

Capítulo 02

Polimerização em Etapas
“Policondensação”

Capítulo 2. Polimerização em Etapas –

2.1 General Reactions

2.2 Reactivity of Functional Groups

2.3 Carothers Equations

2.4 Control of the Molar Mass

2.5 Stoichiometric Control of M_n

Pg. 29 - 36

2.10 Typical Step-Growth Reactions

Pg. 40 – 41

Exemplos

Exercícios: 1, 2, 3, 4,

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.

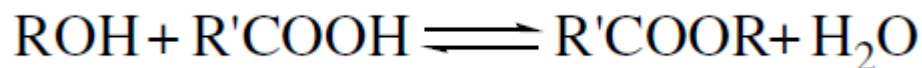
Em função de discrepâncias observadas foi proposta uma nova classificação baseada no mecanismo de crescimento da cadeia:

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

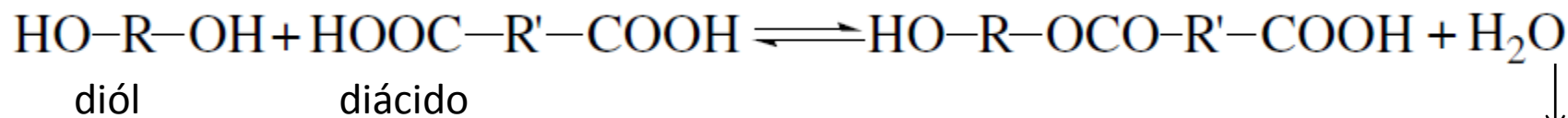
- **Polimerização em cadeia** (engloba a maioria das poliadições)

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:



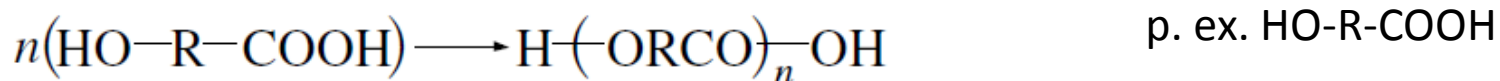
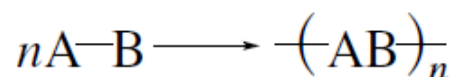
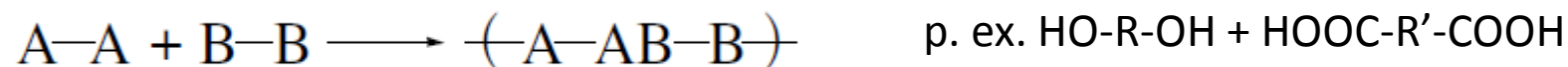
Reação entre um álcool e um ácido para formar éster envolvendo reagentes difuncionais:



↓
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 diálcool.

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:

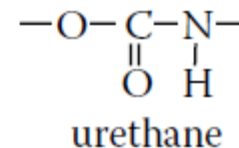
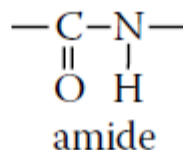
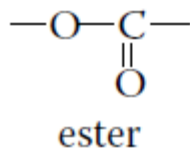


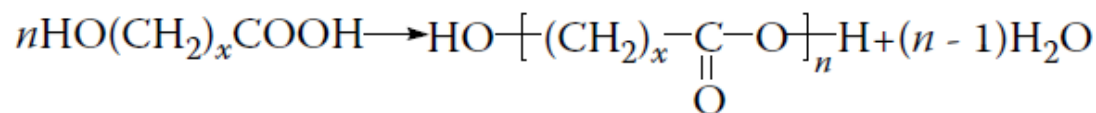
TABLE 2.1

Typical Step-Growth Polymerization Reactions

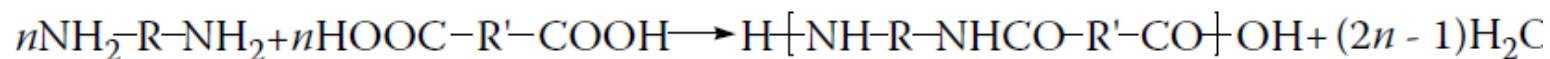
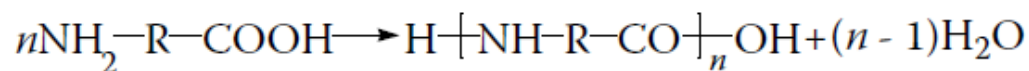
Polymer

Reaction

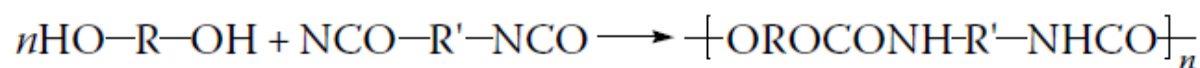
Polyester



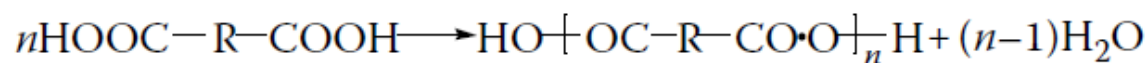
Polyamide



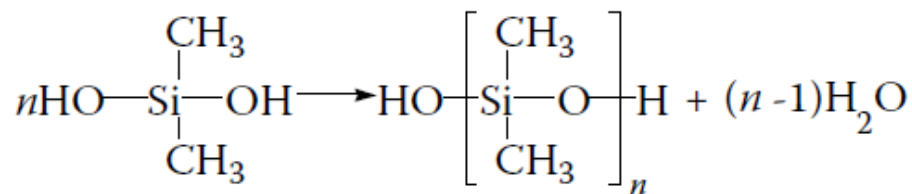
Polyurethanes



Polyanhydride



Polysiloxane



Phenol-
formaldehyde

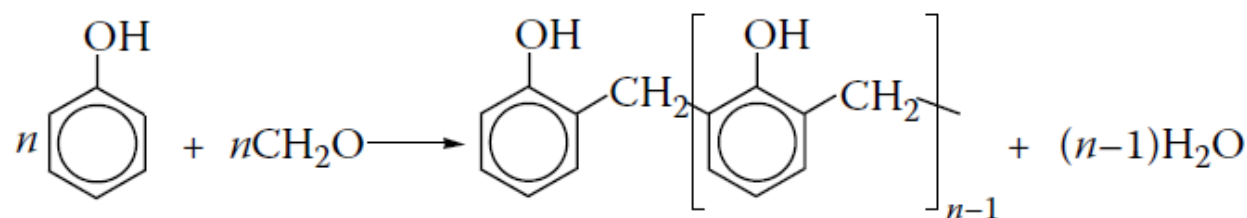
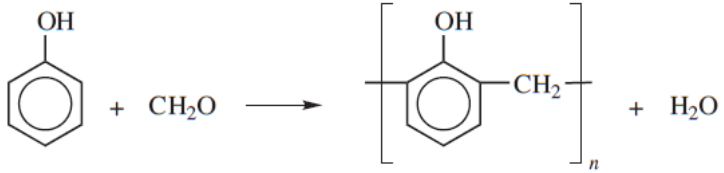
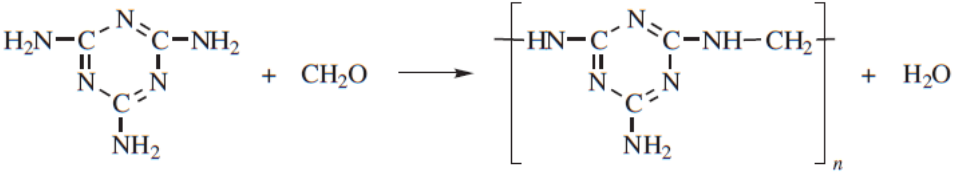
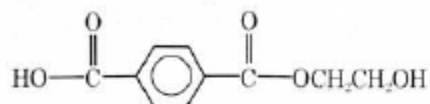
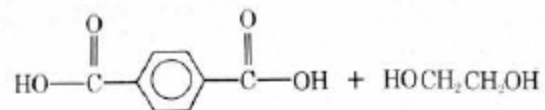


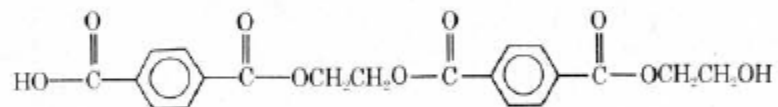
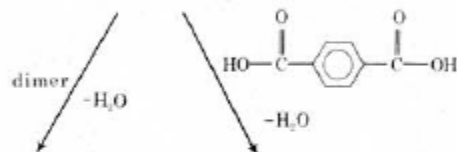
TABLE 1-1 Typical Condensation Polymers

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	$\text{R—CHO} + \text{HO—R'—OH} \longrightarrow \left(\text{O—R'—OCHR} \right)_n + \text{H}_2\text{O}$

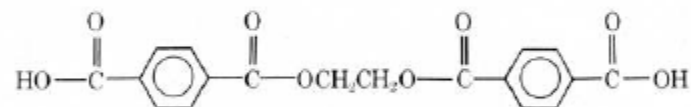
STEP-REACTION POLYMERIZATION



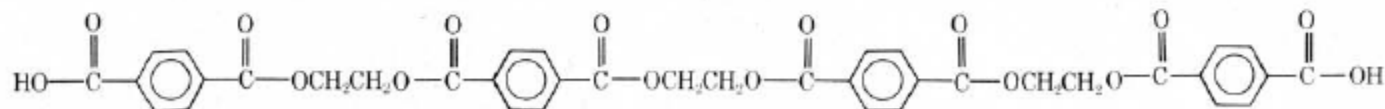
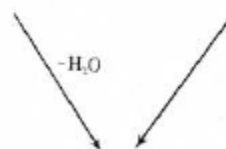
dimer



tetramer



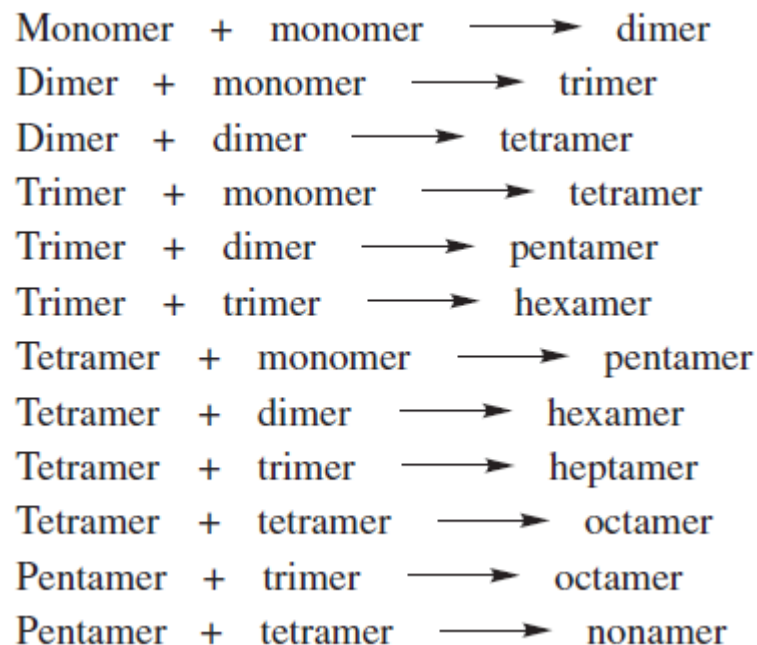
trimer



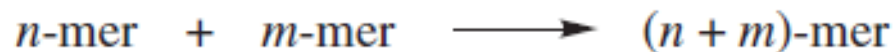
heptamer



Reações em etapas



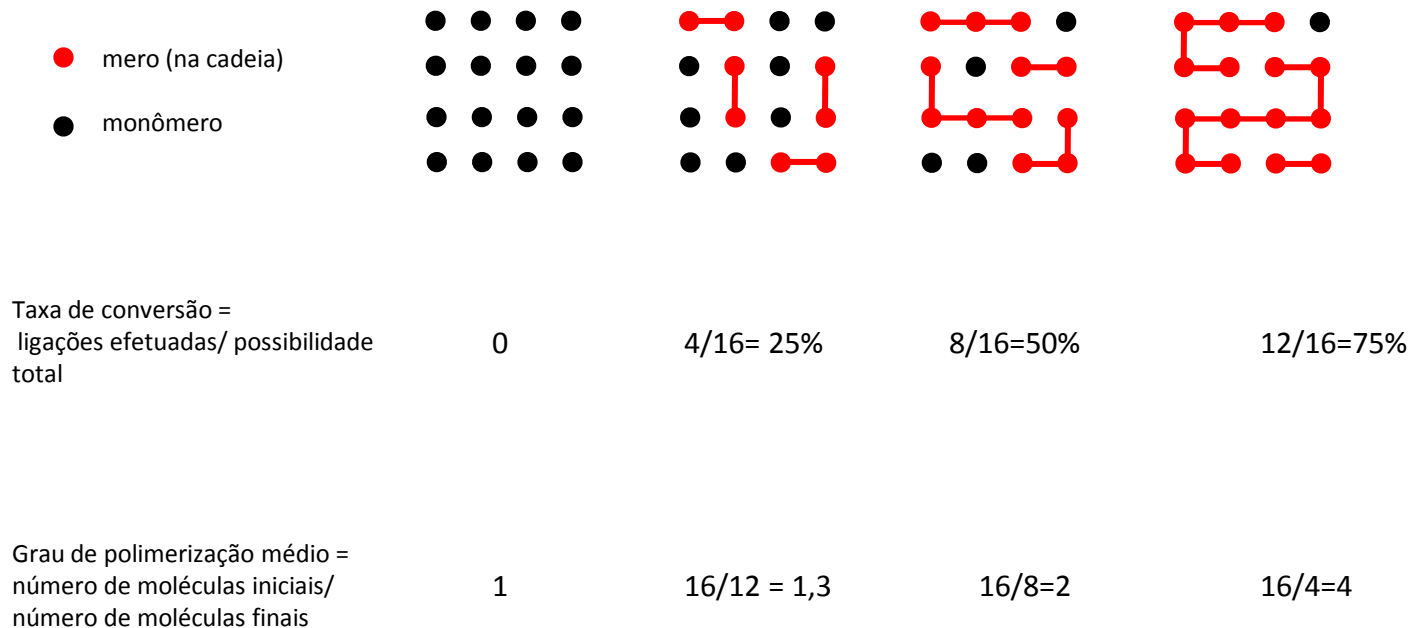
De um modo geral podemos representar o processo como:



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.



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 $N_0 = (\text{número de moléculas de A e B})/2$.

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

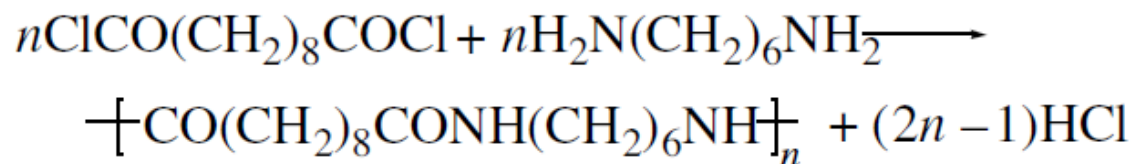
O controle da massa molar é fundamental uma vez que as propriedades dos materiais poliméricos é intrinsecamente dependente da massa molar.

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

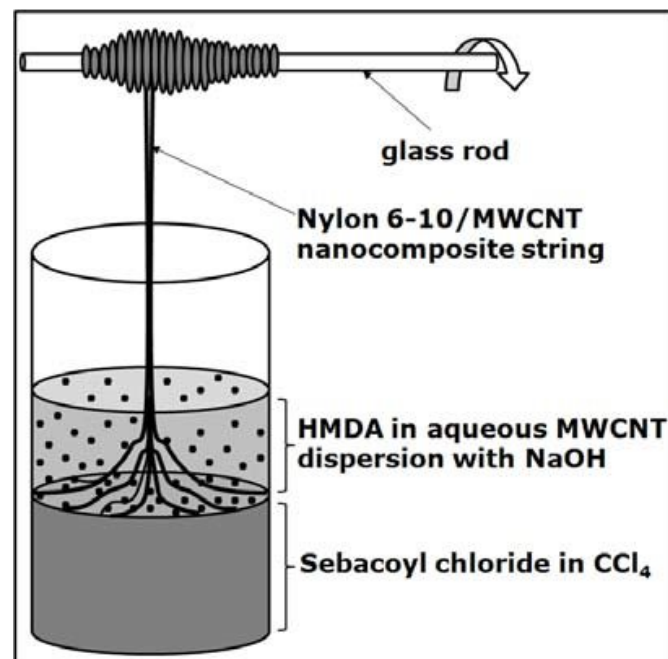
- *a pureza dos reagentes*
- *a proporção entre os diferentes monômeros*

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.

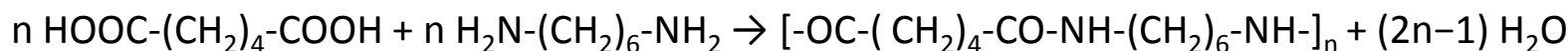


Exemplo: Polimerização interfacial do cloreto de sebacoíla com a hexametileno diamina (Nylon 6,10)

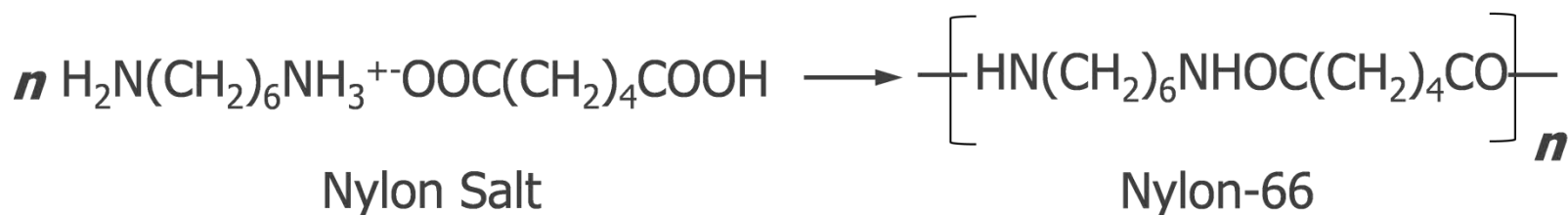
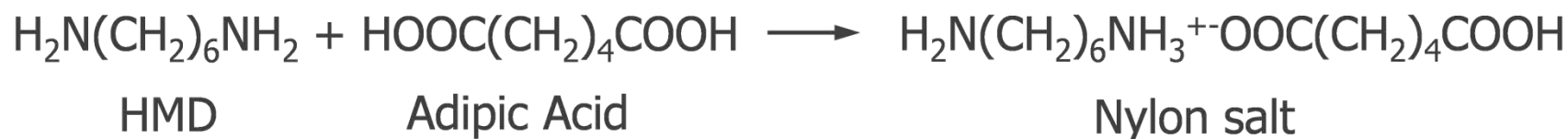


2. Desidratação de um sal: Envolve a formação de um sal (sal de nylon) a partir da reação de uma diamina (hexametilenodiamina) com um diácido (ácido adípico) que pode então ser purificado por recristalização*. O polímero é formado por aquecimento do sal na presença de um diácido ou monoácido (controle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

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



Passo a passo do processo:



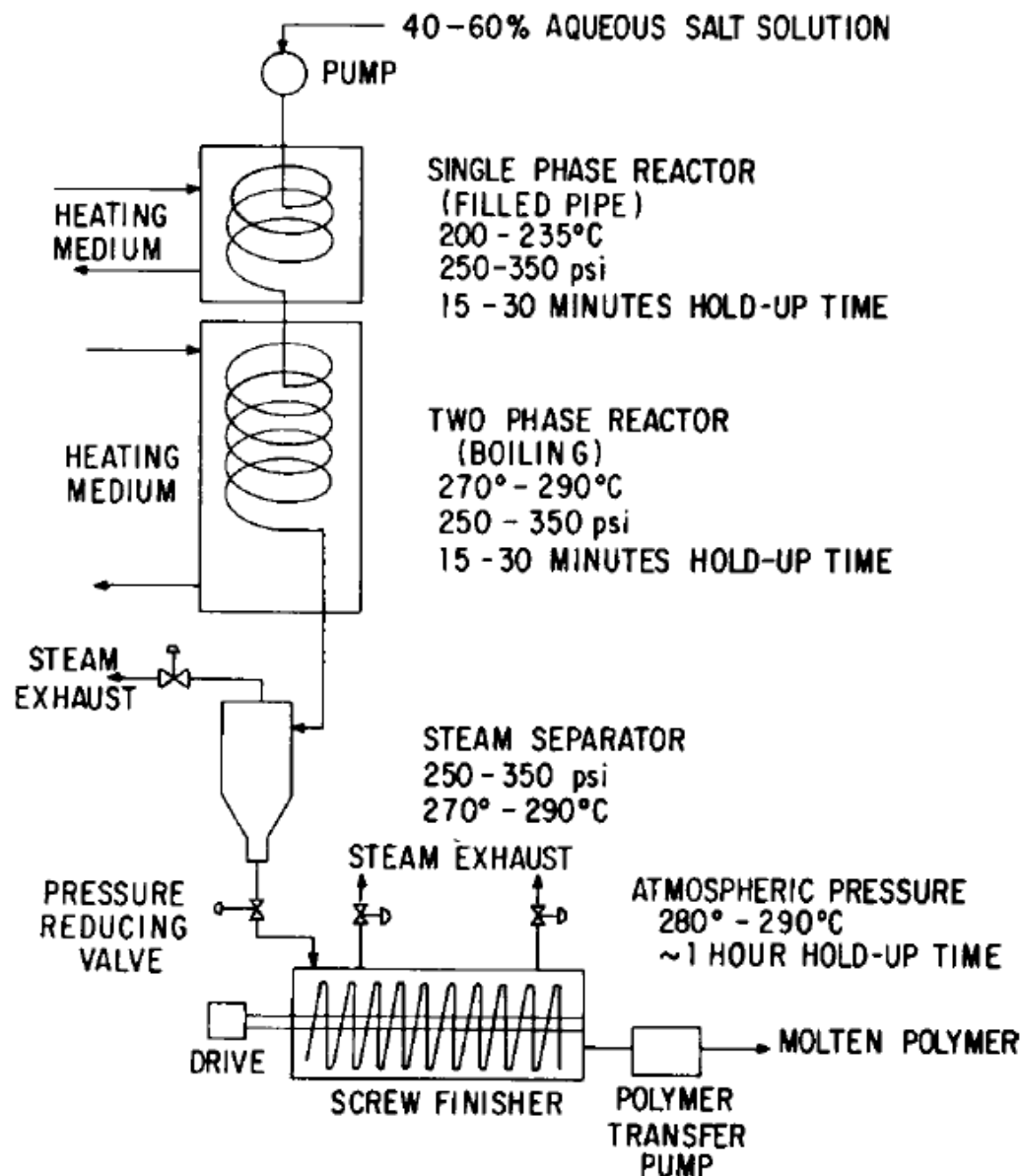
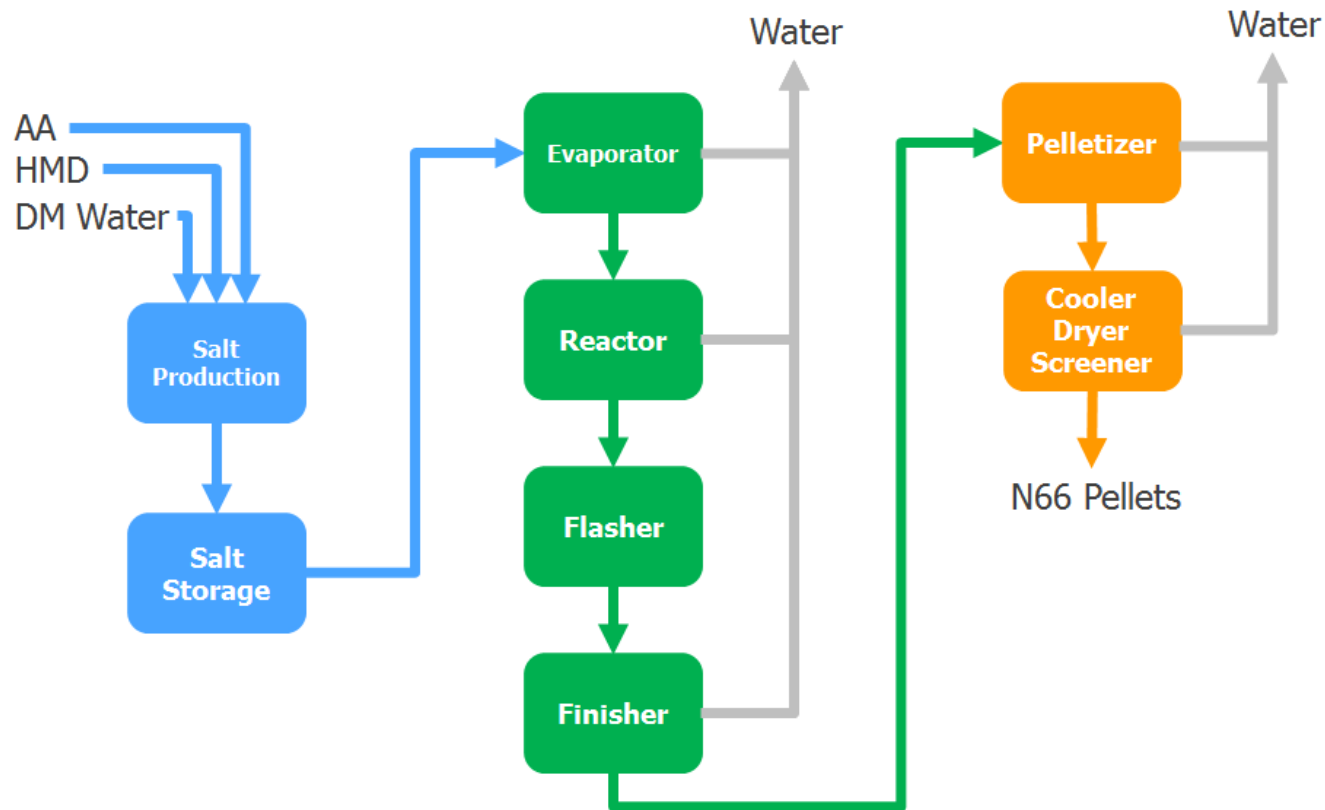


Fig. 2-13 Schematic representation of industrial process for synthesis of poly(hexamethylene adipamide). After Taylor [1944] and Jacobs and Zimmerman [1977] (by permission of Wiley-Interscience, New York).

Plano simplificado da empresa “Invista”

INVISTA N66 40 kta CP Process

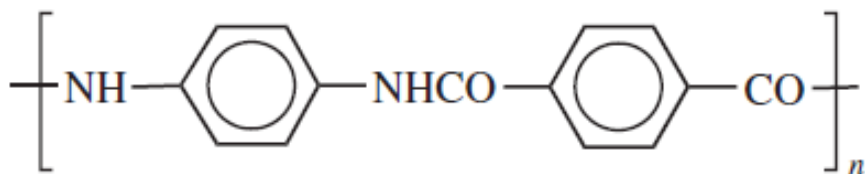


<https://ipt.invista.com/products/Nylon-66-value-chain/product-information/Nylon-66-Continuous-Polymerization>

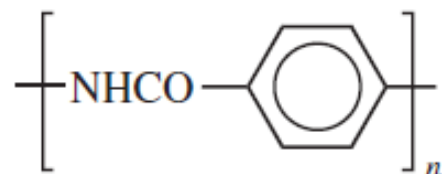
Exemplos e polímeros importantes obtidos do dicloreto de ácido e diaminas aromáticas:

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

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



XIV

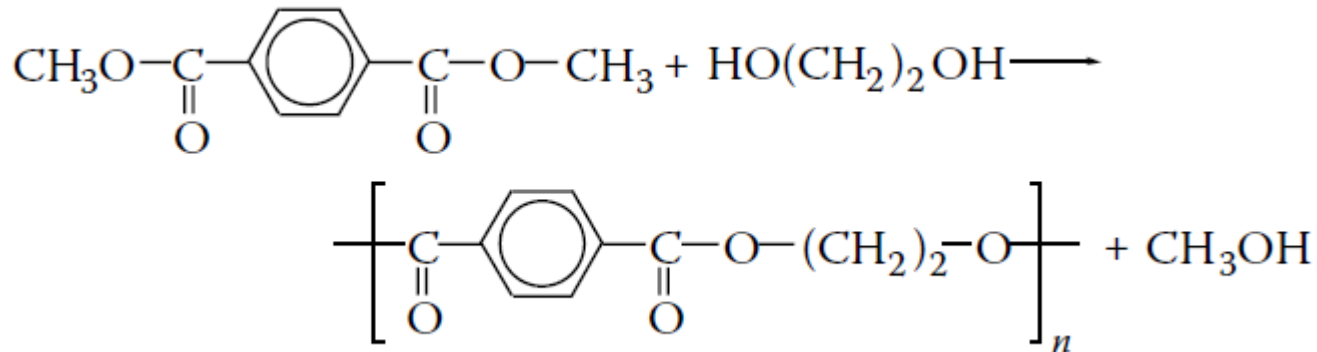


XV

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:

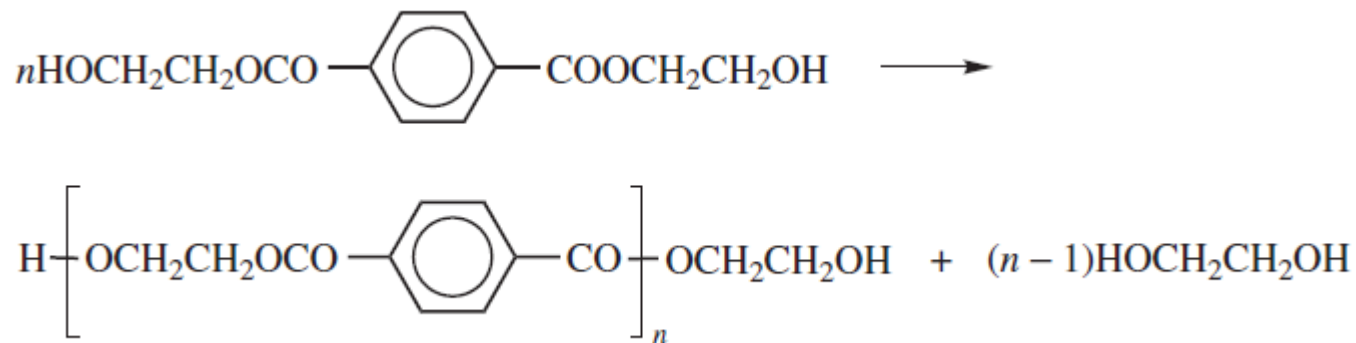
Primeira etapa: 150 – 210 °C com a formação dos dímeros, trimeros cada um contendo um grupo hidroxila nas terminações e gerando como destilado o metano. Polimerização em solução.



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.

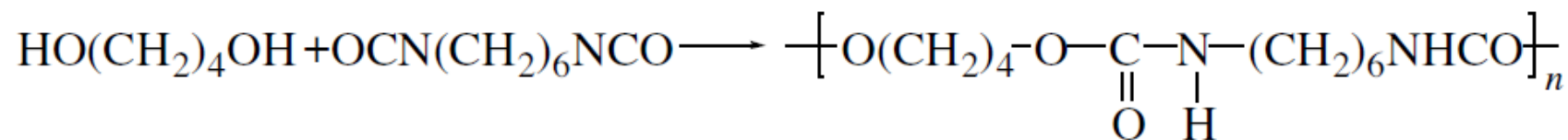
Nome comercial do PET: Mylar, Dacron, e Terylene

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.

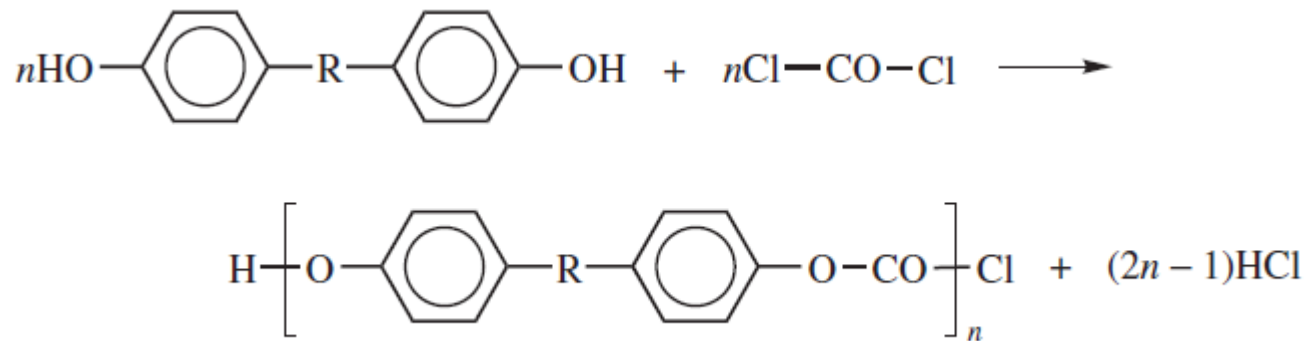


O processo é auto-ajustável, uma vez que a adição de EG faz a reação retroceder.

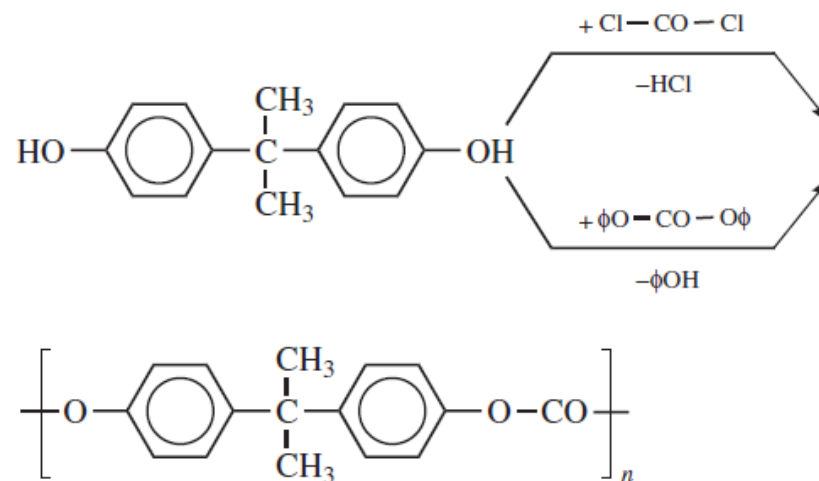
4. Poliadição em etapas (poliuretanas): As poliuretanas podem ser formadas por uma reação de adição com rearranjo entre um álcool e um isocianato. São empregados como catalisadores bases como aminas (DABO) e catalisadores metálicos (DBTL).



Polícarbonato: 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 Carother modificada pode levar esse efeito em conta.

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

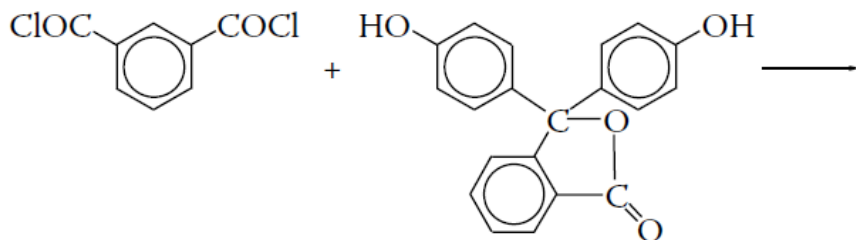
r = razão do número de moléculas dos reagentes

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)

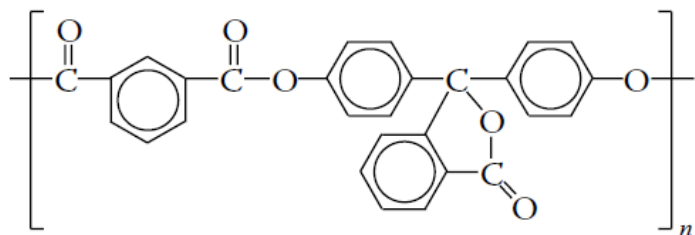
$$x_n = (1 + r)/(1 + r - 2rp)$$



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

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

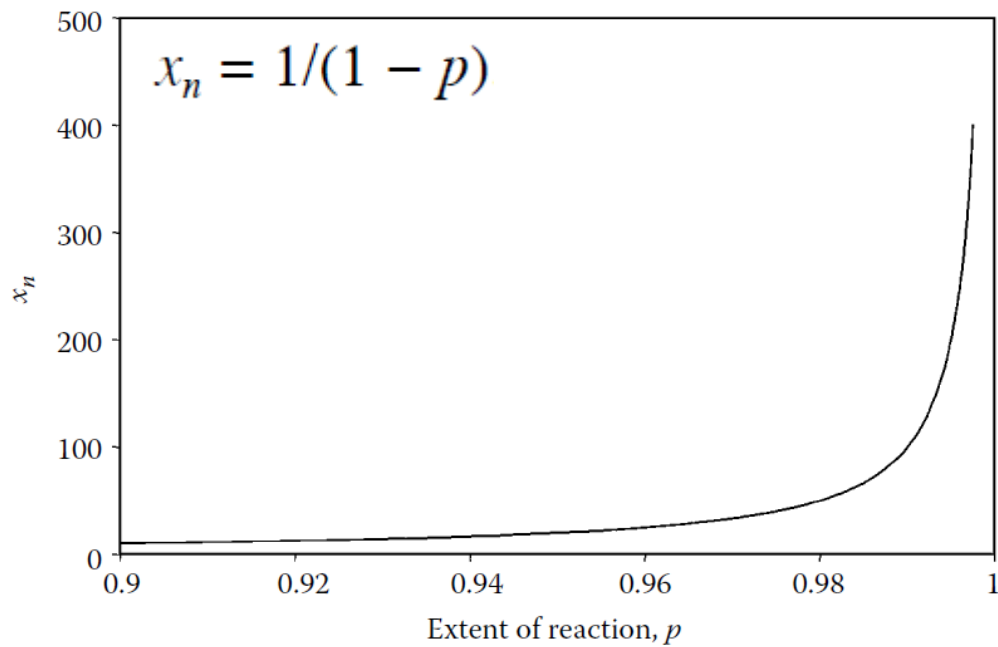
$$X_n = 39$$



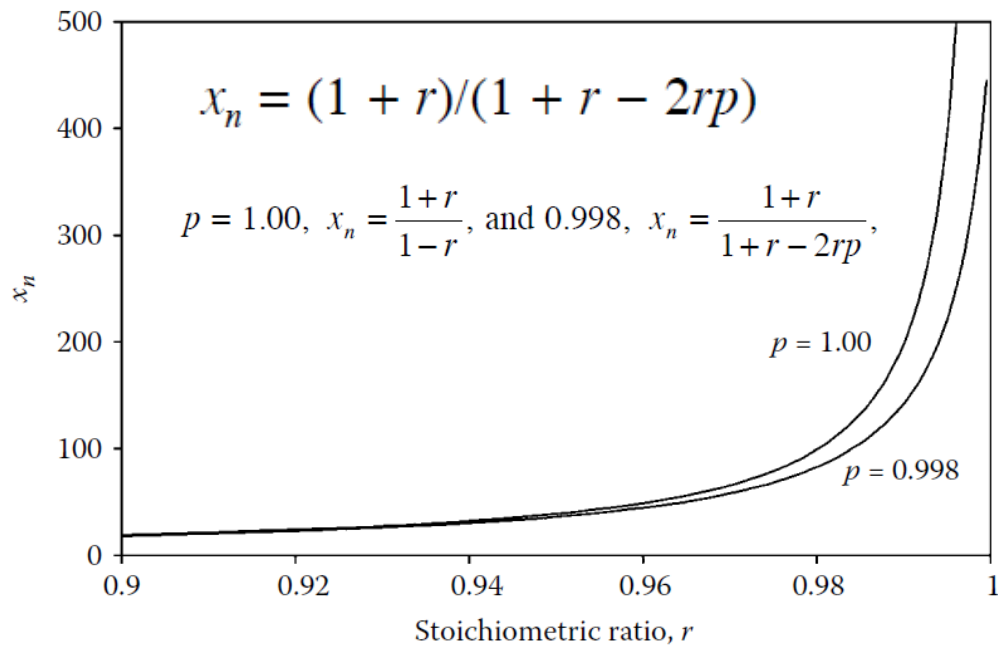
Obs. O mesmo papel exerce a pureza dos monômeros. Se um deles contém 95% do material difuncional esperado, $r = 0,95$ e $X_n = 40$ aprox.

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

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



(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)

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

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

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

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

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

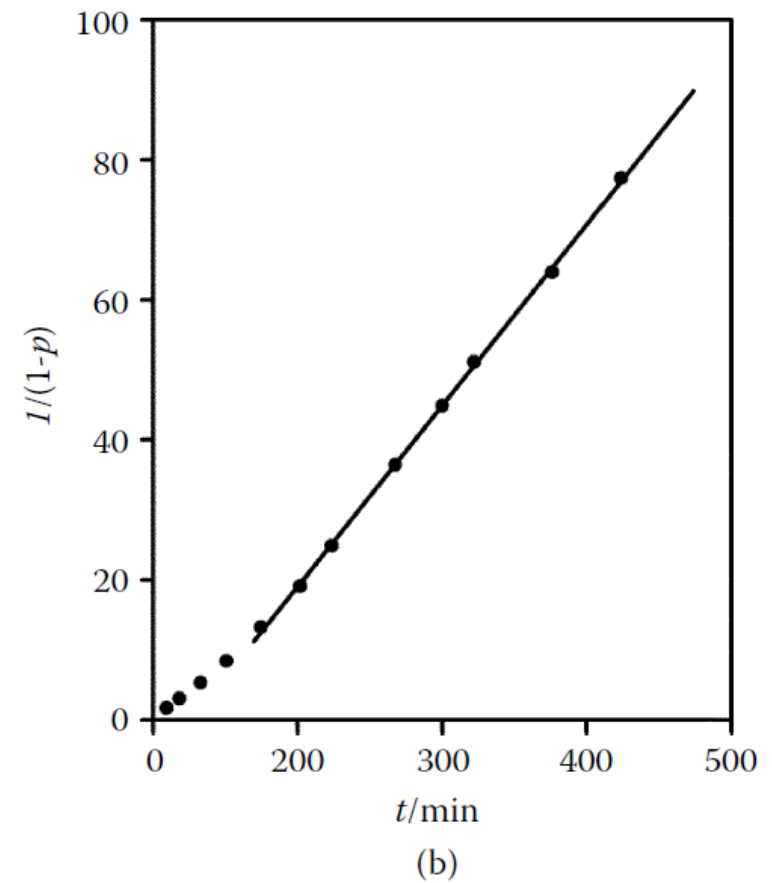
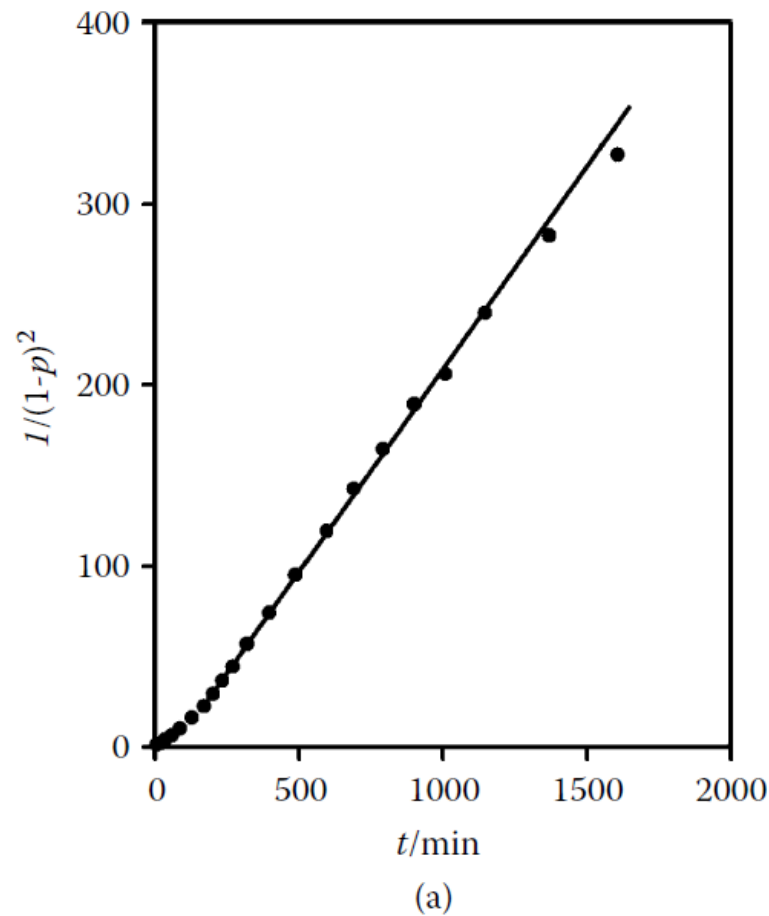
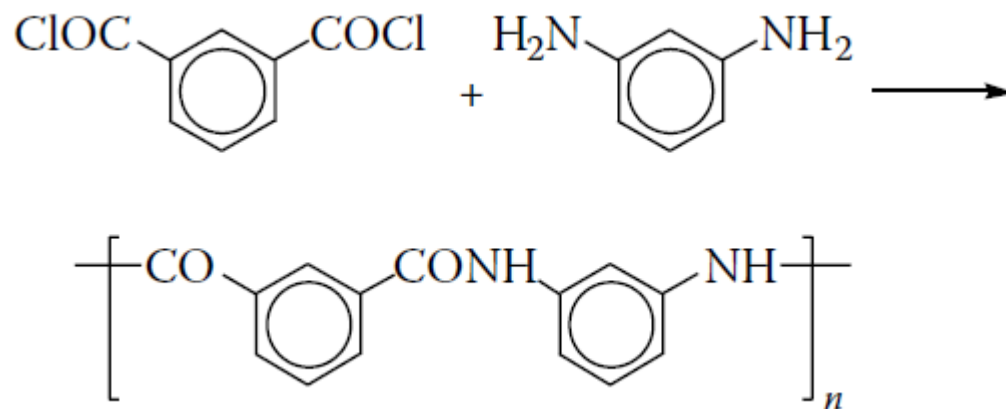
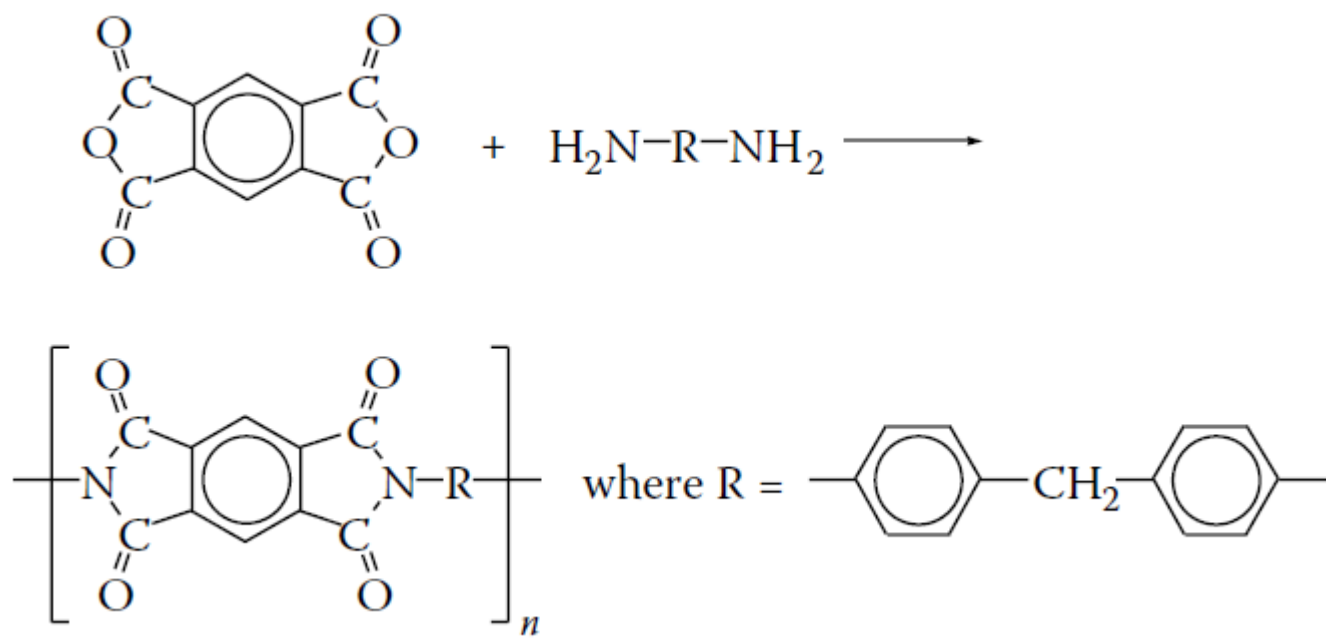


FIGURE 2.3(a) Self-catalyzed polyesterification of adipic acid with ethylene glycol at 439 K; (b) polyesterification of adipic acid with ethylene glycol at 382 K, catalyzed by 0.4 mol percent of *p*-toluene sulfonic acid. (Data from Flory.)

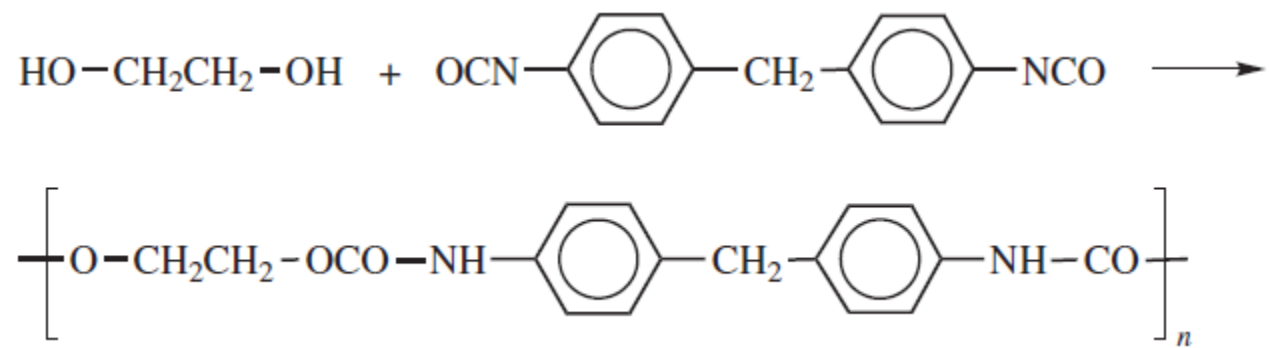
Polímeros tipicamente obtidos por reação em etapas



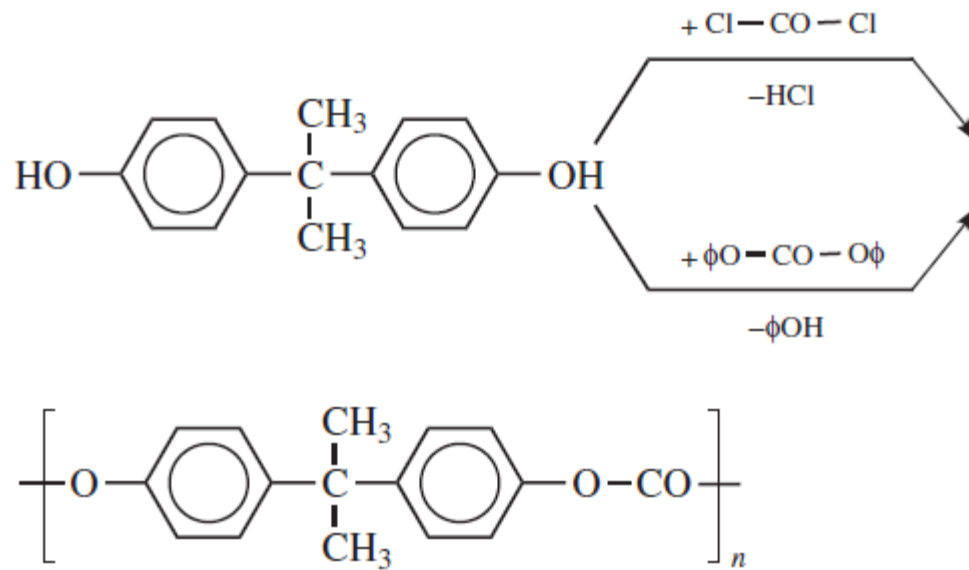
Poliamida aromática



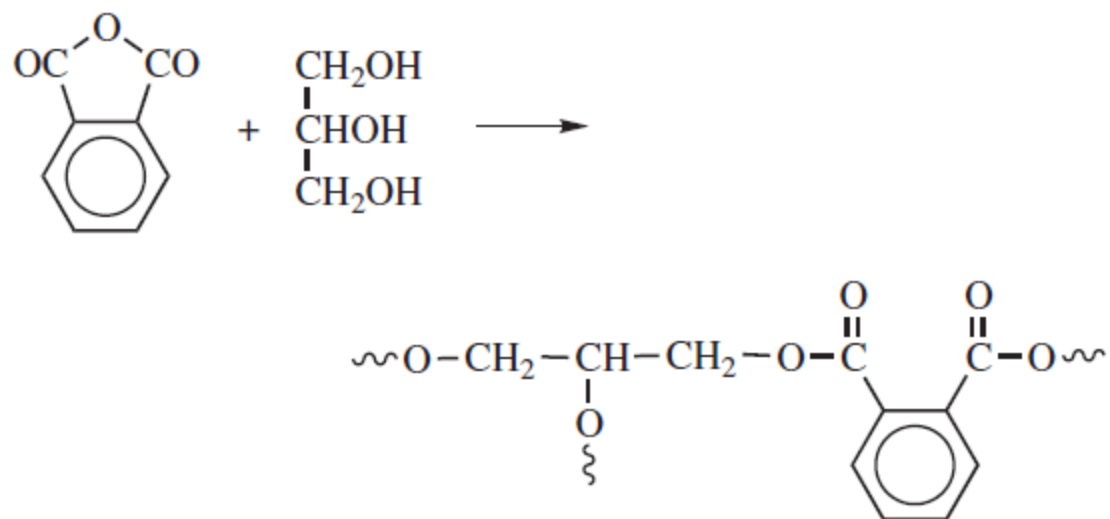
Poli-imidas



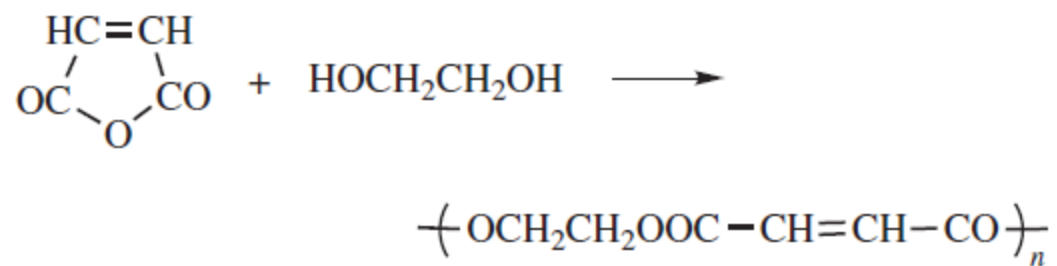
Poliuretanos



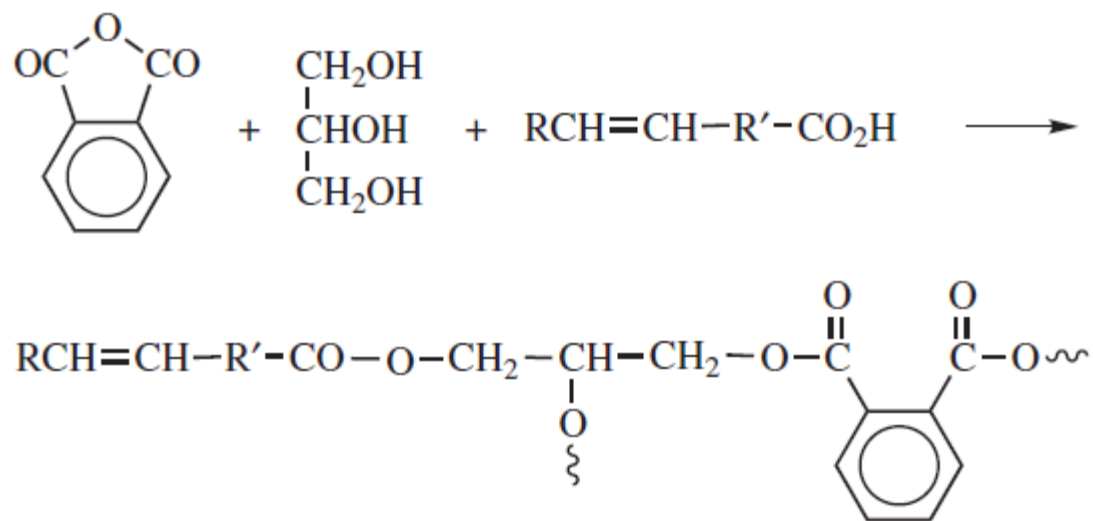
Policarbonatos



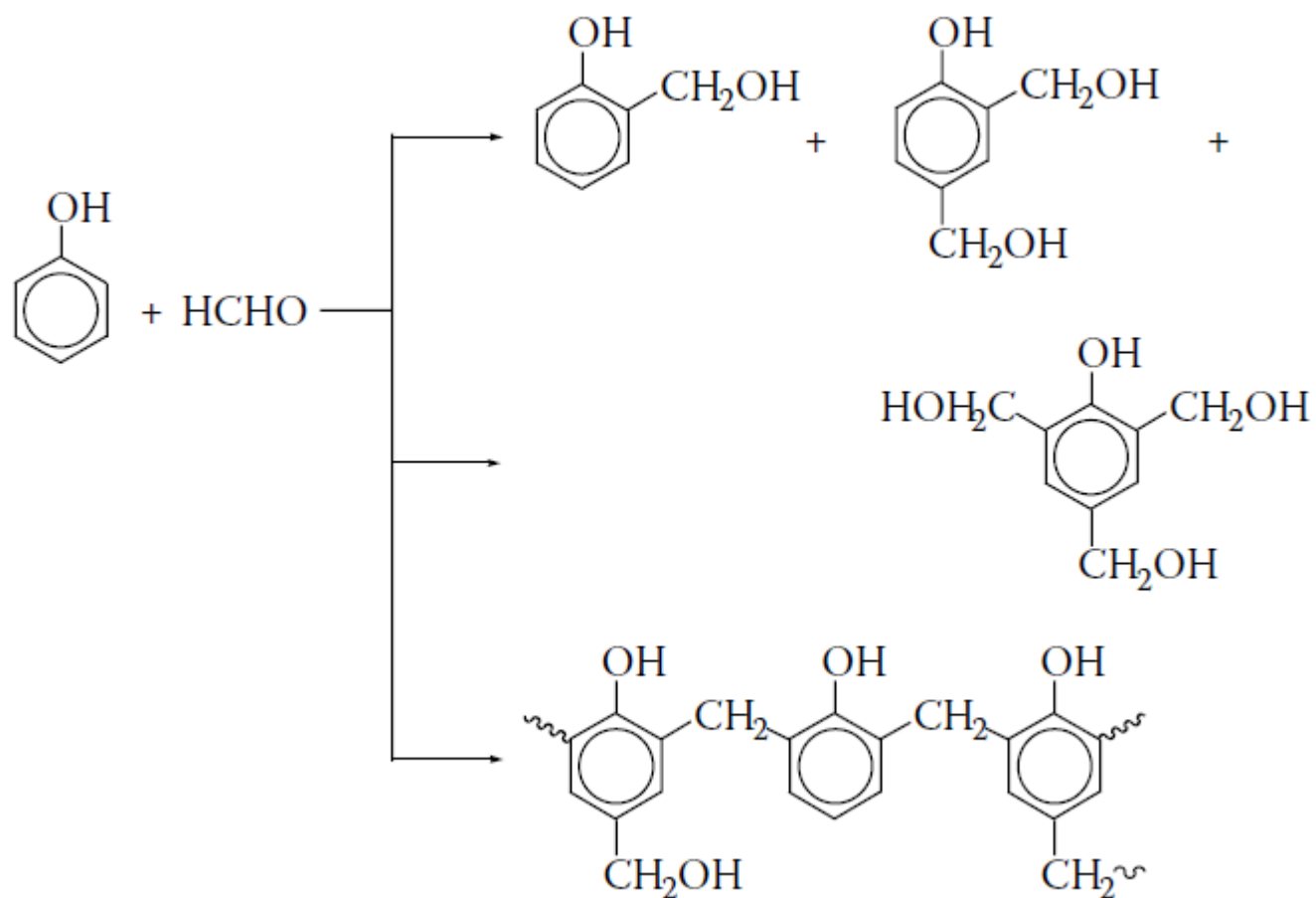
Poliésteres



Poliésteres insaturados



Resinas alquídicas



Fenol - Formaldeído

Até a Próxima Semana