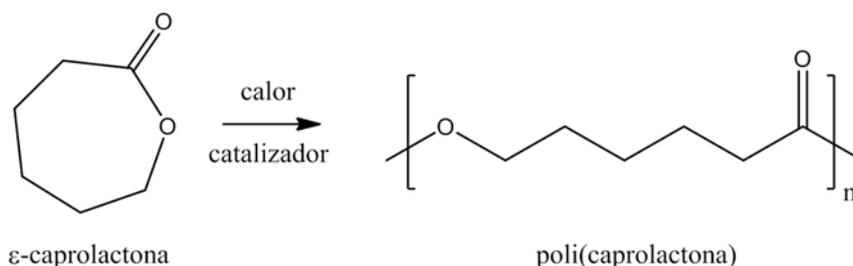
Como se mencionó anteriormente, el PET es ampliamente utilizado dadas las características inherentes al material. No obstante, su elevado punto de fusión (de aproximadamente 260°C) lo hace difícil de moldear. Por este motivo se recurre muchas veces a cambiar el diol en la preparación del polímero por uno con mayor número de grupo metilenos en su estructura con el fin de aumentar la flexibilidad de la cadena polimérica y disminuir su punto de fusión para facilitar su procesamiento, como puede ser la preparación de poli(trimetilen tereftalato) (PTT, punto de fusión ~ 230°C) o poli(butilen tereftalato) (PBT, punto de fusión ~ 220°C). En otros casos se recurre a la síntesis de estructuras más rígidas, como por ejemplo el caso del poli(etilen naftalato) (PEN, Figura 2.22), que si bien produce un pequeño incremento del punto de fusión en comparación al PET, produce un gran aumento de la T<sub>g</sub> (T<sub>g</sub>PET ~ 60°C; T<sub>g</sub>PEN ~ 120°C) que le permite ser sometido a los procedimientos de esterilización y por lo tanto ser empleado en aplicaciones biomédicas



**Figura 2.22:** Estructura del poli(etilen naftalato) (PEN).

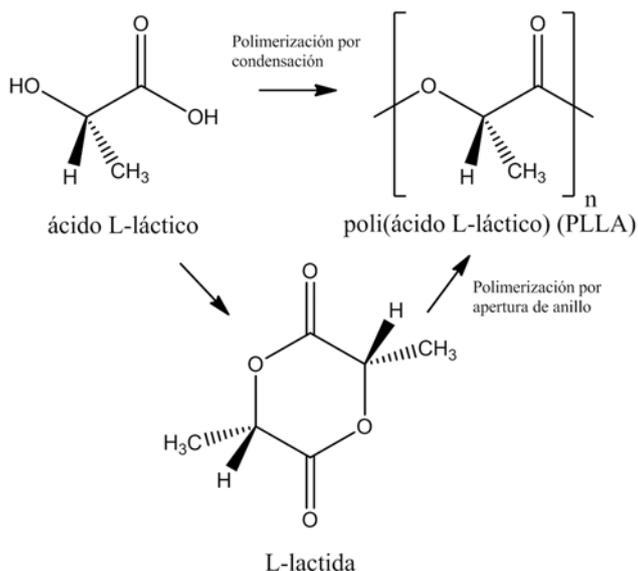
Un poliéster alifático de gran interés es la poli(caprolactona) (PCL), el cual se compone de unidades de hexanoato y que puede sintetizarse a partir de la policondensación de monómeros o, como habitualmente se hace, por una reacción de polimerización por apertura de anillo (ver Capítulo 4) de la  $\epsilon$ -caprolactona como se presenta en la Figura 2.23. Es un polímero

semicristalino que tiene la particularidad de ser biocompatible y biodegradable, por lo cual es ampliamente empleado en diversas aplicaciones tales como hilos de sutura o en mezclas poliméricas para la fabricación de implantes biomédicos biodegradables.



**Figura 2.23:** Estructura del poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL).

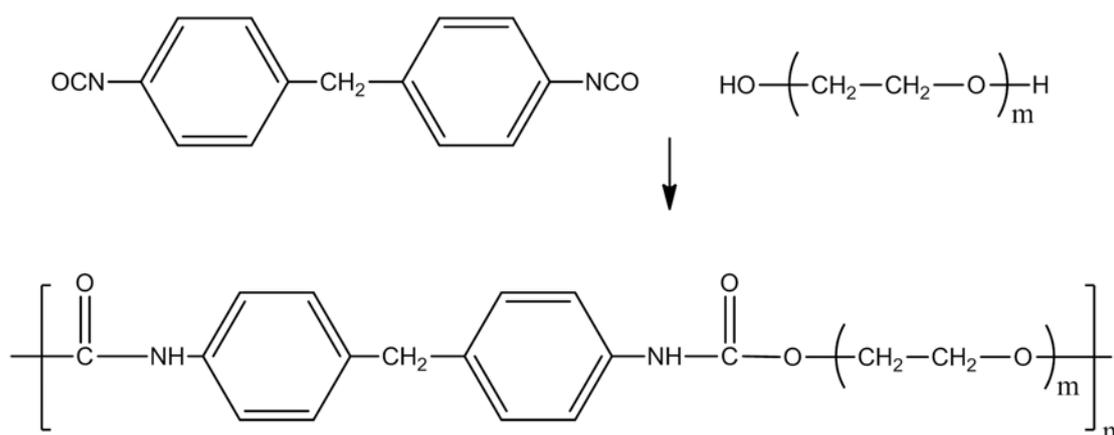
Otro poliéster sintético biodegradable con importantes aplicaciones es el poli(ácido L-láctico), conocido por su siglas en inglés (*polylactic acid*) como PLLA. Este poliéster puede obtenerse como producto de la policondensación de ácido láctico (un monómero natural), o por reacción de polimerización por apertura de anillo de la L-lactida, un compuesto cíclico que formado por dos unidades de ácido L-láctico (Figura 2.24). En el caso de los polímeros sintetizados por policondensación, si bien el PM depende de las condiciones empleadas en la reacción (catalizador y temperatura) en general tiende a dar polímeros de bajo peso molecular, mientras que el método de polimerización por apertura de anillo conduce a polímero de mayor peso molecular además de poder realizar un mejor control sobre el peso molecular final del polímero. El PLLA es un polímero semicristalino termoplástico, que además es biodegradable y biocompatible, por lo que posee diversas aplicaciones tanto industriales como en ingeniería biomédica.



**Figura 2.24:** Síntesis de poli(ácido L-láctico)

## Poliuretanos

Los poliuretanos se sintetizan mediante una reacción de poliadición en etapas a partir de compuestos polihidroxilados (ya sean moléculas sencillas o polímeros como poliéteres o poliésteres) normalmente conocidos como polioles, y poliisocianatos (también sencillos o poliméricos), ambos con funcionalidad igual o superior a dos, formando enlaces uretano. Los isocianatos fueron sintetizados por primera vez por Wurst en 1848. No obstante, fue recién alrededor de un siglo después cuando en 1937, en un intento por crear una nueva fibra que compitiera con el nylon, Otto Bayer inventó el primer poliuretano. La Figura 2.25 muestra una reacción de obtención de un poliuretano lineal a partir de poli(etilenglicol) (PEG) como diol y de 4,4'-metileno-bis(fenil isocianato) (más conocido como MDI) como diisocianato, ya presentada en forma genérica en la Figura 2.2.



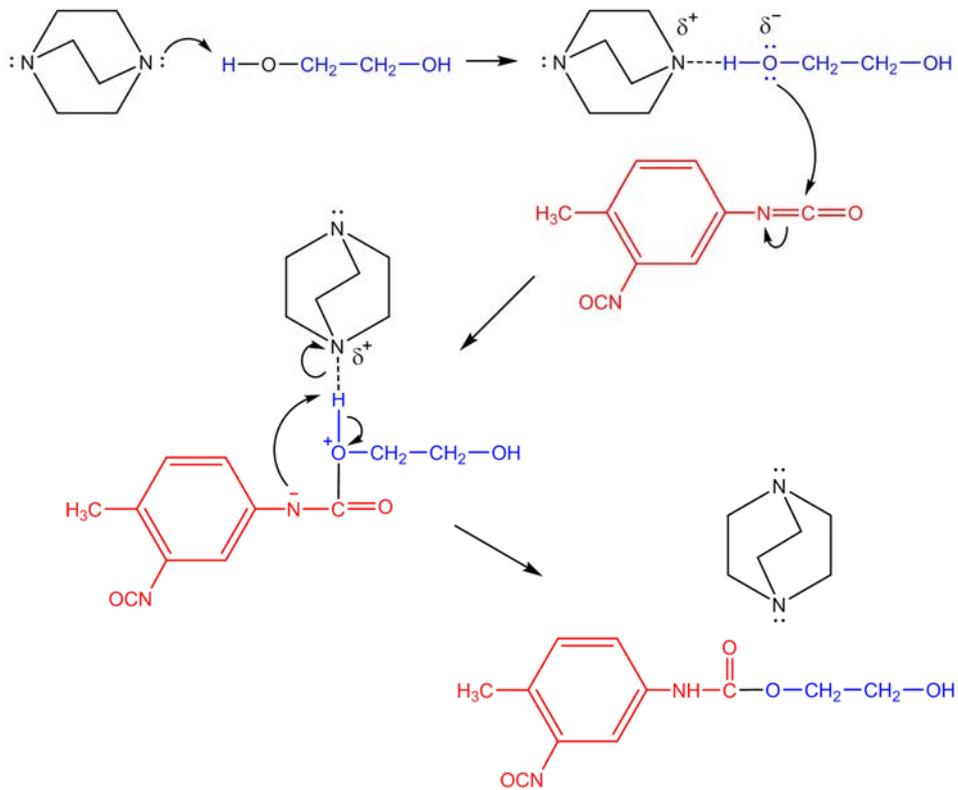
**Figura 2.25:** Representación esquemática de la síntesis de un poliuretano en base a MDI y PEG.

### Síntesis

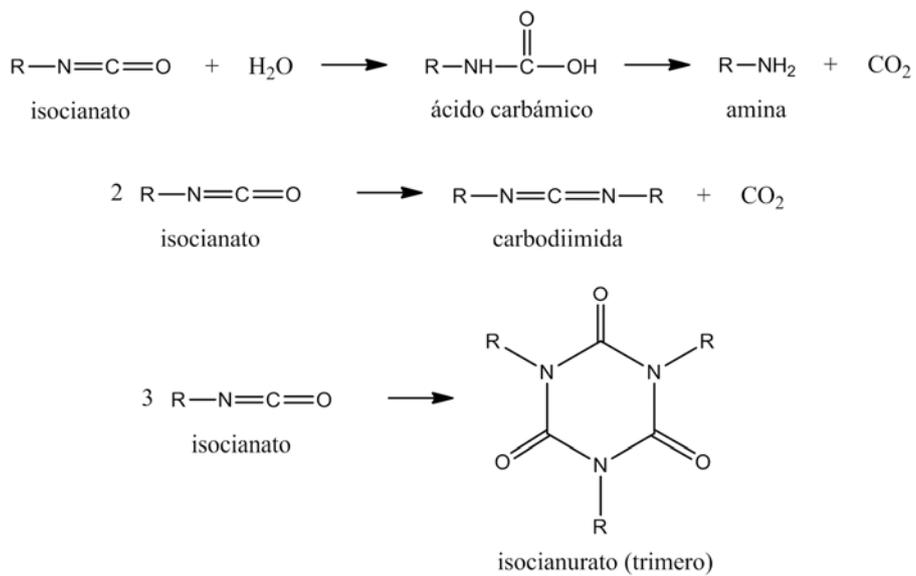
Para la síntesis de estos sistemas se debe recurrir al empleo de catalizadores que permitan aumentar ya sea el poder nucleofílico del O de los grupos hidroxilos del poliol, o las características electrofílicas del C perteneciente a los grupos isocianato que será el que reciba el ataque. En el primer caso suelen emplearse bases como aminas aromáticas o alifáticas (como trietilamina o diazobis(2,2,2)octano), mientras que en la segunda opción se recurre al empleo de compuestos organometálicos (como el dibutildilaurato de estaño). El mecanismo de formación del enlace uretano se muestra a continuación para la reacción entre etilenglicol y toluendiisocianato, empleando DABCO como catalizador (Figura 2.26).

En general, esta familia de polímeros son obtenidos mediante polimerización en solución a una temperatura de entre 100 y 120°C y suele utilizarse un exceso de grupos isocianato debido a la presencia de reacciones laterales que compiten con la polimerización y afectan el balance estequiométrico. Entre estas reacciones, se encuentra la descomposición de los grupos isocianatos a amina debido a su reacción con agua, pasando por un ácido carbámico como intermediario, para lo cual suele pasarse una corriente de nitrógeno o aire seco a la mezcla de

reacción con el fin de minimizar este efecto. Además, los isocianatos tienen tendencia a reaccionar entre ellos conduciendo a la formación de dímeros (formación de carbodiimidas) y trimeros (ver Figura 2.27).

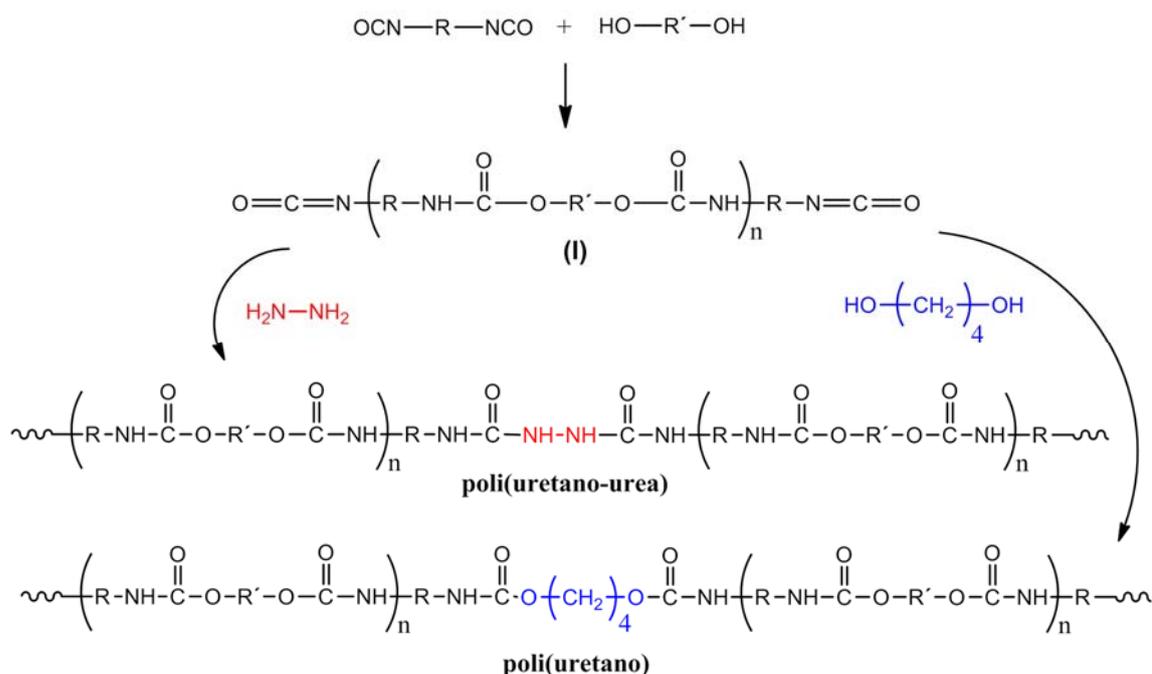


**Figura 2.26:** Mecanismo de formación del enlace uretano empleando una amina terciaria como catalizador.



**Figura 2.27:** Reacciones laterales de los grupos isocianato.

Al emplear un ligero exceso de poliisocianato durante la preparación del polímero se obtiene como resultado un prepolímero constituido por cadenas de bajo peso molecular con grupos terminales  $-NCO$ . El peso molecular de las cadenas es incrementado posteriormente a través de una reacción de extensión de cadena con un compuesto di- o tri- funcional adecuado, normalmente de bajo peso molecular, conocido como extensor de cadena. Los más comúnmente usados son compuestos con grupos hidroxilo (como 1,4-butanodiol) o amino (hidrazina), llevando los últimos a la formación de un poli(uretano-urea) como producto final (Figura 2.28).



**Figura 2.28:** Representación esquemática de la reacción de extensión de cadena en la síntesis de poliuretano y poli(uretano-urea).

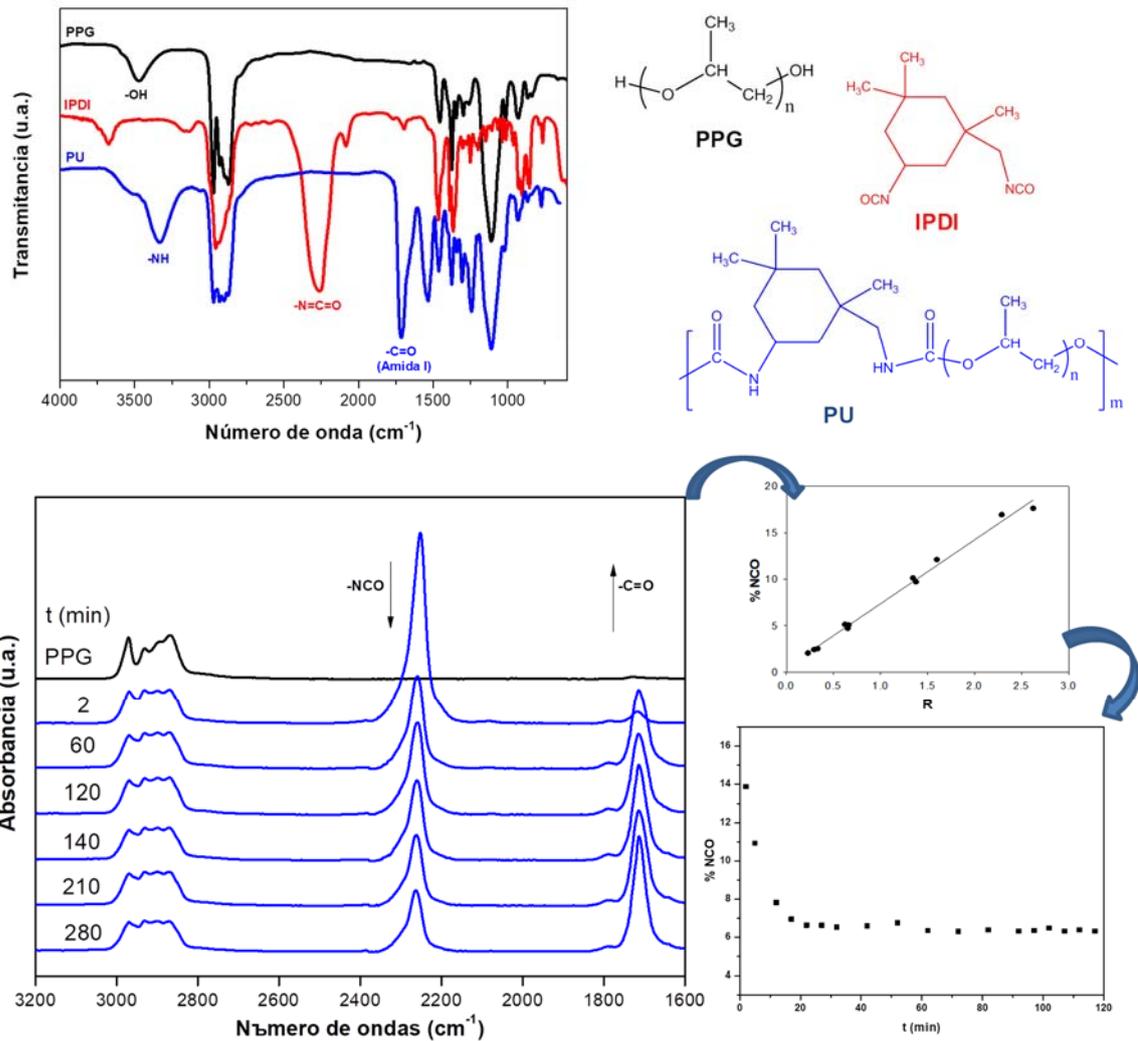
La cinética de polimerización de estos sistemas puede ser seguida mediante diferentes técnicas entre las que se destaca la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). En la Figura 2.30 se presenta el estudio de la reacción entre poli(propilenglicol) (PPG) de  $M_n=1000$  Da con diisocianato de isoforona (IPDI). En los espectros FTIR de los reactivos de partida (Figura 2.29(a)) es posible observar las bandas correspondientes al estiramiento del grupo  $-OH$  ( $\nu_{OH}=3500 \text{ cm}^{-1}$ ) del diol y la banda localizada a  $2260 \text{ cm}^{-1}$  atribuida al estiramiento del grupo  $-NCO$  del diisocianato, entre otras señales características de estos reactivos. Al formarse el polímero se observa la desaparición de las señales correspondientes a dichos grupos dado que ambos reaccionan entre sí, dando lugar a la formación de nuevas bandas a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{N-H}$ ),  $1710 \text{ cm}^{-1}$  (Amida I;  $\nu_{C=O}$ ) y  $1537 \text{ cm}^{-1}$  (Amida II; combinación de  $\delta_{N-H}$  y  $\nu_{C-N}$ ) pertenecientes a los enlaces uretano formados durante la polimerización. Dado que estas señales de los reactivos y el producto aparecen bien diferenciadas entre sí, es posible realizar el seguimiento de la velocidad de la polimerización mediante esta técnica espectroscópica. En la Figura 2.29(b) se muestra la evolución de los espectros FTIR de la mezcla de reacción con el tiempo para la preparación de un prepolímero obtenido en base a estos reactivos (recordar que

se denomina prepolímero al polímero de poliuretano obtenido de una reacción en la que se parte de un exceso estequiométrico de poliisocianato y que, por lo tanto, presenta grupos isocianatos terminales como la estructura I de la figura 2.28). En la misma puede observarse la disminución progresiva de la absorbancia de la banda ubicada a  $2260\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NCO}$ ) y el aumento de la absorbancia de la banda a  $1709\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ) a medida que progresa la reacción. Por otra parte, el conjunto de picos ubicados entre  $3080\text{ cm}^{-1}$  y  $2675\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las contribuciones de los estiramientos de los grupos C-H ( $\nu\text{C-H}$ ), permanecen prácticamente constantes durante la reacción lo que permite considerarlos como representativos de toda la muestra. Así, mediante la determinación de la relación  $R$  entre las áreas A (señal entre  $3080$  y  $2675\text{ cm}^{-1}$ ) y B (señal entre  $2477$  y  $2126\text{ cm}^{-1}$ ) se obtiene un valor relativo de la variación de la concentración del grupo -NCO independiente del tamaño de la muestra utilizada en la adquisición de los espectros. Utilizando una curva de calibración que permita relacionar esta relación de áreas con la concentración de los grupos isocianato, es posible construir un gráfico de la variación de la concentración del mencionado grupo con el tiempo de reacción, a partir del cual pueden obtenerse los parámetros cinéticos tales como las constantes aparentes de velocidad (Peruzzo, 2009).

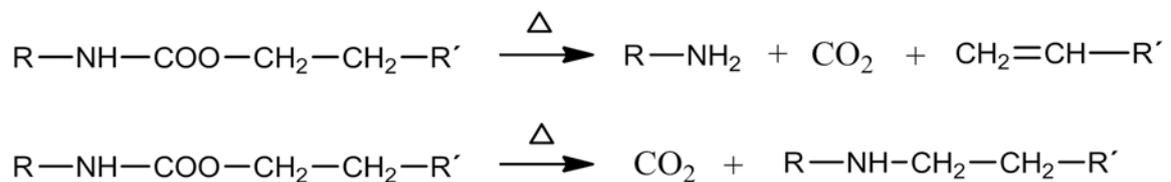
Por último, es importante destacar que en estos procedimientos es importante evitar la exposición del polímero formado a altas temperaturas, dada la posibilidad de que estos polímeros se degraden hacia la formación de aminas y alquenos como se muestra en la Figura 2.30, o sufriendo una reacción de depolimerización para formar los reactivos de partida (poliisocianato y polioliol).

### **Propiedades**

La amplia variedad de sustancias disponibles para la elección de las materias primas permite realizar diversas combinaciones en la síntesis de estos sistemas, pudiéndose obtener en consecuencia un gran número de poliuretanos con propiedades muy diferentes. Las propiedades finales del material poliuretánico estarán determinadas por la funcionalidad del polioliol y el poliisocianato, la naturaleza química de R y R' y la relación polioliol/poliisocianato, como también por la temperatura a la cual es llevada a cabo la reacción, el solvente utilizado, tipo y cantidad de catalizador empleados entre otras variables.



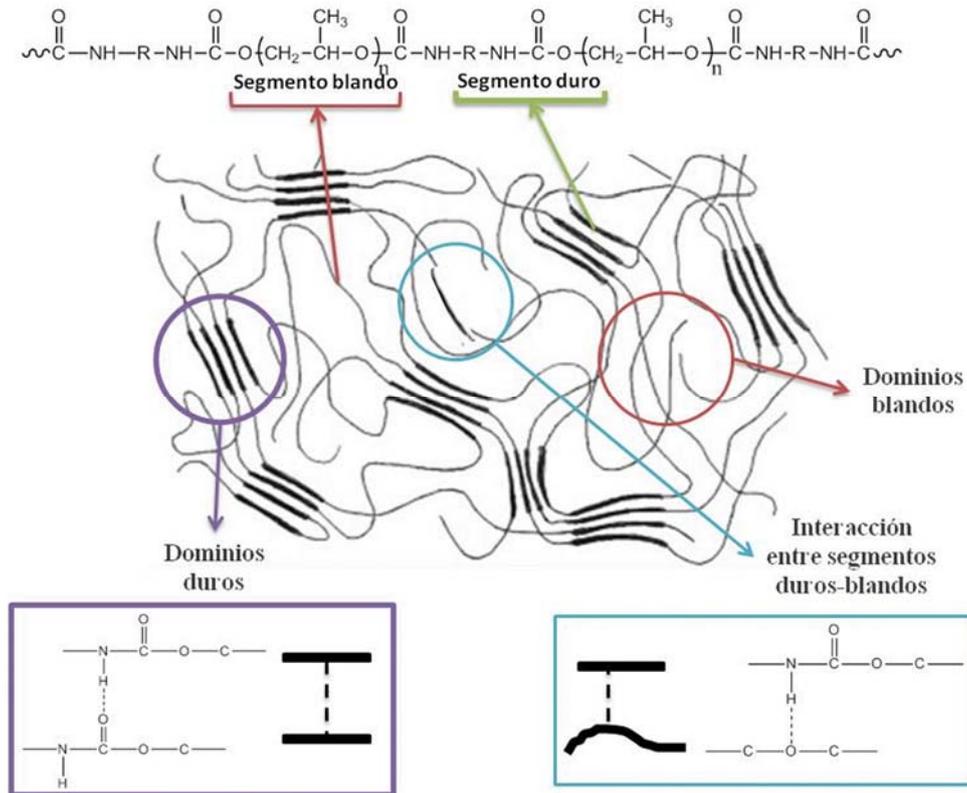
**Figura 2.29:** Seguimiento de la velocidad de reacción de la polimerización mediante FTIR de la síntesis de un prepolímero poliuretánico basado en PPG e IPDI.



**Figura 2.30:** Reacciones de descomposición térmica del enlace uretano.

Como se comentó anteriormente es habitual que, en la preparación de poliuretanos lineales, se utilice un polímero como polirol y un diisocianato aromático (tolueno diisocianato - TDI; 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato) - MDI) o alifático (diisocianato de isoforona - IPDI; hexametilendiisocianato - HDI). Esto da como resultado que la cadena polimérica contenga enlaces uretano con cierta rigidez, conocidos como "segmentos rígidos o duros", y porciones o "segmentos blandos" con mayor movilidad conformados por el polirol. En el sólido estas porciones

suelen segregarse en fase como se muestra en la Figura 2.31, formándose dominios duros por agrupamiento de segmentos duros de la misma u otras cadenas que interaccionan entre sí a través de puentes de hidrógeno entre los enlaces uretano, y dejando como consecuencia regiones constituidas principalmente por segmentos blandos.

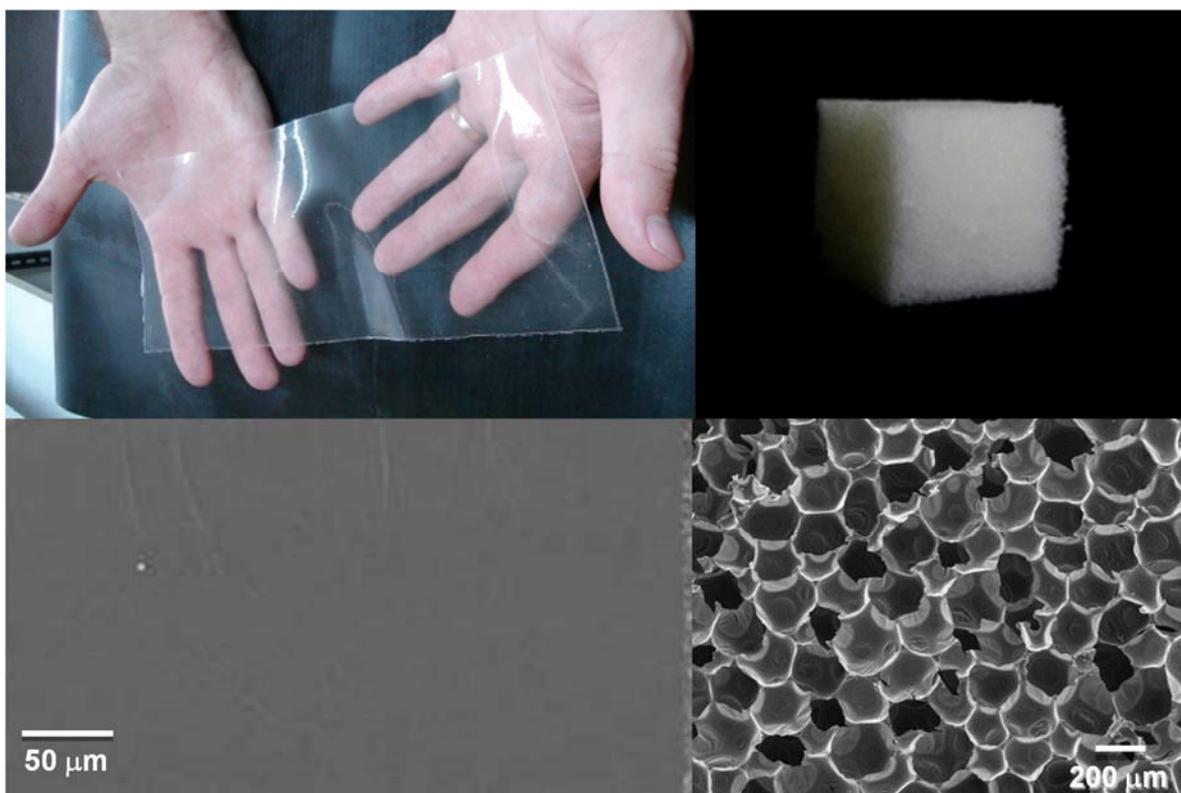


**Figura 2.31:** Organización de un poliuretano entre segmentos duros y blandos y representación de diferentes interacciones por puente de hidrógeno que pueden conducir a dicha organización.

Esta característica de los poliuretanos hace que estos presenten un balance entre flexibilidad y propiedades mecánicas, pudiendo formar películas de excelente calidad (brillo y terminación) y resistencia mecánica, contando además con una alta resistencia a la abrasión, radiación U.V., y a los agentes químicos, solventes, aceites y grasas. Por esto son ampliamente utilizados en la industria de las pinturas y revestimientos para acabados en general, donde se requiera una terminación excelente (alto brillo) y a la vez una gran resistencia química y mecánica.

Otros sistemas conocidos son las espumas de poliuretano, las que se obtienen en general por combinación de un poliisocianato y un polioliol con el fin de obtener un sistema entrecruzados, y donde se agrega un agente de soplado como agua (agente de soplado químico; produce  $\text{CO}_2$  por reacción con los grupos isocianato como se mostró en la Figura 2.27) o freones (agente de soplado físico) con el fin de generar cavidades (celdas) durante la formación del polímero (Gangoiti, 2020).

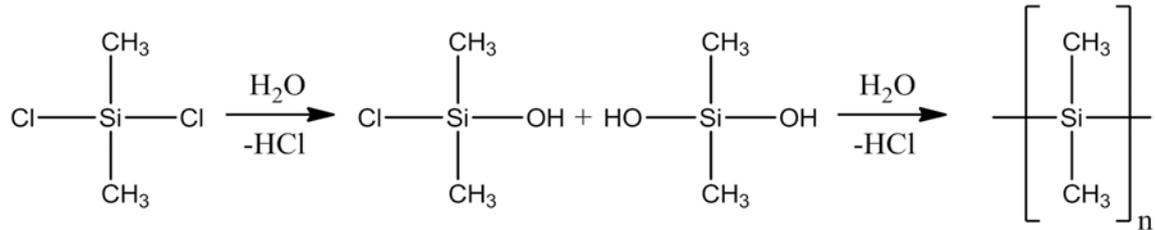
Ejemplos de películas y espumas pueden observarse en las fotografías de la Figura 2.32, en donde puede apreciarse la morfología de cada una de ellas en las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) que las acompañan.



**Figura 2.32-** Películas y espumas de poliuretano. Las imágenes de abajo corresponden a fotografías de microscopía SEM de los materiales presentados arriba.

## Polisiloxanos

Los polisiloxanos, más comúnmente conocidos como siliconas, son un tipo de polímeros que se obtienen por hidrólisis de clorosilanos y posterior condensación de los hidroxicompuestos producidos (una mezcla de hidroxilclorosilano y dihidroxilclorosilano). En la Figura 2.33 se presenta la síntesis del poli(dimetilsiloxano) a partir del diclorodimetilsilano, un ejemplo representativo de esta familia de polímeros. En dicha reacción se pueden emplear tanto catalizadores básicos como ácidos, conduciendo los primeros a polímeros lineales de peso molecular alto y los segundos a siloxanos cíclicos o polímeros lineales de bajo peso molecular. La temperatura también afecta el peso molecular de los polímeros producidos, donde un aumento de la misma produce siliconas de mayor peso molecular, aunque en general los pesos moleculares obtenidos por este método conduce a polímeros líquidos que habitualmente son empleados como lubricantes (aceites). Cuando son requeridos polímeros de mayores pesos moleculares que posean un comportamiento elastomérico se recurre a la síntesis de las siliconas mediante una polimerización por apertura de anillo empleando iniciadores iónicos.



**Figura 2.33:** Síntesis de poli(dimetilsiloxano) PDMS a partir de diclorodimetilsilano.

En general, estos materiales poseen una combinación de propiedades que involucran una gran estabilidad a alta temperatura y son bastante inertes (resistentes en condiciones oxidantes, al ataque químico y a la intemperie además de ser estables en medios biológicos). Por otra parte, son buenos aislantes de la electricidad y resistentes al agua, manteniendo estas propiedades en un amplio rango de temperatura a la vez de que se mantienen flexibles dada su baja Tg (de alrededor de  $-120^\circ\text{C}$ ). Estas propiedades, dependiendo del peso molecular del polímero obtenido, los hace útiles en gran variedad de aplicaciones industriales, como lubricantes, adhesivos, moldes, y en aplicaciones médicas y quirúrgicas.

## Referencias

- Flory, P. J. (1939). Kinetics of polyesterification: a study of the effects of molecular weight and viscosity on reaction rate. *Journal of the American chemical society*, 61(12), 3334-3340.
- McKeen, L. W. (2017). 8 - Polyamides (Nylons), Editor(s): Laurence W. McKeen, In *Plastics Design Library, Film Properties of Plastics and Elastomers (Fourth Edition)*, William Andrew Publishing, 187-227.
- Gangoiti, M. V., & Peruzzo, P. J. (2020). Cellulose nanocrystal reinforced acylglycerol-based polyurethane foams.
- Odian, G. (1991). *Principles of polymerization*. 3rd edition. John Wiley & Sons.
- Peruzzo, P. J. (2009). *Síntesis, caracterización y aplicaciones de híbridos acrílico-poliuretánicos y nanocompuestos poliméricos coloidales* (Tesis doctoral). Recuperada de SEDICI.
- Zhang, C. (2018). Progress in semicrystalline heat-resistant polyamides. *e-Polymers*, 18(5), 373-408.

## CAPÍTULO 3

# Síntesis de polímeros por polimerización en cadena radical

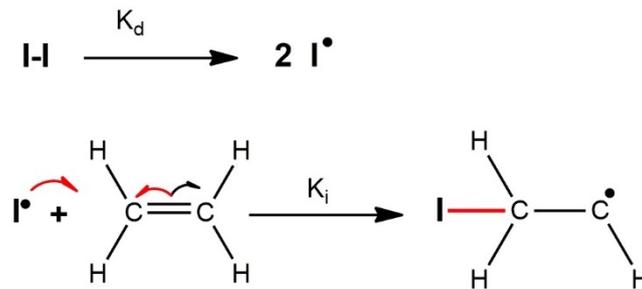
*Tamara Oberti*

### Mecanismo de polimerización iniciada por radicales

Los polímeros sintéticos pueden obtenerse mediante distintos mecanismos de polimerización tales como: polimerización por etapas (condensación) o en cadena (adición). Dentro de este último se encuentra la polimerización por apertura de anillos, polimerización catiónica, aniónica y radicalaria. A su vez, como parte de la polimerización radicalaria, encontramos a la denominada convencional (donde no existe un control sobre el peso molecular o la polidispersidad del polímero) y a la polimerización radical controlada la cual será abordada, de manera somera, al final del presente capítulo. Particularmente en el presente capítulo se desarrollarán los conceptos referidos a la polimerización en cadena iniciada por radicales, su cinética, tipos de iniciadores y generalidades de dicho mecanismo. Los monómeros que presenten insaturaciones (dobles enlaces C=C), por ejemplo, los vinílicos serán factibles de polimerizar mediante el mencionado mecanismo, además, algunos ejemplos de monómeros que pueden polimerizar por este mecanismo fueron presentados en la Tabla 1.2 (Capítulo 1). El mecanismo de polimerización en cadena consiste en tres etapas: INICIACION, PROPAGACION Y TERMINACION [Odián G., 1970:170]. La primera de ellas corresponde a la descomposición del iniciador para generar la especie radicalaria la cual puede llevarse a cabo por descomposición térmica, reacción redox, fotoiniciación, entre otras y la posterior reacción con el monómero. Continúa la etapa de propagación, es decir la incorporación de más unidades de monómeros al radical en crecimiento (ahora dichas unidades se llaman repetitivas por ser parte de la estructura del polímero y no poseer el doble enlace) y así generar un macroradical en crecimiento que finalmente muere en la etapa final de terminación para dar lugar a la formación del polímero. Las etapas de terminación pueden darse por dos mecanismos: acoplamiento (o combinación) y por desproporción que involucra una reacción de transferencia de cadena. A continuación, se describen en detalles las etapas mencionadas.

## Iniciación

El iniciador se descompone para dar lugar a la formación de un radical (I.) que luego reaccionará mediante ruptura homolítica con una unidad de monómero y así generar el radical primario:

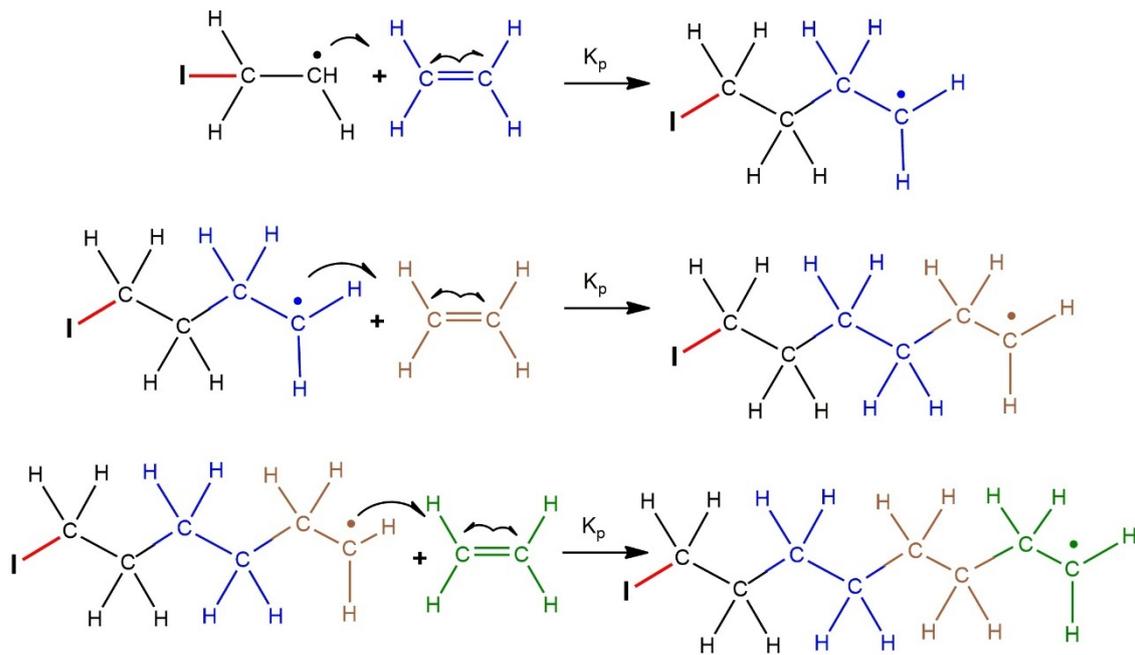


**Figura 3.1:** Representación de la etapa de iniciación en un mecanismo de polimerización radicalario.

Donde I es el iniciador de la reacción,  $K_d$  es la constante de velocidad de la reacción de descomposición del iniciador y  $K_i$  es la constante de la velocidad de iniciación de la reacción de polimerización.

## Propagación

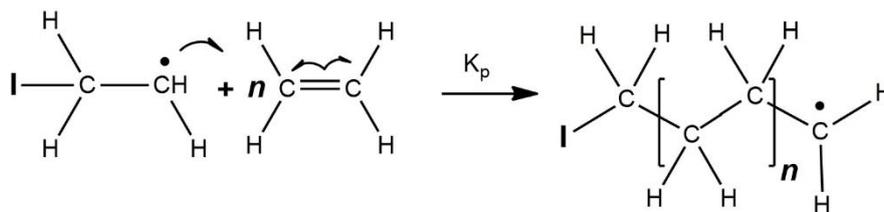
Etapa en la cual el macroradical en crecimiento adiciona moléculas de monómeros a su estructura.



**Figura 3.2:** Representación de la etapa de propagación en un mecanismo de polimerización radicalario.

donde  $K_p$  es la constante de la velocidad de la etapa de propagación en la polimerización.

De manera general, puede escribirse:



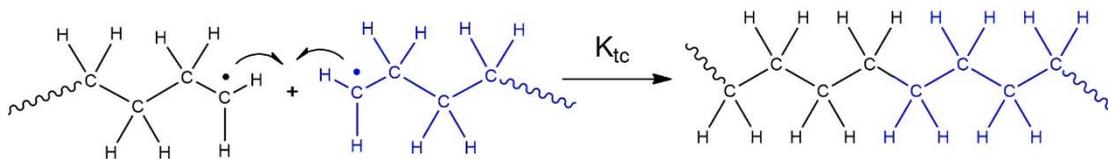
**Figura 3.3:** Representación general de la etapa de propagación en un mecanismo de polimerización radicalario.

## Terminación

Es la etapa donde los radicales se desactivan (la especie en propagación muere) y se forma el polímero, lo cual puede darse mediante dos mecanismos:

## Terminación por acoplamiento

El peso molecular del polímero formado aumenta al doble ya que se unen dos especies en propagación.

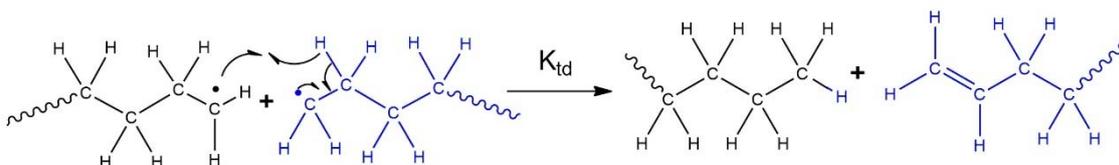


**Figura 3.4:** Representación de la reacción de terminación por acoplamiento en la etapa de terminación en un mecanismo de polimerización radicalario.

$K_{tc}$  es la constante de la velocidad de la etapa de terminación por acoplamiento.

## Terminación por desproporción

La desactivación de las especies reactivas puede darse mediante una reacción de transferencia de cadena denominada desproporción, en la cual se forma un polímero muerto saturado (esquematizado en negro – izquierda en los productos-) y un polímero muerto saturado (esquematizado en azul -derecha en los productos-):



**Figura 3.5:** Representación de la reacción de terminación por desproporción en la etapa de terminación en un mecanismo de polimerización radicalario.

$K_{td}$  es la constante de la velocidad de la etapa de terminación por desproporción.

En este tipo de mecanismos de polimerización se forman polímeros de alto peso molecular casi inmediatamente de iniciada la reacción debido a la alta reactividad de las especies radicalarias y dicho parámetro prácticamente no varía durante el transcurso de la reacción.

## Cinética de reacción y de crecimiento de cadena

De manera general las etapas de un mecanismo de polimerización radicalario pueden simbolizarse como se muestra a continuación.

INICIACIÓN



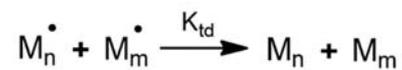
PROPAGACIÓN



Todos los pasos de propagación pueden resumirse de la siguiente manera:



TERMINACIÓN



Globalmente ambas reacciones pueden expresarse:



Donde  $K_t = K_{tc} + K_{td}$

**Figura 3.6:** Esquema general de las diferentes etapas de reacción para un mecanismo de polimerización radicalario.

Los valores de  $K_p$ , para la mayoría de los monómeros factibles de polimerizar por el presente mecanismo, son aproximadamente  $10^2 - 10^4$  L/mol s, valor que si se compara a un  $K_p$  de polimerizaciones por etapa es considerablemente mayor. Por otro lado, las  $K_t$  del mecanismo de adición generalmente muestran valores entre  $10^6 - 10^8$  L/mol s, aunque estos números son mayores a los de  $K_p$ , la polimerización no se ve impedida ya que la concentración de radicales es muy baja y la velocidad de polimerización general tiene una dependencia con  $K_t^{1/2}$  como se demostrará en el presente apartado. Con el fin de alcanzar una expresión cinética para la velocidad general de polimerización, se asume que tanto  $K_p$  como  $K_t$  son independientes del tamaño de la especie en propagación; es decir, todos los macroradicales formados poseen la misma reactividad, independientemente de su tamaño.

Considerando que el monómero se consume tanto en la primera etapa de reacción (iniciación) como en la etapa de propagación y que la velocidad de desaparición del monómero es sinónimo de velocidad de polimerización:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (3-6)$$

Donde  $R_i$  y  $R_p$  son las velocidades de las etapas de iniciación y propagación, respectivamente.

Debido a que el número de moléculas de monómero que reaccionan en la etapa de iniciación es significativamente menor a las que se consumen en la etapa de propagación para producir el polímero, la velocidad de polimerización puede resumirse a:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_p \quad (3-7)$$

Como se expresó anteriormente, en la etapa de propagación se consumen sucesivamente moléculas de monómero y ésta representa la velocidad de polimerización, por ello considerando la Ec. (3-3):

$$R_p = K_p[M\cdot][M] \quad (3-8)$$

Donde  $[M\cdot]$  representa la concentración de todas las especies radicales independientemente de su tamaño y  $[M]$  es la concentración de monómero.

Dado que la concentración de especies radicalarias usualmente es muy baja ( $\sim 10^{-8}$  M), resulta muy difícil de medir, por ello es necesario reemplazar dicho termino en la ecuación anterior. Para

ello se asume un **estado estacionario**, es decir se considera que la concentración de radicales, durante la reacción de polimerización, no varía ya que la concentración de radicales aumenta inicialmente, pero casi instantáneamente alcanza un valor constante en estado estacionario. Es decir, la velocidad de iniciación y de terminación de los radicales, es igual (no se altera la concentración de radicales):

$$R_i = R_t \quad (3-9)$$

A partir de la Ec. (3-5), se puede deducir que:

$$R_t = K_t [M^\cdot]^2 \quad (3-10)$$

pero, como se vio anteriormente, la etapa de terminación en un mecanismo de polimerización radicalario puede darse por acoplamiento o desproporción, lo cual no está indicado en la expresión anterior. Debido a que generalmente, en las reacciones donde intervienen (se crean o se destruyen) número par de radicales, se utiliza un factor "2", se tiene:

$$R_i = R_t = 2 K_t [M^\cdot]^2 \quad (3-11)$$

que, reordenando, se puede expresar la concentración de las especies radicales como:

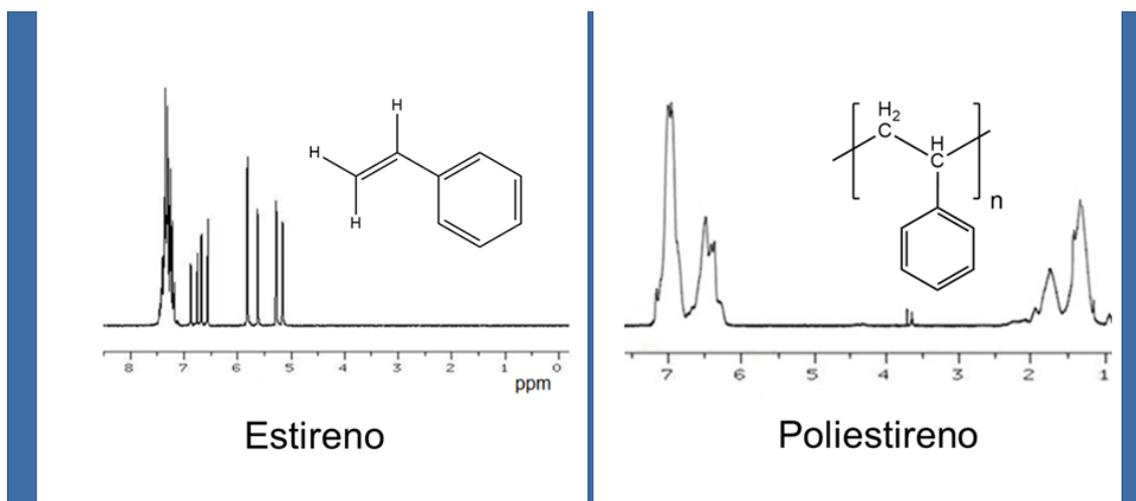
$$[M^\cdot] = \left( \frac{R_i}{2 K_t} \right)^{1/2} \quad (3-12)$$

y sustituyendo en Ec. (3-8), se obtiene la siguiente expresión para la velocidad de polimerización:

$$R_p = K_p [M] \left( \frac{R_i}{2 K_t} \right)^{1/2} \quad (3-13)$$

Como puede observarse, duplicar la velocidad de iniciación no implica duplica la velocidad de polimerización; en ese caso, esta última solo aumentará en un factor  $\sqrt{2}$ . Este comportamiento es consecuencia de la reacción de terminación bimolecular entre radicales.

La velocidad de polimerización puede determinarse experimentalmente midiendo alguna propiedad que se relacione con los monómeros o bien con el polímero, tales como: cambios en la viscosidad, solubilidad, densidad, índice de refracción, seguimiento por técnicas espectroscópicas, etc. Dichas metodologías pueden emplearse para determinar velocidades de polimerizaciones tanto por mecanismos por etapas como por adición (radicalarios o iónicos). Por ejemplo, la polimerización de estireno podría seguirse por espectroscopía  $^1\text{H}$ -RMN ya que la señal de los hidrógenos del doble enlace del monómero ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  5,23, 5,73 y 6,71 ppm); disminuirá a medida que aumente la conversión de reacción (Figura 3.7 izquierda), mientras que simultáneamente aumentarán las señales respectivas de los hidrógenos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}$  de la cadena principal del poliestireno a 1,44 y 1,84 ppm, respectivamente (Figura 3.7 derecha).



**Figura 3.7:** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN de estireno (izquierda) y poliestireno (derecha).

## Tipos de iniciadores

Como se mencionó al comienzo del capítulo, la iniciación de las reacciones de polimerización radicalaria puede realizarse a partir de calentamiento térmico, por radiación UV, iniciación fotoquímica, energía ionizante, reacciones redox, entre otras. La expresión (3-13) es general y solo indica la formación de radicales como  $\text{R}_i$ , a continuación, se mencionarán algunos métodos de iniciación y la expresión cinética de la velocidad de polimerización para una iniciación por descomposición térmica [Odián G., 1970:175]:

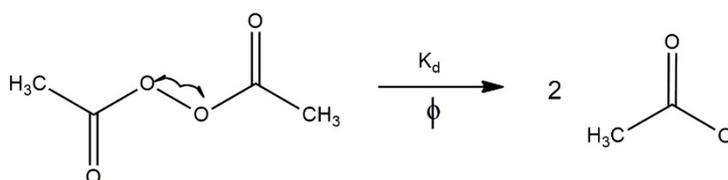
## Descomposición Térmica

Las polimerizaciones radicalarias iniciadas por descomposición térmica homolítica del iniciador son las más comunes y estudiadas. En estos casos una molécula de iniciador se descompone por acción de la temperatura y genera dos moléculas de radicales que inician la reacción de polimerización. El número de compuestos que pueden actuar como iniciadores es bastante limitado ya que la energía de disociación de enlace debe estar en un rango entre 100 – 170 KJ mol<sup>-1</sup> (25-40 Kcal mol<sup>-1</sup>) para que la etapa de descomposición no sea o demasiado lenta (por encima de dicho valor) o extremadamente rápida (energías de disociación inferiores a 100 KJ mol<sup>-1</sup>). Únicamente los compuestos con enlaces: O-O, N-N, S-S poseen la energía adecuada para este tipo de iniciación, algunos ejemplos tanto del compuesto como de su descomposición se muestran en los siguientes esquemas.

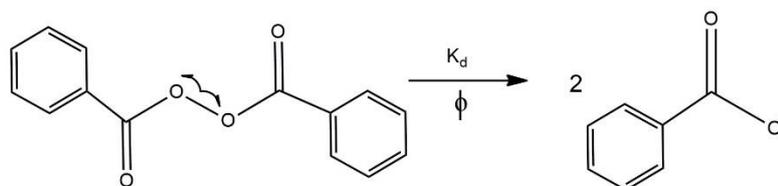
**Tabla 3.1:** Tipos, estructuras y reacción de descomposición de iniciadores tipo peróxidos

### ACIL PERÓXIDOS

*Peróxido de acetilo*

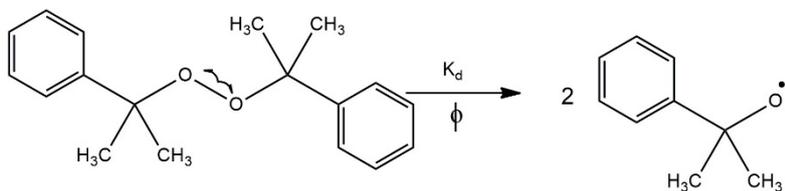


*Peróxido de benzoílo*

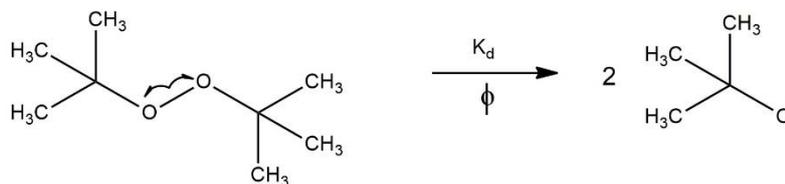


## ALQUIL PERÓXIDOS

*Peróxido de cumilo*

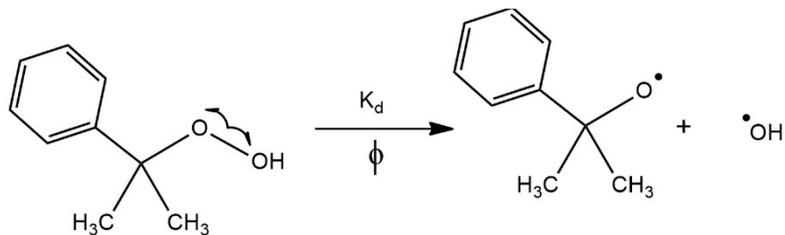


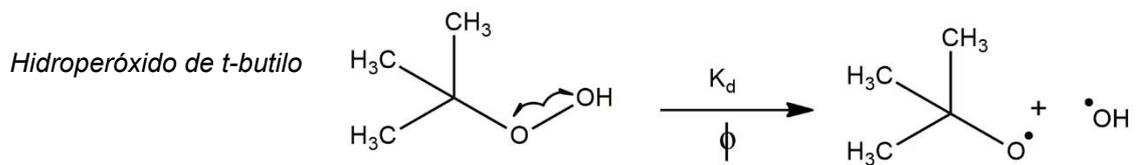
*Peróxido de t-butilo*



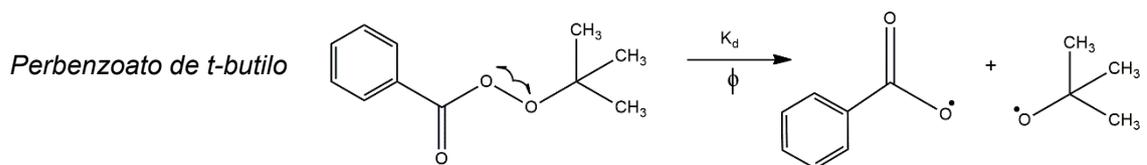
## HIDROPERÓXIDOS

*Hidroperóxido de cumilo*

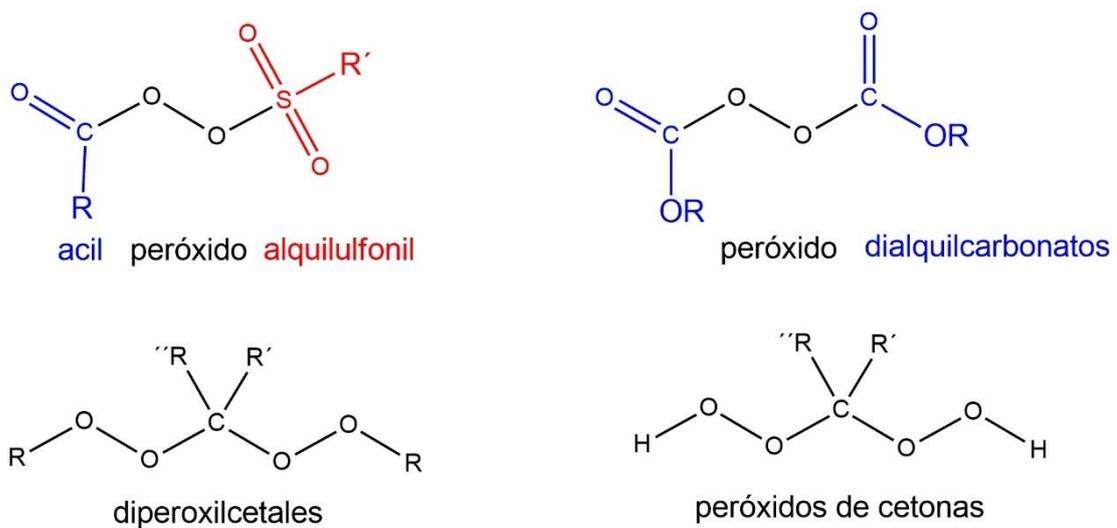




## PERÉSTERES

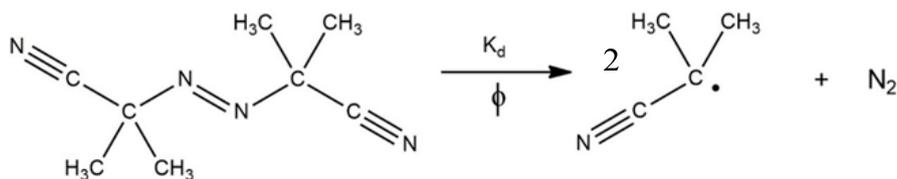


Otros peróxidos utilizados como iniciadores de polimerizaciones son: acil alquilsulfonil peróxidos, dialquil peroxidicarbonatos, diperoxilcetales y peróxidos de cetonas:



**Figura 3.8:** Estructura general de iniciadores de la familia de compuestos tipo peróxidos.

Los compuestos azo son otro tipo de moléculas muy utilizadas como iniciadores radicalarios. Particularmente el 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) es el compuesto más utilizado de la familia azo. Si bien la energía de disociación del enlace C-N de este tipo de compuestos es superior a indicada anteriormente  $290 \text{ KJ mol}^{-1}$  ( $70 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ), la fuerza impulsora para que dicha reacción ocurra es la formación de una molécula de nitrógeno:



**Figura 3.9:** Reacción de descomposición térmica de AIBN.

El empleo de uno u otro iniciador no solo depende de su disponibilidad sino más bien de la temperatura a la cual se llevará a cabo el proceso de polimerización ya que de ella dependerá la velocidad de descomposición del iniciador ( $K_d$ ). Dicha velocidad depende tanto de la temperatura como del solvente de reacción y posee la siguiente dependencia con el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) del iniciador:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_d} = \frac{0,693}{K_d} \quad (3-14)$$

Donde  $t_{1/2}$  es el tiempo necesario para que la concentración del iniciador se reduzca a la mitad del valor inicial.

En la Tabla 3.2 se detallan los rangos de temperatura usuales para cada tipo de iniciador por descomposición térmica y los valores de los respectivos tiempos de vida media a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tabla. 3.2:** *Iniciadores y temperaturas experimentales de polimerización*

Iniciador	Rango de Temperatura (°C)	$t_{1/2}$ (100 °C)
<b>AIBN</b>	50-70	7,2 min
<b>Peróxido de acetilo</b>	70 – 90	-
<b>Peróxido de benzoilo</b>	80-95	20 min
<b>Peróxido de t-butilo</b>	120-140	218 h

Como puede observarse, el  $t_{1/2}$  para AIBN a 100 °C es muy bajo por ello las reacciones de polimerización con dicho iniciador se realizan en un rango de temperatura inferior.

La velocidad de formación de los radicales por homólisis térmica presenta la siguiente expresión cinética:

$$R_d = 2 f K_d [I] \quad (3-15)$$

Donde [I] es la concentración de iniciador y  $f$  el factor de eficiencia que considera la fracción de radicales formados que inician la polimerización. Generalmente dicho valor está entre 0,8 y 0,2.

Como se vio en la Figura 3.6, en la etapa de iniciación del mecanismo de polimerización radical intervienen dos reacciones, la descomposición del iniciador y la reacción de este con una molécula de monómero para formar el radical primario. Dado que la etapa limitante de la velocidad de la reacción es el primer paso, puede expresarse:

$$R_i = R_d = 2 f K_d [I] \quad (3-16)!$$

Al reemplazar (3-16) en (3-13), se tiene:

$$R_p = K_p [M] \left( \frac{f K_d [I]}{K_t} \right)^{1/2} \quad (3-17)!$$

La expresión (3-17) representa la velocidad de polimerización para una reacción iniciada por descomposición térmica homolítica del indicador, la cual es directamente proporcional a  $[M]$  y presenta una dependencia con la concentración de iniciador de  $[I]^{1/2}$ . Es decir, si se realiza una polimerización con el doble de la concentración de monómero, se duplicará la velocidad de polimerización y por ende se espera duplicar el porcentaje de conversión (%C).

Dado que una de las características más importantes de los polímeros es su peso molecular, la determinación teórica de este parámetro puede llevarse a cabo a partir de lo que se denomina: **longitud de cadena cinética ( $\nu$ )** que se define como: número promedio de moléculas de monómero consumidas (polimerizadas) por cada radical que inicia una cadena de polímero, cuya expresión cinética está dada por:

$$\nu = \frac{R_p}{R_t} \quad (3-18)$$

Teniendo en cuenta la suposición del estado estacionario y reemplazando por (3-8) en el numerador y (3-11) en el denominador:

$$\nu = \frac{R_p}{R_t} = \frac{K_p[M]}{2 K_t[M\cdot]} \quad (3-19)$$

Si se reemplaza en la ecuación anterior  $[M\cdot]$  según ecuación (3-11):

$$\nu = \frac{K_p^2[M]^2}{2 K_t R_p} \quad (3-20)$$

Considerando una polimerización radicalaria iniciada por homólisis térmica del iniciador, entonces la expresión de  $R_p$  está dada por la ecuación (3-17) y al reemplazarla en (3-20):

$$\nu = \frac{K_p[M]}{2 (f K_t K_d [I])^{1/2}} \quad (3-21)$$

De esta manera, al aumentar la velocidad de polimerización (Ec. 3-20) ó la concentración de iniciador (Ec. 3-21) se obtendrán moléculas de polímero de menor tamaño. Si la velocidad de

polimerización es constante ( $R_p = \text{cte.}$ ), la longitud de cadena cinética es característica de cada monómero e independiente del modo de iniciación.

Por otro lado, a partir de  $v$ , puede expresarse el **grado de polimerización promedio en número** ( $DP_n$ ), el cual indica el número promedio de subunidades repetitivas en la cadena polimérica. Dependiendo del modo de terminación, será la expresión de  $DP_n$ :

— Terminación por acoplamiento  $DP_n = 2 v$

— Terminación por acoplamiento  $DP_n = v$

— Ambos procesos de terminación simultáneos  $DP_n = \frac{2v}{(2-a)}$

donde  $a$  es la fracción de cadenas que terminan por acoplamiento.

También puede definirse, en función de  $DP_n$ , el peso molecular promedio en número:

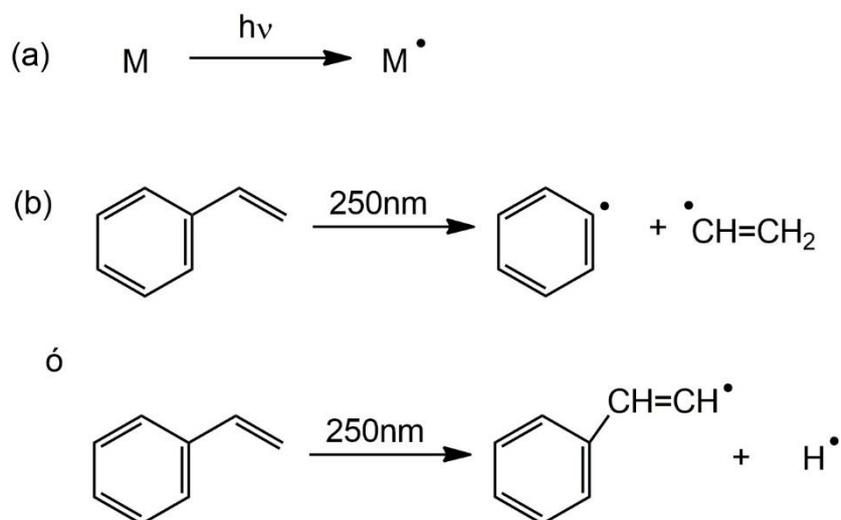
$$M_n = M_0 DP_n \quad (3-22)$$

donde  $M_0$  es el peso molecular de la unidad monomérica.

## Otros sistemas de Iniciación

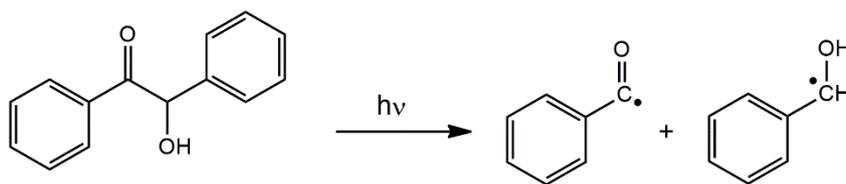
La formación de radicales para iniciar una polimerización puede generarse mediante diferentes métodos, tal como se detalla a continuación:

- Reacciones Fotoquímicas
  - ✓ Sobre compuestos neutros (monómero puro). La radiación escinde de manera homolítica un enlace, en este caso del monómero.



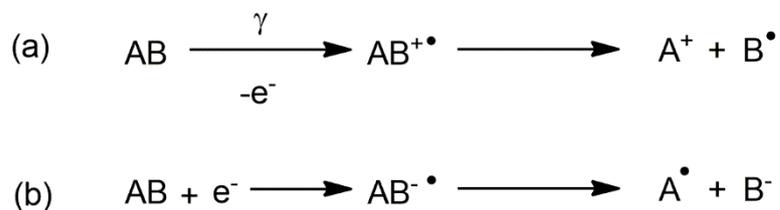
**Figura 3.10:** Activación fotoquímica de un monómero (a) reacción general, (b) ejemplo con estireno a 250nm.

- ✓ A partir de iniciadores fotosensibles. La radiación escinde de manera homolítica un enlace de una molécula fotosensible que actúa como iniciador.



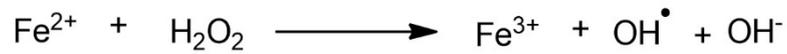
**Figura 3.11:** Descomposición fotoquímica de benzoína.

- Fotoiniciación con Radiación  $\gamma$  o  $\beta$ . Se crean radicales empleando fuentes de alta energía.



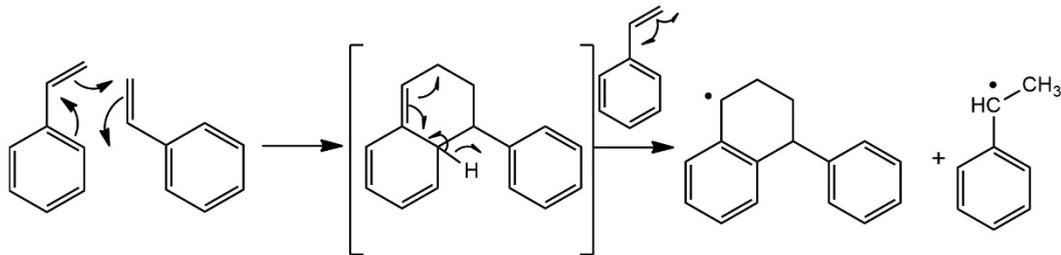
**Figura 3.12:** Eventos posibles con energía de (a) radiación  $\gamma$  y (b) radiación  $\beta$ .

- Reacciones redox. Este tipo de iniciaciones emplea un ión metálico que transfiere un electrón en reacciones de oxidación-reducción. Es un método de iniciación muy versátil ya que, dependiendo del par redox, puede utilizarse en un amplio rango de temperaturas.



**Figura 3.13:** Ejemplo de iniciación redox con el reactivo de Fenton.

- Descomposición térmica del monómero. Es la autoiniciación por descomposición térmica del doble enlace del monómero. Por ejemplo, en la autoiniciación del estireno, el mecanismo de iniciación involucra primeramente la formación de un dímero por reacción de *Diels Alder*, y luego la transferencia de un átomo de H del dímero a otra molécula de estireno:



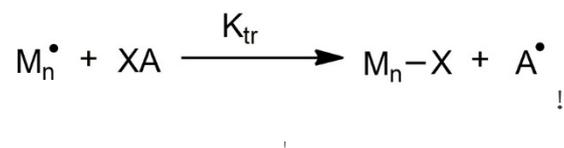
**Figura 3.14:** Iniciación por descomposición térmica de estireno.

Existen más métodos de ionización como los electroquímicos, la sonicación, empleo de plasma, etc. los cuales no se abordan en detalle en el presente libro, así como tampoco sus expresiones cinéticas de velocidad de iniciación ( $R_i$ ).

## Reacciones de transferencia de cadena

Hasta el momento se han visto las reacciones que ocurren en el proceso de polimerización por radicales libres, pero existe otro tipo de reacciones, denominadas de transferencia que también pueden estar presentes en este tipo de polimerizaciones. Las reacciones de transferencia de cadena se producen cuando el macrorradical en crecimiento reacciona con otra especie química presente en el medio de reacción (iniciador, polímero, solvente, monómero, etc.) y genera un nuevo radical capaz de reiniciar el proceso de polimerización. A diferencia de las

reacciones de terminación conocidas, en estos casos el radical no muere. Estas reacciones pueden afectar el peso molecular teórico esperado, lo cual constituye una evidencia experimental de que están presentes en el mecanismo de polimerización. Dicha situación puede esquematizarse de la siguiente manera:

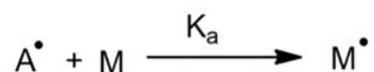


**Figura 3.15:** Esquema de reacción de transferencia de cadena.

En este caso, la expresión de la velocidad de reacción está dada por la ecuación (3-23):

$$R_{tr} = K_{tr} [M^\bullet] [XA] \quad (3-23)$$

donde  $K_{tr}$  es la constante de velocidad de la reacción de transferencia de cadena y  $XA$  es la especie química a la cual se transfiere el radical. El nuevo radical formado,  $A^\bullet$  (Figura 3.14) puede reiniciar el proceso de polimerización:

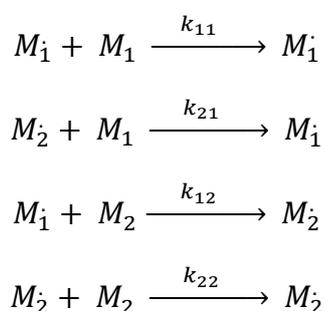


**Figura 3.16:** Esquema de reiniciación del proceso de polimerización a partir del radical formado en la reacción de transferencia de cadena.

## Síntesis de copolímeros

En el capítulo 1 se mencionaron los tipos de copolímeros que se pueden encontrar dependiendo de la secuencia de los monómeros en su estructura (Figura 1.8). Los copolímeros alternantes o de injerto pueden obtenerse mediante polimerización radicalaria, aunque la microestructura de los polímeros puede presentar zonas con distinta distribución de los monómeros dependiendo de la reactividad entre ellos. Este hecho genera que, la composición instantánea del copolímero (composición de comonómeros en el copolímero en cada instante de

reacción) sea diferente a la composición de la mezcla inicial de comonómeros. Debido a la diferencia de reactividad entre monómeros, se ha observado que algunos monómeros tienen más tendencia a homopolimerizar que a copolimerizar por lo que se define un parámetro de relación de reactividad. Este último se obtiene a partir del modelo terminal de copolimerización, según el cual la reactividad química de una cadena en crecimiento depende solamente de la unidad final que porta el centro activo y no de la composición de la cadena que le precede. De este modo, la copolimerización de dos monómeros  $M_1$  y  $M_2$  dará lugar a dos especies activas en propagación (macroradical) dependiendo de la unidad final, denominadas  $M_1\cdot$  y  $M_2\cdot$ . Dichas especies continúan reaccionando con las unidades monoméricas, lo cual da lugar a cuatro reacciones diferentes [Odián G., 1970: 366]:



**Figura 3.17:** Esquema de copolimerización de dos monómeros ( $M_1$  y  $M_2$ ) con diferente reactividad.

donde  $M_1\cdot$  y  $M_2\cdot$  representan los macroradicales en crecimiento en los cuales la unidad monomérica final es del tipo 1 o 2 respectivamente y  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$  y  $k_{22}$  son las constantes de velocidad de cada reacción de propagación, en las que el primer subíndice corresponde al extremo radical en crecimiento y el segundo al monómero que se adiciona a la cadena.

En la figura 3.17 se observa que el monómero  $M_1$  se consume en las dos primeras etapas de reacción por lo que la velocidad de desaparición está dada por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1\cdot] [M_1] + k_{21} [M_2\cdot] [M_1] \quad (3-24)$$

por su parte, el monómero  $M_2$  desaparece en las otras dos etapas que se esquematizan en la figura anterior, por lo tanto, en este caso, la expresión de la velocidad será:

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1] [M_2] + k_{22} [M_2] [M_2] \quad (3-25)$$

Al realizar la división de ambas expresiones de velocidad, se obtiene la relación de velocidad a la cual ambos monómeros se adicionan al copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [M_1] [M_1] + k_{21} [M_2] [M_1]}{k_{12} [M_1] [M_2] + k_{22} [M_2] [M_2]} \quad (3-26)$$

Asumiendo un estado estacionario para las especies reactivas:

$$k_{21} [M_2] [M_1] = k_{12} [M_1] [M_2] \quad (3-27a)$$

ó

$$[M_1] = \frac{k_{21} [M_2] [M_1]}{k_{12} [M_2]} \quad (3-27b)$$

Si se reemplaza (3-27b) en (3-26):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11} k_{21} [M_2] [M_1]^2}{k_{12} [M_2]} + k_{21} [M_2] [M_1]}{k_{22} [M_2] [M_2] + k_{21} [M_2] [M_1]} \quad (3-28)$$

Dividiendo numerador y denominador por  $k_{21} [M_2] [M_1]$  en la ecuación anterior y combinando el resultado con los parámetros  $r_1$  y  $r_2$  (relaciones de reactividad de ambos monómeros), los cuales se definen como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Se obtiene:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (3-29)$$

La cual se conoce como ecuación de copolimerización. Esta ecuación suele expresarse en función de las fracciones molares:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1 (r_1 f_1 + f_2)}{f_2 (r_2 f_2 + f_1)} \quad (3-30)$$

donde  $f_1$  y  $f_2$  son las fracciones molares de los comonómeros en la mezcla inicial de reacción y  $F_1$  y  $F_2$  son las fracciones molares de los comonómeros en el copolímero formado. Dado que las relaciones de reactividad son independientes del tipo de terminación, del grado de polimerización, del tipo u concentración de iniciador, entre otros factores, la ecuación de copolimerización puede aplicarse a polimerizaciones radicalarias o iónicas. Las ecuaciones anteriores son válidas para bajas conversiones de polimerización, en los casos en el que dicho parámetro supere el valor del 20 % suelen utilizarse otras teorías para determinar las relaciones de reactividad de tales sistemas, por ejemplo, el método modificado de Kelen – Tüdös [Kelen T, 1975:1].

Como se mencionó al comiendo del capítulo, a partir de los valores de las relaciones de reactividad de los monómeros se observan diferentes tipos de comportamiento de copolimerización:

*Copolimerización Ideal:*  $r_1 r_2 = 1$

Ocurre cuando las dos especies en propagación  $M_1$  y  $M_2$  adicionan ambos monómeros indistintamente. En el caso en que las dos relaciones de reactividad sean diferentes, es decir,  $r_1 > 1$  y  $r_2 < 1$  ó  $r_1 < 1$  y  $r_2 > 1$ , uno de los monómeros es más reactivo que el otro hacia cualquiera de las dos especies de propagación. Así, el copolímero contendrá una mayor proporción del monómero más reactivo en una distribución al azar.

*Copolimerización Alternante:*  $r_1 r_2 = 0$

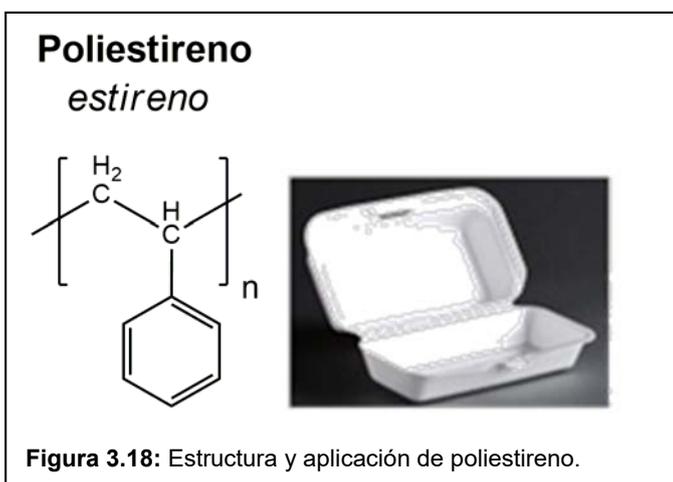
Se caracteriza por  $r_1 r_2 = 0$ , donde ni  $r_1$  ni  $r_2$  son mayores que uno. En el caso en que  $r_1$  y  $r_2$  sean cero, se adicionarán al copolímero en cantidades equimolares en un arreglo alternado a lo largo de la cadena del copolímero. Si  $r_1$  y  $r_2$  son muy pequeños o si alguno de ellos es cero la alternancia será moderada.

Copolimerización en bloque:  $r_1 > 1, r_2 > 1$

En ambos casos  $r_1$  y  $r_2$  son mayores a la unidad y por lo tanto su producto será mayor a uno ( $r_1 r_2 > 1$ ), lo cual indica una tendencia a formar copolímeros en bloque, que contendrá segmentos de un mismo tipo de monómero.

## Ejemplos representativos: Homo y copolímeros estirénicos y acrílicos

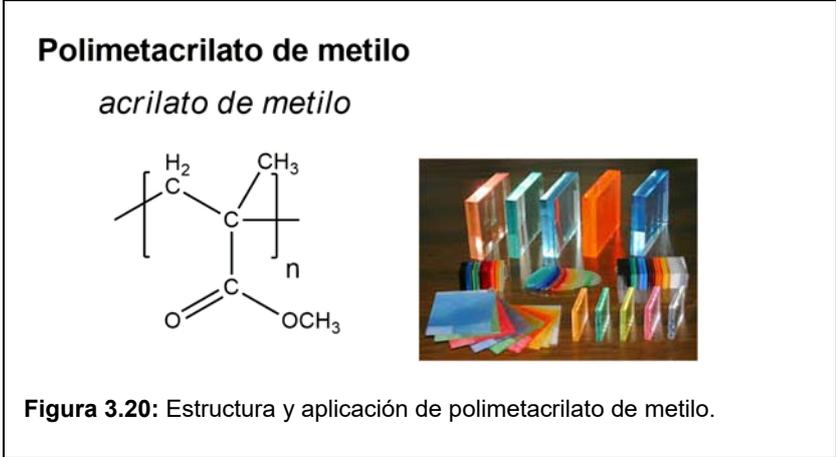
Muchos de los polímeros que se conocen y que habitualmente encontramos en nuestra vida cotidiana se pueden sintetizar mediante polimerización en cadena radical. Un ejemplo de ello es el **poliestireno**, homopolímero de estireno y constituyente de los envases empleados para transportar comida, carcasas de computadoras o secadores de pelos, entre muchas otras aplicaciones. En la Figura 3.18, se muestra el nombre del **polímero**, del *monómero* que lo compone y su estructura. El poliestireno es un plástico duro y sólido por lo que se utiliza para productos que requieran transparencia, por ejemplo, en la industria alimenticia o laboratorios. También puede combinarse con colorantes, aditivos u otros polímeros para ser empleado en la industria automotriz, de electrodomésticos, en jardinería entre otras [Seymour-Carraher, 2008:193].



El **policloruro de vinilo** (Figura 3.19) constituye otro ejemplo de homopolímero factible de polimerizar mediante un mecanismo radicalario. Su monómero, cloruro de vinilo, es un monómero vinílico en el que se sustituye un átomo de hidrógeno por un átomo de cloro. El uso más común de este polímero es en la

fabricación de tuberías de PVC, tal como se lo denomina en ferreterías. Es un plástico resistente al fuego y al agua por lo que se lo emplea en la elaboración de, por ejemplo, cortinas para baños. Su resistencia al fuego se debe a que cuando es expuesto a la llama, libera cloro que inhibe la combustión [Seymour-Carraher, 2008:194].

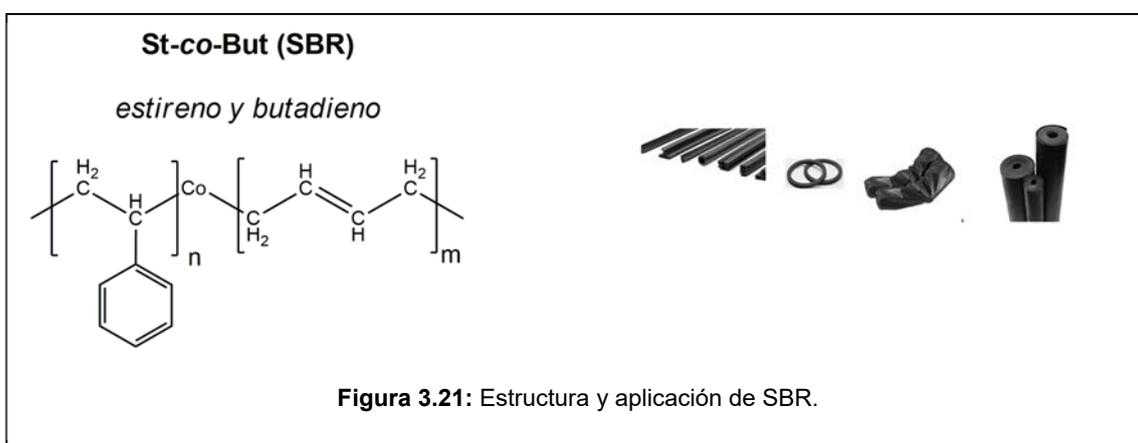
Por su parte los polimetacrilatos y en particular el **polimetacrilato de metilo** (PMMA, Figura 3.20) poseen múltiples aplicaciones. Debido a que el PMMA es un plástico transparente, se utiliza como reemplazo del vidrio ya que es irrompible y pueden diseñarse, ventanas/mamparas/placas de PMMA muy gruesas porque conservan su transparencia y son muy resistentes (se lo emplea en la fabricación de acuarios, placas protectoras en canchas de jockey, etc.). Este polímero también se utiliza en mezclas con lubricantes con el fin de evitar que el lubricante se vuelva muy viscoso o se congele a bajas temperaturas. Otra de



las aplicaciones del PMMA es en pinturas, este polímero se mezcla en agua generando suspensiones de latex acrílicas empleadas en el ámbito del arte. Si bien estructuralmente los polimetacrilatos son muy similares a los poliácridatos (estos últimos no poseen el grupo  $-\text{CH}_3$  en la estructura catenaria principal del polímero), sus propiedades físicas son bien distintas y por ende sus aplicaciones. El poliácridato de metilo es un caucho blando a temperatura ambiente, mientras que el polimetacrilato de metilo es un plástico duro, resistente y transparente, esto da cuenta de la diferencia en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de ambos polímeros, según su estructura. Se podría construir una lista muy larga de polímeros factibles de obtener mediante polimerización en cadena, pero solo se nombran los ejemplos más comunes, por ello no se puede dejar de mencionar al **poliacetato de vinilo** (PVA) muy utilizado como pegamento, a partir del cual se obtiene, por hidrólisis de la cadena pendiente, el **alcohol polivinílico**.

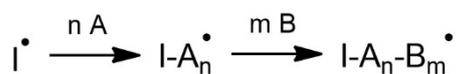
Por su parte, los copolímeros son ampliamente empleados en la industria y estudiados científicamente debido a sus múltiples prestaciones logradas por la combinación de distintos monómeros. Copolímeros del ácido acrílico (AA), es decir ácido del cual provienen los monómeros acrílicos (ésteres del ácido acrílico), son utilizados en recubrimientos, textiles, detergentes, dispersantes y en muchas aplicaciones más. Por ejemplo, en la industria farmacéutica es muy utilizado el CARBOPOL® el cual es un copolímero entre ácido acrílico y un acrilato alquílico que se emplea como modificador reológico, aglutinante, como componente del alcohol en gel, para sistemas de liberación de drogas, etc. En el área biomédica se han estudiado varias copolimerizaciones entre monómeros acrílicos y el monómero N-isopropilacrilamida (NIPAM, un monómero sensible a la temperatura). Tal es el caso de copolímeros entre AA y NIPAM sintetizados en solución de etanol y AIBN como iniciador radical, los copolímeros aleatorios obtenidos fueron analizados como sistemas de liberación de droga [Rzaev Z., 2007:534]. El acrilonitrilo es otro monómero que se utiliza en muchas copolimerizaciones, generalmente con monómeros acrílicos como el MMA, para ser empleado

como fibras sintéticas en la industria textil. Una de las grandes ventajas de la síntesis de copolímeros es que se pueden obtener estructuras aromáticas y alquílicas en una misma estructura generando un material homogéneo. No es extraño notar separación de fases al mezclar un polímero aromático, por ejemplo, poliestireno, con un polímero alquílico como polibutadieno, sin embargo, si se sintetiza un polímero entre estireno y butadieno se obtiene el caucho sintético denominado SBR (*Styrene-Butadiene Rubber*) que no presenta separación de fases. El SBR (Figura 3.21) es un copolímero aleatorio que se utiliza en la fabricación de cinturones, mangueras, juguetes, entre otros. Otra goma sintética es la compuesta por acrilonitrilo y butadieno NBR (*Nitrile-Butadiene Rubber*), posee características como resistencia al aceite, soporta temperaturas entre -40 y 180 °C, por lo que es un material adecuado para guantes de laboratorio e industria aeroespacial.



## Conceptos básicos de polimerización radical controlada

Los sistemas de polimerización en cadena vistos hasta el momento transcurren con reacciones de terminación debido a la naturaleza del centro en propagación y/o a los reactivos presentes. Tanto las reacciones de terminación biomolecular como las de transferencia de cadena, siempre están presentes en una polimerización en cadena radical convencional y limitan el tiempo de vida de los radicales en propagación. Sin embargo, en las polimerizaciones radicalarias en cadena, denominadas “*living*” (vivas), transcurren sin reacciones de destrucción del centro radical. Este último tipo de polimerizaciones cobraron alta relevancia debido a la posibilidad de sintetizar copolímeros en bloque por adición secuencial de diferentes monómeros:

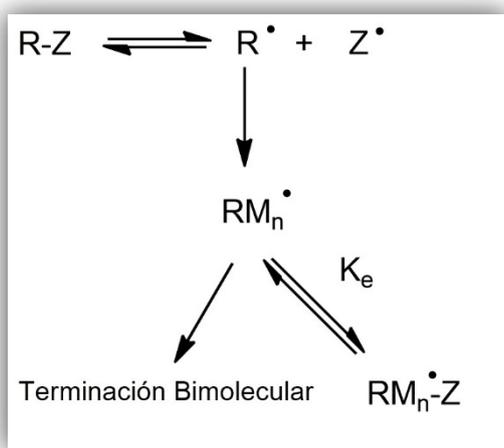


**Figura 3.22:** Esquema de copolimerización radical controlada.

Lo esquematizado en la figura anterior es posible ya que al completarse la polimerización del monómero A, los centros activos continúan intactos debido a la ausencia de reacción de destrucción del crecimiento de la cadena y así es posible la adición de un segundo monómero B para producir un copolímero en bloque. De esta manera, es que se podría continuar con la propagación secuencial de otro monómero o terminar el proceso agregando un reactivo que corte el crecimiento del centro activo. Antes de conocerse las polimerizaciones radicalarias *living*, los copolímeros en bloque solo podían sintetizarse mediante algunas polimerizaciones en cadena aniónica *living* que transcurren bajo condiciones en las cuales no son factibles las reacciones de destrucción del centro activo en propagación. Debido a que los copolímeros en bloque exhiben las propiedades de los homopolímeros que lo componen, estos tienen numerosas aplicaciones comerciales y este interés ha conducido a un intenso esfuerzo para encontrar sistemas de reacción que procedan como polimerizaciones *living*.

Esta situación es muy diferente para la polimerización radical convencional (*no-living*) dado que el tiempo de vida de los radicales en propagación en estos sistemas es muy corto (típicamente menos de 1 segundo o como máximo, de unos pocos segundos), como se explicó anteriormente por la presencia de las reacciones de terminación (acoplamiento y/o desproporción). En cambio, la **polimerización radical *living*** ha logrado minimizar la terminación bimolecular normal y prolongar el tiempo de vida de los polímeros *living* en horas o más a través de la introducción de **estados latentes para las especies en propagación**. Esto se logra a través de modos alternativos de reacción para los radicales que se propagan, específicamente, por terminación o transferencia reversibles. La polimerización radical *living* posee buen potencial comercial para la síntesis de materiales debido a los monómeros que sufren polimerización radical son muchos más comparados con aquellos que pueden polimerizar vía iónica.

La polimerización radical *living* con terminación reversible generalmente procede como sigue:



**Figura 3.23:** Mecanismo general de polimerización radical controlada.

El iniciador R-Z sufre una ruptura homolítica por calentamiento o por algún proceso más complejo de activación de algún reactivo agregado, para generar un radical libre estable (Z) y otro reactivo (R). Estos últimos rápidamente inician la polimerización, mientras que los radicales Z son demasiado estables como para iniciarla. Los sistemas *living* tecnológicamente importantes son aquellos en los cuales todo el iniciador se descompone a la vez o en un período muy corto de tiempo de modo que todos los radicales en propagación ( $RM_n$ ) crecen casi de manera simultánea. Si bien una iniciación rápida es importante, el equilibrio rápido entre el radical que se propaga y la especie latente debe poseer una constante de equilibrio ( $K_e$ ) apropiada ya que es lo que determina las características *living* de estos sistemas. Dicha constante debe ser lo suficientemente baja para que la concentración del radical en propagación sea suficiente como para alcanzar una velocidad de propagación razonable y no demasiado alta para evitar que la reacción de terminación normal se haga importante.

Al comienzo de la reacción la concentración de los radicales estables y la de los radicales en propagación es la misma, pero luego ocurre un cambio rápido y drástico entre ellas. La característica más importante de la polimerización *living* es una acumulación en la concentración de los radicales estables, debida justamente a su estabilidad, la terminación normal de los radicales iniciadores y en propagación en las primeras etapas de la polimerización y la adición irreversible de monómero a los radicales iniciadores. Los equilibrios indicados en el esquema anterior se desplazan hacia la derecha, hacia las especies latentes. Sobre todo, la concentración de los radicales estables aumenta casi 4 órdenes de magnitud respecto a la concentración de los radicales en propagación.

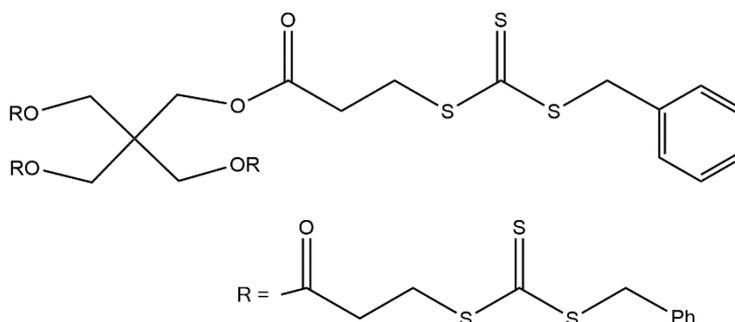
Los radicales estables actúan como agentes de control o mediación debido a que son suficientemente reactivos como para acoplarse rápidamente con las cadenas en propagación y convertirlas reversiblemente en especies latentes, que no se propagarán, pero están en equilibrio con las especies en propagación. El equilibrio favorece a las especies latentes en varios órdenes de magnitud. La concentración de dichas especies ( $10^{-1}$ - $10^{-3}$  M) es casi 6 órdenes de magnitud mayor que la concentración de los radicales en propagación ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$  M). El resultado total es que la terminación bimolecular de las cadenas *living* se ve suprimida y el tiempo de vida promedio de los polímeros *living* aumenta al menos 4 órdenes de magnitud. El radical estable frecuentemente se designa como radical persistente, y la supresión de terminación bimolecular se denomina efecto del radical persistente. El primero en sugerir la idea en la que se basa este mecanismo de polimerización radical *living* fue Otsu en 1982.

Dentro de tales sistemas podemos mencionar:

- ✓ Polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP)
- ✓ Polimerización radical libre estable (SFRP)
- ✓ Polimerización por transferencia adición –fragmentación reversible (RAFT)

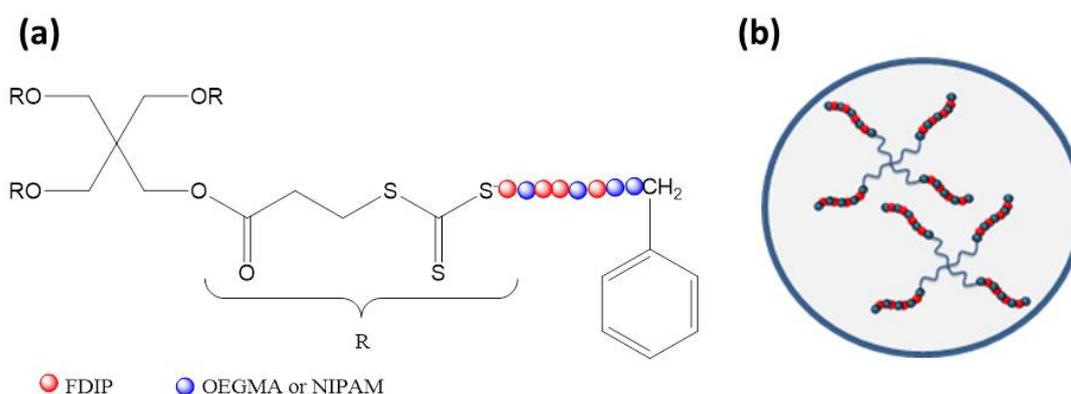
Las 2 primeras transcurren con terminación reversible mientras que la última procede con transferencia de cadena reversible.

Un ejemplo interesante de polimerización radical living del tipo RAFT es la obtención de copolímeros aleatorios con arquitectura tipo estrella, basados en fumarato de diisopropilo (FDIP) y oligoetilenglicolmetacrilato (OEGMA) o N-isopropilacrilamida (NIPAM) [Bravi Costantino, 2020]. Para lograr una arquitectura de este tipo se sintetizó el agente de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés, *chain transfer agent*) tetrafuncional a partir de un derivado del pentaeritritol, cuya estructura se presenta en la siguiente figura:



**Figura 3.24:** Estructura química del agente de transferencia de cadena (CTA) tetrafuncional

Los copolímeros se obtuvieron por calentamiento térmico de la mezcla de comonomeros (FDIP y OEGMA o NIPAM), el CTA y AIBN como iniciador en solución. La estructura de estos copolímeros se representa en forma esquemática en la siguiente figura:



**Figura 3.25:** Inserción de los comonomeros en la estructura del CTA durante la copolimerización RAFT (a); estructura final del copolímero con arquitectura estrella (b)

La estructura de estos copolímeros fue verificada mediante métodos espectroscópicos y cromatográficos. Asimismo, se estudiaron sus propiedades térmicas, su posible citotoxicidad y biocompatibilidad empleando una línea celular de macrófagos murinos RAW 264.7. Se pudo comprobar que ninguno de los materiales exhibe efectos citotóxicos, aunque las células se

desarrollaron y crecieron mejor sobre la superficie de las membranas preparadas a partir de los copolímeros conteniendo NIPAM, lo cual probó la mejor interacción celular con la superficie de estas matrices. De esta manera los copolímeros con arquitectura estrella FDIP/NIPAM se convierten en buenos candidatos para ser utilizados como biomateriales para la regeneración de tejido.

## Referencias

- Bravi Costantino, L. (2020). Ingeniería de Tejido Óseo: Efecto del diseño de un biomaterial basado en copolímeros estadísticos y en bloque sobre la biocompatibilidad de células óseas. (Tesis doctoral). Recuperada de SEDICI.
- Kelen, T. Tüdös, F. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry: Pure and Applied Chemistry*. A9(1), (1975) 1-27.
- Odian G. (1970). *Principles of Polymerization*. New York. Mc Graw Hill.
- Rzaev, Z. Dincer, Z. Piskin, E. Functional copolymers of N-isopropylacrylamide for Bioengineering applications. *Progress in Polymer Science*, 32 (2007) 534–595.
- Seymour-Carraher Ch.E. (2008). *Polymer chemistry*. 7ma Ed. Florida. CRC Press-Taylor & Francis Group, LLC

# CAPÍTULO 4

## Síntesis de polímeros por polimerización en cadena iónica y coordinativa

*M. Susana Cortizo*

El presente capítulo describe los conceptos más importantes de las polimerizaciones iónicas y por coordinación. Dado que ambos tipos de reacciones involucran mecanismos en cadena, cada uno de ellos con sus propias particularidades, se tratan de manera conjunta.

La polimerización iónica es un tipo de polimerización en cadena que se lleva a cabo iniciada por una especie activa iónica (catiónica o aniónica). Como se indicó en el capítulo anterior, casi todos los monómeros sufren polimerización radical, pero las polimerizaciones iónicas son altamente selectivas. La polimerización catiónica está limitada a aquellos monómeros con **sustituyentes dadores de electrones** tales como alcoxi, fenilo, vinilo y 1,1-dialquilo mientras que las polimerizaciones aniónica tienen lugar con monómeros que poseen **grupos atractores de electrones** tales como nitrilos, carboxilo, fenilo y vinilo. También ocurren sobre monómeros cíclicos que incluyen grupos polares. La selectividad de la polimerización iónica se debe a requerimientos muy estrictos necesarios para la estabilización de las especies iónicas en propagación. Por este motivo el uso comercial de polimerización iónica es limitado, en comparación con la polimerización radicalaria.

Las polimerizaciones iónicas están caracterizadas por una amplia variedad de modos de iniciación y terminación. A diferencia de la polimerización radical, la etapa de terminación en las polimerizaciones iónicas nunca involucra reacciones bimoleculares entre dos cadenas de polímero en propagación, dado que una reacción bimolecular entre dos especies de igual carga sería imposible. En su lugar la etapa de terminación es unimolecular o por transferencia al monómero o al solvente. Las reacciones que transcurren en ausencia completa de la etapa de terminación se conocen como **polimerizaciones "living"**. En estos casos las cadenas pueden extenderse por la adición de otro monómero, lo que permite la obtención de copolímeros en bloque.

También debe considerarse que en las polimerizaciones iónicas convencionales (no living) las especies iónicas iniciadoras deben estar estabilizadas por efectos de solvatación y llevarse a cabo a bajas temperaturas, para ser capaces de iniciar la polimerización a una velocidad razonable. Por ello se utilizan solventes de baja o media polaridad, donde las especies iónicas no están libres sino formando un par iónico estrechamente unido (*gegen ion*).

## Polimerización catiónica

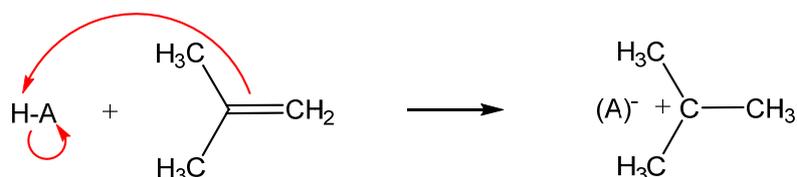
### Mecanismo de reacción sobre alquenos

Similarmente a la polimerización radical en cadena, la polimerización catiónica ocurre a través de tres etapas de reacción: Iniciación, propagación y terminación, las cuales se describirán a continuación.

#### Iniciación

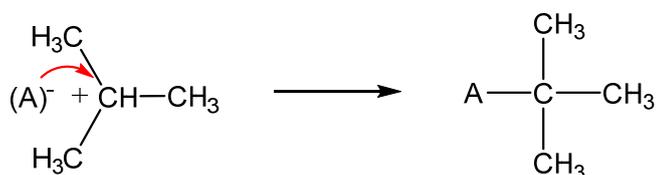
La formación de la especie activa catiónica, iniciadora de la reacción puede llevarse a cabo a partir de diferentes catalizadores: ácidos póricos o ácidos de Lewis.

Cuando se utilizan **ácidos póricos**, la etapa de iniciación ocurre por protonación del alqueno:



**Figura 4.1:** Mecanismo de iniciación catiónica mediante un catalizador ácido pórico.

Una condición importante en la selección de este tipo de iniciador es que el anión del ácido no sea un nucleófilo fuerte, porque en ese caso se produciría una reacción sobre la olefina protonada dando lugar a una reacción típica de adición al doble enlace (formación de unión covalente):

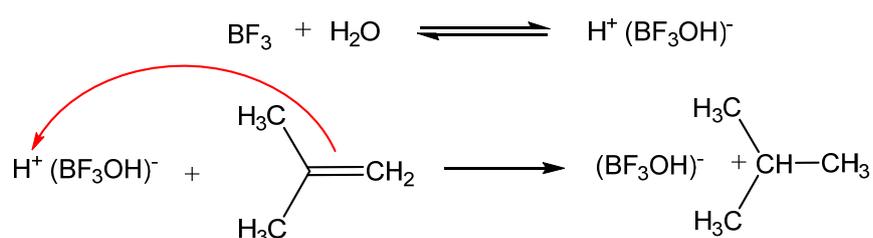


**Figura 4.2:** Reacción de adición de la especie nucleofílica al carbocation.

Por este motivo los hidrácidos están excluidos ya que el carácter nucleofílico del ión haluro (X<sup>-</sup>) es muy elevado, así los ácidos fuertes como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> son los más utilizados. Se acostumbra representar al anión del ácido entre paréntesis y cercano al carbocation para indicar que ellos no están en forma libre sino como par iónico estrechamente unido. Los pesos

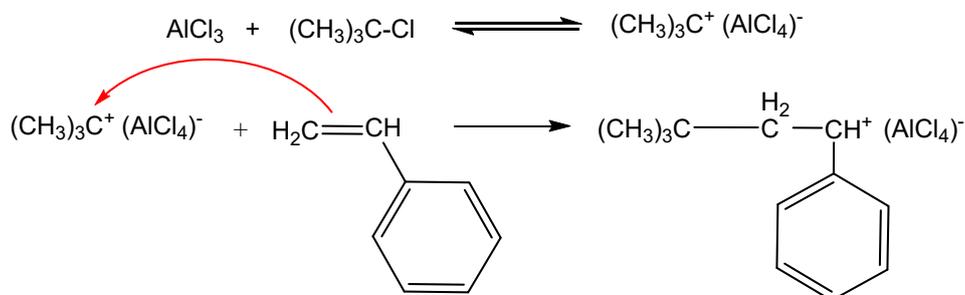
moleculares de los productos obtenidos empleando este tipo de catalizadores es más bien bajo y aquellos sintetizados a partir de hidrocarburos encuentran aplicaciones comerciales como gasolinas, combustibles diesel, lubricantes y otros productos.

El uso de ácidos de Lewis como catalizadores para la obtención de especies activas catiónicas es el más extendido y permite obtener polímeros de altos pesos moleculares. Entre los más utilizados se pueden mencionar  $\text{Cl}_3\text{Al}$ ,  $\text{F}_3\text{B}$ ,  $\text{Cl}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  y  $\text{Br}_4\text{Ti}$ , así como sus derivados organometálicos tales como  $\text{AlRCl}_2$  o  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ . Las reacciones se llevan a cabo a bajas temperaturas y empleando solventes tales como tetrahidrofurano, diclorometano, pentano, entre otros. Frecuentemente los ácidos de Lewis usados en estas polimerizaciones necesitan un **donor de protones**, tales como agua, alcoholes o ácidos carboxílicos o bien un **donante de carbocation**, tal como los haluros de alquilo. Estos donantes se designan como **iniciador**, mientras el ácido de Lewis es el **coiniciador** (o catalizador) [Kennedy, 1982]. De esta manera el **sistema iniciador** está compuesto por **iniciador-coiniciador** los cuales reaccionan entre sí para formar un **complejo iniciador-coiniciador** que se adicionan a la primera molécula de monómero para iniciar la cadena. En el caso de usar un donante de protones, la reacción de iniciación es la siguiente:



**Figura 4.3:** Mecanismo de iniciación catiónica empleando un ácido de Lewis.

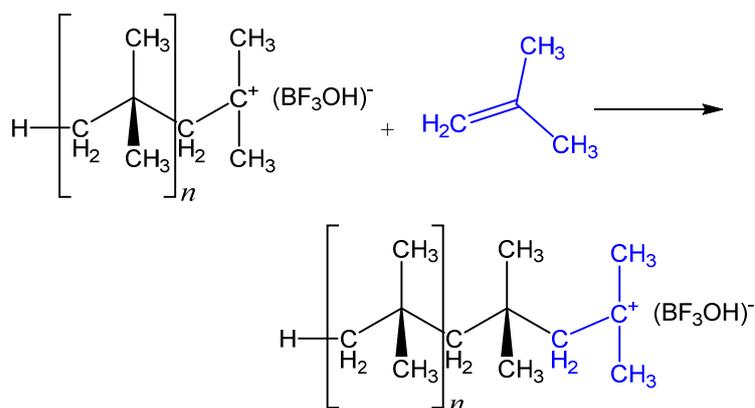
Si se utiliza un donante carbocatiónico, la iniciación se puede representar de la siguiente manera:



**Figura 4.4:** Mecanismo de iniciación catiónico empleando un agente donante de carbocation.

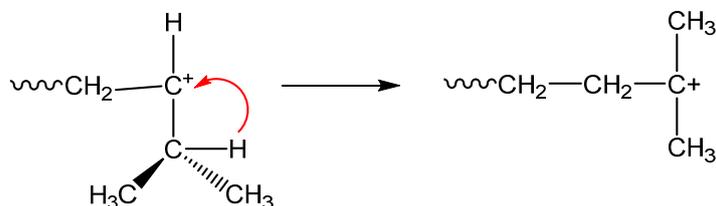
## Propagación

La etapa de propagación de la polimerización catiónica ocurre a partir del **par iónico iniciador** (ión carbonio y su contraión negativo) por adiciones sucesivas al monómero, en las cuales pueden considerarse que cada adición ocurre a través de la inserción del monómero entre el ión carbonio y su contraión negativo:



**Figura 4.5:** Mecanismo de propagación de la cadena carbocatiónica.

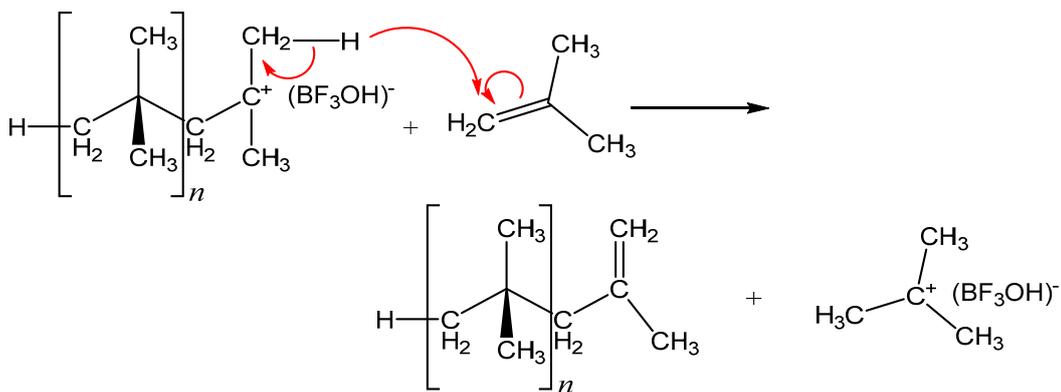
La reacción de propagación algunas veces se ve complicada por la aparición de reacciones laterales de reordenamiento intramolecular, las cuales son muy conocidas en la química orgánica. La extensión del reordenamiento durante la propagación catiónica dependerá de las estabildades relativas de los iones en propagación y del ion carbonio reordenado así como de las velocidades relativas de ambas reacciones. Tales reordenamientos se han observado en la polimerización catiónica de 3-metil-1-buteno en cuya etapa de propagación se genera un carbocation más estable, como se indica a continuación:



**Figura 4.6:** Mecanismo de reordenamiento de cadena macrocatiónica.

## Terminación y transferencia de cadena

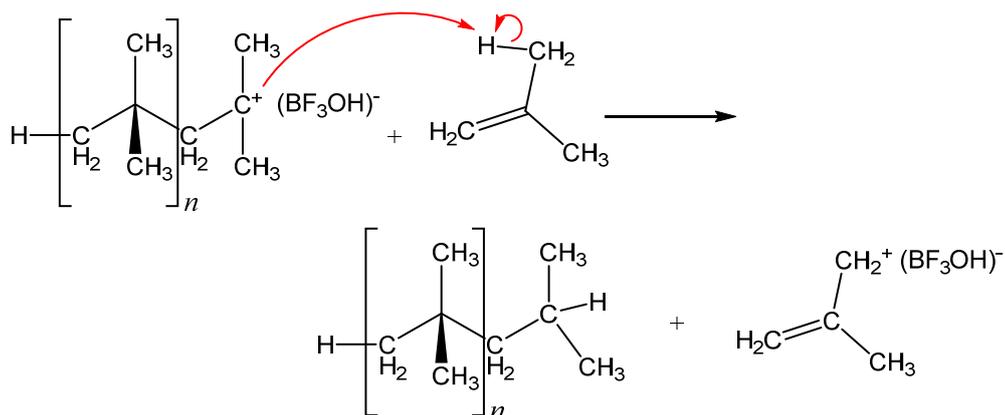
Las reacciones de **transferencia de cadena** son las más comunes que conducen al cese del crecimiento de la cadena en propagación. Una de ellas es la **transferencia al monómero**, que ocurre por transferencia de un protón  $\beta$  de la especie en propagación hacia el monómero, con la consiguiente formación de una insaturación terminal en la molécula de polímero:



**Figura 4.7:** Mecanismo de terminación por transferencia de cadena al monómero.

En esta reacción el par iónico iniciador se regenera y así podría re-iniciar la polimerización, por lo cual la cadena cinética no termina.

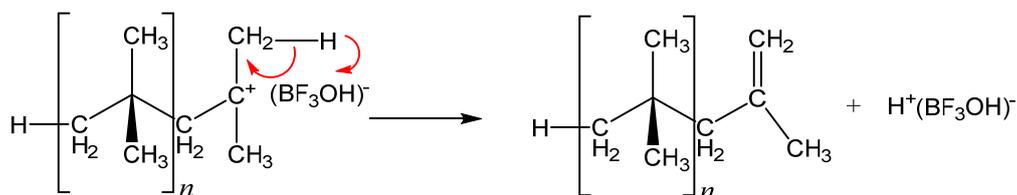
También puede ocurrir otro tipo de transferencia de cadena al monómero por abstracción de un ion hidruro por parte de la especie en propagación:



**Figura 4.8:** Mecanismo de terminación por transferencia de cadena al monómero mediante abstracción de ion hidruro.

Ambos tipos de reacciones de transferencia de cadena al monómero son cinéticamente indistinguibles pero una produce una cadena con una insaturación final mientras que la otra da lugar a un extremo del polímero, saturado.

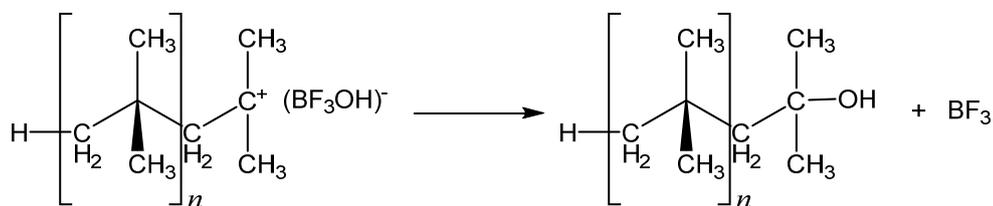
La terminación también puede tener lugar por reordenamiento del par iónico en propagación, reacción que se conoce como **terminación espontánea** o **transferencia de cadena al contraíón** y puede representarse de la siguiente manera:



**Figura 4.9:** Mecanismo de terminación por transferencia de cadena al contraíón.

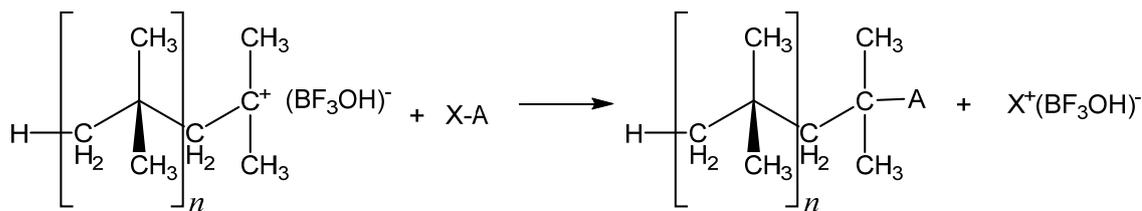
Así, el complejo original iniciador-coiniciador se regenera por expulsión del par iónico y la molécula de polímero queda con una insaturación terminal.

Otro proceso de terminación puede ocurrir mediante la **terminación por combinación** del ión carbonio en propagación con su contraíón o con algún fragmento aniónico del mismo. Estas especies son suficientemente nucleófilas como para que se forme una unión covalente:



**Figura 4.10:** Mecanismo de terminación por combinación.

Finalmente debe considerarse que muchas sustancias presentes en el medio de reacción tales como solventes, impurezas o bien sustancias agregadas expreso pueden actuar como **agentes de transferencia** y conducir a un proceso de terminación del macrocatión en propagación por formación de un enlace covalente con algún fragmento negativo:



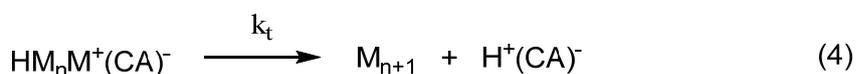
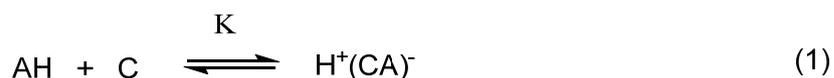
**Figura 4.11:** Mecanismo de terminación de cadena mediante un agente de transferencia (X-A).

Debido a este tipo de reacciones cuando compuestos como el agua, alcoholes, ácidos, anhídridos, ésteres, éteres y aminas (representados antes como X-A) se encuentran en suficiente concentración en la polimerización, dicha reacción puede transformarse en el modo más importante de terminación.

## Cinética de la polimerización catiónica

La cinética de este tipo de polimerizaciones puede describirse en base a los mecanismos de las reacción previamente descritas, que se plantean a continuación en forma general, en las que se debe tener en cuenta el modo particular de terminación involucrado.

En el caso de un proceso de *terminación unimolecular* ya sea por reordenamiento del par iónico en propagación o combinación del ión carbonio con su contraión, el esquema cinético para las etapas de iniciación (1 y 2), propagación (3) y terminación (4), puede representarse mediante las siguientes ecuaciones:



**Figura 4.12:** Esquema general de las etapas de la polimerización catiónica con terminación unimolecular.

Donde AH, C y M representan al iniciador, coiniador y monómero, respectivamente; mientras que K es la constante de equilibrio para la formación del complejo iniciador-coiniador y  $k_i$ ,  $k_p$  y  $k_t$  las constantes cinéticas para las etapas correspondientes.

La derivación de las expresiones de velocidad para esta polimerización se realiza de manera análoga a la vista en polimerización radical. Por lo tanto, considerando a (2) la etapa lenta de la iniciación, las velocidades de iniciación, propagación y terminación, estarán dadas por:

$$R_i = K k_i [C][AH][M] \quad (4-1)$$

$$R_p = k_p [HM^+(CA)^-][M] \quad (4-2)$$

$$R_t = k_t [HM^+(CA)^-] \quad (4-3)$$

donde  $[HM^+(CA)^-]$  es la concentración total de todos los pares iónicos en propagación.

Suponiendo un estado estacionario para las concentraciones de las especies en propagación, y teniendo en cuenta la condición de estado estacionario ( $R_i = R_t$ ), obtenemos:

$$[HM^+(CA)^-] = \frac{K k_i [C][AH][M]}{k_t} \quad (4-4)$$

La cual al ser introducida en la ecuación de velocidad de polimerización, da:

$$R_p = \frac{K k_i k_p [C][AH][M]^2}{k_t} \quad (4-5)$$

En este caso el grado de polimerización promedio en número ( $DP_n$ ) viene dado por:

$$DP_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M]}{k_t} \quad (4-6)$$

Por otro lado, si la terminación ocurre mediante una **reacción bimolecular**, por transferencia de cadena al monómero, la ecuación general para la etapa de terminación se puede representar de la siguiente manera:



**Figura 4.13:** Esquema general de la etapa de terminación bimolecular.

En este caso la concentración de  $[HM^+(CA)^-]$  está dada por:

$$[HM^+(CA)^-] = \frac{K k_i [C][AH]}{k_{tM}} \quad (4-7)$$

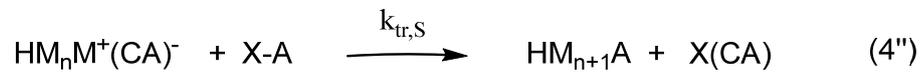
A partir de esta, es posible demostrar que la velocidad de polimerización y el grado de polimerización promedio en número quedan expresados mediante las siguientes ecuaciones:

$$R_p = \frac{K k_i k_p [C][AH][M]}{k_{tM}} \quad (4-8)$$

$$DP_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M]}{k_t} = \frac{1}{T_M} \quad (4-9)$$

donde  $T_M$  es la constante de transferencia de cadena al monómero.

Cuando la etapa de terminación ocurre mediante una reacción de transferencia de cadena a algún agente de transferencia (S o X-A), entonces la reacción general será:



**Figura 4.14:** Esquema general de la etapa de terminación mediante agente de transferencia (X-A).

Y a partir de esta, la concentración del macrocation en propagación queda establecida por la siguiente ecuación:

$$[HM^+(CA)^-] = \frac{K k_i [C][AH][M]}{k_{tr,S} [S]} \quad (4-10)$$

A partir de la cual la velocidad y el grado de polimerización están dados por:

$$R_p = \frac{K k_i k_p [C][AH][M]^2}{k_{tr,S} [S]} \quad (4-11)$$

$$DP_n = \frac{k_p [M]}{k_{tr,S} [S]} = \frac{[M]}{T_S [S]} \quad (4-12)$$

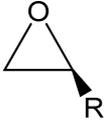
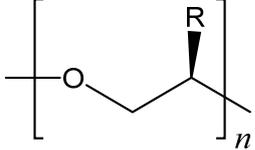
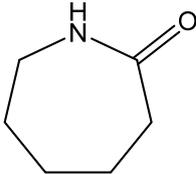
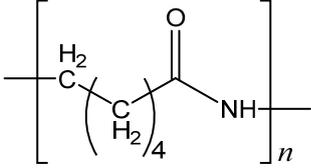
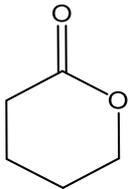
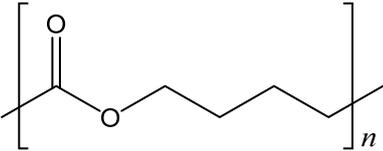
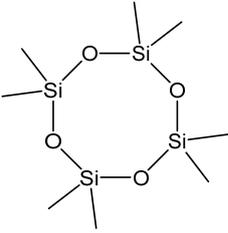
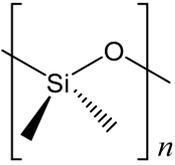
donde  $T_S$  es la constante de transferencia de cadena al agente de transferencia de cadena.

Las expresiones cinéticas para la velocidad de polimerización que acabamos de indicar, resaltan una diferencia muy significativa entre la polimerización catiónica y la radical. Las polimerizaciones mediadas por radicales exhiben una dependencia de  $\frac{1}{2}$  de  $R_p$  respecto a  $R_i$  (o  $[I]$ ), mientras que en las polimerizaciones catiónicas la dependencia de  $R_p$  con  $R_i$  es de primer orden. Esta diferencia en las cinéticas de polimerización entre los dos tipos de mecanismos es consecuencia de sus diferentes modos de terminación. Por otro lado, mientras que la terminación es de segundo orden respecto a las especies que se propagan en la polimerización radical, solo es de primer orden en la polimerización catiónica.

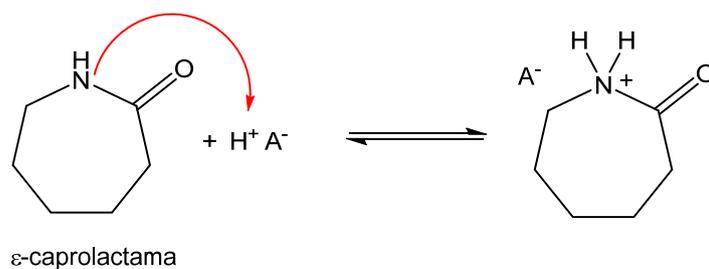
## **Mecanismo de reacción sobre monómeros cíclicos: Polimerización catiónica por apertura de anillo**

La polimerización por apertura de anillo es un método de polimerización importante que ha cobrado relevancia en el caso de algunos compuestos cíclicos de importancia comercial, tales como epóxidos y otros éteres cíclicos, amidas (lactamas), esterres (lactonas) y siloxanos entre otros. Para algunos monómeros cuyas estructuras se presentan en la Tabla 4.1, la facilidad de polimerización depende de la reactividad del grupo funcional y tamaño del anillo, así como del catalizador usado, siendo los anillos de 3,4 y 7-11 miembros los más reactivos. Las condiciones de polimerización frecuentemente son similares a las empleadas para llevar a cabo las polimerizaciones catiónicas de monómeros insaturados.

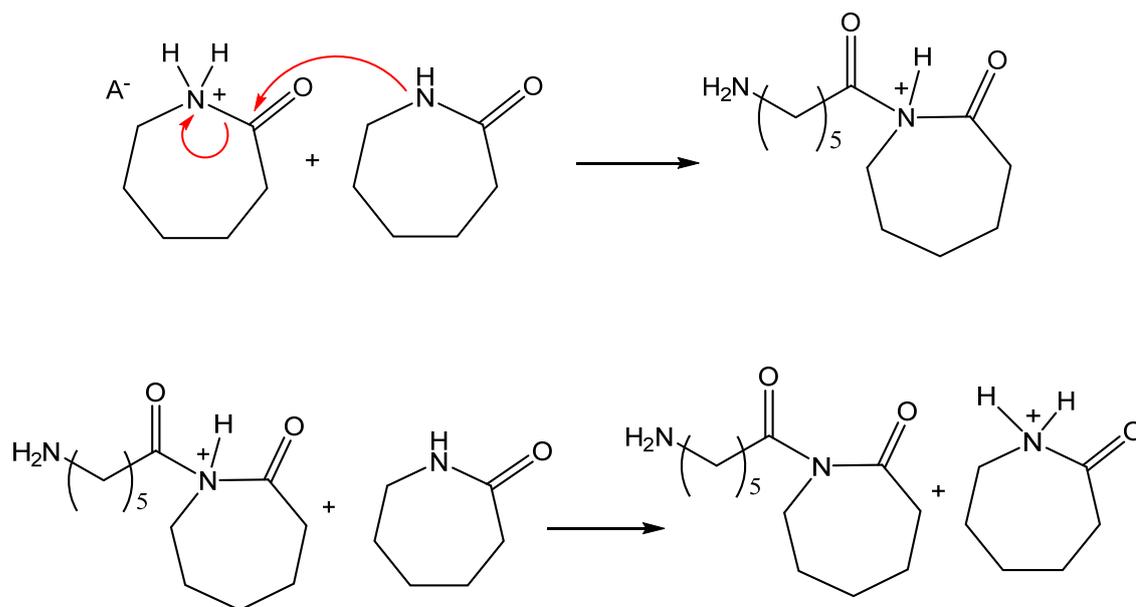
**Tabla 4.1** Ejemplos representativos de monómeros cíclicos que polimerizan vía catiónica

Tipo de monómero	Ejemplo de monómero	Polímero
<b>Éter cíclico</b>	 Alquilepoxido	 Poliéter
<b>Lactama</b>	 ε-caprolactama	 Poli-ε-caprolactama
<b>Lactona</b>	 δ-valerolactone	 Poli-δ-valerolactona
<b>Siloxano</b>	 Octametilcyclotetrasiloxano	 Polidimetilsiloxano

Como ejemplo, se muestra el mecanismo propuesto para la polimerización catiónica de ε-caprolactama. En primer lugar ocurre la protonación de la lactama para dar lugar al monómero “activado”:



**Figura 4.15:** Mecanismo de iniciación catiónica sobre  $\epsilon$ -caprolactama



**Figura 4.16:** Mecanismo de propagación catiónica de  $\epsilon$ -caprolactama

En este mecanismo tanto la etapa de iniciación como la de propagación implican el ataque nucleofílico del N del monómero sobre el carbonilo de la lactama, como se presenta en la Figura 4.15. Si bien en este caso, de catálisis ácida, el N es menos nucleofílico que en una catálisis básica, este efecto se ve compensado por el mayor carácter electrofílico del carbonilo debido a la protonación del N.

## Polimerización aniónica

### Mecanismo de reacción sobre alquenos

El desarrollo de la polimerización aniónica “living” se basa en los trabajos seminales de M. Szwarc, que han permitido la obtención de macromoléculas “telequéricas” (con diversos grupos funcionales finales), copolímeros en bloque y polímeros con variadas arquitecturas [Szwarc, 1956]. Como se indicó previamente este tipo de polimerizaciones es altamente selectiva respecto a la naturaleza del monómero, siendo favorecida para monómeros que contienen grupos

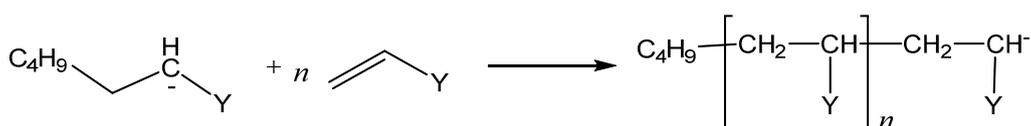
atractores de electrones, los cuales pueden estabilizar bien al macroanión en propagación. Otros requerimientos de la polimerización aniónica son la alta pureza de monómeros, iniciadores y solventes, ya que cualquier impureza (tales como trazas de agua o alcoholes) podrían destruir al macroanión en propagación, además se trabaja a bajas temperaturas de reacción para facilitar el control de otras reacciones rápidas y suprimir reacciones laterales. La ausencia de reacciones de terminación y transferencia favorecen el carácter “living” de estas reacciones así como la obtención de polímeros con una distribución angosta de pesos moleculares ( $M_w/M_n < 1,1$ ).

Respecto a la etapa de iniciación, esta puede tener lugar por adición de un nucleófilo al doble enlace C=C o por una reacción de transferencia electrónica. Entre los iniciadores nucleofílicos, son posibles de utilizar amiduros metálicos, tales como  $\text{NaNH}_2$  o  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , alcóxidos, hidróxidos, nitrilos, así como compuestos organometálicos tales como  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  y reactivos de Grignard (como por ejemplo  $\text{PhMgBr}$ ). En estos casos la etapa de iniciación involucra la adición de la especie nucleofílica sobre el monómero, tal como se representa a continuación:



**Figura 4.17:** Mecanismo de iniciación aniónica mediante un compuesto organometálico de litio.

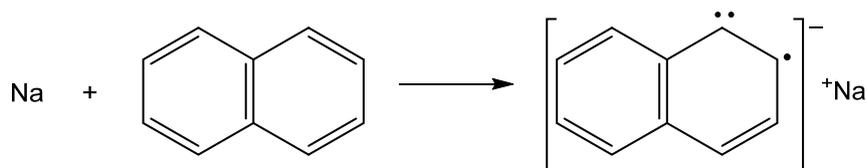
donde Y puede ser  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CN}$ , entre otros. Luego la cadena se propaga por incorporación de más monómero:



**Figura 4.18:** Mecanismo de propagación de la cadena aniónica.

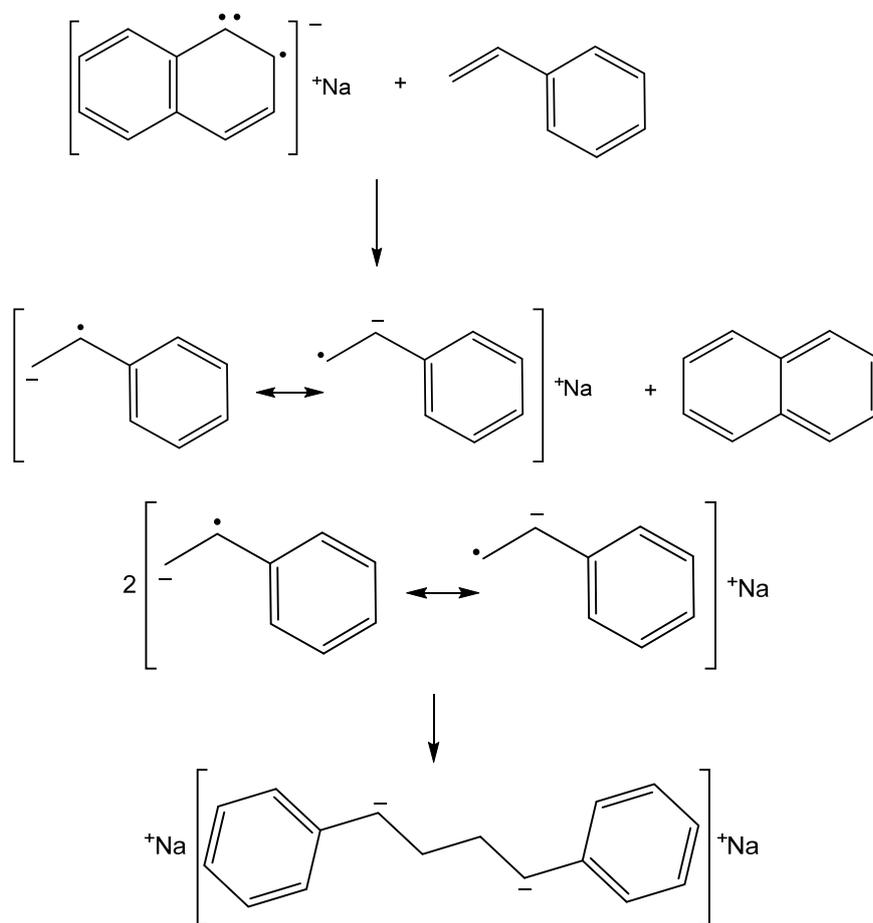
Dado que este tipo de polimerizaciones se caracterizan por el carácter “living” de la especie en propagación, el cese del crecimiento del macroanión se logra por agregado expreso de alguna especie que exhiba carácter ácido débil. Por lo general se suele agregar metanol, que es miscible con el medio de reacción generalmente empleado.

Entre los iniciadores más utilizados para iniciar la polimerización aniónica por transferencia electrónica se puede mencionar el sistema sodio/naftaleno, que genera un anión radical como especie reactiva inicial:



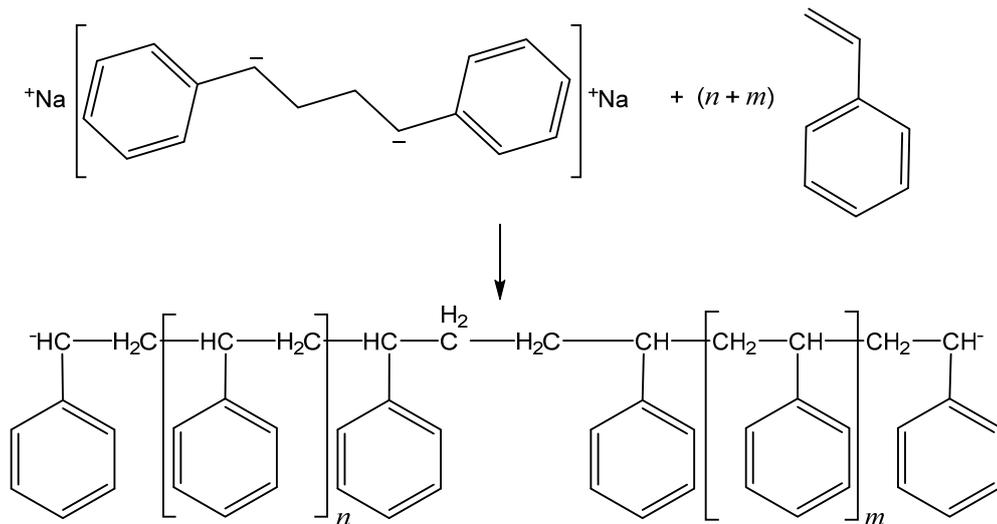
**Figura 4.19:** Formación del iniciador aniónico empleando un sistema redox.

Este sistema se ha utilizado en la polimerización aniónica de estireno, en la cual el anión-radical naftaleno (de color verde) transfiere un electrón al monómero para formar el anión radical estirilo que se dimeriza generando un dianión (de color rojo oscuro) con formación del carbanión más estable (de las 2 posibles estructuras de resonancia, la que contiene la carga negativa en posición  $\alpha$  al fenilo):



**Figura 4.20:** Mecanismo de iniciación aniónica sobre el monómero estireno empleando el sistema Na/naftaleno.

El dianión sufre propagación aniónica por ambos extremos:



**Figura 4.21:** Mecanismo de propagación del macrodianión.

En ambos tipos de polimerizaciones (iniciada por organometálicos o sistemas redox) el macroanión en propagación “living” continúa activo mucho tiempo de tal manera que la posterior adición de más monómero o de otro monómero diferente permite extender la cadena, generando en este último caso un copolímero en bloque.

La velocidad de polimerización en los sistemas sin terminación usualmente se expresa de una manera muy simple a partir de la velocidad de propagación:

$$R_p = k_p [M^-] [M] \quad (4-13)$$

donde  $[M^-]$  representa la concentración total del macroanión “living” en propagación y  $k_p$  es la constante de velocidad específica para la velocidad de propagación. Estas especies están presentes desde el comienzo de la polimerización debido a que el inicio es muy rápido en comparación con el crecimiento de la cadena. La concentración del macroanión se puede determinar espectrofotométricamente o por agregado de un agente de transferencia apropiado y se ha demostrado que es varios ordenes de magnitud más grande que la concentración de los macrorradicales en propagación en una polimerización radicalaria.

El grado de polimerización promedio en número ( $DP_n$ ) para polímeros “living” está dado simplemente por la relación de las concentraciones de monómero y extremos “living”:

$$DP_n = \frac{[M]}{[M^-]} \quad (4-14)$$

En las condiciones habituales en las que todo el catalizador se transforma rápidamente en el macroanión “living” en propagación, la ecuación anterior queda expresada de la siguiente manera:

$$DP_n = \frac{2[M]}{[C]} \quad (4-15)$$

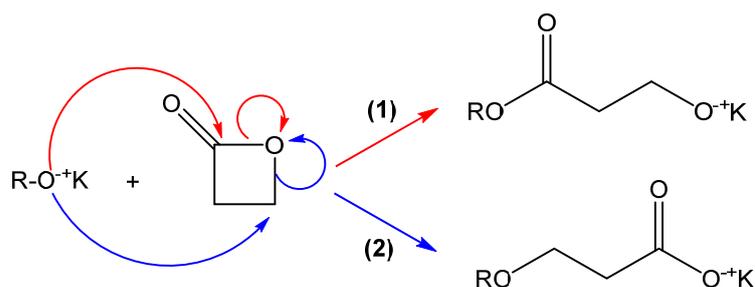
$$\text{o} \quad DP_n = \frac{[M]}{[C]} \quad (4-16)$$

Donde [C] es la concentración del catalizador (iniciador), y dependiendo del modo de iniciación, tendremos una u otra expresión. La primera se aplica a la polimerización iniciada por transferencia electrónica, dado que la molécula de polímero final se origina a partir de 2 moléculas de catalizador. La otra expresión corresponde al caso en que cada molécula de polímero se origina a partir de 1 molécula de catalizador (por ejemplo a partir de BuLi).

### Mecanismo de reacción sobre monómeros cíclicos: Polimerización aniónica por apertura de anillo

Los monómeros cíclicos que pueden polimerizar por un mecanismo aniónico de apertura de anillo son prácticamente los mismos que se mencionaron en la Tabla 4.1, con la excepción de anhídridos y carbonatos cíclicos que no polimerizan vía catiónica.

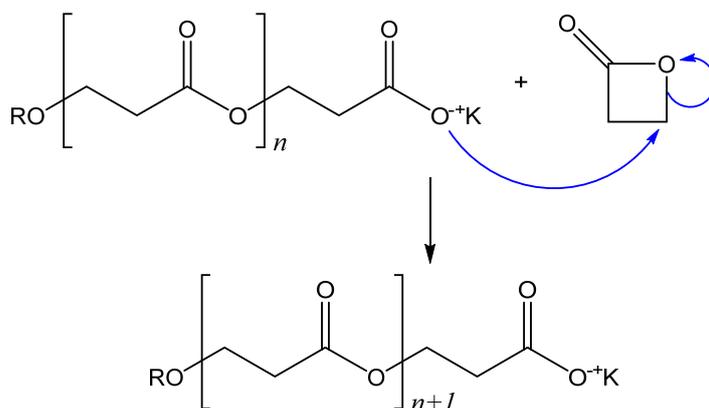
Como ejemplo de polimerización aniónica por apertura de anillo se presenta el mecanismo para la  $\beta$ -propiolactona. En este caso se han usado como iniciadores aniones alcoxilatos o carboxilatos. En general para el caso de anillos asimétricos, existen siempre dos posibilidades para la apertura del anillo, como se indica a continuación.



**Figura 4.22:** Mecanismo de iniciación aniónica de  $\beta$ -propiolactona empleando un alcoxido.

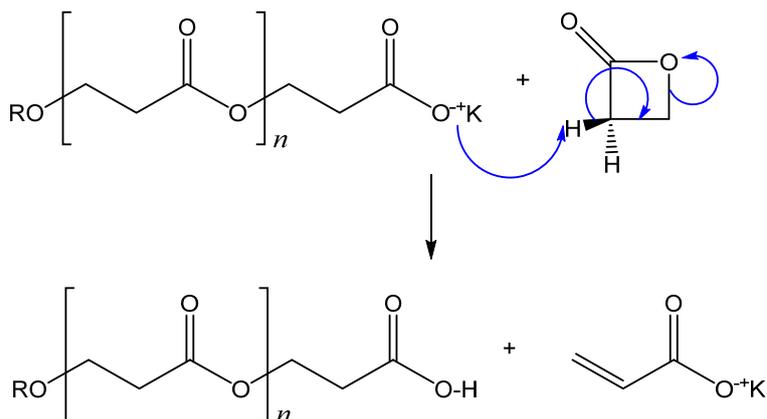
Teniendo en cuenta la estabilidad de los aniones formados, dado que el anión carboxilato es más estable, la ruta indicada en (2) es la preferida, incluso para el caso de las lactonas en las que el ataque nucleofílico tiene lugar en el átomo de carbono menos sustituido. Es decir que el primer mecanismo es desfavorable, por efectos estereoelectrónicos.

La etapa de propagación es simplemente la de extensión de la cadena en propagación por adición de monómero, como se indica a continuación.



**Figura 4.23:** Mecanismo de propagación de la polimerización por apertura de anillo de  $\beta$ -propiolactona.

Dado que la especie aniónica en propagación no solo es nucleofílica, sino también básica, las reacciones de transferencia por abstracción de un  $H^+$  del monómero pueden conducir al cese del crecimiento del macroanión que se propaga, aunque se ha observado que se pueden alcanzar masas molares de hasta 10.000 g/mol.



**Figura 4.24:** Mecanismo de la posible reacción de transferencia por abstracción de un  $H^+$  del monómero.

Este proceso también puede ocurrir por adición de una especie débilmente ácida, tal como alcoholes o agua al final de la reacción.

# Polimerización por coordinación

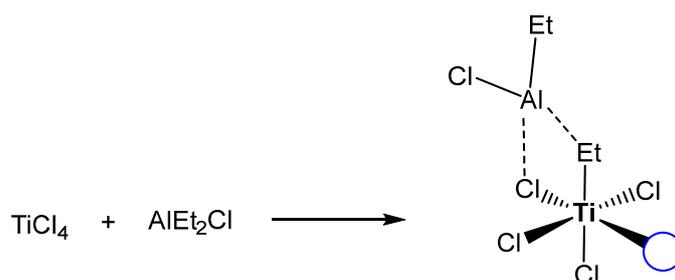
## Catalizadores Ziegler-Natta

La polimerización por coordinación fue ideada por dos científicos, Karl Ziegler y Giulio Natta, quienes ganaron el premio Nobel de Química en 1963. Sus investigaciones ampliaron significativamente las posibilidades en síntesis de polímeros, dado que en muchos casos monómeros como  $\alpha$ -alquenos, cicloalquenos, dienos y alquinos no podían ser polimerizados por otros mecanismos tales como la polimerización en cadena o etapas. Asimismo este tipo de polimerizaciones ha permitido la obtención de polímeros con alta estereoespecificidad.

Los catalizadores desarrollados para estas polimerizaciones pueden ser heterogéneos u homogéneos y se basan en una combinación de complejos metálicos de transición del grupo IV-VIII junto con alquil o hidruros metálicos de los grupos I-III (catalizadores mixtos organometálicos). Entre los más eficientes se destacan las combinaciones entre compuestos como  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$  o  $\text{VOCl}_3$  junto con  $\text{AlR}_3$ ,  $\text{AlR}_2\text{X}$  y  $\text{AlHR}_2$ , designados en forma general como catalizador y co-catalizador, respectivamente. La combinación entre ellos ocurre por formación de un complejo organometálico mediante una alquilación del elemento metálico de transición.

Las posibilidades de combinación entre ellos es bastante limitada dado que el sistema catalítico frecuentemente es específico para un dado sustrato. Por ejemplo, los dienos conjugados pueden ser polimerizados por catalizadores que contienen Co o Ni, pero no son eficientes para polimerizar etileno o  $\alpha$ -olefinas.

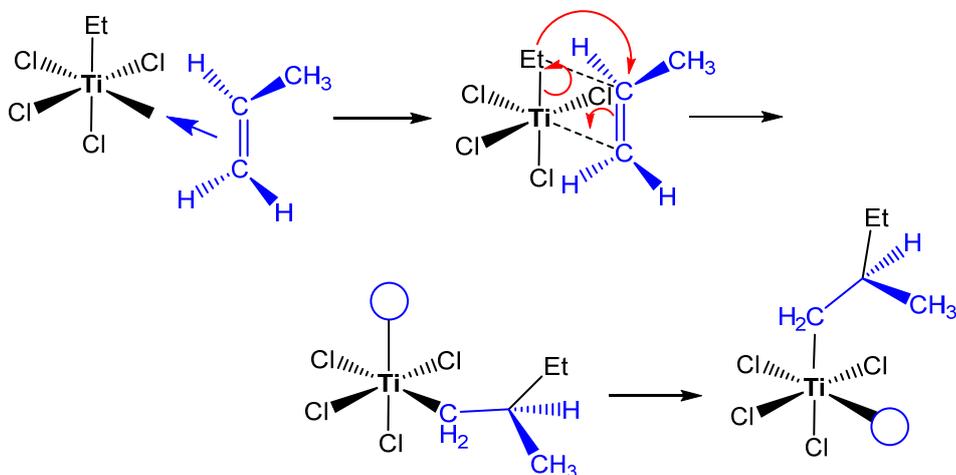
El mecanismo de polimerización se puede describir de manera similar al de una polimerización en cadena, considerando los pasos de iniciación, crecimiento y terminación. Lo primero que ocurre es la alquilación del elemento metálico de transición por el alquil aluminio, como se muestra a continuación:



**Figura 4.25:** Reacción de alquilación del metal de transición.

Durante esta reacción se reemplaza un átomo de Cl por un grupo alquílico (etilo en este ejemplo). En la superficie del catalizador algunos de los centros metálicos exhiben sitios vacantes (circulo en azul) lo que es un sitio vacante de coordinación. El átomo metálico constituye el centro catalítico activo.

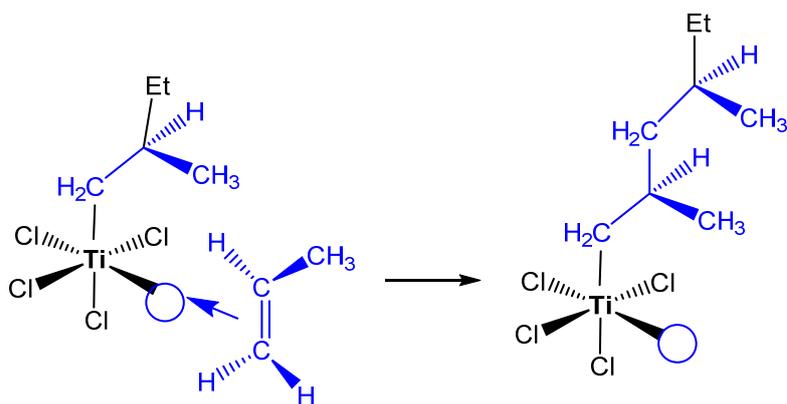
Cuando este complejo reacciona con un alqueno, este aporta sus pares electrónicos  $\pi$ , para coordinar e insertarse en la esfera de coordinación del Ti, a través del orbital d vacante del metal, formando un intermediario de 4 miembros.



**Figura 4.26:** Entrada del monómero a la esfera de coordinación del metal de transición.

Luego se forma un nuevo enlace Ti-C por desplazamiento de los pares electrónicos  $\pi$  y consiguiente ruptura del enlace Ti-Et. La migración de la cadena conduce a una adición *cis* al alqueno, dejando siempre al Ti con un orbital vacante que permitirá la entrada de un nuevo monómero. En el intermediario de 4 miembros se preserva la estereoquímica del alqueno.

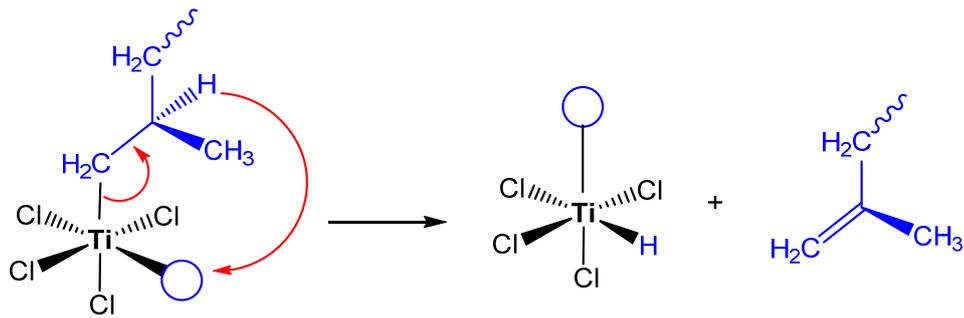
La cadena del polímero crece sobre la superficie del catalizador por sucesivas reacciones de inserción del monómero complejoado y el grupo R originalmente presente en el complejo catalizador-cocatalizador queda como extremo de la cadena.



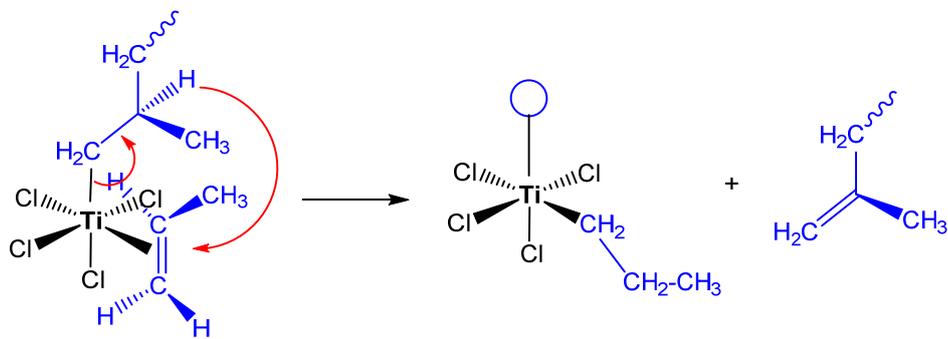
**Figura 4.27:** Crecimiento de la cadena por sucesivas inserciones del monómero a la esfera de coordinación del metal de transición.

La terminación de la cadena puede ocurrir por una reacción de transferencia de un hidruro desde el C en posición  $\beta$  al metal, hacia el centro vacante de coordinación (a) o a una molécula del monómero coordinada (b), como se indica en los siguientes esquemas.

(a)



(b)



**Figura 4.28:** Posibles reacciones de terminación de cadena por transferencia de hidruro.

Estos procesos se designan como *eliminación* o *transferencia de H-β*. El complejo de Ti que se forma sigue siendo activo y puede reiniciar una cadena del polímero por posterior adición del monómero.

Durante este tipo de polimerizaciones el peso molecular del polímero es controlado cinéticamente por la relación entre la velocidad de crecimiento de cadena y la de terminación, de la misma manera que en el caso de la polimerización radical o iónica.

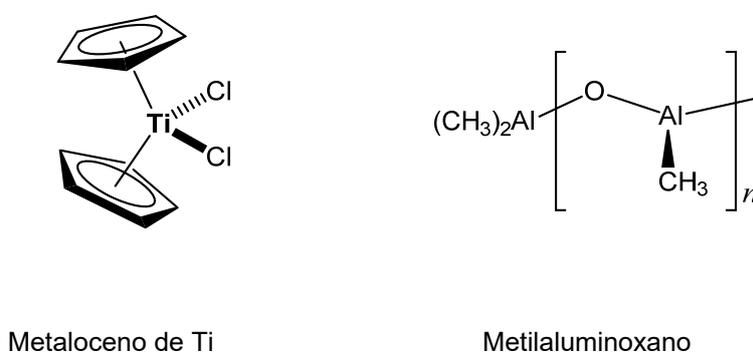
$$\text{Longitud de cadena cinética, } v = \frac{\text{velocidad de inserción alqueno}}{\text{velocidad de eliminación o transferencia H}\beta}$$

Un aumento en la temperatura de la reacción favorece especialmente la velocidad de eliminación o transferencia de H $\beta$  debido a las altas energías de activación de ambas reacciones. El peso molecular puede ser regulado por el agregado de H<sub>2</sub>, dado que este desplaza el enlace Ti-C, de esta manera el crecimiento de la cadena se detiene.

Cuando en lugar de Ti se utilizan catalizadores basados en vanadio, como por ejemplo: Cl<sub>4</sub>V / ClAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, es posible obtener polímeros sindiotácticos.

## Catalizadores homogéneos basados en metallocenos

Ziegler y Natta demostraron que los sistemas catalíticos basados en metallocenos de Ti, tal como el cloruro de bis(ciclopentadienil)titanium, en combinación con cocatalizadores de Al no eran efectivos para polimerizar etileno ni  $\alpha$ -olefinas, pero que la adición de agua aumentaba sustancialmente su actividad catalítica. Esto es debido a una reacción entre el agua y el alquilaluminio que da lugar a un complejo alquilaluminoxano, tal como el metilaluminoxano (MAO). Bajo condiciones de hidrólisis controlada el compuesto orgánico de aluminio forma estructuras oligoméricas del tipo de las indicadas a continuación, las cuales junto con un catalizador metalloceno exhiben alta actividad catalítica y estereoespecificidad [Sinn, 1980]:



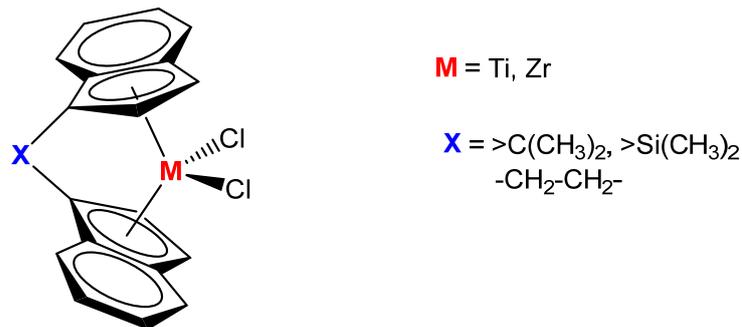
Metaloceno de Ti

Metilaluminoxano

**Figura 4.29:** Estructura química del bis(ciclopentadienil)titanium y del metilaluminoxano (MAO).

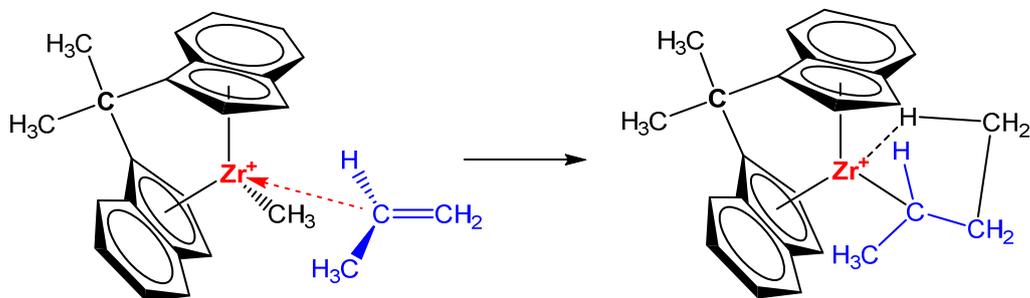
La diferencia más importante de este tipo de catalizadores homogéneos con los heterogéneos, se debe a que estos últimos tienen diferentes tipos de sitios activos lo que da lugar a polímeros polidispersos en masa molar y composición de comonomeros en el caso de los copolímeros. Los catalizadores homogéneos, a pesar de ser mucho más caros, tienen un solo tipo de sitio activo, se designan como catalizadores de sitio único lo que permite obtener polímeros de altos pesos moleculares y baja polidispersidad.

Los catalizadores basados en metallocenos de titanio y zirconio son los más utilizados y exhiben estructuras donde los sistemas aromáticos involucrados están unidos mediante algún tipo de puente, que restringe el movimiento entre ambos sistemas, como se muestra en los siguientes ejemplos.



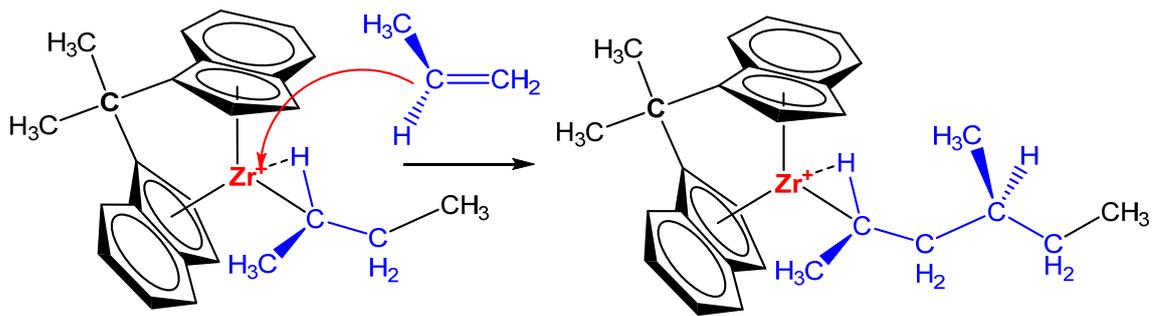
**Figura 4.30:** Estructura genérica de catalizadores basados en metallocenos de titanio y zirconio.

El puente no solo genera una conformación “estereorígida” para el complejo, sino que determina la distancia entre el metal de transición y el ligando ciclopentadienilo. A su vez el ángulo de plegamiento entre los dos sistemas aromáticos condensados influye en la actividad catalítica y en la estereoespecificidad. Durante la polimerización, los ligandos Cl son lábiles y pueden ser reemplazados por los grupos -CH<sub>3</sub> provenientes del MAO, los cuales a su vez cederán su sitio de coordinación al monómero que va a reaccionar. El monómero, tal como propileno, entra con una orientación específica con el sustituyente metilo lo más alejado posible de los ligandos indenilo, lo que permite la obtención del PP isotáctico.



**Figura 4.31:** Mecanismo de entrada del monómero con orientación estereoespecífica en la coordinación del metal de transición.

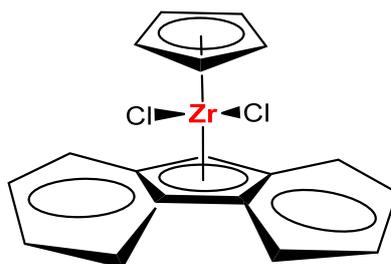
Otro monómero propileno puede aparecer y reaccionar del mismo modo que lo hizo el primero.



**Figura 4.32:** Mecanismo de propagación de la cadena del polímero empleando catalizador de zirconio.

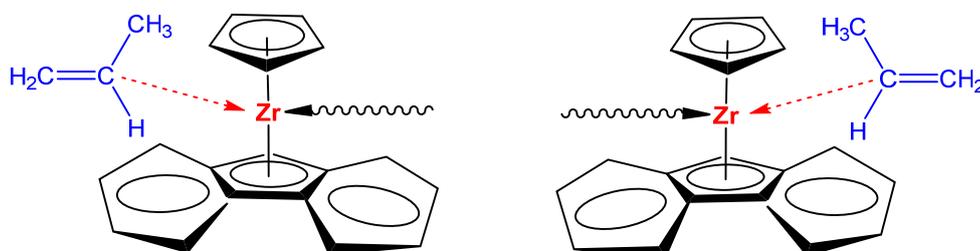
Estas etapas se repiten de modo que el producto final es una cadena de polímero con todos los sustituyentes metilo orientados hacia el mismo lado, es decir que se obtiene un polímero isotáctico.

Existen también otros catalizadores que permiten obtener polipropileno *sindiotáctico*, tal como el que se muestra a continuación:



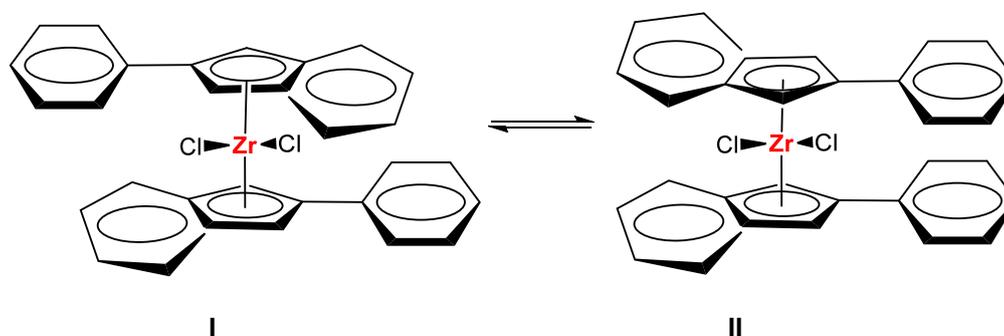
**Figura 4.33:** Estructura simplificada de un catalizador de Zr para la obtención de polipropileno *sindiotáctico* (se ha eliminado el puente isopropilo que mantiene unidos los anillos de ciclopentadienilo y fluorenilo).

En este caso, el monómero entra alternativamente de un lado y otro pero siempre con el grupo metilo hacia arriba, de manera de minimizar las interacciones estéricas y de esta forma, los grupos metilo terminan en lados alternados de la cadena polimérica.



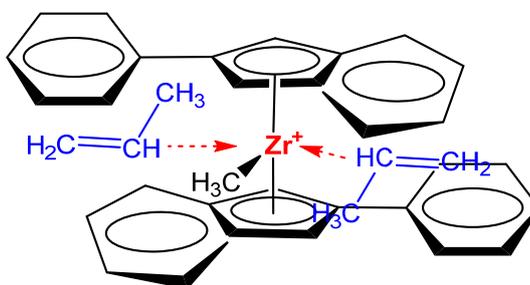
**Figura 4.34:** Representación esquemática de la entrada, alternativamente, del monómero para el crecimiento de la cadena.

Se han desarrollado también catalizadores metallocenos que no poseen puente entre los ligandos aromáticos y así el complejo no exhibe estereoselectividad, debido a que dichos ligandos pueden rotar de posición, como es el caso del dicloruro de bis(2-fenilindenil) zirconio que se muestra a continuación:



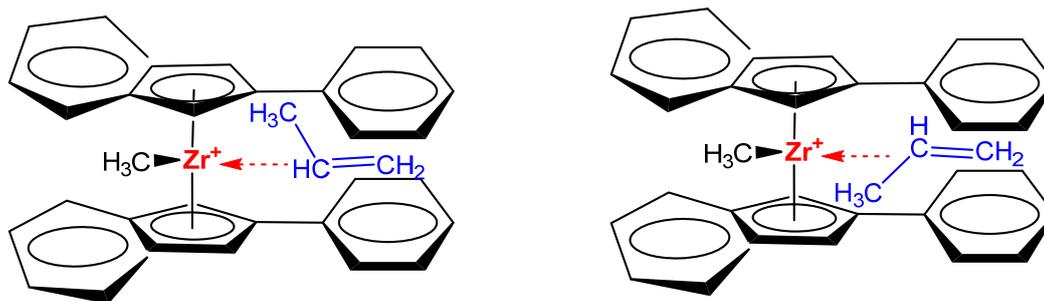
**Figura 4.35:** Posibles conformaciones del dicloruro de bis(2-fenilindenil)zirconio.

El complejo puede presentar la disposición I o la II, alternativamente. En la forma I, el propileno solo puede acercarse de un lado o del otro pero siempre con su grupo metilo orientado de forma tal de minimizar las interacciones estéricas, dando lugar a un bloque de polipropileno isotáctico, como se ejemplifica a continuación:



**Figura 4.36:** Entrada del monómero a la coordinación del metal de transición cuando se encuentra en la disposición I.

Por otro lado, cuando los ligandos giran y adoptan la forma II, el monómero propileno puede aproximarse con cualquier orientación, dando lugar a un bloque de polipropileno atáctico.



**Figura 4.37:** Entrada del monómero a la coordinación del metal de transición cuando se encuentra en la disposición II.

El polímero que se obtiene en estas condiciones está constituido por bloques isotácticos, que forman microdominios cristalinos, pero están unidos covalentemente a bloques atácticos que presentan características elastoméricas y por eso este material se llama *elastómero termoplástico*.

## Referencias

- Kennedy, J. P. and E. Marechal, (1982). *Carbocationic Polymerization*, Wiley-Interscience, New York.
- Sinn, H., Kaminsky, W. (1980) *Ziegler-Natta-catalysis*. Adv Organomet Chem 18:99–149
- Szwarc M (1956). "Living" polymers. Nature 178:1168.

# CAPÍTULO 5

## Polímeros de fuentes renovables y biodegradables

*Tamara Oberti*

### Monómeros de origen natural y su empleo en la síntesis de polímeros

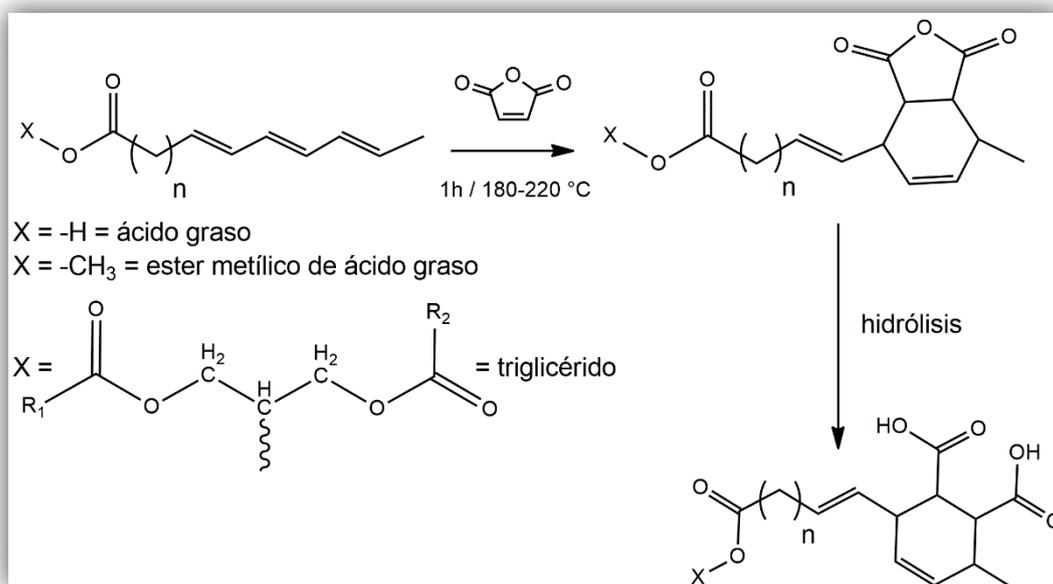
Una de las tendencias actuales en el campo de los polímeros es la obtención de materiales a partir de productos naturales o fuentes renovables, ya sea por modificación química, a partir de mezclas compatibles o por la obtención de nuevos polímeros empleando bloques de construcción de bajo peso molecular derivados de fuentes naturales. La principal justificación de estas estrategias es el carácter omnipresente y renovable de la mayoría de los productos naturales, cuya producción está garantizada por la energía solar. El principal objetivo es la obtención de materiales con similares propiedades a las de los productos obtenidos a partir de derivados del petróleo y la factibilidad de lograr productos biodegradables.

Los monómeros de origen natural más utilizados por su facilidad de polimerizar o por su capacidad de combinación con monómeros sintéticos y por las grandes prestaciones que ofrecen los polímeros logrados a partir de ellos son los triglicéridos (ésteres del glicerol), ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, sus derivados y los terpenos. En la naturaleza se hallan presentes muchos compuestos que potencialmente pueden utilizarse como materia prima para la obtención de productos poliméricos. Estas sustancias rara vez se encuentran en forma pura, sino como una mezcla de productos, como es el caso de los triglicéridos. Estos pueden ser grasas o aceites, lo cual depende del punto de fusión (p.f.) del material, que a su vez está relacionado con el número de insaturaciones presentes en el ácido graso del cual provienen (a mayor número de dobles enlaces, menor p.f.). Los triglicéridos se encuentran en animales y vegetales por lo que para su extracción se utiliza en el primer caso sebos y huesos mientras que, en el segundo caso se utilizan plantas, semillas, frutos, etc. Los aceites vegetales son los más utilizados como fuentes de monómeros para luego obtener biopolímeros, tal es el caso de aceitunas y semillas oleaginosas como girasol, palma, soja, entre otras. Dado que la composición del triglicérido depende significativamente de su fuente natural, el correspondiente biopolímero obtenido también presentará propiedades particulares según el origen del monómero. Con el fin de obtener polímeros a partir de los triglicéridos, ácidos grasos o sus ésteres se siguen básicamente dos estrategias, la primera de ellas es aprovechar los grupos funcionales en dichas moléculas

(dobles enlaces, alcoholes o esteres) y realizar la polimerización directamente o bien generar una modificación química a partir de tales grupos y luego obtener el biopolímero [Conti Silva J.A., 2021]. Debido a la baja reactividad de los mencionados grupos funcionales, la segunda estrategia es la más utilizada.

El proceso de polimerización directa de estas sustancias es conocido desde hace mucho tiempo y se denominó “secado” porque ocurre por la acción del O<sub>2</sub> del aire dando lugar a una película entrecruzada. Estas reacciones surgen de la reactividad de las uniones C-H situadas próximas a una insaturación. El mecanismo de la óxido-polimerización es, esencialmente el mismo al de la oxidación de los elastómeros que contienen un gran número de insaturaciones, tales como el poliisopreno y el polibutadieno (se forman los radicales libres por abstracción de un átomo de H). Estas sustancias se utilizan como vehículo de tintas para impresión y en tratamientos de pinturas y superficies.

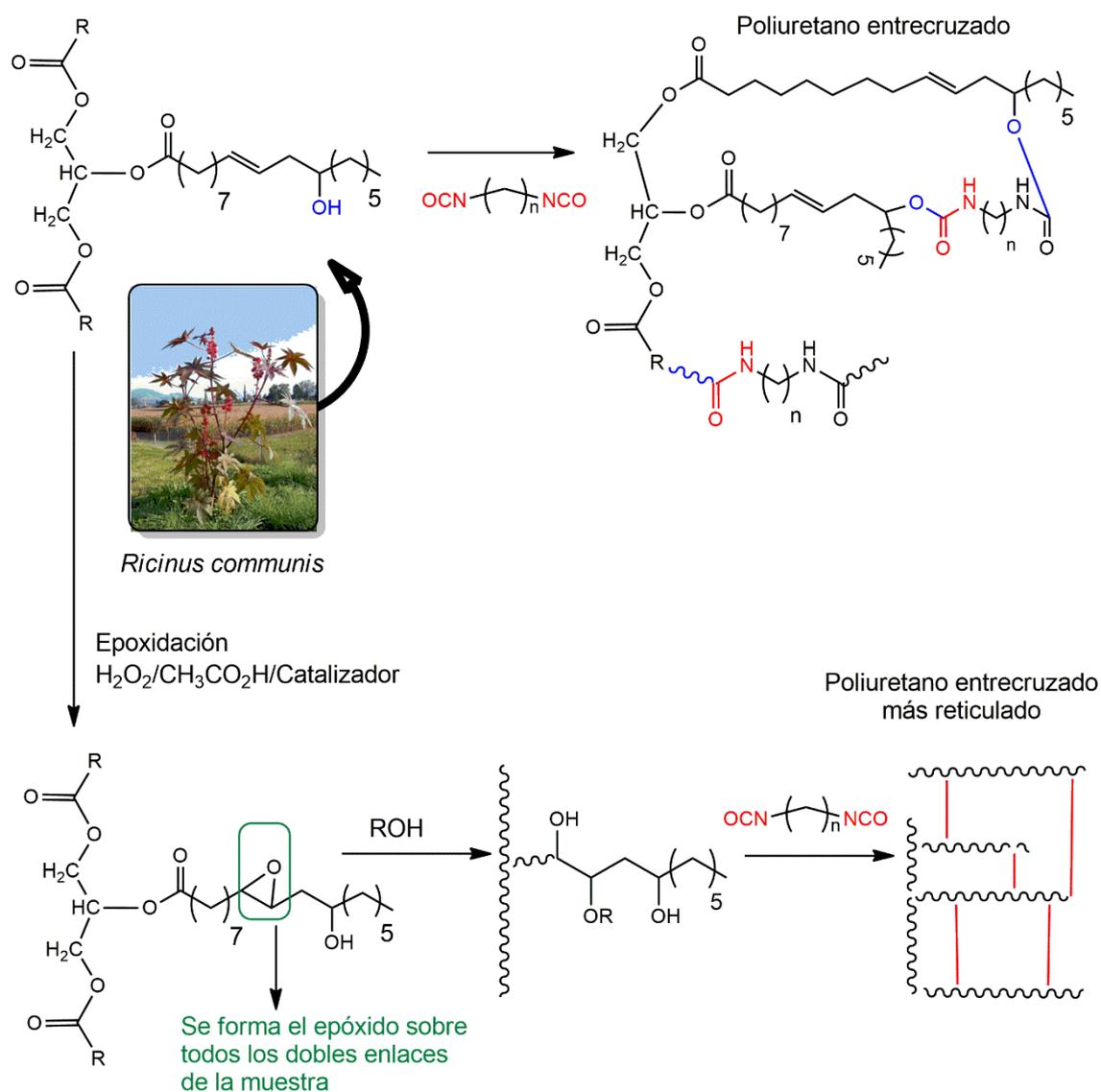
En cuanto a las modificaciones químicas, que pueden llevarse adelante tanto con los triglicéridos como con los ácidos grasos o sus esteres, se encuentran las reacciones de Diles-Alder sobre los dobles enlaces con anhídrido maléico. Dichas modificaciones se realizan para aumentar la velocidad de secado e introducir miscibilidad con el agua después de la hidrólisis de la función anhídrido, como se muestra esquemáticamente en la Figura 5.1. También se utilizan otros dienófilos, tales como bismaleimida, con el fin de obtener redes entrecruzadas térmicamente reversibles.



**Figura 5.1:** Reacción de Diels Alder y posterior hidrólisis sobre dobles enlaces.

A partir de los monómeros obtenidos por derivatización de lípidos pueden sintetizarse poliésteres lineales, poliuretanos, poliamidas, etc. Un ejemplo lo constituyen los derivados de aceite de ricino (mal llamado aceite de castor) que se obtienen a partir del prensado de semillas

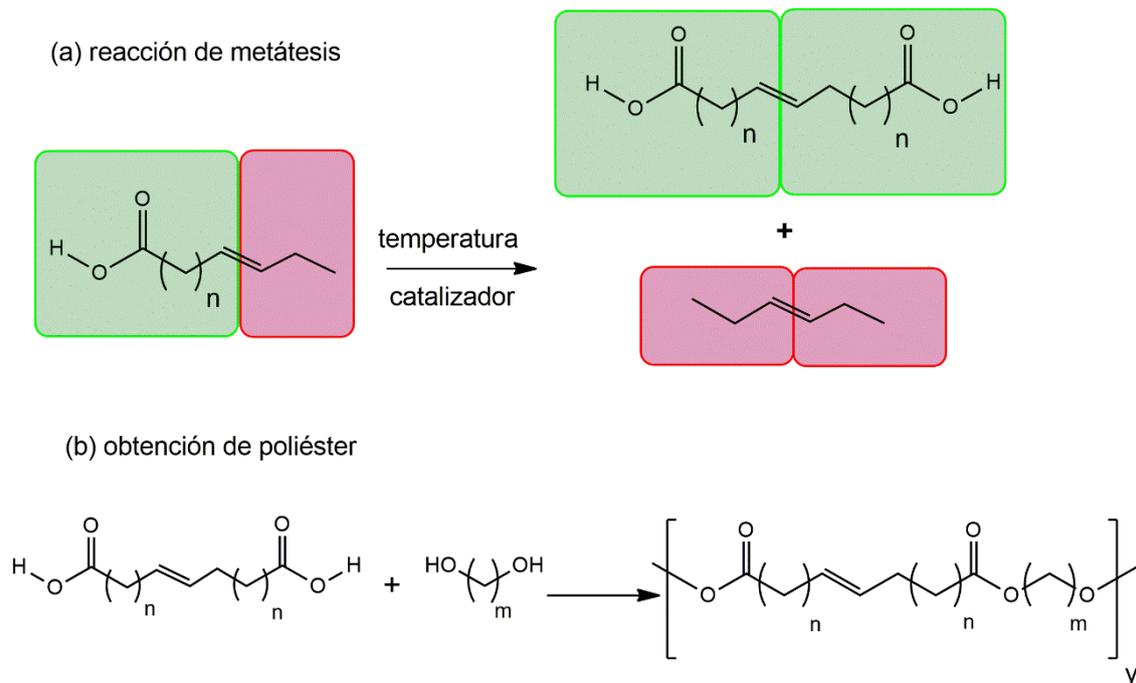
de Ricino. Aproximadamente el 75% de los triglicéridos presentes en dicho aceite provienen del ácido ricinoleico el cual contiene grupos funcionales OH (Figura 5.2). Debido a la funcionalidad propia del aceite se los emplea como fuente de alcoholes en la síntesis de poliuretanos entrecruzados, aptos para su uso en recubrimientos. Debido a la alta hidrofobicidad de los materiales anteriormente obtenidos, se realiza la epoxidación de los dobles enlaces con el fin de incorporar grupos -OH a la estructura y así obtener poliuretanos con diferentes propiedades.



**Figura 5.2:** Obtención de poliuretanos con distinto grado de reticulación a partir de aceite de ricino sin derivatizar o derivatizado.

No solo la epoxidación puede ser utilizada para incorporar grupos hoxidrilos sino que pueden utilizarse todas las reacciones conocidas de la química orgánica para dicho fin, tales como: transesterificación con polioles, acoplamiento con tioles, ozonólisis reductiva, entre otras.

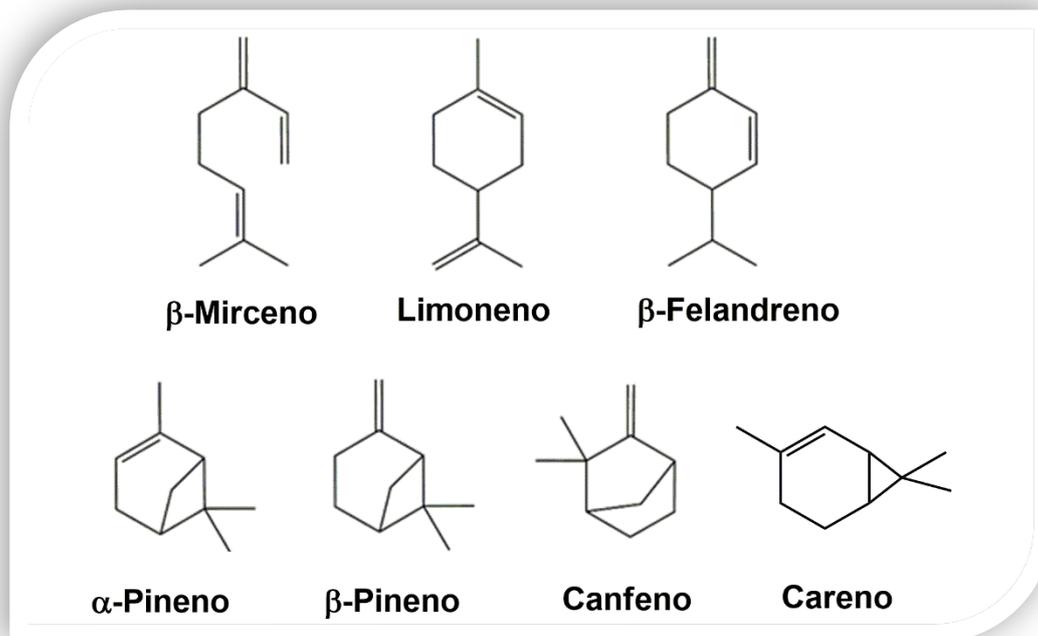
Como se mencionó anteriormente, los monómeros naturales se emplean para sintetizar, entre otros, poliésteres. La Figura 5.3 muestra la obtención de este tipo de polímeros previa reacción de metátesis.



**Figura 5.3:** Esquema de reacción general de derivatización de un ácido graso por (a) metátesis, para obtener (b) un poliéster lineal.

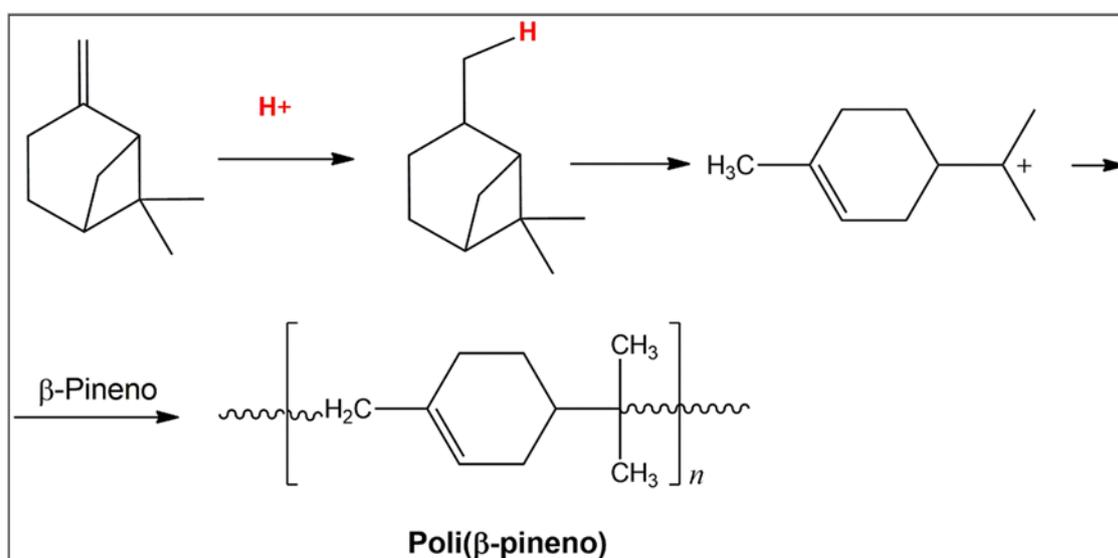
La metátesis en una olefina puede considerarse una reacción en la cual todos los dobles enlaces presentes se cortan y se reordenan de forma estadística. Así los nuevos monómeros bifuncionales pueden reaccionar con dioles y generar poliésteres, con diaminas para dar lugar a poliamidas lineales, también se pueden lograr poliolefinas en el caso de metátesis con otros compuestos conteniendo dobles enlaces y poliéteres para lo cual primero se efectúa la epoxidación del doble enlace terminal y luego se realiza la polimerización por apertura de anillo del grupo epóxido mediante catalizador metilaluminoxano (MAO)/acetilacetato.

Otros de los productos naturales estudiados en los últimos años como bloques de construcción o monómeros para la obtención de polímero son los **terpenos**, ampliamente distribuidos en la naturaleza, entre los cuales los monoterpenos con estructura lineales o cíclicas han sido los más estudiados [Belgacem M. N., 2008]. La principal fuente natural de terpenos es la turpentina, fracción volátil aislada de la resina del pino. Su composición química varía dependiendo de la especie de la cual se aísle, localización geográfica y método de extracción. Los principales terpenos que la constituyen son monoterpenos con estructuras acíclicas y cíclicas, entre los cuales los componentes mayoritarios con  $\alpha$ - y  $\beta$ -pineno. Algunas de estas estructuras se presentan en la Figura.5.4



**Figura 5.4:** Principales monoterpenos componentes de la turpentina.

Debido a su estructura química el β-pineno pueden polimerizar fácilmente mediante polimerización catiónica, empleando principalmente iniciadores ácidos de Lewis, tal como el  $\text{AlCl}_3$ . El mecanismo de este tipo de reacción se presentó en el capítulo 4 y aquí se representa la reacción en forma sintética (Figura 5.5)



**Figura 5.5:** Polimerización catiónica de β-pineno.

De manera similar otros terpenos han sido investigados como monómeros para la obtención de posibles polímeros derivados de fuentes renovables.

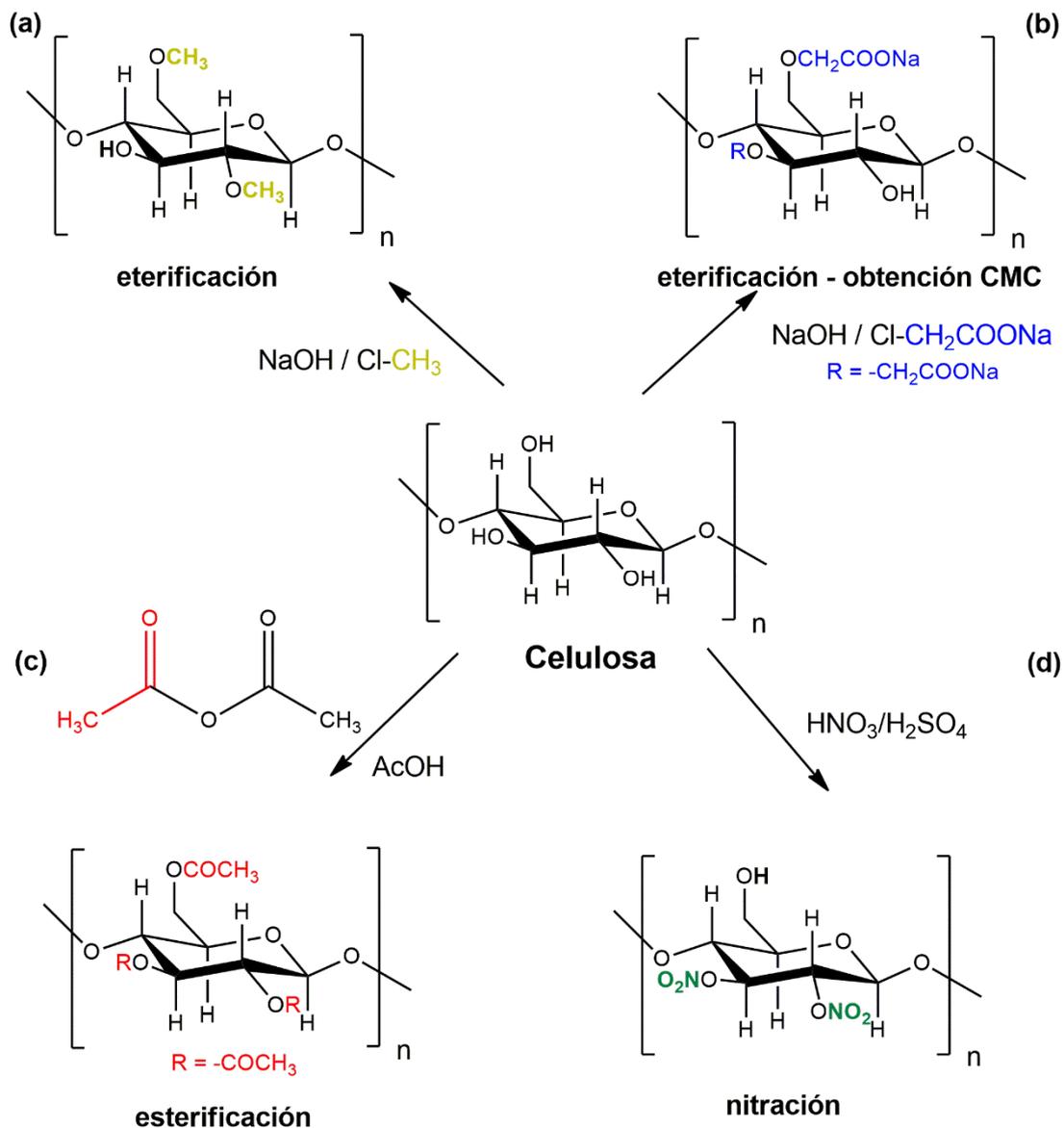
Los tipos de reacciones que mencionamos solo intentan ejemplificar los casos más estudiados y para nada pretende ser completa. Intentamos mostrar las tendencias actuales y su interés desde el punto de vista científico y tecnológico, así como las nuevas posibilidades para la obtención de materiales alternativos a los de uso masivo como son los derivados del petróleo. A continuación, se nombran los polímeros naturales más abundantes en la naturaleza, sus características y algunos de sus usos más comunes de manera somera.

## **Polímeros naturales de origen vegetal:**

### **Polisacáridos**

Los polisacáridos son polímeros compuestos por hidratos de carbono que están presentes en plantas, animales y microorganismos, donde cumplen funciones estructurales o de almacenamiento de energía. En el presente apartado mencionaremos algunos de los polisacáridos más comunes, se describirán sus características estructurales, las propiedades principales y las modificaciones químicas más usuales.

La **celulosa** (*cellulose* en inglés) es el polisacárido más abundante en la naturaleza ya que forma parte de la pared celular vegetal, compone el 50% de la madera y es el constituyente principal del algodón. Estructuralmente está formado por unidades de glucosa mediante enlaces  $\beta$ -1,4-O-glucosídico [Seymour-Carraher, 2008]. Tanto la estructura del polisacárido como sus principales reacciones de derivatización se muestran en la Figura 5.6.



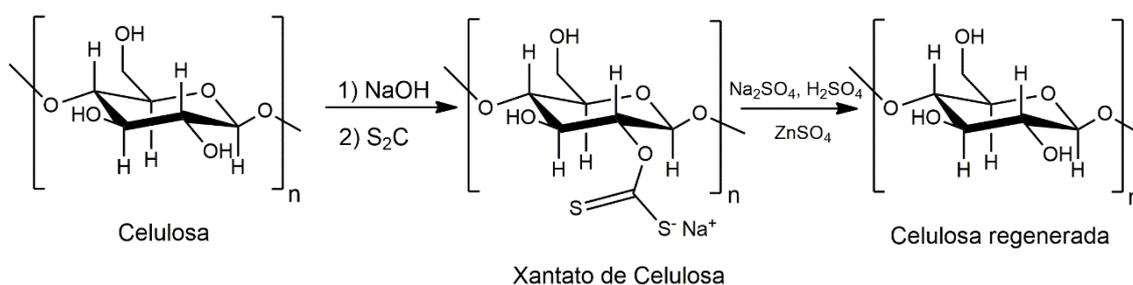
**Figura 5.6:** Estructura de la celulosa y sus derivados: a: metilcelulosa; b: carboximetilcelulosa; c: triacetato de celulosa y d: nitrato de celulosa.

La celulosa es muy utilizada en la industria del papel, textil, alimenticia, entre otras, además también se emplea como biomaterial, por ejemplo, en el diseño de órganos artificiales como componente principal en funciones de filtrado. La celulosa se caracteriza por sus buenas propiedades mecánicas debido a su alto grado de cristalinidad, buena estabilidad térmica y lenta biodegradabilidad. Por otro lado, exhibe algunos inconvenientes como baja solubilidad en la mayoría de los solventes, pobre termoplaticidad y poca resistencia a la abrasión.

Para subsanar algunos de los inconvenientes mencionados, por ejemplo, su baja solubilidad en agua debida a los puentes de hidrógeno intramoleculares, se obtienen materiales como ésteres y éteres de celulosa los cuales presentan mayor solubilidad en agua. De esta manera se

obtiene la **metilcelulosa** (Figura 5.6 a); dado que los grupos alcoxi reducen las interacciones por puente de H, los productos de reacción son solubles en agua y la misma disminuye a medida que decrece el grado de sustitución (GS). La metilcelulosa se utiliza ampliamente como mejorador de viscosidad y como espesante. Otro de los derivados muy utilizado, es la **carboximetilcelulosa** (CMC), que se obtiene por tratamiento de la celulosa con NaOH concentrado y en caliente (Figura 5.6 b); de esta manera se rompen los puentes de hidrógeno intramoleculares y luego el cloruro de alquilo puede acceder a los grupos -OH (de las posiciones 2, 3 ó 6) y así generar la reacción de derivatización. La CMC con grado de sustitución entre 0,5 y 0,8 es utilizada en detergentes y en apresto textil, en cambio aquella con mayor GS es empleada como espesantes y en composiciones de “lodos de perforación” en pozos petrolíferos. Entre los ésteres, el **triacetato de celulosa**, se obtiene por tratamiento del polisacárido con ácido acético en anhídrido acético (Figura 5.6.c), el producto es soluble en cloroformo y en otros solventes medianamente polares como, por ejemplo, acetona. Se utiliza como fibra para usos especiales tales como, películas fotográficas, cinematográficas, de RX, etc. Otro de los derivados, tal vez el más antiguo, es el **nitrato de celulosa** (llamado incorrectamente nitrocelulosa). Se obtienen productos con distinto grado de sustitución según sea la concentración de ácido nítrico utilizada. La versión comercial posee un GS de 2 (grupos nitrato por cada unidad de glucosa). A pesar de su inflamabilidad se sigue utilizando, principalmente como recubrimiento.

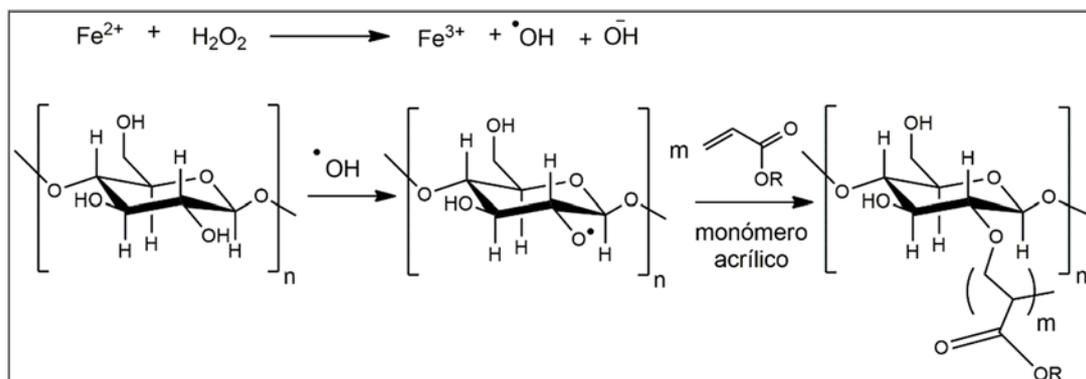
También se logra la derivatización de la celulosa con hidróxido de sodio para generar la respectiva sal y si se utiliza posteriormente  $S_2C$  se obtiene el correspondiente **xantato de celulosa** (también denominado viscosa), muy utilizado en la industria textil por su factibilidad para formar fibras. Luego, la celulosa es regenerada por tratamiento de las fibras anteriores con  $Na_2SO_4$ ,  $H_2SO_4$ , y  $ZnSO_4$  (Figura 5.7) que posteriormente es sometida a un proceso de extrusión para producir celofán (mediante ranura) o rayón (mediante orificio).



**Figura 5.7:** Derivatización de celulosa para lograr fibras.

Con el fin de obtener nuevos materiales con aplicaciones en áreas dominadas por los polímeros sintéticos, pero con grandes diferencias en los costos, se observa que en la actualidad las principales tendencias son hacia la obtención de injertos sobre este y otros polisacáridos [Kumar M.,2021]. La modificación más estudiada se basa en la adición radical de monómeros vinílicos. Los mayores intentos son hacia la optimización del copolímero minimizando la

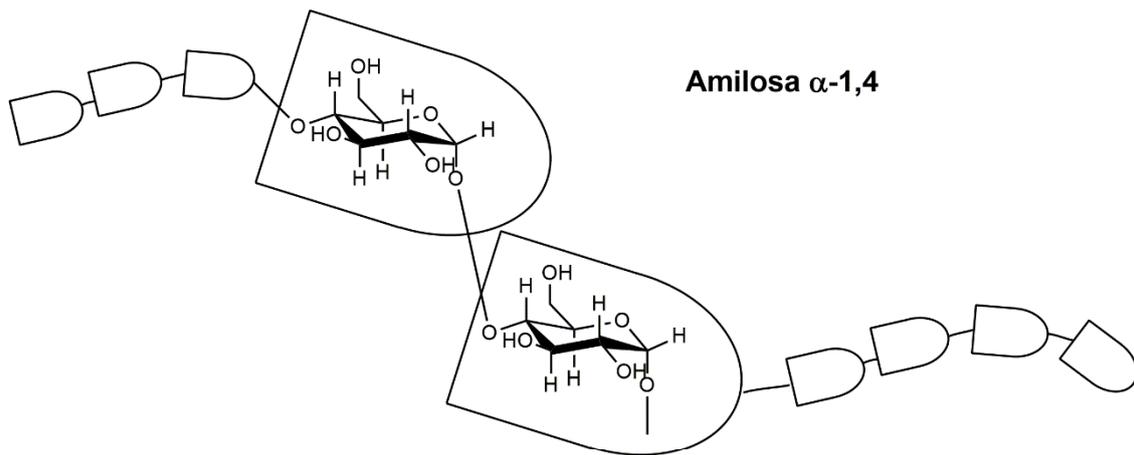
homopolimerización vinílica (reacción paralela) y la búsqueda de rutas simples y económicas. Se han utilizado una gran variedad de métodos químicos y físicos de activación del sustrato para producir un buen rendimiento de sitios radicales, usualmente en medio acuoso. Por ejemplo, mediante persulfato o sistemas redox ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ ):



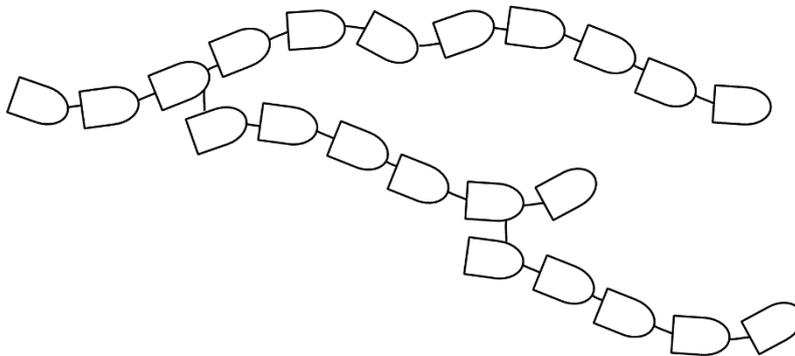
**Figura 5.8:** Obtención de injertos vinílicos a partir de celulosa.

También se ha investigado la activación fotoquímica mediante el uso de sensibilizadores comunes (benzofenonas) que actúan por abstracción de H de los OH de la celulosa, dando lugar al radical cetilo que inicia el injerto del monómero agregado. Otros copolímeros de injerto se han obtenido mediante otros tipos de mecanismos, por ejemplo, por iniciación aniónica, catiónica o por reacciones de policondensación. Las propiedades de estos productos, tales como su comportamiento mecánico, resistencia térmica, estabilidad dimensional, afinidad al agua, solubilidad en solventes orgánicos, resistencia a la luz, al fuego y productos químicos agresivos, capacidad de intercambio iónico, fijación de colorantes han sido extensamente probadas teniendo en cuenta sus potenciales aplicaciones como fibras en industrias textiles, del papel y cartón. El área más promisoria del desarrollo de los derivados de celulosa por injerto está vinculada a la extremadamente alta absorbanza de agua y actividad como “polielectrolito” (un polímero cuyas unidades repetitivas transportan una carga). La capacidad de superabsorbencia se ha transformado en una de las propiedades más buscadas a partir de los requerimientos para usos sanitarios, de acondicionamientos de suelos, aplicaciones médicas y secado de líquidos orgánicos. Así, algunos copolímeros de injerto que transportan aniones poliacrilato exhiben muy buen comportamiento y pueden reemplazar a los poliacrilatos entrecruzados sintéticos, que no son biodegradables.

El **almidón** (*starch* en inglés) es un polisacárido compuesto por otros dos: amilosa y amilopectina. El monosacárido que los compone es la glucosa, en el caso de la amilosa son uniones 1,4 que generan un polisacárido lineal mediante enlaces  $\alpha$ , en cambio en la amilopectina dicho monosacárido también puede unirse mediante enlaces glicosídicos  $\alpha$ -1,6, lo cual da origen a ramificaciones como se muestra en la siguiente figura:



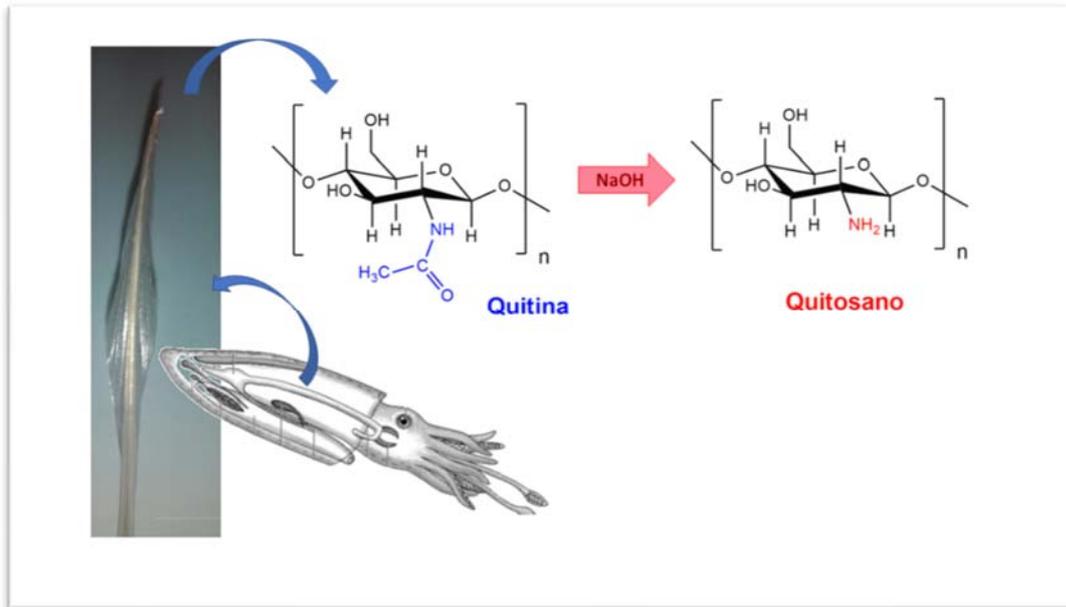
**Amilopectina unidades  $\alpha$ -1,4 con ramificaciones  $\alpha$ -1,6**



**Figura 5.9:** Estructura del almidón (amilosa y amilopectina).

El almidón es un material muy estudiado y el tipo de reacciones llevadas a cabo sobre él a fin de realizar su derivatización, son similares a las de la celulosa. Así, se ha sintetizado carboximetilalmidón, xantatos y copolímeros tipo injerto, por ejemplo, con estructuras polielectrolíticas para materiales superabsorbentes. Es un polímero natural que junto a otros polímeros como el polietileno o el ácido poliláctico se emplea como biopolímero en la fabricación por ejemplo de bolsas de supermercado.

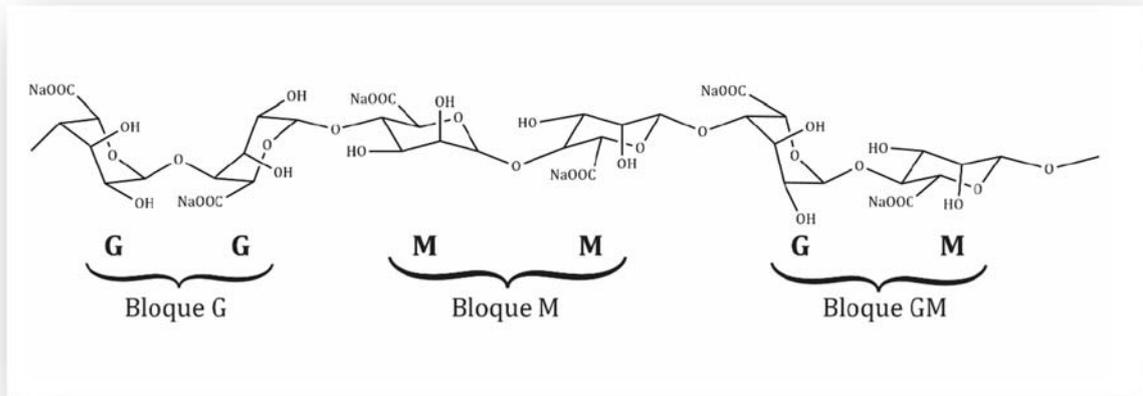
La **quitina** (*chitin* en inglés) si bien es el biopolímero más abundante entre los invertebrados (caparazón de crustáceos y pluma del calamar), al ser un polisacárido y estar también presente en hongos se lo describe en la presente sección del capítulo. Al igual que la celulosa, es un polímero lineal con unidades  $\beta$ -1,4 glicosídicas y en la posición 2 presenta un grupo N-acetilo (Figura 5.10 azul). Dado que la quitina es insoluble en la mayoría de los solventes, puede ser parcialmente de-acetilada por tratamiento con hidróxido de sodio para dar **quitosano** (*chitosan*, en inglés) (Figura 5.10 rojo). Este polímero encuentra varias aplicaciones como cicatrizante de heridas y purificación de aguas ya que debido a la presencia de grupos -OH y -NH<sub>2</sub> puede formar complejos con metales pesados.



**Figura 5.10:** Estructura de Quitina (azul) y Quitosano (rojo).

Los principales derivados se basan en terpolímeros de unidades acetiladas, de-acetiladas y sustituidas sobre los grupos amino (las típicas de este grupo funcional, N-acil o N-carboxialquilgrupos) o sustitución sobre los O (O- carboxialquilgrupos).

El **alginato** (*alginate* en inglés) es un polisacárido natural aniónico y no ramificado obtenido de algas pardas o bacterias, ampliamente investigado para su uso en una gran cantidad de aplicaciones biomédicas debido a su biocompatibilidad, baja toxicidad, relativo bajo costo y capacidad de gelación cuando se lo entrecruza con cationes divalentes. La estructura química del alginato consiste en bloques de copolímeros lineales de los monómeros  $\beta$ -D-ácido manurónico (M) y  $\alpha$ -L-ácido gulurónico (G) unidos mediante enlaces (1,4). Los bloques están compuestos por residuos consecutivos G (GGGG), residuos consecutivos M (MMMM) y residuos alternados M y G (MGMG) (Figura 5.11). Los alginatos extraídos de diferentes fuentes varían en su contenido de M y G, así como en el tamaño de cada bloque y peso molecular. La composición (relación M/G), secuencia, largo de los bloques G y el peso molecular son factores cruciales que afectan las propiedades del alginato y su hidrogel resultante.



**Figura 5.11:** Estructura de alginato.

El alginato solo se hincha en agua formando dispersiones viscosas, a pH bajos se forma un gel ya que los grupos ácidos se encontrarán protonados generando interacciones intramoleculares, en cambio el alginato de sodio o potasio son solubles en agua a pH mayores a 4. Con iones divalentes, como  $\text{Ca}^{+2}$  forma geles entrecruzados iónicamente, no solubles. Las propiedades anteriores hacen que este polímero sea muy utilizado en la industria alimenticia como espesante, aglutinante, gelificante, formador de películas delgadas, entre otras.

## Lignina

La **lignina** (*lignin* en inglés), luego de los polisacáridos, es el biopolímero más producido en la naturaleza ya que es un componente muy abundante en las plantas. Su estructura es algo compleja debido a que es el único polímero natural aromático y se encuentra entrecruzado entre

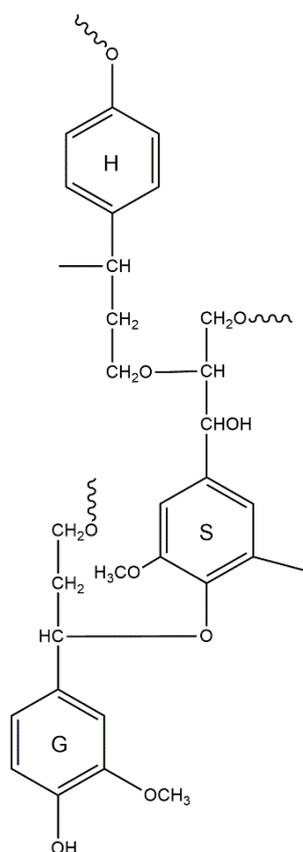


Figura 5.12: Estructura de lignina

unidades primarias de guayacilo (unidades tipo G la cual contiene un único grupo metoxilo en el anillo fenilpropano), siringilo (unidades de tipo S, esta unidad contiene dos grupos metoxilo por núcleo fenilpropano) y p-cumarilo (unidades de tipo H), dichas tres unidades de fenilpropano están unidas por enlaces éter y enlaces C-C para formar la estructura tridimensional de lignina (Figura 5.12). Debido a su carácter aromático y a los puentes de hidrógeno intramoleculares, no es soluble en agua, aunque en soluciones básicas fuertes dichas interacciones pueden interrumpirse para lograr la solubilización del biopolímero con la posible degradación parcial del material [Wang B., 2020]. Es un polímero termoplástico que no posee un punto de fusión exacto y su valor de T<sub>g</sub> puede estar entre los 130-190 °C según la especie vegetal de la cual se aisle. Debido a la cantidad de grupos funcionales presentes en su estructura (metoxi, fenoles, carbonilos) pueden realizarse varias modificaciones químicas que amplían las posibilidades de aplicación del material. En la actualidad, se la emplea como componente de dispersantes, pegamentos, plastificantes y aditivos utilizados en el área de la construcción.

## Gomas naturales

Se denomina **goma o caucho natural** al **poliisopreno** obtenido del latex sintetizado por diversas plantas. La más conocida es el *hevea brasiliensis*, originaria de Brasil pero que actualmente también se cultiva en otros países. Para recolectar el latex y a partir de allí obtener la goma natural, se realizan incisiones en la corteza del árbol y se deja drenar el líquido. La estructura del polímero se encuentra en la figura 1.3 del capítulo 1 y consiste en unidades de isopreno dispuestas en configuración **cis**. Por el contrario, la **gutapercha** también es un polímero natural obtenido a partir de árboles del género *Palaquium* o *Dichopsis*, pero con configuración **trans**, lo que le confiere propiedades totalmente distintas. Si bien tanto el caucho natural como la gutapercha son hidrofóbicos debido a que están constituidos principalmente por enlaces C-C, el primero, al tener configuración **cis** no presenta numerosas interacciones intercatenarias por lo que es amorfo, flexible y elastomérico. Por el contrario, la gutapercha, al poseer configuración

trans, sus cadenas pueden acomodarse de manera regular e interactuar muy efectivamente entre ellas mediante fuerza de Van Der Waals por lo que genera un polímero cristalino, duro y poco flexible. Debido a sus características al caucho natural se lo suele vulcanizar (entrecruzar con azufre) para aumentar su estabilidad frente a disolventes y mejorar su elasticidad y así se emplea en la fabricación de cubiertas y gomas, mientras que a la gutapercha se la utiliza como recubrimiento de pelotas de golf, debido a su dureza y como aislante térmico (recubrimiento de cables).

## Polímeros naturales de origen animal:

### Proteínas

Las proteínas, son polímeros naturales presentes en plantas y animales cuyas funciones van desde componentes estructurales de las células, de transporte, de protección, hasta de reserva energética. Están constituidas por aminoácidos mediante uniones peptídicas (ver estructura general en Figura 1.3, capítulo 1) que dan lugar a una poliamida. Sus propiedades más relevantes son la biodegradabilidad, biocompatibilidad, no tóxicas y como desventaja podemos nombrar sus pobres propiedades mecánicas, característica que se comparte con la mayoría de los polímeros naturales por lo que se recurre a las modificaciones químicas o combinación con nanorefuerzos u otros polímeros sintéticos para mejorarla. Las proteínas más utilizadas son: seda, albúmina, queratina, colágeno, gelatina, caseína, elastina, entre otras, que se emplean en el diseño de biomateriales para liberación de droga, como andamios para regeneración de tejidos, en empaques de alimentos, etc. [Hadidi M., 2022: 154].

El colágeno (*collagen* en inglés) es la proteína animal más abundante en el cuerpo humano ya que forma parte de cartílago, piel, hueso, etc. Es una fibra compuesta por tres cadenas biosintéticas que varían en su longitud, dependiendo de su función biológica. Si bien existen más de 20 tipos de colágeno que difieren en su longitud y función, el más estudiado es el denominado tipo I por estar presente en la mayoría de los tejidos conectivos. Está compuesto por un 33% de glicina, además de presentar prolina e hidroxiprolina en su estructura. Su hidrólisis parcial da lugar a la formación de gelatina. Generalmente se obtiene a partir de desechos de aves, mamíferos o peces por hidrólisis básica con NaOH. Si bien el aislamiento de la proteína implica varios pasos como: lavados, eliminación de proteínas no colagénicas, eliminación de péptidos por disolución/precipitación, etc., la etapa de la hidrólisis básica es la más crucial, donde deben controlarse muy bien diversas variables como el tiempo, la temperatura y la concentración de base para evitar la degradación de la proteína de interés. Debido a su origen natural tanto el colágeno como la gelatina son muy utilizados como biomateriales en la industria alimenticia y farmacológica, aunque también se utilizan como parte de bioplásticos, en fotografía, etc. [Varanko A., 2020:133].

La queratina (*Keratin* en inglés), está presente en piel, pelo, uñas y otras células epiteliales del ser humano y animales. Su estructura posee alto contenido de cisteína (HS-CH<sub>2</sub>-CHNH<sub>2</sub>-COOH), debido al grupo tiol en su estructura, puede generar puentes disulfuro que le aportan firmeza a la proteína. Existen tres tipos de queratina:  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  que difieren en el contenido de los distintos aminoácidos y particularmente en el de cisteína y por ende en los posibles puentes disulfuro, lo cual influye en las propiedades del polímero natural. Tanto los grupos carboxílicos, aminos, carbonílicos y tioles hacen que la proteína sea eficaz para su empleo en sistemas de liberación de droga ya que dichos grupos funcionales actúan como puntos de anclaje droga/proteína. Además, la presencia de ácidos carboxílicos como de tioles les confieren a los materiales diseñados con queratina la característica de “inteligentes” ya que responden a cambios de pH y actúan como sistemas redox-responsivos [Varanko A., 2020:133].

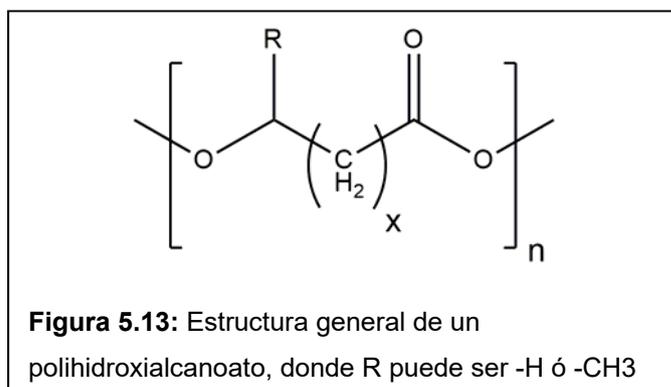
Una de las proteínas más abundante en el cuerpo humano es la albúmina (*Albumin* en inglés), presente en la sangre, sintetizada en el hígado y constituyente de los linfocitos. En la clara de huevo está presente, en aproximadamente un 50% la ovoalbúmina, mientras que la lactoalbúmina se encuentra en la leche. Las albúminas contienen más de 380 unidades de aminoácidos y poseen un punto isoeléctrico (pH al cual la proteína posee carga total 0, es decir su punto de menor solubilidad) cercano a 4,8. La albúmina proveniente del cuerpo humano se emplea en sistemas de liberación de droga y aplicaciones biomédicas para evitar posibles respuestas inmunológicas del organismo y por su bajo costo, disponibilidad y estabilidad [Varanko A., 2020:133].

## Ácidos Nucleicos

Los ácidos nucleicos (ver estructura general Fig 1.3, capítulo 1) son otro tipo de polímeros naturales compuestos por una base nitrogenada púrica o pirimidínica (heterociclo), una pentosa (hidrato de carbono) y un grupo fosfato, que dan lugar al ácido desoxirribonucleico (ADN) y al ácido ribonucleico (ARN). Estos ácidos contienen la información genética y son los responsables de la síntesis de las proteínas en los seres vivos. En particular el ADN está compuesto por las bases púricas citosina/guanina, adenina/timina y el azúcar que lo compone es la desoxirribosa (ausencia de grupo -OH en posición 2), el nucleósido (base nitrogenada más pentosa) está unido por puentes fosfatos para dar lugar al nucleótido (unidad monomérica de los polinucleótidos). El ADN se compone de dos hebras estabilizadas por puentes de hidrógeno entre las bases nitrogenadas. A diferencia de este último, el ARN es una sola hebra de nucleótidos constituidos por una base nitrogenada (adenina, citosina, guanina y uracilo),  $\beta$ -D-ribofuranosa y un grupo fosfato. Estos polinucleótidos son utilizados en terapias génicas, es decir se realiza la liberación del ácido nucleico en la célula o tejido específico para estimular o inhibir una determinada acción. Por ejemplo, se ha estudiado la liberación de ácidos nucleicos en determinados sitios de lesión para promover la producción de ciertas proteínas que contribuyen en la regeneración de un tejido dañado [Zhuang Y., 2021].

## Polihidroxicanoatos

Existen determinados organismos que, bajo ciertas condiciones, biosintetizan polímeros denominados **polihidroxicanoatos** (Figura 5.13), cuya sigla general es PHA (*polyhydroxyalkanoates* en inglés), aunque también pueden ser obtenidos de manera sintética



mediante polimerización por apertura de anillo. Según la longitud de la cadena alquílica se clasifican en PHA de cadena corta (x menor a 5), media (x entre 6 a 13) o larga (x mayor a 14). Son poliésteres lineales obtenidos a partir de la fermentación bacteriana. Se caracterizan por ser

biodegradables, biocompatibles y además poseer buenas propiedades mecánicas, aunque el costo de producción es algo elevado, lo que constituye una desventaja a la hora de su utilización industrial [EgeKalia V.C, 2021]. Debido a su origen y características biocompatibles son empleados en sistemas de liberación de fármacos, en el diseño de válvulas cardíacas, como componente de piel artificial, entre otras aplicaciones referidas al ámbito de la salud. Por otro lado, los PHA también son utilizados en el sector agrícola como protectores de plantas en condiciones ambientales adversas y como sistemas de liberación de feromonas. Además, se han empleado como bioplástico para la fabricación de bolsas, pero su vida útil suele ser corta.

## Polímeros biodegradables de origen sintético

Los polímeros naturales son biodegradables ya que, al descomponerse generalmente en agua, dióxido de carbono y biomasa, no provocan daño al medioambiente. Por su parte, los polímeros sintetizados en el laboratorio también pueden ser biodegradados, es decir pueden convertirse en productos no tóxicos por acción de la luz, el sol y/o microorganismos. Aunque varios polímeros sintéticos, particularmente los que poseen uniones C-C en su cadena principal o aquellos entrecruzados no son biodegradables ya que nos son factibles de descomponer su estructura en moléculas más pequeñas, polímeros como policaprolactona (PCL), ácido poliglicólico (PGA), ácido poliláctico (PLA), óxido de polietileno (PEO), alcohol polivinílico (PVA) y polietilenglicol (PEG) y sus copolímeros pueden clasificarse como biodegradables ya que en su estructura presentan enlaces polares tales como ésteres, amida, urea, uretano, etc. factibles de hidrolizar por mecanismos biológicos. Estos polímeros poseen numerosas aplicaciones tanto en

biomedicina y agricultura como en la industria de los biomateriales debido principalmente a su característica de biocompatibilidad [Sai Bhargava Reddy, 2021].

El **ácido poliláctico (PLLA)**, puede ser sintetizado mediante polimerización por etapas (capítulo 2) o por polimerización por apertura de anillo (capítulo 4), es resistente a la tensión y posee baja elongación por lo que se utiliza como hilo de suturas y fijaciones ortopédicas, en la fabricación de botellas y contenedores de alimentos. Este material se degrada por hidrólisis del enlace éster (Ver estructura Figura 2.24, Capítulo 2) y su degradación genera la producción de ácido láctico (monómero). Por su parte el ácido **ácido poliglicólico (PGA)** también puede obtenerse por los métodos anteriormente mencionados, aunque mediante polimerización por condensación los pesos moleculares suelen ser bajos. Debido a su alta cristalinidad es muy poco soluble en solventes orgánicos. Se utiliza en la regeneración de tejido óseo tanto como homopolímero como copolímero con PLA y/o PCL. La **policaprolactona (PCL)** se obtiene por polimerización por apertura de anillo y su hidrofobicidad impide la adhesión y proliferación celular por lo que generalmente en aplicaciones biomédicas se la utiliza en combinación con otros polímeros, como copolímero o se mejora la biocompatibilidad del material mediante reacciones de derivatización. Los polímeros a base de **polietilenglicol (PEG)**, se utilizan en una variedad de métodos de entrecruzamiento para fabricar andamios de PEG hidrofílicos. El proceso de reticulación seleccionado puede afectar las características fisicoquímicas del andamio, incluida la permeabilidad, la difusión molecular, la elasticidad, el módulo o la tasa de degradación.

Los procesos por los cuales estos materiales pueden degradarse tienen distintos orígenes y algunos de ellos puede actuar de manera conjunta. A continuación, se describen muy sucintamente:

*Térmicos*, al exponer un material a una fuente de calor existe una temperatura a la cual el polímero comienza a degradarse. Estos procesos generalmente comienzan en los grupos pendientes del material y continúan con la cadena principal.

*Oxidativos*, en presencia de oxígeno se producen radicales libres que provocan la ruptura de enlaces.

*Hidrolíticos* por acción del agua se escinden enlaces, generalmente amidas, ésteres, uretanos, etc.

*Biodegradación* es la descomposición del material por acción de microorganismos.

*Fotoquímicos*, el material expuesto a los rayos de sol (luz uv) puede descomponerse en fragmentos más pequeños (disminución del peso molecular) por escisión de sus enlaces con el consecuente deterioro de las propiedades mecánicas del material. Generalmente son susceptibles a esta degradación polímeros que contienen anillos aromáticos, dobles enlaces conjugados y grupos carbonílicos.

## Referencias

- Belgacem, M. N. Gandini, A. (2008) *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Amsterdam the Netherlands, Elsevier.
- Conti Silva, J.A. Moreira Grilo, L. Gandini, A. Martins Lacerda, T. The Prospering of macromolecular materials based on plant oils within the blooming field of polymers from renewable resources. *Polymers*, 13 (2021), 1722.
- EgeKalia, V.C. Singh Patel, S.K. Shanmugam, R. Lee, J.K. Polyhydroxyalkanoates: Trends and advances toward biotechnological applications. *Bioresource Technolog*, 326 (2021) 124737.
- Hadidi, M. Jafarzadeh, S. Forough, M. Garavand, F. Alizadehe, S. Salehabadi, A. Mousavi Khaneghah, A. Mahdi Jafarih, S. Plant protein-based food packaging films; recent advances in fabrication, characterization, and applications. *Trends in Food Science & Technology*. 120 (2022), 154-173.
- Kumar, M. Singh Gehlot, P. Parihar, D. Surolia, P.K. Prasad, G. Promising grafting strategies on cellulosic backbone through radical polymerization processes – A review. *European Polymer Journal*, 152 (2021) 110448.
- Sai Bhargava Reddy, Deepalekshmi Ponnamma, Rajan Choudhary, Kishor Kumar Sadasivuni. A Comparative Review of Natural and Synthetic Biopolymer Composite Scaffolds. *Polymers*, 13 (2021), 1105
- Seymour-Carraher Ch.E. (2008). *Polymer chemistry*. 7ma Ed. Florida. CRC Press-Taylor & Francis Group, LLC
- Varanko, A. Saha, S. Chilkoti, A. Recent trends in protein and peptide-based biomaterials for advanced drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 156 (2020), 133-187.
- Wang, B. Wang, S. Lam, S. Sonne, C. Yuan, T. Song, G. Sun, R. A review on production of lignin-based flocculants: Sustainable feedstock and low carbon footprint applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134 (2020), 110384
- Zhuang, Y. Cui, W. Biomaterial-based delivery of nucleic acids for tissue regeneration. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 176 (2021), 113885.

# CAPÍTULO 6

## Modificación de estructuras macromoleculares

*Pablo J. Peruzzo*

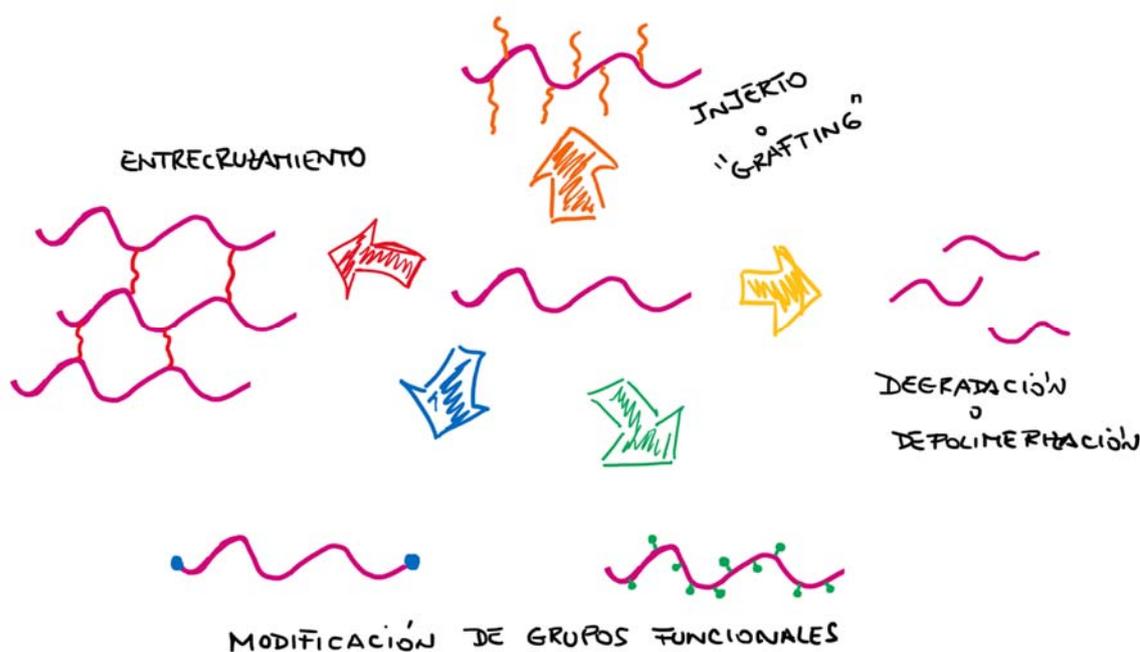
### Introducción

En la ciencia moderna de los polímeros se conocen una variedad de métodos de polimerización para la síntesis directa de los mismos, algunos de los cuales han sido presentados en este texto. El grado de conocimiento actual permite que, a partir de la selección del método adecuado (mecanismo y técnica de polimerización) y las variables de síntesis apropiadas (monómeros de partida, composición de la mezcla, tipo y concentración del iniciador, etc.) sea posible obtener moléculas con diversas características, tanto en lo que se refiere a su peso molecular, como a composición y arquitectura. En adición, existe una variedad importante de polímeros provenientes de la biomasa: la posibilidad de acceder a diferentes fuentes naturales permite aislar un gran número de macromoléculas de diversa naturaleza, donde se destacan las proteínas, los polisacáridos y los poli(hidroxicanoatos), por mencionar algunos ejemplos. La capacidad de ajustar las propiedades de diferentes polímeros a través del conocimiento de los métodos de síntesis, así como el conocimiento de los materiales que pueden obtenerse de la naturaleza, ha permitido su empleo en diversas aplicaciones tecnológicas, lo que condujo a que los productos preparados en base a polímeros sean ampliamente utilizados en la vida cotidiana.

No obstante, en muchas ocasiones, estos polímeros también presentan algunas propiedades que limitan su empleo o compatibilidad con otros productos. Por citar un par de ejemplos, la quitina es un polímero de origen natural (el segundo en abundancia luego de la celulosa), que presenta una serie de propiedades muy interesantes como su capacidad antibacteriana pero es insoluble en agua y en solventes orgánicos, mientras que el poli(isopreno) natural (también conocido como látex) es un elastómero que llega a alcanzar altos porcentajes de elongación pero cuya resistencia mecánica es demasiado baja. Por otra parte, todavía existe una amplia gama de funcionalidades de cadena lateral que no pueden introducirse mediante polimerización directa con las técnicas de polimerización actualmente disponibles. Esto es debido a que los grupos funcionales del monómero pueden inhibir por completo la polimerización o provocar reacciones secundarias, como sucede con el poli(alcohol vinílico) (PVA) que no puede obtenerse por polimerización directa del alcohol vinílico. Para todos estos polímeros se han desarrollado estrategias para mejorar sus propiedades o permitir su obtención. Al someter a la quitina una deacetilación se obtiene un polímero conocido como quitosano, el cual es soluble en medio ácido

al dejar expuestos grupos aminos en su estructura, mientras que cuando el látex es combinado con azufre se produce el entrecruzamiento de sus cadenas convirtiéndose en un material polimérico más resistente sin perder su capacidad elastomérica. En el caso del PVA, éste ha logrado producirse por hidrólisis de los grupos ésteres del poli(acetato de vinilo) sintetizado a partir de la polimerización del acetato de vinilo. Así, un simple cambio en la composición química o en la estructura del polímero puede cambiar drásticamente propiedades tales como la resistencia mecánica y elasticidad, cristalinidad, comportamiento térmico, y la solubilidad, entre otras, además de permitir el acceso a nuevas estructuras que no pueden producirse mediante síntesis directa.

En ese sentido, existe un abanico de métodos (químicos o físicos) con el propósito de modificar las propiedades de los polímeros, que abren un horizonte de oportunidades hacia la obtención de nuevas macromoléculas, ofreciendo así la oportunidad de acceder a nuevas aplicaciones y prestaciones. La mayoría de las vías para cambiar la estructura de los polímeros giran en torno a unir las cadenas poliméricas, ramificarlas, aumentar o disminuir su peso molecular, o modificar grupos funcionales presentes en las mismas, como se presenta esquemáticamente en la Figura 6.1.



**Figura 6.1:** Estrategias de modificación de estructuras macromoleculares.

Para la mayor parte de estas estrategias es posible inspirarse en el amplio conocimiento acumulado durante décadas en la química orgánica aplicada a moléculas pequeñas, donde se han sentado las bases de las condiciones necesarias para la transformación de una gran cantidad de grupos funcionales. Sin embargo, este pasaje de la química orgánica de moléculas pequeñas a la modificación de polímeros no es directo. Las reacciones macromoleculares suelen ser más lentas que las reacciones de moléculas pequeñas comparables, debido principalmente a consideraciones estéricas. Además, diversos factores relacionados con la química

macromolecular, como por ejemplo el grado de cristalinidad y conformación de la cadena del polímero, cambios en la solubilidad durante la reacción, efecto de grupos vecinos, entre otros, afectan a los rendimientos de las reacciones. Esto puede convertirse en un inconveniente debido a la dificultad asociada a la purificación y eliminación de productos secundarios (purificación de polímero a polímero cuando se da una distribución de productos). Por esto debe ponerse particular atención en lograr selectividad y rendimientos cuantitativos, pudiendo lograrse esto último explotando el uso en exceso de reactivos de bajo peso molecular los cuales en general pueden separarse fácilmente de los polímeros aprovechando las diferencias de tamaño y propiedades (por ejemplo, empleando técnicas de cromatografía por exclusión molecular, precipitación selectiva o diálisis).

En este capítulo se presentan una serie de ejemplos representativos con el fin de introducir esta temática de gran importancia en la química moderna de las macromoléculas.

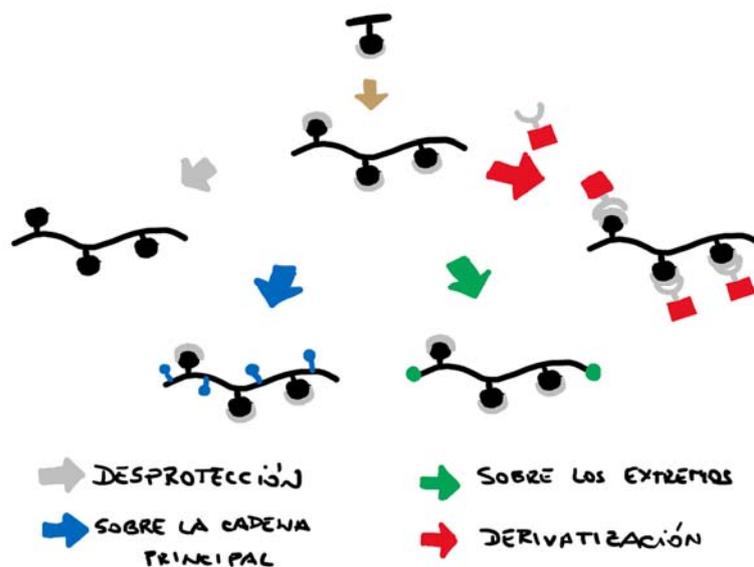
## **Modificación análoga**

Cuando se realiza una modificación posterior a la polimerización y la misma conduce a un polímero derivado con igual o similar grado de polimerización que el polímero precursor, se refiere a la misma como una modificación análoga o reacción de polímero análogo. Es importante destacar que para que esto se cumpla la reacción empleada para realizar la modificación no debe degradar a la cadena polimérica. En el caso de polímeros naturales, este enfoque permite la conversión de los grupos funcionales nativos en nuevos grupos funcionales, como se mostró para algunos ejemplos en el Capítulo 5 de este libro. En el caso de los polímeros sintéticos, la estrategia se basa en la polimerización de monómeros con grupos funcionales que son inertes frente a las condiciones de polimerización, pero permiten una conversión cuantitativa en un paso de reacción posterior produciendo así una amplia gama de otros grupos funcionales. Por lo tanto, se pueden generar fácilmente diversas bibliotecas de polímeros funcionales con grados de polimerización medios idénticos pero con funcionalidad de cadena lateral (o grupo final) variable.

## **Reacciones sobre grupos funcionales preexistentes en la cadena**

Existen diferentes reacciones que pueden emplearse para la modificación química de la cadena principal o de las cadenas laterales de las macromoléculas dependiendo del grupo funcional que posea la misma. La estrategia general consiste en emplear un monómero que porte un grupo funcional el cual, por polimerización, genere un polímero precursor que soporte dicho grupo funcional y que pueda ser posteriormente modificado, como se presenta en la Figura 6.2. Esta modificación puede ser realizada para liberar un nuevo grupo funcional a través de una desprotección, o convertirlo en uno nuevo por reacción con un reactivo monofuncional o

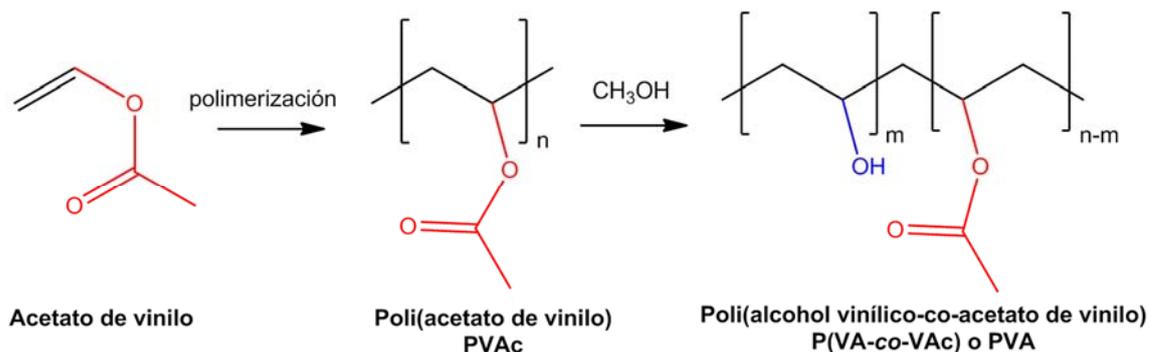
bifuncional. De ser posible, es de interés que estas reacciones se puedan realizar en un solo paso de reacción, con un alto rendimiento, ser quimioselectiva (es decir, que la reacción proceda con preferencia particular con uno de entre dos o más grupos funcionales diferentes pero de reactividad química similar presentes en una molécula), y amigable con el medio ambiente (Gautier, 2009).



**Figura 6.2:** Estrategias de modificación de estructuras macromoleculares.

En este enfoque pueden utilizarse diferentes reacciones de uso común en la química orgánica, como por ejemplo la hidrólisis de derivados de ácidos, sustituciones electrofílicas aromáticas (SEA), o sustituciones nucleofílicas aromáticas (SNA), aunque también puede recurrirse a otras tales como cicloadiciones ("*click chemistry*"), adiciones de Michel, entre otras.

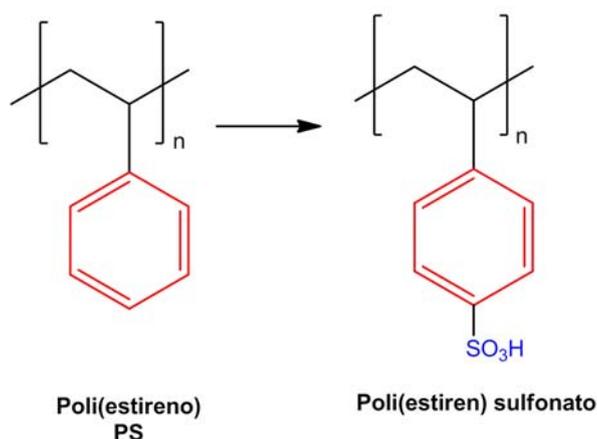
Por mencionar algunos ejemplos, podemos retomar la obtención del PVA citada en la introducción a este capítulo. El método más sencillo para su obtención sería polimerizar alcohol vinílico; no obstante, el alcohol vinílico es una sustancia química que se presenta en un equilibrio tautomérico con acetaldehído (tautomerismo ceto-enólico), siendo esta última la estructura más estable. Debido a esto, se deben aplicar otros métodos para producir PVA, donde el más utilizado es la hidrólisis del poli(acetato vinilo) (PVAc) en PVA. Dado que esta modificación química a menudo no es completa, el nombre PVA también puede ser la abreviatura del copolímero de acetato de vinilo y alcohol vinílico, P(VAc-co-VA), como se representa en la Figura 6.3.



**Figura 6.3:** Representación esquemática de la síntesis de PVA.

La forma convencional de hidrolizar el PVAc es por metanólisis, que consiste en disolver el PVAc en metanol y luego agregar a la solución un catalizador básico o ácido para hidrolizar los grupos acetato en grupos hidroxilo. Ajustando el tiempo, la temperatura y el pH de la metanólisis se pueden obtener diferentes grados de hidrólisis, lo que conlleva a la obtención de PVA con diferentes propiedades.

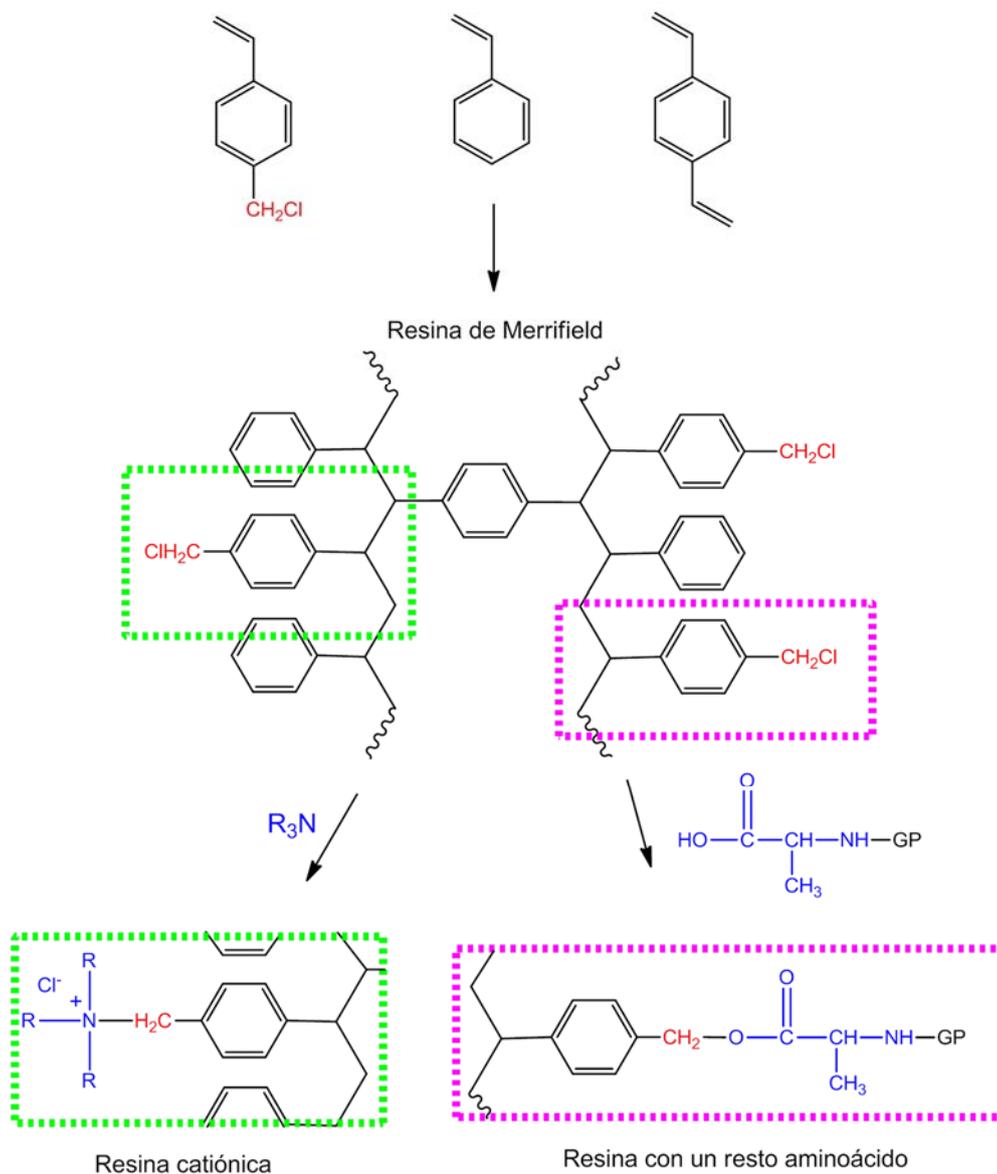
La sulfonación de los anillos aromáticos del poli(estireno) (PS), u otros polímeros que contienen anillo aromáticos, es ampliamente utilizada con el fin de introducir grupos aniónicos en la estructura del polímero para la preparación de polielectrolitos que pueden emplearse como resinas de intercambio iónico o surfactantes. En la Figura 6.4 se representa de manera esquemática la sulfonación del poliestireno en la que los agentes de sulfonación habitualmente utilizados son el trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>), el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y el óleum (SO<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), o complejos de los agentes mencionados como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-anhídrido acético, la cual se produce mediante un mecanismo de Sustitución Electrofílica Aromática (SEA).



**Figura 6.4:** Sulfonación de PS mediante SEA.

La amplia variedad de polímeros que contienen estireno permite también mostrar otros casos de interés, como puede ser las modificaciones que pueden llevarse adelante sobre la resina de Merrifield. La resina de Merrifield es un material obtenido por la polimerización de los monómeros

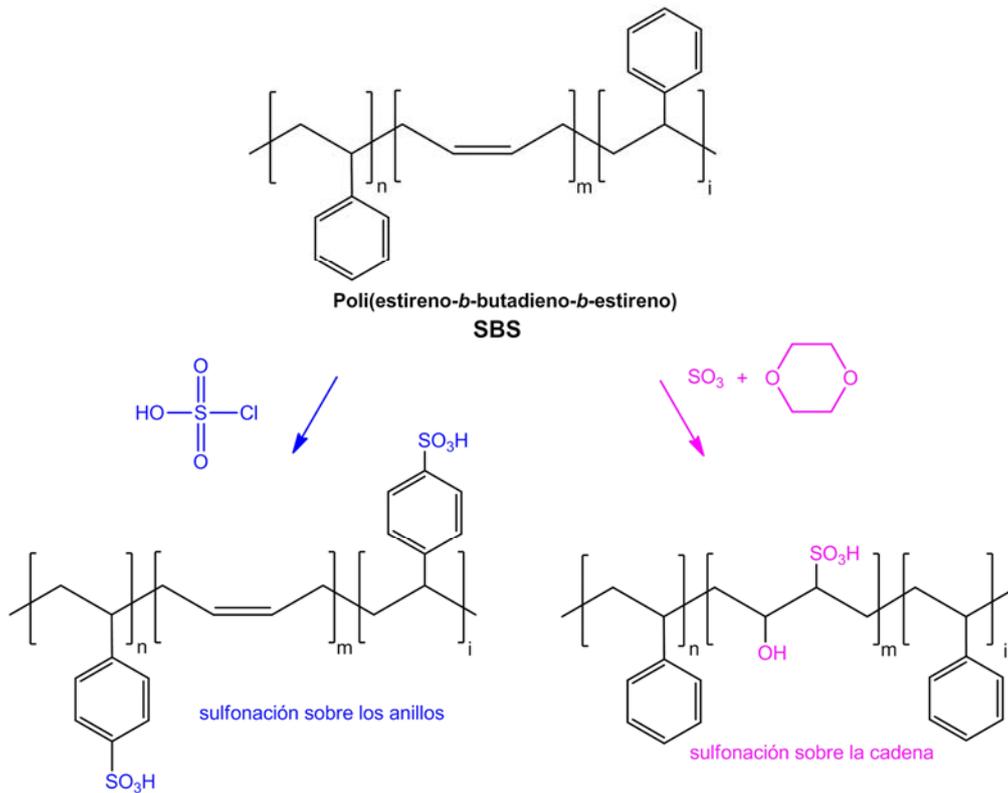
estireno (S), un porcentaje de 4-clorometil-vinilbenceno, y el agregado de divinilbenceno (DVB) como agente entrecruzante. Como se muestra en la Figura 6.5, la combinación de estos reactivos permite obtener un sistema entrecruzado en el cual alguno de los anillos aromáticos portan un grupo clorometileno (haluro de alquilo). El halógeno presente en el grupo unido al anillo puede ser sustituido mediante una reacción de Sustitución Nucleofílica Bimolecular ( $S_N2$ ), lo que permite su empleo en los métodos de síntesis en fase sólida como lo es el método de Merrifield para la síntesis de polipéptidos, o la producción de resinas catiónicas mediante la preparación de sales de amonio cuaternarias por reacción con aminas terciarias.



**Figura 6.5:** Reacciones de modificación de grupos clorometileno mediante  $S_N2$  en resinas basadas en poliestireno.

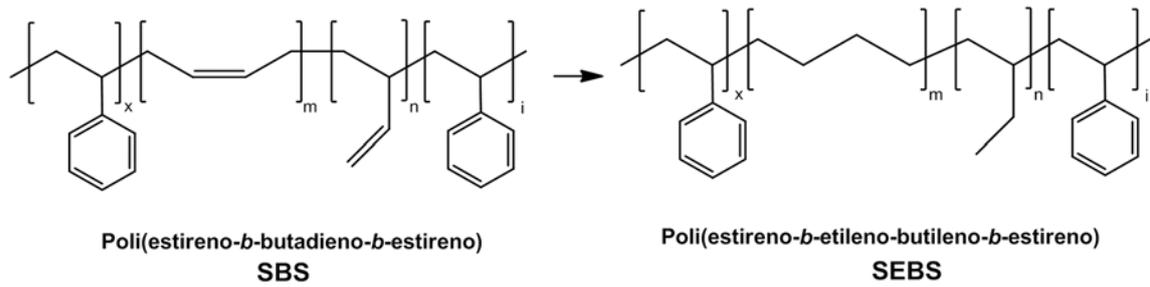
Otro sistema de interés son los copolímeros estireno-co-butadieno, conocidos como SBR o SBS dependiendo si los mismos son estadísticos o bloque, respectivamente. Estos polímeros, además de los anillos aromáticos pertenecientes al estireno, también poseen dobles enlaces en

la cadena principal aportados por las unidades de butadieno sobre los cuales también pueden llevarse adelante modificaciones químicas. Un ejemplo interesante para mostrar el potencial de las reacciones análogas es la sulfonación selectiva de polímeros bloque poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS), donde se ha reportado que el empleo de reactivos como trióxido de azufre en presencia de dioxano llevan a la sulfonación selectiva del bloque de butadieno (Vargantwar, 2013), mientras que cuando se utiliza ácido clorosulfónico la reacción se produce principalmente sobre los bloques de estireno (Balderrama, 2013) (ver Figura 6.6).



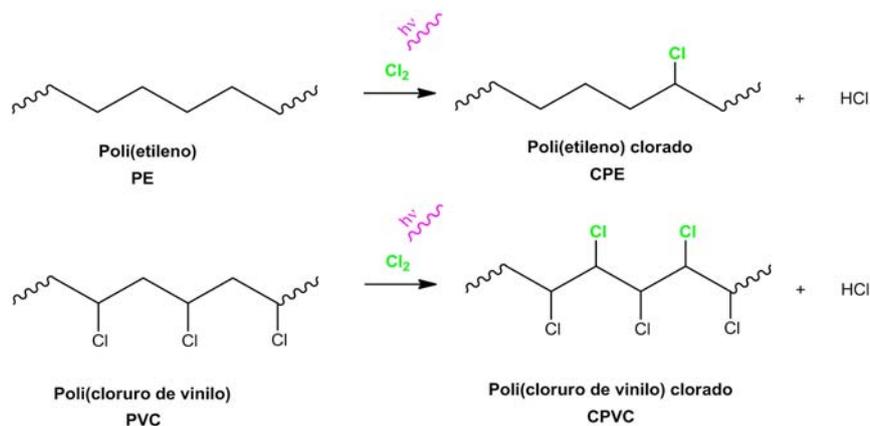
**Figura 6.6:** Sulfonación selectiva de los bloques de poliestireno o de polibutadieno en polímeros SBS.

Por otra parte, los dobles enlaces del bloque de butadieno en el SBS pueden hidrogenarse parcial o totalmente, dando lugar a un polímero conocido como SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno) que se muestra en la Figura 6.7, el cual sigue siendo un termoplástico como el SBS pero con las ventajas que le confiere la ausencia de las insaturaciones tales como una mayor flexibilidad, mayor resistencia a la temperatura y a la radiación UV.



**Figura 6.7:** Hidrogenación de insaturaciones en termoplásticos SBS para producir polímeros SEBS.

La halogenación de los polímeros es otra reacción ampliamente utilizada en la industria. Dependiendo del sistema sobre el cual debe aplicarse, se puede recurrir a reacciones del tipo Adición Electrofílica (AE) o radicalarias. El polietileno clorado lineal (CPE) se elabora mediante una simple sustitución química del cloro en la cadena principal del polietileno como se muestra en la Figura 6.8. Un método tradicional para esto es exponer directamente el polímero a cloro gaseoso en solución o finamente dividido, y en presencia de luz ultravioleta o un iniciador para que la reacción suceda a una velocidad adecuada dado que la misma procede a través de un mecanismo radicalario. Los polímeros ofrecidos comercialmente están entre 30 y 45 por ciento en peso de cloro e incluyen resinas amorfas y semicristalinas, siendo materiales más suaves, más elastoméricos y más solubles que un polietileno no modificado (contenidos mayores producen polímeros con mayor grado de cristalinidad y dureza) (Simonazzi, 1989). De una manera similar se puede obtener el poli (cloruro de vinilo) clorado (CPVC) a partir del poli (cloruro de vinilo) (PVC). Así, se introduce una cantidad variable de cloro en el polímero lo que permite ajustar las propiedades finales, aunque la mayoría de las resinas comerciales tienen un contenido de cloro de 63% a 69%. A medida que aumenta el contenido de cloro en CPVC, su Tg aumenta significativamente. Por otra parte, el CPVC puede resistir el agua corrosiva a temperaturas mayores que el PVC además de ser más dúctil con una mayor resistencia a la flexión y al aplastamiento. Por esto, se lo utiliza ampliamente como material para sistemas de tuberías de agua en la construcción residencial y comercial.

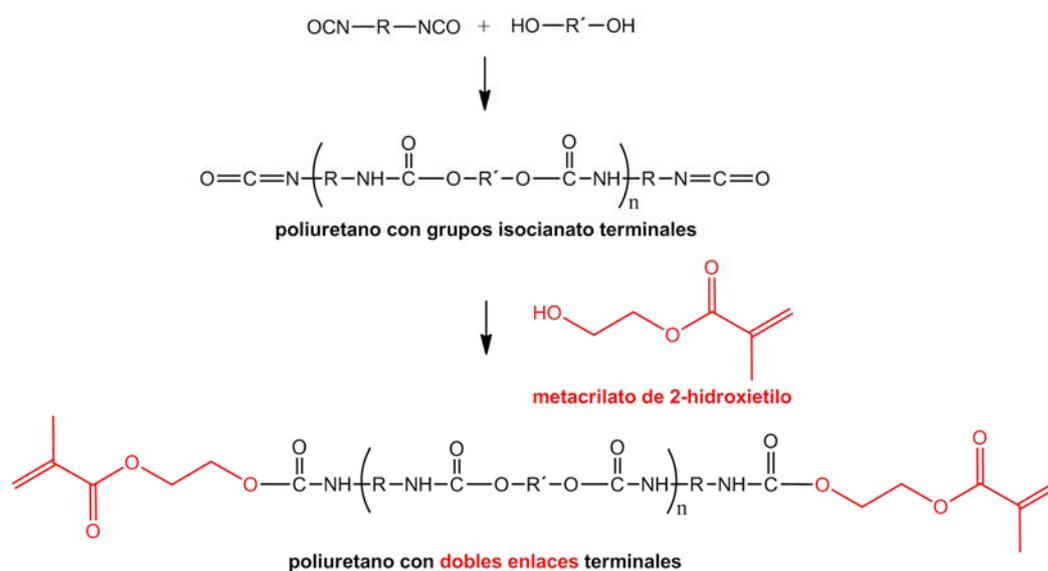


**Figura 6.8:** Cloración de PE y PVC para la obtención de sus análogos clorados CPE y CPVC.

## Reacciones sobre grupos funcionales terminales preexistentes

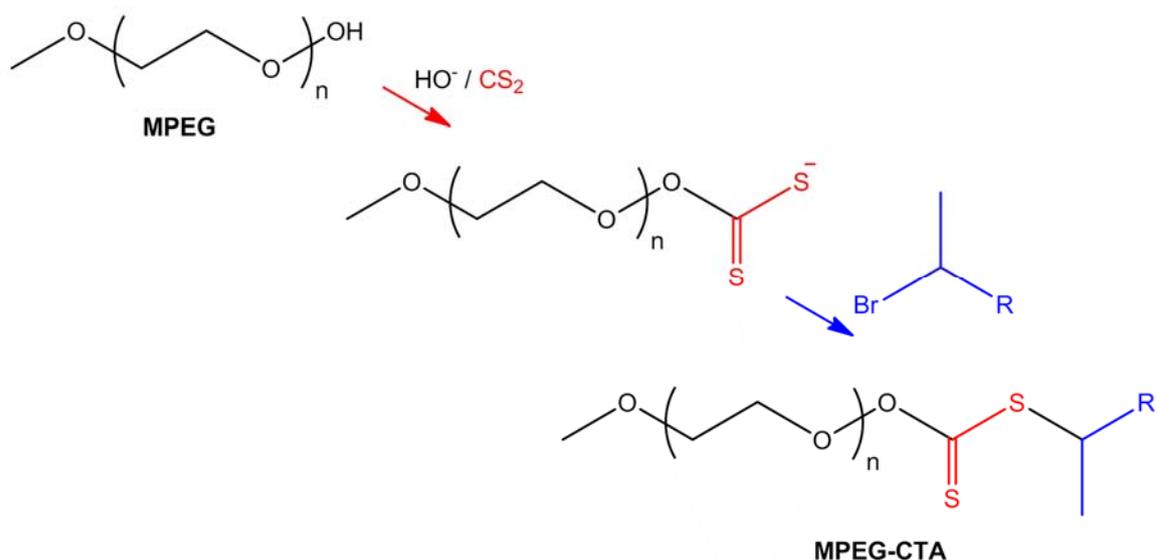
Mientras que las modificaciones de los polímeros llevada a cabo mediante reacciones que afecten grupos funcionales preexistente en la cadena principal o de la cadena lateral a la misma producen cambios importantes en sus propiedades, la modificación del extremo de la cadena es un enfoque efectivo para introducir una funcionalidad adicional mientras se mantienen las propiedades básicas del polímero precursor. A través de la modificación de los extremos se pueden introducir nuevos grupos funcionales que, además de poder influir levemente sobre alguna de las características de los polímeros, también pueden habilitar a estos para participar de nuevas reacciones tales como las reacciones de entrecruzamiento, de injerto o las técnicas de polimerización radical controlada. A continuación, se presentan algunos ejemplos representativos de este enfoque.

Un material con propiedades muy interesantes son los híbridos acrílico-poliuretano, dado que combinan las características de los poliuretanos (flexibilidad, resistencia UV, alto brillo en los recubrimientos) con las de los poliacrílicos (menor costo, transparencia). Existen diferentes formas de poder sintetizar estos sistemas, pero una de las estrategias más extendida es la polimerización radicalaria de los monómeros acrílicos en presencia de un poliuretano conteniendo dobles enlaces terminales (Peruzzo, 2009). Para producir este último (Figura 6.9), las cadenas de poliuretano obtenidas como resultado de emplear un exceso de isocianato en la mezcla de reacción se hacen reaccionar con una molécula bifuncional como el acrilato de 2-hidroxietilo (HEMA). Así, se puede producir un poliuretano con dobles enlaces terminales capaz de participar en una reacción de polimerización radicalaria con otros monómeros vinílicos o acrílicos.



**Figura 6.9:** Obtención de poliuretanos con grupos vinílicos terminales capaces de poder participar en reacciones de polimerización radicalaria.

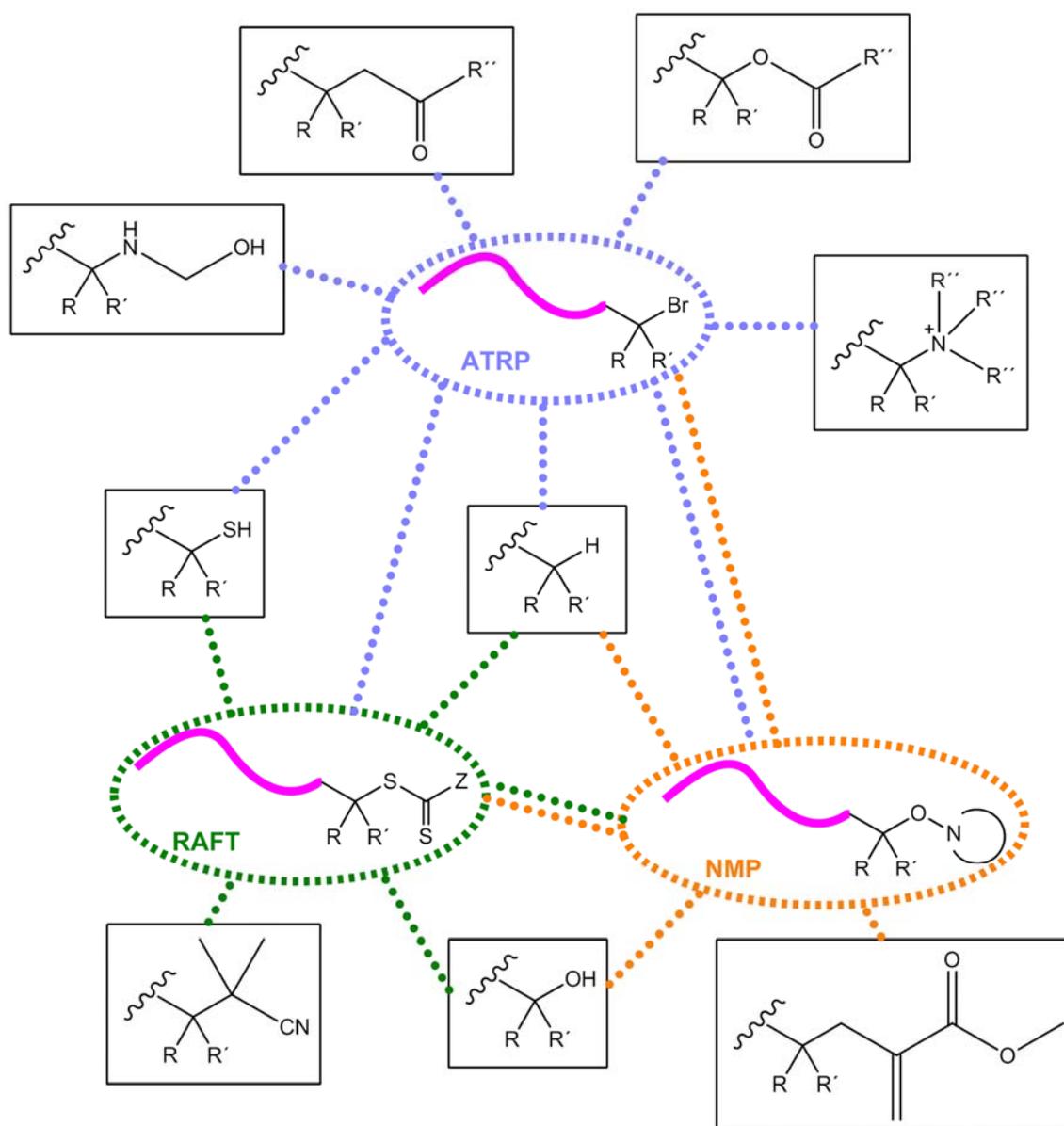
Un tipo de polímeros muy importantes son los polímeros en bloque, aquellos que tienen la característica de poseer sectores de la cadena polimérica con diferentes propiedades dado que están constituidos por diferentes unidades monoméricas. Una forma de producir esta arquitectura macromolecular es mediante las técnicas de polimerización "living", aunque una área que ha ganado cada vez más atención es la producción de este tipo de polímeros empleando técnicas de polimerización radical controlada, como la Polimerización radical controlada por transferencia de cadena reversible por adición-fragmentación (RAFT), la Polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP) o la Polimerización mediada por nitróxidos (NMP). Uno de los polímeros más empleados en estos casos para la fabricación de uno de los bloques es el polietilenglicol (PEG), tanto en su forma diol como mono-ol, PEG y MPEG, respectivamente. Su elección se basa en que es una molécula que presenta características hidrofílicas, además de poseer excelente biocompatibilidad. En general, en estos casos se recurre a la modificación del extremo del polímero PEG o MPEG con el fin de introducir un grupo funcional que sea activo para el mecanismo de polimerización a emplear para el crecimiento del segundo bloque. Como se muestra en la Figura 6.10, el grupo hidroxilo puede ser convertido en un grupo xantato con el fin de obtener un agente de transferencia de cadena macromolecular (macro-CTA) que es capaz de participar de una reacción de polimerización RAFT que da como resultado el crecimiento de una cadena a partir de este bloque preformado.



**Figura 6.10:** Síntesis de un macro-CTA basado en metoxipolietilenglicol. El producto final, conteniendo un grupo xantato, es una molécula apta para actuar como agente de transferencia de cadena en una polimerización RAFT que permitirá el crecimiento de un bloque de un polímero a partir de ese extremo.

Con el avance del conocimiento de las técnicas de polimerización controlada, las modificaciones post-polimerización sobre polímeros generados por estas metodologías han tenido un gran avance. Dado que en estas reacciones se emplea un grupo funcional activo que

permite iniciar y propagar el crecimiento de la cadena, dan como resultado polímeros que contienen grupos activos en sus extremos que pueden intercambiarse en un paso posterior. Como se muestra en la Figura 6.11, las variantes son diversas, por lo que este enfoque se convierte en una estrategia dominante en estos sistemas que conducirán a aplicaciones más diversas y a una mayor comprensión del efecto que tienen los extremos de la cadena sobre las propiedades físicas y químicas de las macromoléculas. (Lunn, 2017).



**Figura 6.11:** Esquema de algunas de las modificaciones que pueden llevarse adelante sobre el grupo terminal de los polímeros preparados por ATRP, RAFT y NMP. Adaptada de Lunn, 2017.

## Reacciones de entrecruzamiento

Las cadenas poliméricas pueden ser entrecruzadas mediante métodos químicos (aquellos que forman enlaces covalentes) o físicos (aquellos que utilizan interacciones distintas del enlace covalente, como el enlace de hidrógeno o la interacción iónica) con el fin de obtener estructuras reticuladas.

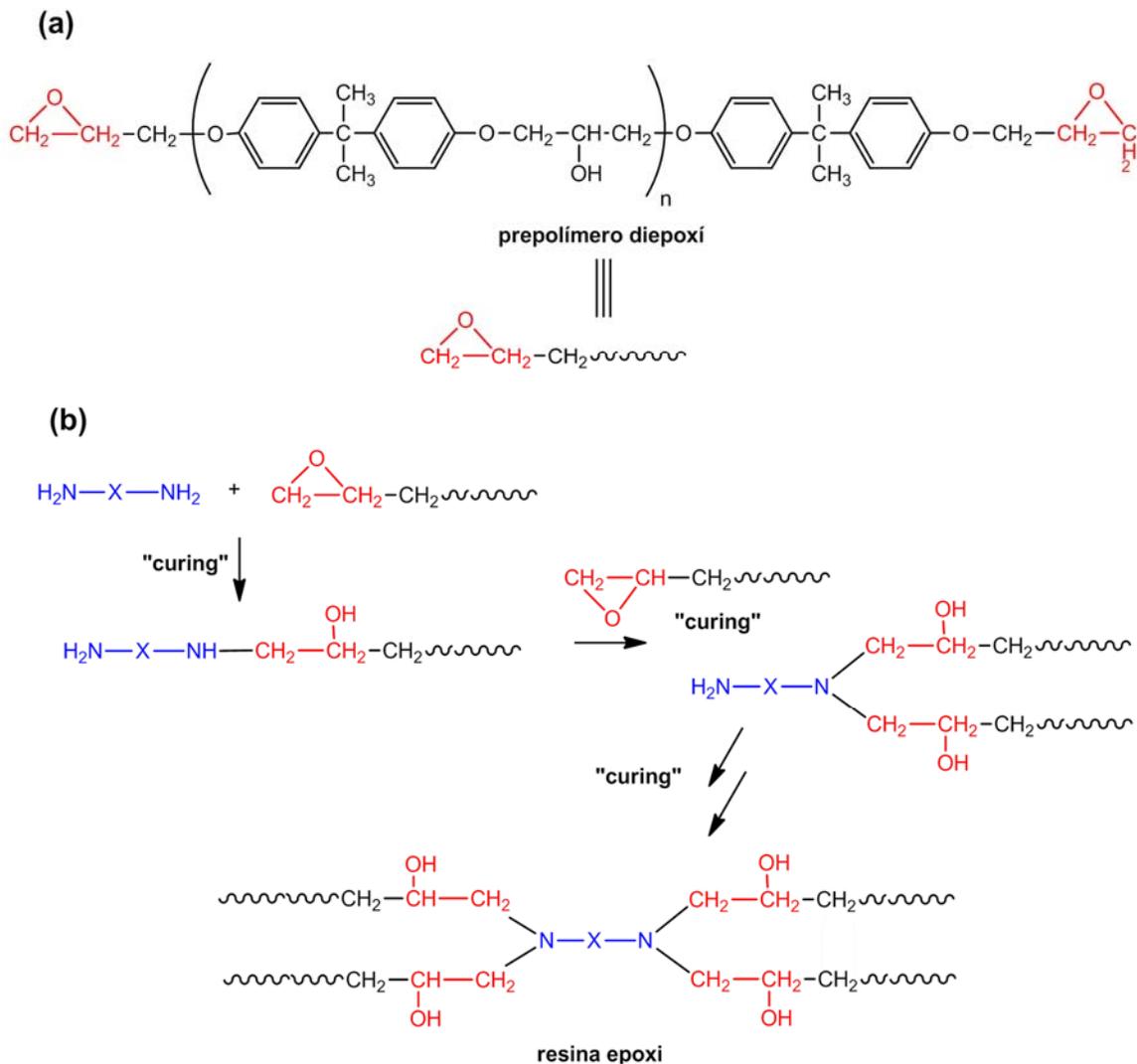
Mientras que los métodos físicos suelen aplicarse sobre las cadenas preformadas, los métodos químicos pueden clasificarse entre aquellos que se realizan durante la polimerización o aquellos que se practican después de dicho proceso, es decir, sobre cadenas poliméricas.

La generación del entrecruzamiento durante la polimerización, tanto para los mecanismos de crecimiento de cadena como de crecimiento en etapas, puede lograrse por la adecuada combinación de los reactivos, donde además de los monómeros necesarios para llevar adelante el crecimiento de las cadenas poliméricas, se debe agregar una sustancia que pueda actuar como entrecruzante. Ejemplos de estos sistemas han sido ilustrados para las resinas de poliestireno donde se utiliza el divinilbenceno como agente entrecruzante (Figura 6.5), o las espumas de poliuretano donde se utilizan monómeros polifuncionales como los polioles y poliisocianatos (ver capítulo 2).

En los métodos post-polimerización, a los que prestaremos más atención en este capítulo, la reticulación se lleva a cabo normalmente mediante la reacción entre grupos reactivos presentes en las cadenas poliméricas ya formadas, o como consecuencia de la reacción entre grupos reactivos presentes en la cadena y un reactivo entrecruzante que tiene dos o más grupos reactivos. Las reacciones de entrecruzamiento generalmente se promueven por acción del calor o de la luz, aunque también se usa el agregado de catalizadores o la incidencia de radiaciones ionizantes. A continuación, se presentan algunos ejemplos representativos de esta estrategia de modificación de macromoléculas

## Reacción de curado ("*curing*")

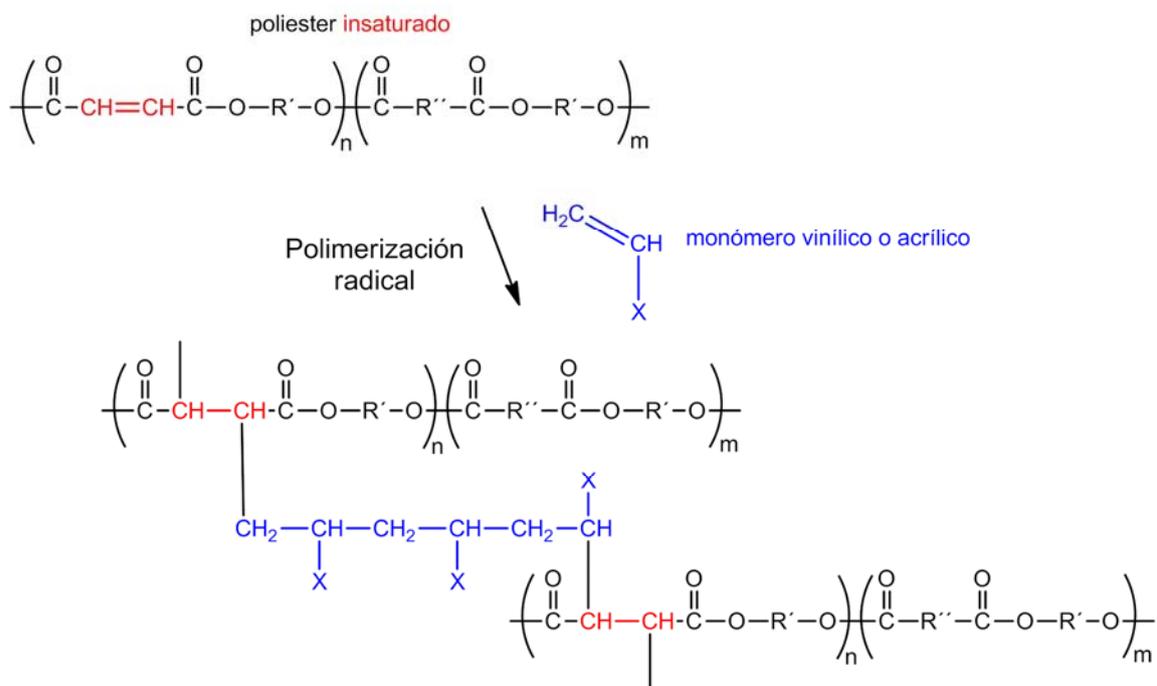
Un caso interesante es el proceso denominado curado ("*curing*") que se utiliza en la formación de diferentes resinas termoestables. En el área de los polímeros, el curado es un término que se refiere al endurecimiento de un material polimérico mediante la reticulación de sus cadenas, provocado por haces de electrones, calor o aditivos químicos. Uno de los ejemplos más representativos es la reacción de curado por poliadición que se da en las resinas epoxídicas. Los prepolímeros epoxi son compuestos que tienen dos o más grupos epóxido u oxirano (Figura 6.12 (a)) que pueden participar de reacciones de adición cuando se combinan con aminas primarias o secundarias que actúan como agentes de curado, lo que conduce a la obtención de un polímero termoestable, las resinas epoxi, por formación de una red entrecruzada como se muestra en la Figura 6.12 (b).



**Figura 6.12:** (a) *Prepolímero diepoxi obtenido por reacción de bisfenol A con epíclorhidrina.* (b) *Reacción de curado de una resina epoxi empleando una diamina como agente de curado.*

## Entrecruzamiento por reacciones radicalarias

Las reacciones de polimerización también se pueden usar para generar reticulación entre cadenas de polímeros. En la reacción de curado de resinas de poliéster insaturadas, se utiliza como reacción de reticulación la copolimerización por radicales entre los dobles enlaces presentes en la cadena del polímero (preparado por policondensación de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con un glicol) y un monómero vinílico (p. ej., estireno) como se muestra en la (Figura 6.13). Este tipo de reacción de entrecruzamiento favorece la formación de una estructura de red más homogénea y con un mayor control del grado de entrecruzamiento que el caso en el que sólo se emplea un monómero vinílico con un entrecruzante difuncional, tendiendo este último caso a formar una estructura de red no homogénea debido a la velocidad de polimerización muy rápida y la diferencia de reactividad entre el monómero y el agente de reticulación.



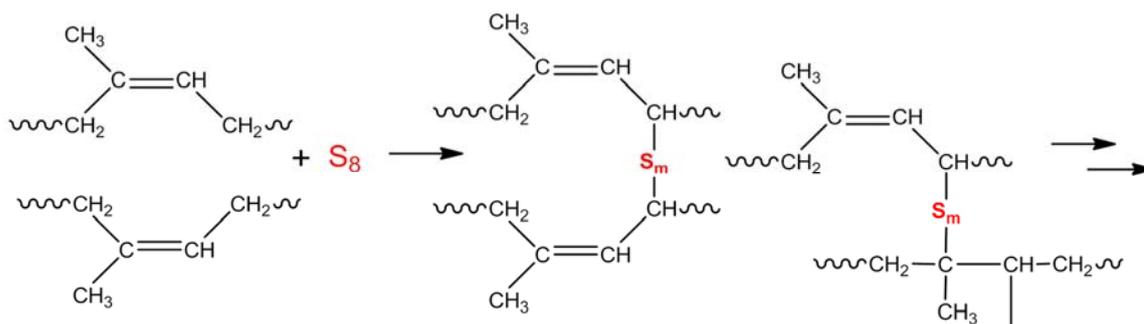
**Figura 6.13:** Reacción de entrecruzamiento de poliésteres insaturados empleando polimerización radicalaria.

## Vulcanización

La vulcanización reúne a una variedad de procesos para reticular y endurecer cauchos, tanto naturales (como el poliisopreno aislado del látex de la *hevea brasiliensis*) como sintéticos (copolímeros estireno-co-butadieno, entre otros). El término originalmente se refería exclusivamente al tratamiento del caucho natural con azufre (entrecruzante), un proceso que Charles Goodyear patentó en 1844 y que continúa siendo uno de los más utilizados en la actualidad. El proceso químico implica la formación de enlaces polisulfuro entre las cadenas del polímero, lo que da como resultado una mayor rigidez y durabilidad así como otros cambios en las propiedades mecánicas y eléctricas del material. El mismo se presenta de manera esquemática en la Figura 6.14.

Es importante destacar que, además del entrecruzamiento con azufre, existen otras tecnologías como los sistemas basados en peróxido. En general, junto al polímero y el agente de curado se utilizan además aceleradores, activadores como óxido de zinc y ácido esteárico y antidegradantes.

El término vulcanización se ha ampliado en la actualidad para incluir al endurecimiento de otros cauchos (sintéticos) a través de diversos métodos. Los ejemplos incluyen caucho de silicona mediante vulcanización a temperatura ambiente y caucho de cloropreno (neopreno) utilizando óxidos metálicos.

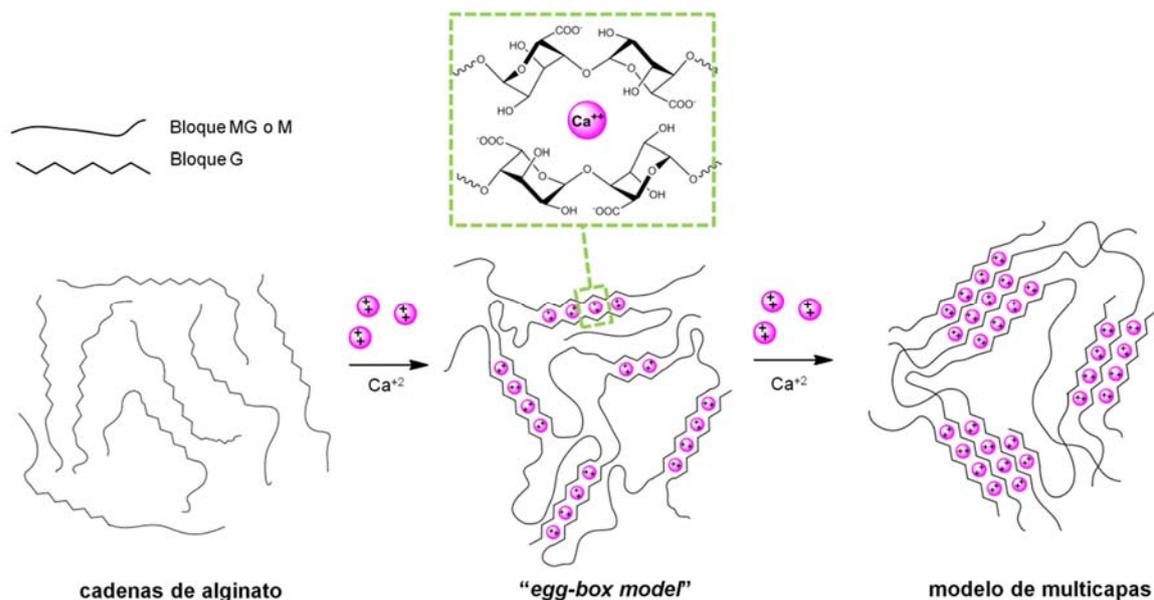


**Figura 6.14:** Representación esquemática de las estructuras obtenidas por vulcanización del caucho.

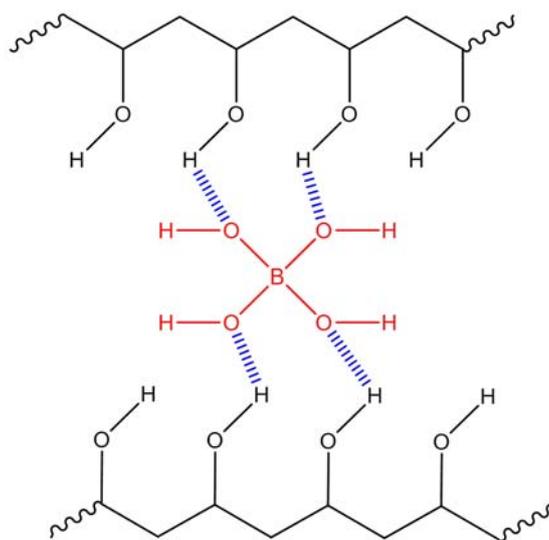
## Entrecruzamiento físico

Como se mencionó anteriormente, el entrecruzamiento físico es la formación de un enlace entre cadenas poliméricas a través de interacciones débiles, siendo las interacciones iónicas o por puente de hidrógeno las que habitualmente se observan. En comparación al entrecruzamiento químico, los sistemas obtenidos por entrecruzamiento físico tienden a presentar una transición sol-gel (entre sistemas dispersos y sistemas entrecruzados) que generalmente es reversible, además de exhibir propiedades mecánicas inferiores en comparación a los sistemas entrecruzados por enlaces covalentes.

Un ejemplo clásico ya mencionado en este libro son los geles obtenidos por combinación entre alginato (descrito previamente en el Capítulo 5) y cationes polivalentes, que da como resultado la formación de un sistema reticulado a través de la formación de interacciones entre los grupos carboxilatos de diferentes cadenas del polímero natural sobre el catión que actúan como puentes. La estructura de los geles que se obtienen al combinar el alginato con iones calcio se presenta en la Figura 6.15 para el modelo de la estructura formada conocido como "caja de huevos" ("*egg-box model*"), donde la gelificación tiene lugar al producirse una zona de unión entre un bloque-G de una molécula de alginato que se enlaza físicamente a otro bloque-G contenido en otra molécula a través del ion calcio, donde éstos últimos encajan en el vacío estructural de los bloques-G enfrentados de diferentes cadenas del polímero natural, como huevos en una caja de huevos. Este enlace tipo quelato forma así una red intermolecular de tipo matricial. Los bloques-M y bloques-MG no participarán en las zonas de unión, sino que forman los llamados segmentos elásticos en la red del gel. Se ha observado que estas zonas de unión se expanden cuando aumenta la concentración de calcio y/o el contenido de bloques-G en el alginato, lo que se ha explicado en base a la unión de más de dos bloques-G en las zonas de unión laterales, lo que implica una modificación del modelo original de "caja de huevos" hacia la aparición de zonas de unión multicapa (Trond, 2010).



**Figura 6.15:** Modelo de la estructuras de geles obtenidos por combinación de alginato con iones calcio.

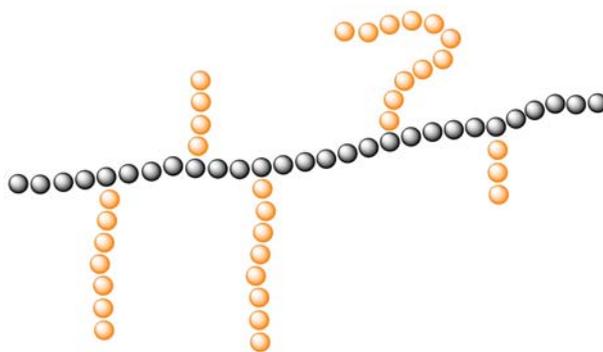


**Figura 6.16:** Estructura de geles obtenidos mediante la combinación de PVA y bórax.

Mientras que se pueden encontrar numerosos geles basados en polímeros de origen natural entrecruzados mediante el empleo de interacciones físicas, no son tan abundantes los casos entre los polímeros sintéticos. Uno de los ejemplos más clásicos es la adición de bórax (borato de sodio) al PVA, en el que se forman enlaces por puente de hidrógenos entre el tetrahidrobóruo y los grupos hidroxilos del polímero como se representa esquemáticamente en la Figura 6.16.

## Reacciones de injerto o "grafting"

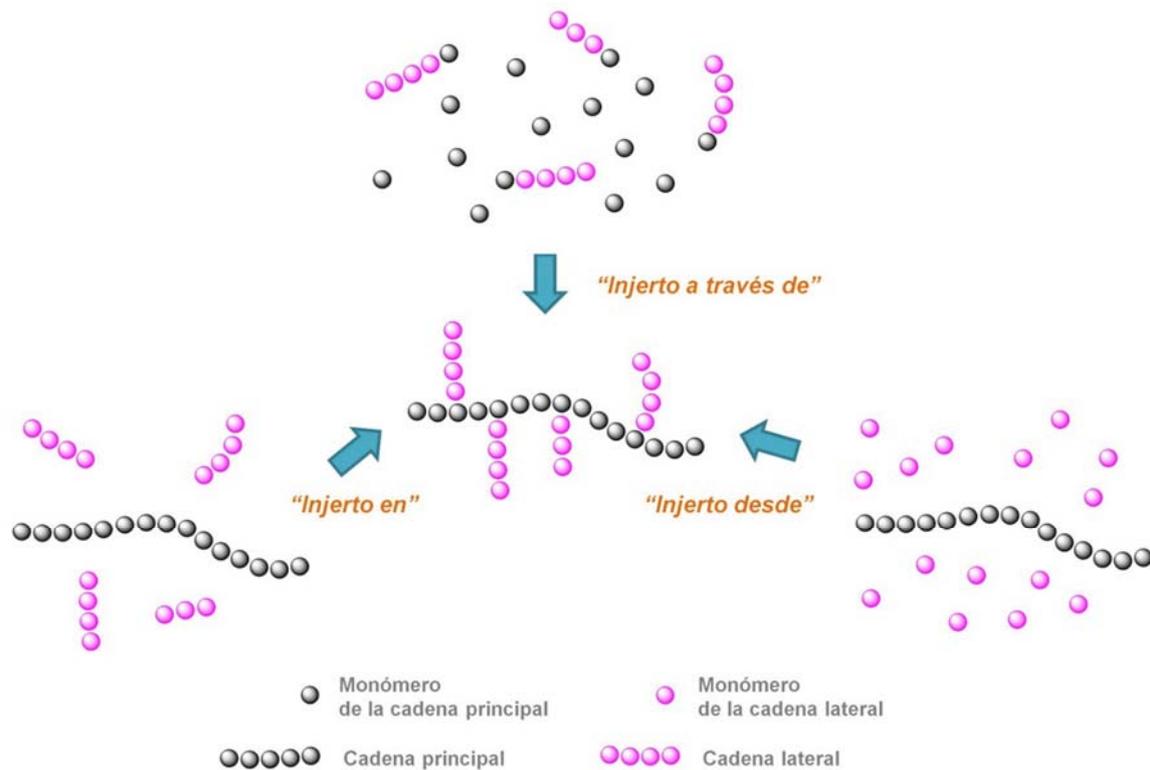
Las reacciones de injerto o "grafting" agrupan a aquellos procedimientos que permiten obtener un tipo particular de estructura macromolecular ramificada conocidas como polímeros de injerto o "graft polymers". Estos polímeros de injerto son copolímeros segmentados en el cual sobre una cadena lineal principal de un tipo de polímero se disponen distribuidos al azar injertos o ramas de otro, como se representa en la Figura 6.17.



**Figura 6.17:** Representación esquemática de la arquitectura macromolecular de un polímero de injerto.

Existen diferentes enfoques con el fin de lograr esta arquitectura como se representa esquemáticamente en la Figura 6.18. Un abordaje es generarla durante la reacción de polimerización de la cadena principal (método conocido como "injerto a través de" "grafting trough"), en la que se utilizan macromonómeros que tienen la capacidad de participar de la reacción de formación de la cadena principal del polímero y que portan la ramificación. Por otra parte, también es posible arribar a estos productos por ramificación posterior de una cadena polimérica preformada, a través de las estrategias: a) "injerto en" o "grafting to", que implica la unión de cadenas preformadas al polímero de la cadena principal; b) "injerto desde" o "grafting from" donde la columna vertebral de un polímero funcionalizado con sitios de iniciación para la polimerización actúa como un macroiniciador desde los cuales crecen las ramificaciones. Los polímeros de injerto pueden ser muy útiles ya que pueden adaptarse a los requisitos de aplicaciones particulares mediante la selección adecuada de la cadena principal, los monómeros que se van a injertar y el método de síntesis a emplear.

Dado que el presente capítulo aborda las modificaciones realizadas sobre cadenas poliméricas, a continuación se presentan algunos ejemplos de las últimas dos estrategias.



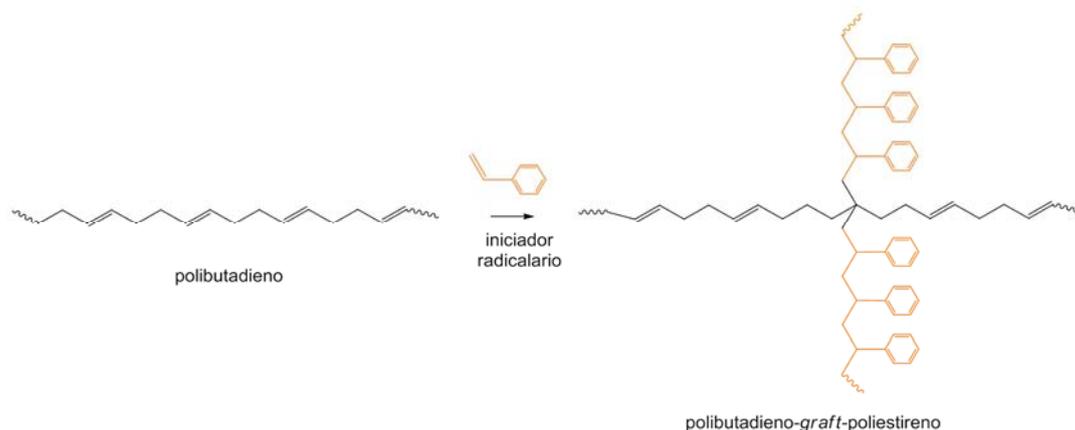
**Figura 6.18:** Estrategias para la producción de polímeros de injerto.

En los métodos *"grafting to"*, en general se emplea una cadena principal con grupos funcionales que se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la misma. La formación del copolímero de injerto se logra por la reacción de estos grupos con grupos funcionales terminales de las ramas a acoplar a la cadena principal. Es el caso de la reacción entre los anillos oxirano presentes en la cadena del poli (metacrilato de glicidilo) (PGMA) y cadenas de poliestireno (PS) obtenidas por polimerización aniónica como se muestra en la Figura 6.19. El ataque de este último sobre los anillos epoxídicos da como resultado una reacción de adición que conduce a la obtención de un polímero ramificado el cual posee cadenas de PS injertadas sobre una cadena de PGMA (es decir, un polímero PGMA-g-PS) (Zhang, 1998).

En la síntesis de este tipo de arquitecturas, también son interesantes los sistemas en los que se aplica el concepto de *"click chemistry"*, donde se recurre a las reacciones de cicloadición con el fin de incorporar cadenas poliméricas laterales a una cadena principal. Una de las reacciones más empleadas es la denominada reacción "clic" de cicloadición de azida-alquino catalizada por cobre (I) (CuAAC) (Liang, 2011). En esta estrategia, a un polímero conteniendo grupos azida se le injertan cadenas poliméricas de otro polímero funcionalizado con un grupo alquino terminal. La reacción de cicloadición que se produce entre estos dos grupos da como resultado la formación de un anillo de triazol, permitiendo así la unión de ambos polímeros. Empleando este método se han preparado diversos polímeros de injerto, como polipropileno-g-PCL que se muestra en la Figura 6.20 (Acik, 2018).

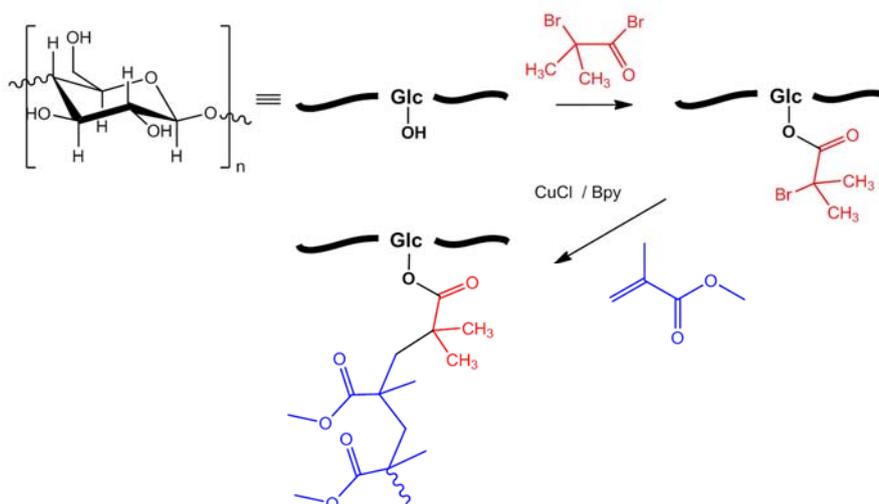


Por otro lado, el "*grafting from*" se logra tratando un polímero con algún método para generar sitios de iniciación para una reacción de polimerización sobre la cadena principal, a continuación, se realiza el crecimiento de las ramificaciones por polimerización. Uno de los ejemplos más conocidos de un polímero de injerto obtenido de esta manera es el poliestireno de alto impacto (HIPS), el cual se logra por polimerización radical de estireno en presencia de polibutadieno, dando como resultado un polímero ramificado como se muestra en la Figura 6.21.



**Figura 6.21:** Representación esquemática de la síntesis de poliestireno de alto impacto (HIPS).

Con el desarrollo que han tenido las técnicas de polimerización radical controlada en el último tiempo, también estos métodos han sido utilizados en la preparación de polímeros de injerto. En estos casos, es común la incorporación del grupo funcional adecuado a la cadena polimérica, el cual actuará posteriormente como iniciador de la formación de las cadenas laterales utilizando el método de polimerización adecuado. En la Figura 6.22 se presenta como ejemplo la obtención de un copolímero de injerto desde celulosa, en el cual se utilizó la técnica de ATRP para el crecimiento de las cadenas injertadas de poli (metacrilato de metilo) (PMMA) desde la cadena principal del polisacárido (Meng, 2008).

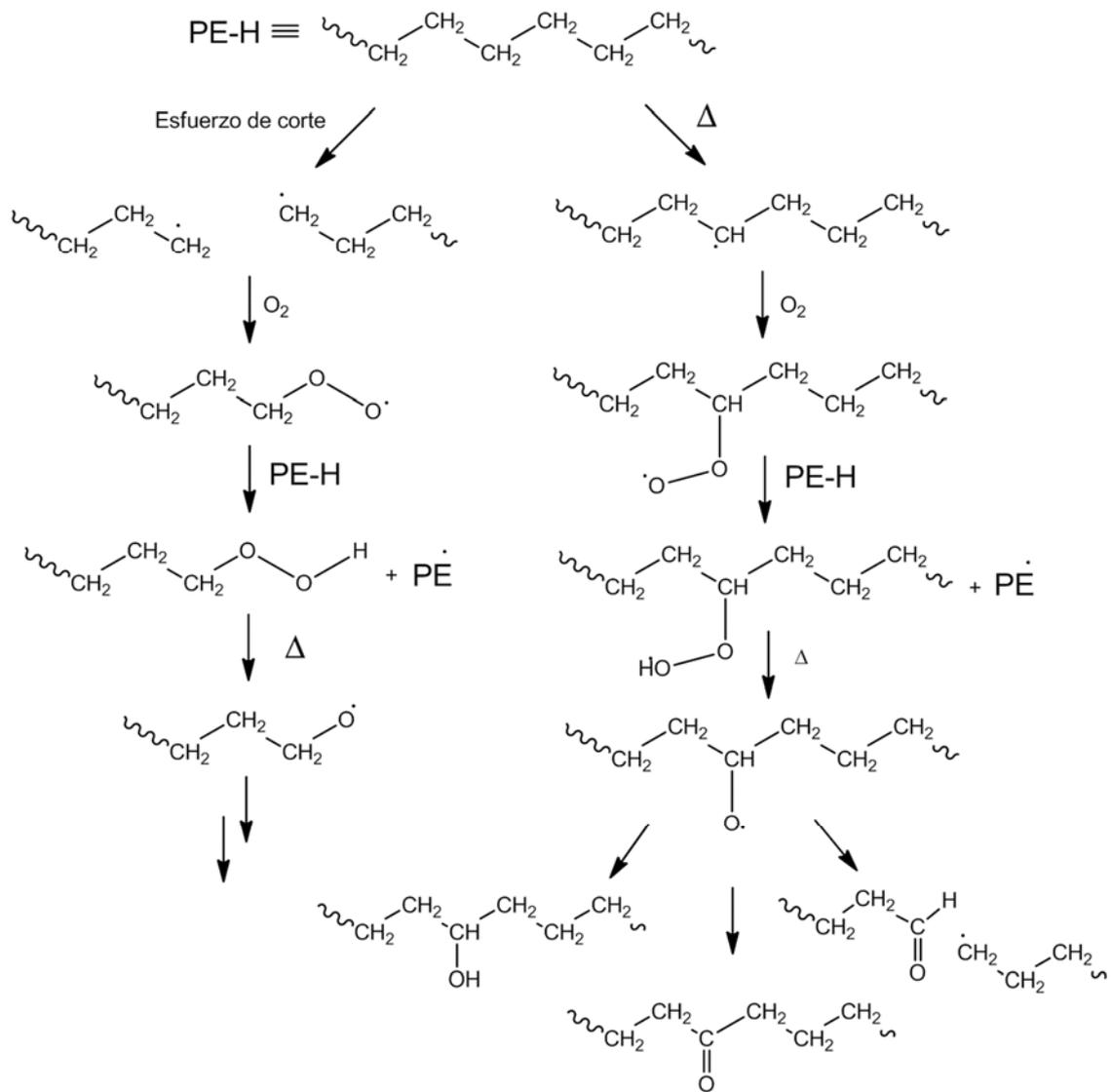


**Figura 6.22.** Obtención de un polímero de injerto celulosa-g-PMMA empleando la técnica de ATRP.

## Reacciones de degradación

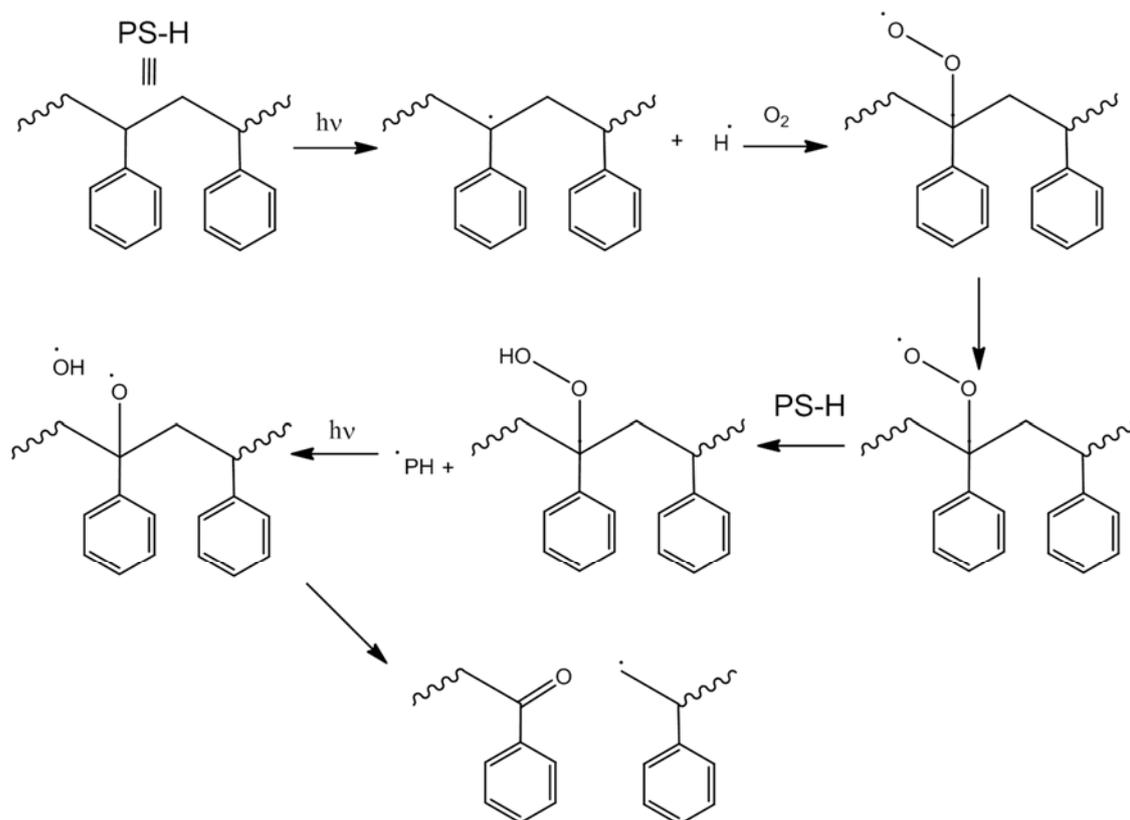
La degradación de un polímero es un cambio en las propiedades del mismo bajo la influencia de uno o más factores ambientales, como el calor, la luz, los productos químicos o cualquier fuerza aplicada. El cambio en las propiedades se debe a menudo a un cambio en la estructura física y/o química de la cadena del polímero, lo que a su vez conduce a una disminución de su peso molecular. Los procesos por los cuales los polímeros pueden sufrir degradación son térmicos, mecánicos, hidrolíticos, químicos, biológicos, fotolíticos, ultrasonidos, contaminación por contacto, radiolíticos y activación por lodos. La susceptibilidad de un polímero a la degradación depende del tipo de polímero, morfología, tamaño molecular y las condiciones a las que es sometido. A su vez, estos procesos pueden ser no deseados, o bien pueden ser llevados adelante de manera intencional o controlada.

Hoy en día, varios materiales poliméricos están disponibles comercialmente y se utilizan en muchas aplicaciones como recubrimientos protectores, materiales de ingeniería civil, compuestos aeroespaciales, en la industria automotriz y marina, entre otros campos, donde la durabilidad de los materiales es un factor clave. En estas aplicaciones, los cambios en las propiedades de los polímeros (degradación) es no deseado, como aquellos que se dan durante su procesamiento para la creación de productos, o durante el empleo de estos productos en servicio y que afectan su correcto desempeño. Un ejemplo son los procesos de termo-oxidación que se dan en las poliolefinas durante los procesos de inyección o extrusión, en los que se somete al polímero a condiciones de alta temperatura y presión con el fin de lograr una viscosidad del material adecuada para su procesamiento. Una de las reacciones involucradas en estos es la escisión aleatoria de las cadenas por efecto mecánico, la cual reduce el peso molecular de los polímeros. Además, por efecto de la temperatura, se producen radicales libres que también pueden dar inicio a la degradación oxidativa al entrar en contacto con oxígeno (Rychlý, 2016; Singh, 2008). Una representación simplificada para el caso del polietileno se representa en la Figura 6.23 (Gardette, 2013). Por esto, en la industria del plástico las resinas comerciales siempre se reciben con antioxidantes incorporados previamente con el fin de inhibir este proceso. Por otro lado, uno de los factores ambientales que más afecta a los polímeros es la radiación solar dado que provoca fenómenos de fotodegradación debido a la formación de radicales libres en su superficie por acción de la radiación UV, los cuáles son extremadamente activos atacando las estructuras poliméricas. Para que sea eficaz, la luz debe ser absorbida por el sustrato (polímero). Así, la existencia de grupos cromóforos en las macromoléculas es un requisito previo para el inicio de cualquier reacción fotoquímica que conduzca a la fotodegradación, la que puede ocurrir en ausencia de oxígeno (rotura de cadena o entrecruzamiento) o en presencia del mismo (fotooxidación). Así, moléculas con anillos aromáticos o enlaces químicos capaces de absorber luz UV son propensas a ser fotodegradadas (Yousif, 2013; Nikafshar, 2017).



**Figura 6.23:** Mecanismo simplificado de la degradación termo-oxidativa de polietileno iniciada por acción mecánica (izquierda) o por efecto de la temperatura (derecha). PE-H representa al polietileno, mientras que PE $\cdot$  representa a un polímero radical luego de la abstracción de un radical H del polímero.

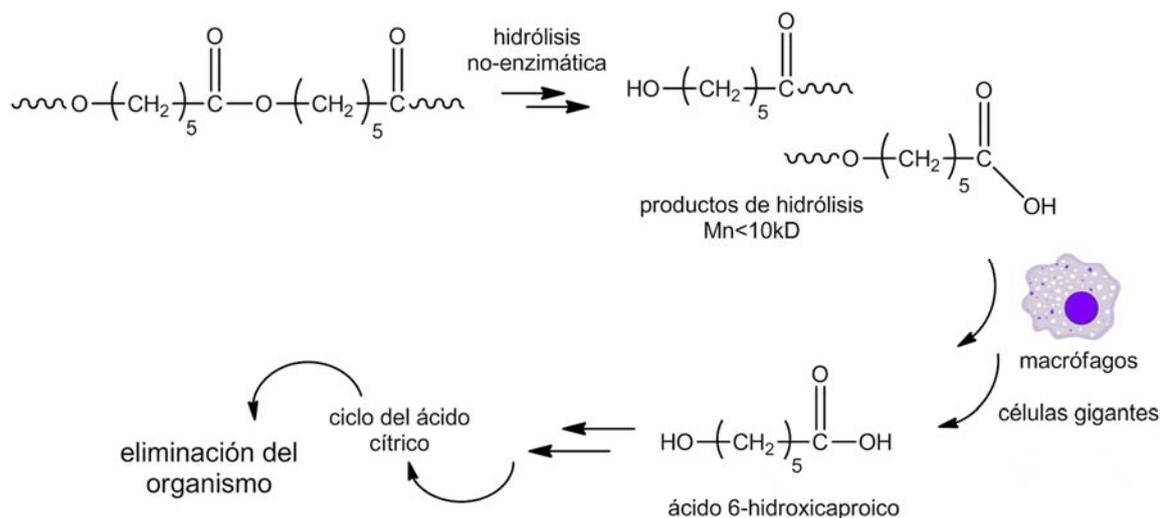
Las resinas epoxi como la presentada en la Figura 6.12(a) o cadenas poliméricas que contienen funcionalidad aromática, como poliestireno, son especialmente susceptibles a la degradación ultravioleta en presencia de oxígeno (foto-oxidación) a través de diversos mecanismos, lo que se representa de manera simplificada en la Figura 6.24 para el poliestireno. Por este motivo en los materiales formulados en base a polímeros se utilizan diferentes estrategias para evitar o reducir este fenómeno, donde una es el empleo de aditivos capaces de absorber luz UV o que pueden actuar capturando los radicales libres actuando como protectores del polímero.



**Figura 6.24.** Mecanismo de degradación foto-oxidativas de poliestireno. PS-H representa al poliestireno, mientras que PS• representa a un polímero radical luego de la abstracción de un radical H del polímero.

En muchas ocasiones, el proceso de degradación es buscado intencionalmente, como son los casos de los materiales biodegradables, o la reducción deliberada del peso molecular de un polímero en el reciclaje terciario de los mismos. La PCL, ya tratada en este libro, es un polímero ampliamente utilizado en la fabricación de biomateriales degradables y en desarrollos de envases sustentables debido a sus propiedades de biodegradabilidad. Los polímeros que contienen grupos éster, como PCL, son susceptibles de degradación por hidrólisis. Esto puede proceder a través de vías químicas o enzimáticas, con una cinética variable para cada mecanismo que ocurre bajo diferentes condiciones. Los pasos de la biodegradación de la PCL en un sistema "in vivo" se presentan de forma general en la Figura 6.25. La escisión de cadena aleatoria no enzimática se ha descrito como un impulsor dominante de la degradación de este polímero, y puede proceder a través de la hidrólisis de éster catalizada tanto por ácido como por base. No obstante, aunque el mecanismo de hidrólisis no enzimática sea el predominante, una amplia variedad de enzimas, como esterasas y lipasas, también pueden participar en la degradación mediante hidrólisis enzimática. Todas las vías anteriores contribuyen a la disminución gradual del peso molecular del polímero y, una vez que este ha disminuido a menos de 10 kDa, se continúa con la degradación intracelular a través de la fragmentación completa del polímero en los fagosomas de los macrófagos y las células gigantes, donde el único metabolito

que se produce es el ácido 6-hidroxil caproico, que a su vez entra en el ciclo del ácido cítrico y se elimina del organismo (Yamamoto, 2001). Por lo tanto, las tasas de degradación "in vivo" parecen estar gobernadas en gran medida por las vías hidrolíticas más lentas antes mencionadas, y la degradación intracelular proporciona una eliminación rápida de los fragmentos de polímeros residuales (Bartnikowski, 2019).

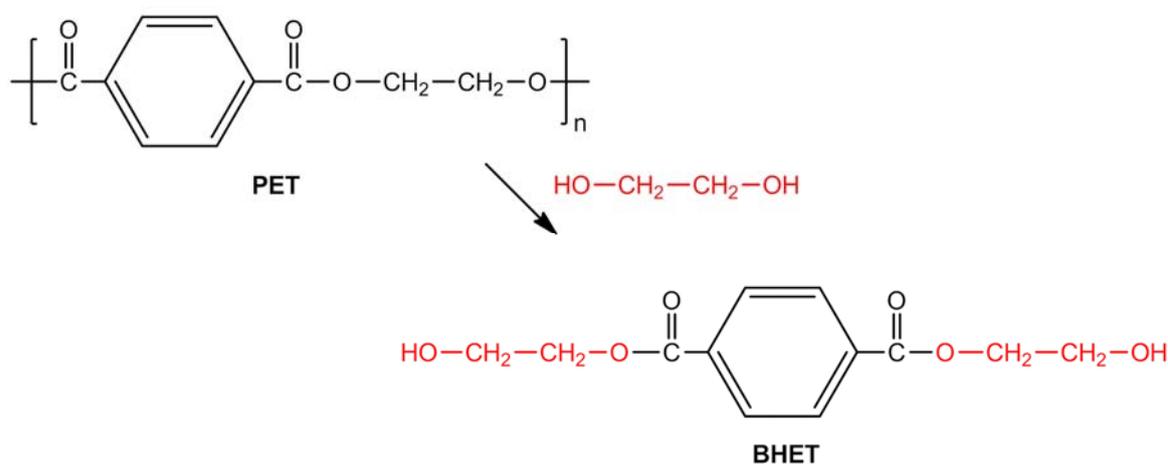


**Figura 6.25:** Esquema simplificado del mecanismo de biodegradación "in vivo" de la PCL.

Los desechos generados por el uso de materiales poliméricos son un desafío para toda la sociedad. En la actualidad, el método de eliminación de los desechos plásticos se centra principalmente en su almacenamiento y disposición final o incineración, no utilizando la energía o materiales contenidos en ellos. En este contexto, crece cada vez más la exigencia social sobre la implementación de una economía circular de plásticos, que tiene como a uno de sus ejes principales el empleo de procesos de reciclaje. Dentro de estos procesos, los métodos químicos (reciclado químico o terciario) pueden permitir la recuperación de productos químicos puros, útiles para la producción de polímeros reciclados de calidad virgen, así como nuevos productos químicos. El reciclado químico se puede realizar por descomposición térmica o por depolimerización, dentro de los cuales existen diferentes variantes a llevar adelante (Fuentes, 2020).

Las poliolefinas en general son tratadas mediante uno de los procesos de descomposición térmica denominado pirólisis o craqueo térmico, en el que los polímeros se descomponen en hidrocarburos básicos mediante calentamiento en ausencia de oxígeno a temperaturas superiores de 800°C. Posteriormente, al ser sometidos a un proceso de destilación, pueden separarse en productos que van desde cera pesada y aceites, hasta aceites livianos y gases. Los rendimientos de la pirólisis se pueden mejorar con el agregado de catalizadores adecuados que promuevan la reacción de craqueo (pirólisis catalítica), que permite bajar la temperatura y el tiempo de reacción. Los componentes más importantes que se obtienen de este proceso son tres fracciones: sólida (carbono o coque), líquida (alquitrán, aceites) y una fracción gaseosa. La proporción en la que se obtienen cada una de las posibles fracciones (sólida, líquida y gaseosa)

depende de una serie de variables como la temperatura, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, el tamaño de partícula del sólido a degradar, entre otros. Por otra parte, los procesos de depolimerización han ganado una particular atención en los últimos años. La depolimerización es una categoría especial de degradación, en la cual se convierte el polímero en un monómero, en una mezcla de monómeros u oligómeros, que por lo general se logra con alta temperatura (térmica) o agentes hidrolíticos (química). Un caso muy destacado es la depolimerización del PET, el cual al ser un poliéster lineal es vulnerable a la escisión de la cadena por solvólisis involucrando la ruptura del enlace C-O de la cadena principal. Esto puede lograrse por degradación hidrolítica en condiciones ácidas o básicas, por metanólisis (reacción con metanol líquido o gaseoso para dar dimetiltereftalato), o por glicólisis. En la Figura 6.26 se representa la glicólisis del PET, proceso que consiste en el calentamiento (alrededor de 190-240°C) del polímero en presencia de un exceso de etilenglicol, que da mayoritariamente bis-hidroxiethyltereftalato (BHET) como producto, con algunos restos de oligómeros de bajo peso molecular.



**Figura 6.26:** Reacción de glicólisis del PET.

Los ejemplos presentados muestran que tanto el desarrollo de polímeros biodegradables como los procesos de reciclaje terciario de polímeros son un conjunto de tecnologías en continuo desarrollo en la actualidad, ya que otorgan la posibilidad de reducir de manera segura y efectiva una parte de los desechos plásticos al evitar los procesos de disposición final o convertirlos en productos que pueden ser ampliamente utilizados en diversas industrias.

## Referencias

- Acik, G., Sey, E., & Tasdelen, M. A. (2018). Polypropylene-based graft copolymers via CuAAC click chemistry.. *eXPRESS Polymer Letters* Vol.12, No.5, 418–428
- Balderrama, C. I. P. (2013). Funcionalización Mediante Grupos Sulfónicos de Copolímeros en Bloque y Radiales de Poli (estireno-butadieno-estireno) SBS".

- Bartnikowski, M., Dargaville, T. R., Ivanovski, S., & Hutmacher, D. W. (2019). Degradation mechanisms of polycaprolactone in the context of chemistry, geometry and environment. *Progress in Polymer Science*, 96, 1-20.
- Fuentes, C. A. (2020). *Reciclado terciario de residuos plásticos: craqueo catalítico y glicólisis* (Tesis Doctoral en SEDICI).
- Gardette, M., Perthue, A., Gardette, J. L., Janecska, T., Földes, E., Pukánszky, B., & Therias, S. (2013). Photo-and thermal-oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability*, 98(11), 2383-2390.
- Gauthier, M. A., Gibson, M. I., & Klok, H. A. (2009). Synthesis of functional polymers by post-polymerization modification. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(1), 48-58.
- Liang, L., & Astruc, D. (2011). The copper (I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) "click" reaction and its applications. An overview. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(23-24), 2933-2945.
- Lunn, D. J., Discekici, E. H., Read de Alaniz, J., Gutekunst, W. R., & Hawker, C. J. (2017). Established and emerging strategies for polymer chain-end modification. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55(18), 2903-2914.
- Meng, T., Gao, X., Zhang, J., Yuan, J., Zhang, Y., & He, J. (2009). Graft copolymers prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP) from cellulose. *Polymer*, 50(2), 447-454.
- Nikafshar, S., Zabihi, O., Ahmadi, M., Mirmohseni, A., Taseidifar, M., & Naebe, M. (2017). The effects of UV light on the chemical and mechanical properties of a transparent epoxy-diamine system in the presence of an organic UV absorber. *Materials*, 10(2), 180.
- Peruzzo, P. J. (2009). *Síntesis, caracterización y aplicaciones de híbridos acrílico-poliuretánicos y nanocompuestos poliméricos coloidales* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de La Plata).
- Rychlý, J., & Rychlá, L. (2016). Polyolefins: From Thermal and Oxidative Degradation to Ignition and Burning. In *Polyolefin Compounds and Materials* (pp. 285-314). Springer, Cham.
- Singh, B., & Sharma, N. (2008). Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer degradation and stability*, 93(3), 561-584.
- Vargantwar, P. H., Brannock, M. C., Tauer, K., & Spontak, R. J. (2013). Midblock-sulfonated triblock ionomers derived from a long-chain poly [styrene-b-butadiene-b-styrene] triblock copolymer. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(10), 3430-3439.
- Simonazzi, T., De Nicola, A., Aglietto, M., Ruggeri, G. Chapter 7 - Functionalized Polyalkenes, en *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Editores: Geoffrey Allen, John C. Bevington, , Pergamon, (1989), Pages 133-158, ISBN 9780080967011,
- Helgerud, T., Gåserød, O., Fjæreide, T., Andersen, P.O., Larsen, C.K. Chapter 4: Alginates, 50-69, en *Food stabilizers, thickeners and gelling agents*. Editor: Imeson, A. (2010) United Kingdom: Wiley-Blackwell.
- Yamamoto, M., Ikada, Y., & Tabata, Y. (2001). Controlled release of growth factors based on biodegradation of gelatin hydrogel. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 12(1), 77-88.

Yousif, E., & Haddad, R. (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene. *SpringerPlus*, 2(1), 1-32.

Zhang, H., & Ruckenstein, E. (1998). Graft, block- graft and star-shaped copolymers by an in situ coupling reaction. *Macromolecules*, 31(15), 4753-4759.

## Los autores

### **Cortizo, María Susana**

Licenciada en Ciencias Químicas (1981), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires y Doctora en Ciencias Química (1992), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP).

Profesora Titular (Ordinaria), Dedicación Simple, Cátedras de Química Orgánica del Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Docente-Investigadora Cat I (Programa de Incentivos).

Investigadora Independiente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Directora del Grupo Macromoléculas en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET-UNLP.

### **Oberti, Tamara**

Licenciada en Química (2007) y Doctora de la Facultad de Ciencias Exactas (2011), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

Profesora Adjunta (Interina), Dedicación Simple, Cátedras de Química Orgánica del Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Docente-Investigadora Cat III (Programa de Incentivos).

Investigadora Adjunta del CONICET.

Investigadora integrante del Grupo Macromoléculas en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET-UNLP.

### **Peruzzo, Pablo J.**

Licenciado en Química (2004) y Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas (2009), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

Profesor Adjunto (Ordinario), Dedicación Simple, Cátedras de Química Orgánica del Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Docente-Investigadora Cat III (Programa de Incentivos).

Investigador Independiente del CONICET.

Investigador integrante del Grupo Macromoléculas en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET-UNLP.

Cortizo, María Susana

Introducción a la síntesis de polímeros / María Susana Cortizo ; Tamara G. Oberti ; Pablo J. Peruzzo. - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata ; EDULP, 2023.

Libro digital, PDF - (Libros de cátedra)

Archivo Digital: descarga

ISBN 978-950-34-2323-3

1. Polímero. 2. Recursos Naturales. I. Oberti, Tamara G. II. Peruzzo, Pablo J. III. Título.  
CDD 547.84

Diseño de tapa: Dirección de Comunicación Visual de la UNLP

Universidad Nacional de La Plata – Editorial de la Universidad de La Plata

48 N.º 551-599 / La Plata B1900AMX / Buenos Aires, Argentina

+54 221 644 7150

edulp.editorial@gmail.com

www.editorial.unlp.edu.ar

EduLP integra la Red de Editoriales Universitarias Nacionales (REUN)

Primera edición, 2023

ISBN 978-950-34-2323-3

© 2023 - EduLP

**e**  
**exactas**



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA