SÍNTESE E PROPRIEDADES DE POLIDIENOS

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao PPGEMM da UFRGS, como parte dos requisitos para a obtenção do título de

Mestre em Engenharia

por

Marisa Weber

1983

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em Engenharia Metalúrgica e Ciência dos Materiais e aprovada, em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora

Marco Aurelio de Araujo

Prof. Marco A. de Araújo - Orientador
Doutor em Química

Banca Examinadora

Doutor Thomas Mezger

Doutora Ione Maluf Baibich Ione Maluf Baibich

Doutor Marco Aurélio de Araújo Marco Aurelio de Araujo

Prof. Anildo Bristoti
Doutor em Engenharia
Coordenador do PPGEMM

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Hans Joachin Cantow, pela oportunidade, que me proporcionou, de realizar a parte experimental desta tese no Instituto de Macromolēculas da Universidade de Freiburg (Alemanha Ocidental), assim como pelo interesse, orientação segura e incentivo no decorrer do trabalho.

Ao prof. Marco Aurēlio de Araújo, pela ajuda na elaboração da versão final.

Ao Dr. Martin MBller, pela proposição do tema desta dissertação.

Ao prof. Anildo Bristoti, pela oportunidade da realização do curso de Mestrado no PPGEMM - Programa de Pōs-Graduação em Engenharia Metalūrgica e Ciência dos Materiais.

Aos colegas Marly e Ornēlio Jacob, Ana Machado, Henrique Northfleet e famīlia, e Telmo Ojeda, pelo apoio e amizade.

Ā Capes - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nīvel Superior - pelo suporte financeiro.

A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, me ajudaram e incentivaram.

SUMÁRIO

Foi investigada a polimerização de dienos conjugados substituídos mediante o uso de dois monômeros de estrutura similar:

- 2,4-hexadieno (butadieno substituído em 1 e 4)
- 2,3-dimetil-1,3-butadieno (substituído em 2 e 3).

Os polímeros foram sintetizados através de polimerização catiônica, aniônica, por via radical livre e metais de transição, sendo examinados para determinação da estrutura, por espectroscopia de ressonância nuclear magnética, infravermelho e Raios X. Após os polímeros foram comparados quanto às propriedades físicas.

O 2,4-hexadieno usado apresenta-se como uma mistura isomérica, na proporção 30% trans-trans, 50% cis-trans, 20% cis-cis, e possibilitou a obtenção de polímeros via polimerização catiônica, radical livre e por metais de transição. Nenhuma das amostras apresentou alto peso molecular.

Do segundo monômero, o 2,3-dimetil-1,3-butadieno, obteve-se alto peso molecular apenas por polimerização aniônica. O poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) obtido por iniciação catiô-

nica, apesar de seu baixo peso molecular, apresentou-se altamente cristalino, com um ponto de fusão por volta de 200°C e solubilidade somente a quente, em solventes polares. Mostrou-se próprio para o estudo do mecanismo de reação.

O poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) cristalino foi hidrogenado e clorado, tendo sido investigadas as propriedades dos produtos.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Polymerisation von substituierten Dienen:

2,4-Hexadien

2,3-Dimethyl-1,3-Butadien

wurde untersucht

Die Polymeren würden durch kationische, anionische, radikalische und Übergangmetallkatalisierte Polymerisation synthethisiert. Die Struktur der Proben wurden mittels NMR, IR und Röntgenstrukturanallyse charakterisiert. Die physikalischen Eigenschaften der Proben wurden verglichen.

Mit 2,4-Hexadien (Isomerenmischung 30% tt; 50% ct; 20%cc) wurde radikalische, kationische und Übergangmetallkatalisierte Polymerisation versucht. Die angestrebte Synthese von hochmolekularen Poly (2,4-hexadien) gelang nicht. Die entstehenden Polymeren waren amorph.

Mit 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien wurde anionische, kationische und radikalische Polymerisation versucht. Nur durch anionische Polymerisation konnte hohes Molekular - gewicht erreicht werden. Das kationisch polymerisierte PDMB ist trotz des niedrigen Molekulargewicht hochkristallin

(Schmelzpunkt etwa 200°C, nur in polaren Lösungsmittel bei hohen Temperaturen).

Das hochkristalline Polymere wurde chloriet und hydriert und die Eigenschaften der Produkte untersucht.

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO

1 - RESUMO E OBJETIVO 1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5

II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1 - POLIRREAÇÃO 12
1.1 - INTRODUÇÃO 12
1.2 - CLASSIFICAÇÃO 13
1.3 - MECANISMO 13
1.4 - ASPECTOS TERMODINÂMICOS 14
1.5 - REATIVIDADE DO MONÔMERO 15
1.6 - POLIMERIZAÇÃO POR VIA FORMAÇÃO DE RADICAL 16
1.6.1 - Introdução 16
1.6.2 - Mecanismo 16
1.6.3 - Monômeros passíveis de polimerização 18
1.6.4 - Efeito do solvente e da temperatura sobre a reação 19
1.6.5 - Grau de polimerização 19
1.6.6 - Distribuição de peso molecular 20
1.6.7 - Orientação da reação de adição do monômero .. 20
1.6.8 - Sistemas de polimerização 21
1.7 - POLIMERIZAÇÃO IÔNICA 24
1.7.1 - Introdução 24
1.7.2 - Estabilidade das espécies ativas 25

1.8 - POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA 26
1.8.1 - Introdução 26
1.8.2 - Mecanismo 27
1.8.3 - Monômeros passíveis de polimerização 29
1.8.4 - Efeito do solvente e da temperatura sobre a reação 30
1.8.5 - Grau de polimerização 31
1.8.6 - Distribuição de peso molecular 31
1.8.7 - Orientação da reação de adição do monômero.. 32
1.8.8 - Sistemas de polimerização 33

1.9 - POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA 33
1.9.1 - Introdução 33
1.9.2 - Mecanismo 34
1.9.3 - Monômeros passíveis de polimerização 36
1.9.4 - Efeito do solvente e da temperatura sobre a reação 37
1.9.5 - Grau de polimerização 38
1.9.6 - Orientação da reação de adição do monômero.. 38
1.9.7 - Sistemas de polimerização 39

1.10 - POLIMERIZAÇÃO DE COORDENAÇÃO 39
1.10.1 - Introdução 39
1.10.2 - Mecanismo 39
1.10.3 - Monômeros passíveis de polimerização 41
1.10.4 - Efeito do solvente e da temperatura 41
1.10.5 - Grau de polimerização 41
1.10.6 - Distribuição de peso molecular 44
1.10.7 - Orientação da reação de adição do monômero 44
1.10.8 - Sistemas de polimerização 45

1.11 - POLIMERIZAÇÃO POR COMPLEXOS DE QUELATOS METÁLICOS. 45
1.11.1 - Introdução 45
1.11.2 - Mecanismo 46
1.11.3 - Efeito do solvente e da temperatura 46
1.11.4 - Orientação da reação de adição do monômero 46

1.12 - POLIMERIZAÇÃO POR SAIS DE METAIS DE TRANSIÇÃO ... 46

2 - ESTEREOQUÍMICA 47

2.1 - INTRODUÇÃO 47

2.2 - TIPOS DE ISOMERIA 48

2.2.1 - Isomeria arquitetônica 49

2.2.2 - Isomeria de orientação ou de estrutura ... 49

2.2.3 - Isomeria configuracional ou estereoisomeria 50

2.2.4 - Isomeria geométrica 51

2.2.5 - Isomeria substitucional ou química 51

2.3 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS 53

3 - REAÇÕES EM MACROMOLÉCULAS 54

3.1 - INTRODUÇÃO 54

3.2 - REAÇÕES EM POLIDIENOS 55

3.2.1 - Hidrogenação 56

3.2.2 - Halogenação 57

III - PARTE EXPERIMENTAL

1 - PURIFICAÇÃO DE MONÔMEROS, SOLVENTES E INICIADORES .. 61

1.1 - PURIFICAÇÃO DE MONÔMEROS 61

1.2 - PURIFICAÇÃO DE SOLVENTES 62

1.3 - PURIFICAÇÃO DE INICIADORES 63

2 - POLIMERIZAÇÕES 65

2.1 - IÔNICA 65

2.2 - RADICAL LIVRE 66

2.3 - POR QUELATOS METÁLICOS E SAIS DE TRANSIÇÃO 72

3 - HIDROGENAÇÃO 72

4 - CLORAÇÃO 74

4.1 - ESCOLHA DO SOLVENTE 74

4.2 - PROCEDIMENTO 74

4.3 - OBSERVAÇÕES 74

5 - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS..... 76

5.1 - VISCOSIDADE..... 76

5.2 - DENSIDADE..... 77

5.3 - PESO MOLECULAR..... 77

5.4 - PUREZA DE SOLVENTES E MONÔMEROS..... 78

5.5 - PONTO DE FUSÃO..... 78

5.6 - SOLUBILIDADE..... 78

5.7 - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA..... 79

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 - POLIMERIZAÇÃO DO 2,4-HEXADIENO..... 80

1.1 - POLIMERIZAÇÃO CARIÔNICA..... 80

1.1.1 - Resultados..... 82

1.1.2 - Discussão..... 93

1.2 - POLIMERIZAÇÃO POR VIA RADICAL LIVRE..... 95

1.3 - POLIMERIZAÇÃO POR CATALIZADORES DE ZIEGLER-NATTA..... 96

1.4 - POLIMERIZAÇÃO POR QUELATOS E SAIS DE METAIS DE TRANSIÇÃO..... 99

2 - POLIMERIZAÇÃO DO 2,3-DIMETIL-1,3-BUTADIENO..... 101

2.1 - POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA..... 101

2.1.1 - Resultados..... 101

2.1.2 - Discussão..... 116

2.2 - POLIMERIZAÇÃO POR VIA RADICAL LIVRE..... 120

2.3 - POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA..... 120

2.4 - POLIMERIZAÇÃO PRO CATALIZADORES DE ZIEGLER-NATTA..... 123

2.5 - POLIMERIZAÇÃO VIA FORMAÇÃO DE COMPLEXO COM TIURÉIA... 124

2.6 - POLIMERIZAÇÃO POR QUELATOS E SAIS DE METAIS DE TRANSIÇÃO..... 124

2.7 - DENSIDADES..... 125

3 - CLORAÇÃO DO POLI (2,3-DIMETIL-1,3-BUTADIENO) 125

3.1 - CLORAÇÃO 125

3.2 - ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO PRODUTO 126

3.2.1 - Resultados 126

3.2.2 - Discussão 127

4 - HIDROGENAÇÃO DO POLI (2,3-DIMETIL-1,3-BUTADIENO) ... 131

4.1 - HIDROGENAÇÃO 131

4.2 - ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO PRODUTO 131

V - CONCLUSÕES

VI - SUGESTÕES

BIBLIOGRAFIA 143

ANEXO - Constantes dielétricas dos solventes 150

LISTA DE SÍMBOLOS

acac - Acetilacetonato
AIBN - Azodiisobutironitrila
DSC - Calorimetria diferencial de varredura
η - Viscosidade intrínseca
I - Iniciador
IV - Infravermelho
M - Monômero
Me - Metal
Mn - Peso molecular médio de número
Mw - Peso molecular médio de peso
ν - Comprimento cinético
PDMB - Poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno)
Pf - Ponto de fusão
Pn - Grau de polimerização
R - Substituinte na cadeia olefínica
RNM - Ressonância nuclear magnética
RX - Raios X
Te - Temperatura de ebulição
Tg - Temperatura de transição vítrea
THF - Tetrahidrofurano
TMS - Tetrametilsilano
TSH - para-Toluenosulfonilhidrazida
X - Contra-íon
X_2 - Halogênio
Z - Terminador

LISTA DE TABELAS

1 - Métodos absolutos para determinação da estrutura. . . 53

2 - Influência da constante dielétrica do solvente na cloração do polibutadieno. 60

3 - Polimerização catiônica do 2,4-hexadieno 85

4 - Polimerização em emulsão do 2,4-hexadieno 97

5 - Polimerização por catalisadores de Ziegler-Natta do 2,4-hexadieno 99

6 - Polimerização catiônica do 2,3-dimetil-1,3-butadieno. 102

7 - Solubilidade do (2,3-dimetil-1,3-butadieno) obtido em solvente apolar e polar 105

8 - Deslocamento químico no espectro de C^{13} do . . . . . (2,3-dimetil-1,3-butadieno) 111

9 - Comparação entre os valores de d_{hkl} do . . . . . poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) catiônico e do polímero trans 1,4 e cis 1,4 114

10 - Polimerização em emulsão do 2,3-dimetil-1,3-butadieno. 121

11 - Polimerização aniônica do 2,3-dimetil-1,3-butadieno . 123

LISTA DE FIGURAS

1 - Representação esquemática da pesquisa em polímeros. 4

2 - Representação esquemática da reatividade dos monômeros frente aos diferentes tipos de poliadição ... 15

3 - Distribuição de peso molecular para reações de poliadição 20

4 - Representação da polimerização em emulsão conforme a teoria clássica 23

5 - Mecanismo monometálico de polimerização por catalisadores de Ziegler-Natta 42

6 - Mecanismo bimetálico de polimerização por catalisadores de Ziegler-Natta 43

7 - Polímeros monotáticos 52

8 - Polímeros ditáticos 52

9 - Métodos de determinação da estrutura 54

10 - Sublimação a vácuo 64

11 - Vidraria utilizada na polimerização iônica sob atmosfera inerte 67

12 - Aparelhagem utilizada na polimerização iônica sob vácuo 68

13 - Balão para polimerização iônica sob vácuo 69

14 - Aparelhagem utilizada na polimerização em emulsão . 70

15 - Aparelhagem para polimerização por via radical (em massa), por quelatos e sais de ródio 71

16 - Aparelhagem usada na hidrogenação de polímeros por diimidas 73

17 - Aparelhagem usada na cloração de polímeros 75

18 - Diagrama de energia dos isômeros do 2,4-hexadieno. . 81

19 - Polimerização catiônica do 2,4-hexadieno 87

20 - Espectro de infravermelho do poli (2,4-hexadieno) obtido com BF_3OEt_2, meio apolar. 88

21 - Espectro de RNM H^1 do poli (2,4-hexadieno) catiônico obtido em meio apolar 89

22 - Espectro de RNM C^{13} do poli (2,4-hexadieno) catiônico obtido em meio apolar 91

23 - Espectro de infravermelho do poli (2,4-hexadieno) catiônico obtido em meio polar 92

24 - Espectro de infravermelho do poli (2,4-hexadieno) obtido em emulsão 98

25 - Espectro de infravermelho do poli (2,4-hexadieno) obtido com $Co(acac)_3$ 100

26 - Polimerização catiônica do 2,3-dimetil-1,3-butadieno . 104

27 - Espectro de infravermelho do poli . . . . . (2,3-dimetil-1,3-butadieno) obtido com BF_3OEt_2 em tolueno 107

28 - Espectro de infravermelho do poli. . . . . (2,3-dimetil-1,3-butadieno) obtido com BF_3OEt_2 em diclorometano. 108

29 - Espectro de RNM H^1 do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) obtido em tolueno com BF_3OEt_2 109

30 - Espectro de RNM C^{13} do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) obtido com BF_3OEt_2 em tolueno 110

31 - Espectro de RNM C^{13} do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) obtido em diclorometano com BF_3OEt_2 112

32 - Foto de Raios-X do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) . catiônico 113

33 - Difratograma de Raios X do poli . . . . . (2,3-dimetil-1,3-butadieno) catiônico 114

34 - DSC do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) catiônico . . 116

35 - Espectro de infravermelho do poli . . . . . (2,3-dimetil-1,3-butadieno) obtido em emulsão 122

36 - Cloração do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) catiônico 126

37 - Espectros de infravermelho do poli . . . . . (2,3-dimetil-1,3-butadieno) clorado 128

38 - Espectros de RNM C^{13} do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) clorado 129

39 - Espectro de infravermelho do poli . . . . . (2,3-dimetil-1,3-butadieno) hidrogenado (amostra 1) . 133

40 - Espectro de infravermelho do poli 134
(2,3-dimetil-1,3-butadieno) hidrogenado (amostra 2) .

41 - Espectro de RNM C^{13} do poli . . . . . (2,3-dimetil-1,3-butadieno) hidrogenado 136

I - INTRODUÇÃO

1 - RESUMO E OBJETIVO

A química macromolecular é uma ciência relativamente nova. Apesar de polímeros naturais e sintéticos já serem conhecidos há bastante tempo, foi somente a partir das descobertas de H. Staudinger que ocorreram progressos significativos:

- foram descobertos e aperfeiçoados novos métodos de síntese e caracterização,
- os polímeros sintéticos passaram a ser usados em grande escala para substituir e suplementar materiais como a madeira, os metais e as cerâmicas,
- foi estimulada a pesquisa de estruturas mais versáteis, cobrindo um largo campo de propriedades,
- começou-se a pesquisar as relações existentes entre a estrutura, a regularidade química e o peso molecular, de um lado e as propriedades físicas e tecnológicas de outro. (Fig. 1)

O conhecimento da estrutura é pressuposto para o bom entendimento das propriedades macroscópicas do sistema, tais como a cristalinidade, o ponto de fusão, a solubilidade, etc.

Os polímeros que se prestam muito para o estudo das relações entre estruturas e propriedades são os polidienos, pois podem apresentar vários tipos de variações microestruturais: em relação ao carbono assimétrico; em relação à liga dupla remanescente na cadeia; em relação à posição de adição do monômero (1,2 ou 1,4).

Além da possibilidade do estudo das relações entre estrutura e propriedades, os dienos permitem a obtenção de cadeias poliméricas não usuais (tais como a polipropileno por hidrogenação e o cloreto de polivinila, adição cabeça a cabeça por cloração). Estas estruturas não podem ser sintetizadas por polimerização do propileno e do cloreto de vinila respectivamente.

Os polímeros obtidos do butadieno e do isopreno apresentam diferenças marcantes nas suas propriedades conforme sua estrutura.

Com o objetivo de prosseguir o estudo de dienos neste trabalho utilizaram-se dois monômeros de estrutura similar, ou seja o 2,4-hexadieno e o 2,3-dimetil-1,3-butadieno.

Os dois monômeros foram polimerizados por métodos próprios de polimerização e examinados por espectroscopia de RNM, infravermelho e Raios X, para a determinação da estrutura, além de caracterizados quanto ao peso molecular, cristalinidade, solubilidade e ponto de fusão. Paralelamente, foram determinadas

as condições ótimas para cada sistema monômero/iniciador, assim como propostos mecanismos de reação.

O poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) cristalino obtido foi clorado e hidrogenado, para determinação das alterações estruturais e nas propriedades.

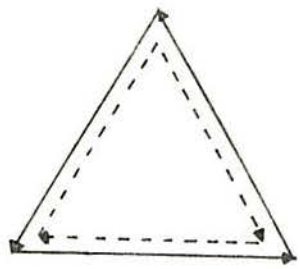
termodinâmica

cinética

fatores internos (estérico, eletrônico)

fatores externos (temperatura, pressão, meio)

POLIMERIZAÇÃO



ESTRUTURA

Constituição

Ex. - adição 1,2
adição cabeça-cabeça
ramificação

Configuração

Ex. - atático
isotático
sindiotático

Conformação

Ex. - mobilidade
formação de novelo

PROPRIEDADES

Mecânicas

Ex. - deformação

Físicas

Ex. - fusão
Tg
transparência
cristalinidade

Químicas

Ex. - solubilidade
reações químicas

Fig. 1 - Representação esquemática da pesquisa em polímeros.(1)

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os polímeros naturais têm sido usados pela humanidade desde os tempos primitivos. A proteína de carne e os polissacarídeos dos cereais são importantes na alimentação; algodão e seda são usados nas vestimentas. A madeira serve como material de construção ou para queimar. O âmbar já era usado como ornamento, pelos gregos, e a utilização do asfalto como adesivo já era citada na Bíblia.

A base da produção científica e industrial de polímeros, particularmente plásticos e borrachas, ainda sem o necessário embasamento teórico, se deu em 1820, (2) na Inglaterra, quando Hancok descobriu o efeito da mastigação nas propriedades da borracha. Em 1839, (3) Simon observou que, quando o estireno era aquecido, produzia uma massa sólida, hoje conhecida com o nome de poliestireno, verificando também a ocorrência de despolimerização quando a temperatura era muito alta.

A maioria dos trabalhos sobre polímeros, desta época, foi realizada sobre polímeros naturais. Em 1862, (2) Alexander Parkes desenvolveu o nitrato de celulose (ou celulóide) para substituir isolantes naturais, como a guta-percha e a go-

ma laca, que estavam escasseando.

O primeiro plástico verdadeira e inteiramente sintético foi a resina fenol-formaldeído (ou baquelite), desenvolvida separadamente por L. Backeland e J. Swinbrune, em 1907. (2)

Entre a descoberta de Parkes e o desenvolvimento da baquelite surgiram outros plásticos, tais como o acetato de celulose e a caseína.

Até então não havia nenhum progresso efetivo, devido á falta de qualquer conhecimento básico quanto à estrutura do material.

Foi somente a partir de 1922 - quando o químico alemão H. Staudinger (4) elucidou a verdadeira natureza dos plásticos, propondo a teoria de que eles, assim como a borracha, são compostos de moléculas gigantes, denominadas macromoléculas - que o progresso se fez sentir.

Staudinger foi o primeiro a determinar que polímeros vinílicos produzidos por via radical livre não são possíveis de cristalização, devido à formação de uma séria de diastereoisômeros na cadeia.

Marvel (5) foi o primeiro a tentar a síntese de macromoléculas esterorregulares.

Carothers, também nesta época, introduziu os conceitos de polímeros de adição e condensação (6).

Durante a Segunda Guerra Mundial, foram introduzi-

dos novos plásticos no mercado, tais como os silicones, os poliuretanos, a fibra de poliéster. Após a Guerra, houve uma aceleração, tanto no campo da pesquisa quanto no industrial. Mais ou menos na mesma época em que Staudinger recebeu o Prêmio Nobel (1953), iniciou-se uma nova fase com as descobertas de Ziegler (7), na Alemanha, e de Natta (8), na Itália. Ziegler descobriu que uma mistura de catalisadores organometálicos podia polimerizar o etileno, a temperatura e pressão quase normais, o que, anteriormente, só era conseguido a altas temperatura e pressão. A contribuição de Natta (9) consistiu na determinação da estrutura do polipropileno, também obtido por catalisadores organometálicos. Natta constatou que as diferenças entre a fração amorfa e a cristalina eram devidas à estrutura, e não ao peso molecular, como se pensava.

Desde as descobertas de Ziegler e Natta, muitos trabalhos têm sido publicados, tentando elucidar as relações existentes entre a estrutura e as propriedades físicas do polímero.

Muitos autores (10-14) propuseram que a estrutura estérica da última unidade monomérica na cadeia, durante a propagação, é importante na regulagem da estrutura. No entanto, a baixa estereoespecificidade do processo por via radical livre mostrou que este fator não é decisivo.

Determinou-se que a estereoespecificidade da polimerização não dependia apenas do sistema catalítico, mas que é uma propriedade de cada combinação monômero/catalisador. Esta relação pode ser vista claramente no caso das diolefinas

conjugadas, que apresentam um número alto de isomerias: a geométrica, a configuracional e a substitucional.

Com respeito à polimerização de dienos, um grande número de trabalhos tem sido publicados, especialmente em relação ao butadieno (o dieno conjugado mais simples) (15, 16, 18, 19, 20) e ao isopreno (15, 16, 17, 19, 20). A maioria dos trabalhos está centrada na preparação de um isômero em particular. Quanto a dienos dissubstituídos, pouco foi publicado.

Gaylord (18) obteve polímero cristalino por polimerização do butadieno com catalisadores de Ziegler-Natta. Rinchart, trabalhando com sais de ródio (22, 23, 24, 25) em meio aquoso (que destrói os catalisadores de Ziegler-Natta) obteve uma estrutura similar tendo a vantagem da reação ser em presença de água.

Natta, continuando seu estudo sobre catalisadores estereoespecíficos, dedicou-se à síntese dos vários isômeros possíveis do poli (1,3-pentadienol). Apesar de diversos tipos de isômeros serem teoricamente possíveis, só quatro puderam ser sintetizados: o trans 1,4-isotático (26), o cis . . . . . 1,4-isotático (27), o cis 1,4-sindiotático (28) e o trans . . 1,2-sindiotático (29). Destes, somente o trans 1,4-isotático apresentou cristalinidade.

Dando continuidade às investigações de Natta, mas usando dienos conjugados dissubstituídos, Kamachi e outros (30, 31, 32) estudaram a polimerização e a copolimerização dos isômeros do 2,4-hexadieno por catalisadores de coordenação. Po-

límero cristalino foi obtido por catalisadores à base de cobalto e titânio com seqüência eritrodiisotática. Com base nos resultados, os autores propuseram um mecanismo de polimeração deste dieno.

Em 1971 o bloqueio de fornecimento de matérias primas levou químicos alemães a desenvolverem a borracha metílica (BUNA) a partir dimetilbutadieno, como substituto para a borracha natural. Foram desenvolvidos três tipos: o H, onde o monômero era deixado polimerizar durante 3 meses em um barril metálico; o W, em que o tempo de polimerização era de 6 meses e a temperatura de 60°C, e o tipo B, produzido por reação com sódio e dióxido de carbono. Estes produtos foram abandonados no fim da guerra, devido ao alto custo e a propriedade desfavoráveis.

A pesquisa em relação ao 2,3-dimetil-1,3-butadieno foi retomada, a nível laboratorial, por Yen (33,34), em 1959. Este autor investigou a sua polimerização utilizando catalisadores de Ziegler-Natta ($Al(i\text{-}Bu)_3/TiCl_4$). Determinou que a estrutura resultante dependia da razão molar Al/Ti. Quando a razão era de 0,25, o polímero era cristalino, com estrutura trans-1,4; ao passo que, se a razão era igual à unidade, o polímero, também cristalino, apresentava seqüência cis-1,4.

Mais ou menos na mesma época, White investigou o uso de complexos de tiouréia (35, 36, 37) para a polimerização seletiva e estereoespecífica do dimetilbutadieno. A técnica envolvendo a formação de um complexo do monômero com tiouréia, e a posterior irradiação com radiação , produziu uma estru-

tura predominantemente trans-1,4, mas o rendimento era de apenas traços.

A microestrutura do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) preparado por polimerização aniônica foi estudada por Schué (38). Usando espectrometria de RNM, este autor mostrou que o monômero tende a formar estruturas ricas em unidades 1,2, em sistemas polares, tais como o tetraidrofurano. Já em solventes apolares, o conteúdo de unidades de adição 1,4 é alto.

Mais recentemente, Yuki (39) mostrou que o conteúdo de unidades 1,2 depende da temperatura de reação, comportamento que contrasta com o do butadieno e o do isopreno. Neste trabalho não foi possível distinguir, por estudos de RNM, entre os isômeros cis e trans-1,4. Blondin (40, 41) também se confrontou com este problema. Em 1977, Ritter (42) apresentou uma solução para este problema através de comparação das estruturas do polibutadieno e do poliisopreno (43, 44, 45, 46) e com a ajuda de modelos de baixa massa molecular (47, 48, 49).

A polimerização de dienos não conjugadas foi estudada por Marek (50, 51) utilizando como monômero o . . . . . 2,5-dimetil-1,5-hexadieno. Em contraposição aos polímeros obtidos de dienos conjugados, este apresenta um baixo conteúdo de ligas duplas, devido à formação de anéis de 6 carbonos na cadeia (ciclopolimerização).

Cowie (53, 54) e Prud'homme (41) usaram os polímeros obtidos do 2,4-hexadieno e do 2,3-dimetil-1,3-butadieno para a obtenção de polipropileno com estrutura diferente da usual-

mente obtida por polimerização do propileno. A amostra apresentou temperatura de transição vítrea mais baixa que a do polipropileno convencional com o mesmo peso molecular. Os autores atribuíram este comportamento a um aumento de flexibilidade da cadeia.

II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1 - POLIRREAÇÃO

1.1 - INTRODUÇÃO

Como polirreações são designadas todas aquelas sínteses nas quais ocorre a associação, através de ligação de valência, de um grande número de moléculas pequenas (monômeros) para formar moléculas de alto peso molecular (macromoléculas ou polímeros).

As polirreações só ocorrem quando preenchidos os requisitos químicos, termodinâmicos e mecanísticos, ou seja:

- os monômeros devem ser, no mínimo, bifuncionais, isto é, apresentarem dois ou mais sítios através dos quais possam se ligar a outros monômeros para formar a cadeia polimérica (a liga dupla pode ser considerada como bifuncional pois, quando ativada por um radical ou um íon, leva à formação de um polímero),

- a variação da Energia Livre de Gibbs deve ser ne

gativa,

- os monômeros devem estar ativados,

- a velocidade de reação de polimerização deve ser maior que a soma das velocidades das reações que possam bloquear os centros ativos ou mesmo levar à despolimerização.

1.2 - CLASSIFICAÇÃO

As polirreações são divididas, conforme a IUPAC, em poliadição e policondensação*. Como o nome já diz, a primeira se constitui na adição repetitiva de unidades monoméricas, sem que se verifique perda de massa, enquanto que a segunda, de condensações repetidas, com a saída de moléculas simples, como a água, ácido clorídrico ou amônia.

A poliadição, por sua vez, se subdivide em:

a) polimerização por via radical livre;
b) polimerização iônica (aniônica ou catiônica);
c) polimerização por coordenação.

1.3 - MECANISMO

A polimerização ocorre como uma reação em cadeia; em

---

* Como o objetivo deste trabalho envolve somente o estudo de reações de poliadição, não vai ser abordado aqui o segundo tipo, ou seja a policondensação. Dar-se-á ênfase ao estudo das poliolefinas.

princípio, segundo o seguinte esquema:

$$I^{*} + M_1 \rightarrow I - M_1^{*} \quad \text{(Iniciação ou ativação)}$$

$$I - M_1^{*} + n\,M \rightarrow I - M_{n+1}^{*} \quad \text{(Crescimento ou propagação)}$$

$$I - M_{n+1}^{*} + Z \rightarrow I - M_{n+1} - Z \quad \text{(Terminação ou desativação)}$$

Como iniciadores, temos radicais, íons, elétrons, prótons. As moléculas neutras também podem servir como iniciadores, através da formação de um complexo ativo.

Como monômeros, são utilizadas olefinas insaturadas, polares ou apolares, assim como cadeias cíclicas saturadas polares.

A principal diferença no mecanismo de polimerização por via radical livre e iônica é a natureza do estado intermediário. Analisando pela polaridade, pode-se dizer que, na reação por via radical livre, a polarização da espécie ativa é relativamente baixa, enquanto que a iônica é altamente polar.

1.4 - ASPECTOS TERMODINÂMICOS

As reações em cadeia são processos exotérmicos. A entalpia de formação de polímeros, expressa em cal/mol de monômero, é a soma das entalpias da iniciação, propagação e terminação. Mas, como na formação de uma macromolécula estão envolvidos um número grande de passos de propagação, em relação à iniciação e à terminação, podemos tomar a entalpia total como sendo a entalpia da reação de propagação.

A medida da entalpia pode ser feita por calorimetria (54) ou por métodos empíricos (55). Os valores práticos, para as olefinas, se situam entre -9 e -23 kcal/mol mas o valor -16 kcal/mol é o mais frequente ( ). Há uma variação de valores devido a efeitos de estabilização. Por exemplo: olefinas com anel aromático apresentam diminuição devido à estabilização por ressonância.

1.5 - REATIVIDADE DO MONÔMERO

Primeiramente convém salientar que não se pode falar de reatividade absoluta, pois esta dependerá da ação cooperativa de fatores internos (reatividade do iniciador, fatores estéricos, etc.) e externos (temperatura, solvente).

De uma maneira geral, pode-se representar a reatividade frente aos diferentes tipos de poliadição da forma que consta na fig. 2 ( ).

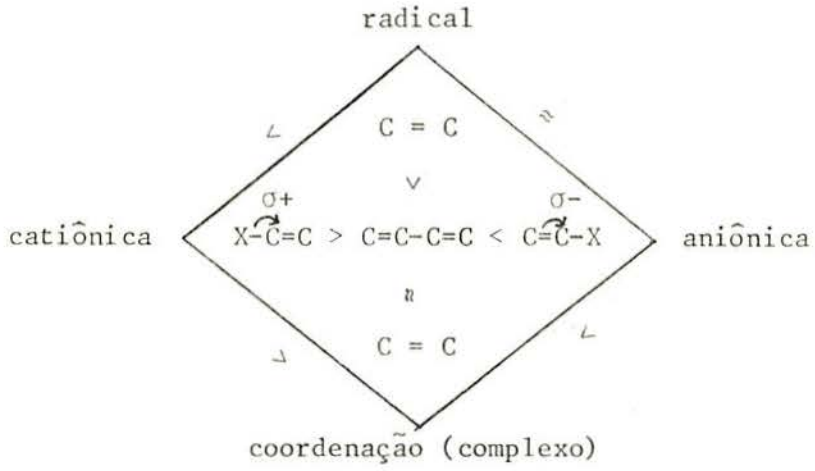


Fig. 2 - Representação esquemática da reatividade dos monômeros frente aos diferentes tipos de poliadição

1.6 - POLIMERIZAÇÃO VIA FORMAÇÃO DE RADICAL

1.6.1 - Introdução

A polimerização por via radical é geralmente iniciada por uma substância ou composto que seja capaz de gerar um radical livre (iniciador). O radical reage com o monômero sob abertura da liga dupla. Forma-se então uma ligação entre eles e, ao mesmo tempo, um novo radical. Da mesma maneira, um novo monômero pode ser adicionado, e assim por diante. A cadeia termina quando dois macrorradicais reagem entre si ou com os componentes do meio.

Neste tipo de polimerização já se tem, para baixos rendimentos, cadeias prontas, ao lado de monômeros que ainda não reagiram. Isto, porque a reação em cadeia ocorre numa fração de segundos, mas nem todas as cadeias são iniciadas ao mesmo tempo.

1.6.2 - Mecanismo

Como já foi visto, a reação se compõe de três partes: iniciação, propagação e terminação.

a) Iniciação - na iniciação ocorre a formação do centro ativo, ou seja, o radical. Para formar o radical, é preciso que ocorra a cisão homolítica de uma ligação covalente. A energia necessária para esta cisão pode ser térmica, química, eletroquímica ou fotoquímica. Os iniciadores mais utilizados são os peróxidos, os persulfatos e os azocompostos.

No caso dos persulfatos (em meio aquoso), temos:

$$S_2O_8^{-2} \xrightarrow{-O_3S-O\,\}\,O-SO_3^-} 2\ SO_4^-$$

De cada molécula de iniciador resultam dois radicais. O radical formado reage, então, com um monômero, formando o carregador de cadeia.

b) Propagação - a propagação envolve o crescimento da cadeia macromolecular, e é caracterizado por uma série de eventos idênticos, ou seja, a adição de monômeros no centro ativo.

c) Terminação - os radicais livres são espécies bastante reativas, e interagem rapidamente para formar ligações covalentes inativas. Se a concentração de radicais é alta, aumenta a probabilidade de terminação, e a cadeia não irá crescer até alcançar altos pesos moleculares.

A terminação pode ocorrer de várias maneiras:

- interação de dois macrorradicais,
- reação do macrorradical com um radial do iniciador,
- por transferência do centro ativo da cadeia para o solvente, iniciador ou monômero, resultando um novo radical,
- interação com impurezas (oxigênio) ou com inibidores.

A interação de dois macrorradicais pode ocorrer de duas maneiras:

- por combinação

$$M_n^{\cdot} + M_m^{\cdot} \rightarrow M_{n+m}$$

- por desproporcionação

$$\sim CH_2 - \dot{C}H_2 + \dot{C}H_2 - CH_2 \sim \rightarrow \sim CH_2 - CH_3 + H_2C = \overset{\sim}{CH}$$

onde um hidrogênio é abstraído de uma cadeia, gerando um grupo insaturado.

De todas as formas de terminação, a de transferência é favorecida energeticamente.

1.6.3 - Monômeros passíveis de polimerização

Para as olefinas, conforme o substituinte na liga dupla (posição α), verificam-se velocidades diferentes de propagação:

$$-Cl > -OC-CH_3 > -CO\,CH_3 \approx -CN > \langle\bigcirc\rangle \approx -CH=CH_2$$

Esta ordem é causada, primariamente, por efeitos de ressonância que influenciam tanto a reatividade do monômero quanto a do radical polímero (56). A estabilização por ressonância, no radical, é maior do que no monômero.

1.6.4 - Efeito do solvente e da temperatura sobre a reação

A influência da temperatura, no decorrer da polimerização, depende da eficiência do iniciador, de sua velocidade de decomposição, de propagação e de transferência. Para formular as condições ótimas, é preciso ter uma idéia quantitativa destes efeitos. Em geral, o aumento da temperatura aumenta a velocidade de propagação.

Os solventes mais usados na polimerização por via radical são o benzeno, o tolueno e o THF entre outros, além da água usada na polimerização por emulsão.

Os solventes orgânicos utilizados podem formar complexos de doação-acepção, onde o solvente age como doador, e o radical polimérico como aceptor. Ocorre então um impedimento à adição do monômero. Este efeito é bem menor que o da temperatura.

1.6.5 - Grau de polimerização

Se não ocorrem reações colaterais, tais como a transferência de cadeia, durante a polimerização, cada macromolécula irá conter um ou dois fragmentos de iniciador nas extremidades, dependendo de a terminação ocorrer por combinação ou desproporcionação. Se somente ocorrer a desproporcionação, o grau de polimerização será igual ao comprimento cinético (número médio de monômeros que reagiram com o centro ativo antes de ocorrer a terminação). Para terminação por combinação, o

grau de polimerização é duas vezes o comprimento cinético.

Para controle do grau de polimerização, usam-se reguladores. (agentes de transferência de cadeia) Os reguladores mais usados são os tióis, as quinonas e os compostos aromáticos nitrados.

1.6.6 - Distribuição de peso molecular

O polímero sintetizado por polimerização por via radical livre é polidisperso, como mostra a figura 3.

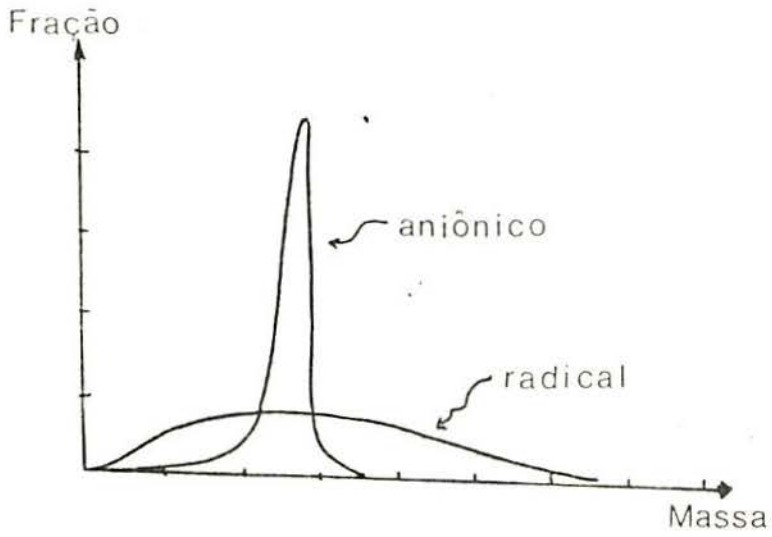


Fig. 3 - Distribuição de peso molecular para reações de poliadição

1.6.7 - Orientação da reação de adição do monômero

Os polímeros obtidos por polimerização por via radical livre são, em geral, atáticos (57). Para dienos conjugados como o butadieno (58), este tipo de polirreação produz uma a-

mostra contendo de 15 a 20% de unidades vinila.

Uma iniciação por via radical livre pode ser pensada como um processo de geração de cadeia de Bernouli (Markov de 0ª ordem) no qual a orientação de adição do monômero não é afetada pela configuração da cadeia. Ou seja, a adição é completamente aleatória. A estereorregularidade é governada pela temperatura, devendo entrar em consideração as variações de entalpia e entropia envolvidas na formação de cada estrutura. Temperaturas mais baixas favorecem a regularidade, mas, como a reação por via radical livre é um processo a altas temperaturas, predomina a estrutura atática.

1.6.8 - Sistemas de polimerização

O comportamento de uma reação de polimerização e as propriedades do polímero resultante variam grandemente de acordo com a natureza do sistema físico no qual a reação se realiza. A polimerização por via radical pode-se efetivar de quatro maneiras, a saber: em massa, em solução, em suspensão e em emulsão. Veja-se:

a) Em massa - a mistura reacional contém apenas o o monômero e o iniciador.

b) Em solução - a presença de um solvente aumenta a transferência de calor e reduz a viscosidade do meio.

c) Em suspensão - o monômero insolúvel em água é vi-

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

gorosamente agitado nesta, em presença de um agente de suspensão. Formam-se gotas, com diâmetro de 0,001 - 0,5 cm dentro das quais vai ocorrer a polimerização.

d) Em emulsão - este sistema de polimerização consiste em agitar um monômero não-solúvel em água, em contato com uma solução aquosa do iniciador e do emulsificante. O produto primário é uma dispersão do polímero, o látex. Para se separar o polímero, o látex deve ser coagulado e o produto lavado para retirada do emulsificante.

A diferença marcante, em relação à polimerização em suspensão, é a utilização de iniciadores solúveis em água.

São muitos os mecanismos propostos para este sistema, mas a teoria clássica (59) pode ser considerada a base de todas as outras, por isso, será aqui abordada.

De acordo com esta teoria, a polimerização ocorre através dos seguintes passos, conforme mostra a figura 4:

- a emulsão primária é formada de gotas de monômero, emulgadas, de aproximadamente 1.000nm de diâmetro, e moléculas de emulsificante reunidas em micelas de ~ 3,5 nm contendo de 20 a 100 moléculas. A forma das micelas é desconhecida, mas acredita-se que tenham a forma de bastão ou de esfera;

- as micelas absorvem monômeros, chegando a duplicar

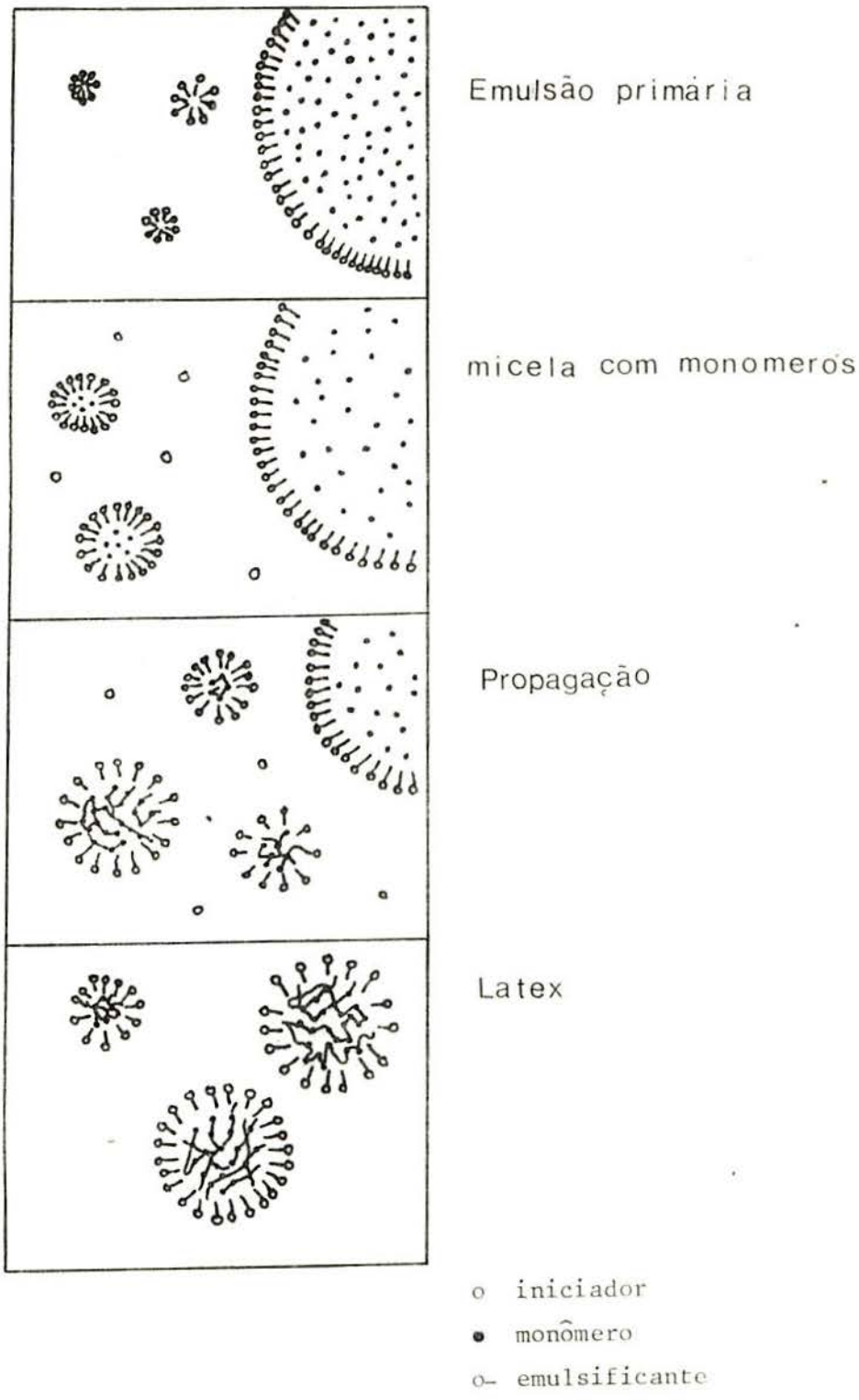


Fig. 4 - Representação da polimerização por emulsão, conforme a teoria clássica

o seu tamanho;

- o iniciador se decompõe, na fase aquosa, em radicais que se vão difundir, para dentro das micelas, dando início à polimerização;

- a propagação ocorre por utilização dos monômeros que se encontram nas micelas;

- por difusão de mais monômeros e radicais, na micela, a polimerização continua, até que todo monômero seja consumido, formando o látex, protegido contra coagulação pelo emulsificante.

A polimerização pode ocorrer também nas gotas de monômeros, em vez de dar-se nas micelas. A probabilidade, no entanto, é muito pequena, pois o número de micelas é da ordem de 10^8 vezes maior que a de gotas emulsificadas.

1.7 - POLIMERIZAÇÃO IÔNICA*

1.7.1 - Introdução

Polimerização iônica são aquelas onde as espécies ativas são íons. Diferencia-se da polimerização aniônica, onde os centros ativos são ânions, e da catiônica, em que as espécies ativas são cátions.

---

* As polimerizações catiônicas e aniônicas serão discutidas seguindo o mesmo esquema da que se processa por via radical livre, a fim de facilitar comparações.

A reação de propagação pode ser formulada da seguinte maneira:

$$M_n^- + M \rightarrow M_{n+1}^- \qquad \text{(aniônica)}$$

$$M_n^+ + M \rightarrow M_{n+1}^+ \qquad \text{(catiônica)}$$

Mas, em sistemas reais, devem-se diferenciar as seguintes formas

$$R - X \leftrightharpoons \overset{\sigma- \ \sigma+}{R - X} \leftrightharpoons R^- X^+ \leftrightharpoons R^-/X^+ \leftrightharpoons R^- \quad X^+$$

polarização — par — solvatado — íons livres

inonização — dissociação

A existência de uma ou outra forma é determinada pela polaridade do solvente.

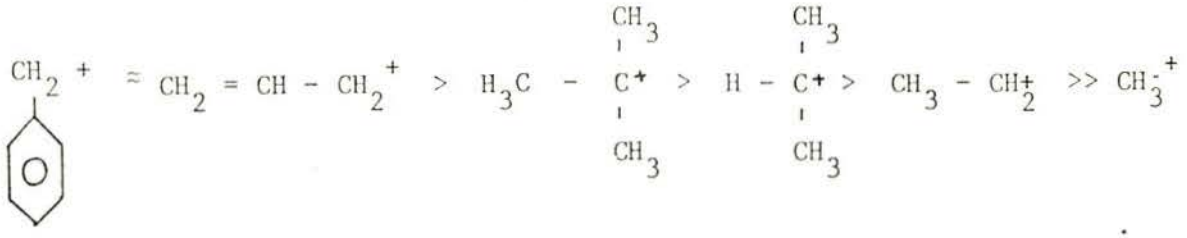
As polimerizações iônicas são bem mais complexas que a por via radical livre; primeiro, devido à existência das diversas formas iônicas citadas, segundo, pela alta velocidade de reação, de difícil reprodução. Complicações ainda surgem, devido ao efeito dos cocatalisadores (substâncias inorgânicas que têm grande influência na velocidade de reação).

1.7.2 - Estabilidade das espécies ativas

A estabilidade dos íons é determinada por fatores eletrônicos e estéricos do próprio monômero (estabilização interna), ou através da relação com o íon conjugado e com o sol-

vente (estabilização externa). Nos fatores externos, deve ser citada, no caso da polimerização catiônica, a combinação do catalisador com o cocatalisador, e a relação do complexo resultante com o solvente.

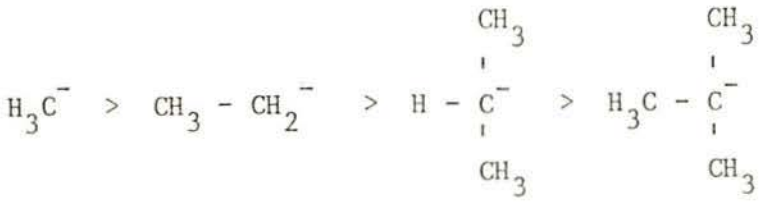
a) Estabilidade de cátions



Nos dois primeiros, há uma compensação por ressonância, e, após, a estabilidade do cátion diminui, pois se reduz o número de efeitos indutivos.

b) Estabilidade de ânions

Os ânions têm a sequência de estabilidade inversa:



Os radicais apresentam a mesma ordem de estabilidade dos cátions.

1.8 - POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA

1.8.1 - Introdução

Alguns autores (1, 3, 60) distinguem dois tipos de

polimerização: a aniônica, a normal (em solvente polar), e a pseudo-aniônica (em solvente apolar). Isto, porque íons livres (como espécies ativas) só são conseguidos com o uso de solventes polares, como o tetraidrofurano.

Sob condições experimentais apropriadas (ausência de impurezas e atmosfera inerte), a terminação pode ser evitada levando à formação de polímeros 'vivos' ("living polymers"). As cadeias permanecem ativas, mesmo após o monômero ter sido todo consumido.

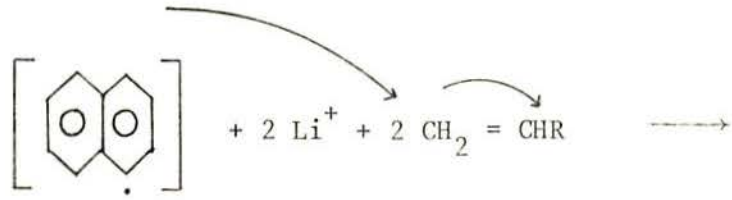
1.8.2 - Mecanismo

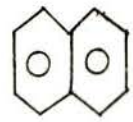
a) Iniciação - os iniciadores podem reagir de duas maneiras. No caso mais simples, o iniciador contém a espécie que vai provocar a adição de monômeros. Ex. butillítio

$$C_4H_9\,Li + n\,CH_2 = \underset{\underset{R}{|}}{CH} \rightarrow C_4H_9 \left[CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{C} \right]_n Li$$

Neste caso, o iniciador fica incorporado à cadeia.

Mas nem sempre a espécie capaz de ativar uma polimerização é igual ao iniciador, como no caso do sódio metálico e no dos naftaletos de sódio ou lítio:





$$+ 2\ {}^{\cdot}CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{C}^{-} + 2\ Li^{+}$$

os radicais aniônicos dimerisam, formando um diânion que vai ser a espécie ativa.

A capacidade de um iniciador de polimerizar ou não um monômero vai depender, numa primeira aproximação, da basicidade do monômero. Monômeros com grupos fortemente aceptores necessitam apenas de bases fracas como iniciadores, e vice-versa.

A atividade catalítica do iniciador (R -Me) diminui,

- por aumento da eletronegatividade do metal (Me); por exemplo:

  Na ~ 0,9 < Mg ~ 1,2 < Al ~ 1,5;

- por diminuição do raio iônico; por exemplo:

  K^{+} ~ 1,33 > Na^{+} ~ 0,95 > Li^{+} ~ 0,6

- com o aumento do número de elétrons externos do metal.

b) Propagação - pela teoria clássica, a propagação é considerada como a adição de uma molécula de monômero por passo, independentemente do número de ânions na cadeia em crescimento.

Conforme a iniciação, existem dois tipos de propa-

gação:

- monofuncional, no caso do iniciador conter a espécie ativa,

- bifuncional, no outro caso.

c) Terminação - a maioria dos sistemas não apresenta terminação, mas são sensíveis a pequenas quantidades de impurezas. A água, álcoois, CO_2, O_2 são agentes eficientes de terminação. Para evitá-la, é preciso trabalhar com reagentes de alta pureza, e sob atmosfera inerte.

1.8.3 - Monômeros passíveis de polimerização

Os monômeros devem ter grupos fortemente aceptores.

Ao grupo dos monômeros passíveis de serem anionicamente polimerizados pertencem as olefinas, com substituintes que diminuam a densidade eletrônica da liga dupla, os anéis heterogêneos e os isocianatos:

(a) olefinas

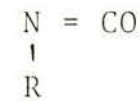
$$CH_2 = \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{CH}} \qquad \text{onde R:} \quad \begin{array}{l} -\ COOCH_3 \\ -\ CH_2 = CH_2 \\ -\ CN \end{array}$$

(b) anéis de diversos tamanhos

lactamas

lactonas

(c) isocianatos



Quanto mais ácido o monômero, mais facilmente ocorre a reação (60). Para diolefinas temos:

isopreno < butadieno < 1-fenilbutadieno << 1-cianobutadieno

Para as olefinas, conforme o substituinte temos:

$-NO_2 > -(CO)R' > -COOR' \simeq -CN > -C_6H_5 \simeq -CH = CH_2 \gg -CH_3$

1.8.4 - Efeito do solvente e da temperatura sobre a reação

A influência da temperatura na velocidade da polimerização é mais complexa do que a da polimerização via radical livre. Cada sistema monômero/iniciador apresenta um comportamento particular frente à variação de temperatura.

Ressonância, polaridade e fatores estéricos podem causar variação na velocidade, mas o efeito do solvente é o predominante. O solvente afeta a separação entre os íons. Em geral, um aumento da polaridade do solvente aumenta as velocidades de iniciação e de propagação (formação de íons livres). Para solventes apolares, os iniciadores tendem a formar associações, e as velocidades de iniciação e propagação são bas-

tante baixas (pequena solvatação do par iônico).

1.8.5 - Grau de polimerização

O mecanismo da polimerização aniônica (sem reação de terminação) mostra que o peso molecular (grau de polimerização) será determinado pelas concentrações de monômero e iniciador.

No caso do butil-lítio, por exemplo, cada molécula de iniciador começa uma cadeia; logo, o número de cadeias será igual à quantidade de moléculas do iniciador. O grau de polimerização pode ser calculado através da relação:

$$P_n = K \frac{[M]}{[I]}$$

onde K = 1 para o butil-lítio, fenil-lítio, etc.

K = 2 para o naftaleto de Li ou Na, pois, após a iniciação, dois radicais ânion dimerizam formando um diânion.

1.8.6 - Distribuição de peso molecular

A distribuição de peso molecular, na polimerização aniônica, é bastante estreita (fig. 3), e só é superada pela polimerização enzimática, devido à ausência de uma terminação espontânea.

O índice de heterogeneidade definido como a razão entre o peso molecular médio de peso (Mw) e o de número (Mn),

situa-se, sob condições favoráveis, abaixo de 1,05.

Quando a velocidade de iniciação for mais rápida que a de propagação (típico para polimerização em meio polar), as moléculas de iniciador vão ser ativadas e começam a crescer praticamente ao mesmo tempo. Como a probabilidade de adição, em cada centro ativo, é igual, o índice de heterogeneidade será igual à unidade.

Se a iniciação for lenta (polimerização em meio apolar), irão existir moléculas de cadeia longa ao lado de moléculas pequenas. Como a probabilidade de adição, em cada centro, permanece a mesma, a distribuição de pesos, no final, será mais larga (62).

1.8.7 - Orientação da reação da adição do monômero

A polimerização aniônica envolve duas características importantes: a primeira é de apresentar um caráter de polímero 'vivo' ("living polymer"), mesmo após o consumo total do monômero; a segunda é o controle da adição do monômero.

As polimerizações de monômeros polares em solventes polares são pouco estereoespecíficas, enquanto que as de monômeros apolares em meio apolar apresentam uma alta estereoespecificidade (3).

Em solventes polares, a polimerização ocorre através de pares iônicos e íons livres. Conforme a relação entre a concentração de iniciador e a de monômero, predominará uma ou ou-

tra forma (Para relações altas existem mais pares iônicos do que íons livres). Como os dois tipos - par e íons livres - exercem diferente controle sobre a adição do monômero, a taticidade vai variar.

A natureza do contra-íon também afeta a taticidade. No caso do poliisopreno, por exemplo, a proporção de adição 1,4 é maior para o lítio, e diminui com o aumento do caráter eletropositivo do metal (63). Acredita-se que a alta estereorregularidade do lítio é devida à formação de complexos de transição com seis membros em forma de anel. Este complexo orientaria o monômero, antes de ocorrer a adição.

1.8.8 - Sistemas de polimerização

As polimerizações aniônicas são realizadas, na sua maioria, em solução. Para evitar terminações, trabalha-se em linha de vácuo, sob atmosfera inerte (nitrogênio livre de água).

1.9 - POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA

1.9.1 - Introdução

A polimerização catiônica é, sem dúvida, a mais complexa e a mais controversa de todas as poliadições. As possibilidades de variação - monômero, catalisador, cocatalisador, solvente, temperatura - são tantas que parece impossível fazer generalizações sobre o assunto. O máximo que se pode fazer é uma análise de situação.

As polimerizações catiônicas ocorrem tendo cátions como transportadores de cadeia.

A diferença principal entre a polimerização catiônica e aniônica se refere à terminação. Na aniônica, ela está ausente, na maioria dos casos; mas, na catiônica, pode ocorrer causando uma neutralização da espécie ativa. A presença do contra-íon, todavia, em ambas, garante uma série de similaridades, como o efeito do contra-íon na estereorregularidade e o efeito do solvente.

1.9.2 - Mecanismo

a) Iniciação - as substâncias que podem iniciar uma polimerização catiônica se dividem em três grupos:

- ácidos fortes: H_2SO_4, H_3PO_4, HCl também denominados de ácidos de Bronsted. O ácido se dissocia em um próton e um ânion. O próton vai protonar o monômero, iniciando a polimerização.

- substâncias que formam cátions: I_2, $AgClO_4$

$$2\ I_2 \rightarrow I^+I_3^-$$

- ácidos de Lewis: BF_3, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$. Estas espécies não iniciam diretamente a polimerização, mas necessitam da ação de uma substância chamada de cocatalisador (água, éter, etc.) (64):

$$BF_3 + H_2O \rightarrow H^+\left[BF_3OH\right]^-$$

A iniciação pode ocorrer de três maneiras:

- adição direta:

$$I^+ + CH_2 = CHR \rightarrow ICH_2 - \overset{+}{C}HR$$

- abstração de um hidrogênio:

$$I^+ + CH_2 = CHR \rightarrow IH + CH_2 - \overset{+}{C}HR$$

- transferência eletrônica:

$$I + CH_2 = CHR \rightarrow {}^{\cdot}CH_2 - CHR^+ + I^{\cdot}$$

Um impedimento estérico no monômero afeta pouco a iniciação, pois o agente iniciador (I) é, na maioria das vezes, um próton.

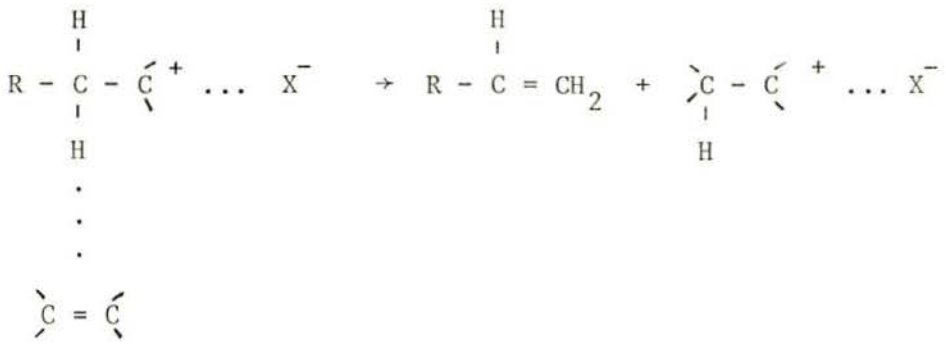
b) Propagação - pode ser generalizada, como sendo a adição repetitiva de monômeros. Todas as considerações feitas para a polimerização aniônica, qunato aos tipos de íons (associações, pares, livres), valem aqui.

c) Terminação - as terminações, por efeito de contra-íon e por formação de um cátion altamente estável, são raras (65). As mais freqüentes são as que ocorrem por transferência, ao monômero, ao polímero ou solvente.

No caso de íons livres, temos:

$$R - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}} - C^+ + \quad \text{Monômero} \rightarrow R - CH = CH_2 + HM^+$$

E, para pares iônicos:

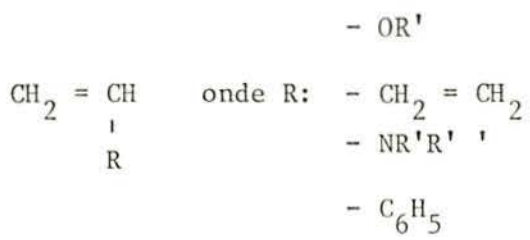


(monômero)

1.9.3 - Monômeros passíveis de polimerização

Os monômeros devem ter grupos substituintes fortemente doadores. Ao grupo dos monômeros passíveis de serem cationicamente polimerizadqs pertencem os compostos vinílicos, com substituintes que aumentem a densidade eletrônica da liga dupla e os anéis.

(a) olefinas



(b) anéis - lactamas, lactonas,

Os grupos nucleofílicos devem estar em uma parte da

molécula que participe diretamente da polimerização e que seja o sítio mais nucleofílico. Por isso, não é possível polimerizar a acrilonitrina, pois o carbocátion iria atacar o grupo nitrila, e não a liga dupla.

1.9.4 - Efeito do solvente e da temperatura sobre a reação

Os solventes próprios para a polimerização catiônica são os apolares ou fracamente polares (constante dielétrica $\varepsilon = 7 \rightarrow 15$). Solventes polares não devem ser utilizados, pois na sua maioria, apresentam grupos fortemente básicos (-OH, -CN, $-NH_2$) que formam complexos com a espécie ativa, desativando-a. Mesmo para solventes aceitáveis, deve-se tomar cuidado para que não ocorra nenhuma interação química com os componentes do sistema, especialmente quando se usam ácidos fortes como iniciadores.

Na maioria dos casos, com o aumento da polaridade do meio, aumenta também a velocidade de reação. Pois, com o aumento da polaridade do solvente, altera-se a distância entre os íons (o íon livre propaga-se mais rapidamente).

Em geral, temperaturas mais baixas favorecem altos pesos, pois a Energia de Ativação das reações secundárias (terminação, ciclização, isomerização) são frequentemente maiores que a da polimerização em si.

1.9.5 - Grau de polimerização

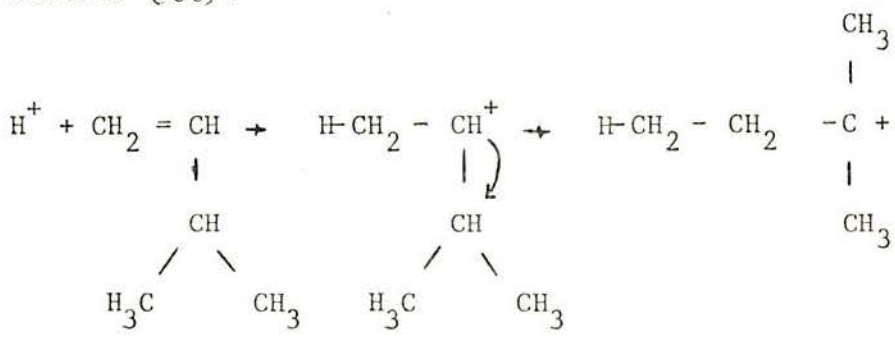
O peso molecular depende da temperatura. Em geral, temperaturas baixas favorecem altos pesos. Para o isobutileno, por exemplo, à temperatura ambiente, obtêm-se apenas oligômeros (1), enquanto que a -80°C chega-se a um milhão g/mol.

1.9.6 - Orientação da reação de adição do monômero

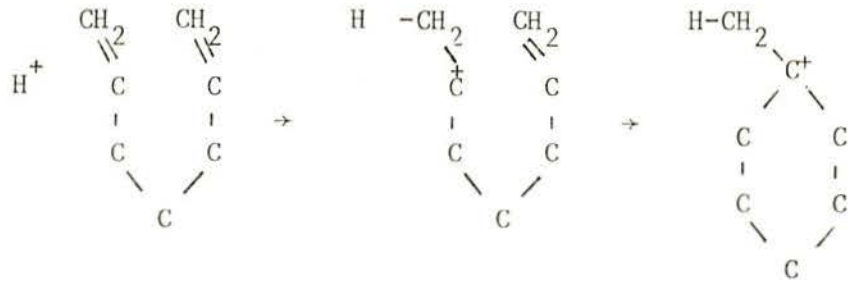
As considerações feitas para a polimerização aniônica, quanto ao tipo de íon e à natureza do contra-íon, são válidas aqui.

Além disso, devem-se considerar as possibilidades de isomerização e de ciclopolimerização (estabilizações intramoleculares durante a propagação):

a) Isomerização - a unidade, no polímero, é diferente do monômero. É o que acontece, por exemplo, com o . . . . . 3-metil-1-buteno (66):



b) Ciclopolimerização (ou polimerização intramolecular) - ocorre em diolefinas não-conjugadas:



1.9.7 - Sistemas de polimerização

As polimerizações são geralmente realizadas em solução, sob atmosfera inerte.

1.10 - POLIMERIZAÇÃO DE COORDENAÇÃO

1.10.1 - Introdução

Denominam-se de catalisadores de Ziegler-Natta as combinações de um metal de transição com um composto metal orgânico do grupo I a III.

A característica destes catalisadores é o controle estereoquímico da reação de polimerização.

São utilizados catalisadores homogêneos e heterogêneos. As poliolefinas cristalinas são obtidas apenas com catalisadores heterogêneos.

Por adição de um terceiro componente, uma base de Lewis, ocorre um aumento da atividade do catalisador, que passa a ser chamado de catalisador de segunda geração.

1.10.2 - Mecanismo

A explicação do mecanismo de reação é dificultada

pela natureza complexa,pelo caráter heterogêneo do catalisador e pelo grande número de sistemas possíveis. Além disso, a percentagem de centros ativos, no catalisador, é da ordem de 1%. O mecanismo real não é bem conhecido.

a) Iniciação - são propostos dois mecanismos, o monometálico e o bimetálico.

- mecanismo monometálico: o sítio de catálise é formado por alquilação do metal de transição pelo composto organometálico (fig. 5). O monômero forma, com o orbital 'd' do metal de transição, um complexo, ocorrendo, após, a inserção

- mecanismo bimetálico - o sítio de catálise é formado por complexação do composto organometálico na superfície do metal de transição. O complexo é deficiente em um elétron. Sinn (66) sugeriu que a olefina nucleofílica formaria um complexo π com o catalisador, seguido de uma ionização parcial e da inclusão do monômero no anel, como mostra a figura 6.

b) Propagação - a propagação se dá por inserção do monômero na ligação metal de transição-cadeia, como mostra a figura 5.

c) Terminação - a reação pode ser terminada por desativação da cadeia, devido a temperaturas altas, ou por eliminação da cadeia, formando uma insaturação:

O hidreto metálico pode iniciar uma nova cadeia.

1.10.3 - Monômeros passíveis de polimerização

Monômeros polares, tais como o metacrilato de metila, o cloreto de vinila, a acrilonitrila ou o éter vinílico, são pouco próprios para este tipo de polimerização, pois frequentemente destroem os centros ativos.

São polimerizadas as olefinas, as diolefinas e as cicloolefinas de até quatro carbonos.

Para monômeros vinílicos, que também são polimerizados catiônica ou aniônicamente, é difícil diferenciar se o mecanismo é por Ziegler-Natta ou se é iônico.

1.10.4 - Efeito do solvente e da temperatura

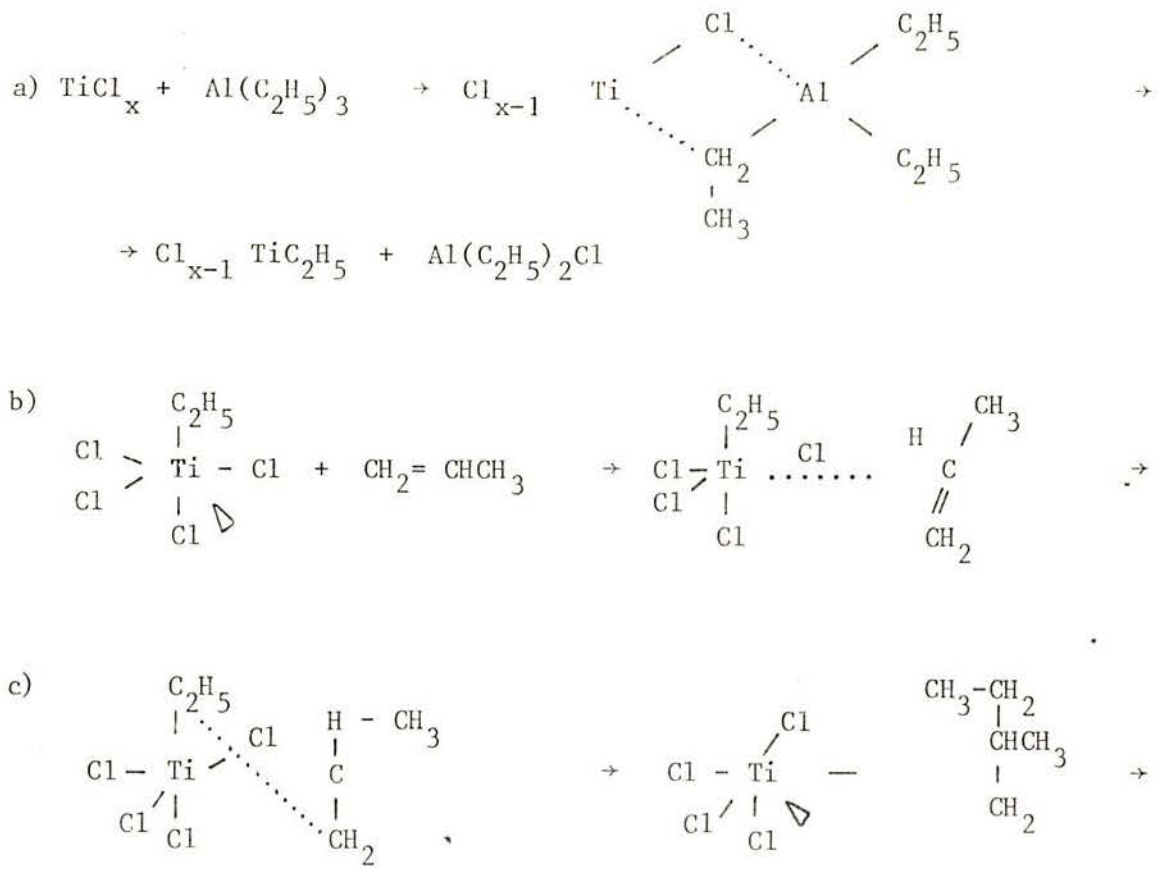
Não se devem usar solventes polares, pois reagem com o catalisador, destruindo-o. A água, mesmo em pequenas quantidades, desativa o catalisador, razão pela qual deve-se trabalhar em meio anidro.

Temperaturas altas são responsáveis por reações de terminação indesejável.

1.10.5 - Grau de polimerização

O grau de polimerização depende da temperatura. Temperaturas altas favorecem a reação de terminação, diminuindo o peso molecular.

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA



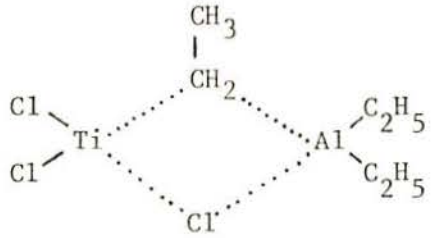
a) formação do centro ativo

b) iniciação

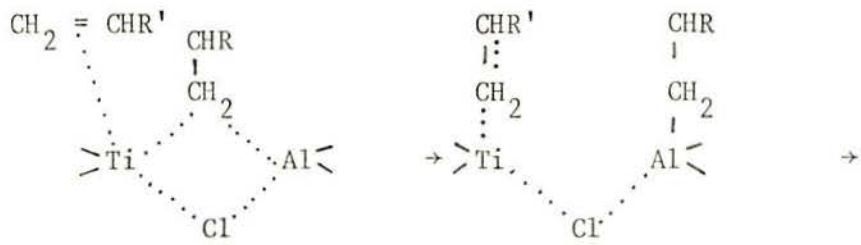
c) propagação.

Fig. 5 - Mecanismo monometálico de polimerização, por catalisadores, de Ziegler-Natta (segundo Cossie) (72)

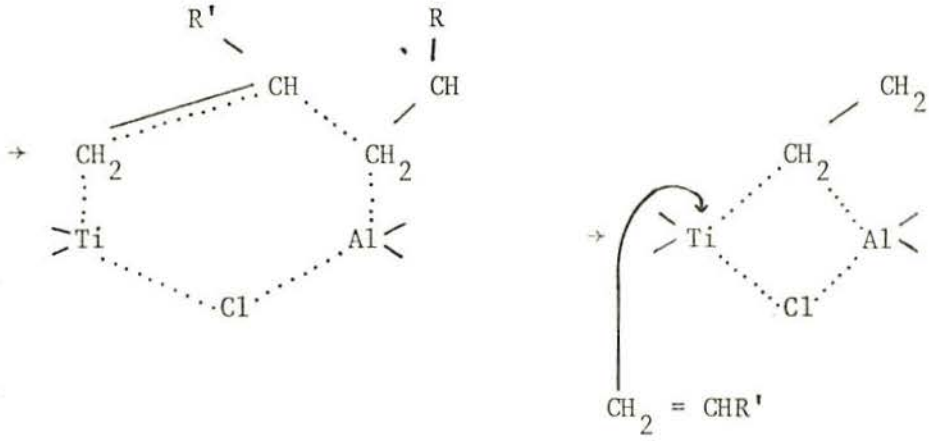
a)



b)



c)



a) formação do centro ativo

b) iniciação

c) propagação

Fig. 6 - Mecanismo bimetálico de polimerização, por catalisadores, de Ziegler-Natta (segundo Patat e Sinn) (67)

1.10.6 - Distribuição de peso molecular

A distribuição de peso molecular é, em geral, ampla, pois:

- a iniciação não ocorre em todos os centros ao mesmo tempo;
- podem existir dois ou mais tipos de centros ativos, com diferentes atividades;
- as reações de terminação são relativamente frequentes.

Quando os catalisadores são solúveis, o produto é mais homogêneo do que para catalisadores heterogêneos.

1.10.7 - Orientação da reação de adição do monômero

Catalisadores do tipo Ziegler-Natta podem polimerizar estereoespecificamente, resultando estruturas tanto isotáticas quanto sindiotáticas.

A catálise esteroespecífica não é própria de um catalisador, mas depende do solvente, da temperatura e do tipo de monômero. Geralmente, a tendência a uma adição ordenada diminui com o aumento da temperatura.

Poliolefinas cristalinas são obtidas apenas com catalisadores heterogêneos, enquanto que, para catalisadores homogêneos, o produto é sindiotático.

1.10.8 - Sistemas de polimerização

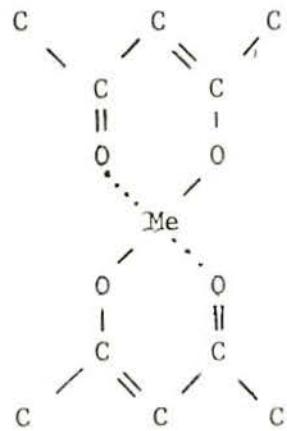
As polimerizações de coordenação, utilizando catalisadores de Ziegler-Natta, realizam-se em solução, em meio anidro, e sob atmosfera inerte, para evitar um envenenamento do catalisador.

1.11 - POLIMERIZAÇÃO POR COMPLEXOS DE QUELATOS METÁLICOS (68, 69)

1.11.1 - Introdução

O mecanismo da polimerização por quelatos ainda não foi bem definido, por isso, esta reação vai ser tratada em particular.

Nestes complexos, um composto orgânico está ligado a um átomo metálico central. Exemplos típicos são os acetilacetonatos, que podem ser, esquematicamente representados:



Em combinação com alquilas metálicas, formam catalisadores de Ziegler-Natta.

1.11.2 - Mecanismo

Sobre o mecanismo não existe nenhuma definição final, mas acredita-se que ocorra por formação de radical livre (70).

1.11.3 - Efeito do solvente e da temperatura

Uma desvantagem deste sistema são as temperaturas relativamente altas necessárias para se iniciar a polimerização. Apresentam, porém, boa solubilidade em solventes orgânicos.

O iniciador pode ser ativado através de luz ultravioleta ou radiação γ ou, ainda, quimicamente, através de halogenetos orgânicos, ou anéis, contendo ligas duplas. . . . . (1,5-ciclooctadieno, 1,5,9-ciclododecatrieno). A melhor ativação é obtida com quantidades equimolares de complexo e ativador.

1.11.4 - Orientação da reação de adição do monômero

A estrutura do polímero não depende nem dos ligantes nem do ativador (70). Acredita-se que o átomo metálico central seja responsável pela estrutura resultante.

1.12 - POLIMERIZAÇÃO POR SAIS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Uma série de publicações (22, 24) tem demonstrado a possibilidade de controlar a estereorregularidade da cadeia polimérica em um meio polar (água ou etanol).

Obteve-se poli (trans-1,4-butadieno) praticamente puro, e de alto peso molecular, mediante uso de sais de ródio. Estes

apresentam vantagens sobre os catalisadores de Ziegler-Natta, por não serem destruídos em presença de água e ar.

Os sais de metais de transição não apenas produzem uma estrutura estereoespecífica, mas inibem a polimerização via radical livre, que levaria a um polímero atático.

2 - ESTEREOQUÍMICA

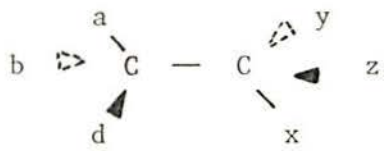
2.1 - INTRODUÇÃO

A análise da estrutura de uma molécula auxilia no entendimento das reações químicas, assim como das propriedades macroscópicas do sistema.

Enquanto as moléculas de baixo peso molecular podem se movimentar com relativa independência, as possibilidades de movimentação dos segmentos de uma macromolécula estão relacionados a seu arranjo espacial. A forma e a mobilidade da macromolécula influenciam significativamente sobre suas propriedades.

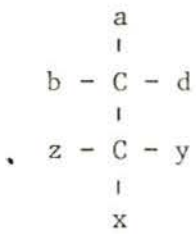
Os polímeros apresentam maiores possibilidades de isomeria do que as substâncias de baixo peso molecular. Os tipos de isomeria ou de variações microestruturais podem ser divididos em 5 grupos, a saber: isomeria arquitetônica, de orientação (ou de estrutura), configuracional (ou de estereoisomeria), geométrica e substitucional. Antes de iniciar a descrição de cada tipo, convém salientar que existem diversas formas de se representarem os arranjos espaciais. (3)

Existem modelos tridimensionais, como o da cunha,

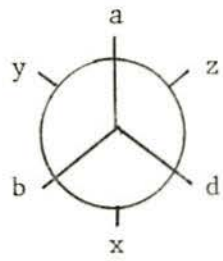


onde ◣ significa que o ligante está acima do plano da folha; ◺ para trás do plano e ⁄ no plano.

e modelos bidimensionais, como a projeção de Fischer, onde os ligantes se encontram à direita e à esquerda da linha central (plano da folha, na representação tridimensional). Temos, para a mesma molécula acima, a seguinte representação



Em vez de se usar a representação da cunha, costuma-se usar a de Newmann, onde a cadeia passa a ser visualizada de um ângulo diferente:

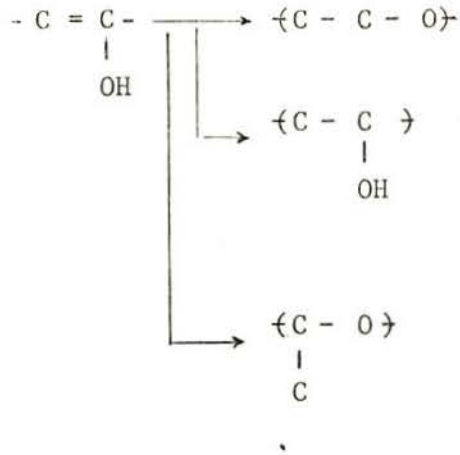


2.2 - TIPOS DE ISOMERIA

As denominações usadas para um mesmo tipo podem variar de autor para autor. Quando este for o caso, os nomes aceitos serão citados, com referência ao autor.

2.2.1 - Isomeria arquitetônica (2)

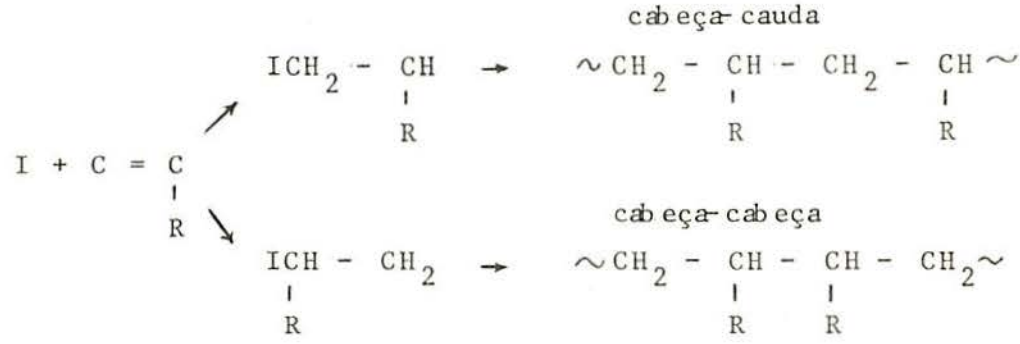
Na isomeria de arquitetura são incluídas as ramificações, as formações de rede e as variações devidas à polimerização de diferentes isômeros, como é o caso do álcool vinílico:



a composição química do monômero é igual em todos os casos, mas o arranjo é diferente.

2.2.2 - Isomeria de orientação (2) ou de estrutura (73)

Quando um centro ativo ataca, por exemplo, um monômero vinílico assimétrico, são duas as possibilidades de interação - cabeça-cauda (head-tail) ou cabeça-cabeça (head - head):



No entanto, com exceção de dienos assimetricamente substituídos, como no caso do isopreno, este tipo de variação estrutural tem sido pouco observada. Em geral, a reação cabe-

ça-cauda a mais favorecida, devido à estabilidade do produto e de um possível impedimento estérico do grupo R.

2.2.3 - Isomeria configuracional (2) ou estereoisomeria (74)

Muitos tipos de monômeros, entre eles os de vinila, quando polimerizados, apresentam um centro de estereoisomeria (átomo de carbono pseudoassimétrico).

A ordenação estérica na cadeia principal é denominada de taticidade, e um polímero com estrutura ordenada é denominado tático ou estereorregular.

Os polímeros podem ser monotáticos, ditáticos, etc., conforme apresentarem um, dois ou mais centros de isomeria por unidade.

a) Polímeros monotáticos - as estruturas monotáticas podem ser subdivididas em:

- isotáticas: quando, na projeção de Fischer, todos os substituintes da cadeia se encontram do mesmo lado da linha que representa a cadeia principal (fig. 7 (a));

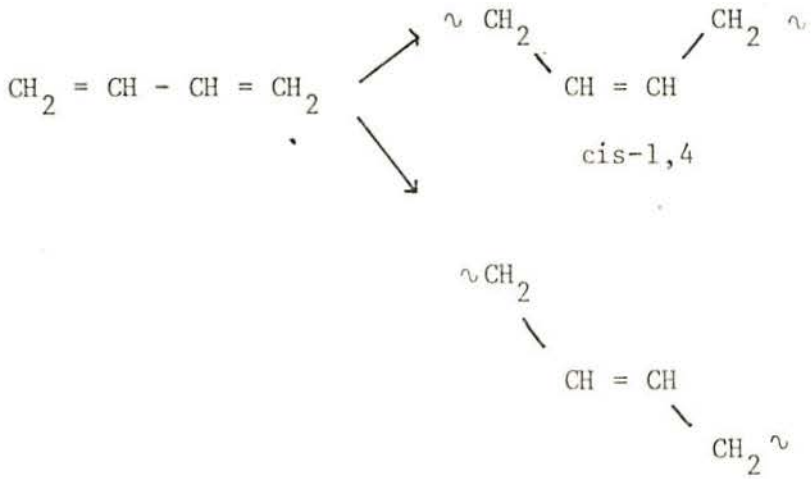
- sindiotáticas: quando os substituintes estão alternadamente de um e de outro lado da linha central (fig.7 (b));

- heterotáticas ou atáticas: quando o arranjo é aleatório,ao longo da cadeia (fig. 7 (c)).

b) Polímeros ditáticos - a figura 8 representa as estruturas resultantes, quando cada unidade apresenta dois centros de simetria.

2.2.4 - Isomeria geométrica

O tipo mais importante de isomerismo geométrico é aquele dos polímeros sintetizados a partir de dienos conjugados, ou seja, aqueles que apresentam uma liga dupla, por unidade, na cadeia. Se a adição for nas posições 1,4 podem existir duas variações, ou seja, a cis e a trans.



2.2.5 - Isomeria substitucional (2, 3) ou química (73, 74)

Este tipo de isomeria é, muitas vezes, incluído no anterior. Engloba os tipos de adição dos dienos conjugados ou seja, adição 1,2 ou 3,4 , adição 1,4

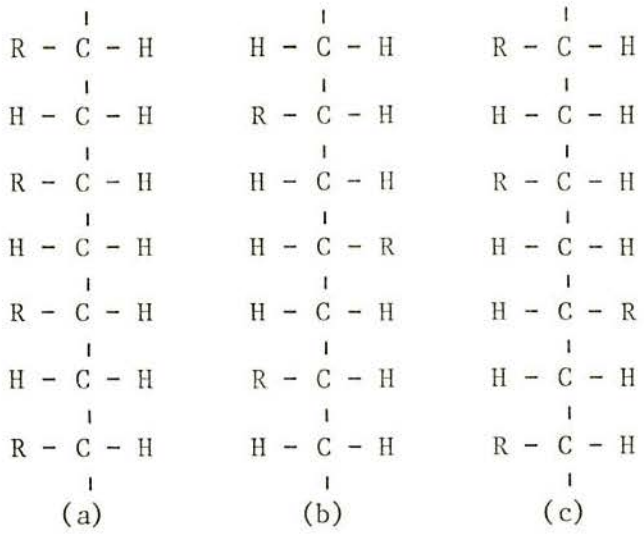


Fig. 7 - Polímeros monotáticos
(a) isotático
(b) sindiotático
(c) atático

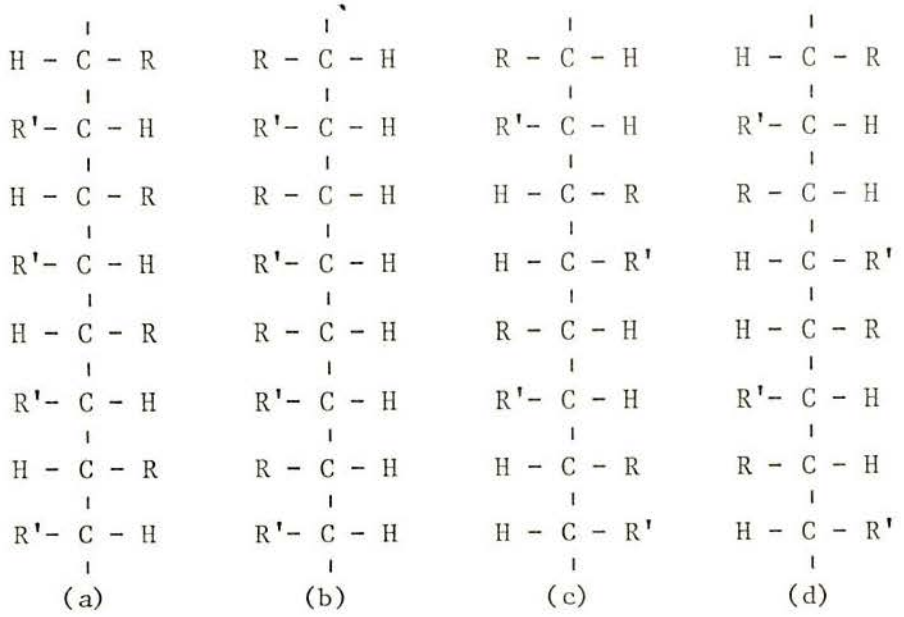
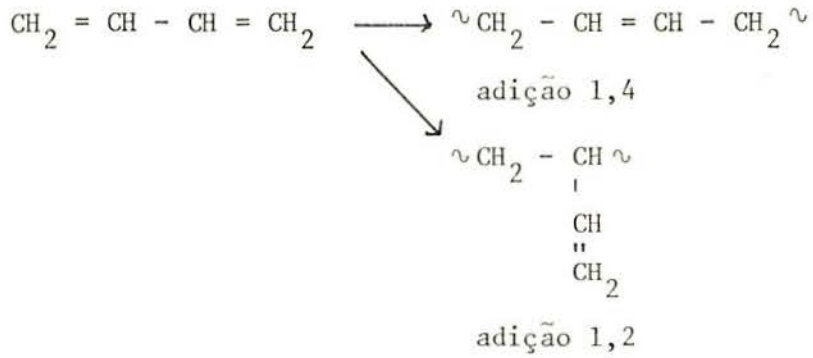


Fig. 8 - Polímeros ditáticos:
(a) treodiisotático
(b) eritrodiisotático
(c) eritrodissindiotático
(d) treodissindiotático



2.3 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os métodos experimentais para determinação do tipo e percentagem das variações microestruturais, na cadeia de homopolímeros, podem ser divididos em absolutos e relativos. Aos métodos absolutos pertencem o Raio X, RNM, infravermelho e medida da atividade ótica. Os métodos relativos são aqueles que necessitam de uma calibragem com um padrão; são eles: determinação de cristalinidade, solubilidade, Tg, Pf, assim como reações químicas.

A tabela 1 e a figura 9 mostram os campos de aplicação dos diversos métodos.

TABELA 1

MÉTODOS ABSOLUTOS DE DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA

MÉTODO	DETERMINAÇÃO		OBSERVAÇÕES
	tipo	fração	
RX	sim	não	só para polímeros cristalinos
RNM (75)	sim	sim	H^1, C^{13} e Estado sólido.
IV (74)	às vezes	às vezes	
Atividade ótica	sim	sim	só para assimétricos

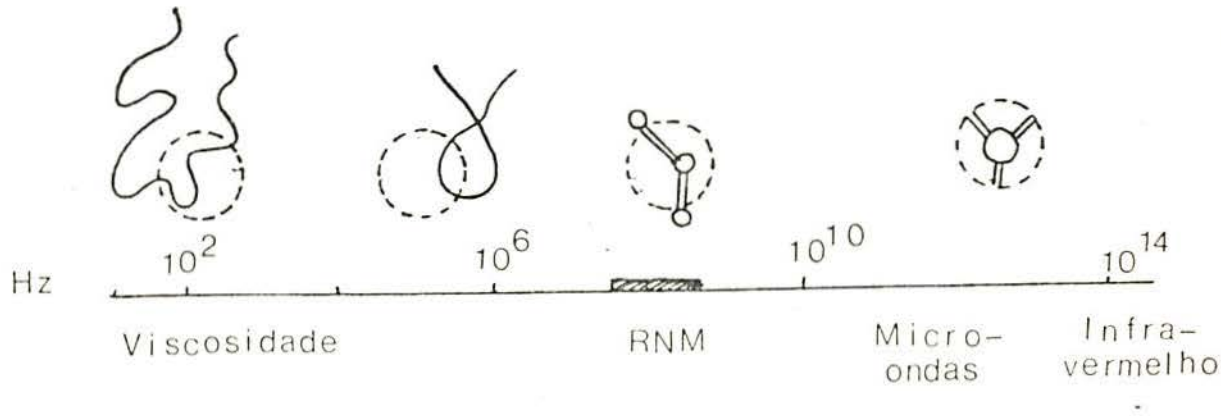


Fig. 9 - Métodos de determinação da estrutura

3 - REAÇÕES DE MACROMOLÉCULAS

3.1 - INTRODUÇÃO

As reações em macromoléculas são realizadas para estudar a estrutura e a constituição destas. São científica e tecnicamente interessantes pois, através delas, podem-se gerar novos polímeros, cuja síntese é inviável diretamente por polimerização. Como exemplo, cita-se o álcool polivinílico que é obtido por saponificação do acetato de polivinila:

$$\left(C - \underset{\substack{| \\ O \\ | \\ COCH_3}}{C} \right)_n \xrightarrow{NaOH} \left(C - \underset{\substack{| \\ OH}}{C} \right)_n$$

As reações de um grupo funcional, em um polímero são, na sua maioria, idênticas, em mecanismo, àquelas que envolvem compostos de baixo peso molecular. O que difere é a conversão. As diferenças de conversão entre o polímero e o modelo podem

ser atribuídas a:

- polímeros cristalinos, que permanecem cristalinos durante a reação, sendo acessíveis ao solvente somente na região amorfa,

- conversão parcial dos grupos funcionais, que causa, frequentemente, precipitação ou gelificação, antes que ocorra uma conversão quantitativa,

- um impedimento estérico que impeça a reação do grupo vizinho.

A região cristalina é mais resistente ao solvente, devido a sua maior ordenação e empacotamento. Esta região permite apenas uma difusão lenta do reagente químico utilizado.

Sob a influência da atmosfera (água, luz, ar), podem ocorrer reações indesejáveis, tais como a oxidação e a hidrólise, levando a uma diminuição de peso molecular (pela quebra da cadeia) ou, ainda, a um aumento, devido à formação de ligações cruzadas.

3.2 - REAÇÕES EM POLIDIENOS

As reações em polidienos consistem, basicamente, em uma adição na liga dupla, com o rompimento de uma ligação π e formação de duas ligações σ.

Em alcenos, as reações de adição mais estudadas são a hidrogenação, a halogenação, a adição de haletos de hidrogênio

e de água, entre outras.

Em polímeros portadores de liga dupla, as reações mais estudadas são a hidrogenação e a halogenação, que serão aqui discutidas.

3.2.1 - Hidrogenação

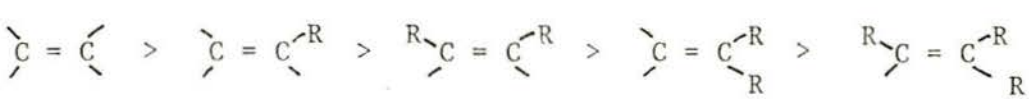
Os polímeros insaturados, após a hidrogenação, apresentam geralmente aumento da resistência à oxidação e à degradação térmica (77).

A hidrogenação pode ser direta ou por substâncias que liberem hidrogênio.

a) Hidrogenação direta - (ou hidrogenação heterogênea) (78): esta reação é usualmente efetuada por meio de pressões elevadas de hidrogênio gasoso em presença de catalisadores, tais como a platina, o paládio e o níquel de Raney.

O mecanismo se constitui na adsorção, na superfície do catalisador, do H_2 e do composto com posterior reação entre ambos.

A facilidade de hidrogenação de ligas duplas obedece à seguinte ordem:



o isômero cis é mais facilmente hidrogenado que o trans.

b) Hidrogenação por diimidas (79,80): as caracterís-

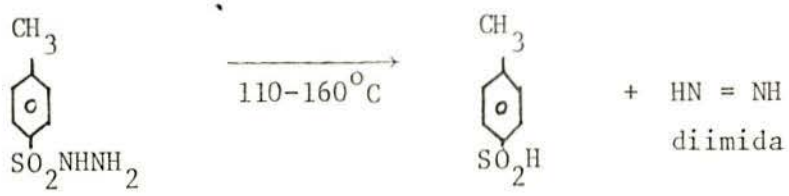
ticas deste método de hidrogenação o tornam particularmente atrativo para a aplicação em polímeros:

- a reação é homogênea, e pode ser conduzida à pressão ambiente (sob atmosfera de N_2) e a temperaturas abaixo de 160^oC,

- o reagente é estável ao ar, à temperatura ambiente,

- a aparelhagem é relativamente simples.

Como fonte de diimidas, é utilizado o TSH- p-tolueno-sulfonoidrazida. O mecanismo é o que se segue:

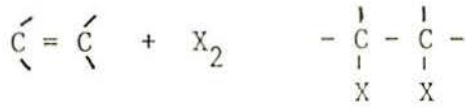


$$R_2C = CR_2 + HN = NH \rightarrow R_2CH - CHR_2 + N_2$$

O produto secundário é um sal solúvel em metanol, o que facilita a sua separação, quando da precipitação do polímero em metanol.

3.2.2 - Halogenação

O cloro e o bromo transformam facilmente a liga dupla em ligação saturada, com dois átomos de halogênio ligados a átomos de carbono adjacentes:

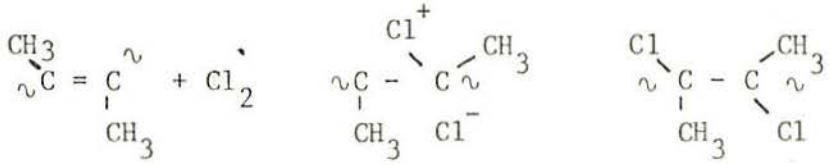


O iodo, em geral, não reage.

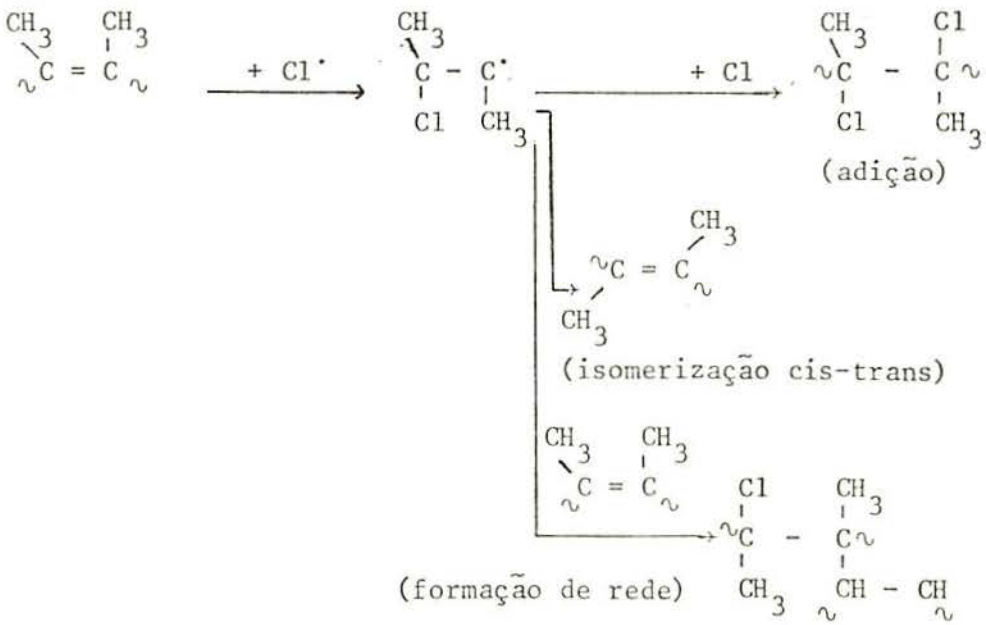
Particularizando o caso do cloro, tem-se que a reação principal consiste na adição na liga dupla, mas podem ocorrer reações paralelas como a de formação de ligações cruzadas, isomerização cis-trans, adição no grupo metila.

A reação de cloração pode ocorrer por dois mecanismos, o iônico e o por via radical livre (81, 82).

a) Mecanismo iônico (82): conforme o mecanismo proposto por Ingold, para a halogenação de olefinas, tem-se:



b) Mecanismo por via radical livre (82): o mecanismo por via radical livre é responsável pela isomerização e pela formação de rede:



O mecanismo iônico é sempre o primeiro a ocorrer sem apresentar produtos secundários e levando a produtos de adição solúveis. Do mecanismo por via radical, resulta, além do produto de adição, produto isomerizado e intercruzado.

Sob determinadas condições, é possível evitar a reação via radical:

- a estrutura cis é mais reativa para o mecanismo por via radical; a trans, para o iônico;
- na ausência de luz, a reação por via radical é dificultada;
- se a solução é muito concentrada, torna-se maior a probabilidade de gelificação, pois a chance de reação entre duas cadeias é maior;
- quanto maior a constante dielétrica do solvente, menor a possibilidade de formação de rede;
- quanto maior a fração de unidades cis na cadeia, maior a possibilidade de formação de rede;
- a temperatura não exerce influência significativa.

A influência da constante dielétrica do solvente no produto obtido da cloração do polibutadieno é mostrada na Tabela 2 (81):

TABELA 2

INFLUÊNCIA DA CONSTANTE DIELÉTRICA DO SOLVENTE USADO NA CLORAÇÃO DO POLIBUTADIENO (81)

SOLVENTE	CONSTANTE DIELÉTRICA	PRODUTO
Ciclohexano	2,02	gel
CCl_4	2,24	gel
Benzeno	2,28	gel
$CHCl_3$	4,8	solúvel
Ø - Cl	5,63	solúvel
THF	7,4	solúvel

III - PARTE EXPERIMENTAL

1 - PURIFICAÇÃO DE MONÔMEROS, SOLVENTES E INICIADORES

1.1 - PURIFICAÇÃO DE MONÔMEROS

a) 2,4-hexadieno: o monômero, com 99% de pureza, contendo estabilizador, (hidroquinona) foi fornecido pela EGA-Chemie, como uma mistura isomérica (30% trans-trans; 50% cis-trans; 20% cis-cis). Para retirada do estabilizador, o monômero foi agitado com uma solução de 1 N de NaOH. Após, foi secado, sob Na_2SO_4, e submetido a destilação. Recolheu-se a fração entre 78 e 82°C, que foi novamente destilada, sob $LiAlH_4$ e nitrogênio seco. O destilado foi guardado a - 10°C sob N_2.

Antes da polimerização propriamente dita, o monômero e o solvente são submetidos a uma nova purificação, como será explicado na seção 2.

b) 2,3-dimetil-1,3-butadieno: o monômero, fornecido pela EGA - Chemie com pureza de 97 a 99%, foi purificado seguindo o mesmo procedimento do 2,4-hexadieno, e guardado sob N_2 a -10°C.

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

1.2 - PURIFICAÇÃO DE SOLVENTES

a) Tolueno: tolueno comercial foi secado com $CaCl_2$, filtrado, e refluxado sob sódio/benzofenona, até o aparecimento de cor azul escura, e então destilado. O produto foi guardado sob N_2 e arame de sódio.

b) Diclorometano (CH_2Cl_2): CH_2Cl_2 técnico foi lavado com HCl, NaOH e água, secado sobre $CaCl_2$ e destilado. O produto foi guardado sobre peneira molecular de 4 Å.

c) Clorofórmio ($CHCl_3$): clorofórmio, fornecido pela EGA - Chemie e contendo etanol, foi tratado com ácido sulfúrico e água, secado sob $CaCl_2$ e destilado. O produto foi guardado sobre peneira molecular de 4 Å.

d) Água: água destilada foi redestilada sob N_2.

e) Acetonitrila (CH_3CN): acetonitrila fornecida pela EGA - Chemie foi secada sob P_2O_5, e destilada logo antes da utilização, pois é facilmente contaminada por água.

f) Nitroetano ($C_2H_5NO_2$): o solvente da EGA - Chemie, com uma pureza de 95%, foi secado como usualmente, destilado, e guardado sobre peneira molecular de 4 Å.

g) Éter etílico: éter da EGA - Chemie foi secado, durante uma semana, sob $CaCl_2$, refluxado sobre sódio/benzofenona e, após, destilado e guardado sob peneira molecular de 4 Å.

h) Metanol: o metanol, dependendo do seu uso, será purificado de maneiras diferentes:

- metanol para precipitação: o metanol técnico é destilado, recolhendo-se a fração a 62°C.

- metanol para terminação de polimerizações: o metanol usado para precipitação é destilado sobre $LiAlH_4$ e guardado sobre peneira molecular de 3 Å.

Os demais solventes utilizados neste trabalho (para determinação de solubilidade) não foram purificados. Usaram-se, neste caso, solventes p.a.

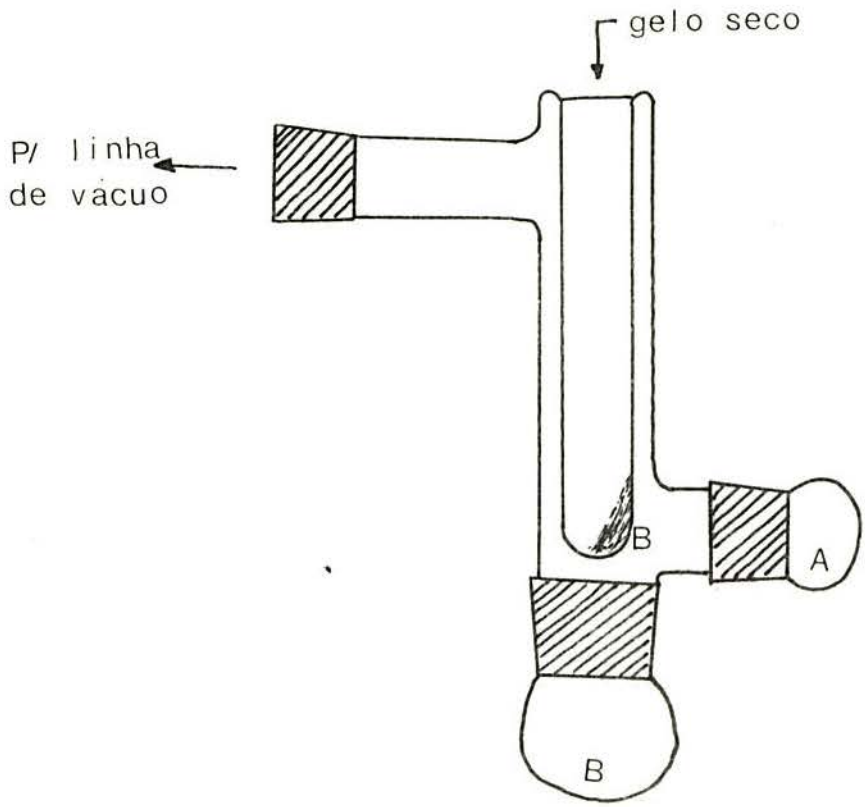
1.3 - PURIFICAÇÃO DE INICIADORES

a) Complexo trifluoreto de boro/éter etílico (BF_3OEt_2): o produto Merck foi destilado, a vácuo, sob N_2, secado por pentóxido de fósforo. A fração de 42 a 43°C (15 mm Hg) foi condensada, em linha de alto vácuo, para uma ampola, onde ficou armazenada sob N_2.

b) Hexacloreto de tungstênio (WCl_6): o iniciador da Ventron GmbH foi sublimado em linha de vácuo, usando-se o aparelho mostrado na figura 10, e guardado sob N_2, ou diretamente sublimado na ampola de polimerização.

Os iniciadores utilizados na polimerização iônica, via metais de transição e radical livre, foram usados como fornecidos pelo produtor, sem sofrerem purificação.

A pureza dos monômeros e dos solventes foi determinada por espectrometria de ultravioleta e por infravermelho.



A - material a ser sublimado

B - material sublimado

Fig. 10 - Sublimação a vácuo

2 - POLIMERIZAÇÕES

2.1 - IÔNICA

As polimerizações foram realizadas em linha de alto vácuo (10^{-4} mmHg) com ampolas (fig. 11) e selos de ruptura (break-seals) (fig. 12 e fig. 13).

Nas polimerizações com ampolas, seguiu-se o seguinte roteiro:

- a vidraria era aquecida durante uma noite, a 150°C, e, ainda quente, acoplada à linha de vácuo. A vidraria é evacuada e flambada, três vezes, para eliminação da água aderida às paredes;

- num mesmo balão (fig. 11 - item A) pipeta-se o monômero e o solvente, sob atmosfera de N_2 seco, e titula-se com dibutilmagnésio, até o aparecimento de uma coloração levemente amarelada;

- este balão é refriado com nitrogênio líquido e evacuado. A solução é desgaseificada três vezes, e condensada, sob vácuo, para a ampola (fig. 11 - item C) onde se realiza a polimerização;

- na solução condensada, é adicionado, sob N_2 seco e agitação, o iniciador;

- a polimerização segue durante vários dias;

- a reação é terminada por precipitação em metanol acidificado;

- separa-se o precipitado e seca-se o produto sob vácuo, à temperatura ambiente.

A polimerização em que se utiliza o 'Break-seals' diferencia-se da acima descrita, pois a iniciação e a reação efetuam-se sob vácuo.

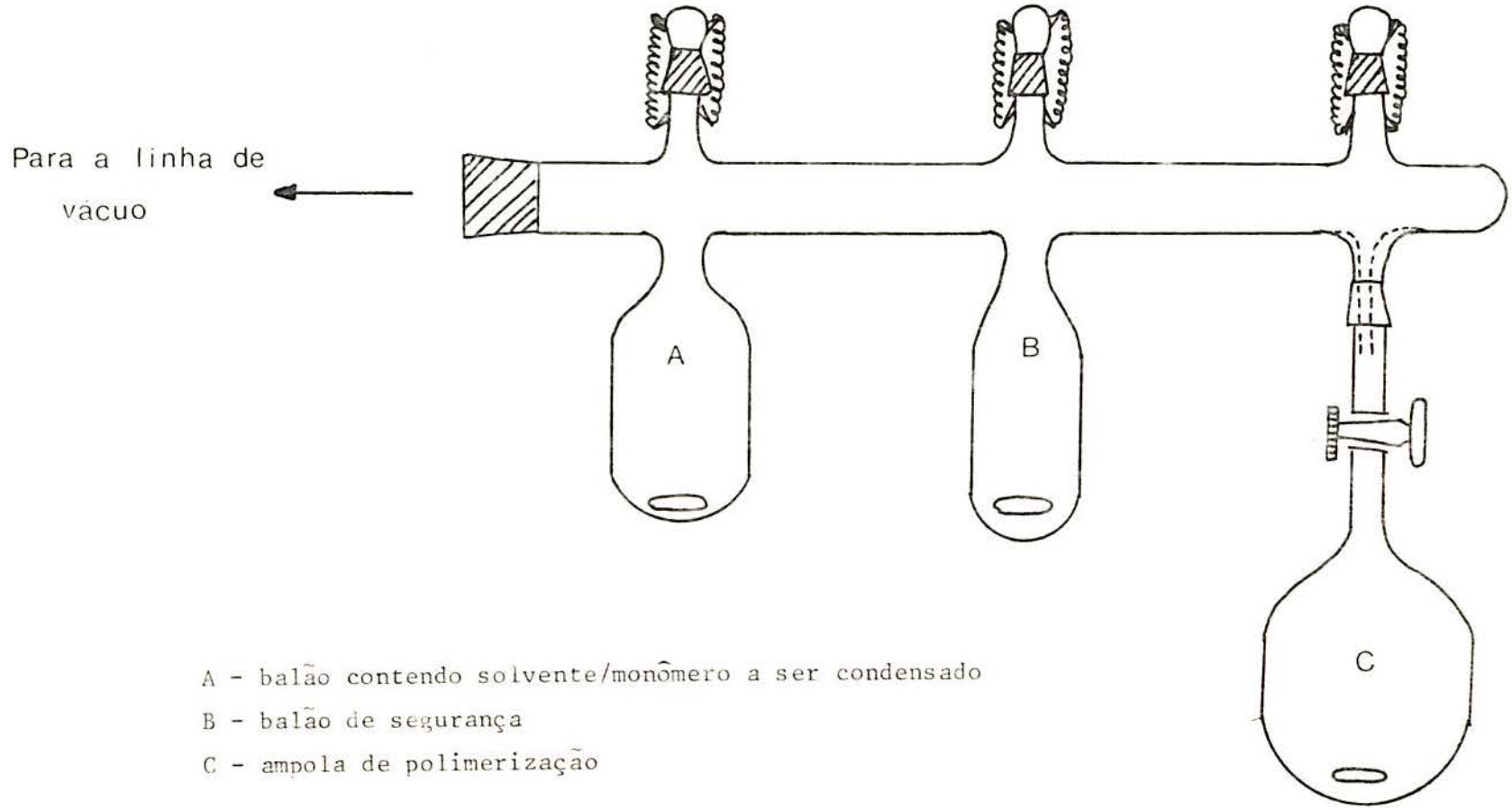
As condições de reação (temperatura, solvente, concentração de monômero, iniciador, concentração de iniciador, tempo de polimerização) são especificados quando da apresentação dos resultados.

2.2 - RADICAL LIVRE

a) Emulsão: em um balão de três bocas (fig. 14) são adicionados, sob atmosfera de N_2, a água destilada, os emulgantes e o monômero. A mistura é agitada a 180 rpm, durante aproximadamente uma hora, até que se forme uma boa emulsão. Ainda sob atmosfera inerte, é adicionado uma solução aquosa do iniciador. A agitação é continuada até que não haja mais cheiro de monômero. A emulsão é, então, retirada do balão e resfriada com N_2 líquido para quebrá-la (ou adiciona-se KCl ou NaCl).

O produto é filtrado e lavado, até que não haja mais formação de espuma, sendo secado a vácuo.

b) Em massa: o monômero é adicionado, sob atmosfera de N_2, ao reator (fig. 15). A seguir, coloca-se o iniciador, seguindo-se a polimerização por vários dias. Para terminação, adiciona-se uma gota de metanol e precipita-se no mesmo rea-

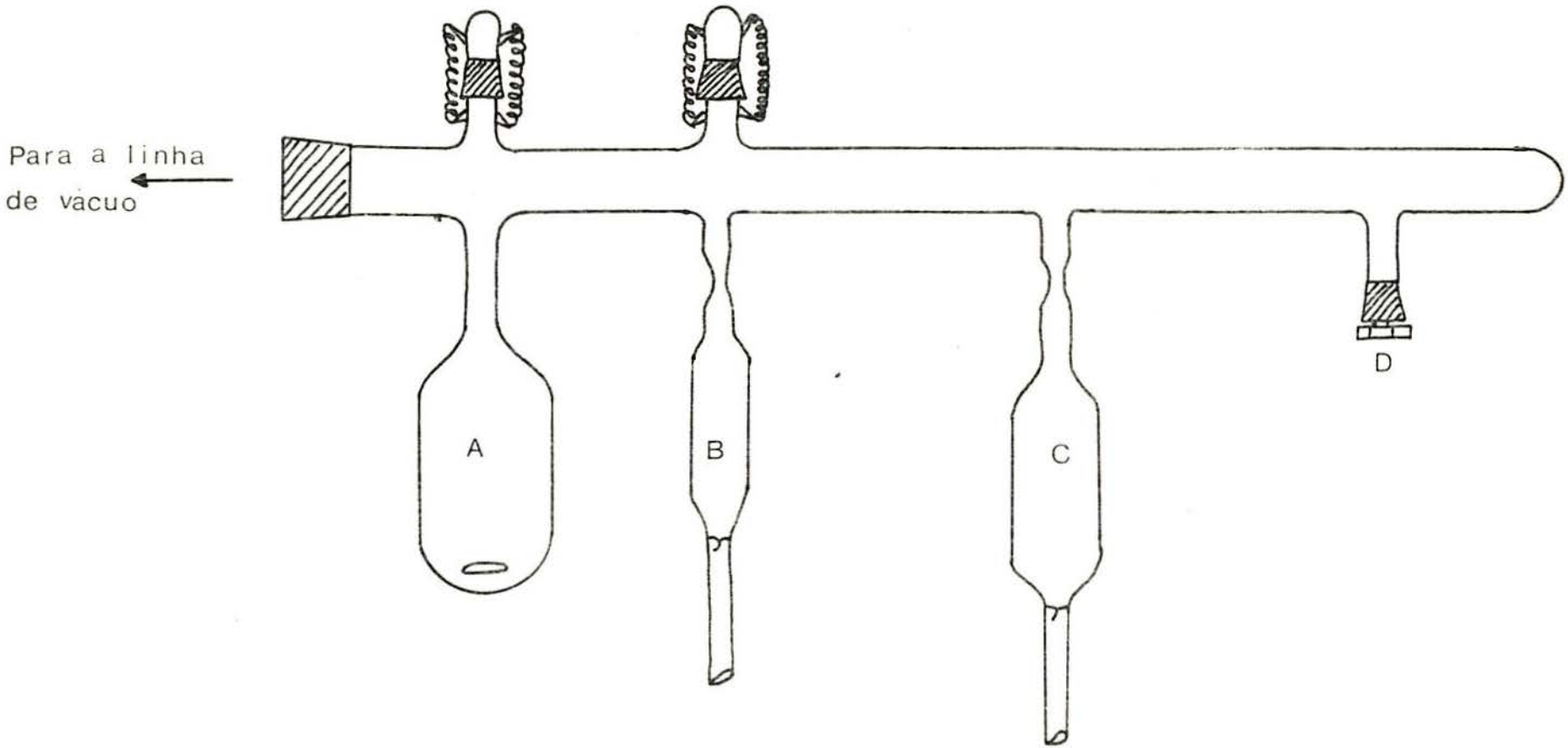


A - balão contendo solvente/monômero a ser condensado

B - balão de segurança

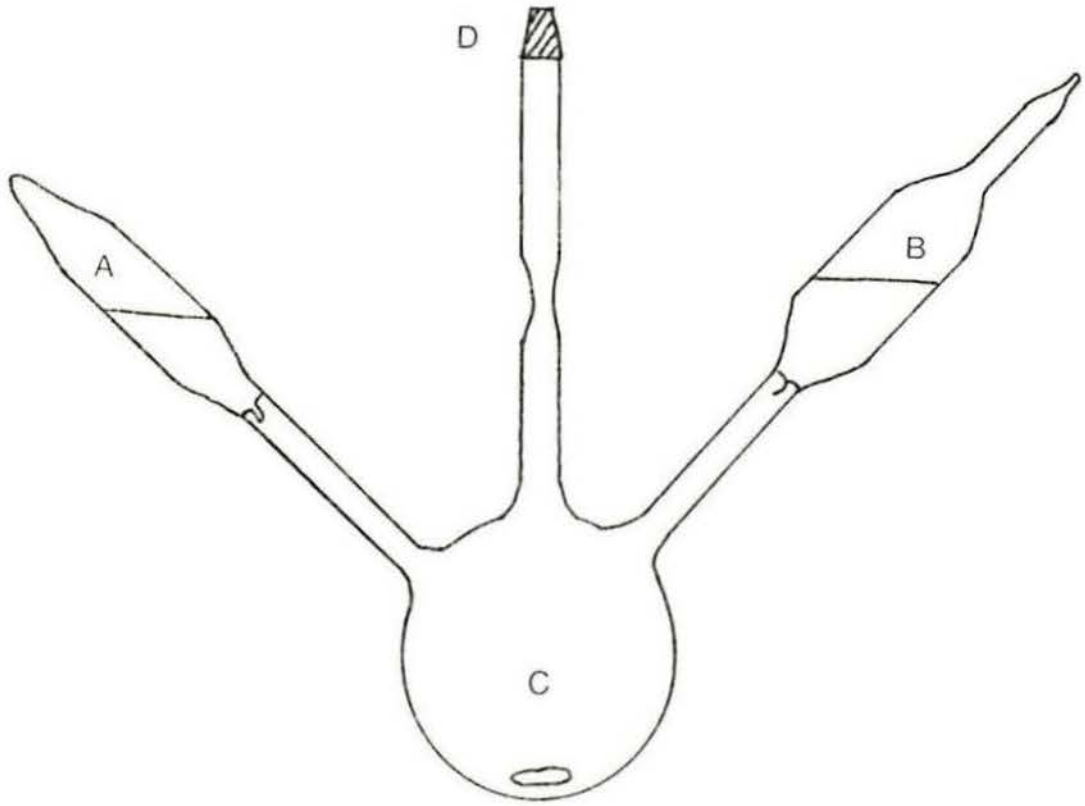
C - ampola de polimerização

Fig. 11 - Vidraria utilizada na polimerização inônica sob atmosfera inerte



A - balão contendo solvente/monômero a ser condensado
B - 'Break-seal' para condensação do monômero
C - 'Break-seal' para condensação do solvente
D - entrada para acoplar o balão mostrado na figura

Fig. 12 - Aparelhagem usada na polimerização iônica sob vácuo



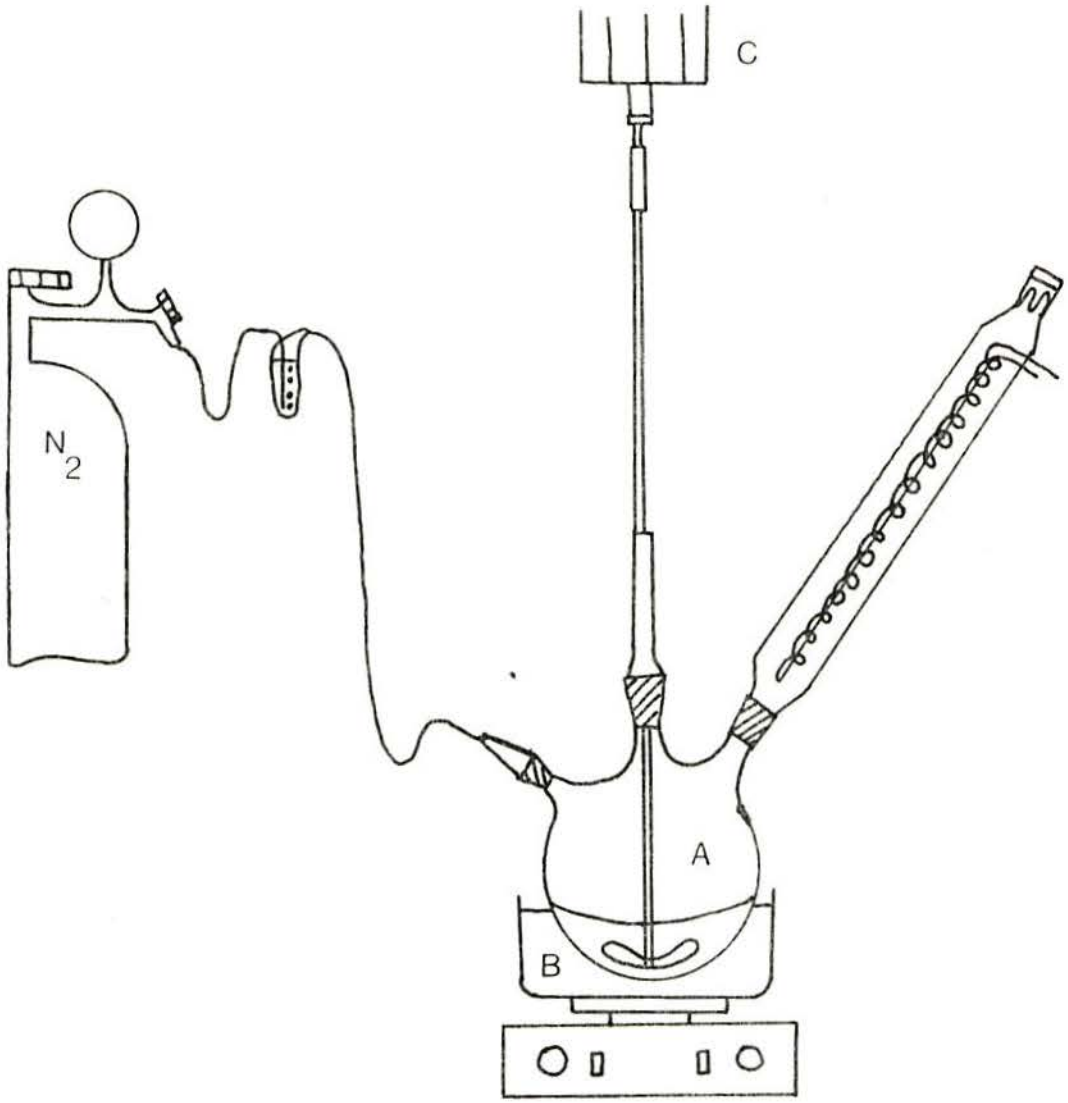
A - 'Break-seal' com monômero

B - 'Break-seal' com solvente

C - balão de polimerização

D - saída a ser acoplada em 'D' da figura

Fig. 13 - Balão para polimerização iônica sob vácuo

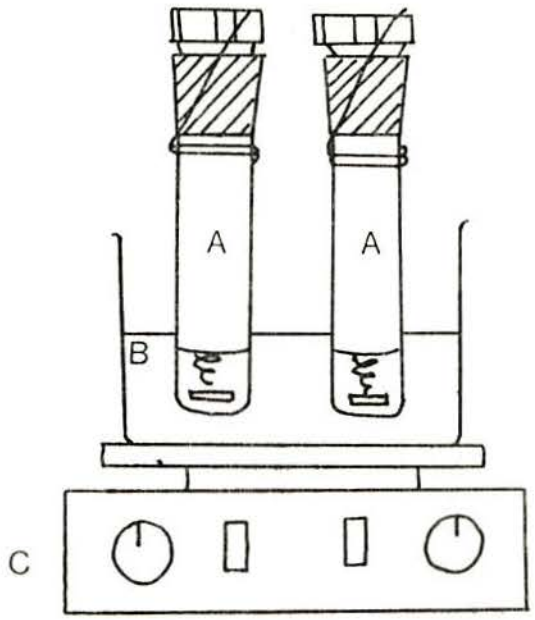


A - Reator

B - Banho de óleo c/temperatura controlada

C - Agitador mecânico

Fig. 14 - Aparelhagem utilizada na polimerização em emulsão



A - reatores

B - banho de óleo com temperatura controlada

C - aquecedor/agitador magnético

Fig. 15 - Aparelhagem para polimerização via radical (em massa), por quelatos metálicos e sais de ródio

gente. O produto é secado a vácuo.

2.3 - QUELATOS METÁLICOS E SAIS DE RÓDIO

As polimerizações são realizadas seguindo-se o mesmo procedimento experimental citado para a reação por via radical livre, em emulsão, usando-se a aparelhagem mostrada na figura 15.

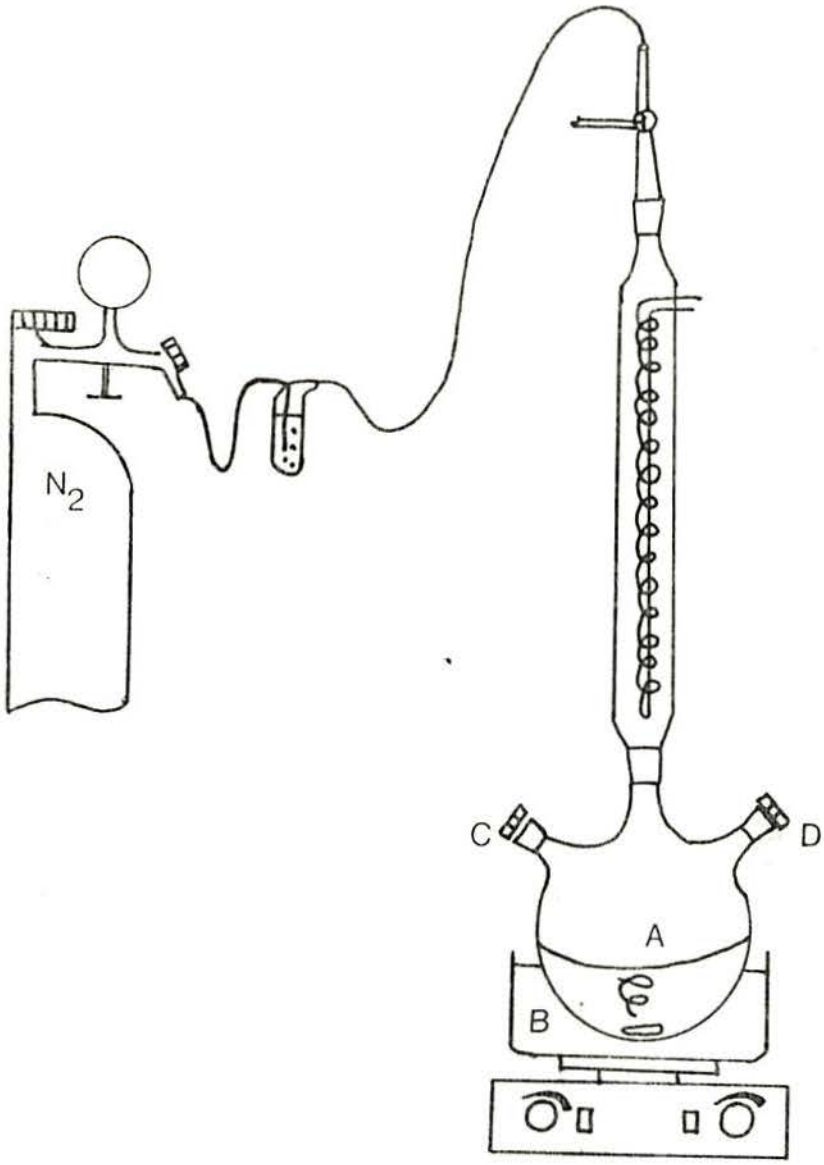
3 - HIDROGENAÇÃO

A hidrogenação homogênea com diimidas foi realizada usando-se tolueno como solvente (T_e = 110°C).

Em um balão de duas bocas (fig. 16) equipado com condensador de refluxo e agitador magnético, coloca-se o solvente, que é desoxigenado por N_2, durante aproximadamente uma hora. Após, adiciona-se o polímero e aquece-se a solução até a ebulição. O agente de hidrogenção (TSH) na relação 0,75 moles de diimida para 0,5 moles de polímero é adicionado à solução. A ebulição é mantida por 24 horas, sob agitação e atmosfera de N_2.

A solução ainda quente é filtrada para separar o ácido toluenosulfônico, e precipitada em metanol. Se o peso molecular do polímero é baixo, a solução filtrada é evaporada e apenas lavada com metanol.

A amostra é examinada por infravermelho, para determinar se a hidrogenação foi total. Se necessário, repete-se o processo.



A - Reator

B - Banho de óleo com temperatura controlada

C - Entrada de N_2 para retirar o O_2 da solução

D - Entrada para adicionar polímero e catalisador

Fig. 16 - Aparelhagem usada na hidrogenação de polímeros com diimidas

4 - CLORAÇÃO

4.1 - ESCOLHA DO SOLVENTE

O clorofórmio foi o solvente escolhido para a cloração dos polímeros, pois, como se constatou para o polibutadieno (81, 82), leva a um produto livre de ligações cruzadas e isomerização. Além disso, é fácil de ser manuseado e purificado.

4.2 - PROCEDIMENTO

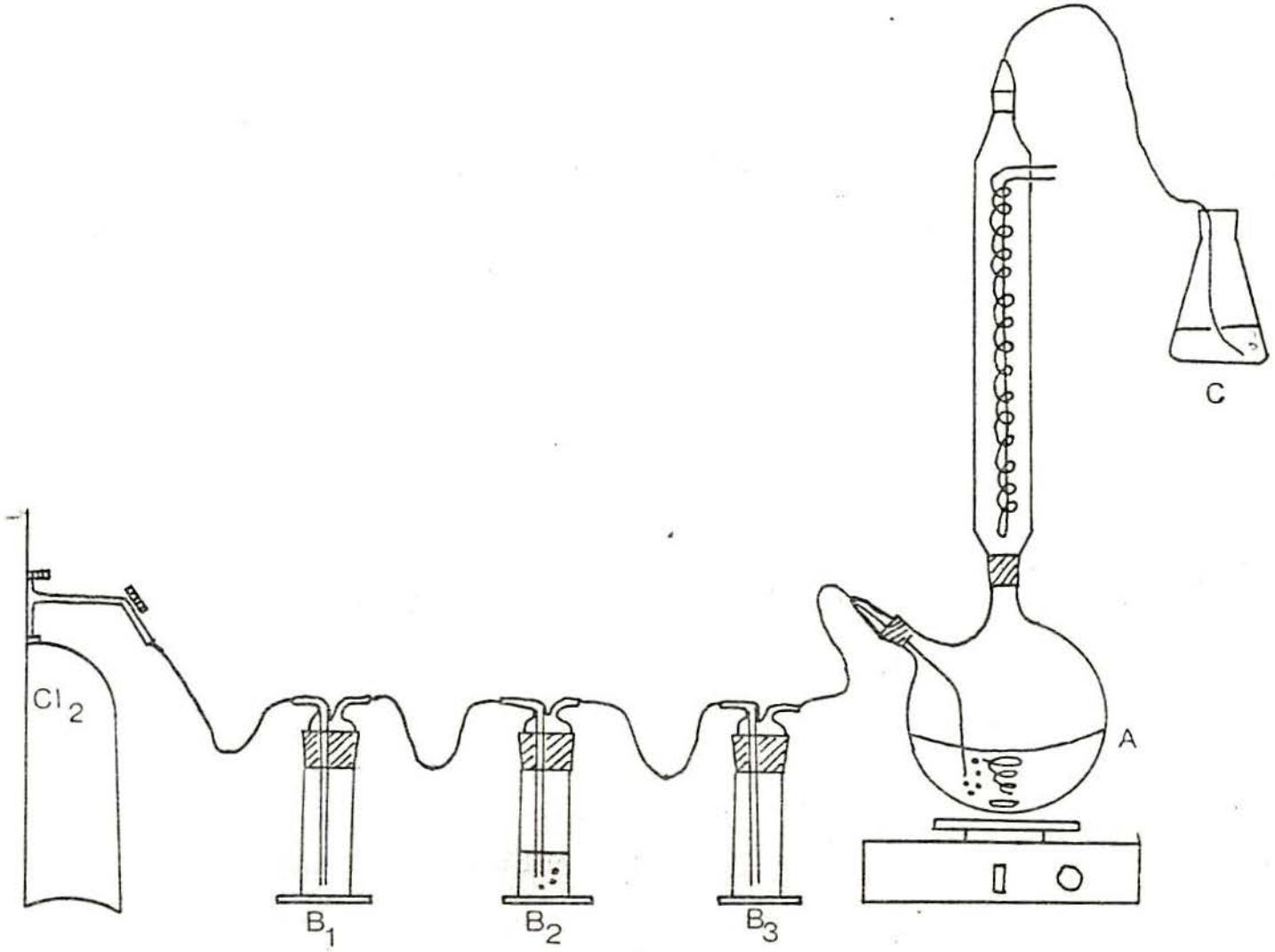
Em um balão de duas bocas (fig. 17) com condensador de refluxo e agitador, coloca-se o solvente e passa-se N_2 por aproximadamente uma hora. O balão, assim como o resto da aparelhagem, é coberto com folha de alumínio, para evitar luz que possa favorecer o mecanismo por via radical livre.

No balão coberto, coloca-se o polímero, e, através da mistura, passa-se gás cloro, a temperatura ambiente. De tempos em tempos, retiram-se amostras, para seguir o curso da reação.

No final, o polímero é precipitado em metanol, mas, antes da precipitação, o excesso de cloro é eliminado com N_2 (e absorvido em uma solução 1N de NaOH).

4.3 - OBSERVAÇÕES

O cloro, tomado de uma bomba, é lavado com ácido sulfúrico concentrado (fig. 17 itens B_1, B_2, B_3) antes de passar



A - Reator
B - Frascos de lavagem de gás B_1 e B_3 - de segurança; B_2 - frasco com H_2SO_4
C - Frasco de segurança c/ NaOH
Obs.: A vidraria é coberta com folha alumínio para evitar a luz

Fig. 17 - Aparelhagem usada na cloração de polímeros

através da mistura contendo o polímero a ser clorado.

Durante a cloração ocorre uma alteração da cor da mistura:

- no início é turva (pois o polímero não é solúvel em clorofórmio, a temperatura ambiente) e incolor.
- após aproximadamente 15 min, passa de um amarelo fraco, até marrom acinzentado,
- no fim de 1 hora e meia, a solução torna-se transparente e apresenta coloração verde (pois está saturada com cloro), e pode-se comprovar por IV que o polímero está inteiramente clorado.

OBS.: o cloro ataca a borracha das mangueiras, tornando-as quebradiças, após pouco tempo de uso.

5 - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

5.1 - VISCOSIDADE

A determinação da viscosidade limite foi feita como usualmente, pela medida do tempo de escoamento de quatro soluções, de concentração diferente, do polímero, num viscosímetro de Ostwald. Com este objetivo o polímero foi solubilizado em tolueno (seco e filtrado) e as soluções termostatizadas a $30^{o}C$, a temperatura de medida.

5.2 - DENSIDADE

A medida da densidade de corpos sólidos foi feita como para líquidos, através de pesagem e determinação de volume, utilizando-se um picnômetro:

Após a determinação do peso do picnômetro vazio (G_1), é enchido com um líquido de densidade bastante diferente da esperada para o polímero (escolheu-se o n-octano) e pesado (G_2). No picnômetro novamente seco pesa-se a amostra (G_3), enchendo-se com o líquido, termostatizando a mistura a 25°C, antes de determinar o peso (G_4).

Para o cálculo da densidade aplica-se a seguinte fórmula:

$$d_{pol} = \frac{G_3 - G_1}{G_2 + G_3 - G_1 - G_4} \; d_{líq}$$

como líquido escolheu-se o n-octano de densidade . . . . . $d_{líq} = 0,6985 g/cm^3$.

5.3 - PESO MOLECULAR

O peso molecular das amostras foi determinado por osmometria de pressão de vapor, a 25°C para as amostras solúveis a esta temperatura, em clorofórmio e a 50°C, no mesmo solvente, para polímeros cristalinos.

Para as medidas, usou-se um aparelho Perkin-Elmer, modelo 115.

5.4 - PUREZA DE SOLVENTES E MONÔMEROS

A pureza dos solventes foi determinada por espectrometria de ultravioleta, num aparelho Perkin-Elmer, modelo Hitachi 200; a dos monômeros ocorreu por infravermelho, num espectrofotômetro Unicam, SP 1000.

5.5 - PONTO DE FUSÃO

O ponto de fusão das substâncias cristalinas foi determinado por DSC e/ou pelo método do capilar, normalmente utilizado em química orgânica.

Na curva obtida por um aparelho Perkin-Elmer modelo DSC 2, lê-se o ponto de fusão como sendo a temperatura correspondente ao pico.

Pelo método do capilar, determina-se apenas uma faixa de fusão, mas a concordância com os resultados obtidos por DSC é boa. Neste método, enche-se um capilar com um centímetro de amostra, fixando-o à extremidade inferior de um termômetro que será aquecido. Como faixa de fusão, lêem-se as temperaturas entre o início e o fim da fusão.

5.6 - SOLUBILIDADE

A solubilidade das amostras foi examinada em tetralina, decalina, nitroetano, THF, benzeno, tolueno, CCl_4, $CHCl_3$, clorobenzeno e cetona. A concentração de polímero era de 1%.

5.7 - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA

A análise da estrutura dos polímeros foi realizada através de espectroscopia de infravermelho, ressonância nuclear magnética e raios X.

a) Infravermelho: os espectros foram medidos num aparelho Unicam SP 1000. Faixa de trabalho: 625 a 3.800 cm^{-1}; tempo: 3 min; calibração: poliestireno.

Para as amostras cristalinas, foram utilizadas pastilhas de KBr e, para os sólidos amorfos e líquidos, utilizou-se filme sobre pastilha de NaCl.

b) RNM - os espectros de próton de RNM das amostras foram feitos a 25°C, num espectrofotômetro Jeol JNM, usando-se tolueno como solvente e tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

- os espectros de C^{13} foram tirados a 25° e a 120°C, com uso de $C_2D_2Cl_4$ como solvente e TMS como referência, num espectrofotômetro Bruker WH 90.

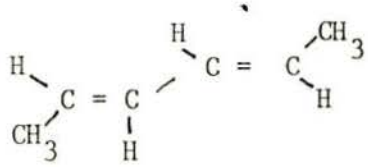
c) Cristalinidade: a amostra cristalina foi examinada por difração de Raios-X e por microscopia eletrônica.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO*

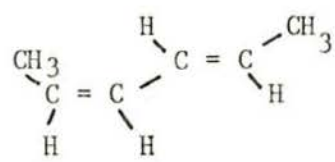
1 - POLIMERIZAÇÃO DO 2,4-HEXADIENO

1.1 - POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA

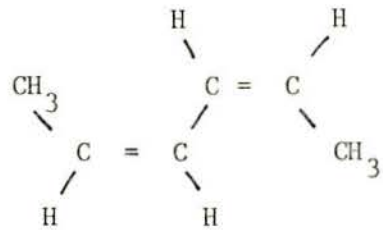
O 2,4-hexadieno apresenta três isômeros:



trans-trans



cis-trans



cis-cis

---

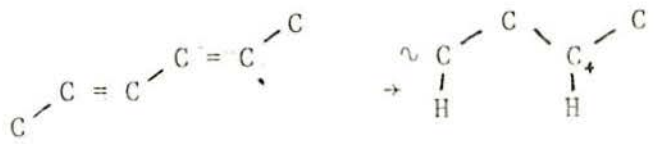
* As experiências que foram realizadas por outros autores encontram-se referenciadas. O mesmo ocorrendo com as conclusões que não foram tiradas a partir deste trabalho.

Conforme o trabalho de Kamachi (30), os isômeros apresentam diferentes Energias de Ativação (fig. 18).

A diferença de energia entre os isômeros cis-trans e trans-trans, no estado elementar, é maior do que no estado ativado, ou seja, o isômero trans-trans requer uma energia de ativação maior que o cis-trans.

Este comportamento foi explicado por Kamachi com base no íon que propaga a cadeia:

- no caso do isômero trans-trans, o íon formado é somente do tipo transóide:



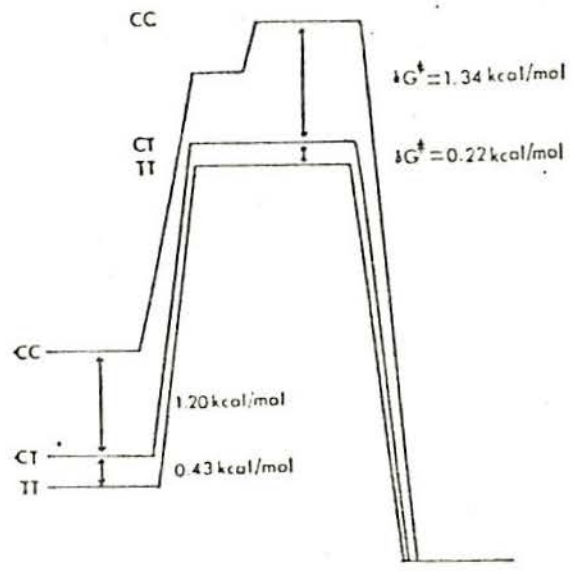
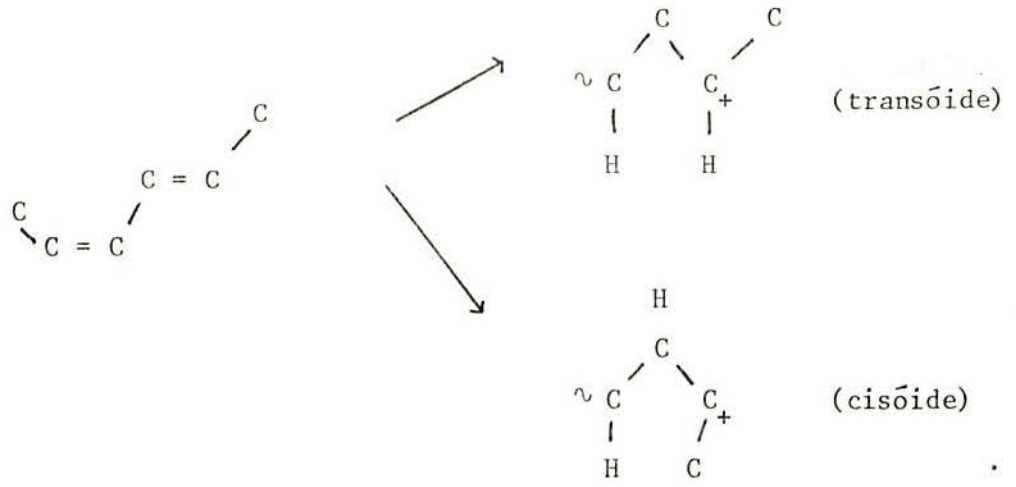


Fig. 18 - Diagrama de energia dos isômeros do 2,4-hexadieno

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

- no caso do isômero cis-trans, o íon formado pode ser do tipo transóide ou cisóide



dependendo da posição de ataque.

Foi determinadò que o íon transóide é o mais estável.

- no caso do isômero cis-cis, ocorre somente a formação do tipo cisóide, mais instável.

Polimerizando os três isômeros separadamente, Kamachi (30) notou que:

- o isômero cis-cis leva a um polímero de baixo peso;

- o isômero trans-trans apresenta peso molecular mais alto.

1.1.1 - Resultados

A polimerização catiônica do 2,4-hexadieno (mistura

isomérica 30% trans-trans; 50% cis-trans e 20% cis-cis) foi investigada, variando-se as condições de reações:

- catalisadores: BF_3OEt_2 e WCl_6;
- relação iniciador/monômero: $^1/10$, $^1/100$, $^1/1000$;
- temperatura: 25, -16, - 78°C;
- solventes: tolueno (apolar) e CH_2Cl_2 (polar);
- tempo de ração: 3 a 11 dias.

As polimerizações foram realizadas conforme o procedimento citado em 5.2.1.

Para cada combinação das condições de reação determinaram-se o rendimento, o peso molecular, a viscosidade e a estrutura. Os resultados se encontram esquematizados na Tabela 3 e, para melhor interpretação, foram representados graficamente (fig. 19 (a), (e))

- da figura 19 (a) temos que, para o sistema . . . . tolueno/BF_3OEt_2 (I/M) = $^1/100$; tempo de reação = 3 dias, quanto mais baixa a temperatura maior a viscosidade do polímero (que pode ser relacionada com o peso molecular). No entanto, a viscosidade diminui com a variação de -16 a -78, possivelmente devido a uma desativação das cadeias ativas pelas temperaturas muito baixas;
- para o sistema tolueno/WCl_6 ($^I/M$ = 100; tempo de reação = 5 dias) a temperatura praticamente não

afeta a viscosidade do produto (fig. 19 (b));

- o rendimento da reação de polimerização em tolueno com BF_3OEt_2 ($^I/M = 100$; tempo de reação = 3 dias) aumenta com o aumento da temperatura;

- para o sistema tolueno/WCl_6 ($^I/M = {}^1/100$; tempo de reação = 5 dias) conforme a fig. 19 (e) o rendimento não é afetado pela temperatura.

- a viscosidade do produto para o sistema . . . . . tolueno/BF_3OEt_2 (temperatura de reação = -16°C) aumenta com a diminuição da concentração do iniciador (fig. 19 (c))

- com o aumento da polaridade do meio ocorre um aumento do peso molecular e do rendimento (tabela 3);

Estes dados vão ser discutidos na seção 1.1.2, onde será proposto um mecanismo de reação.

a) Espectros de infravermelho e RNM:

- Poli (2,4-hexadieno) catiônico polimerizado em meio apolar (tolueno): o espectro de infravermelho é apresentado na fig. 20: a banda de absorção a 970cm^{-1} (vibração de valência) é devida a unidades trans-1,4; a pequena absorção a 1650cm^{-1} (vibração de valência) é devido a grupos vinila na cadeia. Não existe absorção correspondente a unidades cis-1,4. (840cm^{-1})

TABELA 3

POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA DO 2,4 HEXADIENO (30% TT; 50% CT; 20 CC)

SOLVENTE	INICIADOR	I/M mol/mol	TEMP. °C	TEMPO DIAS	SOLUÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO	REND. %	PRODUTO	$[\eta]$ ± 0,02	PESO g/MOL	ESTRUTURA
Tolueno	BF_3OEt_2	^{1}/100	+ 25	3	marrom	80	óleo	0,10	-	
		^{1}/10	- 16	3	transparente	60	amorfo	0,17	1480	eritro e
		^{1}/100	- 16	3	transparente	60	amorfo	0,25	1830	treo
		^{1}/100	- 78	3	transparente	35	amorfo	0,22	1660	trans-1,4
		^{1}/100*	- 78	6	transparente	5	amorfo	-	-	+ 5% vinil
		^{1}/1000	- 16	7	transparente	25	amorfo	0,29		
Tolueno	WCl_6	^{1}/100	+ 25	5	marrom	90	amorfo	0,18	-	
		^{1}/100	- 16	5	verde	85	amorfo	0,21	-	trans-1,4
		^{1}/100*	- 16	11	verde	80	amorfo	0,18	-	+ 5% vinil
		^{1}/100	- 78	5	verde	90	amorfo	0,20	-	
CH_2Cl_2	BF_3OEt_2	^{1}/100	- 16	3	transparente	80	amorfo	-	5600	trans-1,4 + 15% vinil

Concentração de monômero: 0,87 moles/l

* As polimerizações foram realizadas em ampolas com exceção das marcadas.

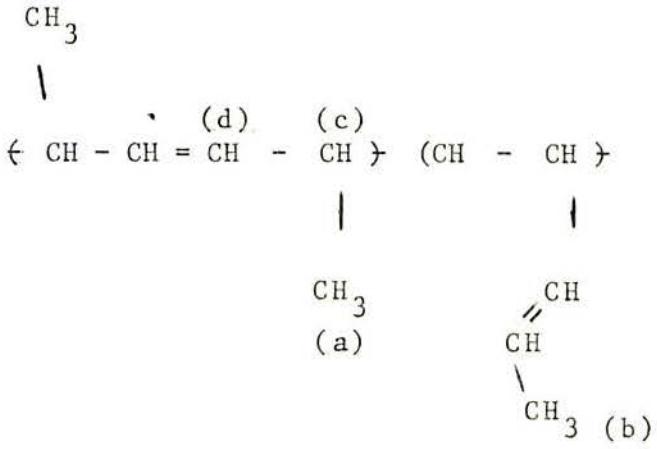
O espectro de RNM-H^1 (fig. 21) apresenta os seguintes picos:

a - 0,88 ppm e 0,94 ppm

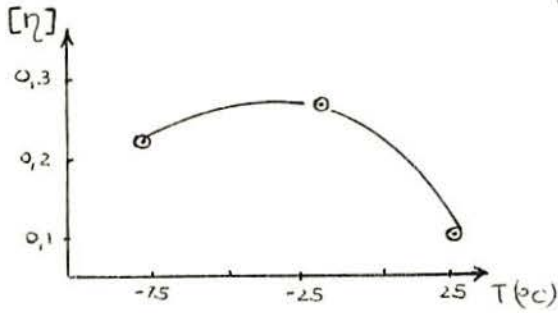
b - 1,63 ppm

c - 1,96 ppm

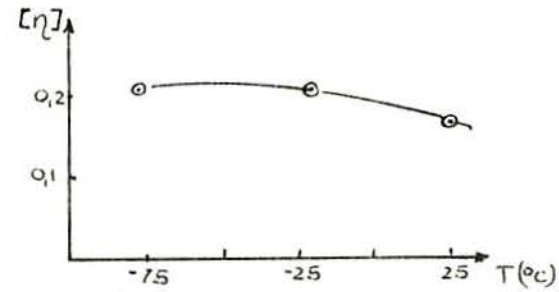
d - 5,21 ppm



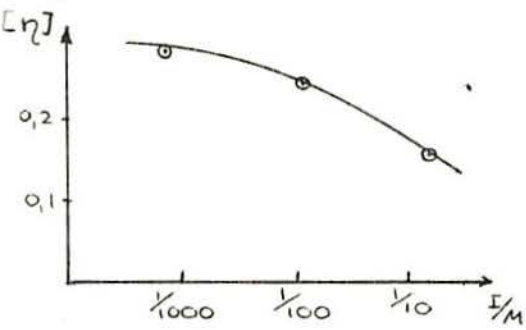
Com a área dos grupos metila (a) e (b), calcula-se a fração de adição vinila. Esta foi estimada em 5%.



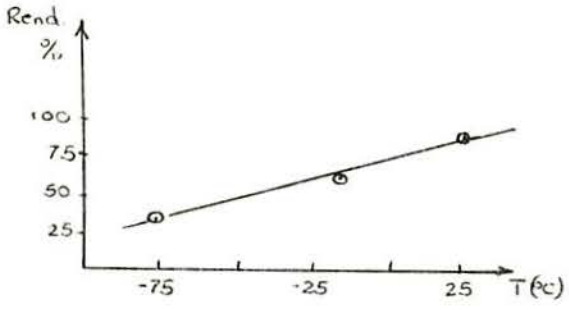
a) relação viscosidade x temperatura
solvente: tolueno
iniciador: BF_3OEt_2
I/M = 1/100



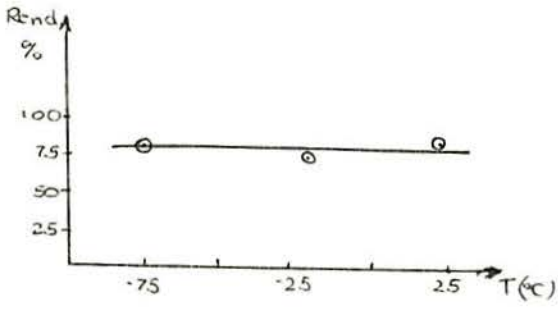
b) relação viscosidade x temperatura
solvente: tolueno
iniciador: WCl
(I/M) = 1/100
tempo de reação = 5 dias



c) relação rendimento x temperatura
solvente: tolueno
iniciador: BF_3OEt_2
temperatura: -16^oC



d) relação rendimento x temperatura
solvente: tolueno
iniciador: BF_3OEt_2
I/M = 1/100
tempo de reação = 3 dias.



e) relação rendimento x temperatura
solvente: tolueno
iniciador: WCl_6
I/M = 1/100
tempo de reação = 5 dias.

Fig. 19 - Polimerização Catiônica do 2,4-hexadieno

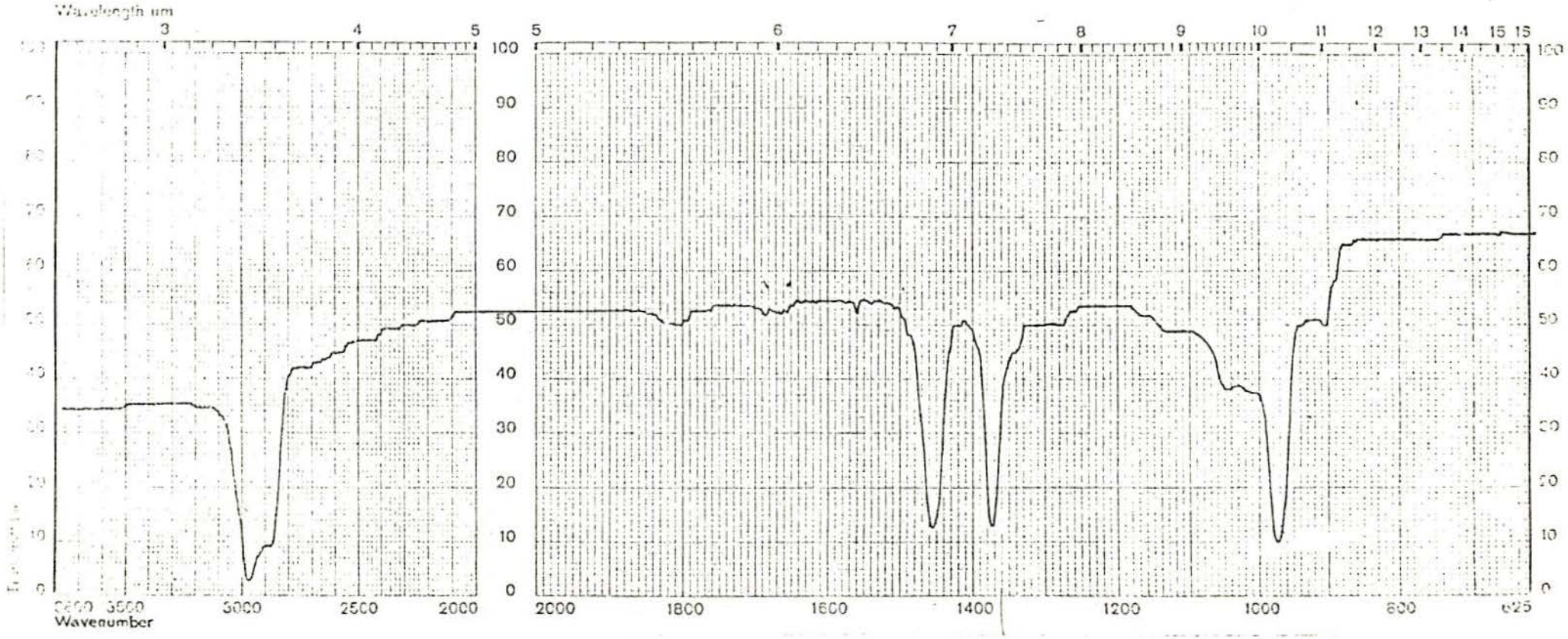


Fig. 20 - Espectro de infravermelho de poli (2,4-hexadieno) obtido com BF_3OET_2 em meio apolar

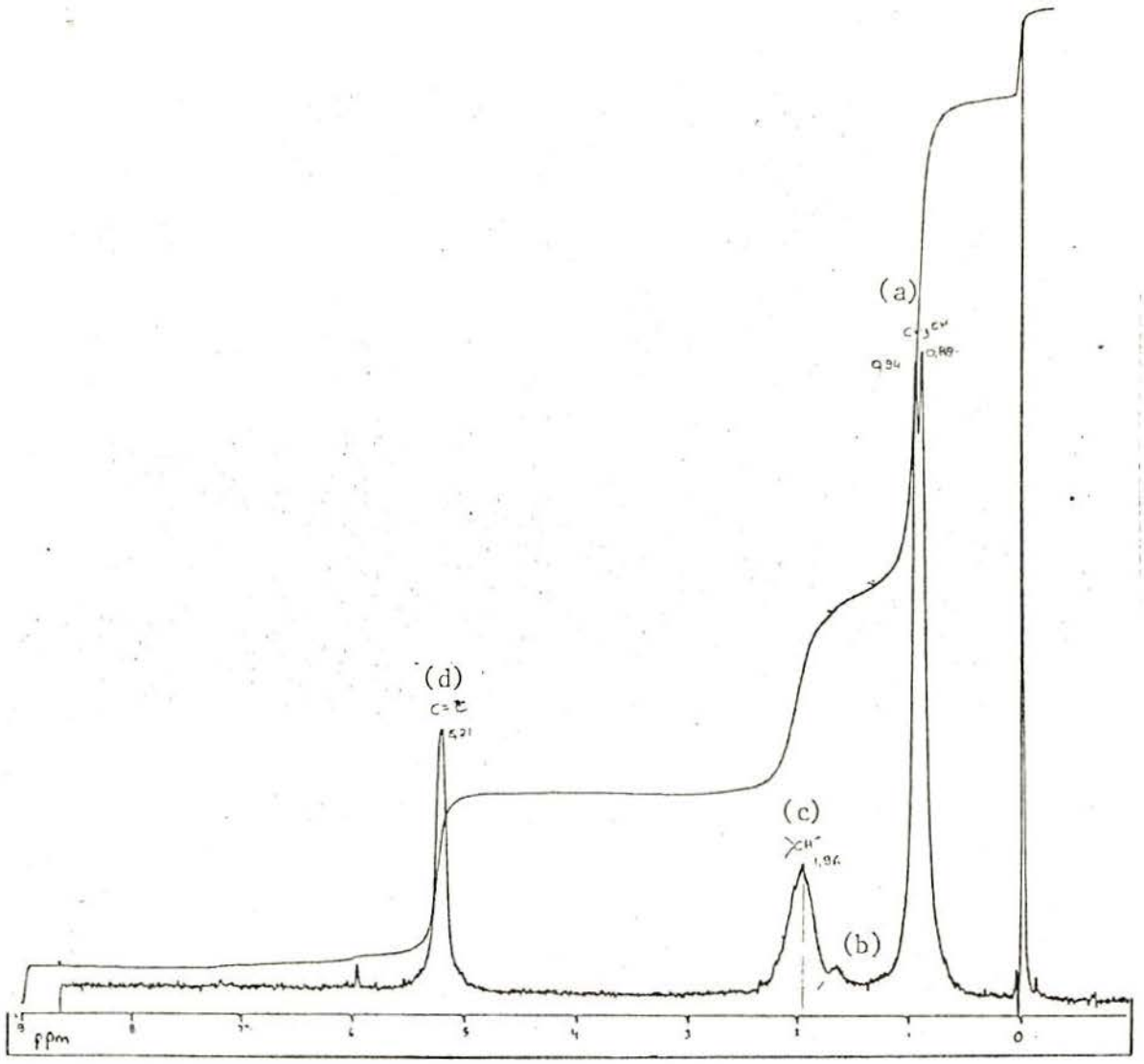


Fig. 21 - Espectro de RNM-H^1 de poli (2,4-hexadieno) catiônico (obtido com BF_3OEt_2 em meio apolar). Solvente: deutero tolueno; temperatura = 25°C

Por comparação com o espectro de infravermelho do polímero cristalino obtido com $Co(acac)_3Et_2AlCl$ (fraca absorção a $1.600cm^{-1}$ e forte absorção a $980cm^{-1}$) (31), determina-se que a estrutura da amostra é trans-1,4.

O próton metílico se separa em dois picos, a 0,94 e a 0,88 ppm. A área de ambos os picos é a mesma. Desde que o espectro de infravermelho mostrou que o conteúdo de unidades 1,2 é pequeno, e que o de unidades cis-1,4 é nulo, este dubleto indica a presença de dois tipos de unidades trans-1,4.

Para confirmar esta indicação, foi examinado o espectro de RNM C^{13} do polímero (fig. 22).

A ressonância devida ao carbono metílico separa-se em duas bandas distintas, a 17,9 e 18,6 ppm. A relação de áreas $A_{17,9}/A_{18,6}$ é de 0,99. O mesmo ocorre com o grupo -CH-. Em relação ao carbono da liga dupla, há a formação de um dubleto a 133,9 e 132,9 ppm. A existência destes dubletos pode ser atribuída à presença de adição trans-1,4 e cis-1,4, ou eritro e treo. Comparando-se com a diferença de deslocamento químico das unidades trans e cis do polibutadieno (86) nota-se que a diferença é menor que a esperada. Conclui-se que o dubleto é devido a unidades eritro e treo trans-1,4.

ii - poli (2,4-hexadieno) polimerizado com BF_3OEt_2 em meio polar (CH_2Cl_2): o espectro de infravermelho é apresentado na figura 23. Além da banda, a $970cm^{-1}$, (vibração de valência) relativa a unidades trans-1,4, há um aumento da banda a $1650cm^{-1}$, correspondentes à adição-1,2.

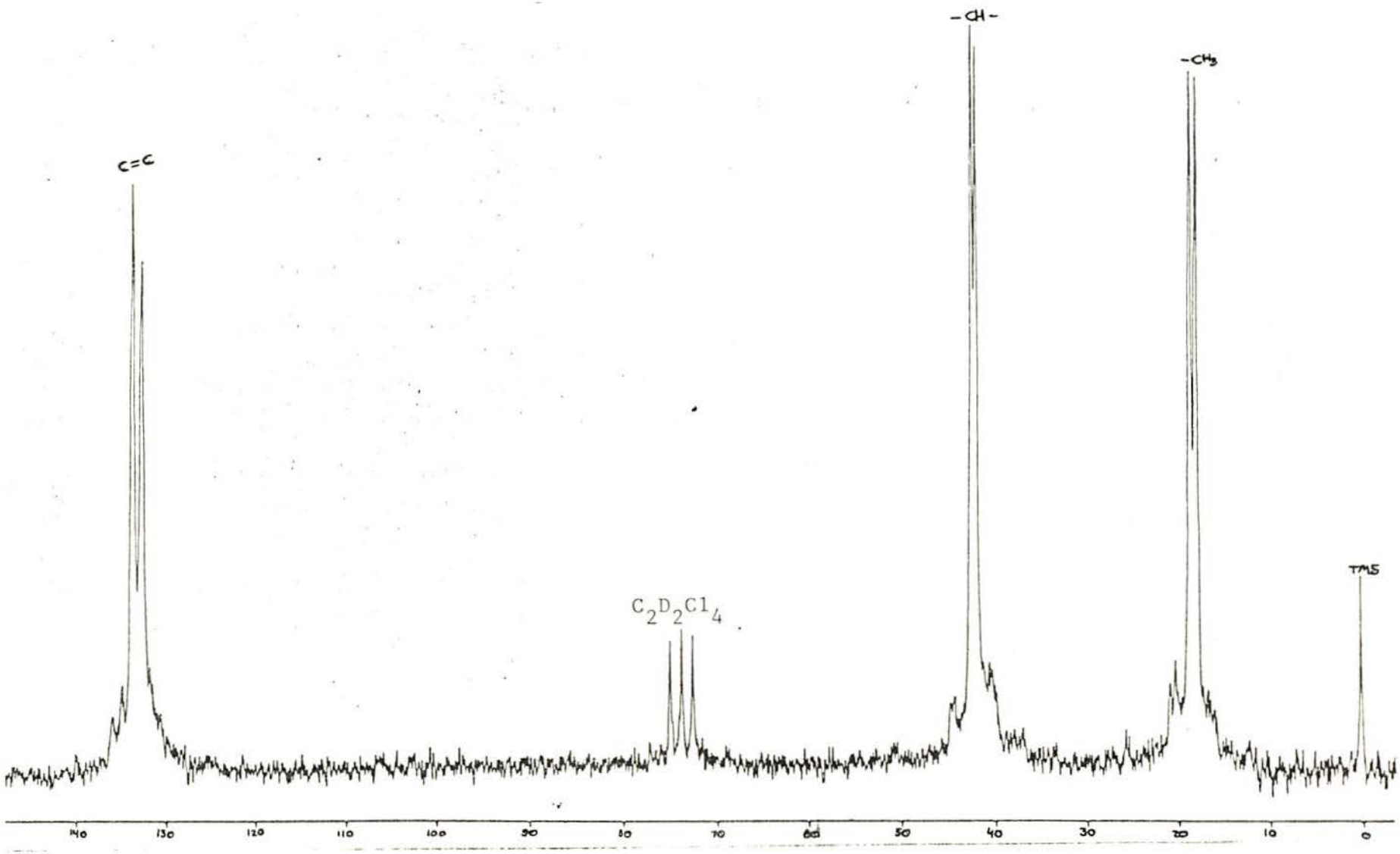


Fig. 22 - Espectro de RNM - C^{13} de poli (2,4-hexadieno) catiônico obtido com BF_3OEt_2 em meio apolar. (Solvente: $C_2D_2Cl_4$; temperatura = 25°C)

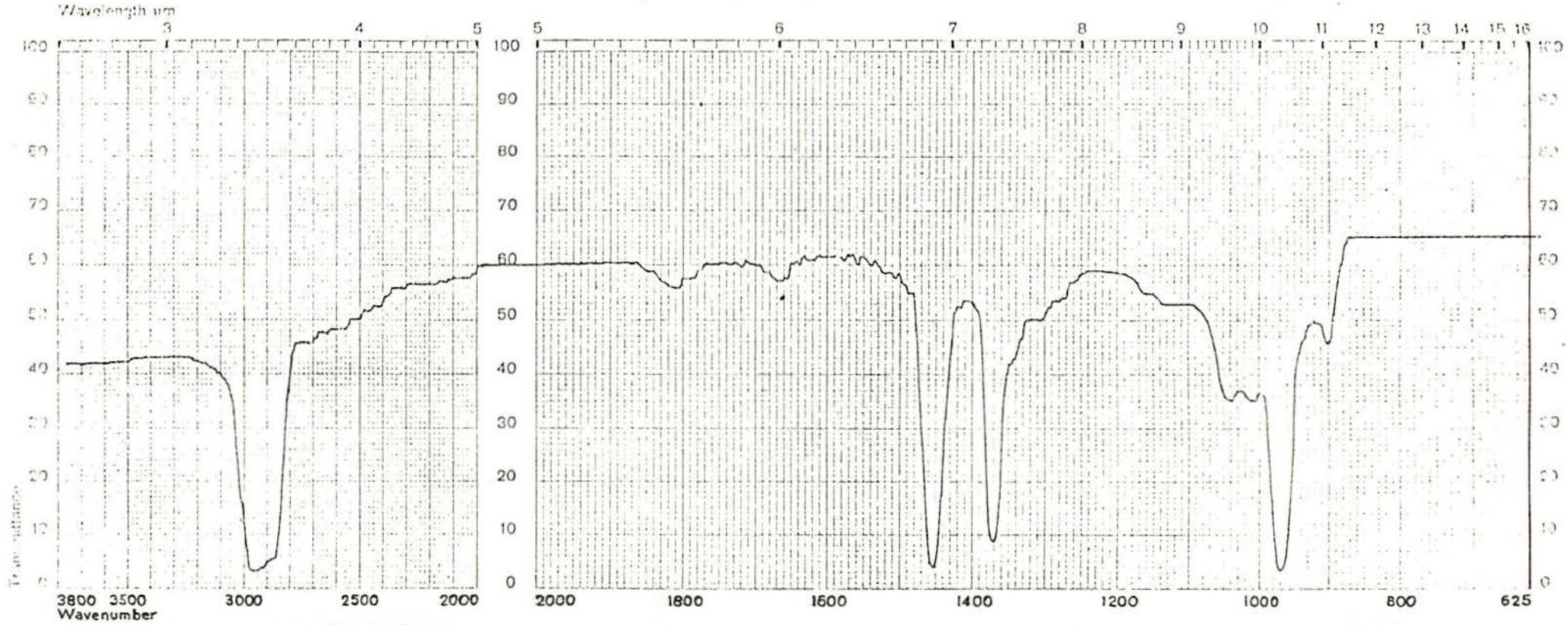


Fig. 23 - Espectro de infravermelho de poli (2,4-hexadieno) obtido por BF_3OEt_2 em meio polar

b) Solubilidade. os polímeros são solúveis à temperatura ambiente, em todos os solventes convencionais, tais como tolueno, benzeno, tretalina, decalina etc.

c) Densidade: a densidade do polímero, independente da polaridade do meio reacional, a 25°C é de 0,98 g/cm^3.

1.1.2 - Discussão

O comportamento do sistema iniciado por BF_3OEt_2, um catalisador solúvel no meio de reação, em relação à temperatura, pode ser explicado através do mecanismo da reação catiônica:

- um maior rendimento de cadeias ativas é alcançado evitando-se as reações secundárias. (ciclização, isomerização e transferência). A temperatura é de grande importância, pois a energia de ativação das reações secundárias é, em geral, maior do que a energia necessária para a iniciação e propagação. Ou seja, quanto mais baixa a temperatura, menores são as probabilidades de ocorrerem reações que possam impedir o crescimento da cadeia, e maior será o peso molecular do produto. No entanto temperaturas muito baixas, em torno de -70°C podem causar uma diminuição da viscosidade por desativação dos centros ativos. Já no caso do WCl_6, um catalisador heterogênio, a temperatura praticamente não afeta o peso molecular. (O mecanismo de iniciação ainda não foi elucidado, por isso, não se pode explicar este comportamento).

Em relação à variação de viscosidade (que pode indi

car o comportamento do peso molecular) com a concentração de indicador, seria de esperar um aumento gradativo daquele, com a diminuição da relação iniciador/monômero. Isto ocorre, quando se altera a relação de $^1/10$ para $^1/100$, mas a diferença para $^1/1000$ é menor. Este mesmo comportamento já foi observado para o estireno, também polimerizado com BF_3OEt_2 (64, 83 - 85) e deve-se à presença de uma terceira substância, denominada de cocatalisador.

Kennedy (64), por utilização de C^{14} marcado no iniciador BF_3OEt_2, determinou que havia a presença de grupos · etila marcados no polímero, mostrando que a iniciação pode ocorrer da seguinte maneira:

$$BF_3\,O\,(C_2H_5)_2 + M \longrightarrow C_2H_5M^+ + \left[BF_3\,OC_2H_5\right]^+$$

Com a adição de água (em quantidades que não excedam a do iniciador), o autor constatou que a velocidade da reação aumentava consideravelmente, e que a quantidade de grupos marcados na cadeia diminuía, levando à proposição do seguinte mecanismo:

$$BF_3O\,(C_2H_5)_2 + H_2O \longrightarrow BF_3H_2O + O(C_2H_5)_2$$

$$BF_3H_2O \longrightarrow (HO\,BF_3)^-\,H^+ \xrightarrow{\diagdown C = C \diagup} H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}^+$$

A água forma um complexo que é mais ativo que o complexo com éter.

As polimerizações são realizadas em linha de vácuo, para diminuir o máximo a concentração de água, que, além de cocatalisador, pode destruir o iniciador ou causar terminação. Mas traços de água permanecem na parede da vidraria e na seringa de injeção do iniciador. Esta quantidade vai ser aproximadamente a mesma para todas as polimerizações, pois o procedimento aplicado para todas é o mesmo. A regulagem do peso molecular será através da concentração de água, pois a velocidade de reação iniciada pelo complexo com água, é maior que a iniciada pelo complexo com éter.

Quanto à polaridade do solvente, o uso de um solvente polar aumenta consideravelmente o peso molecular, pois, com o aumento da polaridade, aumenta o caráter de íons livres do par iônico. No entanto, as restrições estéricas diminuem, e a estrutura é menos regular. Como se observa na tabela 3 quando da polimerização em CH_2Cl_2.

1.2 - POLIMERIZAÇÃO POR VIA RADICAL LIVRE (EMULSÃO)

A polimerização por via radical livre do. . . . . 2,4-hexadieno foi investigada, variando-se a temperatura de reação, o esmulsificante e o estabilizante. Os resultados se encontram na tabela 4.

Como esmulsificante, utilizou-se o Na-laurilsulfato de sódio ou o hexadecilsulfato de sódio, numa proporção de 1 a 10%, (em relação ao monomero) tendo como estabilizadores o $^{n-}$hexadecanol, o $NaHCO_3$ e o $Na_2S_2O_4$.

O produto obtido, em todos os casos, é amorfo, e tem rendimento baixo. O rendimento aumenta quando se usa o hexadecilsulfato de sódio como emulsificante (η = 0,20), mas o produto apresenta viscosidade mais baixo que o obtido por polimerização catiônica do monômero (η = 0,20).

O espectro de infravermelho do produto (fig. 24) mostra bandas de absorção a 840 cm^{-1} (vibração de valência) característico de unidades cis-1,4 e na faixa 1600-1800cm^{-1} (vibração de valência), relativas à adição 1,2 e cis-1,4, além de absorção devida a grupos -OH na cadeia (em torno de 3600cm^{-1}, 1260cm^{-1} e 1040-1150cm^{-1}).

1.3 - POLIMERIZAÇÃO POR CATALISADORES DE ZIEGLER-NATTA

Conforme Murashashi (31) a polimerização do . .. 2,4-hexadieno, por catalisadores de Ziegler-Natta, leva a polímeros com estrutura predominantemente trans-1,4, independentemente da mistura isomérica utilizada (tabela 5). Estes autores obtiveram polímero cristalino de baixo peso molecular através de polimerização com $TiCl_4$-$Al(i\text{-}Bu)_3$ e $Co(acac)_3$-Et_2AlCl.

NOTA: A polimerização em massa do 2,4-hexadieno com ALBN, assim como a sua polimerização anionica (30) levam a um produto amorfo, em forma de óleo.

TABELA 4

POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DO 2,4 HEXADIENO (MISTURA ISOMÉRICA)

ÁGUA	INICIADOR	I/M	EMULSIFICANTE (%)	TEMPO (DIAS)	TEMP. °C	ESTABILIZANTES (%)	RENDIMENTO (%)	OBSERVAÇÕES
7 partes	$(NH_4)_2S_2O_8$	1/2000	Na-lauril 1%	3	25	$NaHCO_3$ = 0,2 $Na_2S_2O_4$ = 0,14	1	coagula após 1 dia
7 partes	$(NH_4)_2S_2O_8$	1/2000	Na-lauril 1%	3	60	$NaHCO_3$ = 0,2 $Na_2S_2O_4$ = 0,14	1	produto = óleo
7 partes	$(NH_4)_2S_2O_8$	1/2000	Na-lauril 10%	3	60	n-Hexadecanol = 0,2	-	coagula
7 partes	$(NH_4)_2S_2O_8$	1/2000	Hexadecil 3%	3	60	$NaHCO_3$ = 0,2 $Na_2S_2O_4$ = 0,14	13	η = 0,20
7 partes	$(NH_4)_2S_2O_8$	1/2000	Na-lauril 3%	3	60	$NaHCO_3$ = 0,2 $Na_2S_2O_4$ = 0,14	1	
7 partes	$(NH_4)_2S_2O_8$	1/2000	Na-lauril 10%	3	60	$NaHCO_3$ = 2% $Na_2S_2O_4$ = 1,4	1	

(Obs.: as proporções são calculadas em relação ao monômero).

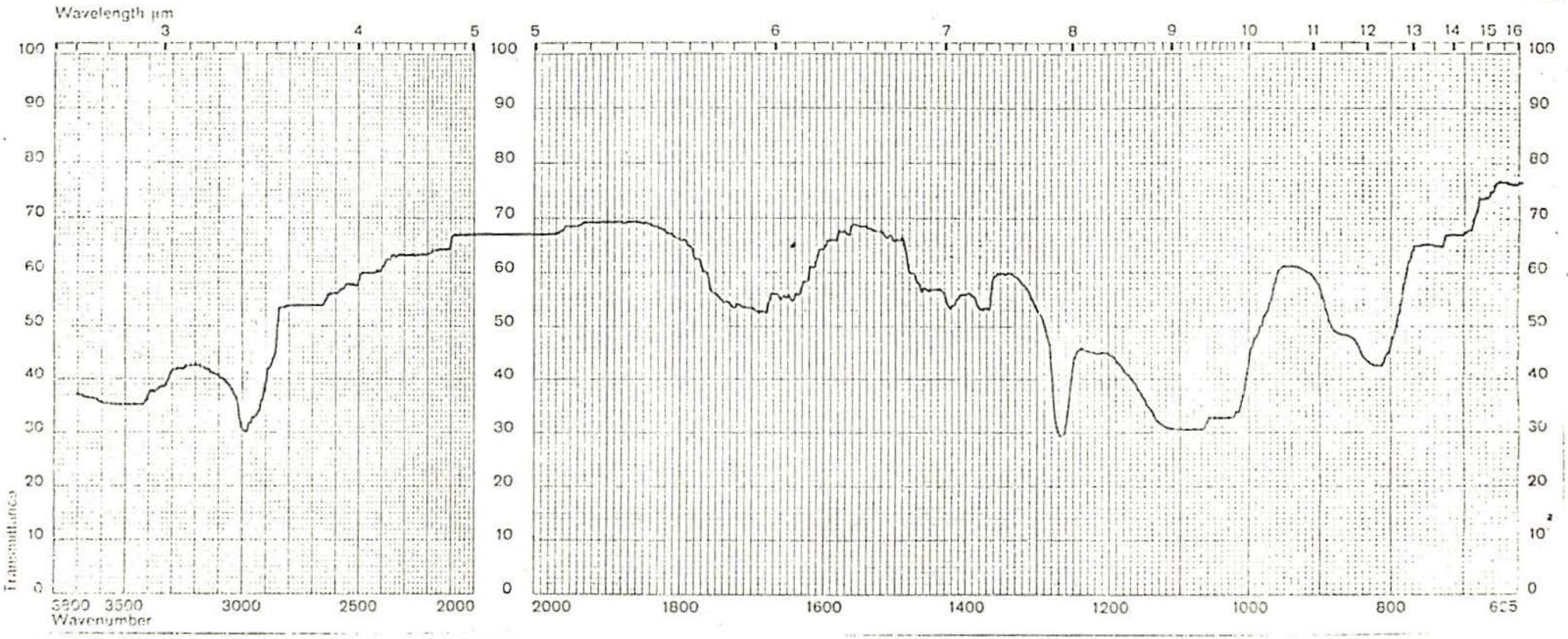


Fig. 24 - Espectro de infravermelho do poli (2,4-hexadieno) obtido em emulsão (via radical livre)

TABELA 5

POLIMERIZAÇÃO POR CATALISADORES DE ZIEGLER-NATTA DO 2,4-HEXADIENO

CATALISADOR	RAZÃO Al/METAL	SOLVENTE	REND. (%)	Pf (°C)	
$TiCl_4/Al(iBu)_3$	1,6	hexano	47	78	0,07
Cp_2TiCl_2-$EtAlCl_2$	3,0	benzeno	52	amorfo	0,31
$VCl_4/Al(iBu)_3$	3,0	hexano	9	amorfo	-
$VCl_3/Al(iBu)_3$	2,5	hexano	0	-	-
$Co(acac)_3$-$EtAlCl_2$	10	benzeno	32	78	0,16

1.4 - POLIMERIZAÇÃO POR QUELATOS E SAIS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

O 2,4-hexadieno foi apenas levemente polimerizado, com uso de sais de cobalto (acetilacetonato de Cobalto) como iniciador. A polimerização, realizada a 60°C em emulsão, tendo laurilsulfato de sódio como emulsificante 5% e cloreto de octila e ciclododecatrieno como ativadores, levou a um polímero amorfo, com rendimento de 1%. Com a duplicação da quantidade de emulsificante, o rendimento aumentou para 10%, mas o produto apreseutou-se contaminado com sais de cobalto de difícil remoção.

A análise de infravermelho mostrou bandas de absorção características de unidades cis-1,4 ($840cm^{-1}$) e produtos de oxidação (fig. 25) ($1210-1280cm^{-1}$ e $1060cm^{-1}$).

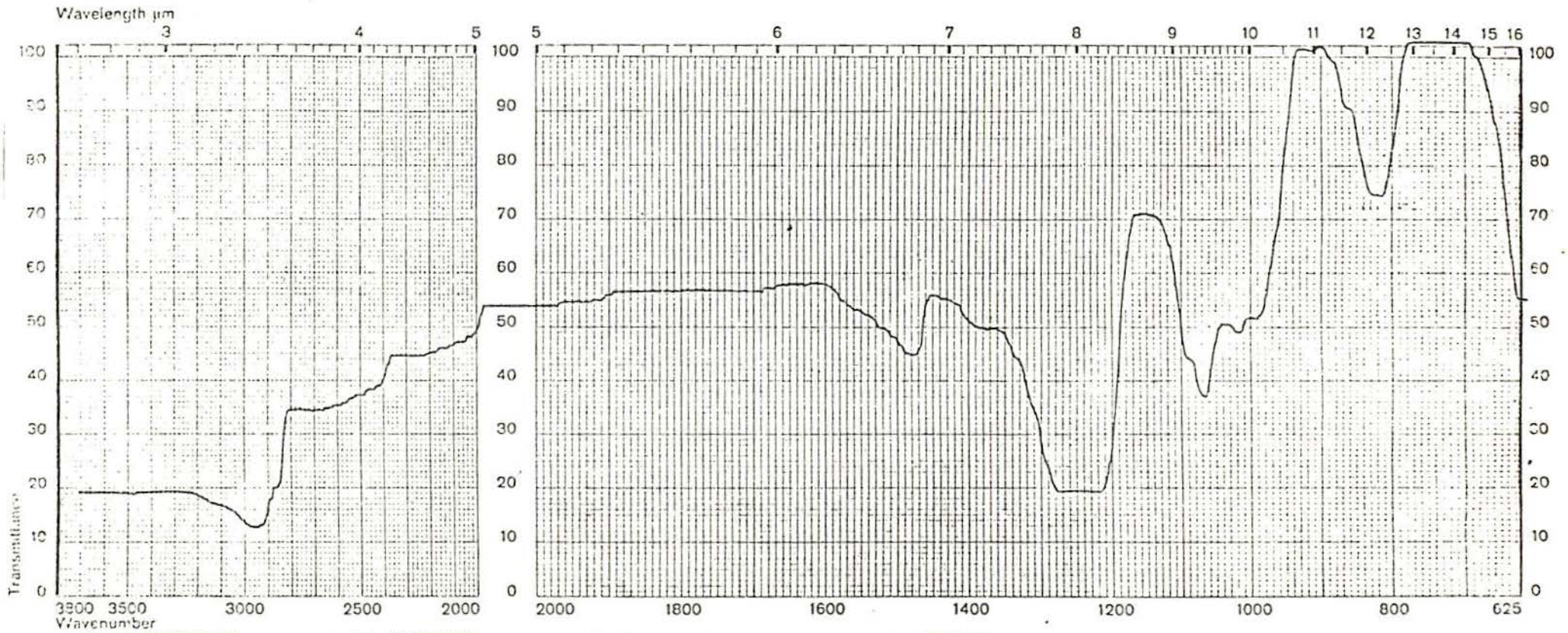


Fig. 25 - Espectro de infravermelho do poli (2,4-hexadieno) obtido por $Co(acac)_3$, em emulsão

Não foi possível polimerizar o 2,4-hexadieno utilizando sais de ródio ($RhCl_3$). A reação foi realizada em meio aquoso, tendo octadieno como ativador e sem emulsificante, pois o sal de ródio já age como tal.

2 - POLIMERIZAÇÃO DO 2,3-DIMETIL-1,3-BUTADIENO

2.1 - POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA

2.1.1 - Resultados

A polimerização catiônica do monômero foi investigada, variando-se as condições de reação:

- iniciadores: BF_3OEt_2, WCl_6, Et_2AlCl;
- relação iniciador/monômero: $^1/_{10}$, $^1/_{80}$, $^1/_{100}$, $^1/_{1000}$, $^1/_{2000}$;
- solventes: tolueno, nitroetano, diclorometano, acetonitrila;
- tempo de reação: 1 a 7 dias;
- temperatura: + 25, -16, -78°C.

Para cada combinação das condições de reação (Tabela 6), determinou-se o rendimento, o peso molecular, o ponto (faixa) de fusão e a estrutura. A viscosidade limite das amostras não pode ser determinada, devido à pequena solubilidade destas, mesmo a temperaturas elevadas, e ao baixo peso molecular, que levava a tempos de escoamento de apenas alguns segundos maiores que o do solvente puro (dentro dos limites de erro do

TABELA 6

POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA DO 2,3-DIMETIL 1,3-BUTADIENO

SOLVENTE	INICIADOR	I/M mol/mol	TEMP. °C	TEMPO DIAS	REND. %	PRODUTO	Pf °C	PESO g/mol	ESTRUTURA	OBSERVAÇÕES
Tolueno	BF_3OEt_2	1/10	- 16	5	66	pó crist.	155-175	1290	trans 1,4 + 10% vinil	o polímero precipita durante a reação
		1/80	- 16	5	60	pó crist.	125-150	-		
		1/100	+ 25	5	60	pó crist.	160-180	1125		
		1/100	- 16	7	55	pó crist.	170-190	1000		
		1/100	- 78	7	1	-	-	-		
		1/85	+ 25	1	40	-	130-175	860		
		1/85	- 16	5	42	-	150-180	-		
		1/1000	- 16	5	31	-	180-205	1240		
Tolueno	WCl_6	1/2000	- 16	5	-	-	-	-	-	
Tolueno	Et_2AlCl	1/100	- 16	5	-	-	-	-	-	
Nitroetano	BF_3OEt_2	1/100	+ 25	1	40	pó crist.	120-180	1110	-	o polímero precipita durante a reação
CH_2Cl_2	BF_3OEt_2	1/100	- 16	5	66	pó crist.	110-170	1905	trans 1,4 + cis 1,4	o polímero precipita durante a reação
CH_3CN	BF_3OEt_2	1/100	- 16	5	1	amorfo	-	-	-	

Concentração de monômero - 0,87 moles

As polimerizações foram realizadas em ampolas, sob atmosfera de N_2.

método).

- conforme a tabela 6, nota-se que o monômero não é reativo frente a todos os catalisadores catiônicos; dos examinados (BF_3OEt_2, WCl_6, Et_2AlCl), apenas o BF_3OEt_2 foi capaz de produzir polímero;

- O rendimento da polimerização iniciada por BF_3OEt_2, I/M = $^1/_{100}$, é favorecido por temperaturas em torno de 25°C (fig. 26 (a));

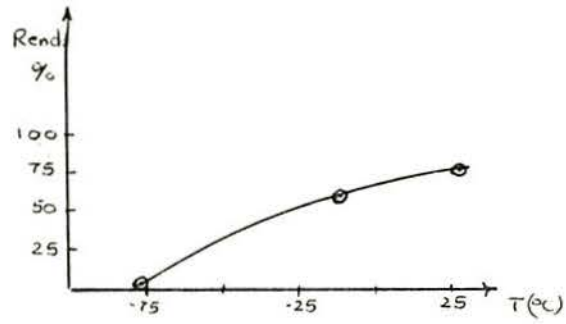
- o rendimento é também favorecido por alta concentração de iniciador (fig. 26 (c)) e meio medianamente polar (fig. 26 (b));

- temperatura ambiente e meio medianamente polar (CH_2Cl_2) parecem favorecer (tabela 6) a obtenção de peso molecular mais elevado;

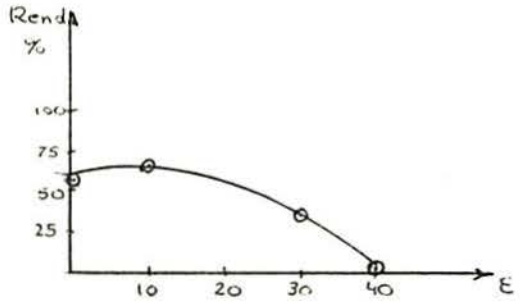
- o peso molecular praticamente não é afetado pela concentração de iniciador (os valores encontrados - para solventes apolares - estão todos por volta de 1,100 g/mol) (Tabela 6);

- solventes fortemente polares como a acetonitrila impedem a polimerização do monômero (tabela 6).

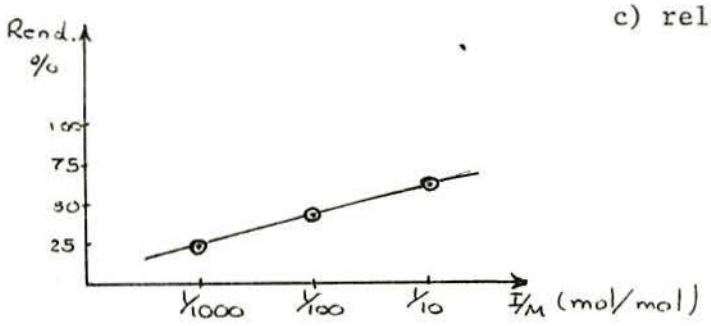
a) Solubilidade: (Tabela 7) A amostra polimerizada em meio apolar (tolueno) apresentou-se de difícil solubilização, mesmo a quente, em solventes polares devido à alta cristalinidade (3, 14), supondo que não ocorreu reticulação (suposição esta comprovada por análise dos espectros de IV e RNM.



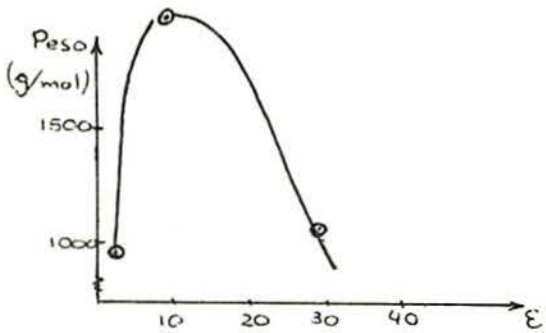
a) rendimento x temperatura para relação iniciador/monômero 1/100, solvente: tolueno - iniciador BF_3OEt_2.



b) rendimento x constante dielétrica (ε)
iniciador: BF_3OEt_2



c) relação rendimento x I/M
solvente: tolueno
iniciador: BF_3OEt_2
temperatura: -16^oC



d) relação peso molecular x constante dielétrica do solvente (ε)
iniciador: BF_3OEt_2
I/M = 1/100

Fig. 26 - Polimerização catiônica do 2,3-dimetil-1,3-butadieno.

A amostra polimerizada em nitroetano (meio polar), com aproximadamente o mesmo peso molecular da sintetizada em tolueno, já se mostrou solúvel a temperatura ambiente em solventes polares (menor cristalinidade).

O comportamento da amostra polimerizada em CH_2Cl_2 não pode ser comparado, pois o peso molecular é quase o dobro dos dois outros polímeros. Não se pode determinar se o problema de solubilização é devido a cristalinidade desta ou ao aumento de peso molecular.

TABELA 7

SOLUBILIDADE DO POLI (2,3-DIMETIL-1,3-BUTADIENO) OBTIDOS EM SOLVENTES POLARES E APOLARES

SOLVENTE	AMOSTRA POLIMERIZADA EM					
	TOLUENO		DICLOROMETANO		NITROETANO	
	25°	solúvel a	25°C	solúvel a	25°C	solúvel a
	PM ≃ 1.100 g/mol.		PM ≃ 1905 g/mol.		PM ≃ 1.100 g/mol.	
Tetralina	turvo	70°C	turvo	65°C	turvo	40°C
Decalina	turvo	70	turvo	90	turvo	60
Benzeno	turvo	80	turvo	80	turvo	60
Tolueno	turvo	70	turvo	80	turvo	60
THF	turvo	70	turvo	90	turvo	70
Nitroetano	turvo	100	turvo	100	turvo	100
CCl_4	turvo	60	turvo	50	solúvel	
$CHCl_3$	turvo	60	turvo	50	solúvel	
$C_6H_4Cl_2$	turvo	90	turvo	50	turvo	40

b) Espectros de infravermelho e RNM:

As figuras 27 e 28 mostram os espectros de infravermelho do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) preparado, respectivamente, em tolueno e diclorometano com BF_3OEt_2.

Os espectros são bastante simples, sugerindo uma estrutura simétrica, do tipo cabeça-cauda, sem ramificações.

O polímero sintetizado usando tolueno como solvente apresenta banda característica de unidades trans-1,4 ($1150cm^{-1}$) e o obtido em CH_2Cl_2, além desta, as relativas a unidades vinila ($1600-1800cm^{-1}$), o que mostra que este último apresenta menor regularidade na cadeia.

O espectro de RNM H^1 da primeira amostra é mostrado na figura 29.

Ao contrário da espectrometria de infravermelho, a de RNM indica claramente a existência de unidades 1,2 (vinila) neste polímero. Como a estrutura é regular e o polímero altamente cristalino, esta fração de unidades vinila pode ser atribuída aos grupos terminais (devido ao peso molecular baixo).

O espectro de C^{13} do polibutadieno catiônico (fig. 30) mostra picos a 18,1 ppm ($-\underline{C}H_3$), 33,5 ppm ($-\underline{C}H_2-$) e a 128,6 (C=C). Comparando estes valores com os obtidos por Ritter (42) (Tabela 8), observa-se uma boa concordância com os valores correspondentes ao polímero com estrutura trans-1,4 sem nenhum conteúdo em unidades cis-1,4.

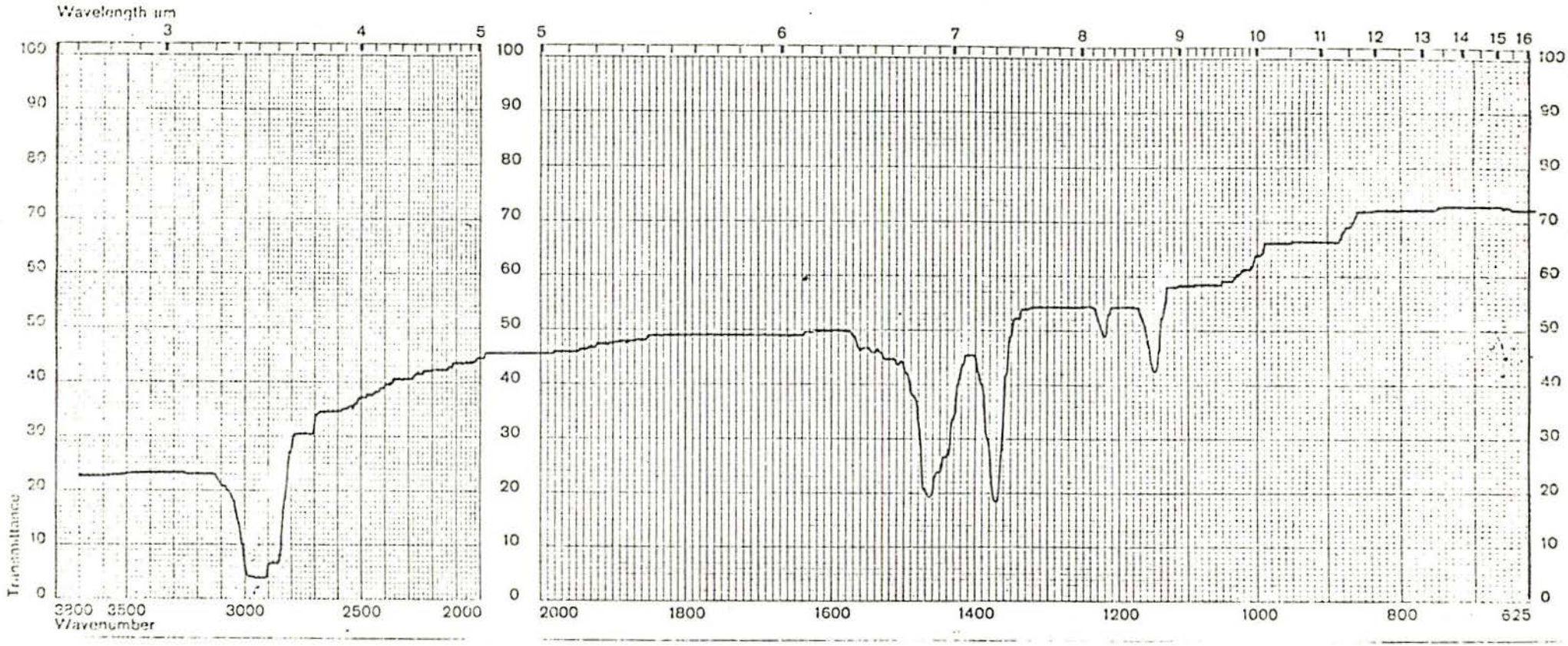


Fig. 27 - Espectro de infravermelho do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) obtido com BF_3OEt_2 em tolueno

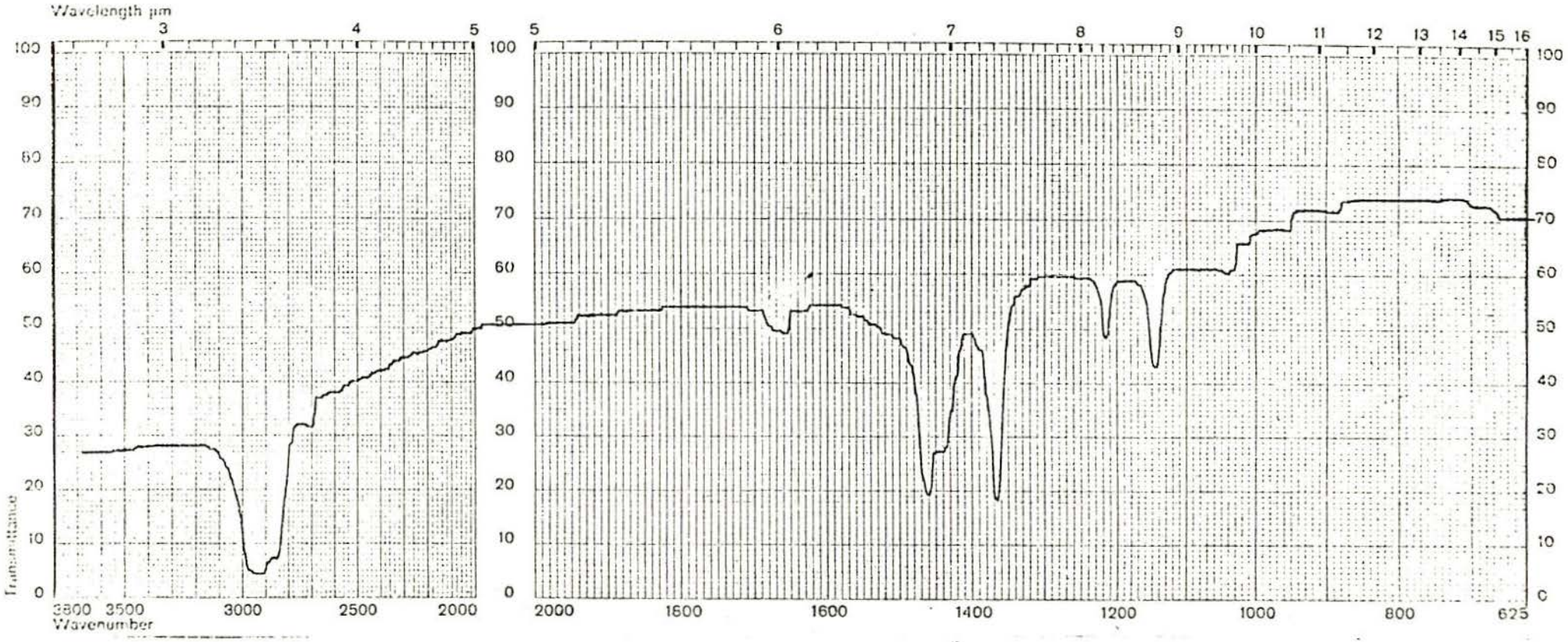


Fig. 28 - Espectro de infravermelho do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) obtido com BF_3OEt_2 em diclorometano

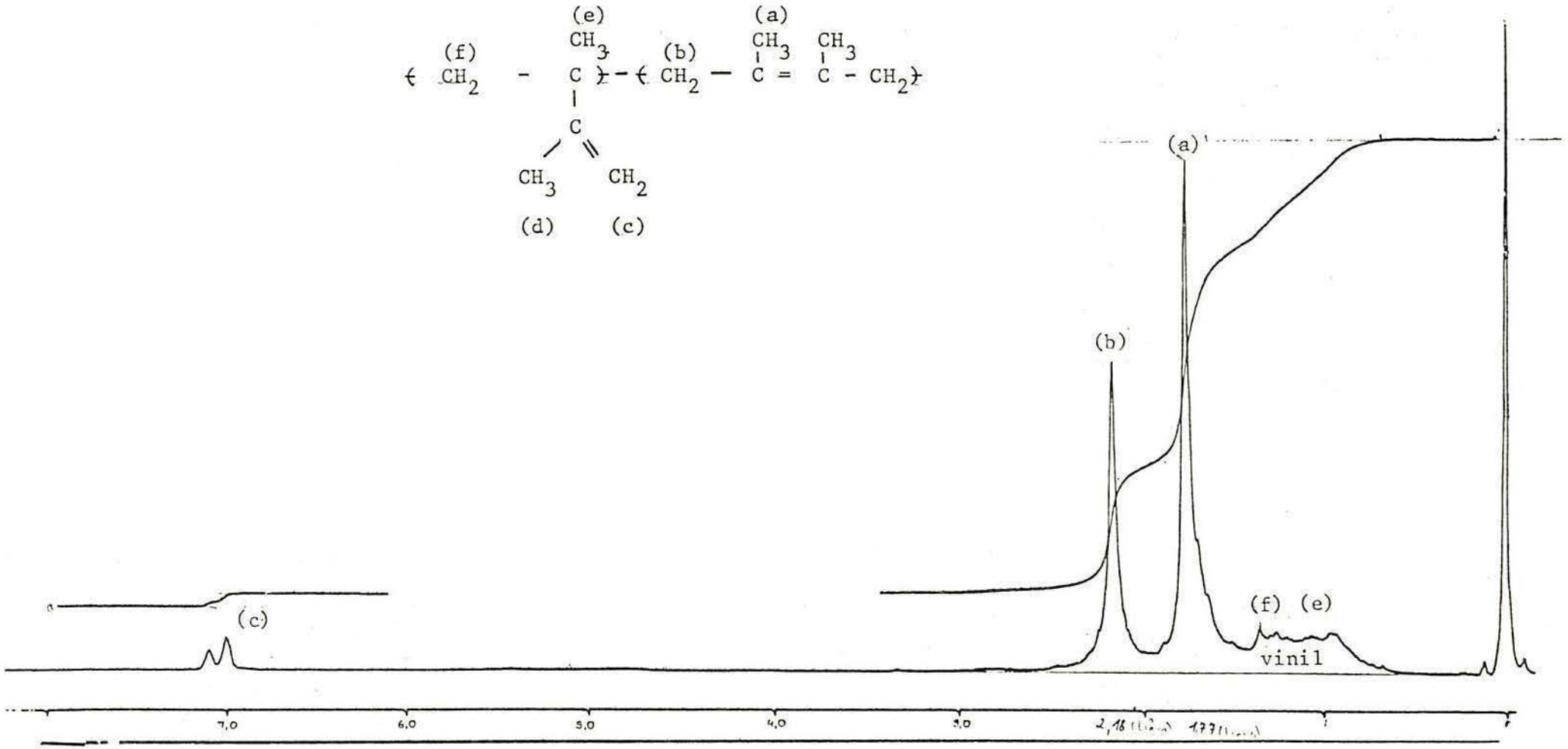


Fig. 29 - Espectro de H^1 RNM do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) obtido em tolueno com BF_3OEt_2 (tolueno-d_8; 70°C)

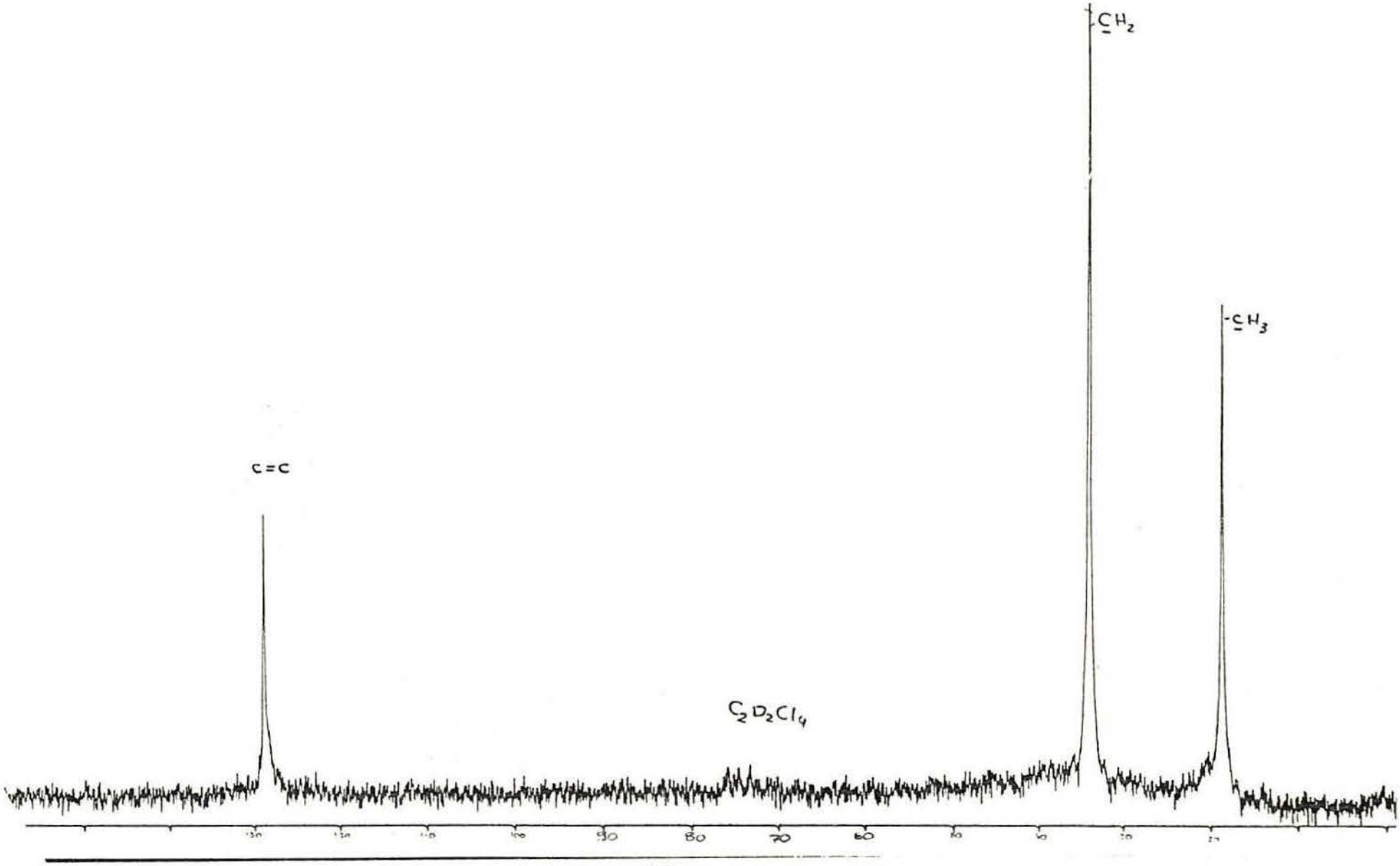


Fig. 30 - Espectro de RNM C^{13} do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) obtido com BF_3OEt_2 em tolueno. (Solvente $C_2D_2Cl_4$, temp. 120°C)

TABELA 8

DESLOCAMENTO QUÍMICO DO ESPECTRO DE C-13 DO POLI (2,3-DIMETIL-1,3-BUTADIENO. SOLVENTE: $CDCl_3$ REFERÊNCIA: TMS. TEMPERATURA: 30°C

CARBONO	EM ppm	SEQUÊNCIA
C_3	18,2	trans
C_3	18,6	cis
C_1	33,0	trans-cis
C_1	33,5	trans-trans
C_1	33,6	cis-cis
C_1	34,2	cis-trans

Já o polímero catiônico obtido com uso de diclorometano como solvente e BF_3OEt_2 como iniciador (fig. 28 e fig. 31) apresenta uma estrutura menos regular, com unidades trans e cis 1,4 e vinila na cadeia.

c) Cristalinidade e ponto de fusão:

O poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) polimerizado em tolueno a -16°C e concentração de iniciador de $^1/_{100}$ em relação ao monômero foi examinado por DSC e raios X, para determinação da cristalinidade e ponto (faixa) de fusão.

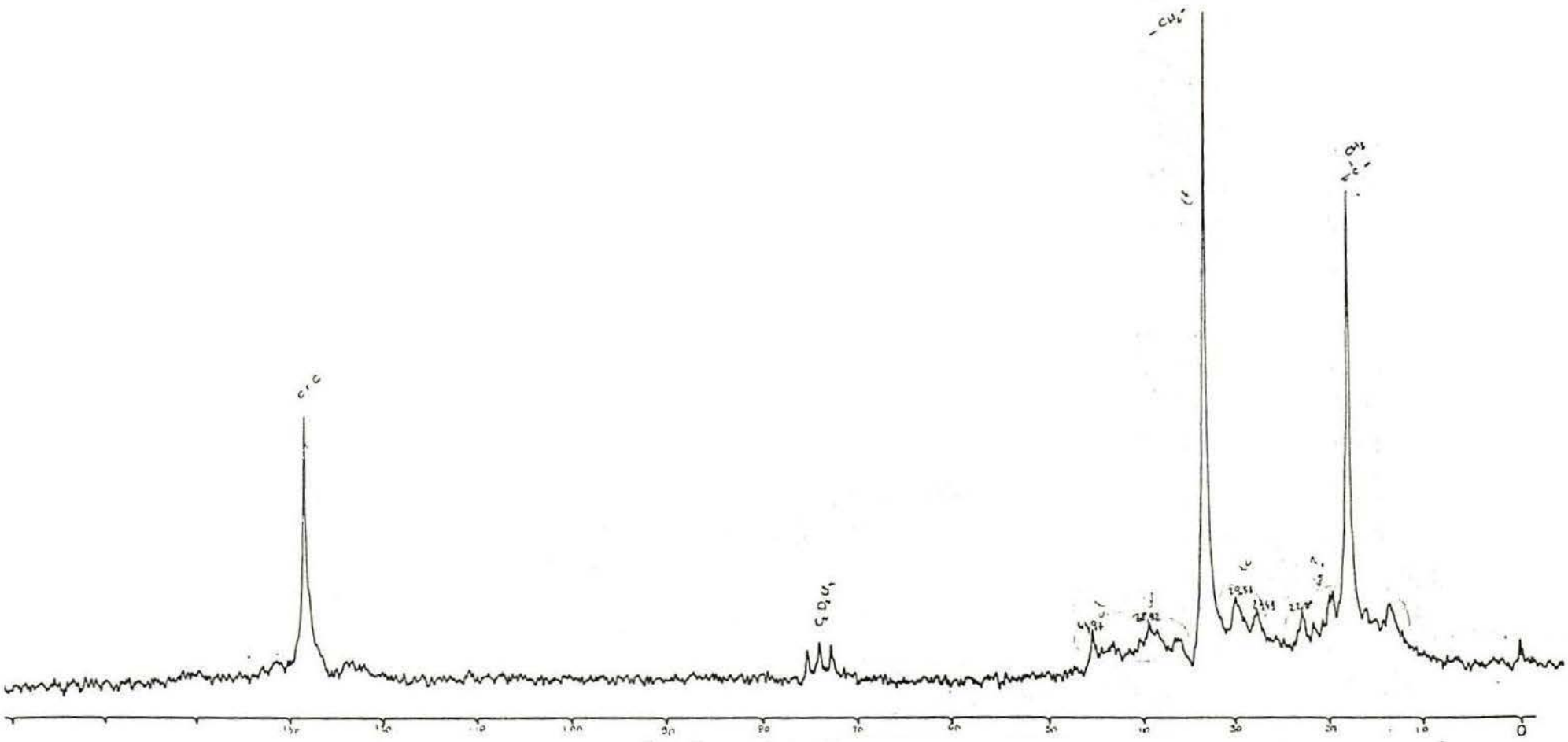


Fig. 31 - Espectro de RNM C^{13} do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) obtido em diclorometano com BF_3OEt_2 ($C_2D_2Cl_4$, 120°C)

Na fotografia obtida por Difração de Raios X (fig. 32) podem ser reconhecidos 6 reflexos, nos seguintes valores de d_{hkl}: 3,70; 3,78; 4,27; 4,58; 5,19; 7,36 Å. Estes valores foram comparados com o da bibliografia (33), como consta da Tabela 9.

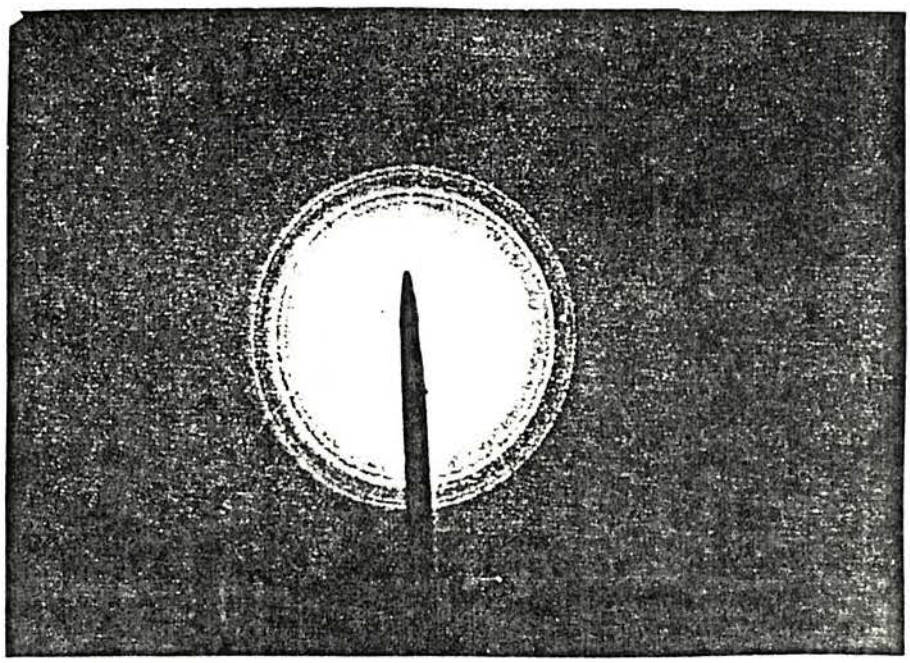


Fig. 32 - Foto do Raio X do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) catiônico polimerizado em tolueno a -16°C, tendo como iniciador BF_3OEt_2 ($^1/100$ em relação ao monômero).

TABELA 9

COMPROVAÇÃO ENTRE OS VALORES DE d_{hkl} OBTIDOS PARA O PDMB CATIÔNICO E DO MESMO POLÍMERO TRANS 1,4 (33) CIS 1,4 (34)

PDMB CATIÔNICO	TRANS 1,4	CIS 1,4
7,4 Å	7,3 Å	6,2 Å
5,2	5,2	5,4
4,6	-	-
4,3	4,3	4,0
3,8	3,8	3,3
3,7	-	-

Além dos valores encontrados na bibliografia para a estrutura trans 1,4, foram identificados mais dois reflexos, a 4,6 e a 3,7 Å.

O difratograma da Figura 33 apresenta picos correspondendo aos seguintes valores de d_{hkl} = 7,22; 5,14 e 4,3 Å.

Não foi possível a determinação precisa da cristalinidade da amostra pela falta de dados comparativos, mas pode-se dizer que esta é alta, levando-se em conta a solubilidade baixa da amostra e seu alto ponto de fusão.

Da amostra sem uma história térmica definida foi tirado um DSC, como mostra a Figura 34. A amostra apresentou uma faixa de fusão variando de 185 a 205°C, com o pico a 200°C. Como o valor obtido pelo método capilar (170 a 190°C) revelou boa concordância com o DSC (erro de 5%), o ponto (faixa) de fusão das

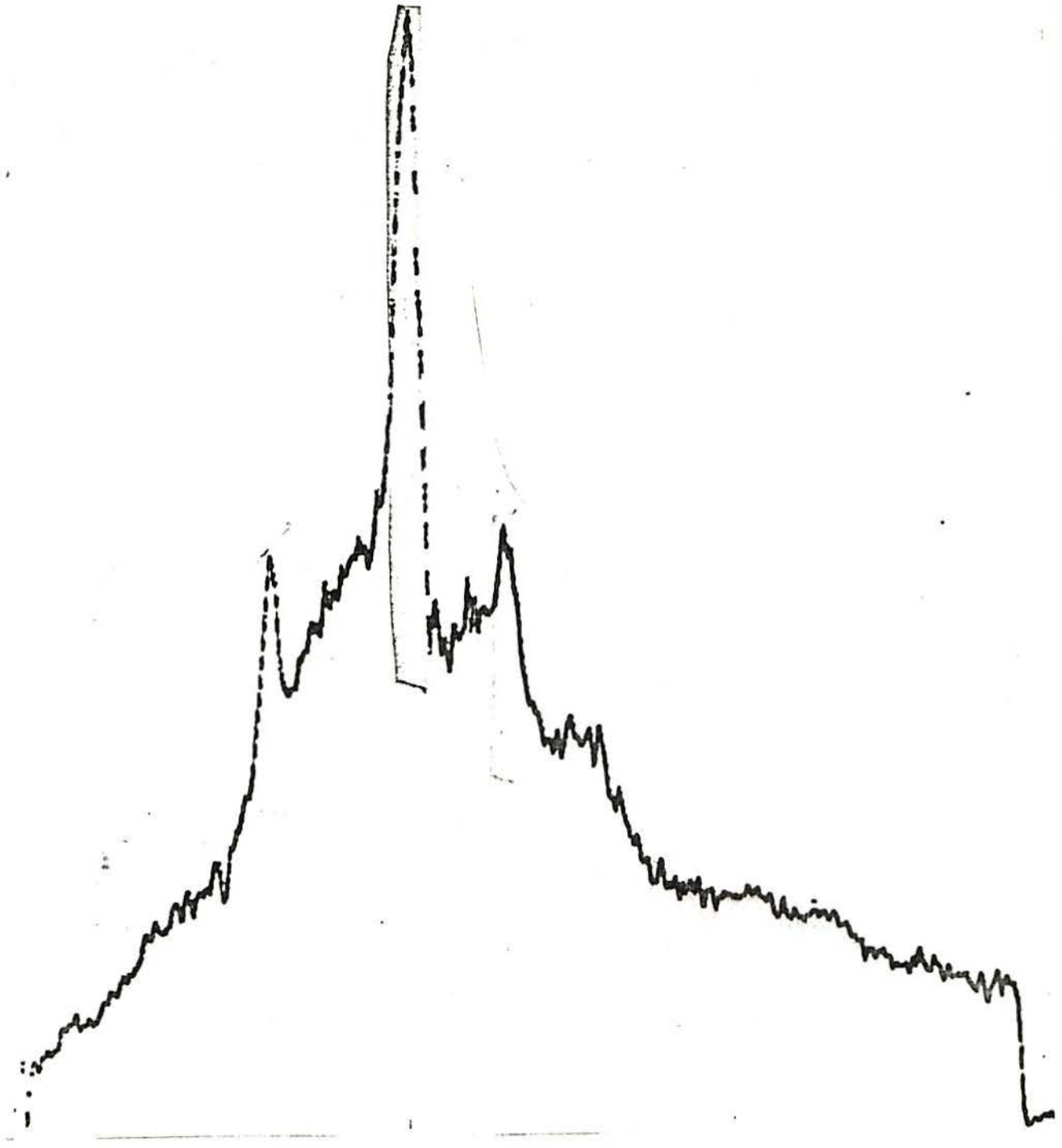


Fig. 33 - Difratograma de Raios X da amostra PDMB polimerizado em tolueno com BF_3OEt_2 ($^1/100$ em relação ao monômero) e a $^-16^oC$

demais amostras foi determinado pelo método capilar, por ser mais rápido e poder realizar-se no próprio laboratório.

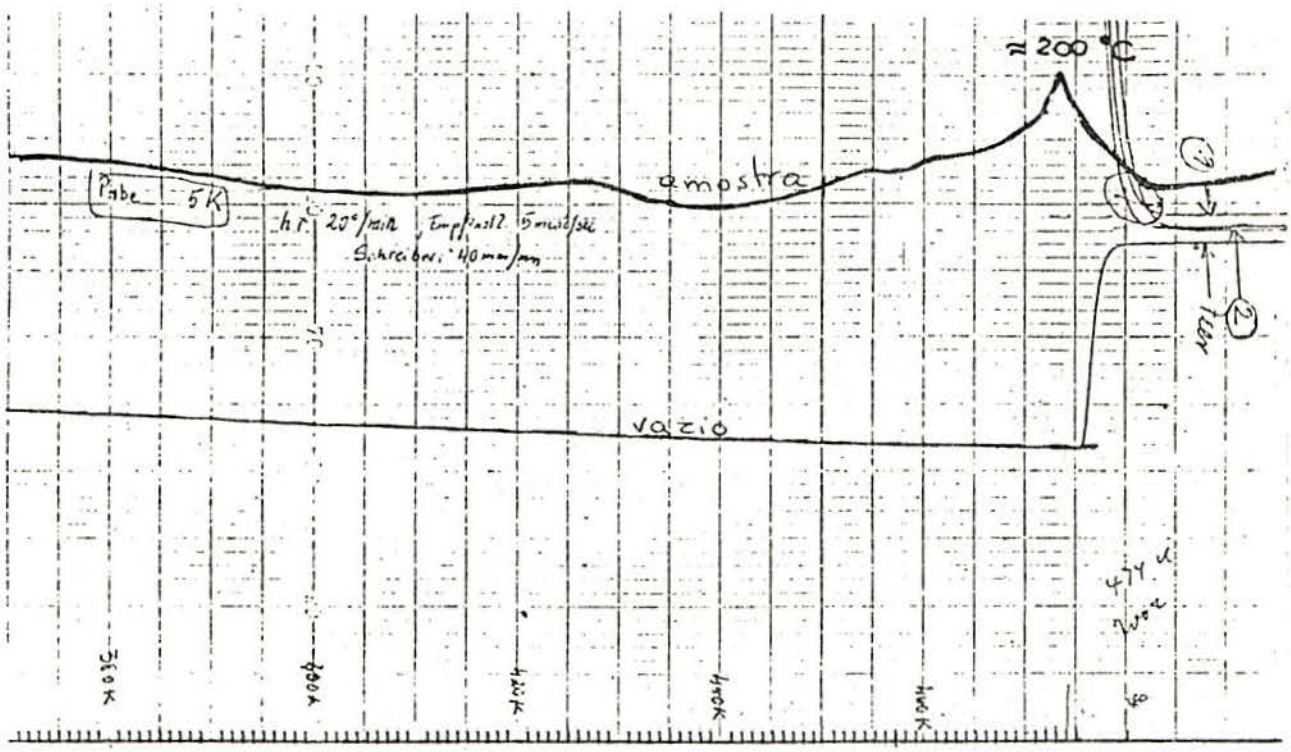


Fig. 34 - DSC da amostra de PDMB obtido por polimerização catiônica em tolueno com BF_3OEt_2 ($^1/100$ em relação ao monômero) a -16°C

2.1.2 - Discussão

Alguns destes dados (baixo peso molecular, efeito do iniciador, da temperatura) podem ser explicados com base na solubilidade do produto formado:

A cadeia, ao atingir um determinado tamanho, torna-se insolúvel no meio (solvente/monômero), e tende a precipitar. O tamanho da cadeia será então controlado pela solubilidade desta no meio. Como temperaturas mais altas aumentam a solubilidade, o peso molecular será também mais alto.

Da mesma maneira explica-se o aumento de peso causado pela polaridade do meio. A polimerização realizada em meios polares leva a um produto mais solúvel (menos cristalino) (Tabela 7) e, portanto, de peso molecular mais elevado. No entanto, no caso da polimerização em nitroetano, isso não ocorre devido à baixíssima solubilidade neste solvente (Tabela 7).

No caso da acetonitrila, ocorre a interação da cadeia ativa com o grupo -CN, levando a uma desativação do cátion e a um baixo rendimento.

A pequena influência da concentração do iniciador é também explicada pela solubilidade. Em cada molécula de iniciador pode ser adicionado apenas um número determinado de monômeros, antes que ocorra a precipitação, e este número é determinado pela solubilidade no meio. Um número menor de moléculas de iniciador leva apenas a um rendimento menor, e não a um maior peso molecular, como o que ocorre para polimerizações em meio homogêneo.

Com os resultados da polimerização catiônica do 2,4-hexadieno e com os dados acima, pode-se propor um mecanismo para a polimerização catiônica de dienos substituídos:

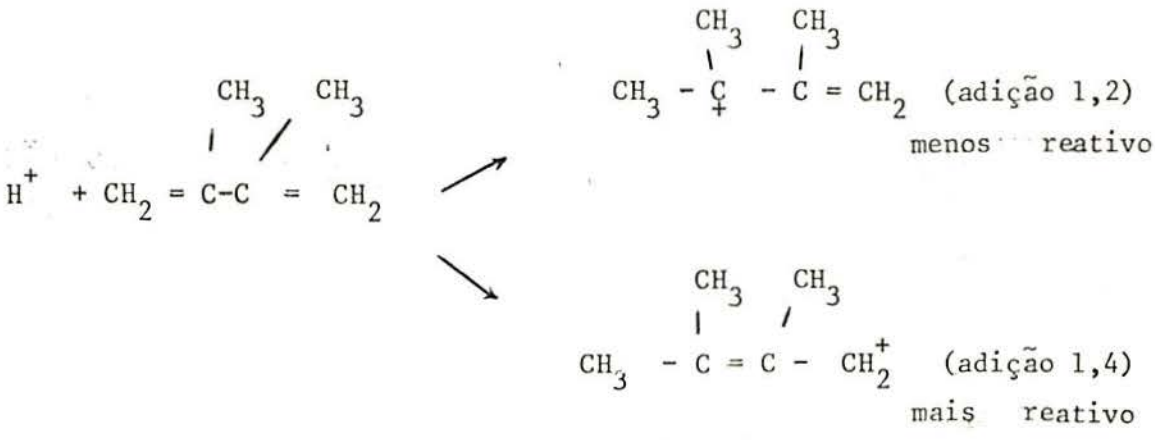
a) Iniciação - a iniciação por ácidos de Lewis (neste caso o BF_3) se dá por ação de um cocatalisador. Foi comprovado (64) que o complexo do ácido com a água é mais ativo que o com éter, e que pequenas quantidades de água aumentam a velocidade de reação, de forma que a iniciação se dá através de H^+ e não através de $C_2H_5^+$.

$$BF_3O(C_2H_5)_2 + H_2O \longrightarrow BF_3H_2O + O(C_2H_5)_2$$

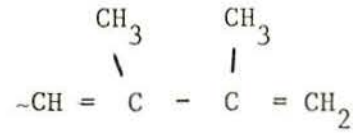
$$BF_3H_2O \longrightarrow HOBF_3^- H^+ \xrightarrow{M} H - M^+$$

b) Propagação - como a estrutura do polímero, tanto no caso do poli (2,4-hexadieno) como do poli . . . . . (2,3-dimetil-1,3-butadieno) apresentou-se predominantemente com unidades trans (tanto para meio apolar quanto para polar), pode-se concluir que o íon de propagação seja do tipo transóide. Tal comportamento já foi também observado para o poliisopreno catiônico (13).

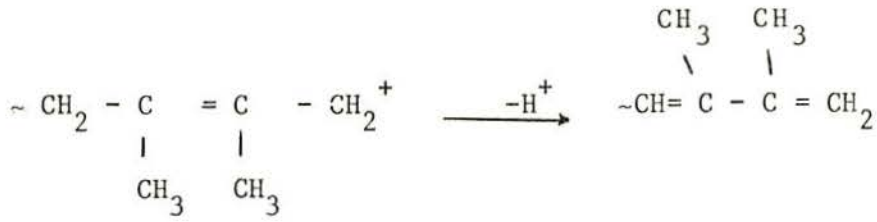
O alto conteúdo em unidades de adição 1,4 é decorrência da estabilidade do cátion. No caso do PDMB temos:



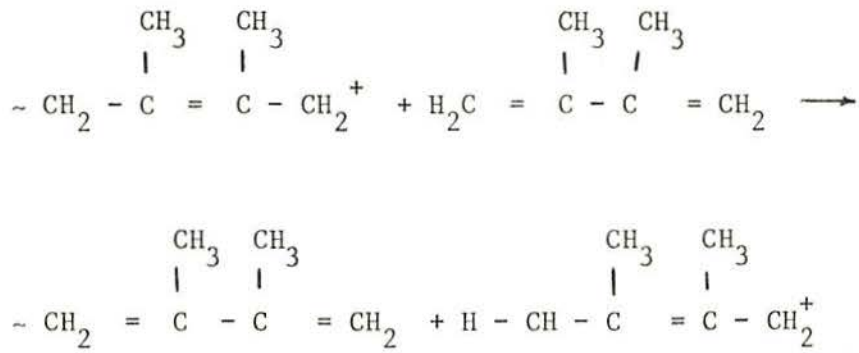
c) Terminação - como foi determinado, o PDMB é altamente cristalino e estereorregular (Tabela 7, fig. 33). Mas, por estudos de RNM (fig. 29), verificou-se a existência de aproximadamente 10% de grupos vinila. Como o peso molecular é baixo (1.000 g/mol.), estes devem corresponder aos grupos terminais:



que são gerados por reações de transferência:



A transferência pode ocorrer com o monômero e com o polímero. Mas, como o polímero não é solúvel no meio de reação, e é mais denso que este tendendo a precipitar, é pouco provável que a transferência ocorra com o polímero. A reação de transferência para o monômero é a seguinte:



A mesma reação deve ocorrer para o poli . . . . . (2,4-hexadieno) explicando assim a existência de grupos vinila na cadeia (em menor proporção -5%-, pois o peso molecular é mais alto ≈ 2.000 g/mol).

2.2 - POLIMERIZAÇÃO POR VIA RADICAL LIVRE

Usando a mesma aparelhagem e produtos químicos utilizados para o 2,4-hexadieno, foi investigada a polimerização em emulsão do 2,3-dimetil-1,3-butadieno (Tabela 10).

O monômero mostrou-se difícil de emulsionar, mesmo alterando-se o emulgante e utilizando-se estabilizante. Ainda assim, o rendimento variou entre 2,5 e 25%.

O produto, amorfo, solúvel em todos os solventes usuais, apresentou, no espectro de infravermelho (Fig. 35), absorção a 820 cm^{-1}, típico de grupos vinila (adição-1,2) e a 710 cm^{-1}, referentes à adição cis-1,4.

A polimerização em massa, do monômero a 60°C, tendo o 2,2'-azoisobutironitrila como iniciador, leva a um produto amorfo, com aproximadamente 45% de unidades cis-1,4 e 10% de adição 1,2.

2.3 - POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA

A microestrutura do polidimetilbutadieno preparado sob várias condições foi extensivamente estudada por diversos autores (38 - 41), usando espectroscopia de RNM e infravermelho.

Foi verificado que o monômero tende a formar um polímero rico em unidades 1,2, em solventes polares, e rico em unidades 1,4, quando polimerizado em solvente não-polar.

TABELA 10

POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DO 2,3-DIMETIL 1,3-BUTADIENO

ÁGUA	INICIADOR	I/M	EMULGANTE (%)	TEMPO (DIAS)	TEMP. °C	ESTABILIZANTES (%)	RENDIMENTO (%)	PRODUTO
7 partes	$(NH_4)_2S_2O_8$	1/2000	Na-Lauril 1%	2	50	$NaHCO_3$ - 0,2 $Na_2S_2O_4$ - 0,14	25	amorfo
7 partes	$(NH_4)_2S_2O_8$	1/2000	Na-Hexadecil + 3%	10	50	$Na_2S_2O_4$ - 0,14 $NaHCO_3$ - 0,2	1	amorfo
7 partes	$(NH_4)_2S_2O_8$	1/2000	Na-Lauril 10%	4	50	$Na_2S_2O_4$ - 0,14 $NaHCO_3$ - 0,2	2,5	amorfo
7 partes	$(NH_4)_2S_2O_8$	1/23	Na-Lauril 5%	5	50	$Na_2S_2O_4$ - 1,25	-	amorfo

Obs.: As proporções são calculadas em relação ao monômero.

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

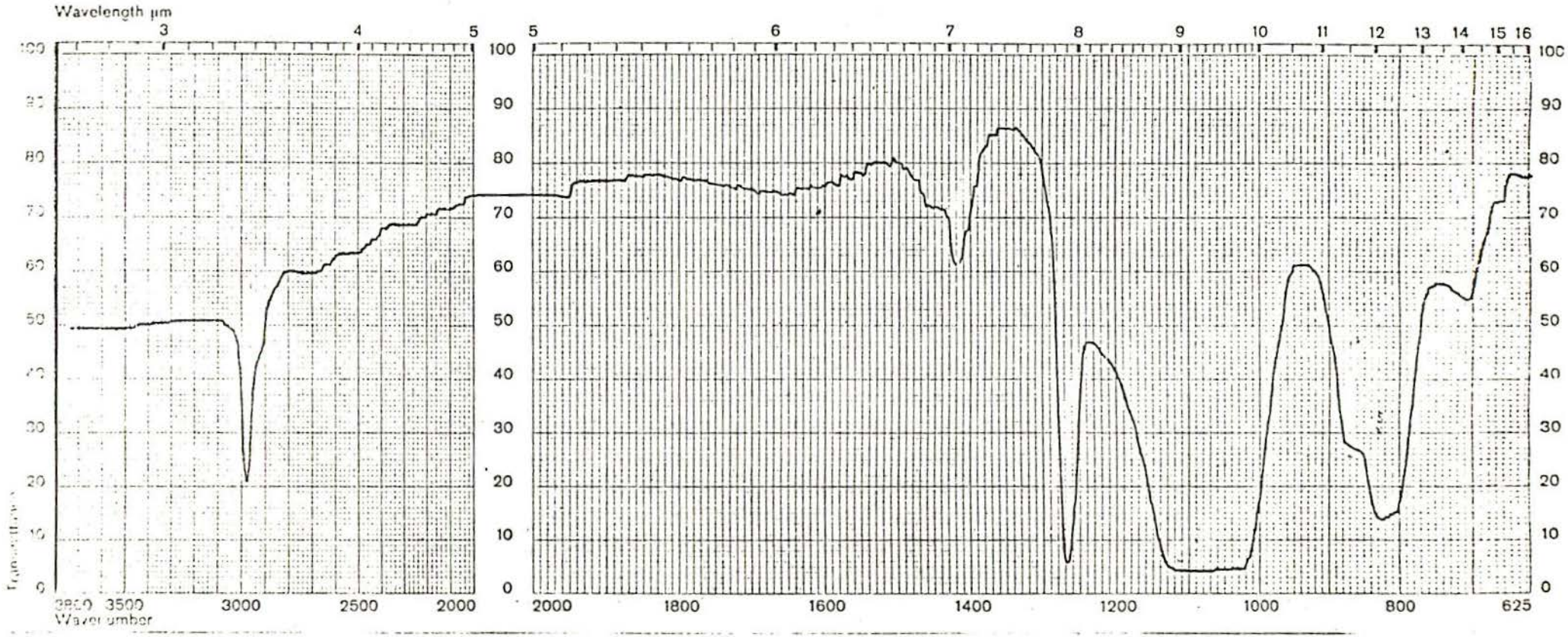


Fig. 35 - Espectro de infravermelho do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) obtido em emulsão (via radical livre)

Além disso, foi constatado que o conteúdo de unidades 1,2 em meios polares depende da temperatura de polimerização (Tabela 11), comportamento que contrasta com o do butadieno e do isopreno.

TABELA 11

POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA DO 2,3-DIMETIL-1,3-BUTADIENO COM BUTIL-LÍTIO

SOLVENTE	TEMPERATURA	ESTRUTURA
Polar	25°C	40 - 45% 1,2
	- 45°C	70 - 75% 1,2
Apolar	60°C	74% trans 1,4 23% cis 1,4

Ao lado dos resultados encontrados na literatura, foi testada a influência do iniciador sobre a polimerização. Usando n-BuLi em solvente apolar, o rendimento, a temperaturas baixas (-16°C), é baixo, e cresce quando a temperatura aumenta. Mas um bom rendimento só é alcançado utilizando-se o ... butil-lítio secundário (que é mais ativo que o normal .... Butil-lítio), e a temperaturas por volta de 60°C. O polímero resultante apresenta um peso molecular da ordem de 40.000 g/mol, e de estrutura predominantemente 1,4. (Tabela 11).

2.4 - POLIMERIZAÇÃO POR CATALISADORES DE ZIEGLER-NATTA

Conforme os trabalhos publicados por Yen (33, 34)

dois tipos estruturalmente diferentes de PDMB podem ser sintetizados com uso do mesmo catalisador, variando apenas a proporção entre seus componentes.

Com alumínio-triisobutil/$TiCl_4$ como catalisador, à razão Al/Ti de 0,25, é possível polimerizar o monômero, levando a um polímero cristalino com estrutura predominantemente trans-1,4 e pf. de 225 a 250°C.

Alterando-se a razão Al/Ti para 1:1 o polímero, também cristalino, com pf. 180 a 190°C passa a ter estrutura cis-1,4.

A determinação da estrutura foi baseada em estudos das informações obtidas por espectrometria de infravermelho e RNM.

2.5 - POLIMERIZAÇÃO VIA FORMAÇÃO DE COMPLEXO COM TIURÉIA

A polimerização de dienos com complexos de tiuréia foi investigada por D. White (35 - 37). Esta técnica utiliza a orientação específica do monômero em relação ao complexo, para obter uma cadeia de estrutura altamente regular.

O PDMB obtido através desta técnica é cristalino e apresenta um alto conteúdo em adição trans-1,4, mas o rendimento é de apenas traços.

2.6 - POLIMERIZAÇÃO POR QUELATOS E SAIS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

O monômero não pode ser polimerizado por sais de ró

dio ou acetilacetonatos metálicos.

2.7 - DENSIDADES

Poli (2,3-dimetil 1,3-butadieno)

catiônico: polimerizado em tolueno: 1,06 g/cm^3

em CH_2Cl_2: 1,00 g/cm^3

em nitroetano: 0,99 g/cm^3

por via radical (emulsão): 1,00 g/cm^3

3 - CLORAÇÃO DO POLI (2,3-DIMETIL-1,3-BUTADIENO)

3.1 - CLORAÇÃO

Amostras de PDMB obtidos por polimerização catiônica, respectivamente em solvente apolar (amostra 1) e em solvente polar (amostra 2), foram clorados. A cloração foi realizada a temperatura ambiente, em ausência de luz passando uma corrente de gás cloro numa solução de polímero em clorofórmio.

Durante a primeira cloração, foram retiradas pequenas amostras para seguir o curso da reação como mostra a figura 36. Pode-se seguir a reação pelo desaparecimento da banda relativa a unidades C=C (1150 cm^{-1}) ou pelo aparecimento da banda a 700-800 cm^{-1} referente à ligação C-Cl.

Após duas horas de reação, a cloração já estava completa, o que foi confirmado por análise elementar:

- valor calculado de conteúdo em cloro (supondo cloração total das ligas duplas): 50%

- Valor observado por anâlise elementar: 29,8 - 51%

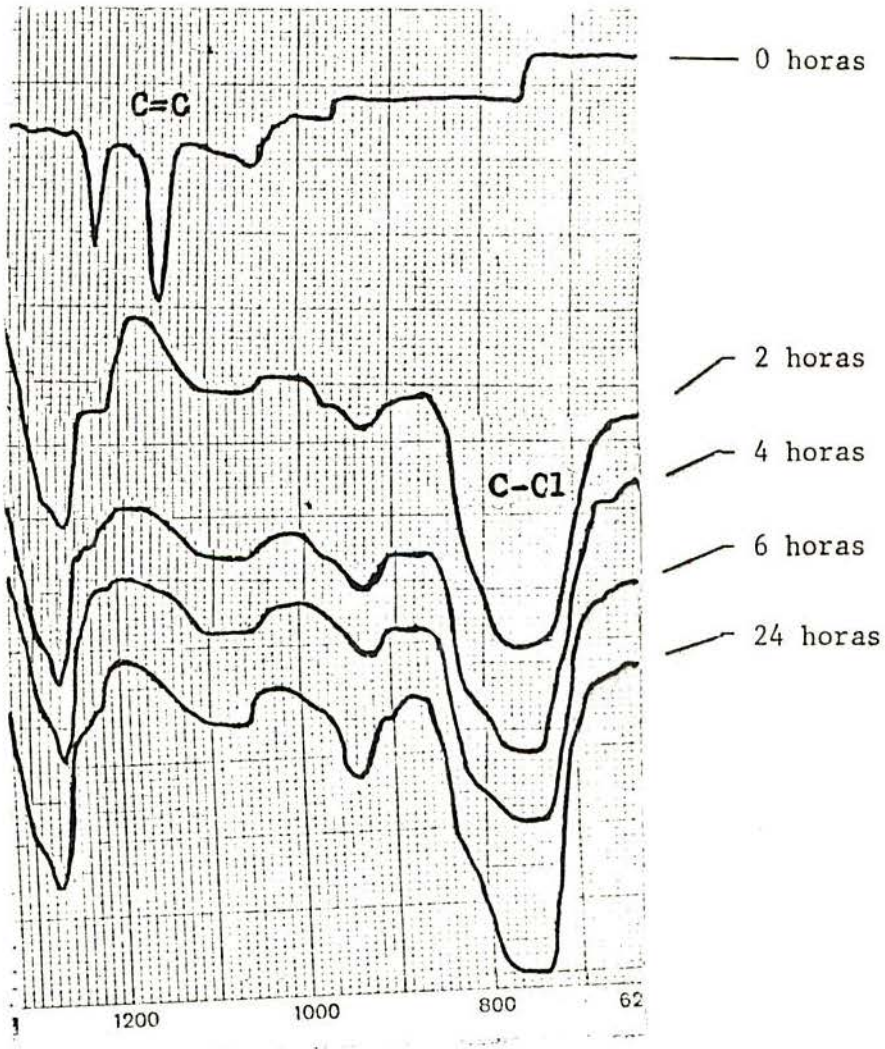


Fig. 36 - Cloração do poli (2,3-dimetil-1,3-butadieno) catiônico (pastilha de KBr).

3.2 - ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO PRODUTO

3.2.1 - Resultados

a) Solubilidade: o produto mostrou-se solúvel à tem-

peratura ambiente, e livre de produto gel (ligações intercruzadas).

b) Espectros de infravermelho e RNM: o espectro de infravermelho de ambas as amostras se mostrou igual (fig. 37): as bandas referentes às unidades C=C cis e trans não estão presentes, ou seja, a liga dupla, na cadeia principal, foi inteiramente clorada. No entanto, a banda correspondente ao grupo vinila (1650 cm^{-1}) permanece. Tal comportamento já foi observado por Bevington (88) para a cloração do polibutadieno.

Na ausência da banda devida ao grupo CH_2Cl, (670 cm^{-1}) pode-se afirmar que os grupos metila não foram clorados, apenas a liga dupla.

O espectro de RNM C^{13} (fig. 38) obtido não é de fácil interpretação. Além dos picos esperados, aparece uma grande quantidade de picos de pequena intensidade. Mesmo os picos correspondentes ao grupo C-Cl não estão separados. No campo do carbono C=C aparecem diferentes picos, que poderiam corresponder a um produto não inteiramente clorado.

3.2.2 - Discussão

A dificuldade na interpretação do espectro de RNM pode ser causada pela eliminação de cloro ou de HCl da macromolécula, levando a estruturas tais como:

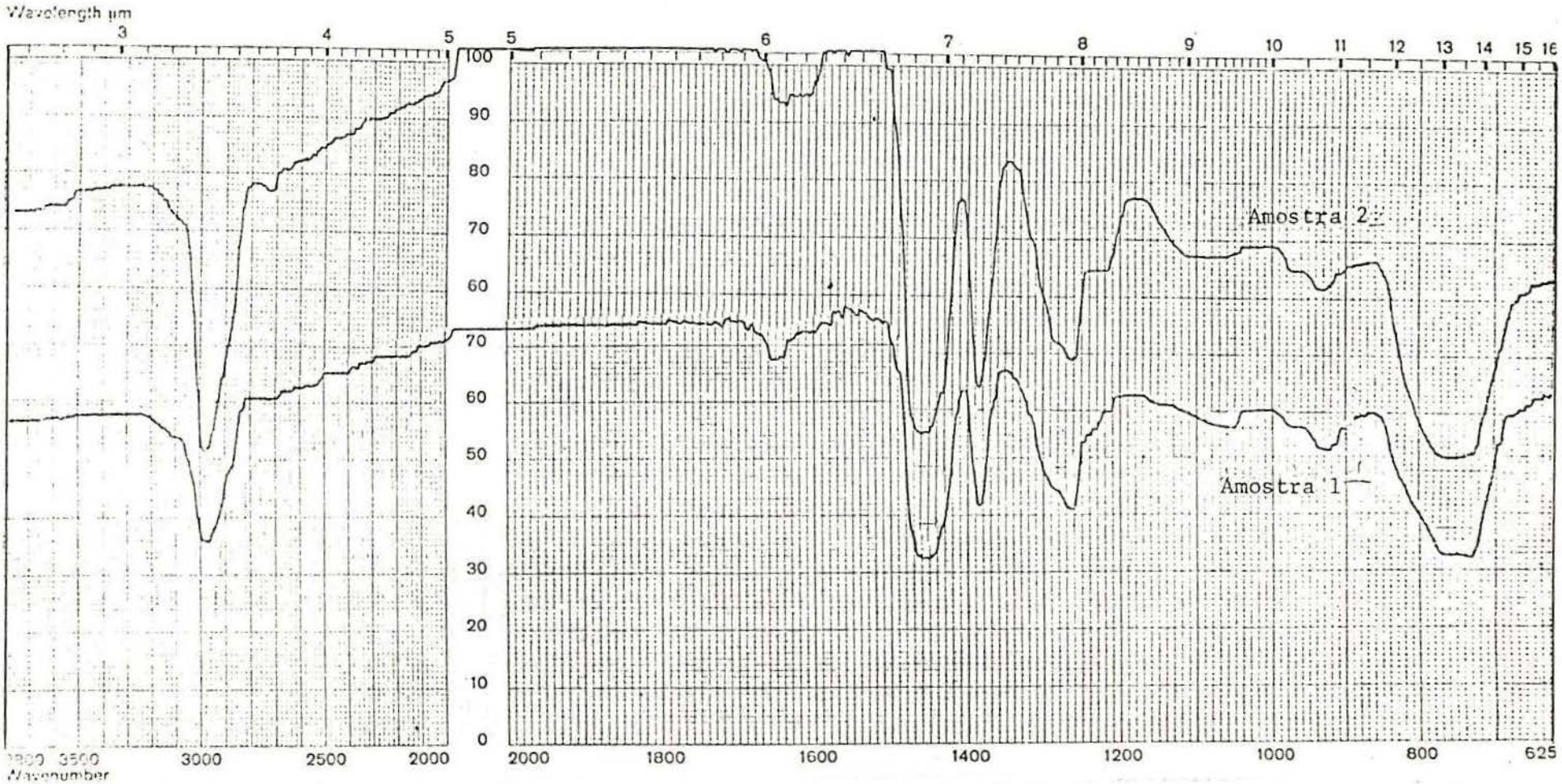


Fig. 37 - Espectro de infravermelho do PDMB clorado

Amostra 1 - Polidimetilbutadieno sintetizado em meio apolar em BF_3OEt_2

Amostra 2 - Polidimetilbutadieno sintetizado em meio polar com BF_3OEt_2

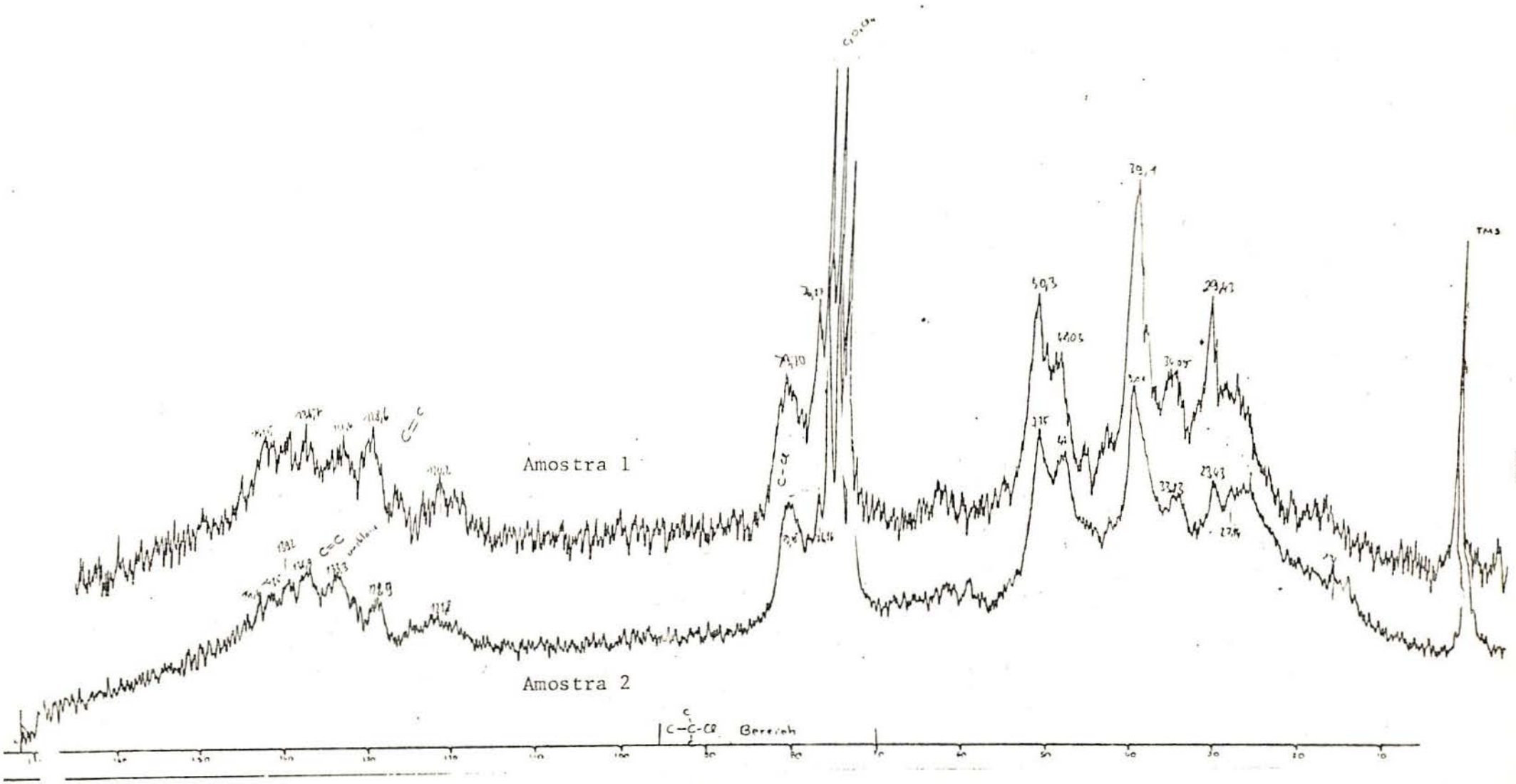
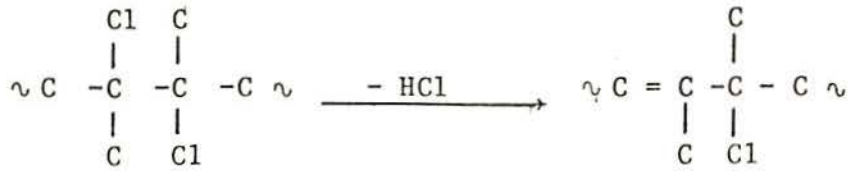


Fig. 38 - Espectro de RNM C^{13} do PDMB clorado ($C_2D_2Cl_4$ a 25°C)

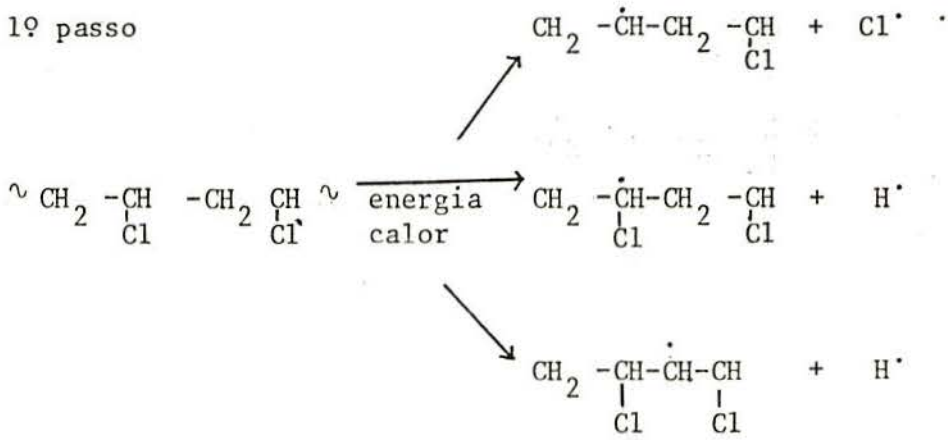
Amostra 1 - Polidimetilbutadieno sintetizado em meio apolar e com BF_3OEt_2

Amostra 2 - Polidimetilbutadieno sintetizado em meio polar e com BF_3OEt_2

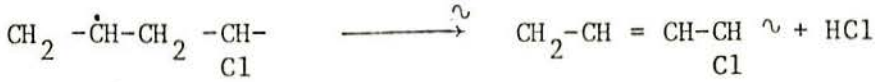


isto é, estruturas que apresentem a liga dupla deslocada, explicando a existência do grande número de picos.

O mesmo comportamento é apresentado pelo PVC (89). O mecanismo mais provável de eliminação, para o PVC, é o que segue:



2º passo



A formação de estruturas de polidienos é responsável pela coloração do produto, variando entre amarelo e marrom, indicando um produto degradado.

Esta mudança de cor do produto foi observada após a análise por RNM da amostra.

d) Degradação - os resultados da análise de RNM le-

varam a um estudo mais detalhado da influência do calor e da luz sobre o produto:

- à temperatura ambiente, 5 minutos após a mistura da amostra com o solvente utilizado no RNM ($C_2D_2Cl_4$), a solução já apresentava uma leve coloração amarela e, após um dia, marrom. O espectro de infravermelho mostrou bandas diferentes das do produto original e do clorado, indicando que uma degradação ocorreu.

- quanto mais alta a temperatura, maior a velocidade de degradação, mesmo em ausência de luz.

e) Densidades - PDMB clorado (amostra 1): 1,43g/cm^3, (amostra 2): 1,33g/cm^3

4 - HIDROGENAÇÃO DO POLI (2,3-DIMETIL-1,3-BUTADIENO)

4.1 - HIDROGENAÇÃO

Sob as condições experimentais citadas na seção 3 da parte III, foram hidrogenadas amostras de PDMB catiônico obtidos em solvente apolar (amostra 1) e em solvente polar (amostra 2).

4.2 - ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO PRODUTO

O polímero obtido das duas amostras era amorfo.

a) Amostra 1 - devido ao baixo peso molecular do po-

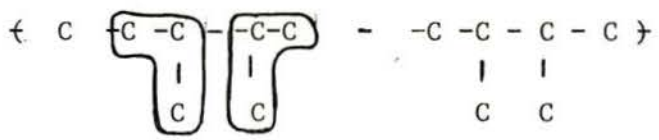
límero original (1.000 g/mol), o produto hidrogenado não pode ser precipitado em metanol. A solução, concentrada por evaporação do tolueno, foi lavada com metanol. A análise elementar do produto indicou uma conversão de 85%, após 48 horas de tratamento. A comparação entre o espectro de infravermelho do polímero original (fig. 27) e do hidrogenado (fig. 39) mostra uma diminuição da intensidade da banda a 1150 cm^{-1}, correspondente a liga dupla, indicando uma hidrogenação parcial.

b) Amostra 2 - apesar de o polímero apresentar peso molecular mais alto, o produto hidrogenado também não pode ser precipitado em metanol.

A análise de infravermelho do produto hidrogenado (fig. 40) sustentada pelo espectro de RNM (fig. 41) mostra uma hidrogenação completa.

A diferença de conversão, entre as duas amostras, é devida à diferenção de cristalinidade de ambas (seção 6.2.1.b). A primeira, por ser mais cristalina, é menos acessível e mais difícil de hidrogenar.

A estrutura do polímero completamente hidrogenada é a de um polipropileno, adição cabeça-a-cabeça.



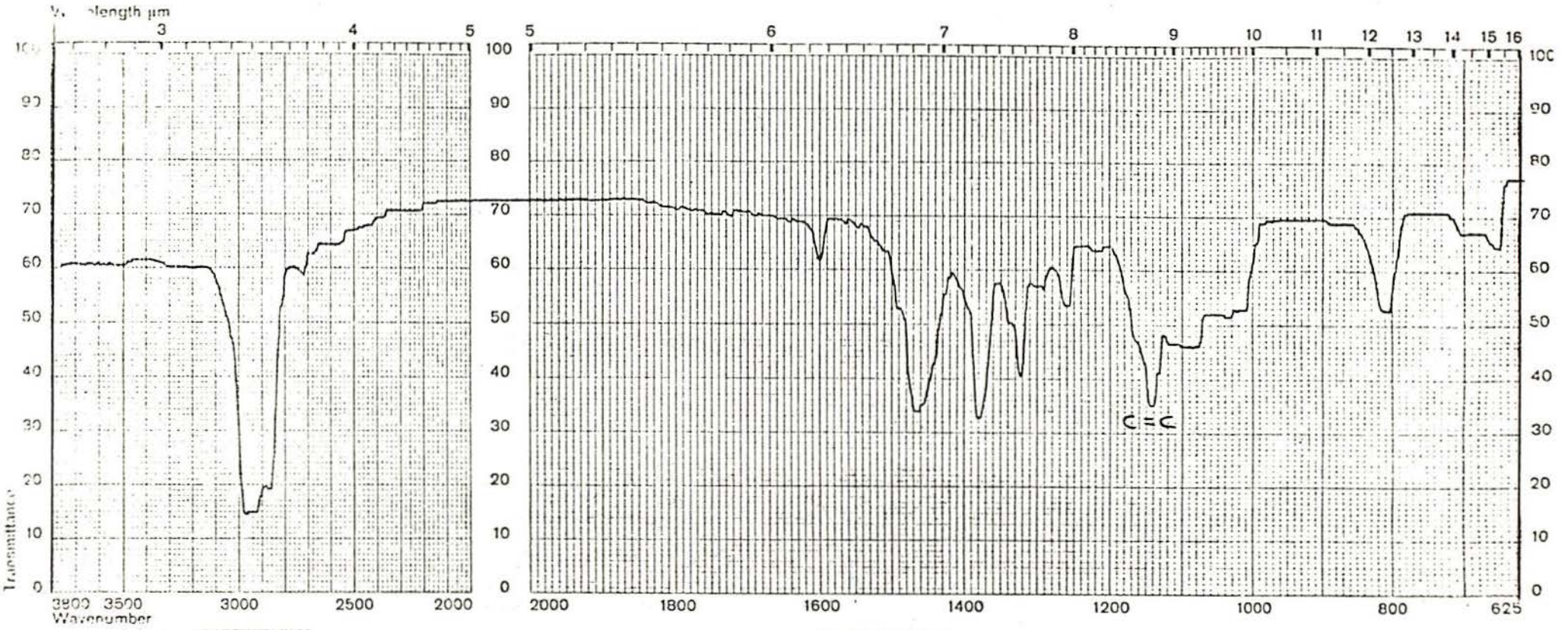


Fig. 39 - Espectro de infravermelho do PDMB hidrogenado

Amostra 1 - PDMB sintetizado em meio apolar com BF_3OEt_2.

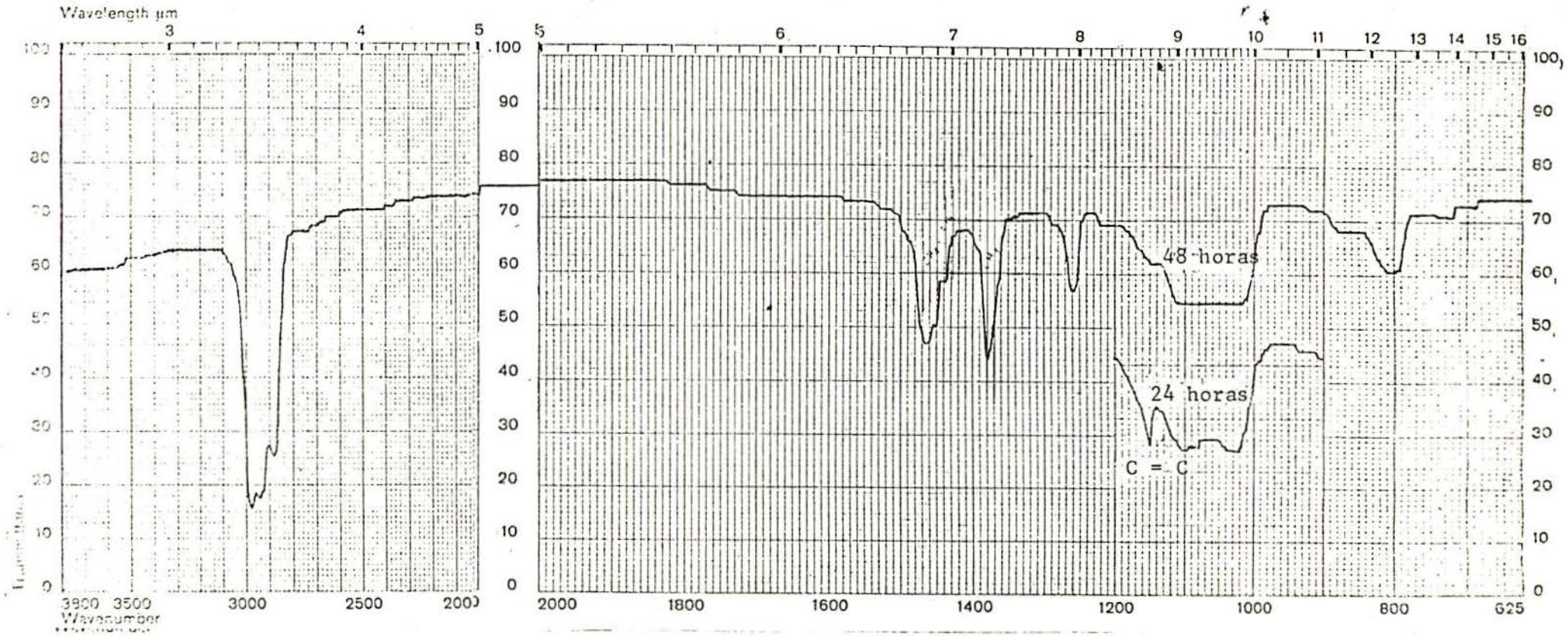


Fig. 40 - Espectro de infravermelho do polidimetilbutadieno hidrogenado.
Amostra 2 - PDMB sintetizado em meio polar com BF_3OEt_2.

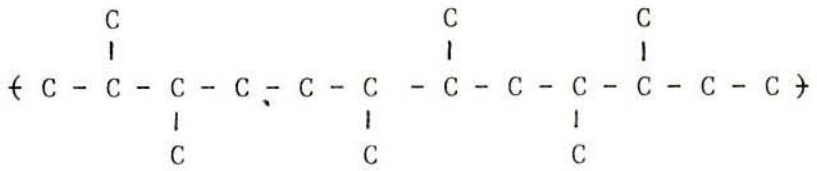
A figura 41 mostra o espectro de RNM C^{13} do polímero totalmente hidrogenado. O espectro exibe 6 picos, indicando que 2 ressonâncias aparecem para cada tipo de carbono presente no polímero:

36,5 e 37,2 ppm - CH

32,3 e 32,5 ppm - CH_2

13,8 e 13,9 ppm - CH_3

De acordo com Möller, (89 a 94) que investigou a estrutura do polipropileno, ela é do tipo treodiatático:



c) Solubilidade: as amostras são solúveis em solventes orgânicos, à temperatura ambiente.

d) Densidade - amostra 1: 0,98 g/cm^3

amostra 2: 0,99 g/cm^3

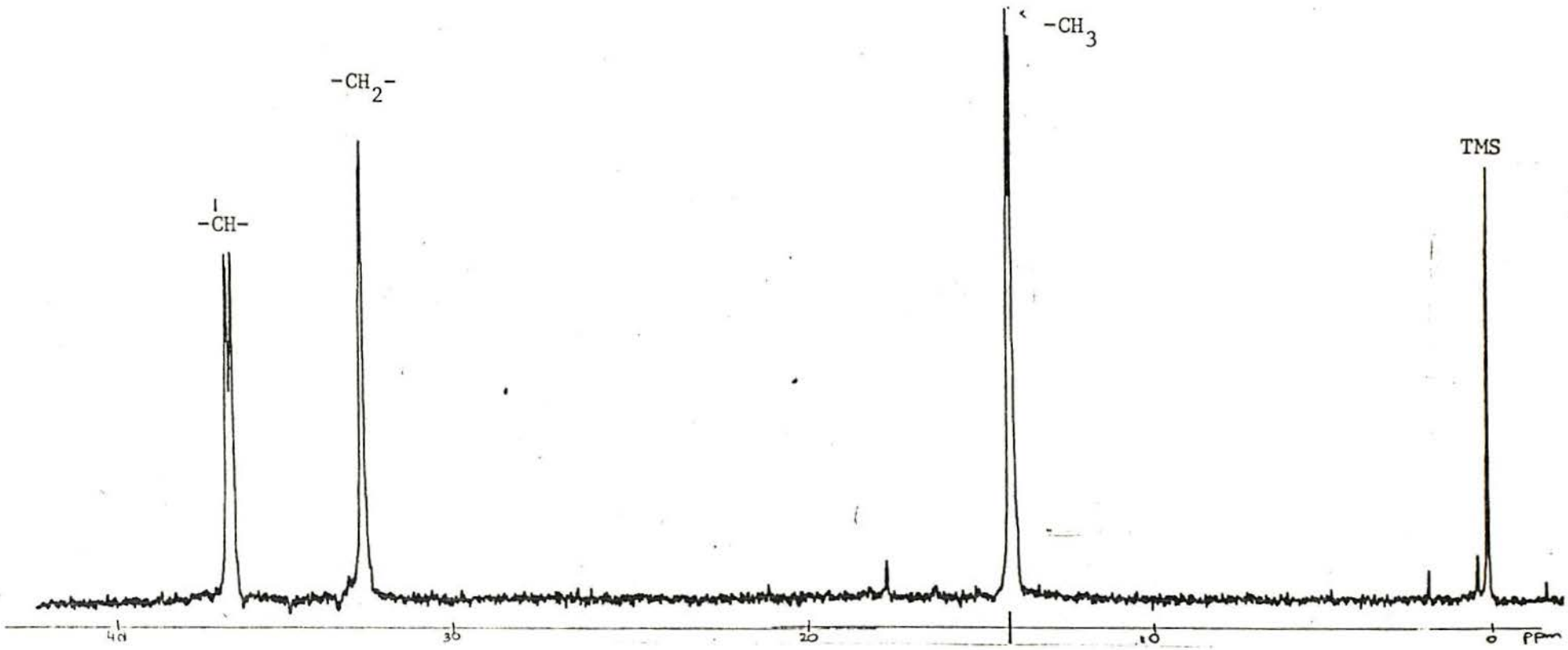


Fig . 41 - Espectro de RNM C^{13} do PDMB hidrogenado
Amostra 2: polidimetilbutadieno sintetizado em
CH_2Cl_2 com BF_3OEt_2
Solvente: $C_2D_2Cl_4$
$30^{o}C$

V - CONCLUSÕES

O polibutadieno e o poliisopreno têm sido largamente estudados e, sua utilização técnica é bastante difundida. No entanto, pouco tem sido publicado quanto a polidienos de estrutura mais complexa. Com o objetivo de ajudar a preencher esta lacuna, foi investigada, neste trabalho, a polimerização de dois dienos de estrutura similar: o 2,3-dimetil-1,3-butadieno e o 2,4-hexadieno. Os polímeros obtidos foram caracterizados quanto às suas propriedades físicas e estrutura e, após, modificados por cloração e hidrogenação.

Os resultados, assim como sua discussão, foram apresentados no capítulo correspondente, e encontram-se a seguir, resumidos.

Dos monômeros estudados, obtém-se alto peso molecular apenas por polimerização aniônica do 2,3-dimetil-1,3-butadieno. Usando também iniciadores aniônicos, não foi possível polimerizar o 2,4-hexadieno provavelmente devido a um impedimento espacial do grupo metila na cadeia em crescimento e às diferenres reatividades nos isômeros.

A polimerização aniônica, apesar das dificuldades técnicas que apresenta (trabalho em alto vácuo e em meio livre de água), torna-se interessante para um investigação futura com o objetivo de otimizar as variáveis do processo.

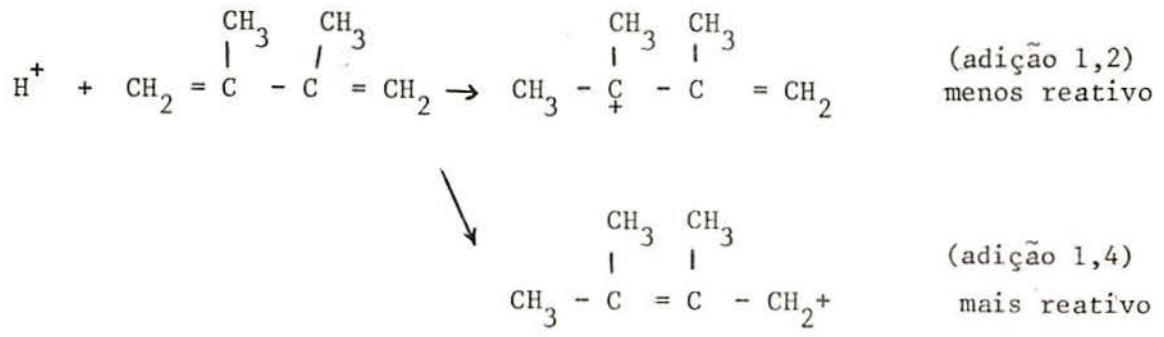
Por polimerização catiônica obtêm-se, de ambos os monômeros, cadeias poliméricas com estrutura predominantemente trans-1,4 sugerindo que o cátion de propagação seja do tipo transóide. O polímero obtido a partir do 2,4-hexadieno é amorfo e solúvel à temperatura ambiente. Já o obtido do . . . . . 2,3-dimetil-1,3-butadieno é altamente cristalino, com ponto de fusão de aproximadamente 200°C e insolúvel em todos os solventes à temperatura ambiente. Ambos têm baixo peso molecular: o primeiro devido a um impedimento espacial do grupo metila e à diferente reatividade dos monômeros; o segundo, além deste fator, devido à baixa solubilidade do polímero no meio reacional (o que impede um maior crescimento da cadeia antes que ocorra a precipitação).

Com os resultados da polimerização catiônica dos dois dienos, pode-se propor um mecanismo de sua polimerização: a iniciação, quando se usam ácidos de Lewis como catalisadores, se dá por meio de cocatalisadores:

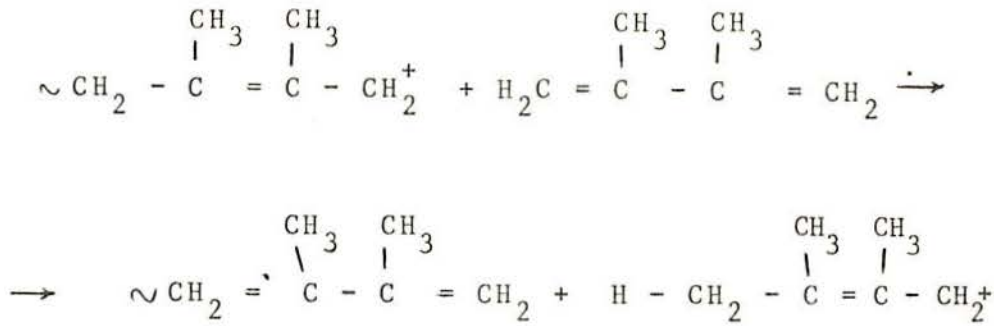
$$BF_3O\,(C_2H_5)_2 + H_2O \longrightarrow BF_3\,H_2O + O(C_2H_5)_2$$

$$BF_3H_2O \longrightarrow HOBF_3^- + H^+ \xrightarrow{M} H - M^+$$

sendo a molécula de água mais efetiva na iniciação do que a de éter. A propagação por um cátion do tipo transóide



E a terminação por transferência ao monômero.



Por catalisadores de Ziegler-Natta ($TiCl_4/(Al(iBu)_3$) obtêm-se polímeros cristalinos dos dois monômeros. O ponto de fusão das amostras é baixo (78°C) no caso de 2,4-hexadieno, e alto no do dimetilbutadieno (180°C) no caso da estrutura cis-1,4 e 220° no caso da estrutura trans-1,4. A estrutura do PDMB vai depender da relação Al/Ti. Se a relação for de 0,25 a estrutura será trans, e, se for 1, será cis.

Através da polimerização por via radical livre, a estereoespecificidade é pequena e, em ambos os casos, o polímero resultante é amorfo e solúvel à temperatura ambiente em solventes convencionais. O peso molecular e o rendimento são baixos e não podem ser aumentados por adição de estabilizantes (n-hexadecanol, $NaHCO_3$, etc.). Devido às suas características desfavoráveis, o processo não é de interesse técnico.

Por sais de metais de transição, os dois monômeros não são passíveis de polimerização, em contradição ao que ocorre com o butadieno, onde se obtém uma estrutura 99% . . .. trans-1,4 e alto peso molecular, por polimerização deste monômero em meio aquoso.

O peso molecular de todas as amostras, com exceção do PDMB aniônico é baixo. No caso da polimerização catiônica, pode ser aumentado mediante uso de solventes polares, mas a estereoespecificidade, na adição dos monômeros, diminui. O peso molecular do PDMB catiônico é controlado pela solubilidade da cadeia no meio de polimerização.

Por hidrogenação do polímero cristalino resultante da polimerização catiônica do dimetilbutadieno obtém-se uma cadeia correspondente ao polipropileno adição cabeça-a-cabeça, mas a amostra se torna amorfa e solúvel à temperatura ambiente.

Por cloração do mesmo polímero se obtém uma amostra solúvel e apenas parcialmente cristalina. A estrutura é similar à do cloreto de polivinila, adição cabeça-a-cabeça. O produto é instável, quando em solução, degradando-se com liberação de HCl, mesmo a baixas temperaturas. Devido a este problema, não é possível fazer-se um estudo por RNM da amostra em solução.

A degradação leva à formação de estruturas de polidienos. Por exemplo:

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

A formação de tais estruturas é responsável pela coloração do produto, variando entre amarelo e marrom.

VI - SUGESTÕES

A fim de complementar e dar continuidade a este trabalho pode-se:

- estabelecer a estrutura cristalina das amostras - para determinar a maneira de cristalização das mesmas.

- determinar a cristalinidade das mesmas.

- repetir o estudo utilizando outros dienos (conjugados ou não) - a fim de comparar os resultados e determinar as diferentes reações frente aos diversos sistemas.

BIBLIOGRAFIA

1 - HEUBLEIN, G. Zum Ablauf Ionischer Polymerisations Reaktionen. Akademie Verlag, Berlin (1975).

2 - COWIE, J. M. G. Chimie und Physik der Polymeren.

3 - ELIAS, H. G., Makromoleküle, Hüthig und Wolf, Heidelberg, (1981).

4 - STAUDINGER, H. Die Hochmolekularen organischen Verbindungen. Springer Berlin, (1932).

5 - MARVEL, C. S.; FRANK, R. L.; PRILL, E. J. Amer. Chem. Soc., 65, 1647 (1943).

6 - SCHILDKNECKT, C. E.; GROSS, S. T.; DAVIDSON, H. R.; ZOSS, A. D., Ind. Eng. Chem., 41, 2104 (1948).

7 - ZIEGLER, K. Angew. Chemie, 64, 323, (1952).

8 - NATTA, G.; PINO, P.; CORRADINI, P.; DANUSSO, F. et alii., J. Amer. Chem. Soc., 77, 1708 (1955).

9 - NATTA, G.; PINO, P.; MAZZANTI, G., Chim. Indust. (Milano) 37, 927 (1955).

10 - CRAM, D. J. & KOPECKY, K. R., J. Amer. Chem. Soc., 81, 2748 (1959).

11 - CRAM, D. J. & WILSO, D. R., J. Amer. Chem. Soc., 85, 1249 (1963).

12 - HAM, G. M., J. Polymer Sci., 40 569 (1959)

13 - Idem, J. Polymer. Sci., 46, 475 (1960)

14 - BOHN, B. A. & ABELL, P. I., Chem. Review, 62, 599 (1962).

15 - NATTA, G. & PORRI, L. Polymer Chemistry Of Synthetic Elastomers.Ed. J. P. Kennedy e Törnquist, parte 2, Interscience, New York, (1959).

16 - COOPER, W. ' VAUGHAN, G. Progress in Polymer Science, 1, 93, (1967).

17 - MATSUMOTO, T. & FURUKAWA. J. Macromol. Sci. 6, 281 (1972).

18 - RICHARDS, D. H.. The Polymerisation and Copolymerisation of butadiene, Chem. Soc. Revs., 6 (1977).

19 - BAILEY, W. J. Vinyl and Diene Monomers. Vol 2, Wiley, New York (1971).

20 - ALLEN, P. W. Natural Rubber and Synthetics. Crosby, Lockwood, London, (1972).

21 - GAYLORD, D. O. & MARK, H. F. Linear and Streoregular Addition Polymers. Interscience, New York, (1959).

22 - CANALE, A. J.; HEWEH; SHRYNE, T. M.; YOUNGMAN, E. A.; Chem Ind., 16, 1054 (1962).

23 - RINEHART, R.; SMITH, H.; WITT, H.; ROMEYEN, H., J. Amer. Chem. Soc., 83, 4864 (1961)

24 - RINEHART, R.; SMITT, H.; WITT, H.; ROMEYEN. H. J. Amer. Chem. Soc., 84, 4145 (1962).

25 - THEYSSIE, Ph. Polymers Letters, 2, 413 (1964).

26 - NATTA, G. PORRI, L.; CORRADINI, P.; ZANINI, G.; J. Polymer. Sci., 51, 463 (1961).

27 - NATTA, G. PORRI, L.; CORRADINI, P.; ZANINI, G. J. Polymer. Sci., B-1, 67 (1963).

28 - NATTA, G. PORRI, L:; CORRADINI, P.; ZANINI, G. Macromol. Chem., 51, 229, (1961).

29 - NATTA, G. PORRI, L.; CORRADINI, P.; ZANINI, G. Eur. Polymer J., 1, 81, (1965).

30 - KAMACHI, M.; MATSUMURA, M.; MURASHASHI, S. Polymer Journal 1 (5), 449, (1970).

31 - MURASHASHI, M.; KAMACHI, M.; WAKABAYASHI. N. J. Polymer. Sci., B-7, 135 (1969).

32 - Idem, Macromolecules, 7, 774 (1969).

33 - YEN, T. H., J. Polymer. Sci., 35, (129), 533, (1959).

34 - YEN, T. H., J. Polymer. Sci., 38 (133), 272, (1959).

35 - CHATANI, Y, & NACATANI, S., Macromolecules, 5, 597 (1972).

36 - WHITE, D. & BROWN., J. Amer. Chem. Soc., 85, 5671 (1960).

37 - WHITE, D. J. Amer. Chem. Soc., 85, 5678, (1960).

38 - SCHUÉ, F., Bull. Soc. Chim. France, 980, (1965).

39 - YUKI, H.; OKAMOTO, Y.; TAKANO, H., Polymer Journal, 2, 633 (1971).

40 - BLONDIN, D.; REGIS, J.; PRUD'HOMME, J., Macromolecules, 7,

187, (1974).

41 - KHOLK, D.; DESLANDES, Y.; PROUD'HOMME, J., Macromolecules, 9, 809 (1976).

42 - RITTER, W.; ELEGERT, K. F.; CANTOW, H. J., Makromol. Chem. 178, 557, (1977).

43 - CLAGUE, A. D. H.; BROEKHOVEN, J. A. M.; & BLAUW., Macromolecules, 7, 348 (1974).

44 - ELGERT, K. F.; QUACK, G.; STUTZEL, G., Polymer 16, 154, (1975).

45 - TANAKA, Y.; SATO, H.; SEIMIYA, T., Polymer Journal 7, 264, (1975).

46 - Idem, Polymer, 17, 113 (1976).

47 - ELGERT, K. & RITTER, W., Macromol. Chem. 178, 2857 (1977).

48 - RITTER, W.; MOLLER, M.; CANTOW, H. J., Makromol. Chem., 179, 823 (1978).

49 - ELGERT, K. & RITTER, W., Makromol. Chem., 178, 2827 (1977).

50 - MARECK, M. & PECKA, J., IUPAC. Int. Symp. Macrom. Chemie, Budapest, 1969. Pretprints, Vol. I.

51 - MARECK, M.; ROOSAVÁ, M. & DOSKOLOVA, D., J. Polymer. Sci., Part C 16, 971 (1967).

52 - COWIE, J. M. G.; PEDRAM, M. Y.; ARICHI, S., Eur. Polymer J., 15, 107 (1979)

53 - Idem, Eur. Polymer J., 15, 113 (1979).

54 - TONG, L. K. Y & KENYON, W. O., J. Amer. Chem. Soc., 67, 1278 (1945).

55 - DAINTON, F. S. & IVIN, K. J., Trans. Faraday Soc. 46, 331 (1950).

56 - WHELAND, G. W., Ressonance In Organic Chemistry. Wiley, New York (1955).

57 - NATTA, G., Makromol. Chem., 16, 77 (1955).

58 - HART, E. J. & MEYER, A. W., J. Amer. Chem. Soc. 71, 1980 (1949).

59 - HARKINS, D., Journal of Chemical Physics, 13, 381 (1945).

60 - OLIVÉ, H. & OLIVÉ, G., Polymerisation - Katalyse, Kinetik und Mechanismen. Weinheim Verlag Chemie (1976).

61 - SZWARC, M., Makromol. Chem., 35, 132 (1960).

62 - NORTON, M. & FETTERS, L. J., Rubber Chemistry and Technology. Vol 48., 358, (1975).

63 - SPIRIN, Y. L. & MEDVEDEV, S. S., J. Polymer Sci., 58, 1181 (1962).

64 - KENNEDY, J. P., J. Polymer Sci., 38, 263 (1959).

65 - KENNEDY, J. P. & THOMAS, T. H., J. Polymer Sci., 46, 233 (1969). / 55, 311 (1961).

66 - KETTEY, A. D. & HARVEY, M. C., J. Org. Chem., 26, 4649 (1961).

67 - PATAT, F. & SINN, H., Angewandte Chemie 70, 496 (1958).

68 - KASTNING, E. G.; NAARMAN, H. & REIS, H., Angewandte Chemie, 7, 77 (1965).

69 - Idem. Patentschrift, 1176864.

70 - WALLING, C.; BRIGGS, E. R.; CUMMNGS, W.; MAYO, F. R., J. Amer. Chem. Soc., 72, 48 (1950).

71 - BAMFORD, C. H.; BLACKIE, M. S.; FINCH, C. A., Chem. and Ind., 1763 (1962).

72 - P. COSSIE., J. Catalysis, 3, 80 (1964).

73 - LENZ, R. W., Organic Chemistry of Syntetic High Polymers.' Interscience, New York, (1967).

74 - HOFFMAN, M.; KROMER, H.; KUHN, R., Polymeranalitik Chemische Handbuch.

75 - NATTA, G.; VALVASSORI, A.; LIAMPELLI, F & MAZZANT, G.; J. Polymer Sci., Part A-3, 1 (1965).

76 - KOSFELD, P., Natural and Synthetic Hihg Polymers. Springer Verlag, Heidelberg, (1970).

77 - WICKLATZ, J., Chemical Reactions of Polymers. Interscience, New York (1964).

78 - MARRISON, R. & BOYD, R., Química Orgânica. 5a. edição, Calouste Gulbenkiam, Lisboa. (1972). p. 210

79 - HUNIG, S.; MULLER, H. R.; THIER, W., Angewandte Chemie, 77, 368 (1965).

80 - MANGO, L. A. & LENZ, R. W., Makromol. Chem. 163, 13 (1973).

81 - ROYO, J. & GONZÁLEZ, L., Makromol. Chem. 168, 41 (1973).

82 - INGOLD, C. K., Chem. Review, 15, 225 (1934).

83 - IMORO, M. & AOKI, S., Makromol. Chem. 48, 72 (1961)

84 - IDEM, Makromol. Chem. 63, 141 (1963).

85 - ZLĀLMAL, Z. & KAZDA, A., J. Polymer Sci. Part A-1, 4, 1783, (1966)

86 - DUCH, M. W. & GRANT, D. M., Macromolecules 3, 165 (1970).

87 - GANDINI, A. & CHERADAME, H., Cationic Polymerisation. Springer, Berlin (1980).

88 - BEVINGTON, J. & RATTI, L., Polymer, 16, 66 (1975).

89 - RANBY, B. & RABEK, J. F., Photodegradation, photo-oxidation and photo-stabilizatian of polymers. Wiley, London, 192 (pāg.) (1975).

90 - RITTER, W.; MOLLER, M.; CANTOW, H-J., Polymer Bulletin 2, 533 (1980).

91 - RITTER, W.; MOLLER, M.; CANTOW, H-J., Polymer Bulletin, 2, 543 (1980).

92 - MOLLER, M.; ALVEREZ, G. A.; CANTOW, H-J., Polymer Bulletin, 2, 743, (1980).

93 - MOLLER, M. & CANTOW, H-J., Polymer Bulletin 3, 579 (1980).

94 - MOLLER, M.; RITTER, W.; CANTOW, H-J., Polymer Bulletin, 4, 609 (1981).

95 - MOLLER, M. & CANTOW, H-J., Polymer Bulletin, 5, 119 (1981).

ANEXO

CONSTANTES DIELÉTRICAS DOS SOLVENTES (87)

Solvente	Constante dielétrica (ε)
Hexano	1,89 (20°C)
Ciclohexano	2,02 (20°C)
Tetracloreto de carbono	2,24 (20°C)
Tolueno	2,38 (25°C)
Clorofórmio	4,80 (20°C)
Clorobenzeno	5,63 (25°C)
Diclorometano	9,08 (20°C)
Nitroetano	28,0 (30°C)
Nitrometano	35,8 (30°C)
Acetonitrila	37,5 (20°C)