

Autor: **Ramón Guitián**
Título: **Evolução dos conceitos de polímero e de polimerização**
Periódicos: *Plástico Moderno*, São Paulo, n° 246, agosto, p. 38-42 (1994), e
n° 247, setembro, p. 28-32 (1994) *Química e Derivados*, São Paulo, n° 321, outubro, p. 32-40 (1994)
Tel. e Fax: Endereço: (011) 571-4000 Rua Rino Levi, 140. Vila Mariana. São Paulo, SP. 04114-030. Brasil

RAMÓN GUITIÁN

EVOLUÇÃO DOS CONCEITOS DE POLÍMERO E DE POLIMERIZAÇÃO

1. POLÍMEROS DE BERZELIUS.

Antes de 1823, quando os químicos analisavam um composto químico novo, inorgânico ou orgânico, encontravam sempre uma composição centesimal diferente de todas as correspondentes aos compostos até então conhecidos.

Sendo diferente a composição centesimal, teria que haver alguma diferença entre os tipos de átomos que o formavam, as suas proporções em peso, ou ambas coisas.

Isto, que sempre tinha ocorrido, conduziu os químicos a uma conclusão, aparentemente, óbvia: “A um composto químico diferente corresponde uma composição centesimal diferente, e vice-versa”. Ou, em outras palavras: “Um composto químico está suficientemente definido conhecendo sua composição centesimal”.

Mas em 1823, Liebig determinou a composição do fulminato de prata, encontrando para ele a fórmula CNOAg. Esta fórmula era, exatamente, a que pouco antes Wöhler tinha achado para o cianato de prata, por ele preparado.

Pensaram, inicialmente, na possibilidade de um erro analítico, mas a repetição das análises confirmou a coincidência.

Estava-se, pela primeira vez, ante o inesperado caso de dois compostos químicos diferentes, com propriedades físicas e químicas diferentes, terem a mesma composição centesimal e, portanto, a mesma fórmula mínima, e, também, a mesma fórmula molecular (1).

(1) É útil lembrar os significados das expressões seguintes, usando o ácido fumárico como exemplo.

Fórmula centesimal	= Composição centesimal	C 41,39%, H 3,47%, O 55,14%
Fórmula mínima	= Fórmula empírica	$C_1H_1O_1$
Fórmula molecular	= Fórmula bruta	$C_4H_4O_4$
Fórmula estrutural		HOOC-CH=CH-COOH

Em 1825, Faraday estudou o etileno e o butileno, encontrando para ambos igual composição centesimal e igual fórmula mínima, C_1H_2 , mas diferentes fórmulas moleculares, respectivamente, C_2H_4 e C_4H_8 .

Novamente, encontravam-se dois compostos químicos diferentes com igual fórmula mínima, mas, esta vez, com diferentes fórmulas moleculares, uma dupla da outra.

Em 1828, Wöhler preparou uréia a partir de cianato de amônio e determinou para ambos compostos idênticas fórmulas mínima e molecular, CH_4N_2O . Era mais um novo caso.

A obtenção da uréia de Wöhler constituiu um marco importante, porém exorbitado, no desenvolvimento da química orgânica. Era a primeira vez que um composto produzido pelos seres vivos era preparado *fora* de um ser vivo, embora não sem o concurso de um ser vivo, como, freqüentemente, dizem os livros. Wöhler, que o preparou, era, evidentemente, um ser vivo.

Em 1769, Scheele isolou, pela primeira vez, o ácido tartárico. Em 1828, Gay-Lussac estudou e deu o nome de ácido racêmico a um ácido separado por Kestner, em 1821, como produto secundário da fabricação industrial do ácido tartárico. Gay-Lussac determinou a fórmula molecular do ácido racêmico, $C_4H_6O_6$, que resultou ser, exatamente, igual à do ácido tartárico. O ácido racêmico foi denominado ácido paratartárico por Berzelius em 1832.

A partir daí, não parou de aumentar a lista de compostos químicos com igual composição centesimal, ou seja, com igual fórmula mínima, podendo ter iguais ou diferentes fórmulas moleculares.

Berzelius, o mais eminente químico da época, estudou estes fatos novos, repetiu muitas das análises, organizou as novas relações entre compostos químicos, criando os termos isômero, metâmero e polímero, com os correspondentes significados, e completou estes trabalhos em 1833.

Isômeros, segundo Berzelius, (do grego *isos* = igual e *meros* = parte) são dois ou mais compostos químicos diferentes, com propriedades físicas e ou químicas diferentes, que possuem a mesma composição centesimal e, por conseguinte, a mesma fórmula mínima.

Os **isômeros** podem ser **metâmeros** ou **polímeros**.

Metâmeros (do grego *meta* = além, mudança) são dois ou mais isômeros, que, além da mesma fórmula mínima, possuem a mesma fórmula molecular e, portanto, o mesmo peso molecular. Exemplos:

Cianato de prata e fulminato de prata	$CNOAg$
Cianato de amônio e uréia	CH_4N_2O
Ácido tartárico e ácido paratartárico	$C_4H_6O_6$

Tendo os metâmeros a mesma fórmula molecular, ou seja, estando formadas suas moléculas por igual tipo e número de átomos, pensou-se logo que, se são compostos diferentes, os átomos deveriam estar ligados uns a outros de maneiras diferentes, dentro das moléculas. As moléculas não seriam simples

conjuntos de átomos, mas a forma de ordenar-se estes átomos teria importância fundamental. Isto deu início ao estudo da estrutura química das moléculas.

Polímeros (do grego *polys* = muitos). Segundo Berzelius (1833), um composto químico B é polímero de outro composto A, quando B tem a mesma fórmula mínima que A (são isômeros) e tem a fórmula molecular múltipla da de A. O peso molecular de B é também múltiplo do de A, e na mesma proporção. Exemplos:

Butileno Benzeno Glicose C_4H_8 C_6H_6 $C_6H_{12}O_6$ e e e etileno acetileno formaldeído
 C_2H_4 C_2H_2 CH_2O

Nesta definição de polímero, Berzelius não incluiu a idéia de que o polímero B devesse ser obtido a partir do composto A, de peso molecular menor.

E este foi o primeiro conceito de polímero, que será, freqüentemente, citado pelos idealizadores dos novos conceitos de polímero, como: Staudinger, Carothers e Flory.

Nenhum destes três neologismos criados por Berzelius (isômero, metâmero e polímero) conservou o significado original.

Hoje, **isômeros** são compostos diferentes de igual fórmula molecular. São os metâmeros de Berzelius.

Metâmeros são hoje um determinado tipo de isômeros estruturais. São os isômeros de compensação. Exemplo: acetato de vinila e acrilato de metila.

E o vocábulo **polímero** mudou de significado três vezes, desde aquele tempo, conforme se verá a continuação.

2. HOMOPOLÍMEROS DE ADIÇÃO.

O estudo de compostos de peso molecular elevado, naturais (celulose, amido, proteínas, borracha) e, principalmente, artificiais (poliestireno, polioximetileno, polioxietileno), levou a estabelecer um novo conceito de polímero, por volta de 1925 e graças, principalmente, às investigações e aos esforços de Staudinger, fundador da química científica das grandes moléculas. É o seguinte:

Polímero é um composto químico de peso molecular elevado, formado por muitas moléculas pequenas iguais, chamadas **monômeros** (do grego *monos* = um), unidas umas a outras por ligações covalentes, resultantes de muitas reações de adição consecutivas.

Como nas reações de adição, os reagentes se somam e não há perda de matéria, todos os átomos das moléculas do monômero estão na molécula do polímero. Portanto, monômero e polímero têm a mesma composição centesimal e igual fórmula mínima, e o peso molecular do polímero é múltiplo inteiro do peso molecular do monômero.

Este é um polímero no sentido mais puro, restrito, exato e concordante com a etimologia.

Este novo conceito de polímero mantém a igualdade de composição centesimal entre monômero e polímero, de acordo com a definição de Berzelius, mas, ao contrário desta, exige que o polímero seja obtido a partir do monômero.

Por outra parte, no conceito de polímero de Berzelius, os dois compostos A e B são de pequeno peso molecular. Mas, pelo novo conceito de polímero, o polímero B é um composto de peso molecular elevado, entidade química inconcebível na época de Berzelius.

Segundo o número de moléculas de monômero que se unem entre si, originam-se diferentes tipos de compostos:

Monômero	M	M_1	do grego <i>monos</i>	= 1
Dímero	M-M	M_2	do grego <i>di</i>	= 2
Trímero	M-M-M	M_3	do grego <i>tri</i>	= 3
Tetrâmero	M-M-M-M	M_4	do grego <i>tetra</i>	= 4
Pentâmero	M-M-M-M-M	M_5	do grego <i>penta</i>	= 5
Oligômero	M-M-M-M-M-...	M_m	(m = poucos) do grego <i>oligos</i>	= poucos
Polímero	M-M-M-M-M-... ..	M_n	(n = muitos) do grego <i>polys</i>	= muitos

Os monômeros, para poder dar reações de adição, devem ter ligações duplas, ligações triplas ou determinados ciclos.

Exemplo 1.

Monômero: Etileno. Polímero: Polietileno = PE.

Este é um dos casos mais simples. Uma ligação da ligação dupla do etileno quebra, e cada molécula de etileno se une a outras duas, constituindo um elo na cadeia do polímero.

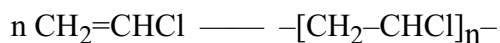


Composição centesimal de monômero e polímero: C 85,63%, H 14,37%.

Fórmula mínima de monômero e polímero: C_1H_2 .

Exemplo 2.

Monômero: Cloreto de vinila. Polímero: Poli(cloreto de vinila) = PVC.



Composição centesimal de monômero e polímero: C 38,43%, H 4,84%, Cl 56,73%.

Fórmula mínima de monômero e polímero: $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_1$.

Exemplo 3.

Monômero: Isopreno. Polímero: Poliisopreno = Elastômero IR = IR (Isoprene Rubber).



Composição centesimal de monômero e polímero: C 88,17%, H 11,83%.

Fórmula mínima de monômero e polímero: C_5H_8 .

Exemplo 4.

Monômero: Acetileno. Polímero: Poliacetileno.

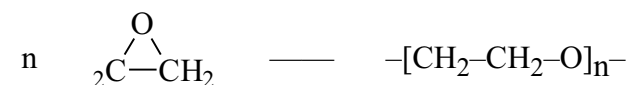


Composição centesimal de monômero e polímero: C 92,26%, H 7,74%.

Fórmula mínima de monômero e polímero: C₁H₁.

Exemplo 5.

Monômero: Óxido de etileno. Polímero: Polioxietileno.



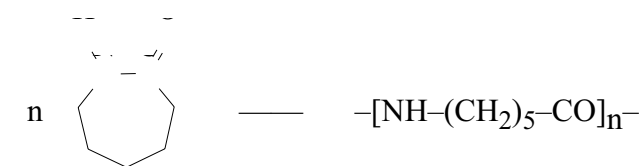
Composição centesimal de monômero e polímero: C 54,53%, H 9,15%, O 36,32%.

Formula mínima de monômero e polímero: C₂H₄O₁.

Exemplo 6.

Monômero: 6-Caprolactama = -Caprolactama.

Polímero: Poli(6-caprolactama) = Poli(-caprolactama) = Nylon-6 = Poliamida-6.



Composição centesimal de monômero e polímero: C 63,68%, H 9,80%, N 12,38%, O 14,14%.

Fórmula mínima de monômero e polímero: C₆H₁₁N₁O₁.

Como em todos estes casos (Exemplos 1-6), as moléculas de monômero se unem entre si para formar o polímero por reações de adição, este tipo de polimerização se denomina **polimerização por adição** ou **poliadição**. Alguns autores a chamam, simplesmente, **polimerização**.

Estes polímeros, como cada um está formado por um único tipo de monômero, recebem o nome de **homopolímeros** (do grego *homos* = igual, semelhante) ou, então, **homopolímeros de adição**.

3. COPOLÍMEROS DE ADIÇÃO.

O conceito de polímero foi modificado outra vez, ampliando-o para incluir os casos de polimerizações por adição, nas quais, em lugar de um só monômero, reagem juntos dois ou mais monômeros diferentes.

Segundo este novo ponto de vista, **polímero** é um composto químico de peso molecular elevado,

formado por muitas moléculas pequenas, iguais (**monômeros**) ou diferentes (**comonômeros**; do latim *cum* = união, companhia), unidas umas a outras por ligações covalentes, resultantes de muitas reações de adição consecutivas.

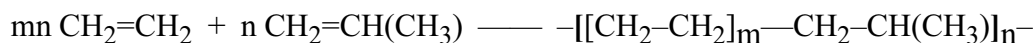
Um polímero formado por dois ou mais monômeros diferentes se denomina **copolímero**.

Um copolímero formado por três monômeros diferentes se denomina **terpolímero** (do latim *ter* = três vezes).

Exemplo 7.

Monômeros: Etileno e propileno.

Polímero: Poli(etileno-propileno).

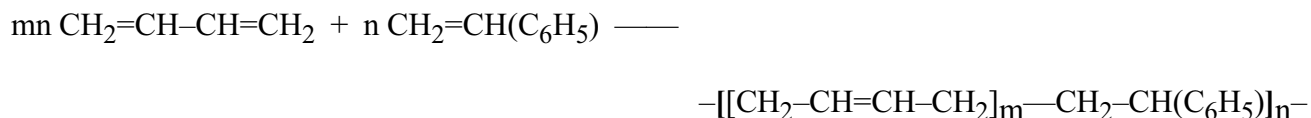


Neste caso, muito particular, como os dois monômeros são olefinas (alquenos) e todas as olefinas têm a mesma composição centesimal (C 85,63%, H 14,37%) e a mesma fórmula mínima (C₁H₂), a composição centesimal e a fórmula mínima do copolímero são as mesmas dos comonômeros, independentemente, das proporções dos comonômeros no copolímero.

Exemplo 8.

Monômeros: Butadieno e estireno.

Polímero: Poli(butadieno-estireno) = Elastômero SBR = SBR (Styrene-Butadiene Rubber).



Composições centesimais: Butadieno: C 88,82%, H 11,18%. Estireno: C 92,26%, H 7,74%.

Neste caso, como as composições centesimais dos comonômeros são diferentes, a do copolímero será diferente e intermediária em relação às dos comonômeros:

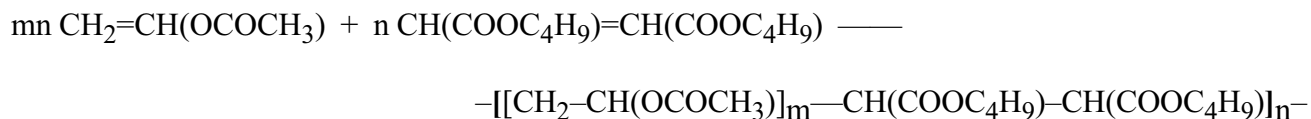
	Butadieno	Copolímero	Estireno
%C	88,82	<	92,26
%H	11,18	>	7,74

As percentagens de carbono e de hidrogênio do copolímero são funções das proporções dos comonômeros no copolímero.

Exemplo 9.

Monômeros: Acetato de vinila e dimaleato de butila.

Polímero: Poli(acetato de vinila-dimaleato de butila).



Composições centesimais:

	Acet. de vinila	Copolímero	Dimal. de butila
%C	55,80	<	63,14
%H	7,03	<	8,83
%O	37,17	>	28,03

Nos homopolímeros de adição, são iguais as composições centesimais de monômero e polímero, em concordância com a definição de Berzelius. Porém, nos copolímeros de adição, poderão ser iguais (Exemplo 7) mas o normal é que sejam diferentes (Exemplos 8-9).

Ainda, a idéia de um polímero formado por vários tipos de monômeros diferentes é estranha ao conceito de polímero de Berzelius.

Os polímeros dos exemplos 7-9 são **copolímeros de adição** e são obtidos por **copolimerização por adição** ou **copoliadição**.

4. POLÍMEROS DE CONDENSAÇÃO.

Por volta de 1930 e graças, principalmente, aos numerosos e minuciosos trabalhos de Carothers, o conceito de polímero foi, novamente, modificado e ampliado, adquirindo a forma atual.

Segundo Carothers, **polímero** é um composto químico de peso molecular elevado, formado por muitas moléculas pequenas, iguais ou de vários tipos diferentes, unidas umas a outras por ligações covalentes, resultantes de muitas reações de adição ou de condensação (substituição) consecutivas.

Quando só ocorrem reações de adição, não há perda de matéria, não há subprodutos e, por conseguinte, o peso molecular de uma molécula de polímero é igual à soma dos pesos moleculares de todas as moléculas dos monômeros que a formaram.

Mas, se ocorrem reações de condensação (substituição), há perda de matéria, há formação de subprodutos, desprendem-se moléculas pequenas, tais como: água, metanol, cloreto de hidrogênio, etc. Daí que o peso molecular de uma molécula de polímero seja menor que a soma dos pesos moleculares de todas as moléculas dos monômeros que a formaram. A diferença corresponde ao subproduto.

Por isto, a composição centesimal de um polímero obtido por reações de condensação é sempre diferente da composição centesimal dos monômeros, mesmo que se trate de um homopolímero.

Este conceito de polímero se afasta de vez da definição original de Berzelius.

Os monômeros, para poder dar reações de condensação, devem ter determinados grupos funcionais ou átomos, tais como: carboxila, hidroxila (alcoólica ou fenólica), éster, carbonila, amina, halogênio, hidrogênio ativo, etc.

Exemplo 10.

Monômero: Ácido 11-aminoundecanóico = Ácido -aminoundecanóico.

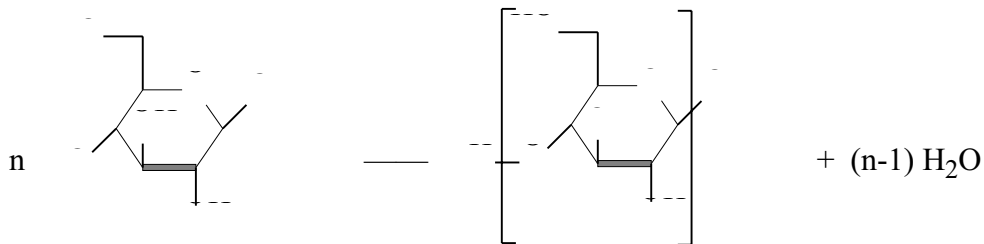
Polímero: Poli(ácido 11-aminoundecanóico) = Poli(ácido -aminoundecanóico) = Nylon-11 = Poliamida-11.



Exemplo 11.

Monômero: -D-Glicopirranose.

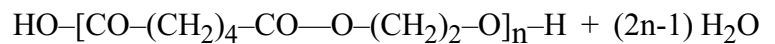
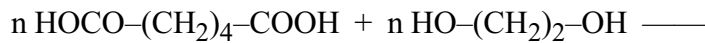
Polímero: Poli(1,4--D-Glicopirranose) = Celulose.



Exemplo 12.

Monômeros: Ácido adípico e glicol etilênico.

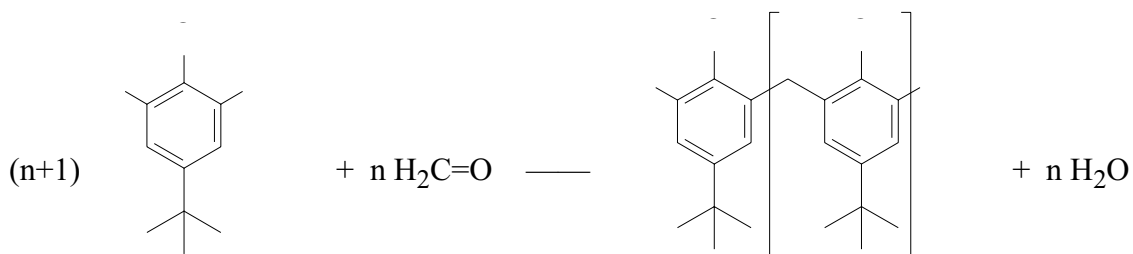
Polímero: Poli(adipato de etileno).



Exemplo 13.

Monômeros: *p-terc*-Butilfenol e formaldeído.

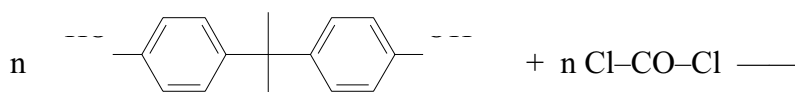
Polímero: Resina fenol-formaldeído tipo Novolaca.

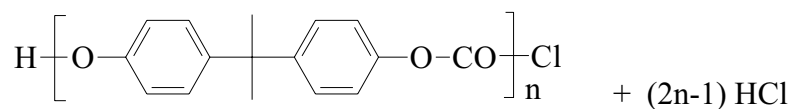


Exemplo 14.

Monômeros: Bisfenol A e fosgênio.

Polímero: Poli(carbonato de 4,4'-difenil-isopropilideno) = PC.

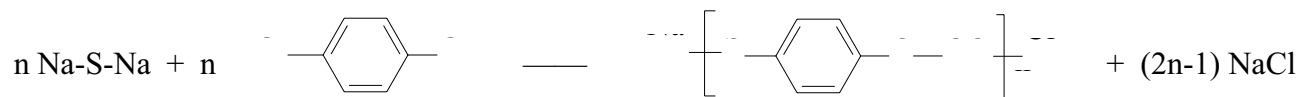




Exemplo 15.

Monômeros: Sulfeto de sódio e p-diclorobenzeno.

Polímero: Poli(sulfeto de p-fenileno) = PPS (Poly(p-phenylene sulfide)).



Nos exemplos 10-15, as moléculas dos monômeros se unem entre si para formar os polímeros por reações de condensação (substituição), com desprendimento de moléculas pequenas (água, cloreto de hidrogênio, cloreto de sódio).

Este tipo de polimerização se denomina **polimerização por condensação** ou **policondensação**.

Os exemplos 10-11 são de **homopolímeros de condensação** e os exemplos 12-15 são de **copolímeros de condensação**.

Os polímeros de condensação receberam esta denominação de Carothers, a qual tinha sido dada, anteriormente, a outro tipo de polímeros por Staudinger.

Talvez, a palavra condensação não foi bem escolhida. É que, em química, condensação é um vocábulo ambíguo porque tanto pode ser uma reação de adição (condensação aldólica, condensação benzoínica) quanto uma reação de substituição (condensação de Claisen, condensação de Perkin).

Por isto, deve levar-se em conta que, no caso dos polímeros de condensação, essa reação de condensação é uma reação de substituição. Daí que se forme um subproduto.

As que não dão lugar a dúvida são as denominações dos quatro tipos principais de reações da química orgânica: adição, eliminação, substituição e isomerização.

5. CLASSIFICAÇÕES DOS POLÍMEROS E DAS POLIMERIZAÇÕES.

Polimerização é a formação de polímeros. É o conjunto de reações químicas intermoleculares, segundo o qual, as moléculas dos monômeros se unem umas a outras, por ligações covalentes, para formar polímeros.

Uma característica fundamental da polimerização, ressaltada por Carothers em 1936, é “a peculiaridade de ser funcionalmente capaz de poder prosseguir indefinidamente levando à obtenção de polímeros de peso molecular, teoricamente, infinito”.

Na realidade, a polimerização se interrompe por diversos motivos: esgotamento do monômero, estequiometria desbalanceada, reação de um polímero em crescimento com uma molécula

monofuncional ou com outro polímero em crescimento, viscosidade excessiva do meio, etc.

O termo polimerização foi utilizado, pela primeira vez, em 1866, por Berthelot, que o aplicou à obtenção de um poliestireno gelatinoso.

Há vários tipos de polímeros e de polimerizações. Há várias classificações de polímeros e de polimerizações.

A **primeira classificação dos polímeros** foi feita por Carothers, em 1929, baseando-se em dois critérios interdependentes: a relação entre as composições centesimais de polímero e monômero, e a formação ou não formação de subprodutos. Carothers dividiu os polímeros em dois grupos: polímeros de adição e polímeros de condensação.

Os **polímeros de adição** se obtêm por **polimerização por adição** ou **poliadição**, e se caracterizam pelo seguinte:

- 1 Os monômeros devem ter ligações duplas, ligações triplas ou determinados ciclos.
- 2 A polimerização ocorre por reações de adição.
- 3 Todos os átomos do monômero ou monômeros estão no polímero.
- 4 Não há formação de subprodutos.
- 5 Nos homopolímeros, a composição centesimal do polímero (da unidade periódica do polímero; item 6) é igual à do monômero. Exemplos 1-6. Nos copolímeros, também é igual no caso, pouco frequente, de terem igual composição centesimal os comonômeros. Exemplo 7. Em caso contrário, que é o normal, é diferente da de cada um dos comonômeros. Exemplos 8-9.

Os **polímeros de condensação** se obtêm por **polimerização por condensação** ou **policondensação**, e se caracterizam pelo seguinte:

- 1 Os monômeros devem ter dois ou mais grupos funcionais ou átomos ativos, tais como: carboxila, hidroxila (alcoólica ou fenólica), éster, carbonila, amina, halogênio, hidrogênio ativo, etc.
- 2 A polimerização ocorre por reações de condensação (substituição).
- 3 Não todos os átomos do monômero ou monômeros estão no polímero; alguns se perdem.
- 4 Os átomos que se perdem formam um produto secundário, que é uma molécula pequena, tal como: água, metanol, etanol, fenol, cloreto de hidrogênio, cloreto de sódio, sulfeto de hidrogênio, etc.
- 5 As composições centesimais de polímero e monômeros são sempre diferentes, mesmo sendo homopolímero. Exemplos 10-15.

A **segunda classificação dos polímeros** foi feita baseando-se na estrutura química da cadeia principal, deduzida observando as características dos polímeros da classificação de Carothers.

- 1 A cadeia principal dos **polímeros de adição** está formada, quase sempre, só por átomos de carbono. Exemplos 1-4 e 7-9. Mas, algumas vezes, contém também outros átomos (O,N), constituindo ou participando de grupos funcionais, como: éter, acetal, amida. Exemplos 5-6.
- 2 A cadeia principal dos **polímeros de condensação** contém, além de átomos de carbono, outros átomos (O,N,S), constituindo ou participando de grupos funcionais, como: éster, carbonato, éter, acetal, amida, uretano, sulfeto, sulfona, etc. Exemplos 10-12 e 14-15. Mas, algumas vezes, está formada só por átomos de carbono. Exemplo 13.

Uma **classificação das polimerizações** foi feita por Flory, em 1953, baseando-se nos mecanismos das reações de polimerização, que são muito diferentes e importantes. Flory dividiu as polimerizações em dois grupos: polimerização em cadeia e polimerização em etapas.

A **polimerização em cadeia** se caracteriza pelo seguinte:

- 1 Há três reações diferentes e sucessivas: iniciação, propagação e terminação.
- 2 Requer um iniciador para formar um centro ativo (radical livre ou íon), que iniciará e propagará a polimerização, rapidamente.
- 3 Ocorre por reação entre um centro ativo (iniciador ou polímero em crescimento) e o monômero. Uma molécula de monômero de cada vez.
- 4 Ao reagir cada molécula de monômero, desaparece um centro ativo e se gera outro centro ativo (**reação em cadeia**).
- 5 Cada molécula de polímero cresce muito rapidamente até atingir o peso molecular máximo, imediatamente depois de ter-se iniciado.
- 6 O crescimento do polímero cessa quando se destrói o centro ativo, por alguma reação de terminação.
- 7 Durante a polimerização, praticamente, só há monômero sem reagir e moléculas de polímero de peso molecular máximo. Não há oligômeros nem polímeros pequenos.
- 8 Longos tempos de reação dão maior rendimento mas não maior peso molecular.
- 9 Em geral, os polímeros de adição se obtêm por polimerização em cadeia.

A **polimerização em etapas** se caracteriza pelo seguinte:

- 1 Há um único tipo de reação para iniciar, propagar e terminar a polimerização; por exemplo: esterificação, transesterificação, amidação, etc.
- 2 A reação ocorre entre os grupos funcionais dos monômeros, catalisando ou não. Formam-se, assim, dímeros, trímeros, tetrâmeros, oligômeros e polímeros.
- 3 Duas moléculas quaisquer (monômeros, oligômeros ou polímeros), de qualquer tamanho, iguais ou diferentes, podem reagir entre si.
- 4 Cada reação entre os grupos funcionais de duas moléculas quaisquer é uma reação completa e independente de qualquer outra; é uma etapa (**reação em etapas**).
- 5 Cada molécula de polímero cresce lentamente durante toda a polimerização.
- 6 A polimerização acaba, geralmente, por diminuição da concentração dos grupos funcionais, por excesso de viscosidade ou porque, voluntariamente, quer-se terminar.
- 7 Durante a polimerização, há oligômeros de diferentes tamanhos e polímeros de baixo peso molecular. Os polímeros de peso molecular máximo formam-se só no fim da polimerização.
- 8 Longos tempos de reação dão maior rendimento e maior peso molecular.
- 9 Em geral, os polímeros de condensação se obtêm por polimerização em etapas.

Do que foi dito, não se deve deduzir que a polimerização em cadeia é mais rápida que a polimerização em etapas. O que é muito mais rápida é a formação individual de cada molécula de polímero. Mas, as velocidades de desaparecimento do monômero e da polimerização global são semelhantes.

As classificações de Carothers e de Flory não são antagônicas, pelo contrário, complementam-se entre si. São maneiras diferentes de examinar o mesmo fenômeno. Partindo de elas, pode fazer-se uma **nova**

classificação dos polímeros, dividindo-os nos quatro grupos seguintes:

1. Os polímeros de adição obtidos por polimerização em cadeia têm as características seguintes:

- 1 As dos polímeros de adição da classificação de Carothers.
 - 2 As dos polímeros de adição da segunda classificação dos polímeros.
 - 3 As correspondentes à polimerização em cadeia da classificação de Flory.
- Exemplos 1-9.

2. Os polímeros de condensação obtidos por polimerização em etapas têm as características seguintes:

- 1 As dos polímeros de condensação da classificação de Carothers.
 - 2 As dos polímeros de condensação da segunda classificação dos polímeros.
 - 3 As correspondentes à polimerização em etapas da classificação de Flory.
- Exemplos 10-15.

3. Os polímeros de adição obtidos por polimerização em etapas.

Quase todos os polímeros podem classificar-se, facilmente, em algum dos dois grupos anteriores. Mas, existem uns poucos polímeros importantes que não encaixam bem em nenhum deles.

São polímeros que se formam por adição de um monômero a uma ligação dupla ou a um ciclo de outro monômero diferente, sem eliminação de um subproduto (como nas poliadições), mas a polimerização não ocorre por uma reação em cadeia (como nas poliadições) e sim por uma reação em etapas (como nas policondensações).

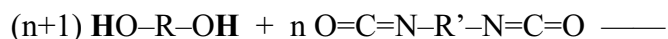
Estes polímeros, intermediários entre os dos grupos 1 e 2, têm as características seguintes:

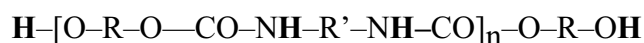
- 1 São copolímeros. Um monômero contém grupos funcionais com hidrogênios ativos. Outro monômero contém ligações duplas ou ciclos. Pode haver mais de dois monômeros diferentes.
- 2 A polimerização ocorre por reações de **adição em etapas**. O primeiro monômero se adiciona ao segundo monômero.
- 3 Cada reação de **adição** de um monômero a outro monômero é uma reação completa e independente de qualquer outra; é uma etapa (reação **em etapas**).
- 4 Nos polímeros, estão todos os átomos dos monômeros, portanto, não se forma nenhum produto secundário.
- 5 A composição centesimal do polímero é igual à composição centesimal da soma dos dois monômeros.
- 6 A cadeia principal do polímero está formada por átomos de carbono e por outros átomos (O,N).

Exemplo 16.

Monômeros: Diálcool e diisocianato.

Polímero: Poliuretano.

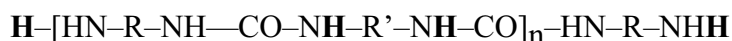




Exemplo 17.

Monômeros: Diamina secundária e diisocianato.

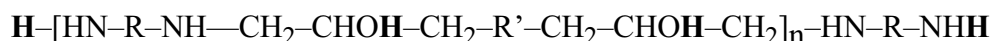
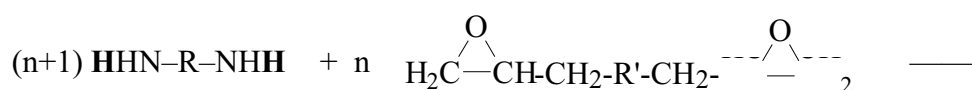
Polímero: Poliuréia.



Exemplo 18.

Monômeros: Diamina secundária e resina diepoxídica.

Polímero: Resina diepoxídica curada (fragmento linear idealizado).



4. Os polímeros que se podem obter por polimerização em cadeia e, também, por polimerização em etapas.

São polímeros que podem ser incluídos no grupo 1, e, também, no grupo 2, dependendo dos monômeros utilizados.

Exemplo 19.

O nylon-6 pode ser um polímero de adição obtido por polimerização em cadeia a partir da 6-caprolactama (exemplo 6), e pode ser, também, um polímero de condensação obtido por polimerização em etapas a partir do ácido 6-aminocapróico ($\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$), com desprendimento de água (como no exemplo 10).

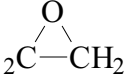
Exemplo 20.

O polioxietileno pode ser um polímero de adição obtido por polimerização em cadeia a partir de óxido de etileno (exemplo 5), e pode ser, também, um polímero de condensação obtido por polimerização em etapas a partir do glicol etilênico ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$), com formação de água.

6. UNIDADES ESTRUTURAIS E UNIDADES PERIÓDICAS.

Unidade estrutural de um monômero é a porção do monômero que entra a fazer parte da cadeia do polímero.

Nos monômeros que dão poliadições, a unidade estrutural é o próprio monômero inteiro ou, por melhor dizer, uma forma resonante do monômero, porque a única diferença entre a unidade estrutural e o monômero é a posição de dois elétrons procedentes da excisão de uma ligação covalente. Exemplos:

Monômero	Fórmula estrutural	Unidade estrutural
Etileno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$
Butadieno	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\cdot\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$
Acetato de vinila	$\text{CH}_2=\text{CHOCOCCH}_3$	$\cdot\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})(\text{OCOCCH}_3)\cdot$
Metacrilato de metila	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	$\cdot\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\cdot$
Óxido de etileno		$\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\cdot$

Nos monômeros que dão policondensações, a unidade estrutural é o monômero menos os átomos que perde, na reação de condensação, para formar o produto secundário. Exemplos:

Monômero	Fórmula estrutural	Unidade estrutural	Átomos perdidos
Glicol etilênico	$\text{H}:\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}:\text{H}$	$\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdot$	2 H·
Ácido adípico	$\text{HO}:\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}:\text{OH}$	$\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}\cdot$	2 HO·
Hexametilendiamina	$\text{H}:\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{HN}:\text{H}$	$\cdot\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{HN}\cdot$	2 H·
Ácido 6-aminocapróico	$\text{H}:\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}:\text{OH}$	$\cdot\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}\cdot$	H· HO·
Fosgênio	$\text{Cl}:\text{CO}:\text{Cl}$	$\cdot\text{CO}\cdot$	2 Cl·

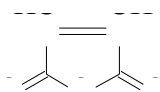
Unidade periódica de um polímero, também denominada **unidade repetida** ou **unidade que se repete**, é a unidade estrutural de um monômero ou as unidades estruturais de vários monômeros, que se repetem, periodicamente, ao longo da cadeia do polímero.

Nos homopolímeros, sejam de adição ou de condensação, as unidades estrutural do monômero e periódica do polímero são idênticas, ou seja, a unidade periódica é a própria unidade estrutural. Exemplos 1-6, 10-11 e 19-20.

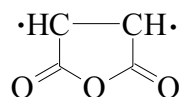
Nos copolímeros de adição (raros) e nos de condensação (numerosos) formados por dois monômeros diferentes que se situam, alternadamente, na cadeia do polímero, há duas unidades estruturais diferentes (uma de cada monômero), que, juntas, constituem a unidade periódica do polímero.

Exemplo 21.

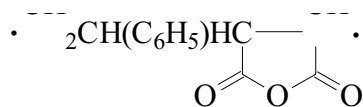
Monômeros: Fórmulas estruturais: Estireno $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ Anidrido maléico



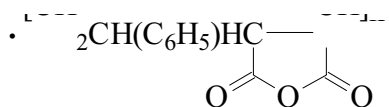
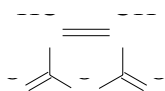
Unidades estruturais:



Polímero: Poli(estireno-anidrido maléico).



Unidade periódica:



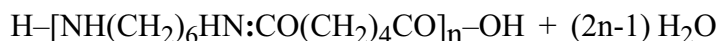
Exemplo 22.

Monômeros: Fórmulas estruturais: Unidades estruturais: Hexametilenodiamina $\text{H}:\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{HN}:\text{H}$

$\cdot\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{HN}\cdot$ Ácido adípico $\text{HO}:\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}:\text{OH}$ $\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}\cdot$

Polímero: Poli(hexametilenoadipamida) = Nylon-6,6 = Poliamida-6,6

Unidade periódica: $\cdot\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{HN}:\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}\cdot$



Nos copolímeros de adição formados por dois monômeros diferentes não alternados, as unidades estruturais dos monômeros são sempre claramente identificáveis, mas a unidade periódica do polímero se torna aproximada, média, estatística. Exemplos 7-9.

Nos copolímeros, tanto de adição como de condensação, quando o número de comonômeros é superior a dois, também são evidentes as unidades estruturais dos monômeros, mas a unidade periódica do polímero é estatística e difícil de delimitar.

Nos polímeros de adição obtidos por polimerização em etapas, há uma diferença importante em relação às unidades estruturais dos monômeros. É que dois átomos de hidrogênio são transferidos de um monômero para o outro. Portanto, a unidade estrutural do primeiro monômero tem dois átomos de hidrogênio menos que monômero, e a do segundo, tem dois mais. Com isto, os átomos da unidade periódica do polímero são, exatamente, a soma dos átomos dos dois monômeros (como nas poliadições). Exemplos 16-18.

Alguns autores denominam unidade estrutural do polímero à unidade periódica. Assim, a expressão “unidade estrutural” pode referir-se ao monômero ou ao polímero, infelizmente.

Os polímeros lineares (todos os considerados neste artigo; exemplos 1-22) são representados levando em conta as unidades estruturais e as periódicas. Para que a representação seja correta, devem fixar-se, exatamente, os limites de ditas unidades, ou seja, onde começam e onde terminam. Os colchetes que demarcam as unidades periódicas dos polímeros devem estar colocados, exatamente, nos limites destas unidades. Infelizmente, muitos livros sérios e outras publicações sobre polímeros descuidam este importante ponto.

Quando se representam os polímeros de adição, é usual escrever apenas a unidade periódica, entre colchetes, e um “n” como subíndice referente ao grau de polimerização, sem indicar os grupos extre-

mos da cadeia. Isto porque tais grupos poucas vezes se conhecem e não se podem deduzir a partir dos monômeros. O grupo extremo inicial do polímero depende do iniciador utilizado, e o extremo final, do tipo de reação de terminação. Exemplos 1-9 e 21.

Quando se representam os polímeros de condensação, é correto usar o mesmo sistema dos polímeros de adição. Porém, é mais conveniente, talvez, indicar também os grupos extremos porque, neste caso, são bem conhecidos, dado que são os grupos funcionais dos monômeros. Exemplos 10-15 e 22.

Para os polímeros de adição obtidos por polimerização em etapas, vale o dito para os polímeros de condensação. Exemplos 16-18.

7. NOTA.

Autores citados neste artigo:

Berthelot, Marcellin. 1827-1907. Químico francês.

Berzelius, Jöns Jakob. 1779-1848. Químico sueco.

Carothers, Wallace Hume. 1896-1937. Químico norte-americano.

Faraday, Michael. 1791-1867. Físico e químico inglês.

Flory, Paul John. 1910-1986. Químico norte-americano. Prêmio Nobel de Química, 1974.

Gay-Lussac, Joseph Louis. 1778-1850. Físico e químico francês.

Kestner, Charles. Industrial de Alsácia, França (na época).

Liebig, Justus von. 1803-1873. Químico alemão.

Scheele, Karl Wilhelm. 1742-1786. Químico sueco-alemão.

Staudinger, Hermann. 1881-1965. Químico alemão. Prêmio Nobel de Química, 1953.

Wöhler, Friedrich. 1800-1882. Químico alemão.

8. BIBLIOGRAFIA.

1. Carothers, W.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2548-2559 (1929). *Chem. Rev.*, **8**, 353-426 (1931). *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 39-53 (1936).
2. Partington, J.R.: *Historia de la química*. Espasa-Calpe, S.A., Madrid, 1945.
3. Flory, P.J.: *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
4. Marvel, C.S.: *An introduction to the organic chemistry of high polymers*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.

5. Billmeyer, F.W., Jr.: Textbook of polymer science. 3^a ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984.
6. Mano, Eloísa Biasotto: Introdução a polímeros. Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1985.
7. Stevens, M.P.: Polymer chemistry, 2^a ed. Oxford University Press, Inc., Oxford, 1990.
8. Mano, Eloísa Biasotto: Polímeros como materiais de engenharia. Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1991.
9. Odian, G.: Principles of polymerization. 3^a ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.
10. Seymour, R.B., Carraher, C.E., Jr.: Polymer chemistry: an introduction. 3^a ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
11. Elias, H.-G.: An introduction to plastics. VCH, Weinheim, New York, 1993.
12. Textos de química orgânica.

O AUTOR.

O Prof. Dr. Ramón Guitián, autor deste artigo, é Doutor em Ciências Químicas das Universidades de Santiago de Compostela e de Madrid, Professor de Pós-graduação da Universidade de São Paulo, Consultor e Assessor de Química Orgânica Industrial, e conta com 35 anos de atividade na indústria química.

Associando a experiência industrial com a docência universitária e conhecendo as necessidades dos profissionais da indústria química, o Prof. Guitián programou dois cursos de química fundamental dirigidos a eles.

Os cursos são:

Tópicos de química orgânica para a indústria Química dos polímeros industriais

Cada um destes cursos dura 48 horas (16 aulas de 3 horas).

Os cursos são ministrados pelo Prof. Guitián na cidade de São Paulo, bairro de Vila Mariana, mas também podem ser dados nas indústrias.

Informações: Tel. e Fax: (011) 571-4000.