

# SÍNTESE DE POLÍMEROS

## 1 – INTRODUÇÃO

Polimerização é a reação ou o conjunto de reações nos quais moléculas simples reagem entre si formando uma macromolécula de alta massa molar. Durante esse processo, algumas variáveis são mais ou menos importantes, dependendo de sua influência na qualidade do polímero formado. Assim, temperatura de reação, pressão, tempo, presença e tipo de iniciador e agitação são considerados variáveis primárias, e a presença, o tipo de inibidor, de retardador, catalisador, controlador de massa molar, da quantidade de reagentes e demais agentes específicos, são considerados variáveis secundárias.

Durante a reação para obter compostos de baixa massa molar, mudanças nas variáveis primárias não afetam o tipo de produto final, apenas alteram o rendimento da reação. Em contraste, mudanças nestas mesmas variáveis primárias durante a polimerização não só afetam o rendimento da reação como também podem produzir alterações de massa molar média, distribuição de massa molar e estrutura química.

## 2 – CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

Os processos de polimerização podem ser classificados de acordo com:

**a) Número de monômeros:** durante a polimerização, um ou mais monômeros podem ser polimerizados ao mesmo tempo, produzindo a homopolimerização (quando apenas um monômero é envolvido), copolimerização (dois) e terpolimerização (três diferentes).

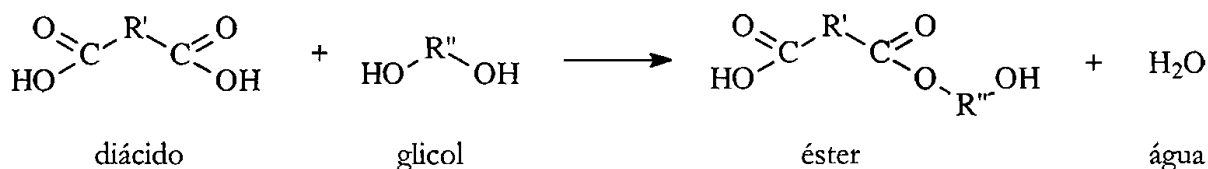
**b) Tipo de reação química:** dependendo do tipo de reação química usada para a produção da nova ligação, podemos ter: adição etênica (para a produção do polietileno), esterificação (poliéster), amidação (poliamida), acetilação (acetato de celulose) e outras.

**c) Cinética de polimerização:** conforme o tipo de cinética envolvida durante as reações de polimerização, podemos ter: polimerização em etapas (ou policondensação), polimerização em cadeia (ou poliadição) e polimerização com abertura de anel.

**d) Tipo de arranjo físico:** dependendo dos materiais utilizados durante a polimerização, além do monômero, o processo pode ser homogêneo (em massa e em solução) ou heterogêneo (suspensão e emulsão).

### 3 – POLIMERIZAÇÃO EM ETAPAS

A polimerização em etapas consiste na condensação sucessiva de grupos funcionais reativos existentes nos materiais iniciais, aumentando o tamanho das moléculas até estas atingirem o tamanho de uma cadeia polimérica. A reação de um diácido com um glicol (diálcool) gera como produto um éster e subproduto a água.



Esta reação de esterificação, acontecendo sucessivamente milhares de vezes, leva à formação de um poliéster.

#### a) Características da polimerização em etapas

i) Em uma polimerização em etapas, há a condensação sucessiva de grupos funcionais que eliminam as moléculas de baixa massa molar, como subprodutos ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ , etc.).

ii) Os materiais iniciais vão reagindo entre si simultaneamente com o passar do tempo, sendo que já no início da polimerização, isto é, para graus de polimerização até dez, menos de 1% dos materiais iniciais ainda não reagiram. Isso acontece devido à mobilidade dos materiais iniciais, muito menor que os grupos recém-formados e que, portanto, podem apresentar-se mais prontamente aos possíveis sítios de reação.

iii) A massa molar aumenta com o tempo de reação, pois pequenos grupos reagem com outros grupos formando moléculas maiores que a seu tempo também reagirão para formar grandes estruturas, gerando a cadeia polimérica.

iv) Como os grupos funcionais são reativos entre si, não há a necessidade da adição de iniciadores para começar a reação.

#### b) Fatores que afetam a polimerização em etapas

##### i) Temperatura/tempo de reação

Como visto anteriormente, o aumento do tempo de reação permite obter polímeros com massas molares maiores. O aumento da temperatura inicialmente irá produzir uma taxa de reação maior devido ao fornecimento de mais energia ao sistema e, portanto, para que um número maior de reações vença a barreira imposta pela energia de ativação da reação. Por outro lado, a longo prazo, o grau de polimerização tenderá a ser menor, pois o processo é exotérmico, deslocando o equilíbrio no sentido dos reagentes.

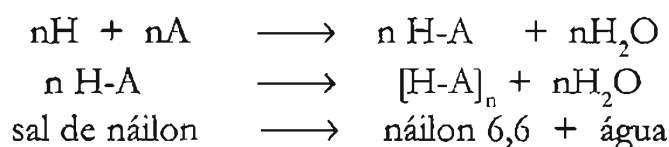
### ii) Catalisador

A presença de um catalisador normalmente reduz as barreiras de energia de ativação, facilitando a reação e, portanto, obtendo-se uma molécula de maior massa molar do que a formada de uma reação não catalisada, nas mesmas condições.

### iii) Adição não equimolar dos materiais iniciais

Trabalhando-se em uma relação equimolar, isto é, com o mesmo número de moléculas de cada grupo funcional, a possibilidade de uma ponta de cadeia com um grupo funcional encontrar outra ponta de cadeia com o outro grupo funcional pode ser aproximada para 50%. Quando a relação não é equimolar, ou seja, há excesso de um dos componentes, esta chance diminui, pois haverá uma concentração maior de pontas de cadeia com um dado grupo do que com outro. Isso dificulta a polimerização, reduzindo sua velocidade de reação, diminuindo o grau de polimerização e, portanto gerando polímeros com baixa massa molar.

Durante a polimerização industrial do náilon 6,6, não há o perigo da não equimolaridade, pois inicialmente há a reação, em meio aquoso do hexametileno diamina (H) com o ácido adípico (A) com a formação do hexametileno adipamida, ou **sal de náilon** (H-A). O sal de náilon, que tem um grupo funcional amina e um grupo funcional ácido carboxílico por molécula, é insolúvel em água, precipitando da solução. Ele então é removido, seco e levado ao reator de polimerização para a formação do náilon 6,6. A reação de polimerização acontece a altas temperaturas ( $\sim 240^\circ\text{C}$ ) e baixas pressões, para remover a água formada durante a amidação.



### iv) Funcionalidade do terceiro material inicial

Para que haja polimerização, é necessário que a funcionalidade dos materiais iniciais seja pelo menos dois ( $f \geq 2$ ). A adição de um terceiro material inicial, reativo com um dos outros dois, com funcionalidade um ( $f = 1$ ), durante a polimerização, reduz o massa molar final, pois após sua reação não há a possibilidade de continuidade de reação e crescimento naquela ponta da cadeia. Se a adição for suficientemente grande, poderá ocorrer o término da polimerização, pois todas as pontas que reagiram com este terceiro material estarão inativas. Por outro lado, a adição de um terceiro material inicial com funcionalidade três ( $f = 3$ ) propiciará o surgimento de ligações cruzadas com a formação de um termorrígido. Como exemplo de aplicação prática desta última técnica tem-se a polimerização do poliéster insaturado. A formulação básica usa como componentes iniciais três moles de glicol e dois moles de um diácido (ortoftálico, isoftálico, etc.). Como terceiro material inicial usa-se um mol de anidrido maleico. O anidrido maleico tem funcionalidade quatro, sendo que duas delas (advindas do grupo anidrido)

são usadas durante a reação de policondensação e as outras duas (devido à dupla ligação) será usada *a posteriori*, durante a cura da resina e formação das ligações cruzadas com o monômero de estireno. Consultar a Tabela A4 para obter as fórmulas químicas destes materiais iniciais de formação do poliéster insaturado.

#### **v) Maneiras de se terminar uma polimerização em etapas**

Adição não estequiométrica (não equimolar) dos reagentes. Quanto maior a diferença da concentração molar entre os dois materiais iniciais, maior será a probabilidade de se encontrar o mesmo grupo funcional (relativo ao componente em maior concentração) nas pontas das cadeias em crescimento, dificultando a reação de polimerização e, como consequência, redução na massa molar final.

Adição de um reagente monofuncional durante ou próximo ao final da reação. A ponta da cadeia em que ele reagir não será mais reativa. Se for adicionada quantidade suficiente para que todas as pontas reajam com este componente, não haverá mais funcionalidade para permitir o crescimento da cadeia.

Redução da temperatura com a consequente redução na velocidade de reação, para valores tão baixos que podem ser considerados na prática como zero, isto é, interrupção da reação de polimerização. Com um posterior crescimento da temperatura, a reação voltaria a acontecer aumentando a massa molar.