

PQI-3401 – Engenharia de Reações Químicas II

São Paulo, SP, março/2020

POLIADIÇÃO SEM TERMINAÇÃO

(Polimerização aniônica “viva”)

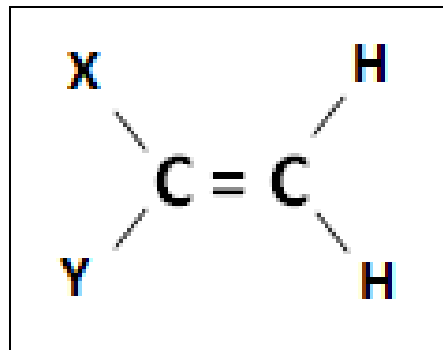
Reinaldo Giudici



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Poliadição (“chain-growth”)

- **Características:**
 - Monômero vinílico
 - Espécie reativa



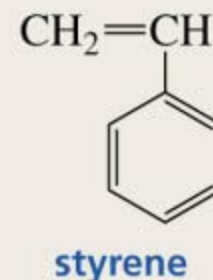
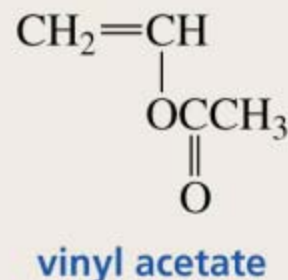
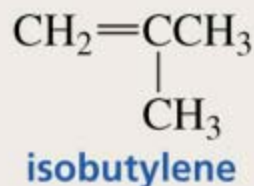
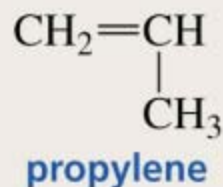
2 H no mesmo C
da dupla ligação

- Radical livre ----- Polimerização radicalar
(mecanismo de radicais livres)
- Cátion ----- Polimerização catiônica
- Ânion ----- Polimerização aniônica
- Catalisador ----- Polimerização por coordenação
(Ziegler-Natta)
- Radicalar “viva” ----- Polimerização radicalar reversivelmente
desativada

Polimerização catiônica

- monômeros tem substituintes “doadores” de elétrons
- aumenta a densidade eletrônica da dupla ligação
- Favorece ataque por espécie eletrofílica (cátion)

Table 28.4 Examples of Alkenes That Undergo Cationic Polymerization



Polimerização catiônica

- Espécie ativa é eletrofílica

- Ácido protônico (H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 ,...)

ou

- Ácido de Lewis + traços de doador de H^+

BF_3

H_2O

AlCl_3

álcool

TiCl_4

...

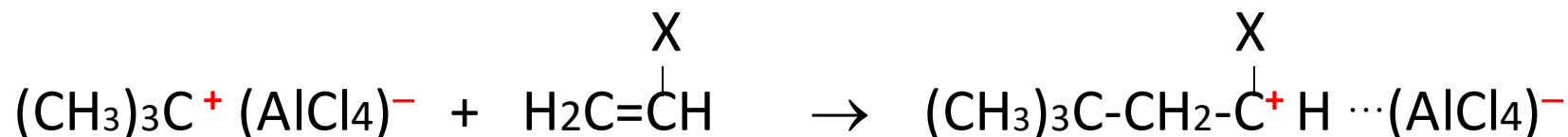
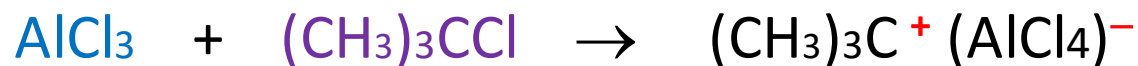
SnCl_4

ou

...

doador de cátion

haleto de alquila



Polimerização catiônica

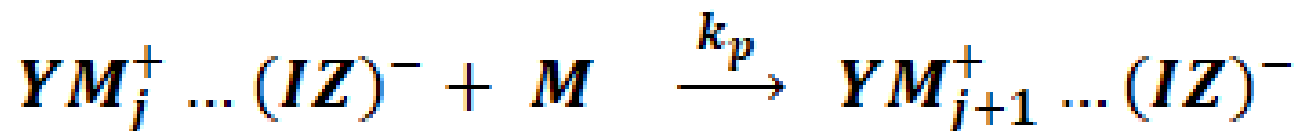
Formação da espécie ativa
(equilíbrio)



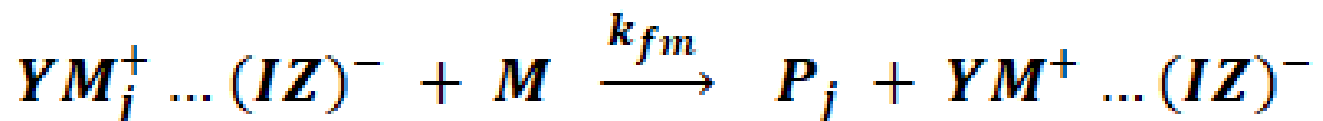
Iniciação



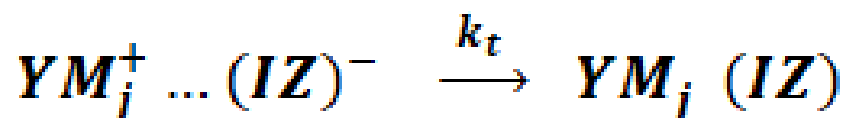
Propagação



Transferência de
cadeia
a monômero



Terminação espontânea (rara,
só ocorre se o contra-íon for
muito nucleofílico)



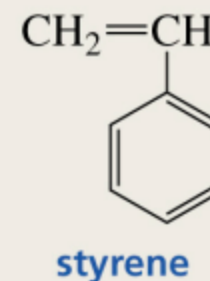
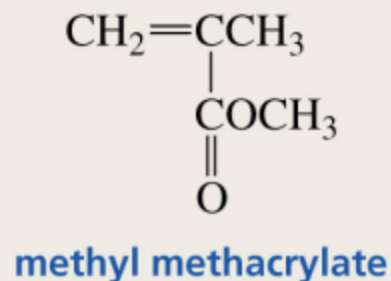
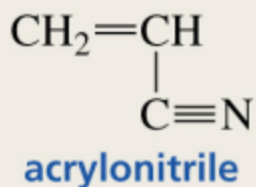
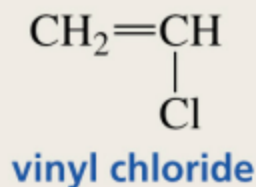
POLIADIÇÃO SEM TERMINAÇÃO

(Polimerização aniônica “viva”)

Polimerização aniônica

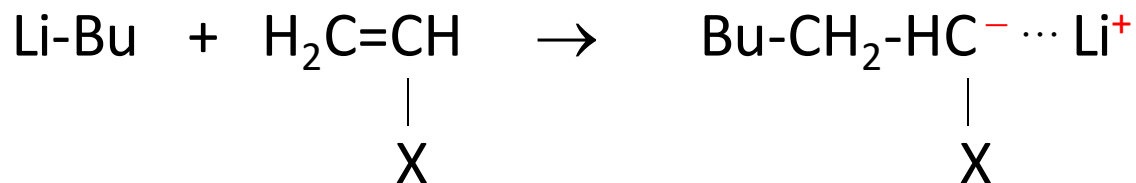
- monômeros tem substituintes “receptores” de elétrons
- diminui a densidade eletrônica da dupla ligação
- favorece ataque por espécie nucleofílica (ânion)

Table 28.5 Examples of Alkenes That Undergo Anionic Polymerization



Polimerização aniônica

- Espécie ativa é nucleofílica (ânion)
- Centros ativos mais estáveis (em meio polar) que na polim. catiônica
- Não ocorre nem terminação nem transf. cadeia $\rightarrow\rightarrow$
 $\rightarrow\rightarrow$ polimerização “viva”
- Formação da espécie ativa é, em geral, muito rápida (~ instantânea)
- Espécies ativas: hidróxidos, alcoóxidos, alquil-lítio, etc.
- Exemplo: butil-lítio (Li-Bu)



Polimerização aniônica

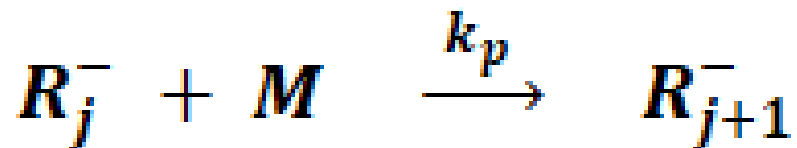
Formação da espécie ativa (equilíbrio, **instantâneo**)



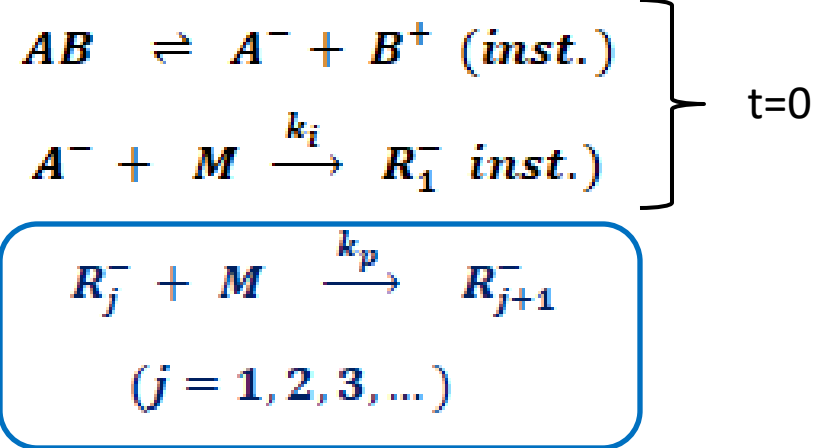
Iniciação (muito rápida, **instantânea**)



Propagação



Se as reações de iniciação são instantâneas, então no tempo zero as molécula AB já se dissociaram em A^- e B^+ e os ânions A^- já terão reagido com o monômero, formando R_1 .



Balanços para um reator de batelada de volume constante

$$\frac{d[R_1]}{dt} = -k_p [R_1][M]$$

$$[R_1]|_{t=0} = [AB]_o = [I]_o$$

$$\frac{d[R_2]}{dt} = +k_p [R_1][M] - k_p [R_2][M]$$

$$[R_2]|_{t=0} = 0$$

$$\frac{d[R_3]}{dt} = +k_p [R_2][M] - k_p [R_3][M]$$

$$[R_3]|_{t=0} = 0$$

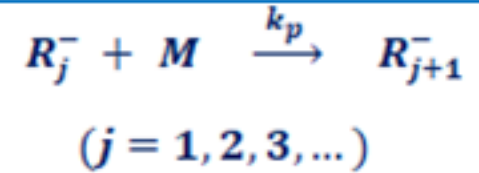
⋮

$$\frac{d[R_j]}{dt} = +k_p [R_{j-1}][M] - k_p [R_j][M]$$

$$d\theta = k_p [M] dt$$

Balanços para um reator de batelada de volume constante

$$d\theta = k_p[M]dt$$



$$\frac{d[R_1]}{d\theta} = -[R_1] \quad [R_1]|_{\theta=0} = [I]_o \longrightarrow [R_1] = [I]_o \exp(-\theta)$$

$$\frac{d[R_2]}{d\theta} = +[R_1] - [R_2] \quad [R_2]|_{t=0} = 0 \longrightarrow [R_2] = [I]_o \theta \exp(-\theta)$$

$$\frac{d[R_3]}{d\theta} = +[R_2] - [R_3] \quad [R_3]|_{t=0} = 0 \longrightarrow [R_3] = [I]_o \frac{\theta^2}{2} \exp(-\theta)$$

$$\frac{d[R_4]}{d\theta} = +[R_3] - [R_4] \quad [R_4]|_{t=0} = 0 \longrightarrow [R_4] = [I]_o \frac{\theta^3}{6} \exp(-\theta)$$

$$\frac{d[R_j]}{d\theta} = +[R_{j-1}] - [R_j] \quad [R_j]|_{t=0} = 0 \longrightarrow [R_j] = [I]_o \frac{\theta^{j-1}}{(j-1)!} \exp(-\theta)$$

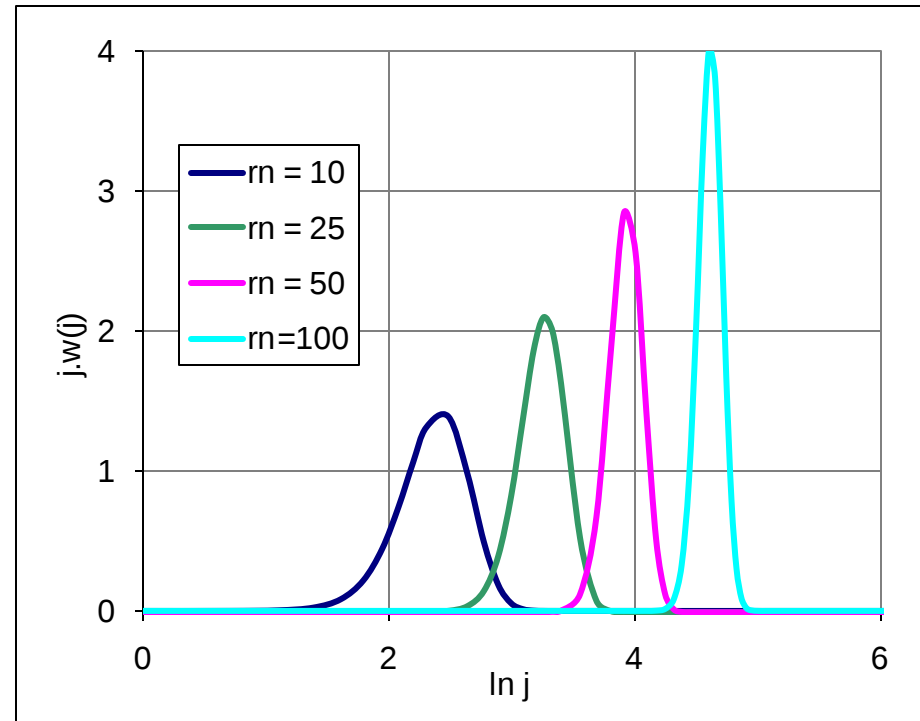
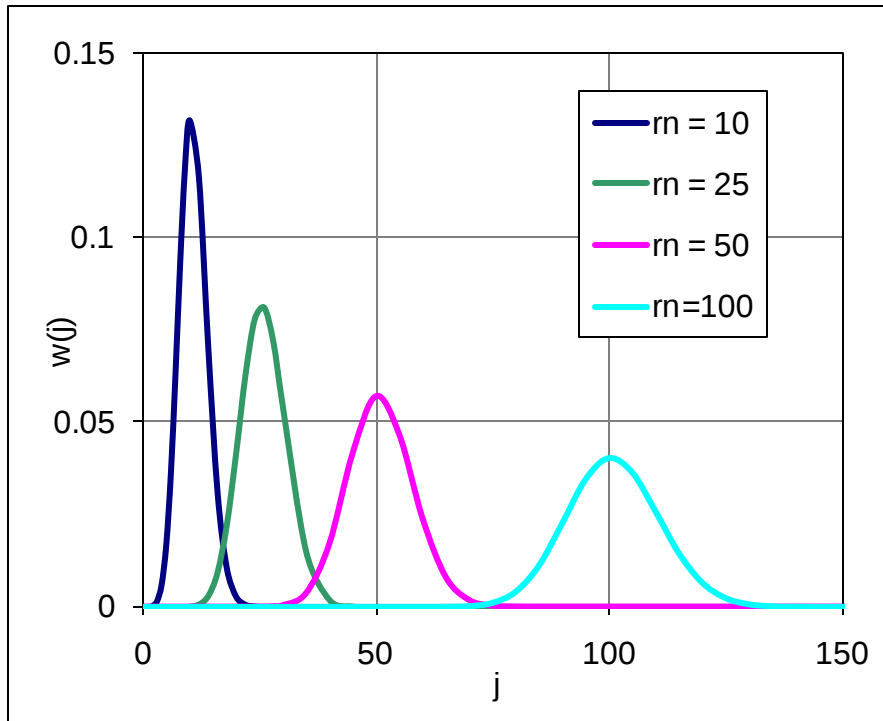
Polimerização aniônica viva

MWD tipo Poisson

$$[R_j] = [I]_o \frac{\theta^{j-1}}{(j-1)!} \exp(-\theta)$$

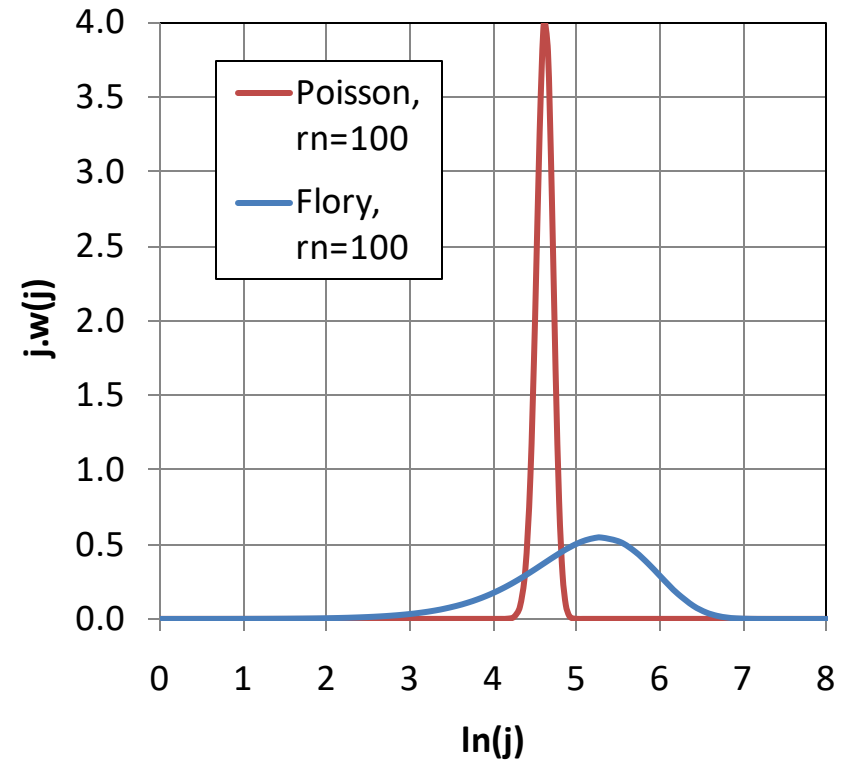
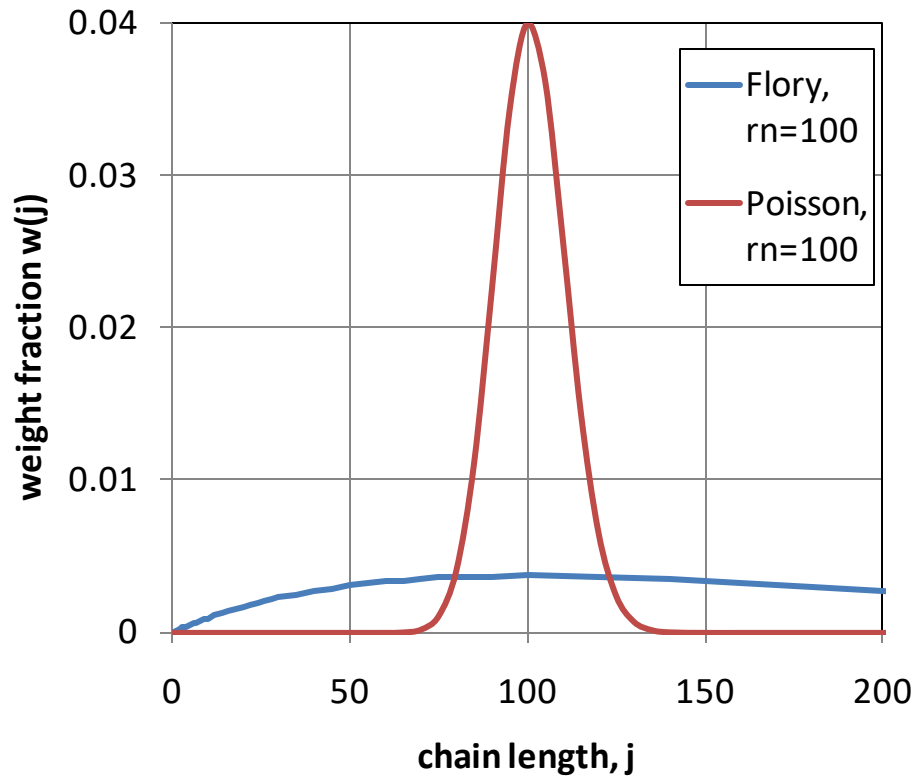
$$y_j = \frac{[R_j]}{\sum_{j=1}^{\infty} [R_j]} = \frac{[R_j]}{[I]_o} = \frac{\theta^{j-1}}{(j-1)!} \exp(-\theta)$$

$$w_j = \frac{j[R_j]}{\sum_{j=1}^{\infty} j[R_j]} = \frac{j[R_j]}{[I]_o(1+\theta)} = \frac{j}{(1+\theta)} \frac{\theta^{j-1}}{(j-1)!} \exp(-\theta)$$



Comparação

Poisson ($D \cong 1$) X Flory ($D \cong 2$)



Balanço de monômero (reator de batelada de V constante)

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M] \underbrace{\sum_{j=1}^{\infty} [R_j]}_{[I]_o} = -k_p[M][I]_o \quad [M]|_{t=0} = [M]_o$$

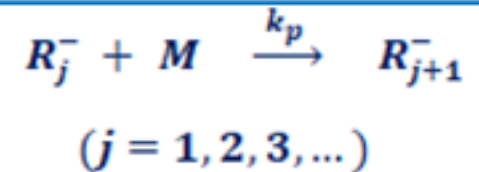
$$[M] = [M]_o \exp(-k_p[I]_o t)$$

$$d\theta = k_p[M] dt$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_p[M] \quad [\theta]|_{t=0} = 0$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_p[M]_o \exp(-k_p[I]_o t) \quad [\theta]|_{t=0} = 0$$

$$\theta = \frac{[M]_o}{[I]_o} (1 - \exp(-k_p[I]_o t))$$



MWD Poisson

$$[R_j] = [I]_o \frac{\theta^{j-1}}{(j-1)!} \exp(-\theta)$$

$$y_j = \frac{\theta^{j-1}}{(j-1)!} \exp(-\theta)$$

$$w_j = \frac{j}{(1+\theta)} \frac{\theta^{j-1}}{(j-1)!} \exp(-\theta)$$

Momentos da
MWD Poisson

$$\lambda_0 = \sum_{j=1}^{\infty} [R_j] = [I]_o$$

$$\lambda_1 = \sum_{j=1}^{\infty} j [R_j] = [I]_o (1 + \theta)$$

$$\lambda_2 = \sum_{j=1}^{\infty} j^2 [R_j] = [I]_o (1 + 3\theta + \theta^2)$$

Tamanho de cadeia médio numérico

$$\bar{r}_n = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j [R_j]}{\sum_{j=1}^{\infty} [R_j]} = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} = 1 + \theta$$

Tamanho de cadeia médio mássico

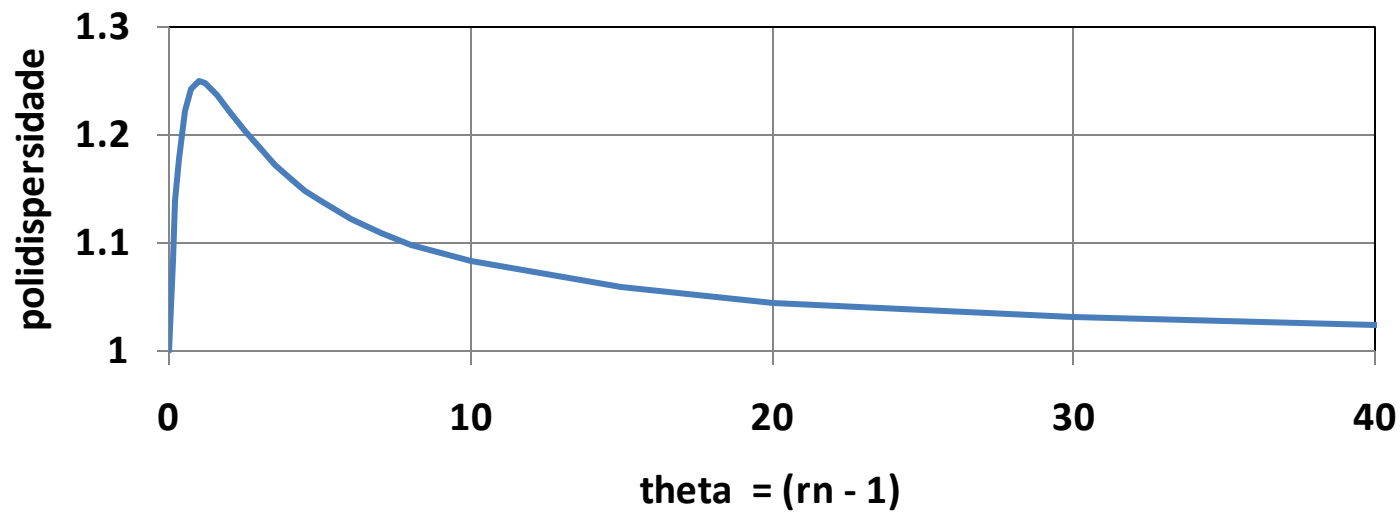
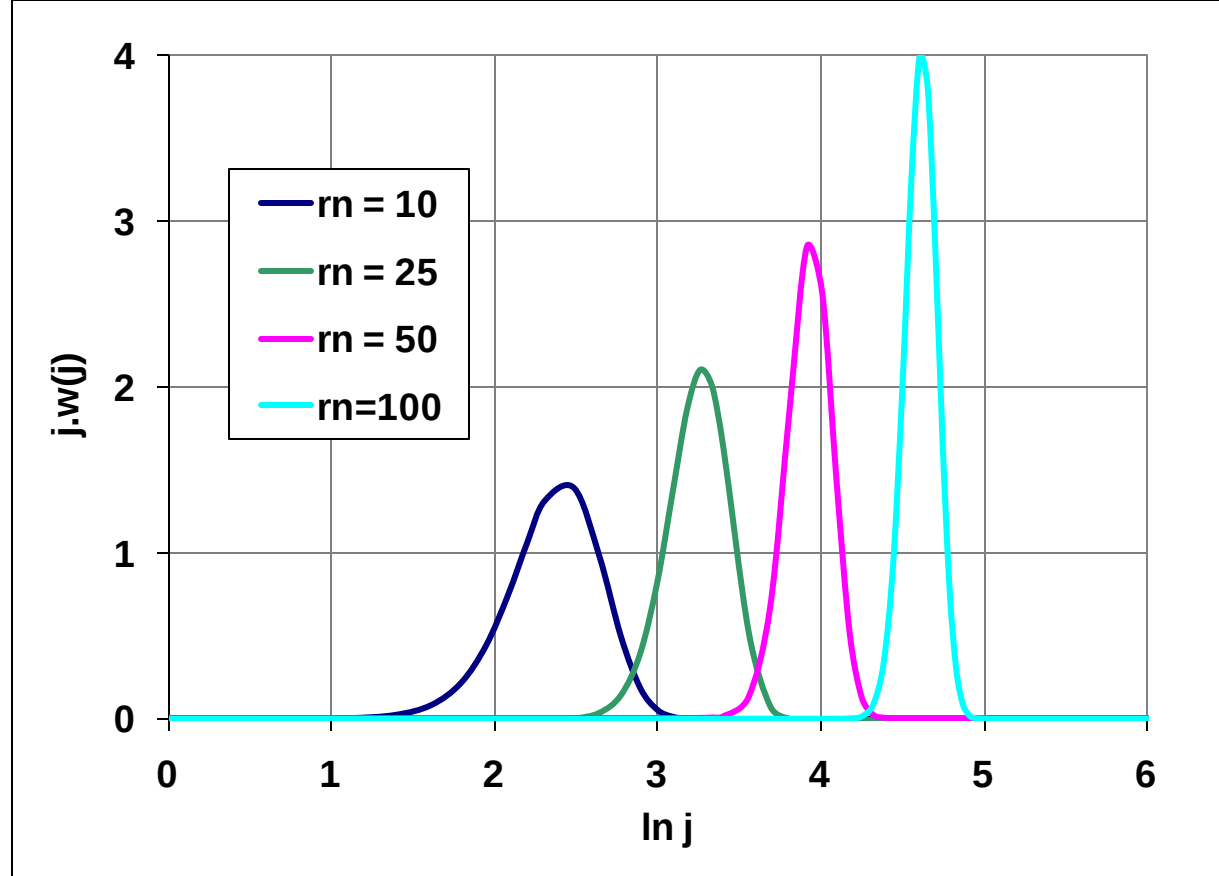
$$\bar{r}_w = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j^2 [R_j]}{\sum_{j=1}^{\infty} j [R_j]} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{1 + 3\theta + \theta^2}{1 + \theta}$$

Polidispersidade

$$D = \frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} = \frac{\lambda_2 \lambda_0}{(\lambda_1)^2} = \frac{1 + 3\theta + \theta^2}{(1 + \theta)^2}$$

MWD

Poisson



Perguntas / Exercícios

- (1) Esboce em gráfico, comparando os 3 mecanismos de polimerização estudados (policondensação, poliadição com terminação, poliadição sem terminação):
 - (a) concentração de polímero (todos os tamanhos) em função da conversão
 - (b) massa molar média do polímero em função da conversão

- (2) Alguém afirmou que a MWD do polímero produzido por polimerização aniônica viva em um reator CSTR (regime permanente) não é tipo Poisson, e sim tipo Flory. Verifique se isso é verdade ou não. Considere as mesma hipótese de iniciação instantânea também adotada nas notas de aula.