

TÓPICOS ESPECIAIS EM MATERIAIS POLIMÉRICOS – QUI510

Prof. Cláudio

ANÁLISE DE GRUPOS TERMINAIS

- Alguns desses métodos são:
 - 1) Titulação: utilizando indicadores ou técnicas potenciométricas;
 - 2) Análise elementar: de elementos específicos dos grupos terminais;
 - 3) Medidas de atividades de grupos terminais marcados com elementos radioativos.
 - 4) Espectroscopia de ultravioleta: para grupos terminais que tenham um cromóforo caracterizável.
- As técnicas espectroscópicas de infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN) têm uso mais limitado .

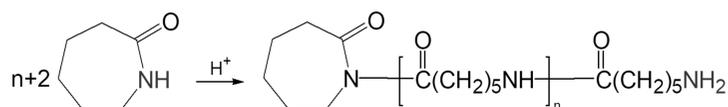
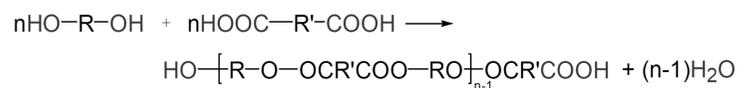
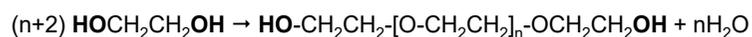
Introdução

- A massa molar média numérica de qualquer polímero linear tendo grupos terminais susceptíveis de detecção por meios físicos ou químicos pode ser teoricamente determinada se o método de medição tenha sensibilidade suficiente.
 - Grupos terminais estão presentes em concentrações muito baixas.
 - Considerando as técnicas disponíveis atualmente, o limite superior de medidas de massa molar para efeitos práticos é cerca de 50.000.
-
- Ao se utilizar a análise de grupos terminais é importante lembrar que:
 - 1) O método não se aplica a polímeros ramificados, a não ser que o número de ramificações seja conhecido com certeza; sendo portanto praticamente limitado a polímeros lineares.
 - 2) Em um polímero linear o número de grupos terminais é o dobro do número de moléculas de polímeros.
 - 3) Se o polímero possuir grupos diferentes em cada extremidade da cadeia e somente um grupo terminal caracterizável estiver sendo medido, nesse caso o número de grupos terminais é igual ao número de moléculas de polímeros.
 - 4) A determinação de massas molares pela análise de grupos terminais só é significativa quando os mecanismos de iniciação e terminação são bem entendidos.

Análise de Grupos Terminais por Titulação

Em polímeros obtidos por técnicas de policondensação, tais como poliéteres, poliésteres e poliamidas, a titulação direta é efetiva pois os grupos hidroxila, carboxila e amina são reativos.

Exemplos:

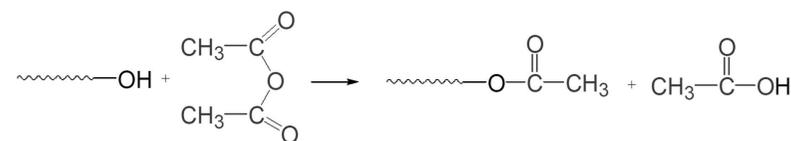


- Para determinar a massa molar média numérica de um poliéster pode-se titular os grupos carboxila e hidroxila terminais por métodos padrões.
- No caso do grupo carboxila, uma amostra de massa conhecida dos polímero é dissolvida em um solvente adequado, tal como acetona, e titulada com uma solução padrão de base utilizando fenolftaleína como indicador.
- Para o grupo hidroxila, a amostra é acetilada com excesso de anidrido acético e o ácido acético liberado, juntamente com os grupos carboxila terminais, são titulados da mesma maneira.
- A partir das duas titulações, obtém-se a quantidade de matéria de grupos carboxila e hidroxila na amostra.

- A massa molar média numérica será dado por:

$$\bar{M}_n = \frac{2 \times 1000 \times \text{massa da amostra}}{n_{\text{COOH}} + n_{\text{OH}}}$$

- O número 2 do numerador indica que ambos os grupos terminais estão sendo contados por molécula.
- No processamento de poliésteres, o *número de ácido*, definido como a massa de base (em mg) necessária para neutralizar 1,0 g de poliéster, é frequentemente utilizado para monitorar o progresso de reação.



Há vários fatores que podem complicar a análise de grupos terminais como insolubilidade, alta viscosidade da solução e impedimento estérico.

Quando essas dificuldades podem ser vencidas, a técnica é a preferida para polímeros com massas molares na faixa entre 5.000 e 10.000.

Exercícios

- 1) Uma amostra de 0,5000 g de um poliéster insaturado reagiu com excesso de anidrido acético. A titulação da mistura reacional com solução de KOH $0,0102 \text{ mol.L}^{-1}$ consumiu 8,17 mL até o ponto de equivalência. Qual o valor de M_n para esse poliéster? O método seria adequado para determinar a M_n de qualquer poliéster? Explique.
- 2) Qual o grau de polimerização de um poliéster preparado com ácido 4-hidroxibenzóico, se o número de ácido, determinado com solução padrão de KOH, é 11,2?
- 3) Os grupos hidroxilas terminais de uma amostra (2,00 g) de um poli(óxido de etileno) linear foram acetilados com excesso de anidrido acético ($2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$) em piridina. Em seguida foi adicionado água para converter o excesso de anidrido acético em ácido que, juntamente com aquele produzido na reação de acetilação foi neutralizado com 23,30 mL de uma solução padrão $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH. Calcule M_n para a amostra de PEO, sabendo-se que cada molécula tem dois grupos terminais.