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.

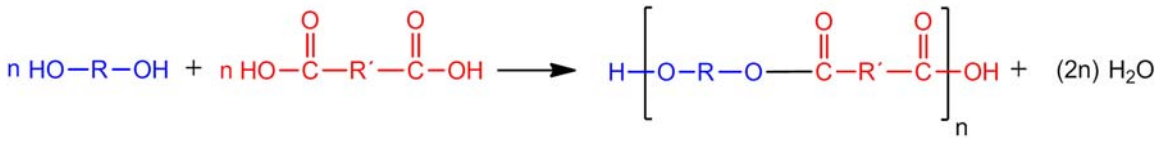

Figura 2.1*: Esquema de la reacción de obtención de un poliéster.*

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.

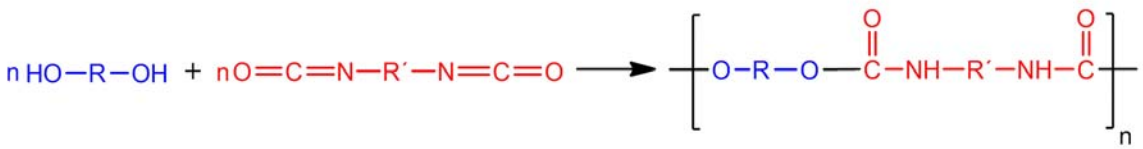

Figura 2.2*: Esquema de la reacción de obtención de un poliuretano.*

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.

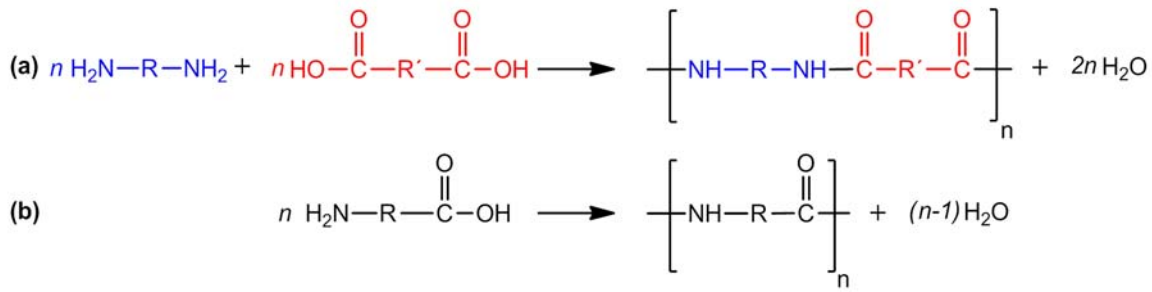

Figura 2.3*: Esquema de la obtención de una poliamida a partir de la reacción entre dos monómeros diferentes (a), y de la reacción entre moléculas de un mismo monómero (b).*

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

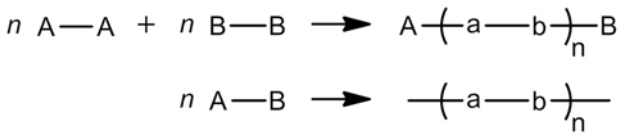

Figura 2.4*: Esquematización de la reacción de polimerización por etapas.*

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.

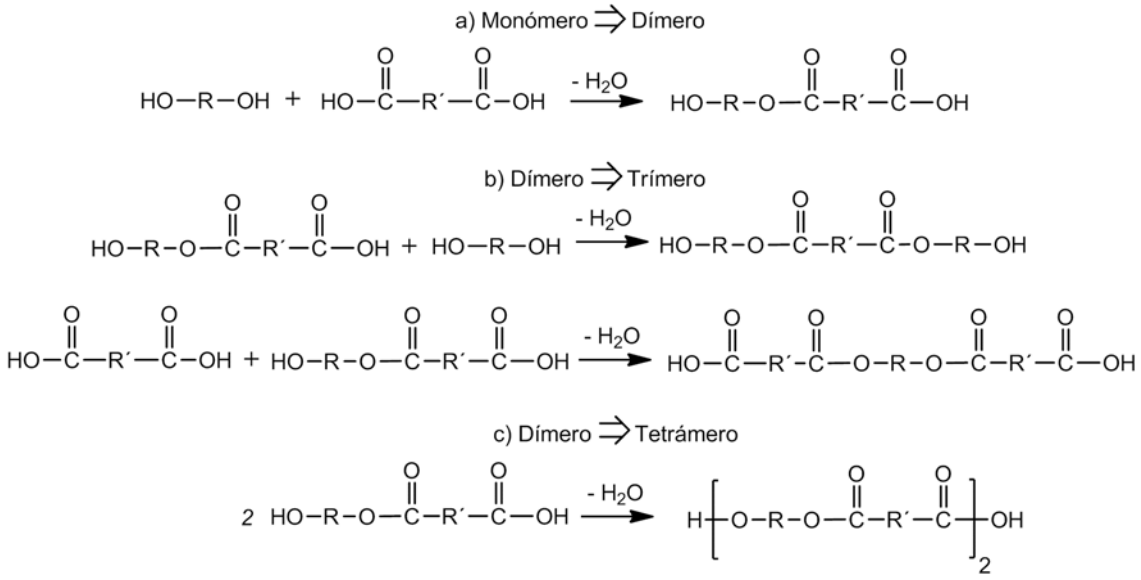

Figura 2.5: *Estructuras formadas inicialmente en una reacción de polimerización (poliesterificación) por etapas.*

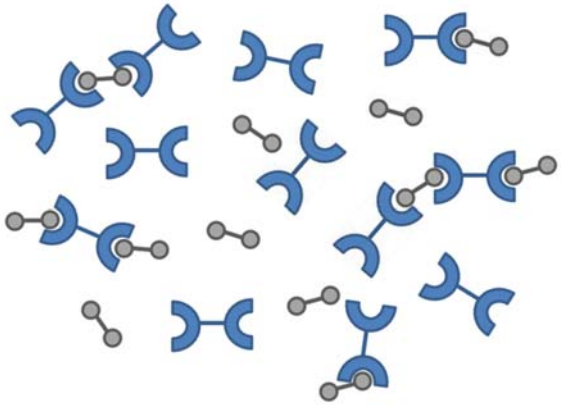

Figura 2.6*: Representación esquemática del crecimiento de las cadenas en una polimerización por etapas.*

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

$$n\text{-mero} + m\text{-mero} \longrightarrow (n+m)\text{-mero}$$

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).

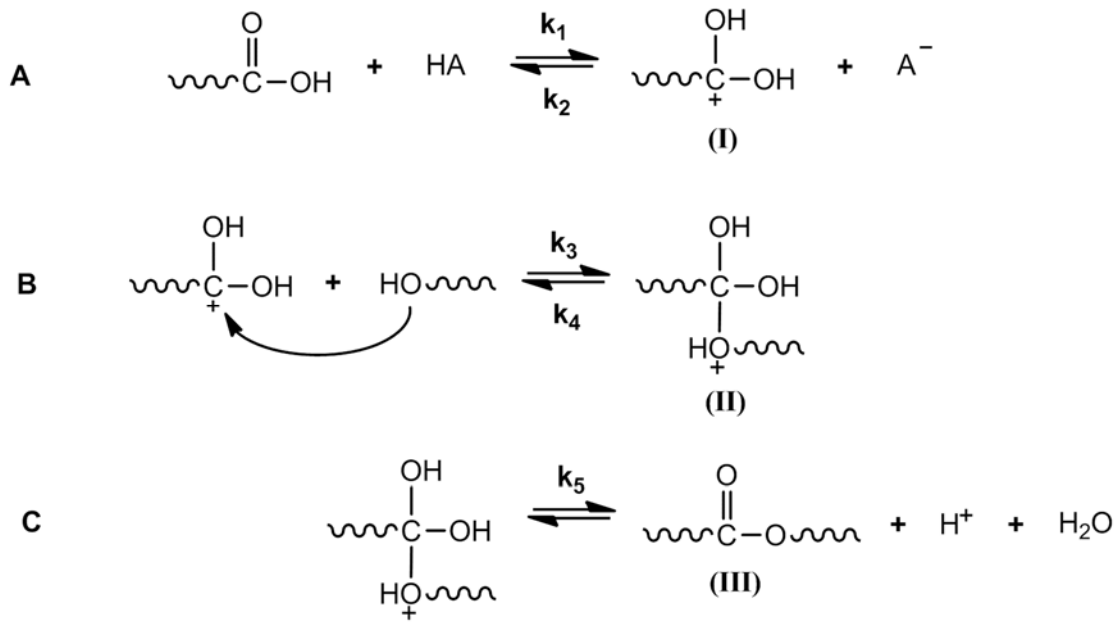

Figura 2.7*: Mecanismo de reacción de poliesterificación para el estudio cinético de la polimerización por etapas.*

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 Rp puede expresarse como:

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

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:

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

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:

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

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

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

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

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

En base a dicha expresión, se pueden obtener diferentes expresiones para Rp, 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

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

en donde la velocidad de polimerización Rp 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 [HA] es reemplazada por la concentración [COOH] y la expresión puede escribirse de la forma:

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

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:

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

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

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

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

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

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:

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

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

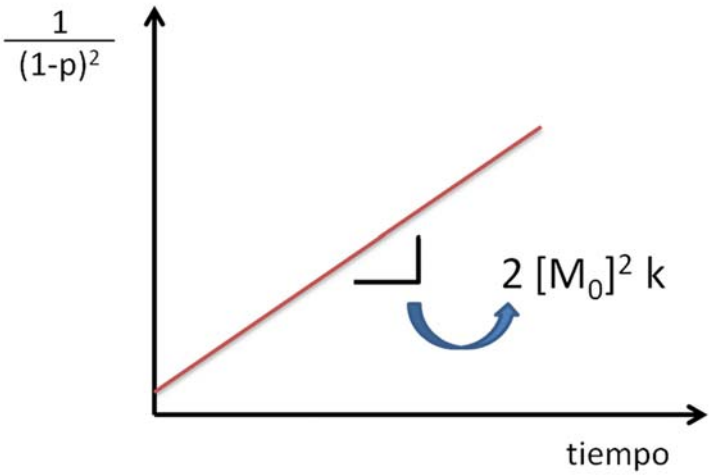

Figura 2.8*: Comportamiento cinético teórico de una reacción de poliesterificación autocatalizada.*

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:

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

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] entendiendo que ésta permanece constante durante el transcurso de la reacción. Integrando la última expresión se llega a

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

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).

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

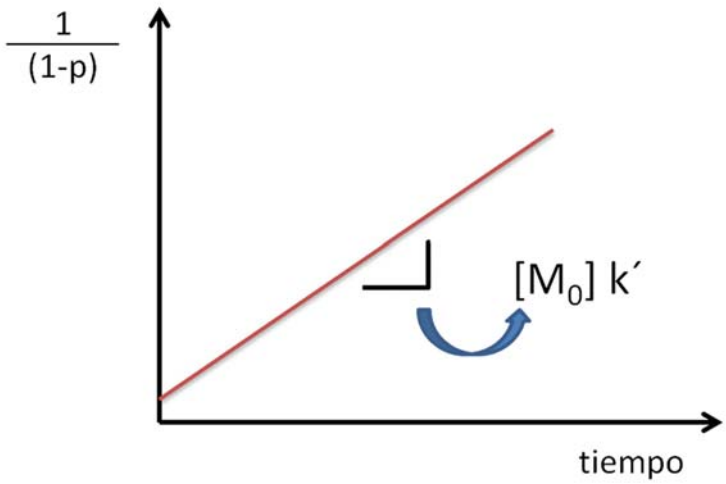

Figura 2.9*: Comportamiento cinético teórico de una reacción de poliesterificación en presencia de un ácido fuerte como catalizador.*

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-butanodióico, podemos describir a la unidad repetitiva y a la unidad estructural como se indica en la Figura 2.10.

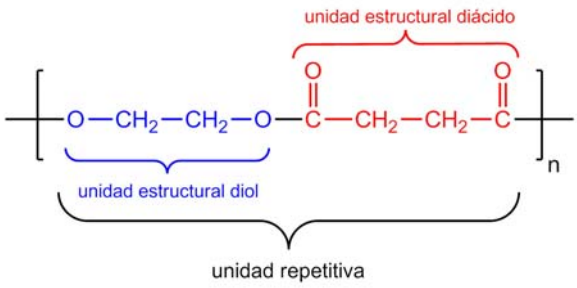

Figura 2.10*: Unidad repetitiva y unidades estructurales en un poliéster.*

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).

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

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

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

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.

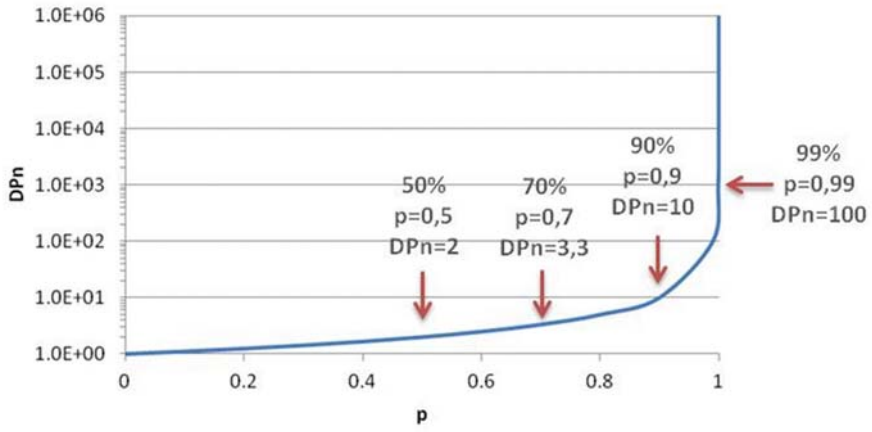

Figura 2.11*: Representación gráfica de la ecuación de Carothers*.

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

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

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

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. 2.17a) de una cantidad de ácido fuerte como catalizador.

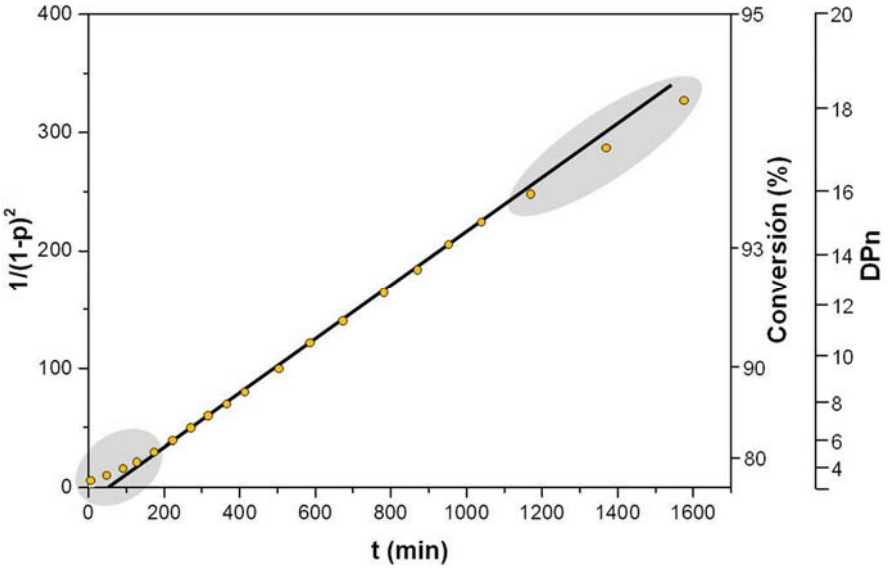

Figura 2.12*: Representación esquemática de la cinética de polimerización de una reacción autocatalizada entre ácido adípico y dietilenglicol (basado en los resultados de Flory, 1939).*

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 (Odian, 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.

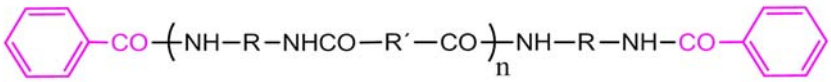

Figura 2.14*: Representación esquemática de una poliamida obtenida en presencia de ácido benzoico en el medio de reacción.*

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.

Poliamidas

Las primeras poliamidas fueron desarrolladas por Carothers en 1933 y registradas bajo un nombre creado en base a los dos países intervinientes en las investigaciones (Estados Unidos, en la ciudad de New York, y en Inglaterra en la ciudad de Londres) de ahí su nombre de las iniciales de las dos ciudades NY (de New York) y LON de Londres, NYLON.

Síntesis

Las poliamidas pueden ser preparadas por diferentes rutas como amidación directa de un diácido con una diamina, por autoaminación de un aminoácido o por polimerización por apertura de anillo de lactamas como se muestra en la Figura 2.15 para el caso de la obtención del poli(ε-caprolactama), aunque en este último caso el sistema pertenece a los polímeros obtenidos por crecimiento de cadena a través de una reacción de adición mediante un método denominado polimerización por apertura de anillo (ver Capítulo 4). En el caso de la obtención de poliamidas a partir de aminoácidos, la gran tendencia de éstos hacia la ciclación hace que esta estrategia no sea de utilidad.

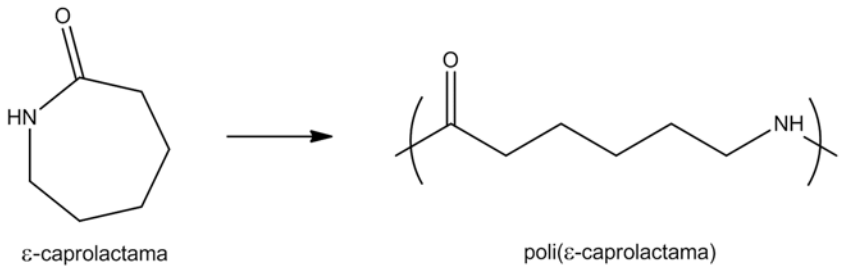

Figura 2.15*: Síntesis de poliamidas mediante una reacción de polimerización de adición por apertura de anillo.*

Poliamidas como la poli(hexametilenadipamida) se sintetizan a partir de la reacción entre el diácido y la diamina correspondientes. En el caso de una reacción con un balance estequiométrico controlado entre los reactivos, inicialmente se forma una sal de amonio 1:1 en una solución al 50%p/v, a la cual se denomina frecuentemente como sal de nylon (estructura I en la Figura 2.16).

Esta solución se lleva a concentraciones mayores al 60%p/v mediante su calentamiento a 100°C. Posteriormente, la polimerización se lleva a cabo elevando la temperatura a 200°C y a una presión de 1.7 MPa (~16 atm) la cual excluye efectivamente el oxígeno y previene la precipitación de sales y su polimerización sobre las superficies del reactor donde se da la transferencia de calor. Luego la temperatura se eleva a 275°C (liberando vapor para mantener la presión en 1.7 MPa), y al alcanzar la misma la presión se reduce lentamente hasta llegar a presión atmosférica. La última etapa corresponde a una polimerización en fase fundida, por lo que la temperatura se mantiene por encima del punto de fusión del polímero preparado.

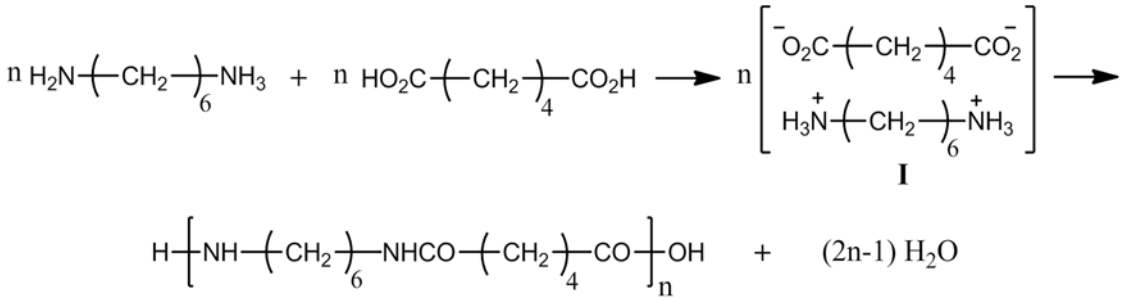

Figura 2.16*: Síntesis de poliamidas.*

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) contendiendo tantos átomos de carbono como indique el índice. Como ejemplo, por polimerización del ácido 6-aminohexanoico o de la ε-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 -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 [McKeen, 2017]. De manera general, a menor cantidad de grupos -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 hidrofilicidad del polímero. Así, la relación -CH_2-/-CO-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.

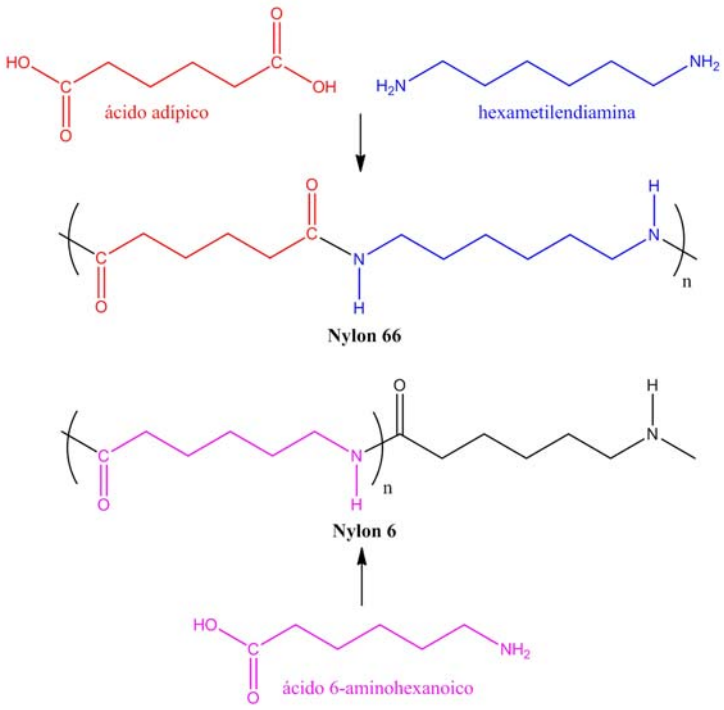

Figura 2.17*: Estructuras del Nylon6,6 (polihexametilenadipamida) y del Nylon 6 (policaprolactama).*

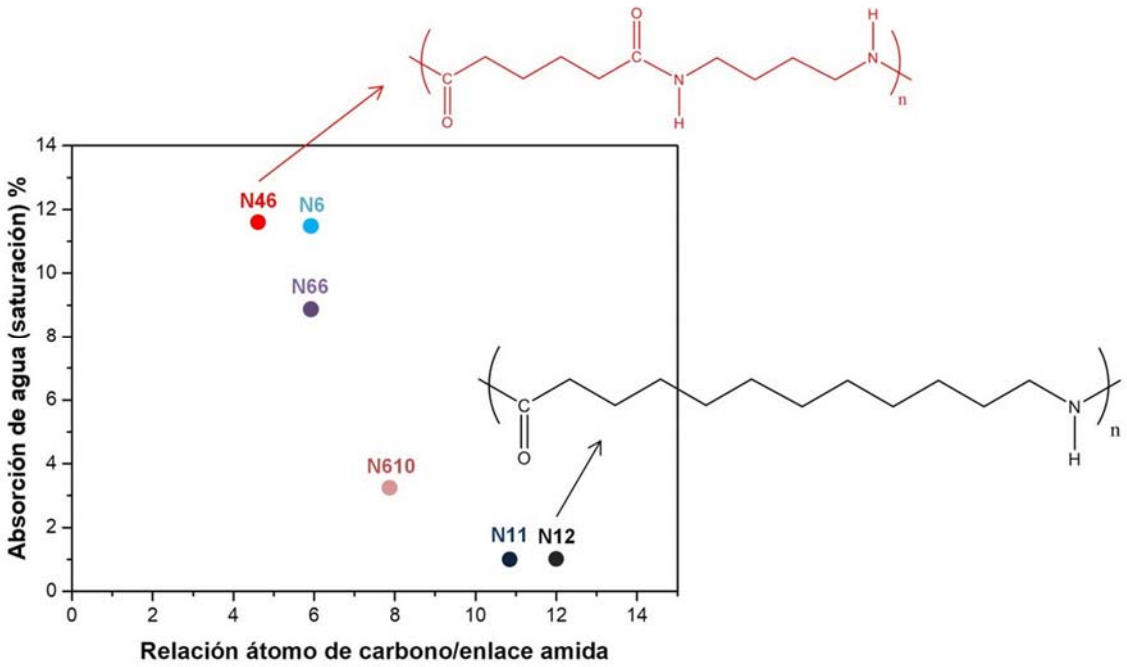

Figura 2.18*: Propiedades de absorción de agua ("swelling") de diferentes poliamidas en función de la relación átomos de carbono/enlace amida de la unidad repetitiva (adaptado de Zhang, 2018).*

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*-fenilenisoftalamida) y a la poli(*p*-fenilenisoftalamida), respectivamente (Figura 2.19).

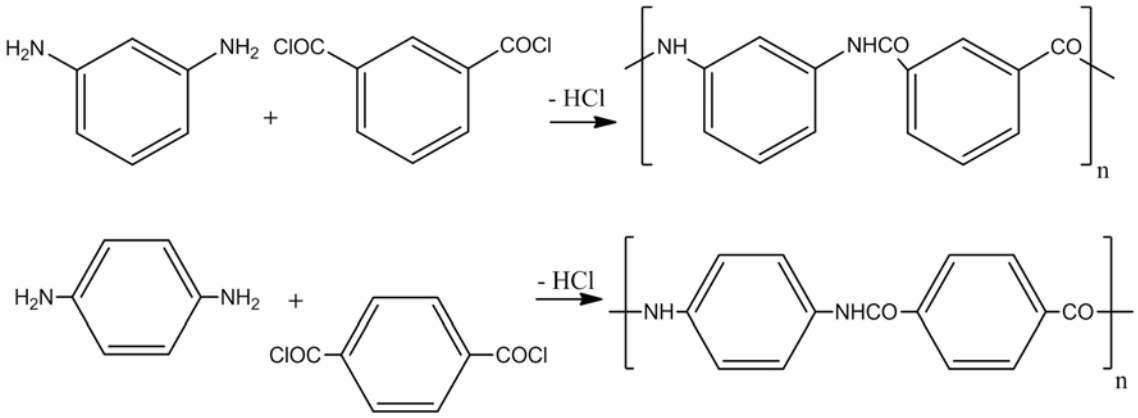

Figura 2.19*: Esquema de síntesis de aramidas.*

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 diester, o de hidroxiácidos 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}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 (Hd), los cuales se diferencian de los protones pertenecientes a los grupos metilenos terminales (Hb y Hc). A partir del análisis de estas señales y teniendo en cuenta la integración relativa es posible también estimar el peso molecular del polímero obtenido.

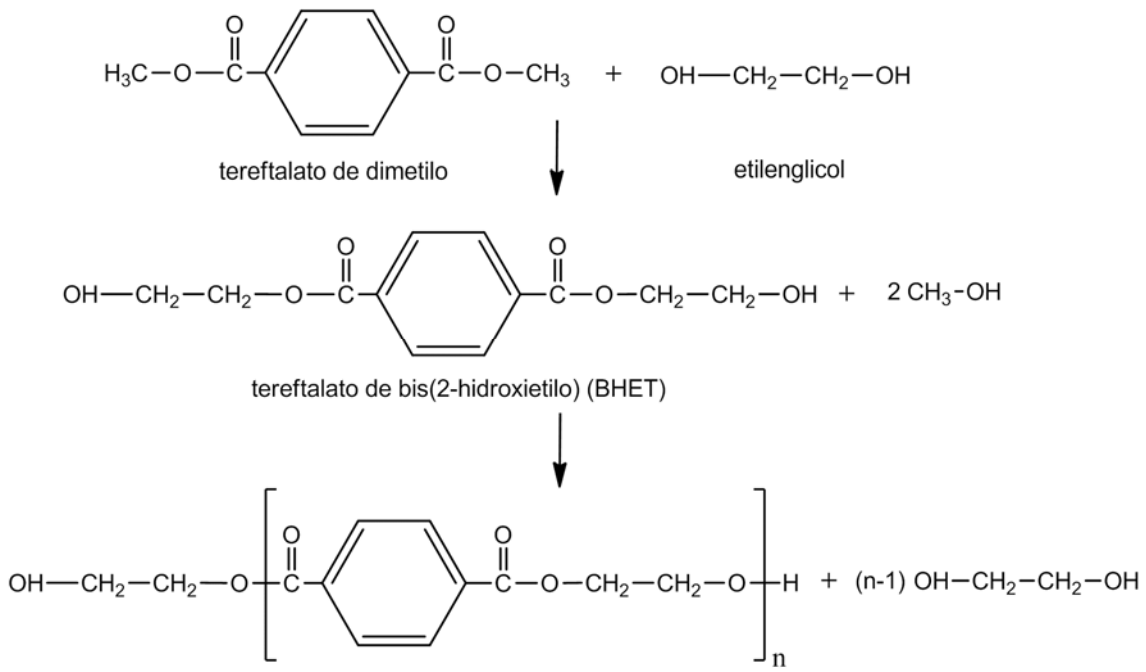

Figura 2.20*: Reacción de síntesis de PET.*

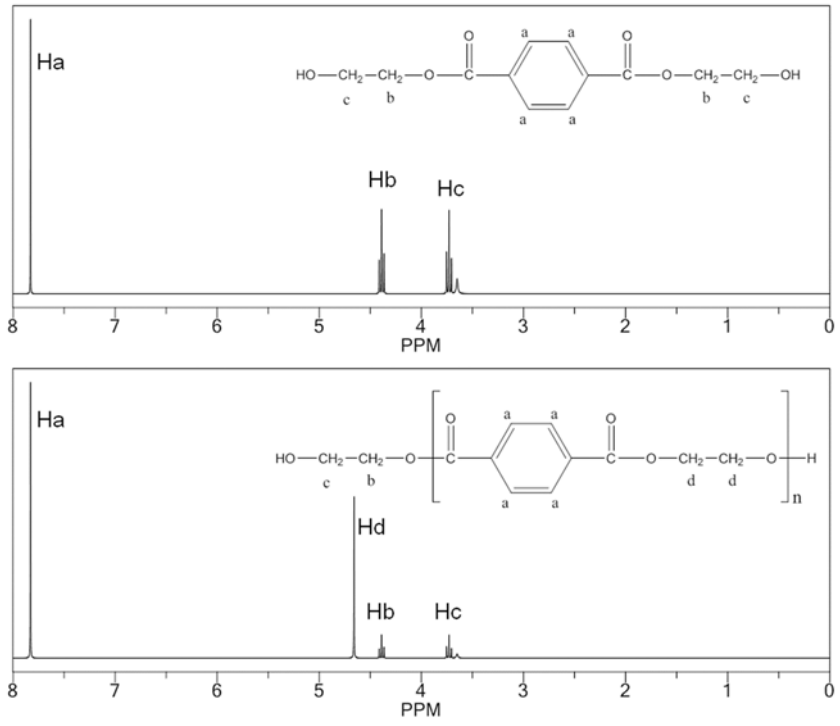

Figura 2.21*: Análisis espectroscópico por ^{1}H-RMN de la síntesis de PET.*

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_2, O_2 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 Tg (Tg_{PET} ~ 60°C; Tg_{PEN} ~ 120°C) que le permite ser sometido a los procedimientos de esterilización y por lo tanto ser empleado en aplicaciones biomédicas

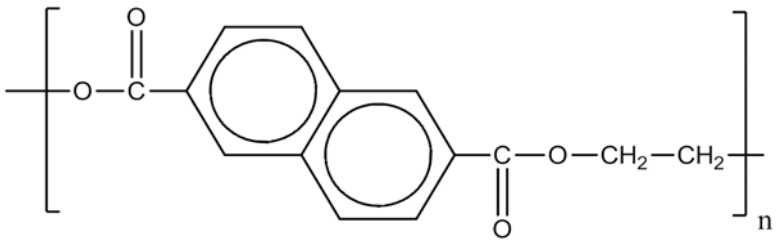

Figura 2.22*: Estructura del poli(etilen naftalato) (PEN).*

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 ε-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.

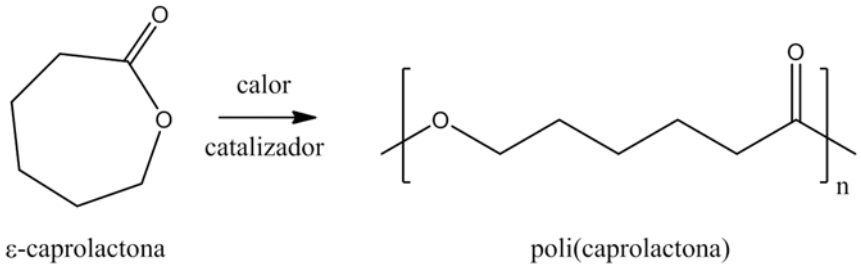

Figura 2.23*: Estructura del poli(ε-caprolactona) (PCL).*

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.

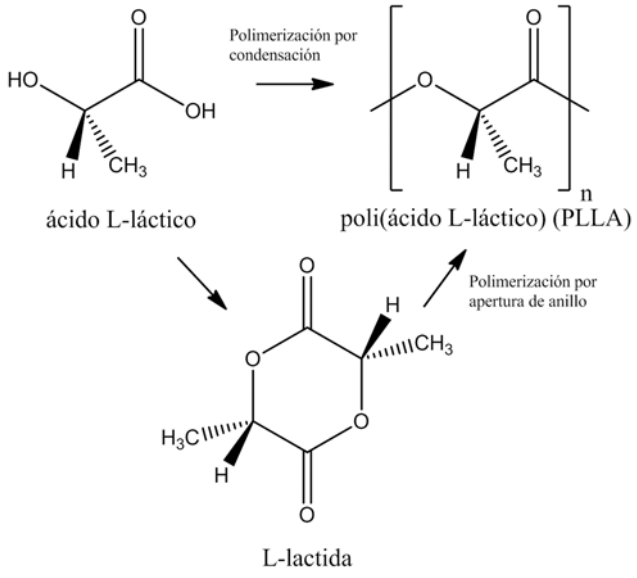

Figura 2.24*: Síntesis de poli(ácido L-láctico)*

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´-metilenbis(fenil isocianato) (más conocido como MDI) como diisocianato, ya presentada en forma genérica en la Figura 2.2.

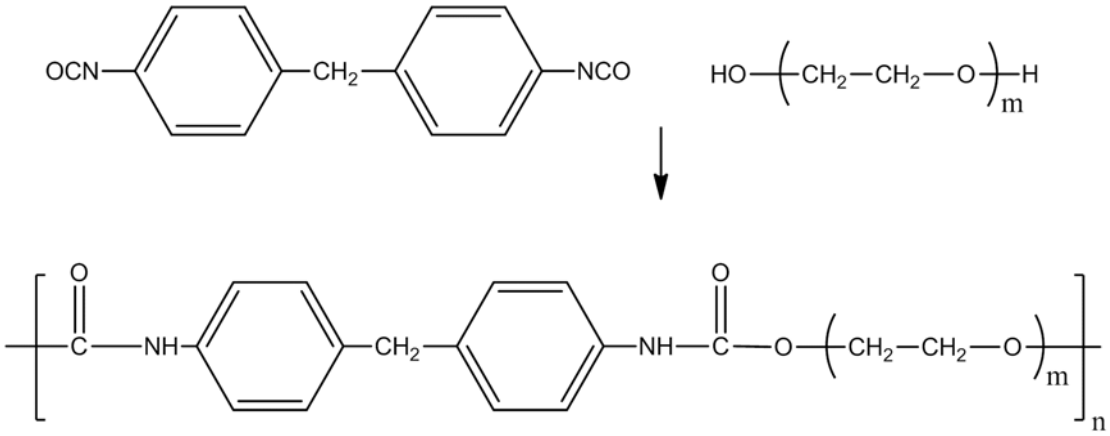

Figura 2.25*: Representación esquemática de la síntesis de un poliuretano en base a MDI y PEG.*

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 diazobiciclo[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).

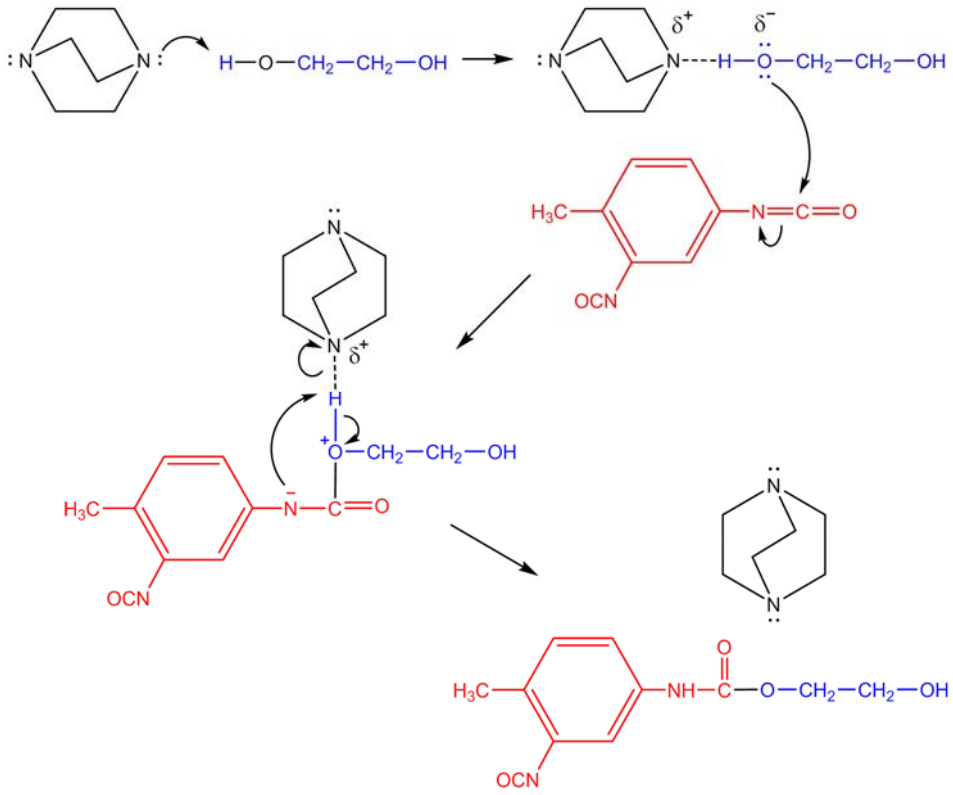

Figura 2.26: *Mecanismo de formación del enlace uretano empleando una amina terciaria como catalizador.*

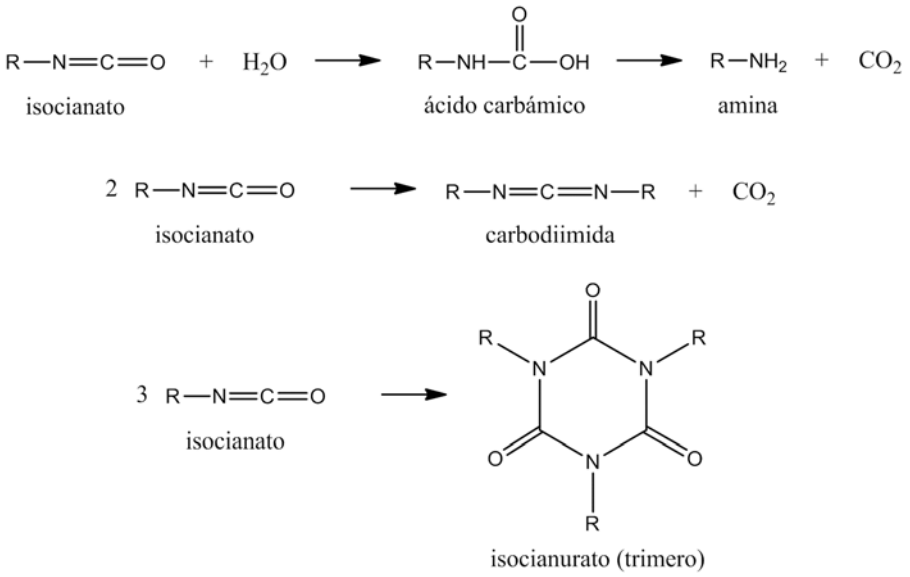

Figura 2.27: *Reacciones laterales de los grupos isocianato.*

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).

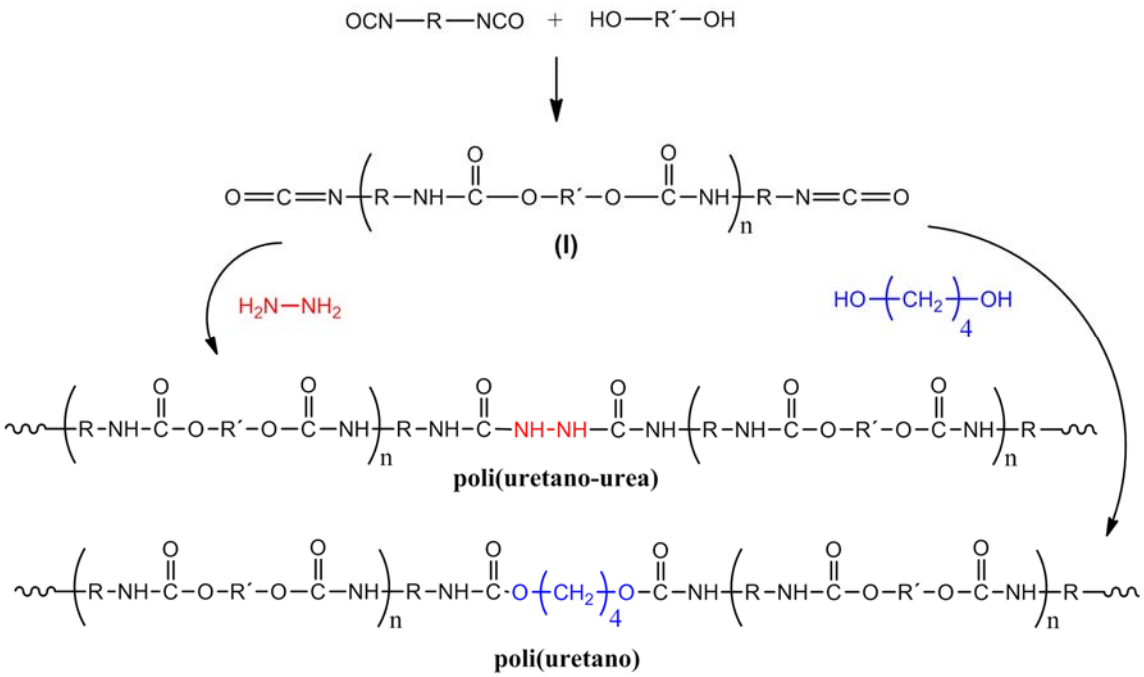

Figura 2.28*: Representación esquemática de la reacción de extensión de cadena en la síntesis de poliuretano y poli(uretano-urea).*

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 Mn=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 (νOH=3500 cm^{-1}) del diol y la banda localizada a 2260 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 cm^{-1} (νN-H), 1710 cm^{-1} (Amida I; νC=O) y 1537 cm^{-1} (Amida II; combinación de δN-H y νC-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 cm^{-1} (νNCO) y el aumento de la absorbancia de la banda a 1709 cm^{-1} (νC=O) a medida que progresa la reacción. Por otra parte, el conjunto de picos ubicados entre 3080 cm^{-1} y 2675 cm^{-1}, correspondientes a las contribuciones de los estiramientos de los grupos C-H (νC-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 cm^{-1}) y B (señal entre 2477 y 2126 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 poliol).

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 poliol y el poliisocianato, la naturaleza química de R y R´ y la relación poliol/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.

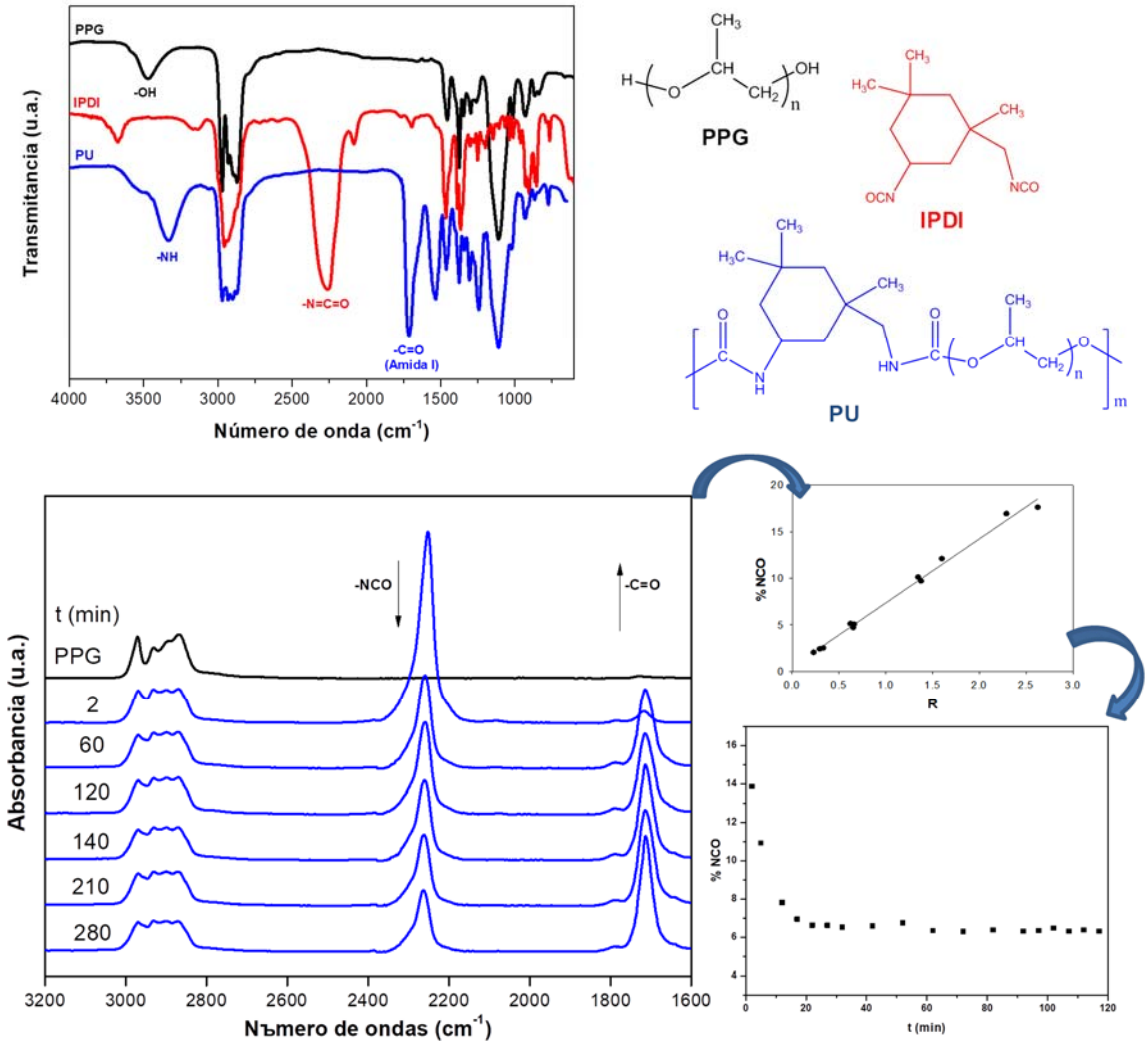

Figura 2.29: *Seguimiento de la velocidad de reacción de la polimerización mediante FTIR de la síntesis de un prepolímero poliuretánico basado en PPG e IPDI.*

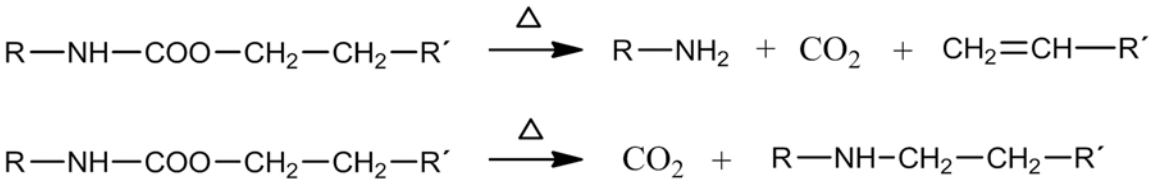

Figura 2.30: Reacciones de descomposición térmica del enlace uretano.

Como se comentó anteriormente es habitual que, en la preparación de poliuretanos lineales, se utilice un polímero como poliol y un diisocianato aromático (toluen diisocianato - TDI; 4,4´-metilen-bis(fenilisocianato) - MDI) o alifático (diisocianto 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 poliol. 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.

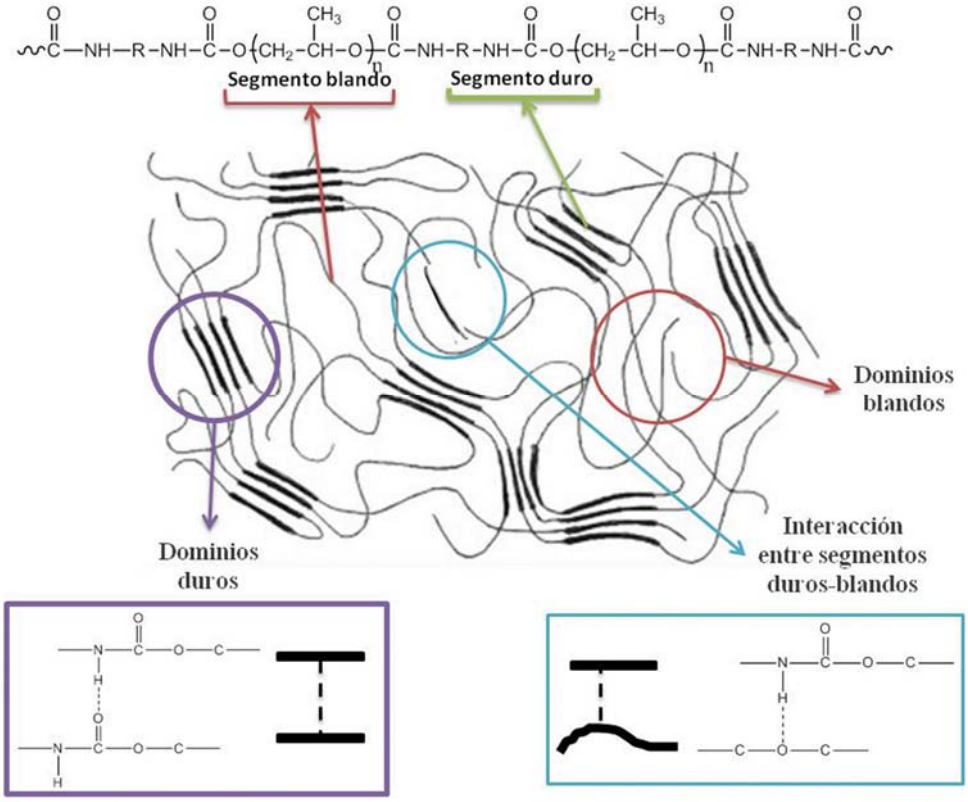

Figura 2.31*: Organización de un poliuretano entre segmentos duros y blandos y representación de diferentes interacciones por puente de hidrógeno que pueden conducir a dicha organización.*

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 poliol con el fin de obtener un sistema entrecruzados, y donde se agrega un agente de soplado como agua (agente de soplado químico; produce 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.

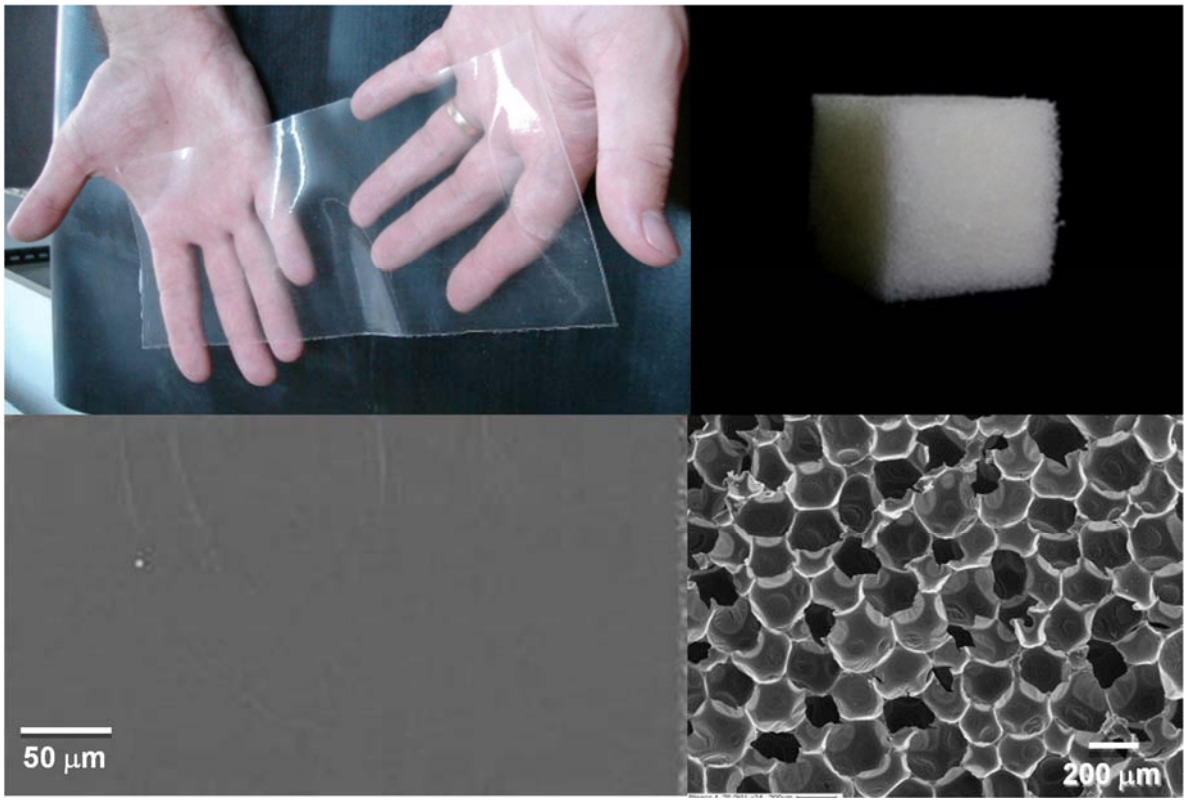

Figura 2.32- *Películas y espumas de poliuretano. Las imágenes de abajo corresponden a fotografías de microscopía SEM de los materiales presentados arriba.*

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 hidroxiclorosilano y dihidroxiclorosilano). 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.

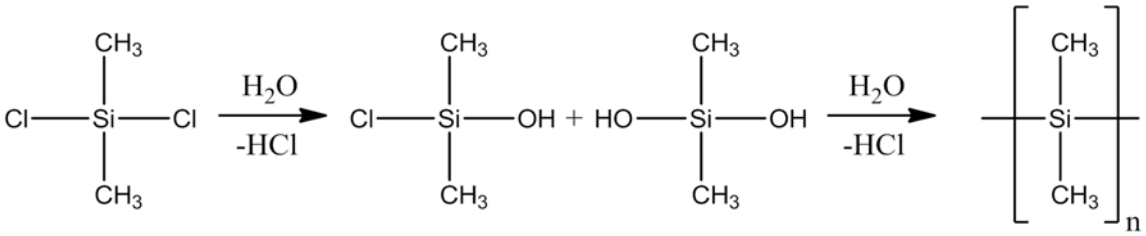

Figura 2.33*: Síntesis de poli(dimetilsiloxano) PDMS a partir de diclorodimetilsilano.*

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°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.