

Como catalizador se utiliza principalmente platino metálico formando redes o sobre soporte con aditivos, por ejemplo, de rodio. La reacción ocurre a una ligera sobre presión (~ 20 psig) a $1000 - 2000^{\circ}\text{C}$ y muy corta permanencia. La conversión en metano es del 80% y en amoníaco del 90%.

Una variante de este proceso Andrussow se desarrolló en Alemania (proceso Degussa) que usa sólo amoníaco sobre platino (cat) a $1200-1300^{\circ}\text{C}$.

El HCN se usa en la producción de metil metacrilato, acrilonitrilo, adiponitrilo, acrilatos, quelatos y cianuro de sodio. Su producción anual es del orden de 200 millones de kilos.

O O

La Oxamida, $\text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{C} - \text{NH}_2$ se puede producir del HCN por una oxidación catalítica:



Temperatura: $50-80^{\circ}\text{C}$, presión: atmosférica

Conversión: 99%

A causa de su insolubilidad en agua la oxamida es un

fertilizante de larga vida. Libera continuamente nitrógeno de manera conveniente por todo el periodo de la siembra. La oxamida se usa también como estabilizador de las soluciones de nitrocelulosa. Su derivado diacetilado es activador de los perboratos cuando se agrega a los detergentes.

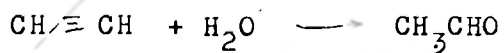
3.9.4.2 Acetaldehído

Para su obtención se utilizan cuatro procesos principales: hidratación en fase líquida del acetileno, oxidación parcial de etanol, oxidación a temperaturas elevadas de hidrocarburos saturados y oxidación en fase líquida del etileno.

3.9.4.2.1 Acetaldehído a partir de etanol



3.9.4.2.2 Acetaldehído a partir de acetileno



3.9.4.2.3 Acetaldehído por oxidación de alcanos $\text{C}_3 - \text{C}_4$

Lo mismo que otros productos oxigenados (formaldehído, metanol, ácido acético), se obtiene por oxidación

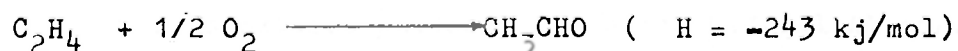
en fase de vapor de hidrocarburos saturados, o en general a partir de nafta liviana, según la técnica desarrollada por celanese desde 1943.

La carga de C₃ - C₄ se vaporiza y se mezcla con el gas de recicló y el aire comprimido. La mezcla se calienta a 370°C a una presión de 70 bares y se oxida sobre cerámica (para descomponer los peróxidos que se puedan haber formado). El acetaldehído se recupera por lavado con formol acuoso refrigerado y luego se purifica por destilación azcotrópica.

3.9 .4.2.4 Oxidación en fase líquida del etileno

Es el sistema de mayor utilización actual, desarrollado por la Wacker Chemie y Hoescht. El etileno es oxidado a acetaldehído en una solución diluída de HCl con cloruros de pladio y cobre; los reactivos gaseosos, etileno, aire o O₂ reaccionan con la disolución clorhídrica acuosa de los catalizadores en un reactor de insuflación construído con titanio o revestido de cerámica.

La reacción global es exotérmica:



Se utilizan procesos con una y dos etapas. La segunda etapa se usa para regenerar el catalizador.

En 1978 habían plantas que usaban este proceso con capacidad de 2.6 millones de toneladas al año.

Los principales usos del acetaldehído son: para la producción de ácido acético (50%) n-butanol (15%) 2 etil hexanol y otros alcoholes (15%), pentaeritrol (2%) , ácido peracético (6%), acetato de etilo (1%) y varios (butilen glicol, cloral, piridinas, ácido nicotínico) .. (11%).

Su utilización es pues exclusivamente como intermedio para producir otros compuestos.

9.4.3 Acido Acético

El ácido acético es el mas importante ácido carboxílico producido industrialmente. En 1980 se produjeron 1.4 millones de toneladas en Estados Unidos y, por su cantidad ocupaba entre el 7º y 8^{avo} lugar en volumen de producción de sustancias alifáticas. Es uno de los productos de mayor crecimiento de producción; en Estados Unidos y República Federal Alemana

se triplicó su producción entre 1960 a 1973, mientras que en el Japón aumentó 7 veces.

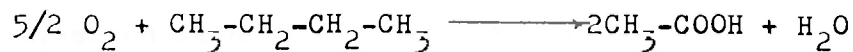
Mientras la producción total de los países industrializados de occidente es de alrededor de 3 millones de toneladas al año, la de la América Latina es de 168000 toneladas al año, dentro de la cual Colombia produce 2000 toneladas al año (1.2% de A.L.). (Vía oxidación de acetaldehídos).

Estos datos se refieren solo a síntesis de ácido acético. Aún perdura la elaboración de vinagre por fermentación especialmente para usos alimenticios.

Los procesos industriales de fabricación son:

3.9 .4.3.1 Oxidación en fase líquida de hidrocarburos saturados.

Este método puede aplicarse a todo tipo de hidrocarburos parafínicos puros o en mezcla. En Europa la alimentación mas preferida es la nafta ligera (pentano y hexano), mientras que en Estados Unidos es el n-butano. En este caso la reacción es:



(H= +290kcal/mol)

Temperatura: 170 - 180°C

Presión: 40 - 80 bares (800 psi)

Catalizador: Acetato de cobalto o Manganeseo

Distribución de productos:

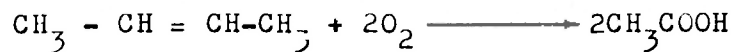
CH ₃ - COOH	75 - 80%	;	HCOOH	6%
CH ₃ - CH ₂ OH	6%	:	CH ₃ OH	4%
Otros (acetaldehído, acetona, MEK)				4 - 9%

Cuando se usa catalizador. de Mn se produce 61% ácido acético y 25% ácido fórmico.

En el caso de la bencina ligera se utiliza aquella con intervalo de ebullición 15 - 95°C. Las condiciones de operación son de 160 - 200°C, 40 - 50 bares en reactor de inoxidable sin catalizador. El tren de purificación de este proceso requiere bastante equipo dada la cantidad de subproductos (ácido fórmico, propiónico, succínico, CO, CO₂ y H₂O) Se obtienen de unas 0.35 a 0.75 ton. de subproductos/ton. de ácido acético.

3.9 .4.3.2 Oxidación de n-buteno en fase líquida

Proceso Hulls: Oxidación catalizada en presencia de grandes cantidades de agua, que exige gran cantidad de energía para concentrar el ácido acético.



Catalizadores de vanadatos de Ti, Al, Sn, Sb y Zn, temperatura: 200 - 270°C y ligera sobrepresión.

Conversión 73%; productos: ácido acético 70%; ácido maleico: 3% y óxidos de C: 25%.

El proceso bayer se realiza en dos etapas como producto intermedio $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_3$ y utiliza una mezcla de butanos-butenos de steam-cracking del cual se eliminaron butadieno e isobuteno. La primera etapa es la esterificación catalítica, la segunda es la disociación oxidativa del acetato, sin catalizador. Una tercer fase es la separación y purificación del ácido acético.

Las condiciones son:	Esterificación	Oxidación
Temperatura	100 - 120°	200°
Presión	220-370 psi	880 psi
Catalizador	Resina de int.ácida	Ninguno

Productos obtenidos: Acido acético: 58%, ácido fórmico 6%; óxidos de C: 28%.

3.9.4.3.3 Oxidación de metanol con CO

La carbonilación del metanol saltó desde un 10% de toda capacidad de producción de Estados Unidos hasta el 40% de su producción en 1982 (1978 el 17%).

El proceso fue desarrollado por BASF, pero las instalaciones construídas mas recientemente siguen el proceso MONSANTO:



Condiciones: Temperatura: 200°C

Presión: 215 psig

Catalizador: Rodio promovido por yodo

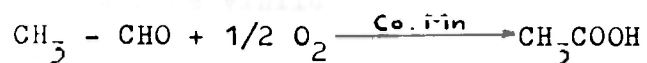
Conversión: 99% (CH₃OH) y 90% (CO)

Los principales subproductos de la reacción son el CO₂ y el H₂.

La ventaja de este proceso sobre los otros es que sus reactivos requeridos provienen de la misma fuente: Gas de Síntesis.

3.9.4.3.4 Por oxidación de acetaldehído

La oxidación del acetaldehído con aire o O_2 a acético transcurre como reacción de radicales a través de ácido peracético como producto intermedio. La reacción neta es:



Por reacciones secundarias no deseables, también se forman pequeñas cantidades de acetato de metilo, ácido fórmico y propiónico, agua y dióxido de carbono.

El catalizador utilizado es una solución de acetatos de Cobalto y Manganeso. La presión es de 1.4 bares y la temperatura de 55°C. Es básico el control de temperatura para evitar la degradación oxidante del ácido acético a ácido fórmico.

Se puede usar aire u oxígeno. La selectividad en acético alcanza del 95 - 97%. Se obtiene ácido acético en fase líquida con 96% de concentración.

El ácido acético se usa para: Industria textil y

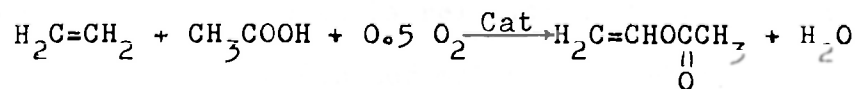
curtiembres (20%), Acetatos de vinilo (30%), Acetatos de metilo, estilo, butilo y otros (30%), Acido cloroacético (3%), Acetato de celulosa (10%) Acido tereftálico (5%), Otros (Ind-farmac)...(2%).

3.9.4.4. Acetato de vinilo

La capacidad mundial de producción de acetato de vinilo es del orden de 2,5 millones de toneladas. Su producción ha adquirido un crecimiento explosivo en muchos países.

El acetato de vinilo se produce a partir del etileno y el ácido acético por procesos de oxidación catalítica en fase líquida o de vapor.

El proceso en fase líquida es similar a los sistemas catalíticos homogéneos usados en la producción de acetaldehído a partir del etileno. La diferencia está en la presencia del ácido acético:



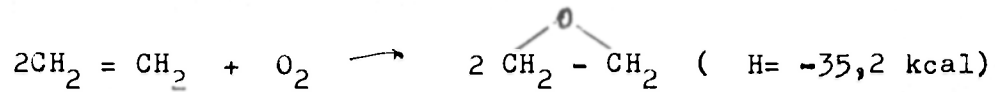
(H= -176 kJ/mol)

Catalizador: disoluciones de ácido acético con PdCl₂

9.4.5. Oxido de etileno

La capacidad mundial en óxido de etileno alcanzó en 1977, 6 millones de toneladas anuales.

El óxido de etileno se produce por la oxidación del etileno mediante aire u oxígeno sobre un catalizador de plata



El proceso a partir de oxígeno es mas económico.

Las condiciones típicas de reacción y selectividad son:

Temperatura: 200 - 300°C

Catalizador: Ag_2O

Tiempo de residencia: 1s.

Selectividad: con O_2 : 70 - 75 mole% etileno

Con aire: 66 - 72 mole% etileno

La selectividad es la relacion de moles de óxido de etileno producidas por mol de etileno que reacciona. La selectividad en óxido de etileno se mejora cuando se reduce la temperatura de reacción y se disminuye la conversión de etileno.

El óxido de etileno, como tal, es tan solo de aplicación limitada, como insecticida en silos de cereales, como esterilizante y como inhibidor de la fermentación.

En la tabla siguiente se relacionan los reactivos mas importantes que se unen al óxido de etileno y sus productos de reacción mas importantes.

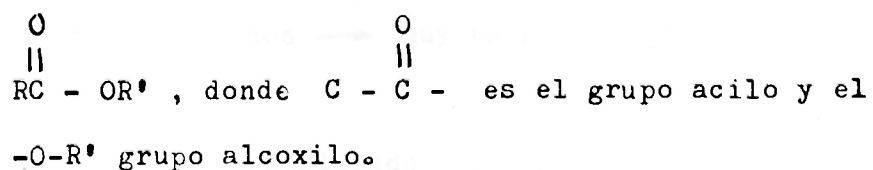
<u>Reactivos</u>	<u>Productos de reacción</u>
	Etilenglicol
Agua	Dietilenglicol
	Polietilenglicoles
Aminas grasas	
Alcoholfenoles	Polietoxilatos
Alcoholes grasos	
Acidos grasos	
	Monoetanolamina
Amoníaco	Dietanolamina
	Trietanolamina

Actualmente las proporciones de uso de óxido de etileno por producto son:

- 18% Surfactantes
- 8% Altos glicoles
- 48% Etilen glicol
- 9% Eteres de glicol
- 10% Etanolaminas
- 7% Otros

3.10 ESTERIFICACION

3.10.1 Ester resulta de sustraer de H de ácidos oxigenados por radical orgánico:



Según sea R o R' se obtiene una amplia gama de productos.

3.10.2 Reacción fundamental



Se observa:

- 3.10.2.1 Proceso reversible
importante la cinética de la RxN.
- 3.10.2.2 Efectos caloríficos bajos
- 3.10.2.3 De izquierda a derecha la reacción señala un proceso de Esterificación; al contrario; aparece la hidrólisis.
- 3.10.2.4 La estructura de R y R' dá numerosas variantes
Acidos de C. lineal > velocidad de reacción
Acidos aromáticos —> muy baja velocidad
- 3.10.2.5 El proceso es catalizado, con la presencia de ,
en general H⁺ minerales fuertes (HCl, H₂SO₄, APTS
-ácido paratoluensulfónico-) y sin embargo su caracter corrosivo (deshidratación, mal olor, mal color) necesidad de neutralizar, calidad de productos, surge la posibilidad de cat-organometálicos (C.O).
Entre los (C.O) se usa mucho el oxalato de estaño (nombre común FASCAT 2001) que presenta las siguientes ventajas:

3.10.2.5.1 Catalizador neutro

3.10.2.5.2 Insoluble en resina es recuperable por filtración. Se recupera si la producción es muy alta (0.1 - 0.3% en uso).

El TBT (M&T) = FASCAT 2004 ; Nombre comercial.

TBT (Tetra butil Tin Óxido- Tin: Estaño-)

En la Universidad Nacional usan hoy en pruebas el ricinolato de litio.

3.10.2.6 Detalles de mecanismo

El rompimiento de la molécula ocurre por la unión C - O del ácido y no del R O H. El rendimiento estérico depende de la cinética de la reacción.

A pesar de la irreversibilidad existen mecanismos especiales que permiten obtener rendimientos estéricos. En casi todos los casos estas técnicas constituyen el know-how de las empresas.

El mecanismo mas conocido hasta ahora es la eliminación de agua a medida que se va formando. Al final

se requieren destilaciones de los productos para lo que es necesario un manejo conveniente de los azótropos pues aparecen mezclas binarias del tipo alcohol-agua, éster-agua, éster-alcohol, y aún mezclas ternarias (éster-alcohol-agua).

Aspectos cinéticos: Deberán conocerse

Concentración inicial de la reacción, según el orden de la reacción. Utilización de la relación matemática η ester vs tiempo.

Relación empírica para K (cte de equilibrio) -
(T, P, [cat]...)

3.10.3 Compuestos que se pueden esterificar

3.10.3.1 Esteres

Que pueden sufrir procesos de transesterificación, intercambio de ésteres, reacción de alcoholólisis o de acidólisis.

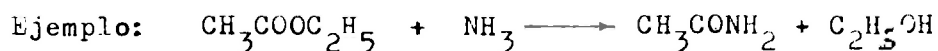
Ejemplo: Reacción de alcoholólisis (Alcohol reacciona con éster para dar un nuevo éster)



Reacción de acidólisis: (Un ácido desplaza a otro de un éster)



3.10.3.2 Amidas



3.10.3.3 Anhídridos de ácido

El anhídrido mas importante industrialmente es el ácido ftálico, que puede reaccionar con un alcohol (principalmente glicerol). Sus ésteres se utilizan como plastificantes, es decir para dar a los termoplásticos, duros y quebradizos, la flexibilidad elástica necesaria para su manufactura y aplicaciones.

En la obtención de poliésteres insaturados primeramente el ácido ftálico reacciona con un diol (1,2 propilenglicol o etilenglicol) para dar el poliéster de condensación, que en un segundo paso, reacciona con anhídrido maleico para dar un poliéster insaturado que luego, en un tercer paso, por polimerización de injerto, iniciada radicalariamente, reacciona con el estireno y forma la resina.

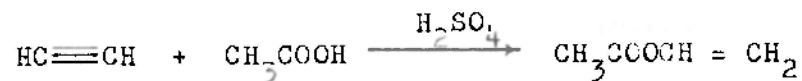
3.10.3.4 Sales metálicas y haluros de alquilo.



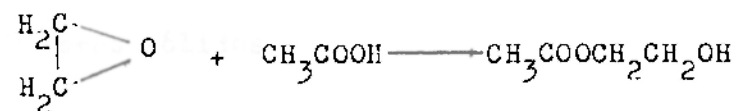
3.10.3.5 Xantatos, ceteno o cetena



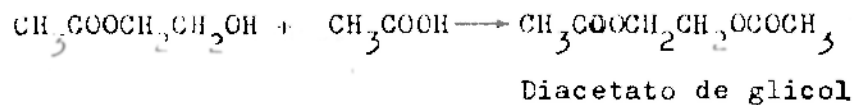
3.10.3.6 Hidrocarburos insaturados



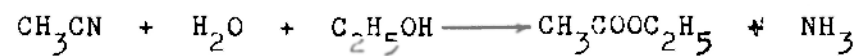
3.10.3.7 Oxido de etileno



Acetato de glicol



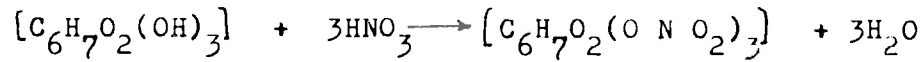
3.10.3.8 Nitrilos



3.10.3.9 Aldehidos

3.10.3.10 Alcoholes

3.10.3.11 Acidos inorgánicos



Unidad de celulosa

Unidad de nitrocelulosa

3.10.4 Usos de los ésteres

3.10.4.1 Como producto intermedio para la síntesis

3.10.4.1.1 Acetatos disolventes

3.10.4.1.2 Esteres sólidos

3.10.4.1.3 Plastificantes monoméricos, poliméricos, aceites y aceites modificados.

3.10.4.1.4 Resinas de poliéster saturadas e insaturadas.

3.10.4.1.5 Esteres alquídicos

3.10.4.1.6 Esteres Monómeros

Ester acrílico, éster metacrílico y acetato de vinilo.

3.10.4.2 Aplicación directa de los ésteres

3.10.4.2.1 Como plastificantes (especialmente para PVC)

3.10.4.2.2 Para lubricantes (estearato de butilo), adhesivos, en industria textil, del caucho, papel, tintas y recubrimientos.

3.10.5 Proceso de Esterificación .

3.10.5.1 Esterificación propiamente dicha

3.10.5.2 Neutralización (ya que generalmente se usan catalizadores ácidos o básicos)

3.10.5.3 Separación (Dest. azeotrópica, decantación)

3.10.5.4 Purificación

Destilación, despojamiento, filtración, deshidratación o secado

3.10.6 Equipo

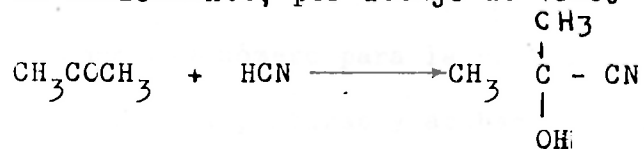
Atendiendo a las características del reactor esta generalmente hecho en acero inoxidable (tipos 304 o 316).

La agitación por turbina doble y deflectores; burbujeo con gas y a veces se utiliza encamisamiento con Dowtherm. La temperatura de trabajo está entre 200-250°C, pudiendo ser mayor con el objeto de eliminar el agua. Algunos tienen separador de agua y tubo de ventilación.

3.10.7 Aplicaciones industriales

3.10.7.1 Metacrilato de metilo

El método más utilizado para su obtención es mediante cianhidrina de la acetona; esta se obtiene por adición de HCN a la acetona en una reacción catalizada básicamente, por debajo de 40°C.

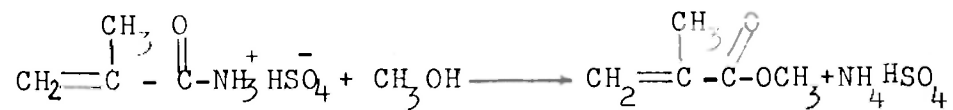


Selectividad en cianhidrina del 92 - 99% (HCN) y es superior al 90% (acetona).

La cianhidrina de la acetona se hace reaccionar a 80-140°C con H₂SO₄ del 98% para obtener primeramente el sulfato de la amida del ácido metacrílico:



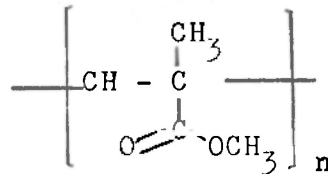
A continuación con metanol a 80°C, se transforma en metacrilato de metilo y NH_4HSO_4 :



La selectividad en metacrilato de metilo es superior al 77% (acetona) en los tres pasos.

Los usos del metacrilato de metilo son:

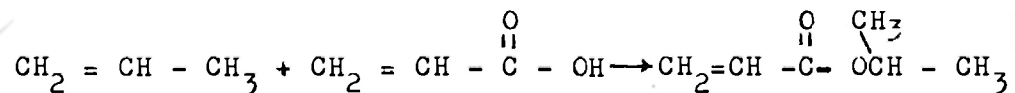
- Monómero para "acrílico" o "plexiglas" polimetilmetacrilato



- Como comonómero para la obtención de dispersiones como para pinturas y acabados textiles.

3.10.7.2 Acrilato de Isopropilo

Puede producirse directamente del propileno por reacción con ácido acrílico:



Las condiciones de reacción son:

Temperatura: 95 - 100°C, Catalizador Amberlyst 15, H^+ ,

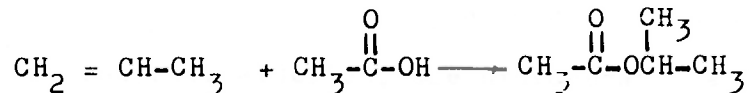
en fase líquida.

El amberlyst 15 es una resina sulfonada de poliestireno, macroporosa.

El acrilato de isopropilo se usa como copolímero plastificante.

3.10.7.3 Acetato de Isopropilo

Se puede producir por la reacción catalítica en fase de vapor entre el propileno y el ácido acético:



($\Delta H = -16.4$ kcal)

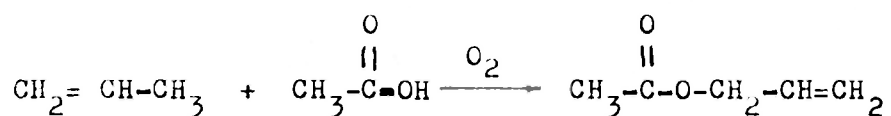
Las condiciones de reacción son: Temperatura 120-160°C, presión 100 - 180 psi. Catalizador "de lecho fijo".

Se usa como solvente para tintas de impresión. En general es intercambiable con metil etil cetona y acetato de etilo.

3.10.7.4 Acetato de alilo

Es producido mediante la reacción en fase gaseosa

entre el propileno y el ácido acético, en presencia de oxígeno.



Las condiciones de la reacción son: Temperatura: 180°C
Presión: 25 O 60 psig. Catalizador Pd/KOAc (sobre alúmina).

El acetato de alilo se usa para la producción de 1,4 acetoxibutiraldehído, que hidrogenado dá 1,4 butanodiol.

3.10.7.5 Ftalatos

Reacción:



La obtención de ésteres ftálicos del 2 etil hexanol, partiendo de anhídrido ftálico, tiene lugar en dos pasos, con formación del semiéster intermedio que se esterifica finalmente al diéster. La primera etapa transcurre muy de prisa; la segunda requiere de

catalizador o aumento de la temperatura de reacción.

Industrialmente se han usado catalizadores ácidos como H_2SO_4 , p-toluensulfónico o α -naftalensulfónico. La temperatura debe ser menor de 160°C para evitar reacciones secundarias. Hoy se utilizan catalizadores a base de estaño (ejemplo: oxalato de estaño) que, sin formar subproductos, permiten temperaturas de 200 - 220°C (M&T)

BASF ha desarrollado un proceso de esterificación sin catalizador.

Se usan como plastificantes. En el PVC por ejemplo, se le añaden del 30 hasta el 70% de su peso en mezclas plastificantes, de los cuales los ésteres ftálicos constituyen la mayor parte.

Los ésteres ftálicos mas importantes cuantitativamente son el bis (2 etil hexil) ftalato, el ftalato de dioctilo (DOP), el f.de isodecilo, y el ftalato de isobutilo (DBP).

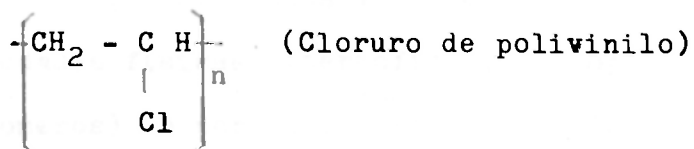
3.11

POLIMERIZACION

La polimerización es la reacción en la que ocurre la unión química de unidades pequeñas (monómeros) por medio de enlaces covalentes para formar moléculas de peso molecular alto denominados polímeros.

Los monómeros son sustancias de bajo peso molecular con posibilidades de reaccionar por mas de un punto.

Ej: Monómero $\text{CH}_2 = \text{C} \text{H} - \text{Cl}$ (Cloruro de vinilo)

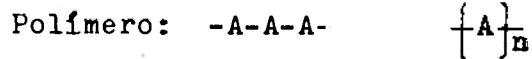


3.11.1 Tipos de polímeros

3.11.1.1 Homopolímeros

Son polímeros con unidades estructurales iguales.

Ej: Monómero A



3.11.1.2 Copolímeros

Sustancias poliméricas que contienen dos o mas unidades estructurales combinadas en forma mas o menos al azar.

Ej: Monómeros A, B

Polímero: -A-A-A-B-B-B- AA.A ...

3.11.1.3 Heteropolímeros

Polímeros mezcla de homopolímeros y copolímeros.

Esta clasificación los diferencia por su composición. Sin embargo se pueden distinguir además por su origen (naturales y sintéticos) de acuerdo a su estructura (lineales, ramificados y reticulares), por sus propiedades físicas (termofijos, termoplásticos y elastómeros) o por la orientación de los grupos unidos a la cadena (Isotácticos, sindiotácticos y atácticos)... etc.

3.11.2 Naturaleza de los polímeros

3.11.2.1 Peso molecular

Su alto peso molecular les dá características distintivas, como por ejemplo su acentuada viscoelasticidad, y en general sus propiedades mecánicas.

El crecimiento de la cadena en una sustancia polimérica es algo al azar. El peso molecular identifica

el promedio de crecimiento de la cadena.

Hay varias definiciones de peso molecular:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad \text{peso molecular numérico}$$

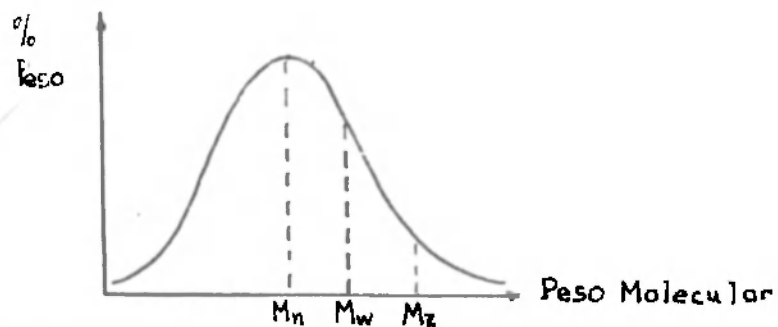
$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad \text{peso molecular pesado}$$

$$M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i} = \quad \text{peso molecular viscoso}$$

N_i = número de moléculas

M_i = peso molecular de cada molécula

Para ubicar cada uno de los valores de esos pesos moleculares se puede observar la siguiente gráfica:



Hay algunos casos en los que las propiedades de un polímero dependen de las moléculas, mas cortas o mas largas, ocasionando que en algunos casos sea mas útil una u otra de tales definiciones.

3.11.2.2 Estructura molecular

3.11.2.2.1 Conformación

Se refiere este término a los diferentes arreglos de átomos y sustituyentes en la molécula, que pueden formarse a partir de rotaciones alrededor de los puntos de los enlaces químicos.

En general las moléculas forman una espiral, siendo variables importantes la distancia entre los puntos terminales y el peso molecular.

3.11.2.2.2 Configuración

Se refiere a los diferentes arreglos que solo pueden alterarse por el rompimiento y formación de enlaces químicos



Unión cabeza-cola

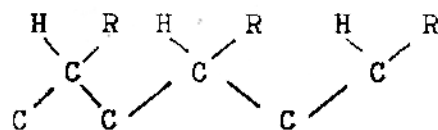
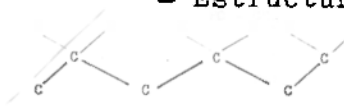
Unión cabeza-cabeza

La configuración influencia la posibilidad de cristalizar, además de las propiedades mecánicas.

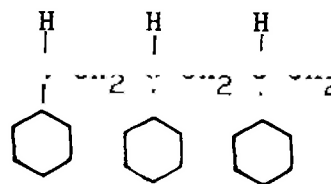
3.11.2.2.3 Tacticidad

Es un término que indica la regularidad con que se distribuyen los grupos sustituyentes. Esta característica depende del método de síntesis empleado para la fabricación del polímero.

- Estructura isotáctica: La que tiene una cadena que tiene los grupos al mismo lado:



•En general

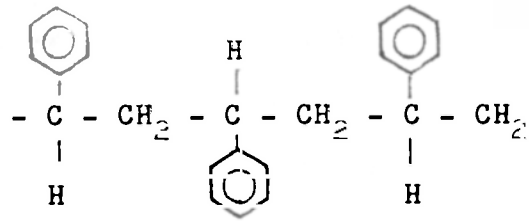


Poliestireno

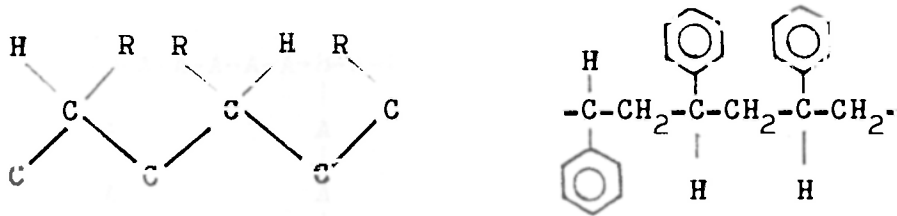
- Sindiotácticos: Aquellos que tienen los grupos alternados



En general



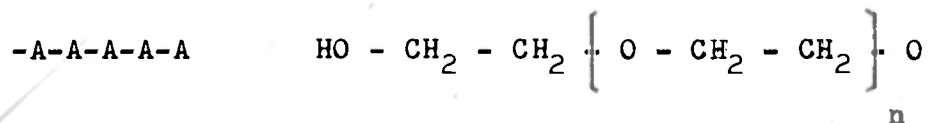
- Atácticos: Los grupos se orientan al azar dentro del polímero:



en general

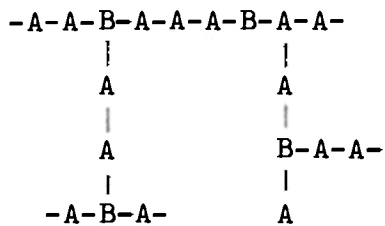
3.11.2.2.4 Forma estructural

- Lineal: polímero formado por el crecimiento de los dos extremos de la cadena:

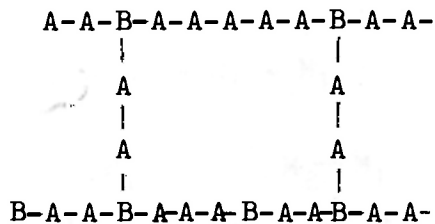


Polietilenglicol

- Ramificada: Cuando las unidades de funcionalidad superior a dos (mas de dos puntos de enlace) se unen formando un polímero ramificado.



- Entrecruzada: Cuando sus moléculas están unidas en forma de malla.



El entrecruzamiento ocasiona los polímeros TERMOFIJOS. Ejemplos de este caso son: vulcanización del caucho, resinas de melamina formaldehído.

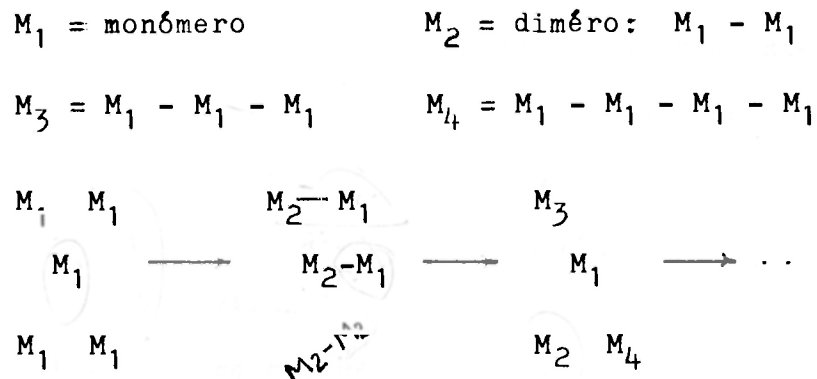
Donde no hay entrecruzamiento se tienen las sustancias TERMOPLASTICAS que permiten el flujo y la deformación mecánica.

Se llaman elastómeros los polímeros que exhiben las propiedades del caucho en donde las moléculas no fluyen porque tienen algún grado de entrecruzamiento.

3.11.3 Reacciones de polimerización

3.11.3.1 Polimerización por condensación o por etapas

Es la que se lleva a cabo mediante la eliminación progresiva de moléculas tales como agua (generalmente). Para ilustrarlo:



Ej: producción de nylon 6,6, dacron, poliéster, polimetanos.

3.11.3.1.1 Características de la policondensación

- Se presentan muchas cadenas en crecimiento
- El monómero casi desaparece en las primeras etapas de la reacción.
- El peso molecular aumenta gradualmente y sólo es alto cuando la reacción está a punto de completarse.
- La reacción generalmente se produce por grupos funcionales.

- Es ligeramente exotérmica (algunas veces exotérmica).

3.11.3.1.2 Aspectos cinéticos y termodinámicos

- Hay independencia de la reactividad de los grupos funcionales con el peso molecular.
- Las reacciones pueden ser autocatalizadas (poliamidas) o requerir de catalizadores externos (ácido o básico) como las de úrea - melamina y fenol - formaldehído. Los poliuretanos pueden fabricarse con catalizados o sin él; en el segundo caso se evitan las reacciones colaterales.
- Para las reacciones catalizadas se cumple que:

$$[Mo]^2 = \frac{1}{(1-p)^2} = \text{cte} , \text{ donde}$$

$$[Mo] = \text{concentración de monómero}$$

$$p = \text{grado de conversión}$$

- Para las reacciones catalizadas externamente:

$$Mo \cdot K' \cdot t = Xn = \text{cte} , \text{ donde } Xn = \text{grado de conversión}$$

$$p = \frac{No - N}{No} = \frac{\text{Monómero al comienzo} - \text{Monómero existente}}{\text{Monómero al comienzo}}$$

$$\bar{X}n = \text{Grado promedio de polimerización} = \text{número de unidades estructurales por cadena}$$

$$= \frac{No}{N}$$

con estas definiciones:

Si $p \longrightarrow 1$	entonces	$X_n \longrightarrow 00$
$p \longrightarrow 0.99$	entonces	$X_n \longrightarrow 100$
$p \longrightarrow 0.98$	entonces	$X_n \longrightarrow 50$
$p \longrightarrow 0.90$	entonces	$X_n \longrightarrow 0$

Se observa entonces que para obtener un alto grado de polimerización se requieren conversiones superiores al 99%.

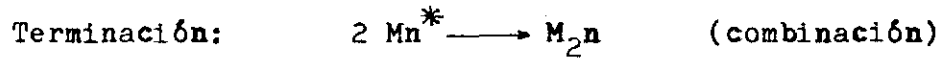
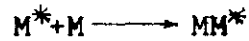
- Para la reacción se requiere pureza de reactivos y proporciones estequiométricas.
- Generalmente se necesitan temperaturas entre 150° y 200°C
- Se debe evitar que se alcance el equilibrio.
- La reacción es ligeramente exotérmica. El sistema de polimerización en masa es factible.

3.11.3.2 Polimerización por adición (o polimerización en cadena)

Esta polimerización se lleva a cabo uniendo los monómeros sin pérdida de moléculas. Se requiere la existencia de dobles enlaces en los monómeros.

El mecanismo de poliadición tiene tres etapas:

Iniciación, propagación y terminación.



C = Fuente de radicales (C^*)

M = Monómero

M^* = Monómero activado

M_n^* y M_m^* son cadenas crecientes con n y m unidades de monómero respectivamente.

M_n = Cadena terminada de polímero con n unidades

3.11.3.2.1 Características de la poliadicción

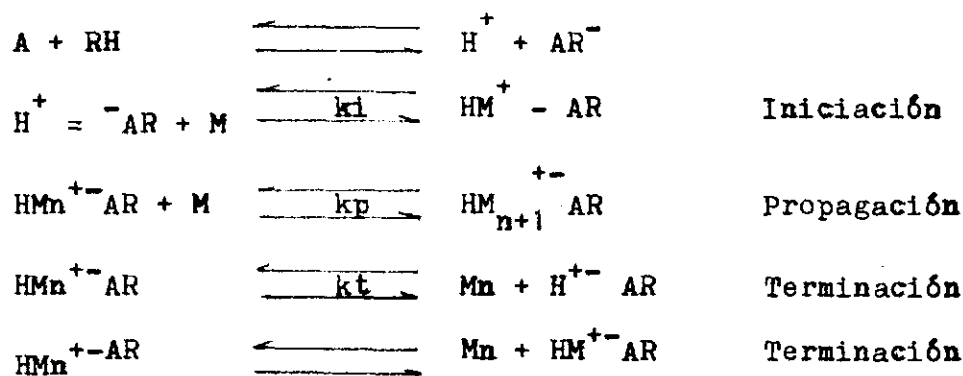
- Muy pocas cadenas crecientes
- La concentración del monómero desciende poco a poco.
- Desde el comienzo de la reacción existen cadenas de alto peso molecular.
- Generalmente la reacción implica un ataque a un doble enlace.

- La reacción es fuertemente exotérmica.

3.11.3.2.2 Tipos de polimerización en cadena

Puede ser, según el medio de polimerización por radicales libres, catiónica o aniónica. En estas dos últimas, en lugar de adicionar un radical libre al monómero, se utilizan catalizadores iónicos ($TiCl_4$, $VOCl_3$) para la aniónica, o algunas bases o ácidos de Lewis ($AlCl_3$, BF_3) para el caso de la catiónica.

El mecanismo general de la polimerización iónica es como sigue:



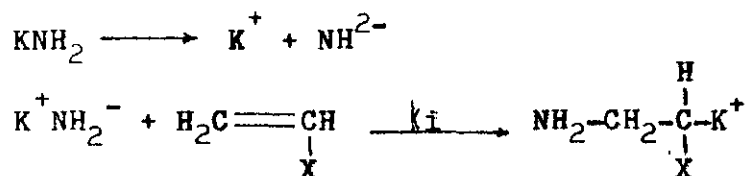
$$R_i + K_i [M][Cat] ; R_p = \frac{k_p k_i}{k_t} [M]^2 [Cat]$$

$$R_p = \frac{k_p}{k_t} [M] \quad \text{Si hay reagrupamiento del par}$$

$$R_p = \frac{k_p}{k_t} \quad \text{Si es por transferencia}$$

Ej: Polimerización catiónica: Polimerización de isobutileno en presencia de AlCl_3 a 100°C

Polimerización vía aniónica (los catalizadores generalmente son amidas de metales alcalinos: KNH_2 en



En este caso la agrupación del par iónico no es posible ya que quedan en extremos opuestos; la reacción solo se termina entonces cuando se acabe el monómero. El polímero solo queda inactivo (muere) cuando halle una transferencia.

Esta reacción de terminación se elimina cuando hay un solvente inerte. Se forman así lo que se llama "polimeros vivos", que pueden "morir" en presencia de agua o hidroxilos. Si se le agrega otro monómero se formarían copolímeros de bloque del tipo AAAA-BBBB, con un peso molecular muy homogéneo ya que se propician idénticas condiciones de crecimiento y una estrecha distribución de peso molecular.

3.11.4 Sistemas de polimerización

3.11.4.1 Polimerización en masa

Este sistema se utiliza en la fabricación de láminas, varillas, tubos, etc. Consiste en la mezcla de monómeros e iniciador. Su campo de acción está limitado a reacciones poco exotérmicas.

Ventajas

Desventajas

- | | |
|---|--|
| -Producto puro | -Difícil el control del proceso por dificultades en la transformación del calor. |
| -Utilización eficiente del volúmen del reactor. | -Difícil de obtener simultáneamente alta velocidad y alto grado de polimerización. |
| | -Puede ser difícil de remover el monómero que no reacciona. |

Esta polimerización se realiza en fase homogénea, en donde el polímero es soluble en el monómero.

Son ejemplos de polimerización en masa las producciones de poliestireno (PS), dimetilmetacrilato (PMMA), algunos poliuretanos y poliésteres.

3.11.4.2 Polimerización en solución

Un ejemplo de este sistema es la polimerización iónica (generalmente)

El proceso se realiza por la disolución del monómero (s) en un solvente apropiado junto con iniciadores, catalizadores y modificadores a la temperatura adecuada.

Una receta típica consiste en 100 partes de monómero, 400 partes de solvente y 2 partes de iniciador.

Ventajas

- Mejor la transferencia de calor
- Cinética conocida
- Algunas aplicaciones industriales requieren del polímero en solución.

Desventajas

- Baja concentración del monómero hace que baje R_p y X_n
- El solvente puede actuar como agente de transferencia de cadena.
- Solvente caro y de difícil manejo.
- Imposible obtener polímero puro.

-Baja eficiencia de uso de reactor.

11.4.3 Polimerización en suspensión

Tanto el monómero como el iniciador se encuentran en forma de gotas de diámetros comprendidos entre 0.01 a 1 mm, suspendidos en un líquido inerte (agua por ejemplo). Requiere la presencia de estabilizadores de suspensión, y de agitación.

Entre los estabilizadores están el NaCl, etil y metil-celulosa, alcohol polivinílico, gelatinas, gomas, CaCO_3 , MgCO_3 , fosfato de calcio y silicatos.

Una receta típica es 100 partes de monómero (MMM), una parte de peróxido de benzoilo, 400 partes de agua y alcohol polivinílico.

Ventajas

-Buen control de la transferencia de calor.
-Polímero puro en forma de pellets.

Desventajas

-Baja eficiencia del reactor.
-Producción discontinua.

A diferencia de los dos sistemas anteriores esta es una polimerización en fase heterogénea.

3.11.4.4 Polimerización en emulsión

El (o los) monómero(s) se lleva al estado de emulsión utilizando un emulsificante apropiado (por ejemplo el jabón). El monómero e iniciador están pues en forma de partículas esféricas de tamaños comprendidos entre 1 a 10 μ . Durante la polimerización, y bajo la influencia del calor y catalizador adecuados el tamaño de estas partículas decrece hasta un décimo del inicial y el polímero se obtiene usualmente en la forma de una solución muy estable (látex).

Ventajas

- La temperatura se controla fácilmente.
- La reacción procede rápidamente.
- El peso molecular medio del polímero es alto.

Desventajas

- No se conoce la cinética
- Baja eficiencia del reactor
- Requiere adición de estabilizantes y emulsificantes específicos para que la emulsión no se rompa.

3.11.4.5 Polimerización interfacial

Donde la reacción de polimerización ocurre en la interfase de dos líquidos inmiscibles que contienen los reactivos.

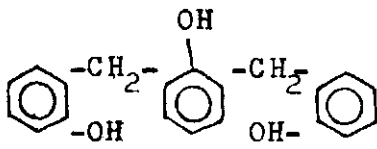
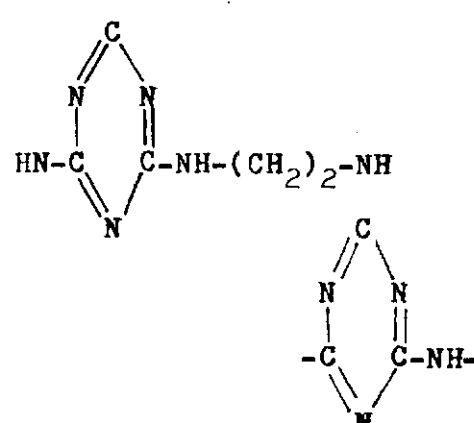
3.11.5 Aplicaciones Industriales

3.11.5.1 Resinas termofijas y termoplásticas de ingeniería

Las resinas termofijas son polímeros ramificados de estructura tridimensional. Polimerizan irreversiblemente bajo calor o presión para formar masas duras y rígidas.

Polímeros termofijos mas importantes

<u>Nombre</u>	<u>Familias</u>	<u>Fórmula</u>
Polimetano	Ester-amida	$\text{--O--R'--O--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--NH--R--NH--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--}$
Resinas alquídicas	Poliester	

<u>Nombre</u>	<u>Familias</u>	<u>Fórmula</u>
Poliésteres	Poliéster	$\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot$
Resinas epóxicas	Poliéter	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{O}-\text{C} \quad \text{C}- \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ $-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-$
Fenol formaldehído	Fenólica	
Urea formaldehído	Urea	$\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NCH}_2$
Melamina formaldehído	Melamina	

3.11.5.2 Resinas termofijas

3.11.5.2.1 Poliuretanos

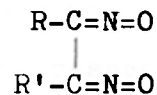
Son producidos por reacciones de condensación pero

no se consideran polímeros de condensación ya que no se eliminan moléculas en su reacción de formación.

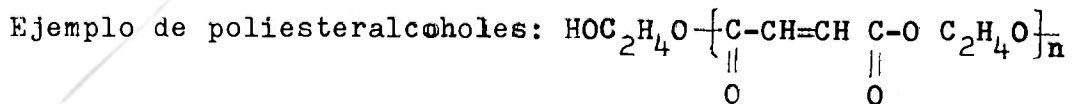
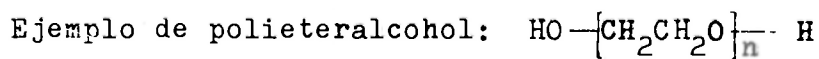
Los uretanos son los productos de reacción entre los alcoholes e isocianatos:



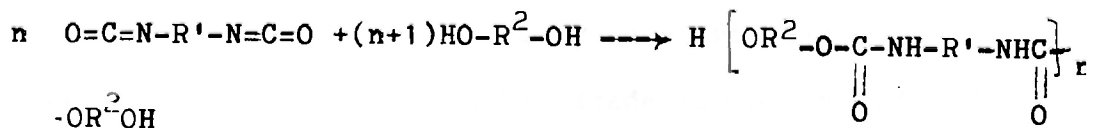
Los poliuretanos se forman por la reacción entre diisocianatos:

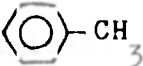


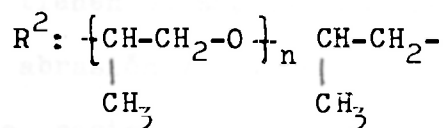
y compuestos que tengan mas de dos hidrógenos activos tales como el glicerol y los poliglicoles. En este caso los que suministran los hidrógenos activos son los poliglicoles y los polieter glicoles.



La reacción general de obtención es:



Por ejemplo: R¹: -CH₃



Los poliuretanos pueden ser rígidos o flexibles dependiendo del tipo de poliol usado y el número de hidrógenos activos presentes. Las espumas flexibles usan dioles, trioles, polioles o una mezcla de ellos. Los compuestos polihídricos: trietanolamina, sorbitol o sacarosa, con tres, seis y ocho hidrógenos activos respectivamente, se usan en la producción de políoles para espumas rígidas.

La mezcla común de diisocianatos usada para espumas flexibles es una de 2-4 y 2-6 diisocianato de tolueno (TDI).

La reacción de polimerización tiene lugar en disolución.

Las propiedades físicas y mecánicas de los poliuretanos varían ampliamente. Se pueden producir con un amplio rango de densidades desde 1.0 a 6.0 lb/pie³ para los tipos flexibles y entre 1.0 y 50.0 lb/pie³

para las espumas rígidas. En general las espumas de poliuretano tienen buenas características de resistencia a la abrasión y a la carga y baja conductividad térmica, resistencia buena a los solventes orgánicos pero baja en presencia de ácidos fuertes. Sus propiedades de resistencia al fuego se pueden mejorar con aditivos como oxiclورو de Mg.

El poliuretano rígido se usa en la industria de la construcción y aislamiento industrial (térmico). La espuma rígida se usa como aislante térmico de tanques fríos, refrigerados y neveras.

Las espumas flexibles se usan principalmente para muebles y asientos para automóviles (cada auto lleva alrededor de 15 kg de esp. de P.U.).

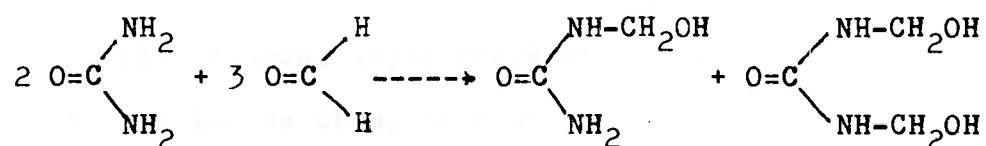
Los elastómeros de poliuretano son usados por su tenacidad, resistencia a la abrasión, los aceites y la oxidación. Se producen usando polioles de cadena corta (politetraminpropilenglicol).

También se utilizan como recubrimientos para barcos y madera.

3.11.5.2.2 Resinas de úrea y melamina

La úrea reacciona con el formaldehído para formar las resinas úrea formaldehído. La melamina hace otro tanto para formar las resinas melamina-formaldehído. Ambas resinas tienen propiedades similares aunque hay diferencias entre sus aplicaciones. Se denominan aminoresinas o aminoplastos.

Cuando el formaldehído y la úrea se mezclan 1:1 a temperatura ambiente ocurre la siguiente reacción:



Estos compuestos son cristalinos y solubles en agua. La condensación de la metilol-úrea tiene lugar si se calienta en condiciones ácidas dando los productos poliméricos. (ver cuadro)

La melamina reacciona con formaldehído para dar metilolamina mediante adición nucleofílica. Son posibles una gran variedad de metiloles con la metilamina debido a la disponibilidad de 6 hidrógenos reemplazables.

Otras aminoresinas incluyen condensados de formaldehído con p-sulfonamida de tolueno, tiocúrea y anilina.

Los usos mas importantes de las amino resinas está en la producción de adhesivos para aglomerados.

Los compuestos amino usados para moldeo son rígidos y duros. Se usan para cubiertas de radios, botones y cubiertas; se usan para tratamiento de textiles. Debido a que las resinas de melamina tienen baja absorción de agua, mejor resistencia química y al calor que las de úrea, se usan para la producción de laminados para cubrir muebles (fórmica). Como relleno se usa alfacelulosa, asbesto, aserrín, fibra de vidrio y papel.

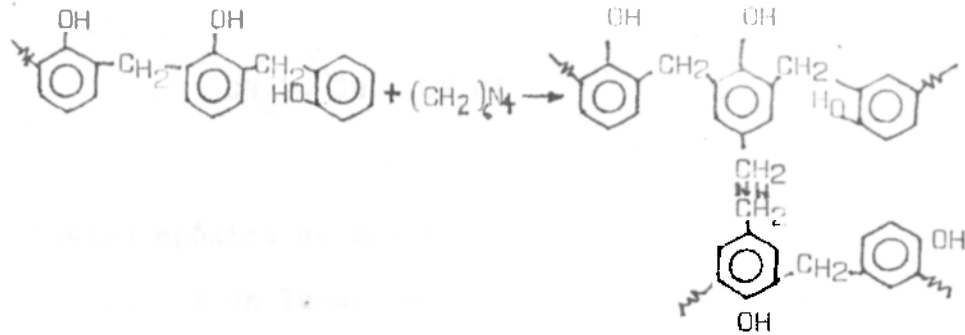
3.11.5.2.3 Resinas fenólicas

La reacción de condensación de fenol y formaldehído para producir su resina o fenoplasto es la reacción de policondensación mas antigua y su producto el mas importante de las resinas termofijas.

Cuando la catálisis se hace por medio de una base se

obtienen los resols. En medio ácido proporciona los novalacs.

El entrecruzado del polímero se hace moldeando el polímero inicial con una pequeña cantidad de Hexamina (hexametilentetramina). Esta se descompone en presencia de trazas de humedad para dar formaldehído y amoníaco, ocasionando la adición de grupos metiol y el subsecuente entrecruzamiento en el medio básico propiciado por el amoníaco.



Las propiedades mas importantes de los fenoplastos son su dureza, rigidez y resistencia a los ambientes húmedos y ácidos. Tienen buenas propiedades de aislamiento térmico y pueden usarse continuamente en ambientes hasta de 150°C.

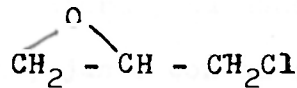
Las resinas fenólicas son las mas baratas y fáciles de moldear para lo que existen muchas formulaciones

condiferentes rellenos y aditivos. La tubería en fibra de vidrio hecha con fenólicas opera hasta 150°C y a presiones hasta 150 psi.

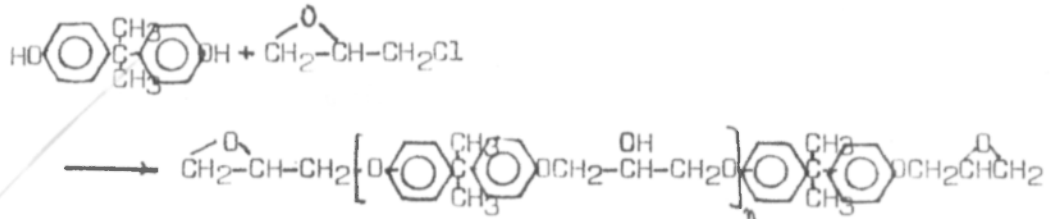
Del moldeo se obtienen switches, controles, agarra-deras, etc. Se usan además como adhesivos, lamina-dos para edificios, paneles y partes de automóviles.

3.11.5.2.4 Resinas epóxicas

Se obtienen de la reacción entre un difenol y epi-clorhidrina



La resina epóxica de mayor uso comercial se hace usan-do bisfenol A en lugar del difenol. Esta reacción tiene lugar en medio fuertemente básico. La reac-ción total es:



Este polímero lineal se cura por entrecruzamiento bien sea por el grupo hidroxilo por el uso de un anhídrido ácido o polianhídridos, o através del

enlace epóxico terminal usando una amina.

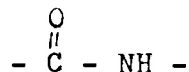
Los epoxi-novalacs se fabrican por la reacción entre la epíclorhidrina y novalacs de bajo peso molecular; son los epóxicos de mejores propiedades térmicas y de resistencia a ambientes químicos. Las resinas epóxicas curadas con anhídridos son más adecuadas para aplicaciones a altas temperaturas que aquellas curadas por aminas. (temperatura curado $\sim 20^{\circ}\text{C}$). Las resinas epóxicas soportan hasta 500°C de temperatura y su adherencia a las superficies metálicas, junto con su resistencia química son sus mejores propiedades.

Se usan como recubrimientos de superficie (interior de canecas y tanques). Para plásticos reforzados, construcción y laminados eléctricos.

3.11.5.3 Resinas de ingeniería

3.11.5.3.1 Resinas de nylon

Nylon es el nombre genérico de un grupo de polímeros de condensación que contienen enlaces tipo amida



Los nylons importantes entre los termoplásticos son el nylon 6 y el nylon 66.

El nylon 6 se produce de la polimerización de la caprolactama y el 66 de la policondensación de la hexametilendiamina y el ácido adípico.

Las propiedades de los nylons que los hace plásticos de ingeniería son su alta resistencia a las tensiones e impacto, tenacidad, buena resistencia a la abrasión y su facilidad de procesamiento.

Los nylons reforzados tienen aún propiedades superiores y ya que presentan menores coeficientes de expansión que los metales se usan para reemplazarlos en una gran variedad de aplicaciones. Los minerales usados como relleno con este propósito son el silicato de calcio, carbonato de calcio y mica entre otros.

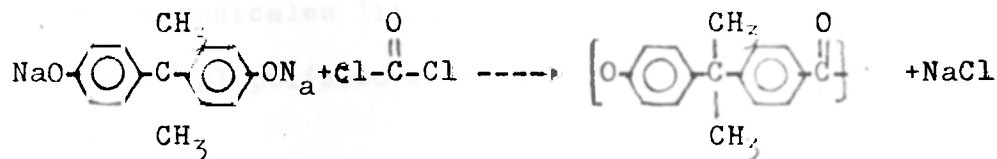
El nylon puede ser moldeado por inyección o por soplado. Las hechas de resinas de nylon se autolubrifican y se utilizan en sitios de difícil lubricación.

Las películas extendidas se usan para empaques

farmacéuticos. Los nylons extruídos se usan ademas para aislamiento de cables.

3.11.5.3.2 Policarbonatos

Son poliésteres del ácido carbónico y se producen por policondensación de la sal de sodio del bisfenol A y el fosgeno, en presencia de solventes orgánicos.



La sal se precipita y separa de la mezcla y el solvente se separa por destilación o evaporación.

Son materiales traslúcidos, resistentes a al rotura y al calor, a la luz, agua, oxidación, grasas y sales. Son solubles en muchos solventes y atacados por soluciones debilmente ácidas o alcalinas. Son estables hasta 550°C. Se autoextinguen y tienen buenas propiedades eléctricas.

Se usan ampliamente en una gran variedad de artículos como burbujas para iluminación pública, cascos de seguridad, gafas, colectores solares y ventanas.

Pueden reemplazar elementos mecánicos como engranajes y corazas. La temperatura máxima de uso continuo es de 125°C.

3.11.5.3.3 Acetato de polivinilo

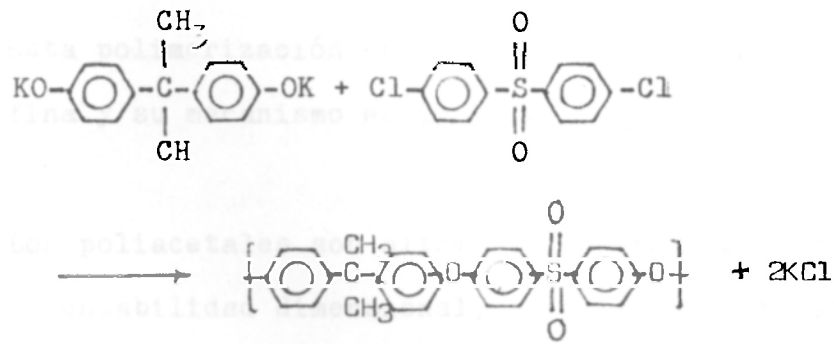
Se obtiene de la polimerización del acetato de vinilo por procesos de suspensión o emulsión con iniciador por radicales libres, usualmente un peróxido orgánico. El polímero es ramificado y atáctico.

Es incoloro, inodoro y no tóxico. No puede usarse para moldeo por su baja temperatura de moldeo. Se usa para un grupo de productos especializados donde se incluyen adhesivos (25%) recubrimientos (25%) y tratamiento de textiles (10%). Se usa para pinturas. Un 20% del acetato de polivinilo se usa para fabricar polivinil alcohol

3.11.5.3.4 Polieter sulfonas aromáticas (PES)

Se usan cuando el material debe estar expuesto a temperaturas de 200°C de manera continua, aunque a temperaturas inferiores no presentan alteración de sus propiedades.

Se prepara de la sal sódica o potásica del bisfenol A y el 4-4 diclorodifenilsulfona ($\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$):



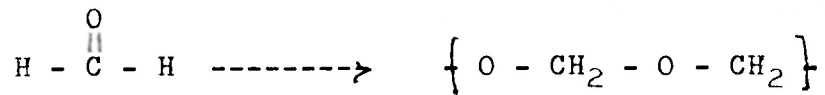
Requiere de catalizador Fiedel-crafts.

Los copolímeros de polietersulfonas con varias proporciones de monómeros tienen distintas propiedades y resistencias térmicas. En general sus propiedades son idénticas a las de los policarbonatos, pero pueden usarse a mayores temperaturas.

3.11.5.3.5 Poliacetales

Se producen por la polimerización de formaldehído en condiciones controladas.

Un proceso típico de producción de poli formaldehído consiste en hacer pasar el formaldehído anhidro a través de un hidrocarburo líquido inerte a baja temperatura.



Esta polimerización es catalizada por aminas y fosfina y su mecanismo es iónico.

Los poliacetales son altamente cristalinos con buena estabilidad dimensional, alta resistencia al impacto y la fatiga y bajo coeficiente de fricción.

Los artículos que se fabrican con pacetales son numerosos y van desde agarraderas para puertas hasta engranajes, recipientes para aerosoles y partes de carburadores. Los acetales moldeables son el 80% de la producción.

5.11.5.3.6 Poliésteres termoplásticos

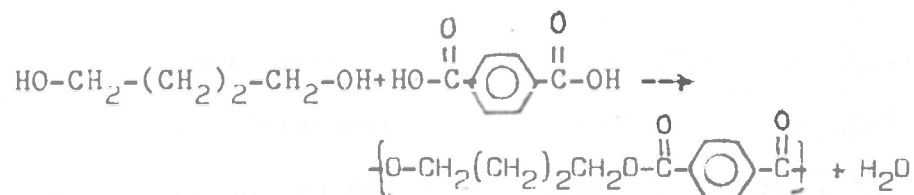
El polietilen tereftalato es una importante fibra sintética, pero también es un material termoplástico usado para cinta magnética.

Las películas hechas con PET tienen buena resistencia química y a la abrasión, baja absorción de agua y baja permeabilidad a los gases.

Se usa además para envase de gaseosas y bebidas carbonatadas.

3.11.5.3.7 Tereftalato de polibutileno (PBT)

Se produce por polimerización en masa o en solución de 1.4 butanodiol y ácido tereftálico o su éster metílico.



El PBT es un termoplástico nuevo pero es uno de los que mas crece su producción (25-30% anual).

3.11.5.4 Fibras sintéticas

Un polímero que sea al menos 100 veces mas largo que ancho se considera una fibra. Históricamente las fibras para textiles han sido lino, el algodón y la lana. Los dos primeros están compuestos de celulosa y el tercero de naturaleza proteínica.

Las fibras hechas por el hombre se derivan de las plantas (fibras celulósicas) o del petróleo. Estas

últimas se denominan fibras sintéticas.

El rayón y el celofán son celulosas modificada por su tratamiento con álcali. Los nitratos, acetatos y éteres de celulosa son otro tipo de celulosa modificada. El rayon y rayón acetato tienen menos del 10% del mercado de las fibras.

En esta breve descripción solo se hablará de aquellas fibras enteramente sintéticas. Las mas importantes fibras sintéticas son los poliésteres, las poliamidas (nylons), poliacrilatos y en menor proporción las poliolefinas.

En 1979 se estimó la capacidad mundial en producción de fibras como de 3.7×10^6 toneladas con la siguiente distribución: 52% poliésteres, 27% poliamidas y 21% acrílicos.

Las propiedades de mayor importancia que debe exhibir un polímero para su utilización para fibras sintéticas son:

1. Alto punto de fusión, preferiblemente por encima de 100°C

2. Estructura lineal y simétrica y alto peso molecular.

Los procesos mas importantes usados en la producción de fibras sintéticas son los hilados por fusión y por solución; en el primer caso se usan polímeros que puedan fundirse como líquidos de alta viscosidad, que no se descompongan en ese proceso. El líquido se extruye por orificios de hilado y luego los filamentos se tratan mecánicamente para darles la resistencia requerida.

Para el hilado por solución se utiliza un solvente. Luego de filtrar y desgasificar la solución polimérica se realiza el proceso de hilatura mientras se exponen simultaneamente las fibras a la acción de aire caliente con el propósito de evaporar el solvente. El proceso posterior es idéntico al mencionado para el hilado por fusión.

3.11.5.4.1 Fibras de poliéster

Los poliésteres comerciales son polímeros de condensación. Los métodos mas importantes para su producción son: