

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SOBRE A POLIMERIZAÇÃO DO
METACRILATO DE *PARA*-METOXIFENILA**

MARA BERTRAND CAMPOS DE ARAUJO
Químico

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de
Mestre em Química

Porto Alegre, 14 de Novembro de 1996

ORIENTADOR**Dr. Marco Aurélio de Araujo**

Doutor em Química

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

BANCA EXAMINADORA**Dr. Carlos Arthur Ferreira**

Doutor em Química

Escola de Engenharia

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dra. Marly A. M. Jacobi

Doutora em Química

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. César Liberato Petzhold

Doutor em Química

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Ao Marco Aurelio de Araujo que como professor orientador foi incansável, como marido deu todo o apoio necessário e principalmente como pessoa soube separar bem as duas situações.

A meus pais, meus irmãos e a toda a minha família pelo incentivo e pelas saudades que sentiram com as minhas ausências prolongadas.

A minha segunda família, aqui em Porto Alegre, Lena, Valentim, Carolina e Carlos que sempre estiveram ao meu lado dando todo o apoio, incentivo e amizade.

À amizade, carinho e incentivo das amigas mais próximas Maria Augusta, Maria Regina e Tânia Costa.

Aos colegas que trabalharam no laboratório K-215 no período de 1993 a 1995 pelo apoio, incentivo e a grande amizade que nos une. Ao colega Nilso Pierozan, um agradecimento especial por toda a ajuda e incentivo que me foi dado do início ao fim do trabalho.

Ao Departamento de Química Inorgânica pela oportunidade da realização deste trabalho. Aos colegas de Departamento que muito contribuíram para esta realização.

Agradeço ao curso de Pós-graduação em Química da UFRGS e ao Instituto de Química que, mediante o trabalho eficiente dos seus funcionários, muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço aos colegas da Central Analítica Joice, Humberto, Monica e Paulo pela realização das análises.

Agradeço a todas as bibliotecárias e funcionários da Biblioteca do Instituto de Química, que sempre prestaram toda a ajuda necessária e sempre me incentivaram bastante. À Isabel um agradecimento especial pelo trabalho de fazer a primeira correção na bibliografia

OBSERVAÇÃO

Parte deste trabalho foi apresentada no "**VII International Macromolecular Colloquium**" - Gramado/RS, Setembro de 1996:

- "**On the Synthesis of Polymethacrylates**". Mara B. C. de Araújo, M. Daou e M. A. de Araujo

LISTA DE ABREVIATURAS

$\langle v \rangle$	- comprimento médio cinético de cadeia
χ_t	- conversão fracional no tempo t
χ_∞	- conversão fracional no tempo limite
2,6-DMPPhMA-	metacrilato de 2,6-dimetilfenila
4-PTD	- 4-fenil-1,2,4- triazolina-3,5-diona
AIBN	- 2,2'-azobis(isobutironitrila)
C	- catalisador
CIMA	- cloreto de metacrilato
DPM	- distribuição de massa molecular ou polidispersão
DSC	- calorimetria diferencial de varredura
ESR	- ressonância de spin eletrônico
f	- fator de eficiência do iniciador
f_1	- fração molar do monômero 1 no meio reacional para o tempo inicial
f_2	- fração molar do monômero 2 no meio reacional para o tempo inicial
F_1	- fração molar do mero 1 no copolímero
F_2	- fração molar do mero 2 no copolímero
GTP	- polimerização por transferência de grupo
HMA	- ácido metacrílico
I	- iniciador
I^\bullet	- radical primário
I / C	- razão iniciador /catalisador na GTP
IV	- infravermelho
k_{11} e k_{22}	- constantes de velocidade de auto-propagação
k_{12} e k_{21}	- constantes de velocidade de propagação cruzada
k_d	- constante de velocidade de decomposição do iniciador
k_i	- constante de velocidade de iniciação
k_p	- constante de velocidade de propagação
k_t	- constante de velocidade de terrminação total

k_{tc}	- constante de velocidade de terminação por combinação ou - acoplamento
k_{td}	- constante de velocidade de terminação por desproporcionamento
M	- monômero
M^\bullet	- radical propagador, independente do seu comprimento de cadeia
\bar{M}_n	- massa molecular média ponderal
MTS	- {[[(1-metóxi-2-metil-1-propenil)oxi]trimetilsilano]}
\bar{M}_w	- massa molecular média ponderal
MMA	- metacrilato de metila
P(MA)	- poli (acrilato de metila)
P(MMA)	- poli (metacrilato de metila)
P(<i>p</i> -MOPHMA)	- poli (metacrilato de <i>p</i> -metoxifenila)
<i>p</i> -BrPhMA	- metacrilato de <i>p</i> -bromofenila
<i>p</i> -MOPhMA	- metacrilato de <i>p</i> -metoxifenila
<i>p</i> -MPhMA	- metacrilato de <i>p</i> -metilfenila ou metacrilato de <i>p</i> -toluila
<i>p</i> -NO ₂ PhMA	- metacrilato de <i>p</i> -nitrofenila
PMA	- metacrilato de picrila
Q	- relação entre os valores das integrais dos deslocamentos químicos característicos de cada monômero
RMN- ¹ H	- ressonância magnética de próton
r_1	- razão de reatividade para o monômero 1
r_2	- razão de reatividade para o monômero 2
TASHF ₂	- hidrogenodifluoreto de tris(dimetilamino)sulfônio
TBF	- fluoreto de tetrabutílamônio
TBMA	- metacrilato de terc-butila
T_{di}	- temperatura inicial de decomposição
TEA	- trietilamina
TGA	- análise termogravimétrica
THF	- tetraidrofurano
TLC	- cromatografia em camada delgada
T_g	- temperatura de transição vítrea
T_m	- temperatura de fusão

- v_i - velocidade de iniciação
- v_p - velocidade de propagação
- v_t - velocidade de terminação

ÍNDICE

1 - Introdução	
1.1 - Enfoque	1
1.2 - Objetivos	3
1.3 - Revisão Bibliográfica	4
1.3.1 - Metacrilatos	4
1.3.1.1 - Propriedades físicas e químicas	5
1.3.1.2 - Síntese de metacrilatos	7
1.3.1.3 - Purificação de metacrilatos	8
1.3.2 - Polimetacrilatos	10
1.3.2.1 - Propriedades químicas	11
1.3.2.2 - Propriedades físicas	11
1.3.2.3 - Relação estrutura-propriedade de polímeros	14
1.3.2.4 - Usos e aplicações	15
1.3.3 - Polimerizações vivas de metacrilatos	16
1.3.3.1 - Polimerização por transferência de grupo - GTP	17
1.3.4 - Polimerização via radical livre de metacrilatos	27
1.3.4.1 - Introdução	27
1.3.4.2 - Mecanismo de polimerização	28
1.3.4.3 - Isomeria configuracional ou taticidade	32
1.3.4.4 - Cinética de polimerização	34
1.3.4.5 - Reatividade dos metacrilatos na polimerização radicalar	40
1.3.4.6 - Copolimerização	42
1.3.4.7 - Determinação das razões de reatividade	45
1.3.4.7.1 - Método de Fineman-Ross	45
1.3.4.7.2 - Método de Kelen-Tüdös	46
1.3.4.8 - Modificação do P(<i>p</i> -MOPhMA) com 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona	48

2 - Parte Experimental	
2.1 - Equipamentos utilizados	49
2.2 - Tratamento de solventes e reagentes	50
2.3 - Síntese dos monômeros metacrílicos	51
2.3.1 - Síntese do cloreto de metacrilóila	52
2.3.2 - Síntese dos metacrilatos	53
2.3.2.1 - Síntese do <i>p</i> -NO ₂ PhMA	54
2.3.2.2 - Síntese do <i>p</i> -BrPhMA	55
2.3.2.3 - Síntese do <i>p</i> -MPhMA	56
2.3.2.4 - Síntese do <i>p</i> -MOPhMA	58
2.4 - Polimerização por transferência de grupo dos metacrilatos	60
2.4.1 - Purificação dos reagentes e preparação da vidraria	60
2.4.2 - Cálculo teórico da massa molecular	61
2.4.3 - Procedimento geral para GTP	62
2.4.4 - Purificação do monômero com trimetilalumínio	63
2.5 - Homopolimerização radicalar do metacrilato de <i>p</i> -metoxifenila	65
2.5.1 - Purificação do iniciador	65
2.5.2 - Procedimento geral para polimerização radicalar	65
2.5.3 - Cinética de Polimerização	66
2.6 - Copolimerização radicalar	67
2.6.1 - Determinação da concentração de monômero no meio reacional (<i>f</i>) e no copolímero (<i>F</i>)	68
2.7 - Modificação do P(<i>p</i> -MOPhMA) com 4-PTD	70
3 - Resultados e Discussão	
3.1 - Homopolimerização de metacrilatos de arila <i>p</i> -substituídos, via GTP	71
3.2 - Homopolimerização do metacrilato de <i>p</i> -metoxifenila, via radical livre	83
3.2.1 - Cinética de polimerização do <i>p</i> -MOPhMA	88
3.3 - Copolimerização	92
3.3.1 - Razões de reatividade na copolimerização dos monômeros	92
3.3.2 - Estudo termogravimétrico dos copolímeros	97
3.4 - Modificação do P(<i>p</i> -MOPhMA) com 4-PTD	98

4 - Conclusões	99
5 - Bibliografia	101
6 - Apêndice A	114
Apêndice B	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - T_g de polimetacrilatos com diferentes grupos pendentes na cadeia	12
Tabela 3.1 - Homopolimerização do <i>p</i> -MOPhMA, via radical livre, 70°C, [AIBN] = $7,3 \times 10^{-6}$ M	87
Tabela 3.2 - Dados termogravimétricos dos homopolímeros de <i>p</i> -MOPhMA	86
Tabela 3.3 - Conversão em função do tempo para a polimerização radicalar, em solução, do <i>p</i> -MOPhMA	89
Tabela 3.4 - Valores de conversão e tempo para o cálculo de k_d	89
Tabela 3.5 - Valores de $k_p / k_t^{1/2}$ para diferentes polimerizações radicalares . .	91
Tabela 3.6 - Dados termogravimétricos dos copolímeros de <i>p</i> -MOPhMA . . .	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Gráfico de conversão (%) versus tempo (h) para a homopolimerização do <i>p</i> -MOPhMA em benzeno, à 70°C, [AIBN] = $7,3 \times 10^{-6}$ M	83
Figura 3.2 - Gráfico de $\log(1 - Z)$ versus tempo, em segundos	90
Figura 3.3 - Gráfico F_1 vs f_1 para diferentes tipos de polimerização	93
Figura 3.4 - Gráfico de η versus ξ , primeiro cálculo para <i>p</i> -MOPhMA/MMA	94
Figura 3.5 - Gráfico de η versus ξ , segundo cálculo para <i>p</i> -MOPhMA/MMA	95
Figura 3.6 - Gráfico F_1 vs f_1 para os copolímeros <i>p</i> -MOPhMA/MMA	95
Figura 6.1 - Espectro de IV do <i>p</i> -MOPhMA, em pastilha de KBr	114
Figura 6.2 - Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do <i>p</i> -MOPhMA	115
Figura 6.3 - Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do P(MMA), polimerização em solução	116
Figura 6.4 - Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do P(MMA), polimerização em massa	117
Figura 6.5 - Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do P(<i>p</i> -MOPhMA), polimerização em solução	118
Figura 6.6 - Espectro de IV do P(<i>p</i> -MOPhMA), em pastilha de KBr	119
Figura 6.7 - Espectro de IV do P(<i>p</i> -MOPhMA) modificado com 4-PTD, em pastilha de KBr	120
Figura 6.8 - Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do P(<i>p</i> -MOPhMA), polimerização em solução, amostra 44	121
Figura 6.9 - Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do P(<i>p</i> -MOPhMA) modificado com 4-PTD, polimerização em solução, amostra 44.	122
Figura 6.10 - Curva de GPC do homopolímero de <i>p</i> -MOPhMA obtido nas condições de GTP	123
Figura 6.11 - Curva de TGA do homopolímero de <i>p</i> -MOPhMA obtido nas condições de GTP	124

Figura 6.12 - Curva de TGA do P(<i>p</i> -MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 1h de polimerização	125
Figura 6.13 - Curva de TGA do P(<i>p</i> -MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 2h de polimerização	126
Figura 6.14 - Curva de TGA do P(<i>p</i> -MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 2h de polimerização	127
Figura 6.15 - Curva de TGA do P(<i>p</i> -MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 4h de polimerização	128
Figura 6.16 - Curva de TGA do P(<i>p</i> -MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 7h de polimerização	129
Figura 6.17 - Curva de TGA do P(<i>p</i> -MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 10h de polimerização	130
Figura 6.18 - Curva de TGA do P(<i>p</i> -MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 24h de polimerização	131
Figura 6.19 - Curva de DSC do P(<i>p</i> -MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 2h de polimerização	132
Figura 6.20 - Curva de DSC do P(<i>p</i> -MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 4h de polimerização	133
Figura 6.21 - Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero <i>p</i> -MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em solução, com $f_1 = 0,75$ e $f_2 = 0,25$	134
Figura 6.22 - Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero <i>p</i> -MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em solução, com $f_1 = 0,50$ e $f_2 = 0,50$	135
Figura 6.23 - Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero <i>p</i> -MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em solução, com $f_1 = 0,25$ e $f_2 = 0,75$	136
Figura 6.24 - Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero <i>p</i> -MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em massa, com $f_1 = 0,25$ e $f_2 = 0,75$	137
Figura 6.25 - Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero <i>p</i> -MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em massa, com $f_1 = 0,20$ e $f_2 = 0,80$	138

- Figura 6.26** - Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero *p*-MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em massa, com $f_1 = 0,15$ e $f_2 = 0,85$ 139
- Figura 6.27** - Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero *p*-MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em massa, com $f_1 = 0,10$ e $f_2 = 0,90$ 140
- Figura 6.28** - Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero *p*-MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em massa, com $f_1 = 0,05$ e $f_2 = 0,95$ 141

RESUMO

Uma das propostas deste trabalho é a investigação da Polimerização, por Transferência de Grupo (GTP) de monômeros metacrílicos contendo anel aromático *p*-substituído. Os monômeros estudados foram os metacrilatos de: (a) *p*-nitrofenila (*p*-NO₂PhMA), (b) *p*-bromofenila (*p*-BrPhMA) que contêm grupos retiradores de elétrons diminuindo a densidade eletrônica no anel aromático e (c) *p*-metilfenila (*p*-MPhMA) e (d) *p*-metoxifenila (*p*-MOPhMA) que contêm grupos doadores de elétrons aumentando assim a densidade eletrônica no anel. A GTP é realizada em solução de tetraidrofurano (THF), tendo como iniciador o [(1-metoxi-2-metil)-1-propeniloxi] trimetilsilano (MTS) e como catalisador o fluoreto de tetrabutilamônio (TBF). O comportamento do monômero frente à polimerização é então explicado através das propostas de mecanismo existentes, levando-se em conta a predominância do efeito eletrônico.

A não obtenção de polímero via GTP foi justificada por despolarização da dupla ligação do metacrilato, no caso de substituintes doadores de elétrons. E no caso de substituintes retiradores de elétrons pela estabilização do intermediário de reação, um enolato, através de uma deslocalização da carga negativa que diminui a nucleofilia do oxigênio da carbonila do éster.

Outra proposta é o estudo da polimerização radicalar do metacrilato de *p*-metoxifenila (*p*-MOPhMA). A homopolimerização foi executada a diferentes tempos para obtenção de dados cinéticos. Ficou evidenciado a ausência de efeito Trommsdorff para este monômero bem como uma predominância da etapa de propagação sobre a de terminação.

A análise termogravimétrica (TGA) evidenciou a presença de ligações fracas, resultado indicativo de que a terminação é predominantemente por desproporcionamento. A calorimetria diferencial de varredura (DSC) indica que estes defeitos ou são poucos ou estão na extremidade da cadeia, já que o valor da temperatura de transição vítrea (T_g) é mais ou menos constante em 135°C.

Um estudo da copolimerização do *p*-MOPhMA com o metacrilato de metila (MMA), através da determinação das razões de reatividade pelo método de Kelen-Tüdös, indicou que há uma predominância de incorporação do *p*-MOPhMA no copolímero, com valores de $r_{p\text{-MOPhMA}} = 1,9$ e $r_{\text{MMA}} = 0,5$.

Também foi testada a introdução de 4-feniltriazolinadiona (4-PTD) no homopolímero de *p*-MOPhMA, com o objetivo de usar a 4-PTD como agente reticulante na obtenção de redes poliméricas interpenetrantes. A reação de introdução da 4-PTD na funcionalidade latente do homopolímero ocorre lentamente, fornecendo ao final um produto de cor amarelada. Esta cor é um indicativo de que o grupo urazola se ligou ao anel aromático rico em elétrons. A incorporação deste grupo na cadeia polimérica foi verificada por análise elementar e espectroscopias de infra-vermelho e de RMN- H^1 .

ABSTRACT

This work presents two main goals centered on the synthesis of polymers with well defined structures. First, it provides additional information on the investigation of the mechanism for group transfer polymerization (GTP), by looking at the electronic effects of substituent groups on *para*-substituted phenyl methacrylates as monomers for GTP. Electron acceptor and donor groups, with different strength, were introduced; namely, *para*-bromo, *para*-nitro, *para*-methyl, *para*-methoxy. GTP was carried out using MTS as initiator and TBF as catalyst.

The behaviour of monomers is rationalized through the prevailing mechanistic proposals. Due to the highly extended π -system, electronic effects originating at the phenyl ring can affect the charge density at two sites, the carbonyl and the vinyl groups; thus changing the balance between nucleophilic and electrophilic requirements for the establishment of the activated complex in the GTP. Our evidences support an ionic mechanism.

Secondly, the free radical polymerization of *para*-methoxyphenyl methacrylate was studied. Homopolymerization was accomplished to generate kinetic data, to generate samples for further investigations on the thermal behaviour of this polymer and, also, to verify the potential of the electron rich *para*-methoxyphenyl pendent group as specific site for controlled formation of architectural controlled networks through reaction with bistriazolinediones crosslinking agents.

Kinetic results revealed absence of Trommsdorff effect and definitive predominance of propagation over termination, showing that this monomer may have a good potential for living radical polymerization. TGA and DSC studies on homopolymer samples pointed out to the existence of different weak bonds and its probable locations, which can be correlated to the nature of the termination step. Low thermal stabilities of these architectural defective samples jeopardized their technological potential.

A free radical copolymerization study with methyl methacrylate was also done; showing a predominance on the incorporation of *p*-MOPhMA, since reactivity ratios are: $r_{p\text{-MOPhMA}} = 1.9$ and $r_{\text{MMA}} = 0.5$. Evidences pointed out to occurrence of block segments of aromatic repeating unit.

Reaction of 4-phenyltriazolinedione (4-PTD) with homo poly(*p*-MOPhMA) was rather slow, although quantitative in character. Reaction carried out in chlorobenzene, at room temperature, took several hours to go to completion and a quantitative modification of 10%mol of repeating unit was achieved. Adduct was characterized by FTIR, elemental analysis and NMR- H^1 . A carbonyl group direct linked to the electron rich aromatic ring led to a drastic reduction on the reaction rate, insertion of a spacing group will allow this pendant group to be used as specific site for triazolinedione-based crosslinkers or main chain modifiers.

1 . INTRODUÇÃO

1.1 . ENFOQUE

O objetivo maior da pesquisa é a síntese de cadeias poliméricas bem definidas, tanto quanto à estrutura como quanto à massa molecular. É também de nosso interesse introduzir nestas cadeias grupos pendentes que possam funcionar como sítios reativos latentes. Neste aspecto, os grupamentos insaturados, como por exemplo, os anéis aromáticos tornam-se atraentes quando são utilizados como agentes de reticulação substâncias eletrofílicas como as triazolinadonas. A introdução controlada de funcionalidade latente na cadeia polimérica e a escolha criteriosa de agentes seletivos de reticulação permitirão, por sua vez, a síntese de redes poliméricas interpenetrantes com topologia bem definida. Para esta finalidade, elegeu-se como monômero o *p*-MOPhMA por apresentar um anel rico em elétrons, devido ao grupo ativador *p*-metóxi. Este anel será o sítio reativo seletivo para agentes de reticulação do tipo triazolinadona. Procurou-se então estudar as condições de síntese de homo- e copolímero contendo este mero por dois tipos de polimerização: (a) viva por transferência de grupo e (b) radicalar.

Os metacrilatos geram polímeros com excelentes propriedades (seção 1.3.2.1 e 1.3.2.2) e podem polimerizar tanto via radical livre quanto pelo mecanismo de transferência de grupo (GTP) - que tem característica aniônica - e ainda via aniônica. Sendo que os dois últimos mecanismos fornecem polímeros com estrutura bem definida, portanto com um melhor controle das propriedades. A polimerização aniônica apresenta a desvantagem de geralmente requerer temperaturas muito baixas, enquanto que a GTP ocorre à temperatura ambiente. E ainda mais, como a GTP é bastante seletiva, ela permite a obtenção de polímeros não só com estrutura bem definida, como também com funcionalidade latente.

Em adição, a obtenção de polimetacrilatos de arila *p*-substituídos via GTP é interessante, porque espera-se obter polímeros com alta estabilidade térmica devido à presença do grupo aromático. E ainda oferece a oportunidade de estudar a influência do efeito eletrônico de substituintes na posição *para* do anel aromático, como os grupos nitro, bromo e metila, no mecanismo desta reação de polimerização; já que nestes casos o efeito estérico estará minimizado.

Como alternativa sintética e, também, para fins de comparação da natureza da reação sobre o comportamento físico-químico dos polímeros, tem-se a polimerização por iniciação radicalar. Este tipo de polimerização, devido às reações de terminação e transferência de cadeia, gera polímeros com cadeias que apresentam ramificações, ligações do tipo cabeça-cabeça e insaturações terminais, as quais influenciam negativamente as propriedades dos polímeros; além de não possibilitar a síntese de polímeros com uma requerida estrutura. Por outro lado, este tipo de polimerização possibilita obter facilmente polimetacrilatos com alto peso molecular e não é tão exigente na pureza dos monômeros quanto nos mecanismos aniônicos.

1.2 - OBJETIVOS DO TRABALHO

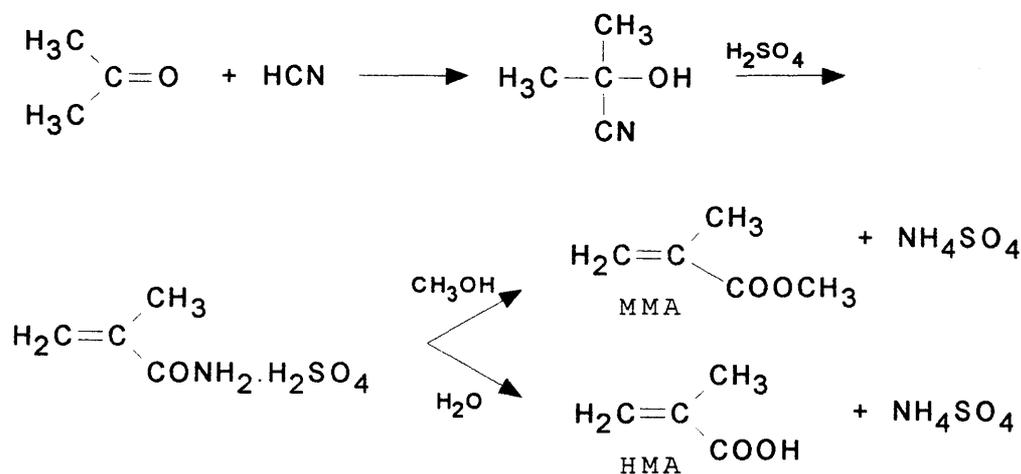
Estudar a participação do efeito eletrônico na polimerização por transferência de grupo GTP de metacrilatos de fenila substituída. Para que o efeito estérico fosse minimizado optou-se por ésteres de fenóis *para*-substituídos. Os substituintes escolhidos foram representativos de grupos retiradores de elétrons, como o nitro (NO₂) e o bromo (Br), que diminuem a densidade eletrônica do anel aromático, até grupos doadores de elétrons, como a metila (CH₃) e o metoxi (OCH₃), que aumentam a densidade eletrônica no anel fenila. Por último, comparar os resultados com outros estudos já realizados, por nosso laboratório e outros grupos de pesquisa, que levaram a algumas propostas de mecanismo e, assim, racionalizar os comportamentos químicos a luz dos mecanismos propostos para a polimerização viva por transferência de grupo.

Estudar a polimerização via radical livre do metacrilato de *para*-metoxifenila através de : (a) cinética de homopolimerização, (b) reatividade frente ao comonômero metacrilato de metila e (c) comportamento térmico, principalmente a estabilidade térmica. Estabelecer correlação entre estrutura e propriedades através da integração dos dados com estudos similares realizados em polimetacrilatos aromáticos.

1.3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.3.1 - METACRILATOS

Os metacrilatos são ésteres α , β insaturados que possuem a fórmula genérica $H_2C=C(CH_3)COOR$, onde a natureza do grupo R, geralmente, é que determina as propriedades físicas e químicas dos monômeros e de seus respectivos polímeros. O interesse comercial no ácido metacrílico (HMA) começou na década de 30, com a produção em larga escala de metacrilatos iniciando em 1933. Hoje, os processos industriais de obtenção destes monômeros vinílicos são baseados em patentes datadas de 1934 e que consistem, de acordo com o Esquema 1, na conversão da cianidrina da acetona em sulfato de metacrilamida, que por sua vez ou sofre hidrólise e gera o ácido metacrílico ou sofre alcoólise gerando então o éster correspondente ^(1,2):



Esquema 1: Síntese do ácido metacrílico e do metacrilato de metila.

Comercialmente outros metacrilatos podem ser obtidos por transesterificação do metacrilato de metila (MMA).

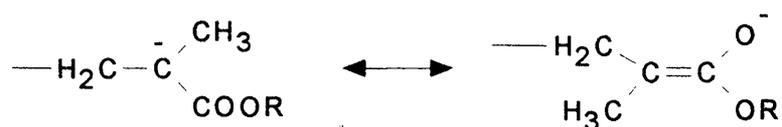
1.3.1.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

As propriedades físicas e químicas dos metacrilatos variam em função da natureza do grupo éster R. As propriedades químicas dos metacrilatos são determinadas pelas reações que podem ocorrer nos sítios reativos da molécula, tais como o grupo vinílico terminal, o grupo metila alílico, a carboxila do éster e ainda os grupos funcionais presentes em R. Contudo, é o grupo vinílico terminal que domina o comportamento químico destes compostos.

A ligação dupla do metacrilato encontra-se bastante polarizada, sua densidade eletrônica está diminuída devido ao efeito indutivo retirador de elétrons exercido pelo grupo carboxila e ao efeito de ressonância deste mesmo grupo. Desta forma, os metacrilatos, assim como os acrilatos, reagem facilmente com reagentes eletrofílicos, nucleofílicos e radical livre. Contudo, a espontaneidade das reações pode ser afetada sensivelmente pela natureza do grupo R. Em geral, estes monômeros vinílicos polimerizam fácil, rápida e exotermicamente. Assim para reações outras que não a de polimerização torna-se sempre necessário usar condições brandas e, se possível, um inibidor de polimerização.

Os metacrilatos são monômeros do tipo vinilideno e são bifuncionais face à polimerização devido a presença da ligação dupla C=C. A baixa densidade eletrônica da nuvem π , influencia na estabilidade da espécie gerada quando tal ligação é rompida hetero ou homoliticamente pelo iniciador da polimerização.

Devido a estas características vemos que o monômero metacrilato pode polimerizar por via aniônica. A propagação se dá por uma espécie aniônica, que é estabilizada por efeitos indutivo e de ressonância conforme o esquema abaixo:



Esquema 2

Devido a presença de cargas na espécie propagadora, a polimerização aniônica é bastante sensível a efeitos eletrônicos oriundos do substituinte R.

Já na polimerização via radical livre, a espécie propagadora, estabilizada por ressonância, é eletricamente neutra e, portanto, menos sensível a efeitos eletrônicos provenientes do substituinte R.

Como dito acima a dupla ligação nos metacrilatos sofre um efeito retirador de elétrons pelo grupo carbonila (éster). Muito embora a esta dupla ligação esteja diretamente ligado um grupo metila, seu efeito indutivo doador de elétrons é menor, não sendo capaz de compensar a deficiência eletrônica provocada pela carbonila. A consequência deste balanço eletrônico é tal que o metacrilato não deve sofrer polimerização via catiônica, pois não é possível estabilizar a carga positiva que se desenvolve na espécie propagadora.

A prática mostrou que os metacrilatos são efetivamente polimerizados por via aniônica e por via radicalar, mas não sofrem polimerização por via catiônica.

Os metacrilatos são monômeros de alta versatilidade por serem líquidos com ponto de ebulição altos ou moderadamente altos e que polimerizam facilmente com uma variedade de outros monômeros vinílicos. Eles copolimerizam muito facilmente entre si e com a série dos acrilatos. Conforme o método de polimerização escolhido, é possível construir cadeias poliméricas com diferentes arquiteturas, ou seja, copolímeros em bloco ou copolímeros aleatórios, assim gerando materiais com propriedades físicas bem específicas e controladas. Além disto, estes métodos sintéticos possibilitam a inserção de grupos pendentes, que apresentem funcionalidade latente, tornando, assim, esta família de polímeros de grande importância na geração de redes poliméricas bem definidas.

1.3.1.2 - SÍNTESE DE METACRILATOS

Revisões recentes sobre os procedimentos sintéticos dos metacrilatos foram feitas por Daou ⁽³⁾ e por Corley ⁽⁴⁾. Além de realizarem um levantamento completo sobre as técnicas de síntese utilizadas, apresentam ainda uma extensa tabulação contendo as propriedades dos metacrilatos encontrados na literatura. Entre as várias classes de procedimentos sintéticos optou-se, neste trabalho, por usar reações de esterificação envolvendo um haleto de metacrilato e um fenol. A reação geral envolvida é:



onde M = H₂C=C(CH₃)CO, X = halogênio e R = arila

Na equação 1.1 é freqüentemente usada uma base para neutralizar o ácido formado, deslocando, assim, o equilíbrio no sentido dos produtos. Pode também ser usado o cloreto cuproso, que atuará como inibidor da polimerização.

Muitos dos trabalhos desenvolvidos com metacrilatos sintetizam o monômero através desta reação ^(5 - 8), onde o halogênio é o cloro. Optou-se também por esta rota porque além do cloreto de metacrilato - CIMA - poder ser obtido comercialmente, ele pode ser facilmente sintetizado ⁽⁹⁾. Sua grande vantagem reside no fato de que cloro é um bom grupo de saída, permitindo assim que a síntese do metacrilato ocorra em condições suaves.

1.3.1.3 - PURIFICAÇÃO DE METACRILATOS

O método a ser escolhido para a purificação de metacrilatos está intimamente associado ao processo de polimerização a ser utilizado, sendo as polimerizações aniônicas e por transferência de grupo (GTP) as mais exigentes.

A escolha da rota de síntese do monômero deve ter, sem dúvida, por base um alto rendimento deste, pois isto também facilita a purificação: tornando mais fácil a eliminação do reagente hidroxilado (álcool ou fenol). Essa escolha é ainda mais crítica se este último apresentar baixa solubilidade em água, não formar sais em soluções aquosas alcalinas e se o ponto de ebulição é próximo daquele do éster correspondente, como é o caso de álcoois de cadeia longa.

Quando se retira do meio reacional um dos produtos, há um deslocamento da reação no sentido de maior formação destes. Assim a eliminação de pequenas moléculas formadas durante a reação leva a um maior rendimento do éster. Isto pode ser feito adicionando-se uma base para neutralizar o ácido halogenado, em geral HCl, formando-se um sal insolúvel ou ainda utilizando-se peneira molecular, que além de remover moléculas como HCl e H₂O, previne a polimerização precoce ⁽¹⁰⁾.

Quando o reagente hidroxilado é um fenol, a purificação do metacrilato, geralmente em solução de éter etílico, é feita através de lavagens sucessivas com solução alcalina e posteriormente com água até pH neutro. Em seguida, a fase orgânica sofre uma pré-secagem, sendo o éster isolado por destilação à pressão reduzida.

Sem dúvida, as impurezas mais difíceis de serem removidas dos metacrilatos, na maioria dos casos, são umidade e, principalmente, o álcool ou fenol usado na esterificação. Estas substâncias próticas são extremamente nocivas na polimerização viva destes monômeros, mesmo quando presentes em quantidades tão pequenas como 0,1%, principalmente quando se deseja obter polímeros com alto peso molecular e/ou sintetizar copolímeros em bloco.

Estas substâncias limitam muito o potencial das propriedades dos polimetacrilatos que podem ser obtidos através deste mecanismo de polimerização, visto que elas destroem a espécie propagadora.

O agente de purificação mais usado para estes monômeros é o hidreto de cálcio (CaH_2), pois reage prontamente com a água e com álcoois de cadeia curta e fenóis. Devido à sua natureza heterogênea e ao caráter hidrofílico dos metacrilatos, o CaH_2 apresenta dificuldades para a sua remoção completa, exigindo-se que seja feita nova destilação do monômero.

Os metacrilatos derivados de fenóis, líquidos ou em solução, também podem ser purificados por cromatografia em coluna contendo alumina básica ou carbonato de potássio anidro. Já os ésteres sólidos podem ainda ser purificados por recristalizações sucessivas.

Estes procedimentos não sendo suficientes, pode-se ainda empregar a técnica desenvolvida por Allen e McGrath ^(11, 12), que se baseia nas propriedades de compostos de trialquilalumínio, ou seja, eles reagem com qualquer reagente hidroxilado e com a umidade e ainda formam complexos coloridos com os ésteres metacrílicos anidros. Estes reagentes organometálicos são usados como agentes titulantes, sendo adicionados gota a gota ao metacrilato, após terem consumido toda e qualquer impureza prótica e ao primeiro excesso reagem com o metacrilato dando um complexo colorido, que no caso do MMA é de coloração amarela intensa. A utilização deste procedimento requer purificação prévia do monômero. O metacrilato, inicialmente, é tratado com CaH_2 durante vários dias e destilado sob vácuo. O oxigênio dissolvido precisa ser removido através de sucessivos ciclos de congelamento e descongelamento sob fluxo de gás inerte seco. A presença de oxigênio no tratamento com trialquilalumínio leva invariavelmente à polimerização precoce do monômero.

1.3.2 - POLIMETACRILATOS

Os polimetacrilatos são polímeros pertencentes à família dos acrílicos^(13, 14), a qual é de grande importância comercial devido ao fato destes materiais poliméricos possuírem boa transparência ótica e grande resistência ao impacto. A presença do grupo metila no carbono α do polimetacrilato é que lhe concede maiores estabilidades térmica e fotoquímica, dureza e rigidez em relação aos poliácrlatos. O que pode ser explicado com base na restrição à rotação imposta pelo grupo metila, levando a um número menor de estruturas conformacionais da cadeia polimérica. Por exemplo, o poli(acrilato de metila), PMA, é um material que apresenta tenacidade e elasticidade; enquanto que o poli(metacrilato de metila), PMMA, é um material rígido, que pode ser facilmente usinado. Estas características físicas podem ser numericamente ilustradas através de propriedades mecânicas:

Polímero	Força de Tração, MPa	Elongação na ruptura, %
PMA	6,9	750
PMMA	62	4

A natureza do grupo R pendente na cadeia polimérica bem como a massa molecular média, sua distribuição e a estrutura (taticidade e copolimerização) da cadeia determinam as propriedades físicas e químicas dos polimetacrilatos. É possível se obter polimetacrilatos cujas propriedades variem desde adesivos extremamente pegajosos, podendo ser borrachas e plásticos flexíveis, chegando até materiais muito duros. Com isto, os polimetacrilatos possuem aplicações comerciais nas mais diversas áreas.

1.3.2.1 - PROPRIEDADES QUÍMICAS

Em geral, os polimetacrilatos apresentam baixa reatividade. Muito embora as cadeias laterais sejam constituídas de grupamentos ésteres, os polímeros desta família possuem alta resistência tanto à hidrólise ácida quanto à básica. A taticidade também influencia a reatividade; sendo que cadeias macromoleculares atáticas e sindiotáticas são mais resistentes à hidrólise do que as isotáticas⁽¹⁴⁾.

Acima de 300°C, a grande maioria dos polimetacrilatos sofre despolimerização, fornecendo, em alta conversão (de até 95%), o monômero original; o que se torna importante quando da reciclagem destes materiais⁽¹⁴⁾.

1.3.2.2 - PROPRIEDADES FÍSICAS

As propriedades físicas dos polimetacrilatos, no caso de homopolímeros, são determinadas principalmente pela natureza do grupo pendente R, ou seja pelo álcool ou fenol utilizado na esterificação e pela massa molecular média da cadeia polimérica⁽¹³⁾. Com a finalidade de correlacionar estes fatores com as propriedades vamos analisar os comportamentos térmicos e mecânicos destes materiais.

As propriedades mecânicas, de qualquer polímero, aumentam com o aumento da massa molecular média até um determinado valor, a partir do qual a curva de acréscimo da propriedade se torna assintótica⁽¹⁴⁾.

A temperatura de transição vítrea, T_g , aumenta com o aumento da massa molecular de um dado polímero. Quando o polímero atinge uma massa molecular suficientemente alta, a partir da qual a T_g não sofre mais variação, obtém-se a chamada $T_{g,\infty}$. A T_g de um polimetacrilato é determinada

principalmente pelos requisitos estérico e eletrônico da cadeia lateral, ou seja, pelo grupo pendente R. A T_g depende da extensão deste grupo, de sua flexibilidade e de seu volume estérico e do grau de cristalinidade do polímero. Estas três últimas características se encontram fortemente associadas com a população de estruturas conformacionais que a cadeia macromolecular pode assumir. Quando ocorre uma diminuição nesta população há um aumento no valor da T_g .

Os valores de T_g só podem ser comparados quando obtidos pelo mesmo método, já que o DSC apresenta valores um pouco mais altos que os obtidos por dilatométrica, para uma mesma amostra.

Tabela 1.1: T_g de polimetacrilatos com diferentes grupos pendentes na cadeia

Núm.	grupo éster	T_g (°C)	$M_n \times 10^{-4}$	Método	Referência
1	metila	105			14
2	n - propila	35			14
3	n - hexila	- 5			14
4	ciclobutila	78	12,1	DSC	15
5	ciclohexila	104			14
6	ciclododecila	58	33,4	DSC	15
7	fenila	110	81,6	dilatometria	16
9	fenila	125 (11%)*		dilatometria	17
10	fenila	131	26,7	DSC	18
11	2,6 - dimetilfenila	189 ($T_{g\infty}$)		DSC	19
12	2,6 - dimetilfenila	179	11,0	DSC	3
13	o - metilfenila	108 (amorfo)		dilatometria	17
14	m - metilfenila	103 (4%)*		dilatometria	17
15	p - metilfenila	130 (16%)*		dilatometria	17
16	m - metoxifenila	70 (6%)*		dilatometria	20
17	p - metoxifenila	106 (8%)*		dilatometria	20

* grau de cristalinidade

É observado que a T_g diminui com o aumento do comprimento da cadeia alquila. Isto porque só o primeiro grupo metileno está ligado rigidamente à cadeia principal. O restante deste grupo funciona como plastificante interno.

Nos metacrilatos que possuem um anel alifático, a T_g diminui com o aumento do tamanho do anel. Isto porque, embora estes anéis não sejam rígidos, eles movem o centro de massa da cadeia lateral para mais perto da

cadeia principal e o volume destes substituintes torna-se importante em relação a esta propriedade física. Estes grupos cíclicos são, também, menos flexíveis do que os correspondentes *n* - alquila⁽¹⁵⁾.

Nos metacrilatos aromáticos a T_g aumenta com o aumento na substituição do anel, porque novamente este maior número de substituintes aumenta o volume estérico próximo à cadeia principal. Dentro deste raciocínio, se houver apenas uma substituição no anel, a variação esperada seria: $T_{g,o} > T_{g,m} > T_{g,p}$, enquanto a observada é: $T_{g,p} > T_{g,o} > T_{g,m}$.

Krause et. al. ⁽¹⁶⁾ sugerem que os polímeros *para*-substituídos têm a maior T_g porque, embora presente o menor volume estérico, o substituinte está na melhor posição para interferir com a mobilidade das cadeias vizinhas. Existe uma forte possibilidade de que interações inter-cadeias afetem a T_g nestes casos.

A T_g é, também, influenciada, embora em menor extensão, pela taticidade. O valor da T_g pode também ser usado como um indicativo de comportamento mecânico a ser esperado de um polímero. Desta forma os acrilatos, que apresentam baixos valores de T_g , são usados na copolimerização com metacrilatos, que exibem altos valores de T_g , com a finalidade de atuarem como plastificantes internos ou intrínsecos.

Cabe, ainda, ressaltar as propriedades óticas dos polimetacrilatos, que são muito boas, daí sua aplicação em lentes e vidros de segurança. Por exemplo, o PMMA transmite 92% da luz na faixa de 360-1.000 nm (a região do visível está localizada entre 400 até 700nm).

1.3.2.3 - RELAÇÃO ESTRUTURA - PROPRIEDADES DE POLÍMEROS

O uso crescente de polímeros sintéticos em substituição ou suplemento de materiais mais tradicionais, tais como a madeira, metais, cerâmicas e fibras naturais, tem estimulado a pesquisa por estruturas poliméricas mais versáteis, com as mais variadas propriedades. Para obter êxito neste propósito, é fundamental o conhecimento das relações que existem entre estrutura e propriedades. O primeiro passo para estabelecer esta relação é a geração de polímeros com estrutura bem definida.

Os aspectos estruturais das cadeias poliméricas podem ser tratados em dois níveis:

1. - **Ao nível químico:** Este trabalha com informações na estrutura química fina ou seja, o tipo de monômero ou comonômero que constitui a cadeia do polímero, isto é, os parâmetros que relatam a estrutura tridimensional e que influenciam as propriedades. Por exemplo, as propriedades mecânicas resultam da atração entre as macromoléculas. Propriedades mecânicas superiores são o reflexo do aumento das intensas forças coesivas que provêm de forças intermoleculares secundárias, que se tornam mais efetivas em macromoléculas densamente empacotadas. Já no caso de propriedades térmicas, tendem a apresentar altos valores de T_g e T_m com a presença de anéis aromáticos.

- **Aspectos de arquitetura:** Estes estão relacionados com a cadeia como um todo e interessa saber: se o polímero é linear, ramificado ou reticulado; qual é a distribuição da massa molecular (DPM) das cadeias; qual é a estereoquímica do polímero; no caso de copolímero, saber se ele é em bloco, alternado ou aleatório, qual a quantidade de cada mero. Quando todos estes aspectos são conhecidos dizemos que a estrutura é bem definida.

É difícil generalizar quando relaciona-se estrutura e propriedades porque muitas são as variáveis envolvidas. Contudo, apesar das dificuldades há necessidade de polímeros com características bem específicas, cuja produção

representa apenas uma fração da produção total de polímeros sintéticos, mas cuja importância compensa o investimento feito para obtê-los. No sentido de minimizar as variáveis, novos métodos sintéticos estão sendo desenvolvidos. Eles visam a obtenção de polímeros com estruturas bem definidas e, ainda, com um grande controle sobre a massa molecular e sua distribuição. O objetivo final é obter um polímero que seja apropriado para uma aplicação específica, ou seja, que possua um conjunto bem determinado de propriedades, que permaneça inalterado durante o processamento. Este objetivo vem sendo alcançado com a síntese de polímeros através de polimerizações vivas.

1.3.2.4 - USOS E APLICAÇÕES

O maior uso dos polimetacrilatos deve-se à combinação única de boa transmitância da luz visível, de sua baixa densidade, de sua alta estabilidade dimensional e da moldabilidade e facilidade de usinagem; tudo isto aliado a uma boa resistência a intempéries, a produtos químicos e ao impacto. Este conjunto de propriedades torna os polimetacrilatos altamente indicados para aplicações em que o vidro é substituído. Especial destaque é dado para usos na arquitetura, onde é aplicado em coberturas de perfis complexos, em janelas curvas e em cúpulas geodésicas. Filmes e placas de polimetacrilatos, coloridas ou incolores, são utilizadas em decoração e, também, como filtros solares, regulando a temperatura interna, o que diminui os gastos com o condicionamento de ambientes.

Na área médica, eles são usados para confeccionar próteses dentárias e material para obturação de cáries. Funcionam ainda como resinas seladoras para fissuras dentárias. Deve-se ainda mencionar o emprego na manufatura de lentes de contato duras e gelatinosas.

Mais recentemente, os polimetacrilatos de cadeia lateral longa passaram a ter grande importância como aditivos em óleos lubrificantes, porque não alteram, em temperaturas baixas, a viscosidade do óleo, mas aumentam consideravelmente a viscosidade deste óleo, quando a temperatura do motor aumenta, mantendo assim constante a viscosidade do óleo aditivado.

1.3.3 - POLIMERIZAÇÕES VIVAS DE METACRILATOS

O controle sobre as propriedades físicas de um polímero evoluiu com o tempo. As primeiras polymerizações, de monômeros vinílicos via radical livre ou de condensação de pequenas moléculas bifuncionais, não permitiam um controle adequado das propriedades. Em seguida vieram os copolímeros aleatórios que já melhoraram bastante as propriedades que podiam ser obtidas a partir da seleção dos comonômeros. Entretanto estes materiais ainda deixavam a desejar, principalmente se comparados aos polímeros naturais. Estes, por sua vez, são geralmente sintetizados pela adição de unidades monoméricas, uma de cada vez, ao terminal da cadeia polimérica em crescimento; sendo que a polymerização de todas as cadeias terminam com massas moleculares idênticas. Assim percebeu-se que novas técnicas sintéticas, que imitassem as reações que ocorriam na Natureza, tinham de ser desenvolvidas. Surgiram então as polymerizações vivas, não no sentido biológico mas no sentido de que não há terminação e o acréscimo de monômero leva sempre ao crescimento da cadeia.

As polimerizações vivas têm como características: a quase ausência de reações de terminação e de transferência de cadeia; todos os terminais de cadeia crescem com a mesma velocidade; a massa molecular é previamente determinada pela relação entre a quantidade de iniciador usado pela de monômero e uma estreita distribuição de massa molecular (\bar{M}_w/\bar{M}_n).

As técnicas de polimerização viva se constituem numa importante ferramenta que permite construir cadeias poliméricas com arquitetura definida - estereoquímica, copolímeros em bloco, enxertados, tipo pente, tipo radial, tipo escada, redes interpenetrantes, extremidades funcionalizadas - e propriedades controladas. Em uma revisão recente, Webster ⁽²¹⁾ recupera a perspectiva histórica e demonstra que diferentes monômeros polimerizam mais adequadamente por diferentes técnicas que podem ser: aniônica, covalente (na qual se inclui a polimerização por transferência de grupo) e, a mais recente de todas, a radicalar viva ⁽²²⁻²³⁾.

1.3.3.1 - POLIMERIZAÇÃO POR TRANSFERÊNCIA DE GRUPO - GTP

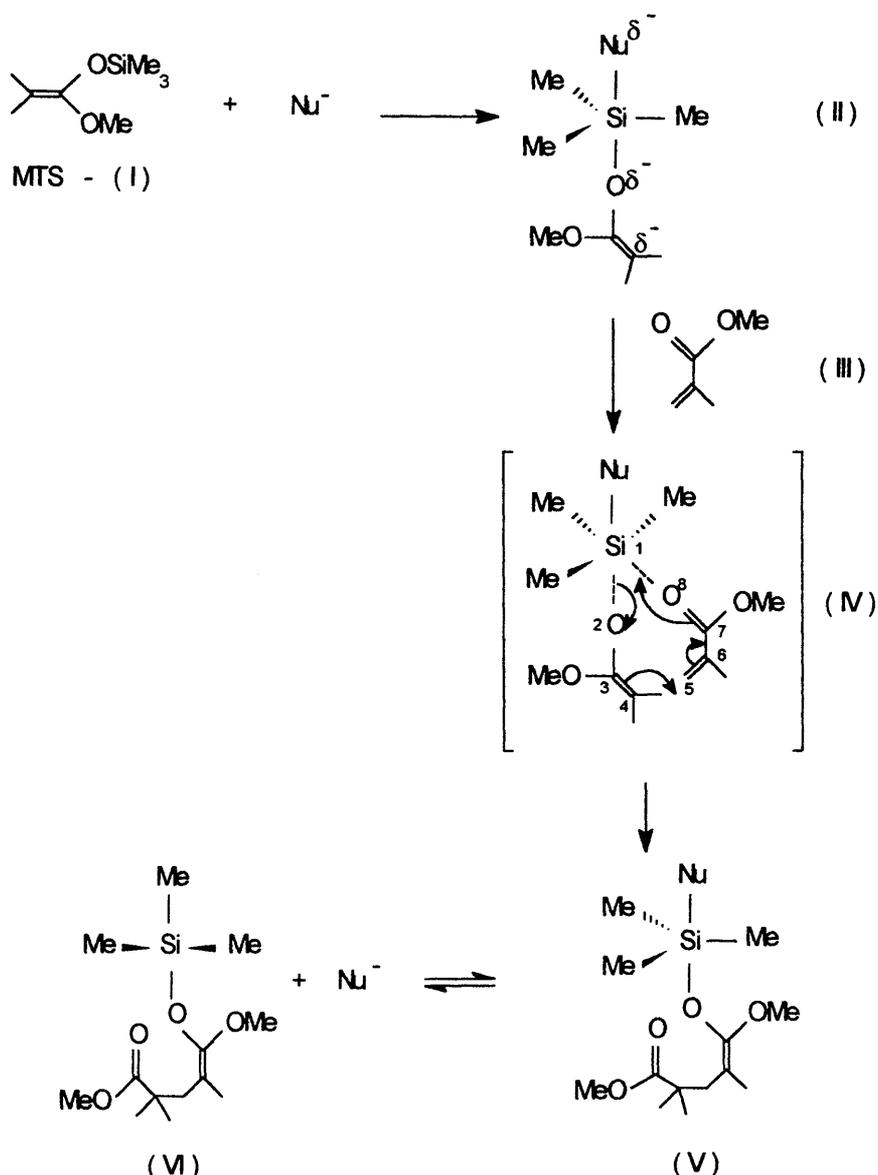
Em 1983, um grupo de pesquisadores da duPont, encabeçados por O.W. Webster, reportaram um novo método sintético a polimerização por transferência de grupo - GTP ⁽²⁴⁻²⁶⁾, cujo nome foi sugerido por B.M. Trost, da University of Wisconsin.

A GTP consiste na aplicação da reação de adição sequencial de acetal sililcetena a compostos α,β -insaturados, catalisada por ânions (fluoreto, difluorotrimetilsiliconato, bifluoreto, azida e cianeto) ⁽²⁷⁾, alguns ácidos de Lewis ($ZnBr_2$, $ZnCl_2$, ZnI_2 e haletos de dialquilalumínio) ⁽²⁸⁾ e oxoânions (carboxilatos alifáticos e aromáticos, fenolato, fosfinato, sulfonamidato, perfluoroalcóxido, nitrito e cianato) ⁽²⁹⁾. Pode ainda ser aplicada a ésteres, cetonas, nitrilas e carboxamidas α,β -insaturadas.

Devido a sua característica “viva”, é um processo que permite um alto grau de controle. O polímero obtido, em geral, possui uma estreita distribuição de massa molecular (baixa polidispersão). A massa molecular obtida é dada pela relação monômero:iniciador. Em geral, a reação ocorre rapidamente à temperatura ambiente, embora existam trabalhos que reportam desde temperaturas negativas até temperaturas acima da ambiente ^(30 - 34). Neste último caso é necessário exercer cuidado especial porque é possível a ocorrência em paralelo de iniciação radicalar. A GTP permite ainda a obtenção de copolímeros em bloco ^(30, 32, 34 - 38), copolímeros aleatórios ^(34, 39), polímeros telequéricos ⁽⁴⁰⁾ e polímeros com arquitetura controlada ^(31, 32, 41).

A GTP sofre interferência de compostos que possuam hidrogênio ativo ⁽³¹⁾. O crescimento da cadeia é interrompido se a presença deste é superior a da concentração do iniciador. Uma das conseqüências desta característica é que não é possível obter macromoléculas através da polimerização direta de monômeros como o ácido metacrílico e/ou o metacrilato de β -hidroxietila. Contudo, os polímeros destes monômeros podem ser obtidos através do uso de grupos protetores, que são posteriormente removidos. Outra conseqüência é que todo o material e reagentes usados na polimerização devem estar completamente secos e a reação deve ser realizada em atmosfera anidra. Comumente são usados argônio ou nitrogênio secos, não sendo necessário remover traços de oxigênio pois este não afeta a GTP.

O nome GTP foi dado por causa do mecanismo de reação proposto pelo grupo de pesquisadores da duPont, liderado por Webster⁽²⁷⁾, que pode assim ser resumido:



Esquema 3

O catalisador nucleofílico coordena-se ao átomo de silício do iniciador (I), originando a espécie pentacoordenada (II) - o silício pode aumentar facilmente o seu número de coordenação porque ele possui orbitais d desocupados de baixa energia. Nesta proposta, o iniciador ativado (II) e o monômero (III) formam o intermediário de silício hexacoordenado (IV). Cria-se uma nova ligação carbono-carbono entre iniciador e monômero e o grupo trimetilsilila é

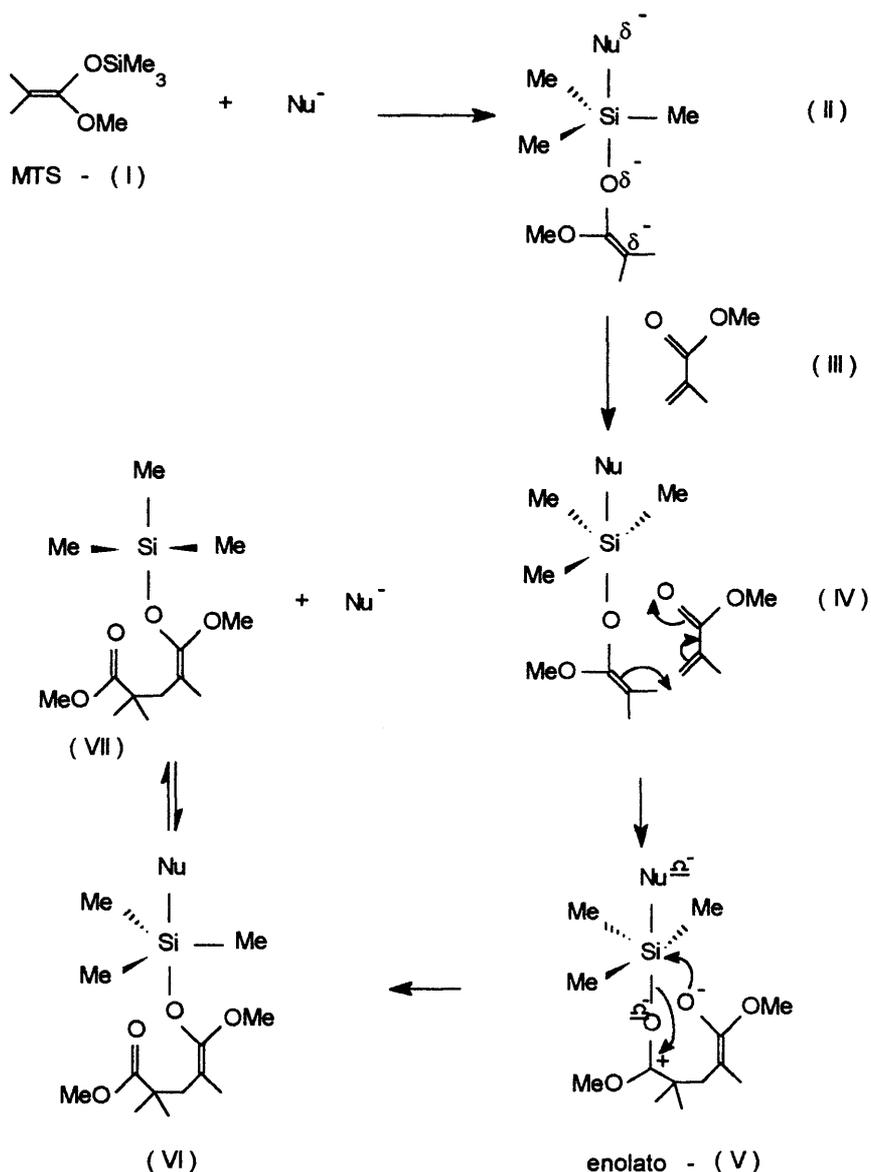
transferido ao oxigênio carbonílico do monômero com a formação de uma ligação Si-O e a clivagem da anterior, cuja estrutura final (VI) é semelhante a do iniciador. Trata-se portanto de um mecanismo associativo com transferência intramolecular concertada do silício, ou seja, não ocorre troca do grupo silila entre as cadeias em crescimento. O processo, que é exotérmico, prossegue até que todo o monômero tenha sido consumido ou a terminação seja provocada.

Farnham ⁽⁴²⁾ efetuou experimentos de troca de fluoretos de silila marcados e experimentos de dupla marcação. O resultado, nas condições de GTP, evidenciou a ausência de troca ou uma baixa porcentagem de troca (<10%), o que o levou a corroborar o mecanismo associativo proposto por Webster. Farnham também verificou se um modelo, um silil enolato pentacoordenado estável, em presença de monômero, seria capaz de formar polímero, nas condições de GTP, sem a presença do catalisador. No que foi bem sucedido, obtendo polímero com uma polidispersão razoavelmente baixa.

Dixon ⁽⁴³⁾ através de cálculos de orbital molecular *abinitio* mostrou que a espécie pentacoordenada é estável e que a maior parte da carga negativa do catalisador aniônico está localizada no carbono- β .

Este conjunto de experiências pode ser tomado como uma forte evidência da formação e do papel do iniciador ativado (II) no mecanismo associativo. O que levou Webster a classificar a GTP como uma **polimerização viva covalente** ⁽²¹⁾ que passa por intermediário apolar e, assim, praticamente não é afetada por efeitos eletrônicos presentes nos grupos substituintes do monômero.

O mecanismo associativo sofre, logo em seguida, modificações à partir de um estudo cinético conduzido por Mai e Müller ^(44, 45) (esquema 4). Estes autores concordam com a formação da espécie pentacoordenada (II), mas propõem a introdução de duas etapas: a primeira, que é a etapa determinante da velocidade da reação, compreende a adição do grupo vinílico (III) ao iniciador ativado (II) ou ao terminal da cadeia (VI), já a segunda etapa consiste na transferência do grupo silila para o enolato formado anteriormente.



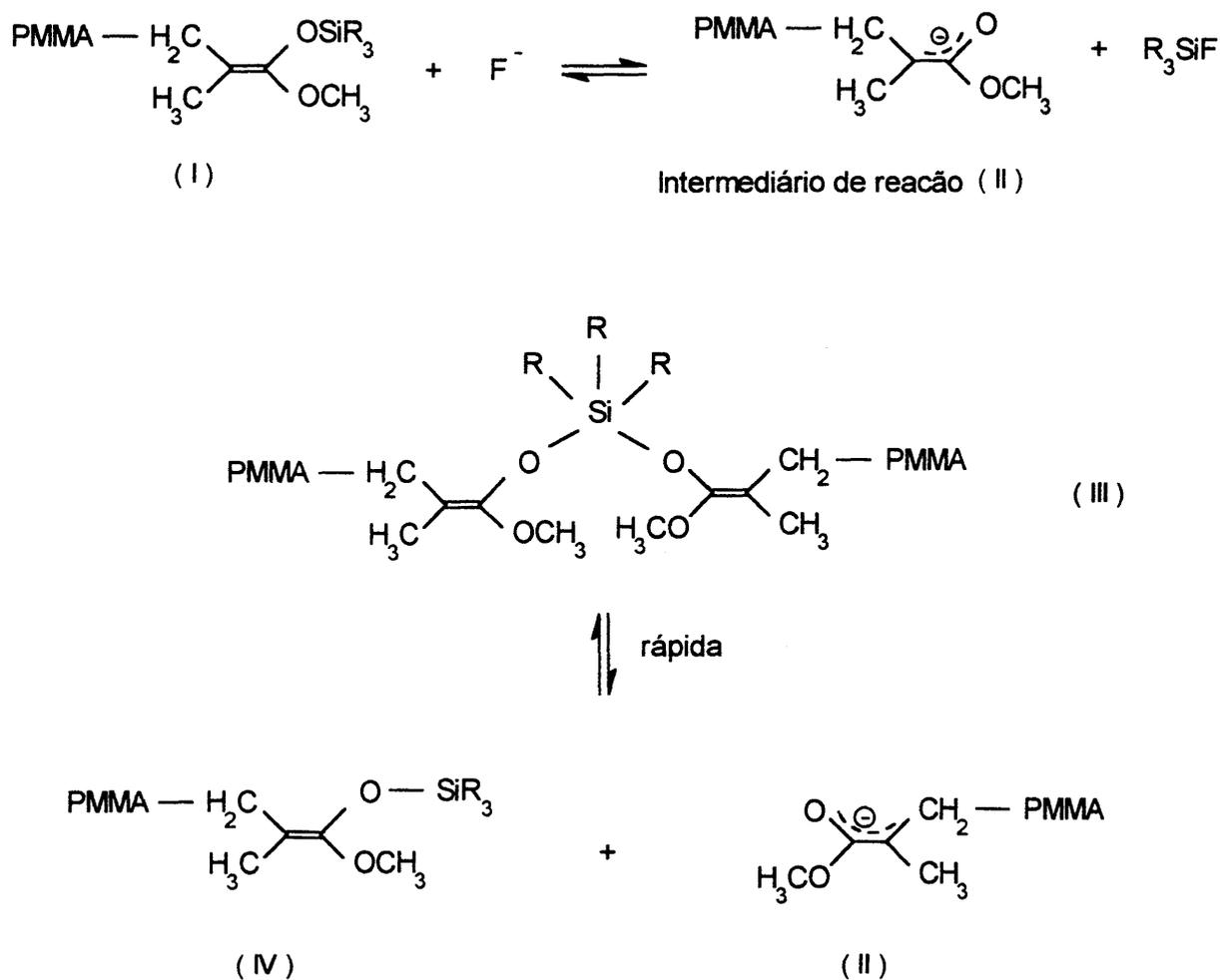
Esquema 4

Os resultados dos estudos cinéticos de GTP com MMA^(44, 45) e TBMA⁽³³⁾, obtidos pelo grupo de Müller⁽⁴⁶⁾, foram discutidos e comparados com aqueles obtidos em polimerização aniônica destes monômeros. A perfeita linearidade dos gráficos de Arrhenius evidenciaram somente uma espécie ativa, como ocorre em polimerizações aniônicas. Além disto, a constante da velocidade para GTP é similar aquela determinada para polimerização aniônica envolvendo contra-íons volumosos. Os valores de fatores de frequência e de energia de ativação encontrados ratificam ainda mais a semelhança entre os tipos de polimerização. A coordenação simultânea do grupo carbonila do monômero ao átomo de silício hipervalente deveria resultar em valores mais altos de entropia de ativação do que aqueles observados em polimerização aniônica, o que não foi constatado por Müller⁽⁴⁶⁾.

As razões de reatividade tanto para GTP quanto para a polimerização aniônica são bastante diferentes da unidade, enquanto na polimerização radicalar os valores oscilam em torno de 1, o que pode ser interpretado como mais uma indicação da presença de cargas na etapa determinante da velocidade da reação⁽⁴⁶⁾.

À partir deste conjunto de dados Müller conclui que a GTP é uma polimerização viva; que segue um mecanismo associativo iônico, onde também ocorre uma transferência de grupo.

Contudo a transferência de grupo passa a ser contestada por Quirk ⁽⁴⁷⁾ que propõe um mecanismo dissociativo, envolvendo um enolato, formado pelo ataque do catalisador (nucleófilo) ao monômero, como intermediário aniônico. A etapa chave desta proposição consiste em uma complexação rápida e reversível do intermediário enolato com a acetal silicetena do terminal da cadeia (esquema 5). A função da acetal silicetena é a de controlar a massa molecular e a do catalisador é reagir com o iniciador ou terminal de cadeia acetal silicetena para gerar uma pequena concentração de ânions enolato.

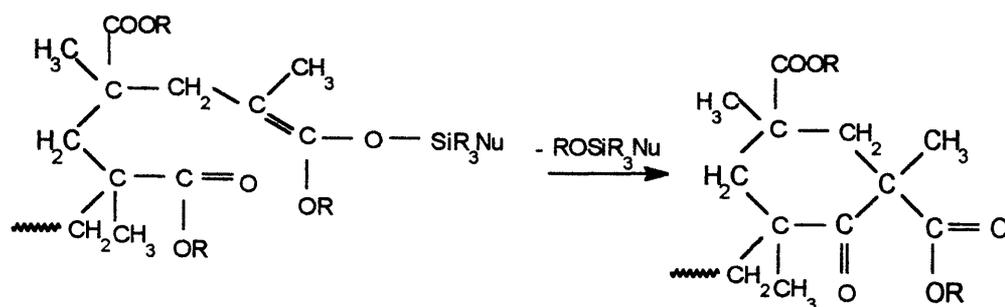


Esquema 5

Este equilíbrio explicaria a natureza viva desta polimerização e o papel da acetal silicetena no controle da massa molecular.

Para corroborar sua proposta de mecanismo, Quirk enumera várias evidências ⁽⁴⁸⁾ expostas a seguir. Contudo, estas mesmas evidências podem também ser usadas em apoio aos mecanismos propostos por Müller. São elas:

1. O fato da GTP apresentar reação de terminação através de ciclização, formando um terminal de cadeia do tipo cicloexanona, que é análogo ao produto de terminação de ânions éster enolatos em polimerizações aniônicas correspondentes. Esta evidência também pode servir para o mecanismo associativo iônico (Müller), visto que é proposto um intermediário enolato.



2. Transferência de cadeia para carbonos ácidos que tenham valores de pK_a na faixa de 18 a 25 na GTP do metacrilato de metila. Estimativas do pK_a de ácidos conjugados de ânions éster enolatos variam de 24 até 28 em solução aquosa e até 31 em dimetil sulfóxido. Este processo de transferência de cadeia é análogo à sililação de aldeídos e cetonas, catalizada por sais de amônio, com (trimetilsilil)acetato de etila, para a qual foi postulado um ânion éster enolato como intermediário
3. A estereoquímica da cadeia do poli(metacrilato de metila) sintetizado por GTP é semelhante àquela apresentada para polimerização aniônica com contra-íons semelhantes ou comparáveis.
4. O ânion éster enolato, mesmo em pequenas quantidades, funciona como "catalisador nucleofílico" na GTP aniônica viva.
5. As razões de reatividade de monômeros na copolimerização por GTP são similares aquelas observadas em polimerização aniônica.
6. As energias de ativação e fatores de frequência para a GTP do metacrilato de metila são similares aos correspondentes parâmetros deduzidos para polimerização aniônica, muito embora os dados não sejam para o mesmo contra-íon.

Como o próprio Quirk chama atenção, estas observações podem também validar o mecanismo associativo proposto, por Müller, para GTP.

Bywater⁽⁴⁹⁾ apresenta uma série de comparações entre reações orgânicas e a GTP, onde ele mostra que o mecanismo dissociativo via enolato, proposto por Quirk⁽⁴⁷⁾ encontra um forte respaldo nas reações orgânicas envolvendo enolatos. Ele também analisa os estudos cinéticos realizados em GTP e observa que não há acordo entre eles. Ao final, a decisão de distinguir entre um mecanismo que passe por um estado ativado aniônico de silício pentacoordenado ou por um ânion enolato clássico como agente reativo, cai necessariamente nas experiências de dupla troca. O resultado obtido com elas é contraditório. Enquanto Farnham e Sogah⁽⁴²⁾ afirmam que nas condições de GTP não foi observada troca ou ela foi muito baixa (pág. 20), Quirk⁽⁵⁰⁾ observou troca quando usou dois polímeros de MMA com diferentes massas moleculares e diferentes terminações sililas. Depois de 20 minutos em presença de catalisador (TASHF₂), os polímeros são fracionados e analisados por RMN-¹H. O resultado obtido é de que no polímero de alta massa molecular a incorporação foi de 40% e no outro de 72%. Quando as marcações foram trocadas o de alta massa molecular apresentou 28% de troca enquanto o outro apresentou 27%. Assim ele concluiu que há troca entre os grupos silila - portanto o mecanismo é dissociativo. Mas ele também chama a atenção de que não dá para tentar reproduzir o resultado obtido por Farnham e Sogah⁽⁴²⁾ porque eles não descreveram a experiência em detalhes. Entretanto Webster⁽⁵¹⁾ argumenta que o tempo necessário para a troca é maior que o tempo da polimerização. A GTP do MMA está praticamente completa em menos de 5 minutos.

Assim, até o presente, como atestam Zhuang e Müller⁽⁵²⁾, o mecanismo para a GTP na presença de catalisador nucleofílico continua em debate. Acordo existe somente quanto à primeira etapa, que consiste na reação do catalisador com a acetal sililcetena inativa para formar, segundo Webster⁽²⁷⁾ e Müller^(44, 45), a espécie pentacoordenada de silício, ou, segundo Quirk⁽⁴⁷⁾, o ânion éster enolato ativo.

O mecanismo para GTP usando como catalisador um ácido de Lewis é ainda mais obscuro, apesar do trabalho, pioneiro de Hertler⁽²⁸⁾. Recentemente a questão foi retomada por Zhuang e Müller⁽⁵²⁾ que estudaram a cinética de polimerização do acrilato de *n*-butila com um ácido de Lewis como catalisador.

1.3.4 - POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE DE METACRILATOS

1.3.4.1 - INTRODUÇÃO

A polimerização via radical livre ocorre através da adição sucessiva de moléculas, insaturadas ou cíclicas, de monômero à um radical propagador. O mecanismo via radical livre permite a obtenção de polímeros com alta massa molecular, pois a cadeia cresce rapidamente. Mas radicais livres são espécies muito reativas, assim outras reações podem se estabelecer, como a terminação e as reações de transferência de cadeia. Estas últimas, ou acarretam o fim da propagação, ou levam à presença de ramificações na cadeia polimérica principal.

As polimerizações radicalares podem ser conduzidas em massa, em suspensão, em solução ou, ainda, em emulsão. Cada uma destas técnicas apresenta vantagens e desvantagens. As técnicas utilizadas neste trabalho serão discutidas a seguir.

A polimerização radicalar em massa apresenta a grande vantagem de ser a mais simples e portanto menos sensível aos efeitos adversos de contaminantes. Constitui-se em desvantagem as restrições que se impõem, primeiro a de que não pode ser aplicada à monômeros sólidos e também a dificuldade em controlar a reação, devido ao rápido aumento da viscosidade e da temperatura do meio reacional. Por se tratar de um processo fortemente exotérmico a dissipação do calor gerado é crítica, sendo neste caso comum a observação do efeito Trommsdorff ou efeito gel.

Este efeito ocorre em polimerizações em massa ou em solução concentrada quando a viscosidade do meio torna-se muito alta, ou ainda, na polimerização em solução quando o polímero precipita. Nestes casos, a mobilidade da cadeia é reduzida, resultando que os radicais ativos nos

terminais das cadeias tenham uma menor probabilidade de apresentarem estrutura conformacional adequada para a terminação. Por outro lado, a molécula de monômero, pequena, tem mais facilidade para se difundir através do meio viscoso e se incorporar ao terminal ativo da cadeia. Deste modo, enquanto a velocidade de terminação diminui, a de propagação aumenta, resultando na auto-aceleração da reação de polimerização. Como o aumento na velocidade de polimerização é sempre acompanhado pelo aumento da exoterma da reação, o controle do processo torna-se bastante difícil.

A polimerização radicalar em solução evita as principais desvantagens da técnica acima, pois devido a baixa viscosidade do meio a dissipação do calor de reação é rápida. Como desvantagem tem-se a adição do custo do solvente, a dificuldade para removê-lo, a possibilidade de transferência de cadeia para a molécula do solvente ou para contaminantes nele presentes e a poluição ambiental. Nas condições operacionais de laboratório a única desvantagem está na possível reação de transferência de cadeia para o solvente, a qual leva a interrupção do crescimento de algumas cadeias acarretando uma polidispersão maior e a consequente perda do controle da massa molecular. Este problema pode ser minimizado com a escolha adequada do solvente.

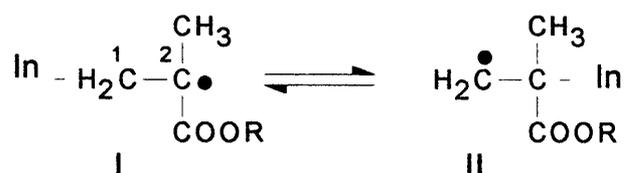
1.3.4.2 - MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO

Sendo a polimerização uma reação em cadeia, ela ocorre em três etapas bem distintas: iniciação, propagação e terminação.

Embora alguns metacrilatos sofram autopolimerização quando expostos a temperaturas mais altas, o uso de um iniciador de polimerização é indicado para que haja um maior controle das condições reacionais e reprodutibilidade de resultados. Entre os vários iniciadores citados na literatura ⁽⁵³⁾, optou-se pela 2,2'-azobis(isobutironitrila) - AIBN - que se decompõe em temperaturas relativamente baixas (meia vida de 1,3 hora à 80°C). Sua decomposição é

espontânea devido a formação de nitrogênio molecular, bem como ao radical cianopropila, estabilizado por ressonância:

A **iniciação** se desenvolve em duas etapas, sendo a primeira a decomposição do iniciador, gerando dois radicais livres cianopropila. E a segunda é quando cada um dos radicais formados ataca a ligação π da molécula do monômero. Há dois modos de adição:

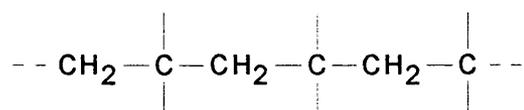


Esquema 6

A estrutura I predomina porque o ataque ao carbono metilênico é menos impedido e o radical livre decorrente é estabilizado por efeito indutivo dos dois grupos substituintes. Contudo, nem todo radical livre formado à partir do iniciador reage com o monômero. Alguns são perdidos em reações de combinação, ainda na "gaiola de solvente" (*solvent cage*)⁽⁵³⁾.

A **propagação** se dá através do rápido crescimento da cadeia polimérica pela adição sequencial de monômero ao centro ativo. Assim como na segunda etapa da iniciação, o ataque do centro ativo a uma molécula de monômero também pode ocorrer pelos mesmos dois modos.

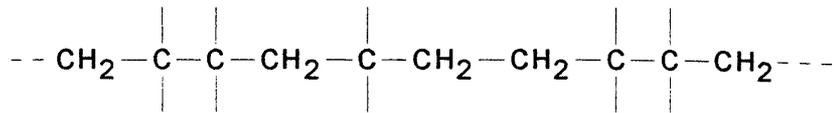
Se cada adição sucessiva de monômero ao radical propagante ocorre sempre da mesma maneira (só ao radical I ou só ao II), o polímero formado terá um arranjo de unidades em que os substituintes estarão em carbonos alternados (espaçamento 1,3):



Esquema 7

Este arranjo é usualmente denominado cabeça-cauda. Uma inversão no modo de adição do monômero ao radical acima (tanto ao radical I, quanto ao II) leva a formação de uma estrutura macromolecular com espaçamentos dos

substituintes 1,2 em alguns pontos da cadeia do polímero. O espaçamento 1,2 é denominado cabeça-cabeça ou cauda-cauda.

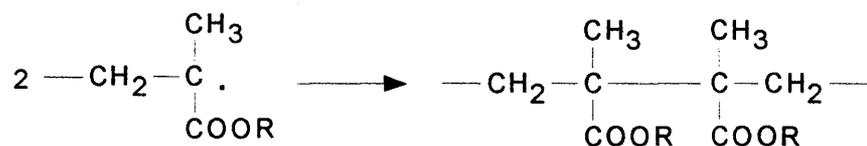


Esquema 8

Todavia, o radical propagador I é estabilizado por efeitos indutivos por ambos os substituintes e adiciona-se preferencialmente ao carbono da dupla ligação do monômero menos impedido estericamente. Assim, as cadeias do polímero possuem uma estrutura predominantemente cabeça-cauda ^(54, 55). Portanto, a presença de arranjos cabeça-cabeça num polimetacrilato sintetizado via iniciação radicalar é devida, basicamente, às reações de acoplamento dos macrorradicais, que também ocorrem em pequena extensão.

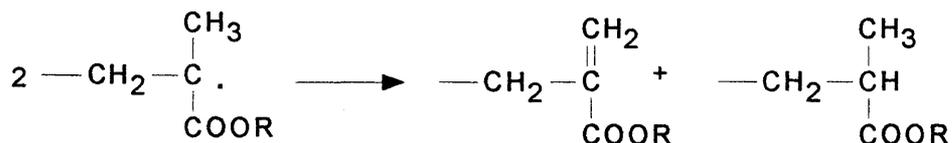
As reações de **terminação** levam à formação das ligações anormais, as quais exercem um efeito significativo na estabilidade térmica deste polímero e possivelmente na temperatura de transição vítrea (T_g). Estas reações ocorrem, principalmente, através de reações bimoleculares competitivas. Quando dois macro-radicais se encontram duas situações podem ocorrer:

- Combinação, onde dois macro-radicais acoplam-se (esquema 9) para formar uma cadeia longa, com formação de uma ligação do tipo cabeça-cabeça.



Esquema 9

- Desproporcionamento com abstração de hidrogênio de um final de cadeia (esquema 10), dando uma insaturação terminal.



Esquema 10

A combinação ou acoplamento envolve a associação de duas cadeias em crescimento formando uma única macromolécula. Há um grande aumento da massa molecular e a presença do fragmento de iniciador nos dois extremos da cadeia. Já a terminação por desproporcionamento não provoca aumento da massa molecular e a cadeia polimérica apresenta fragmento do iniciador somente em uma das extremidades; sendo que a outra extremidade apresenta-se saturada ou insaturada.

Em geral, os dois tipos de terminação ocorrem, ainda que em proporções diferentes, dependendo do monômero e das condições da polimerização. No caso do PMMA ^(55, 56) há uma predominância do desproporcionamento, especialmente em temperaturas acima de 60°C.

A extensão e o tipo de reação de terminação na polimerização via radical livre influem nas características do polímero obtido, no que diz respeito a massa molecular média e a formação de ligações anormais. Estas últimas exercem um efeito significativo na estabilidade térmica do polímero ⁽⁵⁷⁾ e, possivelmente, na T_g , devido a meros contendo ligações cabeça-cabeça, que por apresentarem maior impedimento estérico do que as demais, diminuem a flexibilidade das cadeias, aumentando assim a T_g do polímero.

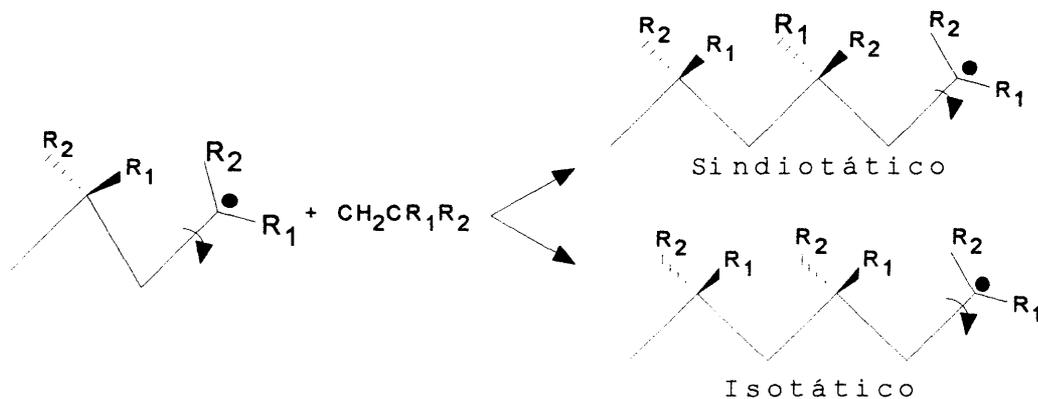
Um outro aspecto muito importante inerente a este mecanismo de polimerização é a formação de cadeias de polímero com ramificações, provenientes das reações de transferência de cadeia para moléculas do próprio polímero.

A massa molecular de polímeros obtidos via polimerização radicalar pode ser controlado, de certa maneira, através da razão $[\text{monômero}] / [\text{iniciador}]$ e da temperatura de polimerização, já que esta vai determinar a velocidade da formação do radical iniciador. Este controle está longe de ser comparado com o das polimerizações vivas. A polimerização radicalar forma rapidamente polímeros com alta massa molecular, muito embora a conversão total do monômero possa vir a levar horas para ocorrer. A poldispersão destes polímeros depende, principalmente, das várias reações de terminação da

espécie propagadora (desproporcionamento, acoplamento, transferência de cadeia), as quais levam a um alargamento da polidispersão, expressa pela razão \bar{M}_w / \bar{M}_n , para valores próximos de 2.

1.3.4.3 - ISOMERIA CONFIGURACIONAL OU TATICIDADE

O átomo de carbono do radical livre propagante não possui uma configuração específica já que há livre rotação em torno da ligação carbono-carbono terminal - o radical livre é considerado um híbrido sp^3 . Sendo assim, não há nenhuma orientação na adição do monômero a este radical. A única orientação que pode ocorrer é a rotação após a adição de uma unidade, como mostra o esquema 11.



Esquema 11

A leve preferência da configuração sindiotática sobre a isotática é uma consequência de repulsões estéricas e eletrônicas entre os substituintes da cadeia do polímero. A repulsão entre os substituintes da ligação dupla dos metacrilatos na última e penúltima unidade da cadeia são minimizadas no estado de transição quando eles se encontram arranjados na configuração sindiotática.

A diferença em energia de ativação no estado de transição que separa uma configuração da outra é pequena e, assim, a taticidade depende da temperatura da polimerização. Em geral, os polimetacrilatos obtidos via iniciação radicalar são predominantemente sindiotáticos. Contudo, segundo Yuki ⁽⁵⁸⁾ e Wei ⁽⁵⁹⁾, a fração sindiotática em polimetacrilatos, obtidos por iniciação radicalar e aniônica (em THF, iniciador secBuLi/difenileno), diminui com o aumento da temperatura e do volume do grupo éster (terc-butila > trimetilsilila > metila); tal fato experimental foi corroborado por cálculos de energia conformacional realizadas em compostos modelos para os polímeros usando o programa MM2. A fração isotática permanece pequena, em torno de 1-4%, e se observa um acréscimo da fração heterotática.

1.3.4.4 - CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO

Na polimerização radicalar a velocidade total é um balanço das velocidades de várias reações elementares, que consistem em: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia. Um esquema geral é apresentado abaixo. Ele permite obter equações que descrevem a cinética de uma polimerização via radical livre:

- Iniciação :



$$v_i = d[I\bullet] / dt = 2 f k_d [I] \quad (1.4)$$

onde:

f é o fator de eficiência,

k_d é a constante de velocidade de decomposição do iniciador,

k_i é a constante de velocidade de iniciação,

$[I]$ é a concentração inicial do iniciador, em mol / litro,

$I\bullet$ é o radical primário.

O fator de eficiência, f , foi definido como a razão entre radicais que iniciam a cadeia polimérica e radicais primários, obtidos diretamente pela decomposição do iniciador. Dependendo do tipo de estudo cinético feito no polímero, outra definição pode ser usada⁽⁶⁰⁾.

• Propagação :



$$v_p = - d[M] / dt = k_p [M] [I M \bullet] \quad (1.7)$$

onde:

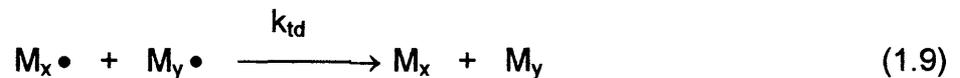
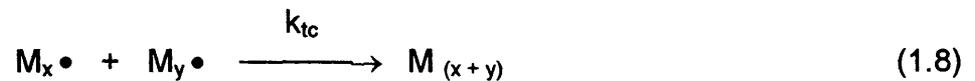
k_p é a constante de velocidade de propagação,

$[M]$ é a concentração de monômero,

$[I M \bullet]$ é a concentração do radical propagador.

A constante de velocidade de propagação é supostamente independente do tamanho da cadeia em crescimento.

• Terminação



$$v_t = - d[M] / dt = 2 k_t [M \bullet]^2 \quad (1.10)$$

onde:

k_{tc} é a constante de velocidade de terminação por combinação,

k_{td} é a constante de velocidade de terminação por desproporcionamento,

k_t é a constante de velocidade de terminação, é a soma de k_{tc} e k_{td} .

$M \bullet$ é a representação genérica de $IM \bullet$, $IMM \bullet$, $M_x \bullet$, $M_y \bullet$, ou seja, é o radical propagador independente do seu comprimento.

O fator 2 leva em conta que em qualquer reação de terminação dois radicais são consumidos.

Numa polimerização radicalar comum, em sistema homogêneo, a concentração do radical propagador inicialmente sofre um rápido aumento para em seguida, instantaneamente, atingir um valor constante. Isto ocorre porque as constantes de velocidade de terminação são maiores que as de iniciação. Esta é a condição de estado estacionário, quando a velocidade de formação e de destruição dos radicais são iguais. Assim a concentração de radicais, $[M\bullet]$, se mantém constante, usualmente baixa e de difícil determinação com exatidão.

Mas através da técnica de ressonância de spin eletrônico (ESR), $[M\bullet]$ pode ser medida diretamente, mesmo em condição de estado estacionário, permitindo assim uma observação direta da espécie propagadora. Com a concentração desta espécie medida com alto grau de confiabilidade é possível determinar, de forma independente, k_p e k_t através das equações (1.7) e (1.10)⁽⁶¹⁾. Buback et al.⁽⁶⁰⁾, sob os auspícios da IUPAC, através de um extenso e meticuloso trabalho de análise de trabalhos e resultados cinéticos publicados na literatura, indicam os métodos mais adequados e confiáveis para medidas das constantes de velocidades em polimerização via radical livre.

Mesmo quando não se pode seguir as recomendações feitas por Buback et al.⁽⁶⁰⁾, ainda é possível obter-se informações cinéticas sobre o sistema. Ou seja, se não é possível a determinação da $[M\bullet]$, seu valor é obtido em função de outros, conhecidos ou que podem ser determinados com exatidão na condição de estado estacionário, onde: $v_i = v_t$.

As equações (1.4) e (1.10) estabelecem que:

$$2 f k_d [I] = 2 k_t [M\bullet]^2 \quad (1.11)$$

$$[M\bullet] = (f k_d [I] / k_t)^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

Substituindo $[M\bullet]$, eq. (1.12), na equação (1.7) da expressão da velocidade de propagação

$$v_p = - d[M] / dt = k_p [M] (f k_d [I] / k_t)^{\frac{1}{2}} \quad (1.13)$$

Rearranjando,

$$- d[M] / dt = k_p (k_d^{1/2} f^{1/2} / k_t^{1/2}) [M] [I]^{1/2} \quad (1.14)$$

Como a propagação envolve um grande número de moléculas de monômero por cadeia enquanto a iniciação consome apenas uma, a velocidade de polimerização é praticamente a velocidade de propagação. Observa-se, portanto, que monômeros vinílicos que polimerizam segundo este mecanismo, que é o mais comum, tem uma lei de velocidade que é de primeira ordem em relação ao monômero e de ordem meia em relação ao iniciador.

Foi dito anteriormente que o peso molecular, no caso da polimerização via radical livre, pode ser de certo modo controlado pela razão [Monômero] / [Iniciador]. Isto pode ser visto claramente quando é definida a grandeza, $\langle v \rangle$, comprimento médio cinético de cadeia, que é a média do número de unidades monoméricas polimerizadas por cadeia iniciada:

$$\langle v \rangle = v_p / v_i \quad (1.15)$$

Em condições de estado estacionário ($v_i = v_t$), logo:

$$\langle v \rangle = v_p / v_t \quad (1.16)$$

Substituindo v_p e v_t por suas expressões, equações (1.7) e (1.10):

$$\langle v \rangle = k_p [M] [M\bullet] / 2 k_t [M\bullet]^2 = k_p [M] / 2 k_t [M\bullet] \quad (1.17)$$

Substituindo $[M\bullet]$ pela equação derivada acima, eq. (1.12) na eq. (1.17):

$$\langle v \rangle = (k_p [M] / 2 k_t) (k_t^{1/2} / (f k_d [I])^{1/2}) \quad (1.18)$$

$$\langle v \rangle = (k_p [M] / 2 (f k_t k_d [I])^{1/2}) \quad (1.19)$$

Senogles e Woolf⁽⁶²⁾ propuseram uma experiência cinética de polimerização radicalar do metacrilato de *n* - laurila, que serviu, então, de base para o estudo realizado com o *p*-MOPhMA.

Como foi visto anteriormente, o mecanismo geral das reações de polimerização via radical livre apresenta uma lei de velocidade que é de primeira ordem em relação ao monômero e de ordem meia em relação ao iniciador (eq. 1.14). Em geral esta relação é válida a baixas conversões. Em conversões intermediárias e altas, para alguns monômeros, começa a ocorrer um grande desvio. Este desvio se deve ao fato de que a reação (propagação e terminação) deixa de ser quimicamente controlada e passa a ser controlada pela difusão. esta mudança no controle da reação se dá devido a mudanças nas propriedades viscoelásticas do sistema de polimerização^(60, 63). Mas outros monômeros não apresentam este desvio e Tobolsky⁽⁶⁴⁾ demonstrou que nestes casos a lei de velocidade citada acima (eq. 1.14) é aplicável até altas conversões, sendo assim é possível aplicar o tratamento matemático a seguir.

Usando-se o iniciador AIBN, cuja decomposição é unimolecular, tem-se:

$$v_d = - d [I] / dt = k_d [I] \quad (1.20)$$

Integrando-se,

$$[I] = [I]_0 e^{-k_d t} \quad (1.21)$$

onde $[I]_0$ é a concentração inicial do iniciador, em mol / l.

Substituindo-se, $[I]$ na lei de velocidade, ou seja, substituindo-se a eq. (1.21) na eq. (1.14) tem-se:

$$- d [M] / dt = (k_p k_d^{1/2} f^{1/2} / k_t^{1/2}) [M] ([I]_0 e^{-k_d t})^{1/2} \quad (1.22)$$

Integrando-se:

$$- \ln ([M]_t / [M]_0) = (2 k_p f^{1/2} / k_t^{1/2} k_d^{1/2}) [I]_0^{1/2} (1 - e^{-(k_d t)/2}) \quad (1.23)$$

Quando $t \rightarrow \infty$, $[M]_t \rightarrow [M]_\infty$ e $e^{-(k_d t)/2} \rightarrow 0$, logo:

$$- \ln ([M]_\infty / [M]_0) = (2 k_p f^{1/2} / k_t^{1/2} k_d^{1/2}) [I]_0^{1/2} \quad (1.24)$$

As equações (1.23) e (1.24) podem ser reescritas como:

$$-\ln(1 - \chi_t) = (2 k_p f^{1/2} / k_t^{1/2} k_d^{1/2}) [I]_0^{1/2} (1 - e^{-(k_d t)/2}) \quad (1.25)$$

$$-\ln(1 - \chi_\infty) = (2 k_p f^{1/2} / k_t^{1/2} k_d^{1/2}) [I]_0^{1/2} \quad (1.26)$$

onde:

$\chi_t = ([M]_0 - [M]_t) / [M]_0$ é a conversão fracional no tempo t

$\chi_\infty = ([M]_0 - [M]_\infty) / [M]_0$ é a conversão fracional no tempo limite

Dividindo a eq. (1.25) pela eq. (1.26) tem-se :

$$[\ln(1 - \chi_t)] / [\ln(1 - \chi_\infty)] = 1 - e^{-(k_d t)/2} \quad (1.27)$$

$$\ln\{1 - [\ln(1 - \chi_t)] / [\ln(1 - \chi_\infty)]\} = -(k_d t) / 2 \quad (1.28)$$

Se $[\log(1 - \chi_t)] / [\log(1 - \chi_\infty)] = Z$, a equação (1.28) se transforma em:

$$\log(1 - Z) = -(k_d / 4,606) t \quad (1.29)$$

Assim a conversão fracional, χ_t , como função do tempo permite que k_d seja obtido através de um gráfico de $\log(1-Z)$ versus tempo, através da relação:
(- Inclinação) 4,606 = k_d

Tendo o valor de f , determinado de forma independente, e o valor de k_d , determinado acima, é possível calcular o valor de $k_p / k_t^{1/2}$ para o monômero vinílico. O conhecimento deste valor para uma série de monômeros dá uma idéia qualitativa da relação entre a etapa de propagação e a de terminação em cada polimerização.

1.3.4.5 - REATIVIDADE DOS METACRILATOS NA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR

Burnett et al.⁽⁶⁵⁾ reuniram em seu trabalho dados de constantes de velocidade (k_p e k_t) para metacrilatos e acrilatos de alquila e estireno, visando determinar o efeito do grupo éster na reatividade da molécula de monômero e no radical formado. Para os metacrilatos, eles concluíram que a constante de velocidade de propagação permanece inalterada com o aumento do comprimento do grupo alquila do éster, enquanto a constante de velocidade de terminação diminui, como consequência do aumento do efeito estérico do grupo alquila.

Contudo, Otsu et al.⁽⁶⁶⁾ argumentam que a terminação é uma etapa controlada por difusão e como a viscosidade dos metacrilatos de alquila aumenta com o comprimento da cadeia alifática, os resultados encontrados por Burnett⁽⁶⁵⁾ podem ser explicados através da maior viscosidade do meio, dificultando assim a terminação.

Através de outros estudos, Otsu⁽⁶⁷⁾ obtém resultados indicativos de que a reatividade de acrilatos e metacrilatos de alquila em copolimerizações radiculares, depende do caráter polar do substituinte, mas não do seu caráter estérico.

Também foram feitos estudos sobre o efeito do grupamento éster na reatividade da dupla ligação, utilizando metacrilatos de arila. Esta reatividade pode ser afetada tanto por efeitos estéricos quanto por efeitos eletrônicos, nem sempre facilmente separáveis.

Boudvska e Popminchev⁽⁶⁸⁾ estudaram a polimerização radicalar, em solução, com AIBN, de metacrilatos de: fenila, benzila, 1-naftila e 1-naftilmetila, que contém núcleos aromáticos com diferentes capacidades de doar elétrons. O resultado foi uma grande influência no processo de polimerização desta capacidade doadora de elétrons, a qual quanto mais pronunciada, menor a

velocidade total de polimerização. A explicação apresentada foi a mesma já sugerida em outro trabalho ⁽⁶⁹⁾, envolvendo metacrilatos contendo núcleos de furanos. Há formação de complexo π entre o anel aromático doador de elétrons e a dupla ligação metacrílica aceptora de elétrons. Este complexo pode ser de natureza intra- ou intermolecular. Preconiza-se um equilíbrio entre moléculas de monômeros livres e o complexo π . Quanto maior a capacidade doadora do anel aromático, mais estável é o complexo, logo mais lenta se torna a reação de polimerização.

Daou ⁽³⁾ e outros autores ^(67, 70, 71) estudaram o efeito da substituição na posição *orto* do anel aromático de metacrilatos de fenila, onde há, claramente, além do efeito eletrônico, o efeito estérico. Já no caso dos ésteres de metacrilatos de fenila com substituição na posição *para* o efeito estérico é minimizado.

Ao avaliar a reatividade de metacrilatos de fenila substituída, Otsu ⁽⁶⁷⁾ constatou que tanto o efeito polar quanto a ressonância são determinantes nas copolimerizações destes monômeros.

Compostos aromáticos nitro-substituídos são retardantes ou inibidores efetivos da polimerização radicalar de monômeros vinílicos, estando o efeito diretamente ligado ao número de grupos nitro. Assim Kadoma et al ⁽⁷⁰⁾ estudaram a homopolimerização radicalar, em benzeno, a 60°C e tendo AIBN como iniciador, de uma série de metacrilatos de fenila nitro-substituídos. Entre eles só ocorreu a polimerização, embora com rendimento baixo, do monômero 2,4-dinitro-substituído. Já o metacrilato de picrila (2,4,6-trinitro-substituído) foi capaz de copolimerizar com o metacrilato de 2-naftila, através da formação de um complexo de transferência de carga. Assim, Kadoma concluiu que o metacrilato de picrila pode copolimerizar com um monômero que contenha um grupo éster fortemente doador de elétrons porque o efeito inibidor do grupo nitro é reduzido, provavelmente, devido à formação do complexo de transferência de carga.

1.3.4.6 - COPOLIMERIZAÇÃO

Informações sobre a reatividade de monômeros também podem ser obtidas através dos estudos das razões de reatividade em reações de copolimerização. Estas reações também permitem obter copolímeros com composição bem determinada, como p. ex., a introdução de um mero com funcionalidade latente.

Em um processo de copolimerização normalmente observa-se que a composição do copolímero difere daquela do meio reacional que a produz. Isto significa que diferentes monômeros apresentam diferentes tendências de incorporação durante a copolimerização, em geral pouco semelhantes às relativas constantes de velocidades encontradas na homopolimerização. Sendo assim, a composição do copolímero é elucidada assumindo-se que a reatividade química da cadeia propagante em uma copolimerização seja dependente somente da unidade monomérica no terminal em crescimento e independente da composição da cadeia anterior à última unidade monomérica. A copolimerização segue o seguinte esquema cinético ⁽⁷²⁾ para o caso de dois monômeros, M_1 e M_2 , onde cada um deles pode sofrer autopropagação (Eq. 1.30.1 e 1.30.3) ou propagação cruzada (Eq. 1.30.2 e 1.30.4).



onde:

k_{11} e k_{22} são constantes de velocidade para as reações de auto-propagação.

k_{12} e k_{21} são as correspondentes constantes de velocidade para as reações de propagação cruzada.

Supondo condição de estado estacionário e assumindo que a reatividade do radical é independente do comprimento da cadeia e depende somente da natureza da unidade terminal, então, a velocidade de consumo de M_1 , da mistura reacional inicial, é:

$$- d [M_1] / dt = k_{11} [M_1] [M_1 \bullet] + k_{21} [M_1] [M_2 \bullet] \quad (1.31)$$

e de M_2 , é:

$$- d [M_2] / dt = k_{22} [M_2] [M_2 \bullet] + k_{12} [M_2] [M_1 \bullet] \quad (1.32)$$

A equação do copolímero pode então ser obtida dividindo a eq. (1.31) pela eq. (1.32) e assumindo que:

$$k_{21} [M_1] [M_2 \bullet] = k_{12} [M_2] [M_1 \bullet] \quad (1.33)$$

para a condição de estado estacionário tem-se então:

$$(d [M_1] / d [M_2]) = ([M_1] / [M_2]) \{ (r_1 [M_1] + [M_2]) / ([M_1] + r_2 [M_2]) \} \quad (1.34)$$

onde: $(k_{11} / k_{12}) = r_1$ e $(k_{22} / k_{21}) = r_2$

A equação (1.34) é chamada de Equação do Copolímero ou Equação da Composição do Copolímero, onde r_1 e r_2 são as razões de reatividade dos monômeros 1 e 2. Elas são definidas como a razão entre a constante de velocidade para a autopropagação de um monômero e a constante de velocidade da propagação cruzada deste monômero com o outro.

O termo $(d [M_1] / d [M_2])$ representa a razão molar dos dois monômeros no copolímero, logo se definirmos F_1 e F_2 como as frações molares dos monômeros M_1 e M_2 incorporados às cadeias em crescimento em um dado tempo, tem-se:

$$(d [M_1] / d [M_2]) = (F_1 / F_2) = Y \quad (1.35)$$

e $[M_1]$ e $[M_2]$ são as concentrações molares dos monômeros na mistura reacional, logo se definirmos f_1 e f_2 como as frações molares dos comonômeros no meio reacional, tem-se:

$$[M_1] / [M_2] = (f_1 / f_2) = X \quad (1.36)$$

As razões de reatividade definem as tendências do monômero para a auto-propagação ou para a propagação cruzada. Se $r > 1$, o monômero tende a homo-polimerização, tem-se blocos deste ao longo da cadeia. Por outro lado se $r < 1$ ele tende a copolimerização. Como estas tendências variam entre os monômeros, a mistura reacional se modifica ao longo da polimerização, daí a necessidade de trabalhar nos estágios iniciais da reação, ou seja abaixo de 10% de conversão.

Estas equações descrevem apenas o mais simples mecanismo de copolimerização não sendo, portanto, aplicáveis em determinados casos como, por exemplo, quando a reatividade dos comonômeros é significativamente diferente, ou seja as constantes de propagação cruzada deixam de ser iguais, a eq. (1.33) deixa de ser válida.

1.3.4.7 - DETERMINAÇÃO DAS RAZÕES DE REATIVIDADE

Para o cálculo de r_1 e r_2 , a partir dos dados experimentais, foram desenvolvidos vários métodos, lineares e não-lineares. Somente dois destes métodos, baseados na linearização da equação do copolímero, eq. (1.34), serão discutidos aqui.

1.3.4.7.1 - MÉTODO DE FINEMAN-ROSS

Fineman e Ross⁽⁷³⁾ desenvolveram um método gráfico simples para a determinação das razões de reatividade através do seguinte tratamento matemático. Substituindo-se as eq. (1.35) e (1.36) na eq.(1.34) tem-se:

$$Y = X \{ (1 + X r_1) / (r_2 + X) \} \quad (1.37)$$

Rearranjando, visando a linearização, obtém-se:

$$\{ X(Y - 1) \} / Y = r_1 (X^2 / Y) - r_2 \quad (1.38)$$

Transformando as variáveis segundo :

$$G = X(Y - 1) / Y \quad (1.39)$$

$$F = X^2 / Y \quad (1.40)$$

A equação da reta se transforma em :

$$G = F r_1 - r_2 \quad (1.41)$$

ou

$$(G / F) = -(1 / F) r_2 + r_1 \quad (1.42)$$

Assim segundo o método de Fineman-Ross, a reta obtida a partir da eq.(1.41) fornece r_1 através da inclinação e r_2 da interseção.

Este método apresenta limitações pois os dados experimentais tem pesos diferentes. Dados obtidos em condições experimentais extremas como, por exemplo, baixas concentrações de M_2 , têm maior influência na inclinação da reta calculada, pelo método dos mínimos quadrados, através da eq.(1.41). Assim os valores de r_1 e r_2 dependem de fatores arbitrários tal como qual monômero é escolhido como M_1 . Outra desvantagem é que como as experiências ocorrem com uma variação constante da fração molar do comonômero na mistura reacional, os valores calculados a partir dos dados experimentais aparecem ao longo da ordenada a intervalos crescentes, ocorrendo uma concentração de pontos em uma das extremidades da reta.

1.3.4.7.2 - MÉTODO DE KELEN-TÜDÖS (KT)

Kelen e Tüdös ⁽⁷⁴⁾ propuseram uma modificação para o método de Fineman-Ross, que contorna as limitações citadas anteriormente. Eles introduziram um parâmetro de simetrização - α . Assim a eq.(1.42) pode ser reescrita como:

$$\{ G / (\alpha + F) \} = \{ r_1 + (r_2 / \alpha) \} \{ F / (\alpha + F) \} - (r_2 / \alpha) \quad (1.43)$$

Uma troca de variáveis é introduzida onde:

$$\eta = G / (\alpha + F) \quad (1.44)$$

$$\xi = F / (\alpha + F) \quad (1.45)$$

Substituindo as eq.(1.44) e (1.45) na eq.(1.43) obtém-se:

$$\eta = \{ r_1 + (r_2 / \alpha) \} \xi - (r_2 / \alpha) \quad (1.46)$$

Reescrevendo:

$$\eta = r_1 \xi - (r_2 / \alpha) (1 - \xi) \quad (1.47)$$

A variável ξ pode ter qualquer valor positivo no intervalo de zero a um. O valor de α que fornece uma boa distribuição de pontos ao longo da reta é dado por:

$$\alpha = (F_m F_M)^{\frac{1}{2}} \quad (1.48)$$

onde : F_m é o menor valor de F calculado para uma dada série de medidas
 F_M é o maior valor.

Um gráfico de η versus ξ , calculados a partir dos dados experimentais, fornece uma reta que, extrapolada para $\xi = 0$ dá r_2 / α , logo fornece o valor de r_2 , e para $\xi = 1$ dá r_1 .

Os valores de r determinados por este método independem da escolha de que é o monômero 1, ou o 2. E a troca da escolha do monômero ainda funciona como teste de validade da aplicação do método.

Segundo Kelen-Tüdös este método é de fácil aplicação e apresenta resultados mais precisos, uma vez que a determinação das razões de reatividade dá-se em um intervalo finito de zero a um, ao contrário dos outros métodos onde o intervalo não é limitado, e o valor de α é particular a cada experimento sendo este um número positivo não nulo.

Kelen et al.⁽⁷⁵⁾ fizeram um estudo estatístico para determinar os intervalos de confiança para as razões de reatividade determinadas pelo método KT e encontraram resultados comparáveis com os obtidos usando estimativas não lineares. Não encontraram desvios consideráveis, nem nos valores de r , nem nos erros.

Mais recentemente, Bauduin et al.⁽⁷⁶⁾ usando o sistema metacrilato / N-vinil-pirrolidona, fizeram um estudo comparativo dos vários métodos. Embora eles tenham concluído, assim como McFarlane⁽⁷⁷⁾, que o melhor método para cálculo das razões de reatividade com validade nos intervalos de confiança à partir da equação diferencial (eq. 1.34) é o de Tidwell e Mortimer⁽⁷⁸⁾, muitos

autores usam outros métodos. Isto porque os valores de r obtidos por vários métodos são próximos, a diferença está nos intervalos de confiança. E como afirma Kelen et al.⁽⁷⁵⁾, a linearidade tem aspectos tão vantajosos, que seu uso é justificado se o valor e exatidão dos parâmetros concordam satisfatoriamente com aqueles obtidos por métodos não lineares.

1.3.4.8. - MODIFICAÇÃO DO P(*p*-MOPhMA) COM 4-FENIL-1,2,4-TRIAZOLINA-3,5-DIONA (4-PTD)

Uma cadeia polimérica, de homo ou de copolímero, que contém o grupo pendente *para*-metoxifenila, dentro do conceito de funcionalidade latente, poderia permitir a inserção de grupos de alta polaridade, inclusive ionômeros, e também funcionar como sítio específico de reticulação através de reações de substituição eletrofílica aromática com mono-, bistriazolinadionas 4-substituídas.

Esta reação de modificação de polímeros, que possuem grupos pendentes ricos em elétrons, com as triazolinadionas tem sido amplamente estudadas por Stadler et al.^(79 - 81) e Butler et al.^(82 - 84)

A 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (4-PTD) é uma substância que pertence a uma classe de reagentes orgânicos que está entre os agentes eletrofílicos mais poderosos. Sua grande deficiência eletrônica o torna um reagente adequado para reagir com o anel aromático rico em elétrons do *p*-MOPhMA. Como a 4-PTD pode formar pontes de hidrogênio, uma vez ligada à cadeia polimérica forma-se uma rede que é termorreversível, cujas propriedades foram estudadas por Freitas e Stadler.⁽⁸⁵⁾

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Neste trabalho foram utilizados os seguintes aparelhos:

* Espectrofotômetro de infravermelho Perkin Elmer modelo 1430 Ratio-Recording e Espectrofotômetro de infravermelho FTIR Mattson. Foram utilizados na caracterização dos monômeros e dos polímeros. As amostras foram todas feitas em filme sobre placas de NaCl ou em pastilhas de KBr.

* Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN- H^1), modelo Varian VXR-200 MHz. Este aparelho foi utilizado para a identificação dos monômeros e para a determinação da composição dos copolímeros em estudo. Neste último caso, as análises foram feitas utilizando sempre o mesmo programa: tempo de aquisição de 3,744s; tempo de relaxação de 1,0s; pulso de 90°; 128 repetições, dando um tempo total de 10,1min.

* Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC) modelo LDC Milton Roy, com colunas Waters Millipore de Ultra-Styrigel com porosidade de 10^5 , 10^4 , 10^3 , 500 e 100Å, equipado com detector de índice de refração. Este aparelho foi utilizado na determinação das massas moleculares médias (\bar{M}_w e \bar{M}_n) e na polidispersão dos polímeros sintetizados. Foi utilizado o tetraidrofurano (THF) como eluente. A curva de calibração foi estabelecida com padrão de poli(estireno).

* DSC Polymer Laboratories. Este aparelho foi utilizado na determinação da temperatura de transição vítrea dos polímeros. As condições de análise empregadas foram: 1 ciclo de aquecimento na faixa de 30 à 150 - 200°C sob uma taxa de aquecimento de 40°C/min, outro ciclo subsequente em que se adotou uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Todas as amostras se

encontravam fisicamente na forma de pó e foi transferido de 4 a 10 mg da amostra para uma cápsula de alumínio. As análises foram feitas em atmosfera de N_2 e foi utilizado como valor de T_g o ponto médio acusado pela curva durante a transição vítrea, correspondente ao 2º ciclo.

* TGA modelo TGS-2 da Perkin Elmer, interfaciado com Data Station 3700. Este aparelho foi utilizado no estudo da degradação térmica dos polímeros. Foram empregadas as seguintes condições operacionais: uma quantidade de 2 a 3mg da amostra do polímero foi transferida para o cadinho da termobalança, o qual foi aquecido, sob atmosfera de N_2 , no intervalo de 60 a 700°C, à uma taxa de 20°C por minuto.

2.2 - TRATAMENTO DE SOLVENTES E REAGENTES

Os solventes, grau pró-análise, utilizados neste trabalho foram adquiridos da Merck e foram usados como recebidos ou, então, tratados conforme procedimentos específicos constantes na literatura⁽⁸⁶⁾. O éter etílico era testado para a presença de peróxido, quando o resultado era positivo ou duvidoso era submetido a um tratamento que foi adaptado a partir do que recomenda a literatura⁽⁸⁶⁾. Em vez de tratar com solução de sulfato ferroso amoniacal, ele era agitado diretamente com sal. Este sal de Fe(II) é verde claro e se ao reagir com o peróxido presente no éter torna-se cor de ferrugem, significa que ocorreu a oxidação. Assim quando o sal permanece com a sua cor original o éter é novamente testado e geralmente não há mais peróxido, ele era então destilado e mantido sobre NaOH até a utilização. O THF, solvente mais utilizado, foi tratado conforme o procedimento descrito no item 2.4.1. O ácido metacrílico, HMA, foi doado pela METACRIL Indústria Química S.A e foi seco por adição de cloreto de sódio. Os reagentes foram adquiridos na Aldrich, Fluka ou Merck, sendo utilizados diretamente.

2.3 - SÍNTESE DOS MONÔMEROS METACRÍLICOS

A primeira etapa deste trabalho envolve a síntese de metacrilatos que possuem anel aromático com diferentes características eletrônicas. Eles serão posteriormente usados nas polimerizações por transferência de grupo ou via radicalar.

A esterificação direta do ácido metacrílico (HMA) com fenóis não é um método adequado para a síntese de metacrilatos, pois são necessárias condições de reação bastante energéticas (temperaturas superiores a 100°C) e longos tempos de reação para obter-se rendimentos aceitáveis. Nestas condições, ocorre quase sempre a polimerização indesejada do próprio ácido metacrílico bem como do éster que vai se formando.

Este problema pode ser resolvido usando o cloreto de metacrilato (CIMA) no lugar do HMA. Devido ao fato de que o cloreto é mais reativo do que o ácido, a reação pode ser conduzida em condições bem mais brandas, diminuindo muito o problema da polimerização. Assim os metacrilatos foram sintetizados pela reação de esterificação do CIMA com o fenol desejado, dissolvido em éter etílico, em presença de TEA⁽⁵⁻⁸⁾.

Estes monômeros devem apresentar uma pureza muito elevada para garantir o êxito dos experimentos bem como a confiabilidade dos resultados obtidos. A presença de 0,2%, por exemplo, do fenol não removido ou qualquer outro material prótico não chega a ser problema na polimerização radicalar, mas é muito nociva na GTP. O fenol é removido através do tratamento com soluções aquosas alcalinas. Faz-se necessário, então, assegurar que os monômeros apresentem elevada pureza. O método escolhido para esta verificação foi a cromatografia em camada delgada⁽⁸⁷⁾ (TLC). Neste trabalho, não é necessário avaliar a quantidade de fenol presente no monômero com precisão; deseja-se apenas verificar se ele está ou não presente para proceder à repurificação ou à polimerização.

2.3.1 - SÍNTESE DO CLORETO DE METACRILÓILA - CIMA

Em um balão monotubulado de 500 ml são adicionados 85 ml (1 mol) de ácido metacrílico seco, 77ml (1,06 mol) de cloreto de tionila e uma barra magnética para agitação. É adaptado um sistema de absorção de gases. O balão é levemente aquecido com o soprador térmico. A reação tem início e prossegue monitorada pela evolução de gás. Ela dura em torno de duas horas. Próximo ao final, às vezes, é necessário mais um leve aquecimento. Se não houver mais borbulhamento pode-se confirmar o seu fim retirando uma alíquota de 1 ml e adicionando em 1 ml de água. Se o volume da fase orgânica (CIMA) for de aproximadamente 0,7 ml, a reação é considerada terminada, pois com o aumento do tempo de reação não se melhora o rendimento. O balão é colocado em banho de gelo e água gelada é adicionada lentamente, para eliminar o excesso de SOCl_2 , até que apareça uma segunda fase. As fases são separadas, através de um funil de separação, a fase orgânica é lavada com uma porção de água gelada, colocada sobre NaSO_4 anidro e mantida no congelador. Depois de seca é destilada à pressão reduzida ($P = 0,01$ mmHg) e temperatura ambiente, obtendo-se o cloreto de metacrilóila puro, com um rendimento em torno de 80%. O produto puro é mantido, sobre CaCl_2 , no freezer. Nestas condições ele dura alguns meses. Nova destilação é necessária se um leve tom róseo surgir.

2.3.2 - SÍNTESE DOS METACRILATOS

O metacrilato desejado é sintetizado através do procedimento genérico que consiste em dissolver 3×10^{-2} mol do fenol adequado, em mais ou menos 100 ml de éter seco e transferir para um balão bitubulado que contém uma barra magnética. Adicionar TEA seca. À boca central é acoplado um condensador de refluxo e à boca lateral um funil de adição com equalizador de pressão, contendo $4,3 \times 10^{-2}$ mol de CIMA. Sob agitação é iniciada a adição lenta, gota a gota, do CIMA. O início da reação é percebido pela turvação do meio reacional e pelo aparecimento de uma fumaça esbranquiçada sobre a solução. Seis horas após o início da reação ela é terminada pela adição de 60 ml de água. O sal formado durante a reação - $(Et)_3NH^+Cl^-$ - é dissolvido em água e separado do metacrilato que ficou na fase etérea. A solução de éter é exaustivamente lavada com solução de NaOH 5%, depois com água. Se continuar básica é lavada com pequenas porções de HCl 0,12 N até a neutralidade e depois com mais água. Finalmente a fase etérea é recolhida sobre $NaSO_4$ anidro e guardada no congelador.

A fase etérea é mantida com agente dessecante por pelo menos 24 h e então a presença de fenol é testada através de TLC⁽⁶⁷⁾. As placas recobertas de sílica são ativadas e depois imersas verticalmente, por alguns segundos em uma solução de acetona / formamida (2 / 1) e deixadas secar horizontalmente. As amostras são aplicadas na região impregnada, que retém ou retarda o deslocamento do fenol, e corridas em diclorometano - ciclohexano (55 + 45). A revelação é feita com lâmpada de ultra-violeta e/ou câmara de iodo. É sempre corrido junto um padrão do fenol. Não sendo verificada a presença de fenol no metacrilato então o éter é removido. Caso ainda seja detectada a presença de fenol a solução etérea volta a ser exaustivamente lavada com solução de NaOH 5% e todo o procedimento daí em diante é repetido.

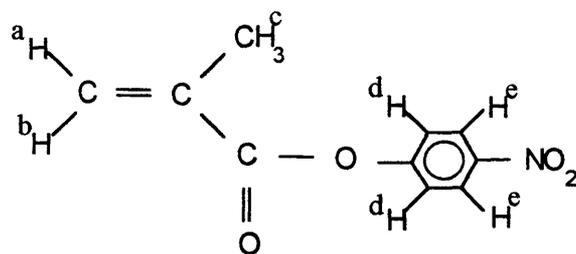
2.3.2.1 - SÍNTESE DO METACRILATO DE P-NITROFENILA

Obtido diretamente a partir da reação do *p*-nitrofenol com o cloreto de metacrilóila. O produto é sólido e levemente amarelado. Ele é recristalizado em etanol⁽⁸⁸⁾, seco mantido em dessecador a vácuo, com NaOH como agente dessecante. A reação tem um rendimento em torno de 51%. Apresenta ponto de fusão de 92 - 93°C. O monômero foi caracterizado por IV e RMN-H¹.

* Espectro de IV (em nujol)

<u>Estiramento</u>	nº de onda (cm ⁻¹)
H ₂ - C = e H (aromático)	3120 e 3090
C = O (éster vinílico)	1738
C = C (vinila terminal)	1650
C = C (anel aromático)	1634, 1614, 1488
C - NO ₂ (ligado anel aromático)	1520 e 1356
C - O (éster)	1219, 1160 e 1128
<u>Deformação angular</u>	
H ₂ - C = C (vinila terminal)	946
C - N (grupo nitro)	884
1,4-substituído anel aromático	832

* Espectro de RMN-H¹



Deslocamento Químico (ppm):

8,25	multiplete	2 prótons aromáticos e
7,25	multiplete	2 prótons aromáticos d
6,35	multiplete	1 próton vinílico b
5,80	multiplete	1 próton vinílico a
2,00	multiplete	3 prótons c

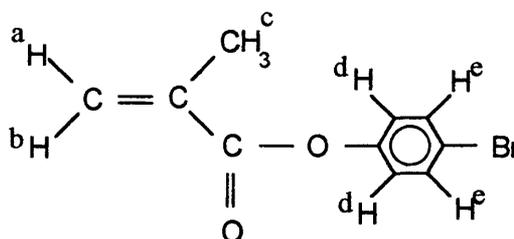
2.3.2.2 - SÍNTESE DO METACRILATO DE *p*-BROMOFENILA

Obtido diretamente a partir da reação do *p*-bromofenol com o cloreto de metacrilóila. O produto é líquido, incolor e depois de seco é destilado a pressão reduzida, sobre CaH₂. Seu ponto de ebulição é de 80-85°C a 0,1 mmHg. O rendimento da reação é em torno de 70%. O monômero foi caracterizado por IV e RMN-H¹.

* Espectro de IV (filme sobre placa de KBr)

<u>Estiramento</u>	nº de onda (cm ⁻¹)
H ₂ - C = e H (aromático)	3100
H - C alifático	2981
C = O (éster vinílico)	1737
C = C (vinila terminal) (anel aromático)	1637
C = C (anel aromático)	1601, 1585, 1484
C - O (éster)	1319, 1202, 1125
<u>Deformação angular</u>	
H ₂ - C = C (vinila terminal)	945
1,4-substituído anel aromático	804

* Espectro de RMN-H¹



Deslocamento Químico (ppm):

7,45	multiplete	2 prótons aromáticos e
6,95	multiplete	2 prótons aromáticos d
6,30	multiplete	1 próton vinílico b
5,70	multiplete	1 próton vinílico a
2,00	multiplete	3 prótons c

2.3.2.3 - SÍNTESE DO METACRILATO DE *P*-METILFENILA

O *p*-cresol (4-metilfenol) foi sintetizado em etapas: sulfonação⁽⁸⁹⁾ seguida da fusão alcalina⁽⁹⁰⁾. A sulfonação apresenta um rendimento em torno de 27% enquanto o da fusão alcalina é de 70%. O produto foi confirmado por espectroscopia de infra-vermelho.

* Espectro de IV (filme sobre placa de KBr)

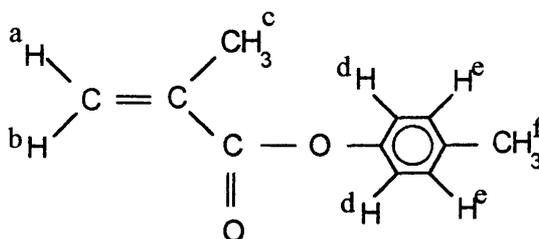
<u>Estiramento</u>	nº de onda (cm ⁻¹)
OH	3328
CH do anel aromático	3028
CH alifático	2922 e 2866
C = C do anel aromático	1614, 1601 e 1516
C - OH	1239
<u>Deformação angular</u>	
OH no plano	1434
CH do grupo metila	1360
CH (aromático <i>p</i> -substituído)	815

O *p*-cresol reage com o cloreto de metacrilóila gerando assim o metacrilato de *p*-metilfenila (metacrilato de *p*-cresila). O produto é líquido, incolor e depois de seco é destilado a pressão reduzida, sobre CaH₂. Seu ponto de ebulição é de 42-44°C a 2 mmHg. O rendimento da reação é em torno de 80%. O monômero foi caracterizado por IV e RMN-H¹.

*** Espectro de IV (filme sobre placa de KBr)**

<u>Estiramento</u>	n° de onda (cm ⁻¹)
H ₂ - C = e H (aromático)	3037
H - C alifático	2960 e 2927
C = O (éster vinílico)	1735
H ₂ = C (vinila terminal)	1637
C = C (anel aromático)	1611, 1508 e 1451
H - C do grupo metila	1378
C - O (éster)	1320, 1202 e 1130
<u>Deformação angular</u>	
H ₂ - C = (vinila terminal)	945
1,4-substituído anel aromático	801

*** Espectro de RMN-H¹**



Deslocamento Químico (ppm):

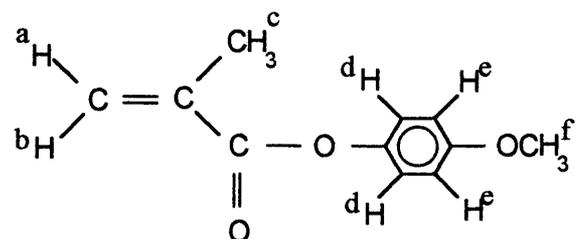
6,90 a 7,10	multiplete	4 prótons aromáticos, d e e
6,35	multiplete	1 próton vinílico b
5,70	multiplete	1 próton vinílico a
2,90	multiplete	3 prótons f
2,00	multiplete	3 próton c

2.3.2.4 - SÍNTESE DO METACRILATO DE *p*-METOXIFENILA

Obtido diretamente a partir da reação do *p*-metoxifenol com o cloreto de metacrilóila. O produto é sólido. Ele é purificado através do preparo de uma solução saturada em hexano destilado e seco. A solução é mantida sobre CaCl₂ por 24 h, no congelador, posteriormente o hexano é removido em linha de vácuo. O produto que anteriormente apresentava uma coloração levemente rosada, agora é quase branco. Ele é mantido em dessecador a vácuo, com NaOH como agente dessecante. Apresenta ponto de fusão de 58-59°C. A reação tem um rendimento em torno de 83%. A caracterização foi feita por IV (figura 6.1 do apêndice A) e por RMN-H¹ (figura 6.2 do apêndice A).

* Espectro de IV (em pastilha de KBr)

<u>Estiramento</u>	nº de onda (cm ⁻¹)
H ₂ - C = e H (aromático)	3100
H - C alifático	2964
C = O (éster vinílico)	1730
H ₂ = C (vinila terminal)	1636
C = C (anel aromático)	1603, 1504 e 1452
H - C do grupo metila	1376
C - O (éster e éter)	1325, 1201 e 1137
<u>Deformação angular</u>	
H ₂ - C = (vinila terminal)	938
1,4-substituído anel aromático	810

* Espectro de RMN- H^1 

Deslocamento Químico (ppm):

7,00 a 6,85	multiplete	4 prótons aromáticos d e e
6,35	multiplete	1 próton vinílico b
5,75	multiplete	1 próton vinílico a
3,80	multiplete	3 prótons f
2,10	multiplete	3 prótons c

O assinalamento dos prótons vinílicos (a e b) e dos prótons aromáticos (d e e) foi feito através de cálculos segundo Günther⁽⁹¹⁾.

2.4 - POLIMERIZAÇÃO POR TRANSFERÊNCIA DE GRUPO DOS METACRILATOS

A GTP nos permite polimerizar monômeros metacrílicos com uma massa molecular pré-determinada e com uma estreita polidispersão. Estes polímeros seriam então estudados para verificar o seu comportamento térmico, o controle e a distribuição da massa molecular, explorando os aspectos de uma polimerização viva.

2.4.1 - PURIFICAÇÃO DOS REAGENTES E PREPARAÇÃO DA VIDRARIA

Devido à característica viva do polímero obtido é imprescindível a ausência de H ativo, ou seja, traços de umidade e traços de fenol, que poderiam desativar o terminal vivo da reação impedindo a polimerização. Assim cuidados especiais foram tomados na purificação do THF e dos metacrilatos.

O iniciador (MTS) e o catalisador (TBF) não sofrem nenhuma purificação especial mas são mantidos sempre sob argônio seco.

O argônio tem que ser seco antes de borbulhar nos frascos de polimerização. Para isto ele atravessa três colunas (duas de hidróxido de sódio e uma de peneira molecular 3Å) que retiram a água. E ainda uma quarta coluna, com um catalisador da Basf, que remove traços de oxigênio. A remoção do oxigênio só é necessária se for usada a purificação do monômero com trietilalumínio.

Para o THF é, primeiramente, testada a presença de peróxido. Se o teste for positivo ou duvidoso é seguido o tratamento com sulfato ferroso amoniacal usado para o éter etílico. Quando o teste for negativo o THF é

deixado pelo menos 24h em presença de KOH. Ele é então vertido para um balão de um litro e o sódio metálico, finamente cortado, é adicionado. O balão é fechado com um tubo de cloreto de cálcio e levado a um banho de ultra-som até que não haja mais desprendimento de bolhas ($\pm 4h$). Depois o THF é refluxado em presença de sódio e benzofenona. O aparecimento da cor azul ou roxa, indica que o THF está seco, ele é então destilado, coletado e transferido diretamente para o frasco onde será realizada a polimerização.

A vidraria é mantida em estufa a 60°C, depois de montada ainda sofre um aquecimento mais forte com o soprador térmico e é deixada esfriar, sempre sob fluxo de argônio. O ciclo de aquecimento e resfriamento sob argônio seco é feito três vezes. As seringas são purgadas, pelo menos três vezes, com argônio seco.

2.4.2. - CÁLCULO TEÓRICO DA MASSA MOLECULAR

A GTP permite pré-determinar a massa molecular do polímero através da razão entre a concentração do monômero e do iniciador:

$$PM = \frac{[\text{monômero}]}{[\text{iniciador}]} \times \bar{M}_{\text{monômero}} \quad (2.1)$$

Assim, por exemplo, se é desejado um polímero de massa molecular 10.000 e a quantidade de iniciador - MTS - usada é 0,04 ml ($1,97 \times 10^{-4}$ mol) pode-se calcular a quantidade de monômero necessária. Se o volume (ou massa) de monômero for difícil de medir com precisão mede-se o valor preciso mais próximo e então calcula-se a massa molecular correspondente.

2.4.3. - PROCEDIMENTO GERAL PARA GTP

Depois que todo o material já foi limpo e seco, conforme descrição anterior, a solução de TBF (catalisador) é preparada. Sob argônio transfere-se uma pequena porção de TBF para dentro de um frasco previamente tarado e torna-se a fechá-lo com septo de borracha. Pesando-se novamente o frasco determina-se a massa de TBF. O volume de THF (solvente) seco é calculado e adicionado para obter-se uma solução 0,1 M. Se o monômero é sólido, ele é pesado de forma semelhante ao TBF, e desgaseificado no tubo de ensaio, por 1 h. Se o monômero é líquido, já foi desgaseificado no seu frasco de origem. Seringas são utilizadas para as transferências de líquidos. Em todas as polimerizações foram usados tubos de ensaio, com uma pequena barra magnética, vedados com septo de borracha. A ordem de adição, predominantemente, dos reagentes foi primeiro o monômero, seguido do MTS (iniciador) e então do THF (solvente), lavando as paredes do tubo. Por último, bem no centro e próximo à superfície líquida, o catalisador é adicionado com um movimento único, forte e seguro do êmbolo. Durante todo o processo é mantido o fluxo de argônio.

Em geral a indicação de que a polimerização está ocorrendo é dada pela elevação de temperatura sentida no tubo e pelo borbulhamento do meio reacional, embora a intensidade destas indicações variem com o sistema.

Para verificar se o sistema não foi contaminado durante a manipulação, usa-se fazer a polimerização de MMA. Ele é um monômero muito estudado e usado para que se desenvolva a técnica de GTP. As indicações de ocorrência de polimerização são bem fortes, chegando às vezes a $\Delta t = 24^{\circ}\text{C}$.

Para testar se o monômero não está contaminado pode-se alterar a ordem de adição dos reagentes. Após a adição do monômero é adicionado o solvente, lavando-se as paredes do tubo. O catalisador é então adicionado e em muitos casos ele forma uma solução colorida, que muda de cor ou perde-a

quando por fim é adicionado o iniciador. Se não houver alteração de cor e a polimerização com MMA ocorre é porque o monômero está contaminado.

Uma vez obtido o polímero o próximo passo é precipitá-lo em hexano, filtrá-lo em funil de vidro sinterizado G3 e secá-lo. Depois ele é reprecipitado duas vezes. A reprecipitação consiste no preparo de uma solução 5% em diclorometano que é lentamente gotejada em hexano, com agitação. A relação diclorometano : hexano é de 1 : 10. O polímero reprecipitado é filtrado e seco. Depois da segunda reprecipitação ele é seco a peso constante em estufa a vácuo e a conversão é determinada por gravimetria.

2.4.4. - PURIFICAÇÃO DO MONÔMERO COM TRIMETILALUMÍNIO

Em GTP a ordem em que os reagentes são adicionados afeta a polidispersão⁽³²⁾. Para que seja obtido um polímero com uma faixa de massa molecular ainda mais estreita o monômero deve ser adicionado por último. Neste caso o grau de pureza do monômero tem que ser ainda maior para que os terminais vivos não sejam desativados logo no início do processo. O grau de pureza desejado só é obtido através de uma purificação com trietilalumínio^(11, 12) que reage com substâncias próticas. O método foi tentado com MMA. Todo o argônio usado durante o processo foi previamente seco e o oxigênio removido (seção 2.4.1).

O MMA, mantido sobre CaCl_2 e sob argônio, foi destilado a pressão reduzida. A equalização da pressão no final foi feita com argônio. O MMA foi transferido, sob fluxo de argônio, para um dos balões da aparelhagem de purificação. A aparelhagem é composta por dois balões unidos por um condensador de ar, em peça única. Cada balão foi fechado com um septo de borracha novo. A aparelhagem foi seca conforme descrito anteriormente. O

MMA foi transferido para um dos balões e submetido a três ciclos de congelamento-descongelamento sob fluxo de argônio, para eliminar traços de oxigênio dissolvido no monômero. O trimetilalumínio é adicionado gota a gota, lentamente para que não ocorra um aumento da temperatura, até que surja uma cor amarelo intensa. Este é o indicador de que toda substância prótica do meio já foi consumida e o excesso de trimetilalumínio se complexou com MMA. O MMA agora totalmente livre de substâncias próticas seria destilado a pressão reduzida. Até uma relação de trimetilalumínio para MMA de 0,8 : 1 não foi obtido o complexo colorido e esta purificação foi então abandonada.

2.5. - HOMOPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR DO METACRILATO DE *p*-METOXIFENILA

O comportamento do *p*-MOPhMA frente a polimerização radicalar foi estudado em termos de conversão em função do tempo e da cinética de polimerização.

2.5.1. - PURIFICAÇÃO DO INICIADOR

AIBN é recristalizado a partir da preparação de uma solução saturada em metanol e resfriamento na geladeira. Os cristais são coletados em filtro de vidro sinterizado quando mais ou menos 60% do solvente tiver evaporado. Secar sob vácuo⁽⁹²⁾. A solubilidade do AIBN em metanol a 20°C é de 4,96 g / 100 ml. O AIBN recristalizado é usado imediatamente ou mantido no congelador e utilizado, no máximo, até o dia seguinte.

2.5.2. - PROCEDIMENTO GERAL PARA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR

Em cada tubo de ensaio, contendo uma pequena barra magnética, é adicionado 2 g de monômero. É passado um fluxo de argônio pela massa de monômero por 1 h. A purga com argônio tem a finalidade de remover oxigênio para que haja reprodutibilidade na geração de radicais livres, ou seja, eles sejam sempre provenientes do AIBN.

O AIBN é pesado e transferido para um frasco que é fechado com um septo de borracha, e degaseificado por 1 h. A solução, com concentração de 1,2mg / ml, é preparada com a adição do benzeno, utilizando-se uma seringa.

Ao monômero são adicionados 5 ml de benzeno e 1 ml da solução de AIBN. Imediatamente o tubo é mergulhado em um banho, de glicerina, termostaticado a 70°C. Ao fim do tempo determinado de polimerização, o tubo é removido, esfriado em água corrente e em seguida em banho de gelo. A solução de polímero é transferida para um pequeno funil de separação, o tubo de ensaio é lavado com um mínimo de diclorometano que também é vertido para o funil. Os pontos de maior conversão são mais diluídos em diclorometano para que a viscosidade seja adequada, ou seja, a solução tenha uma concentração em torno de 5%. A solução de polímero é precipitada, ou seja, é lentamente gotejada em um volume dez vezes maior de hexano, com agitação. O polímero é filtrado em funil de vidro sinterizado G3 e seco. Depois é reprecipitado duas vezes. O processo de reprecipitação consiste em dissolver o polímero em diclorometano, obtendo uma solução 5%, precipitá-lo e secá-lo, como descrito acima. Depois da segunda reprecipitação o polímero é seco em estufa a vácuo até peso constante e a conversão determinada por gravimetria. Posteriormente os polímeros foram caracterizados por GPC, TGA e DSC

2.5.3 - CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO

Adotou-se um procedimento geral baseado nos estudos de Senogles e Woolf⁽⁶²⁾. Foi feito um conjunto de polimerizações com os seguintes tempos de reação: 0,5 h, 1h, 2 h, 4 h, 7 h, 10 h, e 24 h, cujos resultados nos permitem avaliar a conversão do *p*-MOPhMA com o tempo, determinar uma relação entre k_p (constante de velocidade de propagação da polimerização) e k_t (constante de velocidade de terminação da polimerização) e ainda determinar k_d (constante de decomposição) do AIBN.

2.6 - COPOLIMERIZAÇÃO RADICALAR

A copolimerização foi desenvolvida em massa e em solução. As proporções entre os dois monômeros, na copolimerização em massa, foi determinada pela solubilidade do *p*-MOPhMA em MMA. Esta solubilidade é de 25% em mol de *p*-MOPhMA. Então os valores utilizados no experimento foram: 25, 20, 15, 10 e 5% em mol de *p*-MOPhMA, sendo o número de mol total de monômero, em cada tubo, igual a $1,04 \times 10^{-2}$. A quantidade de AIBN utilizada, por tubo, foi de 0,0012 g ($7,3 \times 10^{-6}$ mol) - igual à utilizada na cinética de polimerização.

A solução-mãe de AIBN é preparada, após desgaseificar o iniciador (0,0180 g), adicionando-se 15 ml de benzeno, também já desgaseificado. Em cada tubo da experiência, contendo uma barra magnética e já desgaseificado através de três ciclos de aquecimento e resfriamento sob purga de argônio, é adicionado 1 ml da solução mãe de AIBN. O benzeno é removido em linha de vácuo. O *p*-MOPhMA é pesado e transferido para o tubo. É feita uma purga de pelo menos meia hora. O MMA, desgaseificado, é medido e adicionado com seringa, sob agitação magnética. Uma vez dissolvido o sólido, o tubo é imerso em um banho de glicerina termostatizado a 70°C, sob agitação magnética. Em experiências anteriores já havia sido determinado o tempo necessário para manter a conversão abaixo de 10%, este tempo era de meia hora. Assim, decorrida meia hora, o tubo era retirado, resfriado em água corrente, imerso em banho de gelo e imediatamente precipitado em hexano. A sequência de purificação era a mesma da homopolimerização. Posteriormente os polímeros foram caracterizados por GPC, TGA, DSC e RMN-H¹.

A copolimerização em solução foi feita mantendo exatamente as proporções usadas na copolimerização em massa. Ou seja, número total de mol de monômero, em cada tubo, igual a $1,04 \times 10^{-2}$ e a quantidade de AIBN de 0,0012 g ($7,3 \times 10^{-6}$ mol). A relação entre o número de mol de monômero em cada tubo foi de 25%, 50% e 75%. A quantidade adequada de *p*-MOPhMA era pesada e transferida para um tubo que continha uma barra magnética, era

purgada com argônio por pelo menos meia hora. Sob agitação magnética eram adicionados, com seringas, 5 ml de benzeno, 1 ml da solução mãe de AIBN e o volume adequado de MMA. Os procedimentos de polimerização, purificação e caracterização foram idênticos aos da copolimerização em massa.

2.6.1 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MONÔMERO NO MEIO REACIONAL (f) E NO COPOLÍMERO (F).

Com objetivo de melhor estudar a preparação, a cinética e a caracterização de copolímeros sintetizados por iniciação radicalar, Hardgrove et al ⁽⁹³⁾ utilizaram a técnica de RMN- H^1 para, a partir da análise de grupos característicos de cada monômero, determinar a proporção de cada um deles incorporado no copolímero.

Para calcular as razões de reatividade dos pares de monômeros copolimerizados, é preciso quantificar a incorporação de cada um destes no copolímero. Para tanto utilizamos a mesma técnica desenvolvida por Hardgrove⁽⁹³⁾ para analisar copolímeros de metacrilatos de *p*-metoxifenila e de metila.

Assim sendo escolheu-se picos característicos de cada comonômero, sendo condição necessária que apresentassem total resolução. Os deslocamentos químicos usados foram: (a) para o mero de metacrilato de metila, o sinal em $\delta=3,55$ ppm relativos aos três prótons alifáticos do grupo éster metóxi (Figuras 6.3 e 6.4 do apêndice A) e (b) para o mero de metacrilato de *p*-metoxifenila, o sinal em $\delta = 6,8-7,1$ ppm relativos aos quatro prótons aromáticos do grupo éster fenila (Figura 6.5 do apêndice A).

Considerando-se o mero 1 como sendo aquele do *p*-MOPhMA e o mero 2 aquele do MMA, pode-se escrever as seguintes equações:

$$f_1 = n_1 / (n_1 + n_2) \quad (2.2)$$

$$Q = \text{integral da área aromática} / \text{integral da área alifática} \quad (2.3)$$

onde f_1 representa a fração molar do *p*-MOPhMA no meio reacional para o tempo inicial e Q é a relação entre os valores das integrais dos deslocamentos químicos característicos de cada mero, obtidas dos espectros de RMN- H^1 .

Reescrevendo a eq.(2.3), em função do números de prótons presentes. tem-se:

$$Q = 4X / 3 \cdot (1 - X) \quad (2.4)$$

onde $X = F_1$ é a fração molar de *p*-MOPhMA no copolímero, para conversões inferiores a 10%.

Sabendo-se ainda que:

$$f_1 = 1 - f_2 \quad (2.5)$$

$$F_1 = 1 - F_2 \quad (2.6)$$

pode-se calcular as frações molares do mero 2, neste caso o MMA.

Aplicando-se as equações acima, foram construídos os gráficos de F_1 versus f_1 e os gráficos para determinação de r_1 e r_2 pelo método de Kelen-Tüdös, usando-se as diferentes composições do par de comonômeros.

2.7 - MODIFICAÇÃO DO P(*p*-MOPhMA) COM 4-PTD

A reação de modificação foi tentada com o homopolímero de *p*-MOPhMA e a 4-fenil-triazolinadiona (4-PTD), em clorobenzeno. usando-se um teor de modificação de 10% mol de mero. A solução de 4-PTD, originalmente vermelha, sofre uma intensificação da cor para vinho, ao ser misturada com a solução do polímero. Depois, lentamente, em cerca de 6 horas, a cor vai desaparecendo. O produto da reação (polímero modificado) é reprecipitado em hexano. O sólido apresenta coloração amarelada. Esta cor é comum, ou seja, é indicativo de produtos com o grupo urazola ligado a um anel rico em elétrons. A caracterização foi feita por comparação dos espectros de IV (Figuras 6.6 e 6.7 do anexo A) e de RMN- H^1 (Figuras 6.8 e 6.9 do apêndice A), sendo a quantificação feita por análise elementar CHN.

Resultados da Análise Elementar CHN

- Amostra Polimérica Não Modificada : mol do mero = 192

- Teórico, %	- Experimental, %
C = 68,75	C = 68,20
H = 6,25	H = 6,45
N = 0	N = 0,23

- Amostra Polimérica Modificada : mol do mero modificado = 209,5 , considerando-se uma modificação quantitativa equivalente a 10% mol do mero.

$$1 \text{ mol do mero } C_{11}H_{12}O_3 = 192$$

$$0,1 \text{ mol de 4-PTD} = 0,1 \times 175 = 17,5$$

- Teórico, %	Experimental, %
C = 67,59	C = 67,10
H = 5,97	H = 6,13
N = 2,00	N = 2,25

Levando-se em conta o desvio dos valores experimentais, calcula-se um grau de modificação de cerca de 10% mol de mero de poli(*p*-MeOPhMA), o que indica reação quantitativa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - HOMOPOLIMERIZAÇÃO DE METACRILATOS DE ARILA *p*-SUBSTITUÍDOS, VIA GTP

A relação molar iniciador / catalisador (*I/C*), foi estudada por Sogah⁽³²⁾ para o catalisador hidrogenodifluoreto de tris(dimetilamino)sulfônio (TASHF₂), cuja atividade catalítica é similar a do fluoreto de tetrabutilamônio (TBF). Usando-se como catalisador o TBF, a razão *I/C* foi estudada e estabelecida anteriormente por Daou⁽³⁾ e Pierozan⁽¹⁸⁾ no nosso laboratório. Daou⁽³⁾ constatou que na polimerização do 2,6-DMPPhMA, via GTP, com o TBF como catalisador, a conversão aumenta com o aumento da razão *I/C*.

Nas GTPs dos monômeros estudados neste trabalho, *p*-NO₂PhMA, *p*-BrPhMA, *p*-MPhMA e *p*-MOPhMA, foram estudadas razões *I/C* = 1, 10, 100 e ainda algumas tentativas extremas, abaixo de 1 e acima de 100, na temperatura ambiente (25 - 30°C), não sendo observada a formação de polímeros com as características de uma polimerização viva tipo aniônica.

<i>p</i>-NO₂PhMA					
\bar{M}_n teórico:	5.000	5.000	5.000	5.000	
<i>I/C</i> :	400	10	1	100	
<i>p</i>-BrPhMA					
\bar{M}_n teórico:	5.000	10.000	10.000	5.000	2.400
<i>I/C</i> :	400	100	10	10	15

<i>p</i>-MPhMA					
\bar{M}_n teórico:	5.000	1.300	5.000	5.000	
I/C:	100	100	1	10	
<i>p</i>-MOPhMA					
\bar{M}_n teórico:	5.000	5.000	5.000		
I/C:	1	10	100	10	
\bar{M}_n teórico:	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
I/C:	1	10	100	200	500
t (°C)	40	40	40	40	40

Com o *p*-MOPhMA foi tentada uma polimerização via GTP a 40°C, a diferentes razões I/C (1, 10, 100, 200, 500) e um tempo mais longo de reação, até 6 horas. Alíquotas retiradas de tempos em tempos e precipitadas em hexano mostravam que a conversão estava aumentando. A reação foi terminada com a adição de metanol. Após purificação por reprecipitação e secagem, o polímero foi analisado por GPC. Os resultados foram reprodutivos, só que foi constatado que os polímeros obtidos eram todos de massa molecular acima de 100.000, enquanto a massa molecular esperada era abaixo de 10.000. Este resultado nos diz que apesar da ausência de um iniciador radicalar e do uso de atmosfera inerte na reação, o mecanismo atuante foi o radicalar com, provável, iniciação térmica.

Posteriormente aperfeiçoamos o processo de purificação do monômero e nova tentativa foi feita, partindo-se de uma razão I/C = 100. Contudo, não foi observado nenhum sinal de ocorrência da GTP, nem borbulhamento e nem aumento de temperatura do meio, que são tão característicos deste tipo de polimerização. Na tentativa de promover a reação, mais iniciador (MTS) e catalisador (TBF) foram alternativamente sendo adicionados, elevando-se a razão (I/C) até, aproximadamente, 160. Em nenhum momento foi observado sinal de ocorrência da reação via GTP. O processo foi interrompido e uma alíquota foi colocada em hexano, acusando a presença de polímero por

precipitação. O polímero obtido foi purificado, sendo a conversão menor que 10%. Analisado por GPC (Figura 6.10, no apêndice A), apresentou dois picos distintos um com $\bar{M}_n = 1.300$ e DPM = 1,9 e outro com $\bar{M}_n = 207.000$ e DPM = 1,6. A área do pico de menor massa é significativamente maior. Tomando por fator normalizador a área do pico de maior massa molecular, correspondente a fração minoritária presente na amostra, obtém-se uma relação de áreas aproximadamente igual a seis.

Caso as concentrações finais de iniciador e catalisador tivessem sido obtidas através de uma única adição, o \bar{M}_n teórico seria de 570 para um polímero sintetizado por GTP. Por outro lado, observando-se as condições iniciais seria formado um polímero com \bar{M}_n igual a 4.500. Como o iniciador foi colocado em adições sucessivas; portanto a razão I/M foi diminuindo gradativamente, isto poderia explicar o valor de \bar{M}_n de 1.300 e a alta polidispersão.

Por outro lado, a fração com \bar{M}_n de 207.000 pode ter surgido, ou de uma polimerização radicalar concomitante, ou da própria GTP.

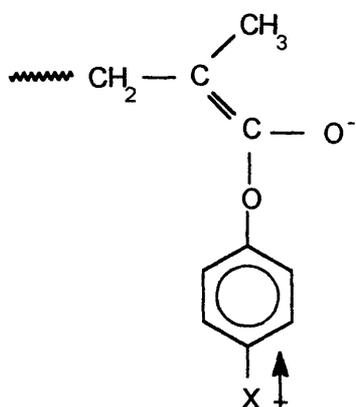
Ao debatermos o assunto com o Dr. A. Müller (Universitaet Mainz), este reforçou a hipótese de que a fração com \bar{M}_n de 207.000 seja proveniente de uma GTP, a qual se desenvolveria da seguinte maneira. Como o catalisador é adicionado por último, pode ocorrer uma alta concentração num ponto da mistura reacional e, rapidamente, é obtido um polímero de alto peso molecular, via GTP; com a subsequente homogeneização da solução, a concentração relativa do catalisador decresce e a reação ocorre agora lentamente gerando um polímero de massa molecular mais baixa, já que a nova relação monômero / iniciador é menor. Contudo, a mistura reacional foi sempre mantida sob intensa agitação magnética, o que torna difícil argumentar em termos de heterogeneidade do meio.

A TGA desta amostra bimodal (figura 6.11 do apêndice A) apresenta uma grande perda de massa, de 87% na T_{di} igual a 415°C, que poderia ser o resultado esperado para um polímero obtido via GTP, sem defeitos na cadeia. Sabe-se também que o polímero obtido via GTP apresenta uma T_{di} mais alta do que se for obtido via radical livre, o que é observado neste caso. Porém ela tem uma pequena perda de massa anterior, 6% em uma T_{di} de 220°C, que tanto poderia ser defeitos nas cadeias, obtidas via radical livre, ou impurezas na amostra, já que a conversão foi muito baixa e a massa de polímero obtida muito pequena, dificultando portanto a purificação. A sugestão é de seja tentada uma nova polimerização com maior quantidade de monômero, assim a massa final de polímero será maior. Ele seria então purificado e fracionado obtendo-se os dois pesos moleculares em amostras separadas. Neste caso, seria feita a TGA de cada um para detectar ou não a presença de defeitos na cadeia e então tirar conclusões sobre o(s) mecanismo(s) atuante(s).

Outros trabalhos discutem a importância do efeito estérico na GTP^(8, 33). Metacrilatos contendo grupos volumosos como bornila⁽¹⁸⁾ e 2,6-DMPPhMA⁽³⁾ apresentam uma menor velocidade de reação e uma baixa conversão. Já o metacrilato de fenila (PhMA)⁽¹⁸⁾ exibe uma reação rápida, qualitativamente comparável à do MMA, com rendimento superior a 90%. O resultado experimental do PhMA, como era esperado montando-se o modelo molecular, indica a ausência de efeito estérico. Logo, monômeros que possuem o grupo fenila *para*-substituído não devem, também, apresentar efeito estérico e somente o efeito eletrônico deve dominar o comportamento químico frente a polimerização.

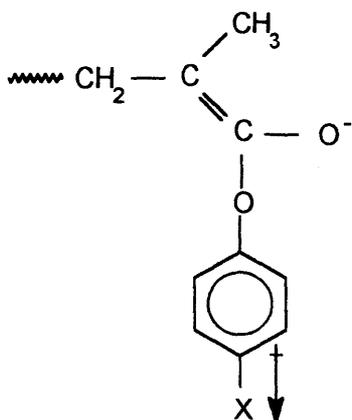
Os resultados obtidos com os monômeros *p*-substituídos indicam, então, que pelo menos nestes casos o efeito eletrônico é muito importante e a racionalização deste fato pode ser feita à luz dos mecanismos propostos que apresentam cargas nos estados de transição ou intermediários de reação.

No esquema abaixo, desenvolvido por Quirk⁽⁴⁷⁾, ocorre uma complexação rápida e reversível do intermediário aniônico, enolato (II), com o terminal da cadeia funcionalizado (IV). Quirk afirma que o nucleófilo fluoreto, F^- ,



$X = \text{CH}_3, \text{OCH}_3$ - grupo doador de elétrons

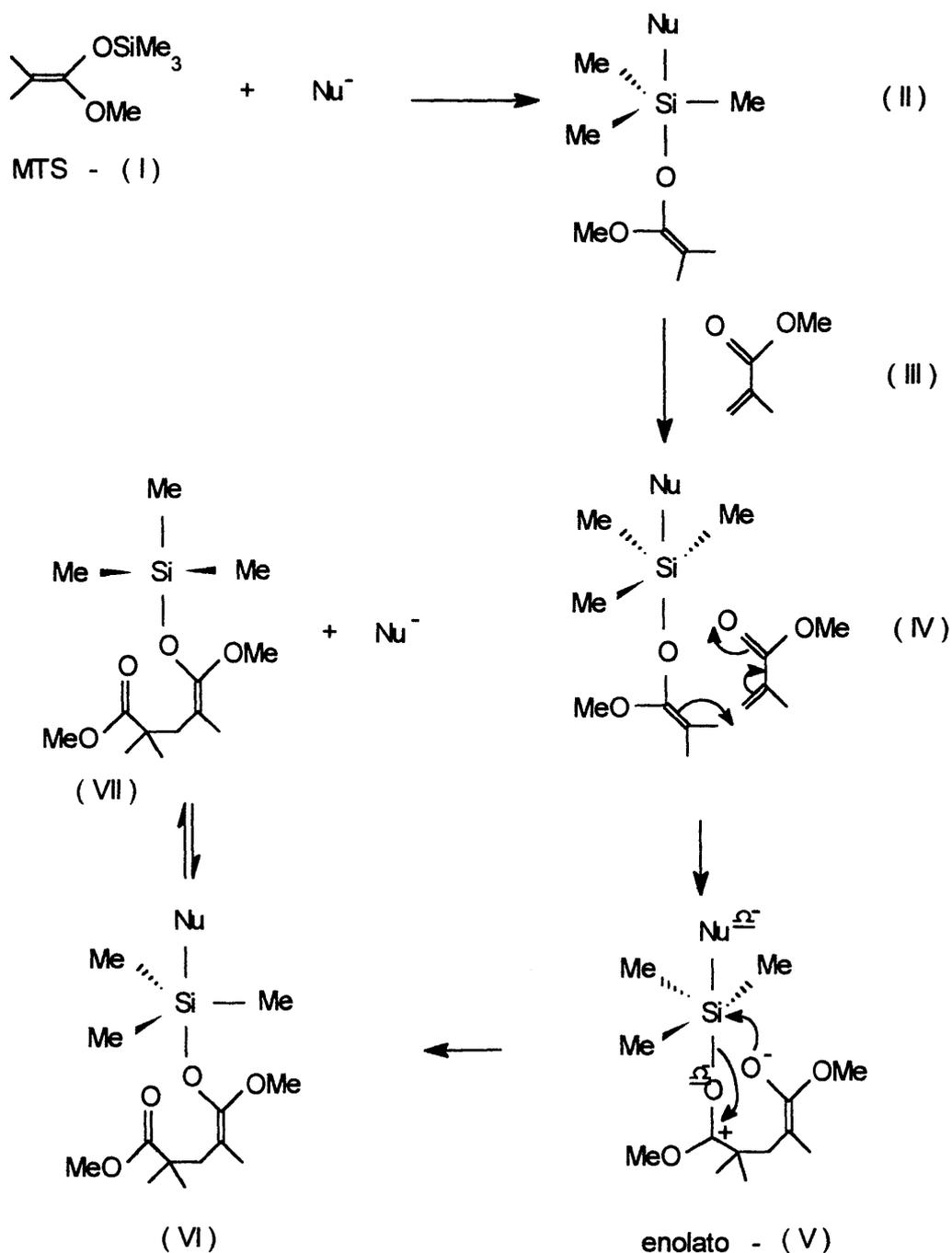
Se o substituinte, X, é um grupo doador de elétrons haveria um aumento na densidade eletrônica numa região da molécula já carregada negativamente, o que acarreta uma situação energética altamente desfavorável. O equilíbrio entre as estruturas (III), (II) e (IV) ficaria deslocado no sentido do complexo com o acetal sililcetena (III). A dupla ligação do monômero está despolarizada visto que o efeito retirador de elétrons da carbonila está sendo compensado pelo efeito doador do substituinte 4-metoxifenila.



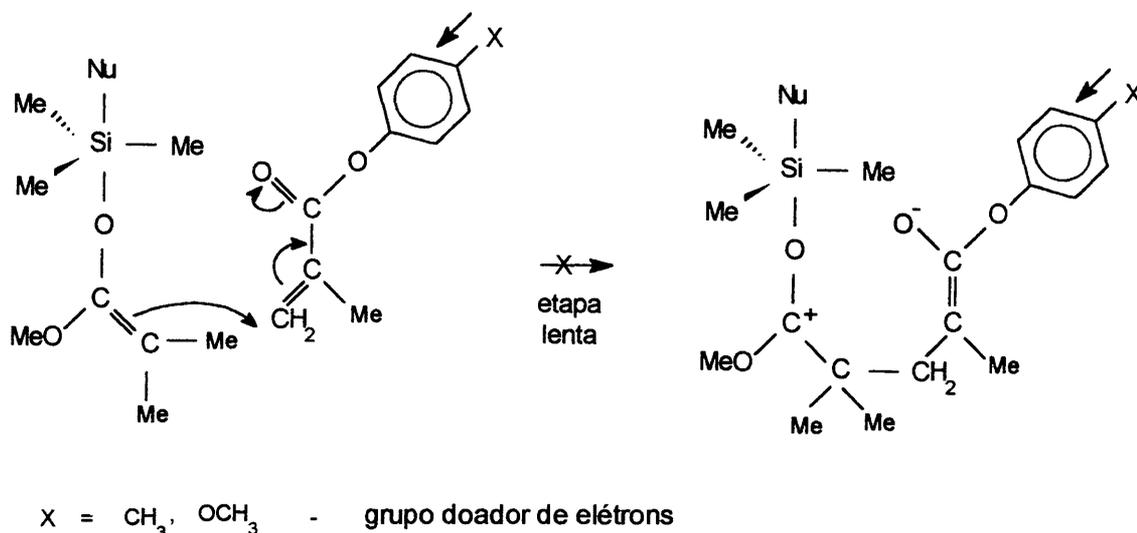
$X = \text{NO}_2, \text{Br}$ - grupo retirador de elétrons

Por outro lado, se X é um grupo retirador de elétrons, ele favorecerá a formação do enolato (II), através da sua estabilização por deslocalização da carga negativa entre o átomo de oxigênio e o substituinte. Assim, o equilíbrio ficaria deslocado no sentido da formação do enolato (II). Com a carga negativa mais deslocalizada, o átomo de oxigênio tem sua nucleofilia diminuída e, portanto, o ataque a dupla ligação é mais difícil, mesmo estando mais polarizada.

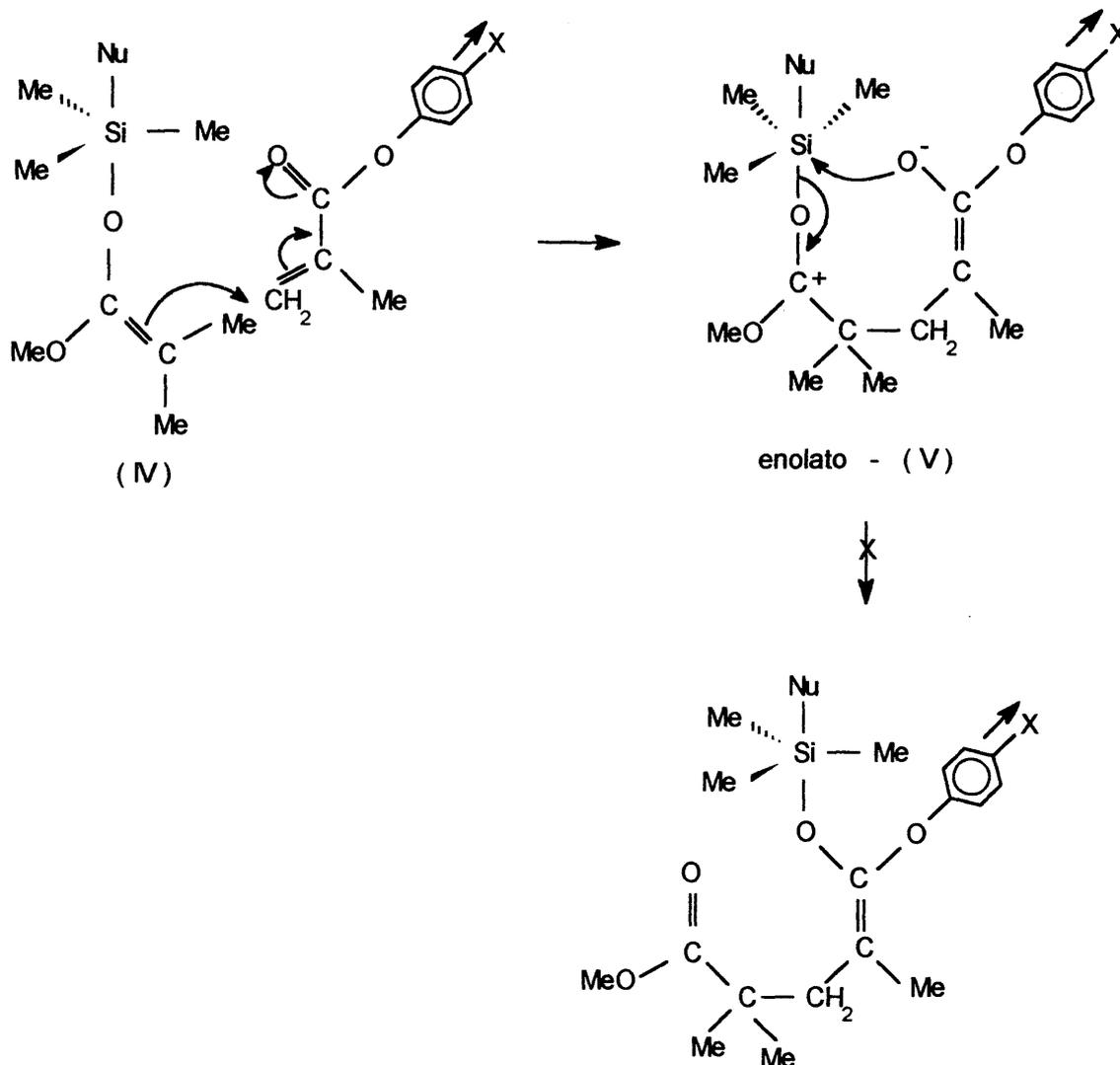
No mecanismo proposto por Müller^(44, 45) a reação ocorre através da adição do monômero (III) ao iniciador ativado (II) ou ao terminal da cadeia (VI), ou seja, o monômero é adicionado a uma espécie que contém o Si pentacoordenado. O resultado é a formação de um estado de transição do tipo emolato (V). Sendo esta a etapa determinante da velocidade de reação (II → IV ou VI → IV). Na etapa seguinte o grupo silila é transferido para o enolato (V).



Conseqüentemente neste mecanismo também se espera uma influência do efeito eletrônico em metacrilatos de arila.



Substituintes doadores de elétrons, em posição *para*, desfavoreceriam a formação do estado de transição do tipo enolato (V) porque o oxigênio da carbonila tem sua densidade eletrônica aumentada, através da conjugação dos sistemas π , por causa do efeito indutivo de X. O decréscimo da eletronegatividade do átomo de oxigênio torna-o menos propício à recepção e concentração de mais carga negativa, a qual se encontrava-se antes deslocalizada ao longo dos orbitais conjugados de cinco átomos Nu-Si-O-C=C presentes na estrutura (II). Conseqüentemente, substituintes doadores de elétrons em posição *para* tornaram a etapa determinante da velocidade ainda mais lenta. Logo nestes casos ou a reação é extremamente lenta ou nem chega a ocorrer.

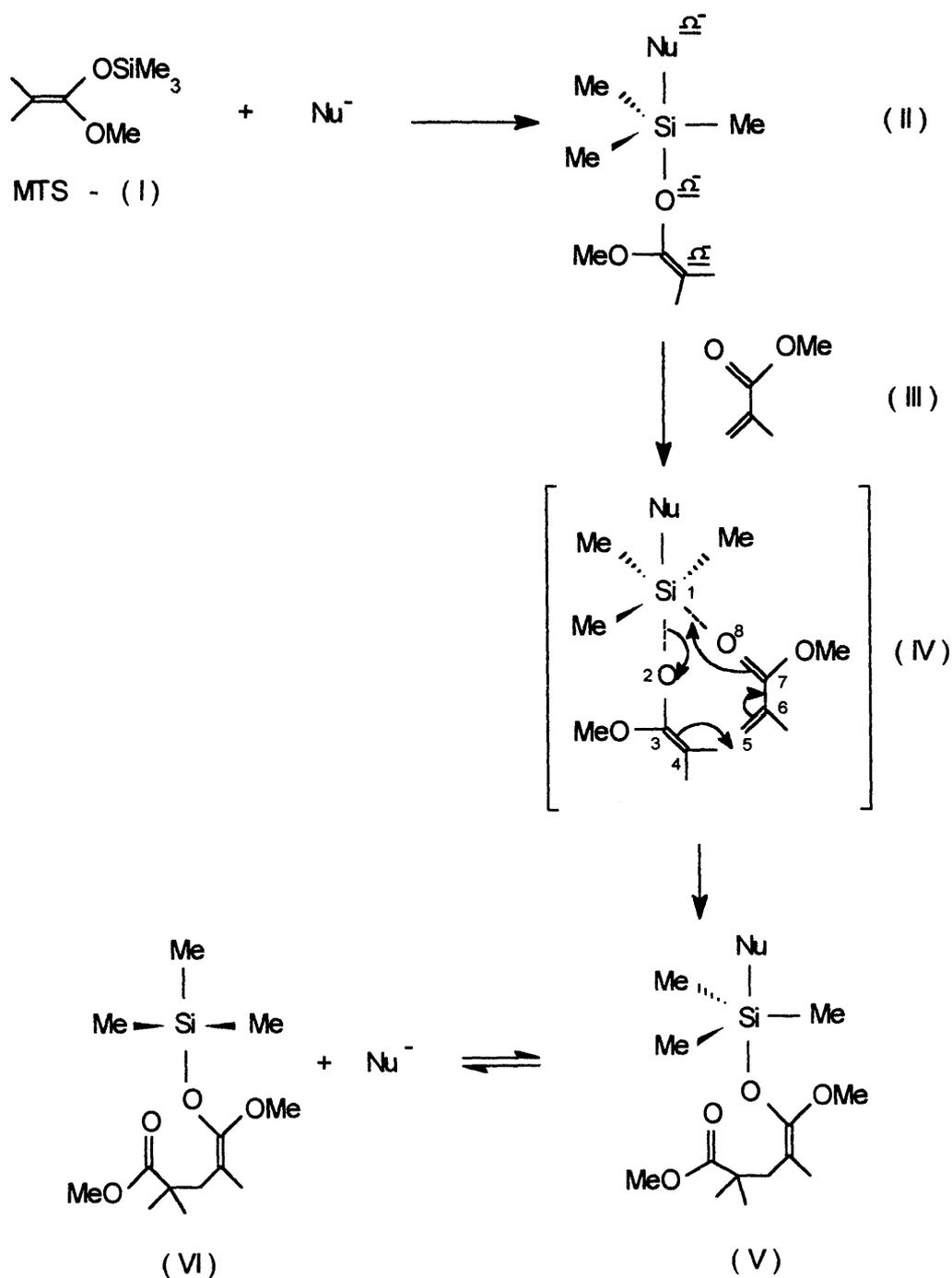


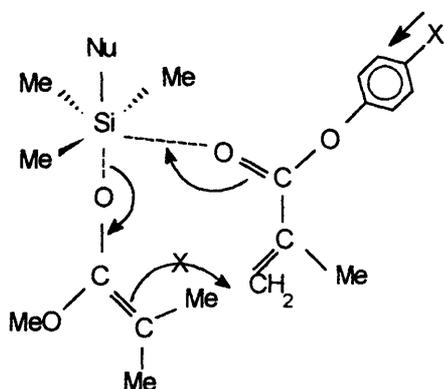
Se os substituintes retiram elétrons, por efeito indutivo, fica mais fácil para o átomo de oxigênio receber esta carga negativa. Neste caso ocorre uma estabilização do estado de transição, o que dificulta a transferência do grupo silila, prejudicando a transformação de (V) em (VI).

O metacrilato de *p*-metoxifenila, devido ao efeito doador de elétrons do grupo *p*-metóxi e à estrutura conjugada da molécula, tem a polarização da dupla ligação C-C diminuída, portanto desfavorecendo a formação do enolato.

Se o mecanismo iônico, associativo ou dissociativo, é o atuante na GTP, espera-se, para este monômero, uma reação muito lenta ou a ausência de polimerização.

Contudo, se por outro lado o mecanismo atuante é o associativo covalente (concertado) não se esperaria grande influência do substituinte.

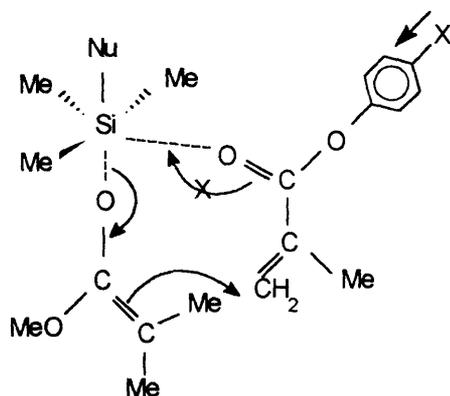




X = CH_3 , OCH_3 - grupo doador de elétrons

Mas neste caso um grupo doador de elétrons provocaria o efeito de despolarização da dupla ligação tornando difícil o ataque pela espécie nucleofílica formada pelo iniciador ativado.

A não obtenção de polímero com o *p*-MPhMA pode ser justificada da mesma maneira que o monômero anterior, já que o grupo metila também é um doador de elétrons, embora mais fraco. Além de não formar polímero via GTP, ele polimerizou espontaneamente, via radical livre, quando estocado no congelador sobre CaH_2 . Situação favorecida pela despolarização da dupla ligação que assim fica mais apta a uma cisão homolítica.



X = NO_2 , Br - grupo retirador de elétrons

Como explicar a ausência de polímero com o *p*-BrPhMA, já que o bromo retira elétrons do anel e portanto polariza a dupla ligação? Quando existe um grupo retirador de elétrons na posição *para* do anel, através da conjugação existente, ele torna o oxigênio da carbonila menos nucleofílico dificultando assim a formação da ligação com o silício. Mas para a GTP ocorrer ela tanto depende da polarização da dupla ligação quanto da nucleofilia do oxigênio da carbonila.

No *p*-NO₂PhMA, por efeito eletrônico, espera-se que a dupla ligação do metacrilato esteja ainda mais polarizada e a reação deveria ocorrer ainda mais rápida e mais fácil do que com o MMA e o PhMA. Mas nenhum polímero foi obtido, provavelmente pela mesma razão que não se obteve polímero com o *p*-BrPhMA. O grupo nitro deixa o oxigênio da carbonila ainda menos nucleofílico. E ainda mais, como o grupo nitro é fortemente polarizado, o MTS pode se complexar a ele, impossibilitando assim a reação de polimerização. Para provar este ponto, realizamos uma GTP adicionando previamente nitrobenzeno ao iniciador MTS, em seguida foi transferido o MMA e quando da adição do catalisador não se observou o comportamento típico da reação e, tampouco, se obteve polímero ao final de várias horas.

Kadoma et al.⁽⁷⁰⁾ estudando a reatividade, frente a polimerização radicalar, de metacrilato de picrila (PMA) observou que apesar de não ocorrer a homopolimerização, o monômero forma copolímero alternado com metacrilato de 2-naftila através da formação de um complexo de transferência de carga. Eles concluem que PMA pode copolimerizar com metacrilatos que contenham um grupo éster fortemente doador de elétrons porque o efeito inibidor do grupo nitro é reduzido devido a formação do complexo de transferência de carga e/ou porque a interação entre os grupos ésteres aumentam a reatividade do PMA.

Face a este resultado seria interessante observar se ocorre uma compensação semelhante na GTP, tentando obter um copolímero de *p*-MOPhMA com *p*-NO₂PhMA. Seria aconselhável primeiro adicionar o *p*-MOPhMA para evitar a possível complexação do *p*-NO₂PhMA com o MTS.

3.2 - HOMOPOLIMERIZAÇÃO DO METACRILATO DE P-METOXIFENILA, VIA RADICAL LIVRE

A homopolimerização do *p*-MOPhMA em solução foi feita em diferentes tempos de reação. O resultado a seguir foi obtido:

Tabela 3.1 - Variação da conversão com o tempo para a polimerização radicalar, em solução de benzeno, do *p*-MOPhMA, à 70°C. [AIBN] = $7,3 \times 10^{-6}$ M

Amostra	Tempo de Polimerização (h)	Conversão (%)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)	DPM
57	0,5	6,9	361.000	171.000	2,1
40	1	13	220.000	131.000	1,7
41	2	35	309.000	166.000	1,9
62	2	33	331000	197.000	1,7
42	4	41	227.000	124.000	1,8
47	4	34	215.000	120.000	1,8
48	7	65	279.000	129.000	2,2
49	10	76	333 000	121.000	2,8
44	24	84	381.000	175.000	2,2

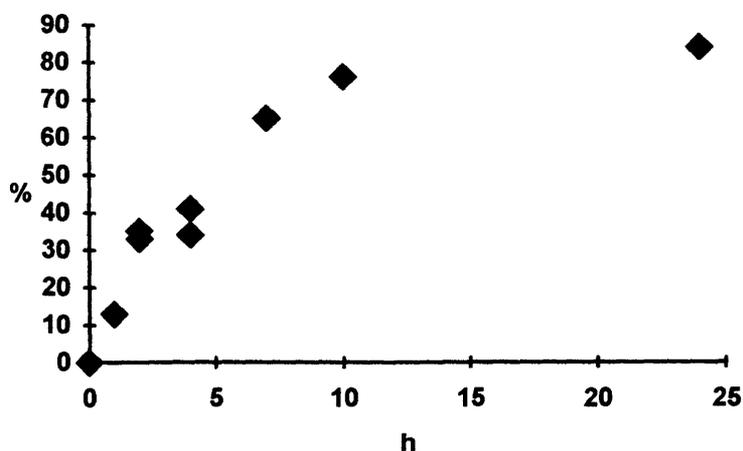


Figura 3.1 - Gráfico de conversão (%) versus tempo (h) para a homopolimerização do metacrilato de *p*-metoxifenila em benzeno, à 70°C, [AIBN]= 7.3×10^{-6} M.

O gráfico de conversão (%) versus tempo (h) para o *p*-MOPhMA em solução permite confirmar a ausência do efeito Trommsdorff. Em altos tempos de reação, acima de 16 h, ocorre uma estabilização. Como ela só acontece após um longo tempo e a conversão obtida também é alta (>80%) pode-se inferir que este monômero apresenta uma velocidade de terminação baixa.

Pode-se concluir também que reações de transferência de cadeia para o solvente, consideradas um tipo de terminação, é baixa. Este resultado era o esperado já que benzeno foi o solvente escolhido, exatamente porque possui uma baixa constante de transferência de cadeia (para MMA: $C_t = 0,4 \times 10^{-5}$ a 60°C e $C_t = 0,8 \times 10^{-5}$ a 80°C ⁽¹³⁾)

Se na polimerização radicalar do MMA acima de 60°C a terminação é, predominantemente, por desproporcionamento^(55, 56), no caso do *p*-MOPhMA também espera-se que ela ocorra de forma semelhante. Isto porque a terminação por combinação levaria a uma proximidade das nuvens π dos dois meros.

Conforme descrito na seção 1.3.4.2, existem dois tipos principais de terminação: combinação de macro-radicais, que leva ao encadeamento cabeça-cabeça, e o desproporcionamento, que acarreta a formação de uma ligação terminal insaturada e de outra saturada. Estes são alguns dos chamados defeitos na cadeia.

A propagação radicalar leva majoritariamente à formação de encadeamento cabeça-cauda. Já a terminação, como pode ocorrer por diferentes mecanismos, introduz defeitos estruturais na cadeia. Estes afetam a estabilidade térmica do polímero e, assim, podem ser detectados e estudados através da análise termogravimétrica. (TGA).

Cacioli et al ⁽⁹⁴⁾ sintetizaram oligômeros de MMA, que continham um dos diferentes tipos de defeitos estruturais e realizaram um estudo termogravimétrico de cada um, a uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Oligômeros com encadeamento cabeça-cabeça exibiram a menor estabilidade térmica de toda a série, sofrendo início de degradação a partir de 190°C. Em comparação, oligômeros contendo terminal insaturado decompunham-se a partir de 255°C; enquanto que modelos com terminal saturado só se degradavam acima de 300°C.

Kashiwagi et al ⁽⁵⁷⁾ estudaram a degradação térmica de P(MMA) e observaram que polímeros obtidos via radical livre apresentavam perfis degradativos com três etapas de perda de massa. A etapa menos estável é iniciada pela quebra das ligações cabeça-cabeça e ocorre em torno de 165°C. Seguida pela quebra de terminais vinilídenos, em torno de 270°C, e finalmente, a quebra aleatória da cadeia, com encadeamento cabeça-cauda, em torno de 360°C. As medidas foram feitas a uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Por outro lado, se a amostra era proveniente de uma polimerização aniônica, a qual não gera estes defeitos na cadeia macromolecular, a degradação se processava em apenas uma etapa em torno de 360°C.

O resultado encontrado no estudo termogravimétrico do P(*p*-MOPhMA), a uma taxa de aquecimento de 20°C/min (Figuras 6.12 a 6.18 no apêndice A), é qualitativamente comparável com os comportamentos dos modelos acima citados. Algumas amostras apresentaram degradação térmica em três etapas, enquanto outras exibiram apenas duas (Tabela 3.2). A etapa menos estável ocorre em temperatura abaixo de 200°C, com perda de massa muito pequena; o que leva a associar este processo com a cisão de ligações cabeça-cabeça. Outra etapa de degradação é observada, em média, a 250°C e pode ser relacionada à quebra das cadeias com terminais vinilídenos. Finalmente foi observada uma degradação entre 350-355°C, correspondendo à quebra aleatória da cadeia. De modo similar aos comportamentos observados por Kashiwagi ⁽⁵⁷⁾, constatou-se um aumento da perda de massa com o aumento da temperatura de início de decomposição (T_{di}).

Tabela 3.2 - Dados termogravimétricos dos homopolímeros de *p*-MOPhMA.

Amostra	Tempo (h)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)	T_{di} (°C)	Perda massa %	T_{di} (°C)	Perda massa %	T_{di} (°C)	Perda massa %	T_g (°C)
57	0,5	361.000	171 000							
40	1	220.000	131 000			240	30	355	64	136
41	2	309.000	166 000	192	4	253	9	350	86	135
62	2	331.000	197.000			252	19	351	71	125
42	4	227 000	124 000			257	24	351	66	
47	4	215 000	120.000							136
48	7	279 000	129 000	150	4	256	14	350	74	135
49	10	333 000	121 000	145	3	251	13	350	77	
44	24	381 000	175 000			240	3	350	93	138

Analisando os diferentes termogramas verifica-se que algumas amostras apresentam um leve decaimento em temperatura abaixo de 200°C, com uma perda de massa de 3-4%. Isto corresponde a uma pequena quantidade de defeitos na cadeia. Estes dados corroboram o esperado, ou ausência ou uma baixa presença de ligações cabeça-cabeça.

Infelizmente, não foi possível obter, em quantidade e pureza suficiente, uma amostra de P(*p*-MOPhMA) via GTP. Seria esperado que seu perfil termogravimétrico fosse semelhante aquele de polímeros obtidos via polimerização aniônica, haja visto que uma amostra de P(MMA) sintetizado por GTP, se decompôs em uma única etapa com início em 390°C. A GTP, a semelhança da polimerização aniônica, não introduz estes tipos de defeitos na cadeia macromolecular.

É possível que em tempos mais longos de reação o terminal vinilideno da cadeia insaturada seja rompido homoliticamente formando novamente o radical propagador, aumentando assim o comprimento de uma das cadeias e diminuindo proporcionalmente os defeitos. O radical propagador formado é estável porque o efeito retirador de elétrons da carbonila pode ser compensado pelo efeito doador de elétrons do grupo metóxi em posição *para*. Esta poderia

ser uma explicação para a observação de que a perda de massa em torno de 250°C (terminação insaturada), em geral, diminui com o aumento do tempo de polimerização.

Como os defeitos introduzidos na cadeia pelas reações de terminação, são poucos e/ou estão na extremidade, não foram observadas grandes variações na T_g , cujo valor fica em torno de 135°C (Figuras 6.19 e 6.20 no apêndice A).

Concluimos, então, que na polimerização via radical livre do *p*-MOPhMA a terminação ocorre predominantemente por desproporcionamento.

3.2.1 - CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DO *p*-MOPhMA

O mecanismo geral aceito para polimerização via radical livre é de primeira ordem em relação ao monômero e de ordem meia em relação ao iniciador, quando a polimerização é mantida ou a baixas conversões ou a altas conversões se não ocorrer o efeito Trommsdorff. Através da conversão a diferentes tempos de polimerização e o tratamento matemático adequado da lei de velocidade de reação (seção 1.3.4.4), k_d é determinada.

Esta determinação é também um teste da aplicabilidade ou não do mecanismo geral. Foi visto anteriormente, que nem sempre é possível a determinação independente dos valores de k_p e k_t , mas o conhecimento da relação $k_p / k_t^{1/2}$ possibilita a comparação entre diferentes monômeros fornecendo, então, uma estimativa da relação entre a propagação e a terminação da cadeia. Na medida em que a razão tende a zero prepondera a terminação; se por outro lado tende para um, prepondera a propagação. Pode-se inferir também que quanto maior a propagação, menor será a incidência de irregularidades estruturais nas cadeias, tais como: ramificações, grupos vinila terminais, encadeamento cabeça-cabeça.

Tomando-se por base a experiência proposta por Senogles e Woolf⁽⁶²⁾ e utilizando-se o *p*-MOPhMA, foram feitas várias homopolimerizações em benzeno a 70°C usando AIBN como iniciador. Decorridos os diferentes tempos de polimerização, os tubos foram rapidamente resfriados em banho de gelo e água, imediatamente o conteúdo de cada tubo foi vertido sobre hexano obtendo-se o resíduo sólido correspondente; estes foram secos e purificados por dissolução e reprecipitação (duas vezes), finalmente secos a peso constante e calculadas as conversões.

Tabela 3.3 - Conversão em função do tempo para a polimerização radicalar, em solução, do *p*-MOPhMA. $[AIBN] = 7,3 \times 10^{-6} \text{ M}$, $[p\text{-MOPhMA}]_0 = 1,04 \times 10^{-2} \text{ M}$

Tempo (h)	Conversão (%)	$[p\text{-MOPhMA}]_t$ (M)	Tempo (h)	Conversão (%)	$[p\text{-MOPhMA}]_t$ (M)
0	0	1,73	4	39,75	1,04
0,5	6,90	1,61	7	65,07	0,60
1	13,35	1,50	10	76,10	0,41
2	32,63	1,17	24	84,43	0,27

A constante de decomposição do iniciador é determinada graficamente através da equação (1.29), que é:

$$\log (1-Z) = - (k_d / 4,606) t \quad (1.29)$$

Logo, um gráfico de $\log (1 - Z)$ versus tempo permite determinar k_d , já que:

$$- \text{Inclinação} \times 4,606 = k_d$$

Lembrando ainda que $Z = \log (1 - \chi_t) / \log (1 - \chi_\infty)$ e que a conversão fracional no tempo t é dada por :

$$\chi_t = ([M]_0 - [M]_t) / [M]_0$$

e a conversão fracional no tempo limite é dada por:

$$\chi_\infty = ([M]_0 - [M]_\infty) / [M]_0$$

A aplicação deste formalismo matemático gera os dados abaixo:

Tabela 3. 4 - Valores de conversão e tempo para o cálculo de k_d

Tempo (h)	Tempo (s)	χ_t	$\log (1 - \chi_t)$	Z	$\log (1 - Z)$	$k_d \times 10^5$ (s^{-1})
0	0	0	0	0	0	—
0,5	1.800	0,0694	- 0,0312	0,0387	- 0,0171	4,39
1	3.600	0,1329	- 0,0620	0,0768	- 0,0347	4,44
2	7.200	0,3237	- 0,1699	0,2106	- 0,1027	6,57
4	14.400	0,3988	- 0,2210	0,2740	- 0,1390	4,45
7	25.200	0,6532	- 0,4599	0,5701	- 0,3666	6,70
10	36.000	0,7630	- 0,6253	0,7751	-0,6480	8,29
24	86.400	0,8439 *	- 0,8067	$\cong 1$	—	—

* χ_∞ - conversão fracional no tempo limite

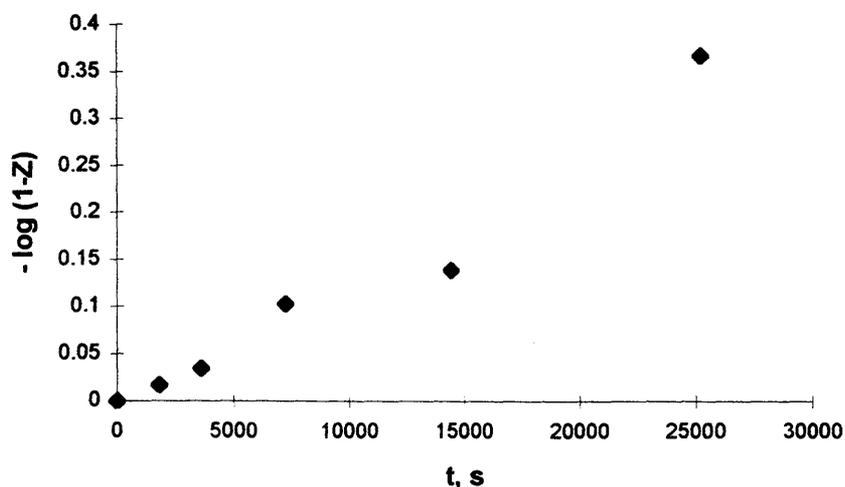


Figura 3.2 - Gráfico de $-\log(1-Z)$ versus tempo, em segundos

O valor encontrado para k_d foi de $4,66 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (determinado pelo método dos mínimos quadrados através do Microsoft Excel 5.0) comparável a $3,78 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ citado na literatura⁽⁹⁵⁾.

Usando a equação (1.26),

$$-\ln(1 - \chi_\infty) = (k_p / k_t^{\frac{1}{2}}) (2 f^{\frac{1}{2}} / k_d) [I]_0^{\frac{1}{2}}$$

o valor de k_d determinado acima e assumindo $f = 0,60$ para o AIBN, tem-se:

$$-\ln(1 - 0,8439) = (k_p / k_t^{\frac{1}{2}}) (2 \times 0,60^{\frac{1}{2}} / 4,66 \times 10^{-5}) (1,218 \times 10^{-3})^{\frac{1}{2}}$$

$$k_p / k_t^{\frac{1}{2}} = 0,235 \text{ l}^{\frac{1}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} \text{ s}^{-\frac{1}{2}}$$

Estudos semelhantes^(3, 98) em metacrilatos de fenila *orto*-substituídos também apresentaram baixo valor de $k_p / k_t^{\frac{1}{2}}$ que pode ser explicado por efeito estérico dos substituintes *orto* e pela possibilidade do grupo *orto* metila formar radicais benzila, mais estáveis.

No caso do *p*-MOPhMA, o efeito estérico do substituinte está ausente, ou foi minimizado, mas a facilidade de formação de radical metóxi poderia levar ao aumento da terminação.

Na comparação dos valores $k_p / k_t^{\frac{1}{2}}$, vide Tabela 3.5, usando como referência o PhMA, o *p*-MOPhMA é o que apresenta o maior valor para esta razão, indicando que, dentre estes metacrilatos, é o que apresenta a maior

preponderância da etapa de propagação sobre a de terminação. Provavelmente ocorre pouca terminação através da formação de radicais 4-metoxifenila. Também não se pode deixar de considerar o efeito eletrônico favorável na etapa de propagação da cadeia.

Tabela 3.5 - Valores de $k_p / k_t^{1/2}$ para diferentes polimerizações radicalares

Polímero	$k_p / k_t^{1/2}$	Ref.
<i>p</i> -MOPhMA	0,24	este trabalho
PhMA	0,12	96
PhMA	0,17	97
PhMA	0,19	98
2,6-DMPPhMA	0,056	3
2,6-DMPPhMA	0,011	98

Os resultados obtidos através da cinética de polimerização estão em perfeito acordo com os obtidos através do estudo de estabilidade térmica do polímero. Ou seja, há uma preponderância da propagação (k_p) sobre a terminação ($k_t^{1/2}$).

3.3 - COPOLIMERIZAÇÃO

3.3.1 - Razões de reatividade na copolimerização dos monômeros

A determinação das razões de reatividade na copolimerização permite conhecer a reatividade dos monômeros, radicais livres, carbocátions e carbânions na polimerização em cadeia. O comportamento dos comonômeros na copolimerização é especialmente útil para o estudo do efeito da estrutura química do monômero na reatividade que, por sua vez, pode ser uma ferramenta muito útil na investigação mecanística de uma polimerização. O conhecimento das razões de reatividade é importante, também, tecnologicamente, pois permite prefixar a composição da mistura dos comonômeros para se obter um copolímero com a composição desejada.

A equação da copolimerização derivada no item 1.3.4.6 é aplicável para as copolimerizações em cadeia via radical livre, catiônicas e aniônicas, embora os valores de r_1 e r_2 para um dado par de comonômeros sejam bastante diferentes, dependendo do modo de iniciação. Assim, estes valores diferentes de r_1 e r_2 acarretam grandes diferenças na composição de copolímeros, dependendo do modo de iniciação, como pode-se verificar no gráfico F_1 vs f_1 (Figura 3.2). As copolimerizações iônicas são muito mais seletivas do que as copolimerizações via radical livre, de modo que pequenas variações eletrônicas causadas pelos substituintes do monômero são muito mais sensíveis na estabilização de espécies iônicas propagadoras da polimerização e, conseqüentemente, na reatividade do monômero.

A maioria dos procedimentos para a determinação das razões de reatividade envolvem a determinação experimental da composição inicial dos comonômeros e da composição do copolímero, em conjunto com a equação do copolímero (eq.1.34). Esta equação é utilizada na forma diferencial e por isso a

conversão da copolimerização deve ser mantida baixa ($< 10\%$), mas suficientemente alta para obter-se amostra para a análise.

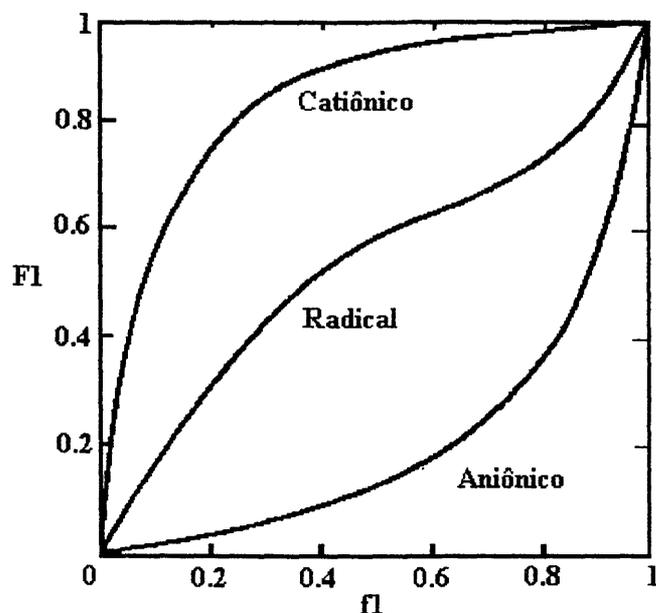


Figura 3.3 - Gráfico F_1 vs f_1 para os diferentes tipos de polimerização

A equação 1.34 dá a composição instantânea do copolímero, i.e., a composição do copolímero formado a partir de uma composição particular dos comonômeros à baixas conversões, de modo que a composição dos comonômeros praticamente permanece igual à sua composição inicial. Entretanto, em todas as copolimerizações, exceto nas azeotrópicas, a composição dos comonômeros e a composição do copolímero são diferentes.

A mistura dos comonômeros varia em composição, assim um dos monômeros preferencialmente se incorpora no copolímero e, com isto, a mistura torna-se mais rica no monômero menos reativo à medida que a conversão aumenta. Por sua vez, o copolímero apresenta uma variação composicional similar. Este é mais um motivo para se manter a conversão na copolimerização inferior a 10%, principalmente, quando um dos comonômeros apresenta grande preferência de incorporação, fato frequente nas copolimerizações iônicas.

Na precipitação do copolímero, é importante a seleção adequada do não solvente para evitar a perda de parte do material, principalmente no caso em

que os correspondentes homopolímeros apresentam diferente solubilidade. Na copolimerização via radical livre o copolímero apresenta alto peso molecular mesmo a baixas conversões, de modo que ele é mais facilmente isolado do que os copolímeros obtidos por GTP, pois estes possuem menor peso molecular a baixas conversões.

A copolimerização permite obtenção de informações muito importantes sobre a reatividade de monômeros e espécies propagadoras das polymerizações em cadeia. A copolimerização de uma série de comonômeros da mesma família, possuindo substituintes que apresentem diferentes requisitos estéricos e eletrônicos permite inferir sobre a natureza da espécie propagadora e, conseqüentemente, sobre o mecanismo da polymerização. Neste trabalho foi copolimerizado o *p*-MOPhMA com MMA. Os espectros de RMN- H^1 estão nas figuras 6.21 a 6.28 do apêndice A. Os valores de F_1 e F_2 foram determinados a partir da integração dos picos característicos, $\cong 6,8 - 7,1$ ppm para os 4 H aromáticos do *p*-MOPhMA e $\cong 3,5$ ppm para os 3 H do grupo OCH_3 do MMA, conforme o procedimento descrito na seção 2.6.1. As razões de reatividade foram calculadas pelo método de Kelen-Tüdös. As tabelas contendo os cálculos estão no apêndice B.

No primeiro cálculo, o monômero escolhido como 1 foi o *p*-MOPhMA e do gráfico de η versus ξ foram determinados os valores de $r_1 = 1,89$ e $r_2 = 0,45$.

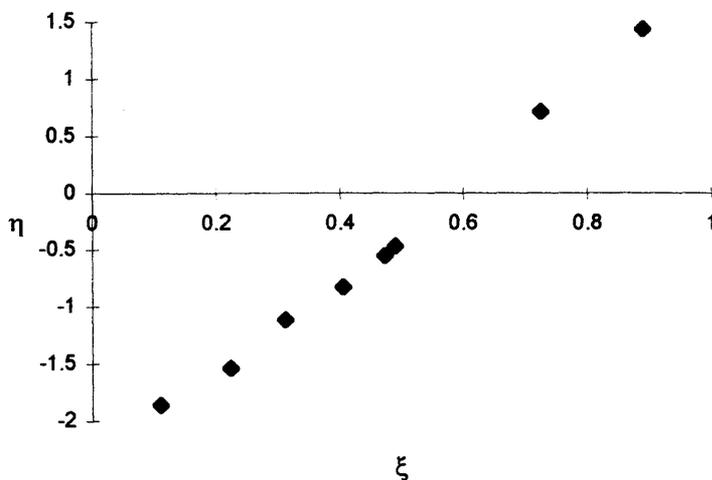


Figura 3.4 - Gráfico de η versus ξ , primeiro cálculo para *p*-MOPhMA/MMA

Num segundo cálculo o monômero designado como **1** foi o MMA e do novo gráfico os seguintes valores foram obtidos $r_1 = 0,5$ e $r_2 = 1,9$. Constata-se que o valor de r independe da designação de quem seja o monômero **1** ou **2**.

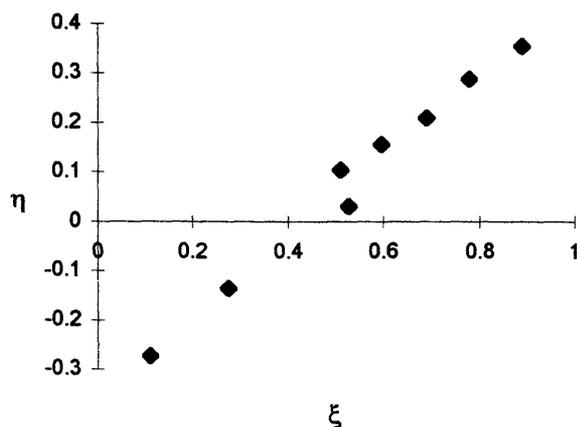


Figura 3.5 - Gráfico de η versus ξ , segundo cálculo para *p*-MOPhMA/MMA

A partir do gráfico F_1 versus f_1 pode-se caracterizar o tipo de polimerização que está ocorrendo e planejar a composição do copolímero específico.

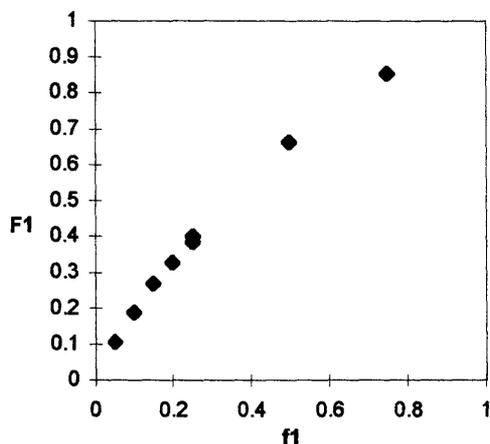


Figura 3.6 - Gráfico de F_1 versus f_1 para os copolímeros *p*-MOPhMA/MMA

O comportamento é típico de polimerizações radiculares, em que $r_1 > 1$ e $r_2 < 1$ ou vice versa, mas $r_1 r_2 \cong 1$; o copolímero obtido não é idealmente aleatório⁽⁷²⁾.

O MMA apresenta uma razão de reatividade menor que 1 ($r_{\text{MMA}} = 0,5$), logo tende à copolimerização, enquanto o *p*-MOPhMA apresenta uma razão de reatividade maior que 1 ($r_{p\text{-MOPhMA}} = 1,9$), e assim tende à homopolimerização. Mas como o produto $r_1 \cdot r_2 = 0,8$, ou seja próximo de 1, espera-se que ocorra a copolimerização com um predomínio de meros do *p*-MOPhMA, agrupados em pequenos blocos ao longo da cadeia principal⁽⁷²⁾.

Pelo estudo das razões de reatividade, também, podemos inferir que no caso do *p*-MOPhMA há uma predominância da etapa de propagação, ou seja, $k_p > k_t$, pois um alto valor de r (maior do que um) indica uma tendência à propagação (auto-polimerização). Caso r fosse menor que um, a tendência à propagação seria menor. Assim, pode-se pressupor que este é, provavelmente, um monômero interessante para estudos de polimerização radicalar viva⁽²²⁾, já que a condição básica para esta nova técnica de polimerização é de que k_p seja maior que k_t . Como já foi amplamente discutido, o efeito eletrônico global da molécula favorece a cisão homolítica da dupla ligação do metacrilato.

3.3.2 - ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DOS COPOLÍMEROS

O estudo termogravimétrico dos copolímeros de *p*-MOPhMA com MMA, feito a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, não apresentou em nenhuma amostra a perda de massa relativa a quebra das ligações cabeça-cabeça, ou seja, não foi detetada perda em temperaturas abaixo de 200°C. Observa-se apenas duas perdas de massa (Tabela 3.6), a que corresponde a quebra das cadeias com terminais vinilídenos, na faixa de 220 a 270°C, e a que está relacionada com a cisão aleatória da cadeia, na faixa de 340 a 350°C.

Tabela 3.6 - Dados termogravimétricos dos copolímeros de *p*-MOPhMA

Amostra	F ₁	F ₂	Meio de reação	T _{di} (°C)	Perda de massa %	T _{di} (°C)	Perda de massa %
58	0,85	0,15	solução	250	13	350	73
59	0,66	0,34	solução	234	19	350	72
60	0,38	0,62	solução	221	15	347	74
52	0,33	0,67	massa	252	7	347	85
53	0,27	0,73	massa	260	13	344	86
54	0,19	0,81	massa	266	7	342	86
55	0,11	0,89	massa	270	8	340	89
56	0	1,00	massa	276	7	340	89
61	0	1,00	solução	270	11	341	86

Não foi possível observar a T_g do copolímero devido à proximidade dos valores de T_g dos homopolímeros (110°C do PMMA e 135°C do P(*p*-MOPhMA)). O resultado apresenta-se como um traço alargado não permitindo assim a determinação precisa de um valor.

3.4 - MODIFICAÇÃO DO P(*p*-MOPhMA) COM 4-PTD

Os resultados preliminares indicam uma reação lenta (6 horas), porém quantitativa, entre a 4-PTD e o grupo pendente *p*-metoxifenila da cadeia polimérica.

A Análise Elementar (CHN) revela que cerca de dez por cento dos meros que constituem a cadeia principal encontram-se ligados a grupos 4-fenil urazoil.

É sabido que a reação de modificação segue um mecanismo de substituição eletrofílica aromática ⁽⁷⁹⁾, a lenta velocidade de reação pode ser explicada com base no fato de que a ligação da carbonila diretamente ao anel aromático diminui sua densidade eletrônica, contrabalançando o efeito ativador do grupo metoxi.

Como o grupo *p*-metoxifenila apresenta um bom potencial a ser explorado como funcionalidade latente, através da modificação com 4-PTD, na obtenção de sistemas poliméricos reticulados e como modificadores da cadeia principal, o efeito adverso observado poderia ser contornado através da introdução de um grupo espaçador que atuasse como um isolador eletrônico, por exemplo CH₂, entre a carbonila e o anel aromático. Isto poderia permitir reações mais rápidas e provavelmente atingir mais altos teores de modificação.

4 - CONCLUSÕES

Os metacrilatos de fenila *para* substituídos, nas condições estudadas, não parecem polimerizar via GTP, ou o fazem muito lentamente. As condições estudadas foram: em solução de THF, com 0,04 ml ($1,97 \times 10^{-4}$ mol) de MTS (iniciador), monômero suficiente para uma massa molecular entre 7.000 a 10.000 e TBF (catalisador necessário para obter-se razões I / C variando de 1 a 500). O fato de não ocorrer reação ou ela ser muito lenta leva à conclusão de que pelo menos nestes casos o efeito eletrônico do substituinte R do éster é importante.

Grupos substituintes, com efeito eletrônico diferindo tanto em natureza (acceptor e doador) quanto em intensidade, tais como para-bromo, para-nitro, para-metil e para-metoxi foram estudados. Os comportamentos químicos dos correspondentes metacrilatos foram analisados sob o foco dos mecanismos propostos. Foi constatado que devido a existência, nos monômeros, de um sistema π extensivamente conjugado, os efeitos eletrônicos originários do anel aromático podem afetar as distribuições de carga em dois sítios críticos para a GTP: o grupo carbonila e o grupo vinila; deste modo alterando o balanço eletrônico entre os requisitos nucleofílico e eletrofílico, que permite o estabelecimento do complexo ativado na GTP. A diminuição da polarização na carbonila leva à uma desativação da liga dupla, o que impede ou reduz sensivelmente a possibilidade de polimerização. Um aumento acentuado da polarização do grupo carbonila, acarreta uma diminuição considerável na nucleofilia do átomo de oxigênio deste grupo, sendo este mais um indício de que o mecanismo de reação é provavelmente iônico.

Seria interessante, no futuro, tentar uma copolimerização via GTP entre os monômeros *p*-MOPhMA e *p*-NO₂PhMA. Talvez ocorra um mecanismo similar ao da copolimerização do PMA com o metacrilato de 2-naftila, ou seja a formação de complexo de transferência de carga, cancelando os efeitos que impedem a GTP.

O estudo da polimerização radicalar do *p*-MOPhMA mostrou que o radical gerado a partir do monômero apresenta uma boa relação entre estabilidade e reatividade. Todos os resultados levaram à conclusão de que a etapa de propagação predomina sobre a terminação. Na cinética de polimerização, onde o valor de $k_p / k_t^{\frac{1}{2}}$ do PhMA igual a 0,17 foi tomado como base, observa-se que o *p*-MOPhMA apresenta $k_p / k_t^{\frac{1}{2}} = 0,24$, ou seja, 1,4 vezes maior. Entretanto o 2,6-diMPhMA, que tem a etapa de propagação dificultada pelo efeito estérico, apresenta um valor de $k_p / k_t^{\frac{1}{2}} = 0,056$, ou seja, 3 vezes menor que o do PhMA. Como consequência, obtém-se polímeros de alta massa molecular, com poucos defeitos na cadeia, provavelmente poucas ramificações e em altas conversões.

Se o resultado da cinética de polimerização do *p*-MOPhMA for comparado com o do MMA, cujo valor de $k_p / k_t^{\frac{1}{2}}$ é 0,10, conclui-se que também neste caso há uma predominância da propagação em favor do primeiro. Este comportamento é comprovado na copolimerização dos dois monômeros onde observa-se sempre uma incorporação preferencial do *p*-MOPhMA sobre a do MMA. Os valores de $r_{p\text{-MOPhMA}} = 1,9$ e $r_{\text{MMA}} = 0,5$ levam à conclusão de que a cadeia principal do copolímero exhibe alguns pequenos blocos de P(*p*-MOPhMA) e segmentos aleatórios dos dois comômeros.

Estudos do comportamento térmico por TGA e DSC revelaram que os polímeros radicalares apresentam vários defeitos estruturais, ligações fracas, e permitem estabelecer suas prováveis localizações na cadeia principal, que podem ser correlacionados com a natureza da etapa de terminação. Embora ocorra um bom aumento da T_g (135°C) através da inserção do grupo aromático, as baixas temperaturas de decomposição inicial, exibidas pelos polímeros radicalares, limitam o seu potencial tecnológico.

O conceito de funcionalidade latente para a modificação seletiva do grupo para-metoxifenila com triazolinadionas fica prejudicado pelo efeito desativador da carbonila do éster sobre o anel aromático, pois a reação, apesar de ser quantitativa, se torna extremamente lenta para fins práticos. A introdução de um grupo espaçador, que isole os dois sistemas π , permitirá o grupo arila ser usado como sítio específico de reticulação, como pretendido originalmente.

5. BIBLIOGRAFIA

1. NEMEC, J. W., KIRCH, L.S. Methacrylic acid and derivatives.
In: MARK, H. F. et al. (coord.) **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**. 3. ed. New York : John Wiley, 1981. v. 15, p. 346-376.
2. BILLMEYER, Jr., F.W. **Textbook of polymer science**. 3. ed. New York : John Wiley, 1984. p. 387-389.
3. DAOU, M. **Síntese e caracterização de polimetacrilatos de alquila acíclica contendo grupos 2,6-dimetilfenila. Polimerização radicalar versus transferência de grupo**. Porto Alegre : UFRGS, 1993. 246f. Dissertação (Mestrado) - Porto Alegre : Instituto de Química, UFRGS, 1993.
4. CORLEY, R. S. Esters of methacrylic acid other than methyl methacrylate.
In: BLOUT, E. R. et al. **Monomers, a collection of data and procedures on the basic materials for the synthesis of fibers, plastics, and rubbers**. New York : Interscience Publisher, 1951. p. 3-12.
5. BECERRA, M., RADIC, D., GARGALLO, L. Solution properties and unperturbed dimensions of poly (pentachlorophenyl methacrylate). **Makromol. Chem.**, Basel, v. 179, n. 9, p. 2241-2249, 1978.
6. NISHIKUBO, T., SAITA, S. New thermo-crosslinking reactions of copolymers of phenyl methacrylates by use of polyfunctional epoxy compounds. **Makromol. Chem.**, Basel, v. 188, n. 4, p. 799-809, 1987.
7. JANOVIC, Z., SARIC, K., VOGL, O. Copolymers of bromine-containing monomers. 6. Terpolymerization of styrene, acrylonitrile, and 2,4,6 - tribromophenyl methacrylate. **J. Macromol. Sci.: Chem.**, New York, v. A22, n. 1, p. 85-103, 1985.

8. CHOI, W.-J., KIM Y.-B., KNOW, S.-K., LIM, K.-T., CHOI, S.-K.
Synthesis, characterization, and modification of poly (tert - butyl methacrylate - b -alkyl methacrylate b - tert - butyl methacrylate) by group - transfer polymerization. **J. Polym. Sci.: Part A. Polym. Chem.**, New York, v. 30, p. 2143-2148, 1992.
9. FURNISS, B. S., HANNAFORD, A. J., SMITH, P.W.G., TATCHELL, A. R.
Vogel's textbook of practical organic chemistry. Essex : Longman Scientific & Technical, 1989. p. 692-693.
10. BANKS, A.R., FIBIGER, R. F., JONES, T. A convenient synthesis for methacrylates. **J. Org. Chem.**, Washington, v. 42, n. 24, p. 3965-3966, 1977.
11. ALLEN, R.D., McGRATH, J.E. Synthesis of tactic poly (alkyl methacrylate) homo and copolymers. **Polym. Prepr.**, New York, v. 25, n. 2, p. 9-11, 1984.
12. ALLEN, R. D., McGRATH, J. E. Preparation of high purity, anionic polymerization grade alkyl methacrylate monomers. **Polym. Bull.**, Berlin, v. 15, n. 2, p. 127-134, 1986.
13. KINE, B. B., NOVAK, R. W. Methacrylic polymers. In: MARK, H. F. et al. (coord.). **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**. 3. ed. New York : John Wiley, 1985. v. 1, p. 377-398.
14. KINE, B. B., NOVAK, R. W. Acrylic and methacrylic ester polymers. In: MARK, H. F. et al. (coord.). **Encyclopedia of polymer science and engineering**. 2. ed. New York: Wiley Interscience, 1985. v. 1, p. 234-299.
15. MAYS, J.W., SIAKALI-KIOULAFA, E., HADJICHRISTIDIS, N. Glass transition temperatures of polymethacrylates with alicyclic side groups. **Macromolecules**, Washington, v. 23, n. 14, p. 3530-3531, 1990.

16. KRAUSE, S., GORMLEY, J. J., ROMAN, N., SHETER, J. A., WATANABE, W. H. Glass temperatures of some acrylic polymers. **J. Polym. Sci.: Part A. General Papers**, New York, v. 3, n. 10, p. 3573-3586, 1965.
17. KIHIRA, Y., SUGIYAMA, K. Dielectric relaxation of poly (tolyl methacrylate)s. **Makromol. Chem.**, Basel, v. 187, n. 10, p. 2445-2452, 1986.
18. PIEROZAN, N. **Síntese e caracterização de polimetacrilatos contendo grupos cíclicos pendentes: polimerização radicalar versus polimerização por transferência de grupo.** Porto Alegre : UFRGS, 1993. 145f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, UFRGS, 1993.
19. GARGALLO, L., HAMIDI, N., RADIC, D. Effect of the side chain structure on the glass transition temperature. 2. Poly (*o* - alkylphenyl methacrylate)s. **Thermochim. Acta**, Amsterdam, v. 114, p. 319-328, 1987.
20. KIHIRA, Y., SUGIYAMA, K. Dielectric relaxations of poly (methoxy-substituted phenyl methacrylate)s. **J. Macromol. Sci.: Phys.**, New York, v. B26, n. 2, p. 227-236, 1987.
21. WEBSTER, O. W. Living polymerization methods. **Science**, Washington, v. 251, p. 887-893, 1991.
22. GRESZTA, D., MARDARE, D., MATYJASZEWSKI, K. "Living" radical polymerization. 1. Possibilities and limitations. **Macromolecules**, Washington, v. 27, n. 3, p. 638-644, 1994.
23. MARDARE, D., MATYJASZEWSKI, K. "Living" radical polymerization of vinyl acetate. **Macromolecules**, Washington, v. 27, n. 3, p. 645-649, 1994.

24. WEBSTER, O. W., HERTLER, W.R., SOGAH, D.Y., FARNHAM, W.B., RAJANBABU, T. V. Group transfer polymerization with organosilicon initiators. **Polym. Prepr.**, New York, v. 24, n. 2, p. 52-53, 1983.
25. MAUGH II, T. H. New way to catalyze polymerization. **Science**, Washington, v. 222, p. 39, 1983.
26. WEBSTER, O. W. Group Transfer Polymerization. In: MARK, H. F. et al. (coord.). **Encyclopedia of polymer science and engineering**. 2. ed. New York : John Wiley, 1987. v. 7, p. 580-588.
27. WEBSTER, O. W., HERTLER, W. R., SOGAH, D. Y., FARNHAM, W. B., RAJANBABU, T. V. Group - transfer polymerization. 1. A new concept for addition polymerization with organosilicon initiators. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 105, n. 17, p. 5706-5708, 1983.
28. HERTLER, W. R., SOGAH, D. Y., WEBSTER, O. W., TROST, B. M. Group - transfer polymerization. 3. Lewis acid catalysis **Macromolecules**, Washington, v. 17, n. 7, p. 1415-1417, 1984.
29. DICKER, I. B., COHEN, G. M., FARNHAM, W. B., HERTLER, W. R., LAGANIS, E. D., SOGAH, D. Y. Oxyanions catalyse group - transfer polymerization to give living polymers. **Macromolecules**, Washington, v. 23, n. 18, p. 4034-4041, 1990.
30. SOGAH, D. Y., HERTLER, W. R. , WEBSTER, O. W. Polymer architecture control in group transfer polymerization. **Polym. Prepr.**, New York, v. 25, n. 2, p. 3-4, 1984.
31. WEBSTER, O. W. Group transfer polymerization - an overview. **Polym. Prep.**, New York, v. 27, n. 1, p. 161-162, 1986.

32. SOGAH, D. Y., HERTLER, W. R., WEBSTER, O. W., COHEN, G. M. Group transfer polymerization. Polymerization of acrylic monomers. **Macromolecules**, Washington, v. 20, n. 7, p. 1473-1488, 1987.
33. DOHERTY, M. A., MÜLLER, A. H. E. Kinetics of group transfer polymerization of tert - butyl methacrylate in tetrahydrofuran. **Makromol. Chem.**, Basel, v. 190, n. 3, p. 527-539, 1989.
34. MOLLER, M. A., AUGESTEIN, M., DUMONT, E., PENNEWIß, H. Controlled synthesis and characterization of statistical and block copolymers by group transfer polymerization. **New Polym. Mater.**, Utrecht, v. 2, n. 4, p. 315-328, 1991.
35. YU, H.-S., CHOI, W.-J., LIM, K.-T., CHOI, S.-K. Group transfer polymerization by bifunctional initiators: a simple method for ABA triblock copolymers. **Macromolecules**, Washington, v. 21, n. 9, p. 2893-2894, 1988.
36. HEFFT, M., SPRINGER, J. Liquid - crystalline AB block and graft copolymers via group transfer polymerization. **Makromol. Chem.: Rapid Commun.**, Basel, v. 11, n. 8, p. 397-401, 1990.
37. MASAR, B., VLCEK, P., KRIZ, J., KOVAROVA, J. Poly (methyl methacrylate) - block - poly (ethyl acrylate) by group transfer polymerization: synthesis and structural characterization. **Makromol. Chem. Phys.**, Basel, v. 195, n. 1, p. 289- 302, 1994.
38. MASAR, B., VLCEK, P. Block copolymers by sequential group transfer polymerization: poly (m ethyl methacrylate) - block - poly (2 - ethylhexyl acrylate) and poly (methyl methacrylate) - block - poly (tert - butyl acrylate). **Makromol. Chem. Phys.**, Basel, v. 195, n. 2, p. 671-678, 1994.

39. CATALGIL, H., JENKINS, A. D. "Group - transfer" copolymerization. **Eur. Polym. J.**, Oxford, v. 27, n. 7, p. 651-652, 1991.
40. SOGAH, D. Y., WEBSTER, O. W. Telechelic polymers by group transfer polymerization. **J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.**, New York, v. 21, n. 11, p. 927-931, 1983.
41. ZHU, Z., RIDER, J., YANG, C. Y., GILMARTIN, M. E., WNEK, G. E. Synthesis of PMMA star polymers with siloxane cores via group transfer polymerization using silyl ketene acetal functionalized cyclic siloxanes. **Macromolecules**, Washington, v. 25, n. 26, p. 7330-7333, 1992.
42. FARNHAM, W. B., SOGAH, D.Y. Group transfer polymerization. Mechanistic studies. **Polym. Prepr.**, New York, v. 27, n. 1, p. 167-168, 1986.
43. DIXON, D. A. Numerical simulation of polymers and polymer processes using supercomputers. **Polym. Mater. Sci. Eng.**, Washington, v. 58, p. 590-594, 1988.
44. MAI, P. M., MULLER, A. H. E. Kinetics of group transfer polymerization of methyl methacrylate in tetrahydrofuran, 1. Effect of concentration of catalyst and initiator on reaction rates. **Makromol. Chem.: Rapid Commun.**, Basel, v. 8, n. 2, p. 99-107, 1987.
45. MAI, P. M., MULLER, A. H. E. Kinetics of group transfer polymerization of methyl methacrylate in tetrahydrofuran, 2. Effect of monomer concentration and temperature on reaction rates. **Makromol. Chem.: Rapid Commun.**, Basel, v. 8, n. 5, p. 247-253, 1987.
46. MULLER, A. H. E. Group transfer and anionic polymerization: a critical comparison. **Makromol. Chem.: Macromol. Symp.**, Basel, v. 32, p. 87-104, 1990.

47. QUIRK, R. P., BIDINGER, G. P. Mechanistic role of enolate ions in "group transfer polymerization". **Polym. Bull.**, Berlin, v. 22, n. 1, p. 63-70, 1989.
48. QUIRK, R. P., REN, J. Mechanistic studies of group - transfer polymerization. Silyl group exchange studies. **Macromolecules**, Washington, v. 25, n. 24, p. 6612-6620, 1992.
49. BYWATER, S. Group transfer polymerization - a critical overview. **Makromol. Chem.: Macromol. Symp.**, Basel, v. 67, p. 339-350, 1993.
50. QUIRK, R. P., REN, J., BIDINGER, G. Mechanistic aspects of group transfer polymerization. **Makromol. Chem.: Macromol. Symp.**, Basel, v. 67, p.351-363, 1993.
51. WEBSTER, O. W. Mechanism of GTP: can all of the available data be accomodated? **Makromol. Chem.: Macromol. Symp.**, Basel, v. 67, p. 365-371, 1993.
52. ZHUANG, R., MULLER, A. H. E. Group transfer polymerization of *n* - butyl acrylate with Lewis acid catalyst. 1. Kinetic investigation using HgI₂ as a catalyst in toluene. **Macromolecules**, Washington, v. 28, n. 24, p. 8035 -8042, 1995.
53. STEVENS, M. P. **Polymer chemistry: an introduction**. 2. ed. Oxford : Oxford University Press, 1990. cap. 6
54. COWIE, J. M. G. **Polymers: chemistry & physics of modern materials**. 2. ed. New York: Chapman & Hall, 1991. cap. 3.
55. YOUNG, R. J., LOVELL, P.A. **Introduction to polymers**. 2. ed. New York: Chapman & Hall, 1991. p. 43-68.

56. O'BRIEN, J. L., GORNICK, F. Chain transfer in the polymerization of methyl methacrylate. I. Transfer with monomer and thiols. The mechanism of the termination reaction at 60°. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 77, n. 18, p. 4757- 4763, 1955.
57. KASHIWAGI, T., INABA, A., BROWN, J. E. Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly (methyl methacrylates). **Macromolecules**, Washington, v. 19, n. 8, p. 2160-2168, 1986.
58. YUKI, H., OKAMOTO, Y., SHIMADA, Y., OHTA, K., HATADA, K. J. **Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.**, New York, v. 17, n. 4, p. 1215-1225, 1979.
59. WEI, Y., WNEK, G. E., **Polym. Prepr.**, New York, v. 28, n. 1, p. 252-253, 1987.
60. BUBACK, M. et al. Consistent values of rate parameters in free radical polymerization systems. II. Outstanding dilemmas and recommendations. **J. Polym. Sci.: Part A. Polym. Chem.**, New York, v. 30, n. 5, p. 851- 863, 1992.
61. MATSUMOTO, A., MIZUTA, K. Detailed kinetic analysis of the radical polymerization of trans - 4 - tert - butylcyclohexyl methacrylate in benzene based on the rate constant determined by electron spin resonance spectroscopy. **Macromolecules**, Washington, v. 27, n. 20, p. 5863- 5870, 1994.
62. SENOGLES, E., WOOLF, L. A. Polymerization kinetics dead - end radical polymerization. **J. Chem. Ed.**, Washington, v. 44, n. 3, p. 157-159, 1967.

63. RUSSELL, G. T., GILBERT, R. G., NAPPER, D. H. Chain - length - dependent termination rate processes in free - radical polymerizations. 1. Theory. **Macromolecules**, Washington, v. 25, n. 9, p. 2459-2469, 1992.
64. TOBOLSKY, A. V. Dead - end radical polymerization. **J. Am. Chem. Soc.**, Washington, v. 80, p. 5927-5929, 1958.
65. BURNETT, G. M., EVANS, P., MELVILLE, H. W. Polymerization of esters of methacrylic acid. Part I. The polymerization of *n* - butyl methacrylate. **Trans. Faraday Soc.**, London, v. 49, p. 1096-1104, 1953.
66. OTSU, T., ITO, T., IMOTO, M. Vinyl Polymerization.LXXIX. Effect of the alkyl group on the radical polymerization of alkyl methacrylates. **J. Polym. Sci.:** Part A. General Papers, New York, v. 2, p. 2901-2906, 1964.
67. OTSU, T., ITO, T., IMOTO, M. Further correlations between the reactivity and the structure of alkyl acrylates and methacrylates. **J. Polym. Sci.:** Part A-1. Polym. Chem., New York, v. 4, n. 3, p. 733-736, 1966.
68. BOUDEVSKA, H., POPMINCHEV, V. Polymerization of methacrylates containing aromatic nuclei with different electro donating capacity. **Makromol. Chem.**, Basel, v. 143, p. 19-24, 1971.
69. MIHAJLOV, M., BOUDEVSKA, H. Polymerization of methacrylates containing furan nuclei with different electron - donor capacity. **Makromol. Chem.**, Basel, v. 117, p. 80-85, 1968.
70. KADOMA, Y., TOIDA, T., TAKEDA, K., UNO, K., IWAKURA, Y. Polymerization of methacrylates. I. Polymerization reactivity of picryl methacrylate. **J. Polym. Sci.:** Polym. Chem. Ed., New York, v. 13, p.707-716, 1975.

71. OTSU, T., YAMADA, B., SUGIYAMA, S., MORI, S. Effects of *ortho* - substituents on reactivities, tacticities, and ceiling temperatures of radical polymerizations of phenyl methacrylates. **J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.**, New York, v. 18, n. 7, p. 2197-2207, 1980.
72. COWIE, J. M. G. **Polymers: chemistry & physics of modern materials**. 2. ed. New York : Chapman & Hall, 1991. cap. 5.
73. FINEMAN, M., ROSS, S. D. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization. **J. Polym. Sci.**, New York, v. 5, n. 2, p. 259-265, 1950.
74. KELEN, T., TÜDÖS, F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method. **J. Macromol. Sci.: Chem.**, New York, v. A9, n. 1, p. 1-27, 1975.
75. KELEN, T., TÜDÖS, F., TURCSÁNYI, B. Confidence intervals for copolymerization reactivity ratios determined by the Kelen-Tüdös method. **Polym. Bull.**, Berlin, v. 2, n. 1, p. 71-76, 1980.
76. BAUDUIN, G., BOUTEVIN, B., BELBACHIR, M., MEGHABAR, R. Determination of reactivity ratios in radical copolymerization: a comparison of methods for a methacrylate / N-vinylpyrrolidone system. **Macromolecules**, Washington, v. 28, n. 6, p. 1750-1753, 1995.
77. McFARLANE, R. C., REILLY, P. M., O'DRISCOLL, K.F. Comparison of the precision of estimation of copolymerization reactivity ratios by current methods. **J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.**, Washington, v. 18, n. 1, p. 251-257, 1980.
78. TIDWELL, W. P., MORTIMER, G. A. Science of determining copolymerization reactivity ratios. **J. Polym. Sci.: Part A. General Papers**, New York, v. A 3, p. 369-387, 1965.

79. STADLER, R., ARAUJO, M. A. de, KUHRAU, M., ROSCH, J. Low temperature modification of polymers by triazolinediones. Electrophilic substitution of poly (oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene). **Makromol. Chem.**, Basel, v. 190, p. 1433-1443, 1989.
80. WEBER, M., STADLER, R. Hydrophilic-hydrophobic two-component polymer networks: 1. Synthesis of reactive poly(ethylene oxide) telechelics. **Polymer**, London, v. 29, n. 6 p. 1064-1070, 1988.
81. WEBER, M., STADLER, R. Hydrophilic-hydrophobic two-component polymer networks: 2. Synthesis and characterization of poly(ethylene oxide)- linked-polybutadiene. **Polymer**, London, v. 29, n. 6 p. 1071-1078, 1988.
82. LEONG, K.-W., BUTLER, G. B. Chemical reactions on polymers. II. Modification of diene polymers with triazolinediones via the ene reaction. **J. Macromol. Sci.: Chem.**, New York, v. A14, n. 3, p. 287-319, 1980.
83. MALLAKPOUR, S. E., BUTLER, G. B. Uncatalyzed polymerization of bistriazolinediones with electron-rich aromatic compounds via electrophilic aromatic substitution. **Polym. Prepr.**, New York, v. 27, n. 1, p. 111-113, 1986.
84. MALLAKPOUR, S. E., BUTLER, G.B. Modification of polymers via electrophilic aromatic substitution. **J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.**, Washington, v. 27, p. 125-138, 1989.
85. FREITAS, L. L. de L., STADLER, R. Thermoplastic elastomers by hydrogen bonding. 3. Interrelations between molecular parameters and rheological properties. **Macromolecules**, Washington, v. 20, n. 10, p. 1750-1753, 1995.

86. PERRIN, D.D., AMAREGO, W.L.F., PERRIN, D.R. **Purification of laboratory chemicals**. 3. ed. Oxford : Pergamon Press, 1966. 390p.
87. PETROWITZ, H. -J. TS. Synthetic organic products. In: STAHL, E. (ed.) **Thin layer chromatography: a laboratory handbook**. 2. ed New York : Springer-Verlag, 1969. p. 663.
88. OTSU, T., ITO, T., FUJII, Y., IMOTO, M. The reactivities of nuclear-substituted phenyl methacrylates in radical copolymerization with styrene. **Bull. Chem. Soc. Japan**, Tokyo, v. 41, n. 1, p. 204-207, 1968.
89. FURNISS, B. S., HANNAFORD, A. J., SMITH, P. W. G., TATCHELL, A. R. **Vogel's textbook of practical organic chemistry**. 5. ed Essex : Longman Scientific & Technical, 1989. p.872.
90. HARTMAN, W. W. In: GILMAN, H., BLATT, A. H. **Organic syntheses**. 2. ed 1941. v.I p.175.
91. GÜNTHER, H. **NMR Spectroscopy**.:basic principles, concepts, and applications in chemistry. 2. ed New York : John Wiley, 1996 p. 105-107.
92. COLLINS, E.A., BARES, J., BILLMEYER Jr., F.W. **Experiments in polymer science**. New York : John Wiley, 1973. p. 335.
93. HARDGROVE, G.L., TARR, D.A., MIESSLER, G.L. Polymers in the physical chemistry laboratory: an integrated experimental program. **J. Chem. Ed.**, Washington, v. 67, n. 11, p. 979-981, 1990.
94. CACIOLI, P., MOAD, G., RIZZARDO, E., SERELIS, A.K., SOLOMON, D.H. The use of model compounds in interpreting the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) effect of groups produced during termination of polymerization. **Polym. Bull.**, Berlin, v. 11, n. 4, p. 325-328, 1984.

95. MASSON, J. C., Decomposition rates of organic free radical initiator. In: BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., (ed.) **Polymer handbook**. 3. ed. New York : John Wiley, 1989. p. II/3.
96. KAMACHI, M., SATOH, J., LIAW, D. J., NOZAKURA, S. I. Solvent effects on radical polymerization of vinyl benzoate and phenyl methacrylate. **Macromolecules**, Washington, v. 10, n. 2, p. 501-502, 1977.
97. YOKOTA, K., KANI, M., ISHII, Y. Determination of propagation and termination rate constants for some methacrylates in their radical polymerizations. **J. Polym. Sci.: Part A-1. Polym. Chem.**, New York, v. 6, p. 1325-1339, 1968.
98. YAMADA, B., SUGIYAMA, S., MORI, S., OTSU, T. Low ceiling temperature in radical polymerization of 2,6-dimethylphenyl methacrylate. **J. Macromol. Sci.: Chem.**, New York, v. A15, n. 2, p. 339-345, 1981.

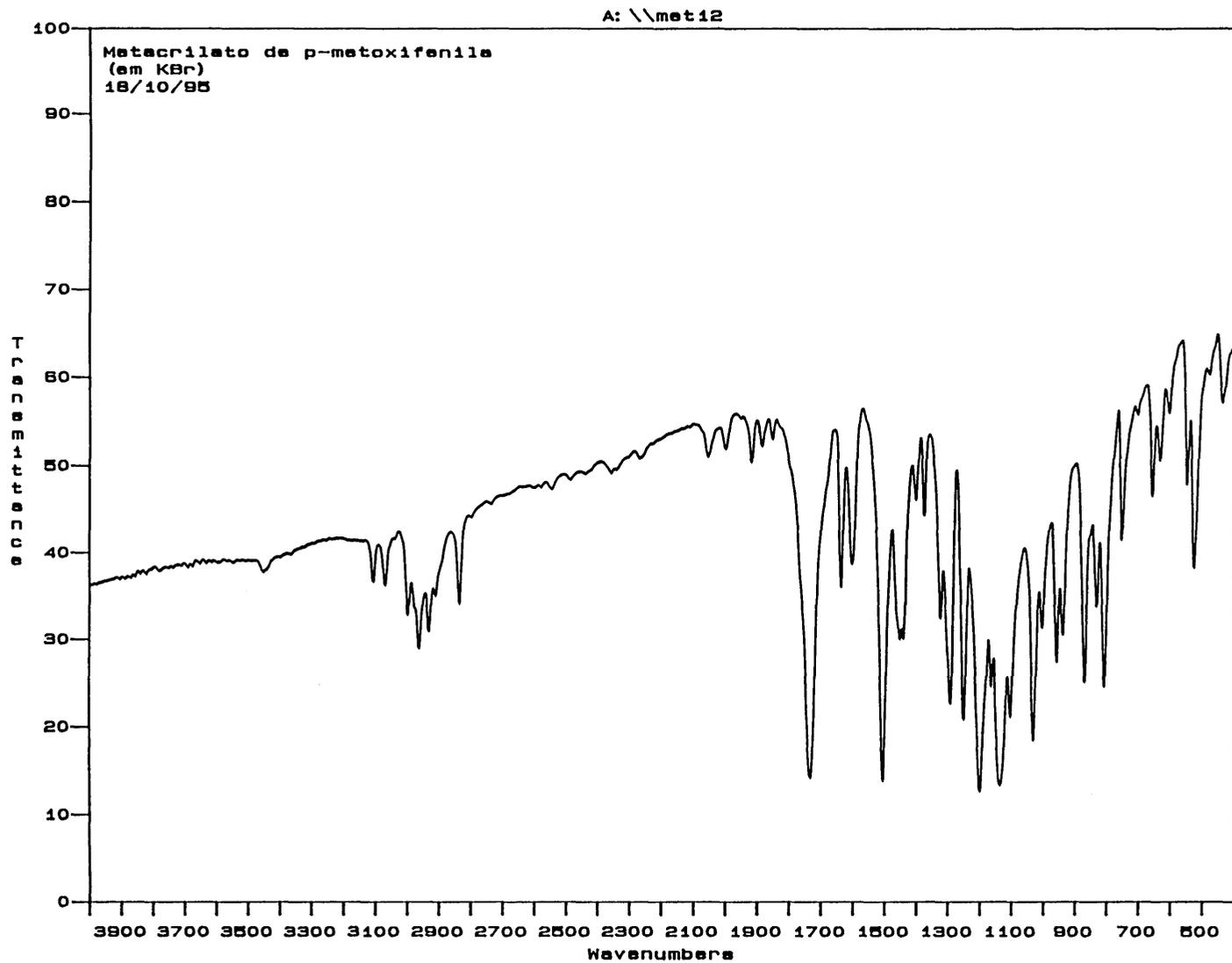


Figura 6.1: Espectro de IV do *p*-MOPhMA, em pastilha de KBr

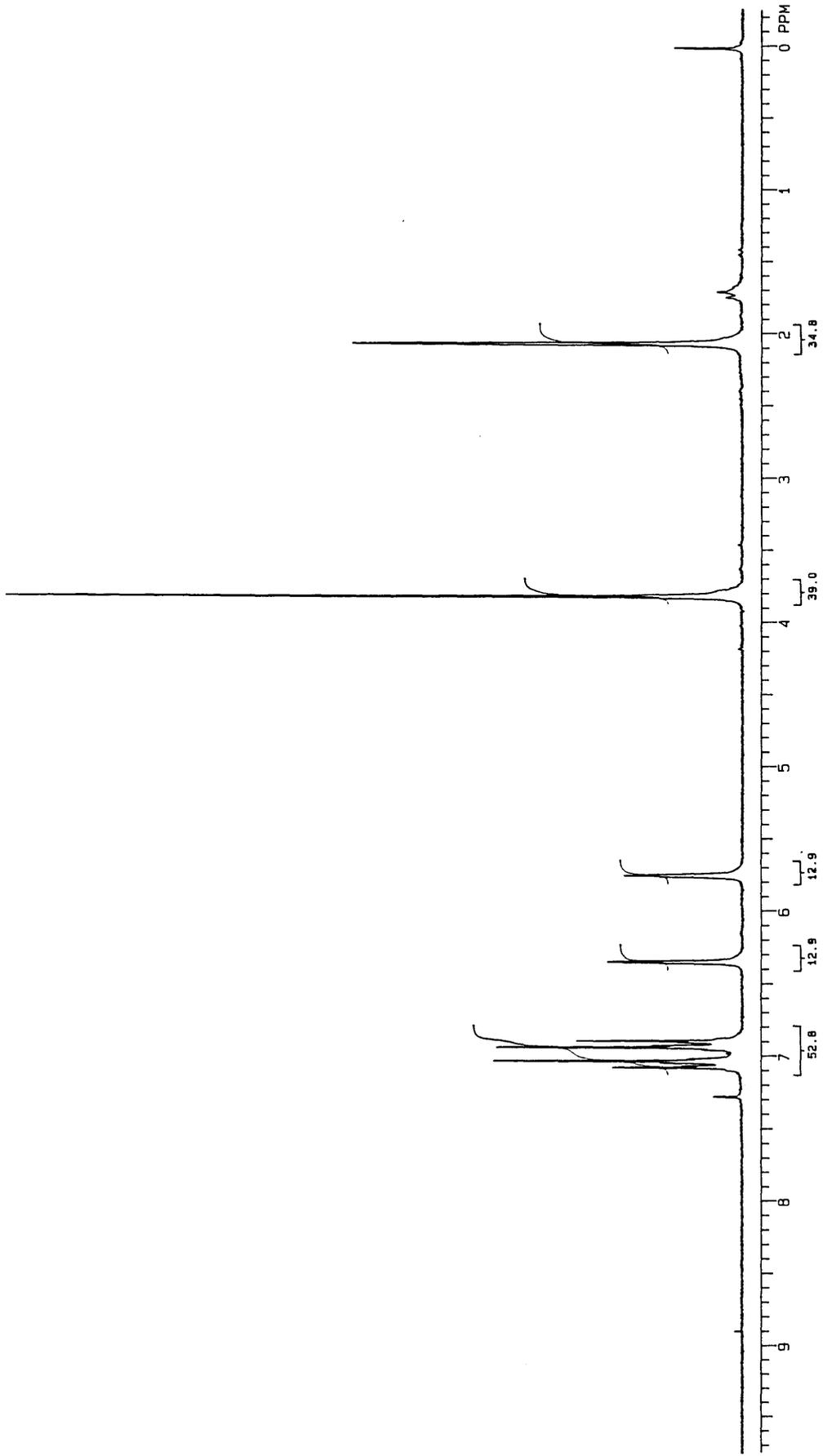


Figura 6.2: Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do p -MOPhMA

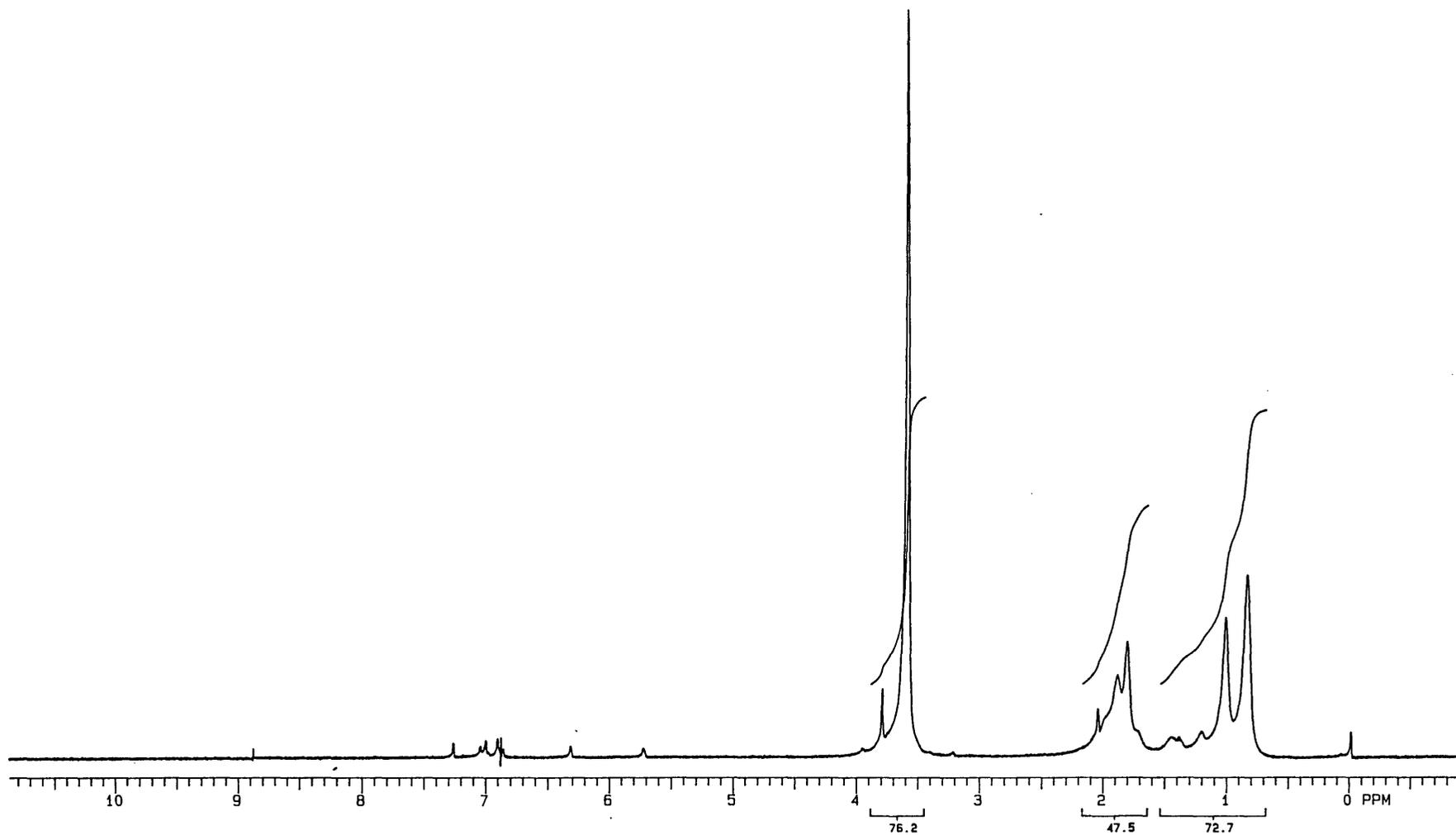


Figura 6.3: Espectro de RMN-H¹ em CCl₃D do MMA, polimerização em solução

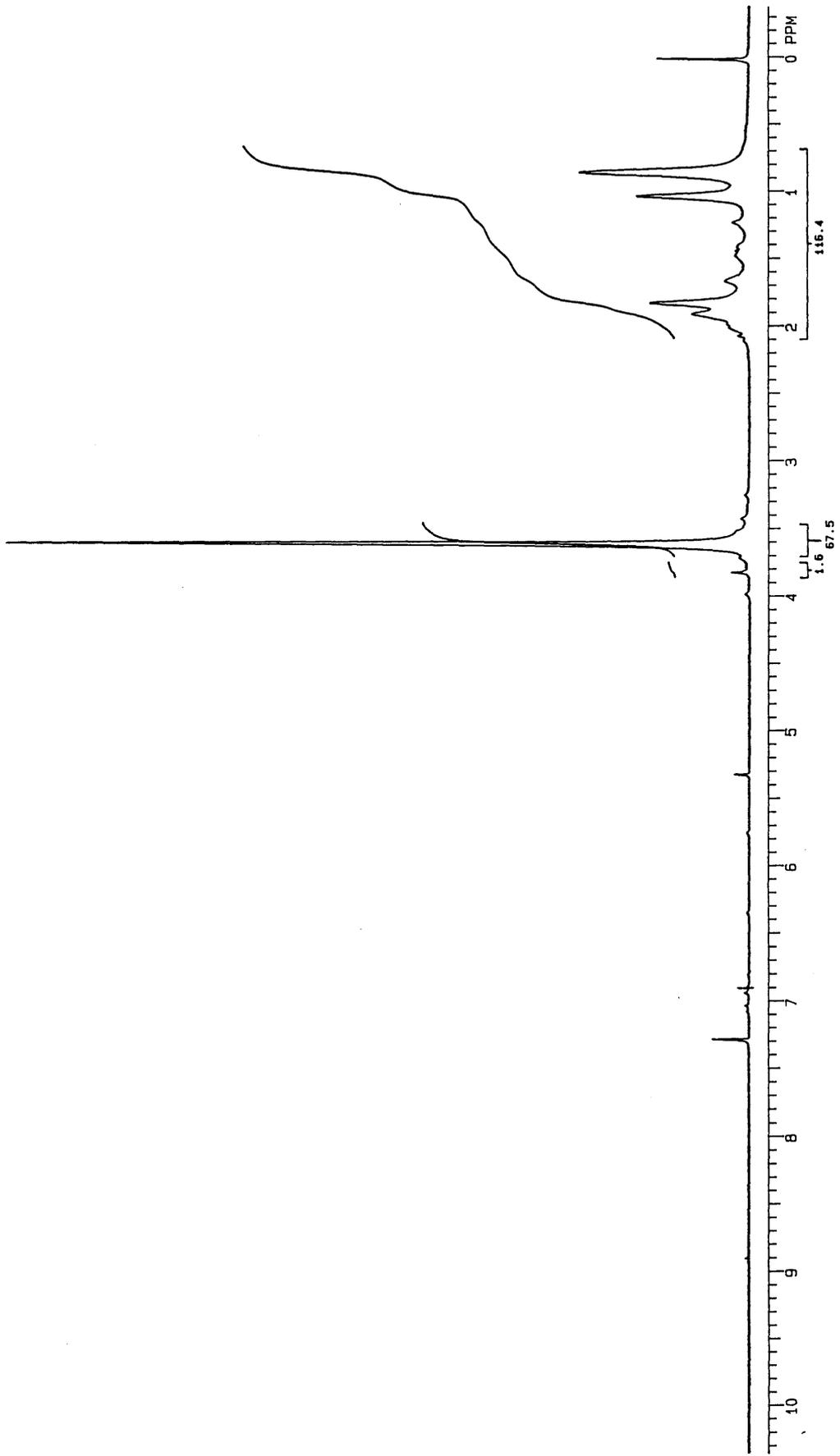


Figura 6.4: Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do MMA, polimerização em massa

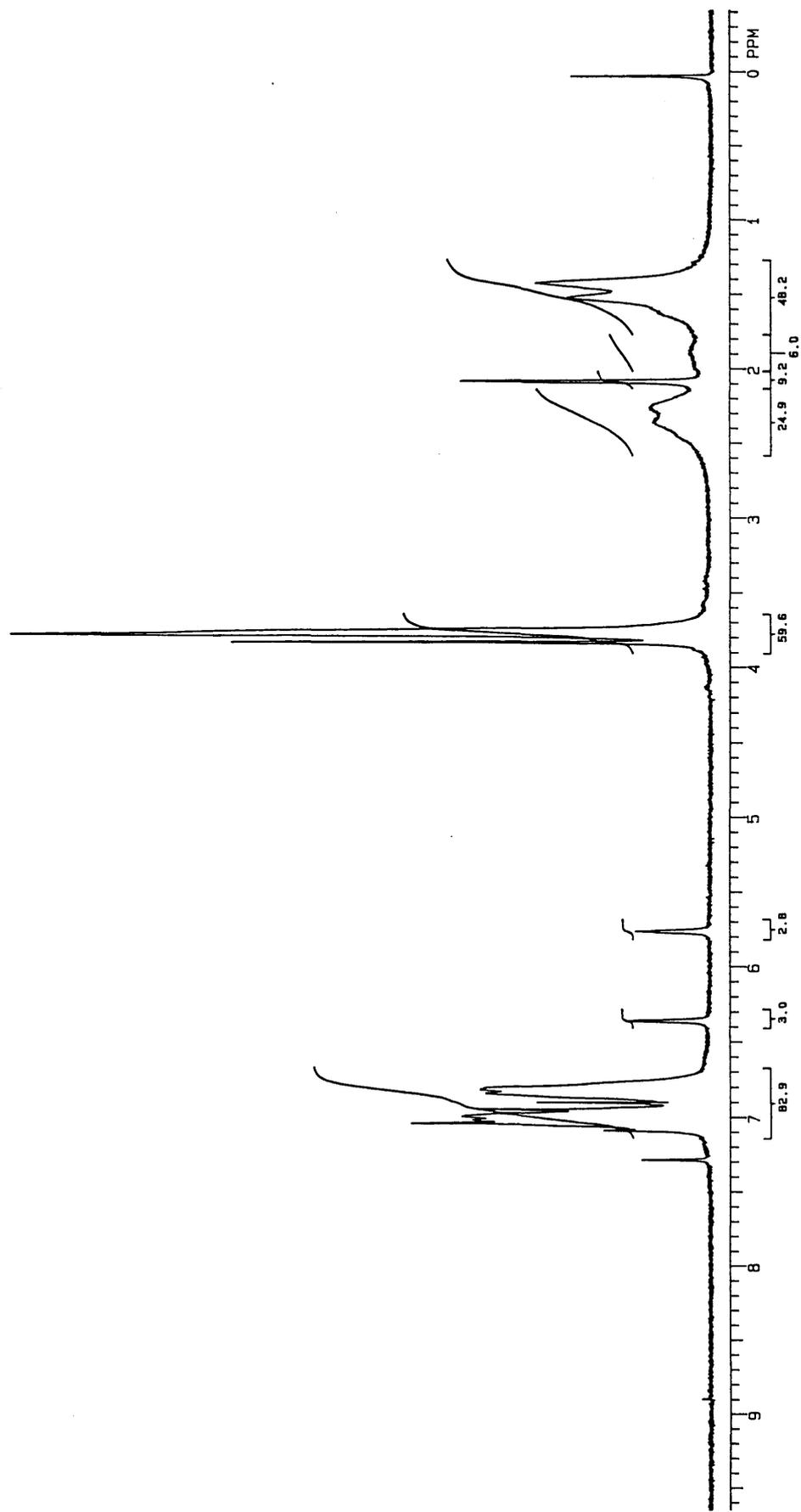


Figura 6.5: Espectro de RMN- ^1H em CCl_3D do P(p-MOPhMA), polimerização em solução

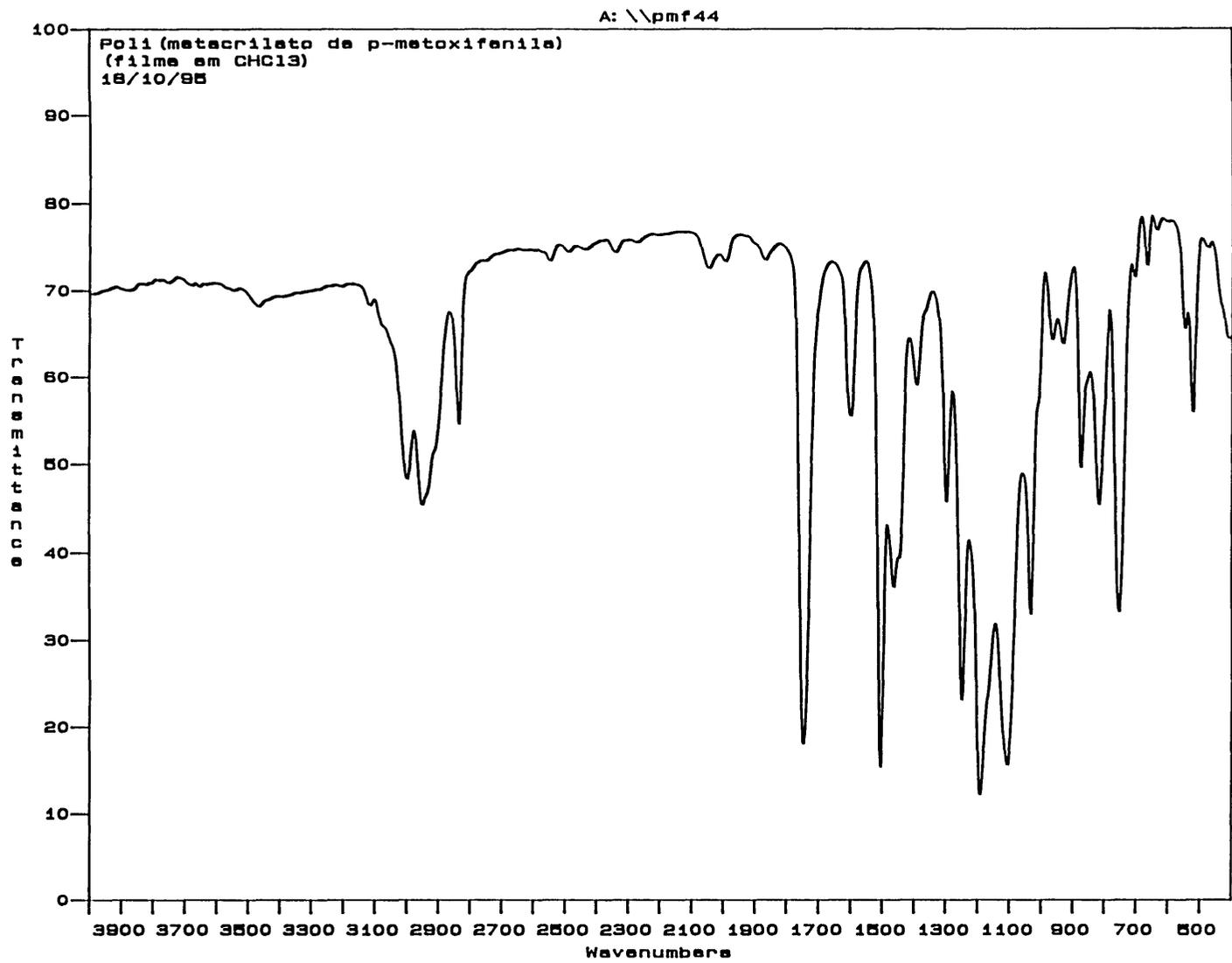


Figura 6.6: Espectro de IV do P(*p*-MOPhMA), em pastilha de KBr

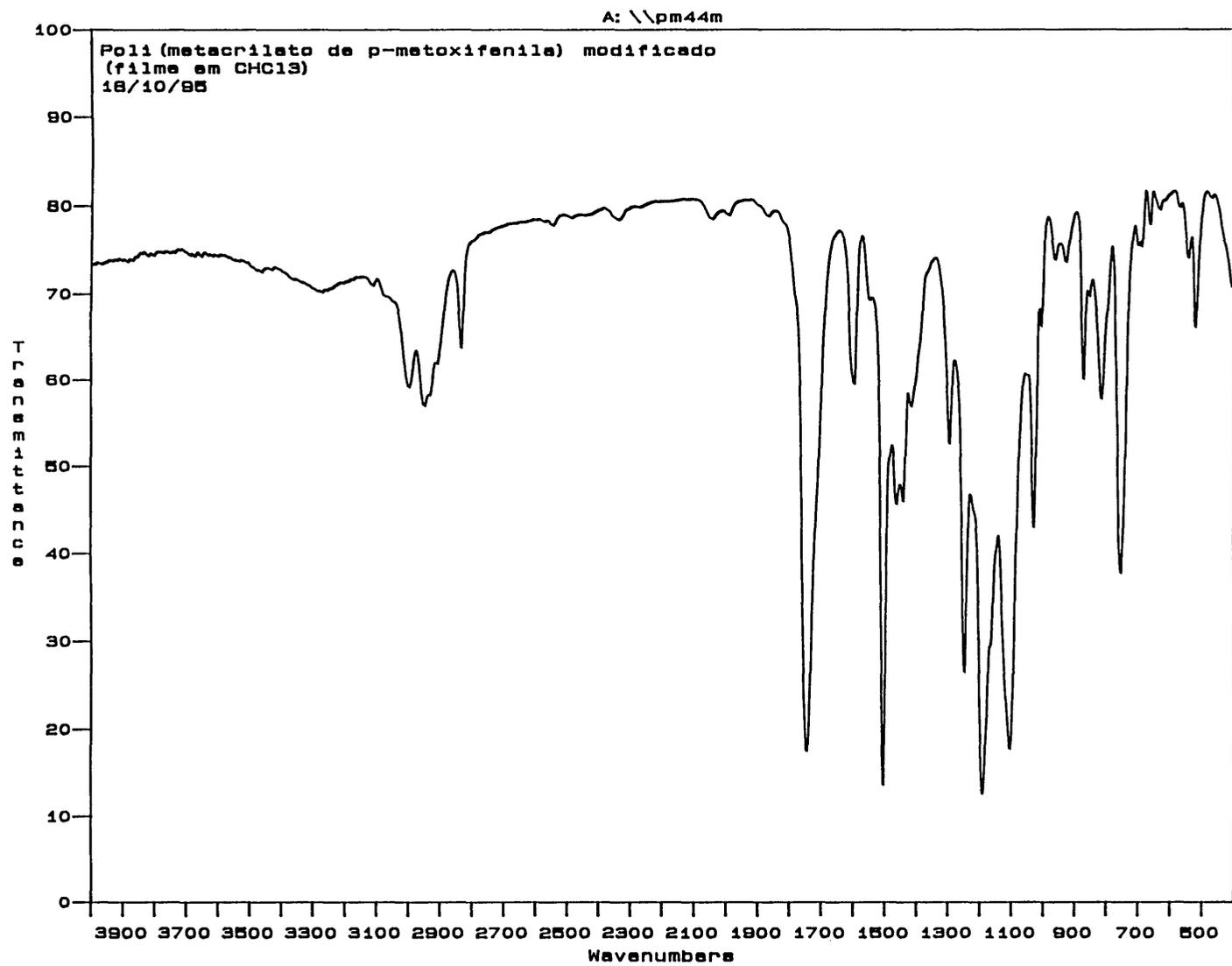


Figura 6.7: Espectro de IV do P(*p*-MOPhMA) modificado com 4-PTD, em pastilha de KBr

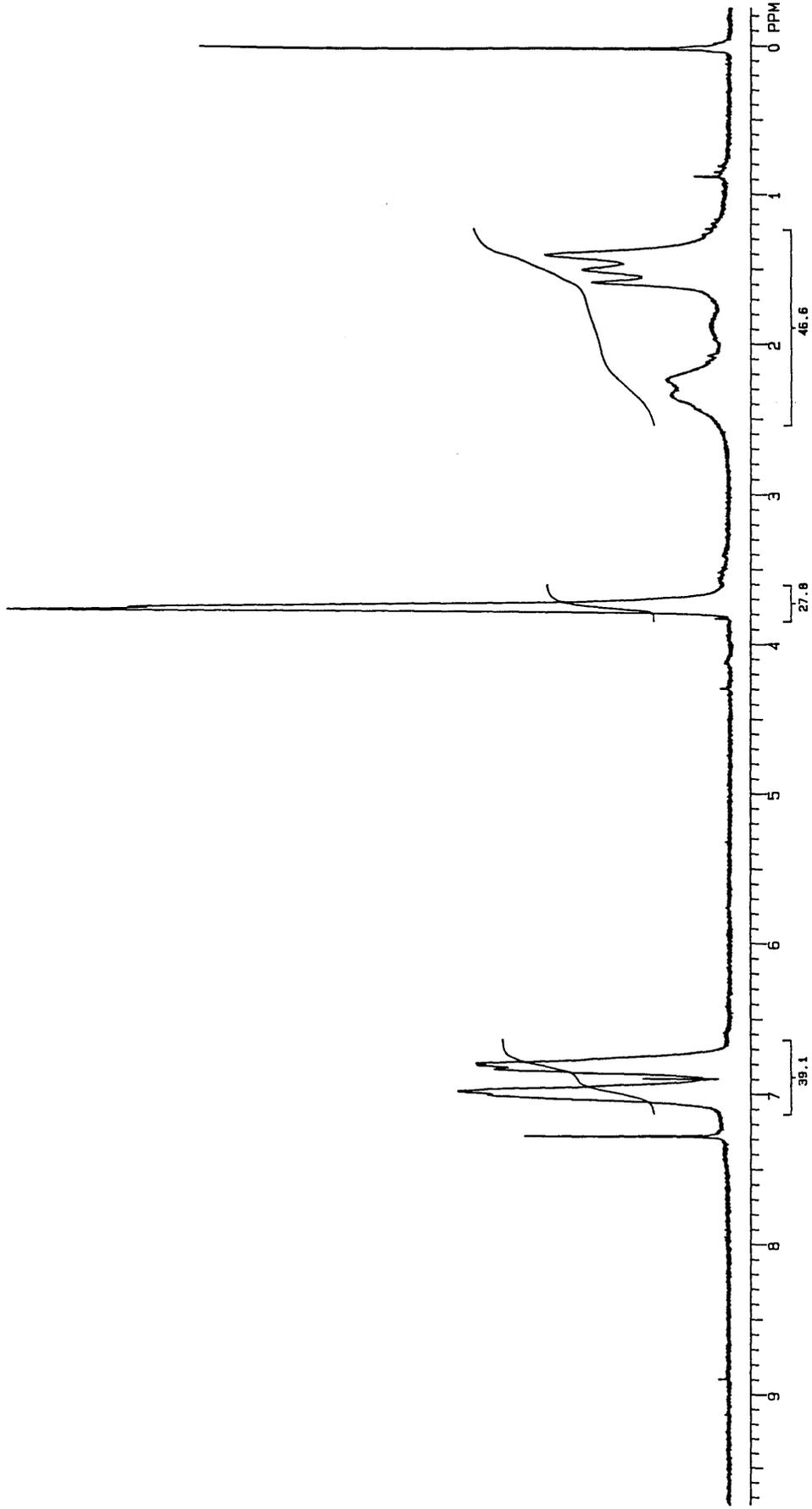


Figura 6.8: Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do P(*p*-MOPhMA), polimerização em solução, amostra 44

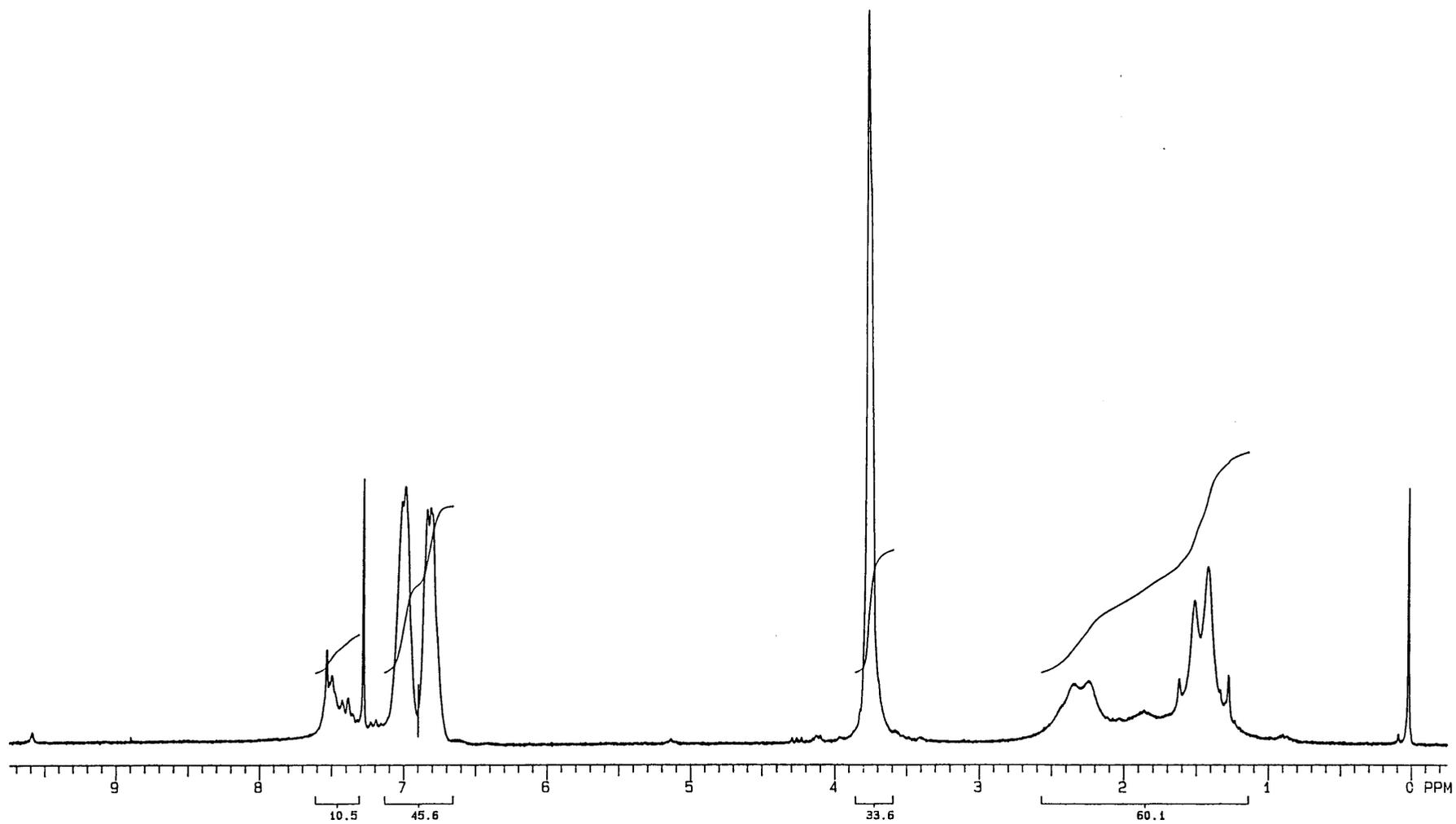


Figura 6.9: Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do P(*p*-MOPhMA) modificado com 4-PTD, polimerização em solução, amostra 44 (modificada)

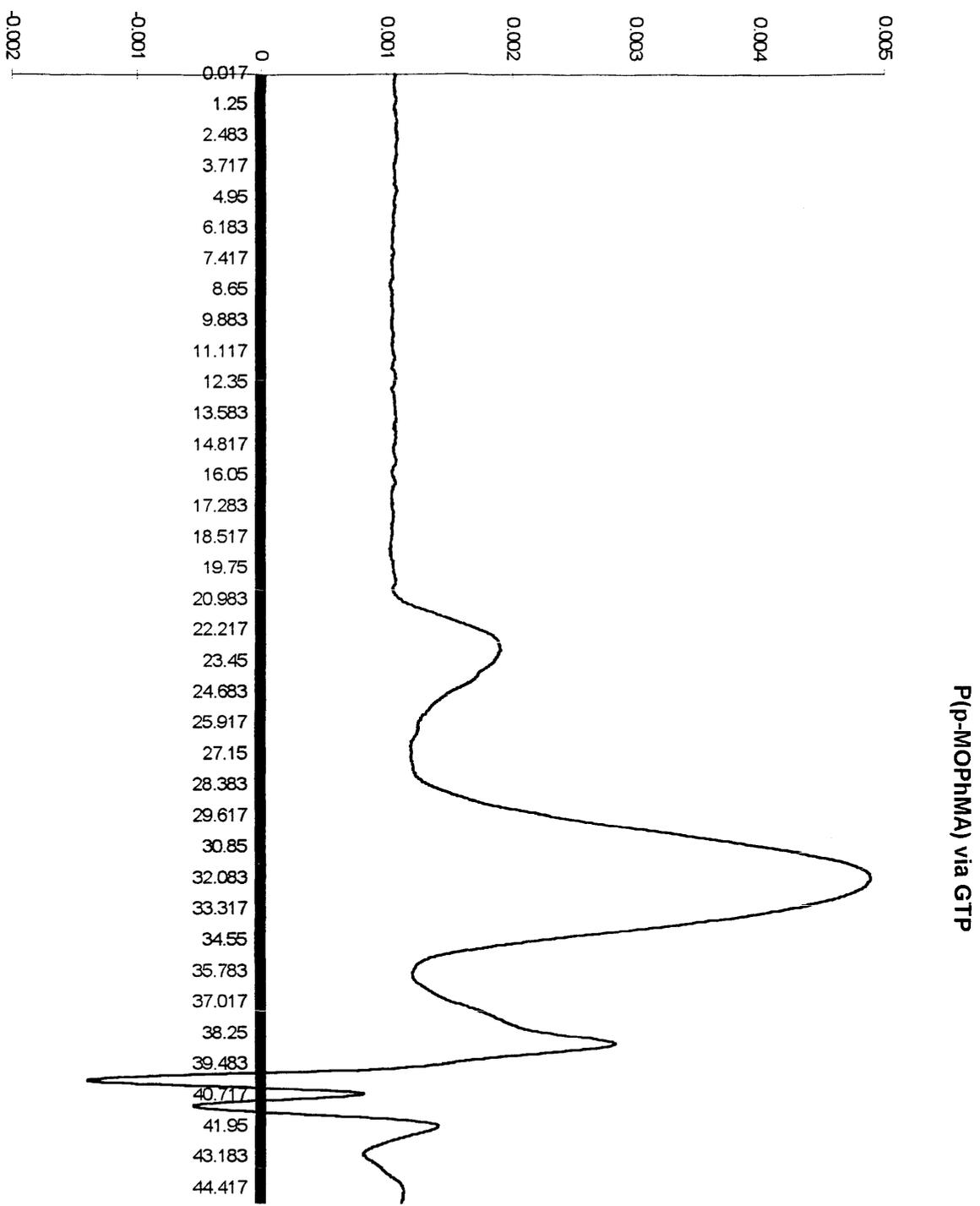


Figura 6.10: Curva de GPC do homopolímero de *p*-MOPhMA obtido nas condições de GTP.

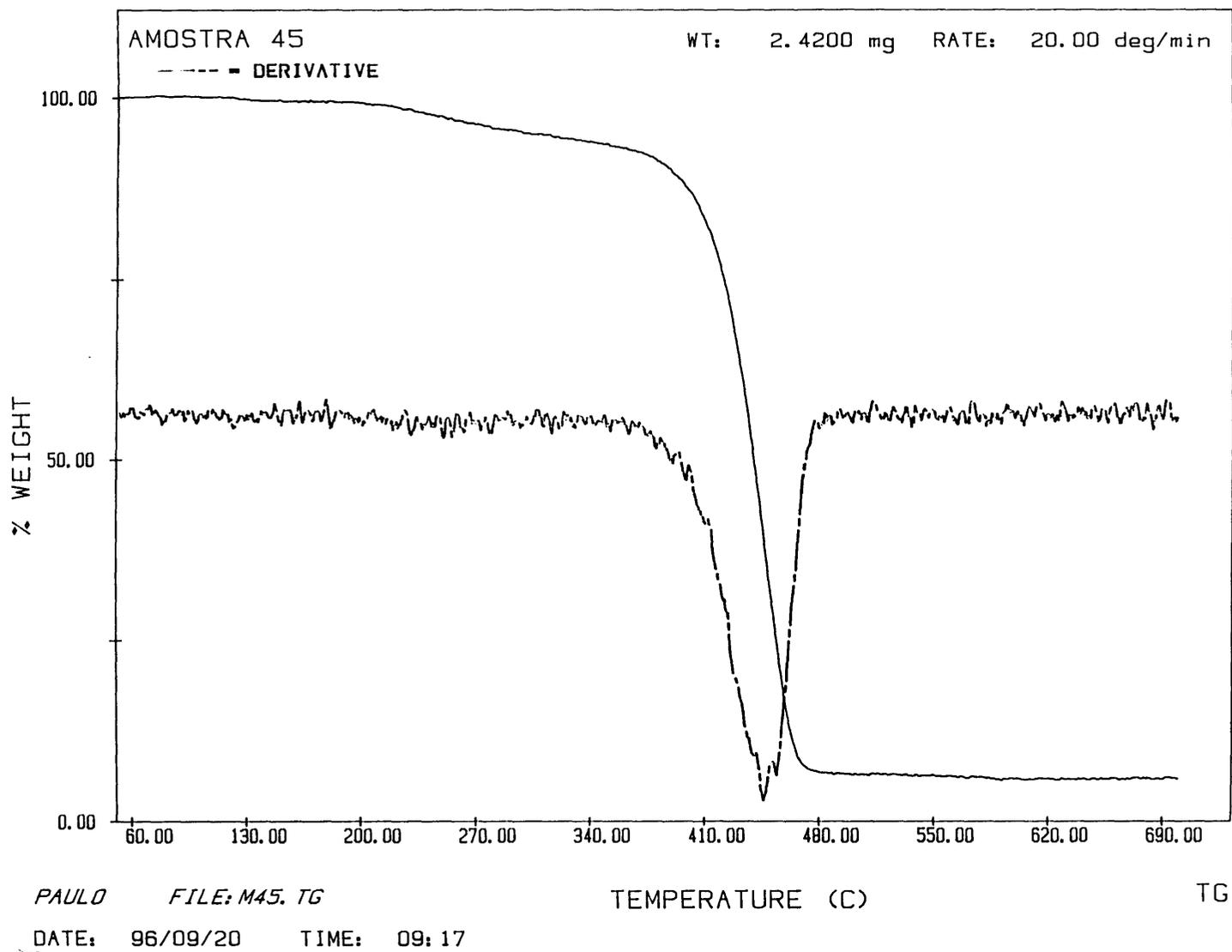


Figura 6.11: Curva de TGA do homopolímero de *p*-MOPhMA obtido nas condições de GTP

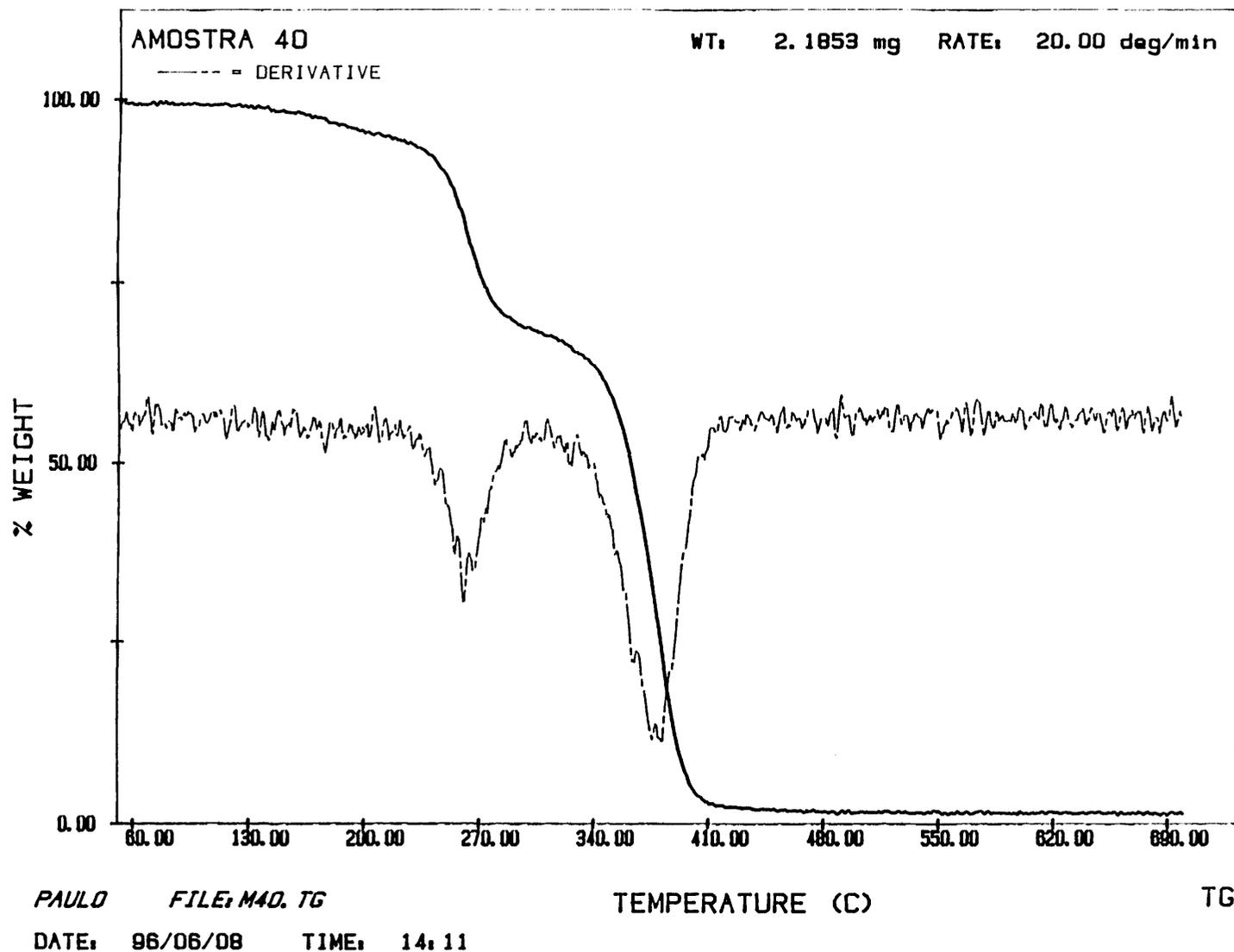


Figura 6.12: Curva de TGA do P(*p*-MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 1h de polimerização

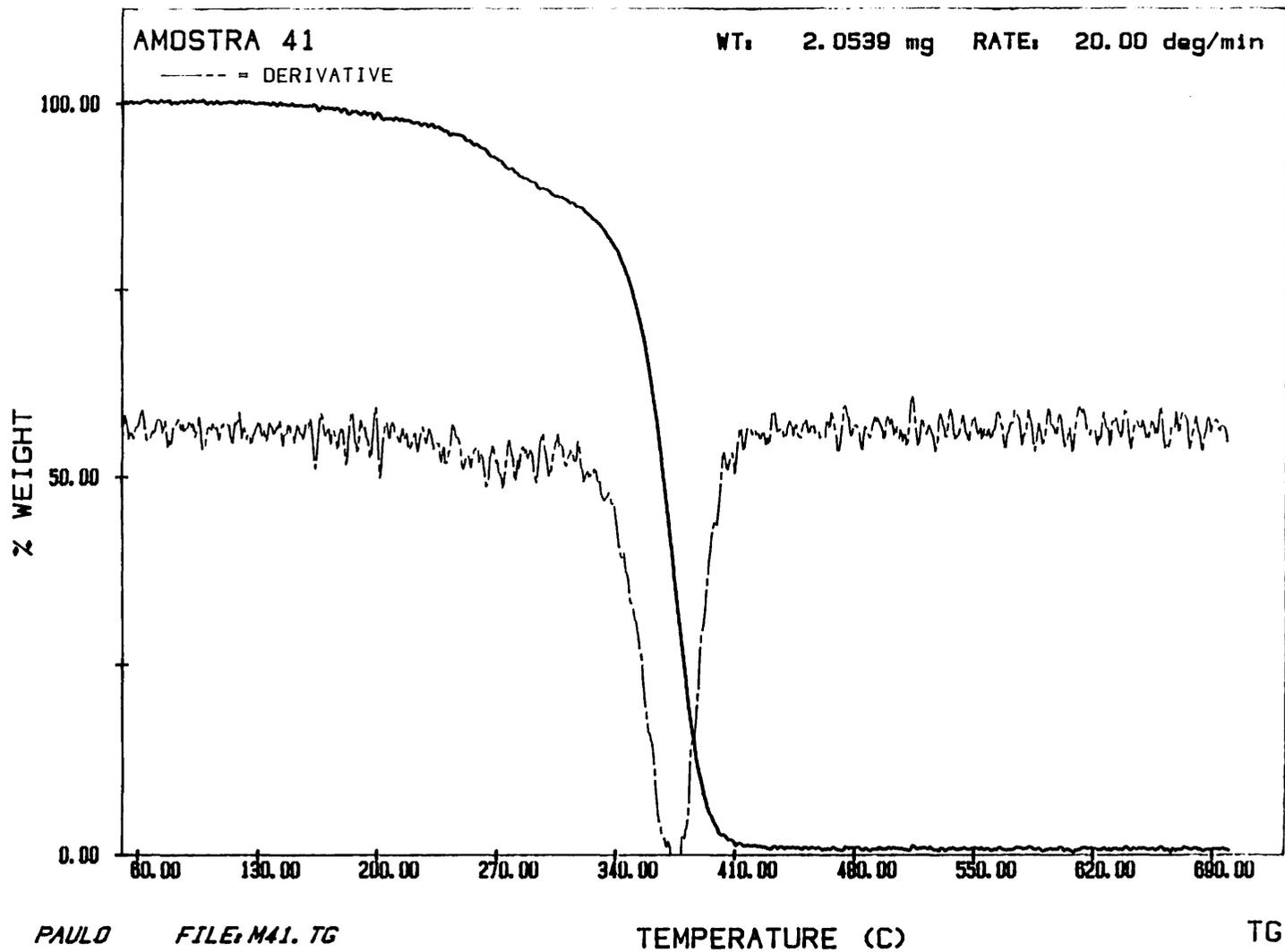


Figura 6.13: Curva de TGA do P(*p*-MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 2h de polimerização

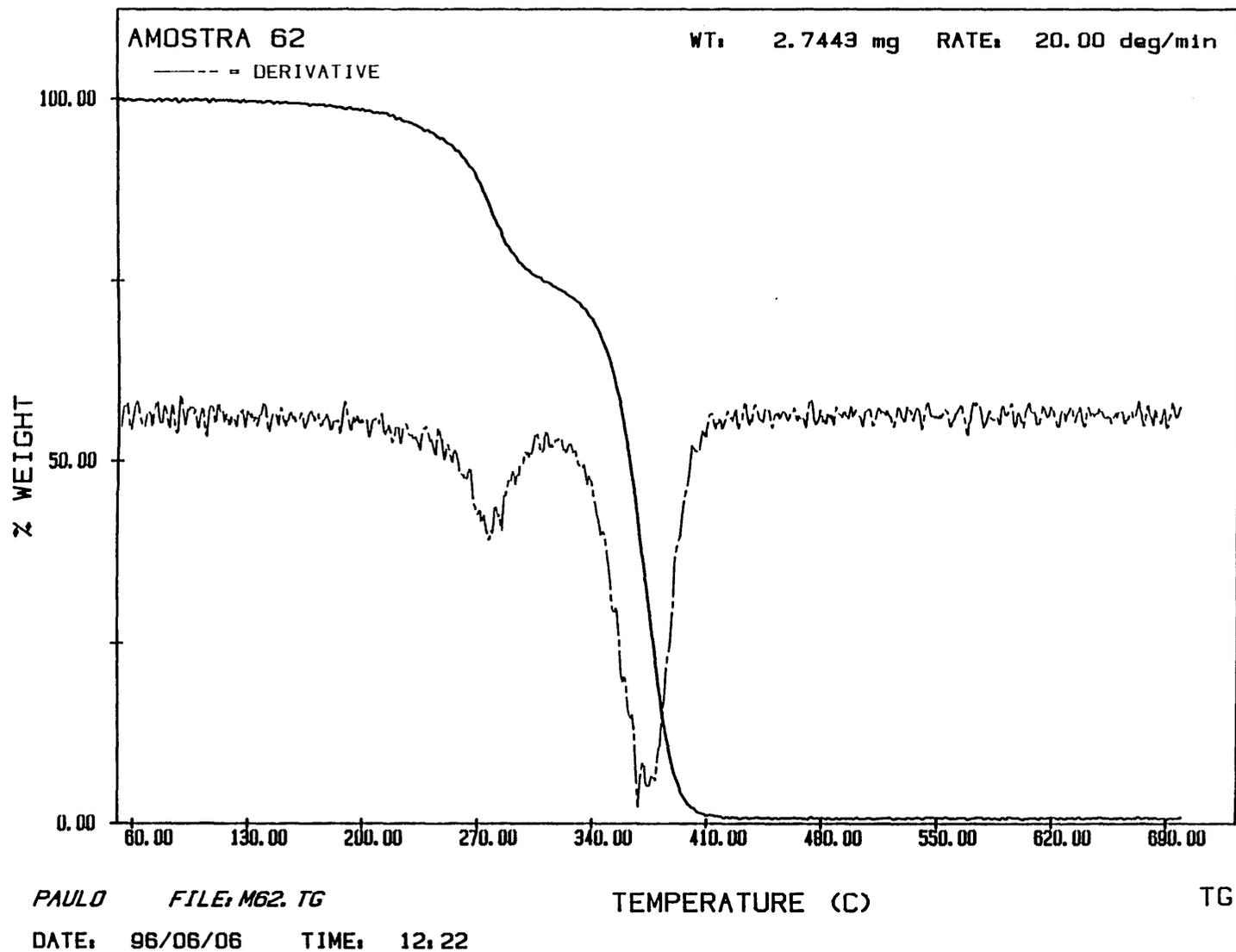


Figura 6.14: Curva de TGA do P(*p*-MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 2h de polimerização

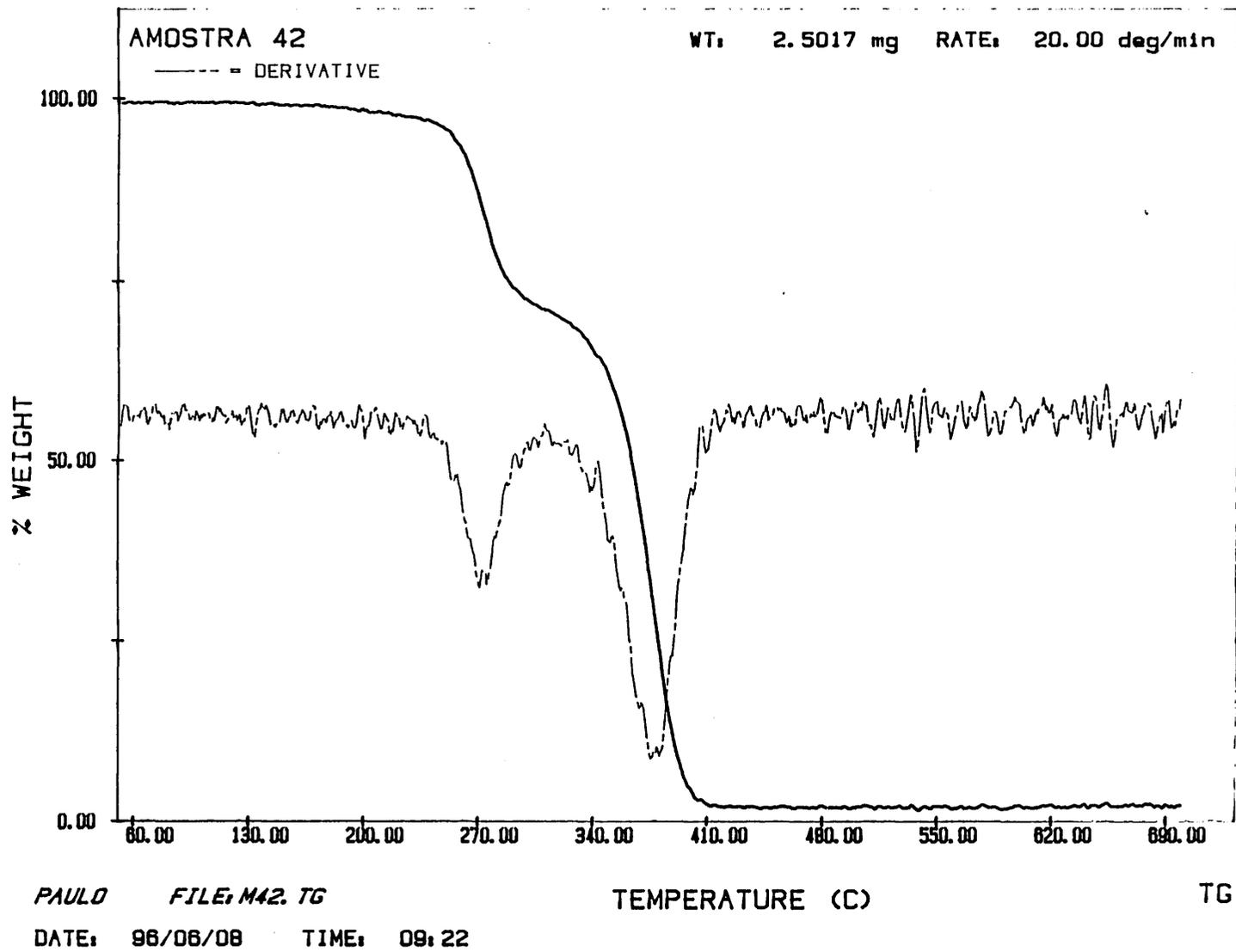


Figura 6.15: Curva de TGA do P(*p*-MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 4h de polimerização

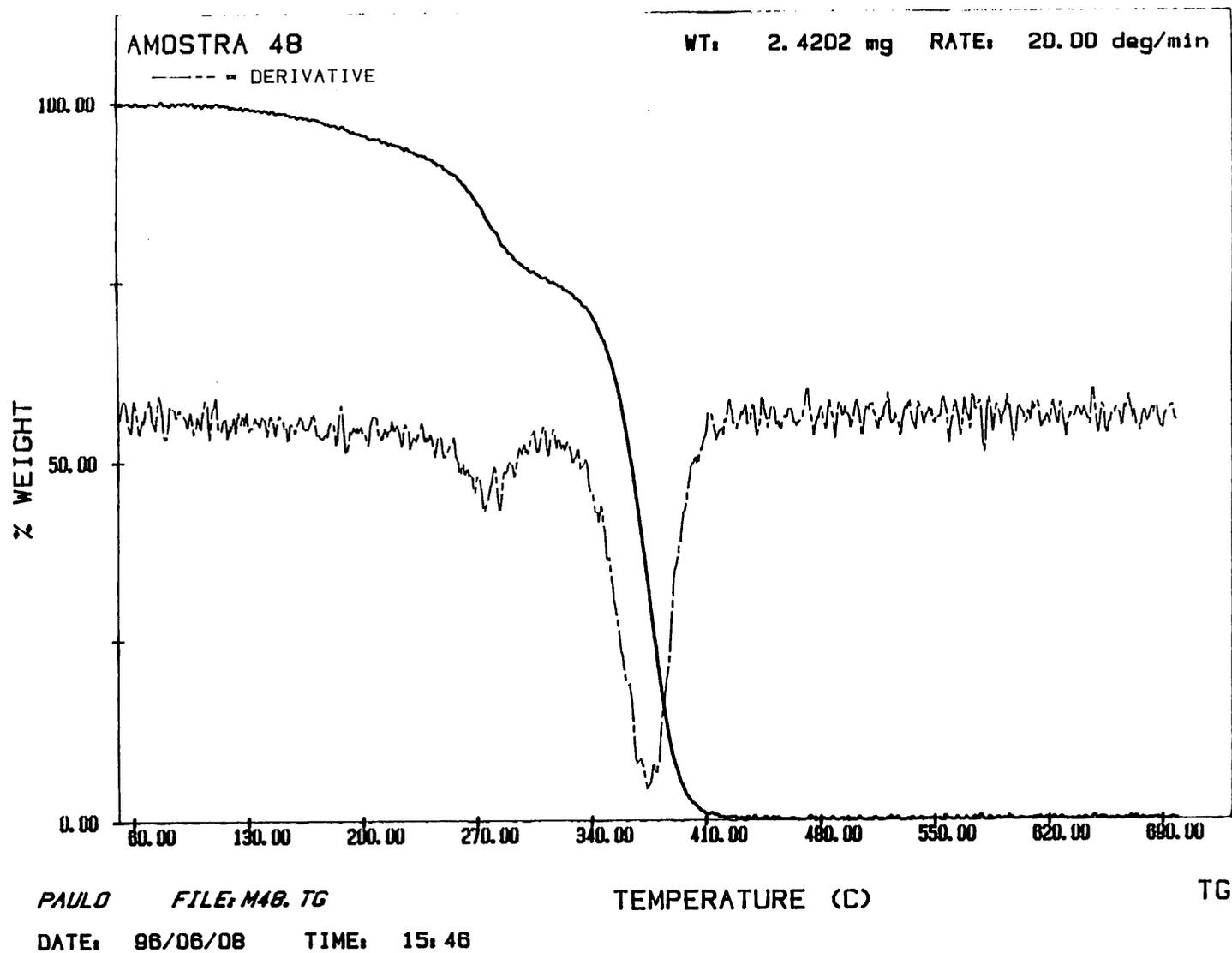


Figura 6.16: Curva de TGA do P(*p*-MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 7h de polimerização

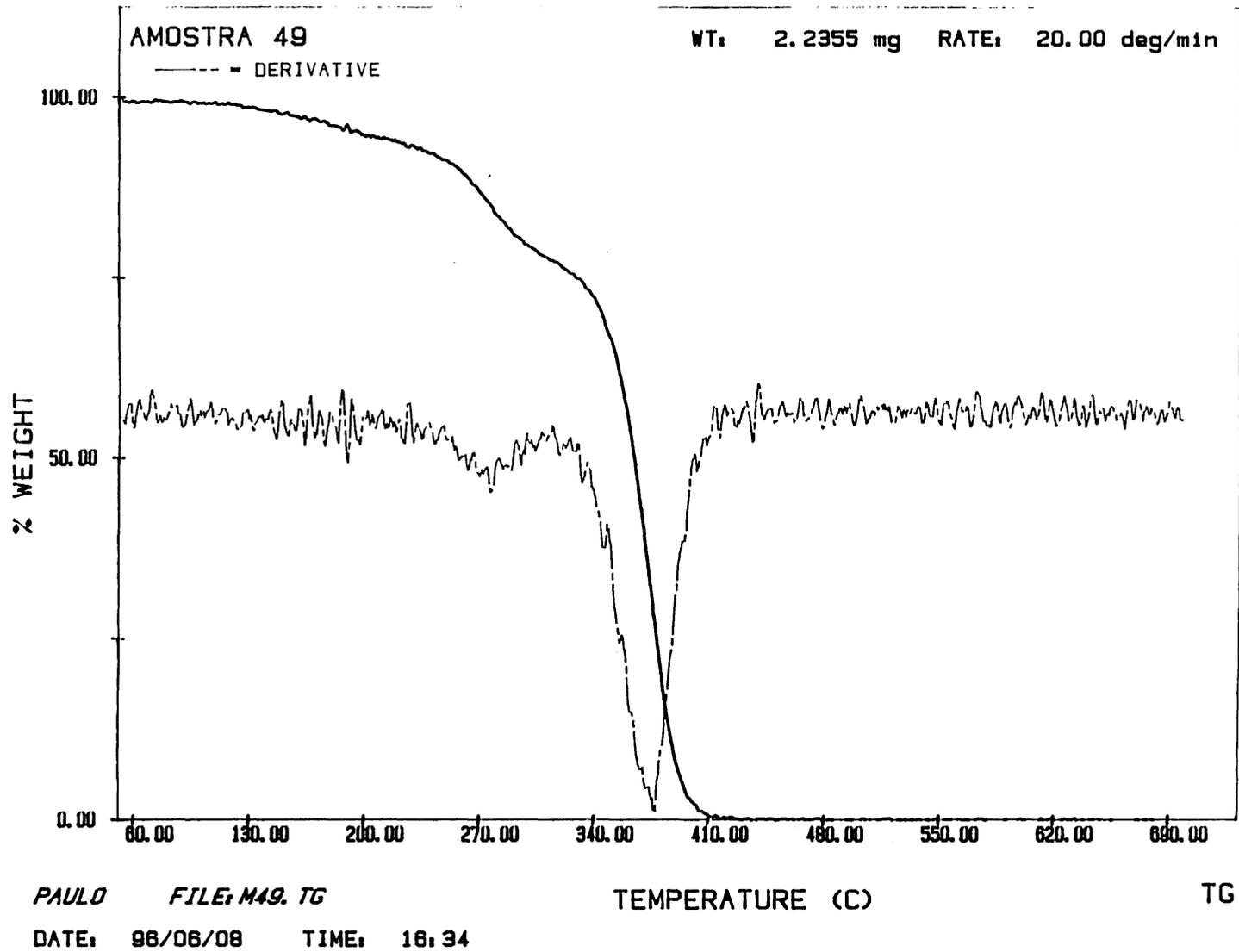


Figura 6.17: Curva de TGA do P(*p*-MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 10h de polimerização

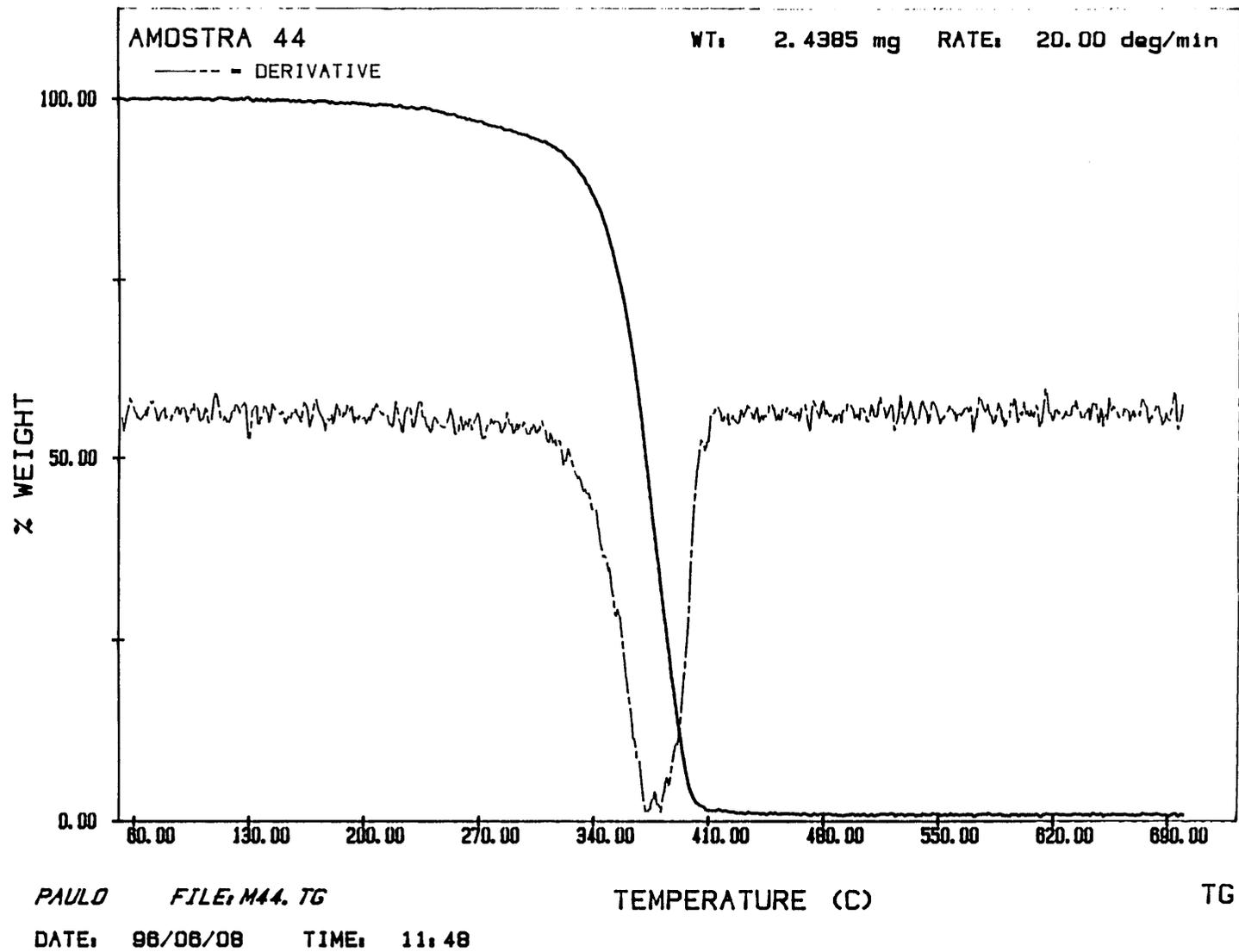


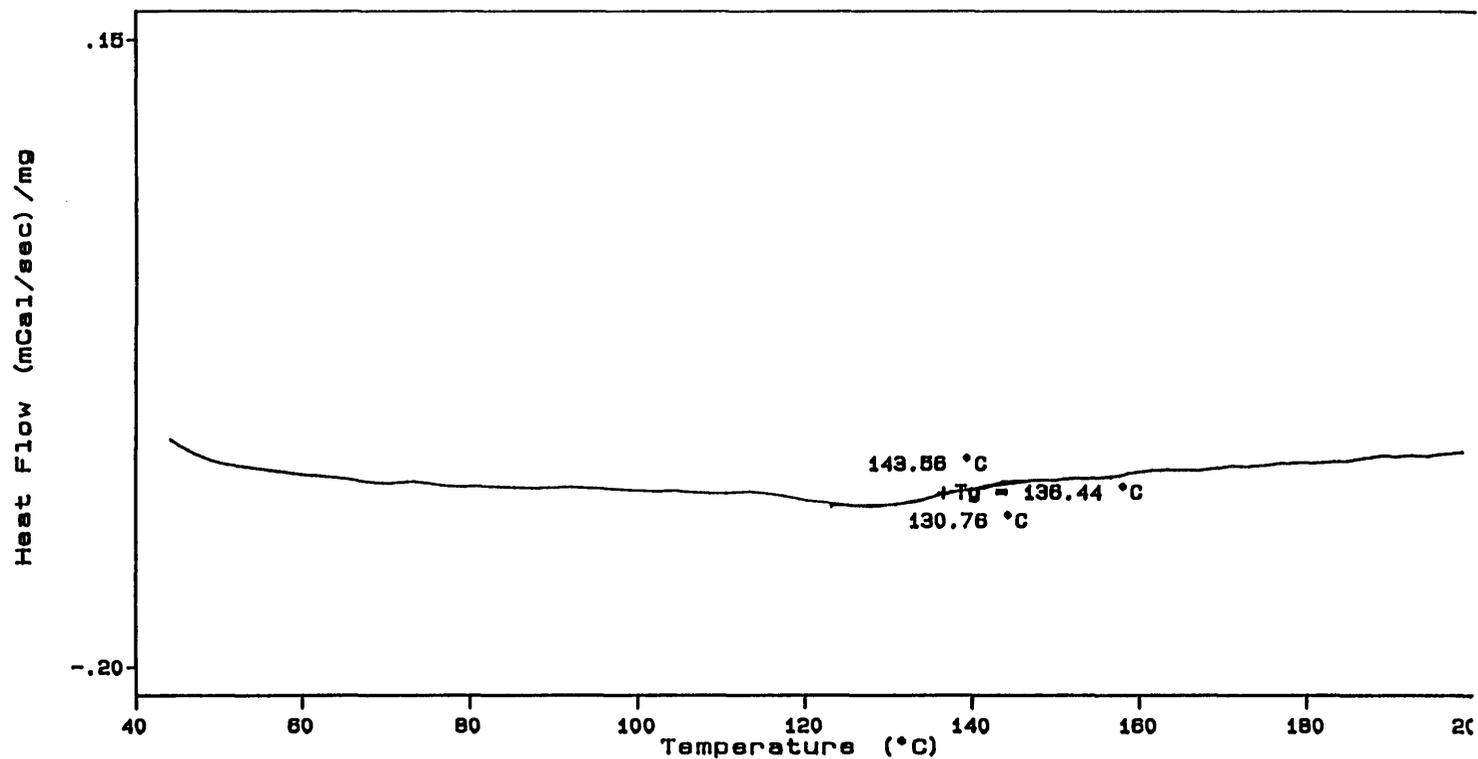
Figura 6.18: Curva de TGA do P(p-MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 24h de polimerização

DSC (PL)

Polymer Laboratories

SMPL ID : PEOF #41
RUN ID : 3CAG
SIZE : 8.400 mg
OPERATOR: MARCO/MARA

DATE RUN: Jan/09/1998
GAS 1 :
GAS 2 :
COMMENT :



VERSION: V5.12

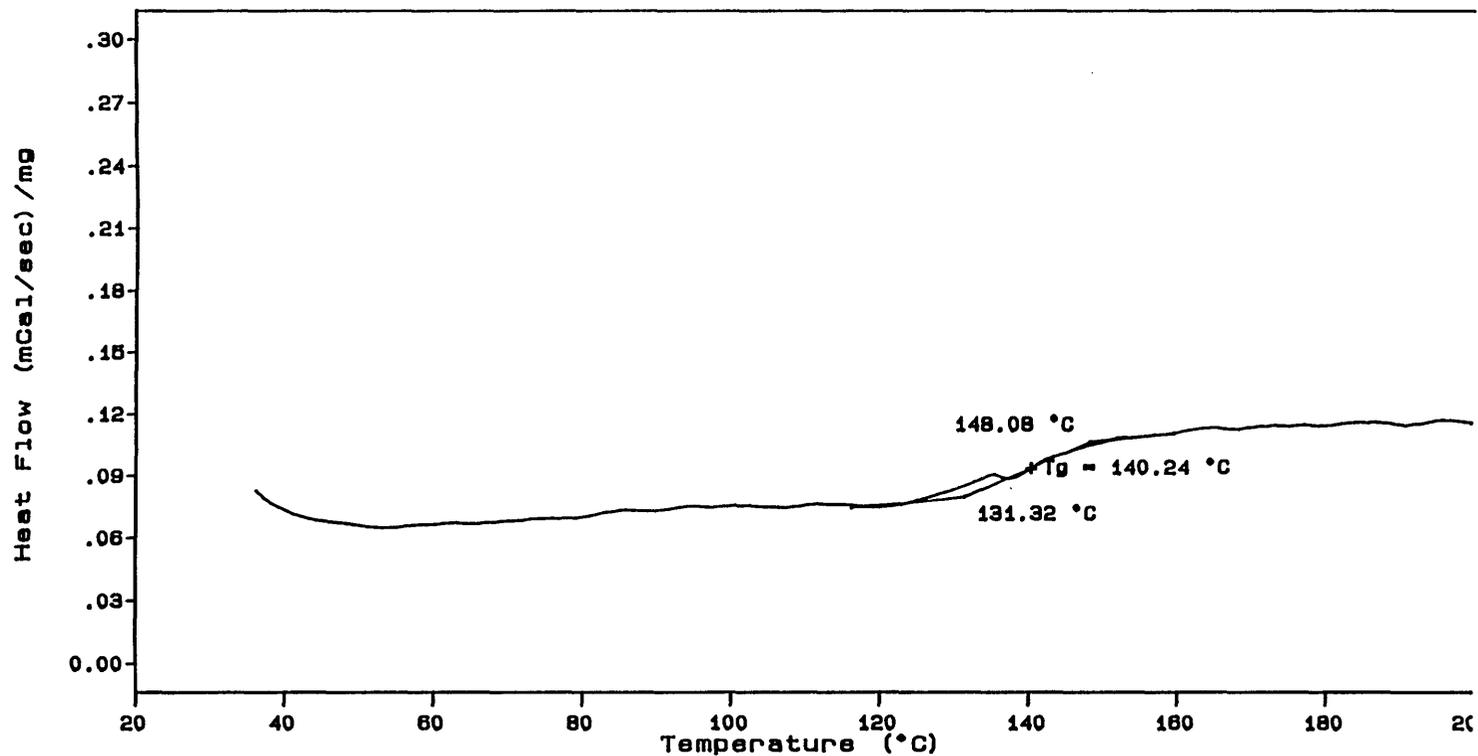
Figura 6.19: Curva de DSC da amostra de P(*p*-MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 2h de polimerização

DSC (PL)

Polymer Laboratories

SMPL ID : PME0F #47
RUN ID : 2CAG
SIZE : 7.000 mg
OPERATOR: MARCO/MARA

DATE RUN: Dec/29/1995
GAS 1 :
GAS 2 :
COMMENT :



VERSION: V5.12

Figura 6.20: Curva de DSC da amostra de P(*p*-MOPhMA), polimerização via radical livre, em solução, 4h de polimerização

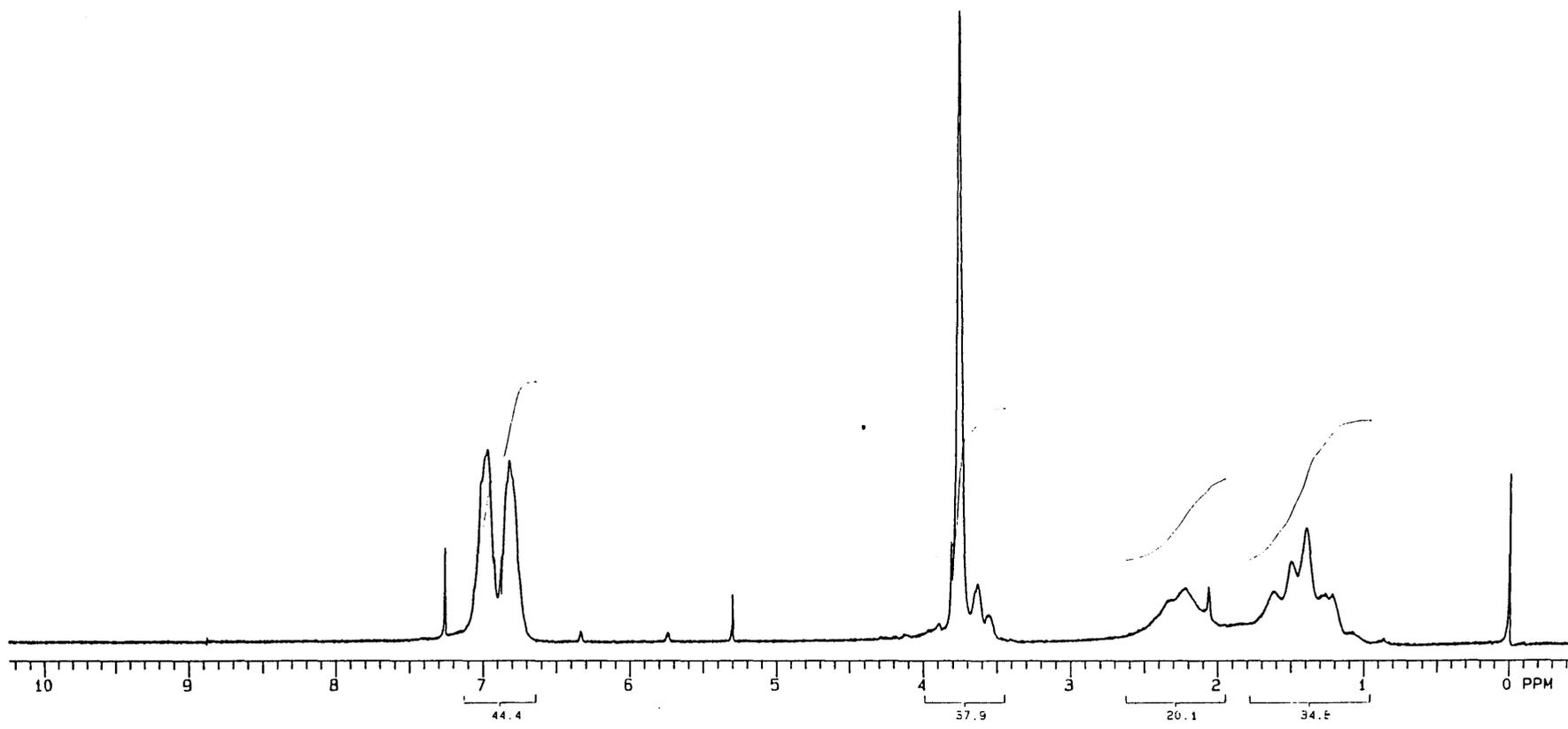


Figura 6.21: Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero *p*-MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em solução, com $f_1 = 0,75$ e $f_2 = 0,25$

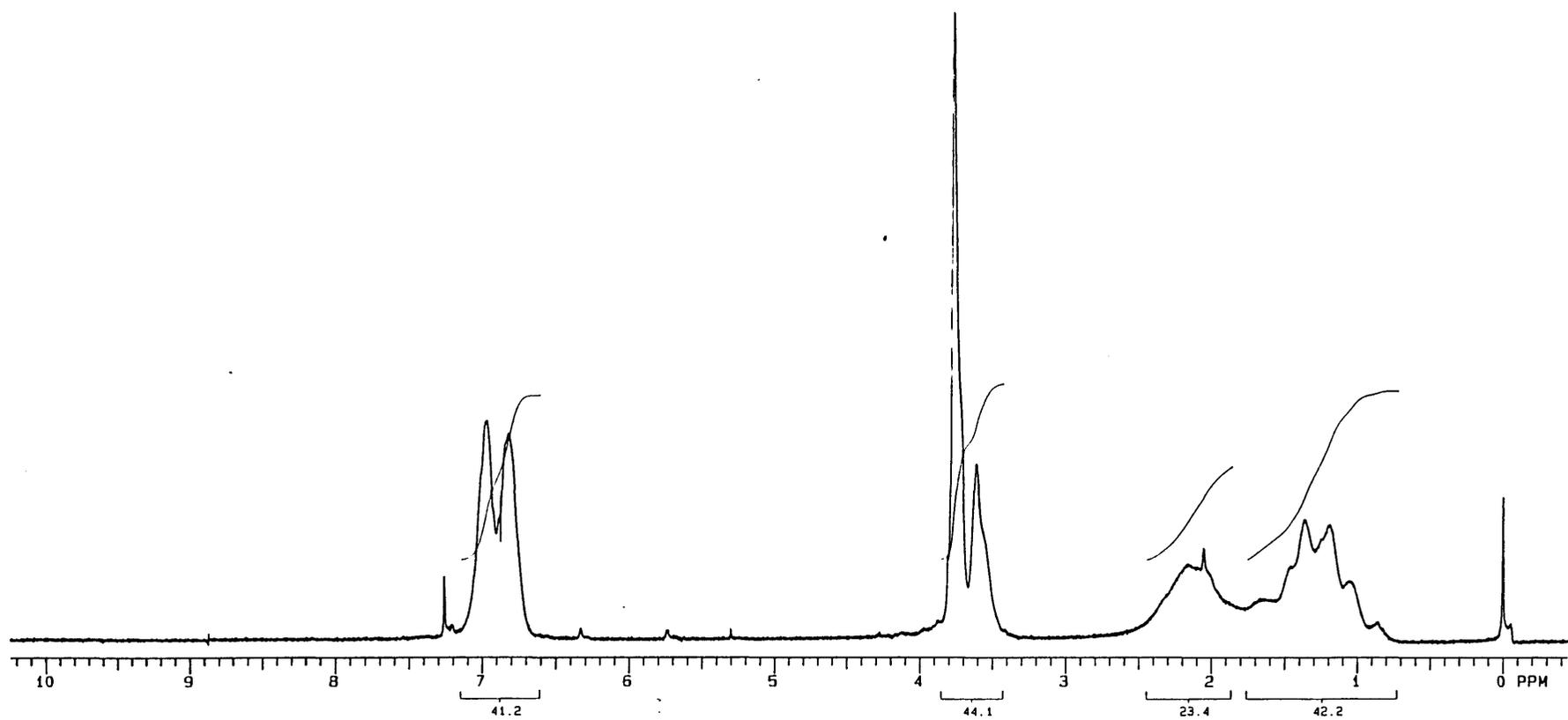


Figura 6.22: Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero p -MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em solução, com $f_1 = 0,50$ e $f_2 = 0,50$

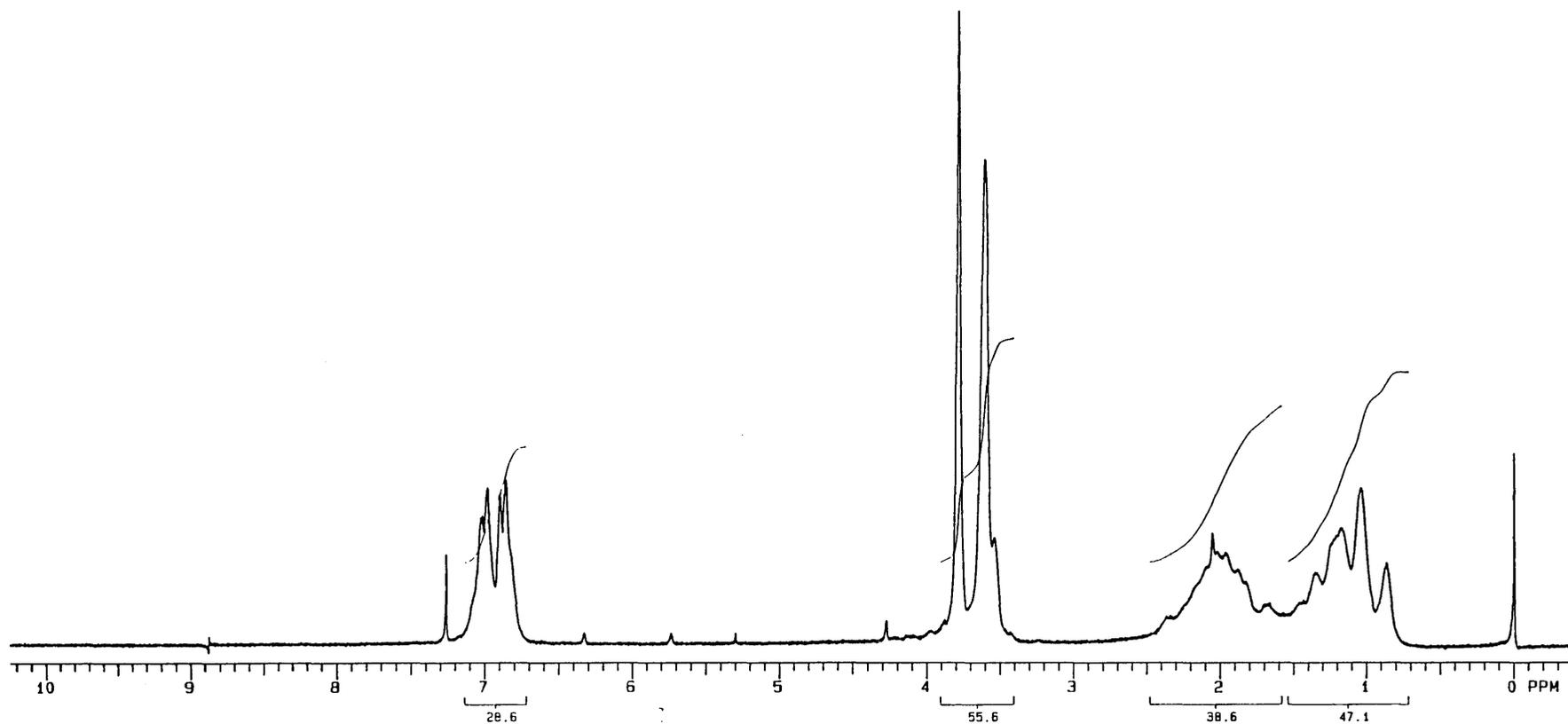


Figura 6.23: Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero p -MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em solução, com $f_1 = 0,25$ e $f_2 = 0,75$

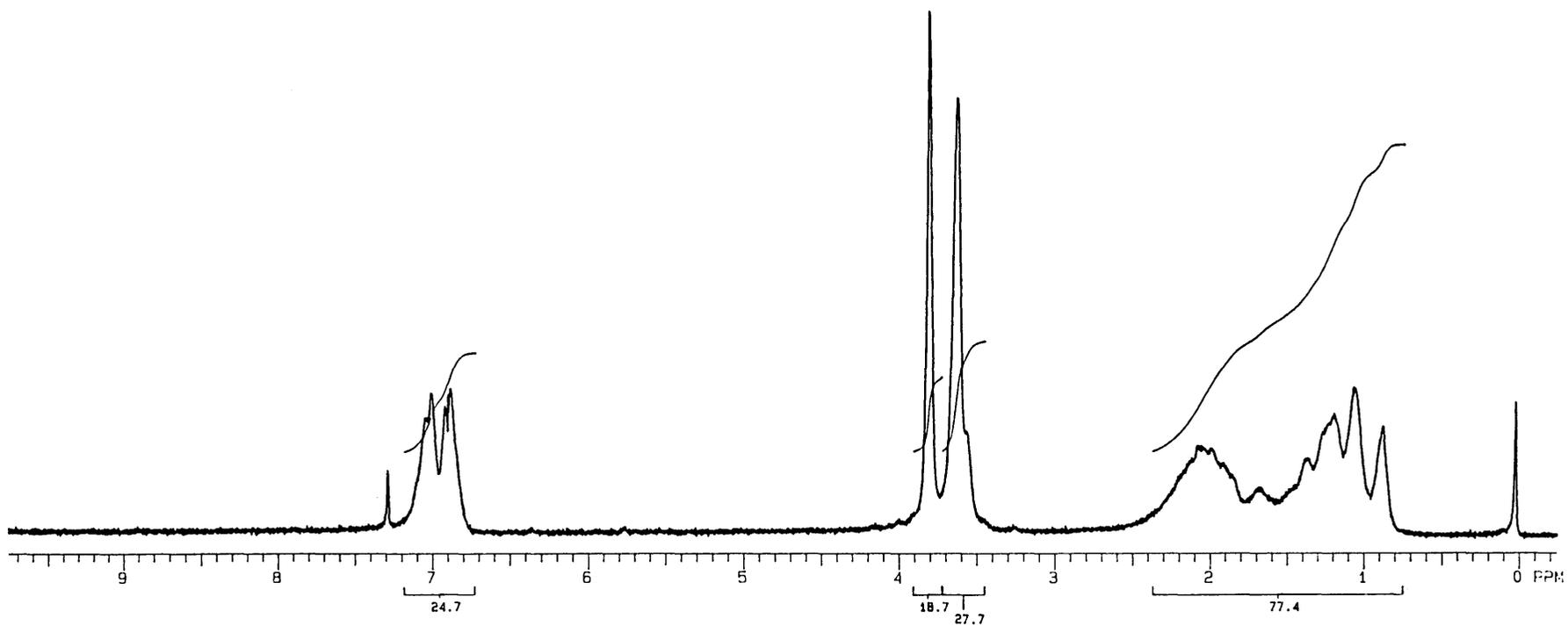


Figura 6.24: Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero *p*-MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em massa, com $f_1 = 0,25$ e $f_2 = 0,75$

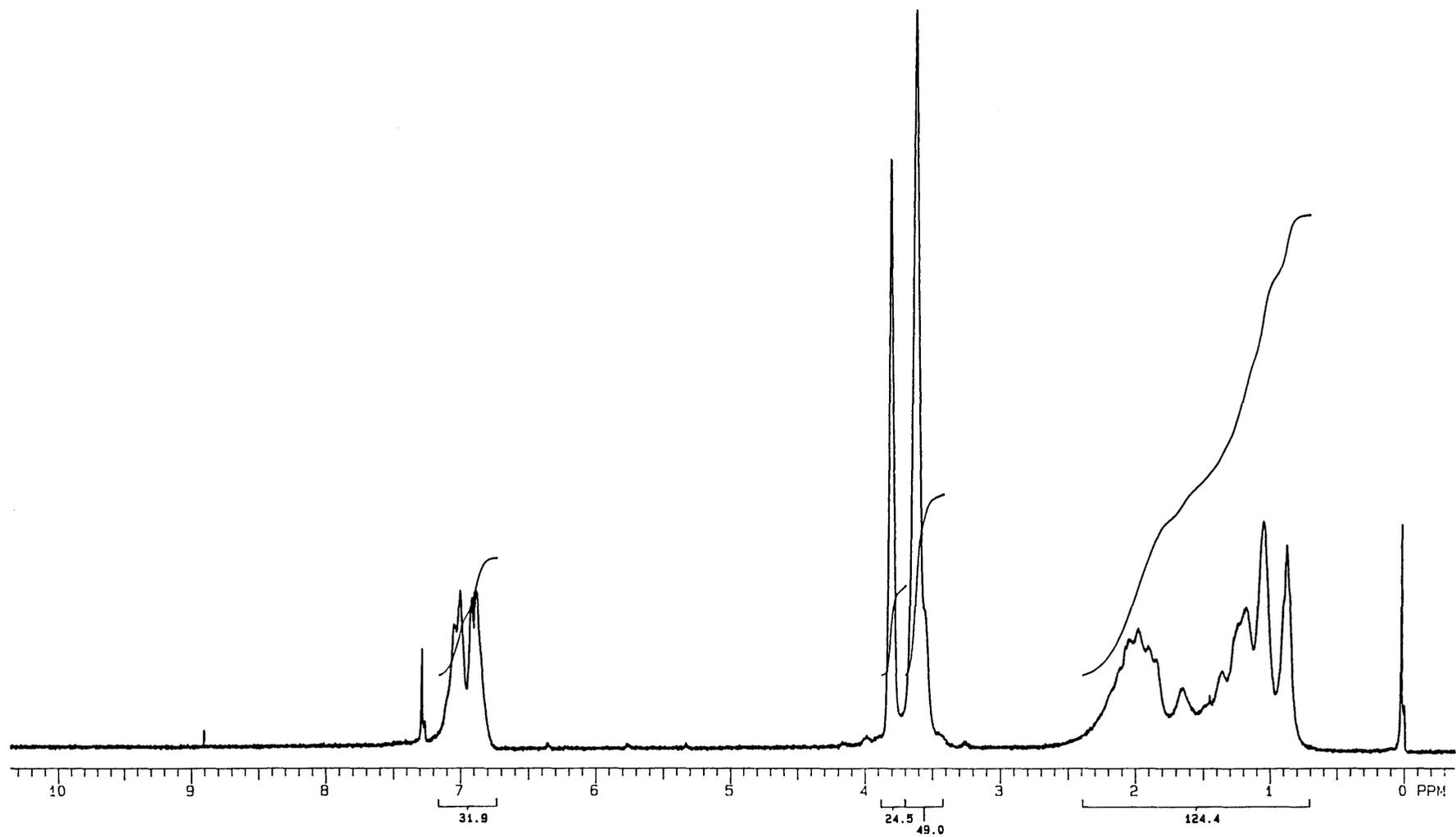


Figura 6.25: Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero *p*-MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em massa, com $f_1 = 0,20$ e $f_2 = 0,80$

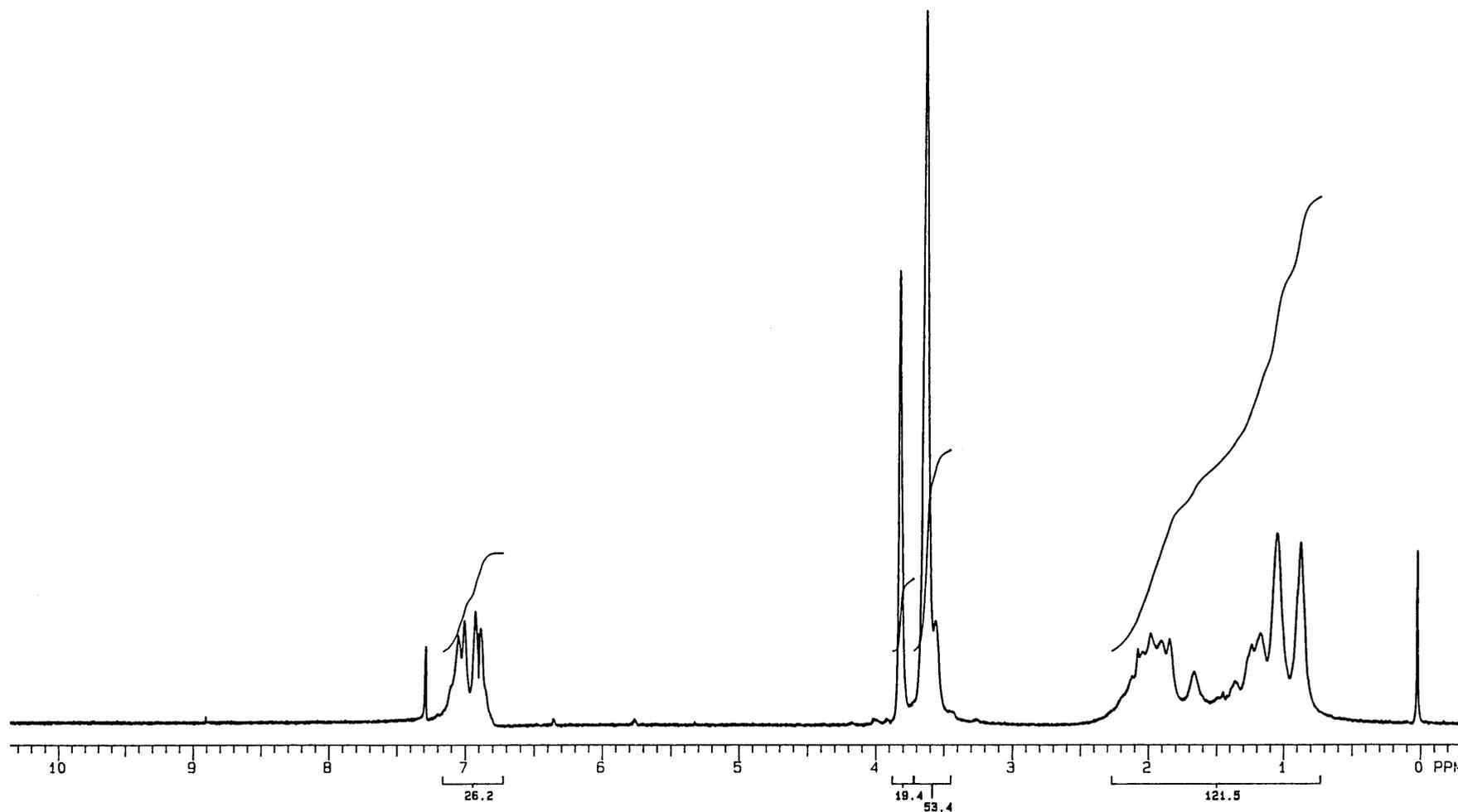


Figura 6.26: Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero *p*-MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em massa, com $f_1 = 0,15$ e $f_2 = 0,85$

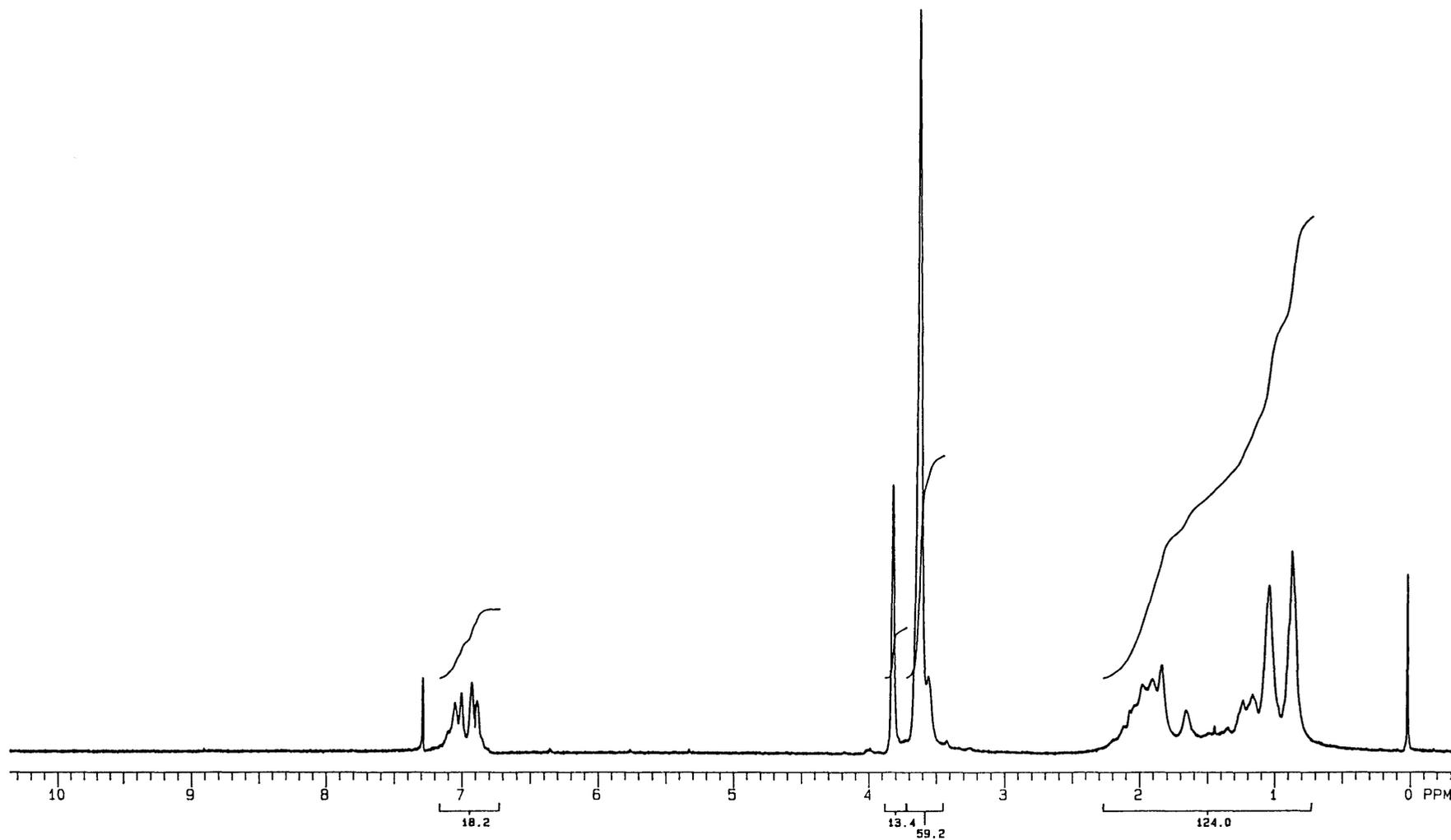


Figura 6.27: Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero *p*-MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em massa, com $f_1 = 0,10$ e $f_2 = 0,90$

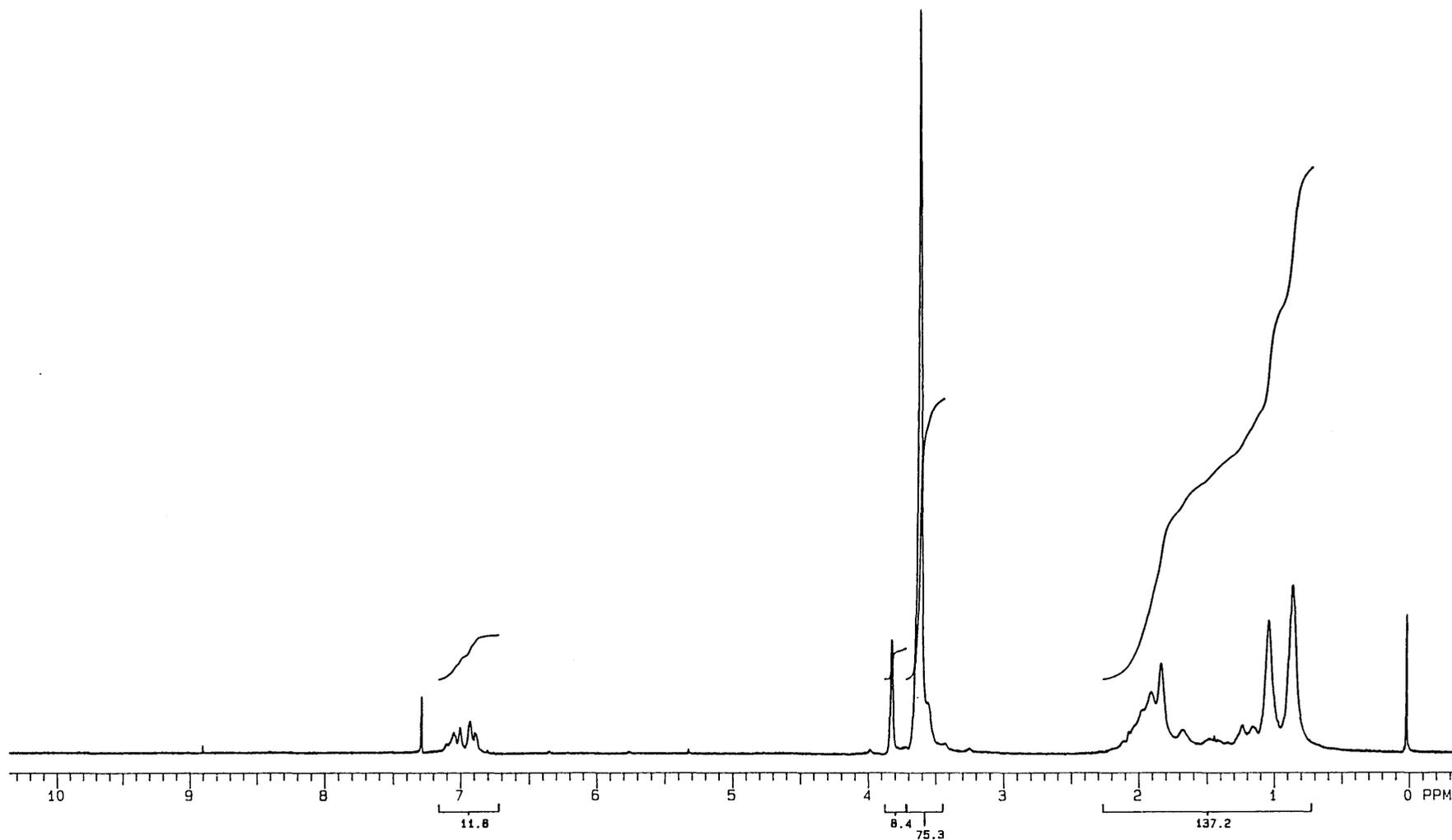


FIGURA 6.28: Espectro de RMN- H^1 em CCl_3D do copolímero *p*-MOPhMA/MMA, polimerização via radical livre, em massa, com $f_1 = 0,05$ e $f_2 = 0,95$

APÊNDICE B: TABELAS

Tabela 6.1 - 1º Cálculo do Kelen-Tüdös

amostra	S ₁ ≅7 ppm	S ₂ ≅3,5 ppm	Q S ₁ / S ₂	f ₁	f ₂	F ₁ 3Q/ /3Q + 4	F ₂	X f ₁ / f ₂	Y F ₁ / F ₂	F X ² / Y	G X (Y - 1) / Y	η G / (α + F)	ξ F / (α + F)
51	24,7	27,7	0,8917	0,2515	0,7485	0,4008	0,5992	0,3360	0,6689	0,1688	-0,1663	-0,4649	0,4719
52	31,9	49,0	0,6510	0,2001	0,7999	0,3281	0,6719	0,2502	0,4883	0,1282	-0,2621	-0,8266	0,4043
53	26,2	53,4	0,4906	0,1502	0,8498	0,2690	0,7310	0,1767	0,3680	0,0849	-0,3036	-1,1090	0,3101
54	18,2	59,2	0,3074	0,1001	0,8999	0,1874	0,8126	0,1112	0,2306	0,0537	-0,3711	-1,5302	0,2212
55	11,8	75,3	0,1567	0,0499	0,9501	0,1052	0,8948	0,0525	0,1176	0,0234	-0,3939	-1,8554	0,1103
58	44,4	5,70	7,7894	0,7489	0,2511	0,8538	0,1462	2,9825	5,8399	1,5232	2,4718	1,4437	0,8897
59	41,2	15,6	2,6410	0,4985	0,5015	0,6645	0,3355	0,9940	1,9806	0,4989	0,4921	0,7155	0,7254
60	28,6	34,5	0,8290	0,2511	0,7489	0,3834	0,6166	0,3353	0,6218	0,1808	-0,2039	-0,5516	0,4891

$$\alpha = (F_m \cdot F_M)^{\frac{1}{2}}$$

onde F_m é o menor valor de F

F_M é o maior valor de F

$$\text{logo: } \alpha = (0,02342 \times 1,5232)^{\frac{1}{2}} = 0,1889$$

Tabela 6.2 - 2º Cálculo do Kelen-Tüdös

amostra	S ₁ ≅3,5 ppm	S ₂ ≅7 ppm	Q S ₁ /S ₂	f ₁	f ₂	F ₁ 4Q/ /4Q + 3	F ₂	X f ₁ /f ₂	Y F ₁ /F ₂	F X ² /Y	G X(Y-1)/ /Y	η G/(α+F)	ξ F/(α+F)
51	27,7	24,7	1,1215	0,7485	0,2515	0,5992	0,4008	2,9761	1,4950	5,9247	0,9854	0,0314	0,5281
52	49,0	31,9	1,5361	0,7999	0,2001	0,6719	0,3281	3,9975	2,0479	7,8033	2,0455	0,1562	0,5958
53	53,4	26,2	2,0382	0,8498	0,1502	0,7310	0,2690	5,6578	2,7175	11,780	3,5758	0,2094	0,6899
54	59,2	18,2	3,2527	0,8999	0,1001	0,8126	0,1874	8,9900	4,3362	18,639	6,9168	0,2890	0,7788
55	75,3	11,8	6,3814	0,9501	0,0499	0,8948	0,1052	19,256	8,5057	42,690	16,992	0,3541	0,8897
58	5,70	44,4	0,1284	0,2511	0,7489	0,1462	0,8538	0,3353	0,1712	0,6565	-1,6232	-0,2728	0,1103
59	15,6	41,2	0,3786	0,5015	0,4985	0,3355	0,6645	1,0060	0,5049	2,0045	-0,9865	-0,1352	0,2746
60	34,5	28,6	1,2063	0,7489	0,2511	0,6166	0,3834	2,9825	1,6082	5,5310	1,1279	0,1042	0,5110

$$\alpha = (F_m \cdot F_M)^{\frac{1}{2}}$$

onde F_m é o menor valor de F

F_M é o maior valor de F

$$\text{logo: } \alpha = (0,6565 \times 42,6898)^{\frac{1}{2}} = 5,29397$$