

POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN.

La polimerización por adición puede transcurrir a través de un mecanismo, en el que se formen radicales libres como especies intermedias en el curso de la reacción. En otros casos, la polimerización por adición tiene lugar mediante la formación de iones: carbocaciones o carbaniones.

En ambos casos, la polimerización por adición radicalar y la polimerización por adición iónica, la reacción transcurre a través de tres etapas:

- Iniciación: En esta etapa se forman los monómeros activados.
- Propagación: En esta etapa de la reacción se forma la cadena activada.
- Terminación: Esta fase se caracteriza por la pérdida de actividad y producción del polímero.

En la tabla podemos observar, el mecanismo de polimerización por adición más adecuado, para los polímeros más comunes.

Tabla 1 Mecanismo de polimerización por adición para los monómeros más comunes

Tipos de monómero	Radicalar	Catiónica	Aniónica
Etileno	+	+	-
Propileno	-	-	-
Isobutileno	-	+	-
Dienos	+	-	+
Estireno	+	+	+
Cloruro de vinilo	+	-	-
Esteres acrílicos y metacrílicos	+	-	+

POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN RADICALAR.

La polimerización por adición radicalar transcurre a través de tres etapas: Iniciación, propagación y terminación, perfectamente diferenciadas, siendo la etapa de iniciación la que necesita mayor energía de activación.

Iniciación.

La etapa de iniciación es la etapa en la que se van a crear los radicales libres. La formación de dichos radicales puede producirse de varias formas:

-Por acción del calor.

-Por acción fotoquímica.

-Por acción de compuestos productores de radicales libres.

Esta última forma de iniciación es la más utilizada.

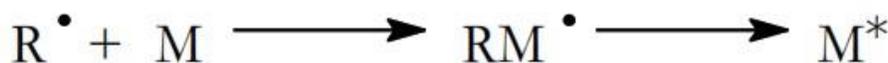
Los iniciadores deben ser compuestos relativamente inestables que fácilmente puedan dar lugar a radicales libres.

La iniciación consiste entonces en la ruptura homolítica del iniciador, para formar radicales libres por efecto térmico.



Ilustración 1 Ruptura homolítica del iniciador

La acción del radical libre sobre el monómero da lugar a la formación de un monómero activado, $\text{RM} \cdot$, que vamos a representar por M^* .



Ejemplos de iniciadores radicalares:

Peróxidos: El persulfato potásico (peróxido inorgánico) se rompe homolíticamente para dar dos radicales libres:

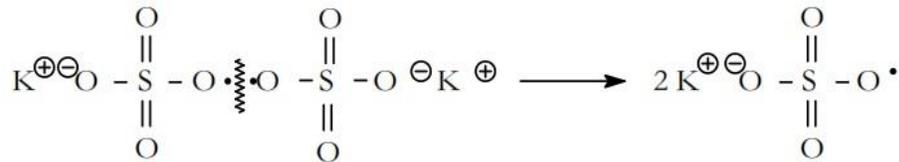


Ilustración 2 Rompimiento persulfato potásico

Asimismo el peróxido de benzoílo (peróxido orgánico) se descompone:

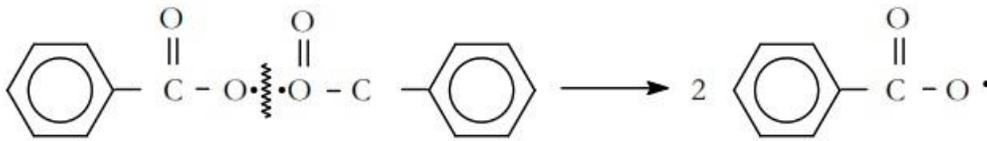


Ilustración 3 ruptura del Peróxido de Benzoilo

Hidroperóxidos. Los hidroperóxidos suelen necesitar un agente reductor que active su ruptura homolítica.

Por ejemplo, un hidroperóxido de alquilo, en presencia de Fe^{2+} , se descompone según la reacción:

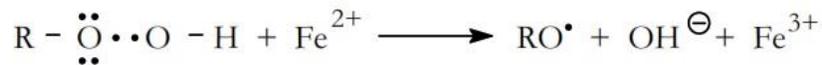


Ilustración 4 Rompimiento hidroperóxido de alquilo.

Peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno en presencia de Fe^{2+} se rompe homolíticamente dando un radical hidróxilo:



Ilustración 5 Rompimiento del Peróxido de Hidrogeno.

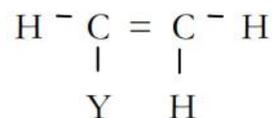
Azocompuestos:

Los azoderivados son compuestos químicos que cuentan con el grupo funcional azo, que tiene la forma $R-N=N-R'$, siendo las R compuestos del carbono y las N, nitrógenos con un enlace doble entre ellos. Así todos los compuestos que en su composición química cuentan con un enlace $-N=N-$, se conocen como azoderivados o azocompuestos, y en algunas ocasiones se encuentran también bajo la denominación de compuestos azoicos.



Ilustración 6 Ruptura por un iniciador de un azocompuesto.

El radical formado por la ruptura homolítica del iniciador, que vamos a representar por R^\bullet , ataca al monómero que puede ser, por ejemplo, un compuesto vinílico.



donde si:

$Y = \text{H}$ etileno

$Y = \text{Cl}$ cloruro de vinilo

$Y =$  estireno

Ilustración 7 Grupos sustituyentes del compuesto vinílico.

El radical R^\bullet puede atacar en dos posiciones al monómero: en la posición (1) y en la posición (2), dando dos radicales. La reacción transcurrirá preferentemente hacia la formación del radical más estable:

Si comparamos la estabilidad relativa de los radicales (1) y (2), el radical (1) es un radical primario mientras que el radical (2) es secundario, luego el más estable es este último y, por consiguiente, el que tiene mayor probabilidad de formarse.

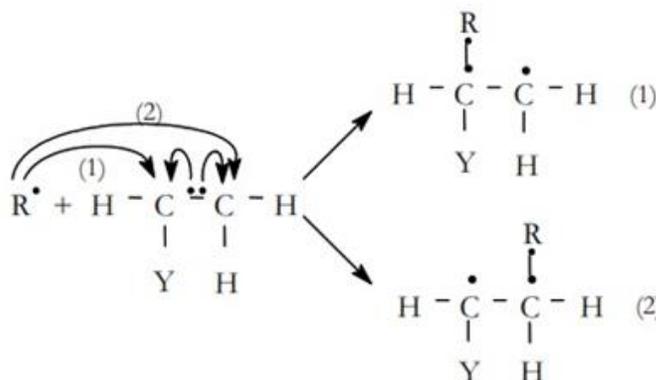


Ilustración 8 Ataque del Radical R , queda en la posición más estable

Propagación.

En la etapa de propagación, el radical o monómero activado, M^* , que se ha formado en la etapa de iniciación se van adicionando los monómeros:



Ilustración 9 Propagación

Al final de la etapa se obtiene la cadena activada M_n^* .

La energía de activación necesaria para la etapa de propagación es de unas 7000 cal/mol por lo que la secuencia de las adiciones es muy rápida.

Puede ser de unas milésimas de segundo.

La adición del monómero activado al monómero existente en el medio de la reacción puede tener varias posibilidades. Si volvemos al ejemplo de polimerización vinílica que estamos considerando, el monómero activado se puede adicionar al monómero en dos posiciones. La posición (1) que sería una adición cabeza-cabeza o la posición (2) que sería una adición cabeza-cola.

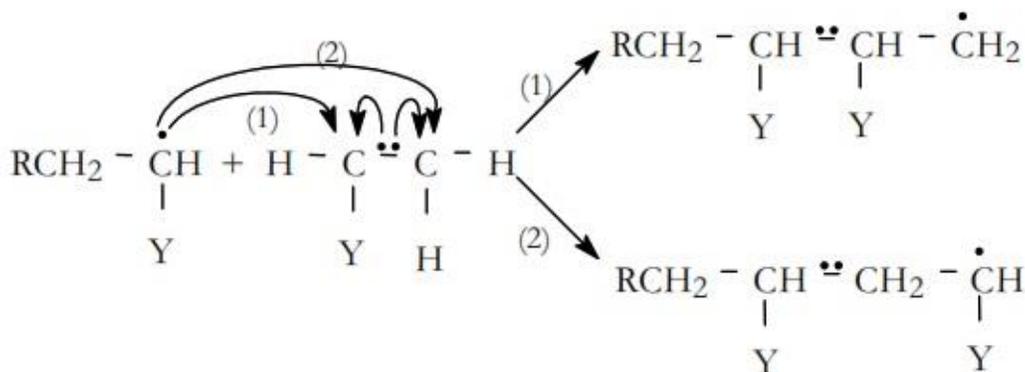


Ilustración 10 Adición del monómero en la propagación.

La etapa transcurrirá preferentemente hacia la formación del radical más estable. Si comparamos la estabilidad de los radicales (1) y (2), el radical (1) es

un radical primario mientras que el radical (2) es un radical secundario, luego el sentido más probable de la reacción es el (2).

Terminación.

En la etapa de terminación o cierre se obtiene el polímero, por pérdida de actividad de las cadenas activadas que se han ido formando durante la etapa de propagación. La terminación se puede producir en cualquier momento. Generalmente tiene lugar cuando aumenta la viscosidad, ya que entonces hay un exceso de resto polimérico frente a monómero.

Posibles mecanismos de terminación:

Apareamiento.

Desproporción.

Transferencia de cadena.

Terminación por apareamiento.

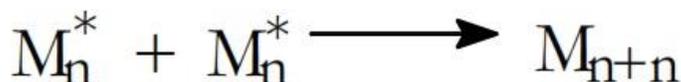


Ilustración 11 Terminación por apareamiento.

Dos cadenas activadas se adicionan entre sí con pérdida de actividad.

Un ejemplo de terminación por apareamiento podría ser el siguiente:

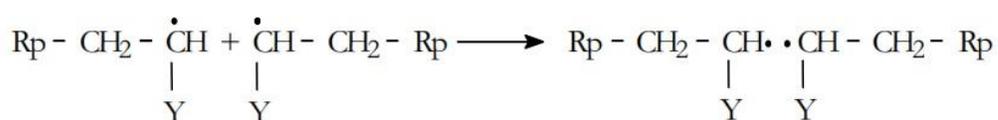


Ilustración 12 Terminación por apareamiento.

donde R_p es el resto polimérico.

Terminación por desproporción.

Entre dos cadenas activas, iguales o distintas, puede producirse un proceso de desproporción obteniéndose al final dos cadenas distintas:



Ilustración 13 Terminación por desproporción

Por ejemplo, si consideramos dos cadenas:

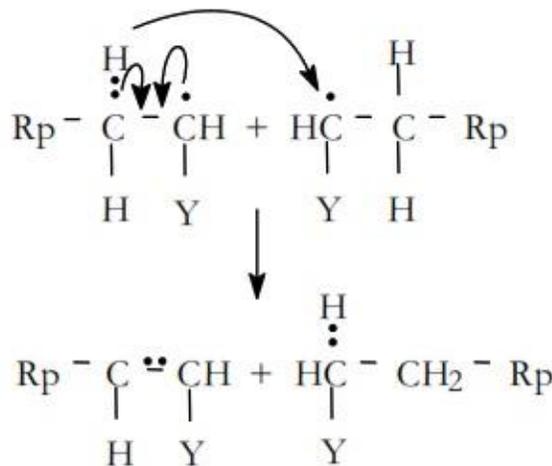


Ilustración 14 Mecanismo de desproporción

Transferencia de cadena.

La etapa de terminación puede desarrollarse mediante un mecanismo de transferencia de cadena que puede tener lugar:

Entre la cadena activa que se ha formado en la etapa anterior y un monómero:



Ilustración 15 Etapa de terminación entre cadena activa y monómero

Entre la cadena activa y el polímero:

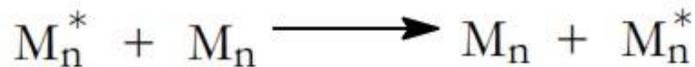


Ilustración 16 Terminación entre cadena activa y el polímero.

Entre la cadena activa y un reactivo T que vamos a llamar agente de transferencia:



Ilustración 17 Terminación entre cadena activa y agente de transferencia

El agente de transferencia permite terminar la polimerización cuando interese, es decir, regular el peso molecular medio del polímero sin necesidad de eliminar el iniciador.

El reactivo T puede ser un retardador del crecimiento de la cadena o un inhibidor.

Es un retardador si T* comienza la formación de una nueva cadena:



Ilustración 18 El retardador forma una nueva cadena.

Pero si en lugar de reaccionar con un monómero T* hubiera reaccionado consigo mismo para dar un producto inerte, sería un inhibidor:

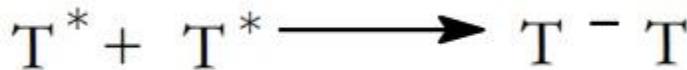


Ilustración 19 Inhibidor de la reacción

El inhibidor termina totalmente la polimerización, mientras que el retardador termina la cadena pero no el proceso de polimerización.

POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN IÓNICA.

Algunas reacciones de polimerización por adición presentan una velocidad de reacción elevada, que no se puede justificar mediante un mecanismo de radicales libres. Para estas reacciones se ha propuesto un mecanismo que transcurre a través de la formación de iones, como especies intermedias, durante el curso de la reacción.

Estos iones pueden ser positivos (iones carbonio o carbocationes) o negativos (carbaniones). De esta manera existen dos tipos de polimerización iónica: catiónica y aniónica.

POLIMERIZACIÓN CATIONICA.

Iniciación.

Los iniciadores de la polimerización catiónica son reactivos electrofílicos E^+ que se incorporan al monómero M para dar un ión carbonio ME^+ :



Ilustración 20 Polimerización Catiónica.

Los iniciadores catiónicos han de ser por tanto especies afines por los centros de elevada densidad electrónica, como son los ácidos fuertes o compuestos del tipo de los catalizadores de Friedel Crafts.

En la mayor parte de las polimerizaciones catiónicas donde interviene los catalizadores de Friedel y Crafts se necesita un cocatalizador o promotor, que ayuda a que la separación de cargas se verifique con mayor energía.

Por ejemplo, en el caso de la polimerización catiónica del isobutileno, la etapa de iniciación se realiza a partir de un iniciador que es el BF_3 (catalizador de

Friedel y Crafts) y un promotor que es el agua. Entre el iniciador y el promotor se forma un ácido complejo,

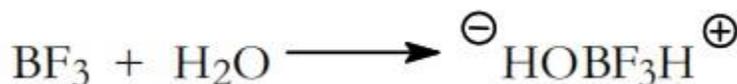


Ilustración 21 Trifloruro de Boro

A continuación, el H⁺ procedente del ácido complejo es la especie electrofílica que se adiciona a el monómero. Esta incorporación puede ser en dos posiciones (1) ó(2) formándose dos iones carbonio. La etapa transcurrirá preferentemente hacia la formación del ión más estable:

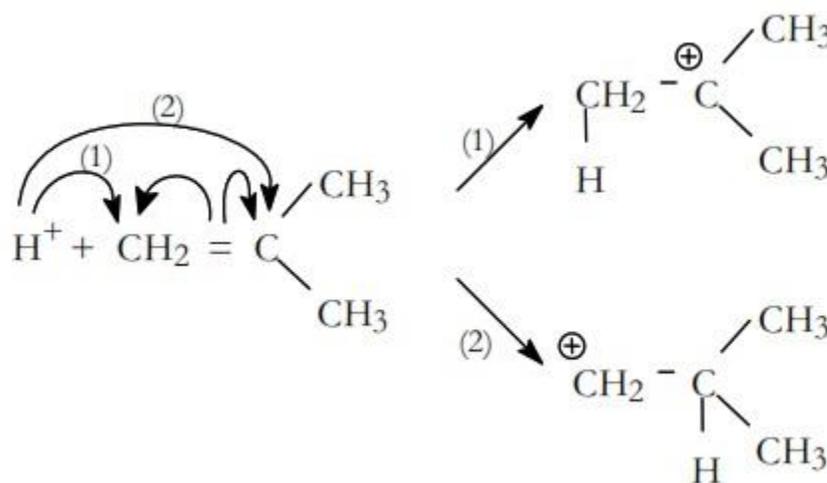


Ilustración 22 Iniciación de la polimerización mecanismo catiónico

Si comparamos la estabilidad del ión (1) y del ión (2), el (1) es un ión terciario mientras que el (2) es primario, luego el ión (1) es más estable y el que tiene más probabilidad de formarse.

Los iones carbonio que se forman como especies intermedias no existirán como especies libres, ya que estarán asociados con la parte aniónica o contraión del reactivo durante todas las etapas de la polimerización. En

nuestro caso el contraión será HOBF_3^- que acompañará al ión t-butilo $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ durante su crecimiento.

Propagación.

En la etapa de propagación el ión carbonio que se ha formado en la etapa anterior y que, esquemáticamente, podemos representar por ME^+ se va adicionando con las moléculas del monómero,

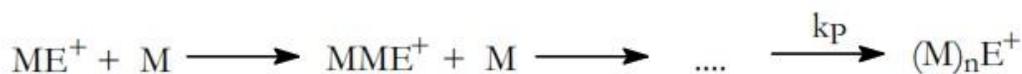


Ilustración 23 Reacción propagación del ion carbonio

Siendo k_p la constante de velocidad de la etapa de propagación.

En el ejemplo que estamos considerando, la polimerización del isobutileno, la etapa de propagación transcurre de la siguiente manera:

El ión t-butilo que se ha formado en la etapa de iniciación se adiciona a una nueva molécula de monómero, adición que puede ser en dos posiciones, dando lugar a los iones carbonio(1) y (2),

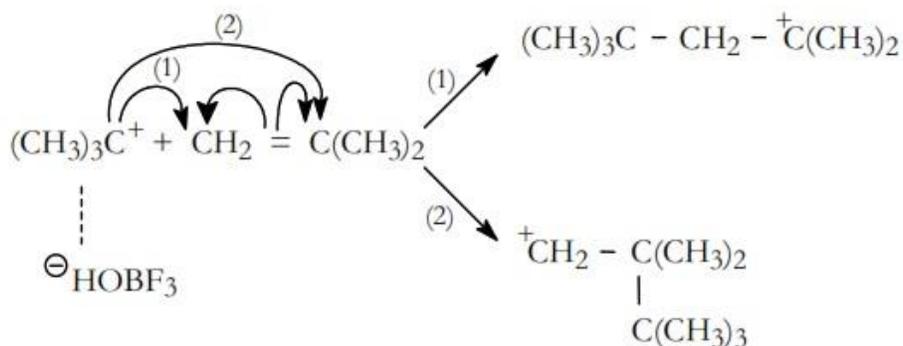


Ilustración 24 Propagación del t-butilo fase 1

La reacción transcurrirá preferentemente hacia la obtención de ión más estable, en este caso el ión (1) que es un ión terciario.

Adiciones sucesivas irán aumentando la longitud de la cadena,

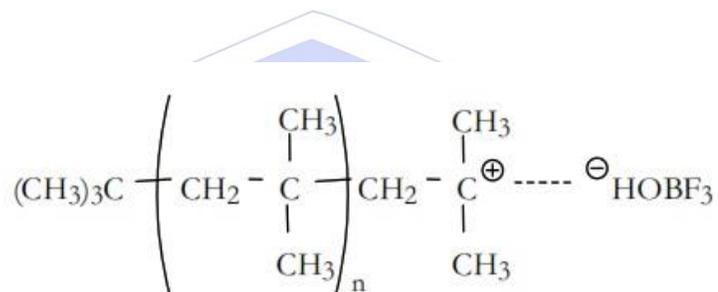


Ilustración 25 Propagación del t-butilo fase 2

Terminación.

La etapa de terminación se caracteriza por la pérdida de un protón por la macromolécula, ión procedente de la etapa anterior. De esta manera se obtiene el polímero, en nuestro ejemplo el polisobutileno, y se recupera el catalizador,

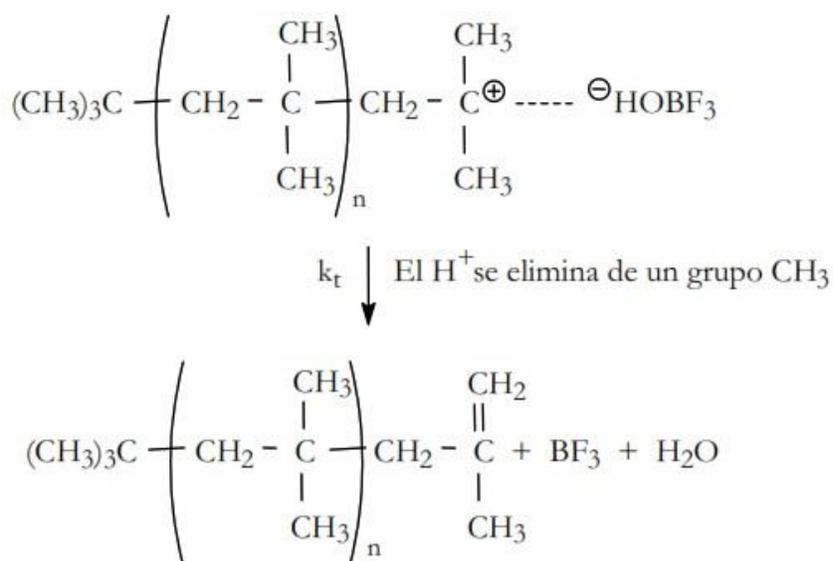


Ilustración 26 Terminación de la reacción catiónica

En este tipo de polimerización el catalizador actúa como tal, ya que no se consume en la polimerización. Sin embargo, en la polimerización por radicales libres el compuesto productor de radicales libres queda formando parte del polímero, y por tanto actúa realmente como un iniciador.

Por otra parte, el grado de polimerización del polímero así obtenido dependerá de la relación entre las constantes de velocidad de la etapa de propagación k_p y de la etapa de terminación k_t , es decir, depende de k_p/k_t .

Para la polimerización nos interesa que k_p/k_t mucho mayor que cero, pero hay procesos industriales que buscan la formación de dímeros, trímeros y tetrámeros a partir de una k_t elevada.

Por ejemplo, con H_2SO_4 al 60 % y a unos 70 °C se puede conseguir únicamente dimerizar el isobutileno.

POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA.

Iniciación.

Los iniciadores de la polimerización aniónica son reactivos nucleofílicos $N(-)$, que se incorporan al monómero M para dar un carbanión $MN(-)$,

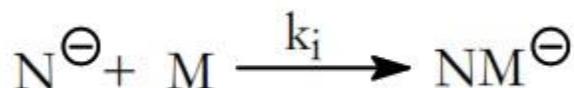


Ilustración 27 Iniciación Aniónica

k_i es la constante de la velocidad de la etapa de iniciación.

Los iniciadores aniónicos han de ser especies afines por los centros de baja densidad electrónica. Los compuestos no saturados, debido a la especial movilidad de los electrones π que forman sus enlaces múltiples, son especies nucleofílicas y no son monómeros adecuados para la polimerización aniónica.

Por tanto, compuestos de tipo vinílico como etileno o cloruro de vinilo son más aptos para una polimerización de tipo catiónico. Si estos compuestos tienen algún grupo sustituyente capaz de atraer electrones, pueden polimerizarse aniónicamente.

Entre los iniciadores aniónicos se encuentran las bases con los metales alcalinos cuyo carácter nucleofílico varía en el siguiente orden: Litio+ > Sodio+ > Potasio+.

Por ejemplo, el potasio en amoníaco líquido da lugar al anión amiduro,



Ilustración 28 Reacción de iniciación del Potasio

El anión amiduro es la especie nucleofílica que se incorpora al monómero, que puede ser el estireno, para dar el carbanión correspondiente,

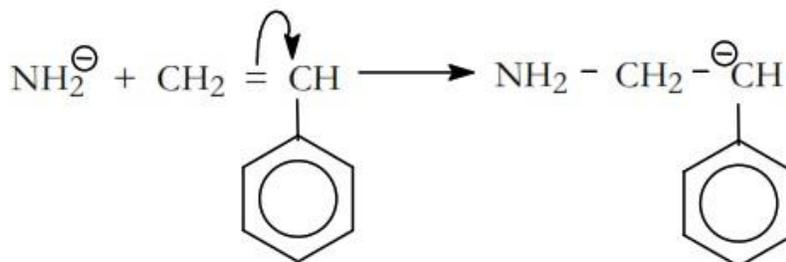


Ilustración 29 Reacción de iniciación del Poli estireno

En el estireno, los electrones π del grupo vinilo se desplazan hacia el núcleo bencénico por un efecto E+ y esta influencia electrónica es transmitida por los electrones π deslocalizados del anillo de una parte a otra del núcleo. Por ello, la densidad electrónica del grupo $\text{CH}_2=\text{CH}-$ disminuye y es posible la incorporación del iniciador aniónico.

Se consigue una mayor reactividad del estireno si se incrementa la polaridad del disolvente y el carácter metálico del metal.

Propagación.

En la etapa de propagación, el carbanión que se ha formado en la etapa anterior, y que esquemáticamente vamos a representar por $NM(-)$ se va adicionando con las moléculas del monómero,



k_p es la constante de velocidad de propagación.

En el ejemplo que estamos considerando la polimerización del estireno,

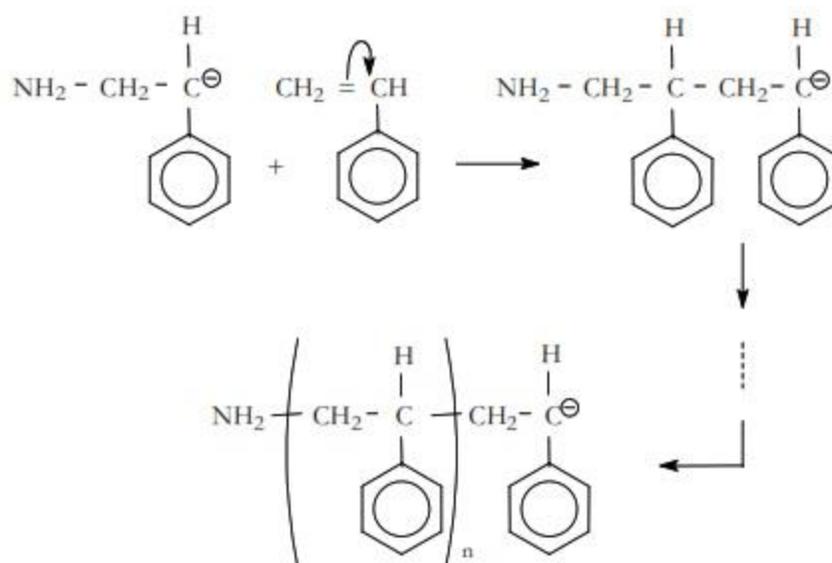


Ilustración 30 Propagación del Estireno

Al final de esta etapa obtendríamos el macrocarbanión representado.

Terminación.

El crecimiento de la cadena puede terminar tomando un protón del disolvente, que en el caso del estireno es el amoniac,

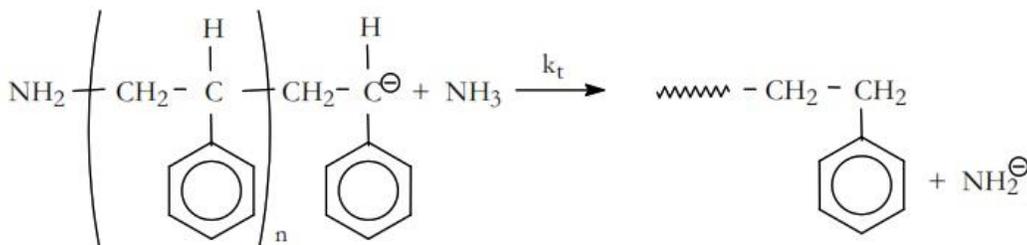


Ilustración 31 Terminación de aniónica Estireno

K_t es la constante de velocidad de la etapa de terminación.

PRINCIPALES POLIMEROS DE ADICIÓN.

PVC, policloruro de vinilo, usado en tuberías hidráulicas, imitaciones de piel, pvc laminado etc.

Polipropileno, tiene varios usos en embalaje, fabricación de cuerdas, muebles, artículos de papelería etc.

Poliestireno, es usado en la fabricación de platos y vasos desechables, se usa en la industria del empaque y embalaje, envases de yogurth, cajas de CD, entre otros.

Politetrafluoroetileno, tiene varias aplicaciones: En revestimientos de aviones, cohetes y naves espaciales debido a las grandes diferencias de temperatura que es capaz de soportar, recubrimiento de sartenes, en la medicina ya que no reacciona con tejidos, en estructuras como protección anticorrosiva.

Policloruro de Vinilideno, mejor conocido como Saran, se usa para el recubrimiento de alimentos, aunque en 2004 se cambió su uso por el polietileno de baja densidad, ya que el saran contiene cloro en su estructura.

Poliacrilonitrilo, sus nombres comerciales son: Orlon, Acrilan y Creslan, se usa como fibra para textiles, alfombras y tapicería.

Acetato de polivinilo; tiene su uso principal es como adhesivo, es comunmente utilizado por los carpinteros en la fabricación de muebles.

Alcohol polivinílico, se usa como materia prima para fabricar otros polímeros, se usa como espesante en las formulaciones de acetato de polivinilo, Juguete para niños cuando se combina con bórax forma un producto gelatinoso viscoso que escurre, excipiente de algunos medicamentos de uso tópico, en la industria del empaque como película soluble, se usa para fabricar la fibras de de vinialon, entre otros usos.

Polimetil metacrilato, conocido como: plexiglass o lucite, tiene resistencia a la intemperie, transparencia y resistencia al rayado.

Por estas cualidades es utilizado en la industria del automóvil como el faro del coche, iluminación, cosméticos, espectáculos, construcción y óptica, entre muchas otras. En el mundo de la medicina se utiliza la resina de polimetilmetacrilato para la fabricación de prótesis óseas y dentales y como aditivo en polvo en la formulación de muchas de las pastillas que podemos tomar por vía oral. En este caso actúa como retardante a la acción del medicamento para que esta sea progresiva.

Algunos elástomeros se polimerizan por adición como: El polisopreno, el polibutadieno, el policloropreno, mejor conocido como neopreno.

En conclusión.

Las reacciones de adición, las podemos clasificar en tres tipos: Reacciones por radicales libres o radicalarias, catiónicas y aniónicas.

Por lo regular las reacciones de Adición se dan en presencia de un catalizador.

Todas las reacciones de adición tienen tres etapas que son : de Iniciación, de propagación y de terminación.

La reacción por adición más común, es la de radicales libres o radicalaria

En las reacciones por radicales libres los iniciadores son los peróxidos.

En las reacciones de polimerización radicalaria, se presentan tres diferentes tipos de terminación de la reacción: por apareamiento, por desproporción y transferencia de cadena.

El catalizador en las reacciones por radicales libres es un productor de radicales libres, por lo que es un iniciador.

En la polimerización catiónica los iniciadores son reactivos electrófilos, como los ácidos fuertes, o compuestos de catalizadores del tipo Friedel Crafts, como el Trifloruro de Boro. y un cocatalizador o promotor que ayuda a la separación de cargas.

La relación K_p/K_t debe ser mucho mayor que cero, por lo que la reacción depende de la relación de sus constantes de velocidad.

En este tipo de polimerización, el catalizador actúa como tal, ya que no se consume en la polimerización.

Polimerización Aniónica, Los iniciadores son reactivos nucleofílicos, que se incorporan al monómero, para obtener un carbanión.

Los iniciadores aniónicos son las bases con los metales alcalinos cuyo carácter nucleofílico varía en el siguiente orden: Litio⁺ > Sodio⁺ > Potasio⁺.

En este tipo de reacción, se consigue una mayor reactividad, si se incrementa la polaridad del disolvente y el carácter metálico

Como ejemplos de polimeros de adición tenemos al: PVC, polipropileno, poliestireno, politetrafluoroetileno, policloruro de vinilideno, poliacrilonitrilo, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, el polimetilmetacrilato y algunos elastómeros como: el poliisopreno, polibutadieno y el neopreno.

