PQI-3401 – Engenharia de Reações Químicas II

São Paulo, SP, março/2020

POLICONDENSAÇÃO

Reinaldo Giudici

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Policondensação (“step-growth”)

- Monômeros tem (pelo menos) 2 grupos funcionais reativos, p.ex. -OH, -NH2, -COOH, -COCl, etc.

Exemplos (tipo 1, tipo AB)

aminoácido → poliamida + H2O

$H_2N\text{-}R\text{-}COOH + H_2N\text{-}R\text{-}COOH \rightarrow H[NH\text{-}R\text{-}CONH\text{-}R\text{-}CO]_nOH + H_20$

hidroxi-ácido carboxílico → poliéster + H2O

$HO\text{-}R\text{-}COOH + HO\text{-}R\text{-}COOH \rightarrow HO[R\text{-}COO\text{-}R\text{-}CO]_nOH + H_20$

Policondensação (“step-growth”)

- Monômeros tem (pelo menos) 2 grupos funcionais reativos, p.ex. -OH, -NH2, -COOH, -COCl, etc.

<u>*Exemplos (tipo 2, tipo AA+BB)*</u>

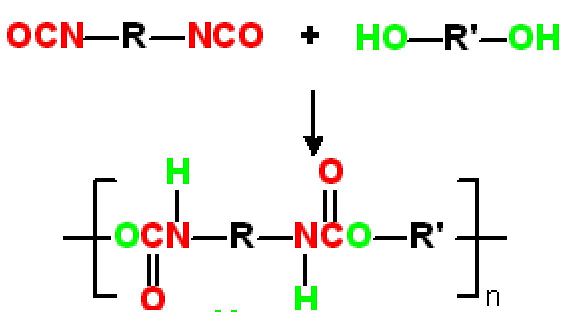
ácido di-carboxílico + diamina → poliamida + H2O

$HOOC\text{-}R_1\text{-}COOH + H_2N\text{-}R_2\text{-}NH_2 \rightarrow HO[OC\text{-}R_1\text{-}CON\text{-}R_2\text{-}NH]_nH + H_2O$

ácido di-carboxílico + diálcool → poliéster + H2O

$HOOC\text{-}R_1\text{-}COOH + HO\text{-}R_2\text{-}OH \rightarrow HO[OC\text{-}R_1\text{-}COO\text{-}R_2\text{--}]_nH + H_2O$

di-isocianato + diálcool → poliuretano



Polycondensation ("step-growth") $P_n + P_m \rightarrow P_{n+m} + C$

Type I (AB) nylon-6

$HN(CH_2)_5C{=}O \rightarrow H_2N(CH_2)_5COOH \rightarrow H{\left[NH(CH_2)_5CO\right]}_nOH$

ε-caprolactam

Type II (AA + BB) nylon-6,6

$H_2N(CH_2)_6NH_2$
hexamethylene diamine

$HOOC(CH_2)_4COOH$
adipic acid

$\rightarrow H{\left[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_6CO\right]}_nOH$

Type III (AA + BB, AA + AA) PET

~~~~~~~~COOH + HOCH$_2$CH$_2$OOC~~~~~~~~

~~~~~~~~COCH$_2$CH$_2$OH + HOCH$_2$CH$_2$OOC~~~~~~~~

Policondensação tipo AB

$ARB + ARB \rightarrow AR_2B + C$

$ARB + AR_2B \rightarrow AR_3B + C$

$AR_2B + AR_2B \rightarrow AR_4B + C$

$ARB + AR_3B \rightarrow AR_4B + C$

$ARB + AR_4B \rightarrow AR_5B + C$

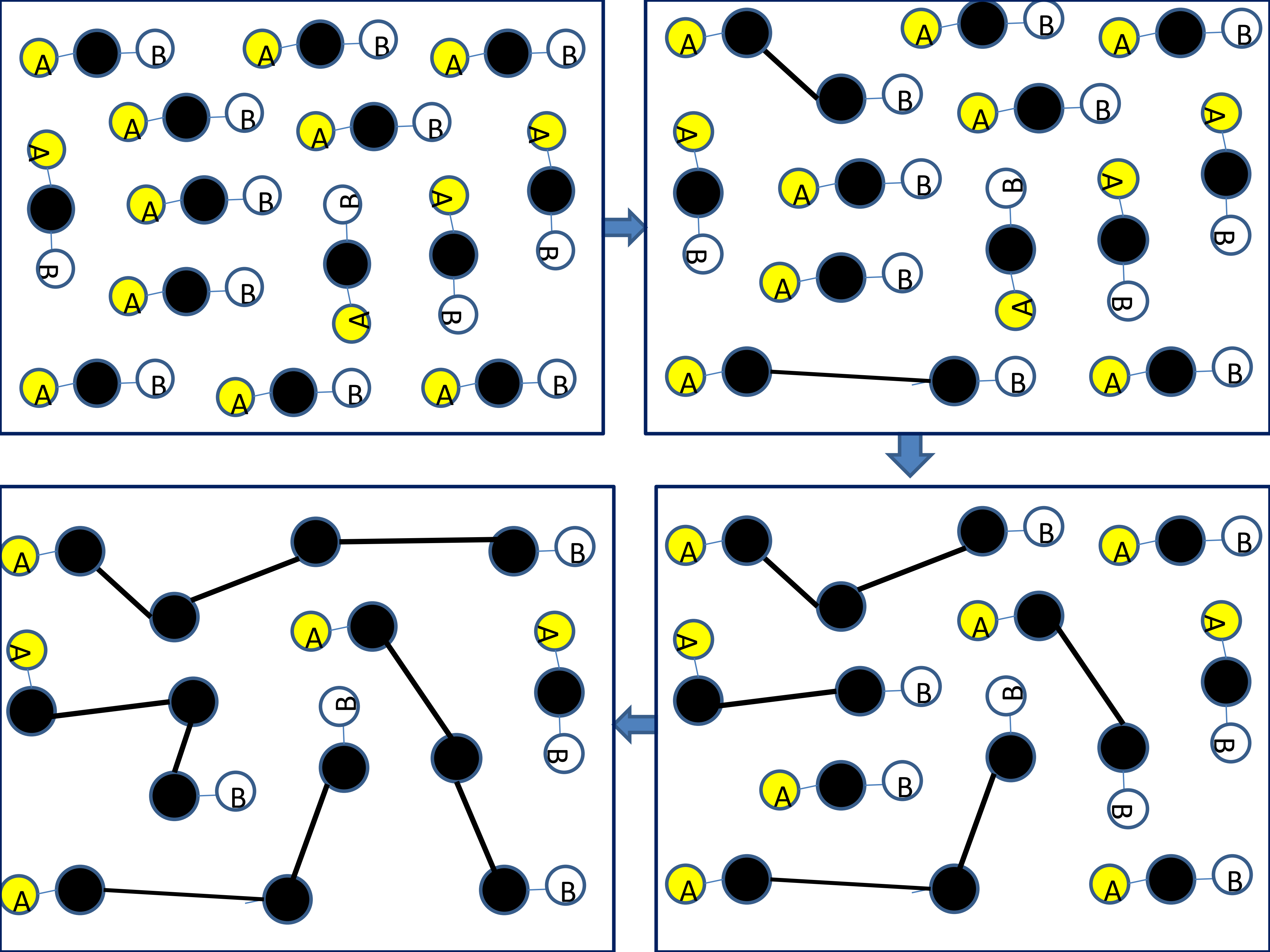
$AR_2B + AR_3B \rightarrow AR_5B + C$

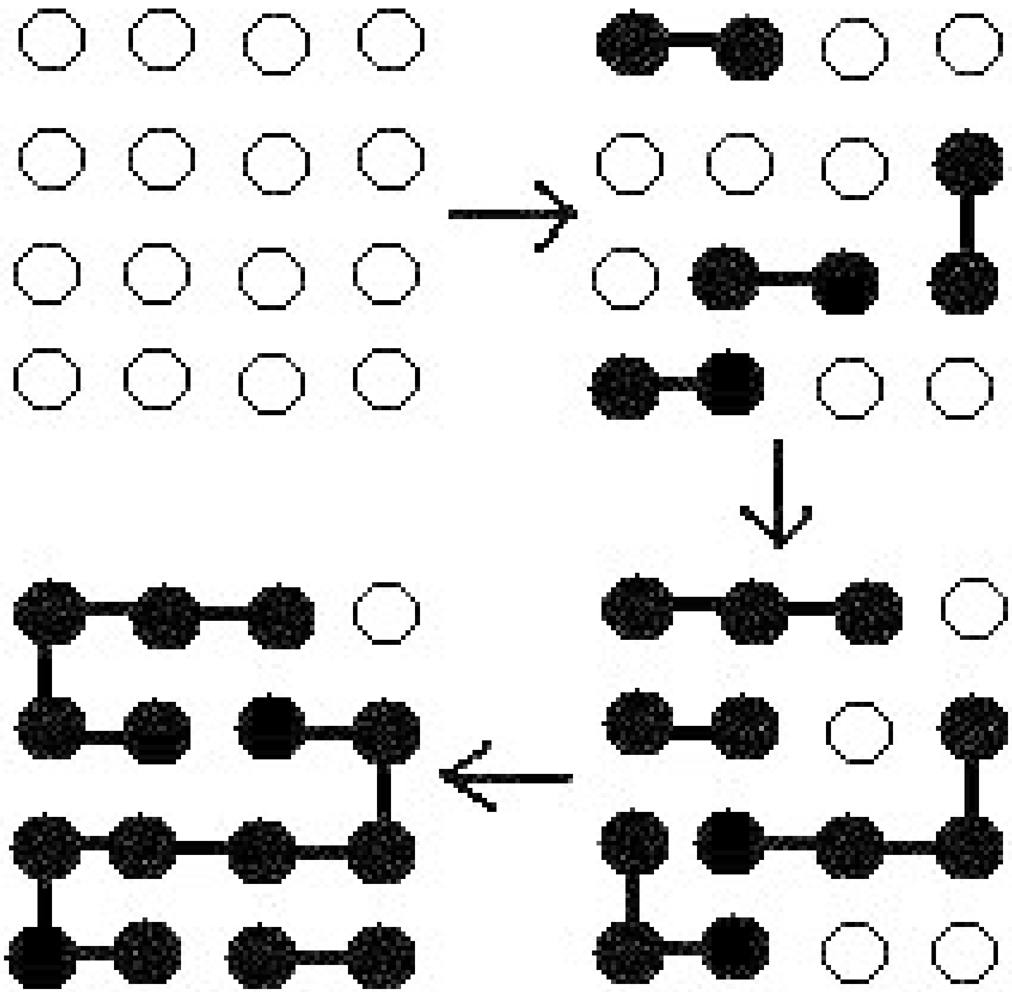
...

etc

...

$AR_nB + AR_mB \rightarrow AR_{n+m}B + C$


A
B



Polycondensation (type AB)

Conversion (p) = fraction of end-groups that have reacted

$$p = \frac{N_{Ao} - N_A}{N_{Ao}} = 1 - \frac{N_A}{N_{Ao}}$$

N_{A0} = initial number of mols of end-groups A

N_A = number of mols of end-groups A

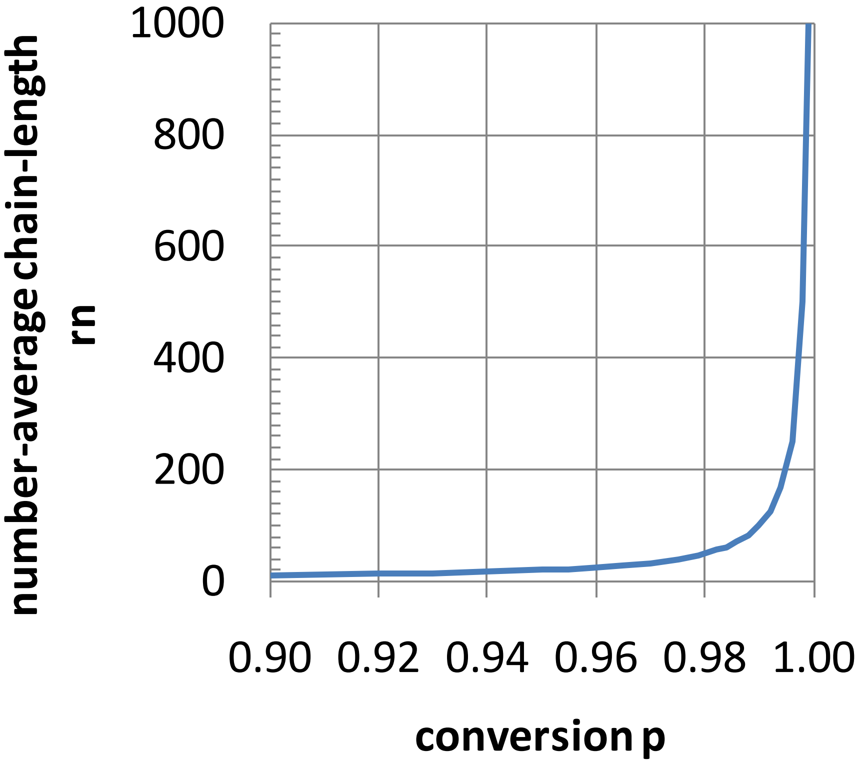
Number-average degree of polymerization (r_n)

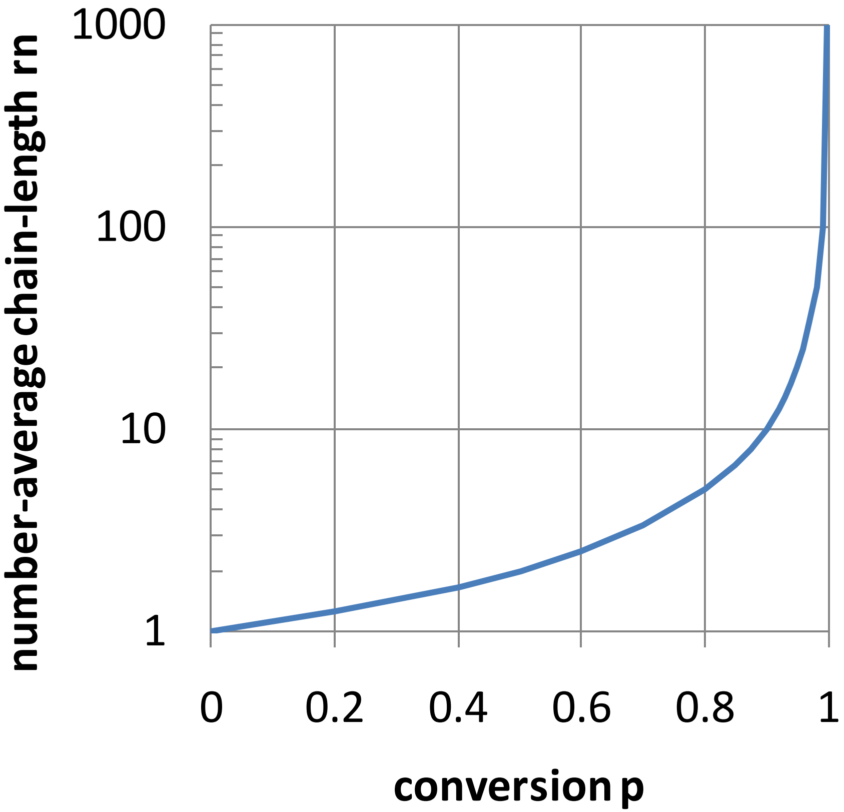
Number-average-chain length (r_n)

$$\bar{r}_n = \frac{total\ number\ of\ monomeric\ units}{number\ of\ molecules} = \frac{N_{Ao}}{N_A} = \frac{N_{Ao}}{N_{Ao}(1-p)} = \frac{1}{1-p}$$

Polycondensation (type AB)

$$\bar{r}_n = \frac{1}{1-p}$$





Conversion of end-groups (p) must be > 0.99 for average chain length of 100

KINETICS OF POLYCONDENSATION REACTIONS

Polycondensation reaction can be treated as a reaction between end-groups A and B.

For a batch reactor of constant volume (assuming the hypothesis of equal reactivity of the end-groups):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k.\,[cat]\,.\,[A].\,[B]$$

where [A] = concentration of A groups (mol/L)

k =rate constant

[cat] = concentration of catalyst (acid, base, metal oxide)

For polycondensation type 1 (AB)

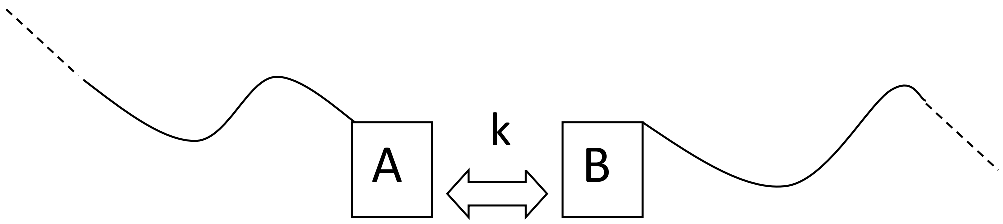
$$[A] = [B] = M = concentration\ of\ all\ polymer\ molecules$$

$$[A]_o = [B]_o = M_o = initial\ concentration\ of\ monomer\ AB$$

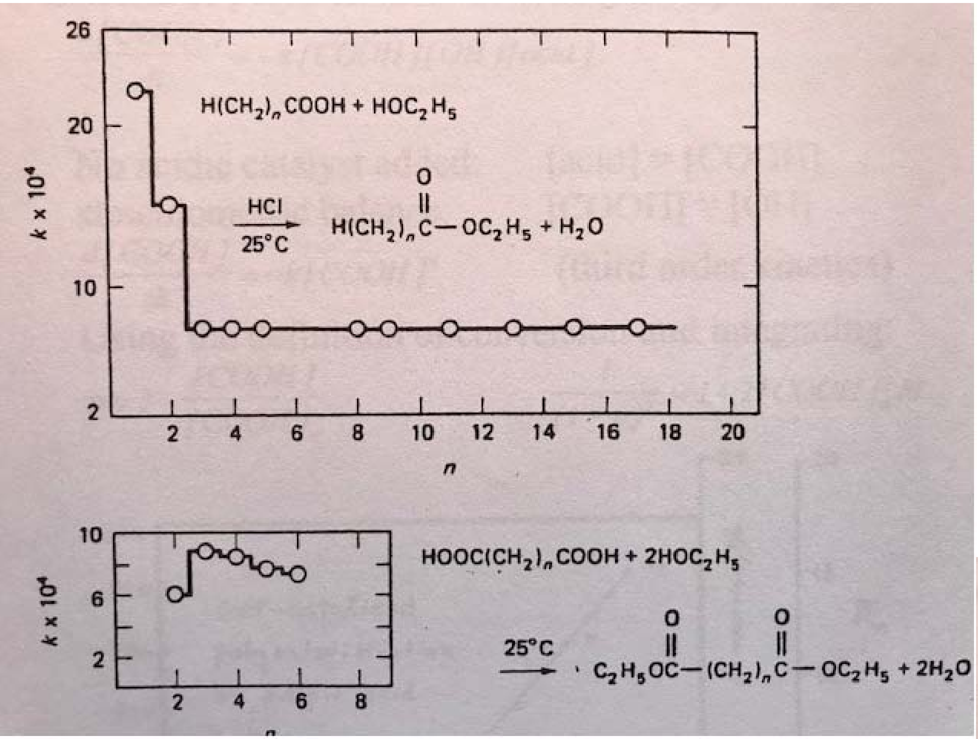
$$\frac{dM}{dt} = -kM^2 \quad \Rightarrow \quad M = \frac{M_o}{1 + M_o kt} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{1-p} = 1 + M_o kt$$

Hypothesis: *equal reactivity of end-groups*

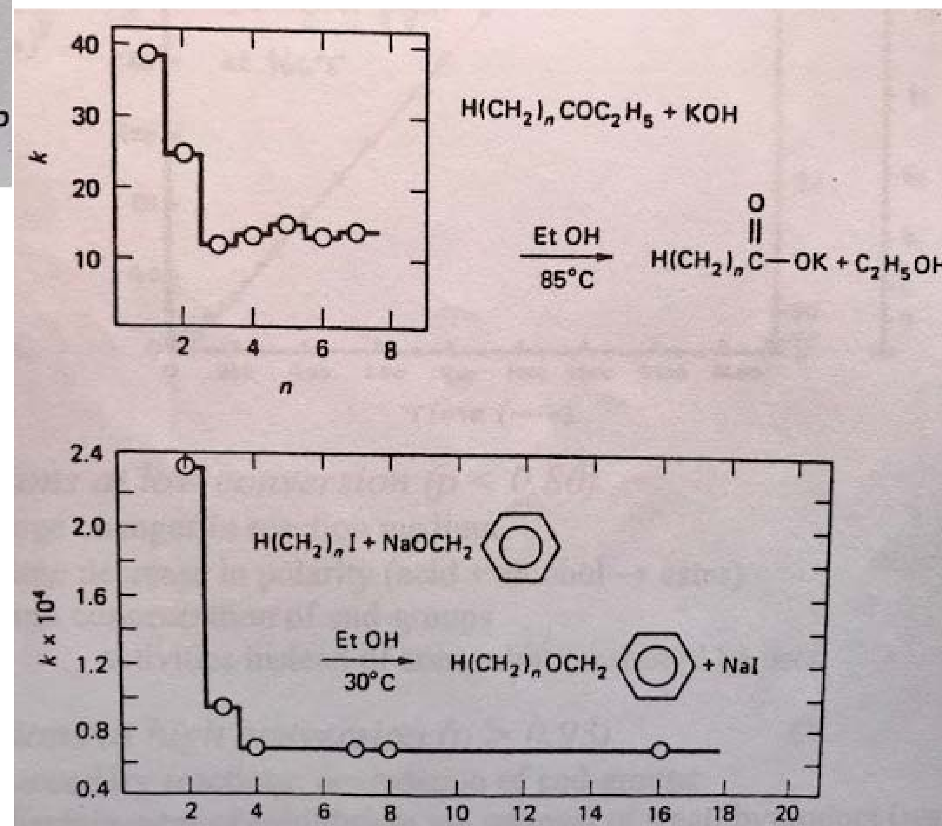
Does the reactivity of an end-group depend on the length of the chain to which it is linked?



→experimental evidences from experiments with homologous series



Cinética de reações de séries homólogas



Dependence of rate constants of functional group reactions on molecular size
(P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, N.Y., Cornell University Press, 1953, p. 70-71)

Example: kinetics of polyesterification (catalyzed by acids)

$$\frac{d[COOH]}{dt} = -k[COOH][OH][acid]$$

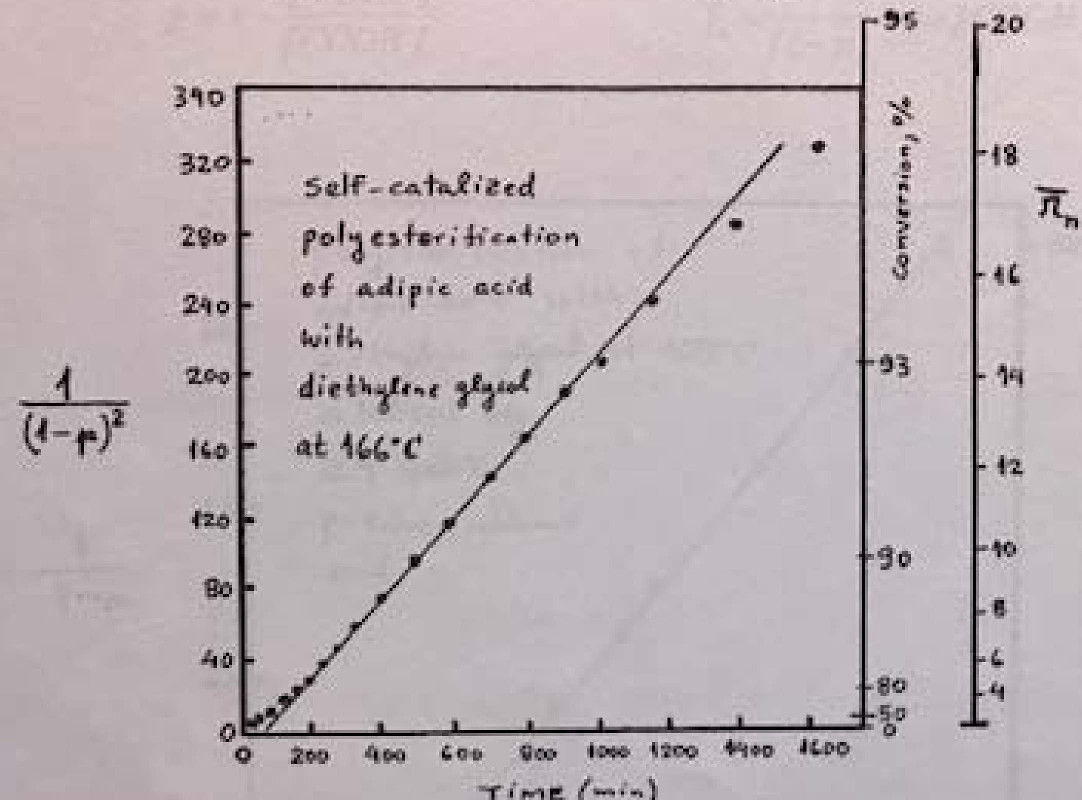
Case 1: No acidic catalyst added: [acid] = [COOH]

stoichiometric balance: [COOH] = [OH]

$$\frac{d[COOH]}{dt} = -k[COOH]^3 \qquad \text{(third order kinetics)}$$

Using the definition of conversion and integrating:

$$p = 1 - \frac{[COOH]}{[COOH]_o} \qquad \frac{1}{(1-p)^2} = 1 + 2[COOH]_o^2 kt$$

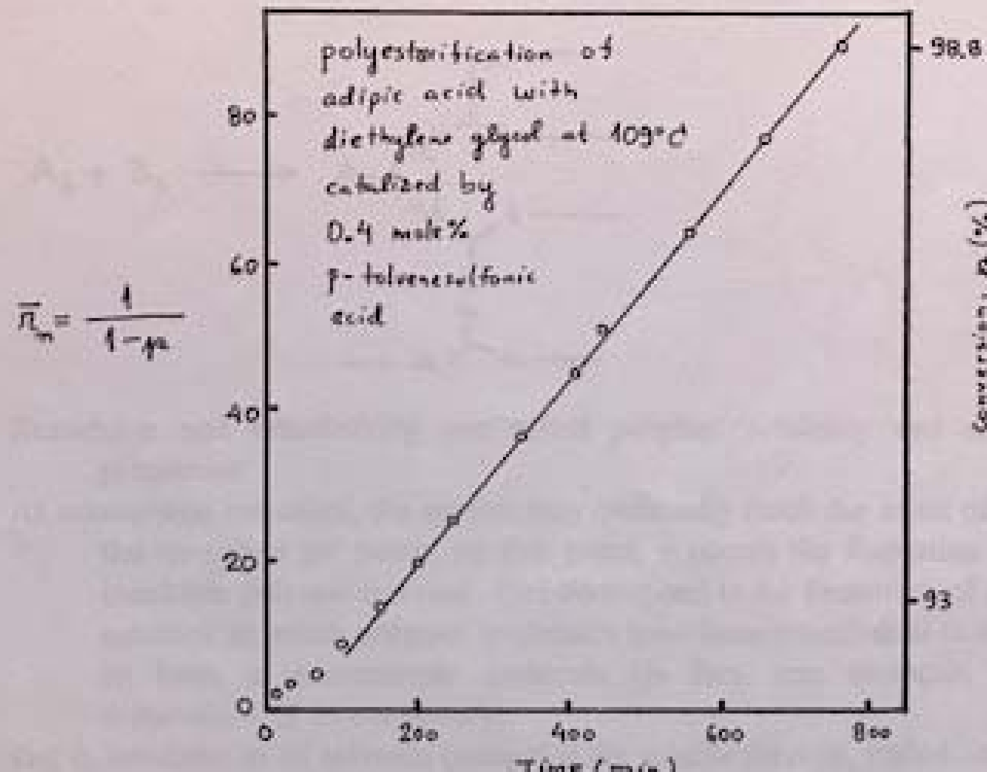


Case 2: Sulfuric acid or p-toluenesulfonic acid
[acid] remains constant
stoichiometric balance:[COOH] = [OH]

$$\frac{d[COOH]}{dt} = -k'[COOH]^2 \qquad \text{(second order kinetics)}$$

Using the definition of conversion and integrating:

$$p = 1 - \frac{[COOH]}{[COOH]_o} \qquad \bar{x}_n = \frac{1}{(1-p)} = 1 + [COOH]_o k' t$$



Polycondensation

Molar mass distribution (chain length distribution) $[P_j] = f(j)$

$$P_1 + P_1 \xrightarrow{k'} P_2 + C$$

$$P_1 + P_2 \xrightarrow{k'} P_3 + C$$

$$P_1 + P_3 \xrightarrow{k'} P_4 + C$$

$$P_2 + P_2 \xrightarrow{k'} P_4 + C$$

$$P_1 + P_4 \xrightarrow{k'} P_5 + C$$

$$P_2 + P_3 \xrightarrow{k'} P_5 + C$$

....

$$\frac{d[P_1]}{dt} = r_{P_1} = -2k'[P_1][P_1] - k'[P_1][P_2] - k'[P_1][P_3] - k'[P_1][P_4] - \cdots$$

$$\frac{d[P_2]}{dt} = r_{P_2} = -k'[P_2][P_1] - 2k'[P_2][P_2] - k'[P_2][P_3] - k'[P_2][P_4] - \cdots + k'[P_1][P_1]$$

$$\frac{d[P_3]}{dt} = r_{P_3} = -k'[P_3][P_1] - k'[P_3][P_2] - 2k'[P_3][P_3] - k'[P_3][P_4] - \cdots + k'[P_1][P_2]$$

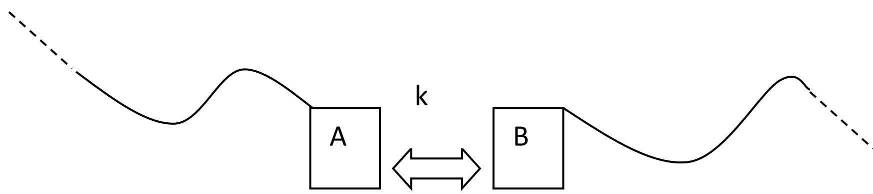
$$\frac{d[P_4]}{dt} = r_{P_4} = -k'[P_4][P_1] - k'[P_4][P_2] - k'[P_4][P_3] - 2k'[P_4][P_4] - \cdots + k'[P_1][P_3] + k'[P_2][P_2]$$

$$\frac{d[P_5]}{dt} = r_{P_5} = -k'[P_5][P_1] - k'[P_5][P_2] - k'[P_5][P_3] - k'[P_5][P_4] - \cdots + k'[P_1][P_4] + k'[P_2][P_3]$$

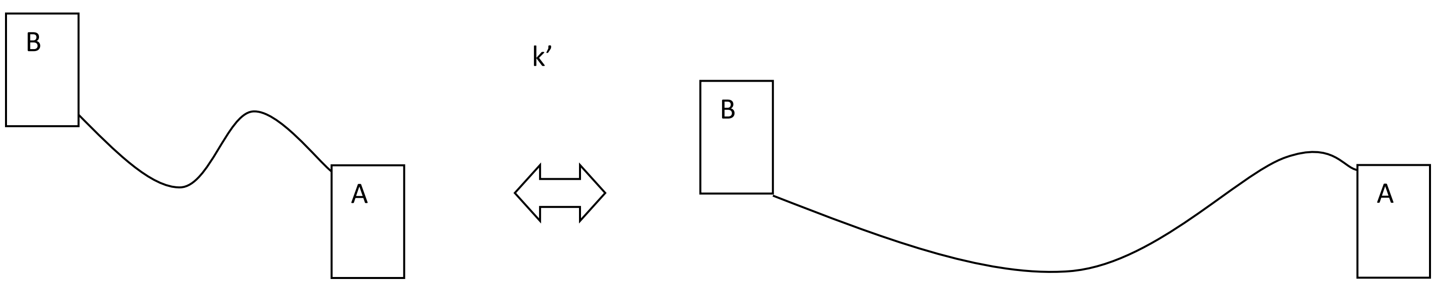
$$\frac{d[P_6]}{dt} = r_{P_6} = -k'[P_6][P_1] - k'[P_6][P_2] - k'[P_6][P_3] - k'[P_6][P_4] - \cdots + k'[P_1][P_5] + k'[P_2][P_4] + k'[P_3][P_3]$$

Qual a relação entre
k (constante cinética da reação entre um grupo A e um grupo B)
e
k’ (constante cinética da reação entre duas moléculas P_n e P_m ?

Seja k a constante cinética da reação entre um grupo A e um grupo B (não importando em que cadeia os grupos A e B estão ligados)

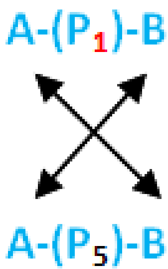


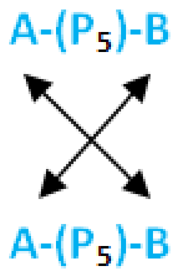
Como deve ser a constante k’ da reação entre 2 moléculas de polímero <u>de tamanhos diferentes</u> (p.ex. P_1 e P_5) ?
Como deve ser a constante k’ da reação entre 2 moléculas de polímero <u>de mesmo tamanho</u> (p.ex. P_5 e P_5) ?



Como deve ser a constante k’ da reação entre 2 moléculas de polímero <u>de tamanhos diferentes</u> (p.ex. P_1 e P_5) ?

Como deve ser a constante k’ da reação entre 2 moléculas de polímero <u>de mesmo tamanho</u> (p.ex. P_5 e P_5) ?





$$k' = k \quad se\ n = m$$
$$k' = 2k \quad se\ n \neq m$$

???

Argumentos:

- **Semântico**
- **Pictórico**
- **Matemático**
- **Probabilístico**

$$k' = k \quad se\ n = m$$
$$k' = 2k \quad se\ n \neq m$$

Argumento Semântico:

descrever com palavras as “duas” possibilidades

A-(P_1)-B A-(P_5)-B	A-(P_5)-B A-(P_5)-B
A do P1 reagindo com B do P5 $\neq$ A do P5 reagindo com B do P1 $\therefore$ 2 possibilidades diferentes k’ = 2 k	A do P5 reagindo com o B do P5 = A do P5 reagindo com o B do P5 $\therefore$ 2 possibilidades iguais, portanto há apenas 1 possibilidade k’ = k

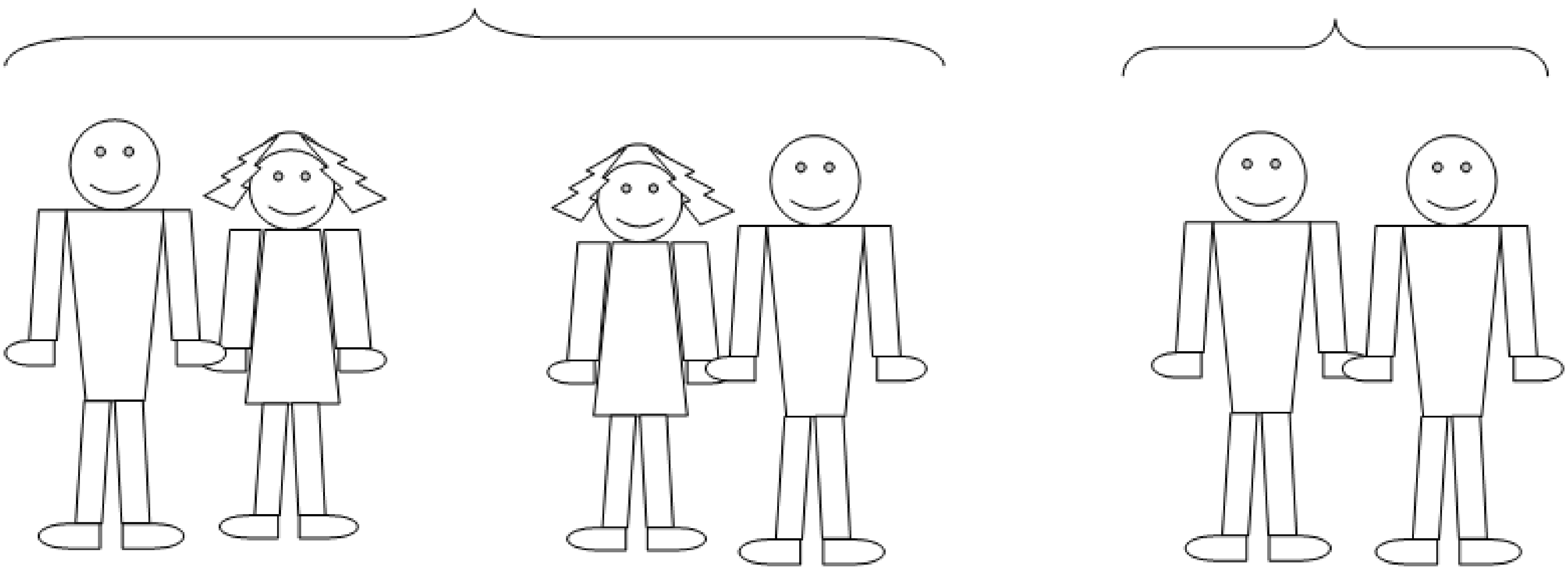
$$k' = k \quad se\ n = m$$
$$k' = 2k \quad se\ n \neq m$$

Argumento Pictórico:

desenhar as "duas" possibilidades

2 maneiras diferentes

2 maneiras iguais (indistinguíveis)



$$k' = k \quad se\ n = m$$
$$k' = 2k \quad se\ n \neq m$$

Argumento Matemático:

fazer o balanço de todas as espécies P_i somadas juntas ($M = \sum_{i=1}^{\infty}[P_i]$)

e comparar com o balanço de C

pela estequiometria da reação da policondensação $P_n + P_m \rightarrow P_{n+m} + C$

$M + [C] = \text{constante} \Rightarrow dM/dt + d[C]/dt = 0$

(verificar, exercício)

$$\begin{aligned} k' &= k \quad se\ n = m \\ k' &= 2k \quad se\ n \neq m \end{aligned}$$

Argumento Probabilístico

Jogue 2 dados simultaneamente

-Qual a chance de sair o par 4 e 4 ?

Resposta: **1** resultado no universo de 36 resultados possíveis (prob = 1/36)

-Qual a chance de sair o par 1 e 5 ?

Resposta: **2** chances no universo de 36 resultados possíveis (prob = 2/36)

Etapas (elementares) do mecanismo de policondensação

$$P_1 + P_1 \xrightarrow{k} P_2 + C$$

$$P_1 + P_2 \xrightarrow{2k} P_3 + C$$

$$P_1 + P_3 \xrightarrow{2k} P_4 + C$$

$$P_2 + P_2 \xrightarrow{k} P_4 + C$$

$$P_1 + P_4 \xrightarrow{2k} P_5 + C$$

$$P_2 + P_3 \xrightarrow{2k} P_5 + C$$

$$\ldots$$

$$P_n + P_m \xrightarrow[]{\substack{k \; if \; n=m \\ 2k \; if \; n\neq m}} P_{n+m} + C \qquad \begin{cases} n = 1, 2, 3, \ldots \\ m = 1, 2, 3, \ldots \end{cases}$$

Balanços para cada espécie Pj

$$\frac{d[P_1]}{dt} = -2k[P_1][P_1] - 2k[P_1][P_2] - 2k[P_1][P_3] - 2k[P_1][P_4] - \cdots$$

$$\frac{d[P_2]}{dt} = -2k[P_2][P_1] - 2k[P_2][P_2] - 2k[P_2][P_3] - 2k[P_2][P_4] - \cdots + k[P_1][P_1]$$

$$\frac{d[P_3]}{dt} = -2k[P_3][P_1] - 2k[P_3][P_2] - 2k[P_3][P_3] - 2k[P_3][P_4] - \cdots + 2k[P_1][P_2]$$

$$\frac{d[P_4]}{dt} = -2k[P_4][P_1] - 2k[P_4][P_2] - 2k[P_4][P_3] - 2k[P_4][P_4] - \cdots + 2k[P_1][P_3] + k[P_2][P_2]$$

$$\frac{d[P_5]}{dt} = -2k[P_5][P_1] - 2k[P_5][P_2] - 2k[P_5][P_3] - 2k[P_5][P_4] - \cdots + 2k[P_1][P_4] + 2k[P_2][P_3]$$

$$\frac{d[P_6]}{dt} = -2k[P_6][P_1] - 2k[P_6][P_2] - 2k[P_6][P_3] - 2k[P_6][P_4] - \cdots + 2k[P_1][P_5] + 2k[P_2][P_4] + k[P_3][P_3]$$

…

$$\frac{d[P_j]}{dt} = r_{P_j} = -2k[P_j]\sum_{i=1}^{\infty}[P_i] + k\sum_{i=1}^{j-1}[P_i][P_{j-i}]$$

$$\frac{d[P_j]}{dt} = r_{P_j} = -2k[P_j]M + k\sum_{i=1}^{j-1}[P_i][P_{j-i}]$$

Resolvendo analiticamente os balanços para cada espécie Pj

$$\frac{d[P_1]}{dt} = -2k[P_1]\left(\frac{M_0}{1+M_0kt}\right) \longrightarrow [P_1] = M_o\left(\frac{1}{1+M_0kt}\right)^2$$

$$\frac{d[P_2]}{dt} = -2k[P_2]\left(\frac{M_0}{1+M_0kt}\right) + k[P_1][P_1] \longrightarrow [P_2] = M_o\left(\frac{1}{1+M_0kt}\right)^2\left(\frac{M_0kt}{1+M_0kt}\right)$$

$$\frac{d[P_3]}{dt} = -2k[P_3]\left(\frac{M_0}{1+M_0kt}\right) + 2k[P_1][P_2] \longrightarrow [P_3] = M_o\left(\frac{1}{1+M_0kt}\right)^2\left(\frac{M_0kt}{1+M_0kt}\right)^2$$

...　　　　....

$$\frac{d[P_j]}{dt} = -2k[P_j]\left(\frac{M_0}{1+M_0kt}\right) + k\sum_{i=1}^{j-1}[P_i][P_{j-i}] \longrightarrow [P_j] = M_o\left(\frac{1}{1+M_0kt}\right)^2\left(\frac{M_0kt}{1+M_0kt}\right)^{j-1}$$

$$\frac{1}{1-p} = 1 + M_okt \;\Rightarrow\; 1-p = \frac{1}{1+M_okt} \;\Rightarrow p = \frac{M_okt}{1+M_okt}$$

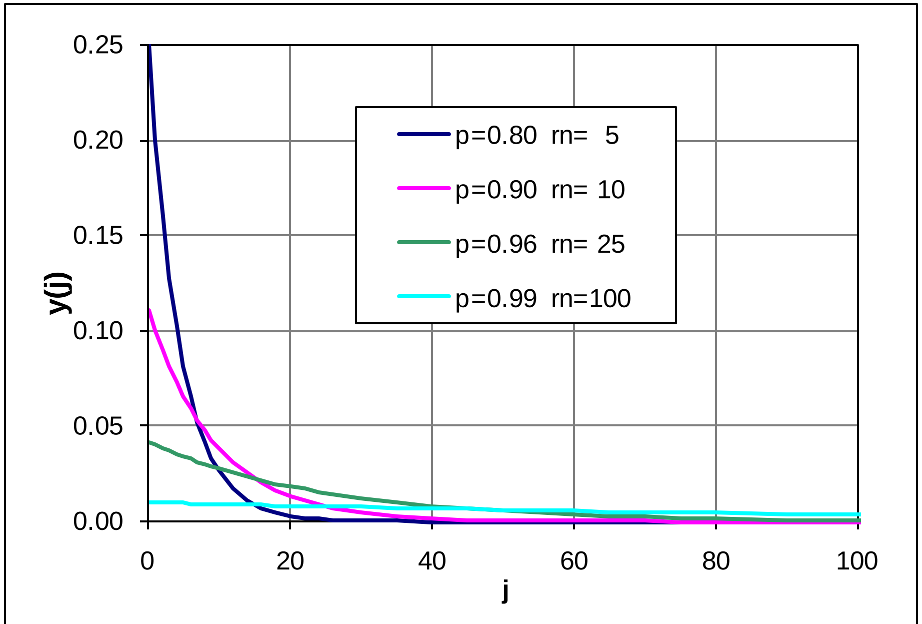
$$[P_j] = M_o(1-p)^2p^{j-1}$$

$$y_j = \frac{[P_j]}{\sum_{i=1}^{\infty}[P_i]} = \frac{[P_j]}{M_o(1-p)} = (1-p)p^{j-1}$$

$$w_j = \frac{j[P_j]}{\sum_{i=1}^{\infty} i[P_i]} = j(1-p)^2p^{j-1}$$

MWD - distribuição tipo Flory

Distribuição tipo Flory



$$[P_j] = M_o(1-p)^2 p^{j-1}$$

$$y_j = \frac{[P_j]}{\sum_{i=1}^{\infty}[P_i]} = (1-p)p^{j-1}$$

$$w_j = \frac{j[P_j]}{\sum_{i=1}^{\infty} i[P_i]} = j(1-p)^2 p^{j-1}$$

$$\bar{r}_n = \sum_{i=1}^{\infty} i y_i = \frac{1}{1-p}$$

$$\bar{r}_w = \sum_{i=1}^{\infty} i w_i = \frac{1+p}{1-p}$$

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i w_i}{\sum_{i=1}^{\infty} i y_i} = 1 + p$$