

231418

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DA ENERGIA, METALURGIA E MATERIAIS — PPGEEMM

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE RETICULADOS
TRIDIMENSIONAIS DERIVADOS DO POLI(ISOPRENO) CONTENDO
GRUPOS DOADORES E ACEPTORES

POR

EDVANI CURTI MUNIZ

LICENCIADO EM QUÍMICA

Trabalho realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia, Metalurgia e Materiais-PPGEEMM - da mesma universidade.

Porto Alegre - 1986.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE RETICULADOS
TRIDIMENSIONAIS DERIVADOS DO POLI(ISOPRENO) CONTENDO
GRUPOS DOADORES E ACEPTORES

D I S S E R T A Ç Ã O

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da
Energia, Metalurgia e Materiais-PPGEEMM, como parte
dos requisitos para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

POR

EDVANI CURTI MUNIZ

LICENCIADO EM QUÍMICA

1986.

AGRADECIMENTOS

- Ao meu PAI e demais familiares, meus agradecimentos pelo carinho e compreensão.
- Ao Professor Dr. MARCO AURÉLIO DE ARAUJO meu sincero agradecimento pela orientação e pelo incentivo dado para que este trabalho fosse desenvolvido.
- Ao Professor HENRIQUE NORTHFLEET NETO meu especial agradecimento pela proposição do tema desta dissertação, assim como pelas inúmeras e proveitosas discussões que facilitaram a interpretar e compreender os resultados obtidos.
- Aos demais integrantes do Grupo de Polímeros do Instituto de Química da UFRGS, meu agradecimento pela convivência, amizade e apoio durante a realização deste trabalho.
- Aos amigos que convivi durante a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos por proporcionarem atmosfera de amizade e companheirismo.
- À CAPES pela concessão da bolsa de estudos, para a realização deste trabalho.

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: MARCO AURÉLIO DE ARAUJO

Doutor em Química

Instituto de Química da

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Co-Orientador: HENRIQUE NORTHFLEET NETO

Mestre em Ciências dos Materiais

Instituto de Química da

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Banca Examinadora:

a) Nome: IDUVIGES LOURDES MÜLLER

Instituição: PPGEEMM/UFRGS

b) Nome: RAQUEL SANTOS MAULLER

Instituição: Instituto de Química/UFRGS

c) Nome: MARCO AURÉLIO DE ARAUJO.

Instituição: Instituto de Química/UFRGS.

Coordenador do PPGEEMM

Dr. IVAN GUERRA MACHADO

À Ivete, minha querida
esposa.

À minha Mãe, in Memoriam.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS UTILIZADOS

- a - Constante da equação de Mark-Houwink, adimensional.
- A - Absortividade específica, $l \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$.
- Ar - Radical aromático.
- BPMTD - 4,4'-(4,4'-difenilmetileno)-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona.
- BPMTD-H - 4,4'-(4,4'-difenilmetileno)-bis-1,2,4-triazolidina-3,5-diona.
- CZ - Carbazola ou dibenzopirrola.
- CA - Cloranil ou 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona.
- CTC - Complexo de transferência de carga.
- DEC - Densidade de energia coesiva.
- DB - Ácido 3,5-dinitrobenzôico.
- DNBIB - 3,5-Dinitrobenzoato de isobutila.
- DNF - 2,7-Dinitrofluoreno.
- DSC - Calorimetria diferencial de varredura.
- E_{vap} - Energia molar de vaporização.
- G - Energia livre de Gibbs.
- G' - "Storage modulus", componente proporcional à energia armazenada do módulo de cisalhamento.
- G_1 - Energia livre de diluição de Gibbs.
- G_{1el} - Energia livre de Gibbs associada à expansão elástica.

	ca do polímero.
G_{1m}	- Energia livre de Gibbs associada ao polímero antes da reticulação.
G_r	- Grau de reticulação.
H	- Calor, entalpia.
H_1	- Calor de diluição.
HEC	- 2-(Hidroxietil)-carbazola
HECM	- Metacrilato de 2-(hidroxietil)-carbazolila.
i	- Insolúvel.
I.E.	- Índice epóxi.
K	- Constante de Boltzman.
K'	- Constante da equação de Mark-Houwink, mg.g^{-1} .
K_T	- Constante de estabilidade para complexos de transferência de carga.
M	- Peso molecular, g.mol^{-1} .
\bar{M}_c	- Peso molecular média da cadeia polimérica entre dois retículos.
MCHB	- 2-metil-2-carbazolila-3-hidroxibutano.
\bar{M}_n	- Peso molecular numérico médio.
ms	- Muito solúvel.
MTOBB	- 2-metil-2-(2,3,5-tricloro-oxibenzoquinona)-butano.
\bar{M}_v	- Peso molecular viscosimétrico médio.
n_0	- Número total de sítios (Modelo de Flory).
N	- Número de moléculas de polímero (Modelo de Flory).
NEC	- N-etil-carbazola.
p	- Pressão.
PCM	- Metacrilato de picrila.
PISOP	- Poli(isopreno).

PISOPCA	- Poli(isopreno-co-cloranil).
PISOPCZ	- Poli(isopreno-co-carbazola).
PISOPDB	- Poli(isopreno-co-(3,5-dinitrobenzoato)).
ps	- Parcialmente solúvel.
PVCZ	- Poli(vinilcarbazola).
PVP	- Poli(vinilpiridina).
PVPE	- Poli(vinilpiridina-co-estireno).
R	- Constante universal dos gases.
s	- solúvel.
S	- Entropia.
S_1	- Entropia de diluição.
S_m	- Entropia de mistura.
sq	- Solúvel a quente, parcialmente solúvel a temperatura ambiente.
T	- Temperatura absoluta.
THF	- Tetrahydrofurano.
TCNE	- Tetracianoetileno.
TCNQ	- Tetracianoquinodimetano.
Tg	- Temperatura de transição vítrea.
TNB	- 1,3,5-Trinitrobenzeno.
TNF	- 2,4,7-Trinitrofluoreno.
v_1	- Fração volume do solvente.
v_2	- Fração volume do polímero.
\bar{V}_1	- Volume molar do solvente.
\bar{V}_2	- Volume molar do polímero.
x	- Número de unidades repetitivas por cadeia (grau de polimerização).
X	- Fração molar.

W	- Número total de conformações.
Z	- Número total de sítios vizinhos (Modelo de Flory).
α	- Constante semi-empírica de Flory.
γ	- Número de sítios possíveis de serem ocupados pelo terceiro segmento adicionado (modelo de Flory).
χ	- Parâmetro de interação de Flory-Huggins.
χ_0	- Parâmetro de Flory-Huggins atribuindo \bar{a} entropia, e <u>e</u> equivalente a χ^s .
χ^s	- Parâmetro de Flory-Huggins atribuindo \bar{a} entropia.
χ^h	- Parâmetro de Flory-Huggins atribuindo \bar{a} entalpia.
ξ	- Número de conformações para uma molécula.
Δ	- Incremento, variação.
σ	- Módulo de cisalhamento.
δ	- Densidade.
ζ	- Parâmetro de solubilidade.
\emptyset	- Grau de inchamento.
η_r	- Viscosidade relativa.
η_{sp}	- Viscosidade específica
$[\eta]$	- Viscosidade intrínseca.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	1
ABSTRACT	3
1 - INTRODUÇÃO	5
1.1 - Relevância do Estudo	5
1.2 - Escopo do Trabalho	8
1.3 - Metodologia	10
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3 - PARTE TEÓRICA	18
3.1 - Escopo da Parte Teórica	18
3.2 - Princípios Termodinâmicos Gerais	19
3.3 - Termodinâmica Estatística de Inchamentos	28
3.4 - O Inchamento de Polímeros Reticulados	33
3.5 - O Parâmetro χ : Estudos Teóricos e Experimentais	35
3.6 - A Influência do Solvente: O Parâmetro de Solubilidade	37
3.7 - Influência do Grau de Reticulação	40
3.8 - Complexos de Transferência de Carga	44

4 - PARTE EXPERIMENTAL	47
4.1 - Solvente e Polímeros Utilizados	47
4.2 - Equipamentos e Aparelhagem	47
4.3 - Purificação dos Solventes	49
4.4 - Purificação e Caracterização do Poli(isopreno)	50
.....	
4.5 - Purificação e Caracterização da Carbazola ...	55
4.6 - Síntese e Caracterização do 2,3,5,6-tetraclo-	
ro-1,4-benzoquinona, (p-cloranil)	57
4.7 - Compostos Modelo de Agentes Doadores e Acep-	
tores de Carga	63
4.7.1 - 2-Metil-2-carbazoloila-3-hidroxi-buta	
no	63
4.7.2 - 2-Metil-2-(2,3,5-tricloro-oxibenzoqui-	
nona)-butano	68
4.7.3 - 3,5-Dinitrobenzoato de Isobutila	72
4.8 - Síntese e Caracterização da 4,4'-(4,4'-Dife-	
nilmetileno)-Bis-1,2,3-Triazolina-3,5-Diona..	76
4.8.2 - Síntese	77
4.8.3 - Procedimento	77
4.8.4 - Caracterização	78
4.9 - Síntese de Copolímeros Contendo Agentes Doa-	
dores e Aceptores de Carga	80
4.9.1 - Poli(isopreno-co-cloranil)	80
4.9.2 - Poli(isopreno-co-carbazola)	82
4.9.3 - Poli(isopreno-co-(ácido 3,5-dinitro-	
benzôico)).....	83
4.10- Caracterização dos Copolímeros Sintetizados..	84

4.10.1-	Determinação do Índice de epóxi	84
4.10.2-	Determinação de Grau de Substituição ocorrido nas Sínteses dos Copolímeros	86
4.11-	Síntese de Reticulados de Poli(isopreno) e dos Copolímeros	90
4.12-	Medidas de Inchamento	92
5 -	RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
5.1 -	Inchamento com Grupo Doador em Solução	95
5.1.1 -	Variação do Grau de Inchamento com a Concentração de Grupo Doador	95
5.1.2 -	O Efeito da Temperatura	104
5.2 -	Inchamento com Grupo Aceptor em Solução	109
6 -	CONCLUSÕES	114
7 -	BIBLIOGRAFIA	117
APÊNDICE A:	Dados das medidas gravimétricas do grau de inchamento	121
APÊNDICE B:	Listagem do programa computacional utiliza- do para os cálculos das medidas do grau de inchamento	129

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Estruturas possíveis para a unidade repetitiva do poli(isopreno).....	7
Figura 2: Estrutura planar da carbazola, cloranil e ácido 3,5 - dinitro benzóico.....	9
Figura 3: Complexos de Transferência de Carga. (a) esquema representando a influência da distância do grupo doador ligado à cadeia polimérica e do espaçamento entre eles na formação do complexo por transferência de carga tipo "sanduíche", conf. Tazuke et alii ⁴ , (b) conformações para o complexo carbazola/cloranil, sendo:(b.1) complexo simétrico, (b.2) complexo assimétrico, sugeridos por Landman ¹⁵	14
Figura 4: Pressão de vapor relativa em função da fração volume do solvente, para o sistema poli(isopreno)/benzeno, conf. Gee et alii ³⁵	23
Figura 5: Energia livre, calor e entalpia de diluição para o sistema poli(isopreno)/benzeno, conf.	

Gee et alii ³⁵	25
Figura 6: Calores de diluição obtidos por coeficiente de temperatura de pressão osmótica e por medidas calorimétricas, conf. Gee et alii ³⁵	26
Figura 7: Representação esquemática do modelo de Flory ³²	29
Figura 8: Percentagem de volume inchado de polímeros, em solventes com parâmetros de solubilidade diferentes, conforme Tobolsky ⁴¹	39
Figura 9: Relação entre o grau de reticulação e o grau de inchamento para poli(isopreno) em: (a) tetracloreto de carbono, (b) dissulfeto de carbono e (c) benzeno, conf. Gee ⁴³	42
Figura 10: Relação do grau de inchamento com o parâmetro de Flory-Huggins e com o grau de reticulação, conf. Hildebrand e Scott ³⁶	43
Figura 11: Viscosidade versus concentração, obtido na determinação de \bar{M}_v do PISOP	52
Figura 12: Espectro de infra vermelho de uma película do PISOP	54
Figura 13: Espectro de infra vermelho de carbazola, a 1%, em KBr	56

Figura 14:Esquemática do sistema utilizado na síntese do cloranil.....	59
Figura 15:Espectro de ultra violeta do cloranil, obtido em tetrahidrofurano a 20 ^o C.....	61
Figura 16:Espectro de infra vermelho do cloranil, a 1%, em KBr.....	62
Figura 17:Espectro de infra vermelho do MCHB, a 1%, em KBr	66
Figura 18:Espectro de ultra violeta do MCHB, obtido em clorofórmio a 20 ^o C.....	67
Figura 19:Espectro de infra vermelho do MTOBB, a 1%, em KBr.....	70
Figura 20:Espectro de ultra violeta do MTOBB, obtido em clorofórmio a 20 ^o C.....	71
Figura 21:Espectro de infra vermelho do DNBIB, a 1%, em KBr.....	74
Figura 22:Espectro de ultra violeta do DNBIB, obtido em clorofórmio a 20 ^o C.....	75
Figura 23:Espectro de infra vermelho da BPMTD, a 1%, em KBr.....	79
Figura 24:Curvas de absorvância versus concentração, obtidas em clorofórmio a 20 ^o C.....	88

Figura 25:Grau de inchamento versus tempo, para PISOP com grau de reticulação cerca de 1,4%, efetuado a 25 ^o C.....	97
Figura 26:Grau de inchamento versus tempo, para PISOPCA com grau de reticulação cerca de 1,4%, efetuado a 25 ^o C.....	98
Figura 27:Isotermas do grau de inchamento versus proporção D/A, para PISOPCA, em tolueno puro e em tolueno contendo grupo doador.....	102
Figura 28:Isotermas do grau de inchamento versus proporção D/A, para PISOPDB, em tolueno puro e em tolueno contendo grupo doador.....	103
Figura 29:Grau de inchamento versus temperatura, para PISOP, em tolueno puro e em tolueno contendo grupo doador.....	105
Figura 30:Grau de inchamento versus temperatura, para PISOPCA, em tolueno puro e em tolueno contendo grupo doador.....	106
Figura 31:Grau de inchamento versus temperatura, para PISOPDB, em tolueno puro e em tolueno contendo grupo doador.....	107
Figura 32:Grau de inchamento versus temperatura, para PISOP, em tolueno puro e em tolueno contendo grupo acceptor.....	110

Figura 33:Viscosidade específica versus tempo, para po-
li(isopreno).....

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1: O parâmetro X para vários sistemas polímero-solvente, conf. Huggins ³³	36
Tabela 2: Parâmetros de solubilidade de alguns polímeros e solventes comuns, conf. Brydson ⁴²	38
Tabela 3: Coeficiente de extinção molar das várias estruturas do poli(isopreno), para $\nu = 843,0 \text{ cm}^{-1}$, $887,5 \text{ cm}^{-1}$ e 909 cm^{-1} , obtidos através de espectroscopia infra vermelho por Richardson e Sacher ⁵⁴	53
Tabela 4: Percentagem molar das várias estruturas presentes no PISOP, obtidos por espectroscopia infra vermelho	55
Tabela 5: Densidade do tolueno a várias temperaturas, obtidas através da eq. (42) conf. International Critical Tables ⁶⁸	99
Tabela 6: Grau de inchamento a várias proporções D/A para os sistemas PISOP, PISOPDB e PISOPCA, a várias temperaturas	104

Tabela 7: Grau de inchamento dos sistemas PISOPDB e PISOPCA a várias temperaturas, na proporção D/A = 1:10 (polímero:grupo doador)	108
--	-----

RESUMO

Foram estudadas, neste trabalho, interações por complexos de transferência de carga, através de medidas gravimétricas do grau de inchamento de géis de poli(isopreno) reticulado, contendo grupos aceptores de carga, em presença de grupos doadores de carga, de pequeno peso molecular, dissolvidos em tolueno. Para este fim, poli(isopreno) sintético proveniente da COPERBO - Companhia Pernambucana de Borracha Sintética, após purificação em clorofórmio, foi caracterizado por espectroscopia no infra-vermelho. O seu peso molecular médio foi determinado por viscosimetria em tolueno e o valor de \bar{M}_v obtido foi $8,25 \times 10^5$.

Através de epoxidação da dupla ligação e hidrólise ácida do respectivo anel oxirano, foram introduzidos no poli(isopreno), previamente purificado, grupos aceptores de carga do tipo cloranil e ácido 3,5-dinitro-benzóico, e grupos doadores de carga do tipo carbazola. Obteve-se, desta forma, copolímeros aceptores do tipo poli(isopreno - co-cloranil) e poli(isopreno - co-(3,5-dinitro-benzoato)) e copolímero doador do tipo poli(isopreno - co-carbazola). A quantidade de cada espécie introduzida foi determinada por espectroscopia no ultra

violeta.

Poli(isopreno) e os copolímeros contendo grupos doadores ou aceptores foram reticulados em solução utilizando 4,4'-(4,4'-difenilmetileno)-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (BPMTD). Os filmes reticulados, após retirada a fase sol, e secos à vácuo, foram submetidos a inchamento em tolueno puro e em solução de tolueno contendo grupos aceptores ou doadores de carga, nas proporções 10:1, 1:1 e 1:10 (polímero: grupo doador ou polímero: grupo acceptor de carga), a 25, 30, 35 e 40°C.

Das medidas gravimétricas do grau de inchamento, foi verificado a formação de complexos por transferência de carga entre os copolímeros aceptores e carbazola. Foi verificado ainda que copolímeros contendo grupos aceptores do tipo cloranil possuem maior tendência a formar complexos por transferência de carga do que copolímeros aceptores contendo grupos 3,5-dinitrobenzoíla.

ABSTRACT

In this work, was studied interactions by charge transfer complex through of gravimetric measurements of the swelling ratio of crosslinked Poly(Isoprene), having acceptor pendant groups, in presence of short molecular weight donor group, dissolved in toluene. Synthetic Poly(Isoprene) from COPERBO-Companhia Pernambucana de Borracha Sintética, after purification in chloroform, was characterized by infra-red spectroscopy, and its Average Molecular Weight was determined by viscosimetry in toluene; The \bar{M}_v value obtained was $8,25 \times 10^5$.

After epoxidation of the double bound and hydrolysis of the respective epoxid ring, acceptor groups such as chloranil and 3,5-dinitro-benzoic acid, and donor groups like carbazol, were added in the Poly(Isoprene) backbone. Then, were obtained acceptor copolymers like Poly(Isoprene-co-Chloranil) and Poly(Isoprene-co-(3,5-Dinitrobenzoate)), and donor copolymer like Poly(Isoprene-co-Carbazol). The amount of each group introduced was quantified by ultra violet measurements.

Poly(Isoprene) and the copolymers having donor or acceptor pendant groups were crosslinked, in solution, using

4,4'-(4,4'-diphenylmethylene)-bis-1,2,4-triazolyn-3,5-dione (BPMTD). The films obtained, after the sol phase have been withdrawn, were swelled in pure toluene and in toluene solution having donor or acceptor groups, in the ratios 10:1, 1:1 and 1:10 (polymer: donor groups or polymer: acceptor groups), at 25, 30, 35 and 40°C.

For the gravimetric measurements of the swelling, was verified the formation of the charge transfer complex between acceptor copolymers and carbazol. Acceptor copolymers having chloranil pendant groups presented higher tendency to form charge transfer complex than acceptor copolymers having 3,5-dinitrobenzoyl pendant groups.

1 — INTRODUÇÃO

1.1 — Relevância do Estudo

Uma das principais características do poli(isopreno), sintético, fig. 1 (p.07), é sua semelhança com a borracha natural, cuja propriedade mais importante é o alto grau de deformação sob ação de forças relativamente pequenas. Materiais elásticos como o poli(isopreno), em suas aplicações, são, geralmente, submetidos ao contato com vários líquidos, tais como solventes orgânicos, óleo, água, etc., e neste caso, é importante conhecer o seu comportamento diante de tais situações. A interação de polímeros com solventes tem sido objeto de estudos para resolver problemas de dissolução ou da resistência destes com relação a vários líquidos.

A dissolução de polímeros lineares pode ser evitada quando são submetidos a reticulação. Elastômeros reticulados, além de serem insolúveis, apresentam melhores propriedades mecânicas, pois suas cadeias não escoam quando o material é submetido a trações.

A reticulação pode ocorrer de duas maneiras distintas, a reticulação química e a reticulação física. A reticulação quí

mica é permanente e irreversível, ocorre via reações químicas em sítios vulneráveis a estas reações, com a formação de ligações covalentes. A reticulação física, não permanente, portanto reversível, ocorre através de interações de segunda ordem entre cadeias de polímero. Entre os vários tipos de interações possíveis, encontra-se a que ocorre por complexos de transferência de carga (CTC).

Complexos de transferência de carga são formados entre espécies doadoras eceptoras de cargas. Espécies doadoras são, geralmente, moléculas com grande densidade eletrônica. Espéciesceptoras possuem átomos eletronegativos com orbitais vagos, onde podem ser acomodadas cargas transferidas pela espécie doadora ¹.

A introdução de grupos doadores e aceptores na cadeia macromolecular pode resultar em qualidades superiores às do polímero original, pois estes grupos podem efetuar interações inter e intra-molecular, diminuindo ou aumentando o grau de compatibilidade de misturas e/ou de soluções de polímeros ². Polímeros incompatíveis separam-se em fases, produzindo, em geral, turvação e não apresentando boas propriedades mecânicas ³.

A investigação de interações por transferência de carga em polímeros no estado sólido é impedida por restrições experimentais, devida a pequena mobilidade das cadeias do polímero ⁴. Tenta-se contornar este obstáculo substituindo-se um dos componentes macromolecular do sistema por um composto de baixo peso molecular. O sistema pode, então, ser investigado em solução, através de medidas de inchamento, sob um enfoque termodinâmico.

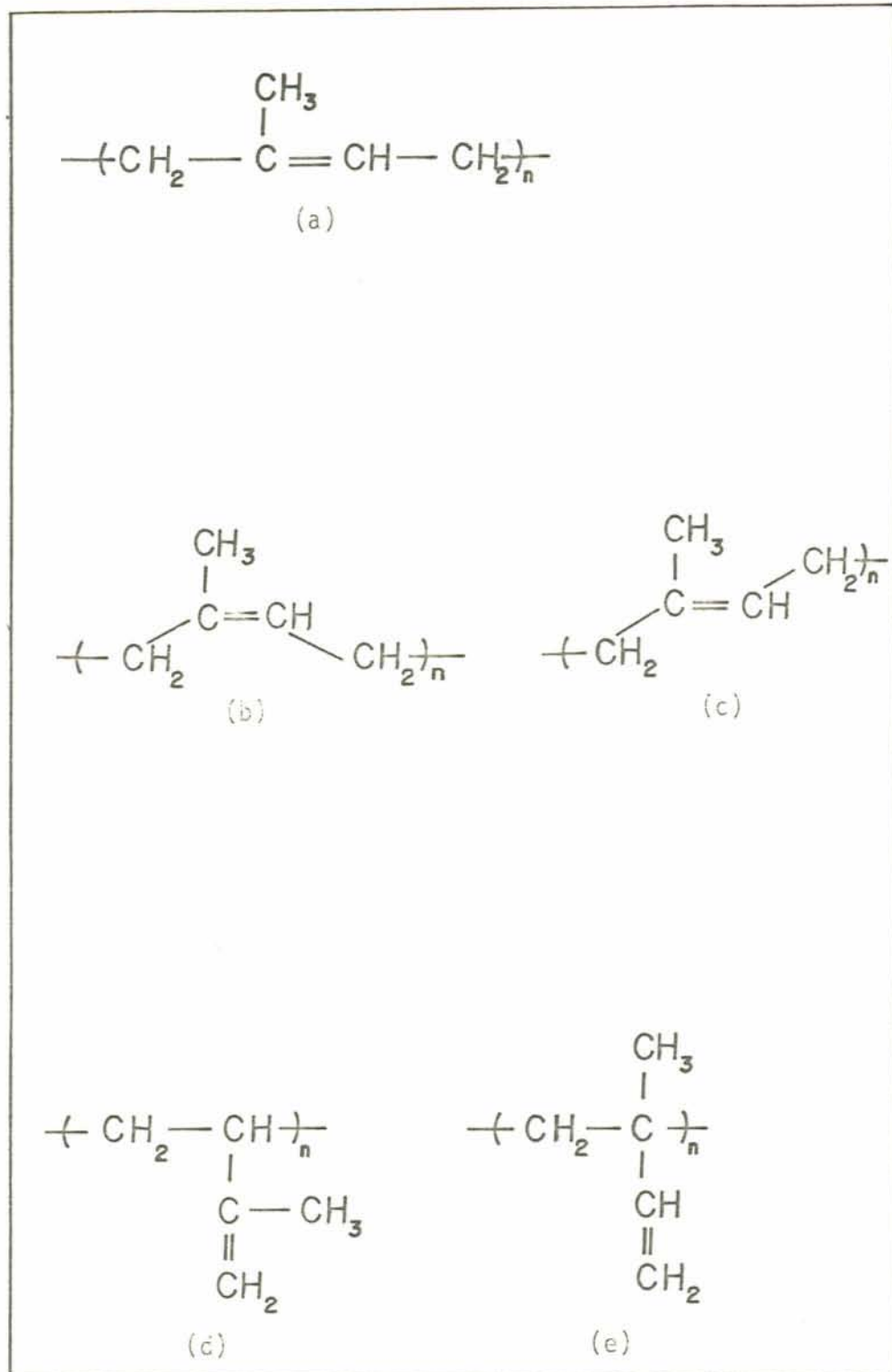


Fig. 1 - Estruturas possíveis para a unidade repetitiva do poli(isopreno) :

(a) representação comum, (b) adição 1,4 cis, (c) adição 1,4 trans, (d) adição 3,4 e (e) adição 1,2.

1.2 — Escopo do Trabalho

Neste trabalho são sintetizados copolímeros de poli(isopreno) com grupos doadores e com grupos aceptores de elétrons. É utilizado como grupo doador, carbazola (ou CZ), fig. 2(a), (p.09) e como grupos aceptores, cloranil (ou CA), fig.2(b), e ácido 3,5-dinitrobenzôico (ou DB, fig. 2(c). Estes grupos são acoplados à espécie macromolecular através de reações químicas efetuadas nas ligações duplas do poli(isopreno).

Poli(isopreno) e seus copolímeros, reticulados irreversivelmente através de reações químicas, com agente reticulante BPMTD, são colocados em contato com solução de tolueno contendo grupos doadores ou aceptoras de carga de pequeno peso molecular. Investiga-se, nestes sistemas, a influência daquelas espécies na interação polímero-solvente, efetuando medidas gravimétricas de inchamento dos géis, a várias temperaturas e diferentes proporções polímero/(grupo acceptor ou doador). São também realizados apreciações qualitativas sobre a cinética de inchamento (variação do grau de inchamento com o tempo, até atingir equilíbrio).

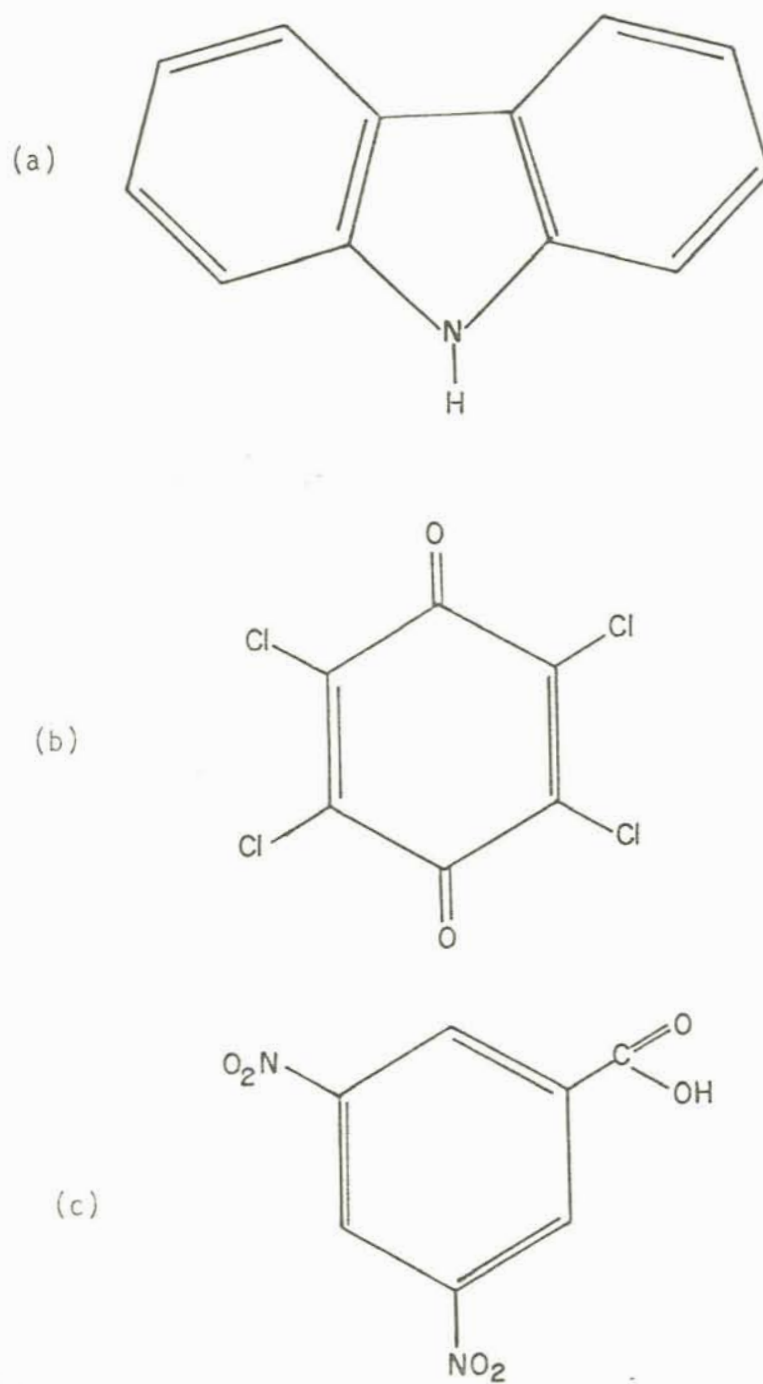


Fig. 2 - Estrutura planar : (a) dibenzopirrola (carbazola) ;
(b) 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona (cloranil) ;
(c) ácido 3,5-dinitro benzóico.

1.3 — Metodologia

É utilizado, neste trabalho, amostra comercial de poli(isopreno) sintético (ou PISOP) e, após sua purificação, são introduzidos grupos complexantes (CA, DB ou CZ), através de epoxidação das ligações duplas do PISOP e posterior abertura do anel oxirano por hidrólise ácida. São obtidos, portanto, copolímeros do tipo PISOP-doador (ou PISOPCZ), PISOP-acceptor (ou PISOPCA e PISOPDB).

A massa molecular do PISOP é determinada por viscosimetria. A avaliação quantitativa dos grupos aceptores e doadores é realizada por espectroscopia na região do ultra-violeta, por padronização interna, utilizando compostos modelo de pequeno peso molecular sintetizados para esta finalidade.

São efetuadas reticulações irreversíveis, em todos os polímeros em estudo, por reação do agente bifuncional BPMTD, na ordem de 1 a 2% molar, com as ligações duplas existentes no polímero. A gelificação é levada a efeito em solução usando solventes adequados. Após a evaporação do solvente, os filmes formados são levados a contato com tolueno para retirada da fase sol. Após remoção do tolueno, por secagem a vácuo, os filmes são submetidos a inchamento.

As medidas gravimétricas do grau de inchamento são realizadas a diferentes temperaturas por contato dos filmes, de massa conhecida, com tolueno contendo quantidades, também conhecidas, de grupo complexante oposto ao existente no copolímero.

2 — REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Desde o início do século, muitos pesquisadores têm direcionado seus trabalhos para a investigação de complexos de transferência de carga. Com a sofisticação dos equipamentos analíticos e, com o aumento das aplicações tecnológicas e científicas destas investigações, houve, desde aquela época até nossos dias, um grande desenvolvimento tanto das aplicações quanto de suas bases teóricas. A teoria de complexos de transferência de carga será tratada na seção 3.8 deste trabalho.

As primeiras constatações da formação de complexos de transferência de carga foram realizadas por Hildebrand e Glascock⁶ investigando colorimetricamente a solvatação de iodo em vários solventes e postularam a hipótese de formação de complexo I_3^- a partir de I_2 e I^- . Estas hipóteses foram posteriormente confirmadas por Benesi e Hildebrand⁷ em investigações espectroscópicas de iodo em hidrocarbonetos aromáticos. Deduziram, a partir daquelas investigações, uma equação que relaciona a constante de estabilidade destes complexos (K_T) com seu coeficiente de extinção molar e as concentrações das espécies complexantes. A equação Benesi-Hildebrand obteve grande aceitação e os complexos, então chamados de complexos de transferência de carga, fo-

ram amplamente estudados ⁸.

Posteriormente, Evans ⁹ mostrou, através de medidas espectroscópicas na região do ultra-violeta, que a transferência de carga pode ocorrer no sistema iodo-poli(estireno) e íon prata-poli(estireno). O complexo de transferência de carga formado pela interação destas espécies apresenta um máximo de absorção deslocado para a região do visível, sendo, portanto, energeticamente mais estável que as espécies isoladas. Logo após, Slough ¹⁰ investigou a formação de complexos, em fase sólida e em solução, de poli(2-vinilpiridina) (ou PVP), e poli(2-vinilpiridina-co-estireno) (ou PVPE), com bromo. Foram realizadas medidas de absorção dos complexos em 1,2-dicloroetano e de películas obtidas por evaporação do solvente. Houve maior deslocamento da banda de absorção nas medidas realizadas em solução, devido a transferências de cargas cooperativas, pois neste caso há uma maior mobilidade das moléculas.

Sulzberg e Cotter ¹¹, em 1970, sintetizaram polímeros contendo grupos doadores tipo arilaminodietanol e polímeros contendo aceptores tipo ftalatos nitrados. As interações CTC foram caracterizadas por medidas de absorção UV, em clorofórmio, de soluções de polímero doador e polímero aceptor, utilizando como referência polímero doador ou polímero aceptor. Aqueles pesquisadores efetuaram medidas de condutividade elétrica de filmes, medidas de viscosidade de soluções de misturas de polímero doador e aceptor, e destes polímeros isolados. As misturas de polímeros apresentaram grande grau de compatibilidade e suas propriedades elétricas mostraram-se diferentes quando comparados

com os polímeros isolados.

Schulz ¹², em 1972, estudou a influência de complexos entre doadores e aceptores de elétrons, de fluorenos e derivados quinônicos em nylon 6,6, através de medidas espectroscópicas UV, aplicando a equação de Benesi-Hildebrand ⁷, concluindo que a estabilidade do complexo depende do grau de polimerização e da presença de grupos doadores e aceptores vizinhos, para formarem estruturas tipo "sanduiche", fig. 3(a), (p. 14).

Tazuke e Hayashi ², em 1974, sintetizaram, por condensação, poliamidas de alto peso molecular, possuindo grupos doadores de elétrons, utilizando cloreto de acila e derivado carbazólico, via Schotten-Baumann. Foi utilizado como espécie aceptora, 1,3,5-trinitrobenzeno (ou TNB), e a interação CTC foi estudada em solução. Determinaram K_T por dois métodos: medidas de absorção UV e ressonância magnética nuclear protônica, RMN-¹H. Observaram uma coerência qualitativa entre os dois métodos utilizados e concluíram, finalmente, que a localização da espécie doadora no polímero influencia na estequiometria do complexo, fig. 3(a).

Okamoto, Itaya, Kusabayashi e Mikawa ¹³, em 1975, estudaram a interação de vários grupos aceptores com poli(vinilcarbazola) (ou PVCZ), como espécie doadora. Observaram que complexos entre aquele polímero e cloranil apresentam grande estabilidade, quando comparados com outras espécies aceptoras e com os modelos monoméricos correspondentes.

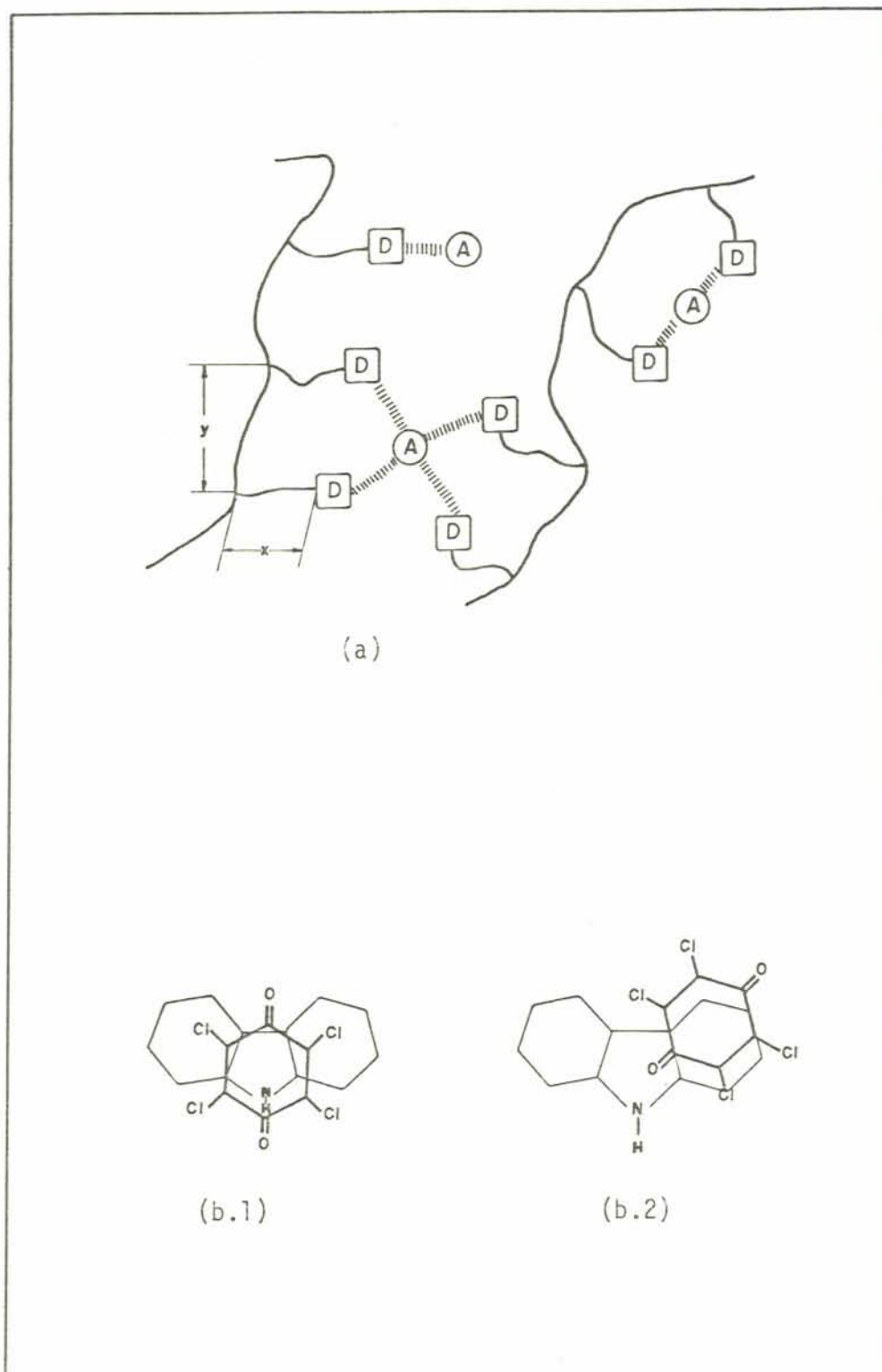


Fig. 3 - Complexos de transferência de Carga

- (a) Esquema representando a influência da distância do grupo doador ligado à cadeia polimérica e do espaçamento entre os grupos doadores na formação do complexo por transferência de carga do tipo "sanduiche", conf. Tozuke et alii⁴.
- (b) Conformações para o complexo carbazola/cloranil, (b.1) complexo simétrico, (b.2) complexo assimétrico, sugeridos por Landman¹⁵.

A presença do polímero tende a aumentar as interações entre grupos aceptores e os grupos carbazolila vizinhos da cadeia polimérica, fig. 3(a).

Tazuke, Sato, Banba e Matsuyama ¹⁴ estudaram complexos de transferência de carga entre doador polimérico e acceptor polimérico. Sugeriram que as estabilidades e estruturas daqueles complexos são diferentes quando comparados com os respectivos componentes monoméricos, e que a estrutura do tipo "sanduíche" é um dos mais importantes aspectos em complexos de transferência de carga, fig. 3(a).

Landman ¹⁵, em 1976, estudou complexos de poli(N-alkil-carbazola) e cloranil, concluindo que a associação do par carbazola/cloranil é coplanar, devido à coplanaridade dos anéis daquelas moléculas. Landman utilizou argumentos de simetria para explicar os possíveis planos de alinhamento do doador e acceptor, fig. 3(b).

Iwatsuki e Arai ¹⁶, em 1977, estudaram a influência do solvente na formação de complexos de transferência de carga entre polímeros contendo grupos carbazolila e os aceptores: cloranil, tetracianoetileno (ou TCNE) e 2,4,7-trinitrofluoreno (ou TNF). Observaram que compostos doadores formam com cloranil complexos de transferência de carga muito estáveis, pois seus espectros de absorção não variam com o tempo cerca de 150 horas, à temperatura ambiente. Os solventes utilizados foram benzeno e 1,4-dioxano. A influência do solvente pode ser interpre

tado da seguinte forma: a) A estrutura da ligação por transferência de carga é mais estabilizada em solventes com maior constante dielétrica. b) Uma maior frequência e/ou um aumento nas interações podem ser esperados entre grupos elétron-doadores adjacentes ligados à cadeia polimérica quando solubilizados em solventes com alta constante dielétrica, por exemplo, benzeno.

Simionescu, Percec e Nathanson têm efetuado muitas investigações em complexos intra-moleculares de transferência de carga¹⁷⁻²⁷ e, em 1980, sintetizaram²¹ copolímeros utilizando os monômeros metacrilato de N-(2-hidroxietil)carbazolila e metacrilato de picrila, como doador e aceptor, respectivamente. Esses pesquisadores observaram que, em solução, ocorre uma descomplexação com o aumento da temperatura, devido, provavelmente, à mobilidade das cadeias do polímero. Concluíram que a conformação da cadeia influencia na interação de transferência de carga intra-molecular.

Schneider, Cantow, Massen e Northfleet²⁸, em 1981, sintetizaram copolímeros de metacrilato de metila e metacrilato de butila com metacrilato de N-(2-hidroxietil)-carbazolila e 2-hidroxietil-3,5-dinitrobenzoíla, respectivamente, como agentes de transferência de carga. Apesar da pequena quantidade de agentes complexantes (1 a 10% molar), as misturas daqueles polímeros mantiveram, através de medidas mecânicas, o "plateau" da componente proporcional a energia armazenada (G') do módulo de cisalhamento (σ), ainda elevado, mesmo nas regiões de baixa frequência e altas temperaturas, em comparação aos respectivos ho-

mopolímeros, demonstrando maior rigidez, devido as interações CTC. Schneider e Northfleet²⁹, utilizando os mesmos polímeros, estudaram o efeito da distribuição sequencial dos grupos doadores e aceptores na temperatura de transição vítrea (T_g) dos copolímeros. Concluíram que a introdução de um grupo doador (ou acceptor) na tríade de grupos metacrilatos sempre aumenta a contribuição no acréscimo da T_g do homopolímero, enquanto que a introdução de um grupo metacrilato na tríade de grupos doadores (ou aceptores) torna a T_g do copolímero mais próxima da T_g do homopolímero.

Shneider, Cantow, Lutz e Northfleet³⁰, investigando as propriedades viscoelásticas e reológicas dos polímeros já estudado pelo mesmo grupo de pesquisa²⁸ através de medidas de viscosidade, de peso molecular numérico médio (\bar{M}_n) e de T_g , observaram novamente o comportamento diferenciado de G' nas misturas dos copolímeros. O efeito da interação por transferência de carga foi tão efetivo, nestas misturas, que o fluxo viscoso somente foi verificado a altas temperaturas. A partir destas observações, os autores evidenciaram a compatibilidade das misturas e a termoreversibilidade da interação por transferência de carga entre grupos doadores e aceptores de elétrons.

3 — PARTE TEÓRICA

3.1 — Escopo da Parte Teórica, baseado na publicação de Hildebrand e Scott⁽³⁶⁾

Entre as muitas áreas de pesquisa em físico-química encontra-se a que envolve polímeros tais como elastômeros e termoplásticos, que tem sido muito desenvolvida nos últimos anos. Grande parte dessas pesquisas tem conduzido a um intenso estudo de propriedades termodinâmicas de soluções de polímeros, as quais têm resultado no mais importante avanço na área de estudos de solubilidade e soluções.

Apesar das pesquisas experimentais, e especialmente das teorias, desenvolvidas desde 1940, muito antes as soluções de polímeros foram reconhecidas comportarem-se diferentemente das soluções não poliméricas. Enquanto os dados experimentais de soluções macromoleculares foram sendo acumulados, seus comportamentos anômalos foram tornando-se mais nítidos. Os desvios da idealidade são de magnitudes nunca antes encontrados nas soluções de substâncias de pequeno peso molecular. Quando medidas calorimétricas indicaram que o calor de diluição é muito pequeno e frequentemente negligenciável, ficou claro que tais efeitos deveriam ser atribuídos à entropia de mistura, de

vido, presumivelmente, à grande diferença de tamanho entre as moléculas do polímero e do solvente. Constatada a provável contribuição das cadeias longas ao comportamento anômalo das soluções de polímeros, Meyer³¹ sugeriu o cálculo da entropia de macromoléculas.

Objetivando obter dados de entropia então sugeridos, Flory³² e Huggins³³ desenvolveram, em 1942, uma teoria que inicialmente foi uma interpretação semi-quantitativa do comportamento das soluções de polímeros. Após, uma grande quantidade de informações experimentais ter sido publicada, numerosos refinamentos à teoria original foram efetuados e novas aplicações foram e tem sido exploradas, das quais o estudo de interação polímero-solvente através de medidas de inchamento.

Para um esclarecimento do processo de inchamento, é necessário conhecer os princípios que regem o fenômeno. Para isso, alguns princípios termodinâmicos serão resumidos e comparados com dados experimentais publicados, será sumarizado o desenvolvimento de uma teoria estatística que, embora requeira algum refinamento, certamente é a base para o bom entendimento da Teoria de Flory-Huggins.

3.2 — Princípios Termodinâmicos Gerais, baseado na publicação de Treloar³⁴

No inchamento, tal como em soluções, o que termodinamicamente nos interessa é o equilíbrio entre fases. O mais sim

plés caso a ser considerado é aquele em que uma das fases contém dois componentes enquanto a outra contém somente um. Nas soluções comuns, os dois componentes ou a fase que os contém é líquida enquanto o outro componente, a fase pura, é sólida. No caso de inchamento, a situação é exatamente o contrário, a fase de mistura é um sólido e a fase pura é líquida. No entanto, do ponto de vista termodinâmico, esta diferença não tem nenhum significado.

O equilíbrio de algum sistema deste tipo é determinado pelas condições em que sua energia livre seja mínima com respeito a variação de composição da fase de mistura. Então, para o caso particular onde os dois componentes de uma fase são polímero e líquido de pequeno peso molecular, e a outra fase é o líquido puro, isto significa que a variação na energia livre resultante da transferência de pequenas quantidades de líquido da fase pura para a outra fase será zero. Para representar isto de maneira quantitativa, é conveniente introduzir a energia livre de diluição de Gibbs, ΔG_1 . Para um sistema a pressão constante, a condição de equilíbrio com respeito à transferência de líquido é,

$$\Delta G_1 = 0 \quad (1)$$

A energia livre total de diluição pode ser expressa em termos de calor de diluição ΔH_1 e entropia de diluição ΔS_1 . Logo,

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1 \quad (2)$$

Nesta expressão, ΔH_1 e ΔS_1 são as correspondentes variações do conteúdo de calor H e entropia S do sistema. O conteúdo de calor é definido pela relação

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (3)$$

em que ΔU é a variação da energia interna e ΔV a variação do volume. Quando p é a pressão atmosférica, o efeito do termo $p\Delta V$ geralmente pode ser negligenciado, então ΔH e ΔU tornam-se praticamente equivalentes.

Experimentalmente, a derivação de ΔH_1 e ΔS_1 baseia-se na relação entre estas quantidades e no equilíbrio da pressão parcial de vapor entre os componentes da fase de mistura. Neste caso, quando somente um componente, por exemplo um líquido de baixo peso molecular, tem apreciável pressão de vapor, a energia livre de diluição é dada por

$$\Delta G_1 = RT \ln(p/p_0) \quad (4)$$

onde p é a pressão de vapor do líquido componente em equilíbrio com a mistura, a temperatura T, como no inchamento de polímeros, p_0 é a pressão do líquido puro e R é a constante universal dos gases. O calor de diluição é termodinamicamente relacionado com a temperatura e pressão de vapor relativa por

$$\Delta H_1 = \frac{\partial(\Delta G_1/T)}{\partial(1/T)} = \frac{-RT^2 \partial \ln(p/p_0)}{\partial T} \quad (5)$$

As equações (4) e (5) possibilitam que ΔG_1 e ΔH_1 sejam determinados experimentalmente e ΔS_1 é determinado pela diferença destas duas quantidades (eq. (2)). A eq. (4) define a relação entre energia livre de diluição e pressão de vapor do líquido componente em contato com um polímero inchado. Neste caso, a condição para equilíbrio entre as duas fases, (da eq. (1) e (4)), torna-se

$$RT \ln (p/p_0) = 0 \quad (4.a)$$

ou $p/p_0 = 1$, indicando que a pressão de vapor do líquido em equilíbrio na fase de mistura é igual a pressão de vapor da fase pura. A energia livre de diluição pode ser obtida não somente por medidas de pressão de vapor, mas também, dentro de certas condições, de outras propriedades que são relacionadas termodinamicamente com a pressão de vapor (propriedades coligativas). Destas, a mais importante é a pressão osmótica. A pressão osmótica está relacionada com a pressão de vapor através da equação:

$$\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln(p/p_0) \quad (4.b)$$

onde π é a pressão osmótica e V_1 o volume molar do solvente.

Como um exemplo de aplicação destes princípios termodinâmicos, pode-se considerar os dados experimentais obtidos por Gee e colaboradores³⁵, publicados por Treloar³⁴, no inchamento de poli(isopreno) em benzeno. A figura 4, (p.23), representa a pressão de vapor relativa p/p_0 do solvente como uma

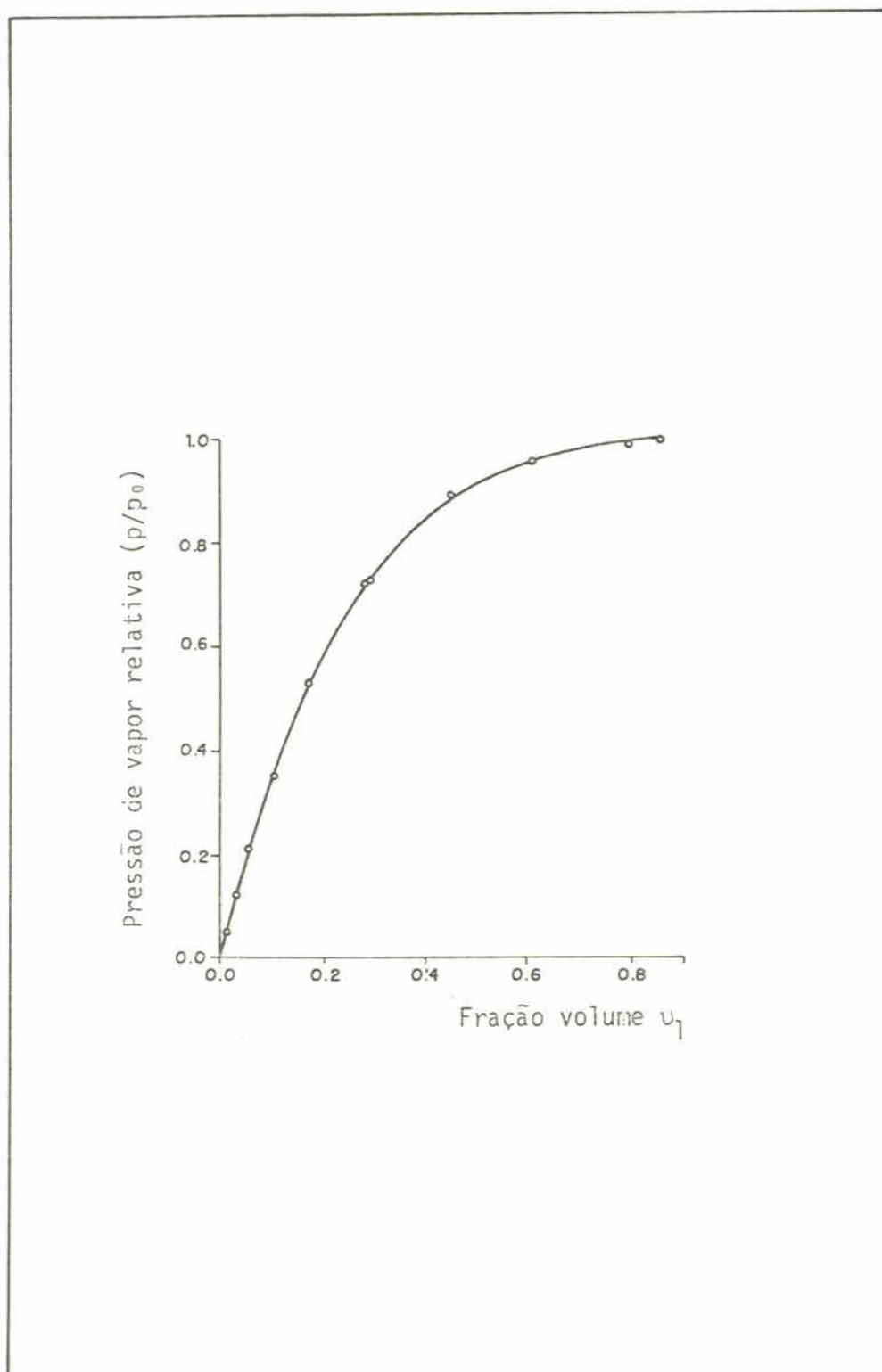


Fig. 4. - Pressão de vapor relativa em função da fração volume do solvente, para o sistema poli(isopreno)/benzeno, realizado por Gee et alii³⁵, e publicado por Treloar⁴.

função da fração volume*, v_1 , do solvente na mistura.

Neste sistema, os dois componentes são miscíveis em todas as proporções, e a pressão de vapor do solvente na mistura difere da do líquido puro para todos os valores de v_1 , apesar de que para concentração de sólido menor que 10% ($v_1 > 0,9$) a diferença é muito pequena para ser notada nesta figura. Destes dados de pressão de vapor, os correspondentes valores de ΔG_1 podem ser calculados utilizando a eq. (4). Os resultados obtidos são mostrados na figura 5, (p. 25) e, esta quantidade é sempre negativa.

Calores de diluição ΔH_1 , se obtidos por coeficiente de temperatura de pressão de vapor relativa ou por medidas calorimétricas, não podem ser medidos com a mesma acuracidade que as correspondentes energias livres. A figura 6 (p. 26) apresenta valores de calores de diluição obtidos por coeficientes de temperatura de pressão osmótica e por medidas calorimétricas.

Conclusões importantes podem ser imediatamente retiradas destas magnitudes de ΔG_1 , ΔH_1 , e $T\Delta S_1$, mostradas na figura 5. Primeiro, é claro que o termo mais importante é $T\Delta S_1$, que é sempre positivo e relativamente grande. O calor de diluição é relativamente pequeno, e neste caso é positivo, correspondendo uma absorção de calor na mistura. O sinal positivo

* Fração volume é a razão entre o volume molar do componente i , \bar{V}_i e a soma dos volumes molares de todos os componentes do sistema,

$$\sum_{i=1}^{i=n} \bar{V}_i : v_i = \bar{V}_i / \sum_{i=1}^{i=n} \bar{V}_i$$

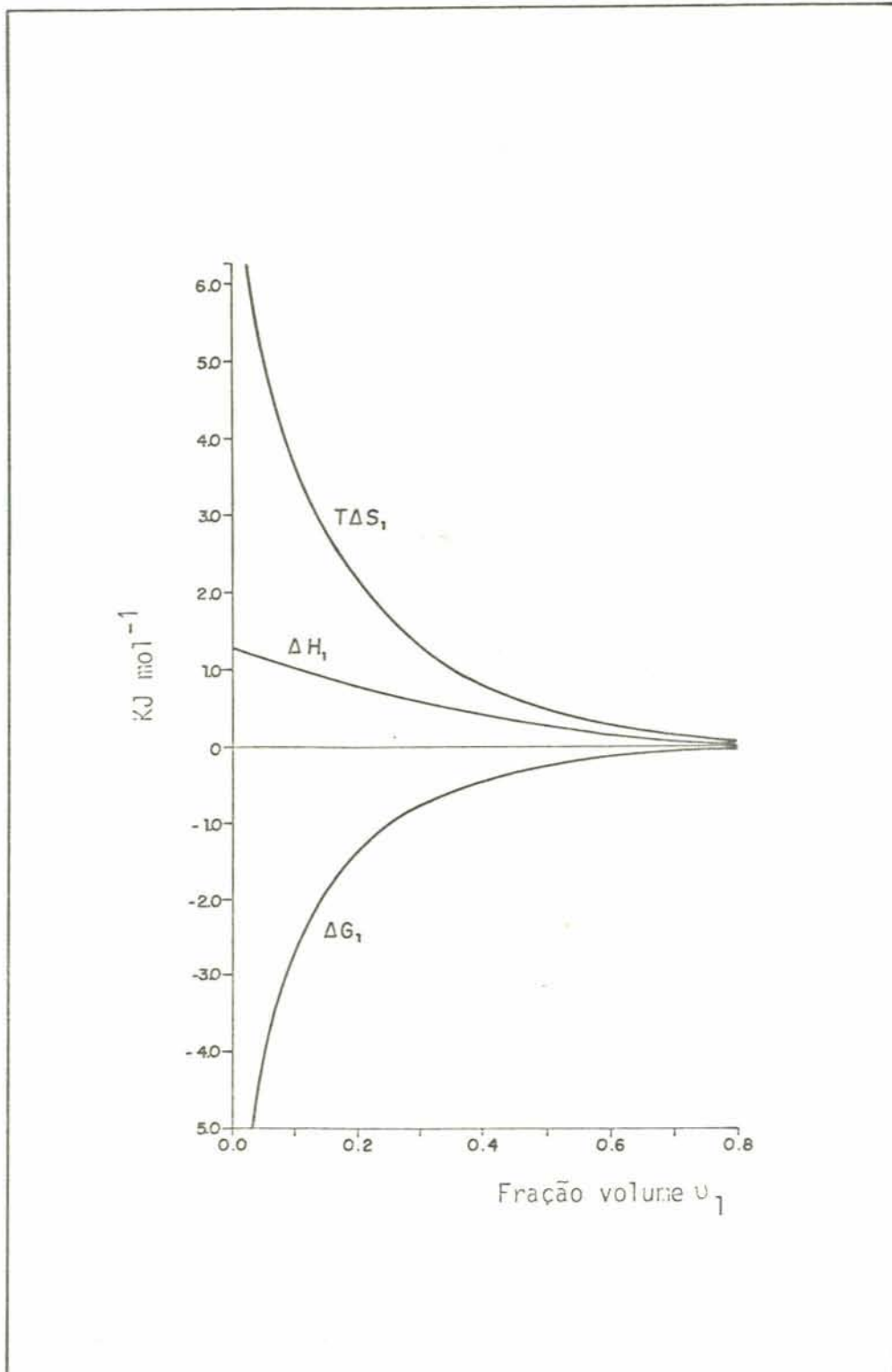


Fig. 5 - Energia livre, calor e entropia de diluição para o sistema poli(isopreno)/benzeno, calculado da pressão de vapor e dados osmóticos, realizado por Gee et al.³⁵ e publicado por Treloar³⁴.

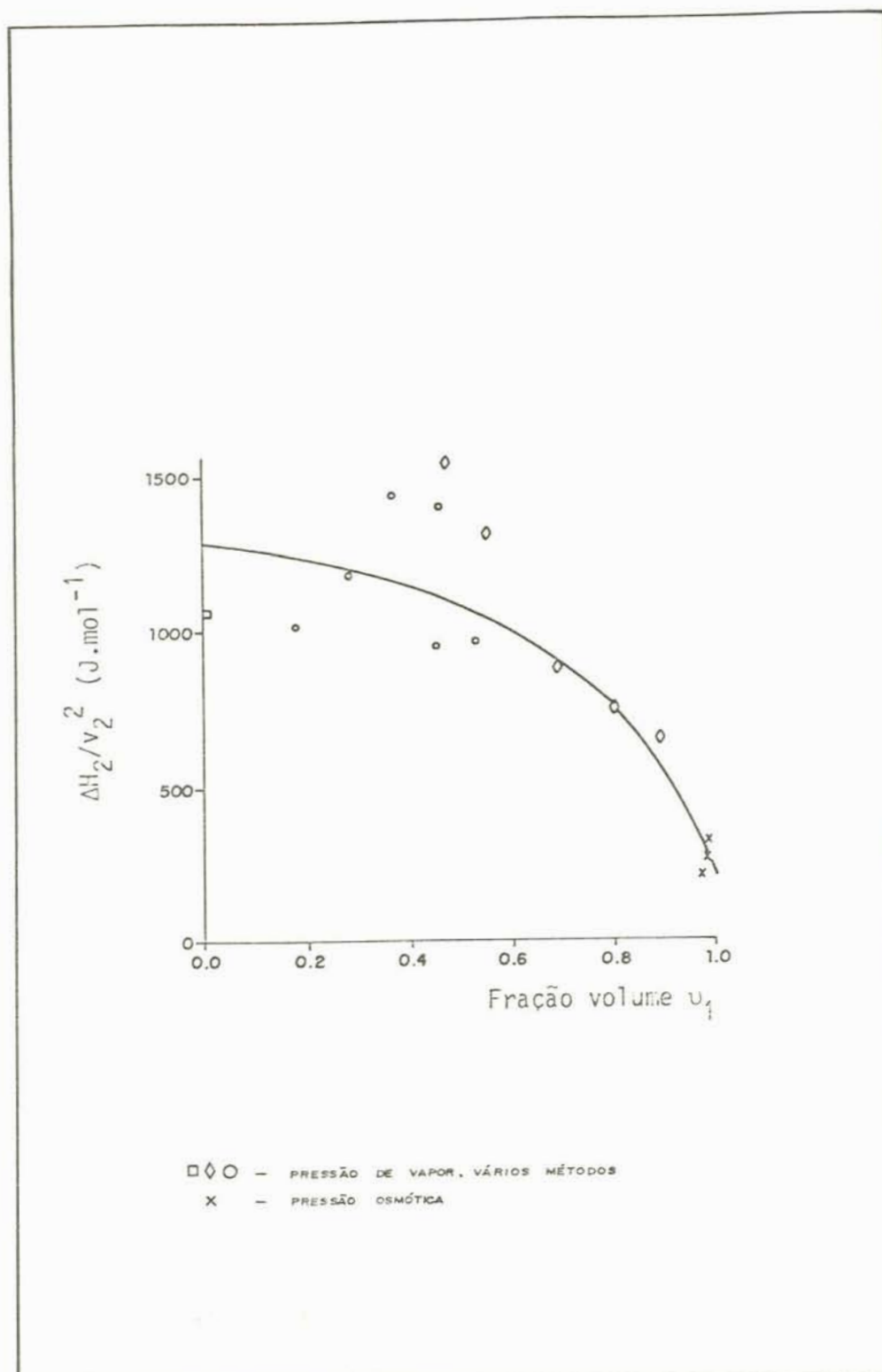


Fig. 6 - Calores de diluição obtidos por coeficiente de temperatura de pressão osmótica e por medidas calorimétricas, realizado por Gee et alii³⁵, publicado por Treloar³⁴.

significa que este termo atua no sentido de se opor ao processo de inchamento. Resultados similares são obtidos com outros elastômeros. Portanto, o que realmente orienta, termodinamicamente, o processo de inchamento, ou simplesmente dissolução, de polímeros é o grande aumento na entropia associada ao processo e, a correspondente variação do conteúdo de calor ou energia interna é, geralmente, negligenciável.

3.3 — Termodinâmica Estatística de Inchamentos, baseado na publicação de Treloar³⁴.

O problema essencial no tratamento estatístico de inchamento é determinar o aumento de entropia associado ao fenômeno. Este aumento na entropia é causado pela grande probabilidade de misturas, comparados com o estado puro, e pode ser calculado em termos de conformações possíveis apresentado pelo sistema a uma dada composição.

No modelo de Flory³², as moléculas do líquido e do polímero são consideradas, por conveniência de cálculo, serem arranjados em uma estrutura tridimensional de sítios, de modo que cada sítio possa ser ocupado por uma molécula do líquido ou por um único segmento da cadeia do polímero. Enquanto as moléculas do líquido são livres para ocupar qualquer sítio vacante, os sucessivos segmentos de uma macromolécula estão restritos a sítios adjacentes, como ilustrado no diagrama a seguir.

Se n_0 é o número total de sítios e N o número de moléculas de polímero, cada uma consistindo de x segmentos, então o número de moléculas de líquido é $(n_0 - xN)$. O problema é calcular o total de conformações distintas de N moléculas de polímero e $(n_0 - xN)$ moléculas de líquido no modelo estrutural. Para este cálculo, Flory³² considerou que as moléculas de polímero podem ser colocadas sucessivamente, segmento por segmen

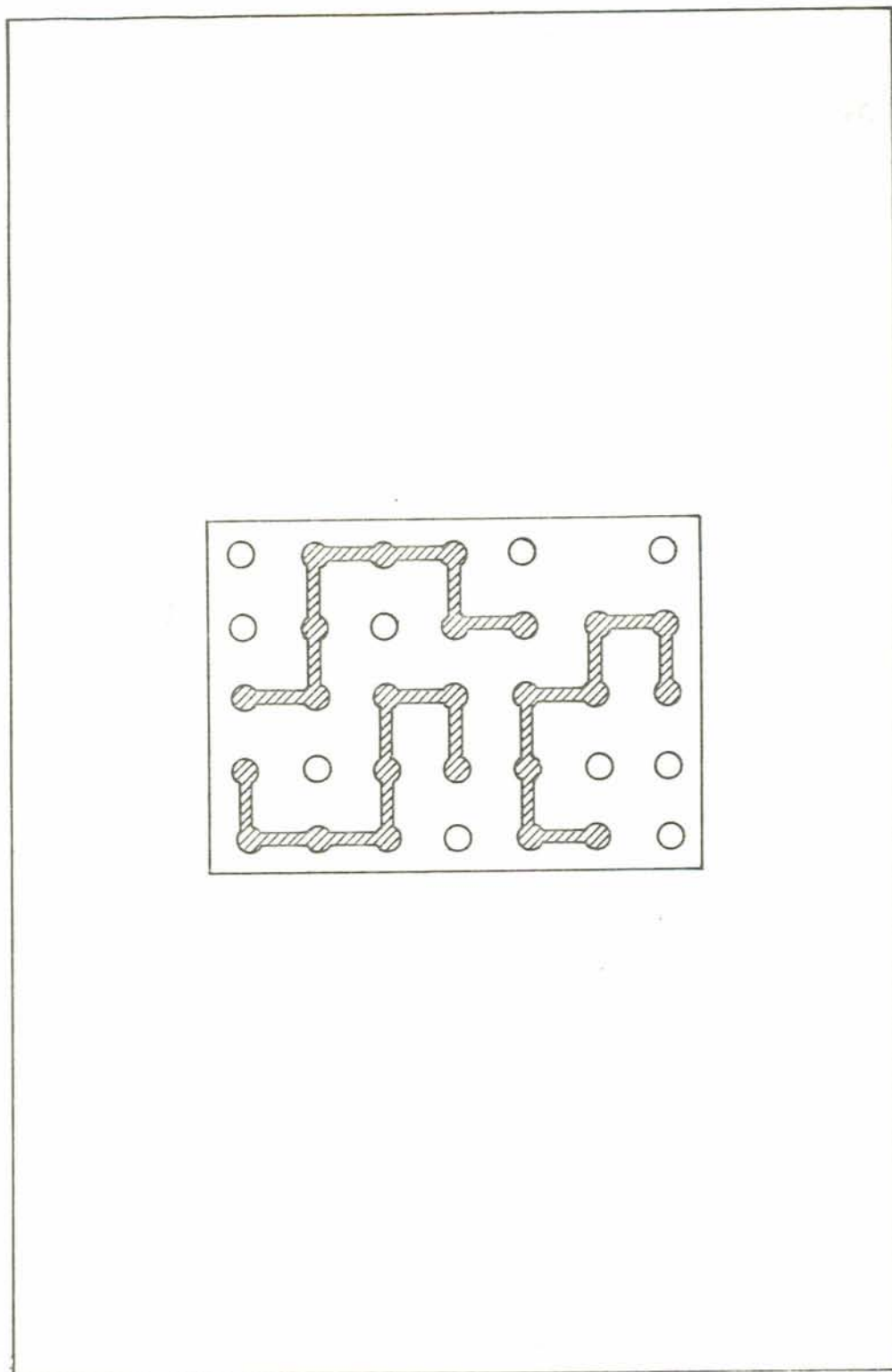


Fig. 7 - Representação esquemática do modelo de Flory ³².

Os círculos representam moléculas de solvente e a estrutura sombreada representam moléculas de polímero.

to, no modelo estrutural. Quando estas moléculas estiverem assim colocadas, às moléculas do líquido será permitido preencher os sítios vacantes remanescentes.

Considerou-se um estado no qual, N_i moléculas de polímero são introduzidas e calculou-se o número de formas em que a próxima molécula poderá ser colocada. O primeiro segmento poderá ser colocado em um dos $(n_0 - xN_i)$ sítios restantes. O segundo segmento poderá ser colocado em um dos Z sítios vizinhos daquele ocupado pelo primeiro segmento, que ainda não esteja ocupado por nenhum segmento. A fração de sítios não ocupados será igual a $(n_0 - xN_i)/n_0$, e o número de sítios possíveis de serem ocupados pelo segundo segmento é $Z(n_0 - xN_i)/n_0$, isto é, proporcional a concentração média dos sítios não ocupados. Similarmente, o número de sítios possíveis de serem ocupados pelo terceiro segmento é dado por:

$$\gamma = (Z - 1) \cdot (n_0 - xN_i) / n_0 \quad (6)$$

desde que um dos Z sítios seja ocupado pelo segundo segmento.

O número total de conformações para o $i+1$ ésimo segmento será igual a

$$\xi_{i+1} = \frac{1}{2} (N_0 + xN_i) \cdot \left(\frac{Z}{Z - 1} \right) \cdot \gamma (x - 1) \quad (7)$$

e o número total de conformações distintas para N moléculas de polímero é então

$$W = \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \xi_i \quad (8)$$

onde ξ_i é obtido da eq. (7). A entropia conformacional ΔS é obtida da eq. (8) por utilização da relação de Boltzman ($S = K \ln W$), isto permite, após nova redução,

$$\begin{aligned} \Delta S = & -K \left(n \ln \frac{n}{n + xN} + N \ln \frac{xN}{n + xN} \right) + \\ & + K (x - 1) \cdot N \cdot (\ln(Z - 1) - 1) - K \ln 2 \end{aligned} \quad (9)$$

onde $n = n_0 - xN$ é o número de moléculas de líquido. Subtraindo-se da eq. (9) a entropia conformacional correspondente ao polímero puro (polímero original não inchado), obtido por fazer $n = 0$ na eq. (9), a entropia de mistura S_m é obtida na forma

$$\Delta S_m = -K \left[n \ln \frac{n}{n + xN} + N \ln \frac{xN}{n + xN} \right] \quad (10)$$

ou

$$\Delta S_m = -K \left[n \ln v_1 + N \ln v_2 \right] \quad (11)$$

onde v_1 e v_2 são, respectivamente, fração volume do líquido e do polímero na mistura.

A entropia de diluição ΔS_1 com respeito ao líquido componente é obtida por diferenciação da eq. (9) com respeito

ao conteúdo líquido (n):

$$\Delta S_1 = -R \left[\ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) v_2 \right] \quad (12)$$

onde $(1 - v_2) = v_1$. Para obter a energia livre de diluição ΔG_1 , é necessário introduzir uma expressão para o calor de diluição ΔH_1 . Isto é feito por Flory utilizando a expressão empírica³⁴

$$\Delta H_1 = \alpha v_2^2 \quad (13)$$

esta fórmula, que tem alguma justificação teórica, tem sido aplicada a um grande número de misturas de líquidos simples, conforme Hildebrand e Scott³⁶.

A introdução das eq. (12) e (13) na eq. (2) conduz a seguinte expressão, que representa a energia de Gibbs de diluição:

$$\Delta G_1 = RT \left(\ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) v_2 \right) + (\alpha/RT) v_2^2 \quad (14)$$

considerando o número de segmentos do polímero suficientemente grande, de modo que $\frac{1}{x}$ seja suficientemente pequeno, (14) pode ser escrita como:

$$\Delta G_1 = RT \left(\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2 \right) \quad (15)$$

onde χ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins. Este parâmetro, como pode ser visto pelas eq. (14) e (15) é dependente

da temperatura, mas possui um componente χ_0 devido a entropia, em adição à contribuição energética ΔH_1 , isto é,

$$\chi = \chi_0 + \frac{\alpha}{RT} \quad (16)$$

onde χ_0 e α são constantes. A uma dada temperatura, portanto, a eq. (14) e (15) são exatamente idênticas.

3.4 — O Inchamento de Polímeros Reticulados

Um exame da eq. (15) mostra que se $\chi < 1/2$, ΔG_1 é negativo para todos os valores de v_2 , isto quer dizer que o polímero e o líquido são miscíveis em todas as proporções, isto é, o polímero é solúvel. Por outro lado, se $\chi > 1/2$, existe um valor particular de v_2 para o qual $\Delta G_1 = 0$, isto representa uma condição para haver um inchamento parcial ou atingir o equilíbrio.

As considerações acima aplica-se somente quando o polímero não está reticulado. Em um polímero reticulado, a presença do retículo impede a solubilização do polímero. Para tais materiais a equação de Flory-Huggins não é suficiente para determinar a energia livre de diluição, sendo necessário levar em conta também a entropia conformacional do retículo. Neste caso, a energia livre de diluição deve ser expressa como a soma de dois termos, isto é

$$\Delta G_1 = \Delta G_{1m} + \Delta G_{1el} \quad (17)$$

onde ΔG_{1m} representa a energia livre de diluição para o polímero antes da reticulação e ΔG_{1el} corresponde a variação de energia livre associada à expansão elástica do polímero. À medida que o inchamento do retículo se transcorre, a força elástica retrativa aumenta, opondo-se a expansão da estrutura reticulada, até atingir equilíbrio entre a fase de mistura (fase gel), na qual a fração volume do polímero é v_2 , e o solvente em excesso no sistema. Segundo Rehner³⁷, a variação de energia livre associada à expansão elástica do polímero pode ser expressa como

$$\Delta G_{1el} = \frac{\delta RT}{\bar{M}_c} \cdot \bar{V}_1 \cdot \left(v_2^{(1/3)} - v_2/2 \right) \quad (18)$$

deduzido da teoria da elasticidade de um retículo molecular³⁴, sendo δ a densidade do polímero, \bar{V}_1 o volume molar do solvente, e \bar{M}_c o peso molecular da cadeia polimérica entre dois retículos.

Introduzindo (18) na equação de Flory-Huggins, eq. (15), tem-se a equação que determina a energia total de diluição de um retículo, expressa como

$$\Delta G_1 = RT \left(\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2 \right) + \frac{\delta \bar{V}_1}{\bar{M}_c} \left(v_2^{(1/3)} - v_2/2 \right) \quad (19)$$

e para a situação de equilíbrio no inchamento, a eq. (19) tor-

na-se

$$\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2 + \frac{\delta \bar{V}_1}{\bar{M}_c} \left(v_2^{(1/3)} - v_2/2 \right) = 0 \quad (19.a)$$

Se \bar{M}_c é conhecido, χ pode ser determinado. Desde que \bar{M}_c depende do grau e das imperfeições da reticulação, de difícil determinação direta³⁸, χ pode ser determinado diretamente a partir do coeficiente de temperatura de inchamento (dv_2/dT), segundo Flory e Rehner³⁹, pela seguinte expressão

$$\frac{dv_2}{dT} = \frac{\chi v_2^2 / T}{(5/3) v_2 \chi + 2/3 - \frac{1}{(1 - v_2)} - \left(\frac{\ln(1 - v_2)}{3v_2} \right)} \quad (20)$$

Desta forma, \bar{M}_c pode ser obtido pela eq. (19.a), após determinação do valor de χ , pela eq. (20), a partir de equilíbrio de inchamentos a várias temperaturas.

3.5 — O Parâmetro χ : Estudos Teóricos e Experimentais

Muitos experimentos têm sido realizados, como os de Huggins³³, desejando obter uma cuidadosa interpretação do parâmetro χ . Um grande número de informações para muitos sistemas polímero-solvente foram então publicados. A tabela 1, (p. 36), reproduz alguns desses dados.

No tratamento estatístico inicial, χ consiste de um termo associado a entropia de mistura, ao qual foi adicionado a contribuição do calor de diluição, inteiramente análogo às soluções ordinárias. A separação de χ em termos de entropia e de calor é totalmente válida e pode ser expressa como

$$\chi = \chi^s + \chi^h \quad (21)$$

Tabela 1 — O parâmetro χ para vários sistemas polímero-solvente, conf. Huggins³³.

Polímero	Solvente	χ	Temperatura °C
Poli(isopreno) (borracha natural)	CCl ₄	0.18	15 - 20
	Cumeno	0.33	15 - 20
	Ciclohexano	0.33	6
	Clorofórmio	0.37	15 - 20
	1,2-Dicloroetileno	0.43	15 - 20
	Tolueno	0.43	27
		0.41	30
	Benzeno	0.44	25
	Cloro-benzeno	0.44	7
	Dissulfeto de Carbono	0.49	25

Dentro de um limitado intervalo, χ^s será independente da temperatura, enquanto que χ^h será inversamente proporcional a temperatura, permitindo, portanto, a separação de χ em dois termos, como na eq. (16).

$$\chi = \chi_0 + \frac{\alpha}{RT} \quad (16)$$

em que χ_0 e α são constantes, iguais a χ^s e $RT\chi^h$, respectivamente. Medidas de inchamento a várias temperaturas possibilitam o cálculo de χ^s e χ^h , especificando valores de χ nos seus termos entrópicos e entálpicos.

A importância de se fazer a descrição de um sistema em termos do parâmetro de interação χ , está em poder conhecer, através dele, o calor de mistura ou a energia associada às interações polímero-solvente, em um sistema específico. χ expressa, em outras palavras, a qualidade do solvente para um determinado polímero.

3.6 — A Influência do Solvente: O Parâmetro de Solubilidade ³

O parâmetro de solubilidade, ζ , é uma grandeza que pode ser obtida a partir da densidade de energia coesiva (DEC), isto é, levando em conta a energia de vaporização de uma substância pura por cm^3 . Hildebrand ³⁶ propôs seu cálculo a partir das expressões:

$$\zeta = (\text{DEC})^{1/2} \quad (22)$$

$$\text{DEC} = \frac{\Delta E_{\text{vap}}}{\bar{V}} \quad (23)$$

onde ΔE_{vap} é a energia de vaporização molar e \bar{V} é o volume molar da substância.

Este parâmetro é muito importante e de fácil obtenção para moléculas ordinárias, porém torna-se difícil quando se trata de polímeros. O parâmetro de solubilidade de polímeros não pode ser obtido por vaporização, pois os mesmos perdem suas propriedades, por exemplo, decompondo-se. Então, o parâmetro de solubilidade de polímeros é mais convenientemente medido indiretamente. Quando um polímero reticulado é tratado com líquidos de diferentes parâmetros de solubilidade, os líquidos que possuírem parâmetros aproximados ou iguais ao do polímero, serão absorvidos mais rapidamente e causarão maior inchamento, como pode ser observado na figura 8 (p. 39) e tabela 2 (p. 38) abaixo. O parâmetro de solubilidade de polímeros pode ser determinado desta forma ^{40,41}.

Tabela 2 — Parâmetros de solubilidade de alguns polímeros e solventes comuns, conf. Brydson ⁴².

Solvente	$\zeta(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	Solvente	$\zeta(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$
Poli(propileno)	7.9	n-Hexano	7.3
Poli(isobutileno)	8.0	n-Octano	7.6
SBR (25% estireno)	8.1	Ciclohexano	8.2
Poli(isopreno)	7.9	CCl_4	8.6
Poli(butadieno)	8.5	Tolueno	8.9
Poli(estireno)	8.6	Benzeno	9.2
Poli(cloropreno)	9.2	Acetona	10,0

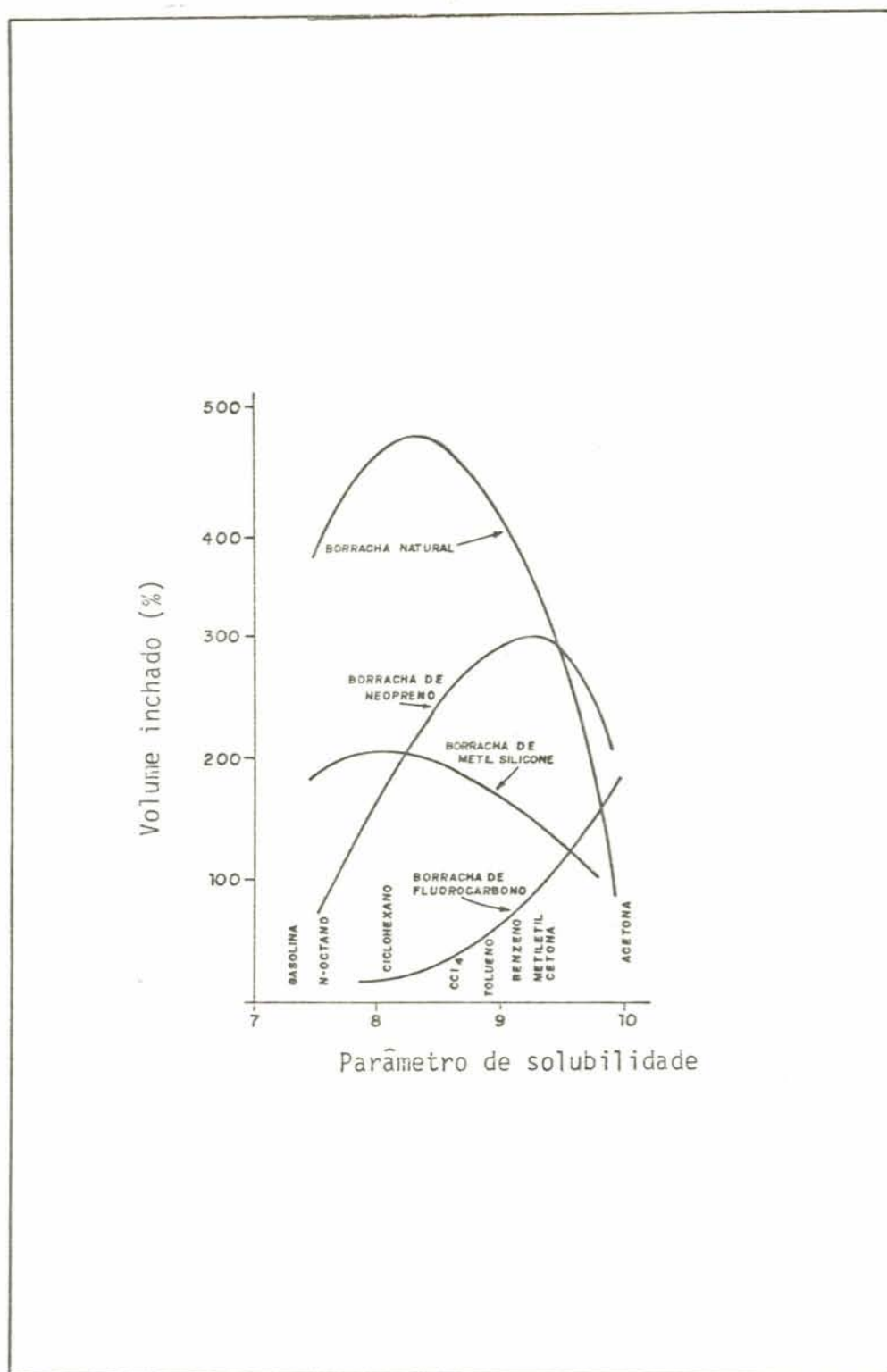


Fig. 8 - Percentagens de volume inchado de polímeros em solventes com parâmetros de solubilidade diferentes, conforme Tobolsky⁴¹.

A interação entre polímeros e solventes é a forma mais comum de medir o efeito da polaridade na estrutura do polímero causada pela atração polar entre suas moléculas. Moléculas similares de igual polaridade têm atração uniforme entre si. Quando são misturadas com outras moléculas de diferentes polaridades, cada espécie é atraída pela sua similar, causando separação de fases. Portanto, a compatibilidade entre polímeros ou a solubilidade de polímeros em solventes só serão verificadas quando os componentes possuírem polaridade similares, isto é, parâmetros de solubilidade iguais ou aproximados ².

3.7 — Influência do Grau de Reticulação ³⁴

Quando um polímero linear está em contato com um líquido que possui parâmetro de solubilidade igual ou próximo ao do polímero em questão, a espécie macromolecular dissolverá completamente. Mas, se o polímero for previamente reticulado, as cadeias deste irão interagir com o líquido, apenas absorvendo-o, não ocorrendo dissolução. Com a absorção do solvente, as cadeias do polímero se expandem de maneira ordenada. Os nós reticulares atuam como pontos de união entre as cadeias do polímero, sendo os responsáveis pela organização tridimensional do polímero então inchado, denominado gel. Em um reticulado, a interação polímero-solvente ocorre da mesma forma que em um polímero linear.

A absorção do líquido será tanto menor quanto maior o número de pontos de união por unidade de volume. Em outras palavras, pode-se afirmar que o grau de inchamento* é inversamente proporcional ao grau de reticulação** 2.

Gee ⁴³ estudou a influência do grau de reticulação no inchamento de poli(isopreno) em vários solventes, como mostra a figura 9, (p.42).

Hildebrand e Scott ³⁶ relacionaram o grau de inchamento com o parâmetro de Flory-Huggins e o grau de reticulação. A figura 10 (p. 43), mostra que quanto menor o grau de reticulação (maior \bar{M}_c) maior o inchamento e que um acréscimo em χ resulta em um decréscimo no inchamento. A linha superior, na figura, refere-se ao inchamento de um polímero de \bar{M}_c muito grande (teoricamente não reticulado). Para valores de χ abaixo de 0,50, o inchamento desse polímero será infinito (isto é, existirá uma única fase). A medida que χ aumenta, o grau de inchamento diminui.

* Grau de inchamento é o inverso da fração volume do polímero no gel ($1/v_2$)

** Grau de reticulação é o número de nós reticulares por unidade de volume.

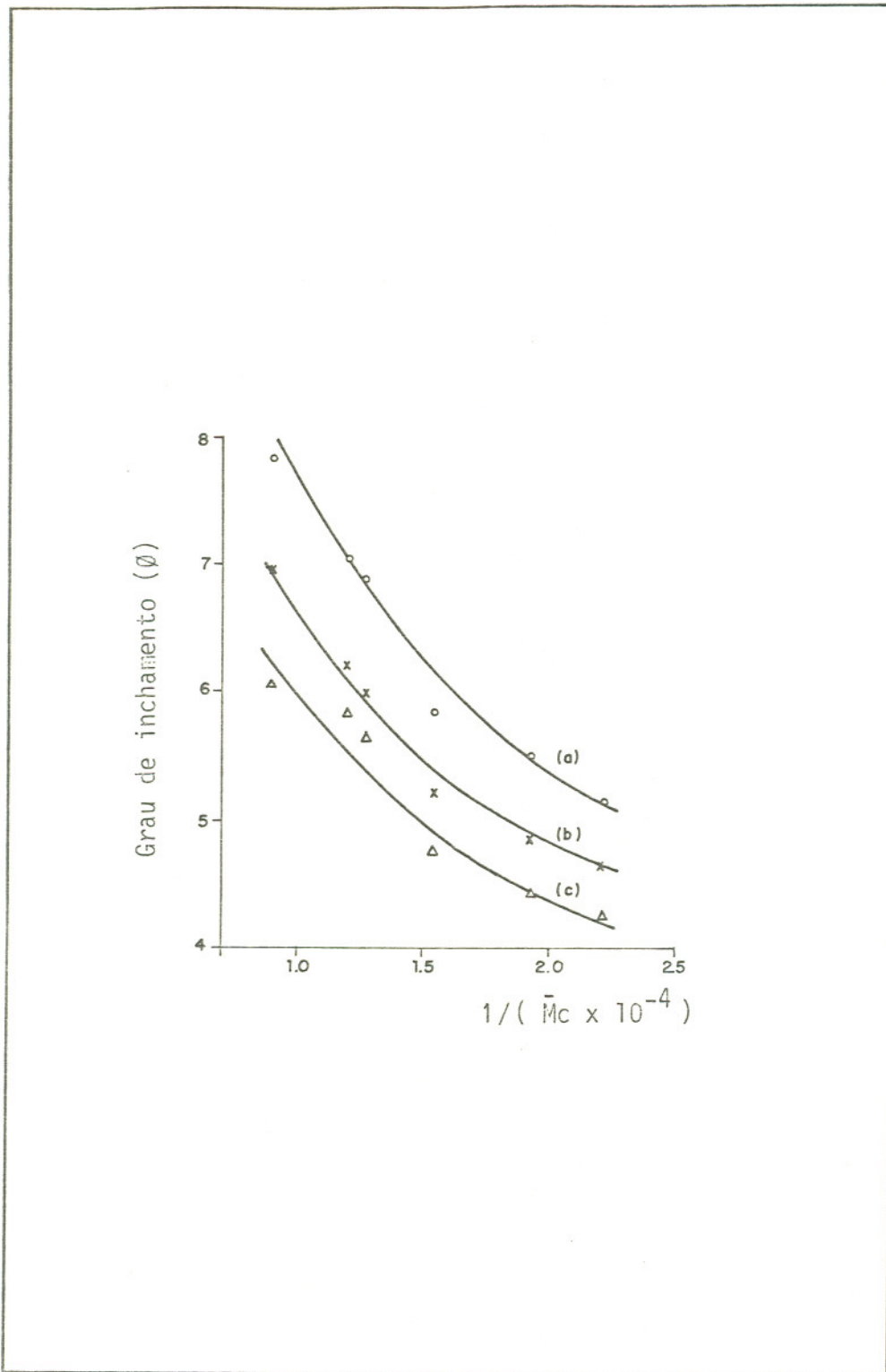


Fig. 9 - Relação entre o grau de reticulação e o grau de inchamento para poli(isopreno) em:
 (a) tetracloreto de carbono, (b) dissulfeto de carbono,
 (c) benzeno, realizado por Gee⁴³, publicado por Treloar³⁴.

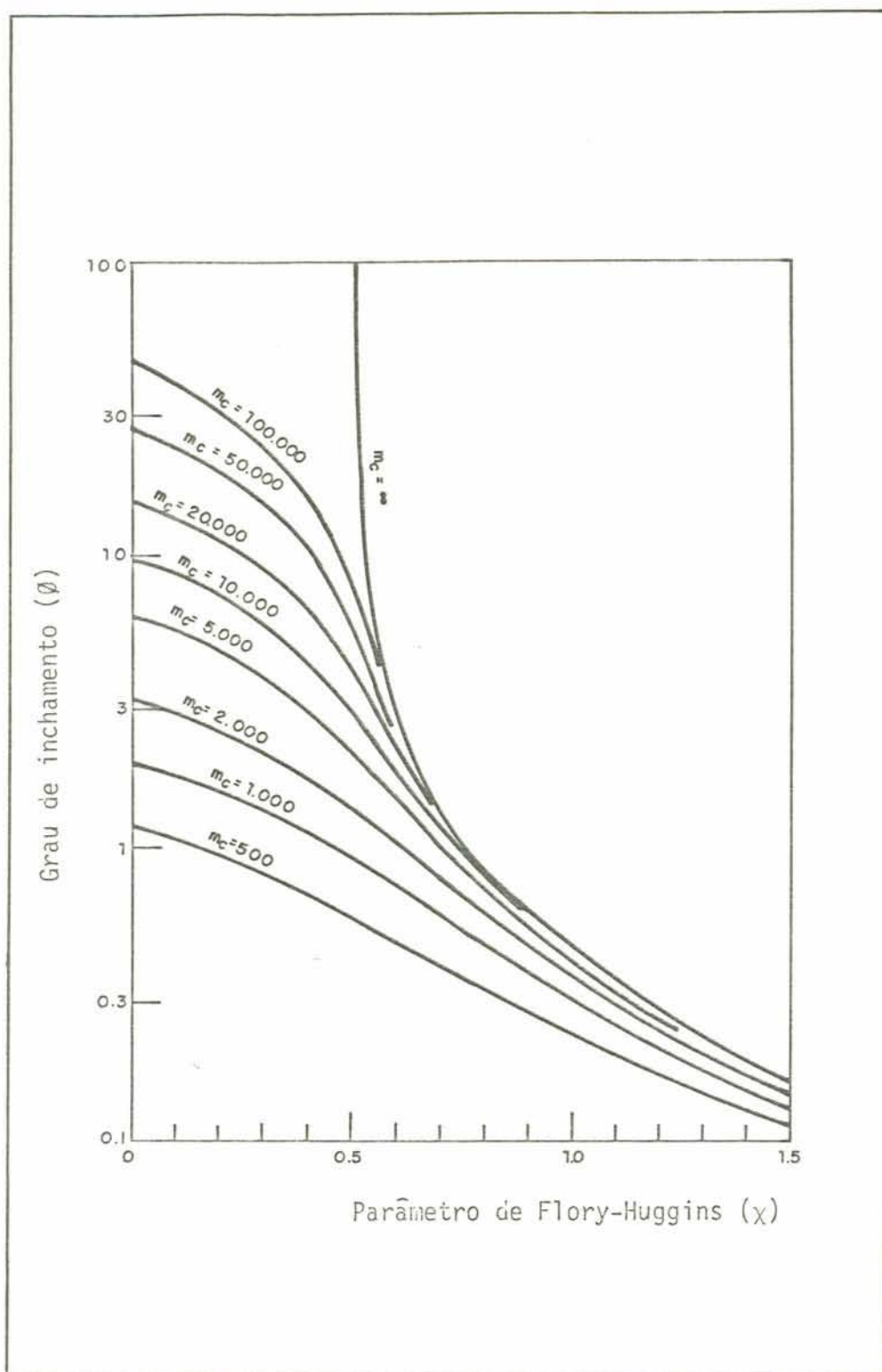


Fig. 10 - Relação do grau de inchamento com o parâmetro de Flory-Huggins e com o grau de reticulação conforme Hildebrand e Scott³⁶.

3.8 — Complexos de Transferência de Carga

De acordo com a idéia moderna de complexos de transferência de carga ⁴⁴, são complexos formados pela interação de duas moléculas de valências saturadas, uma doadora de elétrons e uma acceptora. A transferência do doador para o acceptor forma uma ligação intermolecular, provavelmente junto com outros tipos de interações, incluindo polarização, dipolo-dipolo e também forças de Van der Walls. Em comparação com essas outras interações, as interações por transferência de carga podem ser expressas como ¹:

— A interação de transferência de carga é muito seletiva, tanto que as forças de união devidas a interação são observadas somente por combinação de uma molécula doadora com uma acceptora;

— Desde que a maioria dos doadores e aceptores são moléculas neutras, a força de interação é induzida como um resultado de aproximação do doador com o acceptor. Esta é diferente das interações coulombianas;

— No caso extremo de fraca interação de transferência de carga, ainda que a interação possa ser devidamente observada, ela não contribui muito para a força de união. A medida que a intensidade de interação aumenta, a contribuição para a força de união torna-se mais efetiva.

A presença de espécie doadora e acceptora em polímeros tem sido muito investigada ^{1-4,6-30}. Estas investigações tem sido direcionadas, principalmente, à elucidação da estabilidade e estequiometria do complexo formado. Tazuke e Nagahara ⁴⁵ mostraram que interações de complexos de transferência de carga entre doadores poliméricos e aceptores monoméricos, são dependentes da estrutura do polímero. O tamanho e forma da ligação dos grupos doadores e o espaçamento destes na cadeia polimérica são fatores que determinam a formação do complexo doador-acceptor em polímeros.

Em certas condições, a complexação por transferência de carga em sistemas poliméricos é mais eficiente do que em sistemas monoméricos. Isto pode ser exemplificado pela figura 3(a), cap. 2. Para determinados valores das distâncias x e y existirá a possibilidade de interações múltiplas entre doador e acceptor. As interações múltiplas, é óbvio, aumentam a intensidade da complexação ¹⁴.

Através de medidas espectroscópicas, tem sido demonstrado, que a constante de estabilidade de complexos de transferência de carga diminuem com o aumento da temperatura. Isto ocorre porque com o aumento da energia cinética, há um decréscimo do tempo efetivo de interação. Segundo Tazuke e Nagahara ⁴⁵, se uma molécula acceptora é aproximada de um polímero doador onde a concentração doadora local é alta, o tempo de residência da molécula nas proximidades do polímero doador será maior que o tempo de vida do complexo isolado ⁴⁶.

A intensidade da interação depende grandemente das espécies envolvidas. Cloranil, e outros derivados quinônicos, como tetracianobenzoquinona, são aceptores fortes. Compostos nitro-aromáticos, tal como ácido 3,5-dinitrobenzônico, são aceptores de intensidade média. Carbazola e seus derivados são considerados fortes doadores de elétrons, e participam facilmente, com aqueles aceptores, de associações por transferência de carga, sendo esta capacidade favorecida pela planaridade do sistema de anéis aromáticos presentes na carbazola, como mostrado na figura 3(b), capítulo 2 ⁴⁷.

Quando a interação doador-aceptor é intermolecular, em um polímero, essa interação comporta-se como um pseudo-retículo ⁴⁸, que pode, quando presente em grande quantidade, diminuir a solubilidade do polímero ². Sendo que a intensidade da interação doador-aceptor diminui com o aumento da temperatura, complexos poliméricos comportam-se como reticulados termoreversíveis ²⁸.

4 — PARTE EXPERIMENTAL

4.1 — Solventes e Polímeros Utilizados

O tetrahidrofurano (THF) p.a. foi adquirido do Grupo Química S.A. O tolueno utilizado é comercial e foi fornecido pela Delaware - Indústria e Comércio Ltda. Clorofórmio p.a. foi fornecido pela Merck S.A. - Indústrias Químicas e o clorofórmio comercial foi obtido junto à Alquímica S.A. O poli(isopreno) utilizado foi gentilmente cedido pela Companhia Pernambucana de Borracha Sintética - COPERBO. Este polímero é sintetizado pela COPERBO via catálise Ziegler-Natta. Para trabalhos sob atmosfera inerte, foi utilizado nitrogênio tipo "U", fornecido pela Oxigênio do Brasil S.A., sem prévia purificação.

4.2 — Equipamentos e Aparelhagem

Foram utilizados, neste trabalho, os seguintes equipamentos e aparelhagens:

— Espectrofotômetro UV-Visível marca Bausch & Lomb Spectronic, modelo 2000, de feixe duplo, equipado com cubetas de quartzo com 1,00 cm de caminho ótico, para caracterização e quantificação dos agentes doador e aceptor de carga.

— Espectrofotômetro de infra-vermelho marca Shimadzu, modelo IR-408, para caracterização dos compostos de baixo peso molecular e dos polímeros.

— Balança analítica marca Sartorius, modelo 2482, com precisão de 0,1 mg, para pesagens que exigiam esta precisão.

— Aparelho para determinação de ponto de fusão marca Gallenkamp, modelo MF 370, para determinação de ponto de fusão de compostos de pequeno peso molecular.

— Banho termostático marca MLW, modelo U15, com circulação e controle de temperatura de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, para medidas de inchamento e de viscosidade.

— Banho criostático marca MGU Lauda, modelo RK 20, com circulação e controle de temperatura de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, para medidas de inchamento a temperaturas abaixo da temperatura ambiente.

— Banho criostático fabricado no Instituto de Química pelo Sr. Luis Fernando M. Reis, adaptado para ser utilizado nas medidas de inchamento a temperaturas abaixo da temperatura ambiente.

— Bomba de alto vácuo marca Edwards, modelo E2M5, com capacidade de 10^{-2} torr., para secagem de polímeros.

— Viscosímetro tipo Ubbelohde marca Cannon, nº 75, para medidas de viscosidade de polímeros.

4.3 — Purificação dos Solventes ⁴⁹

4.3.1 — Tetrahidrofurano (THF)

O THF foi refluxado com hidróxido de potássio (50g/l) por 8 horas, filtrado, destilado em coluna simples. Ao destilado foi adicionado sódio metálico, benzofenona e refluxado por 8 horas. A seguir foi destilado sob atmosfera de nitrogênio, utilizando-se coluna de Vigreux de 50 cm. Foi recolhida a fração que destilou entre 65-66°C (p.e. teórico 66°C ⁵⁰).

4.3.2 — Tolueno

Foi extraído com ácido sulfúrico (20:1, v:v), neutralizado com solução aquosa de hidróxido de sódio a 5%, lavado 3 vezes com água. A seguir, foi adicionado cloreto de cálcio anidro (20g/l) e agitado mecanicamente por 6 horas. A mistura foi filtrada e o líquido resultante foi destilado. Ao destilado

foi adicionado sódio metálico e benzofenona e refluxado por 12 horas. O produto anidro foi obtido por destilação sob atmosfera de nitrogênio, utilizando-se coluna de Vigreux de 50 cm. Foi recolhida a fração que destilou entre 109-110°C (p.e. teórico 110°C⁵⁰).

4.3.3 — Clorofórmio

Foi extraído com ácido sulfúrico (10:1, v:v), neutralizado com solução aquosa de hidróxido de sódio a 5%, lavado 2 vezes com água. A seguir, foi adicionado cloreto de cálcio (20g/l) e agitado mecanicamente por 6 horas, filtrado e destilado em coluna de Vigreux de 50 cm. Foi recolhida a fração que destilou entre 58-59°C. O clorofórmio p.a. (Merck) foi utilizado sem purificação prévia (p.e. teórico 61°C⁵⁰).

4.4 — Purificação⁵¹ e Caracterização do Poli(isopreno) - PISOP

A amostra comercial de poli(isopreno) foi dissolvida em clorofórmio previamente purificado (40g/l), em seguida foi adicionado óxido de alumínio (Merck, 70-230 mesh, 2g/l) para remoção de microgéis e impurezas, filtrado em funil de vidro sinterizado nº 4. O polímero foi precipitado em etanol (10:1, v:v) contendo aproximadamente 0,2 g de 2,6-diterc-butil-p-cre-

sol*. O processo foi repetido 2 vezes. A massa polimérica foi primeiramente seca em pistola de Abderhalden, utilizando diclorometano como líquido trocador de calor (temperatura de ebulição: 39-40°C), e em seguida seca em linha de vácuo. O polímero assim purificado foi armazenado em frasco fechado, ao abrigo da luz, a cerca de -15°C.

O peso molecular viscosimétrico médio foi determinado por viscosimetria em tolueno a 30°C. Foi encontrado o seguinte valor para a viscosidade intrínseca $[\eta]$: 306 ml/g. Aplicando-se a equação de Mark-Houwink⁵²:

$$[\eta] = K'(\bar{M}_V)^a \quad (24)$$

e as constantes fornecidas pela literatura⁵³: $a = 0,77$ e $K' = 8,51 \cdot 10^{-3}$ ml/g resulta $\bar{M}_V = 8,25 \times 10^5$. A figura 11, (p. 52) mostra o gráfico das medidas de viscosidade que resultaram no presente valor de \bar{M}_V .

Do espectro de infra-vermelho foram identificados, segundo Richardson e Sacher⁵⁴, os seguintes grupos:

* Substância utilizada como antioxidante.

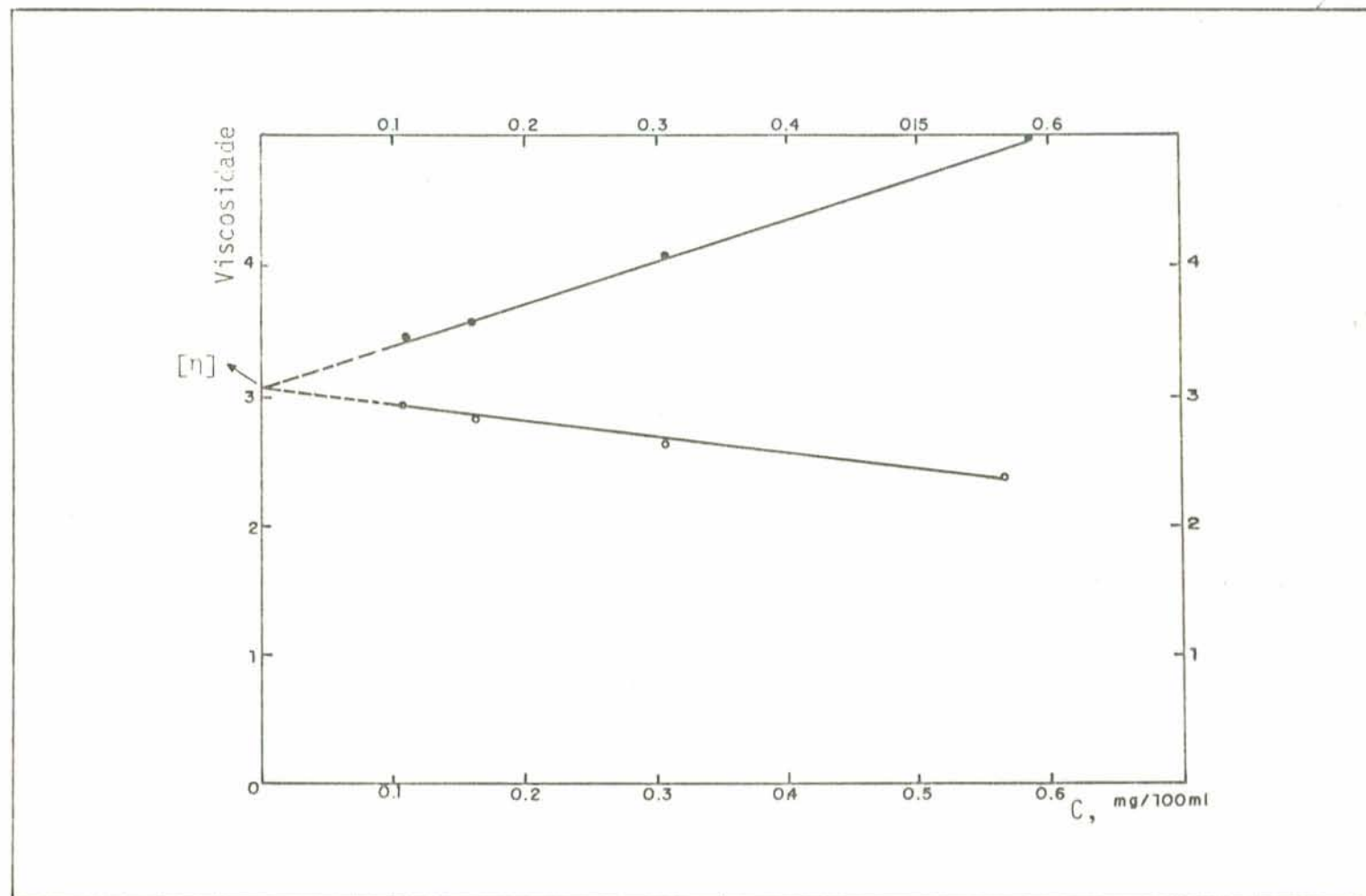


Fig. 11 - Viscosidade versus concentração, obtido na determinação de \bar{M}_V do PISOP, em tolueno a 30°C , utilizando viscosímetro de Ubbelohde.
 (•) $\eta_{sp}/c \times c$ (◦) $\ln(\eta_r)/c \times c$

Grupo funcional	número de onda (cm^{-1})
C-H (estiramento)	3000
C-C (estiramento)	1670
C-H (deformação de $-\text{CH}_2-$)	1450
C-H (deformação de $-\text{CH}_3$)	1380
C-H (deformação de $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{R}$ (trans 1,4))	890
C-H (deformação de $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{R}$ (cis 1,4))	840

Foi determinada a composição da estrutura do PISOP, através de espectroscopia no infra-vermelho. Os coeficientes de extinção utilizados nesta determinação são os publicados por Richardson e Sacher⁵⁴, que são os seguintes:

Tabela 3 - Coeficientes de extinção molar das várias estruturas do poli(isopreno), para $\nu = 843,0 \text{ cm}^{-1}$, $887,5 \text{ cm}^{-1}$ e 909 cm^{-1} , obtidos através de espectroscopia infra-vermelho, por Richardson e Sacher⁵⁴.

Estrutura	$\nu = 843,0 \text{ cm}^{-1}$	$\nu = 887,5 \text{ cm}^{-1}$	$\nu = 909 \text{ cm}^{-1}$
1,2	0,62*	5,73*	149
3,4	1,80*	159	7,48*
1,4 cis	19,2	4,56	2,72
1,4 trans	11,3	3,26	2,40

* obtidos por interpolação

Os espectros infra-vermelho utilizados nesta determinação foram obtidos em fase líquida, utilizando CS_2 como solvente, em célula de KBr com a espessura de 0,601 mm. A banda em $887,5 \text{ cm}^{-1}$ foi a que apresentou melhor resolução e todos os cálculos foram efetuados com os coeficientes desta banda:

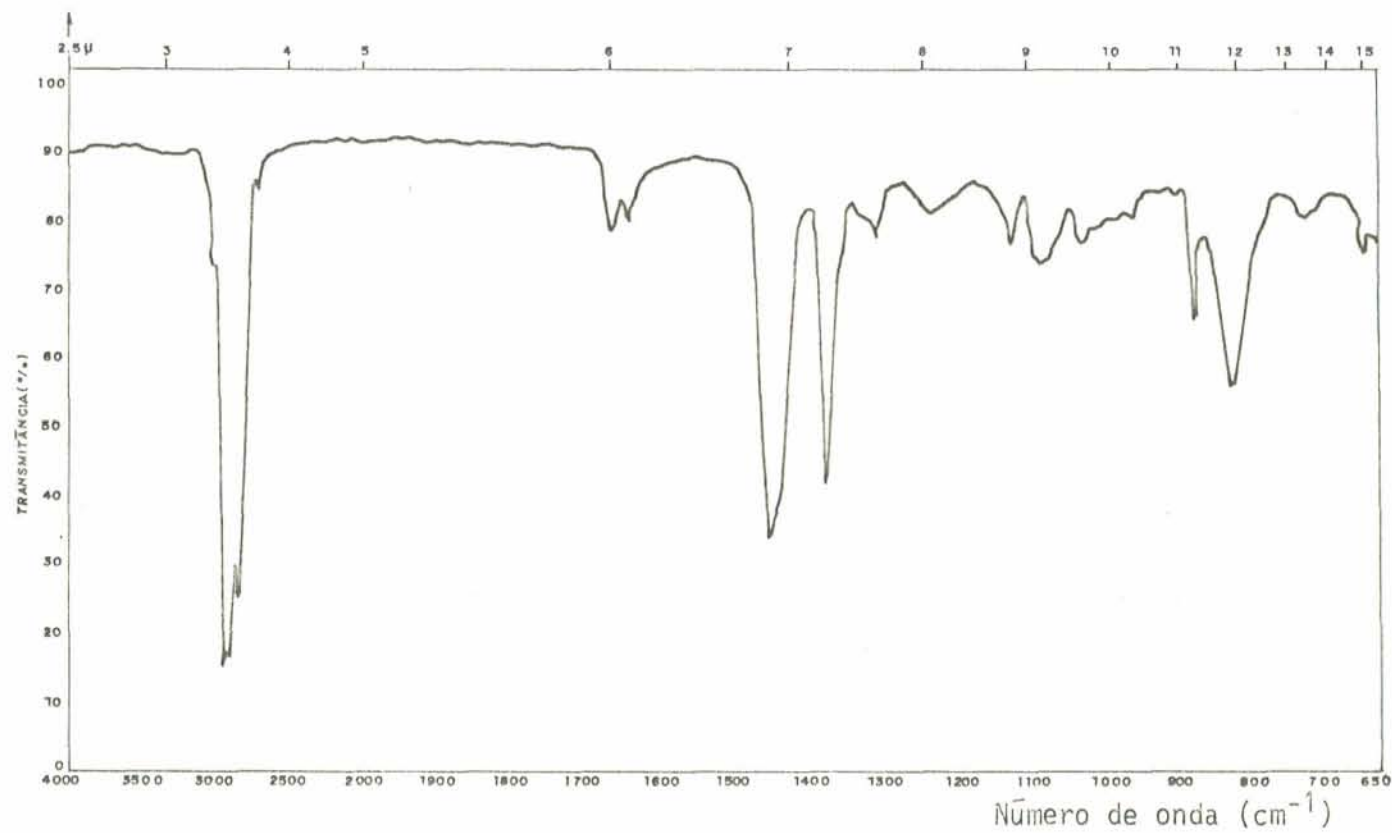


Fig. 12 - Espectro de infravermelho de uma película do PISOP, obtida por evaporação do solvente de uma solução a 5% do polímero em tolueno, sobre prisma de NaCl.

Tabela 4 - Percentagem molar das várias estruturas presentes no PISOP, obtidos por espectroscopia no infra-vermelho.

Concentração (M)	Abs.	1,2 ^{**} (%)	3,4(%)	1,4 _{cis} (%)	1,4 _{trans} (%)
0,7384	0,769	7,75	1,09	38,00	53,16
0,3681	0,394	5,17	1,11	39,12	54,60
0,3941	0,411	7,54	1,09	38,07	53,30
Média		6,82 ± 1,43	1,10 ± 0,02	38,40 ± 0,63	53,68 ± 0,79

** Obtido por diferença: $1,2(\%) = 100\% - (3,4 + 1,4_{cis} + 1,4_{trans})\%$

4.5 — Purificação⁵⁵ e Caracterização da Carbazola - CZ

Carbazola 95% fornecida pela Sigma Chemical Company, Inc., foi purificada por três recristalizações em acetona p.a. (Merck) e seca em estufa à temperatura de 100°C. A estrutura da carbazola foi caracterizada pelo espectro infra-vermelho que apresenta as seguintes absorções:

Grupo Funcional	número de onda (cm ⁻¹)
N-H (estiramento)	3400
C=C (estiramento)	3050
C-H (deformação de anel aromático 1,2 dissustituído)	1450
R-N-R (deformação) H	1240

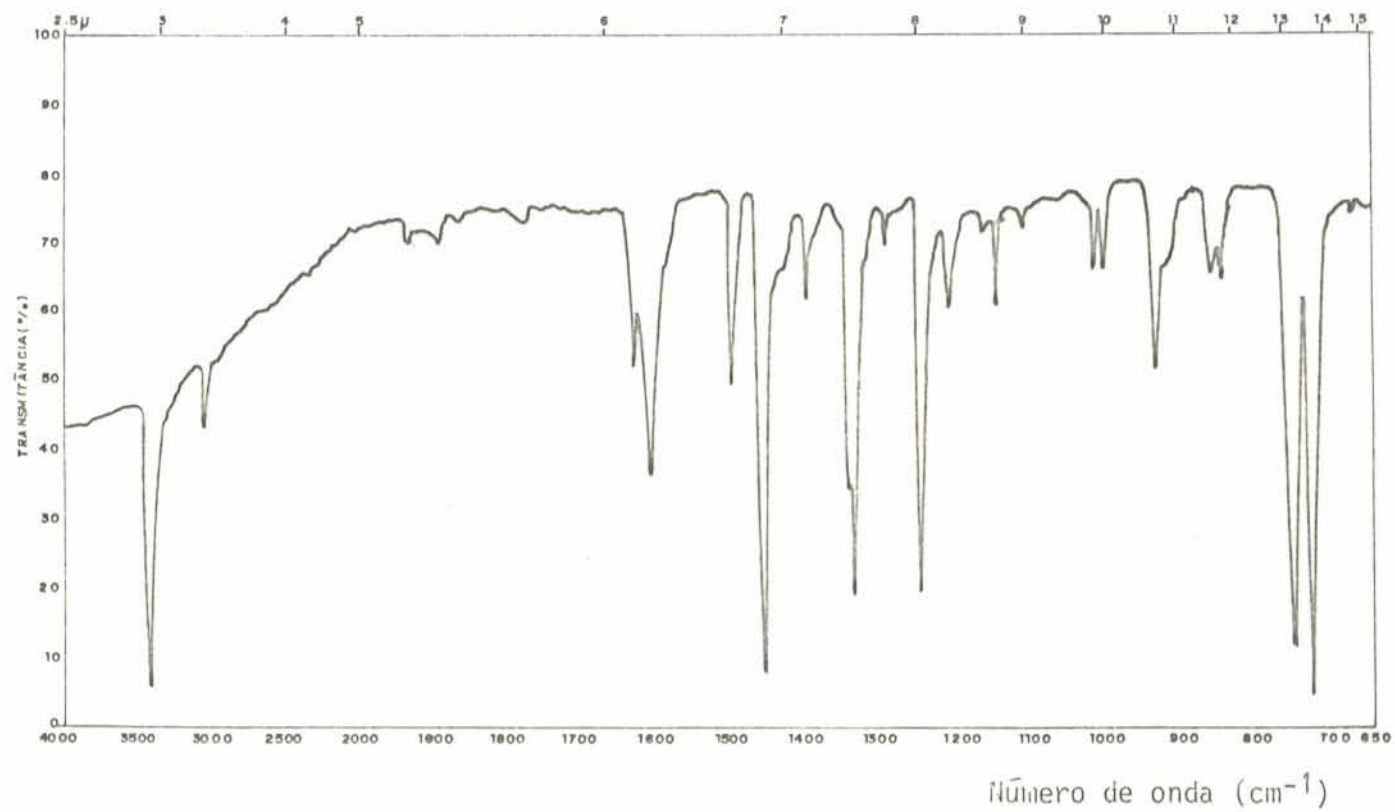


Fig. 13 - Espectro de infravermelho de carbazola, a 1%, em KBr

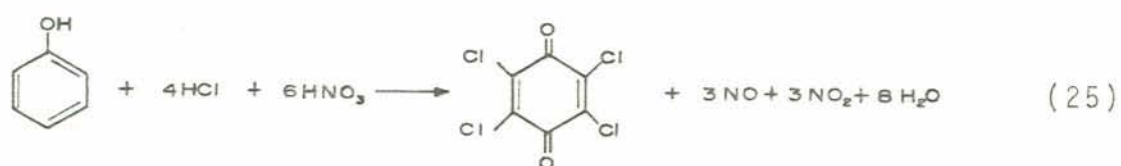
Grupo Funcional	número de onda (cm^{-1})
Aromático	750-725

As determinações do ponto de fusão apresentaram os seguintes valores, em graus Celsius:

Determinado	Literatura ⁵⁰
245-246	247-248

4.6 — Síntese ⁵⁶ e Caracterização do 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, (p-cloranil) - CA

4.6.1 — Reação



4.6.2 — Procedimento da síntese

Em um balão de fundo redondo, tritubulado, de 1000 ml foram

adicionados 0,1 mol de fenol p.a. (Reagen) e vagorosamente (gota a gota) 400 ml de água régia (ácido nítrico p.a. (Merck): ácido clorídrico p.a. (Merck), 1:3, v:v). Depois de acalmada a rápida reação, com liberação de gases, a mistura reacional foi aquecida a 110°C utilizando banho de óleo fazendo-se incidir radiação ultra violeta sobre a mesma utilizando-se lâmpada marca GE, modelo SUN-LAMP 41, 275 W. Os gases liberados, NO e NO₂, foram recolhidos respectivamente em soluções básica e ácida de sulfato ferroso, mantidas em banho de gelo, conforme figura 14, (p. 59). Depois do aparecimento dos primeiros cristais (aproximadamente 24 horas), foi encerrada a irradiação e o aquecimento foi mantido por mais dois dias. O produto foi lavado e neutralizado com água abundante e os cristais, insolúveis em água, foram filtrados e recristalizados duas vezes em tolueno. O rendimento foi de 25% (6,1 g).

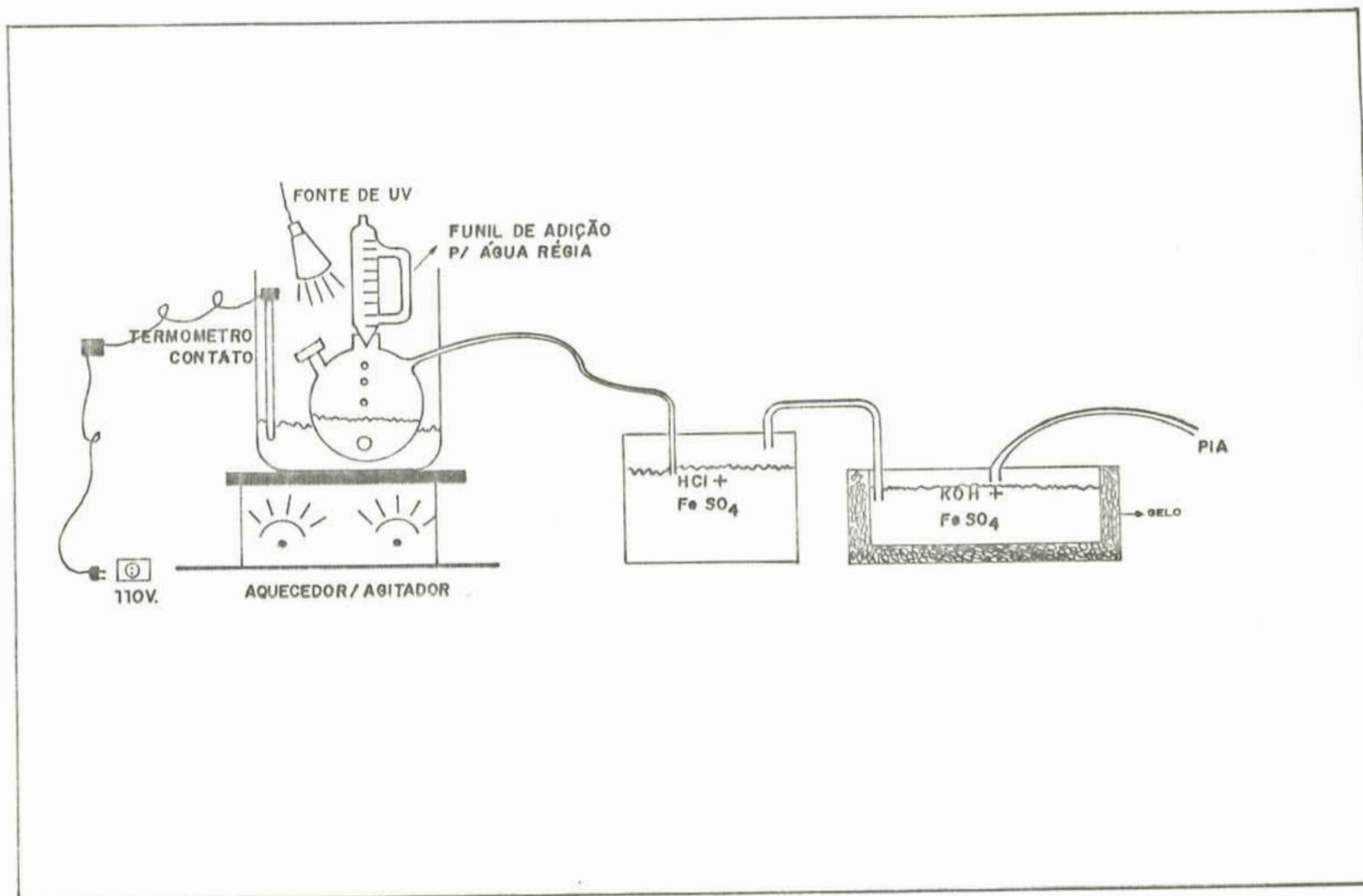


Fig 14 - Esquematização do sistema utilizado na síntese do cloranil.

4.6.3 — Caracterização

O cloranil apresenta forte absorção no comprimento de onda ~ 292 nm em clorofórmio devido à transição $n \rightarrow \pi^*$, conf. Simon e Clerck ⁵⁷, como mostra o espectro ultra violeta, figura 15, (p. 61). A posição deste pico varia de acordo com o solvente utilizado, por exemplo em THF o máximo ocorre em 283 nm. A absorvidade específica deste pico é de $(8,36 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ l.mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, em clorofórmio, a 20°C.

Do espectro infra-vermelho foram identificadas as seguintes absorções:

Grupo Funcional	número de onda (cm^{-1})
Ar-C-Ar	1695
C=C (deformação no anel)	1572
Quinona	1270-1240 (2 picos)
Ar-Cl	1105
Aromático	760-720 (2 picos)

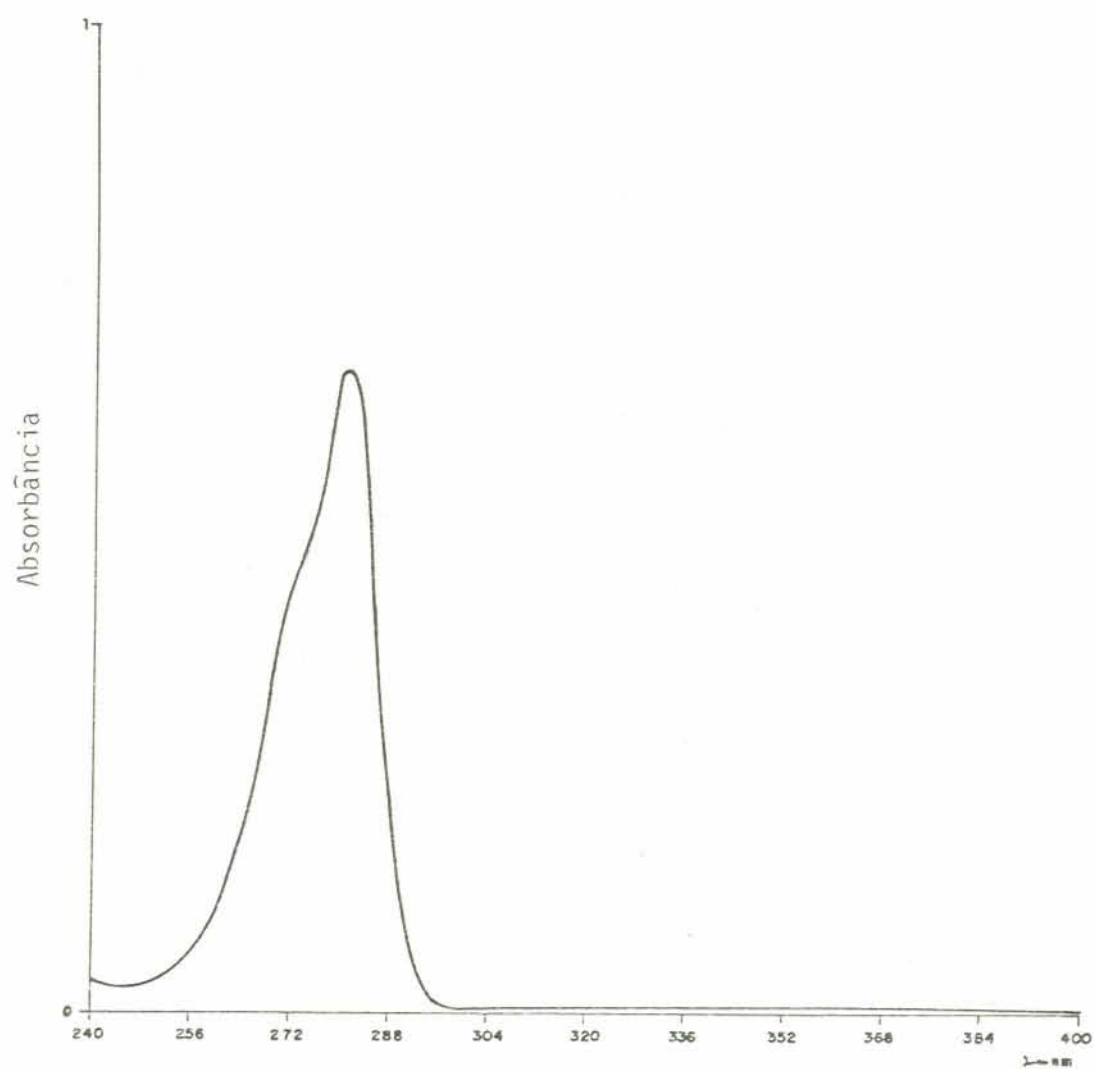


Fig. 15 - Espectro de ultra violeta do cloranil, obtido em cloro-
fórmio a 20°C, com máximo de absorção em 283nm, concen-
tração 0,8mg/100ml.

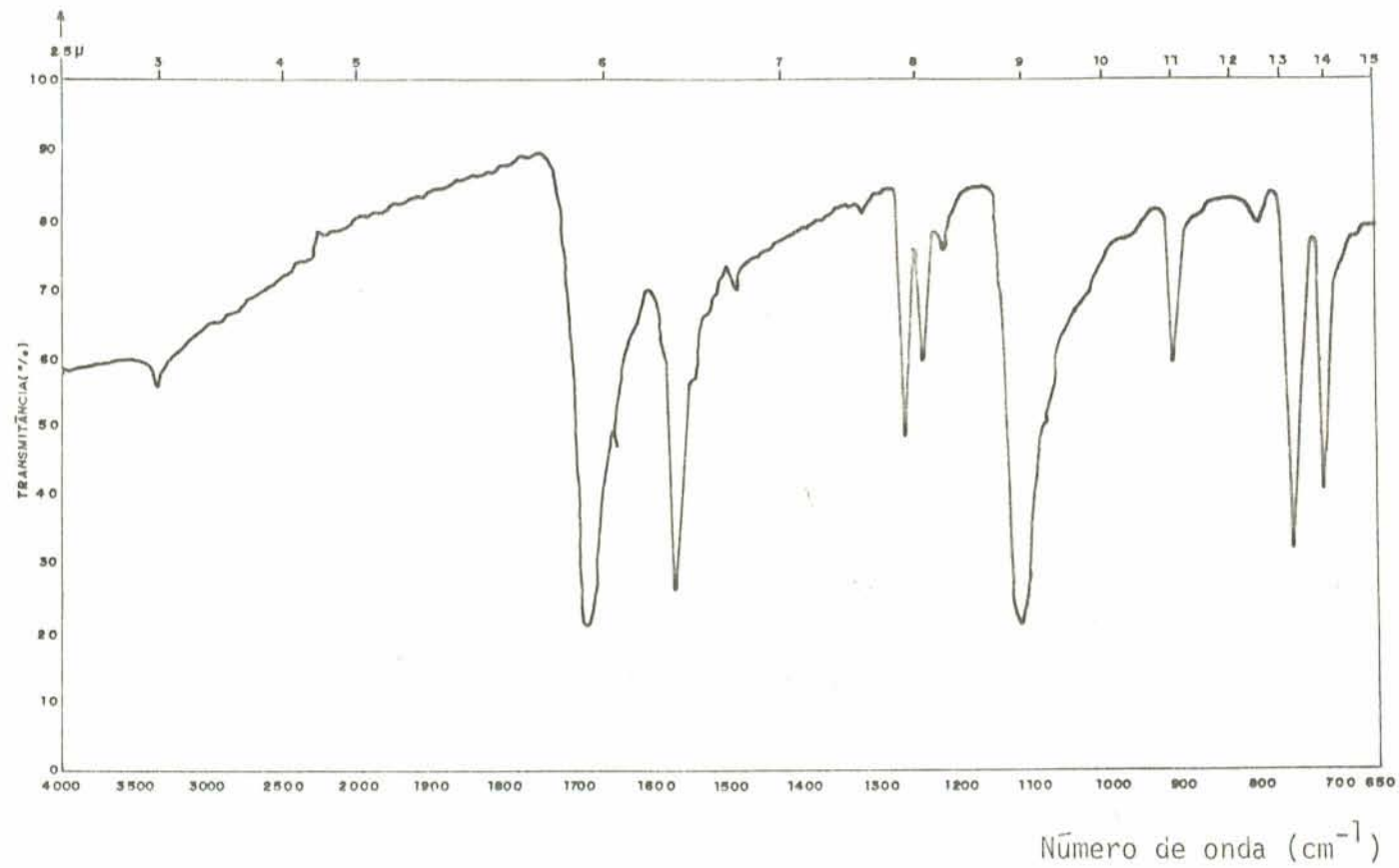


Fig. 16 - Espectro de infra vermelho do cloranil, a 1%, em KBr.

Foi utilizada a publicação de Yates e colaboradores⁵⁸ para confirmação desta identificação.

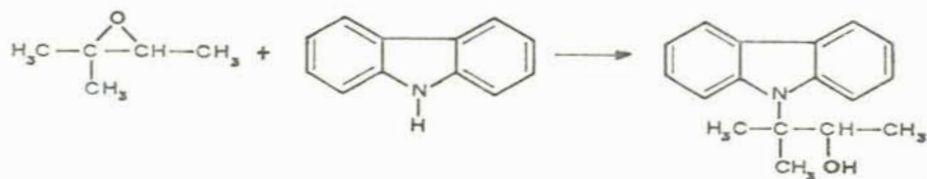
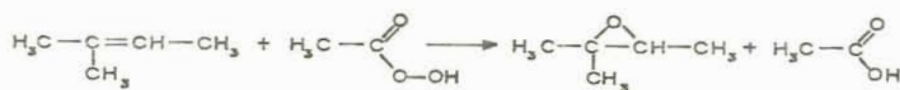
O cloranil sublima quando aquecido, por esta razão o ponto de fusão foi determinado em tubos capilares selados. Os valores em graus Celsius são mostrados abaixo:

Determinado	Literatura ⁵⁰
289-290	290

4.7 — Compostos Modelo de Agentes Doadores e Aceptores de Carga

4.7.1 — 2-Metil-2-carbazolila-3-hidroxiбутano (MCHB)

4.7.1.1 — Reações



4.7.1.2 — Síntese ⁵⁹

Cerca de 0,5g de carbazola previamente purificada, dissolvida em 30 ml de acetona contendo 0,3g de KOH, e 70 ml de 2-metil-2-buteno* foram transferidos para um balão de destilação de 250 ml, equipado com agitação magnética. Foi gotejado vagarosamente, sob agitação, 115 ml de ácido peracético, 37%, preparado in situ**, e agitado por 5 dias consecutivos. O MCHB precipitou como um sólido branco e foi separado por filtração e recristalizado 2 vezes em acetona. O rendimento foi de 95% (0,84g).

4.7.1.3 — Caracterização

a) Ponto de Fusão: 116-117°C

b) Espectro infra-vermelho:

Foram identificadas as seguintes absorções:

* 2-metil-2-buteno foi obtido por desidratação de álcool terc-pentílico por procedimento convencional ⁶⁰.

** 25 partes de H₂O₂ 30% p.a. (Merck), 75 partes de ácido acético glacial p.a. (Merck) e 1,25 partes de H₂SO₄ p.a. (Merck).

Grupo Funcional	número de onda (cm^{-1})
-OH (estiramento)	3300
C-H (estiramento de $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$)	2850-2900 (2 picos)
N-C-C (deformação)	1050-1100 (2 picos)

c) Medidas de Ultra Violeta

O espectro de ultra violeta do MCHB, em clorofórmio, apresenta máximos de absorção em 260, 292, 329 e 344 nm. A absortividade específica em 292 nm é $(7,61 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ l. mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, a 20°C .

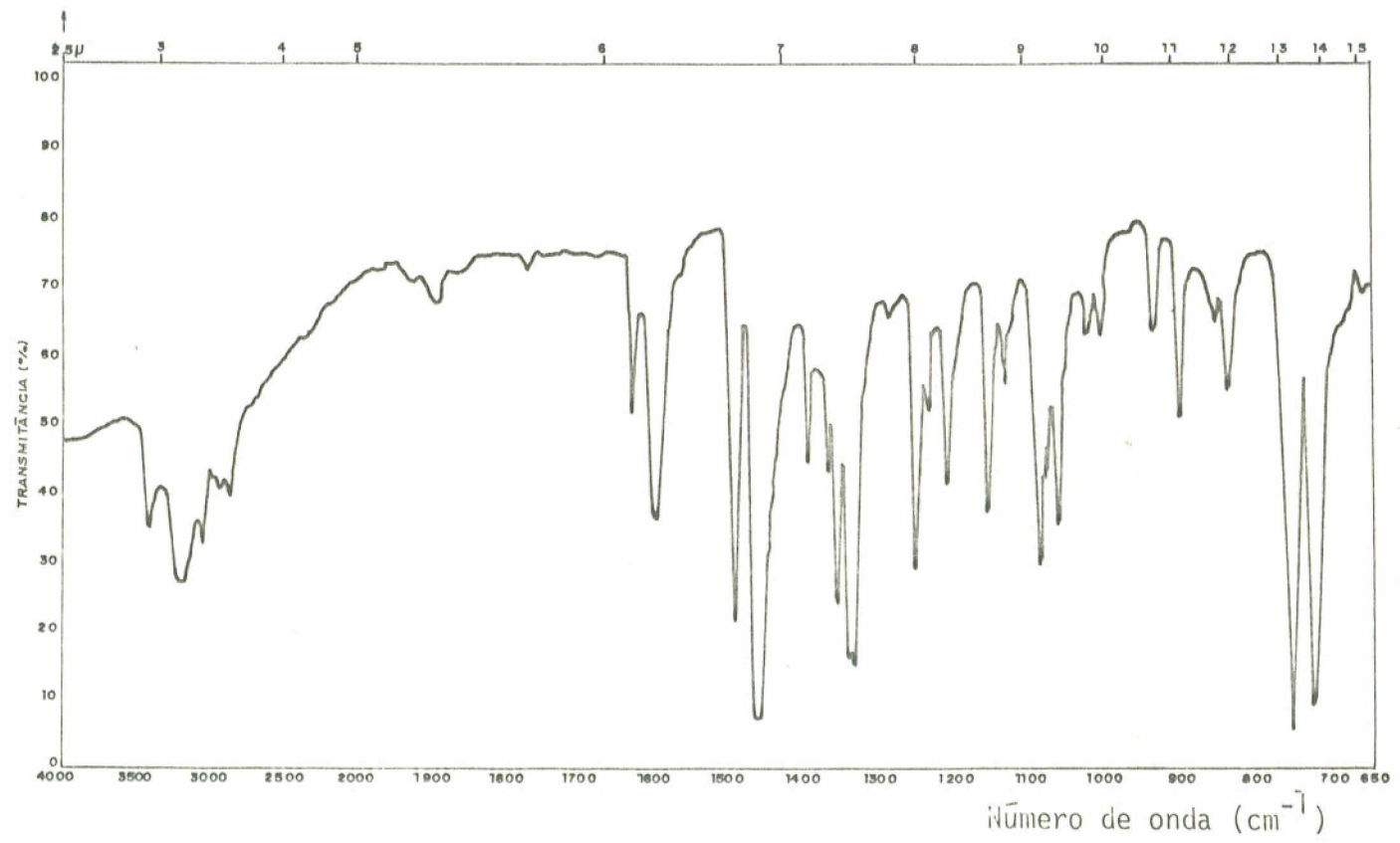


Fig. 17 - Espectro infra vermelho do MCHB, a 1%, em KBr.

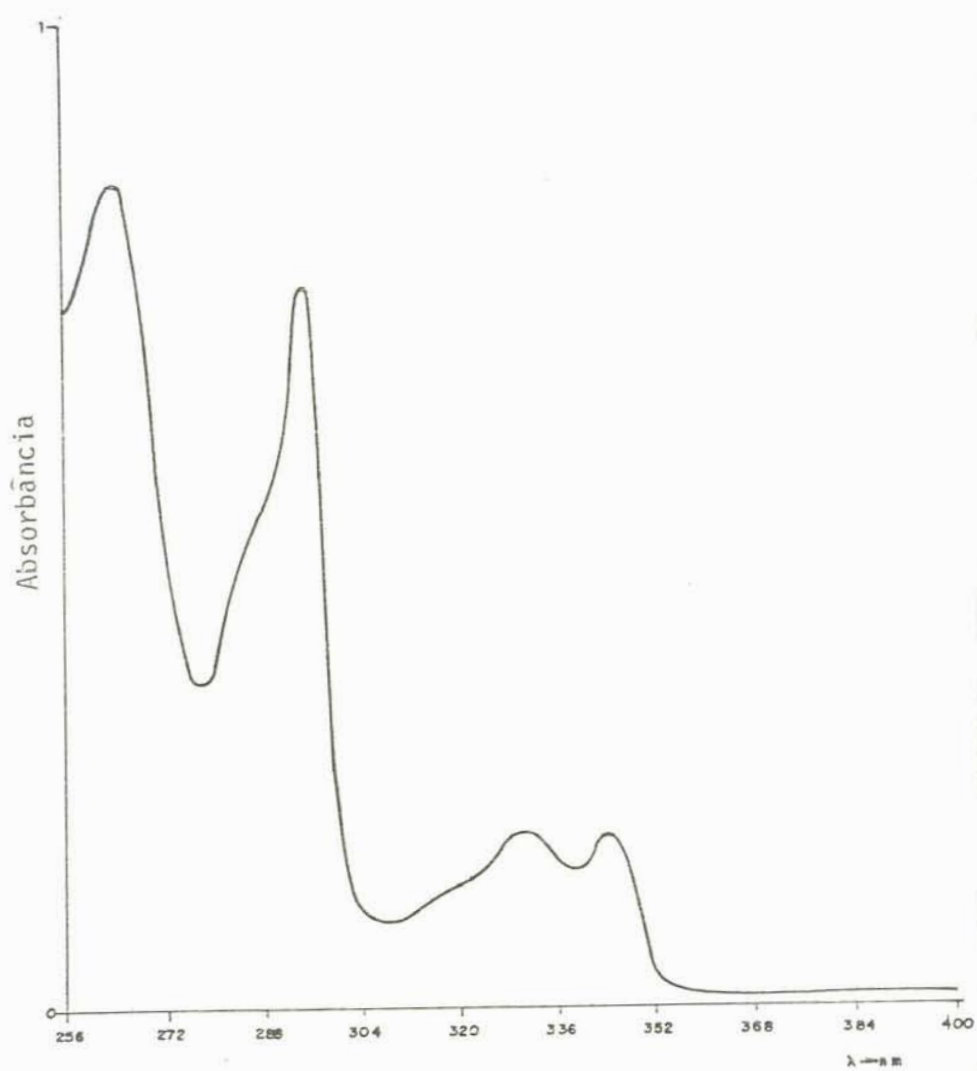
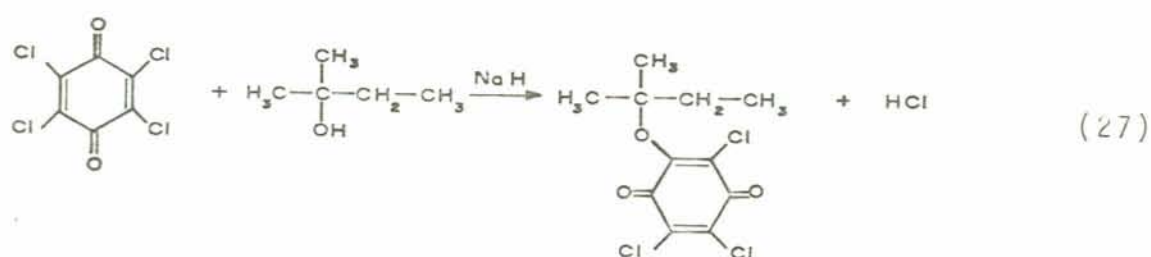


Fig. 18 - Espectro de ultra violeta do MCHB, obtido em clorofórmio a 20°C, com máximos de absorção em 260, 292, 329 e 344 nm, concentração 0,9 mg/100 ml.

4.7.2 — 2-Metil-2-(2,3,5-tricloro-oxibenzoquinona)-butano-MTOBB

4.7.2.1 — Reação



4.7.2.2 — Síntese

Este procedimento é uma adaptação da publicação efetuada por Chang e colaboradores ⁶¹. Em um balão de fundo redondo, tritubulado, equipado com agitação magnética, foram colocados cerca de 55 ml de álcool terc-pentílico p.a. (Baker Chemical, Co.), onde foi borbulhado nitrogênio cerca de 30 min. Foi preparada uma solução de cloranil em THF (0,3g/20ml), que também foi deaerada por passagem de nitrogênio pelo mesmo período. Esta solução foi transferida para um funil de adição constante previamente deaerado e seco. Foi colocada ponta de espátula de hidreto de sódio em contato com álcool t-pentílico

agitando-se para ocorrer dissolução. A solução de cloranil foi gotejada sobre a solução de álcool t-pentílico sob fluxo de nitrogênio e forte agitação. Ao final da adição o balão foi fechado e agitado por 5 dias consecutivos, a temperatura ambiente. Foram adicionados, após aquele período, cerca de 0,5 ml de álcool etílico e o solvente removido em rotaevaporador. O resíduo sólido foi lavado com excesso de água até não se observar cor azul e filtrado. O material retido na filtração foi extraído 3 vezes com 20 ml de éter etílico, e, após evaporação da fase etérea foi obtido o MTOBB. O rendimento foi de 60% (0,2 g).

4.7.2.3 — Caracterização

a) Ponto de Fusão: $166-167^{\circ}\text{C}^*$, em tubo capilar selado

b) Espectro infra-vermelho:

Foram identificadas as seguintes absorções:

Grupo Funcional	número de onda (cm^{-1})
C-H (estiramento de $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$)	2850-2900 (2 picos)
Ar-O-R	1460
-C- (desdobramento devido a assimetria)	1680-1690 (2 picos)

* decomposição

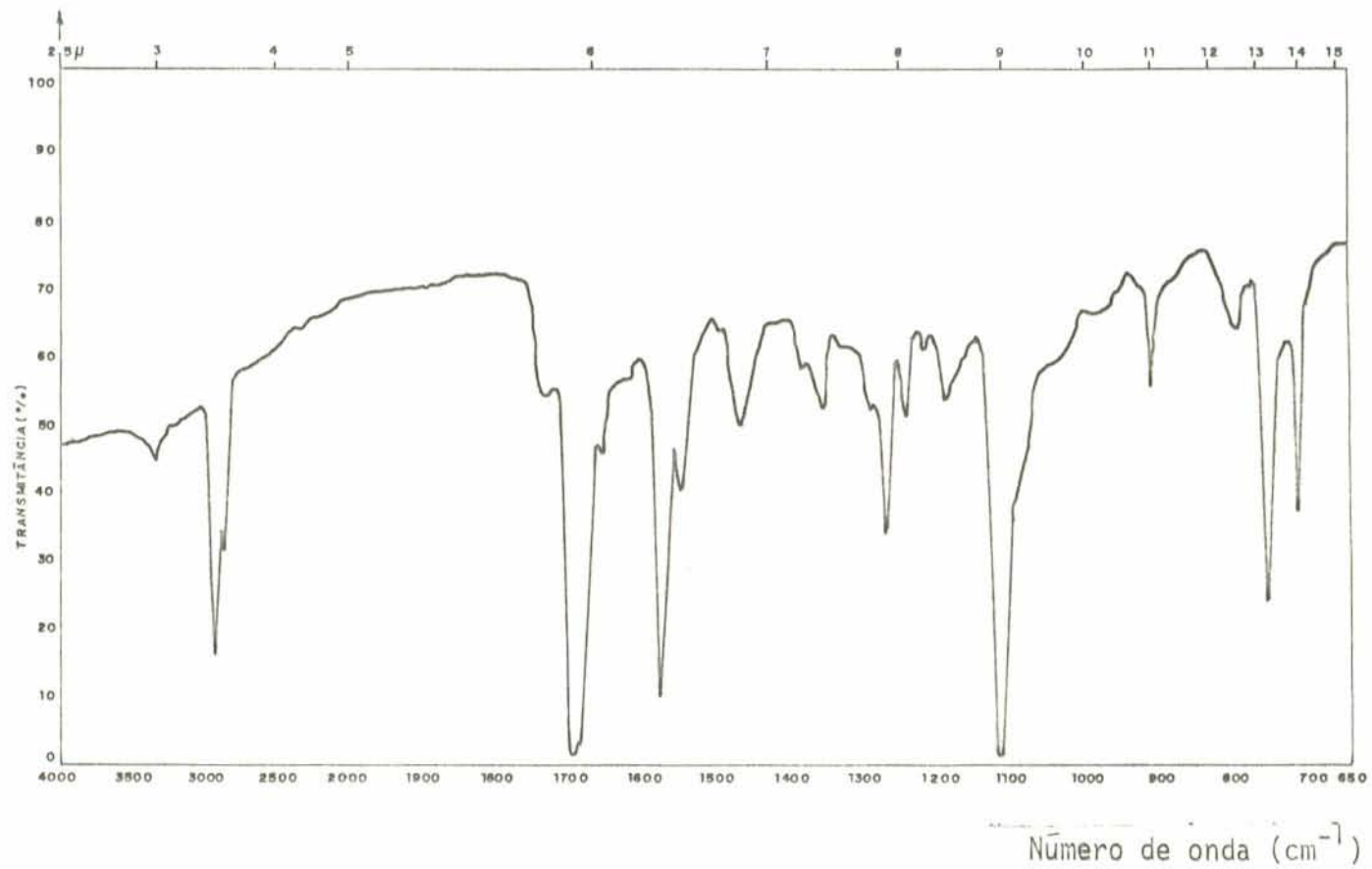


Fig. 19 - Espectro de infra vermelho do MTOBB, a 1% em KBr.

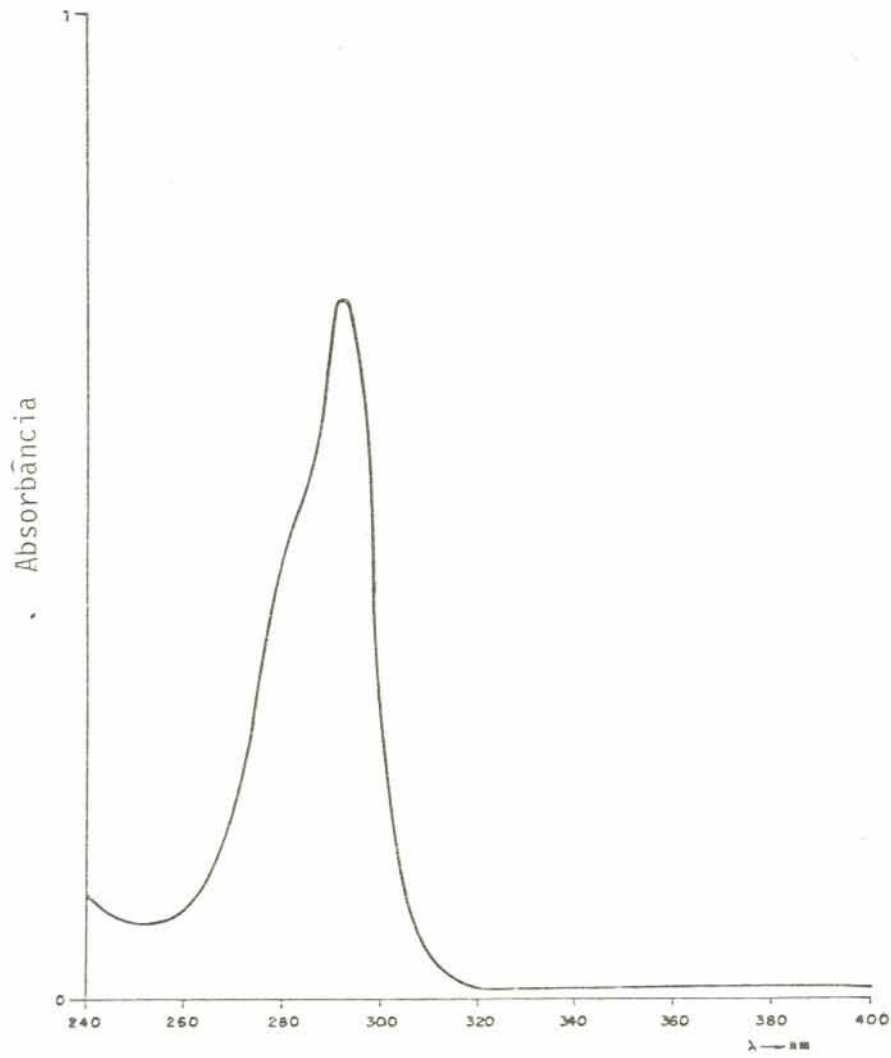


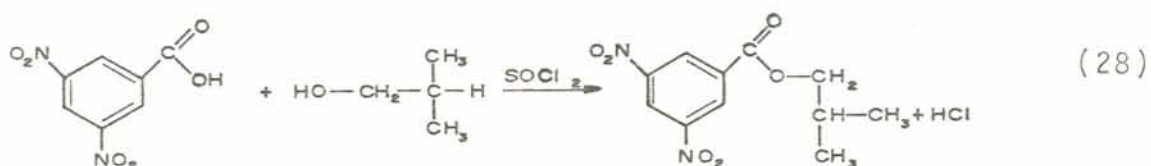
Fig. 20 - Espectro de ultra violeta do MTOBB, obtido em cloroformio a 20°C, com máximo de absorção em 292 nm, concentração 17 mg/100 ml.

c) Medidas de Ultra Violeta

O espectro ultra violeta do MTOBB, em clorofórmio, apresenta um máximo de absorção em 292 nm com uma absortividade específica de $(4,12 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ l.mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, a 20%.

4.7.3 — 3,5-Dinitrobenzoato de Isobutila - DNBIB

4.7.3.1 — Reação



4.7.3.2 — Síntese

Este procedimento é uma adaptação da publicação de Shriner e colaboradores⁶². Em um balão de fundo redondo, tri-tubulado, de 125 ml, foram adicionados 5 g de ácido 3,5-dinitrobenzônico p.a. (Merck), previamente seco, e cerca de 5 ml de cloreto de tionila p.a. (Merck). Esta mistura foi refluxada até não mais liberar HCl. O excesso de cloreto de tionila foi retirado por destilação a pressão reduzida (utilizando-se trom

pa d'água). Após a remoção, foram adicionados cerca de 10 ml de álcool isobutílico p.a. (Química Moderna) e mantidos sob agitação por 2 horas a 80°C. Após resfriamento da mistura reacional formou-se uma massa sólida, de cor branca. Esta massa foi lavada com solução de bicarbonato de sódio a 5% e extraída com éter etílico. O produto obtido pela evaporação da fase etérea foi recristalizado duas vezes em álcool etílico. O rendimento foi de 75,1% (6,5 g).

4.7.3.3 — Caracterização

a) Ponto de Fusão, em grau centígrado:

Determinado	Literatura ⁵⁰
86-87	87-88

b) Espectro infra-vermelho:

Foram identificadas as seguintes absorções:

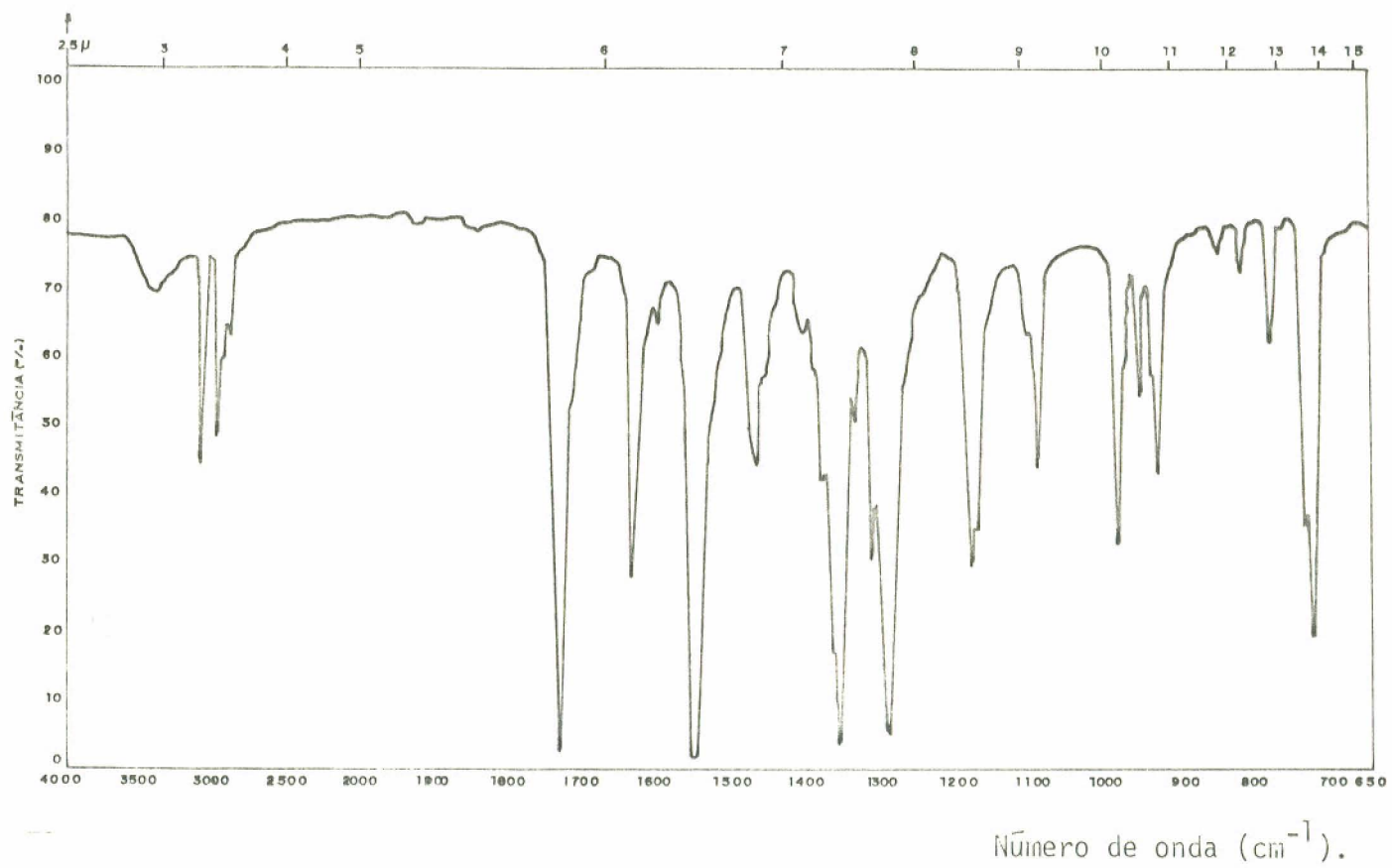


Fig. 21 - Espectro de infravermelho do DNBIB, a 1%, em KBr.

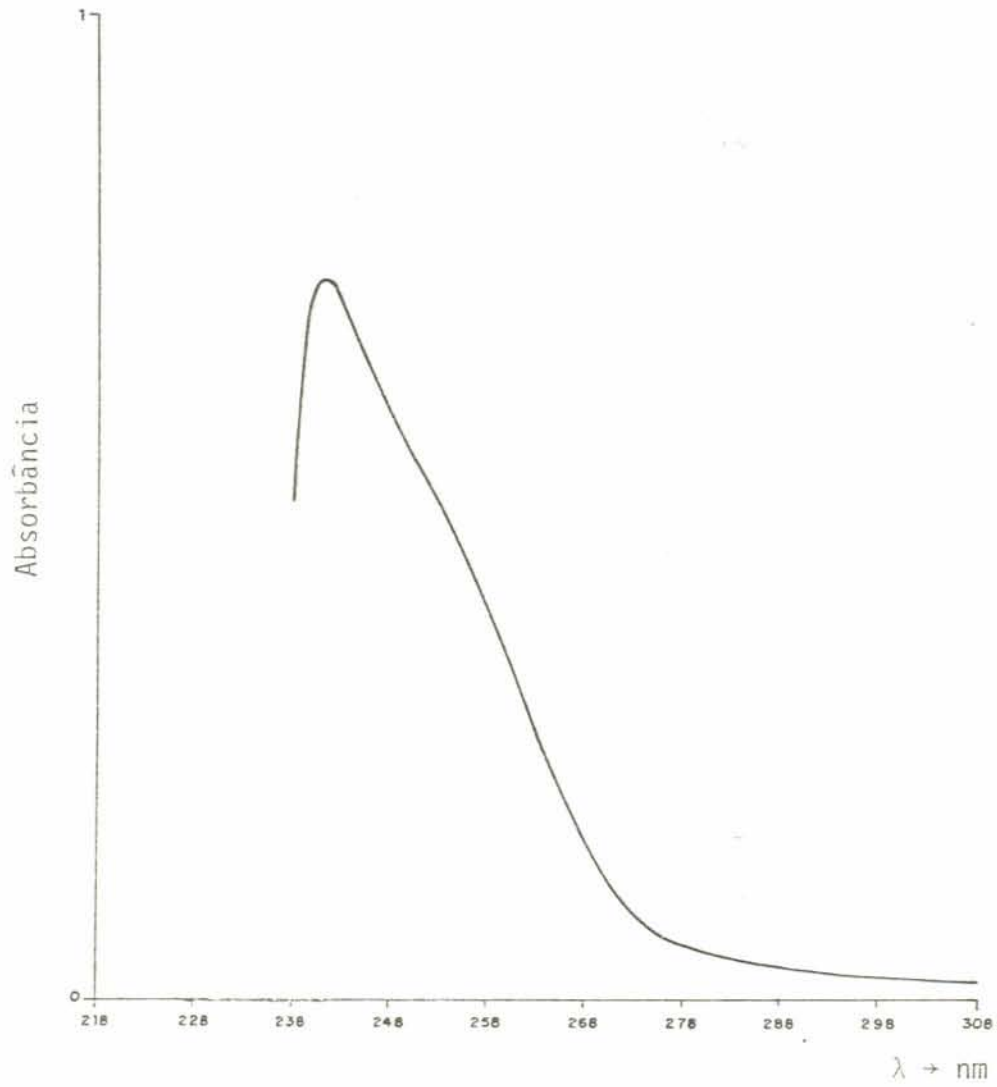


Fig. 22 - Espectro de ultra violeta do DNBIB, obtido em clorofórmio, a 20°C, com máximo de absorção em 241 nm, concentração 12mg/100ml.

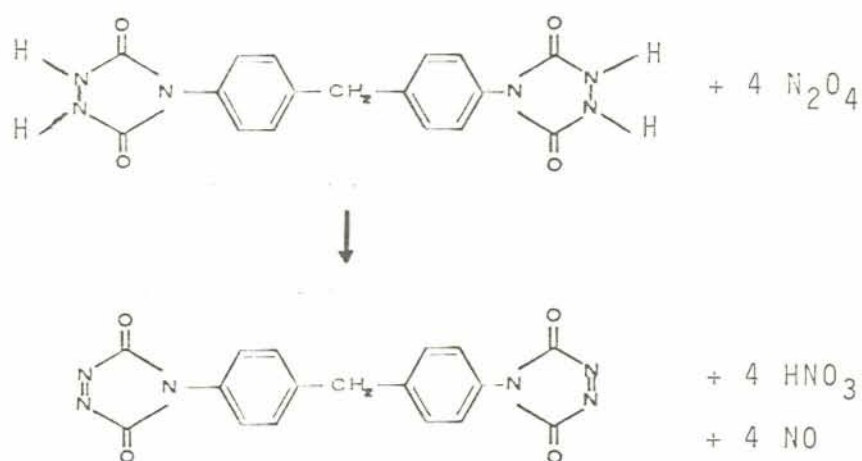
Grupo Funcional	número de onda (cm^{-1})
C-C (estiramento)	3050
C-H (estiramento de $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$)	2850-2900 (2 picos)
C=O (éster)	1725
$-\text{NO}_2$ (aromático)	1650
$-\text{NO}_2$ (deformação no plano)	1280-1350 (2 picos)
Aromático (1,3,5 trisubstituído)	720-780 (2 picos)

c) Espectro Ultra Violeta

O espectro ultra violeta do DNBIB, em clorofórmio, apresenta um máximo de absorção em 241 nm com absorvidade específica de $(5,84 \pm 0,07) \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

4.8 — Síntese e Caracterização da 4,4'-(4,4'-Difenilmetileno)- -Bis-1,2,3-Triazolina-3,5-Diona - (BPMTD)

4.8.1 — Reação



4.8.2 — Síntese

A BPMTD foi obtida por oxidação da 4,4'-(4,4'-difenilmetileno)-bis-1,2,4-triazolidina-3,5-diona, (BPMTD-H), preparada em quantidades maiores segundo o método de Cookson⁶³ no Institut Für Makromolekulare Chemie de Freiburg (RFA).

4.8.3 — Procedimento

Em um balão de fundo redondo, tritubulado, de 500 ml, foram colocados 2 g de BPMTD-H, 20 g de sulfato de sódio anidro p.a. (Merck) e 250 ml de diclorometano. O balão foi deixado em banho de gelo a uma temperatura de aproximadamente 0°C durante a reação. Tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4) produzido por gotejar ácido nítrico sobre cobre metálico, foi borbulhado na mistura até obtenção de uma coloração vermelha intensa e permanente. Durante toda a reação, sob agitação mecânica, nitrogênio foi passado através do sistema. O banho de gelo foi removido e o nitrogênio foi passado, ainda, através da mistura reacional durante cerca de 30 minutos, para remover parte do N_2O_4 dissolvido na solução de BPMTD em diclorometano. A mistura foi filtrada para remover o sulfato de sódio e a BPMTD-H que eventualmente não tenha reagido. O solvente foi removido

por liofilização e a BPMTD foi seca sob vácuo e armazenada ao abrigo da luz a cerca de -15°C . Rendimento: 65% (1,37 g).

4.8.4 — Caracterização

Do espectro infra vermelho da BPMTD, foram identificadas as seguintes absorções:

Grupo Funcional	número de onda (cm^{-1})
N=N	2250
C=O	1760
N-C=O	1510
Aromáticos	810-790(2 picos)

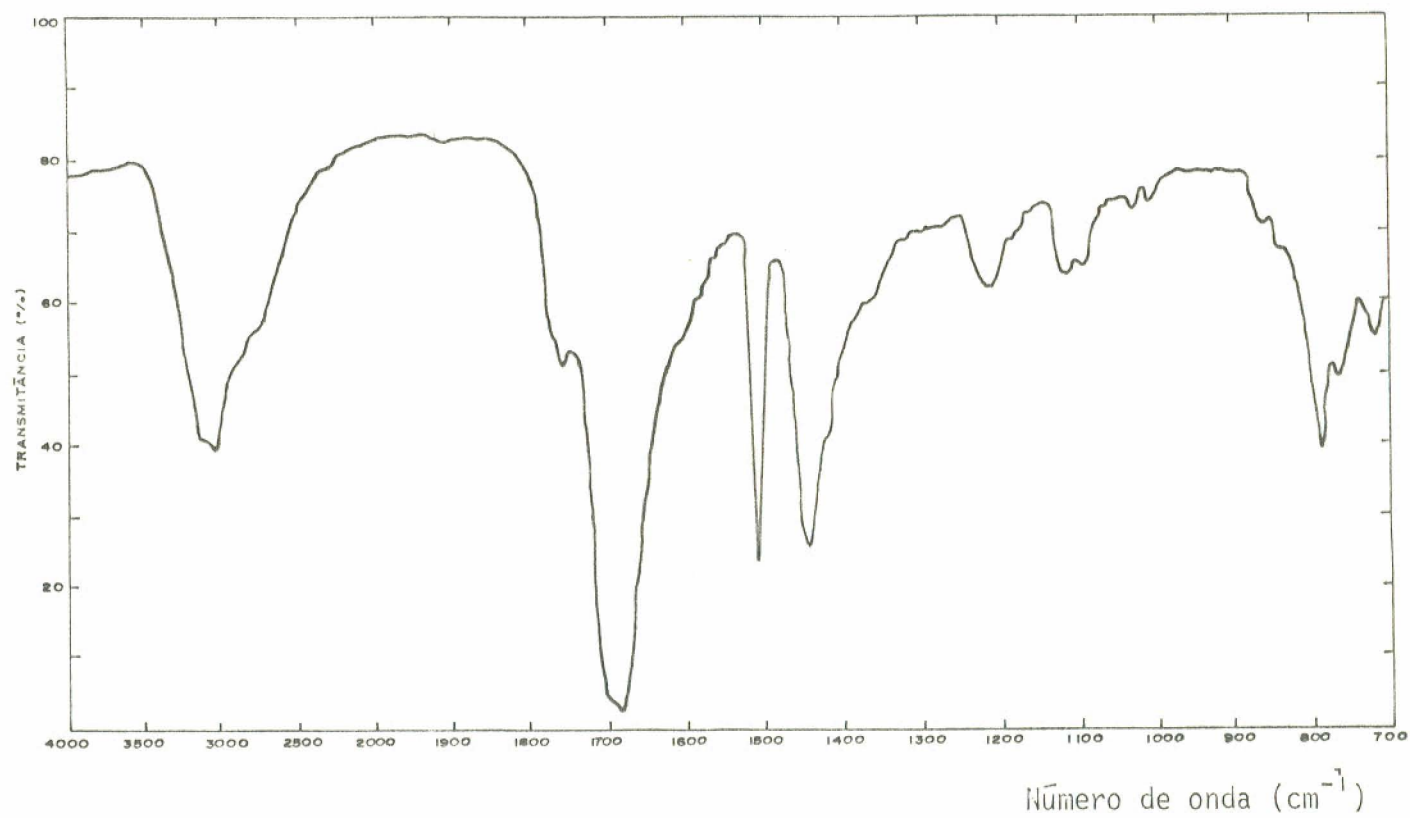


Fig. 23 - Espectro de infra vermelho da BPMTD, a 1% em KBr.

4.9 — Síntese de Copolímeros Contendo Agentes Doadores e Aceptores de Carga

Nas seguintes sínteses de copolímeros de poli(isopreno), foi pretendido obter um grau de substituição de aproximadamente 10% molar. O grau de substituição foi determinado por espectroscopia UV e os resultados são apresentados no item 4.10.2.

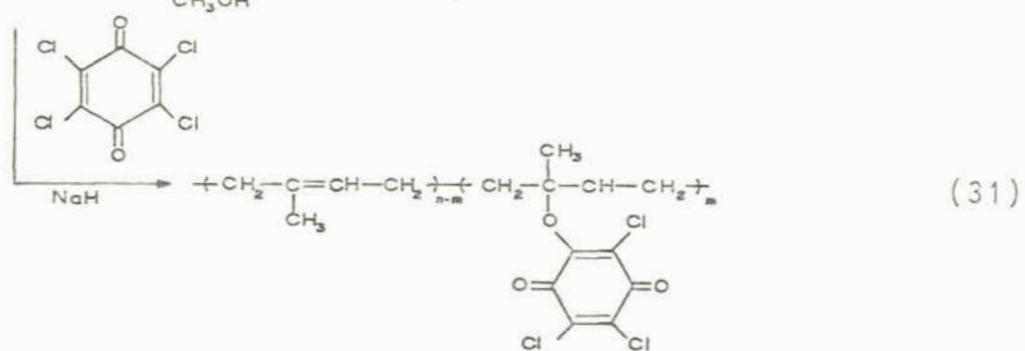
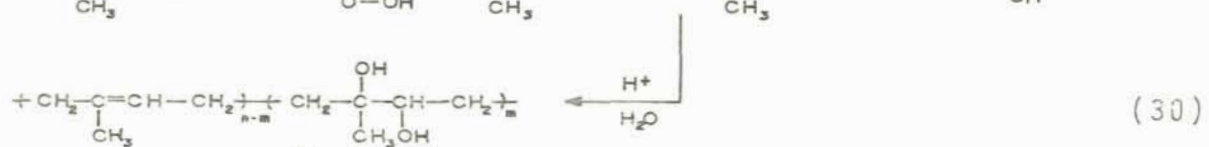
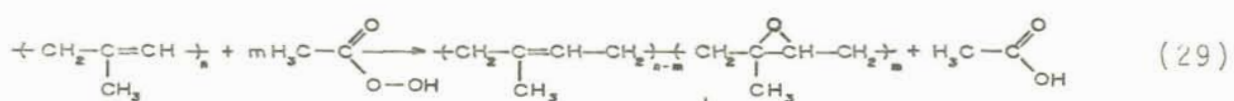
4.9.1 — Poli(isopreno-co-cloranil) - PISOPCA

4.9.1.1 — Procedimento

A 6,0 g de poli(isopreno), dissolvido em 200 ml de tolueno, foi adicionado 0,088 mol de ácido peracético 37% e esta mistura foi agitada por um período de 5 horas a temperatura de 35°C (reação 29). Foram juntados 5 ml de HCl (1:1) e mantido sob agitação por mais de 5 horas. O poli(isopreno) assim hidroxilado (reação 31) foi precipitado em etanol (1:10, v:v), com antioxidante (vide item 4.4), por 2 vezes e seco a vácuo. Foram obtidas, depois deste procedimento, 4,5 g de produto. A 4,5 g deste produto seco, dissolvido em 200 ml de tolueno anidro, foi adicionado ponta de espátula de hidreto de sódio e sobre esta mistura foram adicionados vagarosamente 0,01 mol de cloranil dissolvido em THF. O tempo de reação foi de 24 horas a temperatura ambiente, cerca de 25°C, sob agitação. O copolí-

mero assim obtido (reação 31) foi precipitado por 2 vezes em etanol com antioxidante e seco a vácuo. O rendimento foi de 56,3% (4,1 g).

4.9.1.2 — Reações

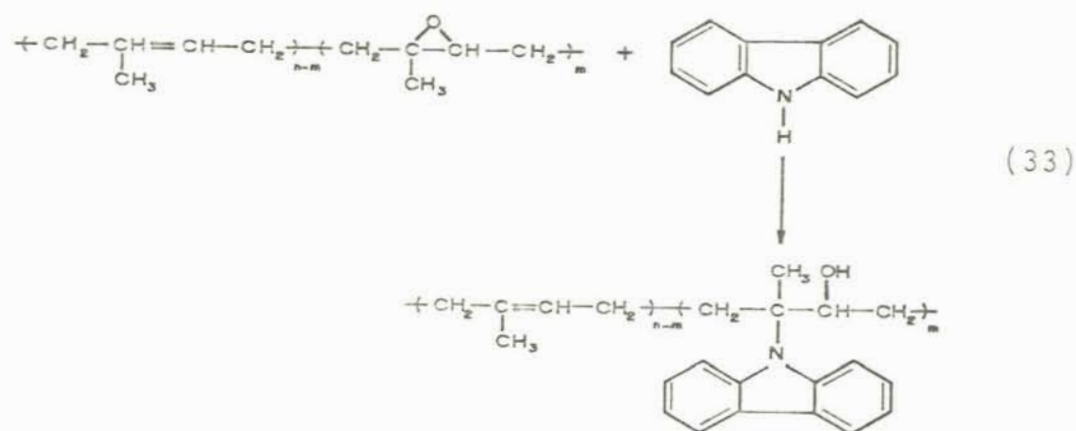


4.9.2 — Poli(isopreno-co-carbazola) - PISOPCZ

4.9.2.1 — Procedimento

A 28,0 g de poli(isopreno), dissolvido em 700 ml de tolueno, foram adicionados, lentamente e com agitação, 0,04 mol de ácido peracético 37%, deixando agitar por mais 5 horas (reação 29). Foi retirada uma alíquota de 20 ml (cerca de 0,8 g) para ser utilizada no procedimento 4.10, após neutralização do meio, foi adicionado a solução 0,042 mol de carbazola dissolvido em 50 ml de tolueno contendo 0,5 g de KOH e agitado por 5 horas (reação 33). O copolímero foi precipitado 2 vezes em etanol (1:10, v:v), com antioxidante e seco a vácuo, obtendo-se um rendimento de 87,7% (26,8gr).

4.9.2.2 — Reações

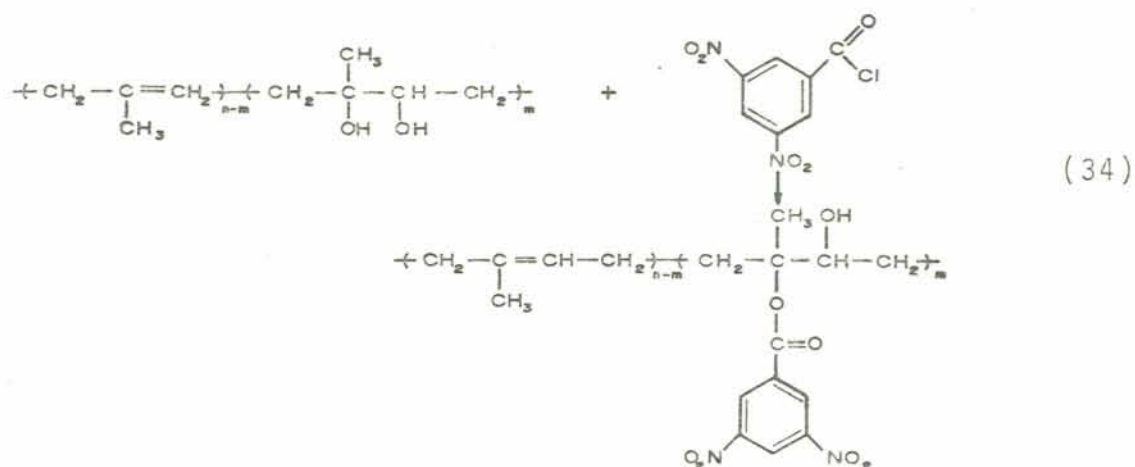


4.9.3 — Poli(isopreno-co-(ácido 3,5-dinitro-benzóico))-PISOPDB

4.9.3.1 — Procedimento

A 8,0 g de poli(isopreno), dissolvido em 250 ml de tolueno, foram adicionados 0,012 mol de ácido peracético 37% e esta mistura foi agitada por um período de 5 horas a temperatura de 35^oC, (reação 29). Foram adicionados cerca de 7 ml de HCl (1:1) e o sistema foi deixado sob agitação por mais 5 horas. O poli(isopreno) assim hidroxilado (reação 30) foi precipitado em etanol (1:10, v:v), com antioxidante, por duas vezes e seco a vácuo. Em um balão de fundo redondo, tritubulado, de 500 ml, foram adicionados 2,5 g de ácido 3,5-dinitro-benzóico p.a. (Merck), previamente seco, e cerca de 2,5 ml de cloreto de tionila p.a. (Merck). Esta mistura foi refluxada até não mais liberar HCl, e o excesso de cloreto de tionila foi retirado por destilação a pressão reduzida. Após a remoção, foram adicionados 6,8 g de poli(isopreno) hidroxilado, dissolvido em cerca de 200 ml de tolueno anidro e mantido sob agitação por 6 horas, a temperatura de 35^oC (reação 34). O copolímero foi precipitado 2 vezes em etanol (1:10, v:v) com antioxidante e seco a vácuo. O rendimento foi de 61,4% (5,7 g).

4.9.3 — Reações



4.10 — Caracterização dos Copolímeros Sintetizados

4.10.1 — Determinação do índice de epóxi ⁶⁵

A determinação do I.E. está baseada na adição de ácido clorídrico aos grupos epóxi (1 mol de HCl equivale a 1 mol de grupos epóxi). O índice de epóxi representa, neste caso, a percentagem molar de grupos epóxi presentes no polímero.

4.10.1.1 — Procedimento

Da alíquota preparada em 4.9.2.1 foi refluxada 0,7 g

durante 30 min., em excesso (50 ml) de cloridrato de piridina (0,4 mol de HCl p.a. (Merck), piridina p.a. (Grupo Química) até 50 ml), após esfriar foi titulada com solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1N padronizada, utilizando fenolftaleína como indicador. Da mesma forma foi efetuada prova em branco (sem o polímero) e titulada com a mesma solução de NaOH.

4.10.1.2 — Cálculos

$$\text{Índice de Epóxi (\%)} = \frac{(B-A) \cdot N \cdot 100}{(E/M) \cdot 1000} \quad (35)$$

onde: A = volume de NaOH gasto (ml) na titulação da amostra

B = volume de NaOH gasto na prova em branco

N = normalidade do NaOH

E = massa da amostra

M = massa molecular da unidade repetitiva do polímero,
neste caso, $M = M_{\text{ISOP}}$

4.10.1.3 — Resultado

Dados: A = 11,5 ml B = 21,9 ml

N = 0,098N E = 0,7 g

M = $M_{\text{ISOP}} = 68,1213 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Substituindo estes valores na eq. (35), resulta

I.E. = 9,9% de grupos epóxi no polímero.

4.10.2 — Determinação do Grau de Substituição ocorrido nas Sínteses dos Copolímeros

Admitindo que a absorvidade específica de uma determinada espécie absorvente em um copolímero é A_{cop} e a absorvidade específica desta mesma espécie isolada (modelo) é A_{pad} , e assumindo que a lei de Beer é obedecida no intervalo de concentração e comprimento de onda considerados, temos:

$$\text{Absorbância}_{cop} = A_{cop} \cdot b_{cop} \cdot c_{cop} \quad (36)$$

$$\text{Absorbância}_{pad} = A_{pad} \cdot b_{pad} \cdot c_{pad} \quad (36.a)$$

Sendo b o comprimento do caminho ótico e c_{cop} e c_{pad} as concentrações da espécie absorvente no copolímero e no modelo, respectivamente. Para $b = 1$ cm, segue que:

$$\frac{\text{Absorbância}_{cop}}{\text{Absorbância}_{pad}} = X \quad (36.b)$$

onde X é a fração molar da espécie absorvente no copolímero. Negligenciando a absorção do poli(isopreno) no intervalo de comprimento de onda medido (240 a 300 nm), pode ser demonstrado que ⁶⁶

$$X_i = \frac{A_{cop} \cdot M_{ISOP}}{A_{pad} \cdot M_i + A_{cop} (M_i - M_{ISOP})} \quad (37)$$

onde X_i é a fração molar da espécie absorvente "i", de peso molecular M_i , presente no copolímero.

4.10.2.1 — Procedimento

Foram determinadas as absorptividades específicas de compostos modelo (baixo peso molecular) ditas: MCHB, MTOBB, DNBIB e dos seus respectivos copolímeros PISOPCA, PISOPDB e PISOPCZ. O solvente utilizado nestas determinações foi clorofórmio. Para cada espécie, foram feitas duas determinações, utilizando-se de duas soluções "mãe" que foram diluídas a concentrações simetricamente distribuídas, observando-se condições tais para que fossem obtidas a precisão fornecida pelo aparelho utilizado e a reprodutibilidade (Lei de Beer). A fig. 24, mostra as curvas de absorbância nos intervalos de concentrações utilizados.

4.10.2.2 — Cálculos

4.10.2.2.1 — PISOPCA

$$\begin{aligned} \text{Dados: } A_{\text{MTOBB}} &= (4,12 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ l.mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}, \text{ a } 292 \text{ nm} \\ A_{\text{PISOPCA}} &= (1,28 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ l.mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}, \text{ a } 291 \text{ nm} \\ M_{\text{ISOP}} &= 68,1213 \text{ g.mol}^{-1} \\ M_{\text{CA}} &= 311,5548 \text{ g.mol}^{-1} \end{aligned}$$

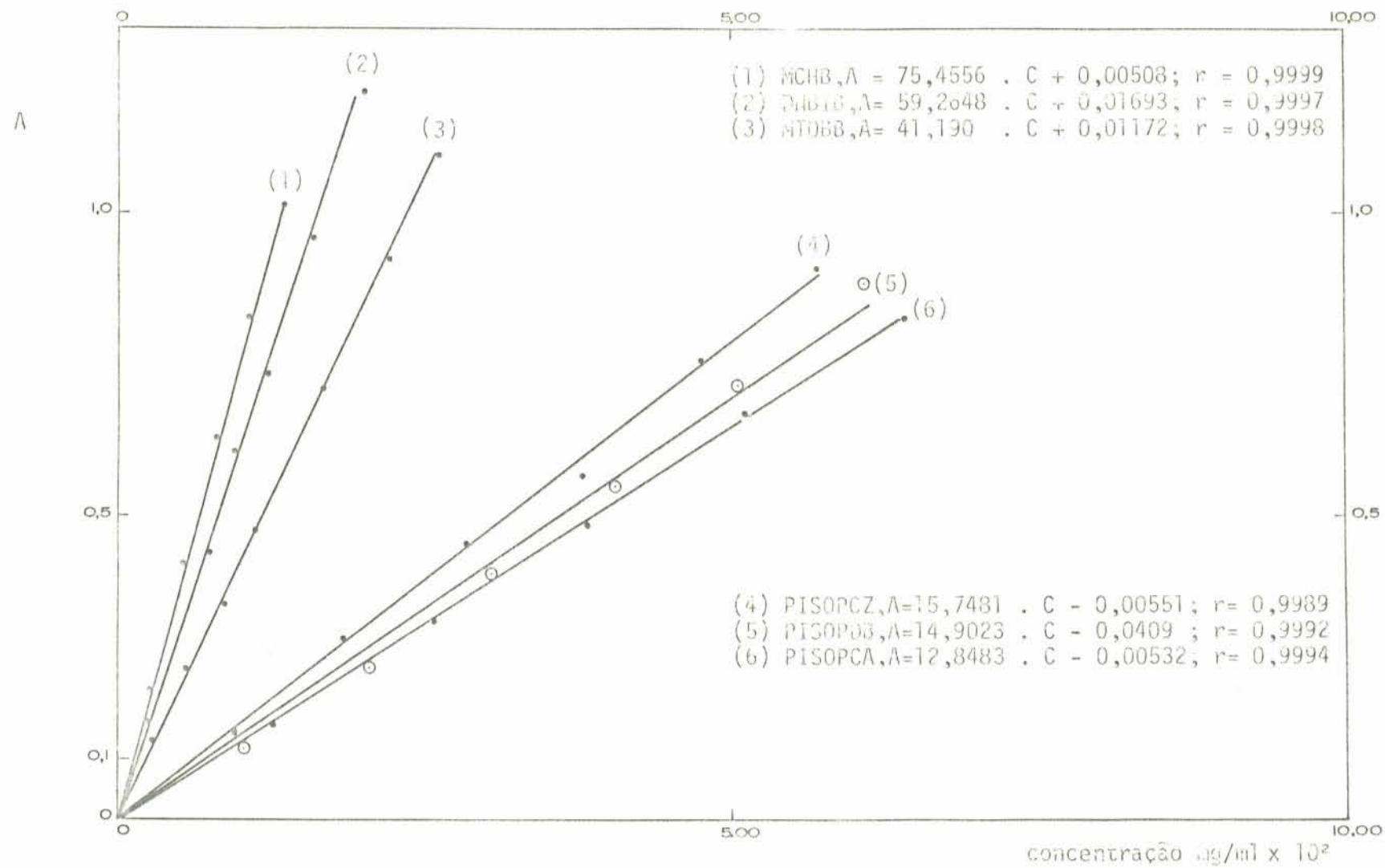


Fig. 24 - Curvas de absorvância versus concentração, obtidas em clorofórmio, a 20°C, apresentando a equação obtida por regressão linear e o coeficiente de correlação, para cada curva.

Substituindo estes valores na eq. 37 obtêm-se

$$X_{CA} = (5,6 \pm 0,1)\% \text{ Molar}$$

4.10.2.2.2 — PISOPDB

$$\text{Dados: } A_{\text{DNBIB}} = (5,93 \pm 0,07) \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}, \text{ a } 241 \text{ nm}$$

$$A_{\text{PISOPDB}} = (1,49 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}, \text{ a } 241 \text{ nm}$$

$$M_{\text{ISOP}} = 68,1213 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{DB}} = 296,2428 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Substituindo estes valores na eq. 37 obtêm-se

$$X_{\text{DB}} = (4,8 \pm 0,1)\% \text{ Molar}$$

4.10.2.2.3 — PISOPCZ

$$\text{Dados: } A_{\text{MCHB}} = (7,55 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}, \text{ a } 292 \text{ nm}$$

$$A_{\text{PISOPCZ}} = (1,57 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}, \text{ a } 293 \text{ nm}$$

$$M_{\text{ISOP}} = 68,1213 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{CZ}} = 251,3371 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Substituindo estes valores na eq. 37 obtêm-se

$$X_{\text{CZ}} = 4,9 \pm 0,1\%$$

Verifica-se que o grau de substituição obtido na síntese dos copolímeros é menor que aquele pretendido, que seria de aproximadamente 10% molar.

4.11 — Síntese de Reticulados de Poli(isopreno) e dos Copolímeros

Foram sintetizados reticulados de poli(isopreno) e de copolímeros utilizando BPMTD como agente reticulante. A solução de polímero em tolueno (1:20, p:v) é misturada com uma solução de concentração conhecida de BPMTD em THF, homogeneizada e transferida para uma placa de Petry de 6 a 10 cm de diâmetro (devido a rapidez da reação a operação deve ser realizada entre 5 a 10 segundos). Uma vez reticulado, em solução, forma-se o gel, a partir do qual, depois de evaporados os solventes, obtêm-se o filme reticulado. Desta forma, foram obtidos filmes de PISOP, PISOPCA, PISOPDB e PISOPCZ com grau de reticulação de aproximadamente 1,8% molar.

Determina-se o grau de reticulação através da seguinte equação:

$$\frac{m_{\text{polímero}} \cdot M_{\text{BPMTD}} \cdot Gr}{M_{\text{polímero}} \cdot 2 \cdot 100} = m_{\text{BPMTD}} \quad (38)$$

onde: $m_{\text{polímero}}$ é a massa de polímero a ser reticulado, $M_{\text{polímero}}$ é a massa molecular (ponderal, no caso de copolímero) da unidade repetitiva do polímero, M_{BPMTD} é a massa molecular da BPMTD, $314,3621 \text{ g.mol}^{-1}$, Gr é o grau de reticulação pretendido (% molar), m_{BPMTD} é a massa de BPMTD necessária. Nesta equação, aparece no denominador o nº 2 devido ao fato que cada mol de BPMTD reagem com 2 mol de duplas ligações do polímero.

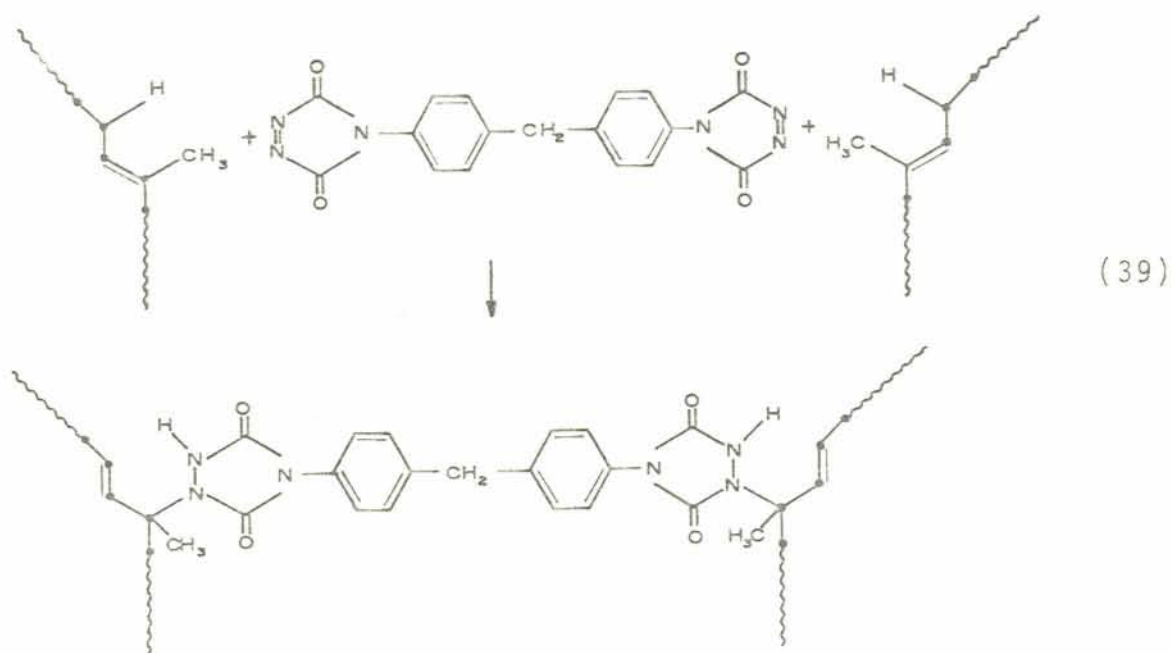
Exemplo:

Suponhamos que $M_{\text{polímero}} = 0,8 \text{ g}$, $M_{\text{polímero}} = M_{\text{PISOP}} = 68,1213 \text{ g.mol}^{-1}$, Gr = 1,8% molar, então, pela eq. 38 temos

$$\frac{0,8000 \times 314,3621 \times 1,8}{68,1213 \times 2 \times 100} = m_{\text{BPMTD}} = 0,0332 \text{ g}$$

Portanto, a solução de polímero dissolvida em tolueno deve ser homogeneizada com 0,0332g de BPMTD, dissolvida em THF, para que se obtenha Gr = 1,8% molar, aproximadamente.

A cinética da reação da BPMTD com poli(butadieno) e com borracha butílica foi exaustivamente estudada por Freitas, Maldaner, de Araújo e Stadler⁶⁷. A reação do poli(isopreno) e dos copolímeros com a BPMTD ocorre da seguinte forma:



4.12 — Medidas de Inchamento

Foram realizados testes com filmes de PISOP de grau de reticulação menor que 1,8% molar (0,8 a 1,5%). Foi verificada nestes testes que os filmes com grau de reticulação menor que 1,8% molar rompiam-se quando inchados a temperatura maior que 25^oC. Portanto, as medidas de inchamento descritas neste trabalho foram realizadas com filmes com grau de reticulação 1,8% molar, aproximadamente, com exceção da cinética de inchamento, que foi realidade com filmes com grau de reticulação 1,4% molar aproximadamente.

Antes da realização das medidas de inchamento, os filmes foram submetidos a contato com tolueno para remoção da fase sol. Foi determinado a quantidade de material solúvel no filme. Depois de evaporado o solvente do material não solúvel,

este foi seco a vácuo. Filmes de massa conhecida (entre 0,0500 e 0,1000 g, aproximadamente) com precisão de 0,1 mg, foram colocados em frascos de vidro âmbar contendo solvente (ou solução de grupos complexantes de pequeno peso molecular, em concentração apropriada) para serem inchados.

Para proceder a pesagem da massa dos géis inchados, estes foram separados do excesso de solvente e o solvente da superfície foi removido rapidamente com papel absorvente e os géis foram colocados em frascos em vidro âmbar, (capacidade - 10 ml), de massa pré-determinada. A massa do gel foi determinada por diferença entre a massa do frasco + gel e a massa do frasco.

Foi realizada a cinética de inchamento, ou seja, a variação da massa do gel com o tempo, até atingir o equilíbrio, na temperatura de 25°C. Para as demais temperaturas foi somente determinada a massa do gel em equilíbrio.

4.12.1 — Equação para determinar a massa necessária de agente complexante em contato com os filmes nas medidas de inchamento

Os filmes de PISOP, PISOPCA e PISOPDB foram inchados em tolueno puro e tolueno contendo massas conhecidas do grupo complexante (de pequeno peso molecular) oposto ao existente no copolímero, nas proporções 10:1, 1:1 e 1:10% molar (polímero (ou copolímero): grupo complexante de pequeno peso molecular).

A massa de grupo complexante necessária, para cada caso, foi determinada pela equação:

$$\frac{MI \cdot X_i \cdot M_A}{M_{ISOP} \cdot (1-X_i) + M_i \cdot X_i} = m_A \quad (40)$$

Onde MI é a massa inicial do filme a ser inchado, X_i é a fração molar da espécie "i" no copolímero, M_A é a massa molecular do grupo complexante de pequeno peso molecular: 167,2164 g.mol⁻¹ para CZ e 212,1222 g.mol⁻¹ para DB, M_{ISOP} é a massa molecular da unidade repetitiva do isopreno: 68,1213 g.mol⁻¹, M_i é a massa molecular da espécie "i" no copolímero: M_{CA} : 311,5548 g.mol⁻¹, M_{DB} : 296,2428 g.mol⁻¹ e m_A é a massa do grupo complexante que se quer determinar.

5 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 — Inchamento com Grupo Doador em Solução

5.1.1 — Variação do Grau de Inchamento com a Concentração do Grupo Doador

Foi realizada cinética de inchamento, a 25°C, dos seguintes sistemas:

PISOP em tolueno puro

PISOP em tolueno + CBZ, 10:1, mol %.

PISOP em tolueno + CBZ, 1:1, mol %.

PISOP em tolueno + CBZ, 1:10, mol %.

PISOPCA em tolueno puro.

PISOPCA em tolueno + CBZ, 10:1, mol %.

PISOPCA em tolueno + CBZ, 1:1, mol %.

PISOPCA em tolueno + CBZ, 1:10, mol %.

Foi medida a variação da massa do gel com o tempo, desde o momento do contato com o solvente ($t = 0$), até ser atingido o equilíbrio. Supõe-se que o equilíbrio é atingido quando a massa do gel permanece constante por 24 horas.

O sistema PISOPCA, com grau de reticulação 1,4% molar, foi comparado com o sistema PISOP de mesmo grau de reticulação. As figuras 25 e 26, (p. 97 e 98) mostram estas medidas. É observado, nestas figuras, que o sistema PISOPCA e PISOP comportam-se igualmente quando inchados em tolueno puro, e que quando inchados em tolueno na presença do grupo doador, comportam-se de maneira diferenciada. Pode ser visto claramente que esta diferença torna-se maior à medida que há um aumento da quantidade de CBZ tanto quando se aumenta de 10:1 para 1:1 quanto de 1:1 para 1:10. O sistema PISOPCA, quando na presença de CBZ sempre incha menos que o sistema PISOP nas mesmas condições. Tanto PISOP quanto PISOPCA possuem o mesmo grau de reticulação com BPMTD (1,4% molar), portanto, a diferença observada nos dois sistemas é, provavelmente, devido à complexação entre os grupos do PISOPCA e os grupos doadores em solução.

Sendo o grau de inchamento inversamente proporcional ao grau de reticulação, a interação por transferência de carga entre PISOPCA e CBZ provocaria um decréscimo no grau de inchamento do copolímero devido ao provável aumento do grau de reticulação. Estas observações estão de acordo com os estudos de Gee⁴³ e de Hildebrand-Scott³⁶, que relacionaram o grau de inchamento com o grau de reticulação, conforme fig. 9, (p.).

O grau de inchamento foi determinado através da seguinte equação³⁸:

$$\phi_t = \left[\frac{m_{gel}^t}{MI} - 1 \right] \cdot \frac{\delta_p}{\delta_s} + 1 \quad (41)$$

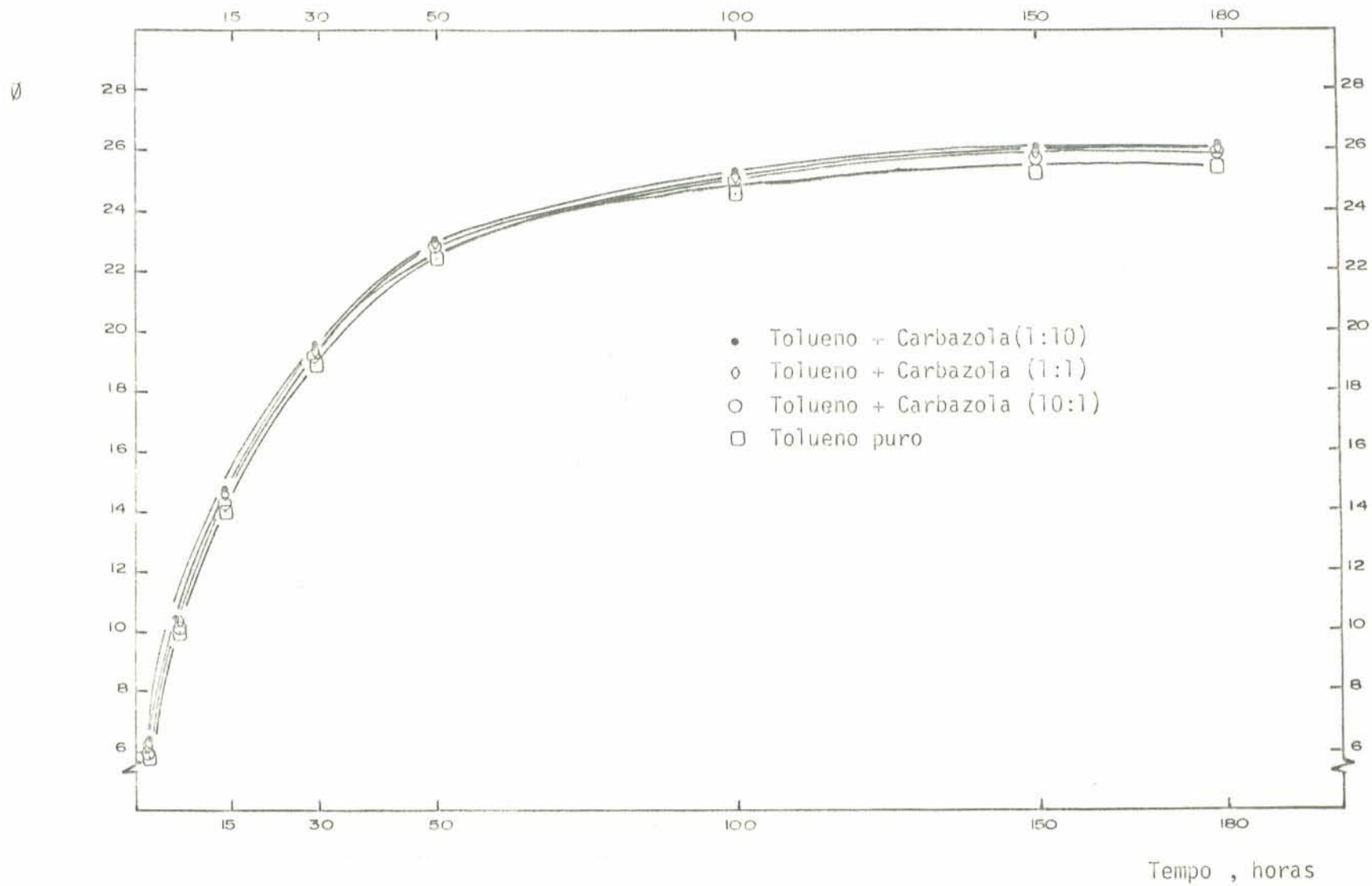


Fig. 25 - Grau de Inchamento versus tempo, para PISOP com grau de reticulação cerca de 1,4% , efetuado a 25°C.

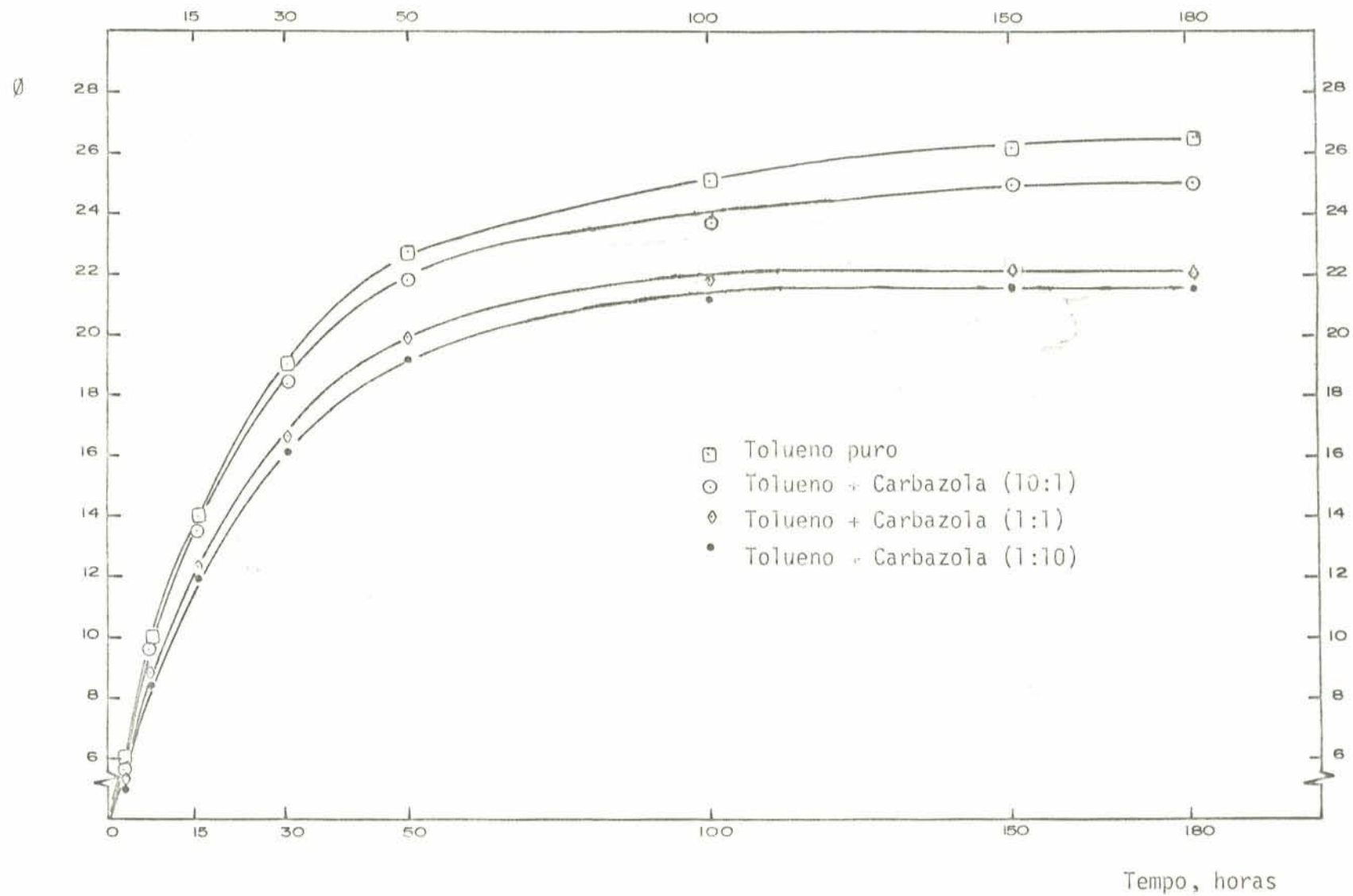


Fig. 26 - Grau de Inchamento versus tempo, para PISOPCA com grau de reticulação cerca de 1,4%, efetuado a 25°C.

onde \varnothing_t é o grau de inchamento no tempo t , m_{gel}^t é a massa do gel neste mesmo tempo, MI é a massa do filme a ser inchado, δ_p e δ_s é a densidade do polímero e do solvente, respectivamente, obtidas do International Critical Tables ⁶⁹.

A eq. (41) foi utilizada para o cálculo de \varnothing , e as densidades do tolueno, a várias temperaturas, foram obtidas através da equação:

$$\begin{aligned} \delta_s^T \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} &= 0,88412 + (T-273) \cdot (-0,92248) \cdot 10^{-3} + \\ &+ (T-273)^2 \cdot (0,0152) \cdot 10^{-6} + (T-273)^3 \cdot (-4,223) \cdot 10^{-9} \end{aligned} \quad (42)$$

onde T é a temperatura da medida (K) e $0,88412 \text{ g.cm}^{-3}$ é δ_s^{273K} . Esta equação é válida para o intervalo de $273 \leq T \leq 372K$, conforme o International Critical Tables ⁶⁸. Devido ao pequeno intervalo de temperatura estudado (298,0 a 313,0K), δ_p foi assumido ser constante: $0,92 \text{ g.cm}^{-3}$.

Tabela 5 - Densidade do tolueno a várias temperaturas, obtidas através da eq. (42).

Temperatura (K)	$\delta_s \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$
298,0	0,86104
303,0	0,85638
308,0	0,85167
313,0	0,84703

A eq. (41) pode ser facilmente demonstrada da seguinte forma:

$$\frac{1}{\varnothing} = v_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad (43)$$

onde v_2 é a fração volume de polímero no gel, V_2 é o volume da massa m_2 de um polímero de densidade δ_2 , V_1 é o volume da massa m_1 de um solvente de densidade δ_1 , absorvido pelo polímero na formação do gel, então,

$$\frac{1}{\varnothing} = v_2 = \frac{m_2/\delta_2}{m_1/\delta_1 + m_2/\delta_2} \quad (44)$$

Sendo a massa do gel a soma das massas do polímero e do solvente, logo,

$$m_1 = m_{gel} - m_2 = \text{massa de solvente} \quad (45)$$

Substituindo a eq. (45) na eq. (44), tem-se

$$\frac{1}{\varnothing} = \frac{m_2/\delta_2}{\frac{m_{gel} - m_2}{\delta_1} + \frac{m_2}{\delta_2}} \quad (46)$$

$$\frac{1}{\varnothing} = v_2 = \frac{m_2/\delta_2}{\left[\frac{m_{gel} - m_2}{\delta_1 \cdot \delta_2} \right] \cdot \delta_2 + \frac{m_2}{\delta_2}} \quad (47)$$

$$\frac{1}{\varnothing} = v_2 = \frac{m_2}{(m_{gel} - m_2) \cdot \frac{\delta_2}{\delta_1} + m_2} \quad (48)$$

dividindo o lado direito da equação acima por m_2 tem-se

$$\frac{1}{\varnothing} = v_2 = \frac{1}{\left[\frac{m_{gel}}{m_2} - 1 \right] \cdot \frac{\delta_2}{\delta_1} + 1} \quad (49)$$

demonstra-se então que, se m_2 é igual a MI, temos uma equação semelhante à equação (41):

$$\varnothing = \left[\frac{m_{gel}}{MI} - 1 \right] \cdot \frac{\delta_p}{\delta_s} + 1 \quad (41.a)$$

O sistema PISOPCA apresenta maiores variações do grau de inchamento quando comparado ao sistema de referência (PISOP) do que o PISOPDB, nas mesmas condições. É importante notar que esta diferença torna-se mais acentuada quando há um aumento da quantidade de carbazola. O sistema PISOPCA e PISOPDB sempre incham menos que o sistema de referência quando na presença de grupo doador, sendo que em tolueno puro, os graus de inchamento são praticamente iguais para os três sistemas.

As figuras 27 e 28 (p.102 e 103) apresentam isotermas do grau de inchamento versus proporção D/A, para PISOPDB e PISOPCA. Verifica-se que às temperaturas mais altas, a adição

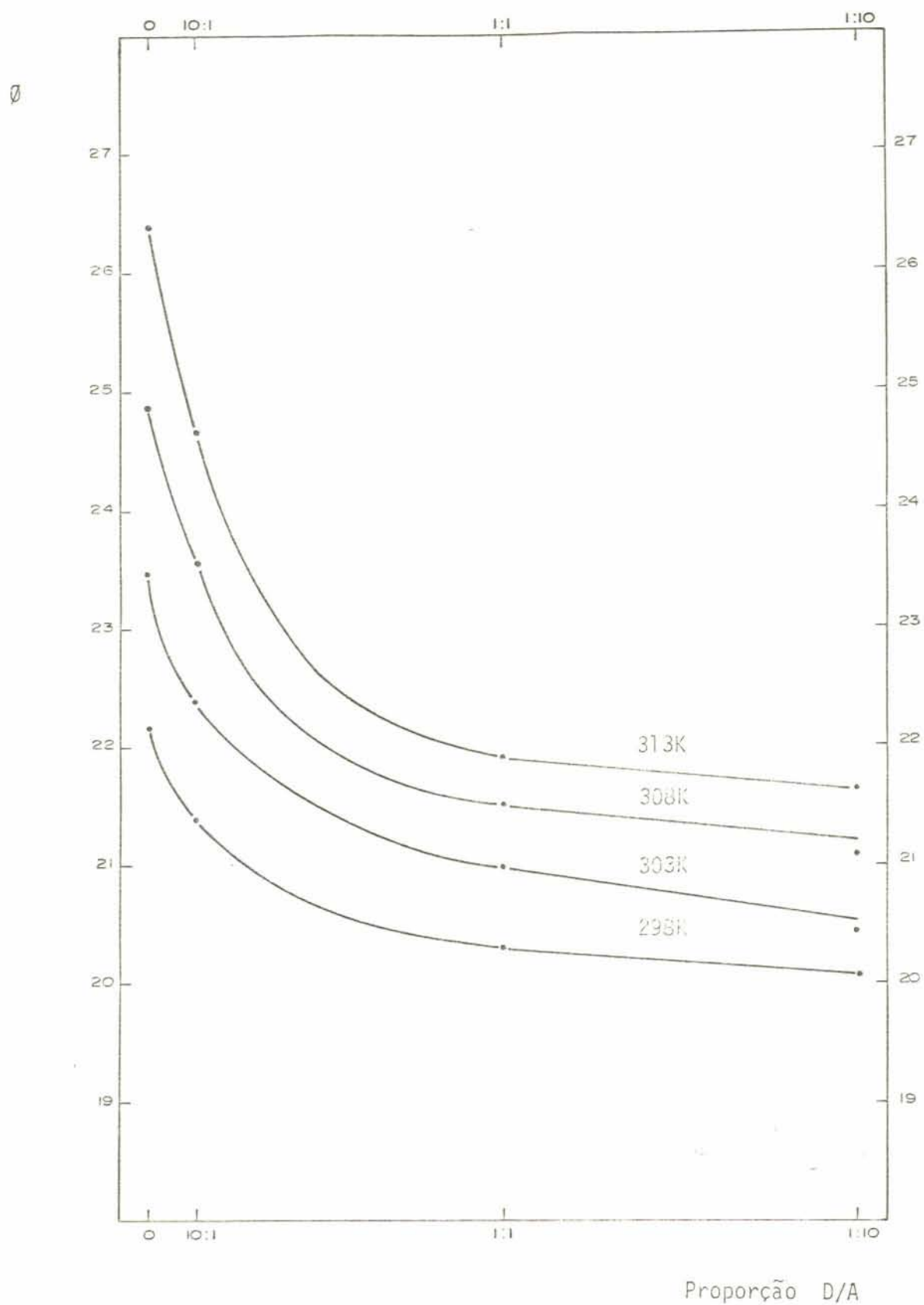


Fig. 27 - Isothermas do grau de inchamento versus proporção D/A para PISOPCA, em tolueno puro e em tolueno contendo grupo doador. Dados no Apêndice A, páginas 123 e 124.

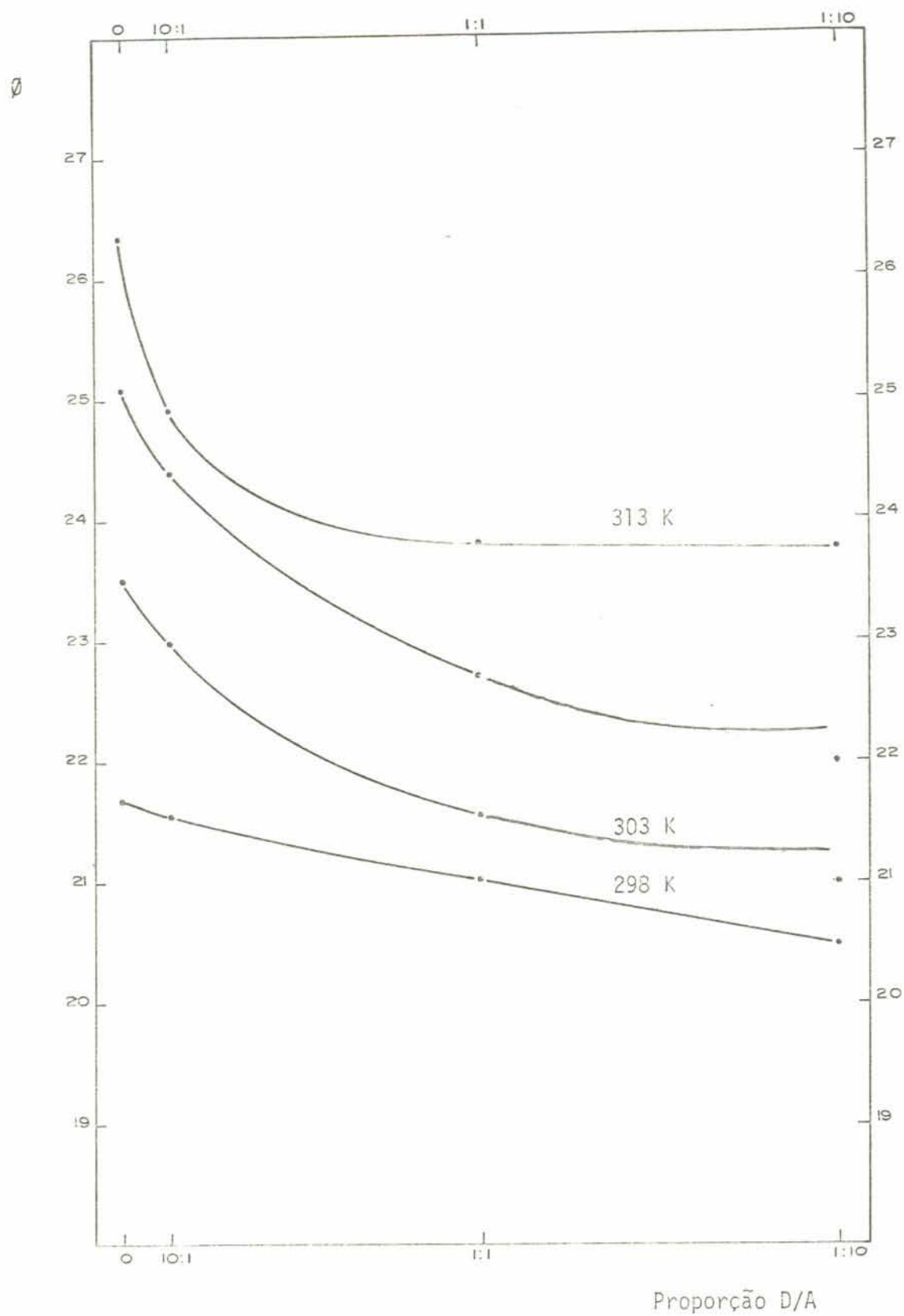


Fig. 23 - Isotermas do grau de inchamento versus proporção D/A para PISOPDB, em tolueno puro e em tolueno contendo grupo doador. Dados no apêndice A, páginas 125 e 126.

do grupo doador decresce o grau de inchamento drasticamente de $D/A = 0$ a $D/A = 1:1$ e linearmente de $D/A = 1:1$ a $D/A = 1:10$. Para $T = 313$ K, temos:

Tabela 6 - Grau de inchamento a várias proporções D/A para os sistemas PISOP, PISOPDB e PISOPCA, a 313 K. Δv_2 e $\Delta \phi$ é a variação de v_2 e ϕ , respectivamente, em relação à espécie polimérica na condição de $D/A = 0$.

Sistema	D/A	v_2	Δv_2	ϕ	$\Delta \phi$
PISOP	0	0,0381	-	26,23	-
PISOP	10:1	0,0377	- 0,0004	26,53	0,30
PISOP	1:1	0,0375	- 0,0006	26,67	0,44
PISOP	1:10	0,0370	- 0,0009	27,06	0,83
PISOPDB	0	0,0380	-	26,33	-
PISOPDB	10:1	0,0402	0,0022	24,90	- 1,43
PISOPDB	1:1	0,0420	0,0040	23,82	- 2,51
PISOPDB	1:10	0,0425	0,0045	23,53	- 2,80
PISOPCA	0	0,0379	-	26,40	-
PISOPCA	10:1	0,0405	0,0026	24,67	- 1,73
PISOPCA	1:1	0,0456	0,0077	21,91	- 4,49
PISOPCA	1:10	0,462	0,0083	21,63	- 4,77

5.1.2 — O Efeito da Temperatura

É observado através das figuras 29, 30 e 31, (p.105,106 e 107) que às baixas temperaturas não afetam muito o grau de inchamento, mas, a medida que há um acréscimo na temperatura, o grau de inchamento relativo tanto de PISOPDB quanto de PISOPCA torna-se maior.

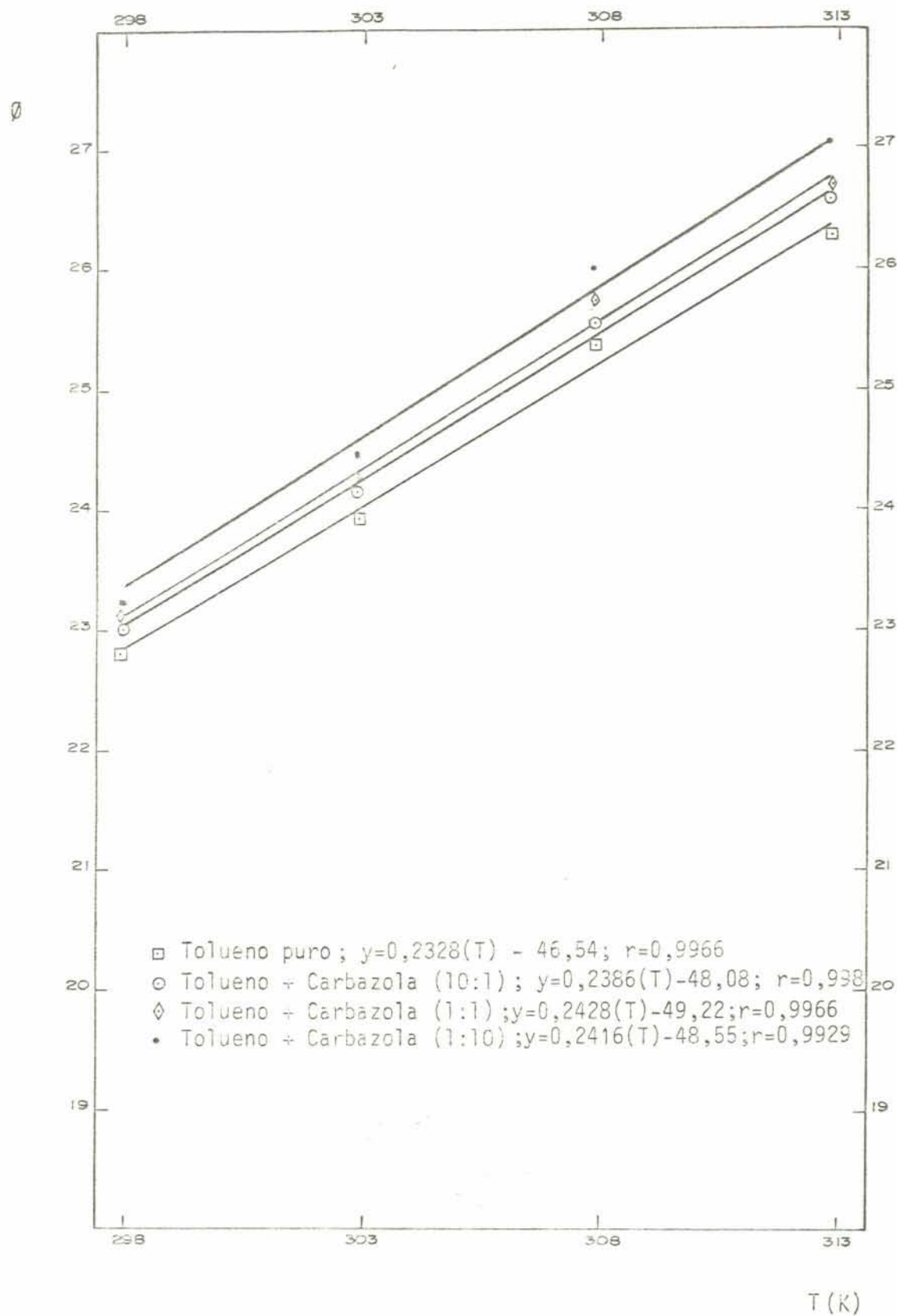


Fig. 29 - Grau de inchamento versus temperatura para PISOP, em tolueno puro e em tolueno contendo grupo doador. Dados no apêndice A, páginas 121 e 122.

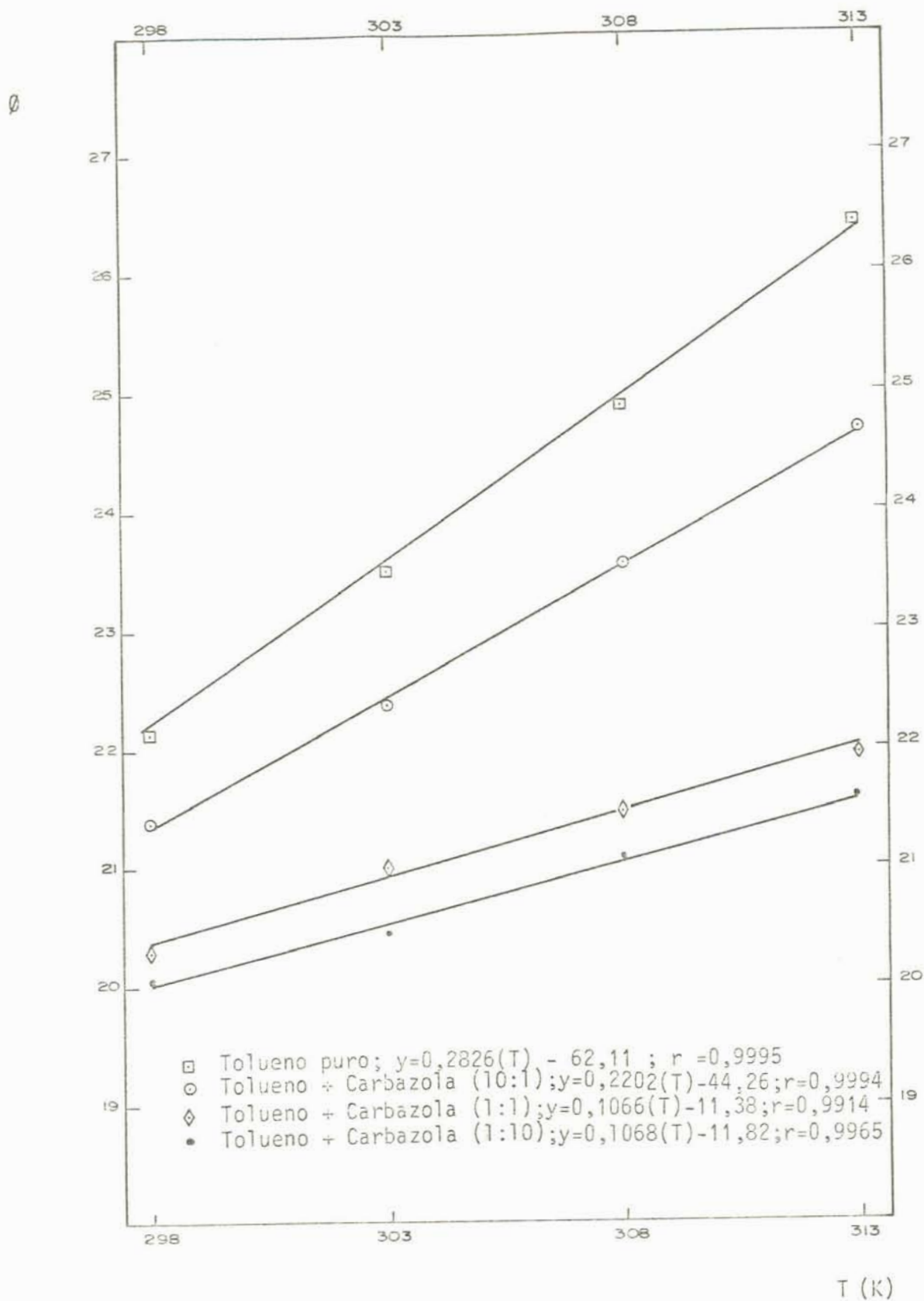


Fig. 30 - Grau de inchamento versus temperatura para PISOPCA, em tolueno puro e em tolueno contendo grupo doador. Dados no apêndice A, páginas 123 e 124.

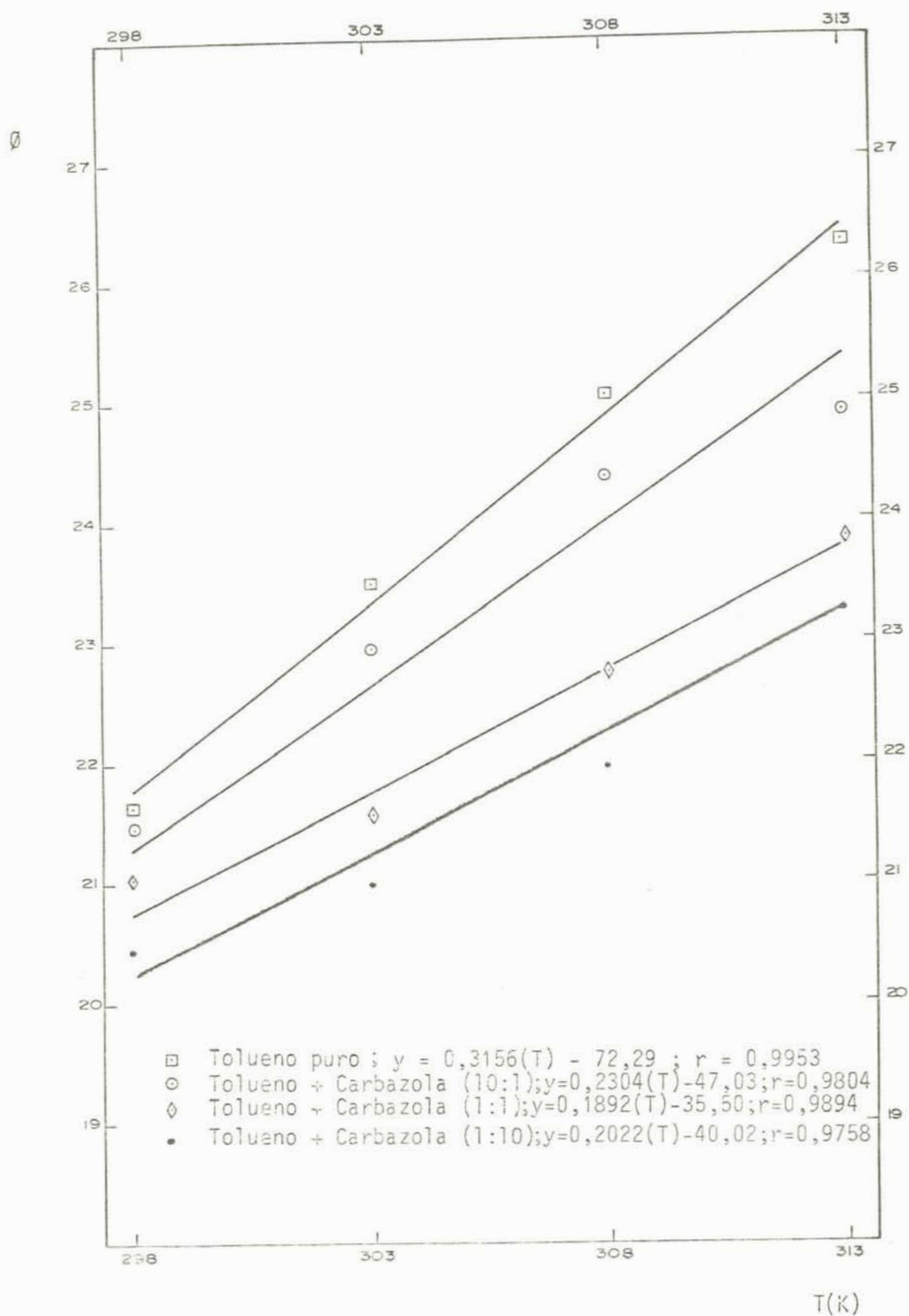


Fig. 31 - Grau de inchamento versus temperatura, para PISOPDB , em toluene puro e em toluene contendo grupo doador. Dados no apêndice A, páginas 125 e 126.

Por exemplo, a tabela 8, abaixo, mostra alguns destes valores, para $D/A = 1:10$:

Tabela 7 - Grau de inchamento dos sistemas PISOP, PISOPDB e PISOPCA a várias temperaturas, na proporção $D/A = 1:10$ (polímero: grupo doador).

Sistema	T(K)	ϕ	T(K)	ϕ	T(K)	ϕ
PISOP	298,0	23,57	308	26,00	313	27,06
PISOPDB	298,0	20,48	308	21,98	313	23,53
PISOPCA	298,0	20,06	308	21,09	313	21,63

Os sistemas PISOPDB e PISOPCA nas condições $D/A = 10:1$, $1:1$ e $1:10$ incham mais a altas temperaturas. Verifica-se então que o efeito da complexação torna-se menos efetivo aumentando-se a temperatura. Este comportamento é explicado da seguinte forma: a baixas temperaturas, a formação de complexos por transferência de carga ocorre e, nestas condições, há uma grande contribuição de interações múltiplas na formação do complexo^(2, 12, 14, 16). Com o aumento da temperatura, há um aumento na mobilidade das espécies de pequeno peso molecular e nas conformações da cadeia do polímero. Com isto, há uma menor contribuição das interações múltiplas. Quando a temperatura é excessivamente alta, este aumento na mobilidade e na conformação pode atuar no sentido de desestabilizar os complexos^(28, 29).

5.2. — Inchamento com Grupo Aceptor em Solução

Foram realizadas medidas do grau de inchamento, a várias temperaturas, de poli(isopreno) com grau de reticulação aproximadamente 1,8% molar, em tolueno puro e em tolueno contendo 3,5 - dinitrobenzoato de isobutila (DNBIB) como grupo aceptor de carga.

Os resultados destas medidas são apresentados na figura 32 (p. 110), e listados no apêndice A, (p. 122, 127 e 128). Observando a figura 32, torna-se evidente que ocorre, interações do poli(isopreno) reticulado com o grupo aceptor DNBIB, diminuindo o grau de inchamento à medida que é aumentada a concentração da espécie acceptora no meio, comportamento diferente daquele verificado nas medidas do grau de inchamento de poli(isopreno) com grupo doador em solução, conforme fig. 29 (p. 105).

O poli(isopreno) possui uma dupla ligação em cada unidade repetitiva e estas duplas ligações conferem ao polímero uma densidade eletrônica considerável. O poli(isopreno), quando colocado em contato com espécies acceptoras, pode ter suas características doadoras evidenciadas.

Esperaria-se então que as características doadoras do poli(isopreno) intensificassem, quando o polímero fosse colocado em contato com espécies acceptoras mais fortes que o DNBIB. Para investigar este possível comportamento, tentou-se realizar medidas do grau de inchamento do poli(isopreno), com grau de reticulação 1,8% molar, em tolueno contendo cloranil

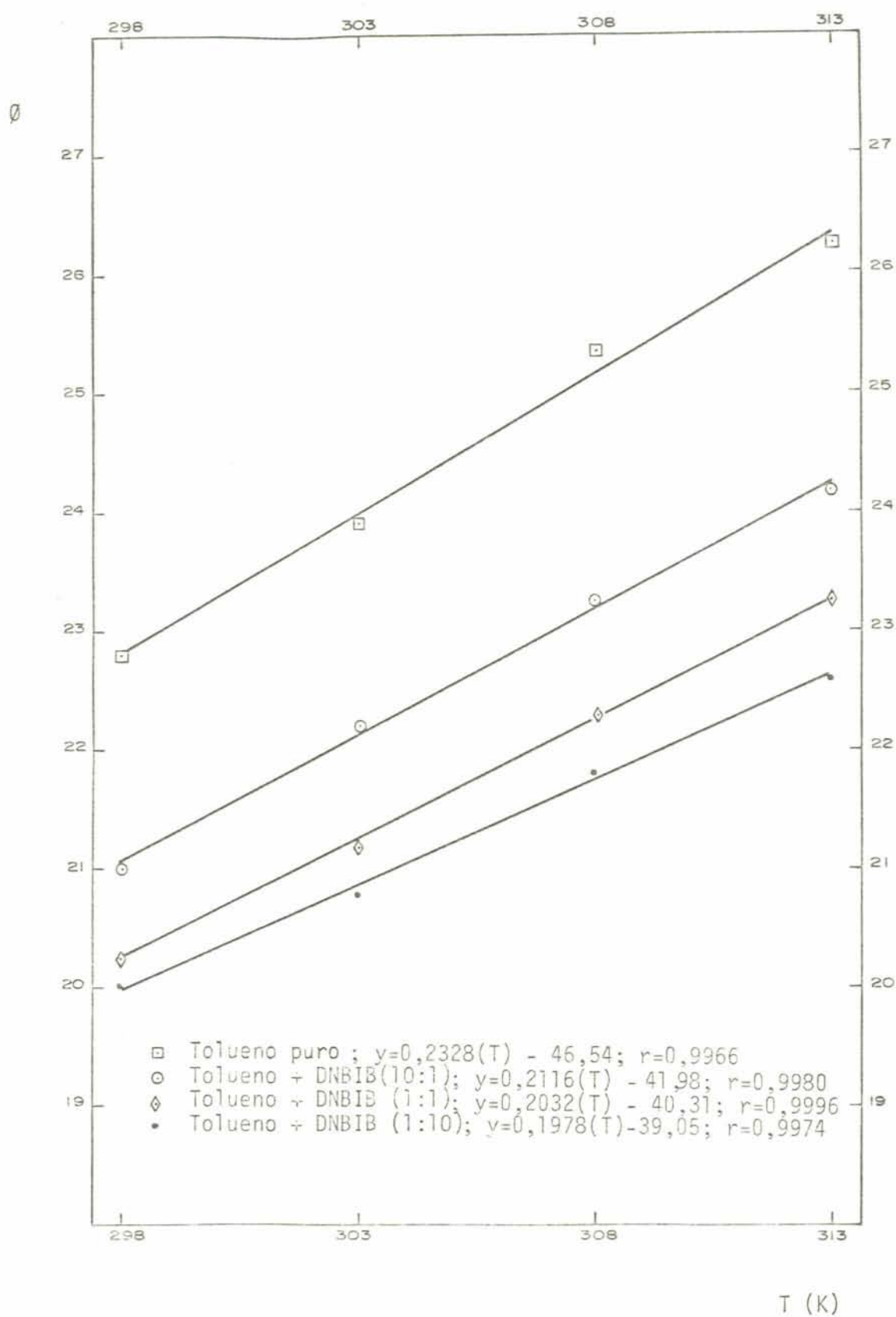


Fig. 32 - Grau de inchamento versus temperatura, para PISOP, em tolueno puro e em tolueno contendo grupo aceptor. Dados no apêndice A, páginas 122, 127 e 128.

como espécie aceptora, a várias temperaturas. Surpreendentemente, foi observado que os filmes, previamente reticulados, ao invés de simplesmente absorver o solvente, formando um gel, dissolveram-se, tornando-se uma solução aparentemente viscosa. Este fato, não esperado até então, induziu a efetuar estudos da interação poli(isopreno)-cloranil, através de medidas de viscosidade de soluções do polímero, não reticulado, dissolvido em tolueno na presença de cloranil. A figura 33, (p.112), apresenta um conjunto destas medidas, mostrando a variação da viscosidade específica com o tempo, a 30°C. O tempo $t = 0$ refere-se às medidas em tolueno puro, e tempos $t > 0$ referem-se às medidas em tolueno contendo cloranil, na proporção 1:10 molar (polímero: grupo aceptor). Observa-se, nesta figura, que a viscosidade específica varia com o tempo de forma logarítmica. Realizando outros experimentos, substituindo o poli(isopreno) por poli(butadieno), também não reticulado, mantendo as demais condições anteriores, não foi verificado variações da viscosidade específica com o tempo. Realizou-se ainda medidas de viscosidade específica de poli(isopreno) dissolvido em tolueno, contendo DNBIB como espécie aceptora, e, também neste experimento a viscosidade específica manteve-se praticamente constante em relação ao tempo.

Após estes experimentos, concluiu-se que há uma forte interação entre o poli(isopreno) e cloranil, que pode estar envolvida diretamente com a variação da viscosidade específica com o tempo, (fig. 33), e talvez também com a possível degeneração dos reticulados de poli(isopreno) quando colocado em contato com tolueno contendo cloranil. Ocorrem

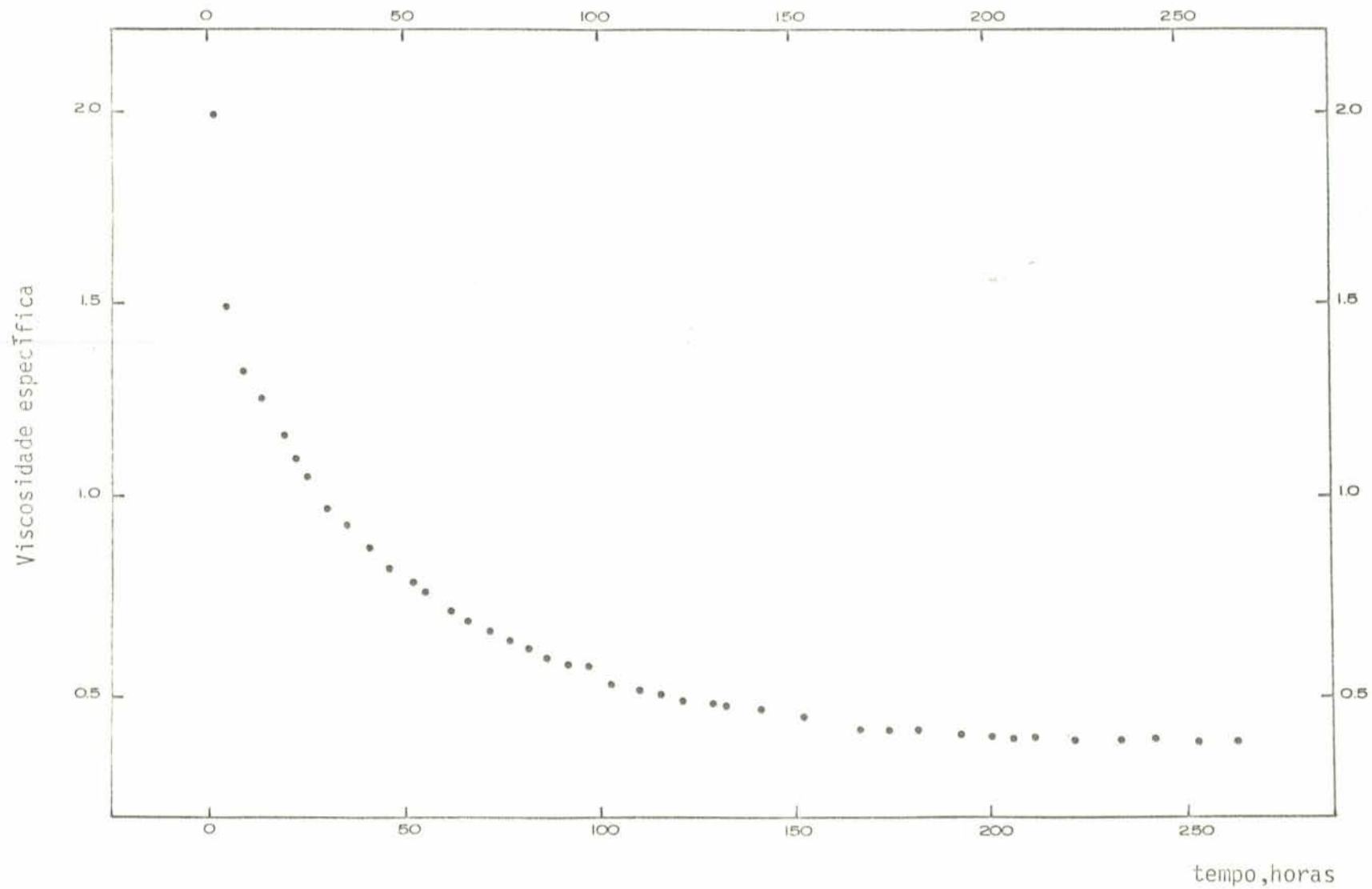


Fig. 33 - Viscosidade específica versus tempo, para poli(isopreno).

tempo t=0: PiSOP em tolueno puro. Tempo > 0: PiSOP em tolueno + cloranil na proporção 1:10

também interações entre poli(isopreno) com a espécie aceptora DNBIB, e estas, mais fracas, podem estar relacionadas com o decréscimo do grau de inchamento do poli(isopreno) reticulado, com o aumento da concentração do DNBIB(fig.32).

Não foram realizadas medidas do grau de inchamento do copolímero doador poli(isopreno-co-carbazola), ou PISOPCZ, em tolueno contendo espécie aceptora, pois, o poli(isopreno), por ter o seu grau de inchamento decrescido com a presença da espécie aceptora, não se prestaria como padrão para comparações de tais medidas.

6 — CONCLUSÕES

A síntese de copolímeros do tipo PISOPCA, PISOPDB e PISOPCZ foi realizada por modificação química da cadeia do poli(isopreno). A epoxidação das ligações duplas e posterior abertura do anel oxirano para introdução dos grupos doadores e aceptores mostrou-se eficiente e o grau de substituição obtido foi menor que 10% molar. A avaliação do grau de substituição por espectroscopia na região do ultra-violeta, por padronização interna utilizando compostos modelo, é viável pois possibilita a determinação quantitativa das espécies doadora e aceptora introduzidas no polímero original. Mesmo com este pequeno grau de substituição, foi verificado a formação de complexos por transferência de carga, como evidenciado pelas medidas gravimétricas do grau de inchamento. Para estudos comparativos, como os realizados neste trabalho, a utilização de medidas gravimétricas do grau de inchamento mostrou-se adequado para caracterizar a formação de complexos de transferência de carga.

Quando se faz medidas do grau de inchamento, o grau de reticulação do material em estudo torna-se muito importante. Deve-se manter o mesmo grau de reticulação e uma boa homo-

geneidade nos filmes a serem inchados. Na reticulação em solução, utilizando o agente bienofílico BPMTD, como reticulante, obtêm-se filmes com boa homogeneidade.

Das medidas gravimétricas do grau de inchamento realizadas, pode-se concluir que:

- O grau de inchamento do poli(isopreno) reticulado não é afetado pela presença de carbazola, nas concentrações estudadas. Isto foi verificado tanto na cinética de inchamento realizada a 25°C, quanto nas medidas gravimétricas do grau de inchamento realizadas a várias temperaturas (25, 30, 35 e 40°C). Por outro lado, poli(isopreno) reticulado em contato com soluções de grupos aceptores (CA ou DNBIB) em tolueno, sobre ação destes grupos, possivelmente degradando ou diminuindo o seu grau de inchamento quando a espécie aceptora é cloranil e DNBIB, respectivamente.

- PISOPCA quando em contato com tolueno contendo carbazola, tem maior tendência de formar complexos por transferência de carga do que o PISOPDB, nas mesmas condições, e está de acordo com os resultados publicados por Brieglev e Checalla⁴⁷.

- Nos sistemas estudados, verificou-se que um aumento na temperatura induz um acréscimo no grau de inchamento, demonstrando que a temperaturas maiores ocorre uma interação mais efetiva entre o polímero e o solvente, neste caso, tolueno. Isto está coerente com a literatura^{33, 40, 41 e 43}. Foi verificado ainda que com o aumento da temperatura, a intensidade da complexação diminui, evidenciando a termoreversibilidade dos

complexos formados por transferência de carga.

Para uma continuidade dos trabalhos desenvolvidos, sugere-se estudos do grau de inchamento de reticulados do PISOP, PISOPCA e PISOPDB a temperaturas mais baixas, abrangendo, desta forma um maior intervalo de temperatura, possibilitando uma observação mais detalhada do fenômeno aqui estudado. Além disso, a provável degradação do poli(isopreno) através da interação com o cloranil em solução, parece oferecer perspectivas de um estudo cinético à parte, podendo ainda ser utilizados, para efeito de comparação, outras espécies também fortemente aceptoras.

7 — REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MULLIKEN, R.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 811 (1952).
2. TAZUKE, S. e HAYASHI, Y., *Makrom. Chem.*, **171**, 57 (1974).
3. DEANIN, R.D., *Polymer Structure, Properties and Applications*, Boston, Cahners Publishing Co., Inc., 1972, p. 292-293.
4. CANTOW, H.J. e SCHUSTER, R.H., *Polymer Bulletin*, **8**, 225 (1982).
5. HUGGINS, M.L., *J. Chem. Phys.*, **9**, 440 (1941); *J. Phys. Chem.*, **46**, 151 (1942); FLORY, P.J., *J. Chem. Phys.*, **9**, 666 (1941); **10**, 51 (1942).
6. HILDEBRAND, J.H. e GLASCOK, *J. Am. Chem. Soc.*, **31**, 26 (1909).
7. BENESI, H.A. e HILDEBRAND, J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 270 (1947).
8. PEREDEREVA, S.I., ORLOV, I.G. e CHERKASHIN, M.I., *Russian Chem. Reviews*, **44**, 295 (1975).
9. EVANS, D.F., *J. Chem. Phys.*, **24**, 1244 (1956).
10. SLOUGH, W., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1030 (1959).
11. SULZBERG, T. e COTTER, R.J., *J. of Polymer Sci.*, A-1, **8**, 2747 (1970).
12. SCHULZ, R.C., *Pure App. Chem.*, **30**, 239 (1972).
13. OKAMOTO, K., ITAYA, A., KUSABAYASHI, S. e MIKAWA, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1362 (1975).
14. TAZUKE, S., SATO, K., BANBA, F. e MATSUYAMA, Y., *Polymer Letter Edition*, **14**, 653 (1976).
15. LANDMAN, U., LEDWITH, A., MARSH, D.G. e WILLIAMS, D.J., *Macromolecules*, **9**, 833 (1976).

16. IWATSUKI, S. e ARAI, K., *Macromol. Chim.*, **178**, 2307 (1977).
17. SIMIONESCU, C.I., PERCEC, V. e NATHANSON, A., *Polymer Bulletin*, **2**, 435 (1980).
18. SIMIONESCU, C.I., PERCEC, V. e NATHANSON, A., *Polymer Bulletin*, **3**, 543 (1980).
19. SIMIONESCU, C.I., PERCEC, V. e NATHANSON, A., *IUPAC - Macro-Florence*, Preprint **2**, (1980).
20. SIMIONESCU, C.I., PERCEC, V. e NATHANSON, A., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **15A**, 393 (1981).
21. SIMIONESCU, C.I., PERCEC, V. e NATHANSON, A., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **15A**, 405 (1981).
22. SIMIONESCU, C.I., PERCEC, V. e NATHANSON, A., *Polymer Bulletin*, **4**, 247 (1981).
23. SIMIONESCU, C.I., PERCEC, V. e NATHANSON, A., *Polymer Bulletin*, **4**, 255 (1981).
24. SIMIONESCU, C.I., PERCEC, V. e NATHANSON, A., *Polymer Bulletin*, **5**, 225 (1981).
25. SIMIONESCU, C.I., PERCEC, V. e NATHANSON, A., *Polymer Bulletin*, **5**, 239 (1981).
26. SIMIONESCU, C.I., PERCEC, V., NATHANSON, A. e TOCACIU, A., *Polymer Bulletin*, **5**, 247 (1981).
27. SIMIONESCU, C.I., PERCEC, V., NATHANSON, A. e BARBOIU, J., *27th International Symposium on Macromol.*, 6 - 9, July (1981).
28. SCHNEIDER, H.A., CANTOW, H.J., MASSEN, U. e NORTHFLEET, H. N., *Polymer Bulletin*, **7**, 263 (1982).
29. SCHNEIDER, H.A. e NORTHFLEET, H.N., *Polymer Bulletin*, **9**, 457 (1983).
30. SCHNEIDER, H.A., CANTOW, H.J., LUTZ, P. e NORTHFLEET, H.N., *Makromol. Chem. Suplem.*, **8**, 89 (1984).
31. MEYER, K.H. e LUDEMANN, R., *Helv. Chim. Acta*, **18**, 307 (1935).
32. FLORY, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, 9a ed., London, Cornell University Press, 1975, p. 495-540.
33. HUGGINS, M.L., *J. Phys. Chem.*, **46**, 151 (1942); *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **41**, 1 (1942); *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1712 (1942).

34. TRELOAR, L.R.G., *The Physics of Rubber Elasticity*, 3ª ed., Oxford, Clarendon Press, 1975, p. 129-145.
35. GEE, G. e ORR, W.J.C., *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 507 (1946).
36. HILDEBRAND, J.H. e SCOTT, R.L., *The Solubility of Non-Electrolytes*, 3ª ed., New York, Reinhold Publishing Corp., 1950, p. 363-383.
37. FLORY, P.J. e REHNER, J. Jr., *J. Chem. Phys.*, **11**, 512 (1943).
38. DOTY, P. e ZABLE, H.S., *J. of Polymer Sci.*, **1**, 90 (1946).
39. FLORY, P.J. e REHNER, J. Jr., *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1945).
40. BILLMEYER, F.W. Jr., *Textbook of Polymer Science*, New York, Wiley Interscience, 1964, p. 7.
41. TOBOLSKY, A.V., *Properties & Structure of Polymers*, New York, Wiley & Sons, Inc., 1960, p. 65-66.
42. BRIDSON, J.A., *Plastics Materials*, Ilife, 1966, p. 58.
43. GEE, G., *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 33 (1946).
44. FEREDEREEVA, S.I., ORLOV, I.G. e CHERCASHIN, M.I., *Russian Chem. Reviews*, **44**, 295 (1975).
45. TAZUKE, S. e NAGAHARA, H., *Makromol. Chim.*, **181**, 2213 (1980).
46. ENOMOTO, T. e HATANO, M., *Macrom. Chem.*, **57**, 175 (1974).
47. BRIEGLEV, G. e CHECALLA, J., *Chem. Abstr.*, **54**, 1617 g (1960).
48. CANTOW, H.J., U. MASSEN, NORTHFLEET, H.N., PERCEC, V. e SCHNEIDER, H.A., *IUPAC Symposium on Macromolecules*, Amherst/Mass., USA, 12-16, August, (1982).
49. COLLINS, E.A., BARES, J. e BILLMEYER, F.W. Jr., *Experiments in Polymer Science*, New York, Wiley Interscience, Inc., 1973, p. 38-49.
50. WEAST, R.C., ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 59ª ed., West Palmer Beach, CRC Press, Inc., 1978/9.
51. PAOLI, M.A. e RODRIGUES, M.A., *Eur. Polym. J.*, **21**, 15 (1985).
52. MORAWETZ, H., *Macromolecules in Solution*, 2ª ed., New York, John Wiley & Sons, Inc., 1975, p. 321-342.

53. BRANDRUP, J. e IMMERGUT, E.H., eds., *Polymer Handbook*, 2ª ed., New York, John Wiley & Sons, Inc., 1975, p. IV-7.
54. RICHARDSON, W.S. e SACHEN, A., *J. Polymer Sci.*, **10**, 353 (1953).
55. LOPATINSKII, V.P. ZHEREBTSOV, I.P., SIROTNIKA, E.E. e VERESAGINA, S.K., *Chem. Abstr.*, **65**, 8861a (1966).
56. GIRAL, F., *Productos Químicos y Farmaceuticos*, México-DF, Editorial Atlante S.A., 1948, vol. 2, p. 969-972.
57. SIMON, W. e CLERCK, T., *Tablas para La Elucidación Estructural de Compuestos Organicos por Metodos Espectroscopicos*, Madrid, Editorial Alambra S.A., 1980, p. 28.
58. YATES, P., ARDAO, M.I. e FIESER, L.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 650 (1956).
59. SAUNDERS, K.J., ed., *Organic Polymer Chemistry*, London, Chapman and Hall Ed., 1973, p. 374-383.
60. VOGEL, A.I., *Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa*, 3ª ed., Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S.A., 1971, vol. 1, p. 260-261.
61. CHANG, D.M., GROMELSKI, S., RUPP, R. e MULVANEY, J.E., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **15**, 571 (1977).
62. SHRINER, R.L., FUSON, C.R. e CURTIN, Y.D., *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 5ª ed., New York, John Wiley & Sons, Inc., 1964, p. 242-244.
63. COOKSON, R.C., *Tetrahedron Letters*, **14**, 615 (1962).
64. FREITAS, L.L.L., *Estudo cinético da reação de formação de reticulados tridimensionais*, Porto Alegre, PPGCEMM/UFRGS, 1985, 120 p., Diss. maestr. em engenharia (ciência dos materiais).
65. BRAUN, D., CHERDRON, H. e JERN, W., *Practicas de Química Macromolecular*, Madrid, Wiley Interscience, Inc., 1973, p. 147-152.
66. GOOD, W.R. e CANTOW, H.J., *Die Ang. Makrom. Chemie*, **95**, 1 (1981).
67. FREITAS, L.L.L., JACOBI, M.A.M. de ARAÚJO, M.A. e STADLER, R., *Polymer Bulletin*, **11**, 407 (1984).
68. EDWARD, W., ed., *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, New York, Mc Graw Hill, 1926, v. 3, p. 29.