

Capítulo 03

Polimerização em Cadeia
“Poliadição”

**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

Capítulo 3. Polimerização via Radicais Livres por adição (Polimerização em Cadeia)

3.1 Addition Polymerization

3.2 Choice of Initiators

3.3 Free-Radicals Polymerization

3.4 Initiators até pg. 60

3.5 Chain Growth

3.6. Termination até 63

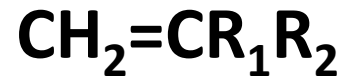
3.9 Chain Transfer pg. 67 a 70

3.13 Heat of Polymerization

3.14 Polymerization Processes pg. 76 a 79

3.1 Polimerização por adição

A polimerização por adição pode ocorrer ;a partir de um monômero . Monômeros como compostos com grupos vinila para dar polímeros vinílicos



O grupo vinila é bifuncional, uma vez que com a quebra da ligação π podem ser formadas duas novas ligações simples (σ).

O processo de polimerização completo ocorre em três etapas:

1. *Iniciação*
2. *Propagação*
3. *Terminação*

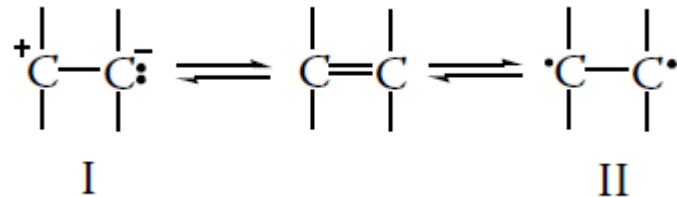
A composição química do mero é a mesma do monômero.

3.2 Iniciador

Os três tipos principais são:

- a. radical livre
- b. catiônico
- c. aniônico

O iniciador deve reagir com a ligação π do grupo vinila para iniciar a reação de polimerização

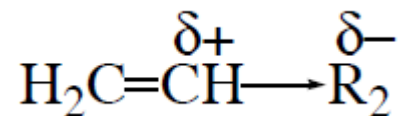


I cisão heterolítica

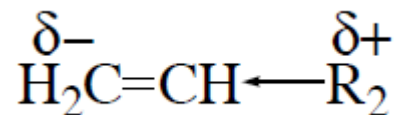
II cisão homolítica

Se R_1 é hidrogênio (-H) R_2 pode ser tanto um grupo receptor como doador de elétrons

Grupo receptor de elétrons



Grupo doador de elétrons



Grupo receptor de elétrons: -CN, -COOR, -CONH₂ favorecem a propagação de espécies aniônicas

Grupo doadores de elétrons: -alcenos, alcóxidos, e fenil favorecem a propagação de espécies catiônicas.

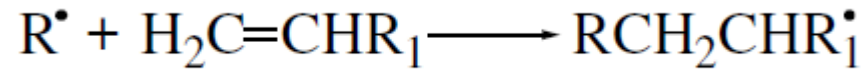
Pode também ocorrer estabilização por ressonância de modo que tanto a propagação catiônica como aniônica pode ocorrer (p.ex. estireno).

Como os radicais livres são neutros, estes são menos seletivos

TABLE 3.1**Effect of Substituent on Choice of Initiator**

Monomer	Initiator		
	Free Radical	Anionic	Cationic
Ethylene, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	+	-	+
1,1'-Dialkylolefin, $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}_1\text{R}_2$	-	-	+
Vinyl ethers, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOR}$	-	-	+
Vinyl halides, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{Hal})$	+	-	-
Vinyl esters, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOCOR}$	+	-	-
Methacrylic esters, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$	+	+	-
Acrylonitrile, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	+	+	-
Styrene, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHPh}$	+	+	+
1,3-Butadiene, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+	+	+

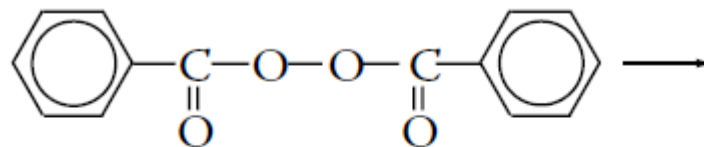
3.3 Polimerização via radicais livre



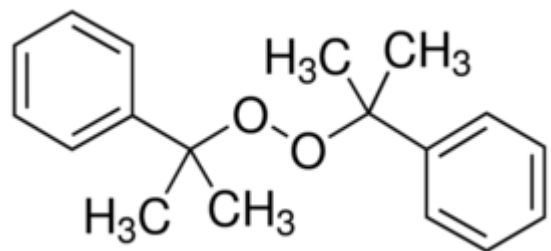
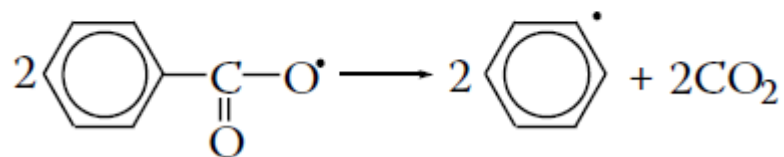
3.4 Iniciadores: Moléculas capazes de sofrer cisão homolítica quando submetidas a calor, radiação (p. ex. UV ou gama, reações químicas.

- Elevada reatividade
- Estabilidade suficiente para reagir com o monômero

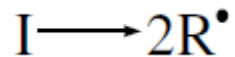
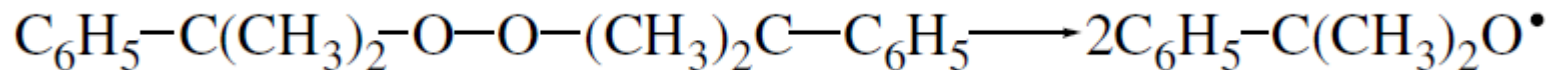
1. Iniciadores por decomposição térmica



Peróxido de benzoíla

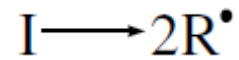
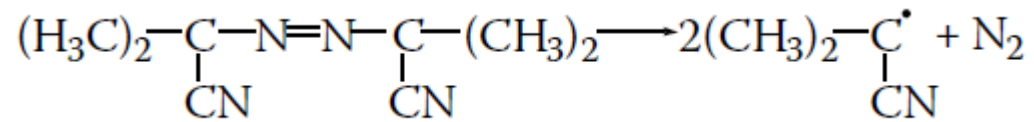


Peróxido de dicumila

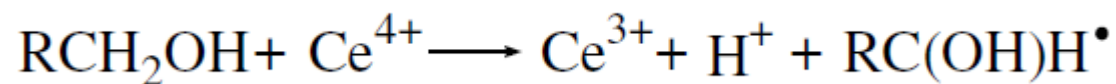
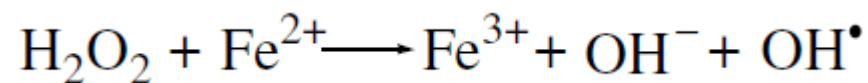


2. Fotoiniciação

Exemplo: Azobis isobutironitrila - AIBN

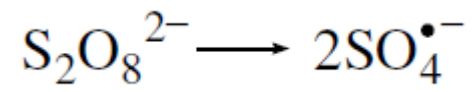


3. Reações redox (oxiredução)



Reações realizadas em meio aquoso

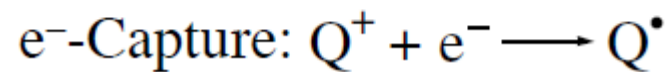
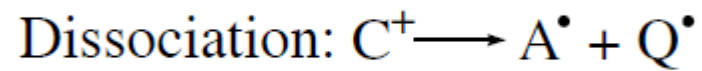
4. Persulfato



Reações realizadas em meio aquoso, em especial para polimerização em emulsão

5. Radiação ionizante

Podem ser usadas radiações α , β , γ , raios-X



Alguns iniciadores de radicais livres e suas constantes de velocidade e temperatura de uso sugerida

TABLE 3.2

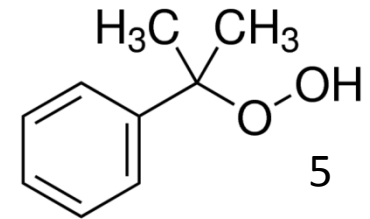
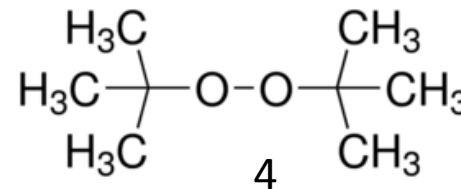
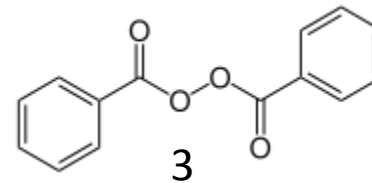
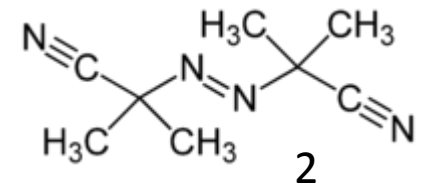
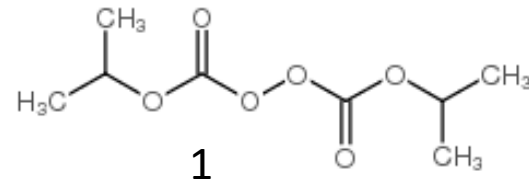
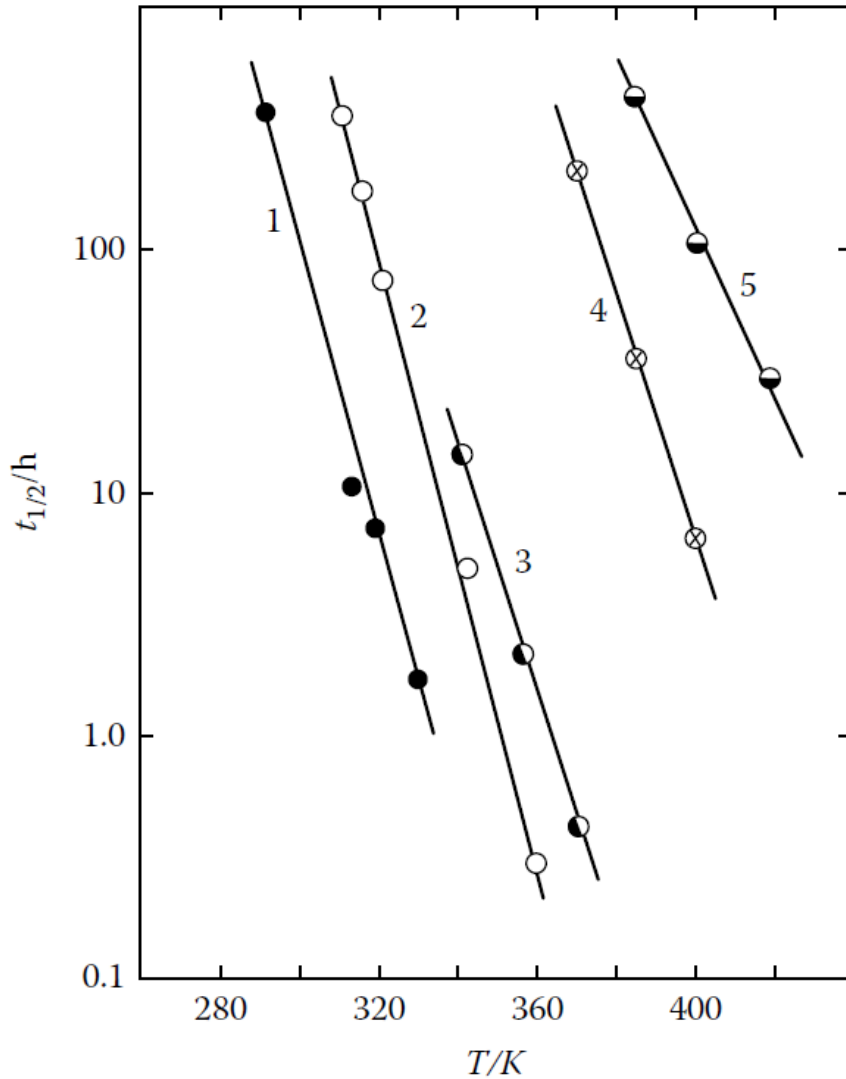
Some Radical Initiator Decomposition Rate Equations and the Corresponding Suggested Temperature Range for Use

Initiator	Rate Equation (s ⁻¹)	Temperature Range (K)
RC(O)OO(O)CR		
R = Et	$k = 10^{14} \exp(-146 \text{ kJ}/RT)$	382–402
R = Bu ^t	$k = 6.3 \times 10^{15} \exp(-157 \text{ kJ}/RT)$	377–395
RN=NR		
R = Me ₂ C(CN)	$k = 1.8 \times 10^{15} \exp(-128.7 \text{ kJ}/RT)$	310–340
R = PhCHMe	$k = 1.3 \times 10^{15} \exp(-152.6 \text{ kJ}/RT)$	378–398
R = Me ₂ CH	$k = 5 \times 10^{13} \exp(-170.5 \text{ kJ}/RT)$	453–473

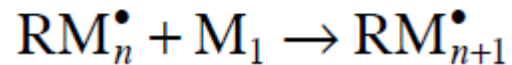
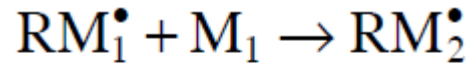
Temperaturas escolhidas de modo que K_d seja da ordem de 10^{-5} a 10^{-6} mol ou seja para produzir de 10^{-5} a 10^{-6} mol de iniciador por litro por segundo.

Tempo de meia vida $t_{1/2}$ de peróxidos utilizados como iniciadores:

- 1 - isopropyl percarbonate;
- 2 - 2,2'-azo-bis-isobutironitrila;
- 3 - peróxido de benzoíla;
- 4 - peróxido de tert-butila;
- 5 - Hidroxi peróxido de cumila



3.5 Crescimento da Cadeia



O processo é bastante rápido e uma cadeia de poliestireno iniciado termicamente a 100 C pode atingir $x = 1650$ em 1,24 s (Banford e Dewar – in Cowie, pg. 62)

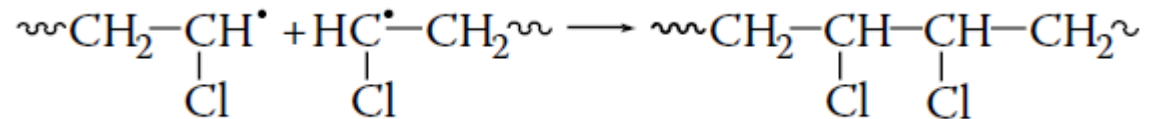
3.6 Terminação

Como a cadeia em crescimento é muito reativa ela pode reagir com um radical livre formando uma molécula inativa. Portanto, elevadas concentrações de radicais livres leva a formação de cadeia de baixa massa molar.

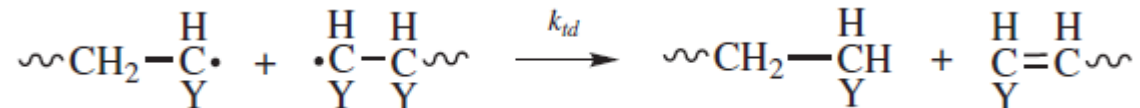
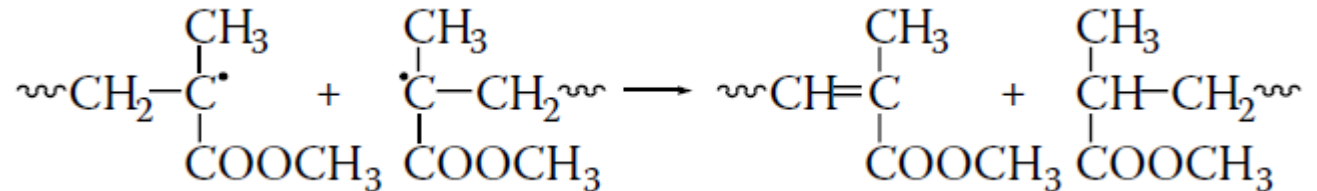
As principais reações de terminação podem ocorrer pelos seguintes modos:

1- Interação de duas cadeias em formação. Sendo as duas principais:

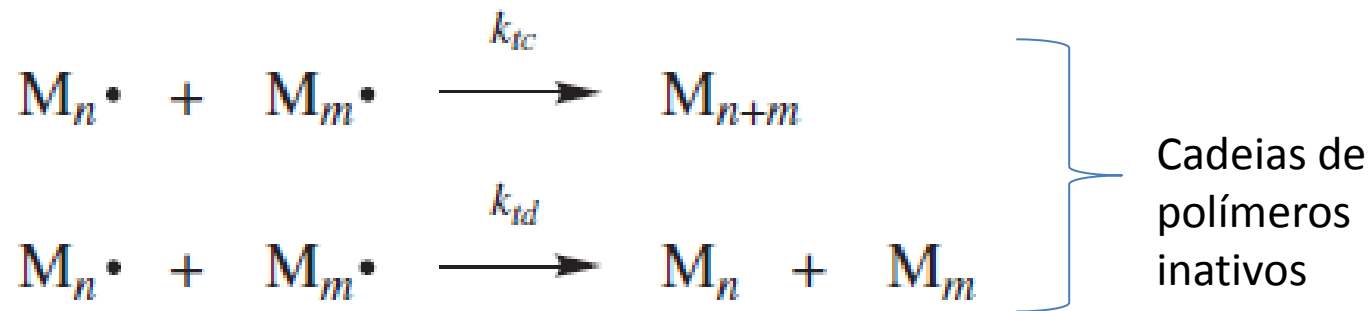
Combinação



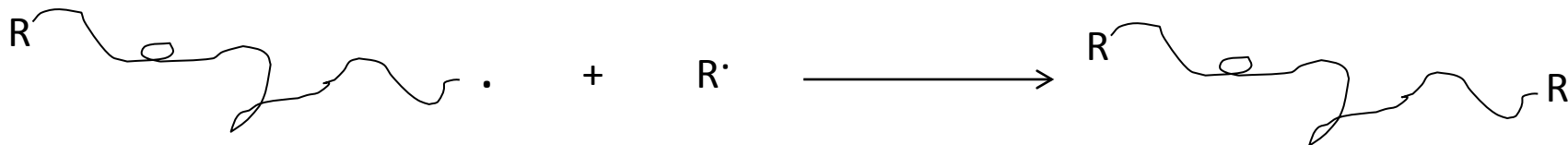
Desproporção



Em resumo temos



2- Reação de uma cadeia ativa com um radical do iniciador

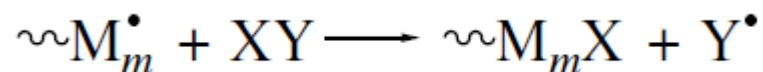


3- Transferência do centro ativo para uma outra cadeia de solvente, iniciador ou monômero

4- Interação com impurezas como oxigênio, ou inibidores

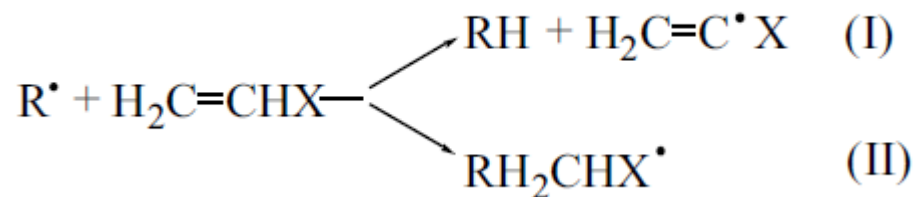
3.9 Transferência de Cadeia – transferência do centro ativo entre duas espécies que colidem (colisão bimolecular).

Abstração de um átomo por uma espécie ativa de uma molécula inativa X-Y na qual a troca dos átomos é possível e independe da força de ligação X-Y.



O radical livre permanece no meio e se for suficientemente reativo uma nova cadeia poderá se formar a partir dele.

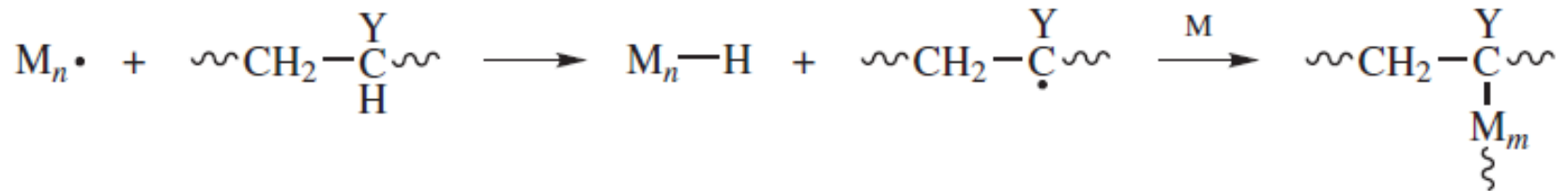
Transferência para o monômero



Transferência para o iniciador

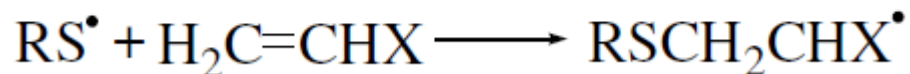
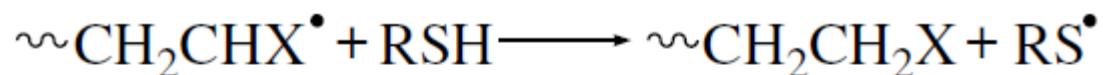
Transferência para o polímero

Nesse caso ocorre a ramificação no lugar da iniciação de uma nova cadeia.



Transferência para agentes de modificação ou agentes de transferência de cadeia

A adição desses agentes permite controlar a massa molar



A ligação S-H é mais fácil de ser quebrada e, portanto, de se envolver em uma reação de transferência de cadeia.

Transferência para o solvente

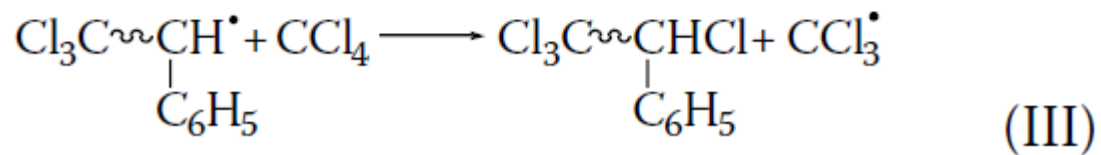
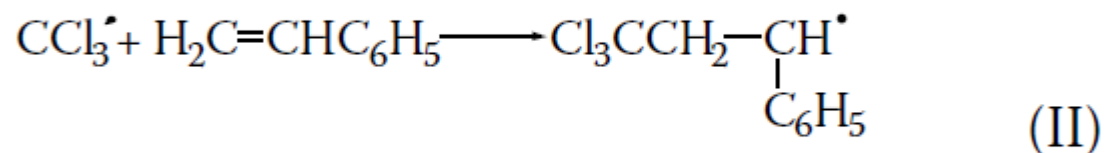
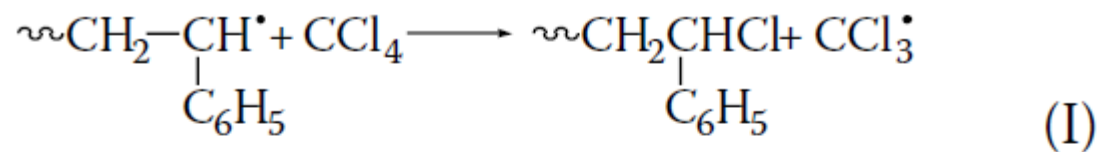


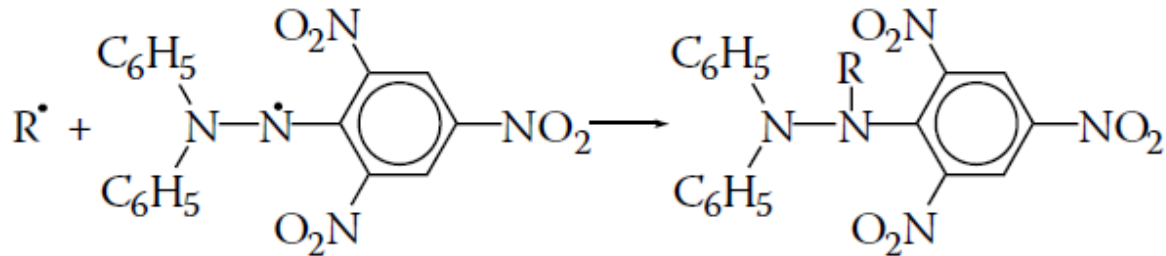
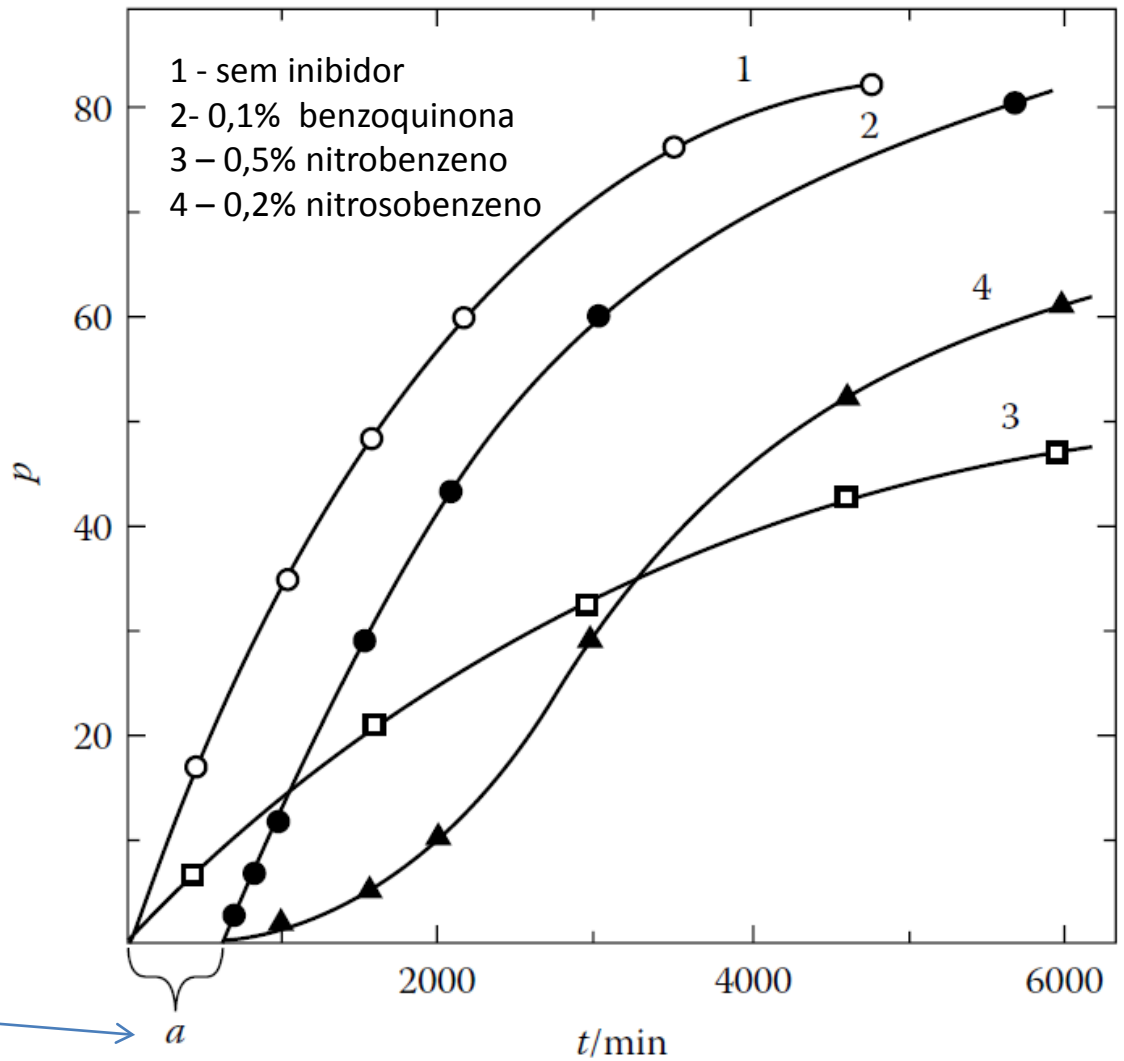
TABLE 3.4
Chain Transfer Constant of Various Agents
to Styrene at 333 K

Agent	$10^4 C_s$
Benzene	0.023
<i>n</i> -Heptane	0.42
<i>sec</i> -Butyl benzene	6.22
<i>m</i> -Cresol	11.0
CCl ₄	90
CBr ₄	22000
<i>n</i> -Butylmercaptan	210000

3.10 Inibidores e Retardantes

Substâncias adicionadas pazes de reagir com os radicais livres formados formando radicais pouco reativos são classificadas como retardantes ou inibidores.

Inibição completa até o consumo total do inibidor



3.11 Energia de Ativação e efeito da Temperatura

A energia de ativação depende das três etapas: a) iniciação, b) propagação e c) terminação.

3.12 Termodinâmica das polimerizações radicalares

O processo de conversão de monômeros de alquenos em moléculas grandes apresenta uma entalpia de formação negativa ($\Delta H_p < 0$) . Processo exotérmico.

Isso ocorre pois a conversão de ligações π em ligações σ é um processo exotérmico.

Entropicamente o processo é desfavorável. Por que???

Aumentando a temperatura promovemos a reação de despolimerização (menor massa molar com temperatura maiores de polimerização).

Em $\Delta G = 0$ temos , $k_p = k_{dp}$ – “*ceiling temperature*”, T_c .

3.13 Calor de polimerização

As reações de adição são processos exotérmicos. ΔH de 34 a 160 kJ/mol

Consequências práticas e formas de se contornar os problemas derivados da dificuldade de se remover o calor gerado.

3.14 Processos de Polimerização

Polimerização em massa	—————→	Somente monômero
Polimerização em solução	—————→	Monômero + solvente
Polimerização em suspensão	—————→	Monômero insolúvel suspenso em água
Polimerização em emulsão	—————→	Uma emulsão de monômero

Obsevar as seguintes situações:

Sistemas homogêneos

Sistemas heterogêneo com mecanismo de sistema homogêneo

Sistema heterogêneos

Polimerização em massa

Utilizada para a produção do polimetacrilato de metila (PMMA), poliestireno (PS) e policloreto de vinila (PVC) entre outros.

A polimerização em massa ocorre em meio homogêneo e portanto requer iniciadores solúveis no monômero.

A grande dificuldade é controlar a exotermia da reação e a formação de pontos quentes (“hot spots”) e a auto-aceleração da reação.

No caso do PMMA produzido para fabricação de chapas é realizada uma pré-polimerização em reator a temperaturas moderadas, a mistura é resfriada e então vertida em moldes com grande superfície para proceder a polimerização a baixas temperaturas 60 a 80 °C.

Uma grande vantagem é a qualidade óptica dos materiais produzidos

Polimerização em solução

Empregada para o PE, EVA, AN.

A polimerização em solução é similar a polimerização em massa, já que ocorre em meio homogêneo, facilitando a remoção de calor e reduzindo a viscosidade do meio durante o processo de polimerização, contudo, a presença do solvente traz dificuldades já que pode ocorrer transferência de cadeia. Além disso, ao final o solvente deve ser eliminado.

Em geral, com o crescimento da cadeia ocorre a precipitação do polímero que é então removido. Monômero novo é então incorporado ao processo para dar seguimento de forma contínua à reação de polimerização.

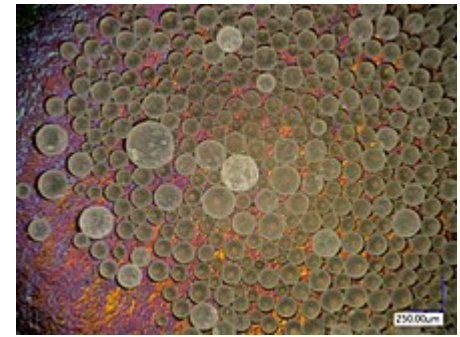
Polimerização em suspensão

Uma suspensão do monômero em água é obtida por meio de agitação vigorosa. As gotas tem em geral de 0,01 a 0,5 cm de diâmetro.

Muito similar à polimerização em massa, porém realizada nas gotículas de monômero.

O iniciador deve ser solúvel no monômero e insolúvel em água.

O calor é removido para a fase de água. Esse processo é facilitado pela elevada superfície de contato monômero/água.



Polimerização em emulsão

Empregado na produção de polímeros acrílicos, PVC, polivinil acetato e muitos copolímeros.

A grande diferença para o processo em suspensão:

As partículas nas emulsões são muito pequenas, com 0,05 a 5 μm de diâmetro, O iniciador é solúvel na fase aquosa e não na fase de monômero das gotas nas suspensões,

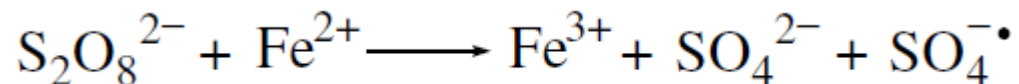
Componentes

- Monômero
- Água
- Agente emulsificante (surfactante)
- Iniciador solúvel em água (p.ex. persulfatos)

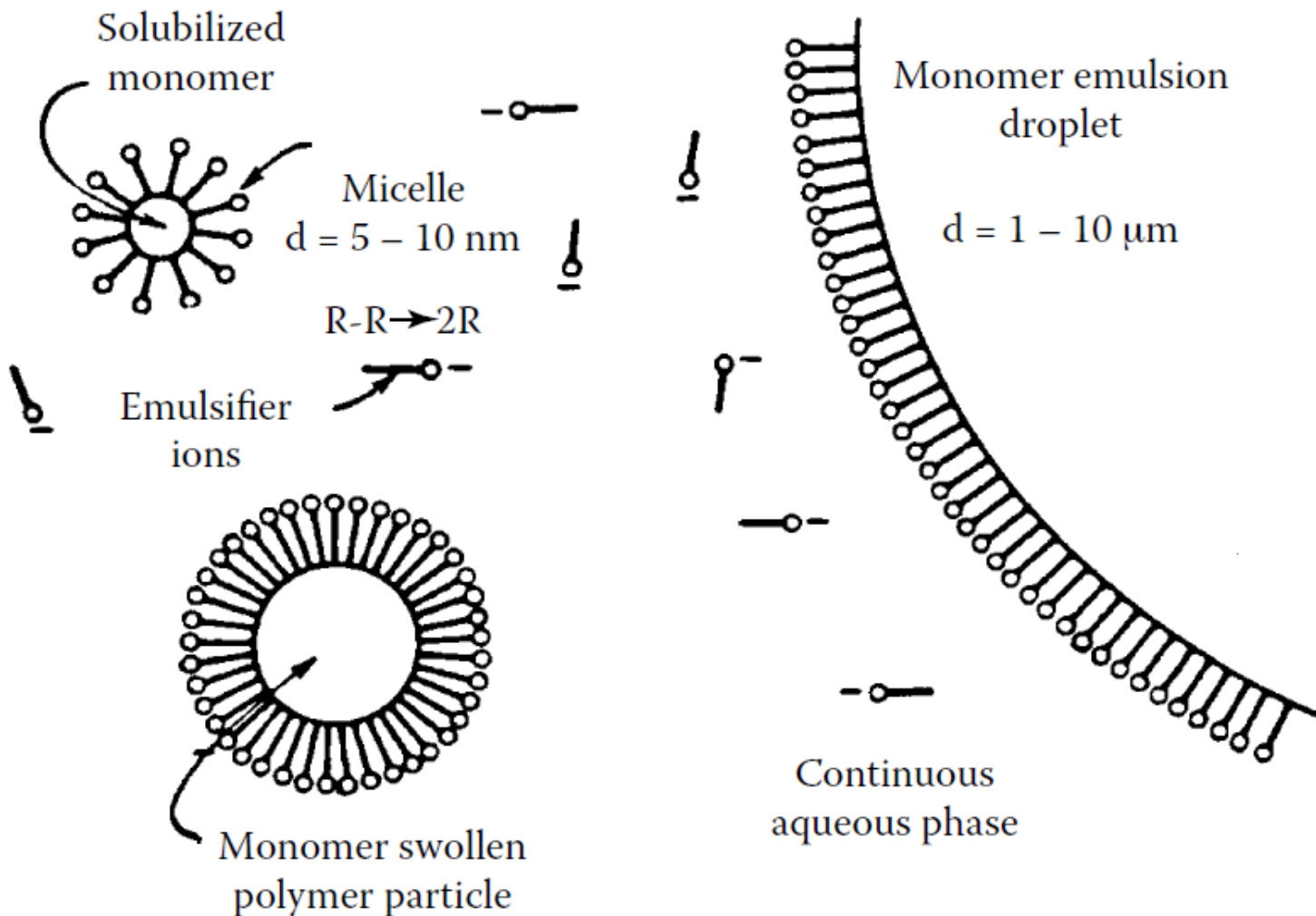
Em solução aquosa, o surfactante irá formar micelas ou agregados com 0,1 a 0,3 µm constituindo de 50 a 100 moléculas de surfactante orientadas com a cauda apolar voltada para dentro. Dessa forma é criado um ambiente no interior das micelas com caráter hidrofóbico que irá acumular o monômero. A concentração de surfactante na solução deve exceder a concentração micelar crítica (CMC).

O monômero forma gotas dispersas na fase aquosa. Uma parte se dissolve (solubilidade do estireno de 0,07 g/L e do MMA de 16 g/L) e migra para as micelas onde se dissolve no núcleo hidrofóbico provocando o inchamento destas.

Os radicais são formados na fase aquosa:



Esquema do processo de polimerização em emulsão



Questões fundamentais:

A concentração de micelas ($\sim 10^{21}/\text{dm}^3$) é muito maior do que a concentração de gotículas ($\sim 10^{13}$ a $10^{14} /\text{dm}^3$)

Velocidade de propagação da polimerização (crescimento da cadeia):

$$\bar{v} = \frac{k_p [M^*]}{(v_i/N^*)} = \frac{k_p [M^*][N^*]}{2fk_d[I]}$$

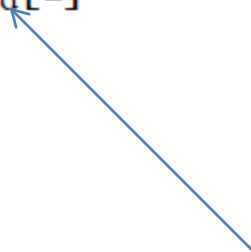
N^* partículas de micelas contendo polímero e monômero

$N^*/2$ é o número de micelas ativas em um dado tempo

$k_p[M^*]$ é taxa de polimerização em uma micela

v_i taxa de produção de radicais

v_i/N^* taxa de entrada dos radicais nas micelas



Aumentando a concentração de iniciador, provoca um aumento na taxa de polimerização e portanto na massa molar independente da concentração do monômero.

Características Gerais da polimerizações em cadeia

- I. Cadeias de elevada massa molar são formadas já no início da polimerização e a massa molar média apresenta pouca variação
- II. A concentração do monômero diminui progressivamente com o progresso da reação. O monômero está presente durante todo o processo de polimerização.
- III. Somente os centros ativos podem reagir durante o curso da polimerização
- IV. Tempos de reação longos aumentam o rendimento da reação, mas NÃO a massa molar do polímero
- V. Aumentando a temperatura aumenta a velocidade de reação e diminui a massa molar

3.16 Controle das reações de polimerização radicalar

3.1 Reações mediadas por Nitróxido

3.18 Reações ATRP

3.19 ATRP reversa

3.20 Transferência Degenerativa