



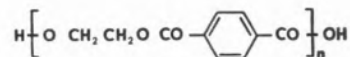
## DEGRADAÇÃO AMINOLÍTICA DO POLI-(TEREFTALATO- -DE-ETILENO)

### I — Estudo Cinético da Acção da Benzilamina sobre o Polímero

*Fez-se um estudo do ataque do poli-(tereftalato-de-etileno) pela benzilamina, a diversas temperaturas, determinando-se a velocidade de cisão das ligações do polímero e a evolução do grau de polimerização médio numérico durante o ataque aminolítico. Interpretam-se os resultados com base na estrutura, parte amorfa, parte cristalina, do polímero.*

### 1 — INTRODUÇÃO

Um dos polímeros comerciais mais importantes e o principal poliéster fabricado presentemente é o poli-(tereftalato-de-etileno), utilizado na produção de fibras têxteis e filmes.



O polímero prepara-se em duas operações a partir do tereftalato de dimetilo e do etileno-glicol. Na primeira, conduzida a 200° C e catalisada por pequenas quantidades de sais de zinco, manganésio, cádmio, chumbo, cálcio ou magnésio, dá-se uma transesterificação e forma-se tereftalato de di-(2-hidroxi-etilo) e certa quantidade de oligómeros, dímeros, trímeros e tetrâmeros, deste éster. Para isso o metanol formado na reacção é continuamente retirado do sistema por destilação, até sua remoção completa, já que sendo um reagente monofuncional iria interferir com a polimerização subsequente, formando grupos terminais não reactivos e impedindo o crescimento das cadeias. Numa segunda operação, realizada a 280°, em alto vazio, tem lugar a policondensação do pré-condensado, favorecida por remoção de etileno-glicol. Fazem-se adições de sais de antimónio ou de outros metais pesados, que actuam como catalisadores, e ainda de estabilizadores, antioxidantes e, por vezes, de pigmentos deslustrantes ou corados.

O polímero formado é extrudido sob forma de fita, arrefecido e fragmentado em pequenos cubos que são a matéria-prima utilizada na fabricação de fibras e filmes. O polímero, depois de seco, é aquecido em autoclaves até à fusão, e extrudido por fieiras apropriadas sob a forma de filamentos ou filmes. Em certas instalações modernas procede-se à transferência do polímero directa e continuamente dos reactores para as fieiras, evitando-se a fase intermediária da produção do polímero em grão.

Os filamentos e fibras de poli-(tereftalato-de-etileno) apresentam excelentes propriedades mecânico-elásticas, particularmente alta tenacidade e boa recuperação elástica. São apreciados na indústria têxtil pelo seu elevado ponto de fusão (260° C), pela sua estabilidade dimensional e pelas suas propriedades termoplásticas que permitem a fixação permanente de efeitos como vincos e pregas.

O polímero mantém as suas propriedades intactas até temperaturas da ordem dos 150° C. É, além disso, fortemente hidrófobo, sendo, por consequência, as suas propriedades pouco afectadas por variações de humidade relativa ambiente. É também particularmente resistente à acção de solventes orgânicos, ácidos e bases e microrganismos.

Apresenta boas propriedades eléctricas, nomeadamente alta resistência específica e alta constante dieléctrica, o que, conjuntamente com a baixa absorção de humidade e estabilidade térmica, faz dele um bom material para isolamento eléctrico.

A estrutura do polímero, após a estiragem dos filamentos subsequente à extrusão, para lhes conferir as propriedades mecânico-elásticas mais desejáveis, apresenta-se razoavelmente cristalina, já que o alinhamento regular das cadeias é favorecido pela simetria dos anéis benzénicos e pela colocação *para* dos grupos éster que lhes estão ligados, bem como pelas interacções entre os anéis benzénicos, em cadeias diferentes, por um lado, e entre grupos ésteres, polares, por outro. Isto conduz a uma massa específica relativamente elevada (1,38 g/cm<sup>3</sup>). No modelo das micelas franjadas da estrutura do polímero, as cadeias moleculares dispor-se-iam em estado distendido e ordenado em pequenas regiões — microcristalóides ou micelas — e de forma menos regular e mais ou menos dobrada nas regiões circundantes, mesomorfas e amorfas.

Não obstante a elevada resistência química do polímero, ele pode sofrer, quer durante a fabricação, quer no subsequente processamento, quer ainda no campo da utilização, acções degradativas de vária ordem, nomeadamente térmicas, oxidativas, hidrolíticas, aminolíticas e fotolíticas (1). Nestas acções produz-se em maior ou menor grau, cisão das cadeias lineares do polímero, com empobrecimento das características mecânico-elásticas e outras propriedades físicas, e amarelecimento mais ou menos acentuado.

O estudo das várias acções degradativas tem particular interesse, pois a protecção e estabilização do polímero contra os respectivos agentes depende em grande parte do conhecimento dos mecanismos segundo os quais elas se processam, e particular atenção se tem dedicado ao estudo da cisão hidrolítica, térmica, oxidativa e, recentemente, da fotolítica. A menos estudada tem sido a aminolítica,

embora reconhecida desde logo pelos descobridores do polímero (2), registando a literatura apenas os trabalhos de FARROW, RAVENS e WARD (2) e de PFEIFER e ZAHN (4,5). Os primeiros autores investigaram a acção das soluções aquosas de metilamina a 20 % (p/v) sobre o polímero, à temperatura ordinária, tendo notado a degradação das cadeias por cisão aminolítica dos grupos éster, com formação de N, N'-dimetiltereftalamida. Eles puderam observar também acções diferenciais da amina sobre a parte amorfa e cristalina do polímero, impossíveis, no entanto, de separar uma da outra.

Sensivelmente na mesma altura, ZAHN e PFEIFER, estudaram a acção da hidrazina, da benzilamina, da etileno-diamina e de outras aminas, quer puras, quer em solução aquosa, sobre fios de poli-(tereftalato-de-etileno), através da determinação das respectivas propriedades mecânico-elásticas, em função das concentrações das soluções, da temperatura e da duração dos tratamentos. Além da perda de peso e de forte decréscimo da tensão de rotura dos fios, particularmente nos tratamentos realizados às temperaturas mais elevadas, e desaparecimento completo do carácter fibroso e transformação num pó, nos tratamentos mais prolongados, estes investigadores notaram, na acção da benzilamina, a formação de benzilamidas de oligoésteres do tereftalato de 2-hidroxietilo, e da dibenzilamida do ácido tereftálico.

Embora menos estudada até ao presente, a degradação aminolítica do poli-(tereftalato-de-etileno) tem, no entanto, bastante interesse, em virtude da importância das aminas no campo dos detergentes, estabilizadores, redutores e outros adjuvantes do acabamento têxtil e da utilização crescente do amoníaco no processamento têxtil.

Considerámos neste estudo o aspecto cinético da acção da benzilamina sobre o poli-(tereftalato-de-etileno), em continuação do trabalho de ZAHN e PFEIFER.

A natureza química das reacções de cisão e os mecanismos cinéticos da cisão diferem de polímero para polímero e de acção degradativa para acção degradativa. Questões pertinentes neste assunto são a natureza aleatória, ou não, da reacção de cisão, a possível influência dos parâmetros físicos do polímero na velocidade de reacção, o mecanismo da reacção e a natureza dos catalisadores que a influenciam e ainda, como no presente caso,

em que a reacção se realiza em meio heterogéneo, se a reacção será inteiramente governada por factores químicos ou se dependerá da difusão de algumas espécies através da estrutura do polímero.

Neste trabalho, procurou-se responder essencialmente à primeira questão, a saber se a acção de aminólise da benzilamina sobre as ligações éster do polímero se verificaria ao acaso sobre o conjunto dessas ligações na amostra do polímero sob ataque ou se havia ligações mais susceptíveis de cisão do que outras.

Pode, efectivamente, observar-se um ou outro caso na degradação de polímeros, ou até casos em que são operantes os dois mecanismos. Assim a degradação térmica do metacrilato de metilo tende a começar no fim de uma cadeia ou numa ligação fraca, prosseguindo depois por um mecanismo de reacção de cadeia, ao longo da cadeia polimérica atacada até total desmoronamento dela nas unidades do monómero, sem que as outras cadeias do polímero sejam afectadas, permanecendo, portanto, constante o peso molecular médio do polímero durante a degradação (6).

Já no caso da degradação do polietileno a alta temperatura se verifica um ataque ao acaso sobre todas as ligações C-C do polímero, produzindo-se contínuo declínio do peso molecular médio durante a degradação. A existência simultânea dos dois tipos de degradação observa-se, por exemplo, na degradação térmica do polistireno (6).

Caso interessante, muito investigado, é o da degradação hidrolítica da celulose. Quando atacada no estado sólido por soluções ácidas, verifica-se, de início, acção degradativa rápida a que se segue, passado algum tempo, uma hidrólise mais lenta. Interpreta-se este comportamento como sendo uma consequência da organização da estrutura da celulose em regiões amorfas e cristalinas com uma transição insensível de umas para as outras, podendo a mesma cadeia atravessar várias destas zonas. No estágio inicial dar-se-ia um ataque rápido às regiões amorfas, mais acessíveis à penetração dos reagentes, correspondendo a acção mais lenta ao ataque à superfície e ao interior dos microcristalóides ou cristalitos, onde é mais regular e compacto o arranjo das cadeias do polissacarídeo. Quando se estuda a hidrólise da celulose em solução, verifica-se efectivamente que este efeito diferencial desaparece (7, 8).

A igual susceptibilidade das ligações glicosídicas da celulose ao ataque hidrolítico, independentemente da sua posição nas cadeias e do comprimento destas, tem sido sucessivamente controvertida (9, 10, 11) e reafirmada. A existência de pequena proporção de ligações anómalas, cuja constante de velocidade de hidrólise é muito superior à de ligações glicosídicas  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4), completamente acessíveis, medida em oligossacarídeos solúveis, encontra-se confirmada (12), mas interpreta-se hoje não como indicativa da incorporação anormal de unidades diferentes da glicose D nas cadeias da celulose, mas antes como resultante de tensões físicas anormais provocadas nalguns pontos da estrutura por dobras das cadeias produzidas durante a deposição da celulose nativa ou na cristalização das celulosas regeneradas (12).

O ataque degradativo a um polímero pode seguir-se pelo estudo da formação de fragmentos solúveis do polímero em função do tempo de reacção, a qual se pode seguir directamente, pela determinação desses fragmentos em solução ou, indirectamente pela perda de peso do polímero. Para além das complicações decorrentes da falta de solubilidade de certos fragmentos, o método tem sérias limitações devido ao seu carácter indirecto. Mais rigoroso é o método que consiste em acompanhar a degradação das cadeias pela determinação do peso molecular médio (ou do grau de polimerização médio) do polímero ao fim de diversas durações de ataque. Este método é particularmente sensível nos estádios iniciais da degradação, pois um pequeno número de cisões das cadeias é suficiente para causar decréscimo apreciável do grau de polimerização médio (12).

Foi este o método que se utilizou no presente estudo. Designemos por  $P_N$  o grau de polimerização médio numérico do polímero ( $P_N = \frac{\sum N_i i}{\sum N_i}$ , em que  $N_i$  é o número de moléculas de peso molecular  $M_i$ , e  $i$  o número de unidades estruturais nessas moléculas), e por  $N_o$  o número total de unidades estruturais existentes na amostra do polímero. O número total de ligações  $n$  entre essas unidades estruturais inicialmente presentes será

$$n = N_o - \frac{N_o}{P_N}$$

pois  $N_o/P_N$  é o número de moléculas do polímero na amostra.

Supondo a reacção de 1.<sup>a</sup> ordem, ou seja, que a velocidade de cisão das ligações é proporcional ao número total delas, e representando por  $k_1$  a constante de velocidade, temos

$$\frac{dn}{dt} = -k_1 n$$

Como  $N_0$  é uma constante, obtemos por substituição

$$\frac{d \left( 1 - \frac{1}{P_N} \right)}{dt} = -k_1 \left( 1 - \frac{1}{P_N} \right)$$

que integrada dá

$$\begin{aligned} -\ln \left( 1 - \frac{1}{P_N(t)} \right) &= \\ &= -\ln \left( 1 - \frac{1}{P_N(o)} \right) + k_1 t \end{aligned}$$

em que  $P_N(t)$  é o grau de polimerização médio numérico após a duração  $t$  de ataque e  $P_N(o)$  o grau de polimerização médio numérico inicial.

Num ataque deste tipo ou seja cisão igualmente provável das ligações do polímero, qualquer que seja a sua posição nas cadeias e a distribuição dos tamanhos destas, a representação gráfica de

$-\log \left( 1 - \frac{1}{P_N(t)} \right)$  em função do tempo consiste numa recta de coeficiente angular  $k_1/2,303$  que intersecta o eixo das ordenadas no ponto  $-\log \left( 1 - \frac{1}{P_N(o)} \right)$ .

Por determinação do grau de polimerização médio do polímero após diversas durações de ataque e representação gráfica de  $-\log \left( 1 - \frac{1}{P_N(t)} \right)$  em função de  $t$ , pode pois inferir-se a natureza aleatória, ou não, do ataque aminolítico.

## 2 — MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 2.1 — TRATAMENTO COM BENZILAMINA

Utilizou-se fibra comercial de poli-(tereftalato-de-etileno) (marca «Diolen», da firma Vereinigte Glanzstoff — Fabriken A. G.), sob forma de fio

100/36/300 S. O material foi lavado numa solução com 3 g/dm<sup>3</sup> de carbonato de sódio e 2 g/dm<sup>3</sup> de um detergente não iónico (Nekanil/BASF) durante 30 minutos, a 60° C, seguidamente bem enxaguado com água e água destilada e seco ao ar. Antes de submetida a tratamento, cada amostra foi seca numa estufa a 105° C, durante 1 hora.

No tratamento do polímero com a benzilamina utilizaram-se amostras de 10 g que se colocaram em 200 cm<sup>3</sup> de benzilamina destilada, num balão de Erlenmeyer rodado, previamente equilibrados à temperatura de tratamento num termostato. Utilizaram-se as temperaturas de 65 ± 0,5° C, 95 ± 0,5° C e 125 ± 0,5° C. Escolheram-se as temperaturas de 65° e 95° por haverem já sido utilizadas por PFEIFER (5). O uso da última temperatura, relativamente elevada, teve por objectivo minimizar uma possível dificuldade de penetração do reagente na estrutura do polímero e a intervenção de factores de difusão que se julgou possível existir às outras duas temperaturas.

Cada amostra foi tratada independentemente das restantes por um tempo determinado. Após o tratamento, a amostra foi separada da amina por filtração num cadinho de placa filtrante, tratada ainda no cadinho com uma solução diluída de ácido acético (a 1 % p/v), deixada secar ao ar e, finalmente, extraída num aparelho de Soxhlet com éter etílico, durante 72 horas, para total remoção da benzilamina.

### 2.2 — DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR MÉDIO VISCOSIMÉTRICO

A cisão aminolítica das cadeias do polímero acompanhou-se por determinação do número limite de viscosidade (ou viscosidade intrínseca)  $[\eta]$  por ser o método mais sensível e mais cómodo na região de pesos moleculares em causa (entre 1000 e 20 000).

As determinações do número limite de viscosidade das amostras ao fim de vários tempos de ataque da amina realizaram-se por medida dos tempos de escoamento, a 25° C, num viscosímetro de Ubbelohde, de soluções do polímero (0,008 g/cm<sup>3</sup>) em *o*-clorofenol (purificado por destilação), que sucessivamente se diluíram. O número limite de viscosidade  $[\eta]$  (13) obteve-se por extrapolação

gráfica da viscosidade reduzida  $\left( \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{t - t_0}{t_0 c} \right)$

para concentração nula.

O cálculo do peso molecular médio (viscosimétrico), a partir do número limite de viscosidade fez-se pela fórmula empírica de MARK-HOUWINK (14)

$$[\eta] = KM^\alpha$$

em que K e  $\alpha$  são constantes para determinado sistema polímero/solvente, a determinada temperatura. Utilizaram-se os valores  $K = 1,7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e  $\alpha = 0,83$  fornecidos por RAVENS e WARD (15) para o poli-(tereftalato-de-etileno) intacto, com base em determinações de grupos terminais hidroxilo e carboxilo do polímero por espectrometria do infravermelho. (A aferição das constantes K e  $\alpha$  faz-se pela representação gráfica de  $\log [\eta] = \log K + \alpha \log M$ , para diversas amostras do mesmo tipo, em que M representa o peso molecular determinado por um método absoluto como o osmométrico, o dos grupos terminais, etc.).

Compreendeu-se, no entanto, que esses valores das constantes poderiam não ser apropriados, já que as determinações viscosimétricas no presente trabalho se referem, na sua quase totalidade, a amostras de polímero modificado por aminólise. Por essa razão se procurou calcular os pesos moleculares médios de um grupo de amostras por outros métodos a fim de com eles proceder à determinação de K e  $\alpha$ .

## 2.3 — DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR MÉDIO NUMÉRICO

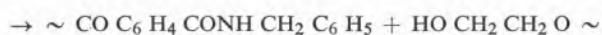
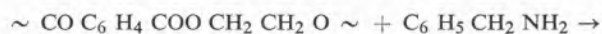
Os pesos moleculares médios numéricos,  $\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$  dos polímeros comerciais de poli-(tereftalato-de-etileno) situam-se numa região (cerca de 20 000) onde é experimentalmente muito difícil a sua determinação. Demasiado baixos para a utilização de métodos osmométricos e demasiado altos para a de métodos crioscópicos ou ebuliométricos.

O osmómetro de pressão de vapor (baseado na medida termoelétrica das pequenas diferenças de temperatura resultantes das diferentes velocidades de condensação do solvente sobre gotículas de solvente e de solução do polímero suspensas de

termistores colocados numa atmosfera saturada de solvente) permite, no entanto, a determinação de pesos moleculares até 10 000, ainda que o rigor da medida não atinja o valor de 1 % indicado pelos fabricantes destes aparelhos (Hewlett-Packard).

Embora o peso molecular do polímero intacto estivesse fora da zona de aplicabilidade do método, resolveu-se utilizá-lo para as amostras degradadas, na convicção de que a cisão aminolítica das cadeias acabaria por colocar, a breve trecho, os pesos moleculares das amostras dentro do domínio de aplicação do instrumento. Utilizaram-se igualmente soluções do polímero em *o*-clorofenol, nas concentrações de 0,001 - 0,002 g/cm<sup>3</sup>.

Recorreu-se também à determinação de pesos moleculares médios numéricos por análise de grupos terminais. Efectivamente a acção aminolítica da benzilamina conduz à formação de grupos terminais de carboxamida secundária



cujo montante se pode inferir de determinações do teor de nitrogénio.

Pequenas tomas (ca. 0,2 g) retiradas das amostras tratadas com benzilamina e extraídas com éter etílico, para total eliminação da amina, foram digeridas com ácido sulfúrico concentrado, em presença de um catalisador de selénio, até se formar solução límpida, na qual se determinou seguidamente o teor de nitrogénio em aparelho de Kjeldahl.

## 3 — RESULTADOS

### 3.1 — VALORES DAS CONSTANTES K E $\alpha$ DA FÓRMULA DE MARK-HOUWINK

Os resultados da determinação do peso molecular médio numérico com o osmómetro de pressão de vapor, nas amostras submetidas a diversas durações de ataque aminolítico, a 95° C, registam-se no Quadro I.

Por sua vez a determinação de grupos terminais nas amostras tratadas a 95° C, por análise do teor de nitrogénio (método de Kjeldahl) forneceu os resultados constantes do Quadro II.

Quadro I

Pesos moleculares médios numéricos,  $\bar{M}_n$  por destilação isotérmica (osmómetro de pressão de vapor) (Temperatura de tratamento 95° C)

| Duração do tratamento (horas) | $\bar{M}_n$ |
|-------------------------------|-------------|
| 0,25                          | 8 176       |
| 0,50                          | 7 513       |
| 1                             | 6 950       |
| 2                             | 6 619       |
| 3                             | 5 560       |
| 4                             | 4 633       |
| 6                             | 3 475       |
| 8                             | 1 575       |
| 8                             | 1 986       |

No cálculo do peso molecular médio de cada amostra, adicionou-se ao teor de novos grupos terminais, o teor dos grupos terminais já existentes no polímero antes do ataque da amina que se supôs ser 106 equivalentes-grama por  $10^6$ , ou seja o correspondente a um polímero linear de peso molecular 18 790. (Este valor obtido por viscosimetria (Quadro III) está de acordo com os valores de peso molecular do polímero referidos na literatura (16)).

Na fig. 1 faz-se a representação gráfica de  $\log [\eta] = \log K + \alpha \log M$ , para as amostras tratadas a 95° C, utilizando os valores dos números limite de viscosidade registados no Quadro IV, adiante,

Quadro II

Pesos moleculares médios numéricos,  $\bar{M}_n$ , por análise de grupos terminais (Temperatura de tratamento 95°C)

| Duração do tratamento (horas) | Teor de nitrogénio (%) | N.º de equivalentes-grama de novos grupos terminais por $10^6$ g | $\bar{M}_n$ |
|-------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------|
| 0,25                          | 0,102                  | 146                                                              | 7 936       |
| 0,5                           | 0,282                  | 402                                                              | 3 937       |
| 1                             | 0,362                  | 518                                                              | 3 205       |
| 2                             | 0,562                  | 802                                                              | 2 202       |
| 3                             | 0,592                  | 826                                                              | 2 145       |
| 4                             | 0,662                  | 946                                                              | 1 901       |
| 6                             | 0,722                  | 1 026                                                            | 1 766       |
| 8                             | 0,802                  | 1 146                                                            | 1 597       |

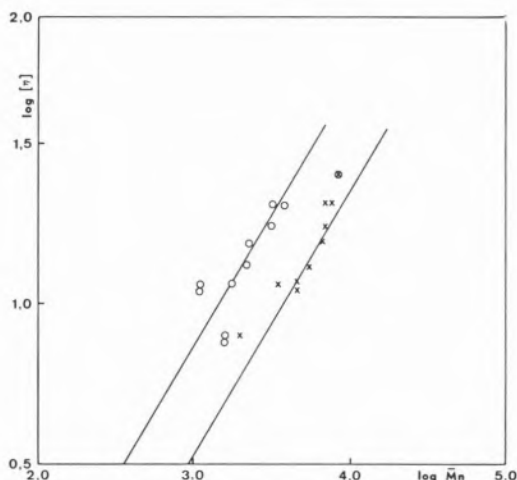


Fig. 1

Relação entre o logaritmo do peso molecular médio numérico, determinado por destilação isotérmica (X), ou por análise de grupos terminais (O), e o logaritmo do número limite de viscosidade no polímero sujeito a ataque aminolítico.

e os valores de peso molecular respectivamente do Quadro I e do Quadro II. Verifica-se que ambas as séries de valores determinam rectas de coeficiente angular  $\alpha = 0,83$ , observando-se apenas ligeira discrepância quanto aos valores de K:  $2,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  no caso da série dos grupos terminais e  $1,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  no caso da série dos valores osmométricos. Estes resultados confirmam a validade da aplicação dos valores das constantes K e  $\alpha$  determinados por RAVENS e WARD ao presente caso. Dado o valor de  $\alpha$  coincidir e o valor de K ser intermédio entre os valores agora calculados, decidiu-se utilizar os valores das constantes apresentado por RAVENS e WARD.

### 3.2 — MEDIDAS VISCOSIMÉTRICAS

Os resultados das determinações dos números limite de viscosidade em soluções, em *o*-clorofenol, do polímero não degradado e das diversas amostras do polímero sujeitas a diferentes durações do ataque da benzilamina registam-se nos Quadros III, IV e V. No caso do polímero não degradado obteve-se um número limite de viscosidade de  $60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , em bom acordo com os valores obtidos por outros investigadores (16, 17) em amostras comerciais do mesmo polímero. No caso das amostras tratadas com benzilamina verificou-se

## Quadro III

Acção da benzilamina sobre o poli-(tereftalato-de-etileno) a 65° C

| Duração do tratamento (horas) | $[\eta]$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $\log [\eta]$ | $\overline{M}_v$ | N.º de cisões por molécula original | $P_N$ | $-\log \left( 1 - \frac{1}{P_N} \right)$ |
|-------------------------------|-----------------------------------------|---------------|------------------|-------------------------------------|-------|------------------------------------------|
| 0                             | 60                                      | 1,7782        | 18 790           | —                                   | 98    | 0,0044                                   |
| 1                             | 42                                      | 1,6232        | 12 240           | 0,54                                | 64    | 0,0069                                   |
| 2                             | 32                                      | 1,5051        | 8 831            | 1,13                                | 46    | 0,0096                                   |
| 4                             | 25                                      | 1,3979        | 6 546            | 1,87                                | 34    | 0,0130                                   |
| 8                             | 20                                      | 1,3010        | 5 000            | 2,78                                | 26    | 0,0171                                   |
| 16                            | 15                                      | 1,1761        | 3 540            | 4,31                                | 18    | 0,0248                                   |
| 32                            | 13,5                                    | 1,1303        | 3 118            | 5,03                                | 16    | 0,0280                                   |

## Quadro IV

Acção da benzilamina sobre o poli-(tereftalato-de-etileno) a 95° C

| Duração do tratamento (horas) | $[\eta]$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $\log [\eta]$ | $\overline{M}_v$ | N.º de cisões por molécula original | $P_N$ | $-\log \left( 1 - \frac{1}{P_N} \right)$ |
|-------------------------------|-----------------------------------------|---------------|------------------|-------------------------------------|-------|------------------------------------------|
| 0                             | 60                                      | 1,7782        | 18 790           | —                                   | 98    | 0,0044                                   |
| 0,25                          | 25                                      | 1,3979        | 6 546            | 1,87                                | 34    | 0,0130                                   |
| 0,50                          | 20,5                                    | 1,3118        | 5 152            | 2,64                                | 27    | 0,0164                                   |
| 1                             | 17,5                                    | 1,2430        | 4 256            | 3,41                                | 22    | 0,0202                                   |
| 1                             | 20,5                                    | 3,3118        | 5 152            | 2,64                                | 27    | 0,0164                                   |
| 2                             | 15,5                                    | 1,1903        | 3 281            | 4,10                                | 19    | 0,0235                                   |
| 2                             | 15,5                                    | 1,1903        | 3 681            | 4,10                                | 19    | 0,0235                                   |
| 3                             | 13                                      | 1,1139        | 2 979            | 5,30                                | 16    | 0,0280                                   |
| 4                             | 11,5                                    | 1,0607        | 2 570            | 6,31                                | 13    | 0,0347                                   |
| 4                             | 11                                      | 1,0414        | 2 438            | 6,70                                | 13    | 0,0347                                   |
| 6                             | 10,5                                    | 1,0612        | 2 301            | 7,16                                | 12    | 0,0378                                   |
| 8                             | 7,5                                     | 0,8751        | 1 535            | 11,24                               | 8     | 0,0580                                   |
| 8                             | 8                                       | 0,9031        | 1 660            | 10,30                               | 9     | 0,0511                                   |

## Quadro V

Acção da benzilamina sobre o poli-(tereftalato-de-etileno) a 125° C

| Duração do tratamento (horas) | $[\eta]$<br>$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $\log [\eta]$ | $\overline{M}_v$ | N.º de cisões por molécula original | $P_N$ | $-\log \left( 1 - \frac{1}{P_N} \right)$ |
|-------------------------------|-----------------------------------------|---------------|------------------|-------------------------------------|-------|------------------------------------------|
| 0                             | 60                                      | 1,7782        | 18 790           | —                                   | 98    | 0,0044                                   |
| 0,25                          | 23                                      | 1,3617        | 5 916            | 2,18                                | 31    | 0,0143                                   |
| 0,50                          | 18                                      | 1,2553        | 4 406            | 3,26                                | 23    | 0,0193                                   |
| 1                             | 17                                      | 1,2304        | 4 112            | 3,56                                | 21    | 0,0212                                   |
| 2                             | 13                                      | 1,1139        | 2 979            | 5,30                                | 16    | 0,0280                                   |

considerável redução do número limite de viscosidade, tanto mais pronunciado, quanto mais prolongada foi a duração do ataque da amina, o que prova efectivamente a cisão das ligações éster nas cadeias do polímero.

Nos Quadros III, IV e V registam-se, conjuntamente com os valores da viscosidade intrínseca  $[\eta]$ , os valores dos pesos moleculares calculados a partir deles com o auxílio da equação de Mark-Houwink com os valores das constantes K e  $\alpha$  indicados atrás.

Com o auxílio das diversas séries de valores de pesos moleculares pode calcular-se o número de cisões por cadeia original ao longo do ataque

aminolítico, utilizando a fórmula  $\frac{\bar{M}_v(O) - \bar{M}_v(t)}{\bar{M}_v(t)}$

em que  $\bar{M}_v(O)$  representa o peso molecular médio do polímero intacto e  $\bar{M}_v(t)$  o peso molecular médio do polímero após a duração t do ataque da amina.

Pode demonstrar-se que os pesos moleculares viscosimétricos obedecem à seguinte relação:

$$\bar{M}_v = \left( \frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/\alpha}$$

Para  $\alpha = 1$  é  $\bar{M}_v = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \bar{M}_w$  que define o chamado peso molecular médio ponderal.  $\alpha$  é suficientemente próximo de 1 e  $\bar{M}_v$  suficientemente insensível a pequenas variações de  $\alpha$ , para se considerar válida esta relação mesmo para o valor de  $\alpha$  utilizado. Pode assim obter-se o grau de polimerização médio ponderal  $P_w$ , por divisão do peso molecular médio viscosimétrico pela média dos pesos moleculares das duas unidades estruturais que constituem o polímero — OC(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CO — e — OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O —.

Por outro lado, demonstra-se que a cisão aleatória das cadeias dum polímero homomolecular (ou monodisperso), em que os pesos moleculares das moléculas individuais são iguais ou, pelo menos, se situam num intervalo bastante apertado, conduz a uma distribuição de graus de polimerização tal que  $P_w/P_n = 2$ . No caso do polímero inicial ser heteromolecular (heterodisperso) mostra-se que  $P_w/P_n$  tende rapidamente para 2, qualquer que seja o seu valor inicial, com o progresso da degradação, podendo considerar-se muito próximo

deste valor quando o número médio de cisões por molécula original ultrapassa 2 (6).

Nestas condições calcularam-se os valores de  $P_n$ , nos Quadros III, IV e V, considerando os pesos moleculares médios viscosimétricos idênticos aos pesos moleculares médios ponderais e  $P_w/P_n = 2$ .

#### 4 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Na fig. 2 representam-se os pesos moleculares médios viscosimétricos em função da duração do ataque da amina. No caso do tratamento a 95°C, consideram-se além dos pesos moleculares viscosimétricos, os pesos moleculares determinados pelo método de destilação isotérmica. As curvas indicam rápido declínio dos pesos moleculares nos estádios iniciais da degradação, seguido de lenta diminuição, quando a cisão das cadeias se torna extensa, o que confirma a superioridade do método viscosimétrico quando se pretendem detectar pequenas degradações nos polímeros.

A fig. 3 regista o número de cisões por molécula original em função da duração da aminólise.

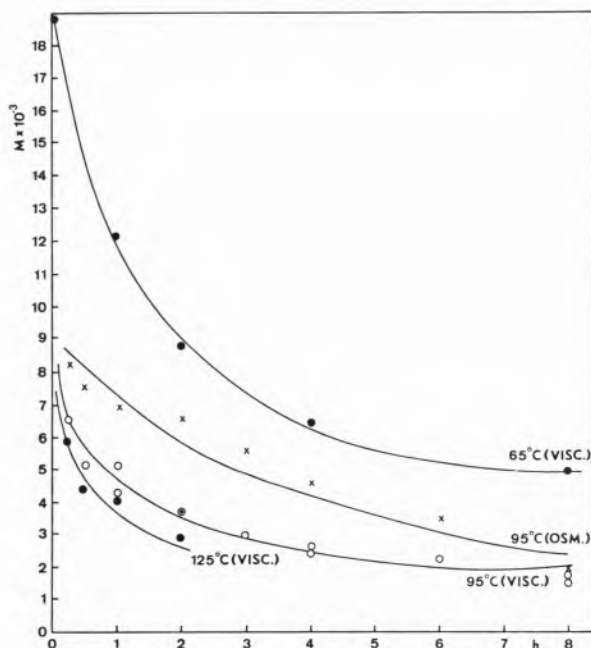


Fig. 2

Efeito da duração do tratamento (em horas) com benzilamina, a diversas temperaturas, sobre os pesos moleculares médios viscosimétricos ( $\bar{M}_v$ ) e numéricos ( $\bar{M}_n$ ), a diferentes temperaturas

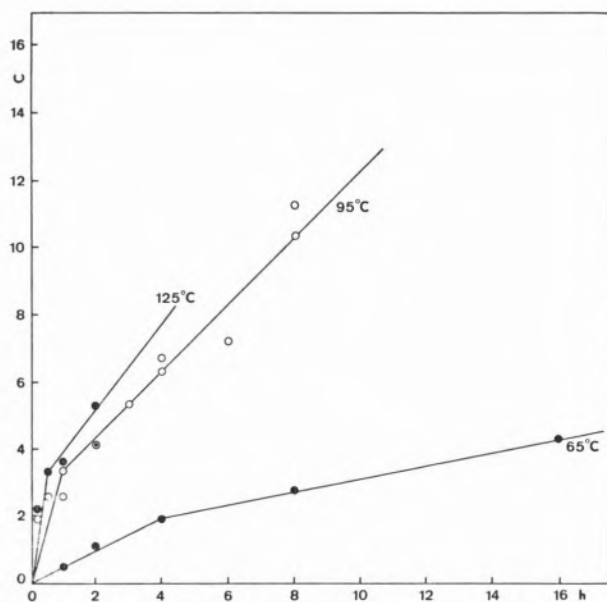


Fig. 3

Número de cisões por molécula original ( $C$ ) durante o ataque da benzilamina ao polímero.

Verifica-se que os pontos obtidos não se situam sobre uma única recta, como seria de esperar de um ataque aleatório a todas as ligações do polímero, qualquer que seja a sua posição na molécula e o comprimento da mesma. Pode notar-se, no entanto, que os pontos se dispõem sobre duas rectas, particularmente no caso da cisão a 65° C, mais lenta.

O teste de verificação do comportamento aleatório do sistema, proposto atrás, foi porém a representação de  $-\log \left(1 - \frac{1}{P_N}\right)$  em função do tempo de aminólise, a qual se faz na fig. 4. Tal como no caso anterior, verifica-se que os pontos das diferentes séries estudadas se dispõem sobre duas rectas de diferente coeficiente angular. Este aspecto nota-se particularmente nos pontos correspondentes ao ataque da amina a 65° C, sem contudo desaparecer nas séries a 95° C e a 125° C, sugerindo a existência de duas constantes de velocidade de aminólise.

A aminólise inicial seria consideravelmente mais rápida, mas a duração e o comportamento linear deste processo inicial, mesmo a 95° C (a 125° C, nota-se menos, talvez por falta de número mais alto de pontos), sugerem que não se trata de cisão de ligações anómalas, como no caso da celulose, mas antes de ataque a parte mais acessível ou mais reactiva da estrutura do polímero.

O grau de cristalinidade ou proporção da estrutura do polímero onde o alinhamento das cadeias se faria de modo ordenado tem sido estudado por diversos métodos, particularmente difractivometria dos raios X, espectroscopia do infravermelho e medidas de densidade. Embora os resultados obtidos pelos vários processos não sejam inteiramente concordantes, julga-se que cerca de 60 % da estrutura do poli-(tereftalato-de-etileno) seria cristalina nas fibras comerciais (19).

RAVENS (16) ao estudar a cinética da hidrólise ácida do poli-(tereftalato-de-etileno) em amostras de poli-(tereftalato-de-etileno) de diferente grau de cristalinidade, verificou ser menor a velocidade de reacção nas amostras mais cristalinas e atribuiu este comportamento ao facto de a molécula do poliéster assumir, na estrutura orientada, confi-

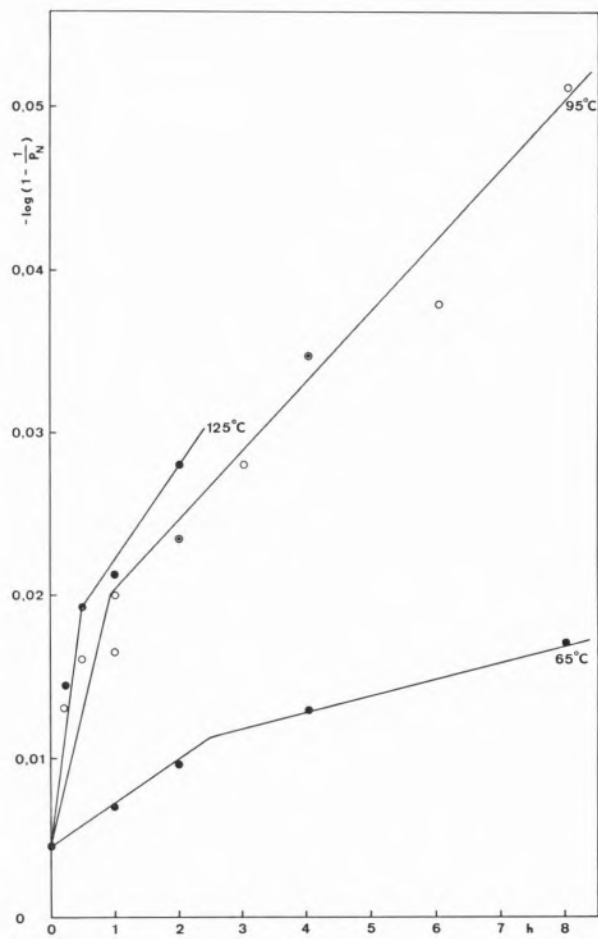


Fig. 4

Evolução do grau de polimerização médio numérico,  $P_N$ , durante o ataque do poli-(tereftalato-de-etileno) pela benzilamina.

guração completamente distendida, daí resultando menor momento de dipolo e menor constante dielétrica; a diminuição dos valores destas características, comprovada experimentalmente (18), dificultaria a ionização do ácido utilizado e daí a diminuição da velocidade de hidrólise.

Esta explicação pode generalizar-se ao ataque aminolítico do poliéster. A diminuição do momento de dipolo (originado principalmente pelo grupo carbonilo do éster) nas regiões cristalinas da estrutura, dificultaria o ataque nucleófilo da amina sobre o grupo éster nessas regiões.

Teríamos, portanto, duas constantes de velocidade de aminólise, uma mais elevada correspondente ao ataque inicial às regiões amorfas do polímero e outra consideravelmente mais baixa, respeitante às zonas cristalinas. Em ambas as regiões da estrutura do polímero seria a cisão das ligações aleatória. A sobreposição dos dois processos lineares, quanto à representação de  $-\log\left(1 - \frac{1}{N}\right)$  em função de  $t$ , de constantes de velocidade muito diferentes, explicaria o aparecimento das duas rectas para cada uma das séries estudadas, na fig. 4.

A representação de  $\log [\eta]$  em função da duração do tratamento para as diversas temperaturas consideradas permite calcular a energia de activação do processo de cisão das ligações, nos estádios iniciais. Para isso basta fazer  $K = \frac{d \log [\eta]}{dt}$

na expressão de Arrhenius  $K = A e^{-\frac{E}{RT}}$  e estudar a representação de  $\log\left(\frac{d \log [\eta]}{dt}\right)$  em função de  $\frac{1}{T}$ . Encontrou-se o valor 10,3 Kcal/mole.

A interpretação aqui apresentada do comportamento do poli-(tereftalato-de-etileno) no ataque pela benzilamina poderá comprovar-se pela determinação dos valores das constantes de velocidade e da energia de activação da aminólise em oligoésteres simples do tereftalato de di-(2-hidroxietilo) cujas ligações sejam completamente acessíveis à acção da amina, e sua comparação com os valores respeitantes ao polímero. A preparação de dímeros, trímeros e tetrâmeros do tereftalato de di-(2-hidroxietilo) e o estudo cinético do ataque deles pela benzilamina encontra-se em progresso no nosso grupo e será objecto de uma futura comunicação.

## BIBLIOGRAFIA

1. Buxbaum, L. H., *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **7**, 182, (1968).
2. Whinfield, J. R., *Endeavour*, **11**, 29 (1952).
3. Farrow, G., Ravens, D. A. S. e Ward, I. M., *Polymer*, **3**, 17 (1962).
4. Zahn, H. e Pfeifer, H., *Polymer*, **4**, 429 (1963).
5. Pfeifer, H., *Forschungsber. Wirtsch. Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen*, 1212 (1963).
6. Tobolsky, A. V., Kotliar, A. M. e Lee, T. C. P., em «Thermal Stability of Polymers», Vol. 1, Ed. Robert T. Conley, Marcel Dekker, Inc., New York, 1970, p. 91.
7. Nickerson, R. F. e Habrle, J. A., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1507 (1947).
8. Sharples, A., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1003 (1957).
9. Sharples, A., *J. Polymer Sci.*, **51**, 85 (1961).
10. Pacsu, E., *J. Polymer Sci.*, **2**, 565 (1947).
11. Schultz, G. V., *J. Polymer Sci.*, **3**, 365 (1948).
12. Sharples, A., em «Cellulose and Cellulose Derivatives», Ed. N. M. Bikales e Leon Segal, Wiley Interscience, New York, 1971, p. 991.
13. IUPAC, *J. Polymer Sci.*, **8**, 257 (1952).
14. Houwink, R., *J. prakt. Chem.*, **157**, 15 (1940).
15. Ravens, D. A. S. e Ward, I. M., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 150 (1961).
16. Ravens, D. A. S., *Polymer*, **1**, 375 (1965).
17. Marshall, I. e Todd, A., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 67 (1953).
18. Reddish, W., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 459 (1950).
19. Daubeny, R. P., Bunn, C. W. e Brown, C. J., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **226**, 531 (1954).

## AGRADECIMENTOS

O autor manifesta o seu reconhecimento ao Director do Wollforschungsinstitut an der rheinisch-westfaelischen technischen Hochschule, Aachen, Prof. Dr. Ing. H. Zahn, onde iniciou este trabalho, pelo amável acolhimento; ao Director do Laboratório Químico e do Centro de Estudos de Química da Universidade de Coimbra, Prof. Doutor A. J. Andrade de Gouveia pelo seu interesse pela realização do trabalho; à Dr.<sup>a</sup> D. Maria Helena Gil, pelo auxílio prestado nas determinações viscosimétricas e à Fundação Calouste Gulbenkian, pelo auxílio financeiro para aquisição de aparelhagem, reagentes e bibliografia.

## ABSTRACT

The kinetics of chain degradation have been studied for the heterogeneous aminolysis of poly(ethylene terephthalate) by benzylamine. The process is considered to be one of random scission and the results are interpreted in terms of the physical structure of the polymer.