

POLIMERIZACIÓN POR CONDENSACIÓN O POR ETAPAS

La polimerización por condensación corresponde aquellos procesos donde se producen la eliminación de una molécula ligera como agua, amoníaco o HCl. El producto resultante, el policondensado, ha de tener por tanto una composición centesimal del monómero o monómeros de partida, ya que el policondensado puede ser un homopolímero o un copolímero.

Entre los diferentes procesos de condensación nos vamos a limitar al estudio de las reacciones que conducen a la formación de los denominados policondensados sintéticos, que vamos a agrupar para su estudio en:

- Poliamidas.
- Poliesteres.
- Resinas fenólicas.
- Siliconas.

Los monómeros iniciales de estas sustancias han de tener al menos dos grupos funcionales, obteniéndose en este caso un polímero con estructura lineal.

Si se parte de monómeros tri, tetra o en general polifuncionales se obtiene polímeros reticulados tridimensionalmente.

Finalmente, si se combinan monómeros bifuncionales con monómeros tri ó polifuncionales se forman policondensados ramificados, pudiendo en este caso formarse también estructuras reticuladas si la cantidad de monómero polifuncional es suficientemente grande. **Los policondensados lineales y ramificados son termoplásticos y los reticulados termoendurecibles.**

Antes de describir estos grupos de sustancias policondensadas vamos a hacer algunas consideraciones sobre la cinética de los procesos de policondensación.

Poliamidas.

Una poliamida es un tipo de polímero que contiene enlaces de tipo amida. Las poliamidas se pueden encontrar en la naturaleza, como la lana o la seda, y también ser sintéticas, como el nylon o el Kevlar.

Las poliamidas como el nylon se comenzaron a emplear como fibras sintéticas, aunque han terminado por emplearse en la fabricación de cualquier material plástico.

Las aramidas son un tipo de poliamidas en las que hay grupos aromáticos formando parte de su estructura. Por ejemplo, se obtienen fibras muy resistentes a la tracción como el Kevlar, o fibras también muy resistentes al fuego, como el Nomex, ambas comercializadas por DuPont.

Dentro de las poliamidas más comunes vamos a referirnos a la reacción de formación de la Poliamida 66 o nylon.

Reacción de formación de la Poliamida 6,6.

Es el caso de la reacción de formación del nylon 66 donde se parte de dos monómeros que son el ácido hexanodioico adípico y la hexametildiamina.

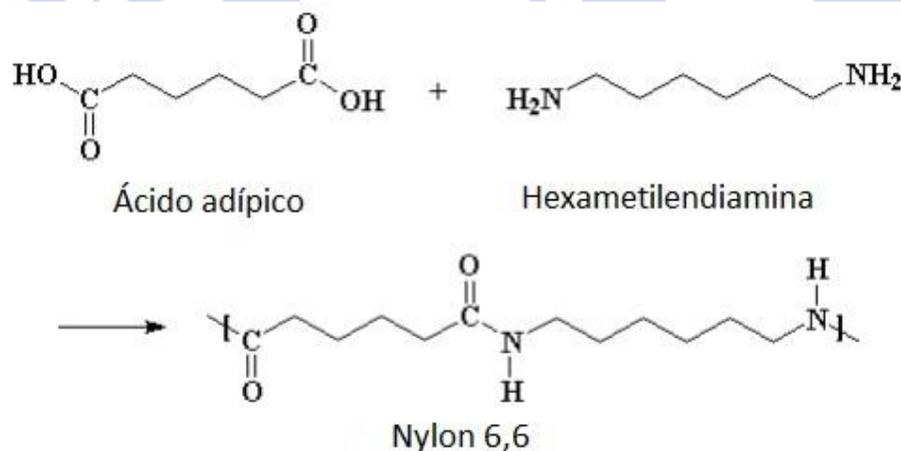


Ilustración 1 Nylon 6,6

Para hacer nylon 6.6 no se necesitan catalizadores, ya que los ácidos catalizan la reacción y uno de los monómeros es precisamente un ácido.

La poliamida resultante tiene una estructura lineal. Los nylons también pueden obtenerse a partir de una diamina y un dicloruro de ácido:

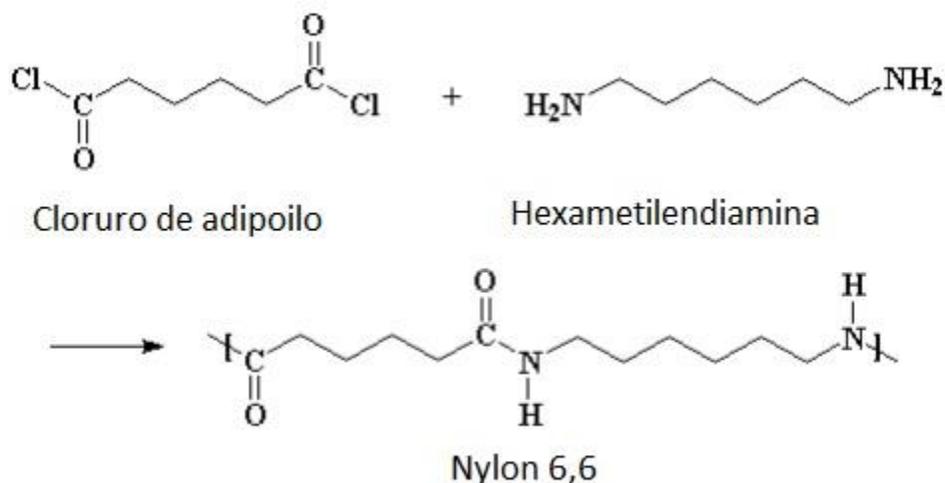


Ilustración 2 Nylon 6,6 formado del Cloruro de adipoilo

En el nylon 6,6 los oxígenos del carbonilo y los hidrógenos de la amida pueden unirse mediante un enlace de puente de hidrógeno. Esto permite que las cadenas puedan alinearse ordenadamente para formar fibras. La poliamida resultante tiene una estructura lineal donde se observa la repetición de la siguiente unidad estructural,

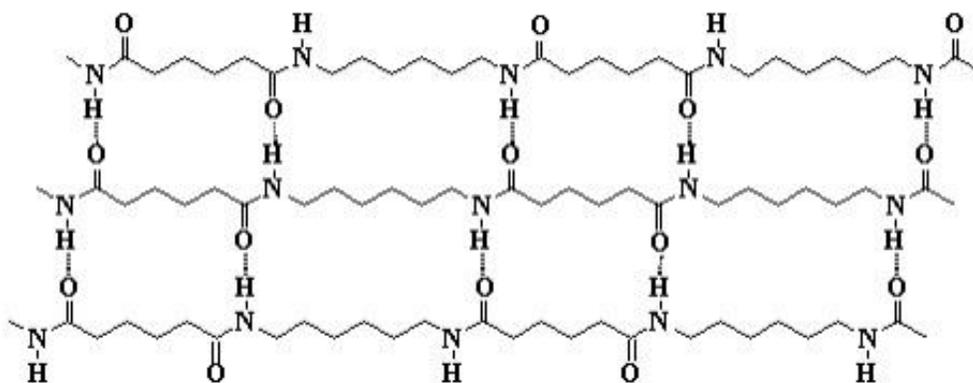


Ilustración 3 Enlace de puente de hidrógeno entre los oxígenos del carbonilo y los hidrógenos de la amida

Poliésteres.

El poliéster es una categoría de elastómeros que contiene el grupo funcional éster en su cadena principal, el término poliéster generalmente se refiere a los poliésteres sintéticos (plásticos), provenientes de fracciones pesadas del petróleo. El poliéster termoplástico más conocido es el PET.

El poliéster es muy resistente a la humedad, a los productos químicos y a las fuerzas mecánicas. Se usa en la fabricación de fibras, recubrimientos de láminas, etc.

En el caso de los poliesteres, los procesos de policondensación que conducen a su obtención utilizan como monómeros iniciales un polialcohol y un ácido policarboxílico.

Según la funcionalidad de estos monómeros, el poliéster final puede tener una estructura lineal o una estructura reticulada.

Poliésteres lineales.

Los poliesteres lineales resultan de la condensación de ácidos dicarboxílicos con dialcoholes. Entre el OH del grupo carboxilo y el H del grupo alcohol se elimina una molécula de agua, creándose el grupo éster que sirve de puente de enlace en estas cadenas poliméricas. El Polietilentereftalato, es un poliester lineal, en su estructura.

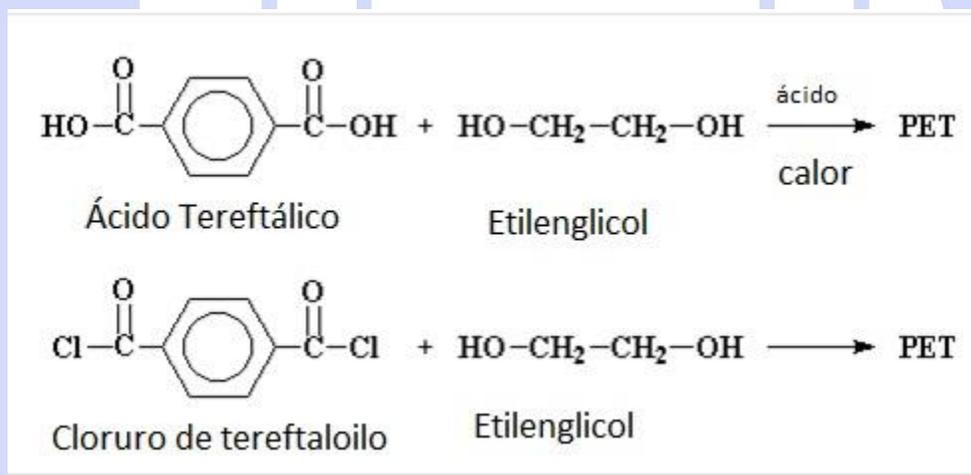


Ilustración 4 Reacción del PET

Los principales poliésteres lineales son los politereftalatos. Una reacción de formación de un politereftalato es la condensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol. Los politereftalatos se emplean en la fabricación de fibras (Terylen, Dracon, Tergal) para la industria textil, y en la fabricación de películas (Mylar, Hostaphan) que se usan principalmente como material aislante en electrotecnia.

Poliésteres reticulados.

Si en lugar de utilizar un dialcohol, como monómero de partida, utilizamos un polialcohol obtendríamos como producto final un polímero que ya no tendría una estructura lineal, sino una estructura tridimensional.

Seria también un poliéster pero con propiedades muy distintas. Entre los poliésteres reticulados cabe destacar la resinas alquídicas. Las resinas alquídicas son poliésteres de ácidos dicarboxílicos y polialcoholes. Como el glyptal obtenida a partir del ácido ftálico y el Etilenglicol.

Las resinas alquídicas se utilizan en gran cantidad en la industria de pinturas y barnices.

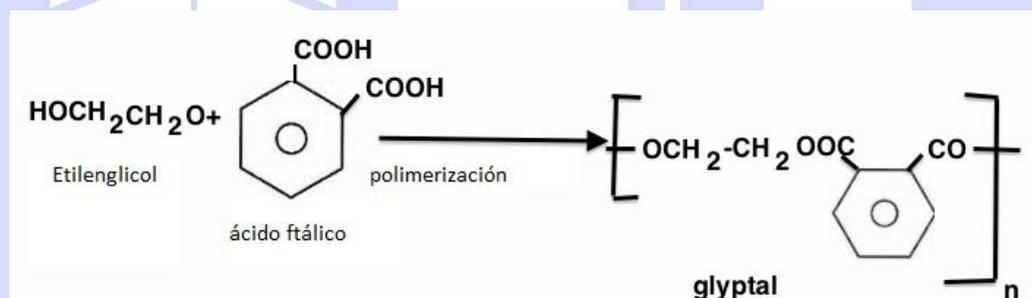


Ilustración 5 Resina alquídica Glyptal

Resinas fenólicas.

La resina fenol-formaldehído es una resina sintética termoestable, obtenida como producto de la reacción de los fenoles con el formaldehído. A veces, los precursores son otros aldehídos u otro fenol. Las resinas fenólicas se utilizan principalmente en la producción de tableros de circuitos.

Estos son más conocidos sin embargo, para la producción de productos moldeados como bolas de billar, encimeras de laboratorio, revestimientos y adhesivos. Un ejemplo bien conocido es la Baquelita, el más antiguo material industrial de polímeros sintéticos.

Son copolímeros de condensación, que se obtiene a partir de un fenol y de un aldehído en presencia de un catalizador.

El fenol, el m-cresol y el xilenol simétrico son monómeros adecuados para la formación de baquelitas, de estas las más importantes son las que se obtienen a partir del fenol y del formaldehído.

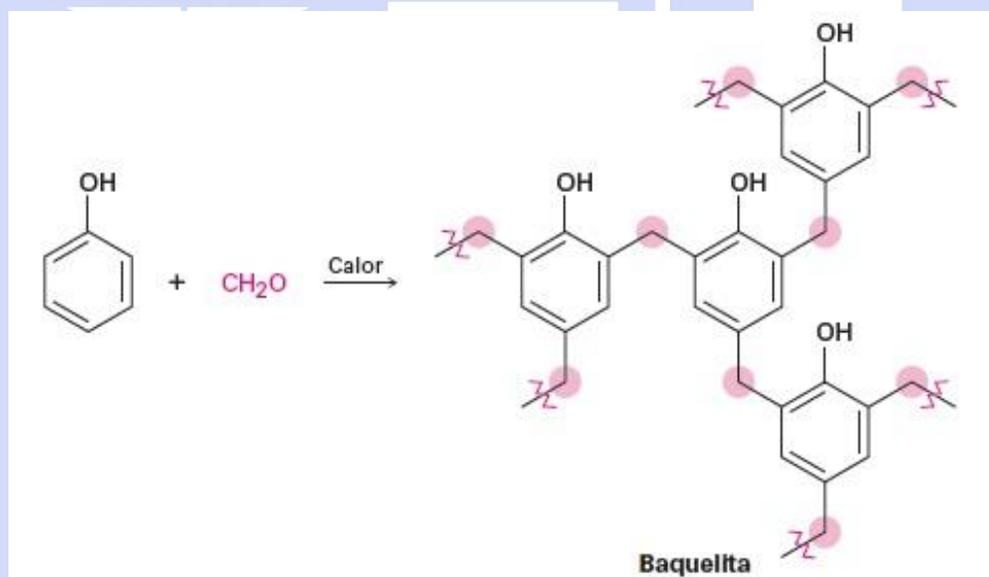


Ilustración 6 Reacción de la Baquelita

En la tabla podemos ver, la clasificación de las resinas fenólicas

CLASIFICACIÓN DE RESINAS FENOLICAS

Tipo de catálisis	Relación molar: Formaldehído:Fenol	
	Formaldehído > 1	Formaldehído < 1
Acida	Reacción incontrolable	Novolacas
Alcalina	Resoles	Novolaca altamente sustituida en posición orto del fenol.

F del MAD; SHG; AHG; AMFD. /2012

Novolaca

El novolac (originalmente Novolak, nombre dado por Leo Baekeland), es una resina de fenol-formaldehído hecha donde la proporción molar de formaldehído a fenol es menor a uno. La polimerización se llevó a cabo con **ácido-catálisis**. Las unidades de fenol se vinculan principalmente por grupos metileno. Los novolacs se utilizan comúnmente como fotosensibles. Los pesos moleculares son miles de veces más bajos, que corresponde a alrededor de 10 a 20 unidades de fenol.

Hexametilentetramina o "hexamina" es un endurecedor que se agrega al entrecruzamiento novolac. A temperaturas mayores de 180 ° C, las formas de hexamina se entrecruzan para formar puentes de metileno y dimetileno amino.

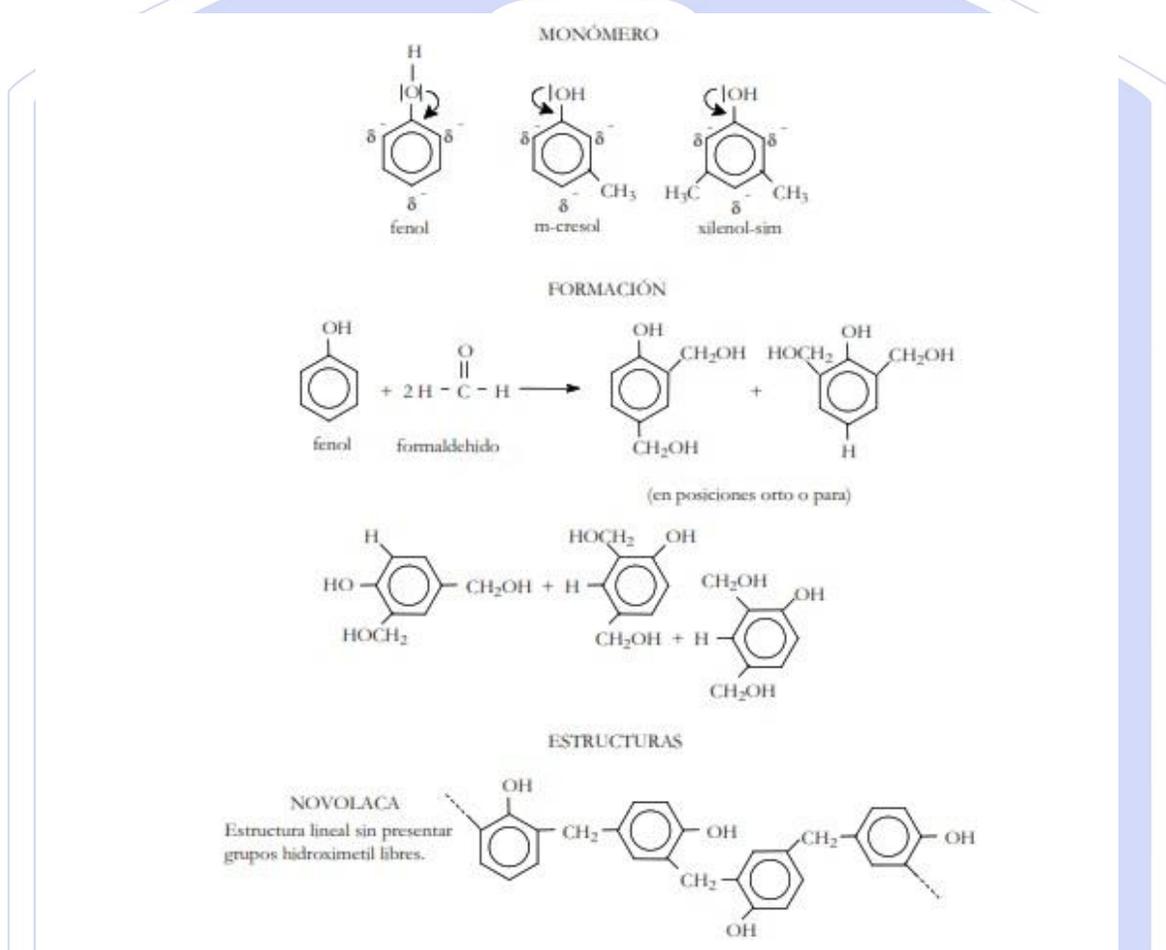


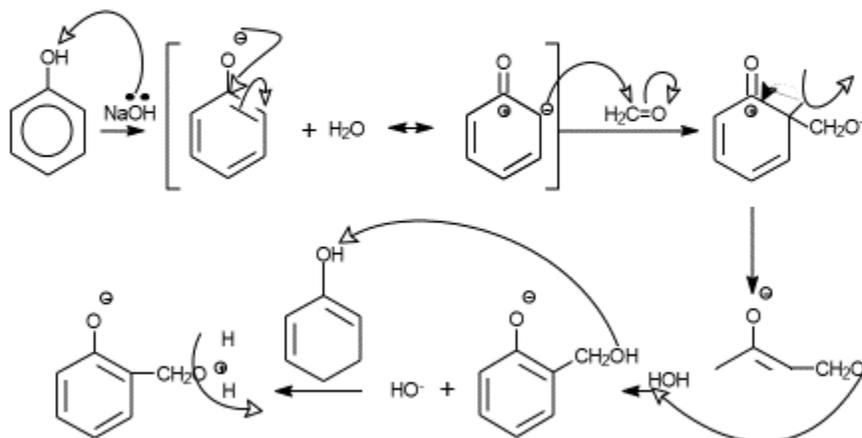
Ilustración 7 Novolaca

Resoles

Las resinas de fenol-formaldehído **base-catalizadas** se hacen con una proporción de formaldehído a fenol de más de uno (generalmente alrededor de 1.5). Estas resinas se llaman resoles.

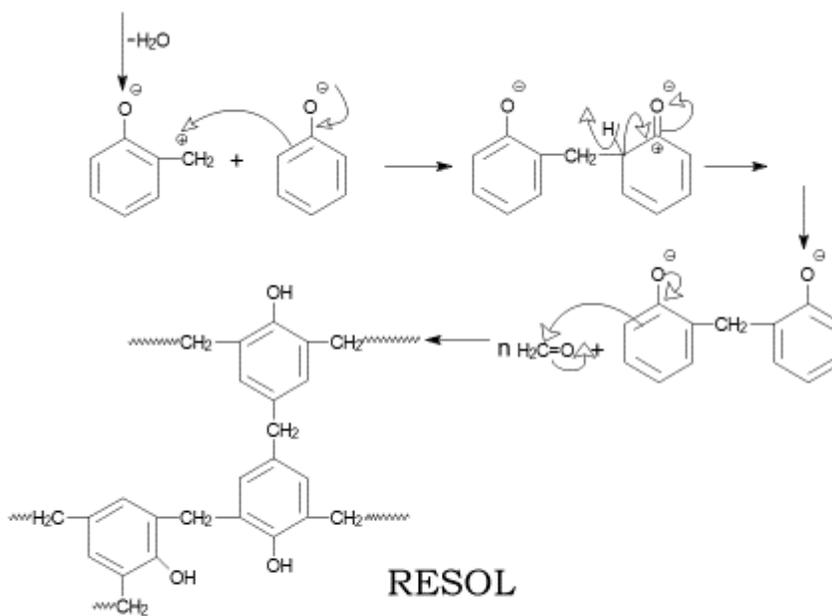
El Fenol, formaldehído, agua y catalizador se mezclan en la cantidad deseada, dependiendo de la resina que se forme, y se calienta. La primera parte de la reacción, a 70 ° C, constituye un espesor de color marrón rojizo de material pegajoso, que es rico en grupos éter hidroximetilo y bencílico.

FENOL-FORMALDEHIDO (Catálisis básica)



F del MAD; S.H.G.; A.H.G.; A.M.FD. /2012

Ilustración 9 Catálisis Básica Cresol



F del MAD; S.H.G.; A.H.G.; A.M.FD. /2012

Ilustración 8 Terminación Catálisis Básica Cresol

La velocidad de la reacción base-catalizada inicialmente aumenta con el pH, y alcanza un máximo alrededor de $\text{pH} = 10$. La especie reactiva es el anión fenóxido ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$) formado por desprotonación del fenol. La carga negativa está deslocalizada sobre el anillo aromático, la activación de los sitios 2, 4 y 6, que a su vez reaccionan con el formaldehído.

Siendo termoestables, los fenoles hidroximetílicos se entrecruzan al calentarlos intensamente a unos 120°C para formar puentes de metileno y éter metílico. A este punto la resina es una red de tres dimensiones, que es típico de resinas fenólicas polimerizadas. El alto entrecruzamiento da este tipo de resina fenólica que posee dureza, buena estabilidad térmica, química e impermeabilidad.

En el esquema, se muestran las formas de reacción entre el fenol y el formaldehído y la obtención de resinas en sus diferentes estados.



Ilustración 10 Obtención del resol y novolaca

Las resinas fenólicas se encuentran en infinidad de productos industriales: laminados fenólicos, Los fenólicos de papel se utilizan en la fabricación de componentes eléctricos. Los fenólicos de vidrio son especialmente adecuados para su uso en el mercado de rodamiento de alta velocidad. Los fenólicos micro-globos son utilizados para el control de la densidad. Las Bolas de billar, así como las bolas de muchos otros juegos de mesa también están hechos de resina de fenol-formaldehído. Otras importantes aplicaciones industriales de las resinas fenólicas son la fabricación de Materiales de Fricción, Materiales Abrasivos (rígidos y flexibles), Materiales Refractarios, Aislamientos Acústicos y Térmicos, Filtros para automoción, etc.

siliconas

La silicona es un polímero inorgánico derivado del polisiloxano, está constituido por una serie de átomos de silicio y oxígeno alternados. Es inodoro e incoloro. La silicona es inerte y estable a altas temperaturas, lo que la hace útil en gran variedad de aplicaciones industriales, como lubricantes, adhesivos, moldes, y en aplicaciones médicas y quirúrgicas, como prótesis valvulares, cardíacas e implantes de mamas.

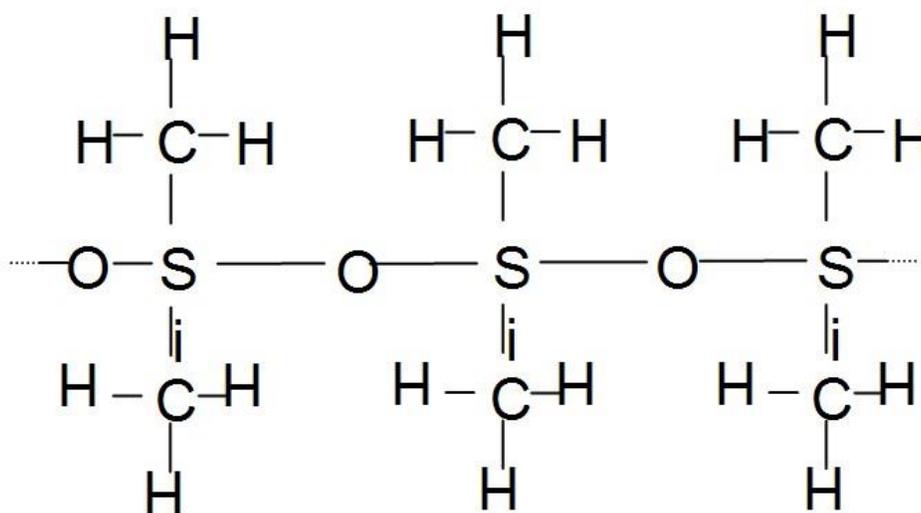


Ilustración 11 Estructura Silicona

Puede esterilizarse con óxido de etileno, radiación y procesos de autoclave. Constituyen la rama más importante de los derivados organosilícicos; la característica esencial de los polímeros es la de presentar en su molécula, además del enlace silicio-carbono, el enlace silicio-oxígeno, el cual da origen a su nombre: siliconas.

El producto primario para la elaboración de siliconas es la sílice (dióxido de silicio), bastante abundante en la arenisca, en la arena de playa y otras rocas similares; la sílice también es el principal ingrediente del vidrio. Las siliconas se elaboran a partir de clorosilanos, tetraetoxisilano y otros compuestos de silicio similares. Dependiendo de las condiciones de su obtención y de posteriores procesos químicos,

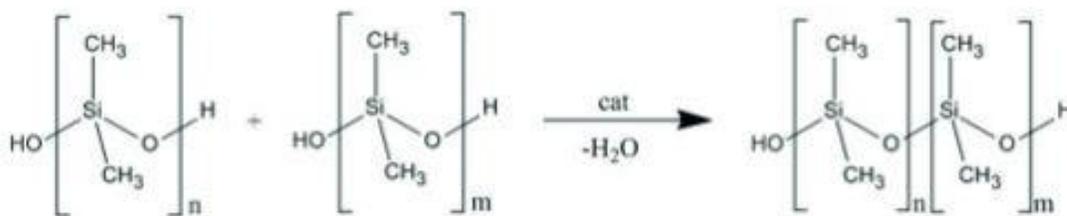


Ilustración 12 Polimerización silicona

Las siliconas constituyen buenos elastómeros porque la cadena principal es muy flexible. Los enlaces entre un átomo de silicio y los dos átomos de oxígeno unidos, son altamente flexibles. El ángulo formado por estos enlaces, puede abrirse y cerrarse como si fuera una tijera, sin demasiados problemas. Esto hace que toda la cadena principal sea flexible.

En la Tabla observamos las características principales de una reacción de polimerización por adición o en cadena, y una reacción por condensación o por etapas.

Tabla 1 Principales características de las reacciones de polimerización por adición y condensación

CARACTERÍSTICA	EN CADENA	POR ETAPAS
Reacciones.	Las reacciones de iniciación, propagación y terminación tienen diferente cinética, termodinámica y mecanismo.	Un solo tipo de reacción es responsable de la formación del polímero.
Crecimiento.	Las moléculas monómeras se adjonan al extremo activo de la partícula intermedia.	Cualquiera de las especies moleculares presentes pueden reaccionar.
Tiempo.	Una vez iniciada, las cadenas poliméricas se forman rápidamente, por ej. 10^{-1} a 10^{-6} s. Tiempos de reacción largos conducen a elevados rendimientos pero afectan poco al peso molecular.	Las cadenas del polímero se forman lentamente; algunas veces requieren horas o días. Tiempos de reacción largos son esenciales para obtener altos pesos moleculares.
Peso Molecular.	Enseguida aparecen polímeros de alto peso molecular cambiando poco el peso molecular en el transcurso de la reacción.	El peso molecular se eleva regularmente durante la reacción y se requiere alta conversión para obtener pesos moleculares elevados.
Concentración del monómero.	La concentración del monómero disminuye de modo continuo en el transcurso de la reacción.	El monómero desaparece en las primeras etapas de la polimerización. Por ej. Cuando el grado de polimerización es de 10 queda menos del 1 % del monómero.
Composición de la mezcla de reacción.	La mezcla contiene: monómero, polímero de alto peso molecular y solamente unas 10^{-8} partes de partículas en crecimiento.	En cualquier momento están presentes especies moleculares relativamente amplias y tienen distribución calculable.
Termodinámica.	El paso del doble enlace del monómero al sencillo del polímero implica exotermicidad.	La mayor parte de las reacciones químicas empleadas tienen relativamente alta E_A , la mezcla a polimerizar se calienta normalmente a alta temperatura.

