



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLI (TEREFTALATO DE TRIMETILENO) – PTT

Flavia Gonçalves Domingues Ferreira¹

¹ Centro Universitário Estácio Recife - Unidade San Martin - flavia.domingues@estacio.br

RESUMO

Atualmente, obtido por síntese química a partir de derivados do petróleo, o 1,3-propanodiol (1,3-PDO) é uma substância que tem despertado crescente interesse das indústrias químicas. Devido às suas inerentes propriedades, pode ser utilizado como monômero para o desenvolvimento de novos polímeros, como o poli(tereftalato de trimetileno) - PTT. O poli(tereftalato de trimetileno) foi obtido a partir da esterificação do ácido tereftálico com o 1,3-propanodiol na presença do catalisador trióxido de antimônio. A policondensação foi realizada em duas etapas sob vácuo e atmosfera de nitrogênio. A reação foi monitorada pela água coletada durante toda síntese. Análises de infravermelho caracterizaram o PTT obtido. Análise de DSC determinaram cristalinidade em torno de 60% e temperatura de fusão de $195,25 \pm 9,92^{\circ}\text{C}$ para as bateladas realizadas.

Palavras-chave: Poli(tereftalato de trimetileno); 1,3-propanodiol; policondensação.

ABSTRACT

Currently, obtained by chemical synthesis from petroleum derivatives, 1,3-propanediol (1,3-PDO) is a substance that has aroused growing interest of the chemical industries. Due to its inherent properties, it can be used as a monomer for the development of new polymers, such as poly (trimethylene terephthalate) - PTT. Poly (trimethylene terephthalate) was obtained from the esterification of terephthalic acid with 1,3-propanediol in the presence of the antimony trioxide catalyst. The polycondensation was performed in two stages under vacuum and nitrogen atmosphere. The reaction was monitored by the water collected during any synthesis. Infrared analyzes characterized the PTT obtained. DSC analysis determined crystallinity around 60% and melt temperature of $195.25 \pm 9.92^{\circ}\text{C}$ for the batch performed.

Keywords: Poly (trimethylene terephthalate); 1,3-propanediol; polycondensation.

1 Introdução

O poli(tereftalato de trimetileno) – PTT foi sintetizado pela primeira vez em 1941, mas devido ao alto custo para a produção do 1,3-propanodiol, um dos monômeros da produção do PTT, sua comercialização se tornou inviável.

Nos últimos anos esse polímero passou a receber maior atenção e a partir de 1998 a Shell iniciou a sua comercialização com a denominação de Corterra, somando-se ao grupo dos poliésteres aromáticos, como o poli(tereftalato de etileno) – PET e o poli(tereftalato de butileno) (Chen et al., 2007; Eberl et al., 2008).

As propriedades físico-químicas do PTT fazem dele um polímero com melhores propriedades do que polímeros produzidos a partir de 1,2-propanodiol, butanodiol ou etileno glicol, como o PBT e o PET (Himmi, Bories, Barbirato, 1999). O



PTT é um polímero linear cristalizável e apresenta o seguinte comportamento térmico: temperatura de fusão (T_m) em torno de 228°C e temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 50 °C.

Em comparação com o PET, o PTT apresenta melhor resiliência, maior facilidade de tingimento e melhores propriedades elásticas, podendo ser utilizado em áreas tão distintas como carpetes, vestuário e têxtil. Para aplicações na indústria de vestuários, suas características fazem do PTT um polímero interessante devido ainda a propriedades como maciez, elasticidade e coloração duradoura (Cameron, Altaras, Hoffman, 1998).

A DuPont introduziu a fibra de PTT com a denominação comercial de Sonora, e é utilizada em muitas outras aplicações para o uso na indústria de filmes, monofilamentos e termoplásticos de engenharia (Eberl et al., 2008).

Como alternativa para a produção de materiais de origem petroquímica a DuPont desenvolveu um novo processo que utiliza materiais de fonte renovável para a produção do 1,3-propanodiol (Eberl et al., 2008). O PTT é produzido a partir da condensação entre 1,3-propanodiol (1,3-PDO) e ácido tereftálico (AT). A polimerização é realizada com excesso de 1,3-PD e remoção de água proveniente da esterificação com AT (Carole, Pellegrino, Paster, 2005).

Neste trabalho foi desenvolvido o reator para a policondensação do PTT e o produto obtido foi caracterizado pela análise de infravermelho (FTIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

2 Materiais e Métodos

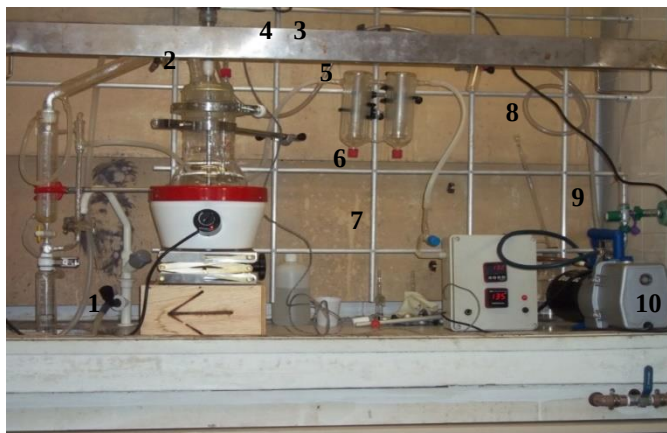
2.1 Monômeros e catalisador

Monômeros: ácido tereftálico fornecido pela Terphane e 1,3-propanodiol da marca Fluka; catalisador: trióxido de antimônio fornecido pela Terphane.

2.1 Reator de polimerização

A reação em batelada foi realizada em um reator de vidro de 2L conectado ao sistema de vácuo, um condensador e um coletor. O reator foi aquecido por uma manta elétrica conectada a um controlador de temperatura. A Figura 1 apresenta o sistema reacional utilizado na síntese do poli(tereftalato de trimetileno) - (PTT).

Figura 1 - Unidade experimental utilizada na síntese do poli (tereftalato de trimetileno) – PTT.



Legenda: 1- Coletor, 2 - Condensador, 3 - Entrada de nitrogênio, 4 - Agitador, 5 - Termopar, 6 - Reator, 7 - Manta aquecimento, 8 - *Trapp*, 9 - Controlador de temperatura e pressão, 10 - Bomba de vácuo.

Na parte superior do reator há um ponto para alimentação de nitrogênio, um poço para instalação de um termopar, que permite o acompanhamento do perfil de temperatura da reação. O sistema também é dotado de uma abertura para introduzir a haste de agitação do tipo âncora, que é movida por um motor de rotação variável.

O coletor de condensado possui volume aproximado de 200 mL e permite quantificar o subproduto da reação e assim controlar a reação. Também foram instalados um *trapp*, para remoção de condensados voláteis, e uma bomba de vácuo da marca Dos Vac. O *trapp* é resfriado com água para evitar a passagem de condensado para a bomba.

2.2 Policondensação do poli (tereftalato de trimetileno) – PTT

As polimerizações foram realizadas em estado fundido na unidade laboratorial de policondensação descrita na Figura 1, em regime de batelada. As condições reacionais foram mantidas constantes para todas as reações, a fim de garantir a reprodutibilidade da metodologia adotada nesse trabalho.

A Tabela 1 apresenta resumidamente as condições operacionais aplicadas durante para a polimerização do PTT realizada em regime de batelada, na qual o processo foi dividido em duas etapas.

Tabela 1 – Condições operacionais aplicadas nas reações de polimerização do PTT.

	Etapla 1	Etapla 2
Temperatura (°C)	245	265
Pressão (mmHg)	120	120
Agitação (rpm)	90	90
Tempo (minutos)	165	240

A síntese do PTT foi realizada em um reator de vidro conforme ilustrado na Figura 1. Foi adicionado ao reator o ácido tereftálico (AT) e o 1,3-propanodiol (1,3-PDO) na razão molar de $AT/1,3-PDO = 1/2,2$ e acrescentado-se 120 mg do catalisador trióxido



de antimônio (Sb_2O_3) no início da reação. Para uma perfeita homogeneização, foi necessária agitação mecânica constante.

O fluxo de nitrogênio no sistema foi mantido constante durante 60 minutos no início da reação, para garantir que a reação ocorresse sob atmosfera inerte, com o objetivo de evitar degradação e oxidação do polímero.

A temperatura do reator foi elevada na segunda etapa da polimerização e a pressão foi mantida constante durante todo o processo para evitar evaporação dos reagentes e dos oligômeros de menor massa molar, além de remover a água, subproduto da reação, deslocando o equilíbrio no sentido do crescimento da cadeia polimérica, e também retirar o 1,3-PDO presente em excesso na reação.

Admitiu-se que a reação de policondensação estava terminada quando não se observava mais a remoção de quantidade significativa de condensado.

2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O PTT produzido foi analisado por FTIR com o objetivo de verificar a composição química das cadeias do polímero, sendo utilizado o espectrômetro Spectrum 400, Marca Perkin Elmer com Transformada de Fourier com uso do acessório de reflectância total atenuada (UATR).

As análises foram realizadas em condições ambientes, com a amostra em forma de pó, em modo de transmitância na faixa de número de onda de $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas com o objetivo de determinar as características térmicas do poli (tereftalato de trimetileno). A técnica de DSC mede, através de uma programação controlada de temperatura (aquecimento ou resfriamento), a energia envolvida na transformação analisada, tendo como referência um material termicamente inerte.

As análises de DSC foram realizadas no equipamento modelo Differential Scanning Calorimeter Pyris 6 de marca Perkin Elmer. Para a realização das análises, as amostras foram pulverizadas e pesadas (10 mg), e analisadas em cadinhos de alumínio fechados. Como referência, utilizou-se um cadinho de alumínio vazio.

Os termogramas foram obtidos do segundo ciclo de aquecimento e resfriamento na faixa de temperatura de $0-300^\circ\text{C}$, usando uma taxa de aquecimento constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de nitrogênio.

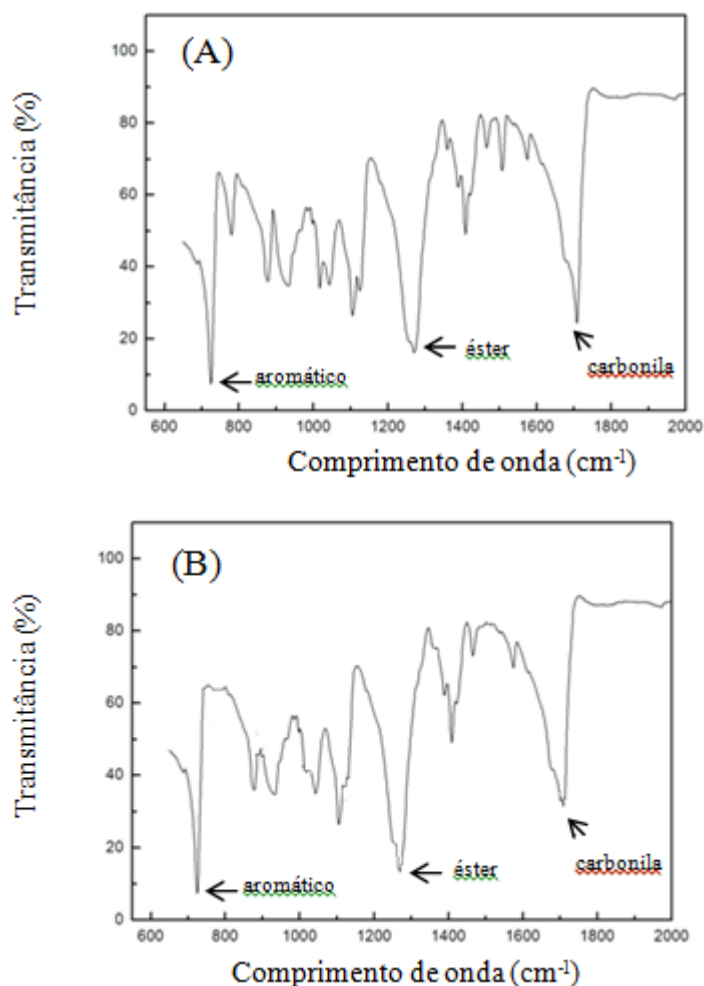
3 Resultados e Discussão

3.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 2 apresenta os espectros de infravermelho das amostras do PTT sintetizado (bateladas 1 e 2) em que na região a 2911 cm^{-1} há uma banda característica da presença de CH_2 , a banda em torno de 1088 cm^{-1} é atribuída à presença do grupo éster ($-\text{O}-\text{C}=\text{O}$) e a banda em 1709 cm^{-1} é atribuída à presença da carbonila ($\text{C}=\text{O}$).

Próximo a 1247 cm^{-1} observa-se uma banda característica do grupamento C-O e a 720 cm^{-1} uma banda característica de anel aromático (Silverstein, Bassler, Morrill, 1994; Skoog, Holler, Nieman, 2008).

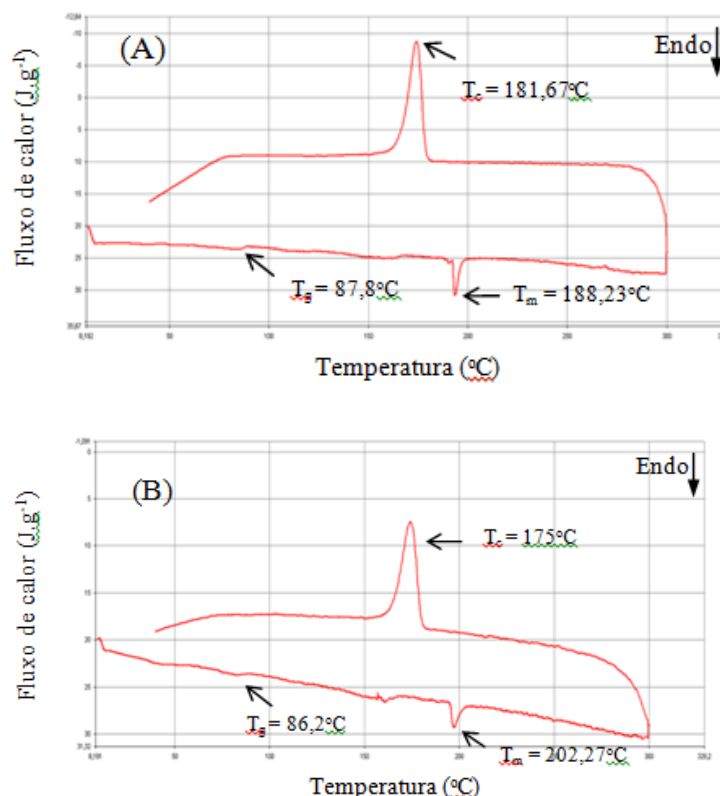
Figura 2 – Espectro no infravermelho do PTT sintetizado, (A) batelada 1 e (B) batelada 2.



Os termogramas obtidos por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para as amostras de PTT após a polimerização estão apresentados na Figura 3.

Os intervalos de temperatura referentes a degradação térmica dos polímeros indicados tanto por TG quanto por DSC foram utilizados para a realização desses tratamentos.

Figura 3 – Termograma das amostras de PTT sintetizados, (A) batelada 1 e (B) batelada 2.



As curvas de DSC apresentadas na Figura 3 das amostras de PTT obtido apresentaram picos endotérmicos em $195,25 \pm 9,92^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Esta transição ocorre sempre em uma faixa de temperatura, devido à distribuição de tamanho das regiões cristalinas presentes no polímero (Srimoan, Danngseeyun, Supaphol, 2004).

Os valores da T_g para o PTT produzido foram $87,8^{\circ}\text{C}$ e $86,2^{\circ}\text{C}$, para bateladas realizadas. Os valores de T_g encontrados para as amostras de PTT sintetizadas não são concordantes com outros resultados da literatura, que apresentam a temperatura de transição vítrea num intervalo de 50 a 60°C (Canevarolo, 2003; Chen et al., 2007). Os picos endotérmicos centrados em $87,8^{\circ}\text{C}$ e $86,2^{\circ}\text{C}$, para as bateladas 1 e 2 respectivamente, podem ser referentes a perda de água superficial das amostras.

Os resultados encontrados neste trabalho podem ser atribuídos à porcentagem cristalina do PTT, sendo que durante a síntese houve maior formação de regiões cristalinas na sua estrutura.

O grau de cristalinidade pode ser determinado também por calorimetria exploratória diferencial (DSC), que consiste na medição da transferência de calor para a amostra a qual avalia a cristalização do polímero, entalpias de fusão, cristalização, sublimação e ponto de transição vítrea assim como também o calor específico do material em uma faixa de temperatura.

A partir das curvas de DSC, o calor de fusão foi usado para determinar a fração cristalina do material. Assim, o grau de cristalinidade das amostras foi determinado a partir do pico endotérmico de fusão, através da Equação (1) (Canevarolo, 2003; Duarte et al., 2003; Hsiao et al., 2006).

$$X(\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (1)$$



Onde: ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra (J.g^{-1});
 ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino, sendo para o PTT igual ao valor de $145,6 \text{ J.g}^{-1}$ (Hsiao et al., 2006; Eberl et al., 2008).

A Tabela 2 apresenta os resultados de T_g (temperatura de transição vítrea), T_m (temperatura de fusão cristalina), ΔH_m (entalpia de fusão) e X (grau de cristalinidade) obtidos pela curva de DSC das amostras.

Tabela 2 – Resultados das propriedades térmicas e cristalinidade do PTT.

Parâmetro	Valor
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	$87,00 \pm 1,13$
T_m ($^{\circ}\text{C}$)	$195,25 \pm 9,92$
ΔH_m (J.g^{-1})	$99,53 \pm 1,65$
X (%)	$68,4 \pm 1,13$

4 Conclusões

As condições operacionais adotadas foram adequadas para a obtenção do poli(tereftalato de trimetileno) - PTT. Os espectros de infravermelho apresentaram as bandas características dos grupos éster, aromático e carbonila, importantes na caracterização do PTT.

Através do DSC identificou-se o comportamento térmico do polímero sintetizado e a partir dessa análise foi possível determinar que a cristalinidade do polímero ficou em torno de 60%.

Referências

- Bannach, G.; Perpétuo, G. L. **Química Nova**. v. 34, p. 1825, 2011.
- Cameron, D. C.; Altaras, N. E.; Hoffman, M. L.; Straw, A. J. *Biotechnology Progress*. v. 14, p. 116, 1998.
- Canevarolo Jr., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Ed. Artliber, São Paulo, 2003.
- Carole, T. M.; Pellegrino, J.; Paster, M. *Applied Biochemistry Biotechnology*. v. 115, p. 871, 2004.
- Chen, X.; Hou, G.; Chen, Y.; Yang, K.; Dong, Y.; Zhou, H. Effect of molecular weight on crystallization, melting behavior and morphology of poly(trimethylene terephthalate). **Polymer Testing**. v. 26, p. 144, 2007.
- Chen, X.; Hou, G.; Chen, Y.; Yang, K.; Dong, Y.; Zhou, H. **Polymer Testing**. v. 26, p. 144, 2007.
- Chuah, H. H.; Lin-Vien, D.; Soni, U. *Polymer*. v. 42, p. 7137, 2001.
- Duarte, L. T.; Lins, V. F.; Mariano, C.; Branco, J. R.; Collares, M. P.; Galery, R. **Polímeros**. v. 13, p. 198, 2003.
- Eberl, A.; Heumann, S.; Kotek, R.; Kaujmann, F.; Mitsche, S. **Journal Biotechnology**. v. 135, p. 45, 2008.
- Himmi, E. L.; Bories, A.; Barbirato, F. *Bioresource Technology*. v. 67, p. 123, 1999.
- Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5º ed. Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1994.



Hsiao, K. J.; Lee, S. P.; Kong, D. C.; Chen, F. L. Journal Applied Polymer Science. v. 102, p. 1008, 2006.

Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Editora Bookman, São Paulo, 2002.

Srimoanon, P.; Danngseeyun, N.; Supaphol, P. European Polymer Journal. v. 40, p. 599, 2004.