

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE
RETICULADOS TRIDIMENSIONAIS

D I S S E R T A Ç Ã O

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

MESTRE EM ENGENHARIA

CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

POR

LIANE LUCY DE LUCCA FREITAS

ENGENHEIRO QUÍMICO

1985

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

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO
DE FORMAÇÃO DE
RETICULADOS TRIDIMENSIONAIS

POR

LIANE LUCY DE LUCCA FREITAS

ENGENHEIRO QUÍMICO

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

Porto Alegre - 1985

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

Orientador: MARCO AURELIO DE ARAUJO
Doutor em Química
Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Banca Examinadora:

Dr. REIMUND STADLER
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
Freiburg

Dr. ANILDO BRISTOTI
Instituto de Química da Universidade Federal do
Rio Grande do Sul

Dr. MARCO AURELIO DE ARAUJO
Instituto de Química da Universidade Federal do
Rio Grande do Sul

Coordenador do PPGEEMM
LIRIO SCHAEFFER

AGRADECIMENTOS

- Aos MEUS PAIS, meus profundos agradecimentos por proporcionarem uma atmosfera apropriada ao meu desenvolvimento e, também, pelo seu carinho e compreensão durante a realização deste trabalho.
- Ao Professor Dr. MARCO AURELIO DE ARAUJO meu sincero agradecimento pela orientação e pelo interesse e incentivo durante a realização deste trabalho.
- Ao Dr. REIMUND STADLER meu especial agradecimento pela proposição do tema desta dissertação, bem como pelas proveitosas discussões que facilitaram a interpretação e compreensão dos resultados obtidos.
- À Mestra MARLY JACOBI, meus sinceros agradecimentos pela amizade e apoio, bem como pelo constante interesse demonstrado durante a realização deste trabalho.

- Aos demais integrantes do Grupo de Polímeros do Instituto de Química da UFRGS, meu agradecimento pela amizade e apoio durante a realização deste trabalho.
- À Dra. YEDA P. DICK meu muito obrigado pela cessão de um dos espectrofotômetros UV-visível utilizados neste trabalho.
- Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos durante a realização do trabalho.

OBSERVAÇÃO

Partes deste trabalho foram apresentadas e publicadas como:

FREITAS, L.L. de Lucca, JACOBI, M.M., STADLER, R. Synthese von Polymernetzwerken in Lösung-Einfluss der Gelierung auf die Vernetzungskinetik apresentado no Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, março de 1984.

FREITAS, L.L. de Lucca, JACOBI, M. Maldaner, STADLER, R. Polymer Bulletin 11, 407(1984).

JACOBI, M.M., FREITAS, L.L. de L., ARAUJO, M.A., STADLER, R. Influence of the Gelation on the Crosslinking Kinetics of Polymer in Solution: The Molecular Weight Factor apresentado no IV SEMPOL, Rio de Janeiro, agosto de 1984.

JACOBI, M.M., FREITAS, L.L. de L., STADLER, R. Influence of the Gelation on the Crosslink Kinetics of Polymers in Solution apresentado no NETWORKS' 84, Manchester, setembro de 1984.

FREITAS, L.L., JACOBI, M.M., ARAUJO, M.A., STADLER, R. Estudo Cinético da Reação de Formação de Reticulados Tridimensionais, II Colóquio de Macromoléculas Porto Alegre-Freiburg, Porto Alegre, abril de 1985.

LISTA DE SÍMBOLOS EMPREGADOS

a	absorbância total
a_A	absorbância da BPMTD
a_A^0	absorbância inicial da BPMTD
a_B	absorbância da PTD
a_C	absorbância da BPMTD-H
b	caminho ótico (cm)
BPMTD	4,4'(4,4'-difenilmetileno)-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona
BPMTD-H	4,4'(4,4'-difenilmetileno)-bis-1,2,4-triazolidina-3,5-diona
c	concentração (mol/l)
C^*	razão característica do polímero
C_A	concentração de BPMTD
C_A^0	concentração inicial de BPMTD
C_B	concentração de BPMTD ligada a uma cadeia polimérica

C_B^0	concentração inicial de BPMTD ligada a uma cadeia polimérica
C_C	concentração de BPMTD ligada a duas cadeias poliméricas
C_D	concentração de ligações duplas com hidrogênios em posição alílica
C_D^0	concentração inicial de ligações duplas com hidrogênios em posição alílica
C_g	concentração ponderal de polímero (g/l)
C_p	concentração molar de polímero (mol/l)
E_a	energia de ativação (J/mol)
ϵ	absortividade molar ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
ϵ_A	absortividade molar da BPMTD
ϵ_B	absortividade molar da PTD
ϵ_C	absortividade molar da BPMTD-H
f_1	razão entre a absortividade molar da PTD e a absortividade molar da BPMTD
f_2	razão entre a absortividade molar da BPMTD-H e a absortividade molar da BPMTD
ΔG^\ddagger	diferença de energia livre de Gibbs entre o complexo ativado e os reagentes
h	constante de Planck

ΔH^\ddagger	diferença de entalpia entre o complexo ativado e os reagentes
k	constante de Boltzmann
K^\ddagger	constante de equilíbrio para a formação do complexo <u>a</u> tivado a partir dos reagentes
k_1	constante de velocidade da reação da BPMTD livre com uma ligação dupla com hidrogênios em posição alílica para um esquema cinético de segunda ordem
k_2	constante de velocidade da reação da BPMTD ligada a uma cadeia polimérica com uma ligação dupla com hidrogênios em posição alílica para um esquema cinético de segunda ordem
k_1'	constante de velocidade da reação da BPMTD livre com uma ligação dupla com hidrogênios em posição alílica para um esquema cinético de pseudo-primeira ordem
k_2'	constante de velocidade da reação da BPMTD ligada a uma cadeia polimérica com uma ligação dupla com hidrogênios em posição alílica para um esquema cinético de pseudo-primeira ordem
k_2^*	constante de velocidade aparente
k_r	constante de velocidade genérica
ℓ	comprimento da unidade monomérica (cm)
\bar{M}_n	peso molecular médio numérico do polímero (g/mol)
M_0	peso molecular da unidade monomérica (g/mol)

n	número de monômeros presentes em uma cadeia polimérica
N_A	número de Avogadro
PTD	4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona
PTD-H	4-fenil-1,2,4-triazolidina-3,5-diona
R	constante universal dos gases ideais
R(t)	função de retardação
$\langle r^2 \rangle$	distância média quadrada entre os extremos da cadeia polimérica
$\langle s^2 \rangle$	raio de giro médio quadrado
ΔS^\ddagger	diferença de entropia entre o complexo ativado e os reagentes
t	tempo (s)
T	temperatura absoluta (°K)
U	conversão
V_c	volume de um novelo polimérico
\bar{V}	volume ocupado por um mol de novelos poliméricos que não se interpenetram (estado não-perturbado)
V^*	volume das cadeias poliméricas presentes em um mililitro

S U M Á R I O

	<u>Página</u>
I — INTRODUÇÃO	1
1.1 — Relevância do estudo	1
1.2 — Escopo do trabalho	3
1.3 — Objetivo	4
1.4 — Revisão bibliográfica	5
II — PARTE TEÓRICA	14
2.1 — Elasticidade da borracha	14
2.2 — Gelificação	25
2.3 — A Reação Ene	27
III — PARTE EXPERIMENTAL	34
3.1 — Origem dos solventes e polímeros	34
3.2 — Equipamentos utilizados	34
3.3 — Purificação dos solventes	36
3.4 — Purificação e caracterização dos polímeros	39
3.5 — Síntese da 4,4'-(4,4'-difenilmetileno)-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (BPMTD)	42
3.6 — Síntese da fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (PTD) ..	45
3.7 — Medidas cinéticas	47
3.7.1 — Determinação das absortividades molares ...	47
3.7.2 — Reação com o polímero	52

	<u>Página</u>
3.7.2.1 — Preparação das soluções de polímeros	52
3.7.2.2 — Preparação das soluções do agente reticulante (BPMTD)	52
3.7.2.3 — Reação	53
3.7.3 — Reação com olefinas de baixo peso molecular.	53
3.7.3.1 — Ciclohexeno	54
3.7.3.1.1 — Síntese e caracterização	54
3.7.3.1.2 — Preparação da solução	56
3.7.3.2 — 2-metil-2-buteno	56
3.7.2.2.1 — Síntese e caracterização	56
3.7.2.2.2 — Preparação da solução	58
3.7.3.3 — Preparação das soluções de BPMTD e PTD	58
3.7.3.4 — Reação	58
3.8 — Análise de dados	58
IV — RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 — Esquema cinético	60
4.2 — Estudo cinético da reação entre a BPMTD e o poli(butadieno)	64
4.2.1 — Características dos grupos triazolinadiona na BPMTD	64
4.2.1.1 — Comportamento espectroscópico no ultra-violeta/visível	67
4.2.1.2 — Comportamento cinético	67

	<u>Página</u>
4.2.1.3 — Comprovação experimental do comportamento independente dos dois grupos triazolinadiona na BPMTD .	71
4.2.2 — Reação com o polímero	71
4.2.2.1 — Discussão dos resultados obtidos em baixas conversões	74
4.2.2.2 — Influência da temperatura na velocidade da reação	81
4.2.2.3 — Discussão dos resultados para altas conversões	86
4.2.2.4 — Influência da concentração da BPMTD	104
4.3 — Estudo cinético da reação entre a BPMTD e a borracha butílica	109
V — CONCLUSÕES	115
VI — BIBLIOGRAFIA	118
APÊNDICE A	122

LISTA DE FIGURAS

	<u>Página</u>
Figura 1: Curva de tensão vs deformação típica para uma borracha vulcanizada (Treloar) ¹	15
Figura 2: Desvio da estrutura ideal nos reticulados reais: a) en- trelamento; b) anel elasticamente inefetivo; c,d) finais livres de cadeia. • ponto de reticulação; o final de cadeia primária; → continuação da estrutu- ra do reticulado (Flory) ⁴	18
Figura 3: Representação esquemática de uma deformação afim, com $\lambda = L/L_0 = l/l_0$. λ é a deformação sofrida pela amos- tra, L_0 e L o comprimento da amostra antes e após a de- formação, l_0 e l o comprimento retículo antes e após a deformação, respectivamente	19
Figura 4: Curvas de tensão vs deformação comparando os resulta- dos obtidos com as teorias gaussiana e não-gaussiana . o experimental; --- calculada pela teoria gaussiana ; — calculada pela teoria não-gaussiana (Treloar) ¹ ..	20
Figura 5: Representação esquemática de um reticulado. A circunfe- rência tracejada tem um raio igual a distância entre os extremos de uma cadeia. As estrelas representam os vizinhos topológicos e os círculos os vizinhos espa- ciais. A linha dupla representa o caminho mais curto entre dois vizinhos espaciais (Bastide et al.) ²²	23

Figura 6:	Representação esquemática da transição de uma solução diluída (a) para uma solução concentrada (b) e para um gel (c) onde: o extremidade de cadeia; ● ponto de reticulação (Vollmert) ⁴⁶	25
Figura 7:	Representação esquemática da reação ene	28
Figura 8:	Representação esquemática da estrutura das triazolinadionas substituídas na posição 4.....	28
Figura 9:	Polímeros diênicos modificados com triazolinadionas. a) poli(isopreno); b) poli(butadieno)	31
Figura 10:	Estrutura química da BPMTD	33
Figura 11:	Aparelhagem de vidro utilizada. a) Frasco para armazenagem de solventes sob atmosfera inerte; b) Aparelhagem utilizada na oxidação da BPMTD-H à BPMTD	37
Figura 12:	Estruturas dos polímeros utilizados: poli(butadieno) (cis-1,4,trans-1,4 e 1,2) (a) e borracha butílica(b)	40
Figura 13:	Espectro infra-vermelho da BPMTD-H obtido em pastilha de KBr	42
Figura 14:	Espectro infra-vermelho da BPMTD obtido em pastilha de KBr	44
Figura 15:	Espectro infra-vermelho da PTD-H obtido em pastilha de KBr	45
Figura 16:	Espectro infra-vermelho da PTD obtido em pastilha de KBr	46

- Figura 17: Espectro UV-visível da BPMTD e da PTD com as mesmas concentrações molares na região entre 400 nm e 600 nm. a) [BPMTD] = [PTD] = 0,0015 mol/l em THF; b) [BPMTD] = [PTD] = 0,0015 mol/l em tolueno 48
- Figura 18: Absorção vs concentração para determinação das absorptividades molares de BPMTD (a) e PTD (b), em THF, a 527 nm, 25°C. Esta curva também é utilizada como referência na determinação da concentração das respectivas soluções . 50
- Figura 19: Absorção vs concentração para determinação das absorptividades molares de BPMTD (a) e PTD (b), em tolueno, a 542 nm, 25°C. Esta curva também é utilizada como referência na determinação da concentração das respectivas soluções 51
- Figura 20: Espectro infra-vermelho do ciclohexeno obtido em fase líquida entre placas de NaCl 55
- Figura 21: Espectro infra-vermelho do 2-metil-2-buteno obtido em fase líquida entre placas de NaCl 57
- Figura 22: Representação tridimensional da configuração mais estável da BPMTD ligada a dois segmentos de cadeia polimérica . 68
- Figura 23: Variação do logaritmo natural da absorbância ($\ln a$) em função do tempo (t) para as reações de ciclohexeno com BPMTD e PTD nas mesmas concentrações molares. ([Ciclohexeno] = 0,99 mol/l, THF, 527 nm, 35°C). • BPMTD (0,0093 mol/l); ◉ PTD (0,0093 mol/l) 72

- Figura 24: Variação do logaritmo natural da absorbância ($\ln a$) em função do tempo (t) para a reação da BPMTD com poli(butadieno) a diferentes concentrações. ($\bar{M}_n = 60.000$, [BPMTD] = 0,0092 mol/l, THF, 527 nm, 25°C). [Polímero] = \square 0,5%, \bullet 1%, $+$ 2,5%, \circ 5%. 75
- Figura 25: Variação do logaritmo natural da absorbância ($\ln a$) em função do tempo (t) para a reação de BPMTD com poli(butadieno) a diferentes concentrações. ($\bar{M}_n = 80.000$, [BPMTD] = 0,0092 mol/l, THF, 527 nm, 25°C). [Polímero] = \square 0,5%, \bullet 1%, $+$ 2,5%, \circ 5% 77
- Figura 26: Variação do logaritmo natural da absorbância ($\ln a$) em função do tempo (t) para a reação de BPMTD com poli(butadieno) a diferentes concentrações. ($\bar{M}_n = 130.000$, [BPMTD] = 0,0092 mol/l, THF, 527 nm, 25°C). [Polímero] = \square 0,5%, \bullet 1%, $+$ 2,5%, \circ 5% 79
- Figura 27: Logaritmo natural das constantes de velocidade ($\ln k_2$) em função do inverso da temperatura absoluta (1/T) (Gráfico de Arrhenius) 84
- Figura 28: Função de retardação (R(U)) em função da conversão (U) para a reação de BPMTD com poli(butadieno) a diferentes concentrações. ([BPMTD] = 0,0092 mol/l, THF, 25°C) [Polímero] = \square 0,5%, \bullet 1%, $+$ 2,5%, \circ 5%. a) $\bar{M}_n = 60.000$; b) $\bar{M}_n = 80.000$; c) $\bar{M}_n = 130.000$ 92
- Figura 29: Função de retardação (R(U)) em função da conversão (U) para a reação de BPMTD com poli(butadieno) com diferentes pesos moleculares. ([BPMTD] = 0,0092 mol/l, THF, 25°C). ($\bullet \bar{M}_n = 60.000$, $+$ $\bar{M}_n = 80.000$, $\circ \bar{M}_n = 130.000$) [Polímero] a) 0,5%; b) 1%; c) 2,5%; d) 5% 95

- Figura 30: Soma dos volumes das cadeias poliméricas presentes em 1 ml da solução (V^*) em função da concentração do polímero (C_g). Os pontos representam os experimentos realizados. ● ocorreu gel; ○ não ocorreu gel 102
- Figura 31: Variação do logaritmo natural da absorbância ($\ln a$) em função do tempo (t) para a reação de poli(butadieno) com BPMTD em diferentes concentrações ($M_n = 60.000$, $[Polímero] = 5\%$, THF, 527 nm, 25°C). $[BPMTD] =$
 □ 0,0092 mol/l; + 0,0047 mol/l; ○ 0,0023 mol/l . 105
- Figura 32: Função de retardação ($R(U)$) em função da conversão (U) para a reação de poli(butadieno) com BPMTD em diferentes concentrações ($M_n = 60.000$, $[Polímero] = 5\%$, THF, 527 nm, 25°C). $[BPMTD] =$ ● 0,0092 mol/l; + 0,0047 mol/l; ○ 0,0023 mol/l 107
- Figura 33: Variação do logaritmo natural da absorbância ($\ln a$) em função do tempo (t) para as reações de borracha butílica com BPMTD e com PTD $[Polímero] = 5\%$, tolueno, 542nm, 25°C). ○ BPMTD (4×10^{-4} mol/l); + PTD (7×10^{-4} mol/l). 110
- Figura 34: Variação do logaritmo natural da absorbância ($\ln a$) em função do tempo (t) para as reações de 2-metil-2-butenol com BPMTD e PTD nas mesmas concentrações molares. ($[2\text{-metil-2-butenol}] = 0,027$ mol/l, tolueno, 542 nm, 25°C). ● BPMTD (7×10^{-4} mol/l); ○ PTD (7×10^{-4} mol/l) 112

LISTA DE TABELAS

	<u>Página</u>
Tabela 1: Absortividades molares de BPMTD e PTD em tolueno e THF	49
Tabela 2: Condições de reação e constantes de velocidade obtidas para a região de baixas conversões da reação do poli(butadieno) com a BPMTD (influência da concentração e peso molecular do polímero)	81
Tabela 3: Condições de reação e constantes de velocidade obtidas para a região de baixas conversões para a reação do poli(butadieno) com a BPMTD (influência da variação da concentração da BPMTD)	104

RESUMO

Poli(butadieno) foi reticulado, em solução, com 4,4'-(4,4'-difenilmetileno)-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (BPMTD). Para monitoramento da reação foi medida a absorbância de uma transição $n \rightarrow \pi^*$ do sistema 1,2,4-triazolina-3,5-diona. Segundo os estudos realizados, para baixas conversões a reação segue um esquema cinético de pseudo-primeira ordem e o processo não é controlado pela difusão, pois independe da viscosidade inicial do sistema. Para altas conversões, o processo torna-se dependente do peso molecular e da concentração do polímero inicial, devido à ocorrência de uma difusão impedida a nível de segmentos de cadeia.

Estudos preliminares da reação de reticulação da borracha butílica com a BPMTD mostraram que, como o número de ligações duplas por cadeia polimérica é menor neste caso, ocorre formação de um menor número de ligações intramoleculares e a quantidade de BPMTD necessária para que ocorra gelificação é muito menor do que no caso do poli(butadieno).

KURZZUSAMMENFASSUNG

Die Lösungsvernetzung von Polybutadien mit 4,4'-(4,4'-Diphenylmethylen)-bis-12,4-triazolin-3,5-dion wurde untersucht. Die Reaktion wurde durch die Messung der $n \rightarrow \pi^*$ Absorption im Sichtbaren Bereich verfolgt.

Es wurde gefunden, dass die Reaktion bei kleinen Umsätzen durch eine Kinetik Pseudo 1. Ordnung beschrieben werden kann.

Bei hohen Umsätzen wird eine Abweichung von diesem Verhalten gefunden, die auf eine segmentale Diffusionsbehinderung zurückgeführt werden kann. Diese Abweichung wird als Funktion des Primarmolekulargewichts, der Polymerkonzentration und der Vernetzerkonzentration untersucht. Untersuchungen an Butylkautschuk zeigen, dass eine kleinere Vernetzermenge für die Gelbildung notwendig ist. Dieses Verhalten ist damit zu erklären, dass intramolekulare Reaktionen wegen der kleineren Zahl von Doppelbindungen nicht mehr stattfinden kann.

I — INTRODUÇÃO

1.1 — Relevância do Estudo

Entre os polímeros de maior importância tecnológica encontram-se as borrachas, cuja característica física mais importante é o alto grau de deformabilidade sob a ação de forças comparativamente pequenas¹. Em geral, para que uma borracha não sofra escoamento, quando submetida à tensão, deve passar por um processo de reticulação, no qual as cadeias poliméricas são todas ligadas entre si. Além de dependerem das características inerentes ao material polimérico, as propriedades mecânicas e elásticas dos reticulados dependem, ainda, de sua morfologia e do grau de reticulação.

A teoria da elasticidade da borracha descreve o comportamento elástico de borrachas reticuladas¹ e, a medida que são desenvolvidos novos métodos, como ²H-RMN (Ressonância Magnética Nuclear de Deutério), SANS (Espalhamento de Neutrons em Pequeno Ângulo) e outros, capazes de detectar a orientação das cadeias em pontos topológicos definidos, cresce a necessidade de se estudar o mecanismo de deformação de elastômeros a nível molecular, com a finalidade de se comprovar a teoria da elasticidade.

dade de borracha e seu mecanismo de deformação afim. Para o estudo deste mecanismo é necessária a obtenção de reticulados com funcionalidade e morfologia bem definidas². A obtenção de reticulados com estas características é dificultada pelo próprio caráter aleatório da reação, podendo ocorrer, por exemplo, a formação de anéis elasticamente inefetivos¹.

O processo de reticulação mais largamente utilizado é a vulcanização, que envolve a reação do enxofre, na presença de aceleradores, com ligas duplas presentes na cadeia polimérica. O mecanismo desta reação é extremamente complexo e não totalmente esclarecido. Além disso, os reticulados obtidos não apresentam morfologia definida³, sendo inadequados para o estudo da elasticidade da borracha. Na tentativa de obterem-se reticulados adequados a este fim, outros métodos, como a irradiação com raios gama, a reação com peróxidos ou agentes químicos bifuncionais capazes de reagir com determinadas unidades estruturais da cadeia polimérica primária, vem sendo utilizados².

Uma vez que o processo de obtenção do reticulado influencia de forma marcante as suas propriedades, o estudo destes processos apresenta, também, grande interesse e muitas teorias tentam descrever o comportamento do sistema em torno do ponto a partir do qual o reticulado passa a existir, bem como os fatores que afetam esta obtenção^{4,5}.

1.2 — Escopo do Trabalho

A borracha reticulada deve exibir propriedades altamente elásticas, isto é, ser capaz de retornar à forma e dimensões originais após ser submetida a grandes deformações e, também, tornar-se insolúvel em qualquer solvente¹.

Para um estudo adequado do seu mecanismo de deformação é necessária a obtenção de reticulados tridimensionais ideais⁶.

Reticulados tridimensionais com funcionalidade definida podem ser obtidos através da reação de bistriazolinadionas com polímeros diênicos que possuam hidrogênios em posição alílica. O caráter quantitativo desta reação permite o controle do grau de reticulação. Porém, tendo-se em vista a alta reatividade destes compostos, a reação deve ser realizada em solução². Reticulados tridimensionais obtidos em solução apresentam, geralmente, um maior número de anéis elasticamente inefetivos, resultantes da reação de uma cadeia com ela mesma⁴.

Neste trabalho, deseja-se estabelecer a cinética da reação de reticulação do poli(butadieno) aniônico e da borracha butílica com a 4,4'-(4,4'-difenilmetileno)-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona e correlacionar a eficiência do agente reticulante com a concentração das ligas duplas e do agente reticulante.

1.3 — Objetivo

Deseja-se estudar a cinética da reação de reticulação de polímeros contendo hidrogênios alílicos com uma bistriazolínadiona, verificando-se a influência da concentração das ligas duplas na solução, bem como da concentração e distribuição das ligas duplas dentro da cadeia polimérica, do peso molecular do polímero e da concentração do agente reticulante.

Serão utilizados poli(butadieno) aniônico com diferentes pesos moleculares, borracha butílica e como agente reticulante o 4,4' (4,4'-difenilmetileno)-bis-1,2,4-triazolína-3,5-diona (BPMTD). As reações serão realizadas em tetrahidrofurano ou tolueno e serão utilizadas diferentes concentrações iniciais de polímero e BPMTD. As reações serão monitoradas em espectrômetro UV-visível.

Para auxiliar na elucidação do esquema cinético serão realizadas, ainda, reações com olefinas de baixo peso molecular e 4-fenil-1,2,4-triazolína-3,5-diona.

1.4 — Revisão Bibliográfica

O primeiro tratamento teórico visando estabelecer uma relação entre a deformação macroscópica e o mecanismo de deformação e orientação das cadeias no retículo foi desenvolvido por Kuhn⁷. Esta teoria supõe uma distribuição gaussiana para as distâncias entre os extremos das cadeias e uma deformação afim para os mesmos. Porém, quando a teoria é utilizada para descrever o comportamento mecânico de reticulados frente a ensaios de tensão vs deformação⁸⁻¹⁰, verifica-se que os resultados diferem acentuadamente do comportamento real, principalmente para as grandes deformações nos ensaios de tração uniaxial.

Treloar¹ propõe um tratamento teórico em que a distribuição das distâncias entre os extremos das cadeias é considerada não-gaussiana como é esperado que ocorra para grandes extensões. A teoria desenvolvida com base nesta suposição não descreve apropriadamente a curva tensão vs. deformação para pequenas deformações nos ensaios de tração uniaxial, embora seja mais adequada na região das grandes deformações.

Uma outra teoria, desenvolvida originalmente por James e Guth¹¹⁻¹³, estabelece que as junções, ao contrário do que supõe a teoria de Kuhn⁷, sofrem flutuações e que estas podem ser descritas por uma função gaussiana. De acordo com esta teoria, em um reticulado sujeito a uma deformação, a distância média entre as junções apresenta um mecanismo de deformação afim.

Estas teorias encontram-se descritas e amplamente discutidas nas obras de Treloar¹ e Flory⁴.

Visando obter tratamentos teóricos que melhor descrevam o comportamento dos reticulados reais Ronca e Allegra¹⁴, Flory¹⁵⁻¹⁹ e Graessley²⁰ aperfeiçoaram a teoria de James e Guth¹³ levando em consideração fatores como o volume ocupado pelas cadeias e as interações entre as mesmas, que não eram considerados na teoria original, e que restringem a magnitude das flutuações, tornando-as dependentes do grau de deformação.

Mark⁶ utilizou poli (dimetilsiloxano) (PDMS) com extremidades hidroxiladas acopladas por meio de silicatos para o estudo do aumento do módulo de elasticidade para grandes deformações, quando o reticulado é submetido a ensaios de tração uniaxial, relacionando-o ao limite de extensibilidade das cadeias, isto é, a uma distribuição não-gaussiana das extremidades das cadeias. Este processo de obtenção de reticulados tridimensionais reduz a um mínimo o número de extremidades livres de cadeia, porém estes reticulados possuem uma extensibilidade máxima de apenas 250%, enquanto que para os reticulados geralmente utilizados este valor situa-se entre 500 e 1000%.

Bastide et alii²¹⁻²² utilizaram o Espalhamento de Neutrons em Pequeno Ângulo) (SANS) para estudar reticulados de poli (dimetilsiloxanos) (PDMS) e poli (estireno) (PS). Os resultados obtidos mostraram que, em amostras não deformadas, as cadeias reticuladas apresentam uma distribuição gaussiana e que estas mesmas amostras quando inchadas apresentam cadeias reticu

ladas com as mesmas dimensões que as cadeias livres em solução. Observaram, ainda, que as amostras de PDMS uniaxialmente deformadas, apresentam um raio de giro (distância entre a extremidade da cadeia e o centro de massa da mesma), ou seja, uma deformação a nível molecular, menor do que a prevista pelo mecanismo de deformação afim. Esta observação levou os autores a proposição de um mecanismo de deformação não-afim.

Deloche et alii²³ utilizaram ^2H -RMN para analisar amostras de elastômeros inchadas em solventes deuterados e observaram que, quando a amostra é submetida a uma deformação, ocorre um desdobramento quadrupolar, indicando uma difusão reorientacional anisotrópica das moléculas do solvente, provocada por um campo uniaxial gerado pelas cadeias deformadas do retículo. Este resultado levou Deloche²⁴ a analisar reticulados de PDMS, contendo segmentos deuterados, mostrando que a técnica é adequada para estudar a orientação a nível de segmentos gerada pela deformação uniaxial.

Gronski et alii²⁵ utilizaram amostras reticuladas de poli(butadieno) aniônico totalmente deuterados ou deuteradas somente nas imediações dos pontos de reticulação para, através de ^2H -RMN, estudarem a orientação a nível de segmentos, quando os reticulados são submetidos a deformação uniaxial e verificaram que a deformação das cadeias do reticulado é de natureza não homogênea, sendo mais acentuada nas regiões próximas ao ponto de reticulação.

O desenvolvimento destas teorias referentes ao compor

tamento elástico das borrachas exige reticulados com propriedades bem definidas. As dificuldades na obtenção destes reticulados são consequência do caráter aleatório da reação de obtenção dos mesmos, que torna suas propriedades dependentes do processo pelo qual foram obtidos. Um dos processos de obtenção de reticulados é a gelificação, ou seja, a reticulação em solução. Vários autores tem procurado desenvolver teorias na tentativa de descrevê-la adequadamente.

Flory⁴ desenvolveu teorias que estabelecem as condições críticas para a formação de reticulados tridimensionais infinitos a partir da polimerização de monômeros com funcionalidade maior ou igual a três e para a formação de reticulados tridimensionais infinitos a partir de moléculas poliméricas lineares, através das chamadas ligações cruzadas. Flory⁴ não leva em consideração as ligações intramoleculares que podem ocorrer nos processos reais e cada ligação formada deve diminuir de uma unidade o número de cadeias poliméricas primárias presentes.

Kilb⁵ aprimorou o método de Flory⁴ incluindo a formação de anéis intramoleculares no cálculo da extensão da reação no ponto de gelificação para polimerização em solução de monômeros com funcionalidade maior ou igual a três. Segundo o autor, a formação destes anéis torna a gelificação dependente da diluição do sistema.

Price et alii²⁶ estudaram a extensão da reação de gelificação em diversas misturas de cloreto de adipóila, trimetiletano e neopentil glicol a diferentes diluições, usando

tetracloroetano como solvente. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da diluição ou a diminuição da proporção do álcool trifuncional, aumenta a extensão da reação no ponto de gel. Acima de uma certa diluição não ocorre gelificação, mesmo quando a reação se completa. Estes resultados coincidem com a teoria proposta por Kilb⁵. Com extensão de reação superior a 60% a velocidade da reação decresce de forma marcante e dificilmente a reação se completa, levando os autores a presumir que grupos reativos ficam isolados dentro do reticulado, não sendo acessíveis uns aos outros. Estes grupos apresentam baixa reatividade mesmo com álcoois de baixo peso molecular.

Price²⁷ estudou a reação de misturas de dimetildiclorosilano e metiltriclorosilano em clorofórmio, tanto com etileno glicol como com decametileno glicol, verificando que tanto o aumento da diluição como o decréscimo da funcionalidade média, aumentam a extensão da reação no ponto de gel. As variáveis do sistema foram correlacionadas utilizando a teoria proposta por Kilb⁵.

De Gennes²⁸ desenvolveu uma teoria para descrever o processo de gelificação de cadeias poliméricas ideais em solução e estabeleceu que a concentração crítica para que ocorra gelificação é aquela em que as cadeias poliméricas começam a sobrepor-se.

Daoud²⁹ estudou a reticulação de cadeias poliméricas em soluções semi-diluídas, considerando os efeitos do volume excluído e que o número de contatos da cadeia com ela mesma ou

com outras cadeias depende da concentração da solução. O autor verificou que a extensão da reação no ponto de gelificação depende fortemente da concentração da solução.

Recentemente, foi proposta uma alternativa sintética para obtenção de reticulados com propriedades bem definidas. Esta alternativa baseia-se na reação entre uma bistriazolinadiona com polidienos insaturados que possuam hidrogênios em posição alílica. Esta reação em muito se assemelha com a reação "ene" entre triazolinadionas e olefinas de baixo peso molecular amplamente estudada por Butler³⁰.

A síntese de triazolinadionas foi reportada pela primeira vez por Thiele³¹ e posteriormente por Stolle³², porém com baixos rendimentos devido a sensibilidade do produto a ácidos e bases.

Cookson e Gupti³³ descreveram a síntese da 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona em quatro etapas a partir do hidrato de hidrazina e dietilcarbonato, obtendo na primeira etapa hidrazinacarboxilato de etila. A uma solução deste composto em benzeno adicionaram isocianato de metila, também dissolvido em benzeno e obtiveram 4-fenil-1-carbetoxisemicarbazida. Na terceira etapa, trataram este composto com uma solução aquosa de KOH 4M, obtendo a 4-fenilurazola. Realizaram a oxidação da 4-fenilurazola a 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona em acetato de etila, utilizando hipoclorito de t-butila como agente oxidante.

Stickler e Pirkle³⁴ oxidaram a 4-fenilurazola a 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona em diclorometano com tetróxido de dinitrogênio com altos rendimentos e ausência de reações secundárias. Além disso, o agente oxidante gasoso pode ser facilmente separado, facilitando a obtenção do produto puro.

Cookson, Gilani e Stevens³⁵ verificaram que a 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona é extremamente reativa frente a dienos e estudaram a estrutura dos adutos formados pela reação da mesma com alguns dienos em solução de acetona a baixas temperaturas.

Pirkle e Stickler³⁶ verificaram que as triazolinadionas são também poderosos agentes enofílicos, reagindo com mono-olefinas que apresentem hidrogênios em posição alílica e formando adutos 1:1, cujas estruturas permitem concluir que ocorre migração da liga dupla durante a reação.

Ohashi, Leang, Matyjaszenesk e Butler³⁰ estudaram a estrutura dos produtos da reação ene entre triazolinadionas e alquenos. Além disso, estudaram a estrutura de poli(isopreno) e poli(butadieno) modificados com triazolinadionas, estabelecendo que a substituição na posição metilênica alílica pelo anel urazola diminui a reatividade dos compostos alílicos para 1/50 de sua reatividade original pelo menos no que se refere a estruturas cis- e trans- 1,4, pois as estruturas 1,2 substituídas do poli(butadieno) são mais reativas, tornando mais provável a substituição.

Burrage, Cookson, Gupti e Stevens³⁷ estudaram a cinética e os parâmetros de ativação para a reação de Diels-Alder entre 1,2,4-triazolina-3,5-dionas substituídas na posição 4 e diversos dienos conjugados. Propuseram um esquema cinético de segunda ordem para as reações e estudaram a influência do solvente na velocidade de reação e nos parâmetros de ativação, estabelecendo como causa principal para o aumento da entalpia de ativação ao se passar do benzeno para o acetato de etila uma maior solvatação do dienofílico. Esta idéia é consistente com a observação de absorvidades molares menores e deslocamento hipsocrômico para a absorção $n \rightarrow \pi^*$ quando se utiliza acetato de etila no lugar de benzeno.

Ohashi e Butler³⁸, ao estudarem a reação ene entre triazolinadionas e alquenos em diversos solventes, obtiveram resultados semelhantes, tendo verificado que em THF a reação é ainda mais lenta do que em acetato de etila. Além disso, verificaram que com relação aos alquenos, a reatividade aumenta com o aumento da substituição na liga dupla carbono-carbono e que a velocidade de reação das olefinas cíclicas é menor que a das olefinas lineares.

Butler et alii³⁹⁻⁴¹ estudaram as propriedades físicas de polímeros e copolímeros diênicos modificados com 4-fenil- ou 4-metil-1,2,4-triazolina-3,5-dionas, verificando que os grupos polares pendentes da urazola contribuem para as interações intra- e intermoleculares tipo ponte de hidrogênio e conferem ao polímero modificado propriedades características dos elastômeros termoplásticos.

A BPMTD foi obtida pela primeira vez por

Saville⁴² que realizou a síntese em três etapas, partindo de soluções de bis(4-fenilisocianato) metano e etil carbazato em benzeno. Saville utilizou com sucesso a BPMTD na obtenção de adutos com mono-olefinas de baixo peso molecular, porém ao tentar reticular borracha natural em solução de benzeno ou mergulhando tiras finas da mesma em uma solução deste produto a temperatura ambiente, não obteve filmes uniformes devido a alta velocidade de reação.

Rout e Butler⁴³ utilizaram com sucesso bistriazolidonas para reticular polidienos em solução de benzeno ou diclorometano via reação ene, verificando que estes são agentes reticulantes efetivos a temperatura ambiente. Os polímeros reticulados foram inchados em benzeno e a densidade de reticulação, bem como o peso molecular entre os pontos de reticulação, foram determinados através da equação de Flory-Rehner, obtendo-se em ambos os casos, para os diferentes polímeros utilizados, uma relação linear em função da percentagem molar de agente reticulante adicionado.

Stadler, Jacobi e Gronski⁴⁴ utilizaram 4,4'(4,4'-difenilmetileno)-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona para reticular amostras de polibutadieno parcialmente deuterado acoplado com SiCl_4 , a fim de estudar os regimes de deformação das borrachas por ^2H -RMN e verificaram que os filmes obtidos possuem propriedades elásticas excelentes, sendo observadas deformações reversíveis de até 800%.

II — PARTE TEÓRICA

2.1 — Elasticidade da borracha

As borrachas ou elastômeros distinguem-se de outros materiais por apresentarem uma combinação extraordinária de duas características: permitem grandes deformações sem ruptura (uma deformação máxima de 5 a 10 vezes o comprimento não deformado é comum entre as borrachas típicas) e quando deformadas possuem a capacidade de retornar espontaneamente a aproximadamente suas dimensões iniciais após a remoção da força⁴. A elasticidade da borracha está intimamente relacionada com o estado elástico da matéria e qualquer polímero que seja constituído por longas cadeias, pode apresentar comportamento elastomérico acima de sua temperatura de transição vítrea⁴.

Como mostra a Figura 1 a curva de tensão vs deformação é tipicamente não linear, portanto a lei de Hooke não se aplica e o módulo de Young só pode ser calculado na região de pequenas deformações.

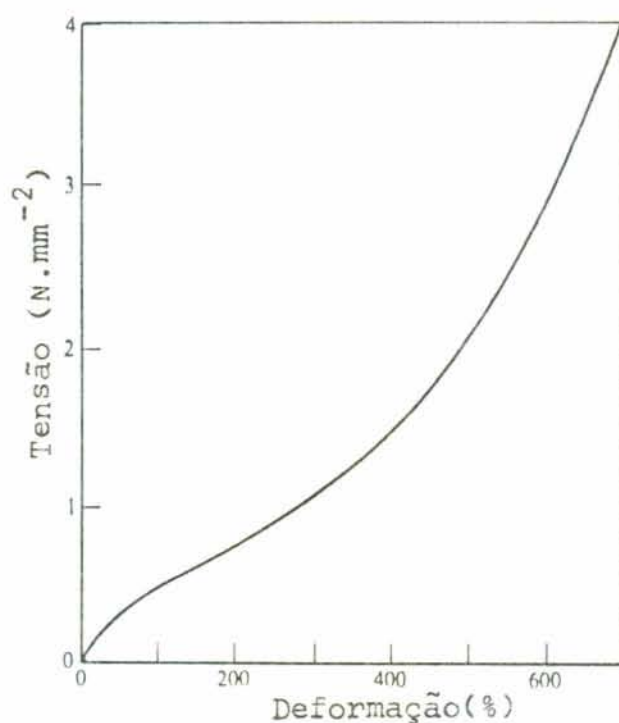


Figura 1: Curva de tensão vs deformação típica para uma borracha vulcanizada (Treloar)¹

Para que um material exiba propriedades elásticas é necessário⁴:

a) a presença de longas cadeias moleculares, com ligações que possam girar livremente.

b) forças secundárias fracas entre as moléculas.

c) a ligação permanente das moléculas em alguns pontos ao longo do seu comprimento para formar um reticulado tridimensional.

As longas cadeias são necessárias para permitir a alta extensibilidade. Embora no estado não deformado as cadeias apresentem um arranjo de novelos aleatórios, quando a borracha é submetida a uma força externa, uma grande deformação pode ser

acomodada através do rearranjo das cadeias, que assumem uma configuração mais estendida. O aparecimento de uma força restauradora, que se origina da tendência das cadeias poliméricas assumirem novamente a conformação inicial, é responsável pela habilidade das borrachas de retornarem a suas dimensões iniciais após cessada a força responsável pela deformação.

Obviamente para que os rearranjos de configuração das cadeias sejam possíveis, o sistema deve possuir mobilidade interna, isto é, as cadeias devem ser livres para assumirem diferentes conformações estatísticas. Por outro lado, o sistema deve possuir uma estrutura permanente, de forma que a faixa de deformação elástica seja aumentada. A introdução de algumas ligações cruzadas, que juntam as cadeias em um reticulado tridimensional de extensão infinita evitam a ocorrência de escoamento plástico permanente, pois, embora uma cadeia isolada possa dissipar qualquer orientação induzida por deformação, cadeias ligadas em cada extremidade ao reticulado tridimensional não o podem, exceto através da restauração das dimensões macroscópicas iniciais. O comprimento das cadeias entre os pontos de reticulação deve ser suficiente para não interferir significativamente no requisito de liberdade local de movimento⁴.

Estruturalmente um reticulado ideal deve apresentar as seguintes características⁴⁵.

a) todas as cadeias do reticulado devem ter o mesmo comprimento;

b) cada cadeia deve estar ligada a dois pontos de re-

ticulação (sem anéis ou finais livres de cadeia);

c) dois pontos de reticulação devem estar ligados por apenas uma cadeia;

d) todos os pontos de reticulação devem ter a mesma funcionalidade;

e) o reticulado não deve apresentar entrelaçamentos físicos.

Obviamente num processo real, envolvendo uma reação de reticulação aleatória, ocorrem vários desvios desta estrutura idealizada. Em primeiro lugar nem todas as cadeias terão o mesmo comprimento, além disso, outros desvios, conhecidos como defeitos do reticulado, poderão ocorrer. Os anéis, que são resultado da ligação de dois pontos próximos de uma única cadeia (Fig. 2b) não contribuem efetivamente para a elasticidade do reticulado, porém não se pode dizer que sua influência seja nula, pois a formação de um anel diminui o comprimento da cadeia do reticulado⁴⁵. O entrelaçamento físico entre duas cadeias (Fig. 2a), restringe o número de configurações possíveis e tem um efeito comparável àquele de uma ligação química de intercruzamento aumentando o módulo de elasticidade. Um terceiro defeito, são os finais livres de cadeia (Fig. 2c,d) que consistem em cadeias conectadas em apenas uma das extremidades e que desta forma não contribuem para a elasticidade do reticulado.

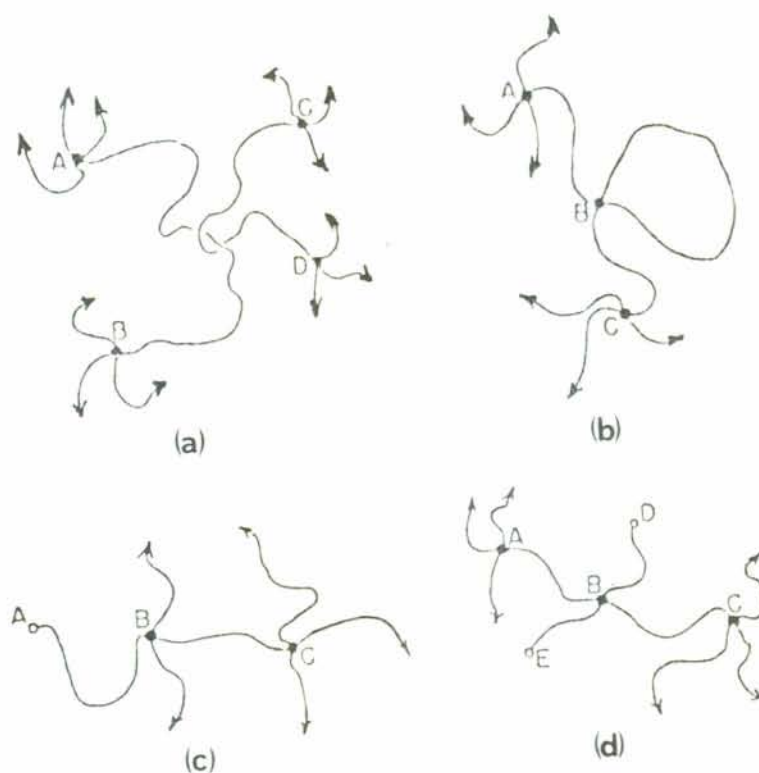


Figura 2: Desvios de estrutura ideal nos reticulados reais

- a) entrelaçamento
- b) anel elasticamente inefetivo
- c,d) finais livres de cadeia

- ponto de reticulação
- o final de cadeia primária
- continuação da estrutura do reticulado (Flory)⁴

Para melhor compreensão e utilização das propriedades elásticas da borracha é necessário estabelecer uma relação entre a deformação macroscópica e o mecanismo molecular de deformação e orientação das cadeias do retículo. Este assunto tem sido objeto de muitos estudos e, nos dias de hoje, ainda é considerado atual.

A teoria estatística, cujo desenvolvimento iniciou-se com o trabalho de Kuhn⁷, teve influência decisiva no estudo das

grandes deformações elásticas, pois, ao contrário das teorias anteriores, abrange o tratamento de qualquer tipo de deformação (tração, compressão, etc).

No desenvolvimento das relações entre a tensão e a deformação⁸⁻¹⁰ a teoria estatística supõe, que a distância entre as extremidades das cadeias do reticulado é a mesma que para um conjunto correspondente de cadeias livres e que a distribuição destas distâncias é gaussiana. Além disso, a teoria supõe que durante a deformação não ocorre variação de volume e que a distância entre os extremos das cadeias se deformam na mesma proporção que a deformação macroscópica, isto é, o mecanismo de deformação é afim (Fig. 3). Esta última suposição é de grande importância, pois é ela que relaciona a deformação macroscópica com o mecanismo molecular de deformação

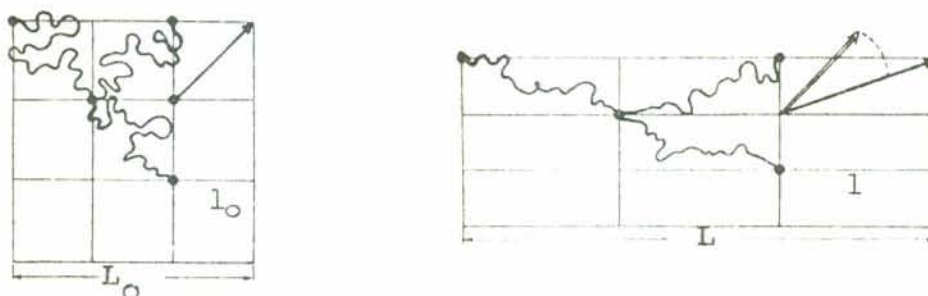


Figura 3: Representação esquemática de uma deformação afim, com $\lambda = L/L_0 = l/l_0$. λ é a deformação sofrida pela amostra, L_0 e L o comprimento da amostra antes e após a deformação, l_0 e l comprimento retículo antes e após a deformação, respectivamente.

Comparando a curva teórica que descreve o comportamento do sistema, quando submetido a ensaios de tensão x deformação com resultados experimentais obtidos¹, verifica-se que a concordância é bastante pobre, principalmente para ensaios de tração uniaxial, como mostra a Fig. 4.

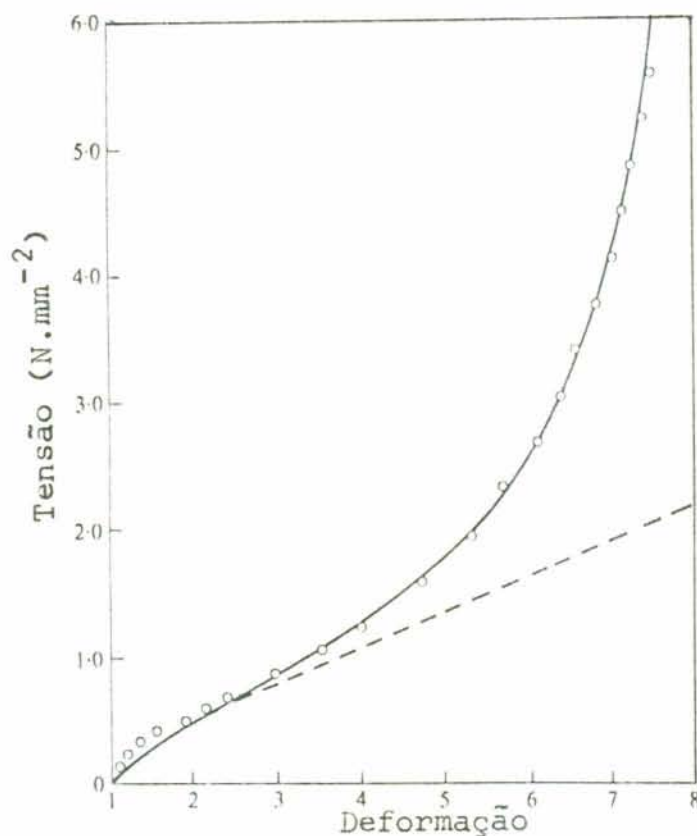


Figura 4: Curvas de tensão vs deformação comparando os resultados obtidos com as teorias gaussiana e não-gaussiana.

- o experimental
- calculada pela teoria gaussiana
- calculada pela teoria não-gaussiana (Treolar)¹

O desvio mais acentuado ocorre na região das grandes extensões. Este efeito é atribuído a extensibilidade finita das cadeias do reticulado. Foi desenvolvida, então, uma teoria estatística¹ não-gaussiana, pois a gaussiana só é válida quando a distância entre os extremos da cadeia é muito menor que o comprimento da cadeia estendida. Os resultados obtidos com esta teoria ajustam-se melhor aos dados experimentais na região das grandes extensões, mas não descrevem apropriadamente o comporta

mento na região das pequenas extensões¹ (Fig. 4).

Outros tratamentos teóricos foram desenvolvidos no sentido de obter melhores resultados, uma vez que o inicial é bastante simplificado.

Na teoria de Kuhn⁷ as junções são consideradas fixas e a liberdade de movimento do sistema fica limitado as cadeias do reticulado. Na realidade, porém, as junções tomam parte no movimento micro-Browniano dos elementos de cadeia associados. Na teoria de James e Guth¹¹⁻¹³ é permitido às junções, uma liberdade de movimento estatística, sujeita apenas a restrições impostas pelas cadeias associadas a cada junção. As flutuações das junções podem ser descritas por uma função de probabilidade gaussiana e o seu valor médio é independente da deformação do reticulado. Se o reticulado é sujeito a uma deformação homogênea, o deslocamento das posições médias das junções ocorre segundo o mecanismo afim.

Até agora os tratamentos teóricos, consideram reticulados ideais, onde o efeito físico de uma cadeia está confinado exclusivamente a força que exerce no par de junções ao qual estão ligada. Os efeitos de volume ocupado e de integridade estrutural não foram levados em consideração.

Nos reticulados reais, devem ser consideradas as interações que ocorrem entre diferentes partes do reticulado e que lhe conferem coerência. Levando em consideração ainda, o volume ocupado e os impedimentos estéricos das cadeias adjacentes, a magnitude das flutuações torna-se bastante reduzida¹⁸.

A redução das flutuações não tem influência no estado não deformado, porém a magnitude das interações entre as cadeias depende do grau de deformação, tornando as flutuações dependentes, também, da deformação¹⁸.

No tratamento teórico desenvolvido por Flory¹⁵⁻¹⁸ as restrições são localizadas em domínios que circundam as junções, uma vez que, por estarem ligadas a diversas cadeias, são as entidades mais vulneráveis às restrições de movimento. No reticulado não deformado o domínio das restrições é esférico e a distribuição da probabilidade das flutuações é convenientemente tomada como gaussiana. Em princípio, tanto a posição média dos domínios como a sua forma são consideradas como sujeitas a transformações afins com a deformação macroscópica, porém, comparando a teoria com os resultados experimentais¹⁹ torna-se aparente que as restrições relaxam mais rapidamente com a deformação do que seria de supor pela deformação afim.

Com o surgimento de métodos como o espalhamento de neutrons em pequeno ângulo (SANS) e ressonância magnética nuclear de deutério (²H-RMN) pode-se avaliar melhor as alterações de conformação e agregação das cadeias. O SANS fornece informações sobre a variação de dimensões globais (raio de giro, distância entre os extremos das cadeias), tanto de cadeias livres como de cadeias interligadas, enquanto que o ²H-RMN fornece informações mais a nível local de segmentos².

Resultados obtidos a partir de medidas de SANS revelaram que as cadeias do reticulado apresentam as mesmas dimensões

que as cadeias livres e que o raio de giro das cadeias elásticas, quando o reticulado é inchado em um bom solvente, é igual ao de uma cadeia livre correspondente no mesmo solvente. Além disso, o método revelou que a deformação molecular induzida por deformação ou inchamento é muito menos pronunciada que a prevista pelo modelo de deformação afim²¹. Estes resultados levaram à necessidade de consideração de um novo mecanismo de deformação, tendo sido proposto que as grandes deformações macroscópicas podem ser produzidas através de rearranjos topológicos em uma escala maior que o tamanho de retículo²² envolvendo somente deformações moleculares.

O ponto de partida deste argumento baseia-se em uma observação feita originalmente por Flory¹⁵ de que em um reticulado seco as cadeias elementares estão grandemente espalhadas. Como consequência, uma dada junção tem dois tipos de primeiros vizinhos.



Figura 5: Representação esquemática de um reticulado. A circunferência tracejada tem um raio igual a distância entre os extremos de uma cadeia. As estrelas representam os vizinhos topológicos e os círculos, os vizinhos espaciais. A linha dupla representa o caminho mais curto entre dois vizinhos espaciais. (Bastide et al.)²²

Os primeiros vizinhos topológicos que são diretamente conectados a junção de referência por uma cadeia elementar e os primeiros vizinhos espaciais, que embora estejam a uma distância física menor ou igual a dos primeiros vizinhos topológicos, são conectadas a esta através de longos caminhos no reticulado.

Para o tamanho de retículo considerado, o número de vizinhos espaciais é muito maior que o de vizinhos topológicos, implicando em que, em média, o caminho mais curto conectando duas junções vizinhas é muito maior que uma cadeia elementar. Baseados nesta observação, os autores²² conjecturaram que em um reticulado sujeito a uma deformação macroscópica, os caminhos topológicos restritos por grande número de junções são mais deformados que as cadeias elementares. Conseqüentemente, sob deformação, a distância entre os pares de vizinhos espaciais é drasticamente aumentada com relação aos pares de vizinhos topológicos, resultando em um rearranjo das posições relativas dos pares de junção.

Por outro lado, estudos preliminares²⁵ que utilizaram ²H-RMN para verificar a deformação molecular nas imediações das junções em comparação com a deformação molecular da cadeia como um todo, mostraram que, para deformações maiores que 400%, a deformação das cadeias do reticulado é mais acentuada nas imediações das junções, e, portanto, de natureza não-homogênea.

2.2 — Gelificação

A gelificação é a transição de fase sol-gel e pode ocorrer tanto pela polimerização de monômeros com funcionalidade maior ou igual a três (que não será discutida, pois não é objeto deste trabalho) como pela introdução de ligações químicas de intercruzamento entre cadeias poliméricas lineares, quando estes processos são realizados em solução⁴⁶.

A fase sol caracteriza-se pela presença unicamente de macromoléculas finitas, enquanto a fase gel é caracterizada pela presença de uma macromolécula infinita⁴⁶. Desta forma, a gelificação envolve a formação de uma macromolécula infinitamente grande (Fig. 6). O ponto crítico entre as duas fases, ou seja, o ponto onde a macromolécula infinita começa a surgir, é conhecido como ponto de gelificação⁴⁷.

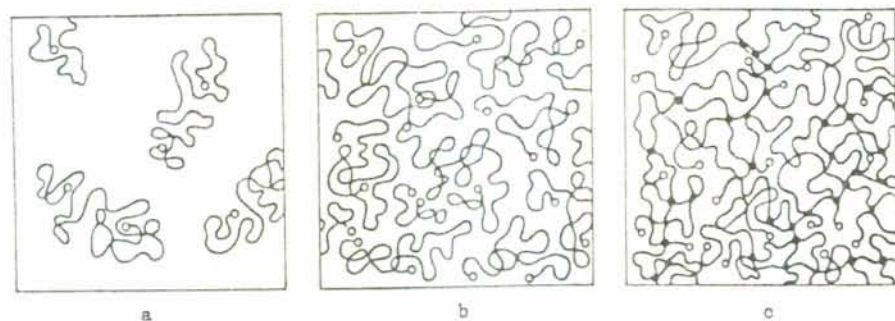


Figura 6: Representação esquemática da transição de uma solução diluída (a) para uma solução concentrada (b) e para um gel (c), onde:
 o — extremidade de cadeia
 • — ponto de reticulação
 (Vollmert)⁴⁶

Enquanto em uma solução de macromoléculas finitas as cadeias podem se mover independentemente e, se o solvente for removido, as macromoléculas podem ser redissolvidas no mesmo solvente ou em outro apropriado, no gel as cadeias não se movem mais como unidades independentes e o movimento de uma envolve, geralmente, o rearranjo de várias outras pertencentes ao conjunto. Como consequência, o gel não escoa, podendo, somente, reagir através de uma força restauradora, quando submetido a uma deformação e, além disso, o reticulado tridimensional torna-se insolúvel em qualquer solvente, embora possa sofrer certo grau de inchamento nos mesmos.

Embora teoricamente uma ligação química de intercruzamento por cadeia inicial de polímero seja suficiente para que se obtenha uma macromolécula infinitamente grande⁴, verifica-se experimentalmente que é necessário um número muito maior de ligações, devido à ocorrência de ligações intramoleculares. Estas ligações intramoleculares são mais frequentes na gelificação do que nos processos de reticulação na ausência de solvente e a extensão da reação no ponto de gelificação torna-se dependente da concentração do polímero na solução inicial²⁹. A concentração de polímero na solução para que ocorra gelificação deve ser tal que as cadeias poliméricas enoveladas estejam ao menos parcialmente sobrepostas²⁸, caso contrário as ligações serão todas intramoleculares.

O principal problema no estudo da gelificação é a determinação do ponto no qual ocorre a formação do gel e a correlação de variáveis teóricas com propriedades do sistema. As va-

riações de quantidades geométricas, como o peso molecular médio e o raio de giro, são mais fáceis de interpretar com base nas teorias existentes e são mais frequentemente utilizadas para o estudo da gelificação. Os métodos utilizados para determinação das propriedades geométricas, em geral espalhamento de luz e viscosimetria, apresentam dois inconvenientes principais: a reação deve ser parada por congelamento ou desativação dos grupos funcionais, havendo portanto uma alteração nas condições do sistema e as medidas devem ser realizadas em solução diluída, provocando alteração nas dimensões originais dos novos poliméricos (por exemplo, no raio de giro)⁴⁷.

Por outro lado, medidas mecânicas, como medidas da viscosidade de cisalhamento e do módulo de cisalhamento, podem ser realizadas enquanto a reação se desenvolve. Estas medidas são mais fáceis de realizar e o sistema não sofre alterações, contudo a interpretação dos dados em termos de gelificação é muito mais difícil do que para as propriedades geométricas.

Uma conjugação de métodos também pode ser utilizada como, por exemplo, viscosimetria antes do ponto de gelificação e módulo de cisalhamento após o mesmo, uma vez que a partir do ponto de gelificação o sistema torna-se insolúvel.

2.3 — A Reação Ene

Por reação ene entende-se a reação entre uma olefina

com hidrogênios em posição alílica (ene) e um composto com ligação dupla ativada (enófilo). A reação envolve a migração alílica de uma ligação dupla do ene, a transferência de hidrogênios alílicos para o enófilo e a formação de uma ligação simples entre os reatantes como mostra esquematicamente a Figura 7.⁴⁸

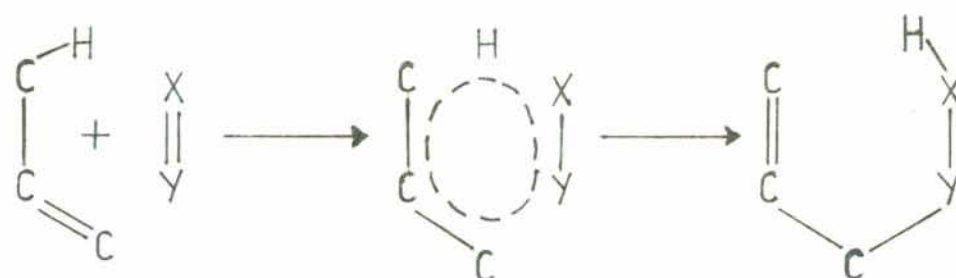


Figura 7: Representação esquemática da reação ene.

As triazolinadionas substituídas na posição 4 (Fig.8) são um dos agentes enofílicos mais reativos que se conhece³⁶.

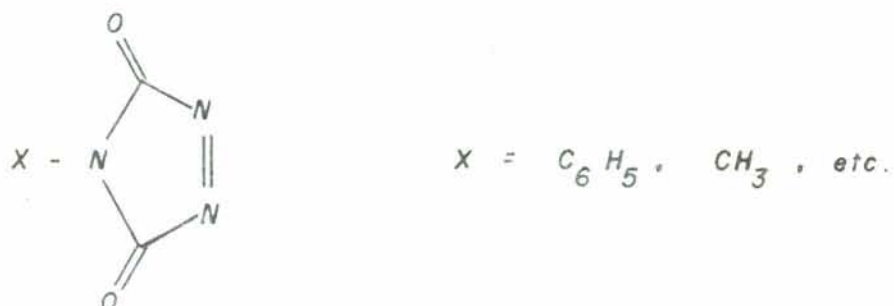


Figura 8: Representação esquemática da estrutura das triazolinadionas substituídas na posição 4.

A reação destes compostos com olefinas e diolefinas de baixo peso molecular foi largamente estudada^{30,36,68}. Também foram realizados vários estudos sobre a modificação de polímeros diênicos com triazolinadionas³⁹⁻⁴¹. A reação é extremamente versátil, sendo o número de unidades diênicas que reagem proporcional a quantidade de triazolinadiona utilizada. As propriedades dos polímeros modificados variam largamente de acordo com a percentagem de unidades modificadas, desde termoplásticos elásticos até polímeros amorfos, rígidos e com alto ponto de amolecimento. Os polímeros modificados apresentam uma crescente solubilidade em solventes polares, além de observar-se uma diminuição na viscosidade de suas soluções em relação a do polímero não modificado, que é atribuída a uma acentuada redução no tamanho dos novos moleculares³⁹⁻⁴¹.

O estudo da reação com olefinas de baixo peso molecular permitiu estabelecer que a velocidade da reação é influenciada por fatores como a estrutura da olefina, o substituinte do anel triazolinadiona e o solvente.

A triazolinadiona ataca geralmente a posição alílica menos substituída, porém a reatividade aumenta de forma marcante com o aumento da substituição da ligação dupla da olefina³⁰.

A ordem de reatividade das triazolinodionas prevista com base apenas no caráter doador ou aceptor de elétrons do substituinte é a seguinte: p-nitrofenil > fenil > p-metoxifenil > metil. Esta previsão é bastante satisfatória em grande parte

dos casos³⁸.

Os efeitos da polaridade do solvente são geralmente menos pronunciados, destacando-se, porém, a baixa velocidade de reação em THF e acetato de etila. A baixa reatividade das triazolinadionas parece indicar um forte complexo doador-aceptor entre o solvente e a triazolinadiona possivelmente com um aumento da densidade eletrônica do sistema N = N. Esta suposição está de acordo com as menores absorvidades molares e deslocamento hipsocrômico do pico $n \rightarrow \pi^*$ destes compostos em THF e acetato de etila³⁸.

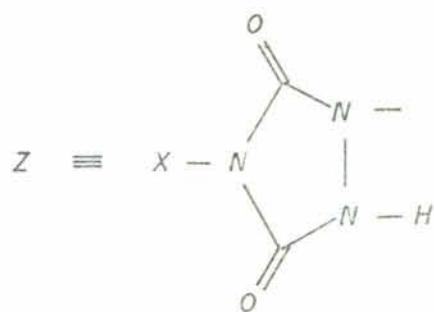
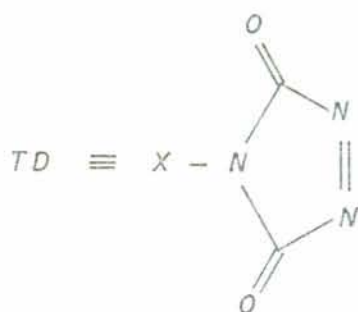
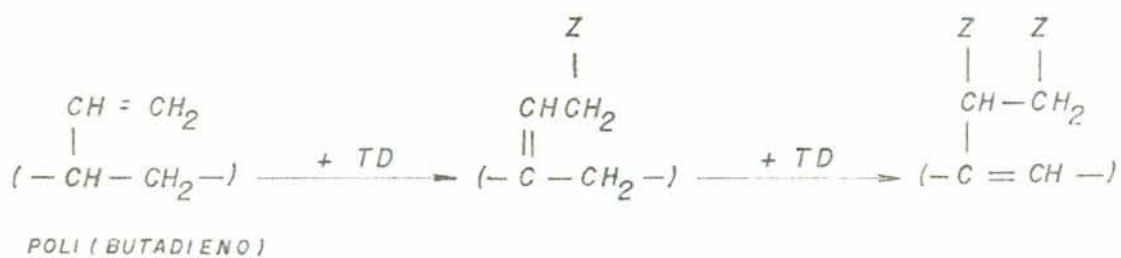
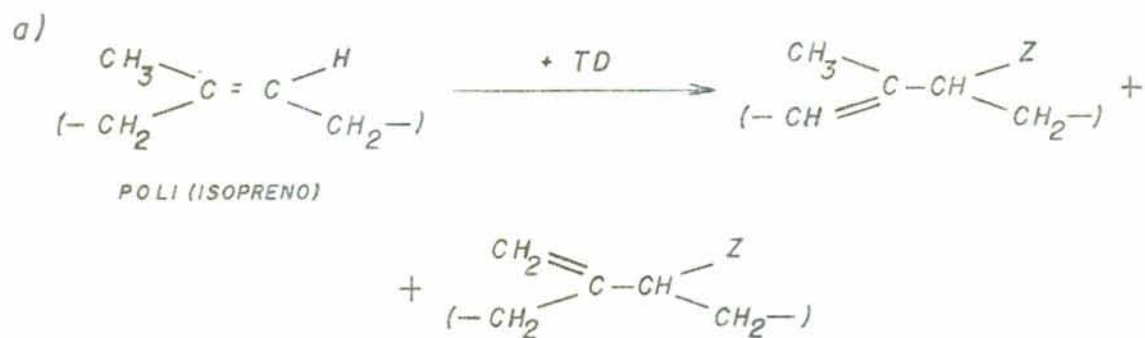
Com a utilização de ¹H-RMN, foram determinadas as estruturas dos produtos de reação de diversas olefinas de baixo peso molecular com triazolinadionas. No caso de polímeros (Fig. 9) a estrutura pode ser prevista com base em compostos modelo, pois os espectros ¹H-RMN dos polímeros modificados são muito complexos para fornecer informação suficiente à determinação da estrutura³⁰.

Embora o produto da reação possua ainda uma ligação dupla carbono-carbono, que poderia reagir com outra triazolinadiona, a substituição do anel urazola em posição alílica, diminui a reatividade dos compostos alílicos em aproximadamente 1/50 da sua reatividade original, de forma que mesmo a altas conversões deve-se ter menos de 10% do aduto 1:2. A única exceção são as unidades 1,2 do polibutadieno onde o monoaduto é altamente reativo^{30,38}.

Bistriazolinadionas que são ainda mais reativas que

Figura 9: Polímeros diênicos modificados com triazolinadionas

- a) poli(isopreno)
- b) poli(butadieno)



$\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{etc.}$

as triazolinadionas foram utilizadas para reticular polímeros diênicos, tais como polibutadieno, poliisopreno e copolímeros estireno-butadieno, em solução a temperatura ambiente ou inferior^{43,44}. A bistriazolinadiona utilizada é a BPMTD (Fig. 10).

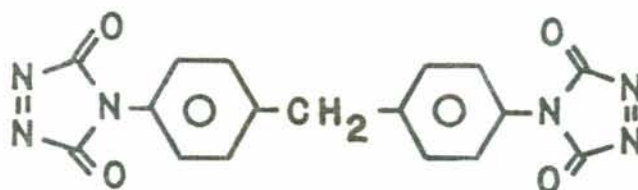


Figura 10: Estrutura química da BPMTD

A reação pode ser acompanhada facilmente, pois a cor vermelha característica da bistriazolinadiona desaparece ao final da reação⁴³. Os polímeros reticulados foram caracterizados via espectroscopia de infra-vermelho, por testes de solubilidade e medidas de inchamento, através das quais foi constatado que o peso molecular médio das cadeias dos retículos diminui proporcionalmente com o aumento da quantidade de bistriazolinadiona utilizada^{43,44}.

Medidas mecânicas realizadas em filmes obtidos pela reticulação em solução de polibutadieno parcialmente deuterado com BPMTD, mostraram que estes possuem excelentes propriedades elásticas, podendo-se alcançar até 800% de alongação reversível⁴⁴. Estas propriedades indicaram que estes reticulados são apropriados para o estudo dos mecanismos de deformação afim/não-afim e gaussiano/não-gaussiano.

III — PARTE EXPERIMENTAL

3.1 — Origem dos solventes e polímeros

O tolueno p.a. foi adquirido da Merck e o tetrahydrofurano p.a. do Grupo Química S.A. O diclorometano utilizado é comercial e foi fornecido pela Quimissinos S.A. As amostras de poli(butadieno) aniônico foram sintetizadas, utilizando n-butil-lítio como iniciador e ciclohexano como solvente, no Institut für Makromolekulare Chemie em Freiburg, Alemanha Ocidental e a borracha butílica utilizada é comercial. Nos trabalhos sob atmosfera inerte, foi utilizado nitrogênio tipo U da Oxigênio do Brasil S.A. sem purificação adicional.

3.2 — Equipamentos utilizados

Foram utilizados neste trabalho os seguintes equipamentos:

- Espectrofotômetro UV-visível ZEISS PM2 A de feixe simples com cela termostaticada e cubetas de vidro ou quartzo com 1 cm de caminho ótico no monitoramento das reações.
- Espectrofotômetro UV-visível Bausch & Lomb Spectronic 2000 de feixe duplo com registrador XY, cela termostaticada e cubetas de vidro ou quartzo com 1 cm de caminho ótico no monitoramento das reações.
- Banho termostático com circulação MLW tipo U15 com controle de temperatura para $\pm 0,02K$, na termostaticação da cela da cubeta durante as reações.
- Espectrofotômetro infra-vermelho Shimadzu IR-408 na caracterização dos compostos de baixo peso molecular.
- Balança analítica Sartorius com precisão $\pm 0,001$ g em todas as pesagens que exigiam precisão.
- Refratômetro de Abbe da ZEISS na caracterização de compostos de baixo peso molecular.
- Osmômetro de membrana Hewlett-Packard High Speed modelo 502 (Freiburg) na determinação dos pesos moleculares dos polímeros utilizados.

3.3 — Purificação dos solventes

Tolueno

O tolueno p.a. foi refluxado em presença de sódio metálico e benzofenona e destilado sob nitrogênio, sendo armazenado em frasco especial, que permite a remoção de alíquotas sob atmosfera inerte (Fig. 11).

Tetrahidrofurano (THF)

O tetrahidrofurano foi refluxado com hidróxido de potássio para a remoção dos peróxidos e destilado. A seguir, foi refluxado em presença de sódio metálico e benzofenona e destilado sob nitrogênio, sendo armazenado em frasco especial que permite a remoção de alíquotas sob atmosfera inerte (Fig. 11).

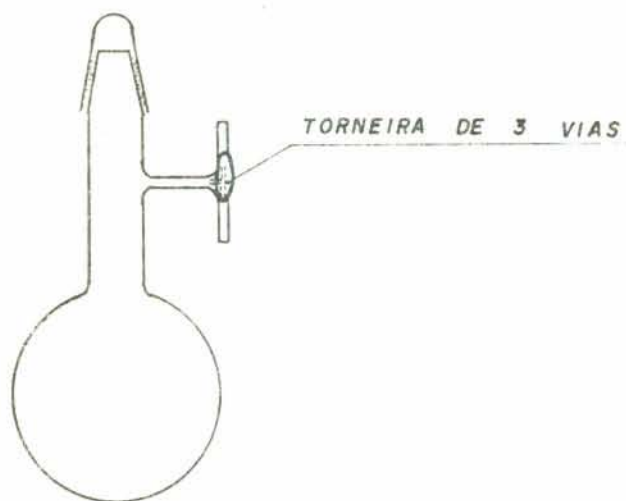
Diclorometano

O diclorometano comercial foi refluxado com hidróxido de sódio durante cerca de 6 horas, destilado e armazenado sobre sulfato de sódio anidro.

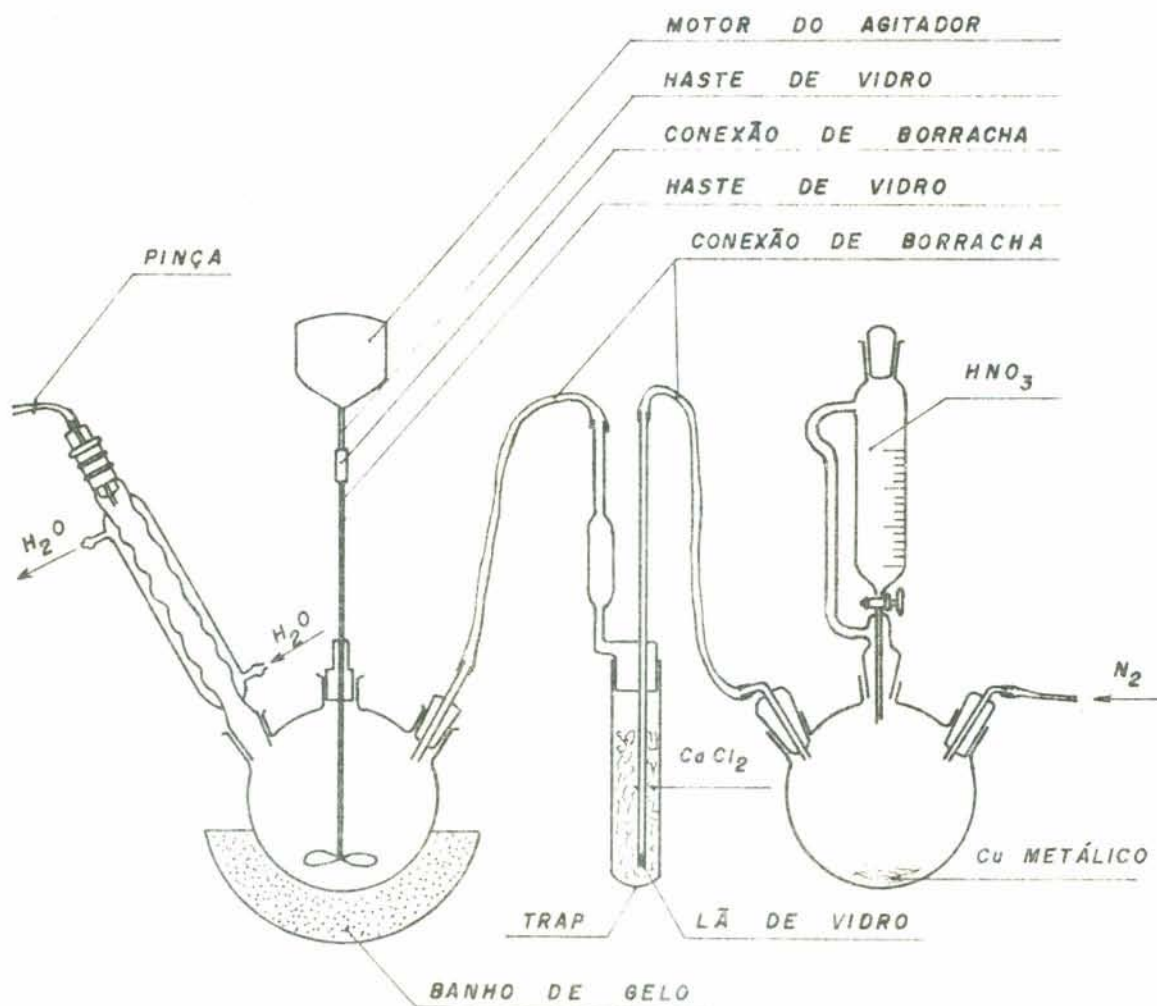
Figura 11: Aparelhagem de vidro utilizada

- a) Frasco para armazenagem de solventes sob atmosfera inerte
- b) Aparelhagem utilizada na oxidação da BPMTD-H à BPMTD

a)



b)



3.4 — Purificação e caracterização dos polímeros

Poli(butadieno)

O poli(butadieno) aniônico foi utilizado sem purificação adicional.

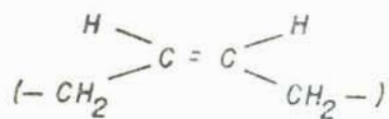
Os pesos moleculares médios numéricos, determinados por osmometria, das amostras utilizadas são 60.000, 80.000 e 130.000. Para o método de síntese utilizado as unidades de butadieno apresentam 94% de configuração 1,4 (cis-1,4 e trans-1,4) e 6% de configuração 1,2, determinadas por $^1\text{H-RMN}^2$. A figura 12a mostra estas configurações.

Borracha butílica

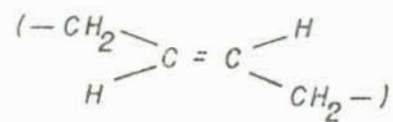
Cerca de 15 g de borracha butílica foram dissolvidas em 300 ml de tolueno p.a. sob agitação mecânica. Após a dissolução completa da borracha, foram adicionadas 20 g de óxido de alumínio para remoção dos microgéis e a solução foi agitada por mais 2 horas. A solução foi filtrada a vácuo através de funil de vidro sinterizado número 3. Foram adicionados à solução aproximadamente 0,2 g de 2,6-ditert-butil-p-cresol como antioxidante. A borracha foi precipitada em etanol (cerca de 1:10 partes de tolueno: etanol) e seca a 10^{-2} torr por 10 dias. A borracha purificada foi colocada em um frasco fechado e armazenado a -18°C .

Figura 12: Estruturas dos polímeros utilizados:
poli(butadieno)(cis-1,4,trans-1,4 e 1,2)(a)
e borracha butílica (b)

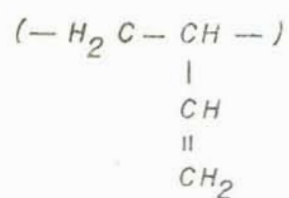
a) POLI(BUTADIENO)



cis 1,4

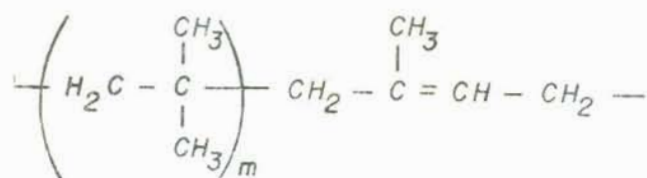


trans 1,4



1,2

b) BORRACHA BUTÍLICA



O peso molecular médio numérico determinado por osmometria é de 250.000 e a percentagem de ligas duplas é de $3\% \pm 1\%$ ($^1\text{H-RMN}$) (Fig.12b).

3.5 — Síntese da 4,4'(4,4'-difenilmetileno)-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (BPMTD)

A BPMTD foi obtida por oxidação da 4,4'(4,4'-difenilmetileno)-bis-1,2,4-triazolidina-3,5-diona (BPMTD-H) preparada em quantidades maiores segundo o método de Cookson³³ no Institut für Makromolekulare Chemie de Freiburg.

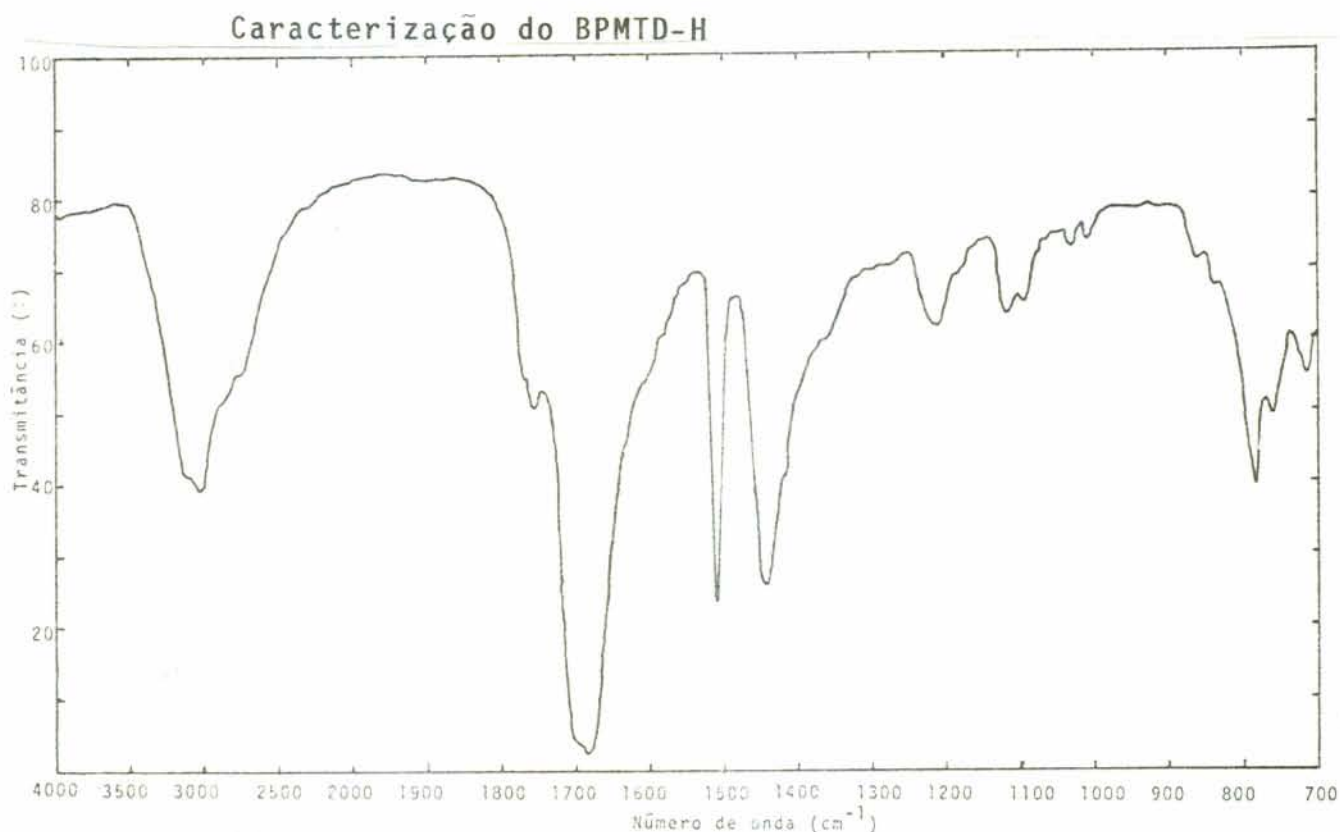


Figura 13: Espectro infra-vermelho do BPMTD-H obtido em pastilha de KBr.

Identificação:

Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})
N-H (estiramento)	3150
C = O	1690
N - C = O	1510
Aromáticos	790-760 (2 bandas)

Em um balão de três bocas de 500 ml foram colocadas 2 g de BPMTD-H, 20 g de sulfato de sódio anidro e 250 ml de diclorometano. O balão foi colocado em banho de gelo e mantido a uma temperatura de aproximadamente 0°C durante a reação. Sob agitação mecânica, N_2O_4 produzido pelo gotejamento de ácido nítrico sobre cobre metálico (Veja Fig. 11b), foi borbulhado na mistura até a obtenção de uma coloração vermelha intensa permanente. Durante toda a reação nitrogênio foi passado através do sistema. O banho de gelo foi removido e o nitrogênio foi passado, ainda, através da mistura reacional durante cerca de 30 minutos para remover parte do N_2O_4 dissolvido na solução de BPMTD em diclorometano. A mistura foi filtrada para remover o sulfato de sódio e a BPMTD-H que eventualmente não tenha reagido. O solvente foi removido por liofilização e a BPMTD foi seca no vácuo (pressão de aproximadamente 10^{-2} torr) e armazenada no escuro a -18°C.

Rendimento: 84%

Caracterização do BPMTD

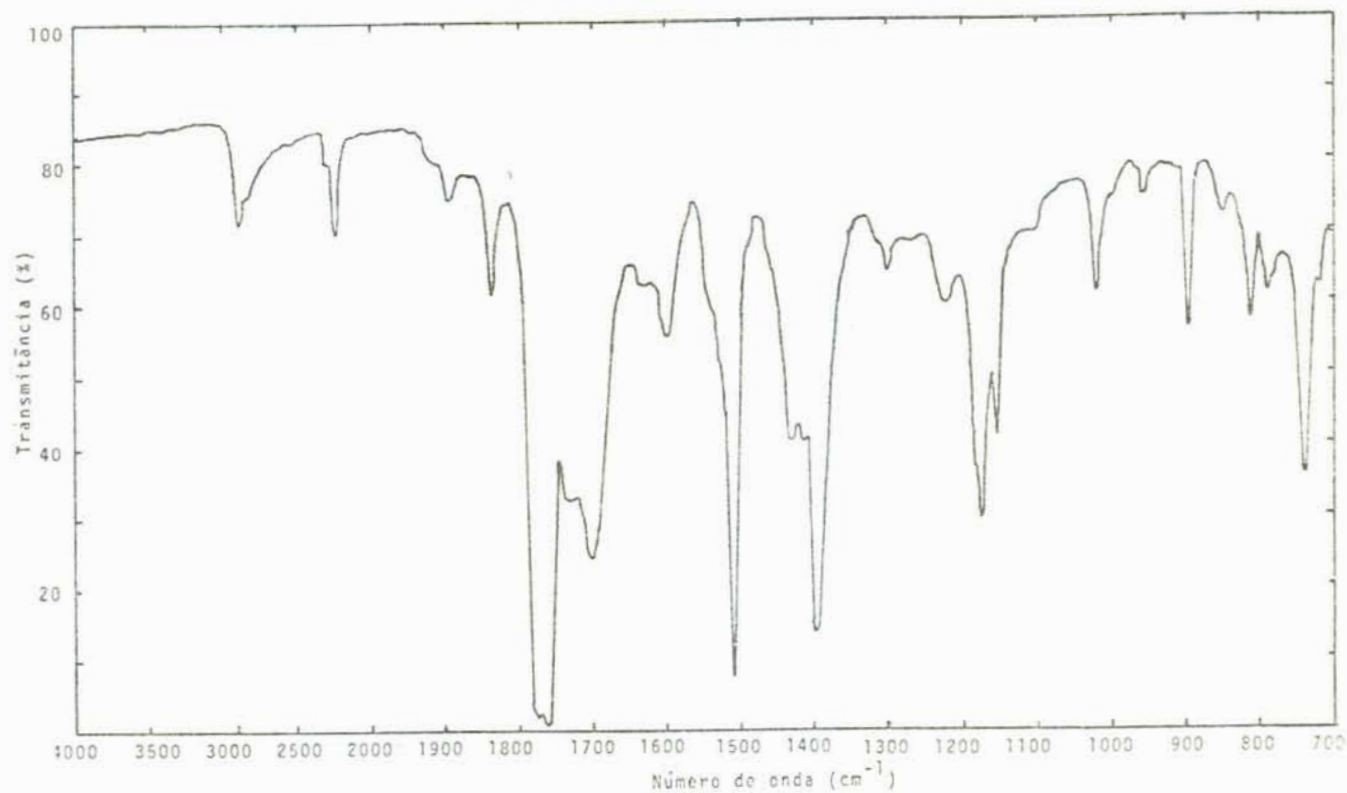


Figura 14: Espectro infra-vermelho do BPMTD obtido em pastilha de KBr.

Identificação:

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)
N = N	2250
C = O	1760
N - C = O	1510
Aromáticos	810-790 (2 bandas)

3.6 — Síntese da fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (PTD)

A PTD foi obtida por oxidação da fenil-1,2,4-triazolidina-3,5-diona (PTD-H) (sintetizada em grande quantidade pelo método de Cookson³³ no Institut für Makromolekulare Chemie em Freiburg) de forma análoga a BPMTD e armazenada no escuro a -18°C .

Rendimento: 88%.

Caracterização da PTD-H

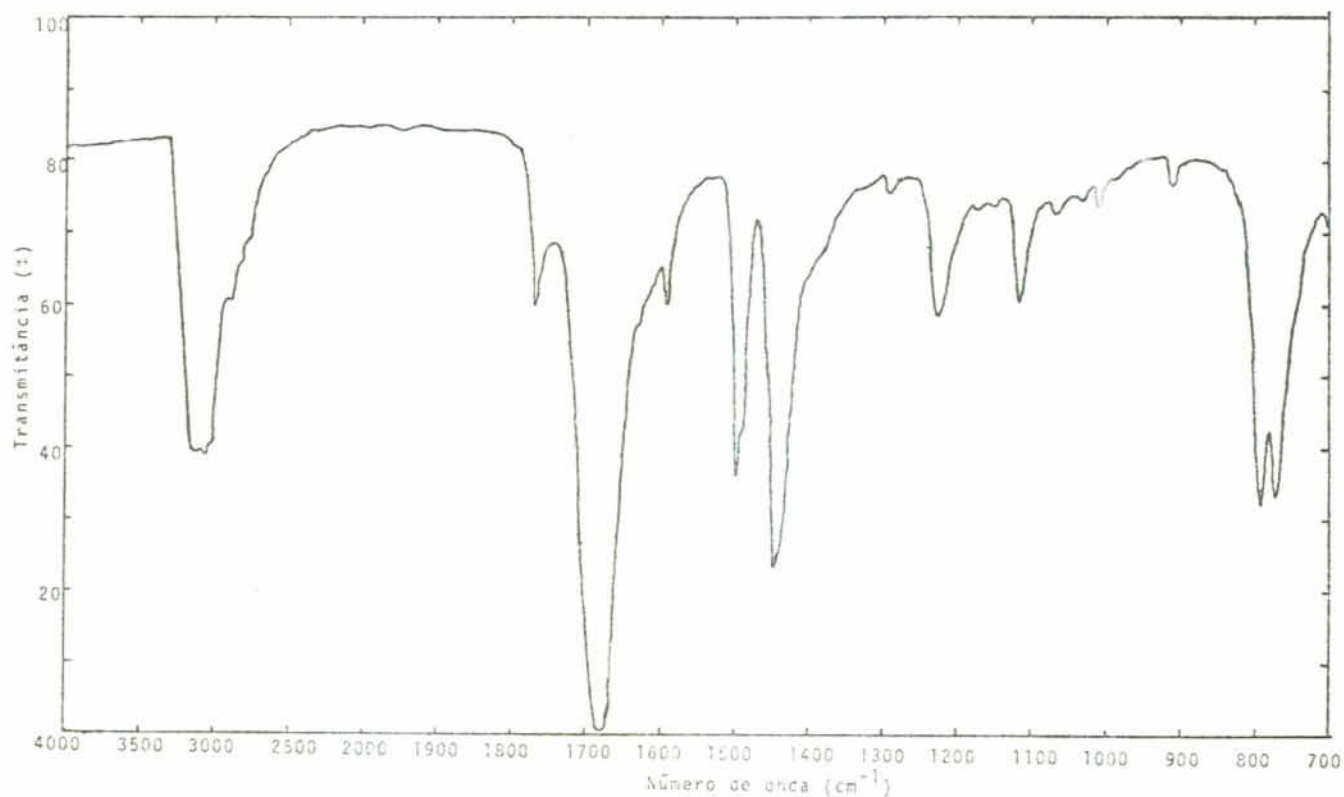


Figura 15: Espectro infra-vermelho do PTD-H obtido em pastilhas de KBr.

Identificação:

Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})
N - H	3100
C = O	1690
N - C = O	1500
Aromáticos	790-770

Caracterização da PTD

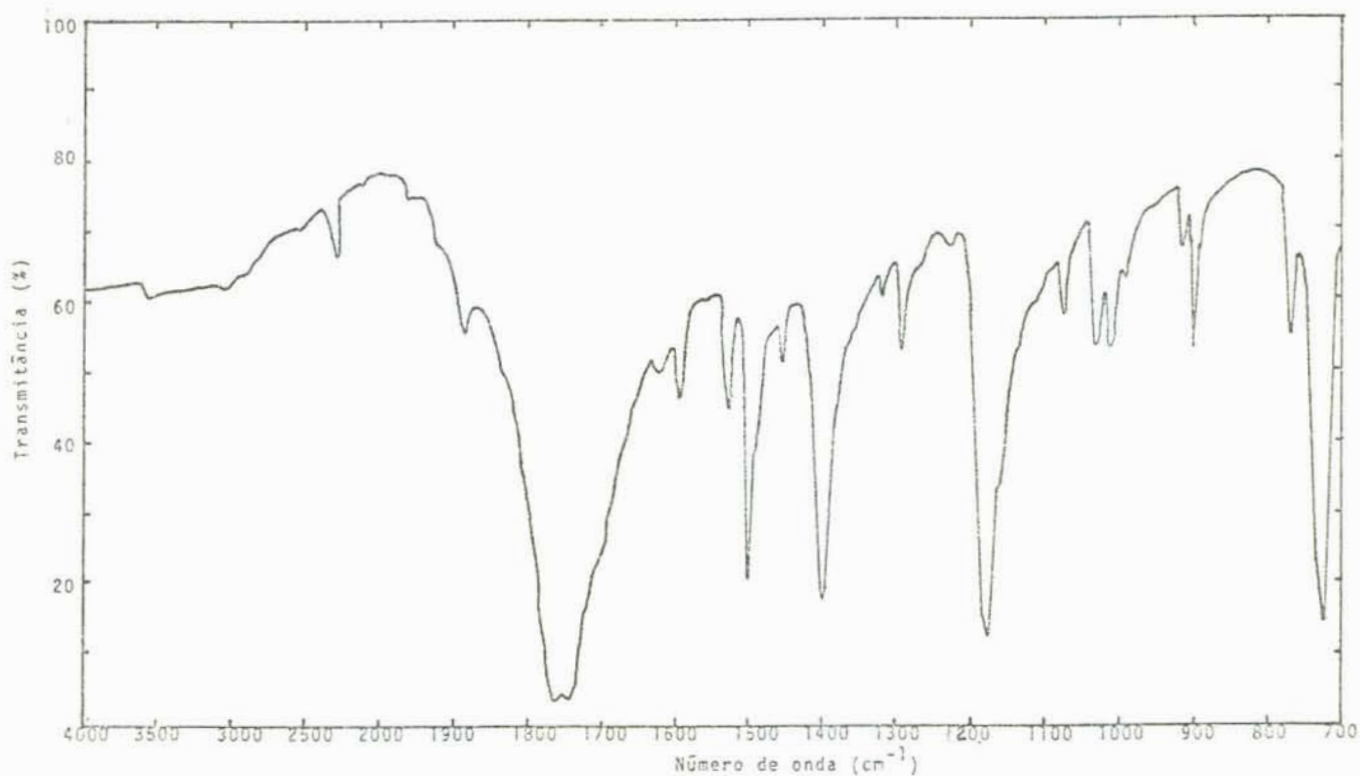


Figura 16: Espectro infra-vermelho do PTD obtido em pastilha de KBr.

Identificação:

Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})
N = N	2300
C = O	1765
N - C = O	1500
Aromáticos	770-725 (2 bandas)

3.7 — Medidas cinéticas

3.7.1 — Determinação das absorptividades molares

Tanto a BPMTD como a PTD possuem, na região visível, um pico de absorção devido a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ (Fig. 17), que foi utilizado para monitoramento da reação. A posição deste pico varia de acordo com o solvente utilizado.

Para cada par soluto/solvente foi determinada a absorptividade molar em uma faixa de concentração igual ou maior que a faixa de concentração utilizada nas reações.

Em cada caso, a quantidade necessária de BPMTD ou PTD para preparar 25 ml de solução com a concentração molar desejada foi pesada em balança analítica diretamente dentro do balão volumétrico. Levou-se a marca com solvente (tolueno ou THF). As demais soluções foram preparadas por diluição em balão volumê-

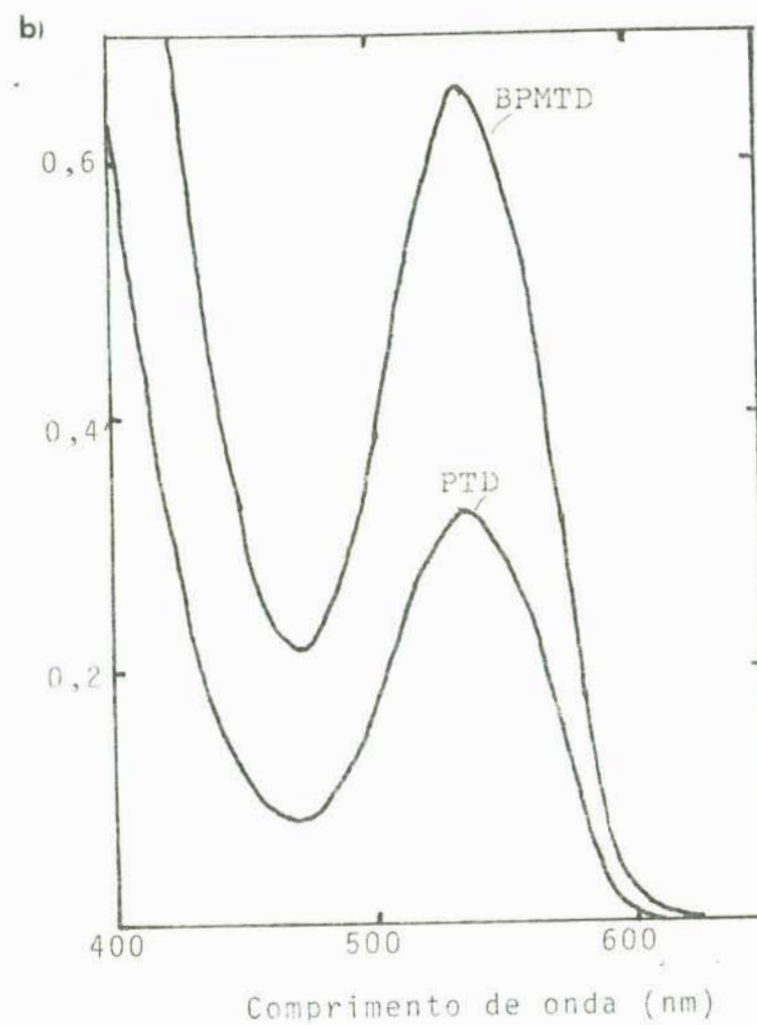
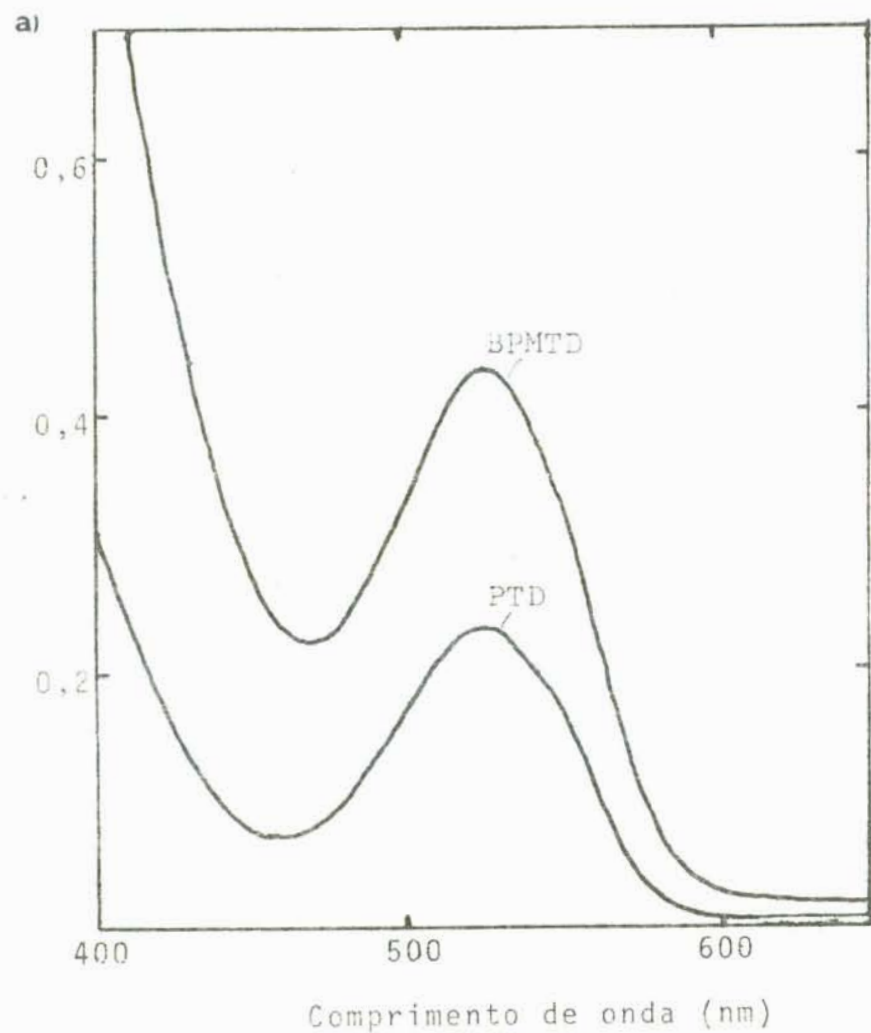


Figura 17: Espectro UV-visível da BPMTD e da PTD com as mesmas concentrações molares na região entre 400 nm e 600 nm. a) $[BPMTD] = [PTD] = 0,0015 \text{ mol/l}$ em THF; b) $[BPMTD] = [PTD] = 0,0015 \text{ mol/l}$ em tolueno.

trico de 5 ml de 4, 3, 2, 1 e 0,5 ml desta solução. A absorvância de cada uma destas soluções foi determinada em espectrometro UV-visível, utilizando-se o solvente puro (tolueno ou THF) como referência. Traçou-se um gráfico de absorvância vs concentração (mol/l) (Fig. 18,19) e determinou-se a absorvância molar, pois segundo a lei de Beer.

$$a = \epsilon bc$$

1

onde:

a = absorvância

ϵ = absorvância molar (l/mol. cm)

b = caminho ótico (cm)

c = concentração (mol/l)

Tabela 1 : Absorvâncias molares de BPMTD e PTD em tolueno e THF.

Soluto	Solvente	$\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$ (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
BPMTD	tolueno	542	430 \pm 10
PTD	tolueno	542	214 \pm 10
BPMTD	THF	527	298 \pm 10
PTD	THF	527	150 \pm 10

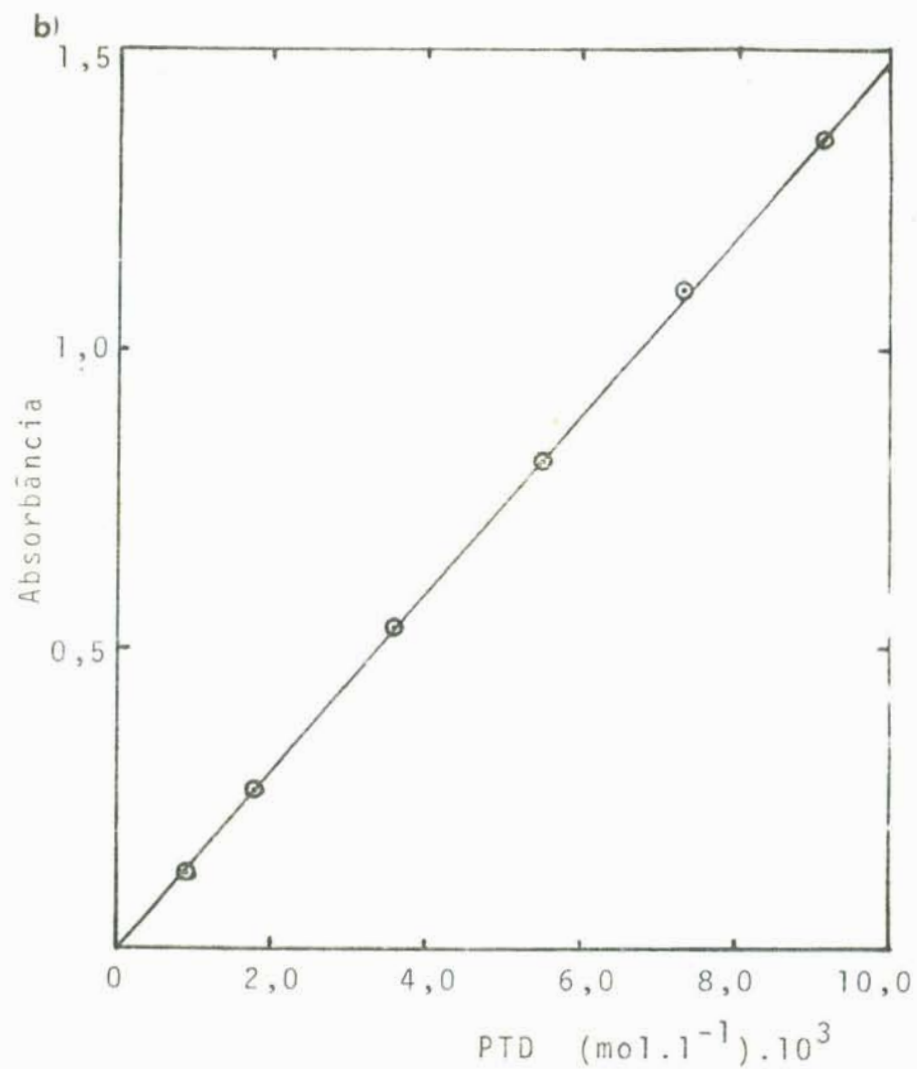
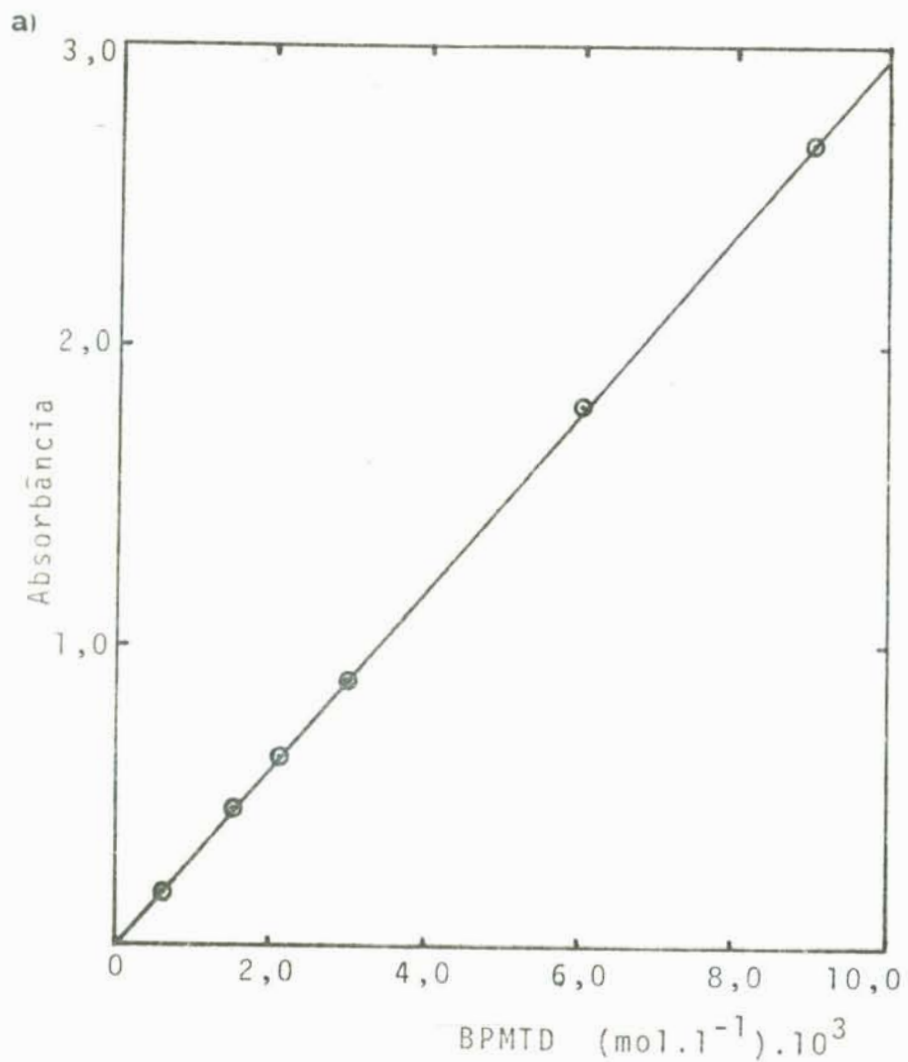


Figura 18: Absorção vs concentração para determinação das absorvidades molares de BPMTD (a) e PTD (b), em THF, a 527 nm, 25°C. Esta curva também é utilizada como referência na determinação da concentração das respectivas soluções.

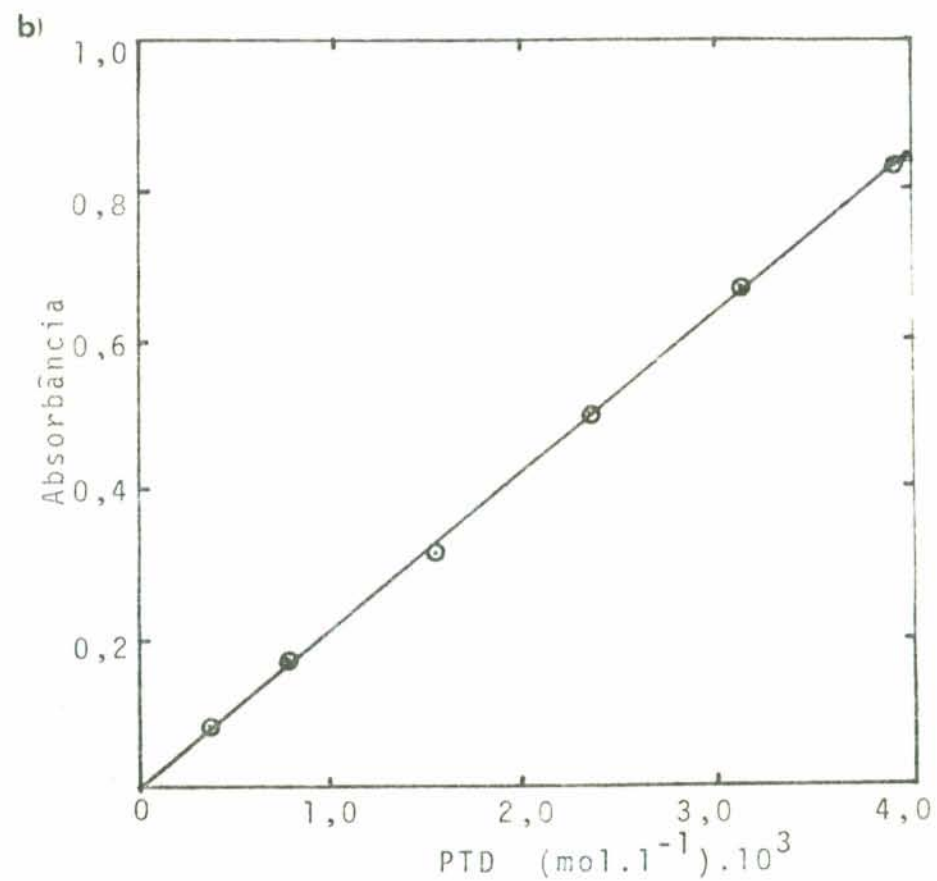
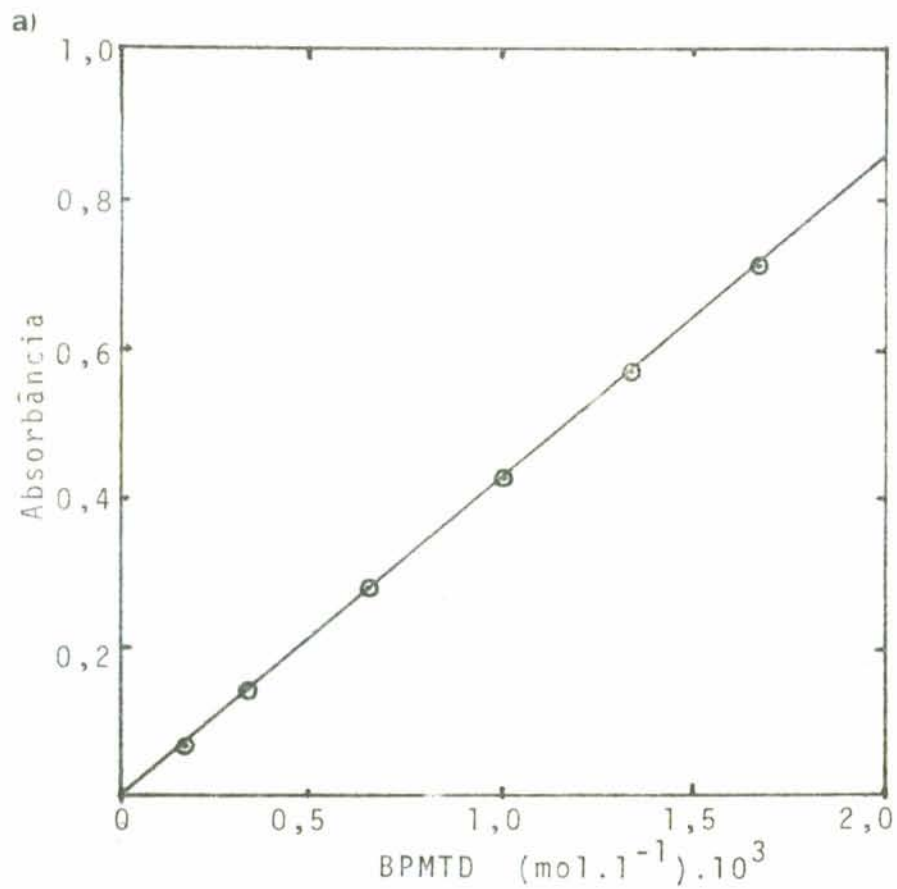


Figura 19: Absorção vs concentração para determinação das absortividades molares de BPMTD (a) e PTD (b), em tolueno, a 542 nm, 25°C. Esta curva também é utilizada como referência na determinação da concentração das respectivas soluções.

3.7.2 — Reação com o polímero

3.7.2.1 — Preparação das soluções de polímeros

A quantidade requerida para preparação da solução de polímero mais concentrada (10% peso/volume para polibutadieno em THF; 5% peso/volume para borracha butílica em tolueno) foi pesada em balança analítica diretamente dentro do balão volumétrico. Adicionou-se aproximadamente 3/4 da quantidade de solvente requerida, acrescentou-se cerca de mais 1% em peso em relação ao polímero de 2,6-di-tert-butil-p-cresol e agitou-se o frasco até dissolução completa do polímero. As demais soluções foram preparadas por diluição, em balão volumétrico, desta solução.

3.7.2.2 — Preparação das soluções do agente reticulante (BPMTD)

A quantidade requerida para preparação de 5 ou 10 ml de solução com a concentração molar desejada foi pesada em balança analítica diretamente dentro do balão volumétrico. Levou-se à marca do balão volumétrico com solvente (tolueno ou THF).

Se a dissolução não era completa, a solução era filtrada através de papel de filtro e a concentração real determinada medindo-se a absorbância da solução e determinando-se o valor correspondente da concentração na curva de calibração (Fig. 18,19).

3.7.2.3 — Reação

As reações entre o polímero e o agente reticulante (BPMTD) foram monitoradas em espectrofotômetro UV-visível com cela termostaticada e cubetas de vidro com 1 cm de caminho ótico. As soluções foram previamente levadas à temperatura de reação por imersão em banho termostaticado. Como referência utilizou-se uma mistura de 1 ml da solução de polímero a ser utilizada na reação e 1 ml do solvente puro. Para a amostra colocou-se na cubeta 1 ml da solução de polímero e adicionou-se rapidamente (tempo menor ou igual a 5 s) 1 ml da solução de agente reticulante, iniciando-se imediatamente a medida do tempo de reação. Homogenizou-se rapidamente a mistura, colocando-se a cubeta na cela termostaticada e medindo-se o decréscimo da absorbância em função do tempo de reação.

3.7.3 — Reação com olefinas de baixo peso molecular

Para auxiliar na proposição de um esquema cinético para a reação entre o agente reticulante e o polímero fez-se reagir a BPMTD ou PTD com olefinas de baixo peso molecular. As olefinas utilizadas foram o ciclohexeno e o 2-metil-2-buteno.

3.7.3.1 — Ciclohexeno

3.7.3.1.1 — Síntese e caracterização

Em um balão de fundo redondo de 125 ml, colocou-se 20 ml de ciclohexanol grau síntese da Baker e 5 ml de H_3PO_4 85% da Merck e misturou-se bem. Acoplou-se o balão a um aparelho de destilação fracionada com o balão coletor imerso em gelo. Aqueceu-se o balão com manta térmica, mantendo a temperatura na extremidade superior da coluna sempre inferior a $90^{\circ}C$. Quando restava apenas um resíduo no balão de reação, transferiu-se o destilado para um funil de separação, adicionou-se cloreto de sódio até a saturação e 2 ml de carbonato de sódio a 5% e agitou-se. Deixou-se separar em duas camadas e escoou-se a camada inferior aquosa. Colocou-se o ciclohexeno bruto em um erlenmeyer, adicionou-se cerca de 3 g de cloreto de cálcio anidro, agitou-se e deixou-se em repouso por 30 min. Filtrou-se para um balão de 50 ml e destilou-se em aparelho de destilação fracionada com o frasco coletor imerso em gelo, coletando a fração com ponto de ebulição entre $81-83^{\circ}C$.

Caracterização

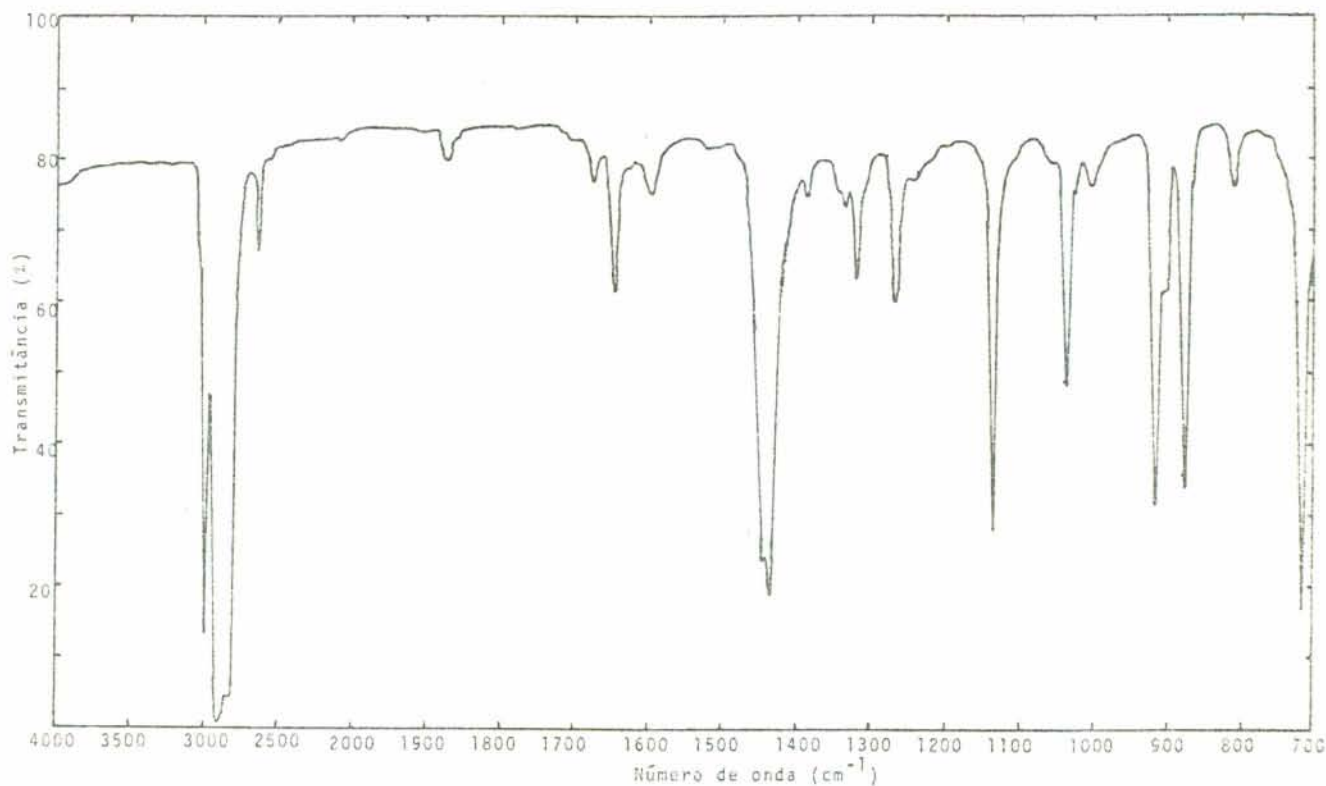


Figura 20: Espectro infra-vermelho do ciclohexeno obtido em fase líquida entre placas de NaCl

Identificação:

Alceno dissustituído

Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})
C - H (estiramento)	3000
C - C (estiramento)	1650
C - H (deformação)	720
-CH ₂ - (deformação)	1440

Índice de refração

Tabelado (20°C) ⁴⁹	Medido
1,4465	1,4462

3.7.3.1.2 — Preparação da solução

Em um balão volumétrico de 10 ml, colocou-se 2 ml de ciclohexeno, levou-se a marca com THF e agitou-se para homogeneizar a solução.

3.7.3.2 — 2-metil-2-buteno

3.7.3.2.1 — Síntese e caracterização

Em um balão de três bocas, acoplado a um aparelho de destilação fracionada, colocou-se 50 ml de água e 25 ml de H_2SO_4 concentrado da Merck. Adicionou-se, então, 40 ml de álcool amílico da Baker. Aqueceu-se vagarosamente o balão em banho de água, mantendo a temperatura na extremidade superior da coluna inferior a $42^{\circ}C$. O produto foi redestilado coletando-se a fração entre $38-39^{\circ}C$. Adicionou-se cerca de 3 g de sulfato de sódio anidro e deixou-se em repouso por 1 h. Decantou-se o produto para um frasco fechado.

Caracterização

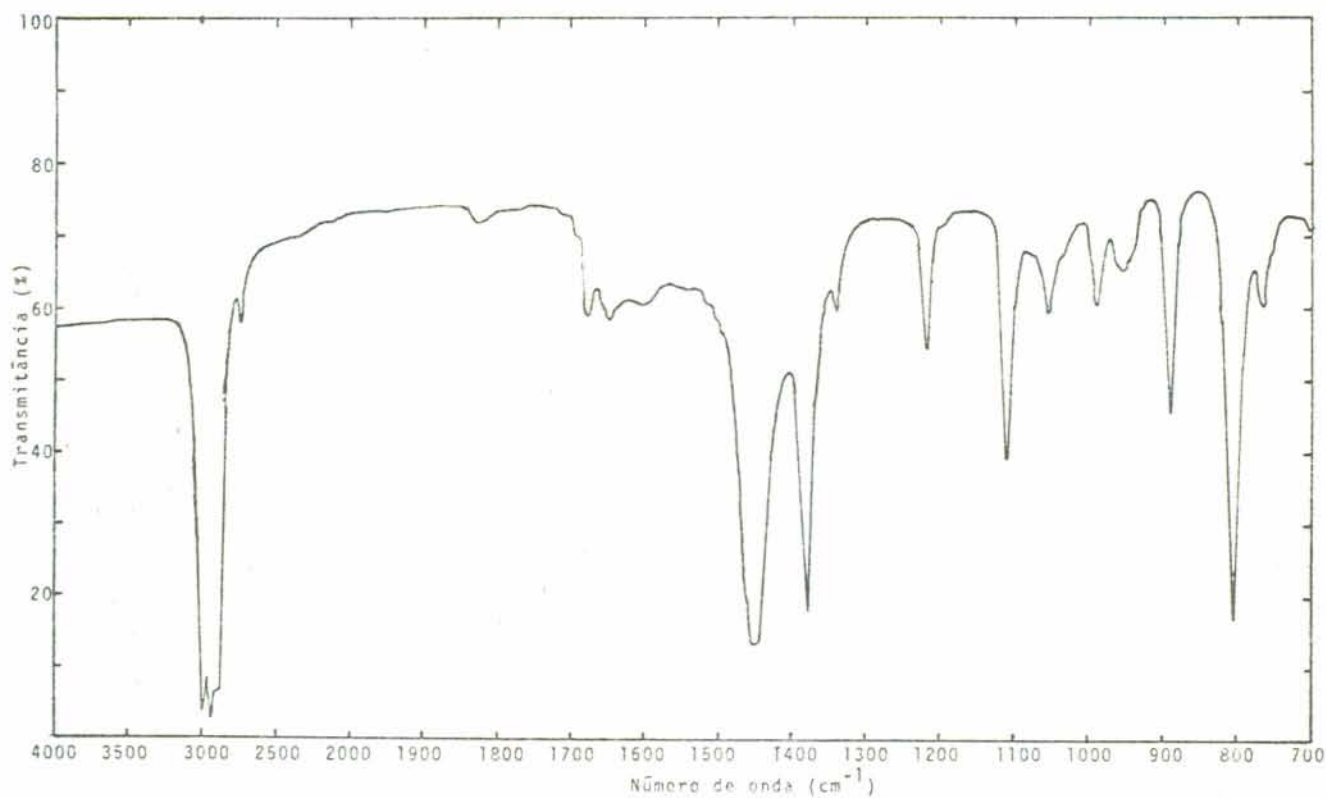


Figura 21: Espectro infra-vermelho do 2-metil-2-buteno obtido em fase líquida entre placas de NaCl

Identificação

Alceno trissubstituído

Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})
C - H (estiramento)	3000
C - C (estiramento)	1655
C - H (deformação)	810
CH_3 - C (deformação)	1450-1380

Índice de refração

Tabelado (20°C) ⁵⁰	Medido
1,3874	1,3869

3.7.3.2.2 — Preparação da solução

Em um balão volumétrico de 10 ml colocou-se 0,28 ml de 2-metil-2-buteno levou-se a marca com tolueno e agitou-se para homogeneizar a solução. Em um balão de 5 ml, colocou-se, então, 0,5 ml desta solução e levou-se a marca com tolueno.

3.7.3.3 — Preparação das soluções de BPMTD e PTD

As soluções foram preparadas de forma análoga à descrita no item 3.7.2.2.

3.7.3.4 — Reação

As reações foram realizadas de forma análoga à descrita no item 3.7.2.3.

3.8 — Análise de dados

As análises foram realizadas com base num esquema cinético de pseudo-primeira ordem, utilizando o programa GELPLOT 3/PRG (Apêndice A) escrito em Basic para o computador CP 500.

Com o auxílio de uma impressora CP-200 o programa permite traçar o gráfico logarítmico natural da absorbância vs tempo e calcula através de regressão linear as constantes aparentes de velocidade de reação para o intervalo de tempo desejado. O programa calcula também a função de retardação que procura descrever o comportamento do sistema quando o esquema de pseudo-primeira ordem deixa de ser válido, permitindo, ainda, ajustar os dados através de um polinômio (grau máximo 8).

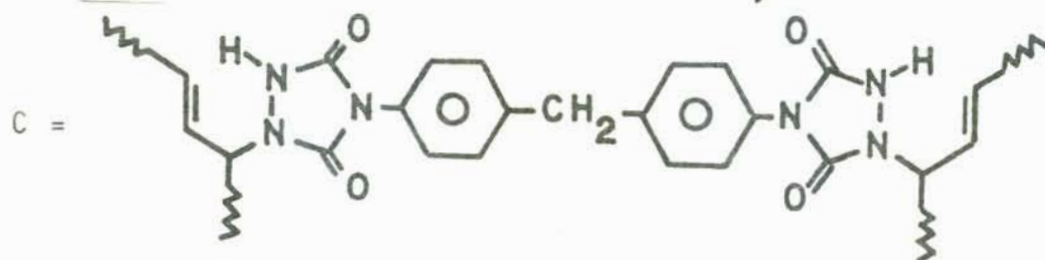
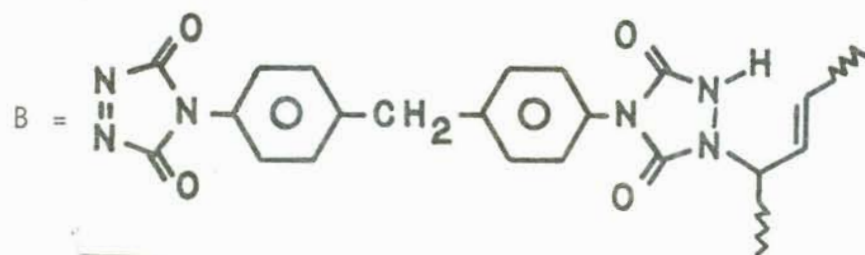
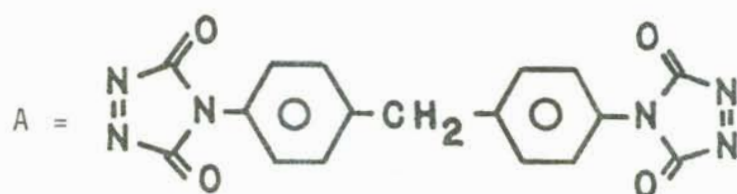
IV — RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 — Esquema cinético⁵¹

O esquema cinético para a reação da BPMTD com as ligações duplas com hidrogênios em posição alílica do polímero pode ser descrito esquematicamente por:



onde:



D = ligações duplas com hidrogênios em posição alílica.

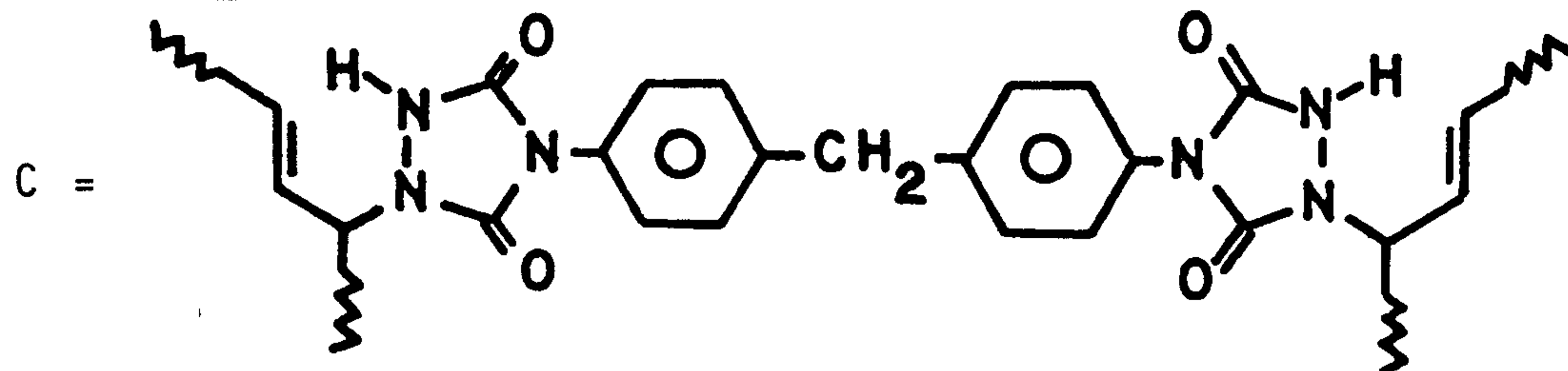
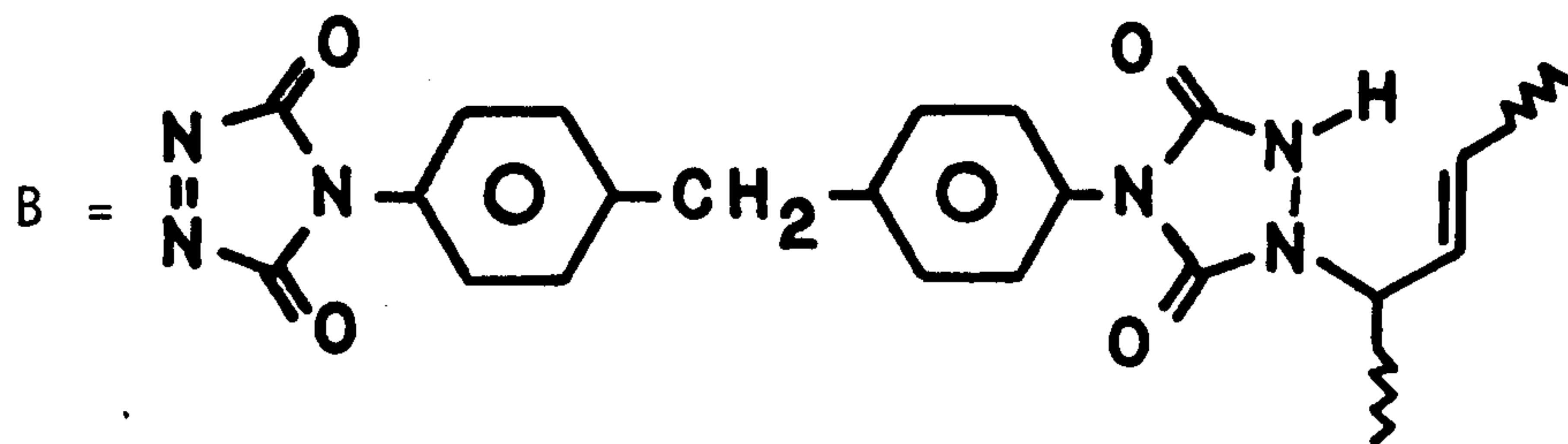
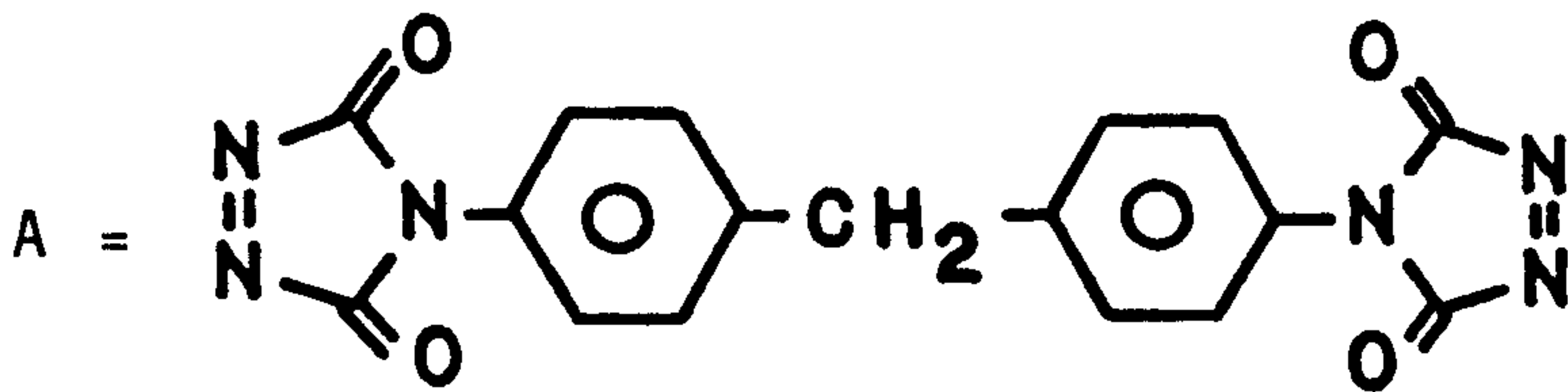
IV — RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 — Esquema cinético⁵¹

O esquema cinético para a reação da BPMTD com as ligações duplas com hidrogênios em posição alílica do polímero pode ser descrito esquematicamente por:



onde:



D = ligações duplas com hidrogênios em posição alílica

A principal dificuldade na solução destas equações cinéticas é que os diferentes passos da reação são de segunda ordem. Há, porém, alguns casos em que a solução se simplifica:

a) quando $k_1 \gg k_2$

O primeiro estágio está, então, praticamente terminado, quando o segundo inicia, de forma que cada etapa da reação pode ser tratada como uma reação de segunda ordem simples.

b) quando $k_1 \ll k_2$

A constante observada será, então, a de um processo de segunda ordem simples, porém com a condição de que dois moles de D reagem com um mol de A.

c) quando $k_1 = 2 k_2$

Para esta combinação de constantes de velocidade a reação aparenta ser uma reação de segunda ordem simples.

Em todos os casos a solução é a mesma que para um esquema cinético de segunda ordem simples, ou seja:

$$\frac{1}{C_D^0 - C_A^0} \ln \left[\frac{C_A^0 (C_D^0 - C_A^0 + C_A)}{C_D^0} \right] = k_r t \quad 9$$

Para os casos gerais, em que a relação entre as constantes de velocidade não pode ser enquadrada em nenhum dos casos acima, a resolução do sistema é muito mais complexa, sendo

que as soluções, geralmente descrevem o comportamento de casos experimentais particulares.

A resolução das equações também pode ser simplificada pela modificação das condições experimentais, por exemplo, com a utilização de um grande excesso de D, tornando as equações um sistema de pseudo-primeira ordem. Tem-se, então:



onde

$$k_1' = k_1 C_D \quad 11a$$

$$k_2' = k_2 C_D \quad 11b$$

As equações diferenciais correspondentes são:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1' C_A \quad 12$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1' C_A - k_2' C_B \quad 13$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2' C_B \quad 14$$

Separando as variáveis e integrando a equação 12, obtêm-se:

$$\ln \frac{C_A}{C_A^0} = -k_1' t \quad 15$$

Substituindo 15 em 13 e integrando para $C_B^0 = 0$, tem-se:

$$\ln C_B = k_1' C_A^0 e^{-k_1' t} - k_2' t \quad 16a$$

ou

$$C_B = C_A^0 \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} (e^{-k_1' t} - e^{-k_2' t}) \quad 16b$$

A concentração de C é dada por:

$$C_C = C_A^0 - (C_A + C_B) \quad 17$$

4.2 — Estudo cinético da reação entre a BPMTD e o poli(butadieno)

4.2.1 — Características dos grupos triazolinadiona na BPMTD

Levando-se em consideração que a BPMTD possui um pico de absorção na região do visível devido a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ e que este pico não está presente no produto final da reação, utilizou-se a espectroscopia de ultra-violeta/visível para monitorar as reações.

Considerando, ainda, que D, no esquema cinético apresentado anteriormente, representa as ligações duplas com hidrogênios em posição alílica e que no máximo 20% das mesmas reagem, é possível, provavelmente, utilizar o esquema cinético de pseudo-primeira ordem para tratamento dos dados. Para expressar as equações correspondentes em termos de absorvância leva-se em consideração a validade da lei de Lambert-Beer:

$$a = \epsilon bc \quad 1$$

Substituindo o valor de C_A na equação 15 para $b = 1 \text{ cm}$ tem-se:

$$\frac{a_A}{\epsilon_A} = \frac{a_A^0}{\epsilon_A} \cdot e^{-k_1' t} \quad 18$$

$$a_A = a_A^0 \cdot e^{-k_1' t} \quad 19$$

e os valores de C_A e C_B na equação 16b:

$$\frac{a_B}{\epsilon_B} = \frac{a_A^0}{\epsilon_A} \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} (e^{-k_1' t} - e^{-k_2' t}) \quad 20$$

Substituindo na equação 20 o valor de $f_1 = \epsilon_B / \epsilon_A$, tem-se:

$$a_B = f_1 a_A^0 \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} (e^{-k_1' t} - e^{-k_2' t}) \quad 21$$

A absorvância total \bar{e} :

$$a = a_A + a_B = a_A^0 e^{-k_1' t} + f_1 a_A^0 \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} (e^{-k_1' t} - e^{-k_2' t}) \quad 22$$

$$a = a_A^0 \left[e^{-k_1' t} + f_1 \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} (e^{-k_1' t} - e^{-k_2' t}) \right] \quad 23$$

Para conversões mais altas \bar{e} importante, também, considerar a pequena contribuição de C para a absorvância total. Tem-se, então:

$$a = a_A + a_B + a_C \quad 24$$

$$\frac{a_C}{\epsilon_C} = \frac{a_A^0}{\epsilon_A} - \left(\frac{a_A}{\epsilon_A} + f_1 a_A^0 \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} (e^{-k_1' t} - e^{-k_2' t}) \right) \quad 25$$

Definindo $f_2 = \epsilon_C / \epsilon_A$ tem-se, então:

$$a_C = f_2 (a_A^0 - (a_A + f_1 a_A^0 \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} (e^{-k_1' t} - e^{-k_2' t}))) \quad 26$$

$$a_C = f_2 a_A^0 (1 - (e^{-k_1' t} + f_1 \frac{k_1'}{k_2' - k_1'} (e^{-k_1' t} - e^{-k_2' t}))) \quad 27$$

Este valor deve ser descontado da absorvância total e para isto \bar{e} utilizado um método iterativo que será descrito pos

teriormente.

Conforme mostra a Figura 22 os grupos fenila, bem como os grupos triazolinadiona, não estão no mesmo plano no espaço e, conseqüentemente, os dois grupos não devem sofrer acoplamento. Este fato afeta o comportamento espectroscópico e cinético dos grupos triazolinadiona na BPMTD.

4.2.1.1 — Comportamento espectroscópico no ultra-violeta/visível

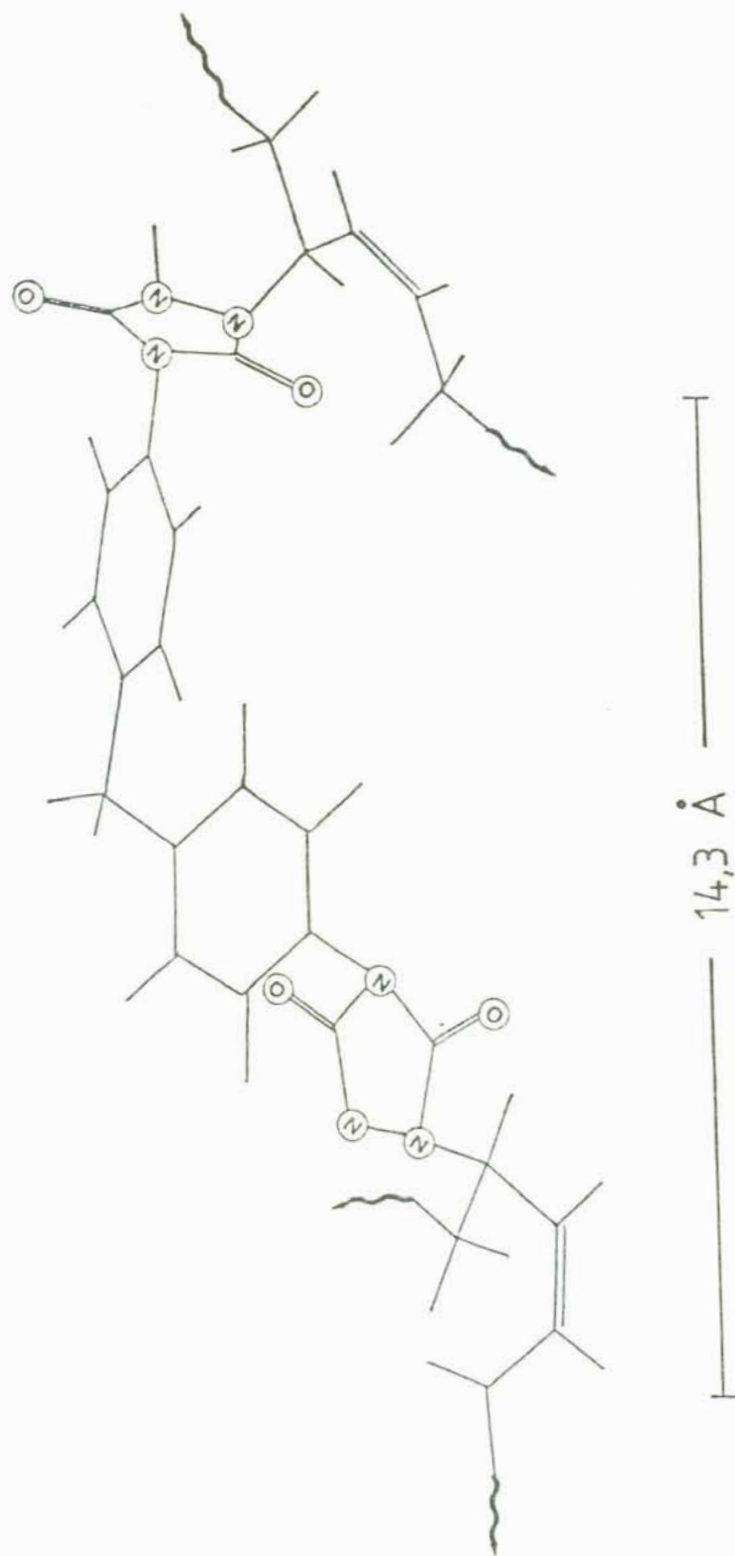
Tendo-se em vista que os dois grupos triazolinadiona são independentes, a absortividade molar da BPMTD deve ser igual a duas vezes a da PTD, que possui apenas um grupo triazolinadiona.

4.2.1.2 — Comportamento cinético

Com base no fato de que os dois grupos triazolinadiona da BPMTD são eletrônica e estericamente independentes pode-se inferir que a reação de um dos grupos não interfere na reatividade do outro grupo, fazendo com que:

$$k_1 = 2k_2$$

Figura 22: Representação tridimensional da configuração mais estável da BPMTD ligada a dois segmentos de cadeia polimérica.



uma vez que a BPMTD livre possui o dobro da probabilidade de reagir que o composto formado após a reação de um dos grupos.

De acordo com o exposto acima na equação 23 tem-se:

$$f_1 = 0,5 \quad 29a$$

$$k_1' = 2k_2' \quad 29b$$

Substituindo estes valores na equação 23:

$$a = a_A^0 \left[e^{-2k_2' t} + 0,5 \frac{2k_2' t}{k_2 - 2k_2} (e^{-2k_2' t} - e^{-k_2' t}) \right] \quad 30$$

$$a = a_A^0 e^{-k_2' t} \quad 31$$

A equação 31 é a mesma que para um esquema cinético de primeira ordem simples.

Substituindo f_1 e k_1' na equação 27, que calcula a absorbância devida a C, tem-se:

$$a_C = f_2 a_A^0 (1 - (e^{-2k_2' t} + 0,5 \frac{2k_2'}{k_2 - 2k_2} (e^{-2k_2' t} - e^{-k_2' t}))) \quad 32$$

$$a_C = f_2 a_A^0 (1 - e^{-k_2' t}) \quad 33$$

4.2.1.3 — Comprovação experimental do comportamento independente dos dois grupos triazolinadiona na BPMTD

Como prova de que os dois grupos triazolinadiona da BPMTD são independentes tem-se as absorptividades molares da BPMTD e da PTD determinadas neste trabalho (ver página 49) e que conferem a f_1 o valor de 0,5.

Além disso, as reações do ciclohexeno com BPMTD e PTD seguem um esquema de pseudo-primeira ordem e seu gráfico logaritmo natural da absorbância vs tempo é linear (Fig. 23). Observa-se que ambas as retas possuem a mesma inclinação, sendo separadas por uma distância igual a $\ln 2$. Estas observações reforçam a independência eletrônica e estérica dos dois grupos triazolinadiona da BPMTD e confirmam a validade das relações abaixo:

$$\epsilon_A = 2\epsilon_B \quad 29a$$

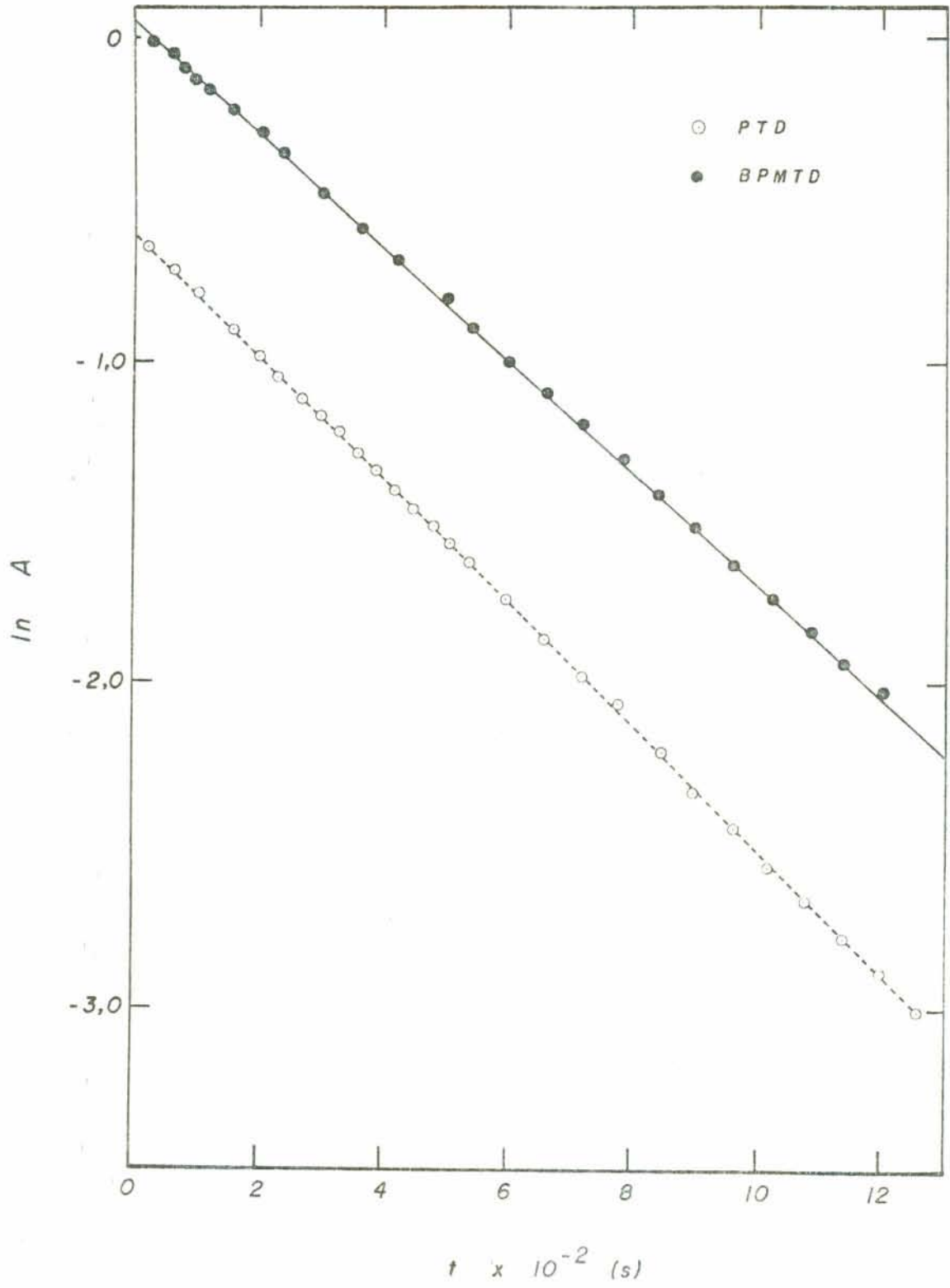
$$k_1' = 2k_2' \quad 29b$$

4.2.2 — Reação com o polímero

Na reação do poli(butadieno) com a BPMTD foram utilizados polímeros com estreita faixa de distribuição de pesos moleculares. A reação foi realizada com polímeros com pesos moleculares médios diferentes e para cada caso a reação foi feita

Figura 23: Variação do logaritmo natural da absorvância ($\ln a$) em função do tempo (t) para as reações de ciclohexeno com BPMTD e PTD nas mesmas concentrações molares. ($[\text{Ciclohexeno}] = 0,99 \text{ mol/l}$, THF, 527 nm, 35°C).

- BPMTD (0,0093 mol/l); ○ PTD (0,0093 mol/l).



com diferentes concentrações de polímero. Verificou-se que, como no caso do ciclohexeno, pode-se utilizar um esquema cinético de pseudo-primeira ordem no tratamento dos dados. As Figuras 24, 25, 26 mostram os resultados obtidos.

Nestas figuras observa-se que, inicialmente, o comportamento é semelhante àquele da olefina de baixo peso molecular, porém para conversões mais altas tem-se um comportamento diferente, para o qual será necessário utilizar um outro tratamento. Ambos os casos serão discutidos separadamente.

4.2.2.1 — Discussão dos resultados obtidos em baixas conversões

Na região de baixas conversões pode-se calcular, a partir dos dados obtidos, a constante de velocidade para uma reação de pseudo-primeira ordem e, levando em consideração a concentração das ligações duplas com hidrogênios em posição alílica em cada caso, a constante de velocidade para a reação de segunda ordem. Estes dados encontram-se na Tabela 2:

Figura 24: Variação do logaritmo natural da absorbância ($\ln a$) em função do tempo (t) para a reação da BPMTD com poli(butadieno) a diferentes concentrações. ($\bar{M}_n = 60.000$, [BPMTD] = 0,0092 mol/l, THF, 527 nm, 25°C)

[Polímero] □ 0,5%
 • 1%
 + 2,5%
 ⊙ 5%

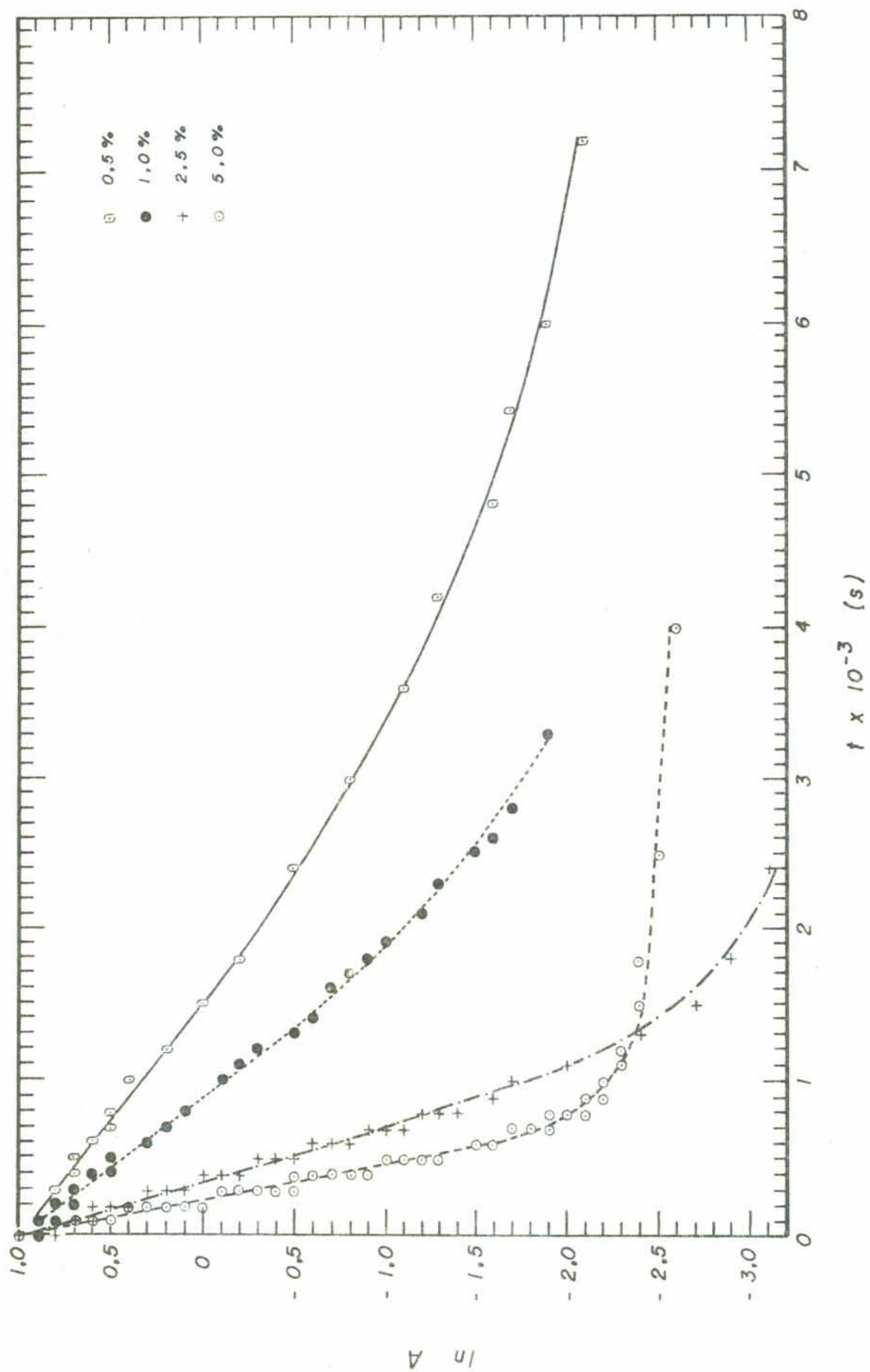


Figura 25: Variação do logaritmo natural da absorbância ($\ln a$) em função do tempo (t) para a reação da BPMTD com poli(butadieno) a diferentes concentrações. ($\bar{M}_n = 80.000$, $[BPMTD] = 0,0092 \text{ mol/l}$, THF, 527 nm, 25°C)

[Polímero] □ 0,5%
 ● 1%
 + 2,5%
 ○ 5%

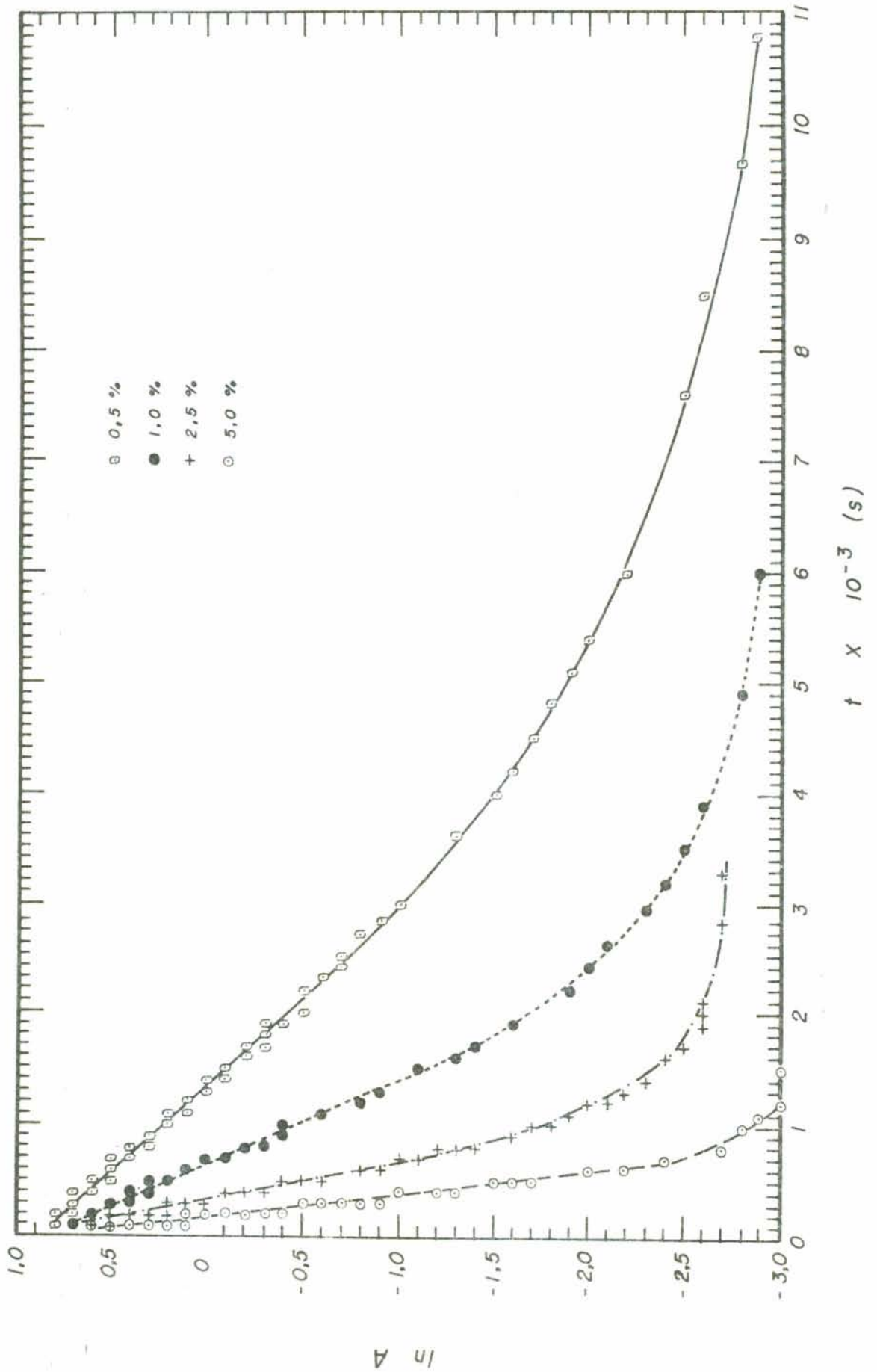


Figura 26: Variação do logaritmo natural da absorbância ($\ln a$) em função do tempo (t) para a reação da BPMTD com poli(butadieno) a diferentes concentrações. ($\bar{M}_n = 130.000$, $[BPMTD] = 0,0092 \text{ mol/l}$, THF, 527 nm, 25°C.

[Polímero] □ 0,5%
 ● 1%
 + 2,5%
 ○ 5%

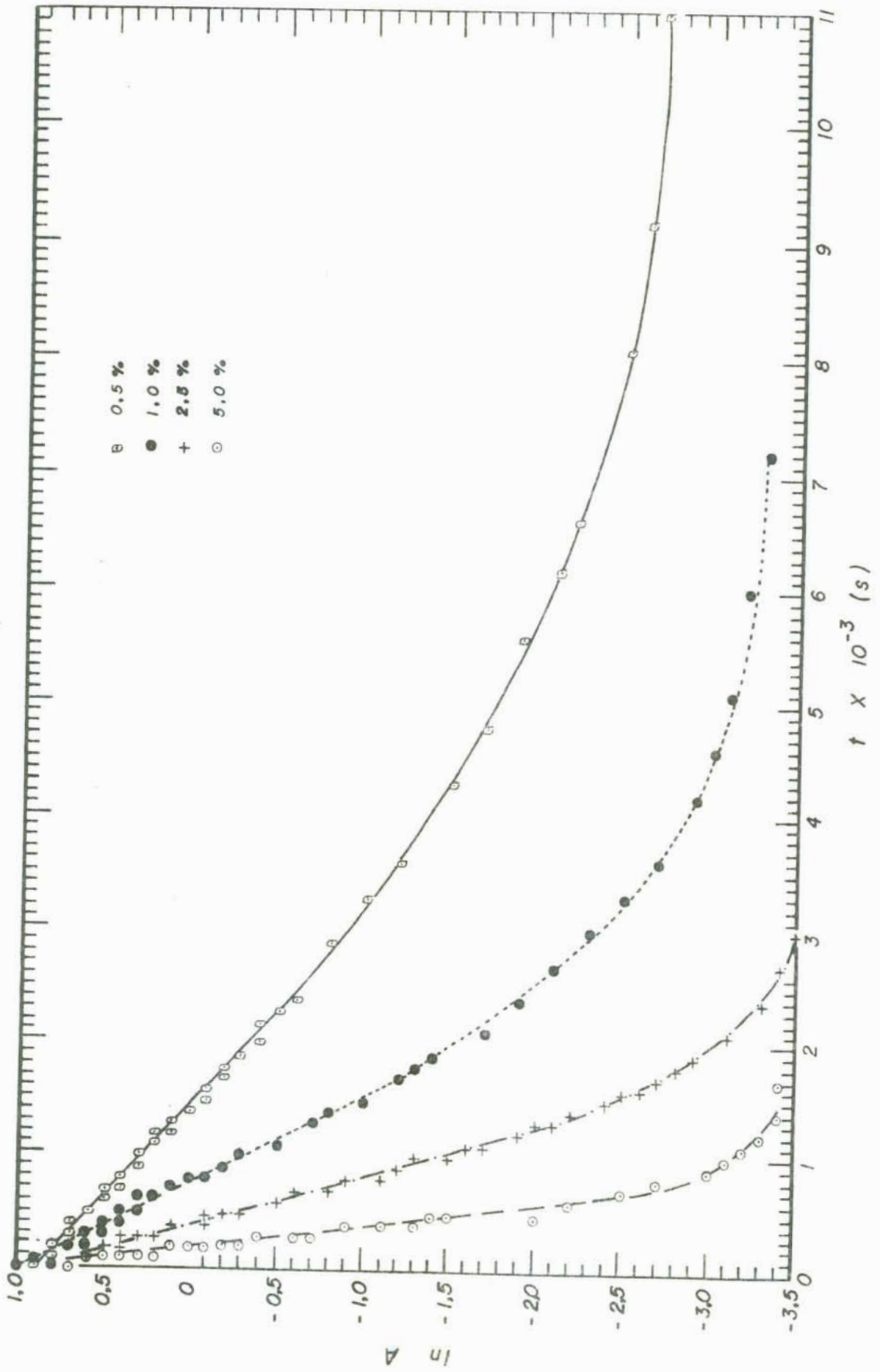


Tabela 2: Condições de reação e constantes de velocidade obtidas para a região de baixas conversões da reação do poli(butadieno) com a BPMTD (influência da concentração e peso molecular do polímero).

Temperatura °C	\bar{M}_n g/mol	[Polímero] g/l	[Ligas du plas] mol/l	[BPMTD] mol/l	$k_2' \times 10^3$ s ⁻¹	$k_2 \times 10^3$ l mol ⁻¹ s ⁻¹
25	60.000	50	0,9250	0,0092	4,86±0,05	5,25±0,05
25	60.000	25	0,4625	0,0092	2,99±0,07	6,46±0,07
25	60.000	10	0,1850	0,0092	1,20±0,10	6,48±0,10
25	60.000	5	0,0925	0,0092	0,65±0,02	7,02±0,02
25	80.000	50	0,9250	0,0092	5,80±0,40	6,27±0,40
25	80.000	25	0,4625	0,0092	3,07±0,20	6,63±0,20
25	80.000	10	0,1850	0,0092	1,43±0,02	7,72±0,02
25	80.000	5	0,0925	0,0092	0,63±0,03	6,81±0,03
25	130.000	50	0,9250	0,0092	4,84±0,02	5,23±0,02
25	130.000	25	0,4625	0,0092	2,40±0,03	5,19±0,03
25	130.000	10	0,1850	0,0092	1,20±0,05	6,48±0,05
25	130.000	5	0,0925	0,0092	0,63±0,01	6,81±0,01

Observando-se a sétima coluna na Tabela 2, pode-se verificar que o processo não é controlado pela difusão, haja visto que, para processos controlados pela difusão, as constantes de velocidade tem valores no intervalo 10^9 a 10^{10} l.mol⁻¹s⁻¹.⁵¹ Além disso, a constante de velocidade não sofre influência significativa nem da concentração do polímero inicial nem do peso molecular do mesmo e, portanto, não é influenciada pela viscosidade inicial da solução.

4.2.2.2 — Influência da temperatura na velocidade da reação

A influência da temperatura na velocidade das reações é, geralmente, expressa pela equação de Arrhenius:

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

que integrada

$$\ln k_r = - \frac{E_a}{RT} + \text{const} \quad 35$$

onde:

E_a = energia de ativação (J/mol)

k_r = constante de velocidade da reação

R = constante universal dos gases ideais

T = temperatura absoluta (°K)

Esta equação requer que o gráfico de $\ln k_r$ vs $1/T$ seja linear e é válida para processos simples. A energia de ativação pode ser obtida diretamente do gráfico, pois a inclinação da reta é igual a $-E_a/R$.

Tem-se também que:

$$\Delta G^\ddagger = RT \ln K^\ddagger \quad 36$$

e

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad 37$$

onde:

ΔG^\ddagger = diferença de energia livre entre o complexo ativado e os reagentes

K^\ddagger = constante de equilíbrio para formação do complexo ativado a partir dos reagentes

ΔH^\ddagger = diferença de entalpia entre o complexo ativado e os reagentes

ΔS^\ddagger = diferença de entropia entre o complexo ativado e os reagentes.

ΔH^\ddagger é aproximadamente igual a energia de ativação

($\Delta H^\ddagger = E_a - RT$ exatamente)

$$K^\ddagger = e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad 38$$

$$k_r = \frac{kT}{h} K^\ddagger \quad 39$$

onde

k = constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

h = constante de Plank ($6,625 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)

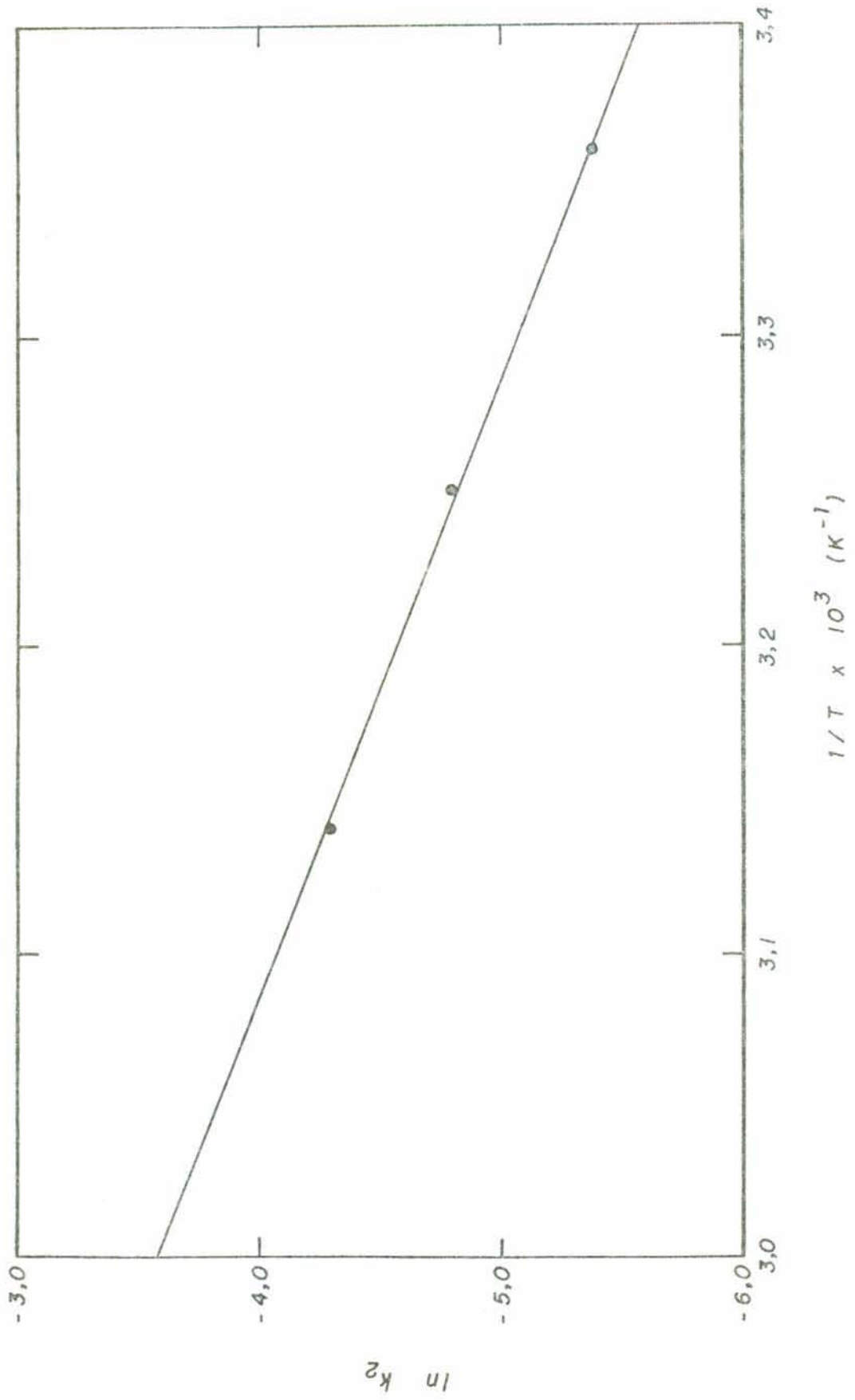
Então

$$k_r = \left(\frac{kT}{h}\right) e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad 40$$

A partir do gráfico $\ln k_r$ vs $1/T$ e conhecendo-se a constante de velocidade a uma dada temperatura, pode-se calcular ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger .

A Figura 27 mostra o gráfico $\ln k_2$ vs $1/T$ para a reação entre o poli(butadieno) e a BPMTD na região de baixas conversões. O valor da entalpia de ativação é $41 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ e da entropia de ativação é $-151 \pm 15 \text{ E.U.}$ O fato de ter-se uma relação linear entre o logaritmo da constante de velocidade e o inverso

Figura 27: Logaritmo natural das constantes de velocidade ($\ln k_2$) em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T$) (Gráfico de Arrhenius).



da temperatura comprova que o processo inicial depende apenas da entropia e entalpia de ativação.

4.2.2.3 — Discussão dos resultados para altas conversões

Considerando que inicialmente o comportamento da reação do agente reticulante com o polímero é semelhante ao comportamento do mesmo com a olefina de baixo peso molecular e que esta etapa da reação segue o comportamento previsto por Arrhenius para a variação da velocidade da reação com a temperatura, infere-se que o processo não é influenciado por variações na viscosidade do meio reacional.

O desvio para conversões mais altas deve ser resultado de um processo secundário, que não está presente no início da reação. Como o comportamento não é verificado no início da reação, não deve estar relacionado com a reação do agente reticulante livre. Ainda, como não aparece na reação com a olefina de baixo peso molecular, comprovando que a reação de um dos grupos triazolinadiona da BPMTD não afeta a reatividade do outro, o processo deve ser resultado da reação do grupo triazolinadiona ligado a cadeia polimérica. O grupo triazolinadiona ativo não é livre, mas faz parte de uma cadeia polimérica e a reação deve ocorrer na realidade entre segmentos da cadeia polimérica (estes segmentos podem pertencer a mesma cadeia polimérica ou a cadeias poliméricas diferentes). O processo primário continua sendo independente da conversão, porém o processo secundário é dependente da mesma e pode ser descrito por uma função de retardação.

Define-se, então:

$$k_2^* = k_2' R(t) \quad 41$$

Tendo-se que:

$$\frac{da}{dt} = -k_2' a \quad 42$$

$$a = a_A + a_B \quad 22$$

$$\frac{da}{dt} = -k_2' (a_A + a_B) \quad 43$$

$$\frac{da}{dt} = -k_2' a_A - k_2' R(t) a_B \quad 44$$

Substituindo o valor de a_B dado pela equação 22 na equação 44, tem-se:

$$\frac{da}{dt} = -k_2' (a_A + R(t) (a - a_A)) \quad 45$$

$$-\frac{1}{k_2'} \frac{da}{dt} = a_A + R(t) (a - a_A) \quad 46$$

$$R(t) = \frac{(1/k_2') (da/dt) + a_A}{a - a_A} \quad 47$$

A absorvância de A é dada por:

$$a_A = a_A^0 e^{-k_1' t} = a_A^0 e^{-2k_2' t} \quad 19$$

$$R(t) = \frac{(-1/k_2')(da/dt) + a_A^0 e^{-2k_2't}}{a - a_A^0 e^{-2k_2't}} \quad 48$$

Para que se possam comparar as funções de retardação para reações que ocorrem em intervalos de tempo diferentes, a função de retardação será expressa em função da conversão. A conversão é definida como:

$$U = \frac{C_C}{C_A^0} \quad 49$$

A concentração de C em um dado tempo t é:

$$C_C = C_A^0 - (C_A + C_B) \quad 50$$

Se as quantidades C_A e C_B forem substituídas pelas ab sorbâncias correspondentes, tem-se:

$$C_C = \frac{a_A^0}{\epsilon_A} - \left(\frac{a_A}{\epsilon_A} + \frac{a_B}{\epsilon_B} \right) \quad 51a$$

ou

$$C_C = \frac{a_A^0}{\epsilon_A} - \frac{1}{\epsilon_A} \left(a_A + \frac{a_B}{f_1} \right) \quad 51b$$

considerando que:

$$a = a_A + a_B \quad 22$$

e substituindo o valor de a_B na equação 51b, tem-se:

$$C_C = \frac{1}{\epsilon_A} (a_A^0 - (a_A + \frac{1}{f_1} (a - a_A))) \quad 52$$

e, então:

$$C_C = \frac{1}{\epsilon_A} (a_A^0 + (\frac{1}{f_1} - 1) a_A - \frac{1}{f_1} a) \quad 53$$

A conversão \bar{e} , então:

$$U = \frac{(1/\epsilon_A) (a_A^0 + ((1/f_1) - 1) a_A - (1/f_1) a)}{(1/\epsilon_A) a_A^0} \quad 54$$

$$U = \frac{a_A^0 + ((1/f_1) - 1) a_A - (1/f_1) a}{a_A^0} \quad 55$$

Para o caso especial em que $f_1 = 0,5$ tem-se:

$$U = \frac{a_A^0 + a_A - 2a}{a_A^0} \quad 56$$

e considerando que:

$$a_A = a_A^0 e^{-k_1 t} = a_A^0 e^{-2k_2 t} \quad 19$$

segue:

$$U = \frac{a_A^0 + a_A^0 e^{-2k_2 t} - 2a}{a_A^0} \quad 57$$

Pode-se agora considerar o método iterativo para calcular a conversão, quando também a absorvância do produto C deve ser considerada:

a) calcula-se a conversão como se C não absorvesse (experimentalmente observa-se que a absorvância de C é muito pequena: $\epsilon_C = 8 \pm 3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

b) a partir de U calcula-se a absorvância de C de acordo com:

$$a_C = \epsilon_C \cdot C_C \quad 58$$

$$a_C = \epsilon_C U C_A^0 \quad 59$$

$$a_C = \frac{\epsilon_C}{\epsilon_A} U a_A^0 \quad 60$$

$$a_C = f_2 U a_A^0 \quad 61$$

c) subtrai-se da absorvância total o valor de a_C

d) recalcula-se o valor da conversão e volta-se para o item b.

O processo é repetido até que se obtenha um valor constante para U e a_C .

Cabe ressaltar que a correção nos valores \bar{s} é significativa na região de altas conversões.

Os gráficos da função de retardação vs a conversão (Fig. 28) mostram que com a diminuição da concentração do polímero, diminui a conversão na qual o processo secundário começa a ocorrer para qualquer dos pesos moleculares empregados. Além disso, para as diversas concentrações de polímero utilizadas, diminui a conversão na qual o processo secundário começa a ocorrer, quando diminui o peso molecular do polímero empregado (Fig. 29).

Numa primeira hipótese, a gelificação seria o processo secundário responsável pelo desvio no comportamento inicial. Esta hipótese requer, no entanto, que o desvio ocorra a mais baixas conversões nos casos em que o gel é mais forte, ou seja, para pesos moleculares mais altos e/ou concentração de polímero mais alta. Os resultados obtidos contrariam esta hipótese.

Uma outra hipótese é a de que a difusão translacional impedida a nível de segmentos de cadeia polimérica. Neste ponto algumas considerações se fazem necessárias.

O intervalo de concentrações utilizado vai do regime semi-diluído ao diluído. Na região semi-diluída o grau de interpenetração dos novelos depende da concentração da solução e, após a mistura com o agente reticulante, tem início a reação de reticulação, com formação das ligações químicas de intercruzamento, bem como de ligações intra-moleculares. As ligações inter-moleculares vão ocorrer com uma probabilidade correspondente ao grau de interpenetração.

Para uma estimativa grosseira do grau de interpenetra

Figura 28: Função de retardação ($R(U)$) em função da conversão (U) para a reação de BPMTD com poli(butadieno) a diferentes concentrações. ($[BPMTD] = 0,0092 \text{ mol/l}$, THF, 25°C)

[Polímero] □ 0,5%

● 1%

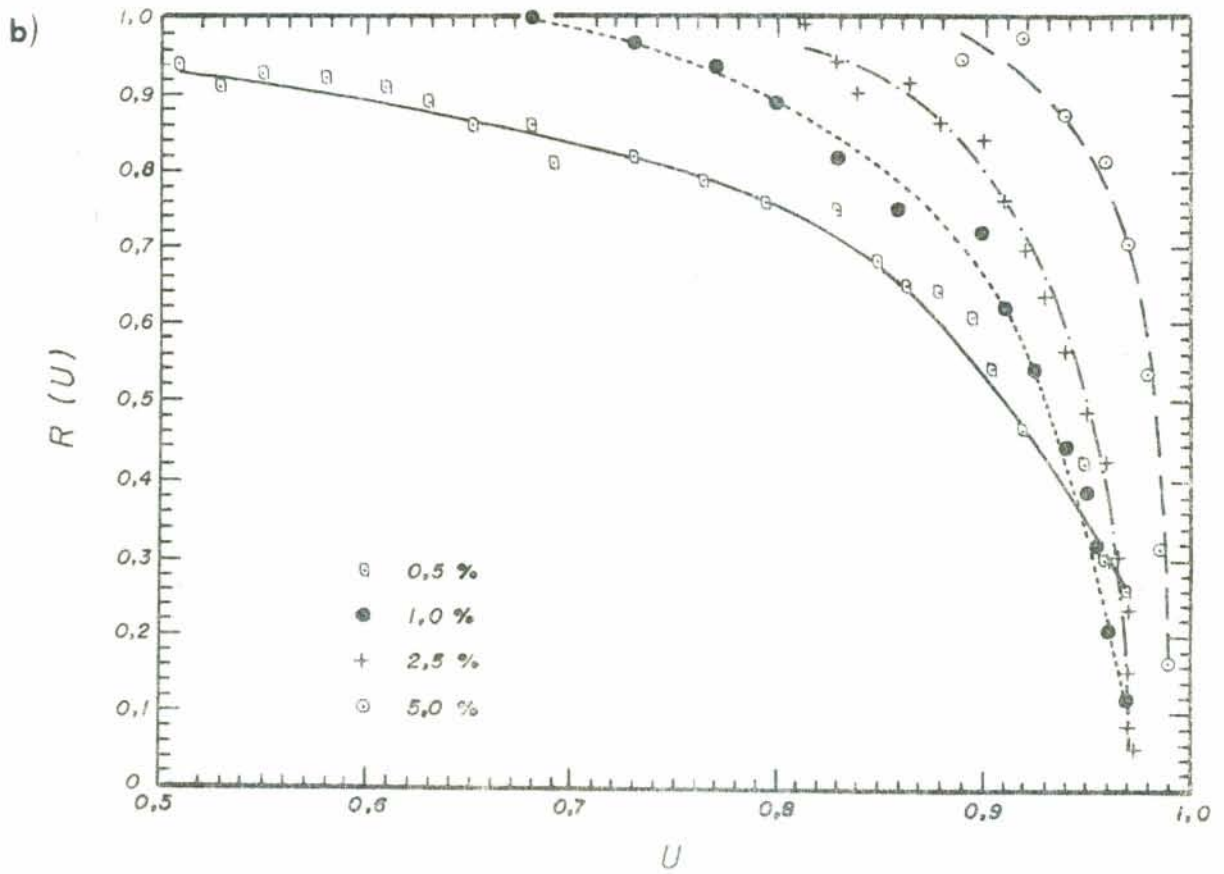
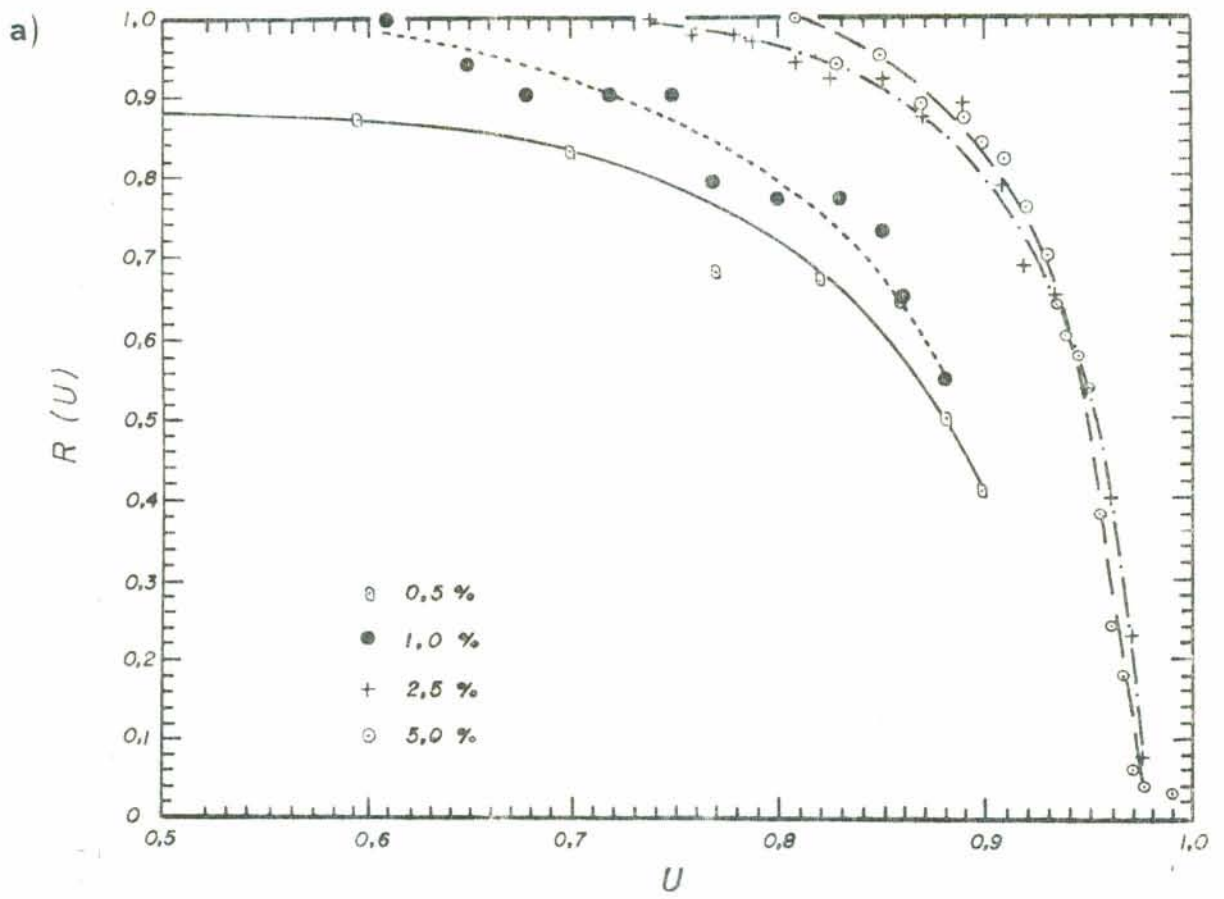
+ 2,5%

○ 5%

a) $\bar{M}_n = 60.000$

b) $\bar{M}_n = 80.000$

c) $\bar{M}_n = 130.000$



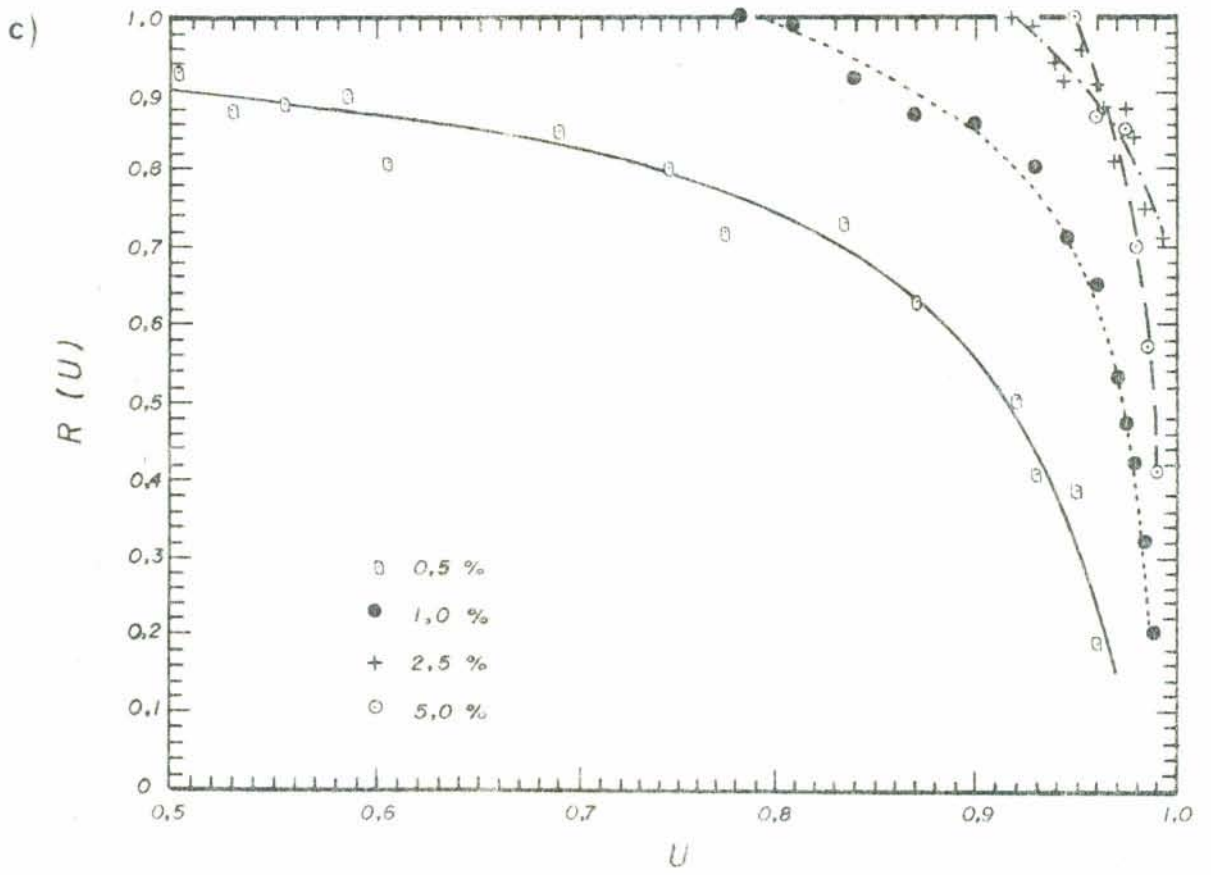


Figura 29: Função de retardação ($R(U)$) em função da conversão (U) para a reação de BPMTD com poli(butadieno) com diferentes pesos moleculares ($[BPMTD] = 0,0092 \text{ mol/l}$, THF, 25°C)

• $\bar{M}_n = 60.000$

+ $\bar{M}_n = 80.000$

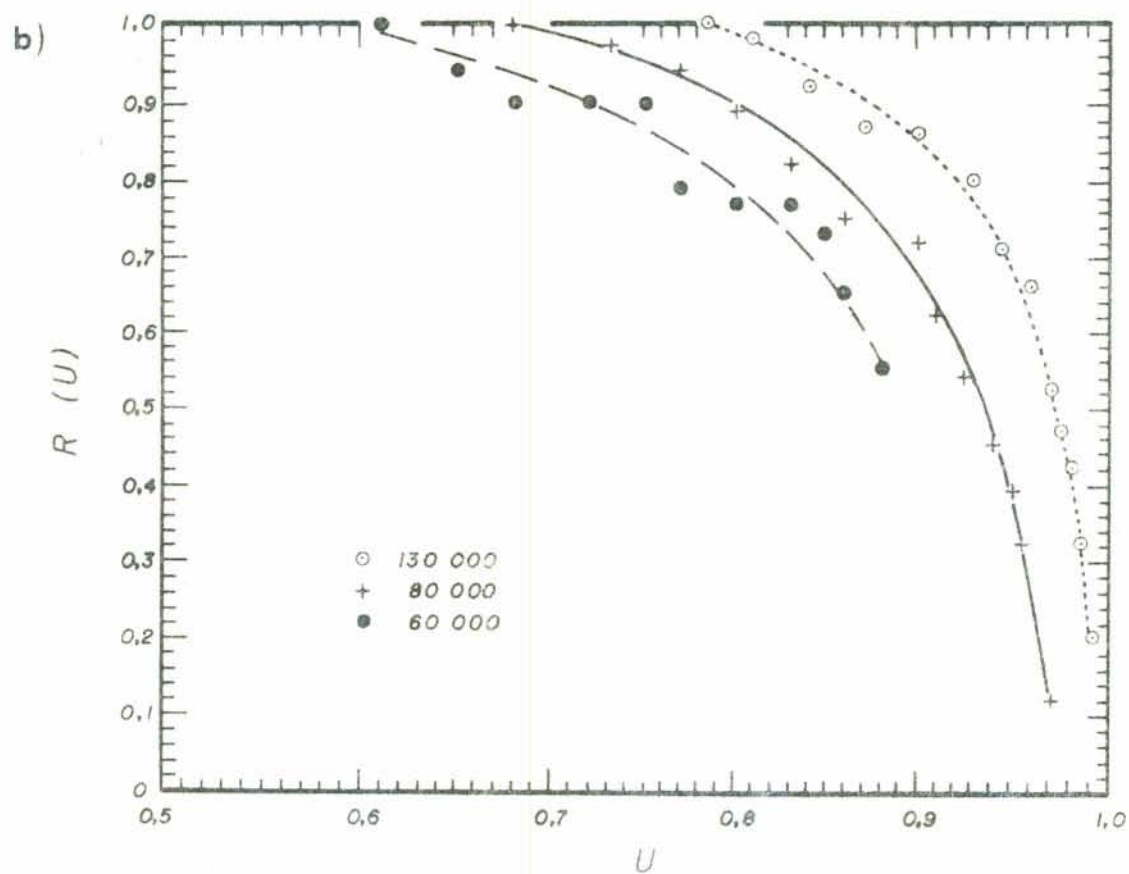
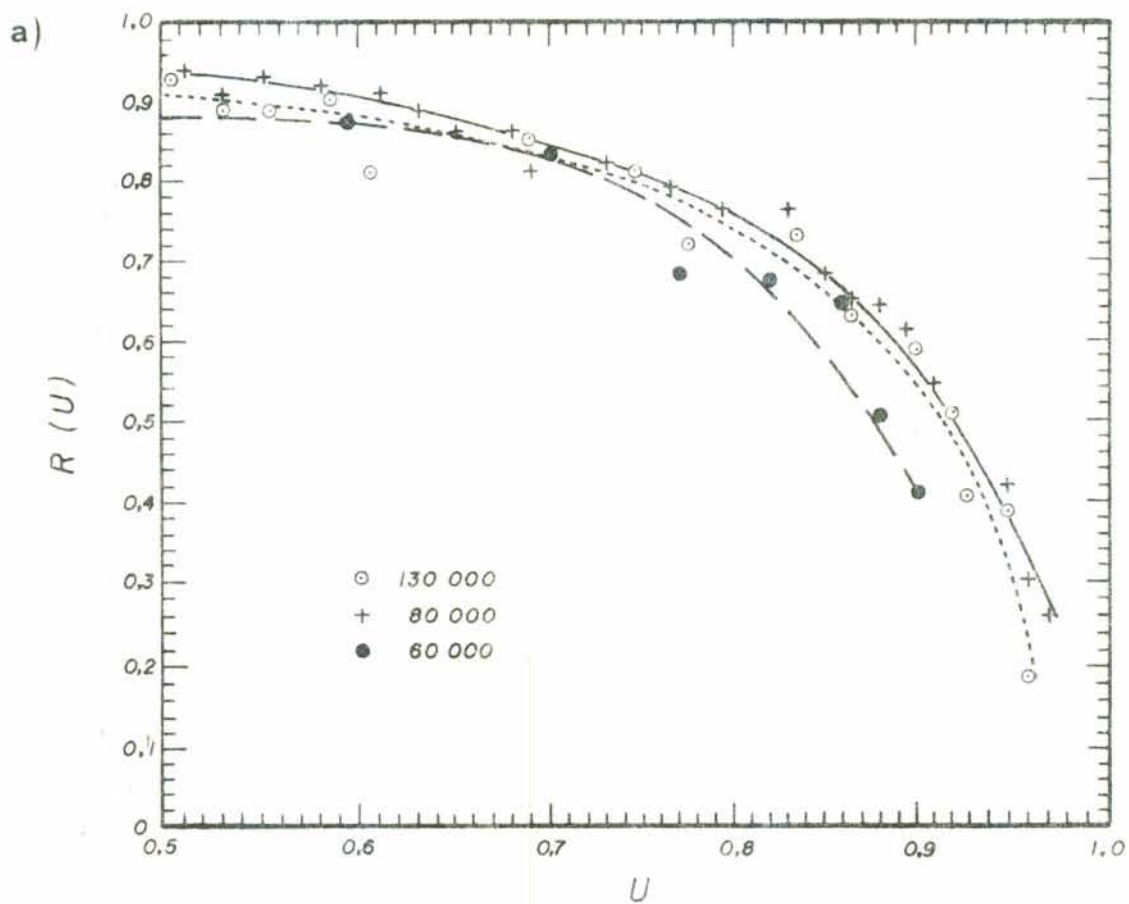
◊ $\bar{M}_n = 130.000$

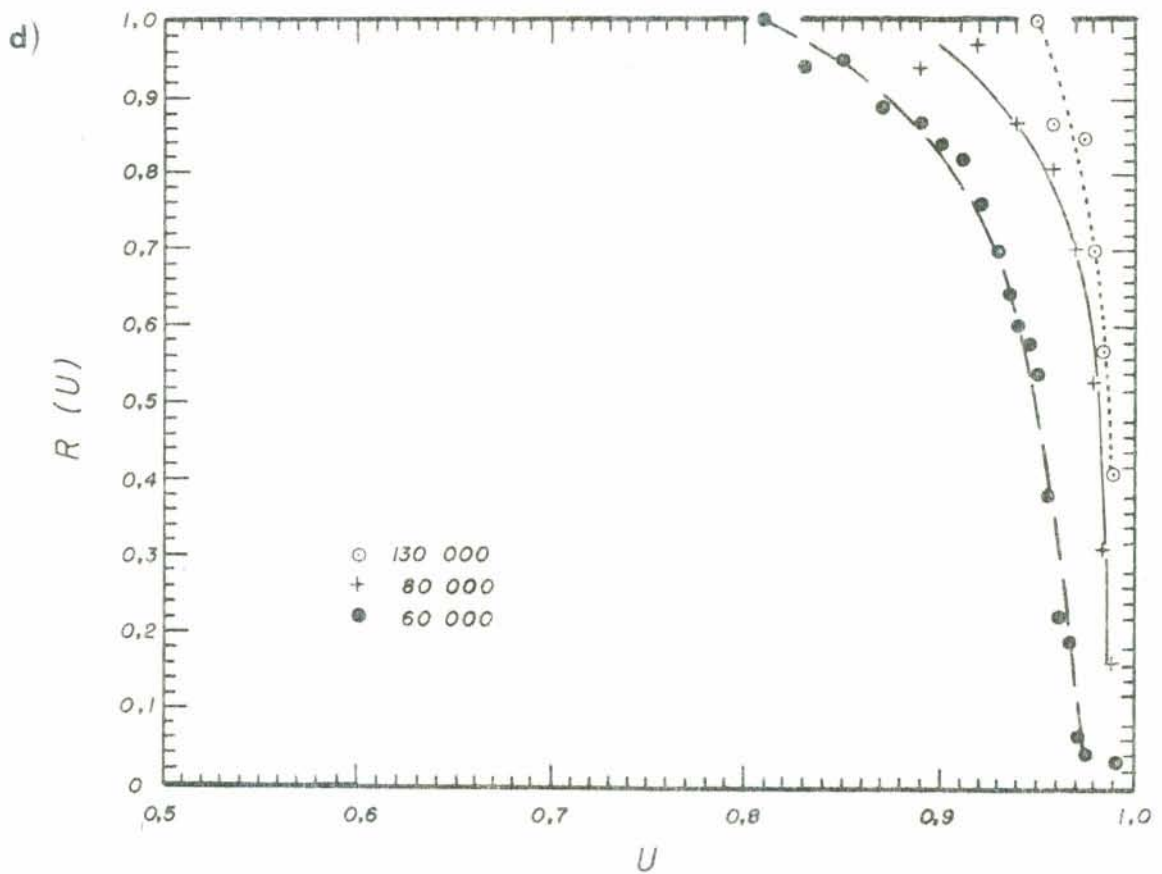
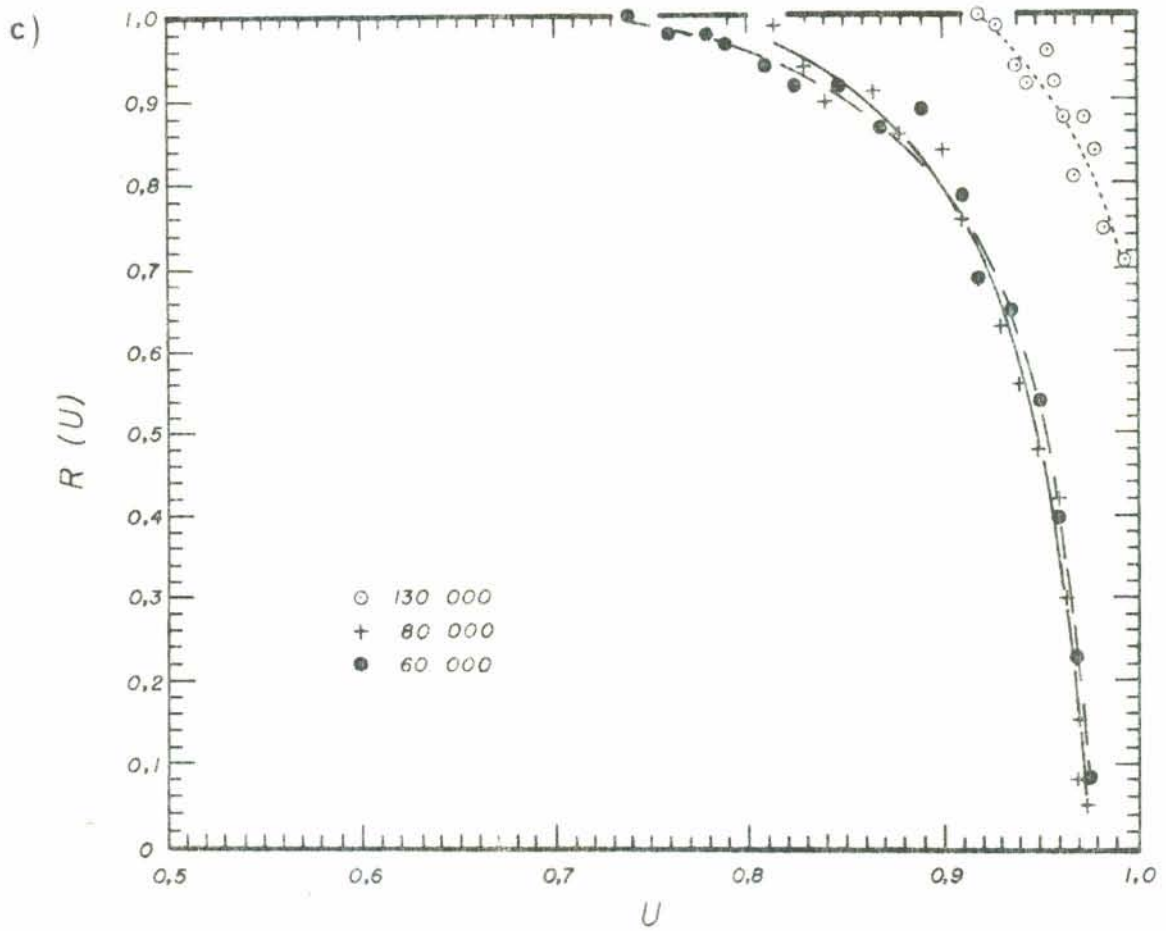
[Polímero] a) 0,5%

b) 1%

c) 2,5%

d) 5%





ção, pode-se supor que o polímero assume suas dimensões não-perturbadas, uma vez que estas podem ser calculadas através de dados tabelados. Esta suposição é válida em condições teta (solvente pobre a uma determinada temperatura) ou para concentrações em que os novelos poliméricos se interpenetrem.

A partir da razão característica (C^*) pode-se calcular a distância média quadrada entre os extremos da cadeia:

$$\langle r^2 \rangle = C^* n \ell^2 \quad 62$$

onde

n = número de monômeros presentes na cadeia polimérica

ℓ = comprimento da unidade monomérica em cm

e, a partir desta, para cadeias poliméricas lineares, o raio de giro médio quadrado:

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle \quad 63$$

Então, o volume de um novelo polimérico pode ser calculado por:

$$V_c = \frac{4}{3} \pi (\langle S^2 \rangle^{1/2})^3 \quad 64$$

O volume de um mol de novelos poliméricos que não se interpenetram é, então:

$$\bar{V} = N_A \cdot V_c \quad 65$$

onde

$$N_A = \text{número de Avogadro } (6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

Substituindo as equações 62, 63 e 64 na equação 65, tem-se:

$$\bar{V} = N_A \frac{4}{3} \pi \left[\left(\frac{1}{6} C^* n \ell^2 \right)^{1/2} \right]^3 \quad 66$$

O valor de n pode ser calculado a partir do peso molecular médio numérico do polímero e do peso molecular da unidade monomérica:

$$n = \frac{\bar{M}_n}{M_o} \quad 67$$

onde

\bar{M}_n = peso molecular médio numérico do polímero

M_o = peso molecular do monômero

Substituindo n na equação 66, tem-se:

$$\bar{V} = N_A \frac{4}{3} \pi \left[\left(\frac{1}{6} \frac{C^* \ell^2}{M_o} \right)^{1/2} \right]^3 (\bar{M}_n)^{3/2} \quad 68$$

Para o poli(butadieno) tem-se: ⁵⁴

$$C^* \text{ butadieno} = 4,5$$

$$\lambda = 4,5 \text{ \AA}$$

Substituindo estes valores na equação acima:

$$\bar{V} = 6,023 \times 10^{23} \times \frac{4}{3} \times \pi \left[\left(\frac{1}{6} \times \frac{4,5 \times (4,5 \times 10^{-8})^2}{54} \right)^{1/2} \right]^3 (\bar{M}_n)^{3/2} \quad 69$$

$$\bar{V} = 0,376 (\bar{M}_n)^{3/2} \text{ cm}^3 \quad 70$$

Este seria o volume ocupado por um mol de cadeias poliméricas que não se interpenetrassem.

Sendo a concentração molar das soluções de polímero dada por:

$$C_p = \frac{C_g}{\bar{M}_n} \quad 71$$

onde

C_p = concentração molar do polímero (mol/l)

C_g = concentração ponderal do polímero (g/l)

em 1 ml de solução tem-se $10^{-3} C_p$ moles de polímero. Se estas moléculas não se interpenetrassem, ocupariam um volume de:

$$V^* = 10^{-3} C_p \bar{V} \quad 72$$

$$V^* = 10^{-3} \frac{C_g}{\bar{M}_n} 0,376 \bar{M}_n^{3/2} \quad 73$$

$$V^* = 0,376 \cdot 10^{-3} \bar{M}_n^{1/2} C_g \quad 74$$

- se $V^* < 1$ ml então os novelos não se interpenetram

- se $V^* > 1$ ml então os novelos se interpenetram.

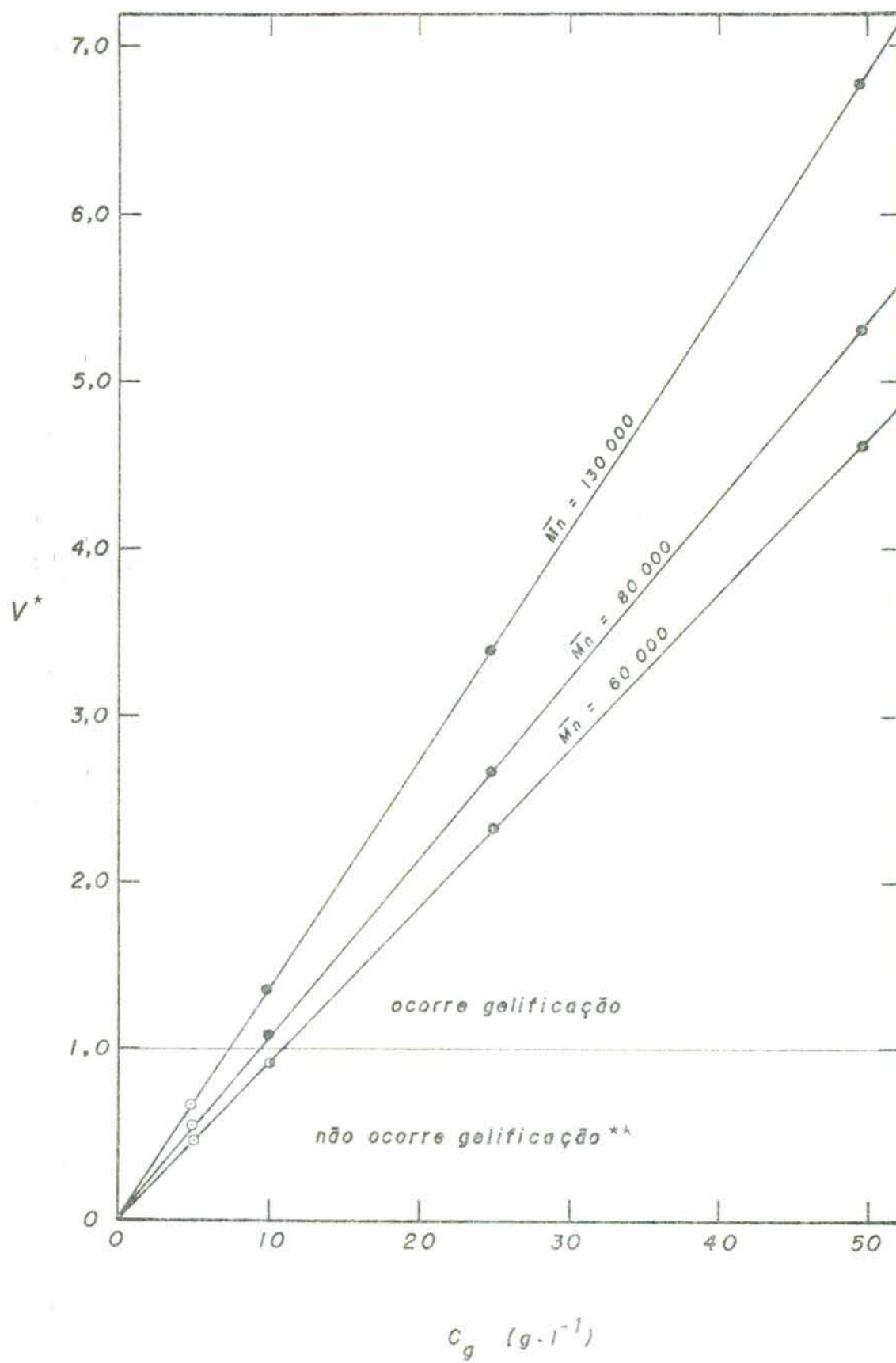
A Figura 30 mostra o gráfico de V^* calculado a partir da equação 74 versus a concentração ponderal do polímero. Os pontos correspondem às medidas cinéticas realizadas e indicam se ocorreu ou não gelificação no experimento.

Os resultados teóricos estão de acordo com os resultados experimentais obtidos e explicam, também, o comportamento da função de retardação. O efeito de uma difusão local impedida na cinética da reação será mais pronunciada onde a densidade local de segmentos for menor e a função de retardação será consequência do movimento impedido de segmentos da cadeia. A redução na velocidade da reação não é consequência de uma difusão lenta de todo o novelo, mas do segmento.

De forma análoga pode-se explicar o comportamento da função de retardação para diferentes pesos moleculares do polímero, uma vez que para uma mesma concentração de polímero o grau de interpenetração, bem como a densidade de segmentos, aumenta com o aumento do peso molecular.

Figura 30: Soma dos volumes das cadeias poliméricas presentes em 1 ml da solução (V^*) em função da concentração do polímero (C_g). Os pontos representam os experimentos realizados. • ocorreu gel; ◊ não ocorreu gel.

** Válido quando a velocidade da reação de reticulação é superior a velocidade de difusão das moléculas.



4.2.2.4 — Influência da concentração da BPMTD

Como se observa na Figura 31 o comportamento cinético a baixas conversões das reações é o mesmo para as diversas concentrações de BPMTD utilizadas. Na Tabela 3 encontram-se as constantes de velocidade destas reações.

Tabela 3: Condições de reação e constantes de velocidade obtidas para a região de baixas conversões da reação do poli(butadieno) com a BPMTD (influência da variação da concentração da BPMTD)

Temperatura °C	\bar{M}_n g/mol	[Polímero] g/l	[Ligas du- plas] mol/l	[BPMTD] mol/l	$k_2 \times 10^3$ s ⁻¹	$k_2 \times 10^3$ l mol ⁻¹ s ⁻¹
25	60.000	50	0,925	0,0092	4,86±0,05	5,25±0,05
25	60.000	50	0,925	0,0047	4,34±0,04	4,69±0,04
25	60.000	50	0,925	0,0023	4,02±0,01	4,35±0,01

Para altas conversões (Fig. 32) observa-se que, para uma dada concentração de polímero, isto é para um dado grau de interpenetração dos novelos poliméricos, a conversão na qual se observa o desvio é menor quanto maior a concentração de BPMTD. Este resultado é plenamente justificado, pois, para uma dada conversão, tanto maior o número de ligações intra- ou intermoleculares introduzidas, quanto maior for a concentração inicial de BPMTD e, portanto, maior o impedimento à difusão translacional dos segmentos de cadeia.

Figura 31: Variação do logaritmo natural da absorbância ($\ln a$) em função do tempo (t) para a reação de poli(butadieno) com BPMTD em diferentes concentrações. ($\bar{M}_n = 60.000$)
[Polímero] = 5%, THF, 527 nm, 25°C)
[BPMTD] □ 0,0092 mol/l
+ 0,0047 mol/l
○ 0,0023 mol/l

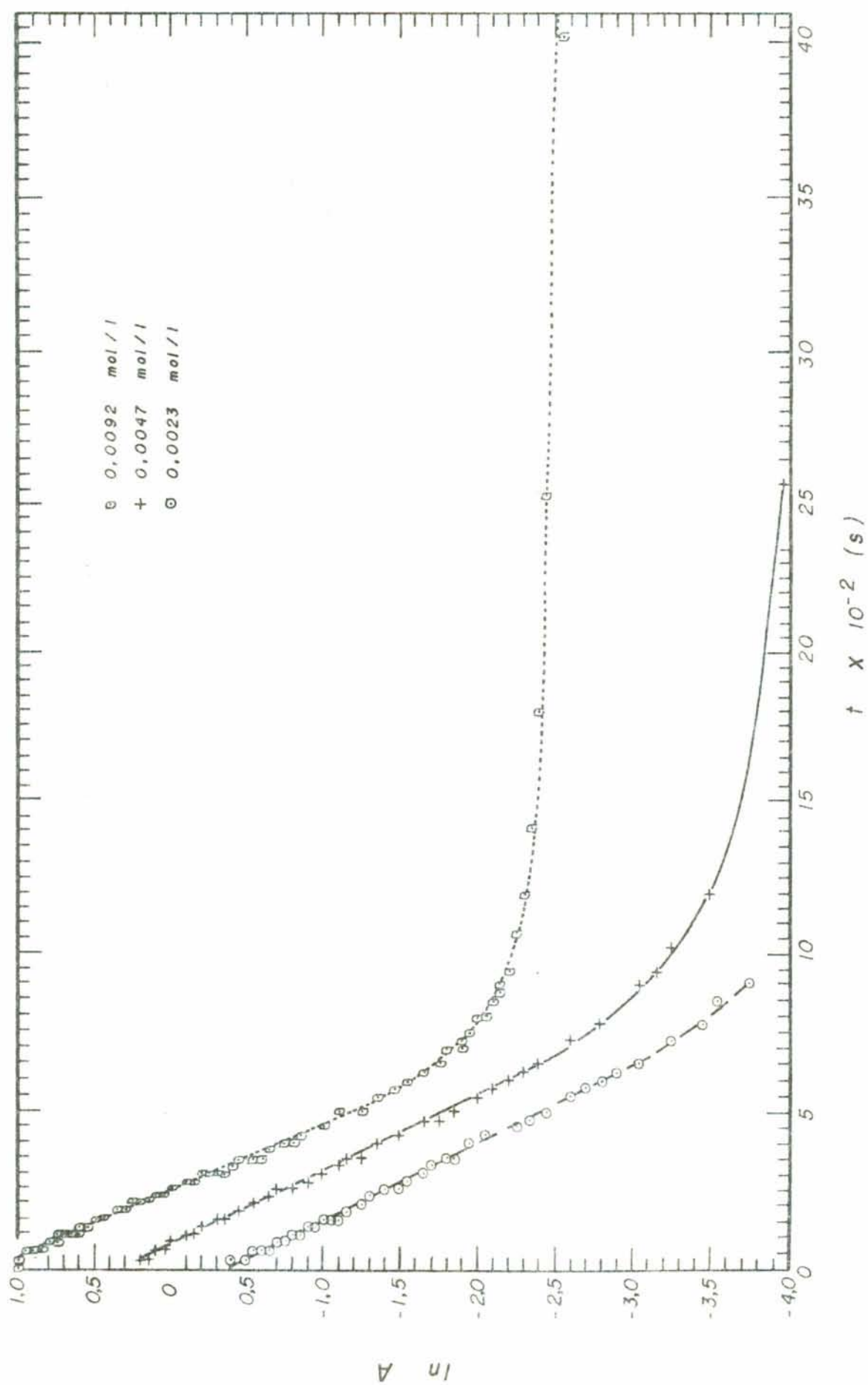
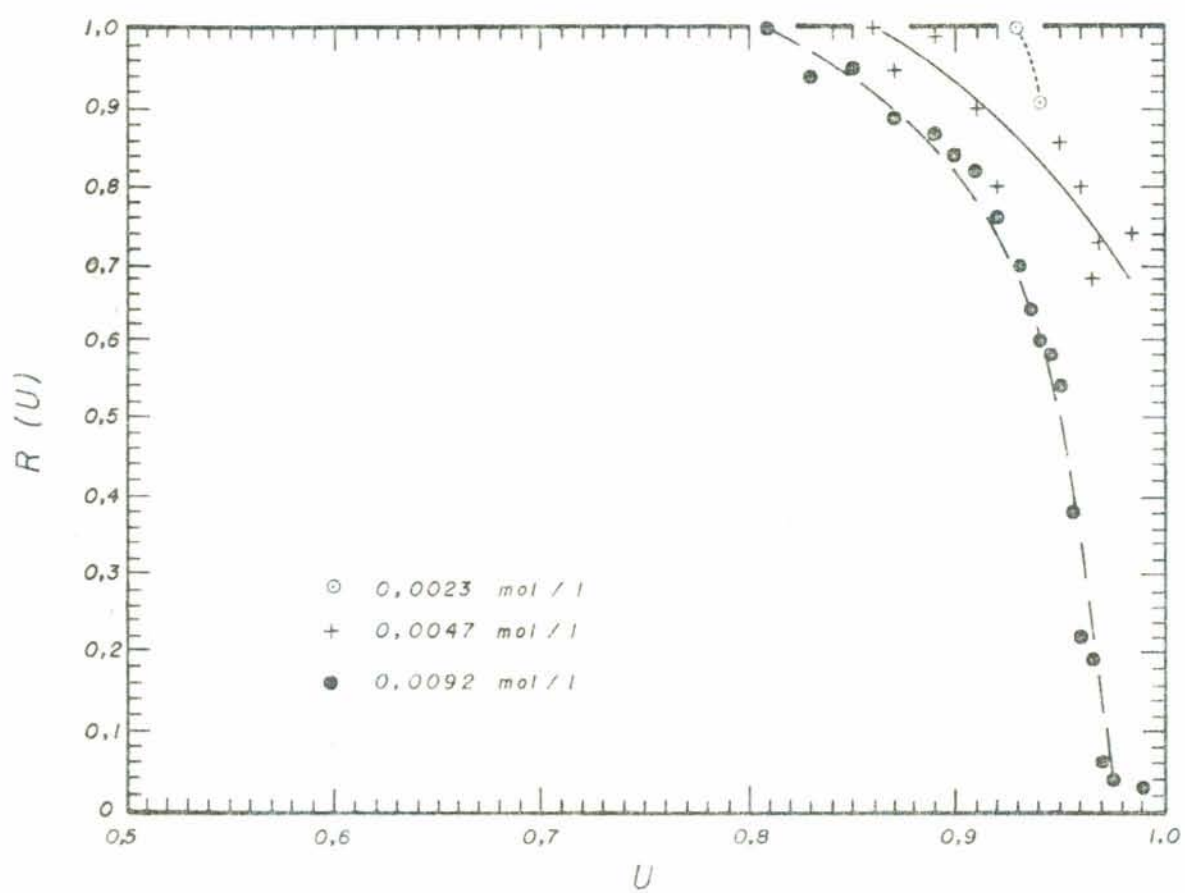


Figura 32: Função de retardação ($R(U)$) em função da conversão (U) para a reação de poli(butadieno) com BPMTD em diferentes concentrações ($\bar{M}_n = 60.000$, $[\text{Polímero}] = 5\%$, THF, 527 nm, 25°C).

$[\text{BPMTD}] =$ • 0,0092 mol/l;
+ 0,0047 mol/l;
◊ 0,0023 mol/l.



4.3 — Estudo cinético da reação entre a BPMTD e a borracha butílica

A borracha butílica composta essencialmente de isobutileno e com apenas algumas unidades de isopreno ($3 \pm 1\%$ via RMN), que permitem a reticulação com BPMTD, foi escolhida para o estudo cinético da reação por apresentar um número pequeno (muito menor que no poli(butadieno)) de ligações duplas, que se encontram distribuídas aleatoriamente ao longo da cadeia. Este fato, como já foi comprovado por medidas de inchamento^{2,55}, diminui o número de anéis elasticamente inefetivos formados nas reações de reticulação em solução.

A Figura 33 mostra os resultados obtidos com a reação da borracha butílica com a BPMTD e a PTD, quando os dados são tratados de acordo com o esquema de pseudo-primeira ordem. Nas duas reações observa-se que inicialmente o comportamento não é linear. Este comportamento foi verificado em todos os experimentos realizados, nos quais se variou tanto a concentração de polímero (25 g/l a 5 g/l ou, em termos de ligas duplas, $0,0133$ moles/l a $0,0027$ moles/l) como a concentração de BPMTD (8×10^{-4} moles/l a 2×10^{-4} moles/l), embora não tenha sido verificado no caso do 2-metil-2-butenos (Figura 34).

Acredita-se que este comportamento possa ser consequência de grupos funcionais ou impurezas presentes no polímero comercial e que até agora não foram identificados.

Para a borracha butílica, então, não é possível calcular a constante de velocidade na região de baixas conversões e,

Figura 33: Variação do logaritmo natural da absorvância ($\ln a$) em função do tempo (t) para as reações de borracha butílica com BPMTD e com PTD. ($[\text{Polímero}] = 5\%$, tolueno, 542 nm, 25°C)

◊ BPMTD (4×10^{-4} mol/l)

+ PTD (7×10^{-4} mol/l)

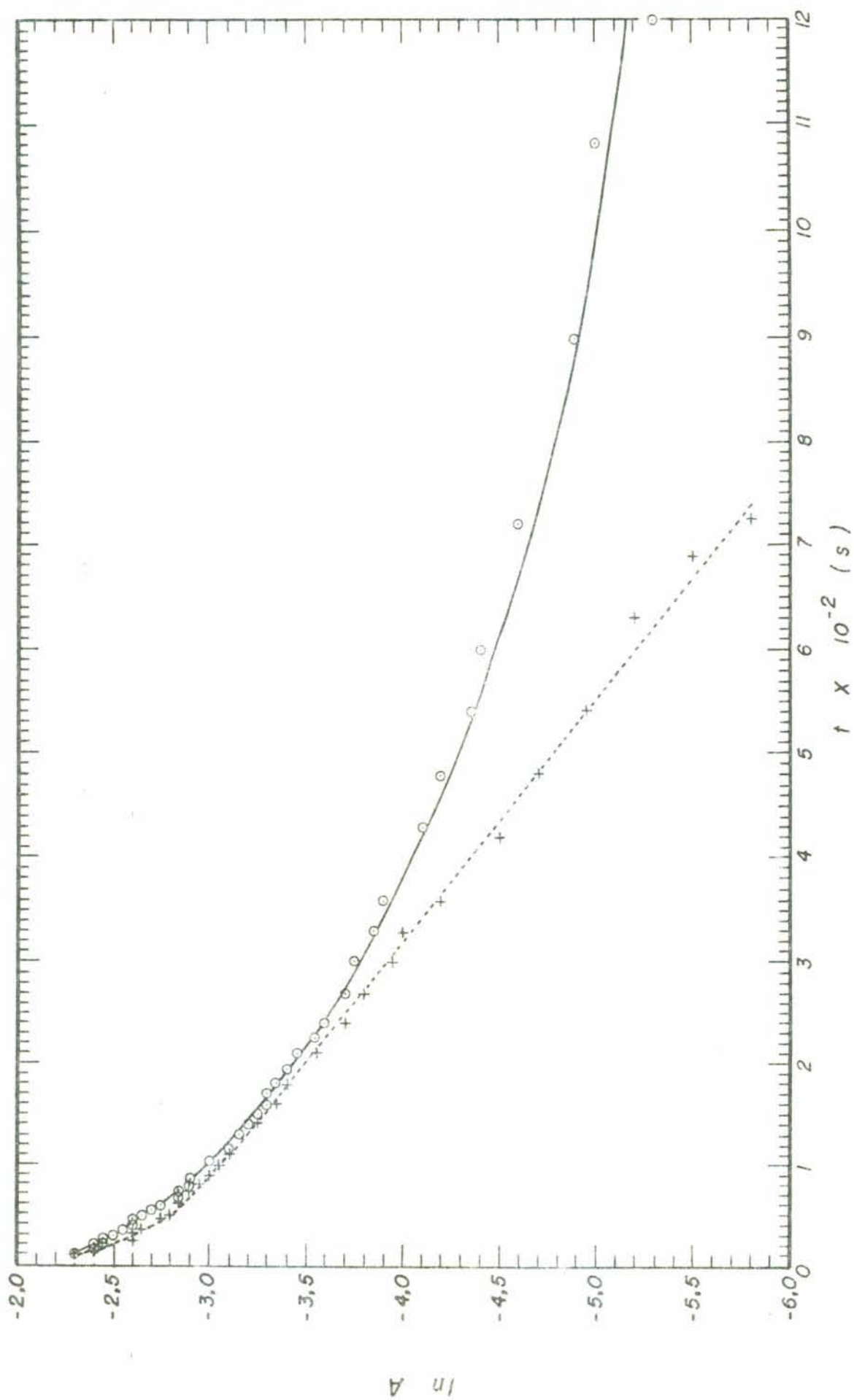
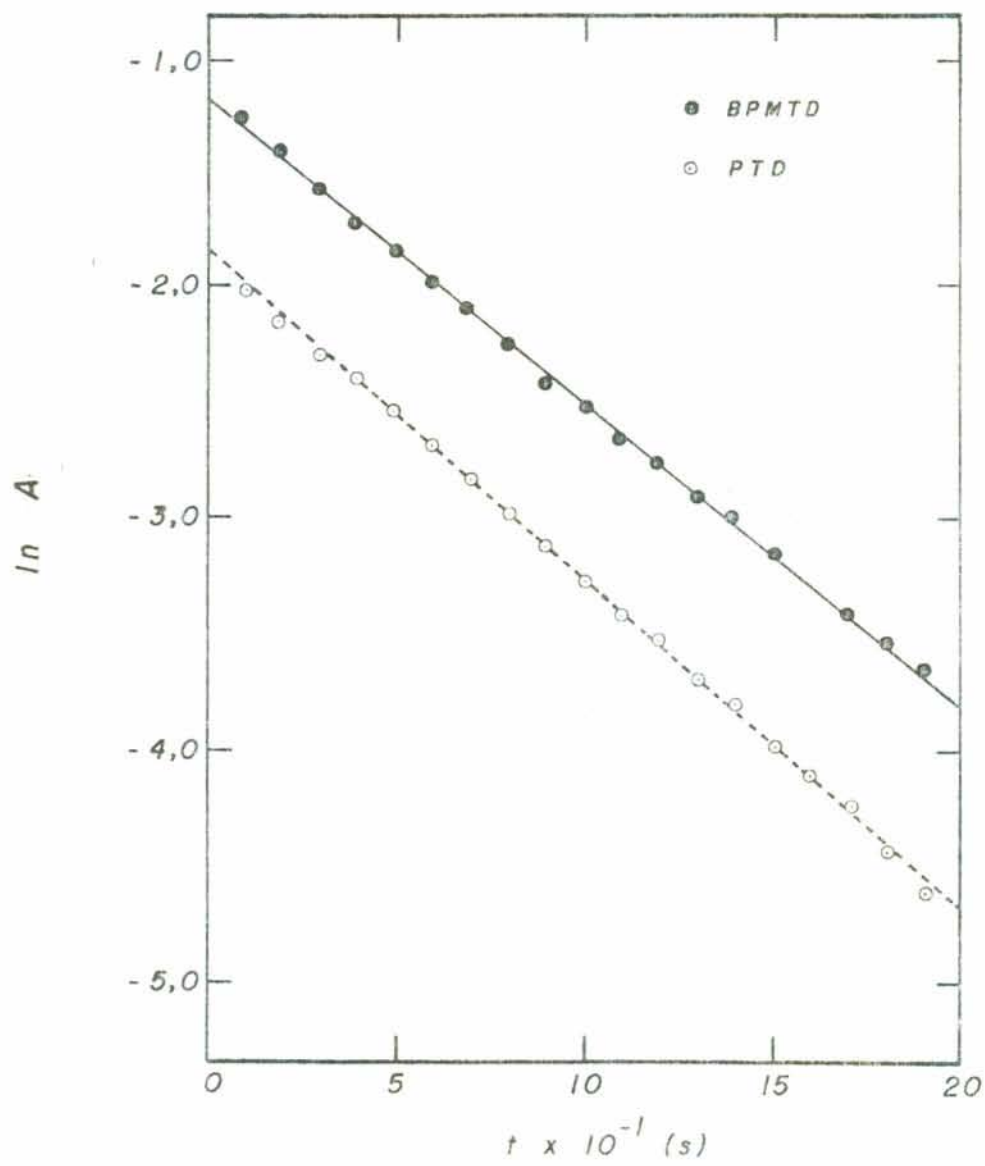


Figura 34: Variação do logaritmo natural da absorbância ($\ln a$) em função do tempo (t) para as reações de 2-metil-2-buteno com BPMTD e PTD nas mesmas concentrações molares. ([2-metil-2-buteno] = 0,027 mol/l, tolueno, 542 nm, 25°C).
● BPMTD (7×10^{-4} mol/l);
○ PTD (7×10^{-4} mol/l).



conseqüentemente, não é possível calcular a função de retardação na região de conversões mais altas. Cabe ressaltar, no entanto, que a quantidade de BPMTD necessária para que ocorra gelificação é muito menor do que no caso do poli(butadieno) e que em comparação com a reação com a PTD, a reação com a BPMTD também sofre um desvio acima de uma certa conversão.

V — CONCLUSÕES

As condições de obtenção de um reticulado tridimensional influenciam de forma marcante suas propriedades finais. É particularmente importante, além da natureza do agente reticulante, o fato do reticulado ser obtido em massa ou em solução e, no segundo caso, a concentração do polímero na mesma.

Reticulados tridimensionais podem ser obtidos pela reação, em solução, de uma bistriazolinadiona com um polímero diênico contendo hidrogênios em posição alílica, tendo sido feito um estudo cinético da reação de reticulação de poli(butadieno) com 4,4'-(4,4'-difenilmetileno)-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (BPMTD) em THF.

Com base na posição espacial relativa dos dois grupos triazolinadiona na BPMTD e na reação da mesma e da 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (PTD) com ciclohexeno, concluiu-se que os grupos triazolinadiona apresentam um comportamento espectroscópico e cinético independente na BPMTD. Além disso, o grande excesso da olefina utilizado na reação, permite o tratamento dos dados através de um esquema cinético de pseudo-primeira ordem. Este fato, juntamente com a independência dos grupos triazolinadiona na BPMTD, tornam a equação cinética final idêntica a equação para uma reação de primeira ordem simples.

O estudo cinético da reação da BPMTD com o poli(butadieno) em THF revelou que na região de baixas conversões a reação também segue um esquema de pseudo-primeira ordem simples, pois o número de ligações de intercruzamento introduzidas é relativamente pequeno. A constante de velocidade de segunda ordem é independente do peso molecular e da concentração do polímero e, conseqüentemente, da viscosidade inicial da solução. Além disso, reações realizadas a diferentes temperaturas mostraram que o processo inicial segue o comportamento previsto por Arrhenius. Estas observações permitem concluir que o processo a baixas conversões é controlado somente pela energia livre da reação e não pela difusão.

A conversões mais altas o processo torna-se dependente da conversão, ocorrendo, nas faixas de peso molecular e concentração estudadas, a conversões tanto mais baixas, quanto menores os pesos moleculares e/ou menores as concentrações. Como este comportamento não é verificado no início da reação, ele provavelmente não está relacionado com a reação da BPMTD livre. Por outro lado, como este comportamento não se verifica com a olefina de baixo peso molecular, conclui-se que este está relacionado com a reação com o polímero. Na reação de um grupo triazolínadiona ligado a uma cadeia polimérica com outro segmento de cadeia deve-se levar em consideração tanto a mobilidade dos segmentos como a densidade de segmentos. A mobilidade dos segmentos será reduzida tanto em um reticulado macroscópico como em um novelo reticulado intramolecularmente, enquanto a densidade de segmentos é dada pelo fator de interpenetração. Em sistemas com menor grau de interpenetração, a reação torna-se mais lenta

em conversões mais baixas, pois, uma vez que as reações foram realizadas com a mesma concentração de BPMTD o número de ligações introduzidas por cadeia é maior neste caso, aumentando o efeito das restrições. O grau de interpenetração diminui com a diminuição do peso molecular e/ou da concentração do polímero e as restrições a mobilidade dos segmentos são maiores nestes casos.

Estudos preliminares da reação de reticulação da borracha butílica com a BPMTD em tolueno mostraram que a quantidade de BPMTD necessária para que ocorra gelificação é muito menor que no caso do poli(butadieno), pois, como a borracha butílica apresenta um número muito menor de ligações duplas por cadeia polimérica, o número de anéis formados é menor. Posteriormente deverão ser realizados estudos complementares, que permitam um estudo completo da cinética desta reação.

Além disso, para um estudo mais detalhado do processo de reticulação dos polímeros com BPMTD em solução poderão ser realizadas medidas de viscosidade, parando-se a reação em diferentes estágios da mesma, antes de atingir-se o ponto de gelificação. Estas medidas permitiriam avaliar o aumento do peso molecular médio em função do tempo de reação. Também poderão ser realizadas medidas mecânicas, como determinação do módulo de cisalhamento, para acompanhar o desenvolvimento da reação após o ponto de gelificação e avaliar a variação do peso molecular médio entre os pontos de reticulação em função do tempo.

VI — BIBLIOGRAFIA

1. TRELOAR, L.R.G. The Physics of Rubber Elasticity. 3ª ed., Oxford, Clarendon Press, 1975.
2. JACOBI, M.A.M. Reticulados Deuterados — Síntese, Caracterização e Estudo do Mecanismo de Deformação Via ^2H -RMN. Dissertação de Mestrado, PPGGEMM, 1983.
3. SAUNDERS, K.J. Organic Polymer Chemistry. London, Chapman and Hall Ltd., 1973.
4. FLORY, P.J. Principles of Polymer Chemistry. 10ª ed, Ithaca and London, Cornell University Press Ltd., 1978.
5. KILB, R.W. *Phys. Chem.* 62, 969 (1958).
6. MARK, J.E. *Adv. Polym. Sci.* 44, 1 (1982).
7. KUHN, W. *Kolloidzchr.* 76, 258 (1936).
8. WALL, F.T. *J. Chem. Phys.* 10, 485 (1942).
9. FLORY, P.J.; REHNER, J. *J. Chem. Phys.* 11, 512 (1943).
10. TRELOAR, L.R.G. *Trans. Faraday Soc.* 39, 36 (1943).
11. JAMES, H.M.; GUTH, E. *J. Chem. Phys.* 11, 455 (1943).

12. JAMES, H.M.; GUTH, E. *J. Chem. Phys.* 15, 669 (1947).
13. JAMES, H.M.; GUTH, E. *J. Polym. Sci.* 4, 153 (1949).
14. RONCA, G.; ALLEGRA, G. *J. Chem. Phys.* 63, 4990 (1975).
15. FLORY, P.J. *J. Chem. Phys.* 66, 5720 (1977).
16. ERMAN, B.; FLORY, P.J. *J. Chem. Phys.* 68, 5363 (1978).
17. FLORY, P.J. *J. Polymer* 20, 1317 (1979).
18. FLORY, P.J.; ERMAN, B. *Macromolecules* 15, 800 (1982).
19. ERMAN, B.; FLORY, P.J. *Macromolecules* 15, 806 (1982).
20. DOSSIN, L.M.; GRAESSLEY, W.W. *Macromolecules* 12, 123(1979)
21. BASTIDE, J. et alii. *Prepr. IUPAC 28th Macrom. Symp.* 657 (1982).
22. CANDAU, S.; BASTIDE, J.; DELSANTI, M. *Adv. Polym. Sci.* 44, 27 (1982).
23. DELOCHE, B.; SAMULSKI, T. *Macromolecules* 14, 458 (1981).
24. DELOCHE, B.; BELTZUNG, M.; HERZ, J. *J. Physique Letters* 43, 763 (1982).
25. GRONSKI, W.; STADLER, R.; JACOBI, M. *Macromolecules* 17, 741 (1984).
26. PRICE, F.P. et alii. *J. Phys. Chem.* 62, 972 (1958).
27. PRICE, F.P. *J. Phys. Chem.* 62, 977 (1958).

28. DE GENNES, P.G. *Le Journal de Physique* 36, 1049 (1975).
29. DAOUD, M. *Le Journal de Physique-Letters* 40, L-201 (1979).
30. BUTLER, G.B. et alii. *J. Org. Chem.* 45, 3467 (1980).
31. THIELE, J.; STANGE, O. *Liebigs. Ann* 1, 283 (1894).
32. STOLLE, J. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 45, 273 (1912).
33. COOKSON, R.C. et alii. *Organic Synthesis* 51, 121 (1971).
34. STICKLER, J.C.; PIRCKLE, W.H. *J. Org. Chem.* 31, 3444 (1966).
35. COOKSON, R.C. et alii. *Tetrahedron Letters* 14, 615 (1962).
36. PIRCKLE, W.H.; STICKLER, J.C. *Chemical Communications*, 760 (1967).
37. BURRAGE, M.E. et alii. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2, 1325 (1975).
38. BUTLER, G.B.; OHASHI, S. *J. Org. Chem.* 45, 3472 (1980).
39. BUTLER, G.B.; WILLIAMS, A.G. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 17, 1117 (1979).
40. BUTLER, G.B.; LEONG, K.W. *J. Macromol. Sci.-Chem.* A14(3), 287 (1980).
41. BUTLER, G.B.; CHEN, T.C.S. *J. Macromol. Sci.-Chem.* A16(3), 757 (1981).
42. SAVILLE, B. *Chemical Communications*, 635 (1971).
43. BUTLER, G.B.; ROUT, S.P. *Polym. Bull.* 2, 513 (1980).

44. STADLER, R.; JACOBI, M.; GRONSKI, W. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 4, 129 (1983).
45. VOLLMERT, B. Grundriss der Makromolekularen Chemir IV. Verlag, Karlsruhe, 1982.
46. VOLLMERT, B. Polymer Chemistry. Springer-Verlag, New York, 1973.
47. STAUFER, D.; CONIGLIO, A.; ADAM, M. *Adv. Polym. Sci.* 44, 103 (1982).
48. HOFFMANN, H.M.R. *Angew. Chemie* 16, 597 (1969).
49. MERCK INDEX. 9th ed. Rahway Merck & Co., Inc., 1976.
50. CRC. Handbook of Chemistry and Physics. 59th ed. Florida, CRC Press, Inc., 1978.
51. FROST, A.; PEARSON, R. Kinetics and Mechanism. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1961.
52. GLASSTONE, S. Textbook of Physical Chemistry. 2ª ed., Toronto, D. Van Nostrand Company, Inc.
53. MOORE, W. Físico-Química. Tradutor: Homero Lenz Cesar. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S.A., 1969.
54. BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H. ed. Polymer Handbook, 2ª ed., New York, Wiley-Intersci, 1975.
55. JACOBI, M.; FREITAS, L.L.; STADLER, R. 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência 28-D. 2.7 (1984).

APENDICE A

```

10 LPRINT CHR$(27)CHR$(20)CHR$(27)CHR$(15)
20 PRINT"PROGRAMM GELATION-KINETIC"
30 PRINT"IF MORE THAN 100 DATA-PAIRS THEN CHANGE DIMENSION!"
40 CLEAR2000
50 DIMS(12)
60 DIMR(70)
70 DIMP$(51)
80 DIMA(100,1)
90 DIMZ(100):DIMRE(100)
100 DIMFD(100,1)
110 DIMT(100)
120 DIMXY(100,1)
130 INPUT"NEW DATA?";Y$
140 IFY$="Y"THENGOSUB170
150 GOSUB640
160 STOP
170 PRINT"SUBROUTINE DATA-INPUT":PRINT:PRINT:PRINT
180 INPUT"NAME OF DATA";NA$
190 I=0
200 PRINT"INPUT OF DATA PAIRS!"
210 FOR J=1TO2000:NEXT
220 CLS
230 INPUT"TIME";A(I,0):INPUT"ABSORBANCE";A(I,1)
240 PRINT:PRINT:PRINTA(I,0),A(I,1)
250 PRINT:PRINT"CHECK DATA!"
260 PRINT"IF O.K. THEN ENTER; IF NOT O.K. THEN <N>"
270 PRINT"IF NO MORE DATA THEN <S>"
280 INPUTY$
290 IFY$="N"THENY$="":GOTO230
300 IFY$="S"THEN PRINT"END OF DATA INPUT":GOTO340
310 I=I+1
320 GOTO220
330 STOP
340 PRINT"NUMBER OF DATA="I+1:NM=I
350 INPUT"PLOT OF DATA?";Y$:IFY$="Y"GOSUB470
360 INPUT"STORING THE DATA ON DISCETTE?";Y$
370 IFY$="Y"THEN PRINT "THE DATA WILL BE STORED ON DRIVE 1"
380 IFY$="N"THENPRINT"NO DATA STORED!":GOTO460
390 FOR I=1TO2000:NEXT
400 OPEN"0",2,NA$
410 PRINT#2,NM
420 FORI=0TONM
430 PRINT#2,A(I,0):PRINT#2,A(I,1)
440 NEXT
450 CLOSE2
460 RETURN
465 '
470 CLS:PRINT"PLOT LN(ABSORBANCE)/TIME"
480 FORI=0TO3600STEP200:X=I*127/3600:SET(X,12):NEXT
490 FORI=0TONM
500 X=A(I,0)*127/1000:IFX>127THENX=127

```

```

510 Y=12-10*LOG(A(I,1))
520 IFY>47THENY=47
530 IFY<0THENY=0
540 SET(X,Y)
550 NEXT
560 IFY4$="2"THENGOTO590
570 IFY4$="1"THENGOSUB2140 :GOTO590
580 INPUT"OUTPUT ON PRINTER?";Y$:IFY$="Y"THENT$="PLOT ABSORBANCE":P
$="3":GOSUB1950
590 INPUT"PRINTING THE DATA?";Y$:IFY$="N"THENGOTO630
600 LPRINT"TIME ABSORBANCE LN ABSORBANCE"
610 LPRINT
620 FORI=0TONM:LPRINTA(I,0),A(I,1),LOG(A(I,1)):FORJ=1TO100:NEXT:NEX
T
630 RETURN:
640 PRINT"Subroutine disc-data"
650 INPUT"which data";NR$
660 CLOSE2
670 OPEN"I",2,NR$
680 INPUT#2,NM
690 FORI=0TONM
700 INPUT#2,A(I,0):INPUT#2,A(I,1)
710 NEXT
720 PRINTNM
730 INPUT"ABSORBANCE CORRECTION (INPUT END-VALUE)";AI
740 FORI=0TONM:A(I,1)=A(I,1)-AI:NEXT
750 FORI=0TONM:XY(I,0)=A(I,0):XY(I,1)=(A(I,1)):NEXT
760 GOSUB465
770 IFY4$="1"THENGOTO640
780 GOTO1460
790 RETURN
800 PRINT"SUBROUTINE POLY-FIT"
810 PRINT"TAKE ATTENTION THAT THE DEGREE OF THE POLYNOMIAL FIT "
820 PRINT"IS SMALLER THAN THE NUMBER OF DATA !!!"
830 INPUT"LOWER TIME-LIMIT?";TL
840 INPUT"UPPER TIME-LIMIT?";TU
850 INPUT"MAXIMAL DEGREE ?";R(0)
860 R(2)=(R(0)*(R(0)+7)+8)/2+3
870 FORI=3TOR(2):R(I)=0:NEXT
880 PRINT"DATA READ IN"
890 FORQ=0TONM-1
900 PRINTZ(Q),RE(Q)
910 IFXY(Q,0)<TLTHENGOTO1010
920 IFXY(Q,0)>TUTHENGOTO1010
930 R(4)=C(Q)
940 R(R(0)+4)=RE(Q)
950 I=4:J=4
960 IFR(0)>1THENFORJ=4TO(R(0)+2):R(J+1)=R(I)*R(J):NEXT
970 I=3:J=3
980 C=P(0)+5:X=C-3:R(3)=1
990 FORL=0TO(X-1):R(C)=R(C)+R(I)*R(J):J=J+1:C=C+1:NEXT
1000 I=I+1:J=I:L=0:X=X-1:IFX>1THENGOTO990
1010 NEXT
1020 PRINT "CALC"
1030 X=R(0)+5:Y=X+1:R(3)=Y:B=Y-5
1040 A=2*R(0)+7:R(4)=0:C=0

```



```

1050 R(A)=R(A)-R(Y)*R(B)/R(X):A=A+1:C=C+1:R(3)=R(3)+1:IFC<BTHEN1
050
1060 R(4)=R(4)+1:IFR(2)>ATHENY=Y+1:R(3)=Y:C=R(4):GOTO1050
1070 X=Y+2:Y=X+1:R(3)=Y:C=0:R(4)=0:B=B-1:A=B+Y:IFB>1THENGOTO1050
1080 INPUT"desired degree";R(1)
1090 Y=R(2)-(R(0)-R(1)+1)*(R(0)-R(1)+2)/2:X=0
1100 C=R(Y):Y=Y-R(0)+R(1)-1:B=R(1)+3
1110 IFX>0THENC=C-R(Y)*R(B):Y=Y-1:B=B-1:A=A+1:IFA<>XTHEN1110
1120 R(B)=C/R(Y):IFB>3THENX=X+1:A=0:Y=Y-1:GOTO1100
1130 PRINT"COEFFICIENTS OF THE POLYNOM"
1140 FORB=3TOR(1)+3:PRINTR(B):NEXT
1150 PRINT"NOW THE 1.DERIVATIVE COEFFICIENTS ARE FORMED"
1160 FORB=4TOR(1)+3:S(B-1)=R(B)*(B-3):PRINTS(B-1):NEXT
1170 PRINT"NOW THE POLYNOM - VALUES ARE CALCULATED"
1180 I=0
1190 FORZ=0TOZ(NM)STEP.02:PO(I,0)=Z
1200 A=1:Y=0
1210 FORB=3TOR(1)+3:Y=A*R(B)+Y:A=A*PO(I,0):NEXT
1220 PO(I,1)=Y
1230 PRINTPO(I,1),RE(I)
1240 I=I+1
1250 NEXT
1260 IM=I-1
1270 RETURN
1280 PRINT"SUBROUTINE LINE-REG"
1290 INPUT"LOWER TIME-LIMIT?";TL
1300 INPUT"UPPER TIME-LIMIT?";TU
1310 SX=0:SY=0:XY=0:QX=0:QY=0:J=0
1320 FOR I=0TONM
1330 IFA(I,0)<TLTHENGOTO1360
1340 IFA(I,0)>TUTHENGOTO1360
1350 SX=SX+XY(I,0):SY=SY+LOG(XY(I,1)):XY=XY+XY(I,0)*LOG(XY(I,1)):QX
=QX+XY(I,0)[2:QY=QY+LOG(XY(I,1))[2:J=J+1
1360 NEXT
1370 SL=(XY-SX*SY/J)/(QX-SX[2/J)
1380 IN=SY/J-SL*SX/J
1390 PRINT"SLOPE=-K2="SL:PRINT:PRINT"INTERCEPT=LOG(A0)="IN
1400 PRINT
1410 A0=EXP(IN)
1420 PRINT"INITIAL ABSORPTION="EXP(IN)
1430 K2=-SL
1440 PRINT"RATE CONSTANT FOR PSEUDO-1.ORDER REACTION=..."K2
1450 RETURN
1460 PRINT:PRINT"SUBROUTINE RETARDATION-FUNCTION"
1470 GOSUB1280 :
1480 F1=.5:F2=.02
1490 PRINT"F1=EA/EB="F1:PRINT"F2=EC/EA="F2:INPUT"F1,F2 O.K.?" ;Y#
1500 IFY#="N"THENINPUT"F1=" ;F1:INPUT"F2=" ;F2
1510 K1=2*K2:PRINT"K1="K1:PRINT"K2="K2:PRINT:PRINT:PRINT:
1520 PRINT"INITIAL ABSORPTION="A0
1530 PRINT"CALCULATION OF ABSORPTION REDUCED FOR A0"
1540 FORI=1TONM
1550 A1=A0*EXP(-K1*A(I,0))
1560 Z(I)=(A0-2*XY(I,1)+A1)/A0
1570 AC=F2*Z(I)*A0
1580 XY(I,1)=A(I,1)-AC
1590 IFXY(I,1)<>DTHEND=XY(I,1):GOTO1560
1600 NEXT

```

```

1610 PRINT"READY CALCULATING AA+AB"
1620 INPUT"RECALC. OF RATE CONSTANT? Y/N";Y#:IFY#="N"THENGOTO1650
1630 GOSUB1310
1640 :K1=2*K2
1650 PRINT""
1660 PRINT"CALCULATION OF THE RETARDATION FUNCTION"
1665 LPRINT"TEMPO          CONVERSAO          F.RET."
1670 FORI=1TONM
1675 DW=(XY(I,1)-XY(I-1,1))/(XY(I,0)-XY(I-1,0))
1680 DR=(XY(I+1,1)-XY(I,1))/(XY(I+1,0)-XY(I,0))
1685 DA=(DW+DR)/2:T=XY(I,0):GOTO1700
1690 T(I)=T
1700 RE(I)=-((1/K2*DA+AO*EXP(-K1*T))/(XY(I,1)-AO*EXP(-K1*T)))
1710 PRINTRE(I)
1715 LPRINTT,Z(I),RE(I)
1720 NEXT
1730 P#="1":PM=NM
1740 Y2#="Y"
1750 CLS:PRINT"PLOT R(U)/U"
1760 FORI=0TO100:SET(I,47):SET(I,2):NEXT
1770 FORI=2TO47:SET(0,I):SET(100,I):NEXT
1780 FORI=0TOPM
1790 IFP#="1"THENX=100*Z(I):Y=47-45*RE(I)
1800 IFP#="2"THENY=47-45*PD(I,1):X=100*PD(I,0)
1810 IFY>47THENY=47
1820 IFY<0THENY=0
1830 IFX<0THENX=0
1840 IFX>100THENX=100
1850 SET(X,Y)
1860 NEXT
1870 IFY1#="Y"ANDY2#="Y"THENP#="2":Y2#="N":PM=IM:GOTO1780
1880 IFY1#="Y"THENINPUT"OTHER POLYNOM DEGREE?";Y3#:IFY3#="Y"THENGOS
UB1080 :GOTO1730
1890 IFY3#="N"THENINPUT"FIT O.K.?";Y4#:Y1#=Y#:Y3#="" :GOTO1910
1900 INPUT"POLYNOM-FIT? Y/N";Y1#:IFY1#="Y"THENGOSUB800 :GOTO1750
1910 IFY4#="2"THENP#="1":GOSUB2140 :GOTO640
1920 INPUT"PLOT ON PRINTER?";Y#:IFY#="N"THENSTOPELSET#="RETARDATION
FUNCTION":P#="1":GOSUB1950
1930 IFY4#="2"THENGOTO640
1940 END
1950 PRINT"PLOT-SUBROUTINE"
1960 INPUT"NUMBER OF F COLUMNS (MAXIMUM=130)";SP
1970 INPUT"NUMBER OF LINES (MAXIMUM=50)";A
1980 NL=A
1990 INPUT"LEFT COLUMN FOR PLOT? (>7)";LC
2000 P$(0)=P$(0)+" "+NA$
2010 P$(1)=T$
2020 P$(2)=STRING$(LC-1,"")+CHR$(151)+STRING$(SP-(LC-1)-2,131)+CHR
$(171)
2030 FORI=3TOA-1
2040 P$(I)=STRING$(LC-1,"")+CHR$(149)+STRING$(SP-(LC-1)-2,"")+CHR
$(170)
2050 NEXT
2060 P$(A)=STRING$(LC-1,"")+CHR$(181)+STRING$(SP-(LC-1)-2,176)+CHR
$(186)
2070 B#=STRING$(SP," ")
2080 INPUT"LOWER X-LIMIT ?";XL
2090 INPUT"UPPER X-LIMIT ?";XU

```

```

2100 INPUT"LOWER Y-LIMIT ?";YL
2110 INPUT"UPPER Y-LIMIT ?";YU
2120 INPUT"STEPS OF X-MARKS?";XD
2130 INPUT"STEPS OF Y-MARKS";YD
2140 IFP$="1"THENPM=NM-1
2150 A=NL
2160 IFP$="3"THENPM=NM
2170 IFP$="2"THENPM=IM
2180 FORI=0TOPM
2190 IFP$="1"THENY=RE(I):X=Z(I)
2200 IFP$="3"THENX=A(I,0):Y=LOG(A(I,1))
2210 IFP$="2"THENX=PO(I,0):Y=PO(I,1)
2220 Y1=(Y-YL)*((A-2)/(YU-YL)):Y%=Y1
2230 Y%=A-Y%:Y1=A-Y1
2240 X1=(X-XL)*((SP-(LC-1))/(XU-XL))+LC:X%=X1
2250 IF(Y%<0)OR(Y%>A)THENGOTO2370
2260 IF(X%<=(LC-1))OR(X%>SP-2)THENGOTO2370
2270 P1$=LEFT$(P$(Y%),X%-1)
2280 P2$=RIGHT$(P$(Y%),SP-X%)
2290 IFX1-X%<.5THENP3$=CHR$(132)
2300 IFX1-X%>=.5THENP3$=CHR$(136)
2310 IF(X1-X%<0.5)AND(Y%-Y1>0.66)THENP3$=CHR$(129):GOTO2350
2320 IF(X1-X%>=0.5)AND(Y%-Y1>.66)THENP3$=CHR$(130):GOTO2350
2330 IF(X1-X%<0.5)AND(Y%-Y1<0.33)THENP3$=CHR$(144):
2340 IF(X1-X%>=0.5)AND(Y%-Y1<0.33)THENP3$=CHR$(160):
2350 /
2360 P$(Y%)=P1$+P3$+P2$
2370 NEXT
2380 IFY1$="Y"THENP$="2":Y1$="N":GOTO2140
2390 IFY4$="1"ORY4$="2"THENGOTO2700
2400 PRINT"AXES"
2410 PRINT"X-AXE"
2420 FORX=XLTOXUSTEPXD
2430 X1=(X-XL)*((SP-(LC-1))/(XU-XL))+LC:X%=X1
2440 IF(X%<=(LC-1))OR(X%>SP-2)THENGOTO2540
2450 Y%=A
2460 P1$=LEFT$(P$(Y%),X%-1)
2470 P2$=RIGHT$(P$(Y%),SP-X%)
2480 IF(X1-X%<.5)THENP3$=CHR$(180)
2490 IF(X1-X%>.5)THENP3$=CHR$(184)
2500 P$(Y%)=P1$+P3$+P2$
2510 XB$=LEFT$(STR$(X),5)
2520 B1$=LEFT$(B$,X%-3):B2$=RIGHT$(B$,SP-X%+1)
2530 B$=B1$+XB$+B2$
2540 NEXT
2550 PRINT"Y-AXE"
2560 X%=LC
2570 FORY=YLTOYUSTEPLYD
2580 Y1=(Y-YL)*((A-2)/(YU-YL)):Y%=Y1:Y%=A-Y%:Y1=A-Y1
2590 IF(Y%<0)OR(Y%>A)THENGOTO2690
2600 P1$=LEFT$(P$(Y%),X%-1)
2610 YB$=STR$(Y)+STRING$(5," "):YB$=LEFT$(YB$,4)
2620 IFLC<6THENGOTO2640
2630 P4$=LEFT$(P$(Y%),X%-6):YB$=YB$+" ":P1$=P4$+YB$
2640 P2$=RIGHT$(P$(Y%),SP-X%)
2650 P3$=CHR$(157)

```

```
2660 IF(Y%-Y1)>=.66THENP3#=CHR$(151)
2670 IF(Y%-Y1)<=.33THENP3#=CHR$(181)
2680 P$(Y%)=P1#+P3#+P2#
2690 NEXT
2700 FORI=0TOA+1:PRINTP$(I):NEXT
2710 PRINTB#
2720 INPUT"MORE DATA IN THE SAME PLOT?";Y#
2730 IFY#="Y"ANDT#="PLOT ABSORBANCE"THENY4#="1"
2740 IFY#="Y"ANDT#="RETARDATION FUNCTION"THENY4#="2"
2750 IFY#="N"THENY4#="0"
2760 IFY4#<>"0"THENRETURN
2770 INPUT"OUTPUT ON PRINTER ?";Y#:IFY#="N"THENGOTO2830
2780 LPRINT CHR$(18)CHR$(27)CHR$(19)
2790 FORI=0TOA:LPRINTP$(I):FORJ=1TOB00:NEXT:NEXT
2800 LPRINT:LPRINTB#
2810 PRINT"PROGRAMM CONTINUES AFTER PERFORMING THE 'CONT' COMMAND"
2820 STOP
2830 RETURN
2840 STOP
```