

Capítulo 02

Introdução

SMM5773 - Estrutura e propriedades dos materiais poliméricos

Horário das aulas: as quintas-feiras das
10h00 a 14h00 e segundo dia a definir—
Googel Meet

Antonio J. F. de Carvalho

SMM/EESC

toni@sc.usp.br

Wallace H. Carothers, 1929



➤ **Polímeros obtidos por condensação**, que envolvem reações de eliminação de pequenas moléculas como água, ácido clorídrico, metanol em cada etapa da reação.

➤ **Polímeros de adição**, onde não ocorre eliminação de nenhum subproduto.

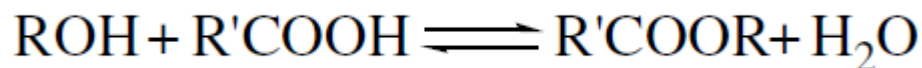
Em função de discrepâncias observadas foi proposta uma nova classificação baseada no mecanismo de crescimento da cadeia:

- **Polimerização por etapas** (engloba a maioria das policondensações)

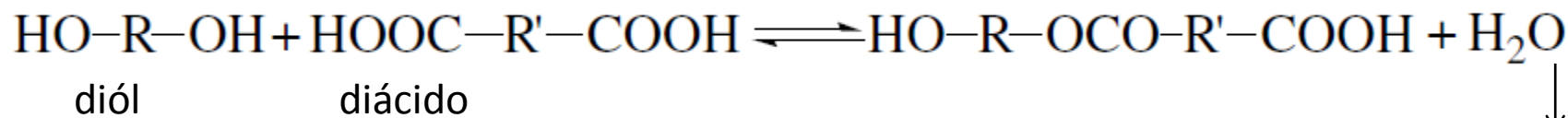
- **Polimerização em cadeia** (engloba a maioria das poliadições)

Exceção mais importante: poliuretanos que embora polimerizem via uma poliadição apresentam mecanismo de polimerização por etapas

Reação entre um álcool e um ácido para formar éster envolvendo reagentes monofuncionais:



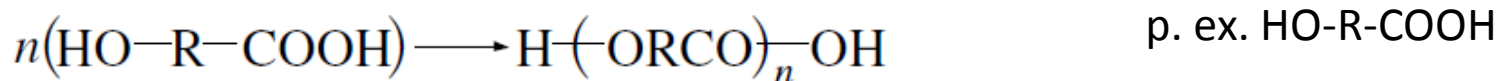
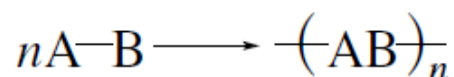
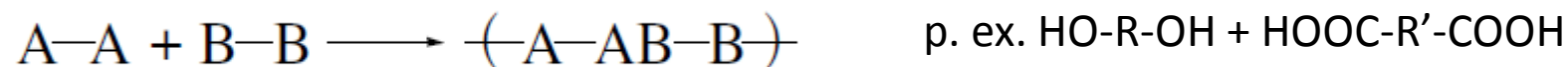
Reação entre um álcool e um ácido para formar éster envolvendo reagentes difuncionais:



↓
Com a eliminação do subproduto, deslocamos o equilíbrio para a formação do produto.

Após esse primeiro passo é formado um éster que também é bifuncional e que poderá reagir tanto com uma similar como com um diácido ou di-álcool.

Nesse tipo de polimerização e considerando a formação de polímeros lineares (monômeros bifuncionais) duas são as possibilidades:



Seja a partir de dois monômeros bifuncionais seja a partir de um após o primeiro passo da reação as situações são similares e temos monômeros, dímeros ou cadeias em formação com duas funcionalidades onde predomina $\text{HO} - \text{R}''\text{-COOH}$

De uma modo geral um polímero obtido por polimerização em etapas tem a seguinte estrutura:



where R can be $-(CH_2)_x-$ or  and the $-\square-$ link is one of three important groups:

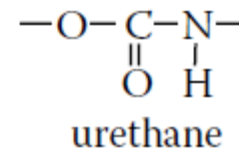
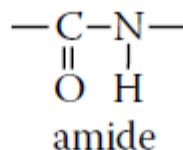
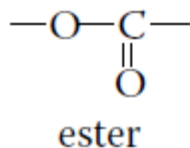


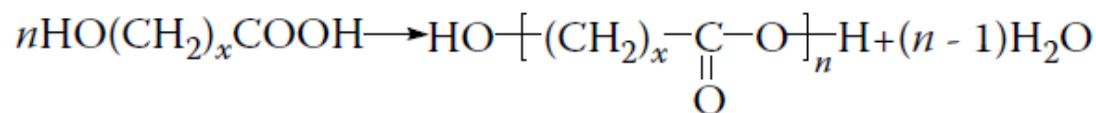
TABLE 2.1

Typical Step-Growth Polymerization Reactions

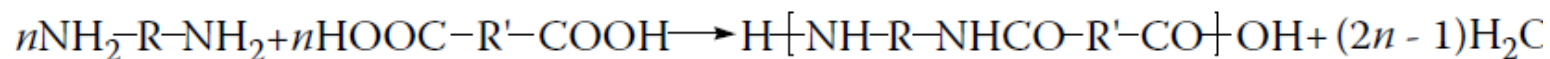
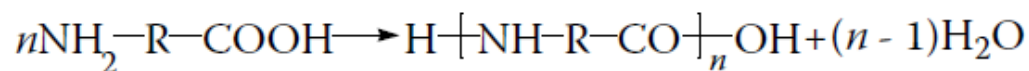
Polymer

Reaction

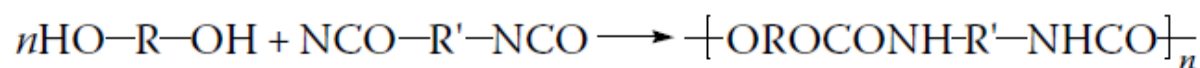
Polyester



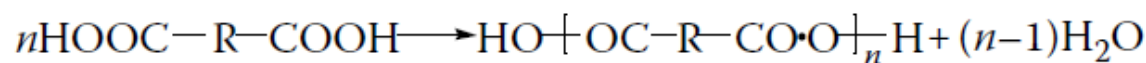
Polyamide



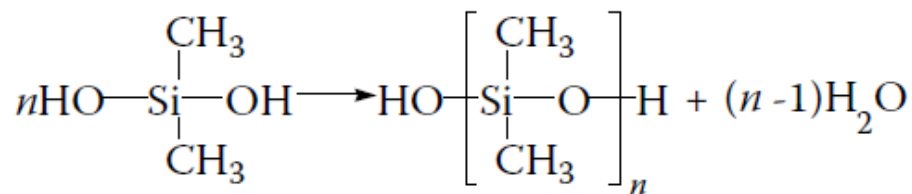
Polyurethanes



Polyanhydride



Polysiloxane



Phenol-
formaldehyde

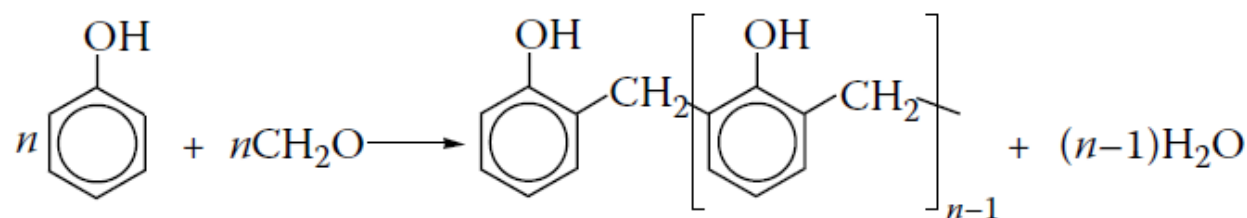
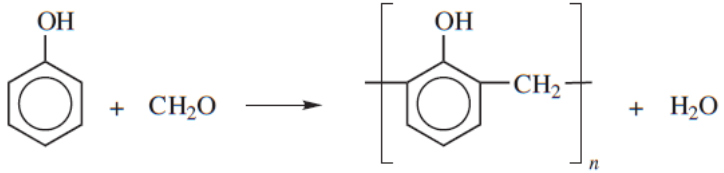
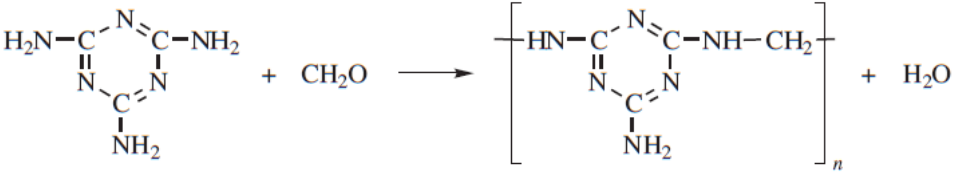
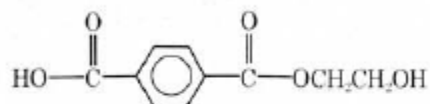
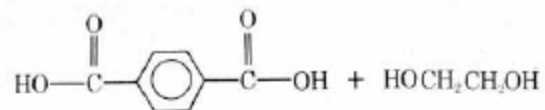


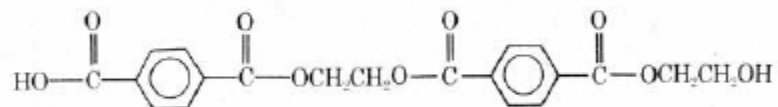
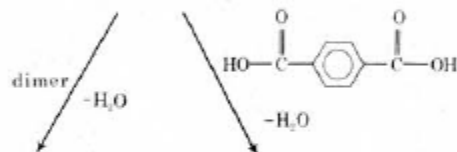
TABLE 1-1 Typical Condensation Polymers

Type	Characteristic Linkage	Polymerization Reaction
Polyamide	—NH—CO—	$\text{H}_2\text{N—R—NH}_2 + \text{HO}_2\text{C—R'—CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H} \left(\text{NH—R—NHCO—R'—CO} \right)_n \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{N—R—NH}_2 + \text{ClCO—R'—COCl} \longrightarrow \text{H} \left(\text{NH—R—NHCO—R'—CO} \right)_n \text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{H}_2\text{N—R—CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H} \left(\text{NH—R—CO} \right)_n \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Protein, wool, silk	—NH—CO—	Naturally occurring polypeptide polymers; degradable to mixtures of different amino acids. $\text{H} \left(\text{NH—R—CONH—R'—CO} \right)_n \text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{N—R—CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{N—R'—CO}_2\text{H}$
Polyester	—CO—O—	$\text{HO—R—OH} + \text{HO}_2\text{C—R'—CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H} \left(\text{O—R—OCO—R'—CO} \right)_n \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HO—R—OH} + \text{R''O}_2\text{C—R'—CO}_2\text{R''} \longrightarrow \text{H} \left(\text{O—R—OCO—R'—CO} \right)_n \text{OH} + \text{R''OH}$ $\text{HO—R—CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H} \left(\text{O—R—CO} \right)_n \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Polyurethane	—O—CO—NH—	$\text{HO—R—OH} + \text{OCN—R'—NCO} \longrightarrow \left(\text{O—R—OCO—NH—R'—NH—CO} \right)_n$
Polysiloxane	—Si—O—	$\text{Cl—SiR}_2\text{—Cl} \xrightarrow[\text{—HCl}]{\text{H}_2\text{O}} \text{HO—SiR}_2\text{—OH} \longrightarrow \text{H} \left(\text{O—SiR}_2 \right)_n \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Phenol-formaldehyde	$\text{—Ar—CH}_2\text{—}$	
Urea-formaldehyde	$\text{—NH—CH}_2\text{—}$	$\text{H}_2\text{N—CO—NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \left(\text{HN—CO—NH—CH}_2 \right)_n + \text{H}_2\text{O}$
Melamine-formaldehyde	$\text{—NH—CH}_2\text{—}$	
Polysulfide	$\text{—S}_m\text{—}$	$\text{Cl—R—Cl} + \text{Na}_2\text{S}_m \longrightarrow \left(\text{S}_m\text{—R} \right)_n + \text{NaCl}$
Polyacetal	—O—CH—O— R	$\text{R—CHO} + \text{HO—R'—OH} \longrightarrow \left(\text{O—R'—OCHR} \right)_n + \text{H}_2\text{O}$

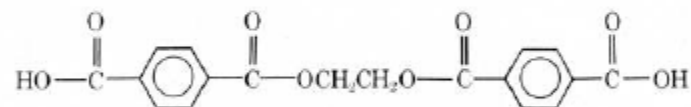
STEP-REACTION POLYMERIZATION



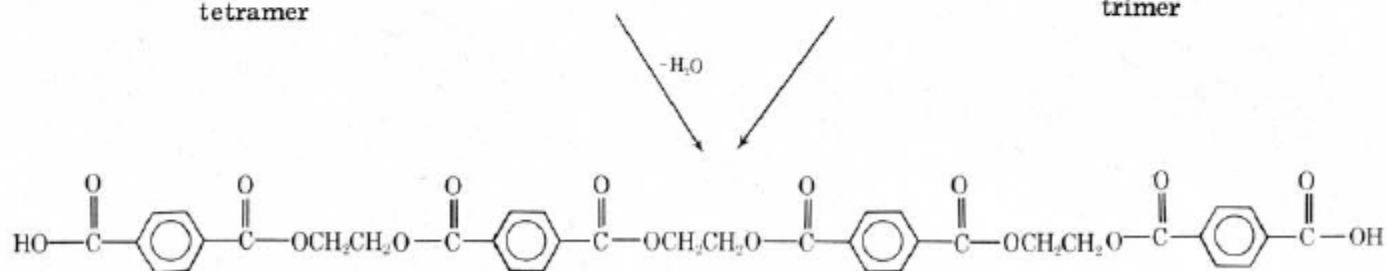
dimer



tetramer



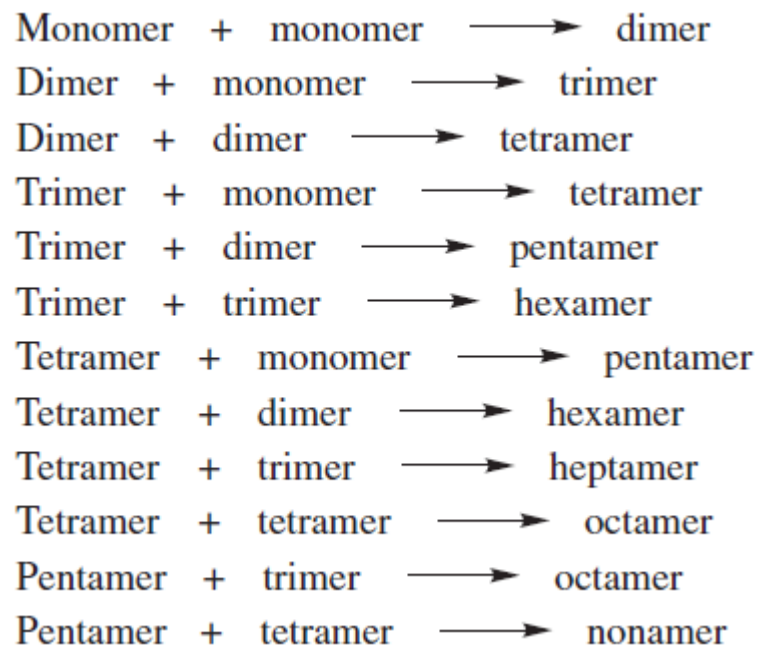
trimer



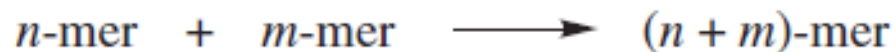
heptamer



Reações em etapas



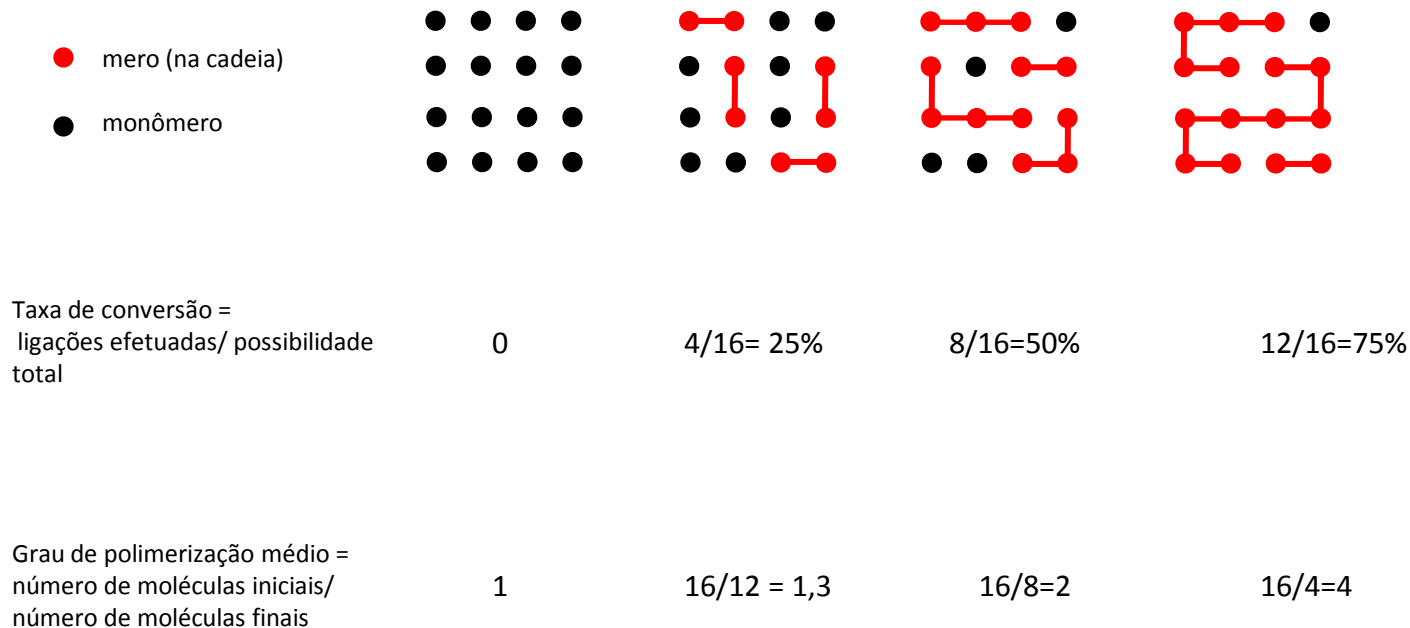
De um modo geral podemos representar o processo como:



2.2 Progresso de uma polimerização em etapas (ou por condensação)

Se considerarmos que a reatividade do monômero é a mesma independente da molécula de monômero ou de uma cadeia em crescimento (suposição de JP Flory) teremos a seguinte situação.

NOTA: Observe que mesmo para 87,5% de conversão, a maioria das espécies presentes serão de dímeros e trímeros. (Considerando monômeros do tipo A-B)



2.3 Equação de Carothers

Considerando um sistema do tipo A-B

O grau de conversão P , é dado por:

$$P = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

Onde:

N_0 = número de moléculas no início

N = número de moléculas depois de um tempo t de reação

$N_0 - N$ = número total de grupos funcionais A ou B que reagiram

Em determinado tempo t de reação, a extensão de reação dada por P será:

$$P = (N_0 - N)/N_0$$

ou

$$N = N_0 (1 - P)$$

Como o grau de polimerização X_n é dado pela razão de moléculas no início e no final, $x_n = N_0/N$ e substituindo na equação anterior geremos:

$$x_n = \frac{1}{1 - P}$$

No caso de A-A + B-B considerar que no início existem $2N_0$ moléculas. Logo para os cálculos usar $N_0 = (\text{número de moléculas de A-A e B-B})/2$.

Para uma conversão de 90% ($p = 0,90$) teremos $X_n = 10$ (oligômero)

Para uma conversão de 95% ($p = 0,95$) teremos $X_n = 50$

Para uma conversão de 99% ($p = 0,99$) teremos $X_n = 100$

Observação: Quando usamos a equação de Carothers para um sistema do tipo A-A e B-B deve-se utilizar o valor da metade da massa molar de A-AB-B para calcular o grau de polimerização.

$$G. P = M_n/M$$

2.4 Controle da Massa Molar

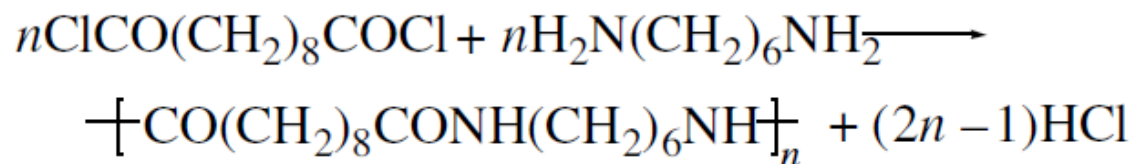
O controle da massa molar é fundamental uma vez que as propriedades do materiais poliméricos é intrinsecamente dependente da massa molar.

Ao observar os mecanismos das relações de polimerização fica claro que dentre os vários fatores fundamentais para se atingir massa molares relativamente elevadas, > 25.000 g/ mol dois fatores são cruciais:

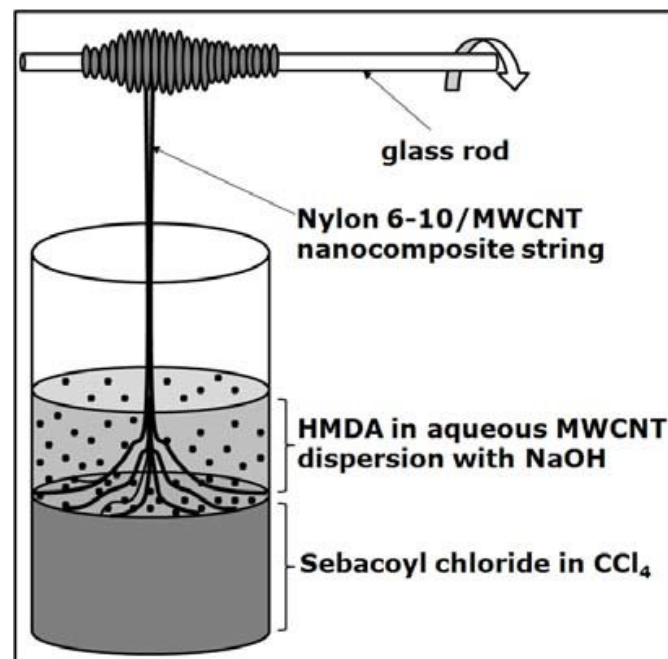
- *a pureza dos reagentes*
- *a proporção entre os diferentes monômeros*

A obtenção de polímeros por polimerização em etapas de massa molar superior a 25.000 g/mol (Cowien pg. 32) pode ser conseguida por meio de uma das quatro tipos de reações:

1. Schotten-Baumann: Envolve o uso de cloretos de ácidos em reações de esterificação e amidação.

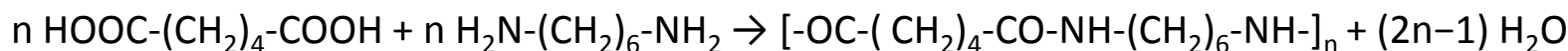


Exemplo: Polimerização interfacial do cloreto de sebacoíla com a hexametileno diamina (Nylon 6,10)

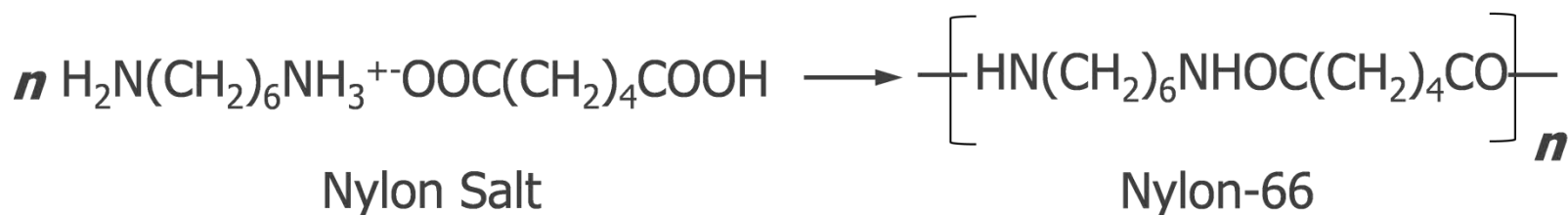
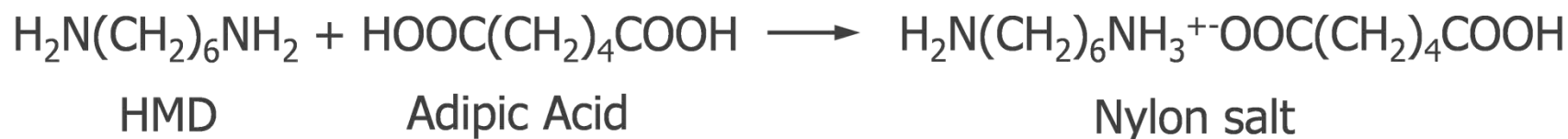


2. Desidratação de um sal: Envolve a formação de um sal (sal de nylon) a partir da reação de uma diamina (hexametilenodiamina) com um diácido (ácido adípico) que pode então ser purificado por recristalização*. O polímero é formado por aquecimento do sal na presença de um diácido ou monoácido (controle massa molar).

Reação geral: Nylon 6,6 : hexametileno diamina + ácido adípico:



Passo a passo do processo:



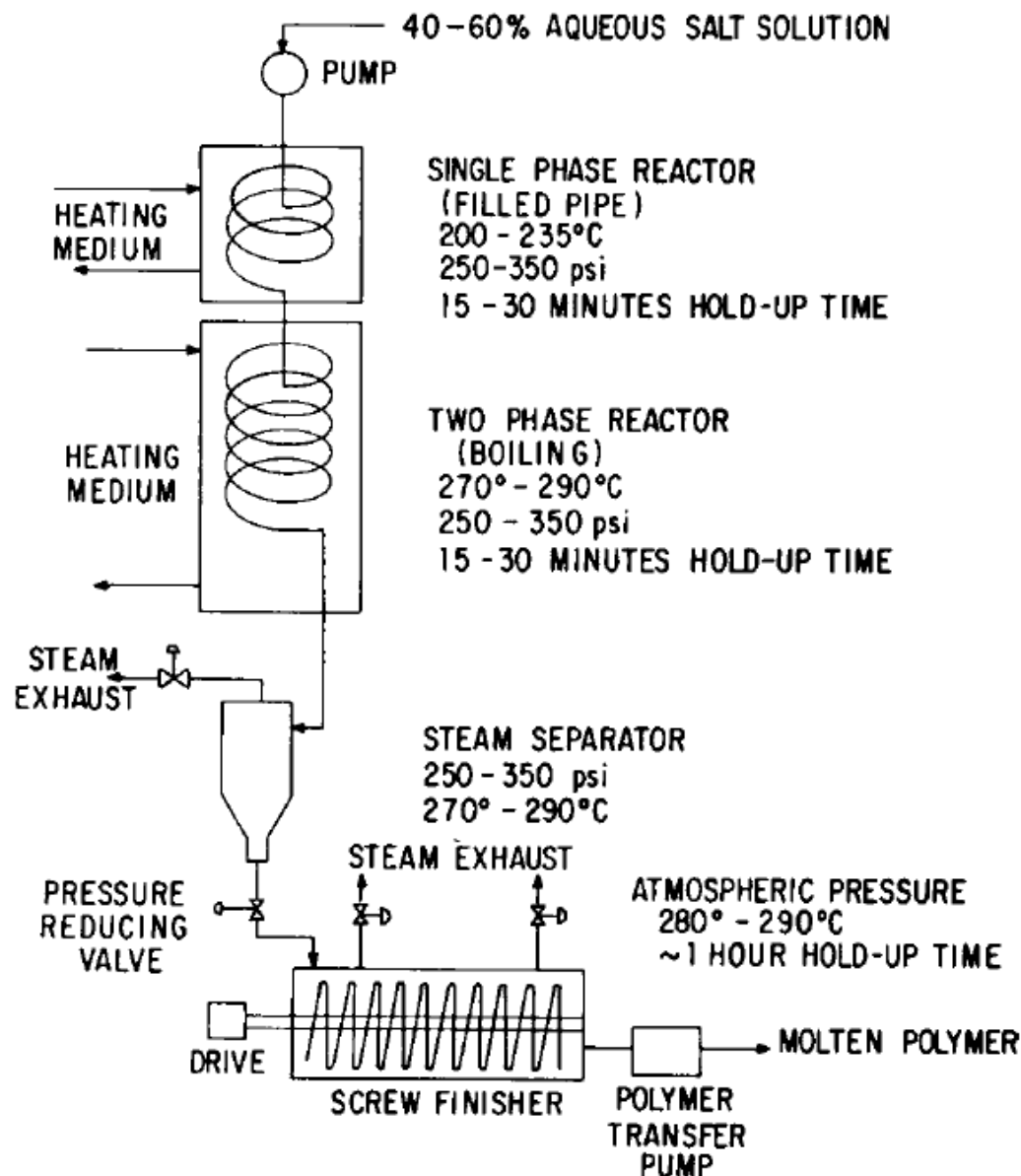
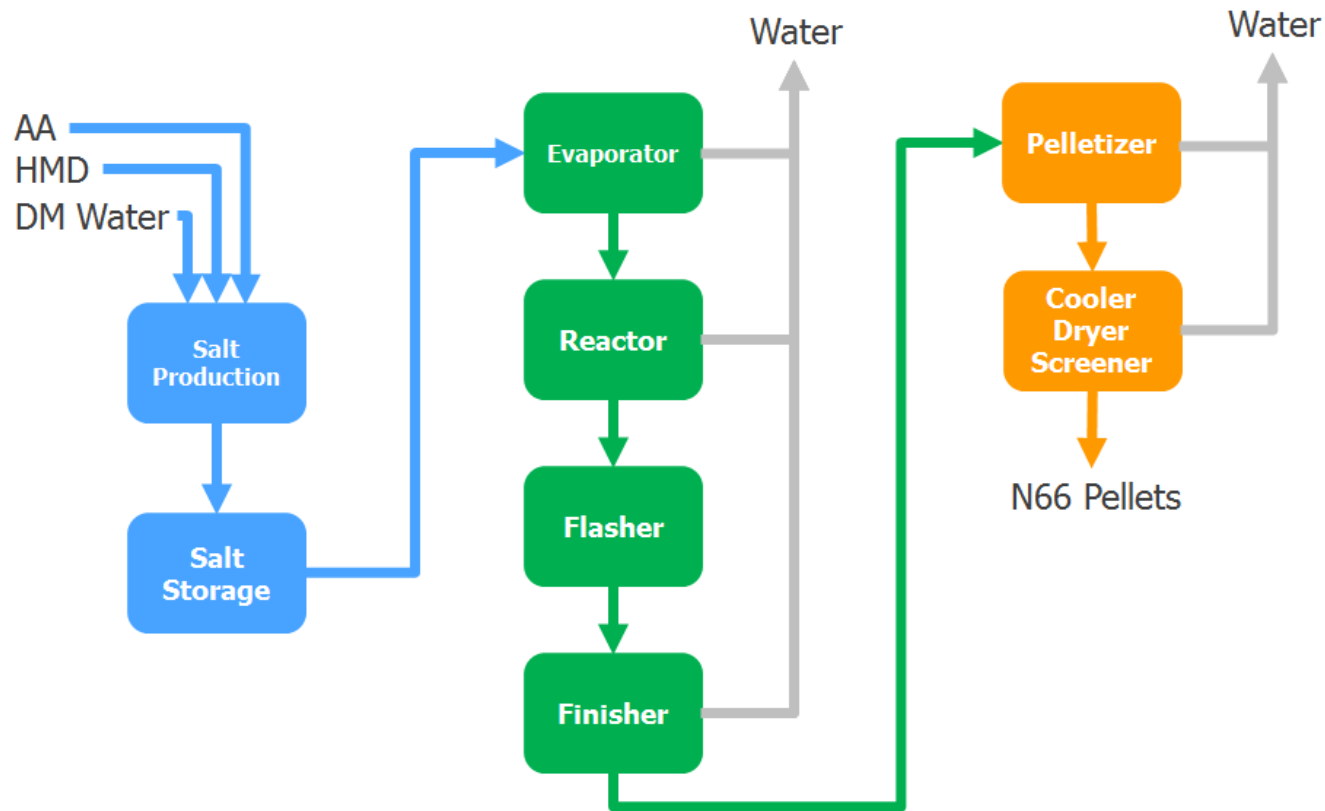


Fig. 2-13 Schematic representation of industrial process for synthesis of poly(hexamethylene adipamide). After Taylor [1944] and Jacobs and Zimmerman [1977] (by permission of Wiley-Interscience, New York).

Plano simplificado da empresa “Invista”

INVISTA N66 40 kta CP Process

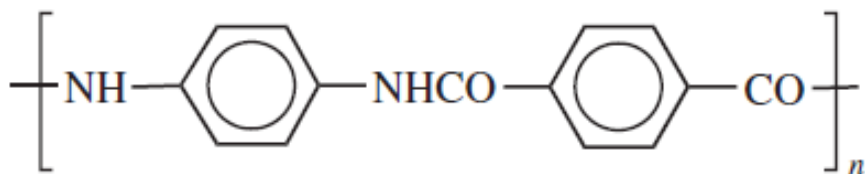


<https://ipt.invista.com/products/Nylon-66-value-chain/product-information/Nylon-66-Continuous-Polymerization>

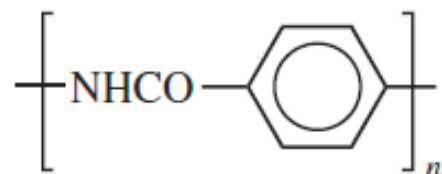
Exemplos e polímeros importantes obtidos do dicloreto de ácido e diaminas aromáticas:

Kevlar ou Twaron: Poly(imino-1,4-phenyleneiminoterephthaloyl) (XIV) (Estrutura XIV) .

A Poli (iminocarbonyl-1,4-fenileno) (XV) (também é conhecido como Kevlar)



XIV

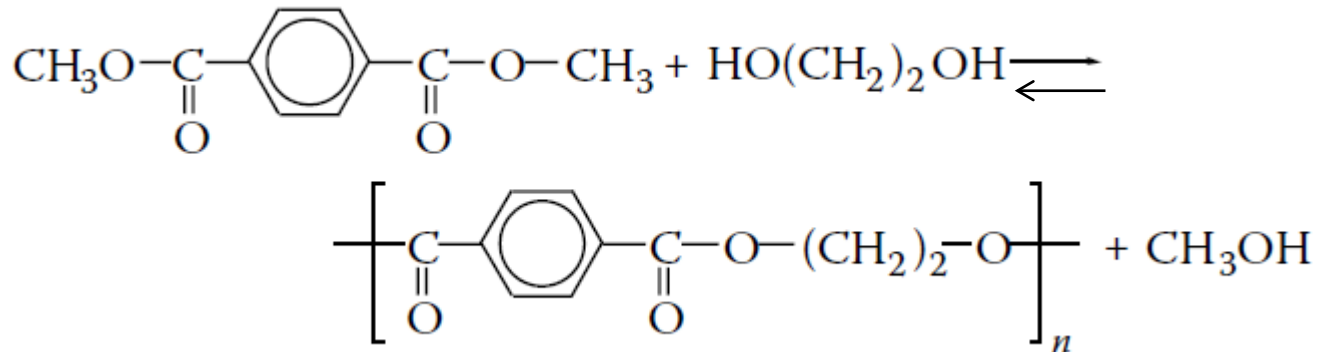


XV

3. Transesterificação: As reações de transesterificação ocorrem na presença de um catalisador ácido ou base ou um titanato orgânico como tetra-N-butil titanato.

A formação do PET (poli(etileno tereftalato)) ocorre em duas etapas:

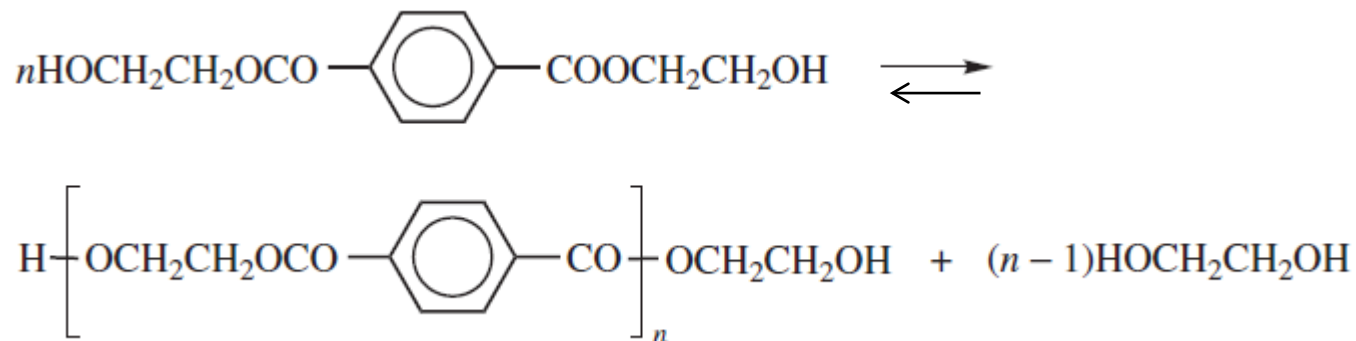
Primeira etapa: 150 – 210 °C com a formação dos dímeros, trimeros cada um contendo um grupo hidroxila nas terminações e gerando como destilado o metano. Polimerização em solução.



Essa reação não necessita de controle estequiométrico. Na realidade um excesso de EG é utilizado para acelerar a formação do dímero de bis(2-hidroxietileno)tereftalato.

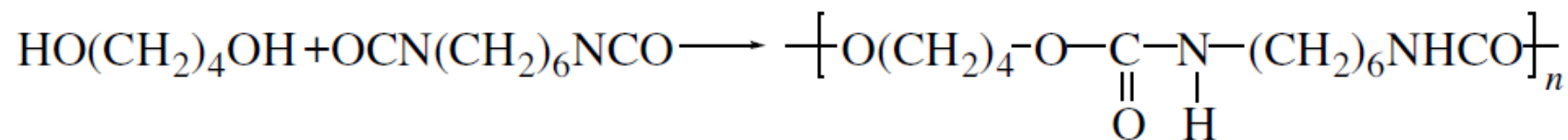
Nome comercial do PET: Mylar, Dacron, e Terylene

Segunda etapa: 270 - 280 °C (vácuo 0,5 a 1 torr) condensação dos oligômeros formados para gerar um polímero de massa molar elevada (Eliminação do EG)
 Polimerização no estado fundido, já que a temperatura da reação é > T_m do polímero.

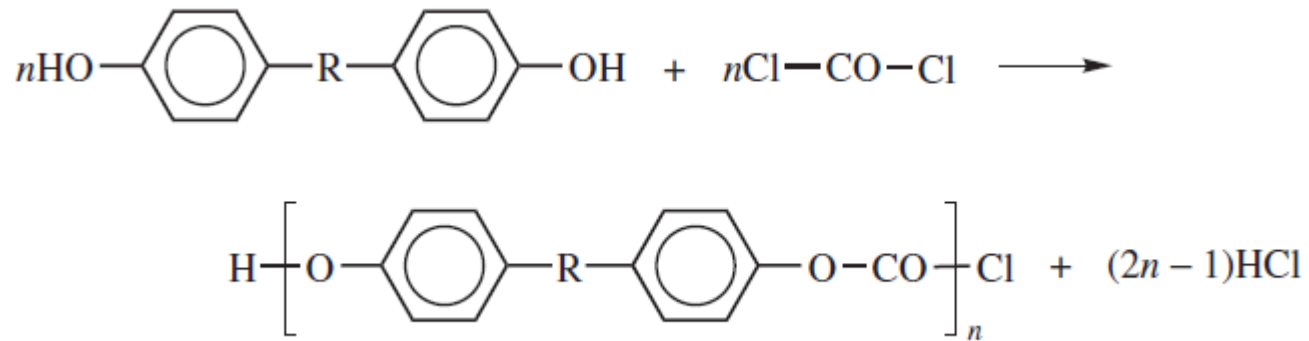


O processo é auto-ajustável, uma vez que a adição de EG faz a reação retroceder.

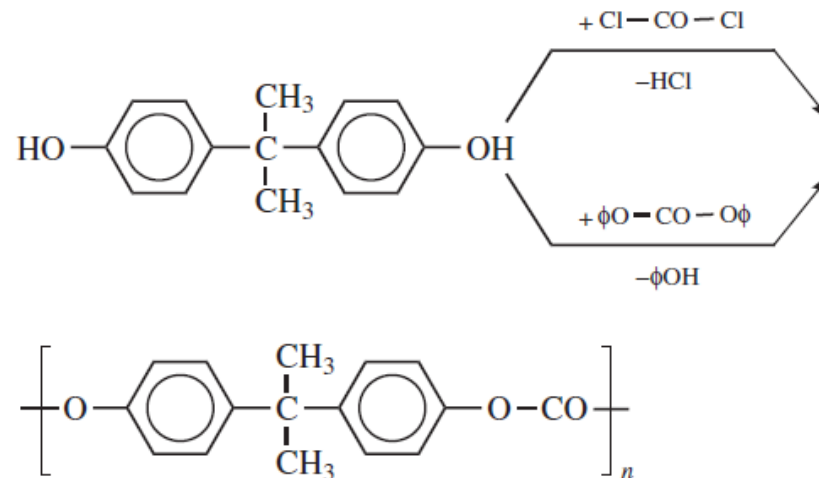
4. Poliadição em etapas (poliuretanas): As poliuretanas podem ser formadas por uma reação de adição com rearranjo entre um álcool e um isocianato. São empregados como catalisadores bases como aminas (DABO) e catalisadores metálicos (DBTL).



Policarbonato: Reação de um di-álcool aromático com fosgênio



PC com Bisfenol A



2.5 Controle estequiométrico de M_n

O crescimento da cadeia para produzir materiais de elevada massa molar se torna cada vez mais difícil com o progresso da polimerização. Principais razões:

1. Dificuldade de ajustar as quantidades estequiométricas quando mais de um monômero está envolvido. A-A + BB, p. ex.
2. Dificuldade crescente dos grupos reativos se encontrarem, uma vez a sua concentração diminui.
3. Aumento da ocorrência de reação laterais com o tempo e progresso da polimerização.

Em geral o controle é feito pela interrupção abrupta da reação no ponto desejado (resfriamento) ou pela adição de um reagente monofuncional.

Em geral o controle da estequiometria é a melhor forma de controlar o processo de polimerização.

O excesso de um dos reagentes pode limitar a polimerização a partir do momento que todas as cadeias formadas apresentam a mesma terminação, p. ex. amina, hidroxila, ácido carboxílico.

A Equação de Carothers modificada pode levar esse efeito em conta.

$$x_n = (1 + r)/(1 + r - 2rp),$$

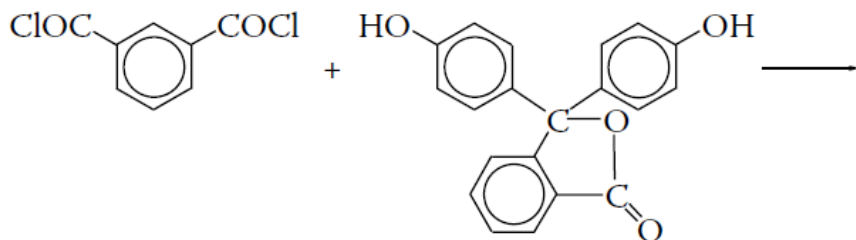
r = razão do número de moléculas dos reagentes

Exemplo: Para uma reação quantitativa (total ou $p = 0,999$) entre

N moléculas de fenolftaleína) + $1,05 N$ moléculas de cloreto de tereftaloíla

Para formar poli(tereftaloil fenolftaleína)

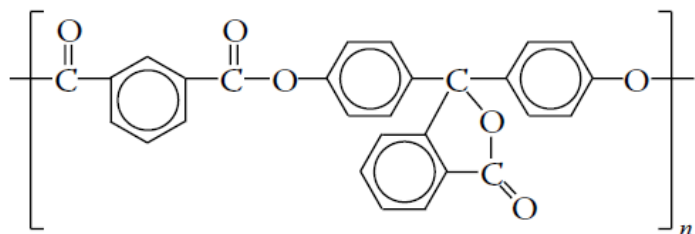
$$x_n = (1 + r)/(1 + r - 2rp)$$



$$R = \text{NAA}/\text{NBB} = 1/1,05 = 0,952$$

$$X_n = (1 + 0,952)/(1 + 0,952 - 2 \times 0,952 \times 0,999)$$

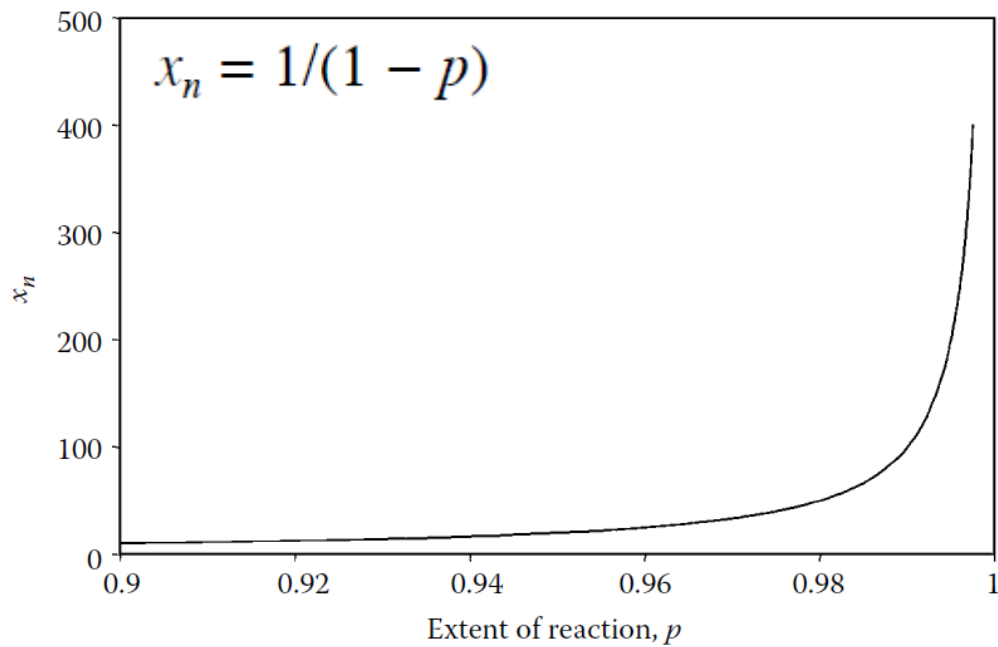
$$X_n = 39$$



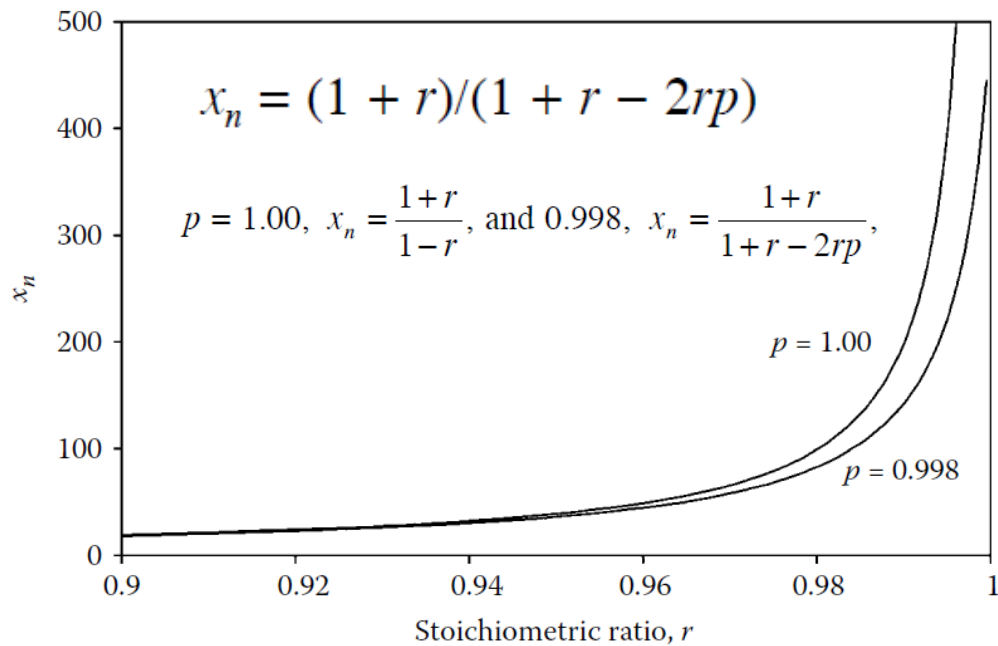
Obs. O mesmo papel exerce a pureza dos monômeros. Se um deles contém 95% do material difuncional esperado, $r = 0,95$ e $X_n = 40$ aprox.

$$x_n = 1/(1 - p)$$

$$X_n = 1/(1 - 0,999) = 1000$$



(a)



(b)

Para um aditivo monofuncional (N_B),

$$r = N_{AA}/(N_{BB} + 2N_B)$$

2.6 Cinética

O avanço da polimerização pode ser medido pela determinação da quantidade de subproduto grado (p. ex. água, metanol, HCl) ou no caso de reagentes que podem ser titulados (p. ex. $-\text{COOH}$) é possível colher alíquotas e avaliar a extensão da reação.

No caso de uma poliesterificação a taxa de reação de condensação pode ser avaliada por:

$$-d[\text{COOH}]/dt = k[\text{COOH}]^2[\text{OH}]$$

$[\text{COOH}]$ aparece como segunda ordem uma vez que atua como reagente e catalisador. Para um sistema as quantidades de diácido e glicol são equivalentes:

$$-dc/dt = kc^3$$

Integrando para $c = c_0$ no tempo $t = 0$

$$2kt = 1/c^2 - 1/c_0^2$$

Da equação de Carothers, $c = c_0(1 - p)$

$$2c_0^2kt = \left[1/(1 - p)^2 \right] - 1.$$

Reações Catalisadas por Ácido:

Reação **catalisada por ácido** (na prática essas reações precisam ser catalisadas para que uma massa molar útil seja obtida)

$$-d[\text{COOH}]/dt = k'[\text{COOH}][\text{OH}]$$

$$K' = f(k, [\text{catalisador}]) \quad (\text{ambos constantes})$$

$$-dc/dt = k'c^2, \quad \text{Integrando:} \quad c_0 k' t = [1/(1 - p)] - 1.$$

$$2c_0^2 kt = \left[1 / (1 - p)^2 \right] - 1.$$

$$c_0 k' t = [1 / (1 - p)] - 1.$$

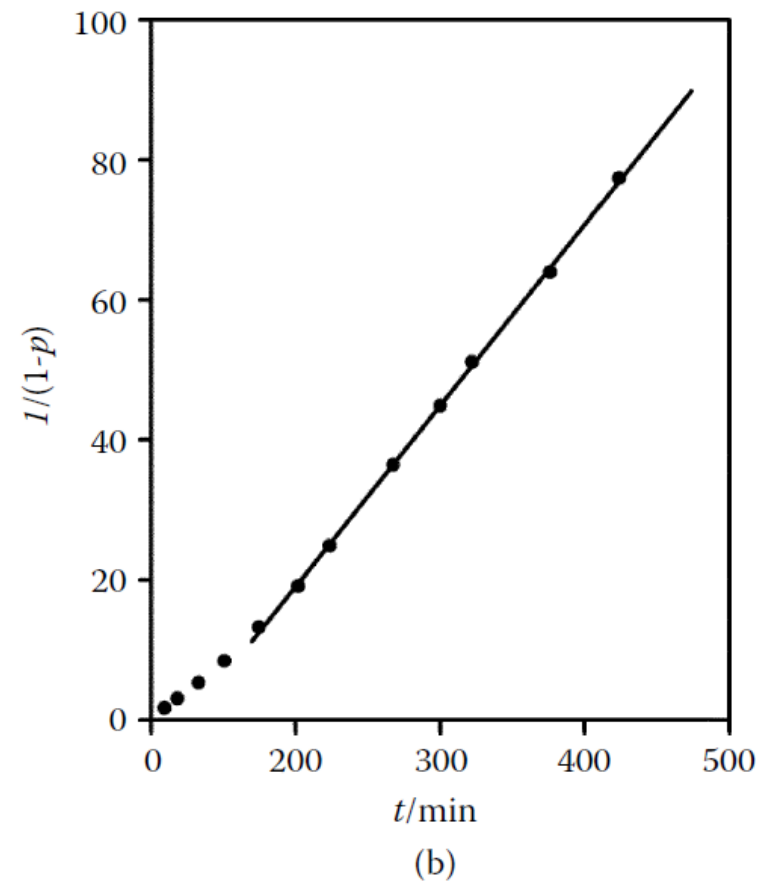
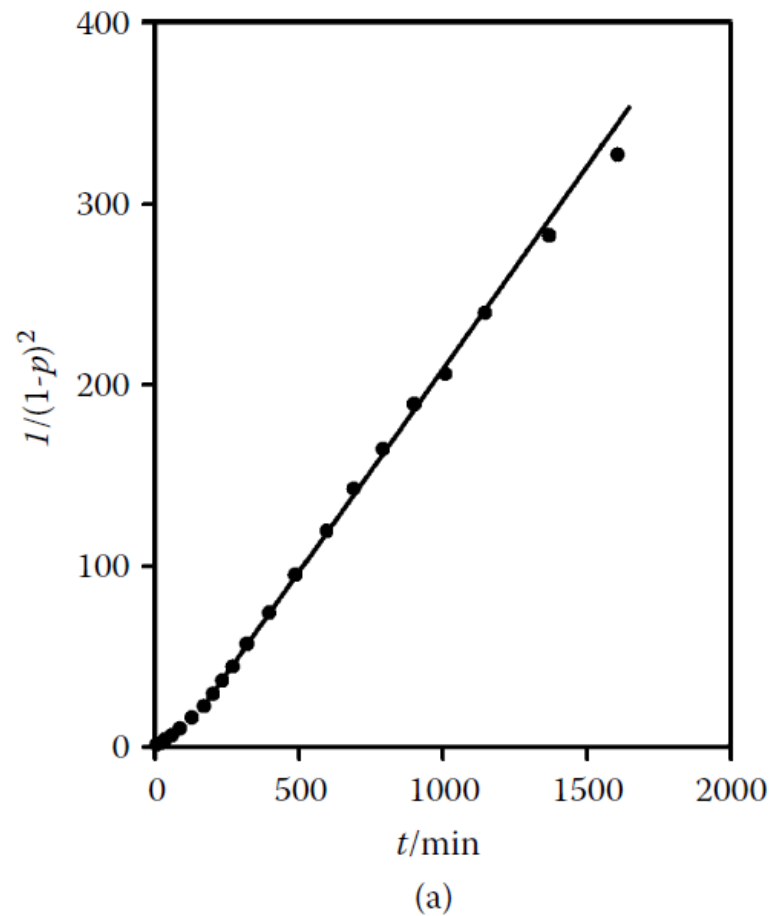
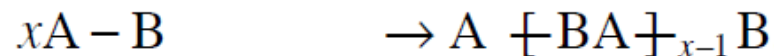


FIGURE 2.3(a) Self-catalyzed polyesterification of adipic acid with ethylene glycol at 439 K; (b) polyesterification of adipic acid with ethylene glycol at 382 K, catalyzed by 0.4 mol percent of *p*-toluene sulfonic acid. (Data from Flory.)

2.7 Distribuição da massa molar em sistemas lineares

Como a formação das cadeias é um processo estatístico é possível calcular a distribuição de tamanho das cadeias (*polidispersividade*) a partir de cálculos estatísticos.

x número de unidades em uma estrutura “grau de polimerização”



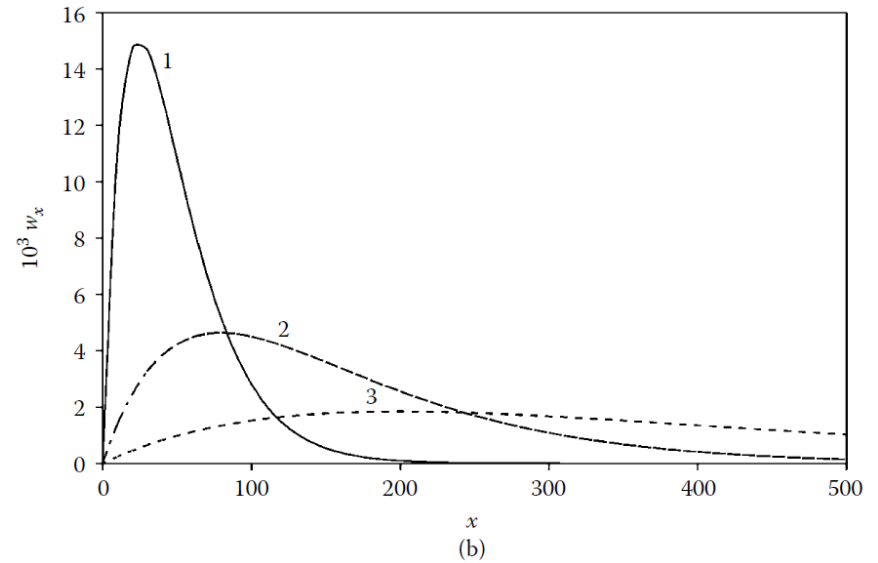
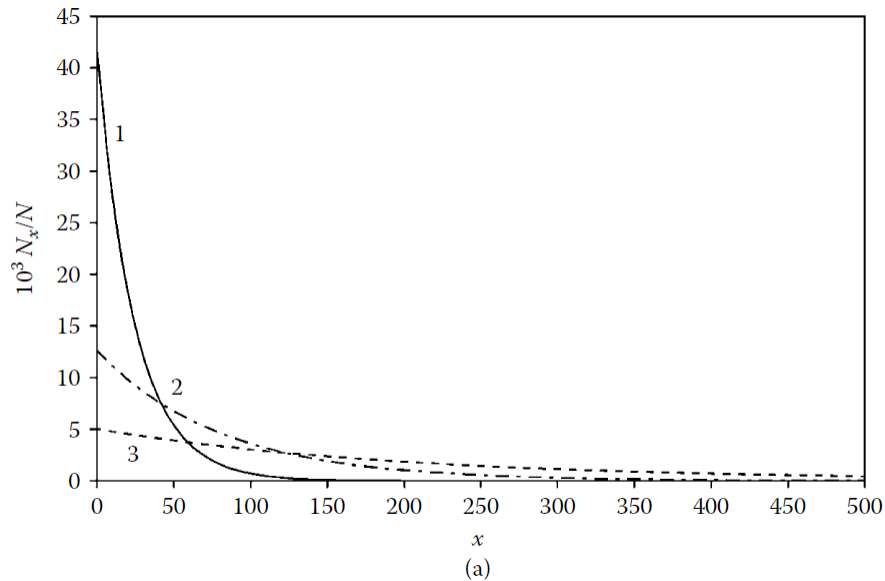
O número total de cadeias é dado por N_x :

$$N_x = N(1 - p)p^{x-1}$$

Substituindo N na equação de Carothers, temos

$$N_x = N_0 (1 - p)^2 p^{x-1}$$

Usando fração de massa, ou seja $w = xN_x/N_0 \longrightarrow w_x = x(1 - p)^2 p^{x-1}$



(a) Curvas de distribuição de fração numérica para polimerizações em etapas de crescimento linear: curva 1, $p = 0,9600$; curva 2, $p = 0,9875$; curva 3, $p = 0,9950$. (b) Distribuição de fração de peso correspondente para o mesmo sistema

2.8 Massas molares médias

Sendo M_0 a massa molar das unidades repetitivas, temos:

$$M_n = N_x \sum (M_0 N_x) / N = M_0 / (1 - p)$$

$$x_n = 1/(1-p) \text{ e } M_n = X_n M_0, \text{ logo } M_n = M_0 \times 1/(1-p)$$

$$M_w = M_0 (1 + p) / (1 - p)$$

Exercícios: Demonstre Mw.

heterogeneity index (M_w/M_n)

Para $p = 1$:

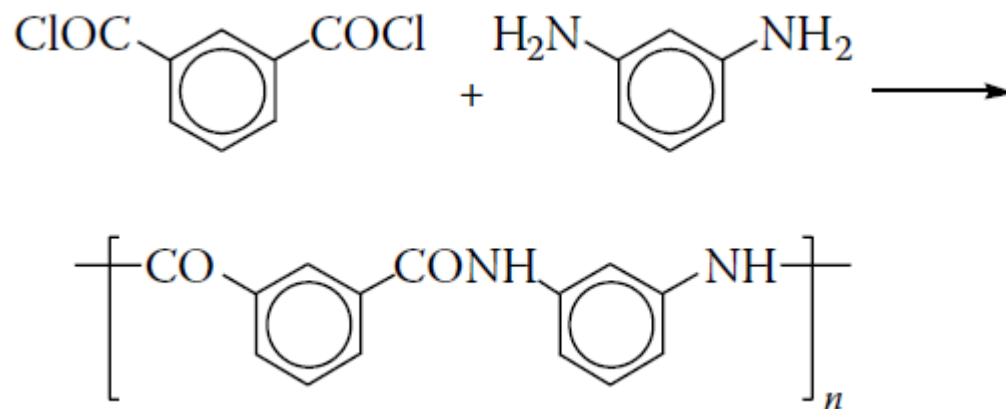
Índice de polidispersividade

$$(M_w / M_n) = \{M_0 (1 + p) / (1 - p)\} \{(1 - p) / M_0\} = 2$$

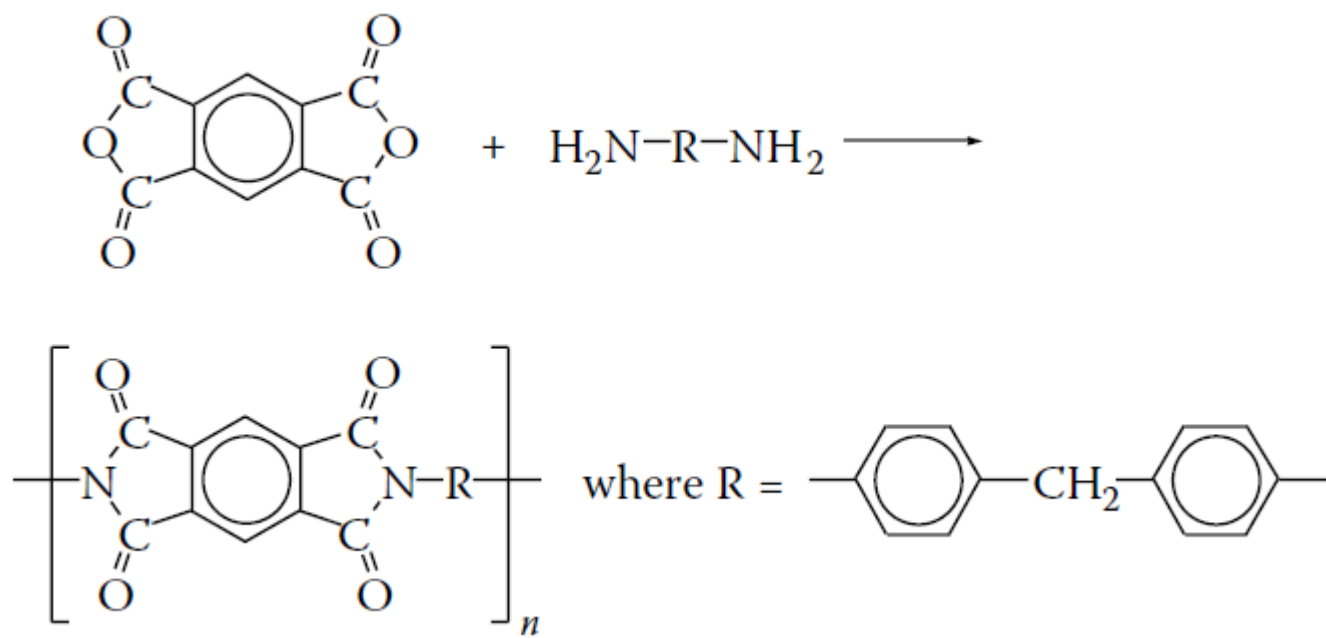
2.9 Características das polimerizações por etapas

1. Qualquer uma das duas moléculas presentes na mistura pode reagir
2. Os monômeros são incorporados às cadeias moleculares logo no início da reação (1% do monômero não reagiu para $x_n = 10$)
3. As reações de iniciação, propagação e terminação são essencialmente as mesmas
4. As cadeias crescem continuamente assim que a reação se inicia
5. Tempos longos de reação e elevadas taxas de conversão são necessárias para elevados x_n
6. A velocidade de reação é lenta a baixa temperatura e aumenta com o aumento da temperatura, contudo isso não interfere na massa molar
7. A energia de ativação é elevada e as reações não são em geral exotérmicas

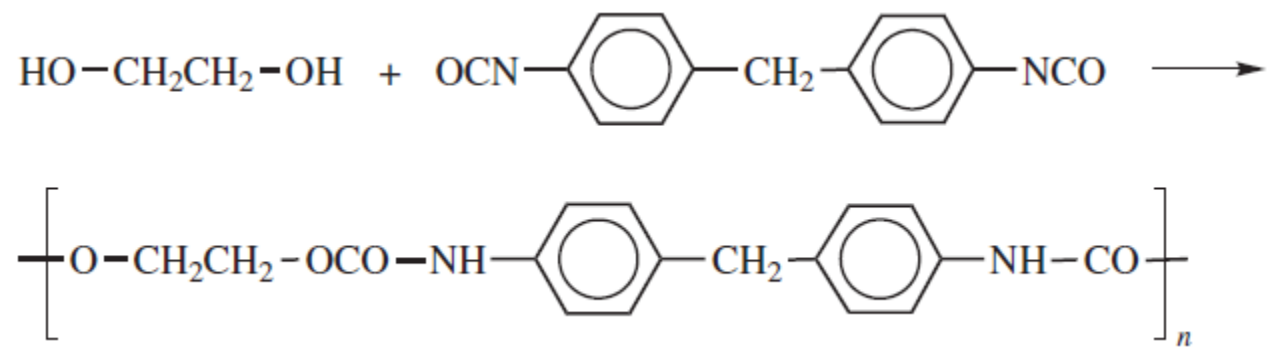
Polímeros tipicamente obtidos por reação em etapas



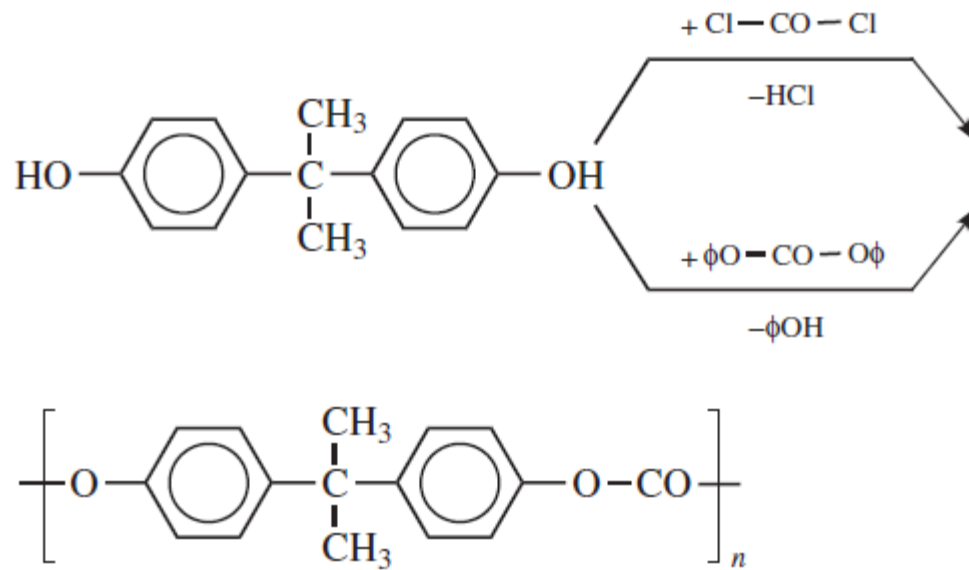
Poliamida aromática



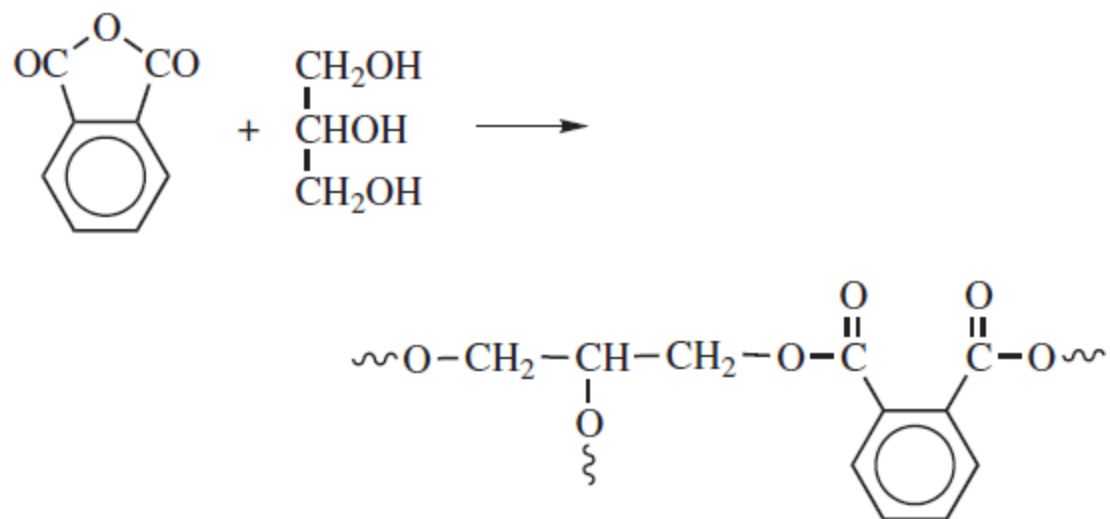
Poli-imidas



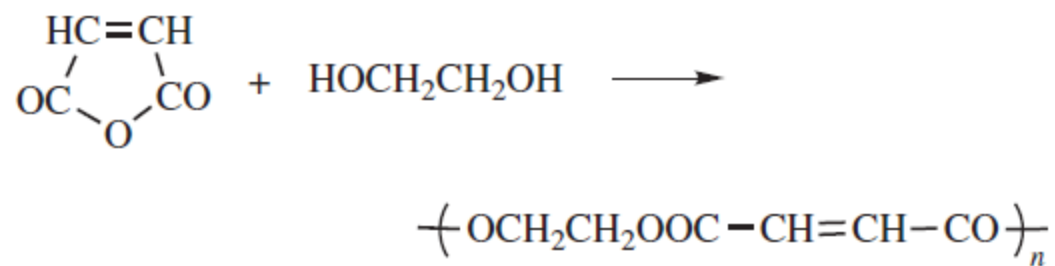
Poliuretanos



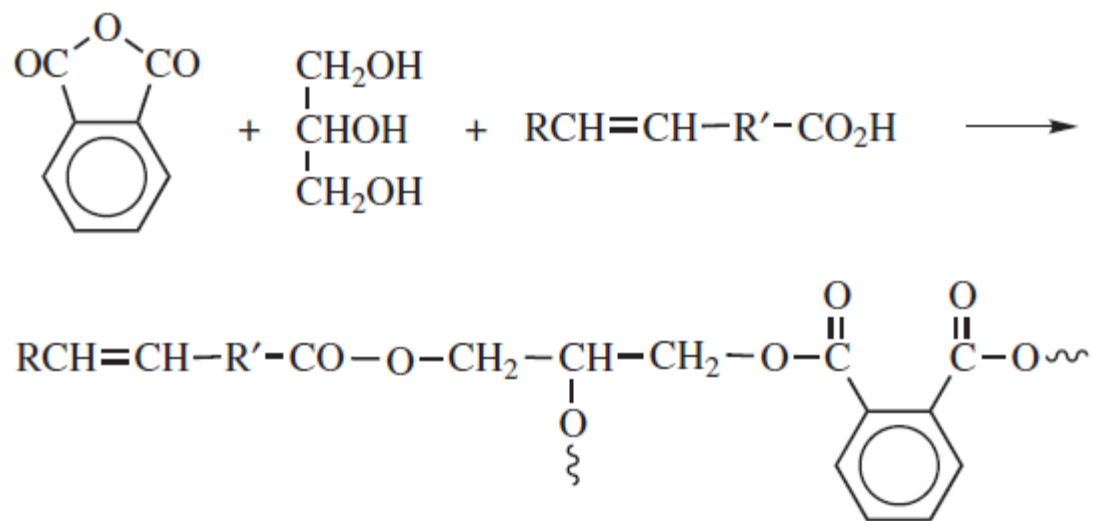
Policarbonatos



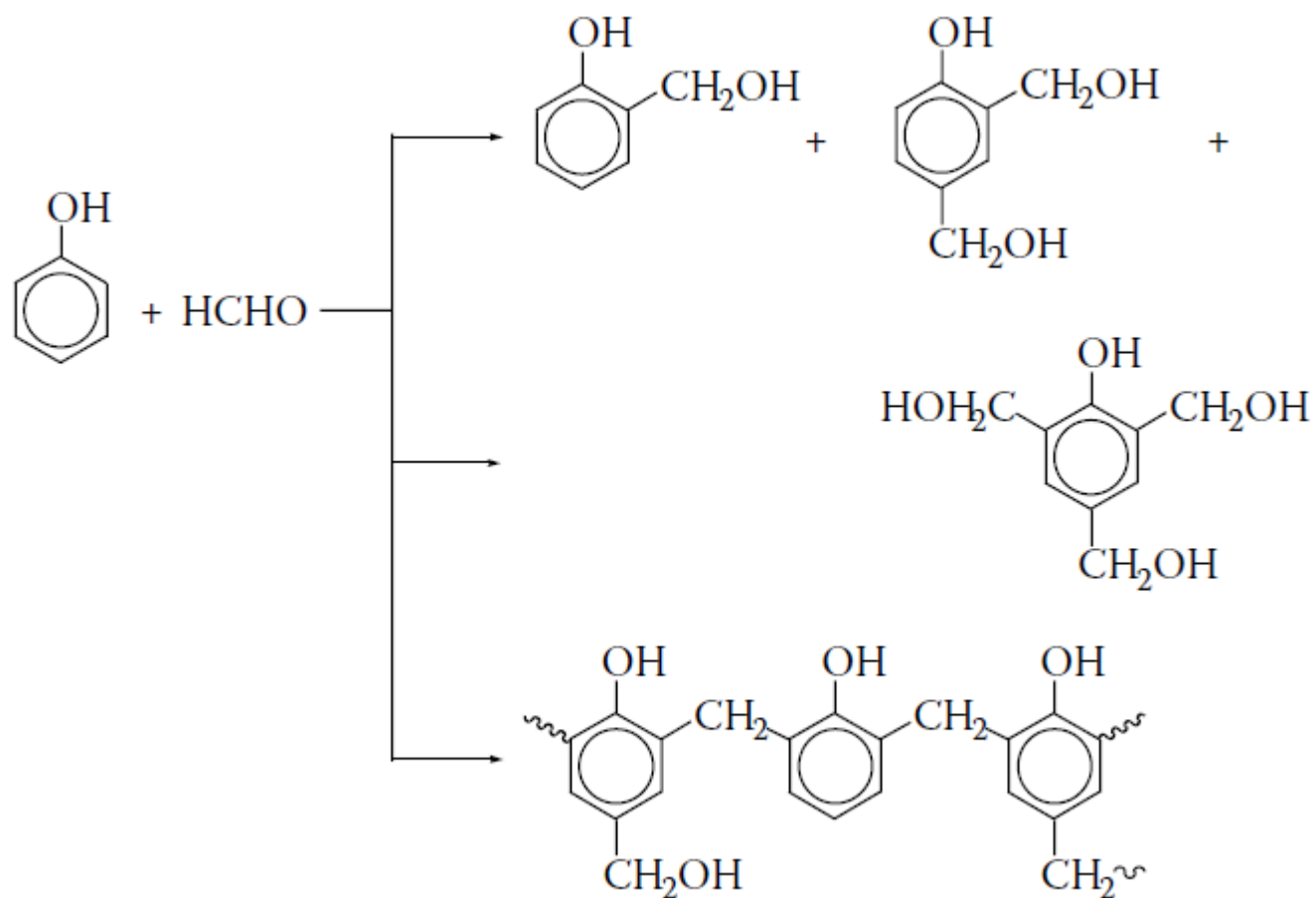
Poliésteres



Poliésteres insaturados



Resinas alquídicas



Fenol - Formaldeído

Até a Próxima Semana