

# Capítulo 05

## Copolímeros

# **SMM0303 – *Materiais Poliméricos I***

**Horário das aulas: as quartas e quintas  
das 08h00 as 10h00 Googel Meet**

Antonio J. F. de Carvalho

SMM/EESC

toni@sc.usp.br

## **Capítulo 5.**

### Linear Copolymers and Other Architectures

5.1 General Characteristics

5.2 Composition Drift

5.3 e 5.4 The copolymer Equation até pg 123

5.10 Block Copolymer Synthesis (somente pg. 133 até o final do parágrafo iniciado nessa pg que se encerra no início da pg. 134.

5.11 Graft Copolymer Synthesis

5.12 Statistical e Gradiente Copolymers pg 147 a 148

## 5.1 Características Gerais

Uma vez que a polimerização radicalar ou iônica apresenta um mecanismo geral para monômeros vinílicos, seria possível combinar dois ou mais monômeros em uma mesma polimerização para formar um polímero com dois ou mais tipos diferentes de unidades repetitivas denominados ***copolímeros***.

A esse processo é dado o nome de ***copolimerização***.

As reações de condensação ou polimerização em etapas também podem ser empregadas para produzir copolímeros, mas focaremos nesse capítulo as polimerização de adição ou em cadeia.

Mesmo quando dois monômeros são copolimerizados, uma grande variedade de estruturas pode ser formada. Os cinco tipos principais são:



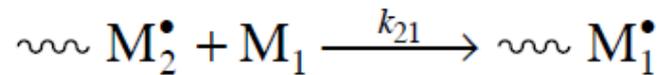
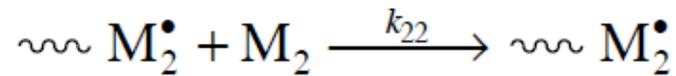
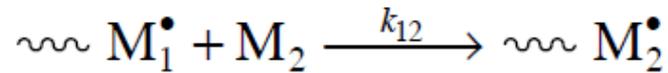
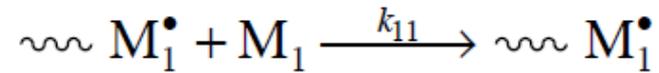
## 5.2 Desvio de composição

Ao copolimerizar dois monômeros tendo iniciado com uma determinada proporção entre os monômeros, a composição do copolímero pode variar em função da diferença de reatividade entre eles.

*1 – É possível prever a composição do copolímero formado se preparados com uma conversão restrita a partir de uma mistura de monômeros?*

*2 – É possível prever o comportamento de dois monômeros que nunca foram reagidos anteriormente?*

### 5.3 A equação do Copolímero



$k_{11}$  e  $k_{22}$  constantes de autopropagação – formação de homopolímeros

$k_{12}$  e  $k_{21}$  constantes de propagação cruzada – formação de copolímeros

A taxa de consumo dos monômeros M1 e M2 será, respectivamente:

$$-d[M_1]/dt = k_{11}[M_1][M_1^\bullet] + k_{21}[M_1][M_2^\bullet] \quad (1)$$

$$-d[M_2]/dt = k_{22}[M_2][M_2^\bullet] + k_{12}[M_2][M_1^\bullet] \quad (2)$$

Dividindo a equação (1) pela equação (2) e assumindo que no estado estacionário, temos:  $k_{21}[M_1][M_2^\bullet] = k_{12}[M_2][M_1^\bullet]$  obteremos a equação do copolímero.

$$d[M_1]/d[M_2] = ([M_1]/[M_2])\{(r_1[M_1] + [M_2])/([M_1] + r_2[M_2])\}$$

Onde  $k_{11}/k_{12} = r_1$  e  $k_{22}/k_{21} = r_2$

Observe que todas as expressões estão em função de reagentes e não de compostos intermediários.

Onde  $r_1$  e  $r_2$  são as razões de reatividade relativas.

Portanto, a definição de  $r$  pode ser dada como a razão de reatividade de propagação das espécies com seu próprio monômero ( $k_{xx}$  ou  $k_{yy}$ ) para a reatividade de propagação das espécies com o outro monômero ( $k_{xy}$  ou  $k_{yx}$ ).

Equação do Copolímero

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \text{ e}$$
$$r_2 = k_{22}/k_{21}$$

## 5.4 Razões de reatividade do monômero

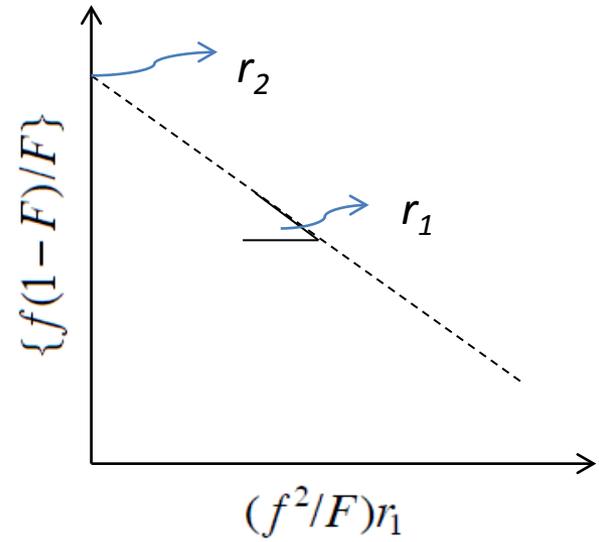
A equação do copolímero representa um estado instantâneo e representa somente a situação ou no instante inicial quando se conhece bem a concentração  $[M_1]$  ou em um dado instante da reação, uma vez que progressivamente as concentrações de  $M_1$  e  $M_2$  podem ir variando em função da diferença de reatividade.

O sistema pode ser estudado para várias proporções  $M_1:M_2$  com baixas taxas de conversão (5 a 10%) onde a composição do copolímero formada é determinada e correlacionada com a proporção de monômeros empregada.

Definindo como:  $F_1$  e  $F_2$  a fração de monômero incorporada no copolímero e  
e  $f_1$  e  $f_2$  a fração de monômero na mistura reacional inicial.

$$F_1 = (r_1 f_1^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2)$$

$$\text{Se } F = (F_1/F_2) \text{ e } f = (f_1/f_2) \quad \longrightarrow \quad \{f(1-F)/F\} = r_2 - (f^2/F)r_1$$



**TABLE 5.1**  
**Some Reactivity Ratios  $r_1$  and  $r_2$  for Free Radical Initiated Copolymerizations**

| $M_1$               | $M_2$                       | $r_1$ | $r_2$ | $r_1 r_2$ |
|---------------------|-----------------------------|-------|-------|-----------|
| Acrylonitrile       | Acrylamide                  | 0.87  | 1.37  | 1.17      |
|                     | Butadiene                   | 2.0   | 0.1   | 0.2       |
|                     | Methyl acrylate             | 0.84  | 0.83  | 0.70      |
|                     | Styrene                     | 0.01  | 0.40  | 0.004     |
|                     | Vinyl acetate               | 6.0   | 0.07  | 0.42      |
| Butadiene           | Methyl methacrylate         | 0.70  | 0.32  | 0.22      |
|                     | Styrene                     | 1.40  | 0.78  | 1.1       |
| Ethylene            | Propylene                   | 17.8  | 0.065 | 1.17      |
| Maleic anhydride    | Acrylonitrile               | 0     | 6     | 0         |
|                     | Methyl acrylate             | 0.02  | 3.5   | 0.07      |
| Methyl methacrylate | Vinyl acetate               | 22.2  | 0.07  | 1.55      |
|                     | Vinyl chloride              | 10    | 0.1   | 1.0       |
| Styrene             | <i>p</i> -Fluorostyrene     | 1.5   | 0.7   | 1.05      |
|                     | $\alpha$ -Methylstyrene     | 2.3   | 0.38  | 0.87      |
|                     | Vinyl acetate               | 55    | 0.01  | 0.55      |
|                     | 2-Vinyl pyridine            | 0.55  | 1.14  | 0.63      |
| Tetrafluoroethylene | Monochlorotrifluoroethylene | 1.0   | 1.0   | 1.0       |
| Vinyl chloride      | Vinyl acetate               | 1.35  | 0.65  | 0.88      |
|                     | Vinylidene chloride         | 0.5   | 0.001 | 0.0005    |

## 5.5 Razão de reatividade e estrutura dos copolímeros

Para  $r_1 \approx r_2 \approx 1$

$$k_{11} \approx k_{12} \text{ e } k_{22} \approx k_{21} \longrightarrow F_1 = f_1$$

Variação de  $F_1$  com  $f_1$  para copolimerizações que são:

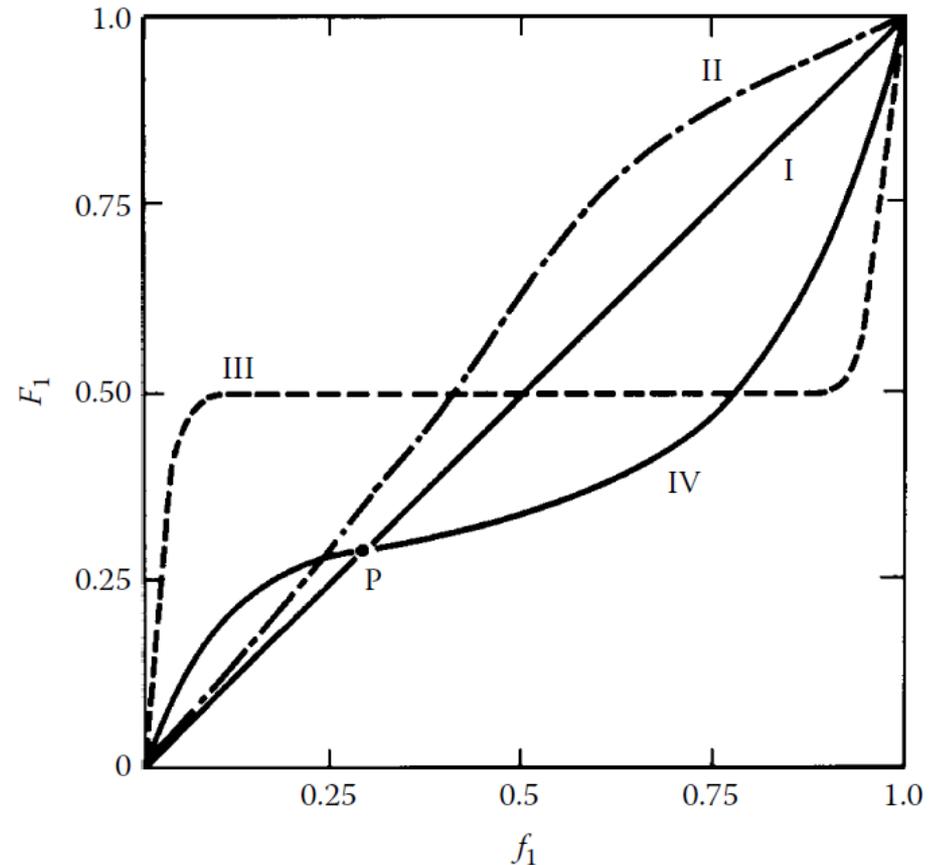
- I- completamente aleatórias;
- II- quase ideal (ou seja,  $r_1 r_2 = 1,17$ );
- III- alternância regular;
- IV- intermediário entre alternado e aleatório (ou seja,  $0 < r_1 r_2 < 1$ ), ou seja, estatístico.

Quando  $r_1$  e  $r_2 < 1$  a copolimerização é favorecida e apenas seqüências curtas de M1 e M2 tendem a se formar

Quando  $k_{11}$  e  $k_{22} \sim$  zero,  $r_1 = r_2 = 0$  - um copolímero alternado regular (1: 1) é formado (curva III)

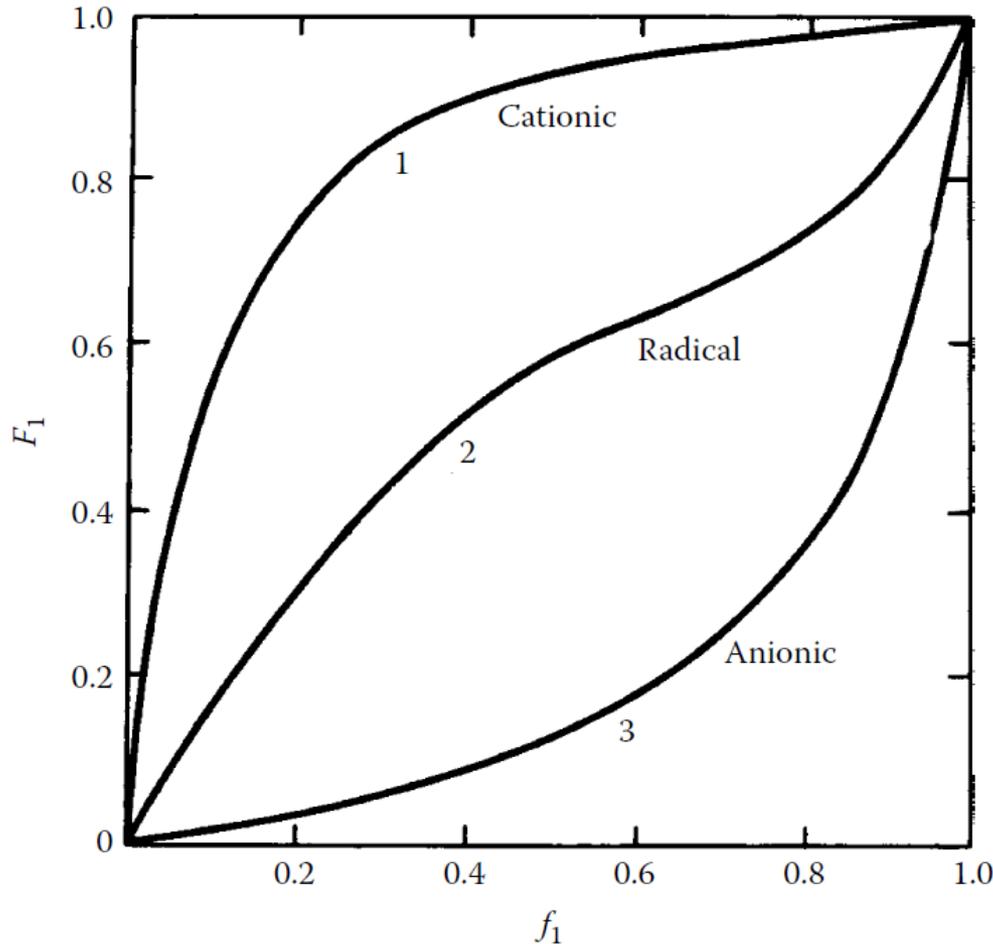
Quando o produto ( $r_1 r_2$ ) estiver de zero, maior será a tendência de M1 e M2 se alternarem na cadeia (curva IV)

$F_1 = f_1$  - P ponto azeotrópico de composição do copolímero.



## 5.6 Reatividade do monômero e iniciação da cadeia

Uma constatação é que as razões de reatividade mudam em função do tipo de reação (radicalar, aniônica ou catiônica) e  $r$  muda para um determinado monômero quando o co-monômero é alterado.



Copolimerização de estireno e metacrilato de metila iniciada com diferentes iniciadores.

- 1 -  $\text{SnCl}_4$ ;
- 2 - peróxido de benzoíla;
- 3 - sódio na amônia líquida

Observe a grande diferença na dependência de  $F_1$  em  $f_1$  para os vários tipos de iniciador, onde o componente 1 é o estireno. (De Pepper, D.C., Q. Rev., 8, 88, 1954. Com permissão.)

## 5.7 A Influência da Estrutura nas Razões de Reatividade dos Monômeros

- A propagação da **polimerização iônica** é influenciada pela polaridade do monômero.
- Em reações via **radical livre** estabilidade por ressonância, polaridade, efeitos estéricos,.

Considerando as reações radicalares:

**Efeitos de Ressonância**

**Efeitos de Polaridade**

## 5.10 Copolímeros em Bloco

Principais tipos de copolímeros, considerando a copolimerização de dois monômeros.

➤ **Copolímero estatístico**

-AABABABBABABAABBABBABAAABBA-

➤ **Copolímero alternado**

-ABABABABABABABABABABABABABAN-

➤ **Copolímero em bloco**

-AAAAAAAAAAAA-BBBBBBBBBBBB-

-AAAAAAAA-BBBBBBBB-AAAAAA-

-BBBBBBBB-AAAAAAAA-BBBBBBBB-

➤ **Copolímero enxertado (“graft copolymers”)**

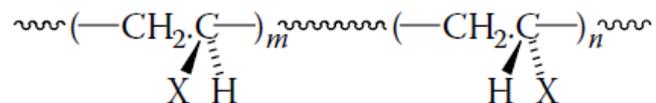
-AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA-

BBBBBBBBBB

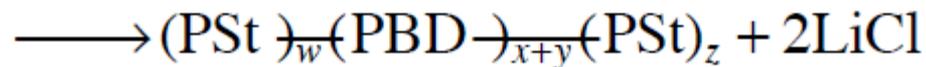
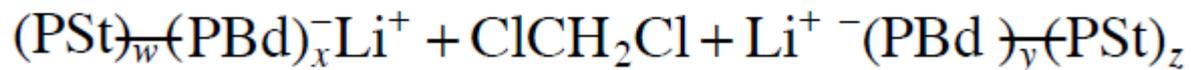
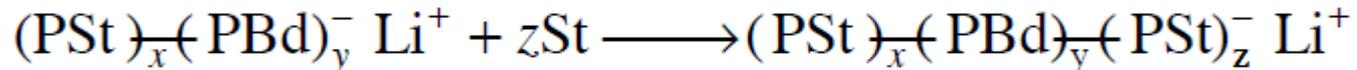
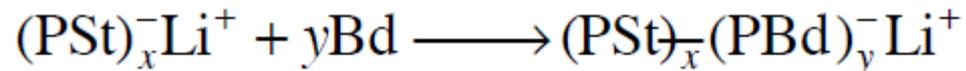
BBBBBBBBBB

BBBBBBBBBB

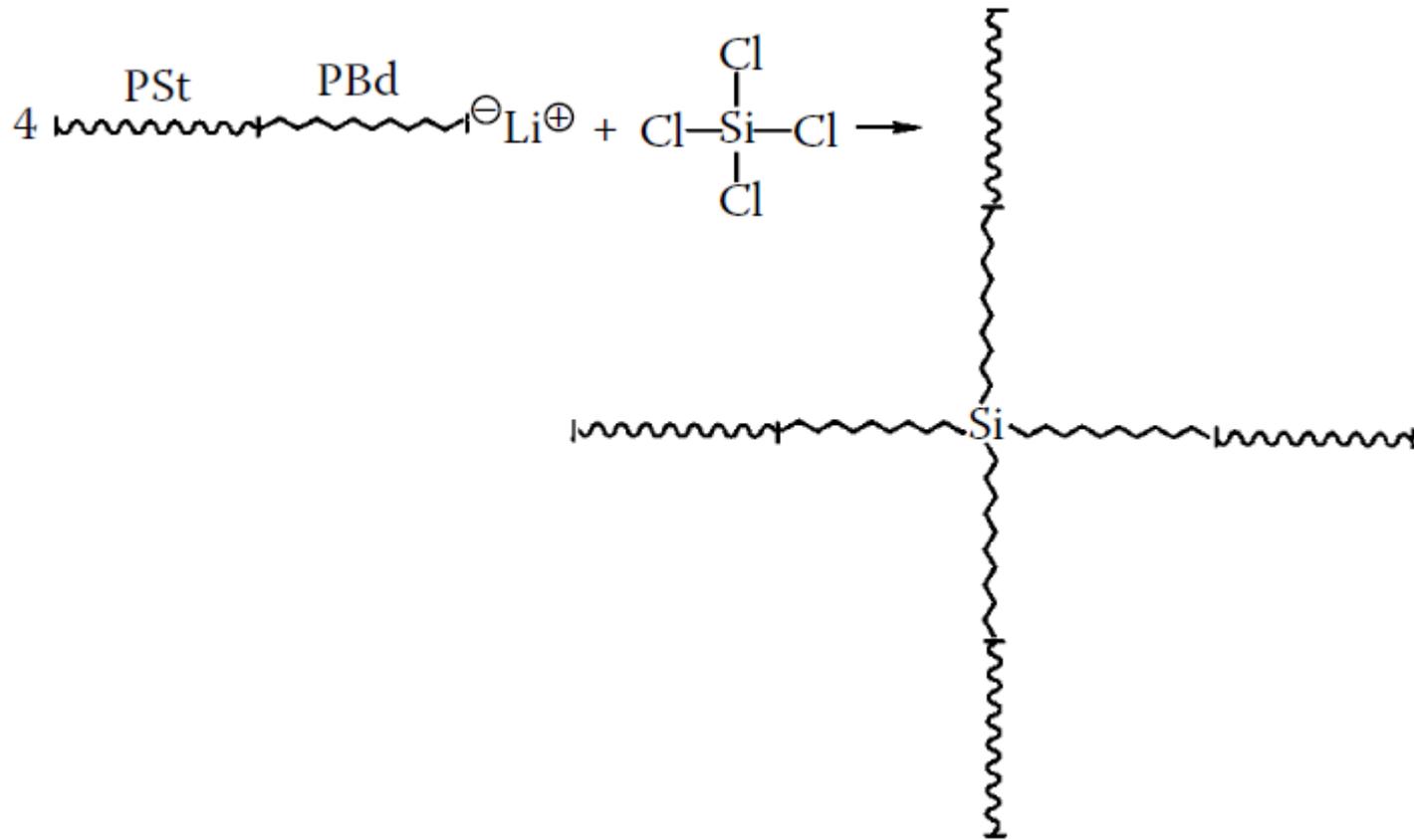
➤ **Copolímeros com blocos estereoespecíficos**



Para a formação dos copolímeros em bloco é necessário que o bloco inicialmente formado mantenha suas extremidades “vivas” e que o segundo monômero tenha condições de reagir para propagar um bloco a partir desse ponto. Um exemplo é o estireno iniciado com butil lítio, dando sequência com butadieno ou isopreno.

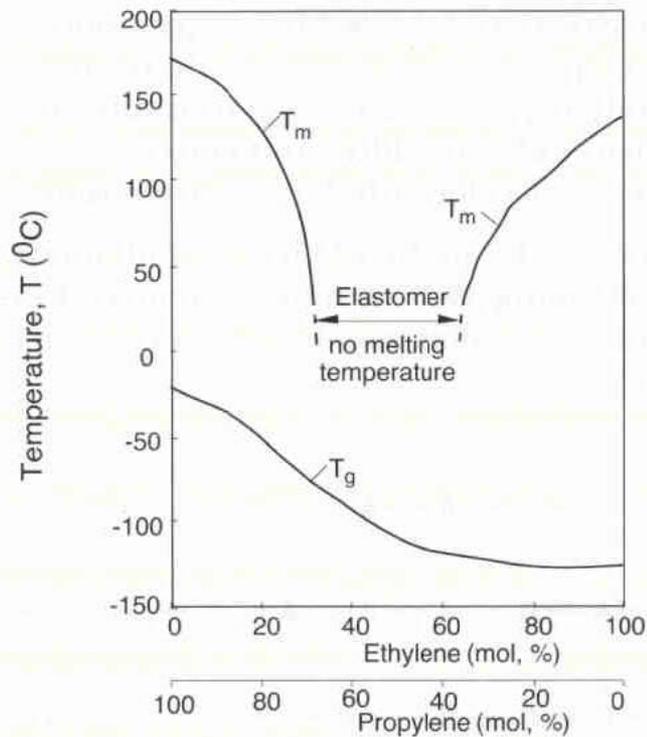


Outra possibilidade é utilizar um reagente clorado ou que possa se ligar ao carbânion formado, gerando como subproduto o sal de lítio (LiCl, p.ex.)

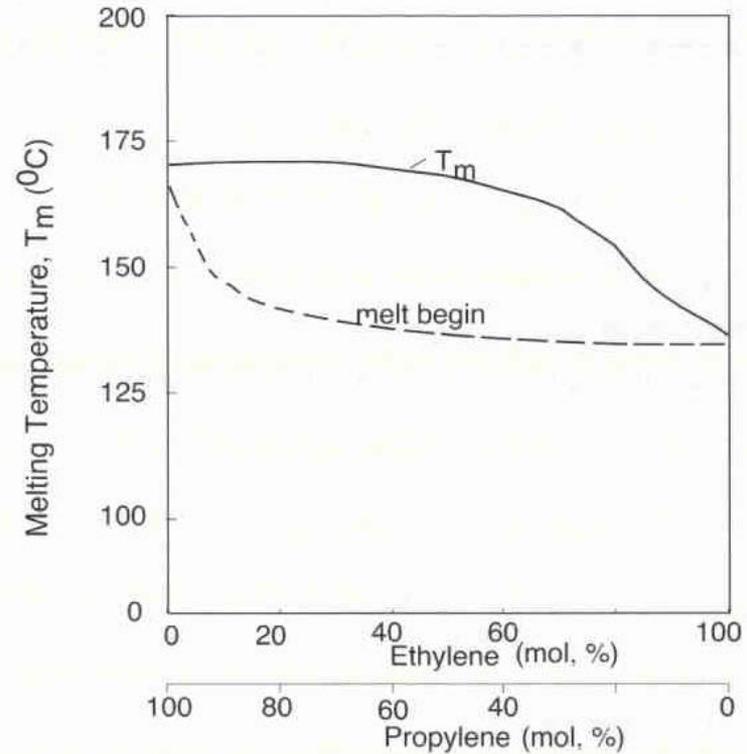


# Temperaturas de fusão e de transição vítrea de um copolímero etileno-propileno

copolímero estatístico



copolímero em bloco



# Aplicações Copolímeros em Bloco: Nano-Microestrutura

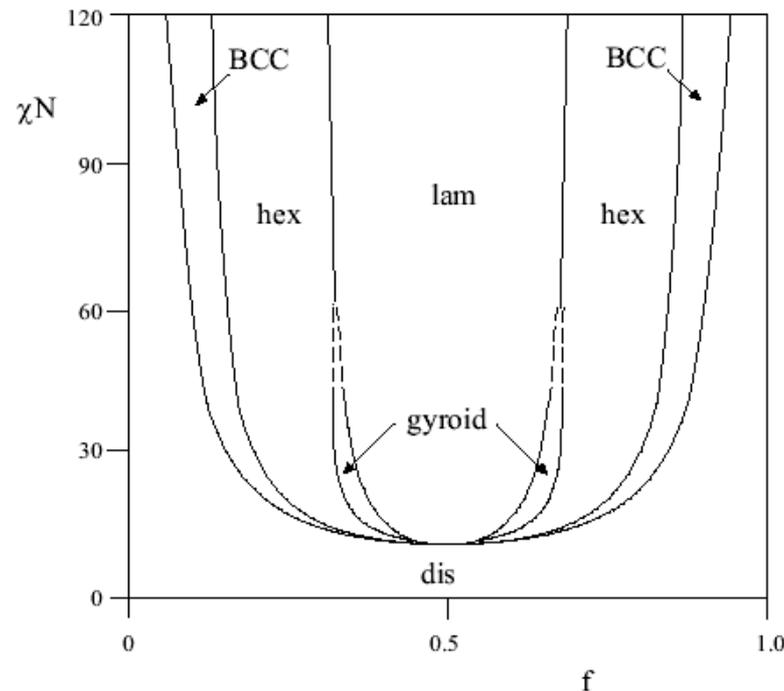
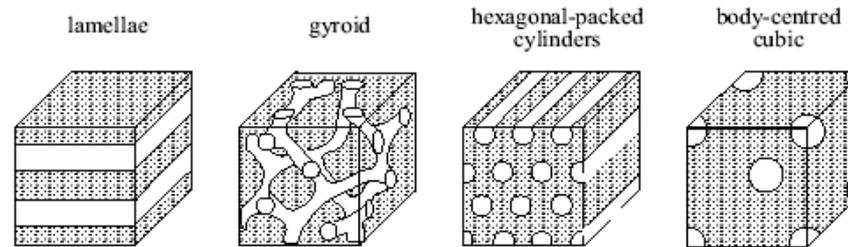
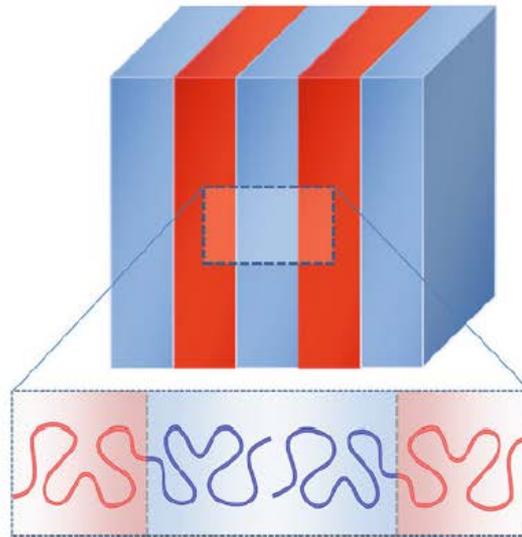
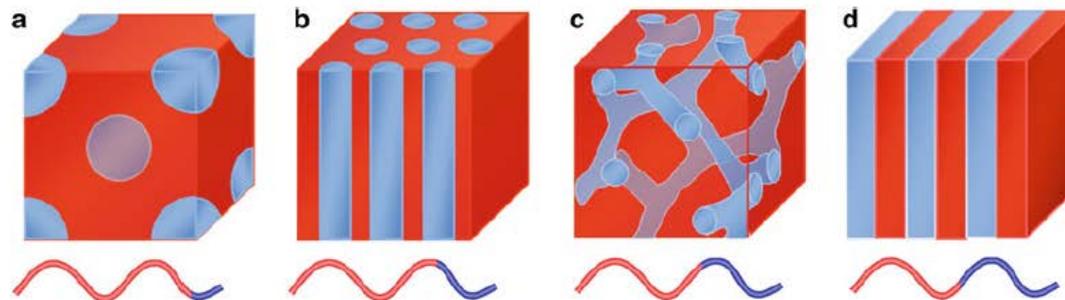


Diagrama de fase de um comolímero simétrico dibloco, sendo  $f$  a proporção de um dos componentes em volume.



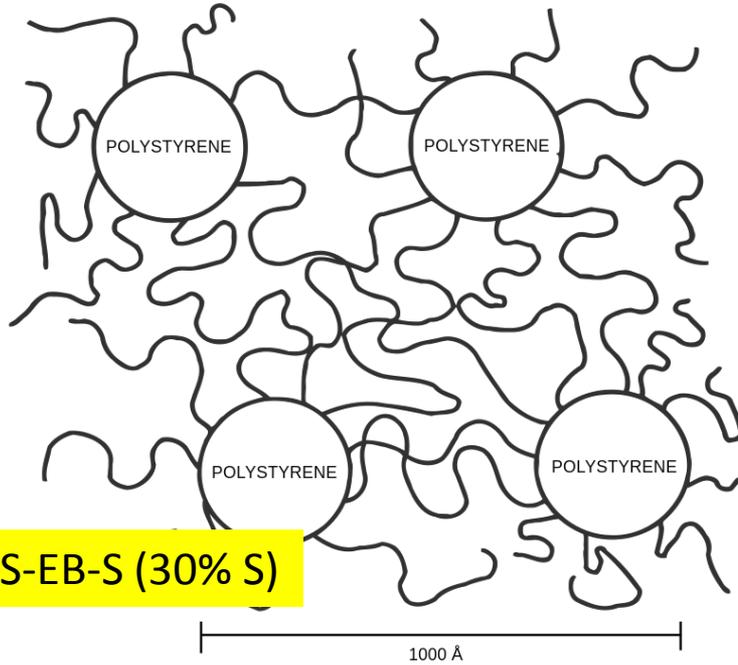
**Fig. 1** Individual AB diblock copolymer chain and its lamellar self-assembled state. One repeat distance is composed of two chains which are aligned in a head-head manner



**Fig. 2** Morphological transition of AB diblock copolymers with their composition. (a) Spherical domains with bcc lattice in matrix, (b) hexagonally packed cylinders in matrix, (c) double-gyroid network, and (d) alternating lamellar structures

Yushu Matsushita, Microphase Separation (of Block Copolymers), Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials (DOI 10.1007/978-3-642-36199-9\_149-1).

# Separação de fase em Copolímeros Tribloco do tipo A-B-A

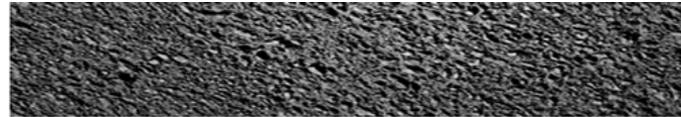
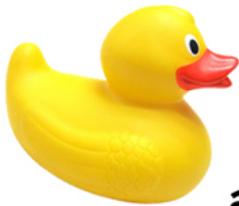
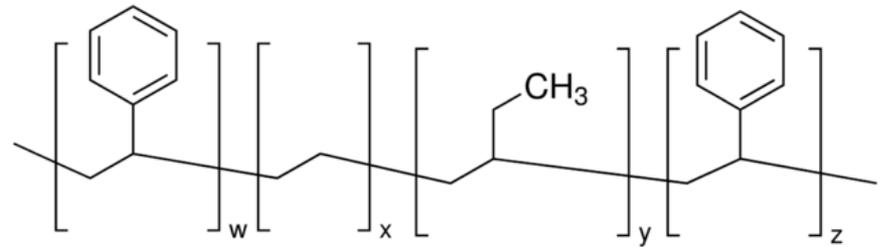


S-EB-S (30% S)

Polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene

$w + z = 30\%$ , sendo  $w \approx z$

$x + y = 7\%$



**SBS/SEBS**  
and THERMOPLASTIC RUBBERS/  
ELASTOMERS

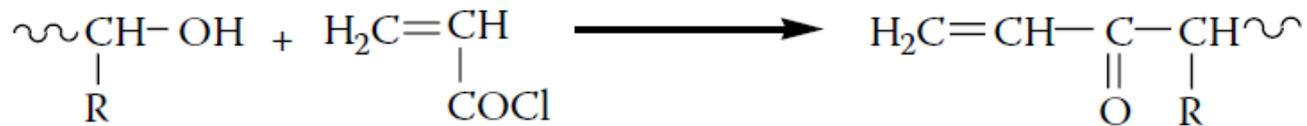


## 5. 11 Copolímeros Enxertados (Graft Copolymers)

**Grafting “from”:** Baseado na criação de sítios ativos na cadeia principal.

**Grafting “onto”:** Pré-existência de grupos na cadeia principal que podem reagir para formar uma cadeia lateral. P. ex. Anidridos.

**Via macromônômeros:**



## 5.14 Dendrímeros

Dendrímeros esféricos apresentam elevado grau de controle de massa molar e forma. São moléculas muito ramificadas com forma globular ou esférica capazes de “ingerir” moléculas ou partículas.

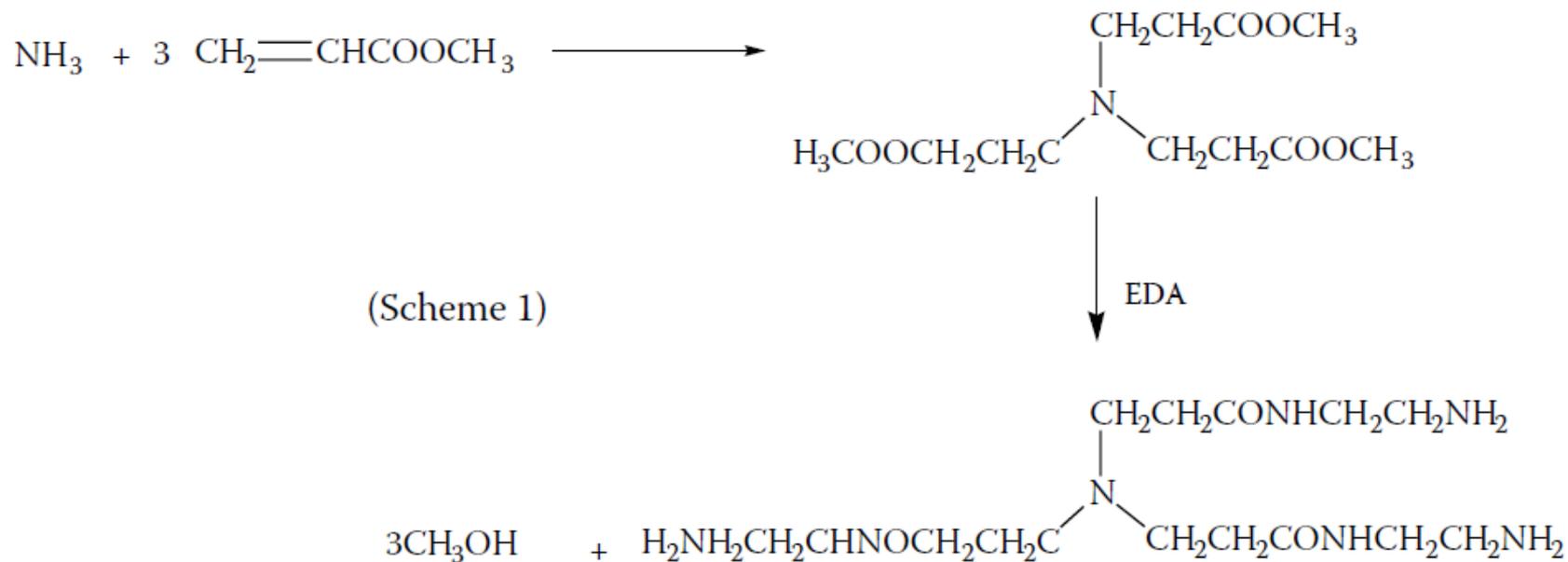
O processo em geral envolve sucessivas etapas de polimerização.

Os dois métodos de preparação são:

➤ **Crescimento Divergente**

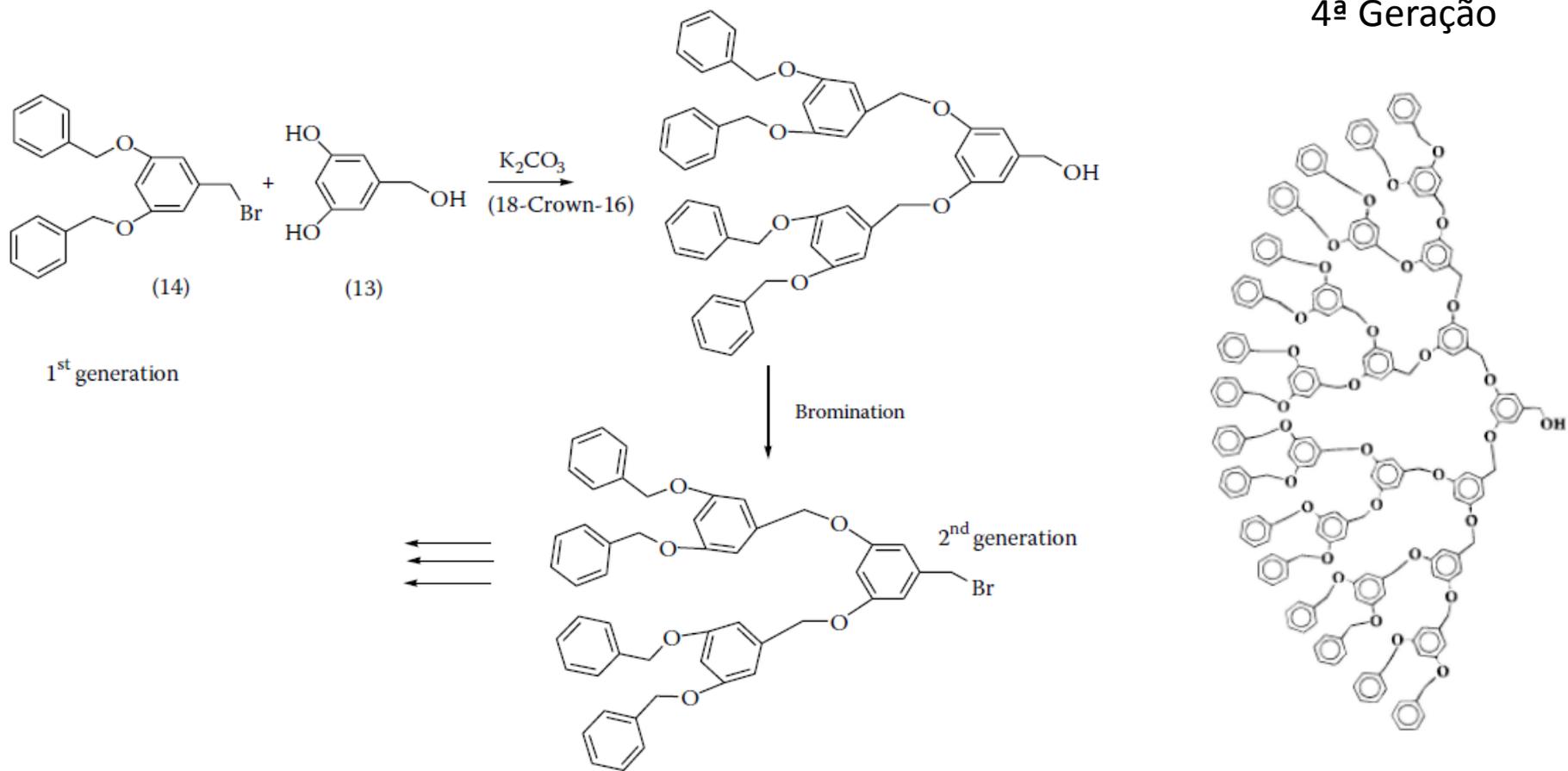
➤ **Crescimento Convergente**

➤ **Crescimento Divergente** (Tomalia)

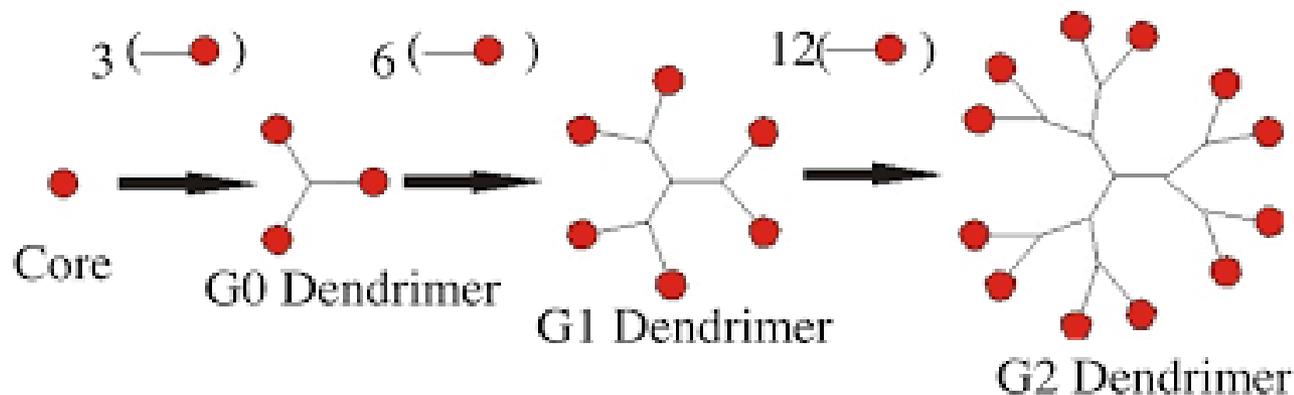
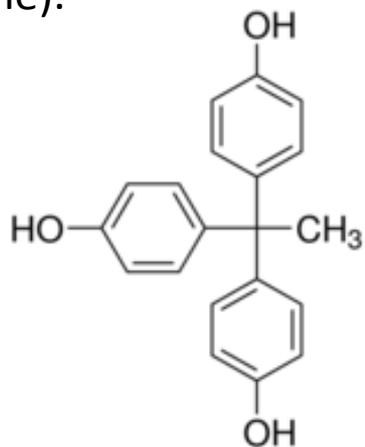


Aminação do produto formado com Etileno Diamina (EDA). Em seguida reação com um álcool para então repetir o processo, que pode ter até dez etapas.

## ➤ Crescimento Convergente (Hawker e Frechet)



**Molécula para “montagem” final do dendrímero (1,1,1 tris(hydroxyphenyl) ethane).**





**Massa molar dos dendrímeros**

**Propriedades**

**Aplicações**

Didier Astruc,\* Elodie Boisselier, and Ca'tia Ornelas, **Dendrimers Designed for Functions: From Physical, Photophysical, and Supramolecular Properties to Applications in Sensing, Catalysis, Molecular Electronics, Photonics, and Nanomedicine**, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1857–1959.

## Para as próximas Aulas

### **Capítulo 6.** Estereoquímica de Polímeros

### **Capítulo 7.** Polymerization Reactions Initiated by metal catalyst and Transfer Reactions

Pg. 157 a 180

### **Capítulo 8.** Polymers in Solution

8.1 Thermodynamics of Polymer Solutions

8.2 Ideal Mixtures of Small Molecules

8.3 Nonideal Solutions

8.4 Flory-Huggins Theory: Entropy of Mixing

8.5 Enthalpy Change of Mixing

8.6 Free energy of Mixing

8.7 limitation of Flory-Huggins Theory

8.8 Phase Equilibria

Da pg. 197 até a pg. 208

8.11 Lower Critical Solution Temperatures pg. 213 a 215

8.12 Solubility and the Cohesive Energy Density pg. 216 a 219

8.13 Polymer-Polymer Mixtures (Blendas Poliméricas) pg. 219 a 223