

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

ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE FASE SOL-GEL  
EM RETICULADOS DE POLIBUTADIENO

POR

CLARA ISMÉRIA DAMIANI BICA

ENGENHEIRA QUÍMICA

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

Porto Alegre — 1986

ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE FASE SOL-GEL EM  
RETICULADOS DE POLIBUTADIENO

D I S S E R T A Ç Ã O

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

MESTRE EM ENGENHARIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DOS MATERIAIS

POR

CLARA ISMÉRIA DAMIANI BICA

ENGENHEIRA QUÍMICA

1986

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

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

Co-Orientador: MARLY A. MALDANER JACOBI  
Mestre em Engenharia, Área de Concentração  
Ciência dos Materiais  
Instituto de Química da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Banca Examinadora: Dr<sup>a</sup> RAQUEL SANTOS MAULER  
Instituto de Química da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. VALTER STEFANI  
Instituto de Química da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. MARCO AURÉLIO DE ARAÚJO  
Instituto de Química da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Coordenador do PPGEEMM

Dr. IVAN GUERRA MACHADO

*A MEUS PAIS*

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. H. J. CANTOW, pelas proveitosas discussões acerca deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. MARCO AURÉLIO DE ARAÚJO, pela orientação e apoio;
- Ao Dr. REIMUND STADLER, pela proposição do tema desta dissertação;
- À Mestra MARLY A. MALDANER JACOBI, pela amizade e incentivo;
- Aos demais integrantes do Grupo de Polímeros do Instituto de Química da UFRGS, pela colaboração e apoio a esta dissertação;
- Ao CNPq e CAPES, pela concessão de bolsas de estudo ao longo da realização deste trabalho.

OBSERVAÇÃO:

Partes deste trabalho foram apresentadas como:

- STADLER, R.; JACOBI, M.A.M.; FREITAS, L.L.L.; BICA, C.I.D.  
"Crosslinking of Polydienes in Solution", no IIº Colóquio de Macromoléculas Porto Alegre - Freiburg, Porto Alegre, abril de 1985.
  
- BICA, C.I.D.; HECKLER, J.; JACOBI, M.A.M.; ARAÚJO, M.A.; STADLER, R. "Influência da Estrutura Química do Agente Reticulante sobre a Cinética da Reação e sobre a Morfologia do Reticulado", na 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Curitiba, julho de 1986.
  
- BICA, C.I.D.; JACOBI, M.A.M.; ARAÚJO, M.A.; STADLER, R. "Study of the Sol-Gel Transition in Networks of Polybutadiene", no V Seminário de Polímeros, Rio de Janeiro, julho de 1986.

## RESUMO

A transição de fase sol-gel em reticulados de poli-(butadieno) sintetizados com 1,6-hexano-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (HMTD) foi caracterizada através de um estudo cinético e de um estudo viscosimétrico.

Verificou-se que a reação de reticulação segue um esquema cinético de pseudo-primeira ordem, o qual a baixas conversões é equivalente a um de primeira ordem, sendo a reação neste estágio controlada por processo de ativação. A conversões mais altas ocorre um desvio do comportamento inicial, tornando-se a reação acentuadamente mais lenta.

Através de medidas de viscosidade intrínseca de sistemas ramificados (estado de sol), determinou-se o ponto de gelificação em função da concentração inicial de HMTD. Verificou-se ser necessário observar-se um aumento acentuado da viscosidade intrínseca com a concentração de HMTD, para que o ponto de gelificação obtido seja coerente aos dados experimentais.

Relacionando-se a cinética da reação à viscosimetria, calculou-se o tempo de gelificação, i.e. o ponto de gelificação em função do tempo. Através da constante de velocidade da reação, do ponto de gelificação em função da concentração de HMPD, da conversão crítica e do tempo de gelificação, caracterizou-se a transição de fase sol-gel do sistema estudado.

## KURZZUSAMMENFASSUNG

Der Sol-Gel Übergang in durch die Lösungsreaktion von Polybutadien mit 1,6-Hexan-bis-1,2,4-Triazolin-3,5-Dion synthetisierten Netzwerken wurde untersucht.

Es wurde festgestellt, dass die Vernetzungsreaktion durch eine Kinetik Pseudo 1. Ordnung beschrieben werden kann, die bei kleineren Umsätzen einer Kinetik 1. Ordnung entspricht und durch Aktivierungsenergie kontrolliert ist. Bei höheren Umsätzen findet eine Abweichung von der Kinetik 1. Ordnung statt sowie eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

Durch Messungen des Staudinger - Indexes von verzweigten Systemen (Sol Zustand) wurde die als Funktion der Vernetzerkonzentration bezeichnete Gelpunkt bestimmt. Es wurde gefunden, dass eine steile Zunahme des Staudinger - Indexes mit steigender Vernetzerkonzentration beobachtet werden muss, damit die berechnete Gelpunkt gut mit den Messergebnissen übereinstimmt.

Die Kinetik wurde mit der Viskosimetrie in Beziehung gesetzt, so dass die Gelzeit, d.h. die als Funktion der Zeit bezeichnete Gelpunkt, berechnet werden konnte. Durch die Geschwindigkeitskonstant, die als Funktion der Vernetzerkonzentration bezeichnete Gelpunkt, den kritischen Umsatz und die Gelzeit wurde der Sol-Gel Übergang des untersuchten Systems charakterisiert.

## LISTA DE SÍMBOLOS EMPREGADOS

$a$	absorbância total
$a$	expoente da relação viscosidade intrínseca — peso molecular
$a_A$	absorbância do HMTD
$a_A^0$	absorbância inicial de HMTD
$a_B$	absorbância do produto intermediário B
$a_C$	absorbância do produto final C
$b$	caminho ótico (cm)
BPMTD	4,4' (4,4'-difenilmetileno)-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona
$c$	concentração
$C^*$	razão característica
$C_A$	concentração do HMTD
$C_A^0$	concentração inicial do HMTD

$C_B$	concentração do produto intermediário B
$C_C$	concentração do produto final C
$C_C^f$	concentração do produto final C à conversão total de reação
$C_D$	concentração de ligações duplas com hidrogênios alílicos
$E_a$	energia de ativação (J/mol)
$e_{xy}$	deformação do fluido por cisalhamento no plano xy
$\epsilon$	absortividade molar ( $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
$\epsilon_A$	absortividade molar do HMTD
$\epsilon_B$	absortividade molar do produto intermediário B
$f_1$	razão entre a absortividade molar do produto intermediário B e a absortividade molar do HMTD
$f_2$	razão entre a absortividade molar do produto final C e a absortividade molar do HMTD
$G$	módulo de cisalhamento
$\Delta G^\ddagger$	energia livre de ativação
$h$	constante de Planck
$\Delta H^\ddagger$	entalpia de ativação (KJ/mol)
HMTD	1,6-hexano-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona

HMTDH	1,6-hexano-diurazola
$\eta$	viscosidade
$\eta_0$	viscosidade específica ( $\eta/\eta_0 - 1$ )
$\eta_{sp}/c$	viscosidade específica reduzida
$[\eta]$	viscosidade intrínseca
K	parâmetro da relação viscosidade intrínseca — peso molecular
k	constante de Boltzmann
$K^{\ddagger}$	constante de equilíbrio para formação do complexo <u>a</u> tivado a partir dos reagentes
$k_1$	constante de velocidade da reação de HMTD livre com uma ligação dupla com hidrogênio alílico para um <u>es</u> quema cinético de pseudo-primeira ordem
$k_2$	constante de velocidade da reação de HMTD ligado a uma cadeia polimérica com uma ligação dupla com hidrogênio alílico para um esquema cinético de pseudo-primeira ordem
$k'_1$	constante de velocidade da reação de HMTD livre com uma ligação dupla com hidrogênio alílico para um <u>es</u> quema cinético de segunda ordem
$k'_2$	constante de velocidade da reação de HMTD ligado a uma cadeia polimérica com uma ligação dupla com hidrogênio alílico para um esquema cinético de segunda ordem

$k_r$	constante de velocidade genérica
$l$	comprimento da unidade monomérica
$m_{gel}$	fração de gel
$\bar{M}_n$	peso molecular médio numérico ( $g \cdot mol^{-1}$ )
$M_0$	peso molecular da unidade monomérica ( $g \cdot mol^{-1}$ )
$\bar{M}_w$	peso molecular médio ponderal ( $g \cdot mol^{-1}$ )
MTD	4-metil-1,2,4-triazolina-3,5-diona
MTDH	4-metilurazola
$N_A$	número de Avogrado
PTD	4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona
$R$	constante universal dos gases ideais
$R$	razão da concentração molar de divinilbenzeno para a de iniciador
$R(t)$	função de retardação
$\Delta S^\ddagger$	entropia de ativação (u.e.)
$\sigma$	tensão de cisalhamento
$t$	tempo
$T$	temperatura absoluta (K)
THF	tetrahidrofurano

u	deslocamento do fluido na direção x
U	conversão
v	deslocamento do fluido na direção y
V	velocidade do fluido
$\bar{V}$	volume ocupado por um mol de novelos poliméricos que não se interpenetram
V*	volume ocupado pelos novelos poliméricos presentes em um mililitro de solução

## LISTA DE FIGURAS

	Página
<p>Figura 2.1: Representação esquemática da formação de um reticulado polimérico com a transição de um estado de sol (A, B) a um estado de gel (C). o = Novelas poliméricas, • = pontos de reticulação. (Vollmert)<sup>33</sup></p>	18
<p>Figura 2.2: Representação esquemática da extração de uma macromolécula de sol (traço fino) da superfície de uma partícula de gel (traço espesso). (Gordon et alii)<sup>34</sup></p>	19
<p>Figura 2.3: Modelo trifuncional de "árvores de Cayley" em que cada possível ligação é mostrada como uma linha que conecta dois monômeros (• = monômero). (Stauffer et alii)<sup>2</sup></p>	21
<p>Figura 2.4: Simulação da formação de um gel em um retículo quadrado segundo a teoria da percolação. (Burchard)<sup>35</sup></p>	23
<p>Figura 2.5: Peso molecular médio ponderal (<math>\bar{M}_w</math>) como função da razão de concentração molar de divinilbenzeno para a de iniciador (R) para copolímeros de estireno — divinilbenzeno sintetizados anionicamente. No ponto de gelificação <math>\bar{M}_w</math> torna-se infinito. o = amostras antes da gelificação (estado sol ou pré-gel), • = amostras após a gelificação (fração sol extraída do gel), A = ponto de gelificação. (Burchard e Schmidt)<sup>15</sup></p>	25

Figura 2.6:	Aumento da viscosidade ( $\eta$ ) como função da concentração de polímero (c) para polimerização via radical livre de estireno. No ponto de gelificação a viscosidade torna-se infinita. (Landin e Macosko) <sup>19</sup> ...	26
Figura 2.7:	Fração de gel (mgel) após extração da fase sol como função da razão de concentração molar de divinilbenzeno para a de iniciador (R) para copolímeros de estireno — divinilbenzeno sintetizados anionicamente. No ponto de gelificação a fração de gel torna-se nula. $\Lambda$ = ponto de gelificação. (Burchard e Schmidt) <sup>15</sup>	26
Figura 2.8:	Variação da viscosidade ( $\eta$ ), do módulo de cisalhamento (G) e da extensão da reação (p) com o tempo de reação (t). Para uma conversão antes do ponto de gelificação tem-se um valor finito para a viscosidade e para o peso molecular médio ponderal ( $\bar{M}_w$ ). No ponto de gelificação a viscosidade e o peso molecular médio ponderal tornam-se infinitos, enquanto que o módulo de cisalhamento mostra-se nulo. $\Lambda$ = ponto de gelificação. (Lipshitz e Macosko) <sup>17</sup> .....	27
Figura 2.9:	Representação esquemática da reação eno .....	28
Figura 2.10:	Estrutura química de uma triazolinadiona .....	29
Figura 2.11:	Estrutura química de uma bistriazolinadiona .....	29
Figura 2.12:	Modificação de polibutadieno com triazolinadiona através da reação eno .....	30
Figura 2.13:	Representação do gradiente de velocidade na direção Y .....	31

	Página
Figura 2.14: Influência do peso molecular na função $(n_{sp}/c) = f(c)$ . Celulose em solução de $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ . (Huseman e Schulz) <sup>44</sup> .....	35
Figura 3.1: Estrutura do poli(butadieno) utilizado .....	40
Figura 3.2: Espectro infravermelho de 1,6-hexano-bis-carbetoxi semicarbazida obtido em pastilha de KBr .....	42
Figura 3.3: Espectro infravermelho do HMTD obtido em pastilha de KBr .....	44
Figura 3.4: Representação esquemática da montagem para a terceira etapa da síntese do HMTD .....	46
Figura 3.5: Espectro infravermelho do HMTD obtido em pastilha de KBr .....	47
Figura 3.6: Espectro infravermelho de 4-metil-1-etoxicarbonil-semicarbazida obtido em pastilha de KBr .....	49
Figura 3.7: Espectro infravermelho do HMTD obtido em pastilha de KBr .....	50
Figura 3.8: Espectro infravermelho do MID obtido em Nujol (Obs.: * picos do Nujol) .....	52
Figura 3.9: Espectro UV-visível do HMTD e do MID com iguais concentrações molares na região de 350 a 650 nm. $[HMTD] = [MID] = 0,0020 \text{ mol/l}$ em THF .....	53
Figura 3.10: Absorbância vs concentração para determinação das absorvidades molares de MID (1) e HMTD (2) em THF a 530 nm .....	56

	Página
Figura 3.11: Espectro infravermelho do 1-hepteno obtido em fase líquida .....	59
Figura 3.12: Viscosímetro capilar de diluição tipo Ubbelohde ..	63
Figura 4.1: Estruturas do agente reticulante (A), do produto intermediário (B) e do produto final (C) .....	66
Figura 4.2: Variação do logaritmo natural da absorbância (lna) com o tempo (t) para as reações do HMTD com poli-(butadieno) de $\bar{M}_n = 60000$ e com 1-hepteno. ([HMTD] = 0,0088 mol/l; THF; 530 nm; 25°C). (1) [ligas duplas] = 0,9250 mol/l; (2) [1-hepteno] = 1,8 mol/l.	72
Figura 4.3: Variação do logaritmo natural da absorbância (lna) com o tempo (t) para as reações de HMTD e MID com poli(butadieno) de $\bar{M}_n$ igual a 60000. [Polímero] = 50 g/l; THF; 530 nm; 25°C. (1) [MID] = 0,0088 mol/l; (2) [HMTD] = 0,0044 mol/l; (3) [HMTD] = 0,0088 mol/l .....	73
Figura 4.4: Determinação dos parâmetros de ativação $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ Gráfico $\ln(k_2' T^{-1})$ vs $T^{-1}$ .....	77

- Figura 4.5: Variação do logaritmo natural da absorbância ( $\ln a$ ) com o tempo ( $t$ ) para a reação do HMTD com poli(butadieno) a diferentes concentrações de polímero. ( $\bar{M}_n = 60000 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $[\text{HMTD}] = 0,0088 \text{ mol/l}$ ; THF; 530 nm; 25°C). (1)  $[\text{Polímero}] = 50 \text{ g/l}$ ; (2)  $[\text{Polímero}] = 25 \text{ g/l}$  ..... 81
- Figura 4.6: Variação do logaritmo natural da absorbância ( $\ln a$ ) com o tempo ( $t$ ) para a reação do HMTD com poli(butadieno) a diferentes concentrações de HMTD. ( $\bar{M}_n = 60000 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $[\text{Polímero}] = 25 \text{ g/l}$ ; THF; 530 nm; 25°C). (1)  $[\text{HMTD}] = 0,0022 \text{ mol/l}$ ; (2)  $[\text{HMTD}] = 0,0088 \text{ mol/l}$  ..... 82
- Figura 4.7: Variação do logaritmo natural da absorbância ( $\ln a$ ) com o tempo ( $t$ ) para a reação do HMTD com poli(butadieno) a diferentes concentrações do HMTD. ( $\bar{M}_n = 80000$ ;  $[\text{Polímero}] = 50 \text{ g/l}$ ; THF; 530 nm; 25°C). (1)  $[\text{HMTD}] = 0,0044 \text{ mol/l}$ ; (2)  $[\text{HMTD}] = 0,0088 \text{ mol/l}$  . 83
- Figura 4.8: Variação do logaritmo natural da absorbância ( $\ln a$ ) com o tempo ( $t$ ) para a reação do HMTD com poli(butadieno) a diferentes concentrações de HMTD. ( $\bar{M}_n = 130000$ ;  $[\text{Polímero}] = 50 \text{ g/l}$ ; THF; 530 nm; 25°C). (1)  $[\text{HMTD}] = 0,0044 \text{ mol/l}$ ; (2)  $[\text{HMTD}] = 0,0088 \text{ mol/l}$  ..... 84
- Figura 4.9: Função de retardação ( $R(U)$ ) em função da conversão ( $U$ ) para a reação do HMTD com poli(butadieno) a diferentes pesos moleculares. ( $[\text{Polímero}] = 50 \text{ g/l}$ ;  $[\text{HMTD}] = 0,0088 \text{ mol/l}$ ; THF; 25°C. ■  $\bar{M}_n = 130000$ ; ●  $\bar{M}_n = 60000$  ..... 88

- Figura 4.10: Função de retardação  $R(U)$  em função da conversão  $(U)$  para a reação de HMID com poli(butadieno) a diferentes concentrações de polímero. ( $\bar{M}_n = 60000$ ;  $[HMID] = 0,0088 \text{ mol/l}$ ; THF;  $25^\circ\text{C}$ .  $[Polímero]$  ● 50 g/l; ■ 25 g/l ..... 89
- Figura 4.11: Função de retardação  $R(U)$  em função da conversão  $(U)$  para a reação de HMID com poli(butadieno) a diferentes concentrações de HMID ( $[Polímero] = 25\text{g/l}$ ;  $\bar{M}_n = 60000$ ; THF;  $25^\circ\text{C}$ ).  $[HMID]$ : ● 0,0088 mol/l ▲ 0,0022 mol/l ..... 90
- Figura 4.12: Função de retardação  $R(U)$  em função da conversão  $(U)$  para a reação de HMID com poli(butadieno) a diferentes concentrações de HMID. ( $[Polímero] = 50 \text{ g/l}$ ;  $\bar{M}_n = 60000$ ; THF;  $25^\circ\text{C}$ ).  $[HMID]$ : ● 0,0088 mol/l; ■ 0,0044 mol/l ..... 90
- Figura 4.13: Função de retardação  $R(U)$  em função da conversão  $(U)$  para a reação de HMID com poli(butadieno) a diferentes concentrações de HMID. ( $[Polímero] = 50 \text{ g/l}$ ;  $\bar{M}_n = 130000$ ; THF;  $25^\circ\text{C}$ ).  $[HMID]$ : ■ 0,0088 mol/l; ● 0,0044 mol/l ..... 91
- Figura 4.14: Determinação da viscosidade intrínseca — viscosidade específica reduzida ( $\eta_{sp}/c$ ) como função da concentração de polímero ( $c$ ) para a série de peso molecular primário igual a 60000. (THF;  $25^\circ\text{C}$ ) .... 100
- Figura 4.15: Determinação da viscosidade intrínseca — viscosidade específica reduzida ( $\eta_{sp}/c$ ) como função da concentração de polímero ( $c$ ) para a série de peso molecular primário igual a 80000. (THF;  $25^\circ\text{C}$ ) .... 101

- Figura 4.16: Determinação da viscosidade intrínseca — viscosidade específica reduzida ( $\eta_{sp}/c$ ) como função da concentração de polímero ( $c$ ) para a série de peso molecular primário igual a 130000. (THF; 25°C) ... 102
- Figura 4.17: Variação da viscosidade intrínseca ( $[\eta]$ ) com a concentração inicial de HMTD ( $[HMTD]$ ). ( $[Polímero]$  na reação = 50 g/l; 530 nm; THF; 25°C). As letras A, B, C indicam as menores concentrações de HMTD para as quais se observou gel macroscópico. (A: Série 130000; B: Série 80000; C: Série 60000).  $\blacktriangle$  : Série 60000;  $\bullet$  : Série 80000;  $\blacksquare$  : Série 130000) ..... 105
- Figura 4.18: Determinação do ponto de gelificação — inverso do quadrado da viscosidade intrínseca ( $[\eta]^{-2}$ ) como função da concentração inicial de HMTD ( $[HMTD]$ ). ( $[Polímero]$  na reação = 50 g/l; 530 nm; THF; 25°C). As letras A, B, C indicam as menores concentrações de HMTD nas quais se observou gel macroscópico. (A: Série 130000; B: Série 80000; C: Série 60000).  $\blacktriangle$  : Série 60000;  $\bullet$  : Série 80000;  $\blacksquare$  Série 130000 .... 106
- Figura 4.19: Variação do logaritmo do peso molecular aparente ( $\log \bar{M}$ ) com a concentração inicial de HMTD ( $[HMTD]$ ). ( $[Polímero]$  na reação = 50 g/l; 530 nm; THF; 25°C;  $K = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ l.mol.g}^{-2}$ ;  $a = 0,60$ ). As letras A, B, C indicam as menores concentrações de HMTD para as quais se observou gel macroscópico. (A: Série 130000; B: Série 80000; C: Série 60000).  $\blacktriangle$  : Série 60000;  $\bullet$  Série 80000;  $\blacksquare$  Série 130000 ..... 108

Figura 4.20: Variação da viscosidade intrínseca ( $[\eta]$ ) com a concentração de polímero ( $c$ ) na reação de poli(butadieno) com HMID. ( $\bar{M}_n = 80000$ ; grau de ramificação = 0,63%; THF; 25°C). As linhas tracejadas indicam os valores da viscosidade intrínseca do polímero linear e da concentração crítica de sobreposição dos novelos .....

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.1: Absortividades molares de HMID e MID em 'III' .....	55
Tabela 4.1: Valores dos parâmetros de ativação para as reações de HMID com 1-hepteno e com polibutadieno e de MID com 1-hepteno .....	78
Tabela 4.2: Constantes de velocidades referentes à etapa inicial e condições da reação de polibutadieno com HMID .....	79
Tabela 4.3: Comparação entre os comportamentos cinéticos do HMID e BPMID <sup>7</sup> frente à reação com polibutadieno .....	94
Tabela 4.4: Resultados das medidas de viscosidade intrínseca .....	98
Tabela 4.5: Comparação entre o ponto de gelificação calculado e a observação experimental de gel macroscópico .....	104
Tabela 4.6: Parâmetros de caracterização da transição de fase sol-gel .....	112

## S U M Á R I O

	Página
I — INTRODUÇÃO .....	1
1.1 — Relevância do estudo .....	1
1.2 — Escopo do trabalho .....	3
1.3 — Objetivos .....	5
1.4 — Revisão bibliográfica .....	6
II — PARTE TEÓRICA .....	17
2.1 — Gelificação .....	17
2.1.1 — Definição .....	17
2.1.2 — O estado de sol e o estado de gel .....	18
2.1.3 — Formação do gel .....	20
2.1.4 — Determinação do ponto de gelificação .....	24
2.2 — Reação de bistriazolinadionas e triazolinadionas com polidienos: a reação eno .....	27
2.3 — Viscosidade .....	30
III — PARTE EXPERIMENTAL .....	37
3.1 — Origem dos solventes, polímeros e gases .....	37
3.2 — Equipamentos utilizados .....	37
3.3 — Purificação dos solventes .....	39
3.4 — Caracterização do polímero .....	40
3.5 — Síntese de 1,6-hexano-bis-1,2,4-triazolina-3,5-dio- na (HMTD) .....	41

	Página
3.6 — Síntese de 4-metil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (MTD)	48
3.7 — Medidas cinéticas .....	53
3.7.1 — Determinação das absorvidades molares ..	53
3.7.2 — Determinação de $f_2$ .....	56
3.7.3 — Reação com o polímero .....	57
3.7.3.1 — Preparação das soluções de polí- mero .....	57
3.7.3.2 — Preparação das soluções de agen- te reticulante (IMTD) .....	57
3.7.3.3 — Reação .....	58
3.7.4 — Reação com olefina de baixo peso molecular	59
3.7.4.1 — Síntese e caracterização do 1-hepteno .....	59
3.7.4.2 — Preparação da solução de 1-hep- teno .....	60
3.7.4.3 — Preparação das soluções de IMTD e MTD .....	60
3.7.4.4 — Reação .....	60
3.8 — Medidas viscosimétricas .....	61
3.8.1 — Preparação das amostras de polímero modifi- cado com agente reticulante .....	61
3.8.2 — Preparação das soluções de polímero .....	61
3.8.3 — Realização das medidas viscosimétricas ....	62
3.9 — Análise de dados .....	64
IV — RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
4.1 — Estudo cinético .....	65
4.1.1 — Esquema cinético .....	65
4.1.2 — Estudo cinético da reação do HMTD com o po- li (butadieno) .....	68

	Página
4.1.2.1 — Expressão das equações cinéticas em absorbância .....	68
4.1.2.2 — Comportamento espectroscópico no ultravioleta-visível dos anéis triazolinadiona .....	70
4.1.2.3 — Comportamento cinético dos anéis triazolinadiona .....	70
4.1.2.3.1 — Relação entre as constantes de velocidade $k_1$ e $k_2$ ...	70
4.1.2.3.2 — Determinação da entalpia de ativação $\Delta H^\ddagger$ e da entropia de ativação $\Delta S^\ddagger$ ..	74
4.1.2.4 — Reação do IMID com o poli (butadieno) .....	79
4.1.3 — Comparação entre os comportamentos cinéticos do IMID e do BPMID .....	92
4.2 — Estudo viscosimétrico .....	97
4.2.1 — Determinação da viscosidade intrínseca ...	97
4.2.2 — Determinação do ponto de gelificação .....	103
4.2.3 — Avaliação do peso molecular das amostras ramificadas .....	107
4.2.4 — Influência da concentração do polímero ...	109
4.3 — Caracterização da transição de fase sol-gel .....	111
V — CONCLUSÕES .....	114
VI — BIBLIOGRAFIA .....	120
APÊNDICE A .....	123
APÊNDICE B .....	128

## I — INTRODUÇÃO

### 1.1 — Relevância do estudo

A formação de um reticulado polimérico envolve a transição de fase de um estado de sol a um estado de gel, sendo o ponto de transição conhecido como ponto de gelificação. A transição é acompanhada de uma mudança acentuada nas características físicas do material <sup>1</sup>: antes do ponto de gelificação, i.e. no estado de sol, tem-se um líquido viscoso e o polímero é totalmente solúvel nos solventes adequados; após o ponto de gelificação tem-se um polímero crescentemente elástico e insolúvel em qualquer solvente, sendo que o grau de elasticidade e insolubilidade é tanto maior quanto maior a fração de gel presente, já que o gel normalmente coexiste com o sol <sup>2</sup>. O gel corresponde a cadeias poliméricas que se estendem tridimensionalmente por todo o volume do material e deste modo são consideradas infinitamente grandes, constituindo como resultado um reticulado tridimensional ou infinito <sup>1</sup>. O processo de formação de um reticulado tridimensional é chamado de reticulação ou também de gelificação.

Borrachas e materiais elastoméricos, que são conhecidos pela sua capacidade de suportarem grandes deformações sem sofrerem ruptura <sup>1</sup>, devem comumente passar por um processo de reticulação, com a finalidade de evitar que sofram escoamento quando submetidos a uma tensão prolongada. O processo de reticulação no caso consiste em uma interligação das cadeias poliméricas lineares através de ligações químicas covalentes, o que em âmbito tecnológico é mais conhecido por vulcanização. Os parâmetros críticos relacionados à reação de reticulação são o tempo decorrido antes do ponto de gelificação, a velocidade com que ocorre e a extensão com que ocorre <sup>3</sup>. Deve haver um tempo suficiente antes do início da gelificação para que seja possível realizar as operações de mistura, forma e moldagem. É necessário também que a formação das ligações químicas de intercruzamento ocorra rapidamente e que a extensão da reticulação possa ser controlada.

As condições de preparação de um reticulado polimérico exercem influência marcante nas propriedades físicas finais do reticulado.

Estudos sobre a transição de fase sol-gel auxiliam a elucidar aspectos referentes à estrutura e ao mecanismo de formação do reticulado polimérico, tornando possível estabelecer correlações entre as propriedades físicas finais do reticulado e suas condições de preparação. Por outro lado, conhecendo-se com que velocidade e a partir de que ponto forma-se o reticulado, tem-se o conhecimento básico necessário à seleção de parâmetros ótimos ao processamento do polímero, o qual é realizado

simultaneamente à reação de reticulação.

Em relação ao aspecto teórico, tendo em vista a existência de teorias <sup>1,4,5</sup> que procuram descrever adequadamente o fenômeno da gelificação, i.e. da transição de fase sol-gel, torna-se necessário o estudo deste fenômeno para uma comprovação das teorias propostas.

No entanto para um estudo sistemático acerca da transição de fase sol-gel, necessita-se obter reticulados poliméricos que possam ser bem caracterizados. O método de reticulação de borracha através de enxofre e aceleradores, por exemplo, não é adequado a esta finalidade, devido à sua complexidade e mecanismo ainda não totalmente esclarecido. Métodos mais adequados têm sido crescentemente utilizados, tais como a irradiação com raios gama, a reação com peróxidos, e a reação com agentes químicos bifuncionais capazes de reagir com determinados sítios da cadeia polimérica primária <sup>6</sup>. Deve-se citar ainda a possibilidade de obtenção de reticulados adequados através da copolimerização vinil-divinil como também da policondensação polifuncional.

## 1.2 — Escopo do trabalho

As propriedades físicas finais de um reticulado polimérico dependem acentuadamente das condições de preparação. Em reticulados obtidos através do estabelecimento de ligações químicas

micas covalentes entre as cadeias poliméricas lineares, as condições de preparação referem-se — além da concentração de polímero, do peso molecular primário do polímero, da temperatura e do solvente — também à concentração de agente reticulante. Um certo aumento na quantidade de agente reticulante leva a um processo de gelificação, obtendo-se ao final um material elástico — um gel — insolúvel em todos os solventes. Para que o gel possa ser trabalhado de forma conveniente, é necessário conhecer-se basicamente o ponto de gelificação e a cinética da reação, sendo que a extensão da reação deve ser controlável. Estudos sobre a gelificação, além de determinarem o conhecimento destes parâmetros, possibilitam que seja esclarecida a influência das condições de preparação sobre as propriedades do reticulado. Para um estudo adequado, no entanto, é necessário que o sistema sob investigação possa ser caracterizado e definido de forma satisfatória.

A reação de bistriazolinadionas com polidienos que possuem hidrogênios alílicos constitui-se em um método à síntese em solução de reticulados de funcionalidade definida e de grau de reticulação definido, além de controlável.

Neste trabalho deseja-se estudar a transição de fase sol-gel em reticulados de polibutadieno sintetizados através de reação com a bistriazolinadiona 1,6-hexano-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (HMTD), estabelecendo a cinética da reação e determinando viscosimetricamente o ponto de gelificação em função da concentração inicial de HMTD.

### 1.3 — Objetivos

a) Modificar poli(butadieno) aniônico em solução através de reação com o agente reticulante químico 1,6-hexano -bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (HMTD), sintetizando sistemas poliméricos ramificados — que correspondem ao estado de sol — e sistemas poliméricos reticulados — que correspondem ao estado de gel. A reação será conduzida no solvente tetrahidrofuranol (THF).

b) Estudar a cinética desta reação através de espectrofotometria de ultravioleta, examinando a influência da concentração inicial de agente reticulante, bem como a influência da concentração e do peso molecular inicial do polímero. Com o intuito de auxiliar na elaboração de um esquema cinético, serão realizadas reações com 1-hepteno e com 4-metil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (MTD). O comportamento cinético do HMTD assim determinado será adicionalmente comparado ao do agente reticulante químico BPMTD, o qual foi estudado em trabalho anterior.<sup>7</sup>

c) Verificar a variação da viscosidade intrínseca dos sistemas ramificados referidos em a) com a concentração inicial do agente reticulante HMTD, tendo como finalidade a determinação do ponto de gelificação em função da concentração inicial de HMTD.

d) Caracterizar a transição de fase sol-gel dos sistemas reticulados referidos em a) através da conjugação dos estudos cinético e viscosimétrico referidos respectivamente em b) e c).

#### 1.4 — Revisão bibliográfica

A primeira teoria proposta com o objetivo de descrever o fenômeno da gelificação foi desenvolvida por Flory <sup>1,8</sup>. Para o caso de polimerizações por condensação, Flory <sup>1,8</sup> provou através de uma análise estatística que a gelificação é resultado da formação de reticulados tridimensionais infinitos, tendo concluído que a condição necessária para a formação destes reticulados é a característica da unidade de ramificação resultante apresentar funcionalidade maior ou igual a três. Para a comprovação de seu tratamento teórico, Flory <sup>1,8</sup> comparou os pontos de gelificação observados experimentalmente em poliesterificações com os pontos teóricos calculados e notou que os pontos experimentais eram mais altos que os teóricos, tendo atribuído estas diferenças ao fato da teoria supor que não ocorrem reações intramoleculares entre espécies finitas.

Flory <sup>1,9</sup> salientou também que a formação de reticulados infinitos é possível através de um processo de estabelecimento de ligações químicas entre cadeias poliméricas e examinou o caso em que as cadeias lineares iniciais apresentam igual

comprimento, tendo apontado que, quanto mais longas as cadeias lineares iniciais, menor o número de ligações químicas necessário para que ocorra gelificação.

Stockmayer estendeu a teoria de Flory para casos mais gerais como o da reticulação em sistemas nos quais as cadeias poliméricas apresentam distribuição inicial de tamanhos arbitrária <sup>4</sup>, bem como o da policondensação em que a mistura original de monômeros consiste de grupos de diferentes tipos e de diversas funcionalidades <sup>10</sup>, tendo também considerado que não ocorrem reações intramoleculares.

Broadbent e Hammersley <sup>11</sup> introduziram a chamada teoria da percolação, a qual foi originalmente aplicada à descrição de fenômenos em física do estado sólido <sup>12</sup>.

De Gennes <sup>5</sup> formulou um modelo baseado na teoria da percolação <sup>11</sup>, no qual as cadeias ocupam um retículo espacial rígido. Segundo o modelo de De Gennes <sup>5</sup> duas cadeias estão conectadas se possuem ao menos um sítio em comum. De Gennes <sup>5</sup> sugeriu que fisicamente esta conexão poderia corresponder ao processo de vulcanização de borrachas ou a alguns processos de gelificação, tendo analisado o caso da gelificação de cadeias ideais em solução diluída <sup>5</sup> como também o da gelificação em solução concentrada <sup>13</sup>, onde as cadeias apresentam interações reais.

Daoud <sup>14</sup> estudou, segundo um modelo de percolação, a gelificação de cadeias poliméricas em solução semi-diluída, à

qual tenha sido adicionada uma determinada quantidade de agente reticulante. O autor identificou a concentração de sobreposição incipiente das cadeias poliméricas, a qual separa o regime diluído do semi-diluído, como sendo a concentração crítica necessária à formação de um gel, tendo mostrado ainda que o ponto de gelificação depende acentuadamente da concentração da solução de polímero.

A determinação experimental do ponto de gelificação é de fundamental importância, tanto na área acadêmica para uma comprovação das teorias propostas, como também na área tecnológica para uma seleção das condições ótimas de processamento de polímeros reticulados.

Burchard e Schmidt<sup>15</sup> estudaram o sistema estireno e divinilbenzeno, copolimerizando-os anionicamente. Através de espalhamento de luz foram medidos o raio de giro e os pesos moleculares médios ponderal e numérico de amostras nos estados pré- e pós-gel (i.e. fração sol extraída do gel). O ponto de gelificação foi determinado em função da razão da concentração molar de divinilbenzeno para a de iniciador, tendo-se extrapolado medidas do peso molecular médio ponderal. Os autores concluíram que os resultados obtidos tendem a concordar mais com a teoria de Flory-Stockmayer do que com a teoria da percolação, tendo explicado que a concordância apenas parcial é devida ao grande número de anéis formados por reações intramoleculares.

Burchard e Whitney<sup>16</sup> sintetizaram por polimerização via radical livre copolímeros ramificados de metacrilato

de metila e dimetacrilato de etileno ou tetrametacrilato de pentaeritritol, sendo que o ponto de gelificação foi determinado em função do tempo de reação por extrapolação dos valores de viscosidade, a qual foi medida pela velocidade de queda de uma esfera de aço através do meio de reação. Verificou-se que, sob as condições de reação escolhidas, a gelificação ocorria a cerca de 10% de conversão de ligações duplas e a reação, até esta baixa conversão máxima, seguia uma cinética de pseudo-zero ordem. Através de medidas de espalhamento de luz foi possível ainda observar o aumento do peso molecular médio ponderal com a conversão da reação, tendo-se interrompido a reação a diferentes etapas da mesma através de congelamento da mistura reacional. Os autores observaram desvios tanto da teoria de Flory-Stockmayer como da teoria da percolação.

Macosko e colaboradores<sup>17,18,19</sup> estudaram vários sistemas poliméricos, observando a variação de propriedades reológicas durante a reação formadora de reticulados por policondensação.

Lipshitz e Macosko<sup>17</sup> estudaram o sistema de poliuretana líquida obtido por reação de um triol de  $\epsilon$ -caprolactona com 1,6-hexametileno diisocianato e monitoraram a extensão da reação por titulação periódica dos grupos isocianato. Através de um reômetro do tipo cone e prato, mediram a viscosidade em função do tempo de reação para três diferentes temperaturas. O ponto de gelificação foi determinado como sendo o tempo de reação, para o qual a viscosidade tornou-se

infinita. Os dados permitiram estabelecer relações de variação da viscosidade com a extensão da reação e com a temperatura, relações estas que devem ser úteis a modelos de processamento do polímero.

Valles e Macosko <sup>18</sup> examinaram o aumento da viscosidade durante a reação de um sistema composto de moléculas de longa cadeia de poli(dimetilsiloxano) bifuncional provido de grupos reativos terminais e de moléculas pequenas de hidrosilanos tri- e tetrafuncionais. A cinética da reação de reticulação foi seguida por espectroscopia de infravermelho e o ponto de gelificação foi determinado em função do tempo de reação através de medidas reológicas. Através de espalhamento de luz os autores determinaram também o peso molecular médio ponderal, correlacionando os dados obtidos aos dados de viscosidade.

Landin e Macosko <sup>19</sup> estudaram dois sistemas de copolimerização vinil-divinil: estireno-divinilbenzeno e metacrilato de metila-dimetacrilato de etileno, procurando observar o aumento da viscosidade da mistura reacional desde o início da reação até o ponto de gelificação. Correlações do aumento da viscosidade com o aumento do peso molecular médio ponderal foram estabelecidas.

Stepo <sup>20</sup> estudou a gelificação e as reações intramoleculares no estado pré-gel em sistemas formadores de reticulados de poliuretanas e poliésteres. O autor verificou que o módulo de cisalhamento e a temperatura de transição vítrea de reticulados secos aumentam à medida que aumenta a extensão da

reação no ponto de gel, indicando que estas propriedades são acentuadamente dependentes da quantidade de reações intramoleculares que ocorreram no estado pré-gel. Os resultados mostraram também que o ponto de gelificação está relacionado à estrutura dos reatantes e às condições de reação.

Reticulados poliméricos com propriedades bem definidas e, portanto, adequados a estudos de gelificação, podem também ser obtidos, fazendo reagir polidienos com bistriazolinadionas através da chamada reação eno.

Saville <sup>21</sup> relatou que a adição de uma solução 0,001M em benzeno de 4,4'-metileno-bis-(1,4-fenileno)-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (BPMTD) a uma solução 2% de borracha natural no mesmo solvente resultou em gelificação instantânea. No entanto, a tentativa de efetuar a reticulação na ausência de solvente não resultou em um reticulado homogêneo, tendo o autor atribuído este fato à alta reatividade do BPMTD.

Butler e colaboradores <sup>22,23,24</sup> estudaram amplamente a modificação de polidienos com triazolinadionas, tendo utilizado 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (PTD) e 4-metil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (MTD).

Butler e Williams <sup>22</sup> iniciaram o estudo da modificação com PTD e MTD com cis-poli(butadieno), cis-trans-poli(butadieno) aleatório, cis-poli(isopreno) e copolímero aleatório estireno (45%) — butadieno. As reações foram conduzidas à temperatura ambiente nos solventes tetrahidrofurano ou benzeno. A

baixas conversões os polímeros modificados mostraram-se elásticos, enquanto que a altas conversões foram obtidos polímeros rígidos e amorfos com altos pontos de amolecimento. Verificou-se também haver uma correlação de polaridade crescente dos polímeros modificados com o grau de conversão. De modo geral os polímeros modificados apresentaram maior temperatura de transição vítrea, bem como maior solubilidade em solventes polares, além de possuírem um proton razoavelmente ácido, possibilitando a formação de sais. Os autores relataram ainda que a reação com bistriazolinadionas levou à formação de géis.

Leong e Butler<sup>23</sup> modificaram polímeros e copolímeros de 1,3-dienos com PTD e MTD. Diversas propriedades físicas foram medidas, indicando que os altamente polares grupos urazola pendentes contribuem a interações inter- e intramoleculares tipo ponte de hidrogênio, conferindo, assim, propriedades termoplásticas características de um elastômero aos polímeros modificados.

Chen e Butler<sup>24</sup> complementaram o estudo, investigando a modificação de outros polímeros diênicos com PTD e MTD. As variações no caráter de solubilidade, no comportamento térmico e nas propriedades mecânicas confirmaram que os grupos urazola altamente polares fornecem sítios à associação física entre as moléculas através da formação de pontes de hidrogênio. Os autores concluíram que o método de modificação de polidienos através de triazolinadionas é bastante simples e eficaz na medida em que não há restrições quanto ao grau de modificação, a reação pode ser conduzida a uma temperatura inferior ou igual

à temperatura ambiente, as triazolinadionas apresentam alta reatividade como enófilos e, por fim, seus substituintes podem ser variados com o objetivo de se obter polímeros adequados a aplicações específicas.

Rout e Butler<sup>25</sup> reticularam polidienos, tendo utilizado 4,4' (4,4'-difenilmetileno) bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (BPMTD). Através de medidas de inchamento foram determinados a densidade de reticulação e o peso molecular médio entre os pontos de reticulação dos reticulados poliméricos, tendo sido verificado que a extensão de incorporação de BPMTD nos polímeros diênicos é inversamente proporcional ao peso molecular médio entre os pontos de reticulação. Os autores relataram que mesmo um baixo grau de incorporação de BPMTD resultou em reticulados poliméricos e finalizaram concluindo que polímeros diênicos podem efetivamente ser reticulados com bistriazolinadionas à temperatura ambiente.

Stadler, Jacobi e Gronski<sup>26</sup> utilizaram BPMTD para sintetizar em solução reticulados permanentes tetrafuncionais de polibutadienos deuterados. Filmes homogêneos de boas propriedades elásticas e com deformações reversíveis de até 800% foram obtidos, indicando serem os reticulados modelos adequados a estudos de regimes de deformação.

Freitas, Jacobi e Stadler<sup>27</sup> estudaram a cinética da reação de reticulação de polibutadieno aniônico com BPMTD. Estabeleceu-se um esquema cinético de pseudo-primeira ordem equivalente a um de primeira ordem, tendo-se utilizado ciclohe-

xeno como modelo ao polímero. As reações com polibutadieno foram realizadas para diferentes concentrações de polímero e de agente reticulante, tendo-se verificado a baixas conversões um comportamento análogo a aquele verificado na reação com olefina, enquanto que a conversões mais altas evidenciou-se um desvio do comportamento inicial com a reação tornando-se mais lenta, o qual foi quantitativamente descrito através de uma função de retardação. Observou-se ainda que a formação de gel dependia tanto da concentração da solução de polímero como da de agente reticulante.

A síntese das bistriazolinadionas é análoga à síntese das triazolinadionas, a qual em sua etapa final exige a oxidação das correspondentes triazolidinadionas comumente mais conhecidas como urazolas. Devido à alta reatividade, as triazolinadionas apresentam dificuldades à sua síntese.

Thiele<sup>28</sup> relatou a síntese de triazolinadionas, tendo utilizado como agente oxidante peróxido de chumbo em ácido sulfúrico diluído. Os rendimentos obtidos foram baixos.

Stollé<sup>29</sup> utilizou iodo para oxidar sais de urazola de metais pesados, tendo também obtido baixos rendimentos. O autor relatou ainda a sensibilidade das triazolinadionas à umidade, bem como a ácidos, bases e álcoois.

Stickler e Pirkle<sup>30</sup> sintetizaram com bons rendimentos diversas triazolinadionas, entre as quais 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona e 4-metil-1,2,4-triazolina-3,5-diona. Como agente oxidante foi utilizado tetróxido de dinitrogênio gaso

so, o qual foi passado através de uma suspensão da urazola correspondente em diclorometano. O diclorometano foi removido simplesmente por evaporação, tendo-se obtido quantitativamente a triazolinadiona cristalina. As urazolas substituídas na posição 4 foram obtidas por ciclização promovida por base das correspondentes 1-carbetoxisemicarbazidas substituídas na posição 4, as quais resultaram da adição de isocianatos de alquila ou arila ao carbazato de etila.

Cookson e Gupte <sup>31</sup> sintetizaram com bom rendimento a 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona, tendo oxidado a 4-fenilurazola em acetato de etila com hipoclorito de t-butila. Os autores notificaram que um excesso de agente oxidante não deve ser utilizado, já que não poderia ser removido, o que interferiria por fim na sublimação do produto. A 4-fenilurazola foi obtida por tratamento da 4-fenil-1-carbetoxisemicarbazida com uma solução aquosa 4M de hidróxido de potássio.

A síntese de uma bistriazolinadiona foi relatada pela primeira vez por Saville <sup>21</sup>, o qual utilizou ácido nítrico fumegante para oxidar a diurazola e diclorometano como meio de reação na etapa final, tendo obtido com bom rendimento 4,4' (4,4'-difenilmetileno) bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (BPMTD). A primeira etapa da síntese consistiu na obtenção da correspondente bis-semicarbazida através da adição de uma solução de bis(4-isocianatofenil) metano a uma solução de carbazato de etila em benzeno, tendo-se a seguir obtido a diurazola por tratamento da bis-semicarbazida com solução aquosa/etanólica de hidróxido de potássio.

Wagener, Turner e Butler<sup>32</sup> sintetizaram pela primeira vez 1,6-hexano-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (HMTD), tendo a síntese consistido em três etapas. Na primeira etapa adicionou-se uma solução em benzeno de 1,6-hexanodiisocianato a uma solução no mesmo solvente de carbazato de etila, com o que se obteve a 1,6-hexano-1-carbetoxi-bis-semicarbazida. Na etapa seguinte refluxou-se por 24 horas uma suspensão da bis-semicarbazida em etanolato de sódio, tendo-se no entanto, após a etapa de neutralização necessária, obtido a 1,6-hexano-diurazola apenas com baixo rendimento. Na etapa final utilizou-se tetróxido de dinitrogênio como agente oxidante e diclorometano como solvente à bistriazolinadiona, a qual foi obtida com bom rendimento.

## II — PARTE TEÓRICA

### 2.1 — Gelificação

#### 2.1.1 — Definição

O fenômeno da gelificação constitui-se na transição de fase de um estado de sol para um estado de gel <sup>2</sup>. Na formação de um reticulado polimérico surgem inicialmente macromoléculas ramificadas, tendo-se aglomerados finitos de macromoléculas. Com o transcorrer da reação as macromoléculas tornam-se cada vez maiores, chegando-se a um ponto, denominado ponto de gelificação, em que algumas macromoléculas tornaram-se tão grandes que apresentam dimensões macroscópicas, estendendo-se de uma extremidade à outra da amostra. Em relação ao conceito molecular comum tais macromoléculas são espacialmente ilimitadas em extensão, sendo então ditas infinitas <sup>1</sup>. Ao conjunto de aglomerados finitos de macromoléculas denomina-se **sol**; às macromoléculas infinitas denomina-se **gel** <sup>2</sup> (Figura 2.1).

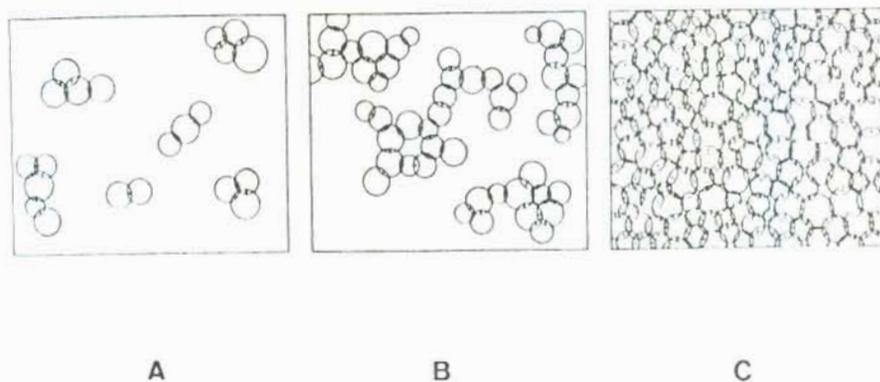


Figura 2.1 — Representação esquemática da formação de um reticulado polimérico com a transição de um estado de sol (A,B) a um estado de gel (C)

O = Novelos poliméricos

. = Pontos de reticulação

(Vollmert) <sup>33</sup>

### 2.1.2 — O estado de sol e o estado de gel

Ao estado de sol corresponde um sistema polimérico ramificado, tendo-se uma solução diluída ou concentrada; ao estado de gel corresponde um sistema polimérico reticulado, o qual é caracteristicamente insolúvel em todos os solventes <sup>33</sup>. O gel normalmente coexiste com o sol, estando o sol aprisionado no interior do gel <sup>2</sup>. A extração do sol é experimentalmente possível, embora normalmente seja difícil fazê-la de modo completo (Figura 2.2).

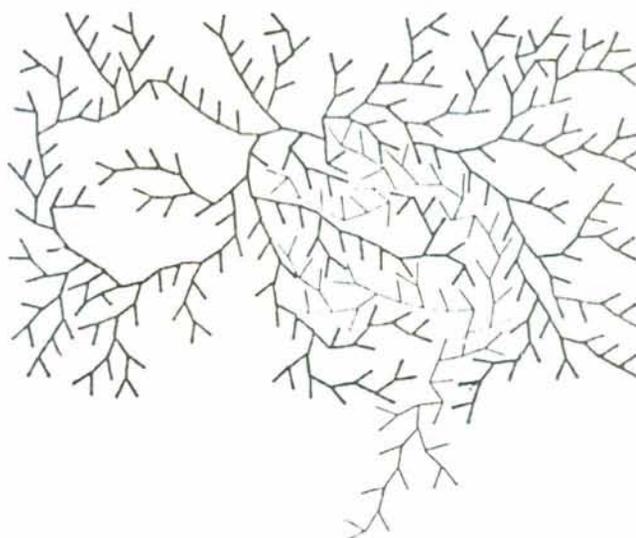


Figura 2.2 — Representação esquemática da extração de uma macromolécula de sol (traço fino) da superfície de uma partícula de gel (traço espesso)

(Gordon et alii) 34

O estado de gel diferencia-se ainda do estado de sol pelo fato de que no gel os novelos poliméricos não podem mais mover-se independentemente um do outro. Esta restrição ao movimento constitui a razão do gel ser incapaz de escoar; no entanto o gel é capaz de, ao aplicar-se uma força deformadora, reagir com uma força elástica restauradora. Na deformação do gel ocorre uma orientação paralela dos segmentos de cadeia, i.e. os novelos são forçados na deformação a aceitarem um estado mais improvável, de modo que a entropia do sistema diminui. A força restauradora elástica do gel resulta do esforço do sistema de voltar ao estado original de maior entropia e, assim, a elasticidade do gel é referida como uma elasticidade de entropia<sup>33</sup>.

No gel a intensidade com que os novelos poliméricos podem mover-se depende da densidade de reticulação, a qual pode ser definida como o número de pontos de reticulação por unidade de volume. No reticulado a cadeia ligada a dois pontos de reticulação constitui uma cadeia elasticamente efetiva, pois efetivamente contribui à elasticidade do reticulado. Anéis, que são resultado de reações intramoleculares, bem como cadeias pendentes não contribuem efetivamente à elasticidade, sendo portanto considerados defeitos do reticulado <sup>1</sup>.

### 2.1.3 — Formação do gel

A gelificação ocorre somente quando há a possibilidade de crescimento ilimitado em três dimensões das moléculas envolvidas <sup>1</sup>. Deste modo a formação do gel pode ocorrer por:

a) polimerização de monômeros em que a unidade de ramificação resultante possua funcionalidade maior ou igual a três, como por exemplo a copolimerização vinil-divinil e a policondensação polifuncional;

b) a reação de polímeros que possuem sítios reativos, tais como ligações duplas, com compostos bi- ou polifuncionais de baixo ou alto peso molecular; compostos estes comumente referidos como **agentes reticulantes**, sendo exemplos a reticulação de borrachas por ação de enxofre, peróxidos e também, como

recentemente proposto <sup>25</sup>, bistriazolinadionas. A reação constitui-se em outras palavras na formação de ligações químicas covalentes entre as cadeias poliméricas lineares.

Cabe citar ainda que a formação de um gel também é possível por interações de natureza física tanto inter- como intramoleculares. Géis formados por interações de natureza física são termo-reversíveis, i.e. por aquecimento passam ao estado de sol, por esfriamento voltam ao estado de gel <sup>33</sup>.

A formação do gel pode ser descrita através de modelos que procuram simulá-la adequadamente. O modelo denominado "árvores de Cayley" apresenta cada possível ligação como uma linha que conecta dois monômeros e nele se baseia a teoria clássica da gelificação ou, também chamada, teoria de Flory-Stockmayer <sup>2</sup> (Figura 2.3).

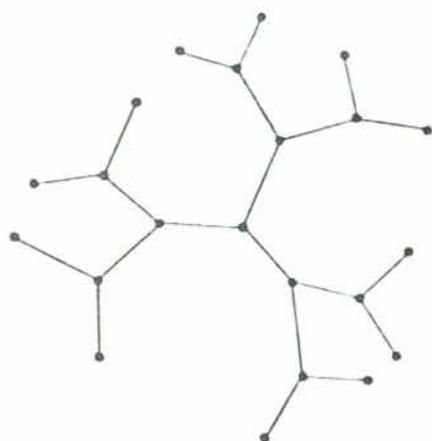


Figura 2.3 — Modelo trifuncional de "árvores de Cayley" em que cada possível ligação é mostrada como uma linha que conecta dois monômeros (· = monômeros)

(Stauffer et alii)<sup>2</sup>

A teoria clássica <sup>1,4,8,9,10</sup> considera basicamente que:

a) todos os grupos funcionais do mesmo tipo são igualmente reativos;

b) todos os grupos reagem de forma aleatória e independentemente um do outro;

c) não ocorrem reações intramoleculares entre espécies finitas.

A teoria clássica não prevê efeitos de volume excluído <sup>2</sup>, o que significa que efeitos do solvente e da concentração da solução de monômero ou polímero não são considerados. Na realidade, em solução, somente monômeros em contato ou cadeias poliméricas sobrepostas podem unir-se de modo a levar à formação de um gel; a gelificação depende então da concentração do monômero ou polímero em solução <sup>14</sup>. Com o aumento da diluição da solução, aumenta o número de reações intramoleculares, tal que para soluções diluídas, nas quais as cadeias poliméricas não estão sobrepostas <sup>14</sup>, as reações devem ser todas intramoleculares.

Apesar das hipóteses da teoria clássica em muito simplificarem os processos reais de gelificação, esta teoria fornece para sistemas de policondensação aleatória polifuncional uma previsão bastante satisfatória do ponto de gelificação e do aumento do peso molecular médio ponderal com a extensão da reação <sup>15</sup>. Além deste fato, a teoria clássica tem o mérito de ter provado que a gelificação resulta da formação de macromoléculas infinitas e de que ocorre somente quando as moléculas envolvidas têm a possibilidade de crescerem ilimitadamente no espaço.

A teoria da percolação prevê efeitos de volume ex-

cluído e a possibilidade de formação de reações intramoleculares<sup>2</sup>, simulando a formação do reticulado polimérico em um retículo espacial rígido. Os monômeros ou cadeias poliméricas lineares ocupam sítios deste retículo e se dois sítios vizinhos forem ocupados, será formada aleatoriamente uma ligação entre estes sítios (Figura 2.4).

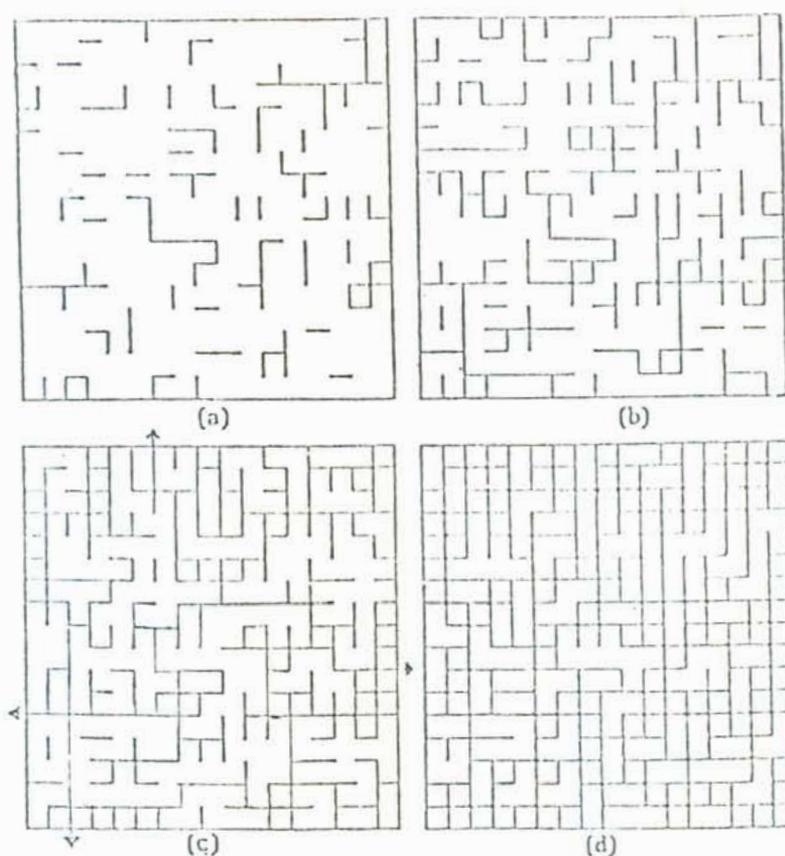


Figura 2.4 — Simulação da formação de um gel em um retículo quadrado segundo a teoria da percolação.

Estão representadas quatro etapas da gelificação com crescente densidade de ocupação do retículo. Surgem inicialmente aglomerados ramificados, que aumentam de tamanho com crescente densidade de ocupação. Na etapa C) um dos aglomerados adquiriu dimensões infinitas, estendendo-se por todo o retículo. As flechas indicam cadeias elasticamente efetivas do reticulado. Pode-se observar o grande número de pequenos anéis, que estão presentes já antes da gelificação, bem como o grande número de cadeias pendentes, que não contribuem à elasticidade.

Mesmo sendo mais abrangente que a teoria clássica, na medida em que considera efeitos de volume excluído e reações intramoleculares, a teoria da percolação também não é capaz de descrever adequadamente a gelificação de muitos sistemas reais <sup>2,16</sup>. Na realidade interações que ocorram entre os átomos influenciarão a probabilidade de formação das ligações e a gelificação não ocorrerá aleatoriamente. Assim a probabilidade de formação de uma ligação não é necessariamente aleatória, podendo depender também da história da amostra <sup>2</sup>.

#### 2.1.4 — Determinação do ponto de gelificação

As propriedades físicas de reticulados poliméricos são em grande parte determinadas pelo valor da extensão da reação correspondente ao ponto de gelificação, o qual por sua vez está relacionado às estruturas dos reatantes e às condições de reação <sup>20</sup>.

Considerando também o aspecto de processamento do polímero simultaneamente à reação, é imprescindível conhecer-se o ponto de gelificação, para que possam ser selecionados os parâmetros ótimos ao processamento <sup>19</sup>, tendo em vista que um gel mecanicamente forte não pode ser adequadamente trabalhado.

Sob o ponto de vista teórico, é também necessário que a conversão da reação correspondente ao ponto de gelificação seja conhecida, tanto para uma descrição quantitativa da forma-

ção do gel como para uma comprovação das teorias existentes.

A determinação do ponto de gelificação é, em razão do que foi exposto acima, fundamentalmente importante. Para determinar-se o ponto de gelificação utilizam-se propriedades que nele se tornam ou infinitas ou nulas, sendo necessário também conhecer-se como estas propriedades atingem estes valores limites<sup>2</sup>. Propriedades que se tornam infinitas no ponto de gelificação são por exemplo o peso molecular médio ponderal e a viscosidade, podendo-se utilizar tanto a viscosidade absoluta como a viscosidade intrínseca.<sup>2</sup> A medida do peso molecular médio ponderal é normalmente feita através de espalhamento de luz e, assim como a viscosidade intrínseca, em solução diluída; sendo usual interromper-se a reação a diferentes tempos, recorrendo-se à desativação química dos sítios reativos<sup>17</sup> ou também ao congelamento da mistura reacional e subsequente precipitação do polímero<sup>16,19</sup>. A viscosidade absoluta, por sua vez, é medida enquanto a reação se desenvolve (Figuras 2.5 e 2.6).

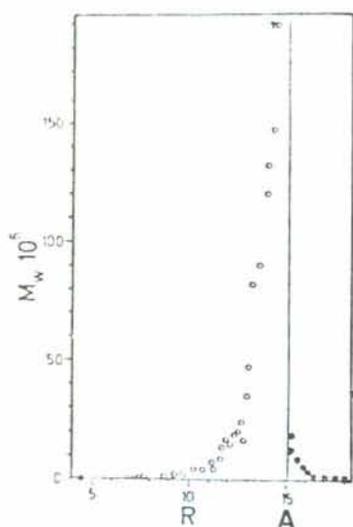


Figura 2.5 — Peso molecular médio ponderal ( $\bar{M}_w$ ) como função da razão de concentrações molar de divinilbenzeno para a de iniciador (R) para copolímeros de estireno-divinilbenzeno sintetizados anionicamente. No ponto de gelificação  $\bar{M}_w$  torna-se infinito.

o = amostras antes da gelificação (estado sol ou pré-gel)

. = amostras após a gelificação (fração sol extraída do gel)

A = ponto de gelificação

(Burchard e Schmidt)<sup>15</sup>

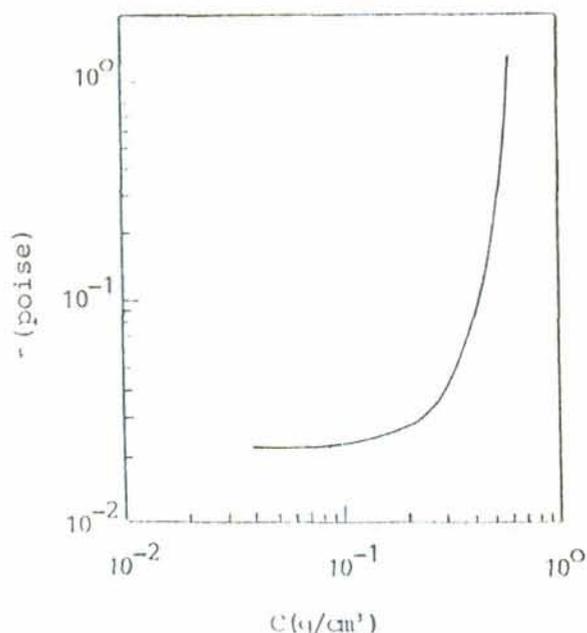


Figura 2.6 — Aumento da viscosidade ( $\eta$ ) como função da concentração de polímero ( $c$ ) para polimerização via radical livre de estireno. No ponto de gelificação a viscosidade torna-se infinita.

(Landin e Macosko) <sup>19</sup>

Como exemplos de propriedades que são nulas no ponto de gelificação, pode-se citar a fração de gel, a qual é medida por pesagem da amostra após extração da fase sol, e o módulo de cisalhamento do gel, o qual aumenta com a extensão da reação após o ponto de gelificação (Figuras 2.7 e 2.8). No entanto, a determinação exata da fração de gel apresenta dificuldades experimentais, as quais residem na extração da fase sol.

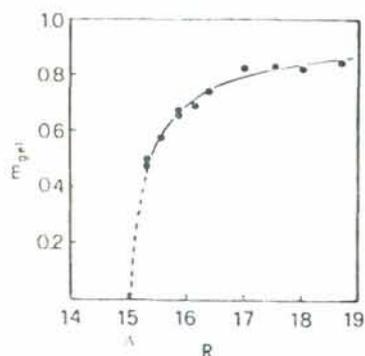


Figura 2.7 — Fração de gel ( $m_{gel}$ ) após extração da fase sol como função da razão da concentração molar de divinilbenzeno para iniciador ( $R$ ) para copolímeros de estireno-divinilbenzeno sintetizados anionicamente.

No ponto de gelificação a fração de gel torna-se nula.

A = ponto de gelificação.

(Burchard e Schmidt) <sup>15</sup>

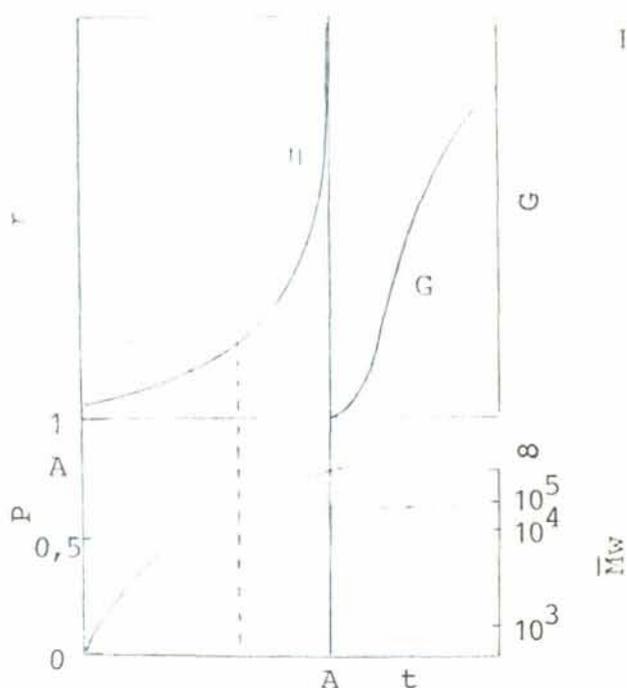


Figura 2.8 — Variação da viscosidade ( $\eta$ ), do módulo de cisalhamento ( $G$ ) e da extensão da reação ( $p$ ) com o tempo de reação ( $t$ ). Para uma conversão antes do ponto de gelificação, tem-se um valor finito para a viscosidade e para o peso molecular médio ponderal ( $\bar{M}_w$ ). No ponto de gelificação a viscosidade e o peso molecular médio ponderal tornam-se infinitos, enquanto que o módulo de cisalhamento mostra-se nulo. A = ponto de gelificação.

(Lipshitz e Macosko) 17

Para uma determinação mais exata do ponto de gelificação, é usual extrapolar-se a zero os dados experimentais obtidos e justamente neste ponto reside a grande dificuldade dos estudos sobre gelificação: é necessário atingir-se o mais proximamente possível a região crítica, onde de forma incipiente ocorre o gel, para que o valor extrapolado do ponto de gelificação seja condizente aos dados experimentais.

## 2.2 — Reação de bistriazolinadionas e triazolinadionas com polidienos: a reação eno

Bistriazolinadionas bem como triazolinadionas reagem com polidienos através da reação eno, a qual envolve basicamente um composto deficiente em elétrons com ligação dupla — o

enófilo — e uma olefina que possua hidrogênio alílico — o componente eno. Durante a reação ocorre a migração alílica de uma ligação dupla do eno, a transferência do hidrogênio alílico ao enófilo e a formação de uma ligação entre as extremidades dos dois compostos insaturados <sup>36</sup> (Figura 2.9).

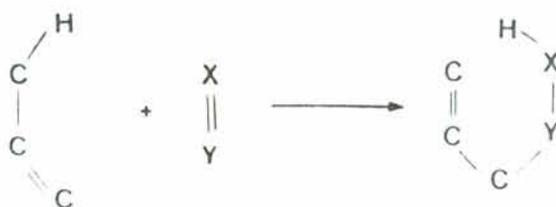


Figura 2.9 — Representação esquemática da reação eno.

As triazolinadionas são fortes aceptores de elétrons e assim incluem-se entre os mais reativos enófilos conhecidos <sup>37</sup>, sendo as bistriazolinadionas ainda mais reativas que as triazolinadionas <sup>22</sup>.

As reações de bistriazolinadionas ou triazolinadionas com polidienos ou olefinas apresentam as vantagens de podem ser conduzidas a uma temperatura igual ou mesmo inferior à temperatura ambiente e de oferecerem fácil monitoramento até completa conversão pelo desaparecimento da cor vermelha característica do anel triazolinadiona. Além destes fatos, sendo a reação quantitativa, a quantidade de enófilo incorporada ao componente eno pode ser facilmente calculada.

A velocidade da reação pode ser variada conforme a natureza eletrônica do substituinte da posição 4 da triazolinadion

diona, sendo que a 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (PTD) é cerca de 50% mais rápida que a 4-metil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (MTD) <sup>22</sup>.

Pela versatilidade e facilidade de reação, as triazolinadionas constituem um meio simples e eficaz à modificação de polidienos <sup>24</sup>. As bistriazolinadionas por sua vez são agentes reticulantes efetivos <sup>25</sup>, permitindo a síntese de reticulados de funcionalidade definida (quatro) <sup>26</sup>, tendo-se acesso ainda ao grau de reticulação, o qual é conhecido e controlado através da quantidade de bistriazolinadiona adicionada.

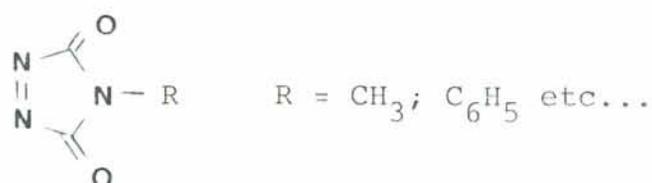


Figura 2.10 — Estrutura química de uma triazolinadiona

$R = \text{CH}_3 \rightarrow$  4-metil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (MTD)

$R = \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow$  4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (PTD)

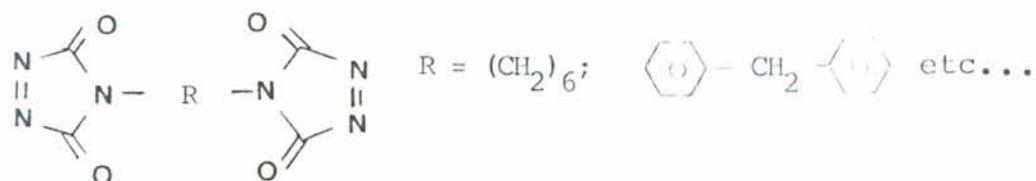


Figura 2.11 — Estrutura química de uma bistriazolinadiona

$R = (\text{CH}_2)_6 \rightarrow$  1,6-hexano-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (HMID)

$R = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \rightarrow$  4,4'-(4,4'-difenilmetileno)bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (BPMTD)

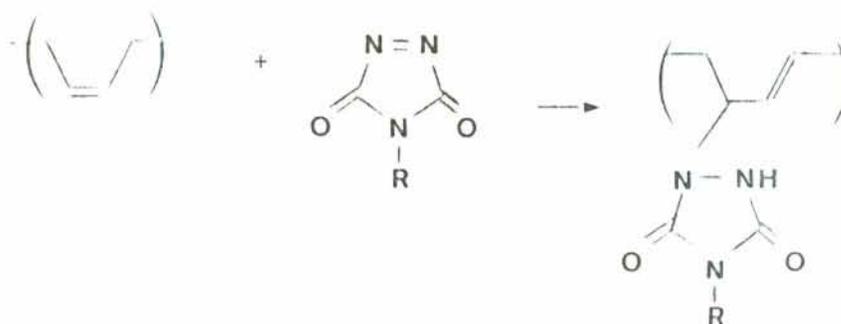


Figura 2.12 — Modificação de polibutadieno com triazolinadione através da reação eno.

### 2.3 — Viscosidade

A lei de Newton da viscosidade estabelece que a tensão de cisalhamento que atua em um fluido é diretamente proporcional ao gradiente de velocidade no fluido:

$$\sigma = \eta \frac{\partial V}{\partial y} \quad (2.1)$$

onde a constante de proporcionalidade  $\eta$  é a viscosidade absoluta ou dinâmica ou mais simplesmente viscosidade,  $\sigma$  é a tensão de cisalhamento,  $V$  a velocidade e  $y$  a direção do gradiente de velocidade. Para um gradiente de velocidade no plano  $xy$ :

$$\sigma_{xy} = \left( \eta \frac{\partial V_x}{\partial y} + \frac{\partial V_y}{\partial x} \right) \quad (2.2)$$

onde  $\frac{\partial V_x}{\partial y}$  e  $\frac{\partial V_y}{\partial x}$  são os gradientes de velocidade nas direções  $y$  e  $x$  respectivamente.

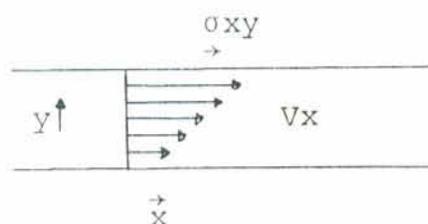


Figura 2.13 — Representação do gradiente de velocidade na direção  $y$

Sendo  $V_x = \frac{\partial u}{\partial t}$  e  $V_y = \frac{\partial v}{\partial t}$ , onde  $u$  e  $v$  são os deslocamentos nas direções  $x$  e  $y$  respectivamente, tem-se:

$$\sigma_{xy} = \eta \left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right) \right] \quad (2.3)$$

$$\sigma_{xy} = \eta \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad (2.4)$$

$$\sigma_{xy} = \eta \frac{\partial e_{xy}}{\partial t} \quad (2.5)$$

onde  $e_{xy}$  é a deformação do fluido por cisalhamento no plano  $xy$ . Vê-se que a tensão de cisalhamento é também diretamente proporcional à velocidade de deformação por cisalhamento <sup>38</sup>.

A viscosidade pode assim ser definida como a propriedade de um fluido de resistir à velocidade com que ele é deformado, quando este fluido está submetido a forças de cisalhamento. A lei de Newton da viscosidade indica que a viscosidade é independente da tensão de cisalhamento e da velocidade de deformação ou do gradiente de velocidade, sendo uma propriedade característica do fluido, o qual neste caso é dito newtoniano. Quando a viscosidade se apresenta como uma função da tensão de cisalhamento e respectivamente do gradiente de velocidade, a lei de Newton da viscosidade não é obedecida e o fluido é dito não-newtoniano. Soluções poliméricas concentradas e massas poliméricas em fusão constituem-se em exemplos de fluidos não-newtonianos, enquanto que soluções poliméricas diluídas são geralmente fluidos newtonianos<sup>33</sup>. A viscosidade de polímeros pode ser interpretada como uma medida à velocidade com que as cadeias poliméricas podem mover-se umas em relação às outras. Este movimento está relacionado à facilidade com que as cadeias podem se desentrelaçar, à intensidade de forças intermoleculares e também ao grau de movimento dos segmentos poliméricos.

A viscosidade é dependente da temperatura e da composição do fluido. A dependência da temperatura para líquidos pode ser expressa em forma exponencial:

$$\eta = A \cdot e^{-E/RT} \quad (2.6)$$

onde A é uma constante e E é a energia de ativação ao escoamento viscoso, a qual para sistemas poliméricos é verificada ser

constante apenas para pequenas faixas de temperatura <sup>39</sup>.

A dependência da viscosidade em relação à temperatura é um efeito de grande importância em processos de formação de reticulados poliméricos, tendo em vista que a temperatura afeta a reticulação em dois sentidos opostos. Um aumento de temperatura decresce a viscosidade a um dado peso molecular médio ponderal, mas também aumenta a velocidade de reação, determinando um aumento no peso molecular médio ponderal e na viscosidade. Com a finalidade de se separar estes efeitos, a cinética deve ser estudada separadamente da viscosidade <sup>17</sup>.

Macromoléculas possuem a capacidade única de aumentarem grandemente a viscosidade do líquido no qual estão dissolvidas, mesmo estando presentes a concentrações bastante baixas <sup>1</sup>. A dependência da viscosidade em relação à composição do líquido pode, para o caso de soluções poliméricas diluídas, ser expressa segundo uma série de potências em concentração <sup>40</sup>:

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 C + \eta_2 C^2 + \eta_3 C^3 \dots \quad (2.7)$$

onde  $\eta$  e  $\eta_0$  denotam respectivamente as viscosidades da solução e do solvente. Reescrevendo a equação,

$$\frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0 C} = \frac{\eta_{sp}}{C} = H_1 + H_2 \cdot C + H_3 \cdot C^2 + \dots \quad (2.8)$$

obtém-se no limite de diluição infinita um parâmetro independente da concentração denominado viscosidade intrínseca:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] \quad (2.9)$$

onde  $\eta_{sp}$  é denominada viscosidade específica e  $\eta_{sp}/c$  é a viscosidade específica reduzida.

Experimentalmente, para a determinação da viscosidade intrínseca, devem ser determinadas as viscosidades de soluções de diferentes concentrações bem como a viscosidade do solvente. A relação  $\eta/\eta_0$  entre a viscosidade da solução e a viscosidade do solvente é denominada de viscosidade relativa e recomenda-se que as concentrações das soluções utilizadas para a determinação de  $[\eta]$  sejam tais que seus valores de viscosidade relativa situem-se entre 1,2 e 2,0<sup>41</sup>. Sendo as soluções diluídas e utilizando-se um viscosímetro capilar, as viscosidades da solução e do solvente podem ser substituídas pelos respectivos tempos de escoamento<sup>42</sup>.

Caso o peso molecular não seja demasiadamente alto e a solução não apresente um alto valor para a viscosidade intrínseca<sup>33</sup>, a extrapolação à diluição infinita é em geral feita sem dificuldades; usualmente plota-se  $\eta_{sp}/c$  contra  $c$ , obtendo-se uma reta<sup>42</sup>. Em relação a este aspecto resulta a restrição de  $\eta/\eta_0 \approx 2,0$  como limite superior: com o aumento de concentração ocorrem desvios crescentes da relação linear entre  $\eta_{sp}/c$  e  $c$ . Por outro lado, o limite inferior de  $\eta/\eta_0 \approx 1,2$  é exigido devido a anomalias que surgem na função  $(\eta_{sp}/c) = f(c)$  para  $\eta/\eta_0 < 1,2$ , as quais são na maioria das vezes referidas como um efeito da adsorção das macromoléculas à parede do capilar<sup>41</sup>.

A função  $(\eta_{sp}/c) = f(c)$  é descrita através da expressão de Huggins <sup>43</sup>, a qual constitui-se em uma série de potências em que os termos superiores de concentração foram desprezados:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + kH. [\eta]^2 . c \quad (2.10)$$

A expressão é a equação de uma reta com inclinação igual a  $kH. [\eta]^2$  e informa que  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  aumenta tanto mais acentuadamente com o aumento de concentração, quanto mais alto o valor da viscosidade intrínseca do sistema, visto que a inclinação é proporcional ao quadrado da viscosidade intrínseca. Este efeito pode ser ilustrado através da figura 2.14; o aumento de peso molecular, significando viscosidades intrínsecas mais altas, determina inclinações crescentes para as retas obtidas <sup>33</sup> (Figura 2.14).

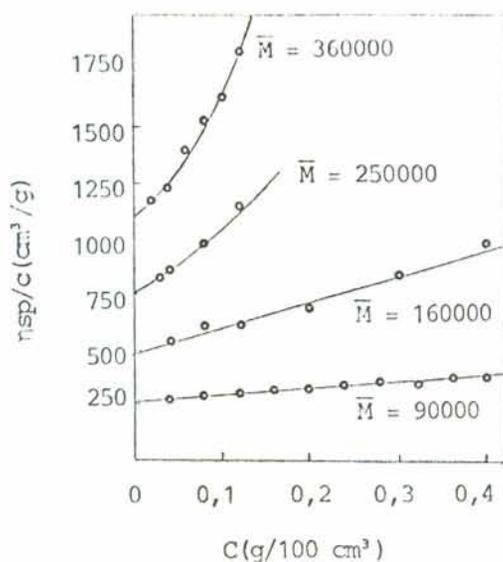


Figura 2.14 — Influência do peso molecular na função  $(\eta_{sp}/c) = f(c)$  Celulose em solução de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$

Considerando-se uma série homóloga de polímeros lineares, observa-se que para uma dada concentração de polímero, o aumento na viscosidade é tanto maior quanto maior o peso molecular. A relação da viscosidade intrínseca com o peso molecular é expressa através da equação:

$$[\eta] = kM^a \quad (2.11)$$

onde  $k$  e  $a$  são constantes específicas a cada par polímero-solvente. O expoente  $a$  apresenta normalmente valores entre 0,60 e 0,80, podendo em casos especiais situar-se entre 0 e 2. Além de depender da temperatura e de cada par polímero-solvente, o expoente  $a$  depende também do grau de ramificação: o aumento do grau de ramificação causa uma diminuição no valor do expoente  $a$ .

### III — PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 — Origem dos solventes, polímeros e gases

O metanol p.a. e o tetrahydrofurano p.a. foram adquiridos da Merck. O benzeno p.a. foi adquirido do Grupo Química S.A.. Utilizou-se diclorometano grau técnico.

O polibutadieno foi sintetizado por polimerização aniônica no "Institut für Makromolekulare Chemie" de Freiburg, República Federal da Alemanha, tendo-se utilizado sec-butil-lítio como iniciador e ciclohexano como solvente. Nos trabalhos sob atmosfera inerte, utilizou-se nitrogênio tipo U ou argônio, ambos da Oxigênio do Brasil S.A. e sem purificação adicional.

#### 3.2 — Equipamentos utilizados

Neste trabalho utilizaram-se os seguintes equipamentos:

- Espectrofotômetro UV-visível Bausch & Lomb Spectronic 2000 de feixe duplo com registrador XY, cela termostatizada e cubetas de vidro ou quartzo com 1 cm de caminho ótico nas

medidas cinéticas.

- Banho termostaticado com circulação MLW tipo U15 com precisão de controle de temperatura de  $\pm 0,02$  K para a termostatização da cela das cubetas, necessária nas medidas cinéticas.
- Termostato Julabo tipo "Exatherm electronic" para a termostatização necessária nas medidas viscosimétricas.
- Espectrofotômetro infravermelho Shimadzu IR-408 na caracterização dos compostos de baixo peso molecular.
- Refratômetro de Abbe da Zeiss na caracterização da olefina utilizada.
- Balança analítica Sartorius com precisão  $\pm 0,1$  mg.
- Osmômetro de membrana Hewlett Packard High Speed modelo 502 (Freiburg) na determinação dos pesos moleculares dos polímeros utilizados.

### 3.3 — Purificação dos solventes

#### Benzeno

O benzeno foi refluxado com sódio metálico na presença de benzofenona, a qual tem a função de indicador e destilado sob atmosfera inerte, tendo sido armazenado sobre sódio metálico.

#### Diclorometano

O diclorometano foi refluxado em presença de hidróxido de sódio, destilado e armazenado sobre sulfato de sódio anidro.

#### Metanol

O metanol foi refluxado em presença de hidróxido de sódio. Após ter sido destilado, adicionou-se sódio metálico ao metanol. A seguir destilou-se o metanol sob atmosfera inerte, tendo sido armazenado em frasco especial (Schlenke) adequado à remoção de alíquotas sob atmosfera inerte.

#### Tetrahidrofurano (THF)

O tetrahidrofurano foi refluxado com hidróxido de potássio e destilado. A seguir refluxou-se o THF com sódio metálico na presença de benzofenona, a qual tem a função de indicador. O THF foi destilado sob atmosfera inerte e armazenado em frasco especial (Schlenke) adequado à remoção de alíquotas sob atmosfera inerte.

### 3.4 — Caracterização do polímero

As amostras de poli(butadieno) aniônico utilizadas neste trabalho apresentam pesos moleculares médios numéricos iguais a 60.000, 80.000 e 130.000, os quais foram determinados por osmometria. A estrutura foi determinada por  $^1\text{H-RMN}$  tendo-se verificado que as unidades de butadieno apresentam 94% de configuração 1,4 (cis-1,4 e trans-1,4) e 6% de configuração 1,2. Estas configurações estão mostradas na figura 3.1.

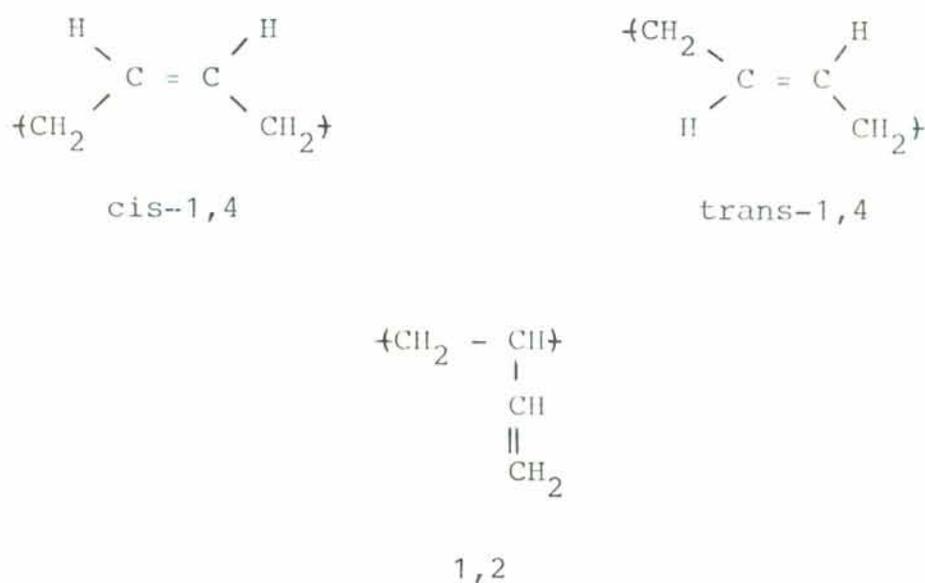


Figura 3.1 — Estrutura do poli(butadieno) utilizado



Em um balão de três bocas de 500 ml colocou-se a solução de [2]. A solução de [1] foi colocada em um funil de adição constante de 250 ml e gotejada lentamente à temperatura ambiente para dentro do balão. Colocou-se um banho de água fria no balão para que a temperatura da reação não se tornasse superior à temperatura ambiente. Utilizou-se agitação mecânica no balão durante toda a reação. Após adição completa da solução de [1], a suspensão branca foi agitada mecanicamente por mais meia hora e então refluxada levemente por duas horas. Durante todo tempo, a reação foi conduzida sob atmosfera inerte. O sólido branco [3] foi removido por filtração a vácuo e então seco sob vácuo, tendo-se obtido 22,000 g (0,058 moles).

Rendimento: 94%.

Caracterização do 1,6-hexano-bis-carbetoxisemicarbazida

— Produto [3].

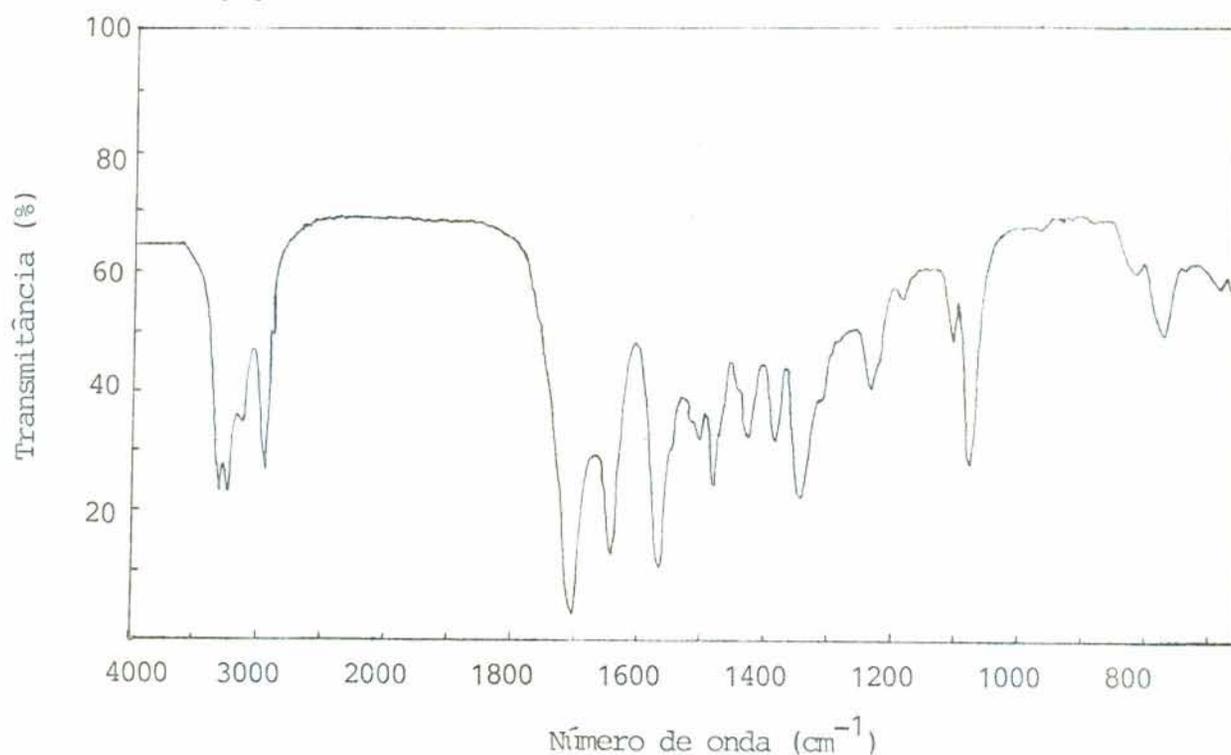


Figura 3.2 — Espectro infravermelho do produto [3] obtido em pastilha de KBr

Identificação	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Grupo funcional	
N - H	3150; 3250; 3350
- CH <sub>2</sub>	2950
C = O	1710; 1650
N - C = O	1570

O pico em  $1570 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao grupo N-C=O conforme a literatura <sup>45</sup>.

#### b) Síntese de 1,6-hexanodiurazola [4] (HMTDH)

Em um balão de 100 ml de três bocas foram colocados a refluxar 50 ml de metanol absoluto e 2,3 g de sódio metálico sob agitação magnética e sob atmosfera inerte. Adicionaram-se 7,520 g (0,020 moles) de [3], que em sua maior parte dissolveram-se rapidamente. O restante de [3] logo dissolveu-se com aquecimento. O refluxo foi mantido por cerca de seis horas. Um sólido amarelo foi removido por filtração a vácuo e seco em estufa a uma temperatura inferior a  $100^{\circ}\text{C}$ . A seguir dissolveu-se este sólido amarelo em água. A solução foi filtrada e a seguir neutralizada com ácido clorídrico concentrado até pH 7. A solução, que apresentava coloração amarela, tornou-se incolor em pH 7, quando então começou a precipitar grande quantidade de HMTDH. A solução foi colocada em geladeira e no dia seguinte observou-se precipitação adicional de HMTDH. O HMTDH foi remo-

vido por filtração a vácuo e seco em estufa a uma temperatura inferior a  $100^{\circ}\text{C}$ , tendo-se obtido 4,831 g (0,017 moles).

Rendimento: 85%.

Caracterização do HMTDII

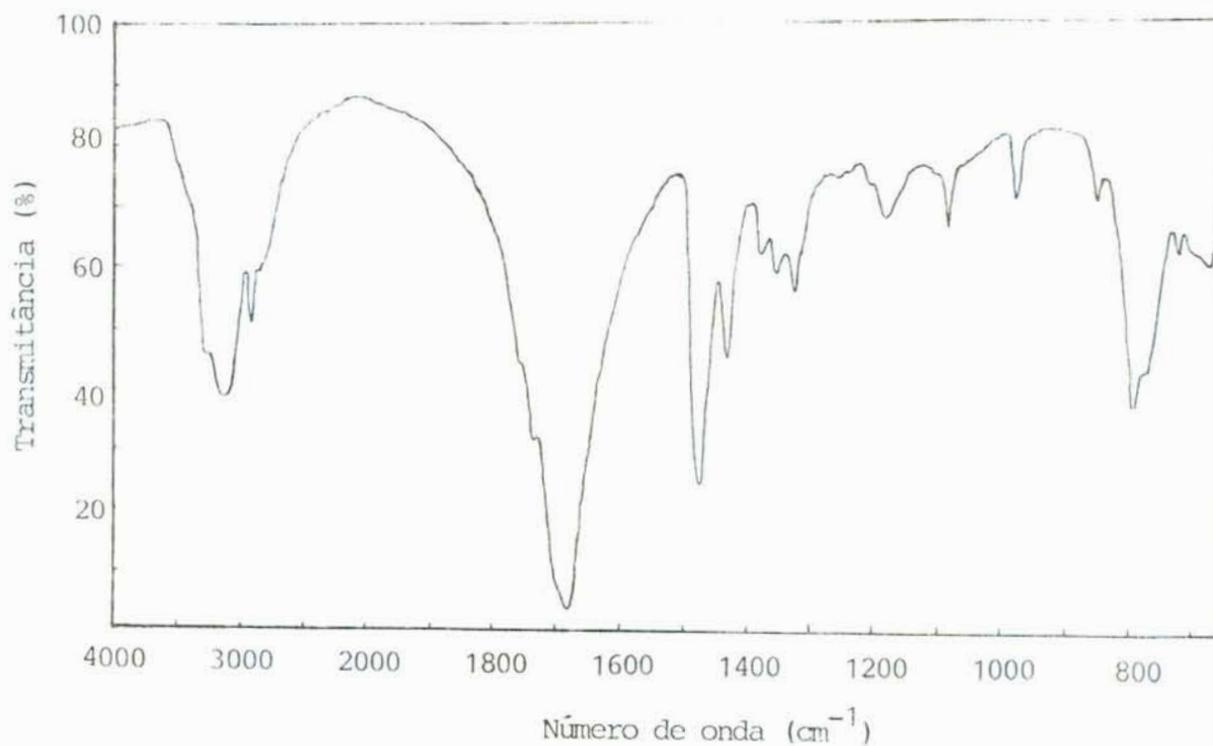


Figura 3.3 — Espectro infravermelho do HMTDII obtido em pastilha de KBr

Identificação	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Grupo funcional	
N - H	3210
- CH <sub>2</sub> -	2960
C = O	1700

O pico em  $1470\text{ cm}^{-1}$  não foi atribuído ao grupo  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  visto que também pode ser atribuído à flexão C-H dos grupos  $-\text{CH}_2-$ .

#### Análise elementar

Experimental	Teórico
%C = 41,89	42,25
%H = 5,81	5,67
%N = 29,42	29,56

#### c) Síntese de 1,6-hexano-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona [5] (HMTD)

Em um balão de três bocas de 500 ml foram colocados, sob atmosfera inerte, 2 g (0,007 moles) de HMTDII, 20 g de sulfato de sódio anidro e 200 ml de diclorometano. Colocou-se um banho de gelo sob o balão e a temperatura de reação foi mantida aproximadamente igual a  $0^{\circ}\text{C}$ .  $\text{N}_2\text{O}_4$ , produzido através do gotejamento de ácido nítrico sobre fios de cobre metálico, foi borbulhado na mistura reacional sob agitação mecânica até que uma coloração vermelha intensa persistisse. Gás inerte foi passado através do sistema durante todo o tempo de reação. Completa a reação, retirou-se o banho de gelo e borbulhou-se gás inerte na mistura por mais meia hora para remover o excesso de  $\text{N}_2\text{O}_4$  dissolvido. O sulfato de sódio e o HMTDII não-reagido foram removidos por filtração. O filtrado, constituído de HMTD e diclorometano, foi evaporado em evaporador rotatório. O HMTD

foi seco sob vácuo e armazenado no escuro a  $-18^{\circ}\text{C}$ , tendo-se obtido 1,420 g (0,005 moles) (Figura 3.4).

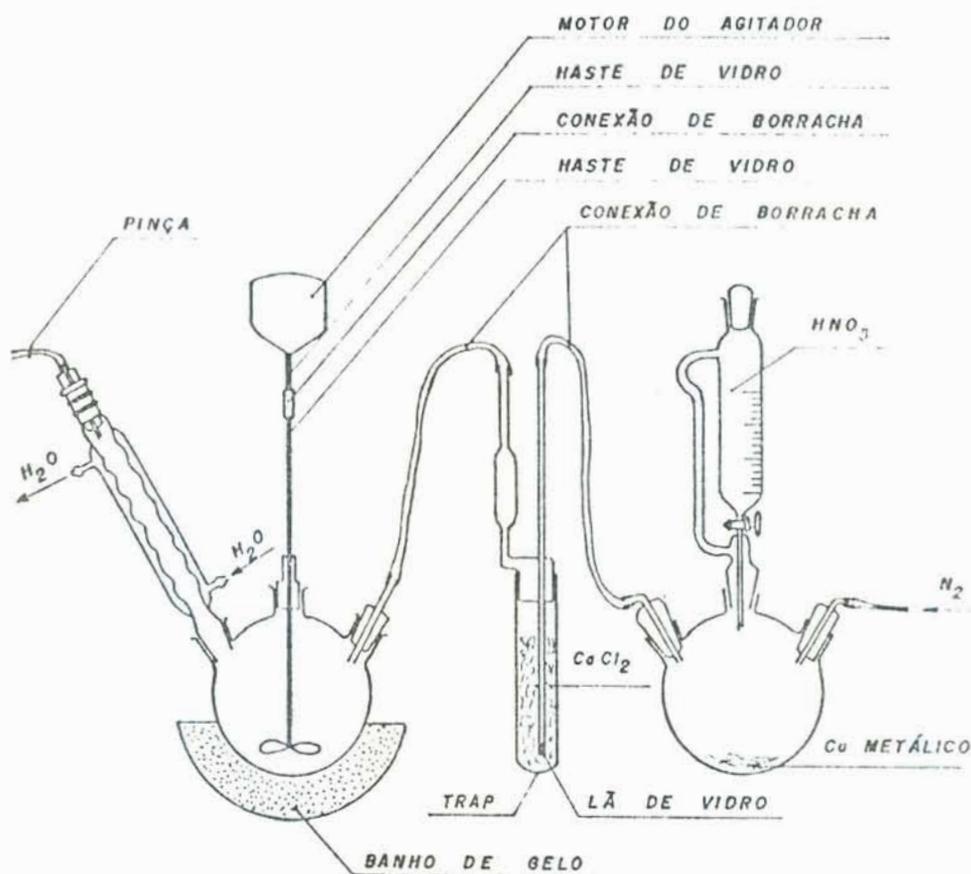


Figura 3.4 — Representação esquemática da montagem para a terceira etapa da síntese do IMID.

(Freitas)<sup>7</sup>

Rendimento: 72%.

Caracterização:

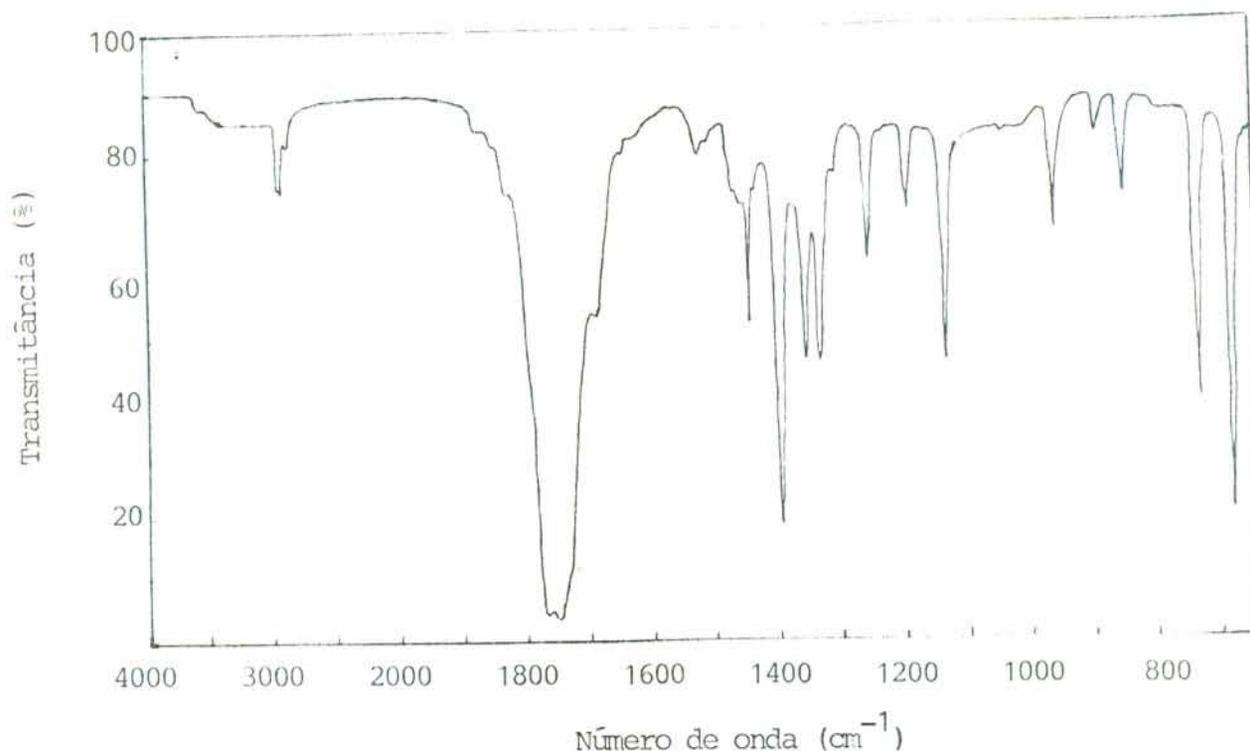


Figura 3.5 — Espectro infravermelho do HMTD obtido em pastilha de KBr

Identificação

Grupo funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
- CH <sub>2</sub> -	2950
C = O	1760

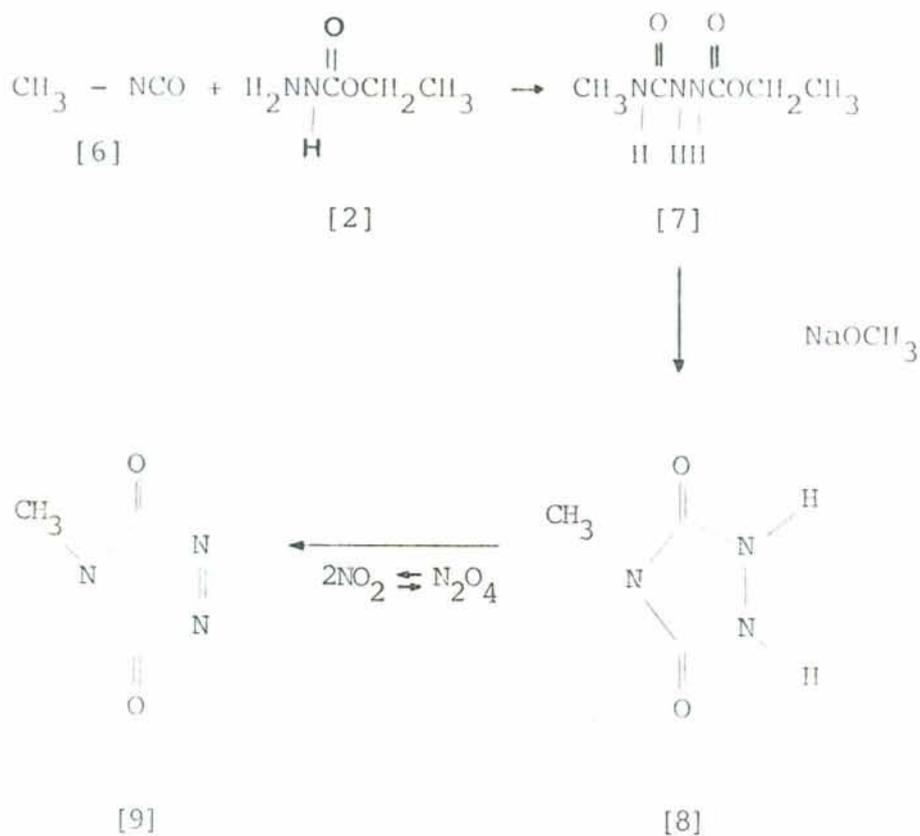
Não se observou o pico correspondente ao grupo N = N. A estrutura do produto obtido corresponde à estrutura do HMTD, visto que os resultados da espectrometria de infravermelho e da análise elementar concordam com os dados da literatura<sup>32</sup>. Além deste fato, o espectro de UV-visível mostra uma absorção máxima em 530 nm (Figura 3.9) com absortividade molar igual a 285 l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (Tabela 3.1).

## Análise elementar

Experimental	Teórico
%C = 43,03	42,86
%H = 4,82	4,32
%N = 29,83	29,99

## 3.6 — Síntese de 4-metil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (MTD)

A síntese do MTD é análoga à do HMTD, apresentando também três etapas:



A 4-metil-1-etoxicarbonilsemicarbazida (produto [7]) foi doada pelo "Institut für Makromolekulare Chemie" de Freiburg.

Caracterização de [7]

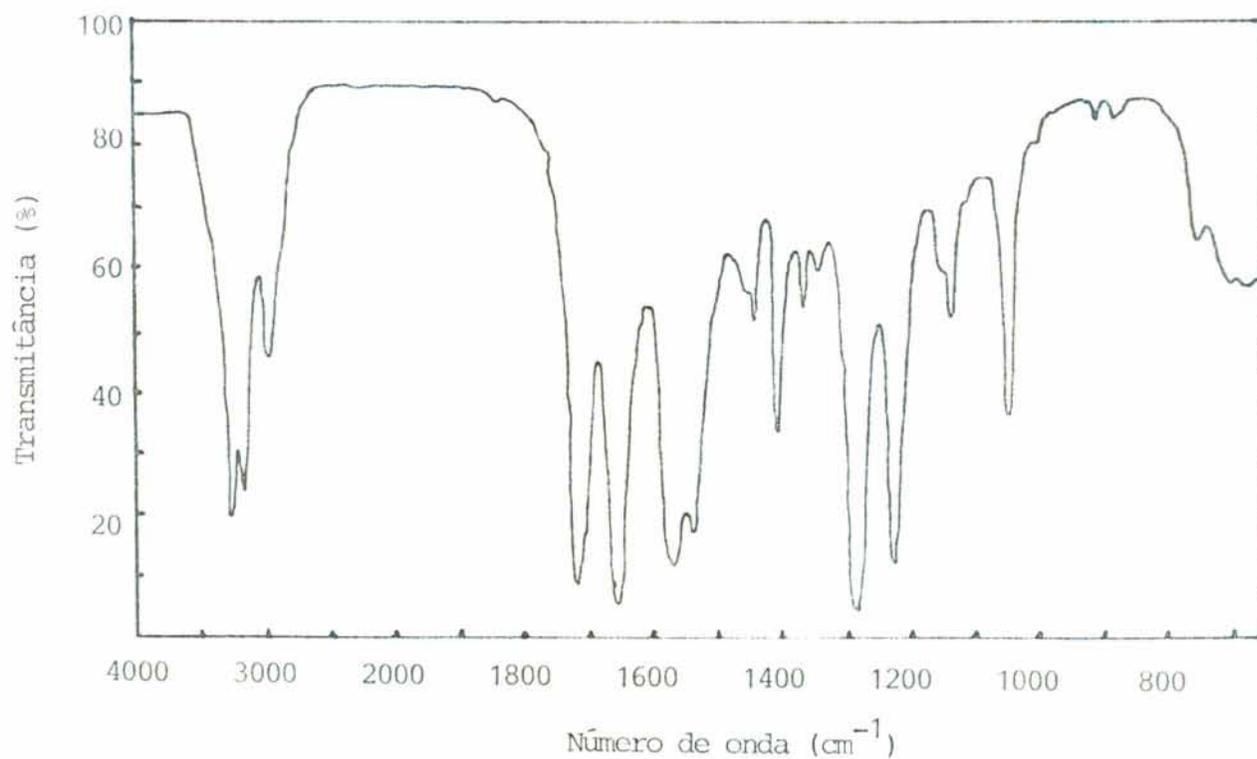


Figura 3.6 — Espectro infravermelho do produto [7] obtido em pastilha de KBr

Identificação

Grupo funcional	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
N - H	3270, 3360
$\text{CH}_3$ -	2950
C = O	1740, 1670
N - C = O	1590

A 4-metilurazola - MTDH - (produto [8]) foi obtida de forma análoga ao HMTDH (produto [4]), com a diferença de que após a neutralização da solução aquosa, o MTDH não precipita. A solução foi deixada evaporar, tendo-se obtido um resíduo constituído de MTDH e NaCl. O MTDH foi extraído do resíduo quatro vezes com porções de 25 ml de acetona à temperatura ambiente e por fim recristalizado em acetona.

Rendimento: 46%.

Caracterização do MTDH

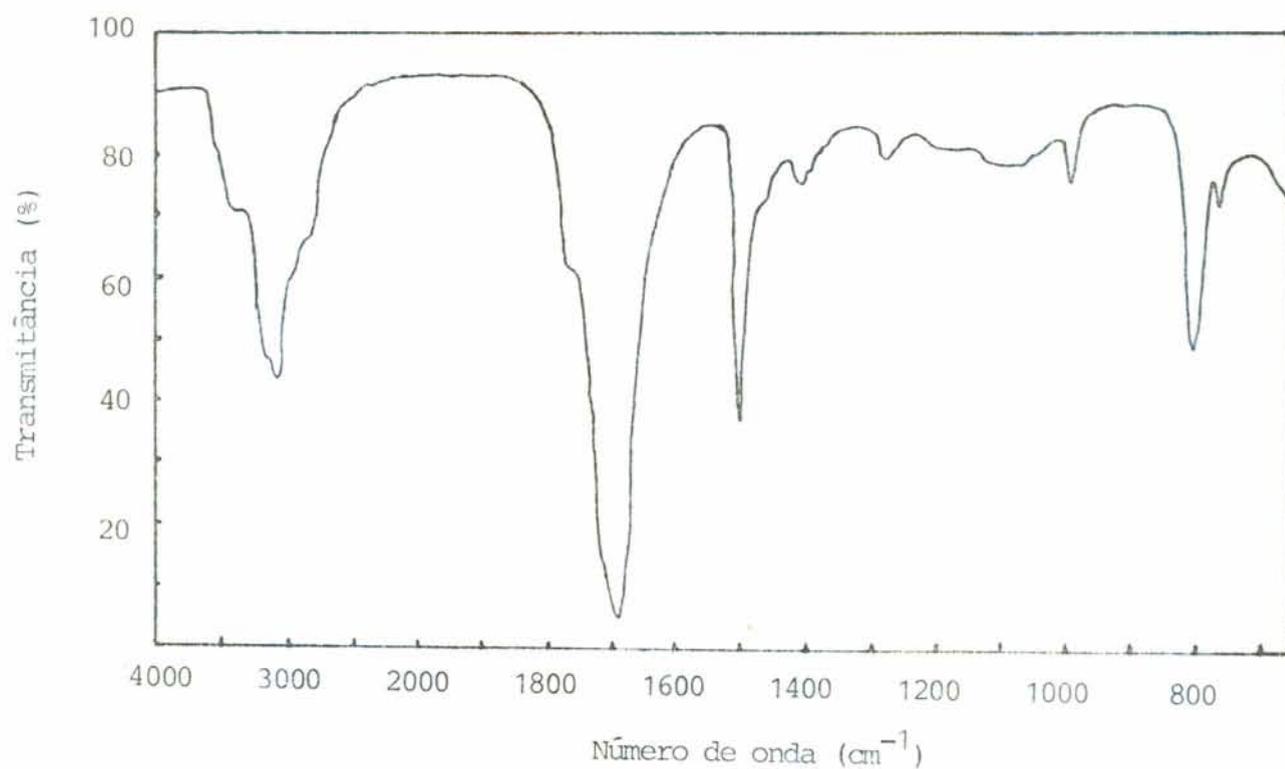


Figura 3.7 — Espectro infravermelho do MTDH obtido em pastilha de KBr

## Identificação

Grupo Funcional	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
N - H	3100
C = O	1700
N - C = O	1500

## Análise elementar

Experimental	Teórico
%C = 31,37	31,31
%H = 4,65	4,38
%N = 36,78	36,51

A oxidação de MTDH a MTD foi realizada de forma análoga a de HMTDH a HMTD, tendo-se também armazenado o MTD no escuro a  $-18^{\circ}\text{C}$ .

Rendimento: 89%.

Caracterização do MTD

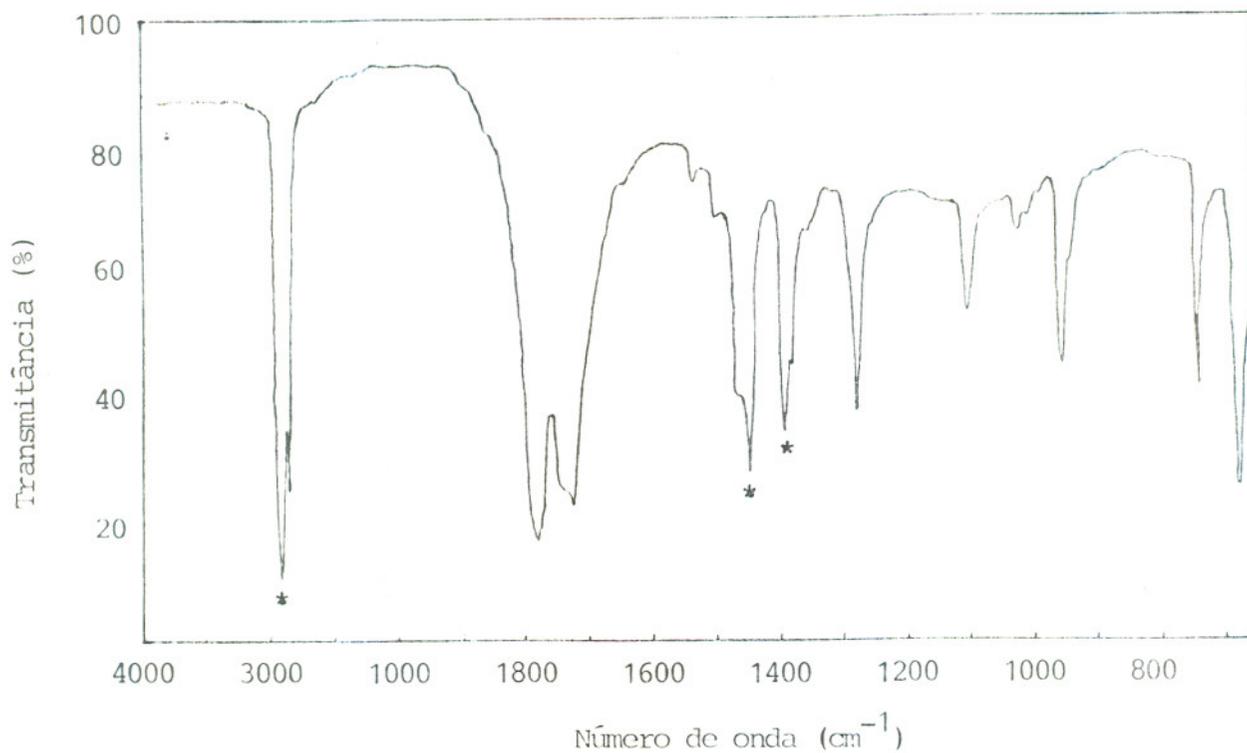


Figura 3.8 — Espectro de infravermelho do MTD obtido em Nujol  
(Obs.: \* picos do Nujol)

Identificação

Grupo funcional                      Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

C = O

1790; 1740

Não se observou o pico correspondente ao grupo N = N em infravermelho. Porém, pode-se comprovar que o produto MTD obtido possui a estrutura esperada através do espectro de ultravioleta-visível (Figura 3.9), que mostra um máximo de absorção igual ao do HMTD com absortividade molar reduzida à metade.

### 3.7 — Medidas cinéticas

#### 3.7.1 — Determinação das absorptividades molares

As reações do poli(butadieno) ou olefina com HMTD e MTD foram acompanhadas através da medida do decréscimo da absorbância com o tempo em espectrofotômetro UV-visível. Utilizou-se o pico de absorção devido a uma transição<sup>46</sup>  $n \rightarrow \pi^*$  apresentado pelo HMTD e pelo MTD na região do visível (Figura 3.9).

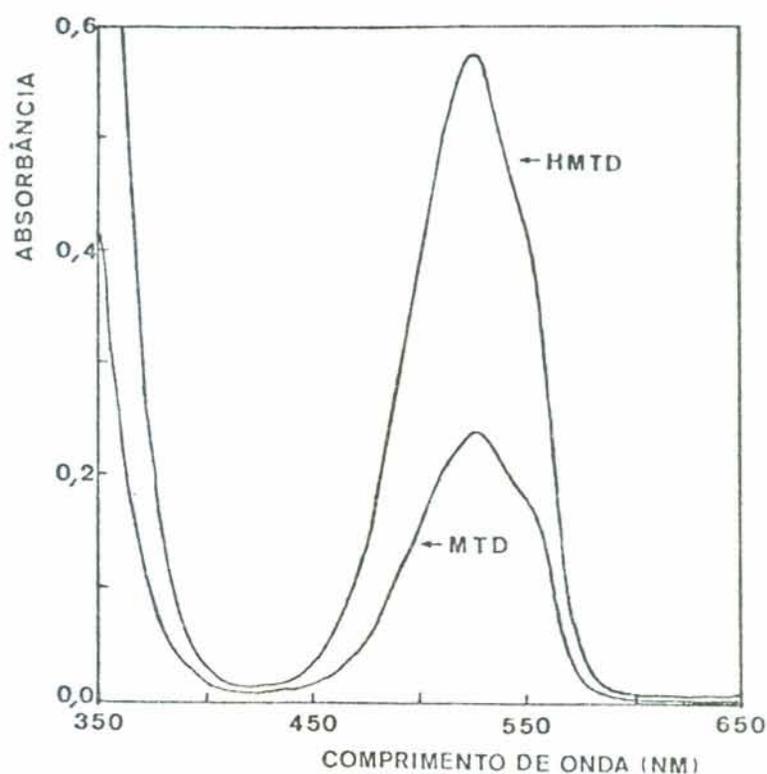


Figura 3.9 — Espectro UV-visível do HMTD e do MTD com iguais concentrações molares na região de 350 a 650 nm.

[HMTD] = [MTD] = 0,0020 mol/l em THF

As absorptividades molares tanto do HMTD como do MTD foram determinadas em solvente tetrahidrofurano anidro e em faixa de concentração igual ou maior que aquela empregada nas reações.

Conforme a concentração molar desejada, pesou-se com precisão de 0,1 mg uma quantidade exata de HMTD ou MTD diretamente para dentro de balão volumétrico de 25 ml. Completou-se até a marca com THF anidro e, em cada caso, o HMTD e o MTD dissolveram-se totalmente. Desta solução foram preparadas por diluição cinco soluções. Da solução original de HMTD de concentração molar igual a  $9,20 \cdot 10^{-3}$  mol/l, prepararam-se soluções de concentrações iguais a  $7,36 \cdot 10^{-3}$  mol/l;  $5,52 \cdot 10^{-3}$  mol/l;  $3,68 \cdot 10^{-3}$  mol/l;  $1,84 \cdot 10^{-3}$  mol/l e  $0,92 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Analogamente, da solução original do MTD de concentração molar igual a  $9,27 \cdot 10^{-3}$  mol/l, prepararam-se soluções de concentrações iguais a  $7,42 \cdot 10^{-3}$  mol/l;  $5,56 \cdot 10^{-3}$  mol/l;  $3,71 \cdot 10^{-3}$  mol/l;  $1,85 \cdot 10^{-3}$  mol/l e  $0,93 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Mediu-se a absorbância de cada uma destas soluções e construiu-se o gráfico absorbância vs concentração mol/l) (Figura 3.10). Determinou-se a absorptividade molar segundo a lei de Beer-Lambert:

$$a = \epsilon b c$$

onde: a = absorvância

$\epsilon$  = absorvidade molar ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )

b = caminho ótico (cm)

c = concentração molar (mol/l)

Tabela 3.1: Absorvidades molares de HMTD e MID em THF

Soluto	$\lambda$ máx (nm)	$\epsilon$ ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )
HMTD	530	$285 \pm 10$
MID	530	$153 \pm 5$

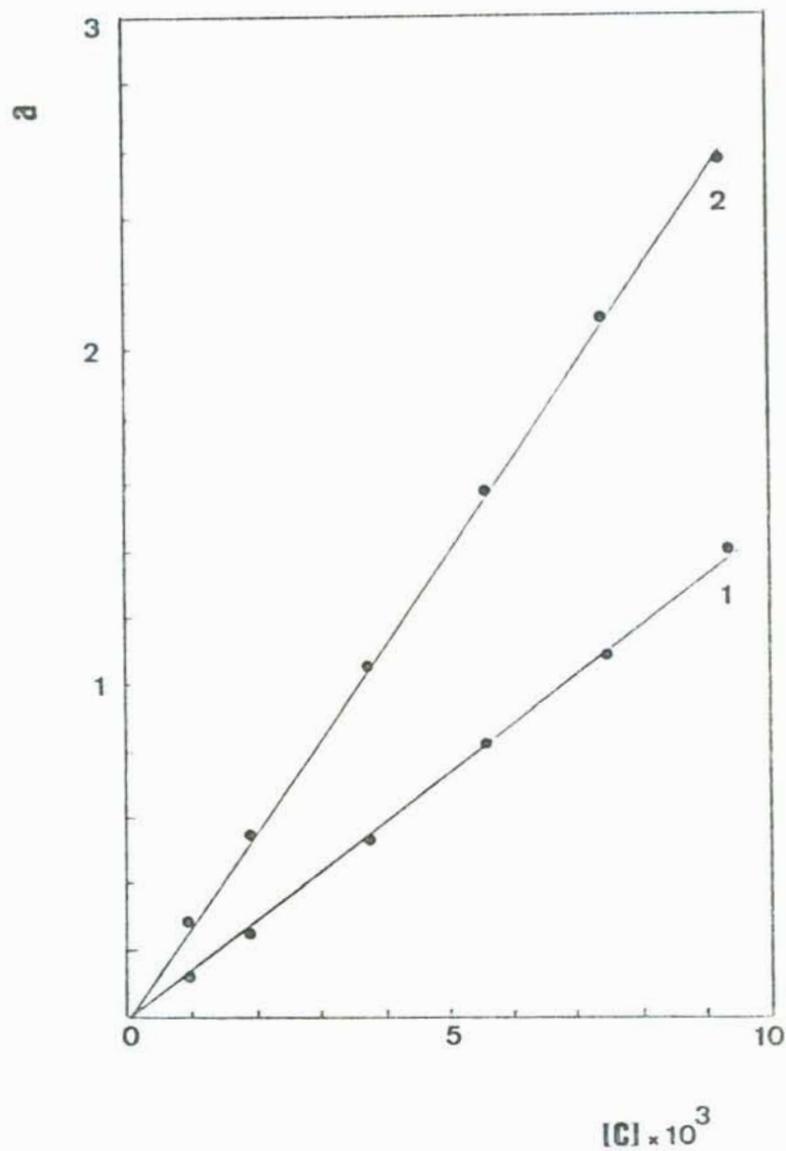


Figura 3.10 — Absorbância vs concentração para determinação das absorvâncias molares de MTD (1) e HMTD (2) em THF

### 3.7.2 — Determinação de $f_2$

Para a determinação de  $f_2 = \frac{\epsilon_C}{\epsilon_A}$ , colocou-se 1 ml de solução de HMTD em THF, de  $a_A^0 = 2,079$ , a reagir com 1 ml de 1-hepteno. No dia seguinte, garantindo-se 100% de conversão, mediu-se a absorvância residual (correspondente ao produto C), tendo-se verificado ser esta igual a 0,005.

Sendo,  $a_C = U f_2 a_A^O$  (conforme página 87)

onde  $U = 1$

$$a_A^O = 2,079$$

$$f_2 = \frac{a_C}{a_A^O}$$

$$f_2 = 0,002$$

### 3.7.3 — Reação com o polímero

#### 3.7.3.1 — Preparação das soluções de polímero

Preparou-se uma solução 10% peso/volume de poli(butadieno) em THF, pesando-se com precisão de 0,1 mg a quantidade necessária diretamente para dentro de balão volumétrico. Adicionou-se um volume de THF igual a cerca de 3/4 da capacidade do balão e acrescentou-se cerca de 0,1% em peso em relação ao polímero de estabilizador 2,6-di-tert-butil-4-metil-fenol. O balão volumétrico foi colocado a agitar e após dissolução completa do polímero, completou-se o volume até a marca. A solução de concentração 5% em peso foi preparada por diluição desta solução em balão volumétrico.

#### 3.7.3.2 — Preparação das soluções de agente reticulante (HMTD)

Conforme a concentração molar desejada, pesou-se a quantidade necessária de HMTD diretamente para dentro de balão volumétrico. Completou-se até a marca com THF.

Nos casos em que o HMTD não havia se dissolvido totalmente por ter sofrido alteração parcial causada por umidade e/ou oxigênio do ar, filtrou-se a solução, determinando-se a concentração através da medida da absorbância da solução e utilizando o gráfico absorbância x concentração (construído segundo o item 3.7.1).

As soluções de MTD foram preparadas de forma análoga.

### 3.7.3.3 — Reação

As reações do poli(butadieno) com o HMTD foram acompanhadas em espectrofotômetro UV-visível de feixe duplo com registrador XY, cela termostaticada e cubetas de vidro de 1 cm de caminho ótico. Nas cubetas de referência colocou-se 1 ml de solução de polímero e 1 ml de solvente puro e homogeneizou-se a mistura resultante. O papel do registrador XY foi zerado e as escalas de absorbância e de tempo mais adequadas foram escolhidas. As soluções de polímero e de agente reticulante foram previamente colocadas em banho termostaticado para que atingissem a temperatura da reação. À cubeta colocada no feixe da amostra, adicionou-se 1 ml da solução de polímero e 1 ml da solução de agente reticulante e iniciou-se imediatamente a medir o tempo de reação. Com tempo de homogeneização inferior a 30 s, deu-se início ao registro da variação de absorbância com o tempo.

### 3.7.4 — Reação com olefina de baixo peso molecular

Para verificar se a reação do polímero com o agente re-  
ticulante seguia um esquema cinético de pseudo-primeira ordem,  
fizeram-se reações do HMTD e do MTD com olefina de baixo peso  
molecular. A olefina empregada foi o 1-hepteno.

#### 3.7.4.1 — Síntese e caracterização do 1-hepteno

O 1-hepteno foi preparado através da reação de brometo  
de alila com o brometo de butil-magnésio, tendo-se seguido téc-  
nica descrita na literatura <sup>47</sup>.

Caracterização:

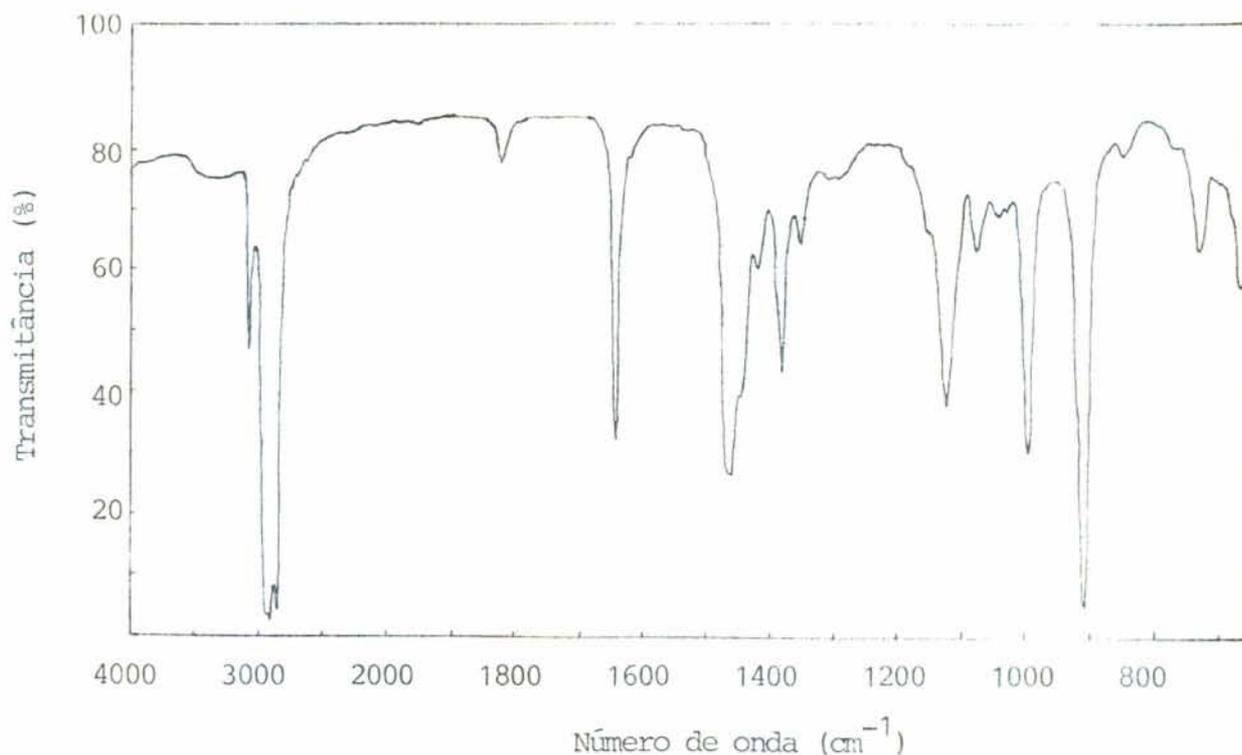


Figura 3.11 — Espectro infravermelho do 1-hepteno obtido em fase líquida

Identificação	
Grupo funcional	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
- CH (olefínico)	3050
- CH (saturado)	2900, 2850
C = C	1640
Índice de refração	
Tabelado <sup>48</sup>	Medido
1,3995	1,4000

#### 3.7.4.2 — Preparação da solução de 1-hepteno

Em balão volumétrico de 10 ml colocou-se o volume necessário de 1-hepteno, tendo-se completado até a marca com THF seco e agitado para homogeneização.

#### 3.7.4.3 — Preparação das soluções de HMTD e MTD

Procedeu-se de forma análoga ao descrito no item 3.7.3.2.

#### 3.7.4.4 — Reação

Procedeu-se de forma análoga ao descrito no item 3.7.3.3.

### 3.8 — Medidas viscosimétricas

#### 3.8.1 — Preparação das amostras de polímero modificado com agente reticulante

O poli(butadieno) foi feito reagir em solução com o HMTD. Para uma concentração em % peso/volume fixa de poli(butadieno), a reação foi feita para concentrações molares de HMTD abaixo daquelas nas quais se obtém um gel macroscópico. As soluções de poli(butadieno) foram preparadas segundo o item 3.7.3.1, com a única diferença de que o estabilizador fora anteriormente adicionado ao THF. As soluções de HMTD foram preparadas de modo análogo ao descrito nos itens 3.7.1 e 3.7.3.2. A reação foi levada até consumo total de HMTD. Após ter-se completado a reação, o poli(butadieno) modificado foi precipitado em etanol (na proporção de 1:10 partes de solução para etanol) e imediatamente colocado a secar sob vácuo. O poli(butadieno) foi seco por cerca de 10 dias sob vácuo até peso constante.

#### 3.8.2 — Preparação das soluções de polímero

Com precisão de 0,1 mg pesou-se, diretamente para dentro de balão volumétrico de 25 ml, a quantidade necessária de poli(butadieno) para se obter uma concentração igual ou inferior a 10 g/l. Adicionou-se THF (destilado sob KOH e estabilizado com aproximadamente 0,008% de 2,6-di-tert-butil-4-metilfe

no) a cerca de 3/4 do volume do balão. Após dissolução completa do polímero, o volume foi levado à marca a 25°C. A solução foi então filtrada através de funil de vidro sinterizado nº 3 sob pressão constante de nitrogênio.

### 3.8.3 — Realização das medidas viscosimétricas

Determinou-se a viscosidade intrínseca tanto das amostras de polímero preparadas segundo o item 3.8.1 como dos polímeros lineares. A viscosidade intrínseca é determinada medindo-se primeiramente o tempo de escoamento médio da solução original de polímero (preparada segundo o item 3.8.2), assim como também os tempos de escoamento médios de no mínimo três soluções, as quais foram obtidas por diluição da solução original; após os cálculos necessários, a extrapolação destes dados à concentração nula de polímero fornece a viscosidade intrínseca.

Para as medidas viscosimétricas utilizou-se um viscosímetro de diluição tipo Ubbelohde de diâmetro interno do capilar igual a 0,46 mm (Schott Geräte) (Figura 3.12).

O viscosímetro foi fixado a um suporte e colocado em banho termostaticado a  $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ . Uma alíquota de 15 ml de solução original de polímero preparada conforme o item 3.8.2 e, previamente imersa no banho termostaticado, foi introduzida no viscosímetro. Após um tempo de espera de 5 minutos para equalização da temperatura, iniciou-se a medida do tempo de escoamen

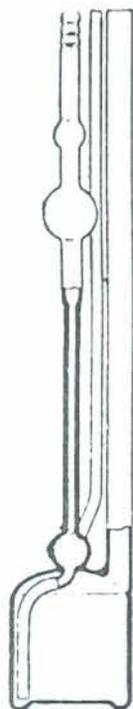


Figura 3.12 — Viscosímetro capilar de diluição tipo Ubbelohde

to, tendo-se utilizado um cronômetro com precisão de 0,01 s. Considerou-se como valor do tempo de escoamento, a média de cinco medidas de tempo, que não diferissem uma da outra mais do que 0,33% do menor tempo obtido.

Fizeram-se três ou quatro diluições, adicionando-se alíquotas de 5 ou 10 ml de THF conforme a diluição desejada, tendo-se levado o THF previamente à temperatura do banho. A homogeneização foi feita por agitação magnética. A seguir procedeu-se como na medida dos tempos da solução original.

A medida dos tempos de escoamento para o solvente fora feita anteriormente de modo análogo ao da solução original.

### 3.9 — Análise de dados

Os dados referentes às medidas cinéticas foram analisados, utilizando-se o programa GELPLOT 8/PRG (Apêndice A), o qual é uma versão modificada do programa GELPLOT 3/PRG<sup>7</sup>, escrito em linguagem BASIC para o microcomputador CP500. O programa constrói o gráfico logaritmo natural da absorvância vs tempo e por regressão linear calcula as constantes aparentes de velocidade de reação para o intervalo de tempo em que o esquema cinético de pseudo-primeira ordem equivale a um de primeira ordem. O programa também calcula a função de retardação, traçando o gráfico função de retardação vs conversão.

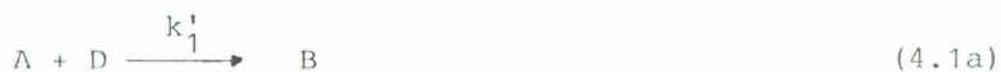
Os dados referentes às medidas viscosimétricas foram analisados, utilizando-se o programa VISCO 1/PRG (Apêndice B), também escrito em BASIC para o CP500. O programa calcula a viscosidade intrínseca da amostra de polímero, determinando primeiramente os tempos médios de escoamento do solvente e das soluções de polímero, assim como os respectivos desvios padrões. Para cada concentração de solução de polímero, o programa calcula os valores máximo e mínimo da viscosidade específica reduzida. A seguir são feitas duas regressões lineares, obtendo-se os valores máximo e mínimo da viscosidade intrínseca. Como valor final da viscosidade intrínseca, considera-se a média destes dois valores e calcula-se ainda seu desvio padrão. Nas regressões lineares consideram-se os pontos que se situam aproximadamente na faixa de 1,2 a 2,0 de viscosidade relativa.

## IV — RESULTADOS E DISCUSSÃO

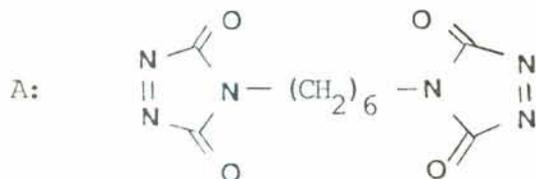
### 4.1 — Estudo cinético

#### 4.1.1 — Esquema cinético <sup>49</sup>

A reação do HMTD com o polímero pode ser representada através do esquema cinético:



onde A, B e C são as estruturas mostradas na figura 4.1. D representa as ligações duplas com hidrogênios alílicos do polímero.



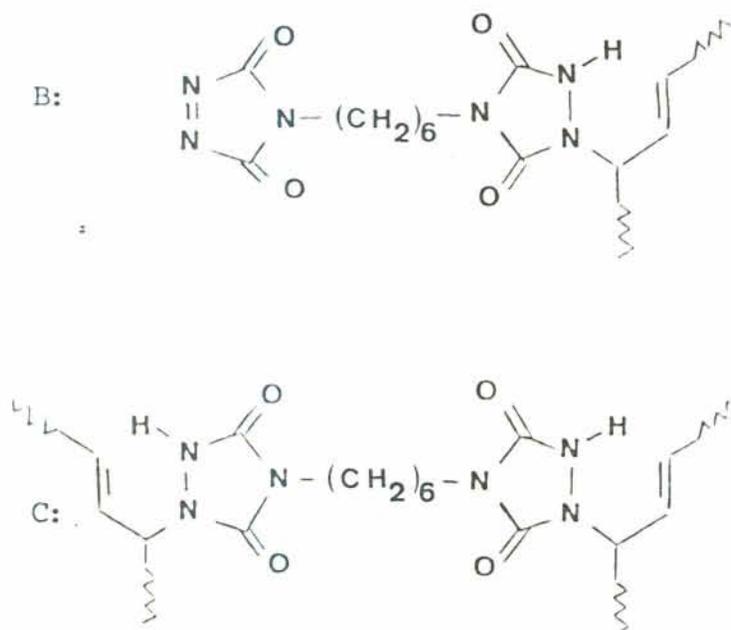


Figura 4.1 — Estruturas do agente reticulante IMID (A), do produto intermediário (B) e do produto final (C).

As reações são simultaneamente em série e em paralelo, sendo em série em relação a B e em paralelo em relação a D.

As equações cinéticas no caso seriam:

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1' C_A C_D - k_2' C_B C_D \quad (4.2)$$

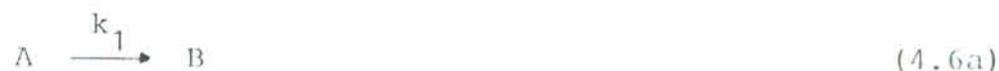
$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1' C_A C_D \quad (4.3)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1' C_A C_D - k_2' C_B C_D \quad (4.4)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2' C_B C_D \quad (4.5)$$

onde  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$ ,  $C_D$  indicam, respectivamente, as concentrações de A, B, C e D a um dado tempo  $t$ .

A solução destas equações diferenciais torna-se difícil pelo fato das etapas da reação serem de segunda ordem. No entanto, a solução pode ser simplificada, alterando-se as condições experimentais, i.e. utilizando-se, por exemplo, um grande excesso de polímero. Neste caso a concentração de D passa a ser praticamente constante, fazendo com que o esquema cinético original reduza-se a um de pseudo-primeira ordem:



onde

$$k_1 = k_1' C_D \quad (4.7a)$$

$$k_2 = k_2' C_D \quad (4.7b)$$

As equações cinéticas simplificam-se desta forma para:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (4.7)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (4.8)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B \quad (4.9)$$

Integrando-se a equação 4.7, obtém-se:

$$C_A = C_A^0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (4.10)$$

onde  $C_A^0$  representa a concentração inicial de A.

Substituindo-se 4.10 em 4.8 e integrando-se para concentração inicial de B nula, obtém-se:

$$C_B = \frac{C_A^0 \cdot k_1}{k_2 - k_1} \left( e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad (4.11)$$

Se B e C não estavam presentes no início da reação, a concentração de C é dada por:

$$C_C = C_A^0 - (C_A + C_B) \quad (4.12)$$

#### 4.1.2 — Estudo cinético da reação do HMTD com o polibutadieno

##### 4.1.2.1 — Expressão das equações cinéticas em absorvância

Considerando-se que, neste estudo da reação do HMTD com o polibutadieno, utilizou-se excesso de polímero, pode-se certamente aplicar o esquema cinético de pseudo-primeira ordem no tratamento dos dados. Como a reação foi acompanhada através da variação da absorvância, as equações cinéticas correspondentes devem também ser expressas em termos de absorvância. Para isso, considera-se a lei de Beer-Lambert:

$$a = \epsilon bc$$

Substituindo o valor de  $C_A$  na equação 4.10 para  $b = 1 \text{ cm}$  e, cancelando-se o termo  $\epsilon_A$  em ambos os lados da equação, obtêm-se:

$$a_A = a_A^0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (4.13)$$

Introduzindo os valores de  $C_A$  e  $C_B$  na equação 4.11:

$$\frac{a_B}{\epsilon_B} = \frac{a_A^0}{\epsilon_A} \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left( e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad (4.14)$$

Definindo  $f_1 = \epsilon_B/\epsilon_A$ , a equação 4.14 torna-se:

$$a_B = f_1 \cdot a_A^0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left( e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad (4.15)$$

Para conversões abaixo de 90%, a absorvância do produto C pode ser desprezada <sup>27</sup>, tendo-se então para a absorvância total:

$$a = a_A + a_B \quad (4.16)$$

Somando-se as equações 4.13 e 4.15, tem-se:

$$a = a_A^0 \left[ e^{-k_1 t} + f_1 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left( e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \right] \quad (4.17)$$

Para a determinação de  $f_1$  e da relação entre as constantes de velocidade, utilizou-se o MTD como modelo ao produto intermediário B, já que é impossível separar as duas etapas da reação.

#### 4.1.2.2 — Comportamento espectroscópico no ultravioleta/visível dos anéis triazolinadiona

Conforme descrito à página 55, verificou-se que a absorvidade molar do HMTD é o dobro daquela do MTD, o que confere a  $f_1$  o valor 0,5. Deste fato pode-se inferir que os dois anéis triazolinadiona do HMTD comportam-se espectroscopicamente de forma independente um do outro na região próxima ao pico de absorção no visível.

#### 4.1.2.3 — Comportamento cinético dos anéis triazolinadiona

##### 4.1.2.3.1 — Relação entre as constantes de velocidade $k_1$ e $k_2$

Como cada molécula de HMTD possui dois anéis triazolinadiona, enquanto que a molécula de MTD possui somente um anel triazolinadiona, a probabilidade dos anéis triazolinadiona do HMTD reagirem deve ser o dobro da probabilidade do anel triazolinadiona do MTD reagir. Deste modo e, lembrando ainda, que o MTD é utilizado como modelo ao produto intermediário B, a relação entre as constantes deve apresentar-se na forma:

$$k_1 = 2k_2$$

Substituindo  $f_1 = 0,5$  e  $k_1 = 2k_2$  na equação 4.17:

$$a = a_{\Lambda}^o \left[ e^{-2k_2 t} + 0,5 \cdot \frac{2k_2 t}{k_2 - 2k_2} \cdot \left( e^{-2k_2 t} - e^{-k_2 t} \right) \right] \quad (4.18)$$

$$a = a_{\Lambda}^o \cdot e^{-k_2 t} \quad (4.19)$$

A equação 4.19 equivale àquela de um esquema cinético de primeira ordem simples.

Como modelo para a reação com o polibutadieno, foram feitas reações com 1-hepteno, olefina de baixo peso molecular.

A figura 4.2 mostra a variação do logaritmo natural da absorbância contra o tempo para as reações do HMTD com o polibutadieno e do HMTD com o 1-hepteno. Observa-se que inicialmente a reação com polibutadieno apresenta comportamento semelhante a aquele da reação com o 1-hepteno, na medida em que se tem linearidade na variação de  $\ln a$  com o tempo. Este comportamento inicial é descrito através de um esquema cinético de pseudo-primeira ordem, o qual, tendo em vista tanto a linearidade inicial do gráfico como a equação 4.19, equivale a um de primeira ordem simples. O desvio da linearidade que se observa em conversões mais altas para a reação com polibutadieno será descrito através de outro tratamento, pois se trata de um fenômeno relacionado ao fato da reação ocorrer com um polímero.

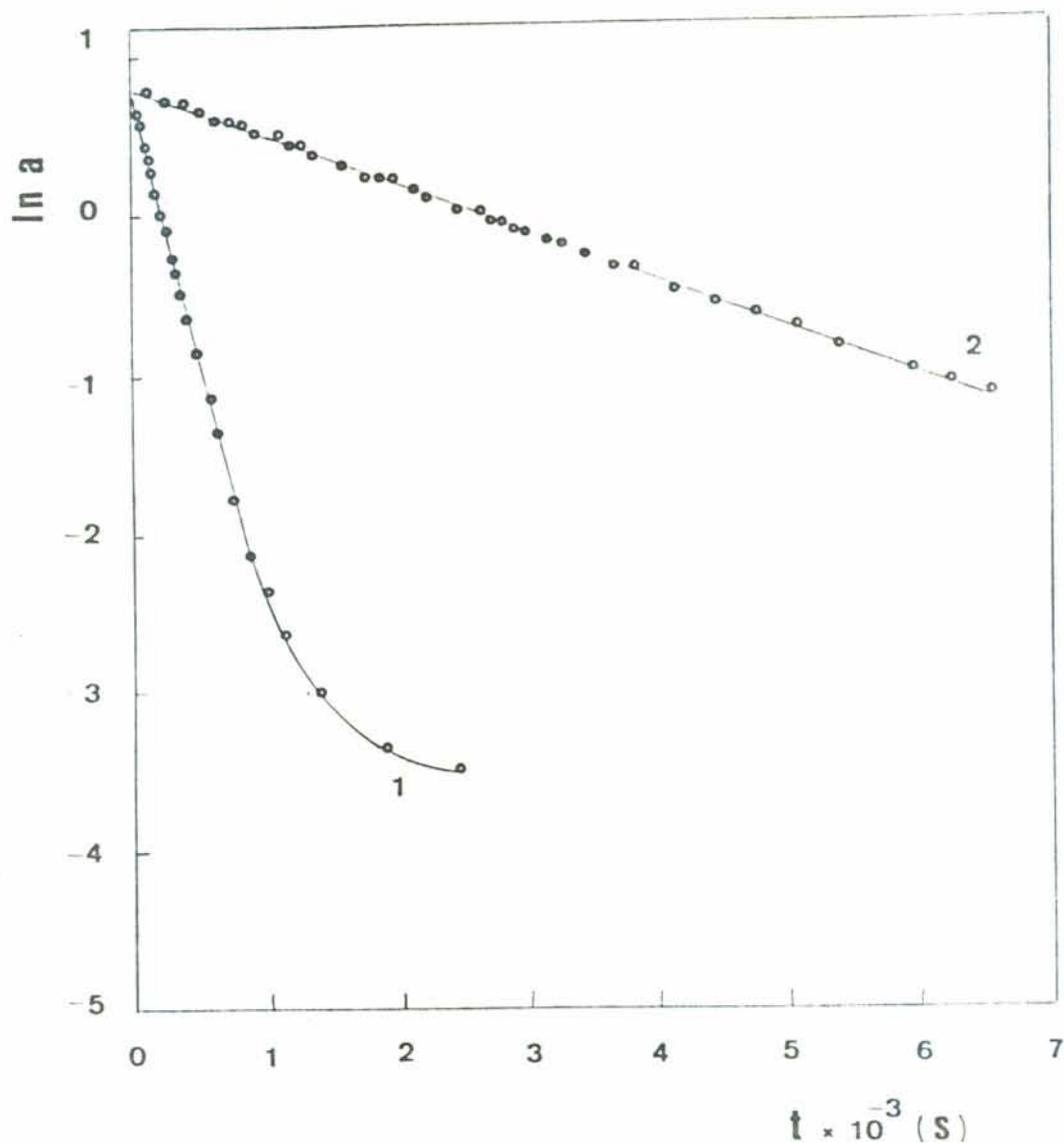


Figura 4.2 — Variação do logaritmo natural da absorvância ( $\ln a$ ) com o tempo ( $t$ ) para as reações do HMTD com polibutadieno de  $\bar{M}_n = 60000$  e com 1-hepteno ( $[\text{HMTD}] = 0,0088 \text{ mol/l}$ ; THF; 530 nm;  $25^\circ\text{C}$ )

(1) [ligas duplas] =  $0,9250 \text{ mol/l}$

(2) [1-hepteno] =  $1,8 \text{ mol/l}$

A figura 4.3 apresenta os dados obtidos para reações do HMTD e do MTD com polibutadieno. Comparando as reações em que as concentrações molares de HMTD e MTD são iguais, observa-se que as retas obtidas são paralelas e a distância entre elas tomada paralelamente ao eixo das ordenadas é igual a  $\ln 2$ . Com-

parando a reação do MTD à reação feita com concentração molar de HMTD igual à metade daquela de MTD, significando que o número de anéis triazolinadiona em ambas as reações é igual, observa-se que as retas são coincidentes.

As observações referentes às figuras 4.2 e 4.3 comprovam a hipótese de que  $k_1 = 2k_2$ .

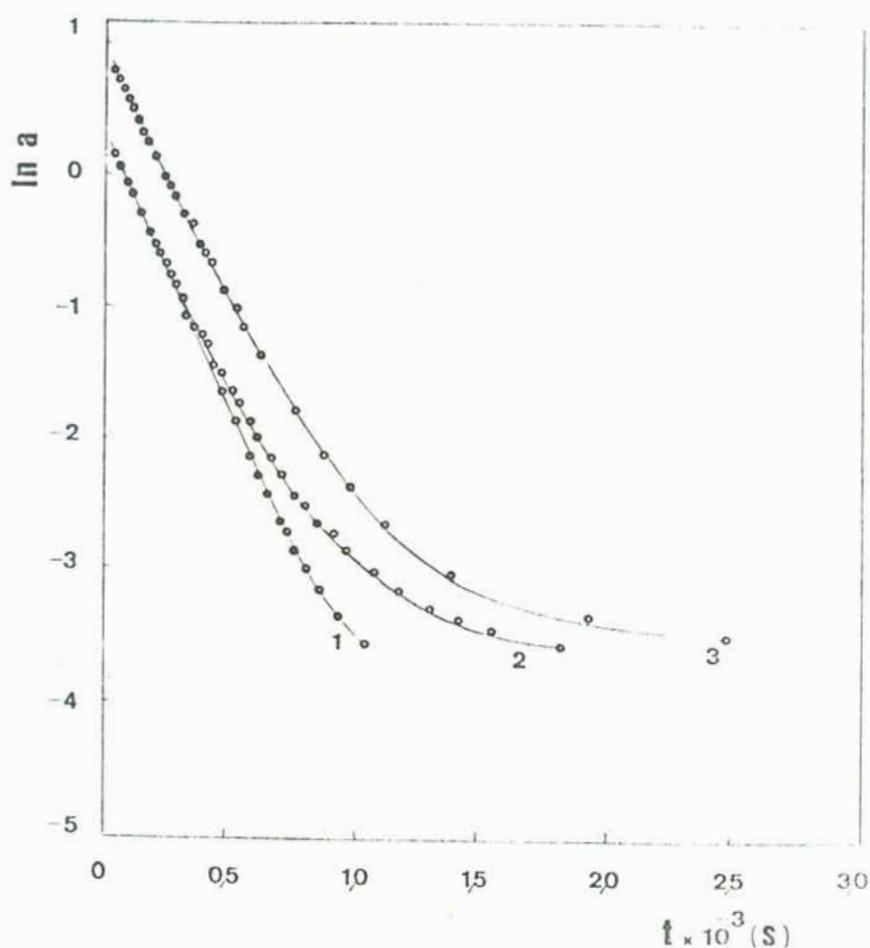


Figura 4.3 — Variação do logaritmo natural da absorvância ( $\ln a$ ) com o tempo ( $t$ ) para as reações do HMTD e MTD com polibutadieno de  $\bar{M}_n$  igual a 60000 ( $[\text{polímero}] = 50 \text{ g/l}$ ; THF; 530 nm,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

- (1)  $[\text{MTD}] = 0,0088 \text{ mol/l}$
- (2)  $[\text{HMTD}] = 0,0044 \text{ mol/l}$
- (3)  $[\text{HMTD}] = 0,0088 \text{ mol/l}$

#### 4.1.2.3.2 — Determinação da entalpia de ativação $\Delta H^\ddagger$ e da entropia de ativação $\Delta S^\ddagger$

A determinação dos parâmetros de ativação  $\Delta H^\ddagger$  e  $\Delta S^\ddagger$  é feita considerando a equação da teoria do complexo ativado para a variação da constante de velocidade com a temperatura <sup>49,50</sup>:

$$k_r = \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/R} \quad (4.20)$$

onde:

- $k_r$  = constante de velocidade da reação
- $k$  = constante de Boltzmann ( $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )
- $h$  = constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ )
- $R$  = constante universal dos gases
- $T$  = temperatura absoluta
- $\Delta S^\ddagger$  = entropia de ativação (ue)
- $\Delta H^\ddagger$  = entalpia de ativação (KJ/mol)

Dividindo os dois lados da equação por  $T$  e logaritmando a expressão, obtêm-se:

$$\ln \left( \frac{k_r}{T} \right) = \ln \left( \frac{k}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.21)$$

Portanto, construindo-se o gráfico  $\ln\left(\frac{k_r}{T}\right)$  vs  $\frac{1}{T}$ , obtêm-se a entalpia de ativação através do coeficiente angular da reta e a entropia de ativação através do coeficiente linear da reta.

A Figura 4.4 apresenta o gráfico  $\ln\left(\frac{k_2}{T}\right)$  vs  $\frac{1}{T}$  para

as reações de HMTD com 1-hepteno, MTD com 1-hepteno e HMTD com polibutadieno, em que  $k_2'$  é a constante de velocidade para um esquema cinético de segunda ordem. A Tabela 4.1 mostra os valores de  $\Delta H^\ddagger$  e  $\Delta S^\ddagger$ .

Entre a energia de ativação, parâmetro da teoria de Arrhenius, e a entalpia de ativação, parâmetro da teoria do complexo ativado, existe a relação:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (4.22)$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação.

Tendo em vista a equação (4.22), pode-se observar que, proximamente à temperatura ambiente,  $E_a$  é apenas cerca de 2,5 kJ/mol mais alta que  $\Delta H^\ddagger$ . Portanto, dentro do erro experimental, os valores de  $E_a$  e  $\Delta H^\ddagger$  podem ser considerados iguais.

Figura 4.4 — Determinação dos parâmetros de ativação  $\Delta H^\ddagger$  e  $\Delta S^\ddagger$   
Gráfico  $\ln(k_2 \cdot T^{-1})$  vs  $T^{-1}$

- Reação de HMTD com PB60000, [HMTD] = 0,0088 mol/l  
[ligações duplas] = 0,925 mol/l
- ▲ Reação de HMTD com 1-hepteno, [HMTD] = 0,0088 mol/l  
[1-hepteno] = 1,80 mol/l
- Reação de MID com 1-hepteno, [MID] = 0,0088 mol/l  
[1-hepteno] = 0,57 mol/l

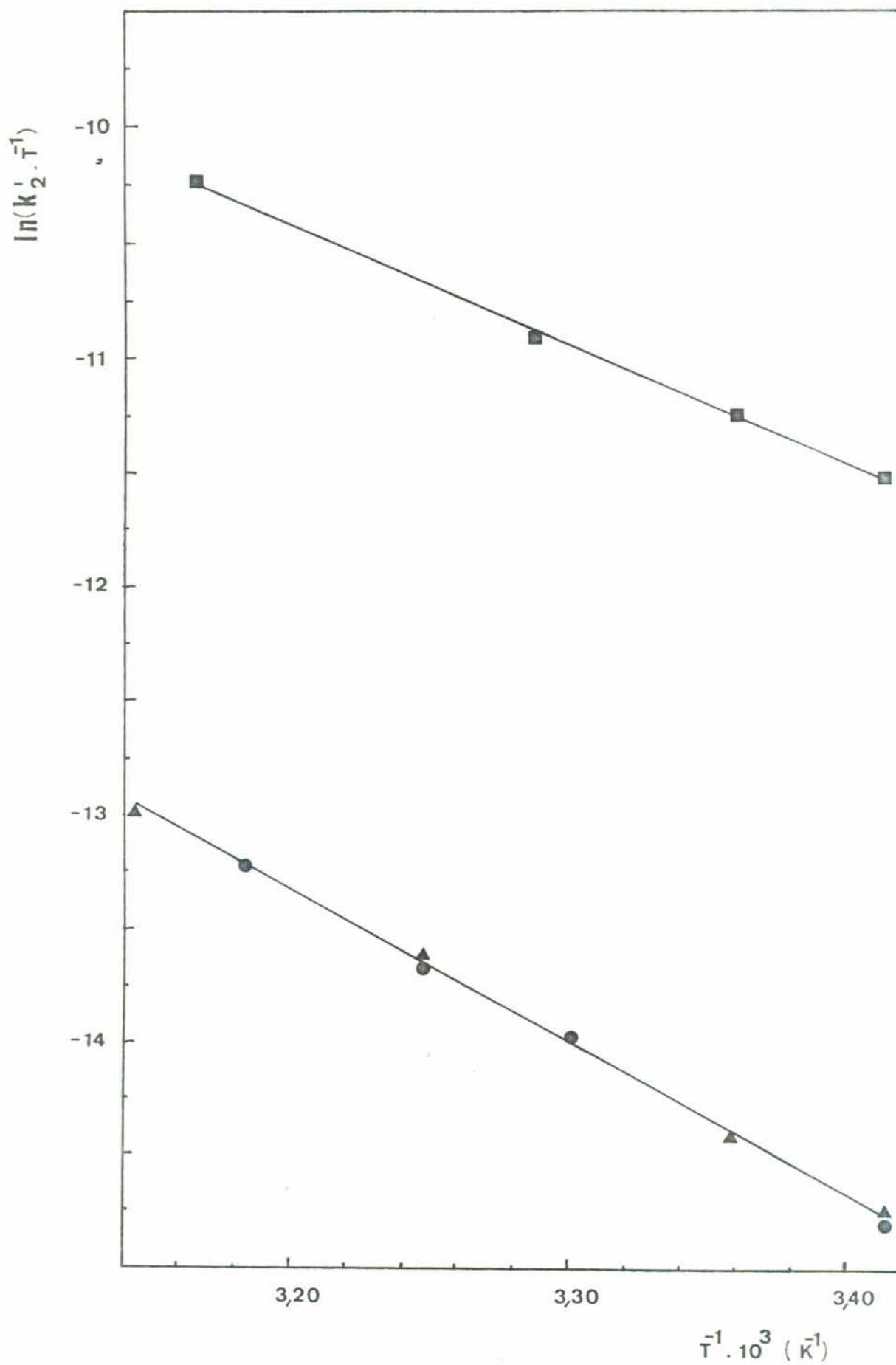


Tabela 4.1 — Valores dos parâmetros de ativação para as reações de HMTD com 1-hepteno e com polibutadieno e de MTD com 1-hepteno

Reação	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (ue)
HMTD com 1-hepteno	$54 \pm 2$	$-138 \pm 6$
MTD com 1-hepteno	$55 \pm 2$	$-137 \pm 6$
HMTD com PB60000	$41 \pm 2$	$-152 \pm 6$

Os valores de  $\Delta H^\ddagger$  e  $\Delta S^\ddagger$  para as diferentes reações são semelhantes, indicando que o comportamento do HMTD na reação com polibutadieno a conversões mais baixas assemelha-se ao do HMTD e do MTD nas reações com 1-hepteno.

Reações controladas por difusão apresentam baixos valores para a energia de ativação<sup>50</sup> ou seja 8 a 12 kJ/mol para reações feitas em solventes orgânicos<sup>51</sup>. Considerando a Tabela 4.1, observa-se que os valores de  $\Delta H^\ddagger$  para as reações estudadas são bastante altos em relação a aqueles característicos de reações controladas por processo de difusão, indicando que a reação do HMTD com polibutadieno, ao menos em conversões mais baixas, bem como as reações do HMTD e do MTD com 1-hepteno são controladas por processo de ativação.

Por outro lado, o fato dos valores de  $\Delta H^\ddagger$  e  $\Delta S^\ddagger$  serem semelhantes nas reações do HMTD e do MTD com 1-hepteno, in

dica que cada um dos anéis triazolinadiona no HMTD comporta-se independentemente em relação ao outro anel.

Com base nesta observação e naquelas feitas no item 4.1.2.3.1, pode-se concluir que os dois anéis triazolinadiona no HMTD comportam-se cineticamente de forma independente um do outro.

#### 4.1.2.4 — Reação do HMTD com o polibutadieno

A cinética da reação do HMTD com o polibutadieno foi estudada para os pesos moleculares 60000, 80000 e 130000. Os dados cinéticos obtidos estão listados na Tabela 4.2 abaixo.

Tabela 4.2 — Constantes de velocidade referentes à etapa inicial e condições da reação de polibutadieno com HMTD.  
(THF, 530 nm, 25°C)

$\bar{M}_n$ g/mol	[Polímero] g/l	[Ligas duplas] mol/l	[HMTD] mol/l	$k_2 \times 10^3$ s <sup>-1</sup>	$k_2' \times 10^3$ l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	Ocorrência de gel
130000	50	0,9250	0,0088	4,18	4,52	SIM
130000	50	0,9250	0,0044	4,00	4,32	SIM
130000	50	0,9250	0,0022	3,37	3,64	NÃO
80000	50	0,9250	0,0088	4,77	5,16	SIM
80000	50	0,9250	0,0044	4,80	5,19	SIM
60000	50	0,9250	0,0088	3,65	3,94	SIM
60000	50	0,9250	0,0044	3,80	4,11	NÃO
60000	25	0,4625	0,0088	1,90	4,11	NÃO
60000	25	0,4625	0,0044	2,15	4,65	NÃO
60000	25	0,4625	0,0022	1,88	4,06	NÃO

A constante de velocidade  $k_2 [s^{-1}]$  dividida pela concentração de ligas duplas fornece a constante  $k'_2 [l.mol^{-1}.s^{-1}]$ . Observa-se que, para os diferentes pesos moleculares e para as diferentes concentrações de polímero,  $k'_2$  é aproximadamente constante, sendo em média igual a  $(4,37 \pm 0,51) \cdot 10^{-3} l.mol^{-1}.s^{-1}$ , indicando que a reação em sua etapa inicial (região linear do gráfico  $\ln a \times t$ ) não depende da viscosidade do meio. O valor da constante  $k'_2$  permite também concluir que a reação não é controlada por processo de difusão, uma vez que reações controladas por difusão possuem valores para a constante de velocidade da reação iguais ou superiores a  $10^9 l.mol^{-1}.s^{-1}$  49.

As figuras 4.5; 4.6; 4.7 e 4.8 seguintes mostram a variação do logaritmo natural da absorbância com o tempo para diversas condições de reação, podendo-se observar a linearidade inicial e o desvio da mesma a conversões mais altas.

A sétima coluna da Tabela 4.2 indica se houve a formação do gel macroscópico na reação realizada.

A conversões mais altas, a reação do polibutadieno com o HMTD torna-se acentuadamente mais lenta. Este decréscimo da velocidade de reação é descrito através de um tratamento que introduz uma função de retardação. Considerando a equação 4.19 em forma diferencial, tem-se:

$$\frac{da}{dt} = -k_2 \cdot a \quad (4.23)$$

Sendo  $a = a_A + a_B$  (equação 4.16)

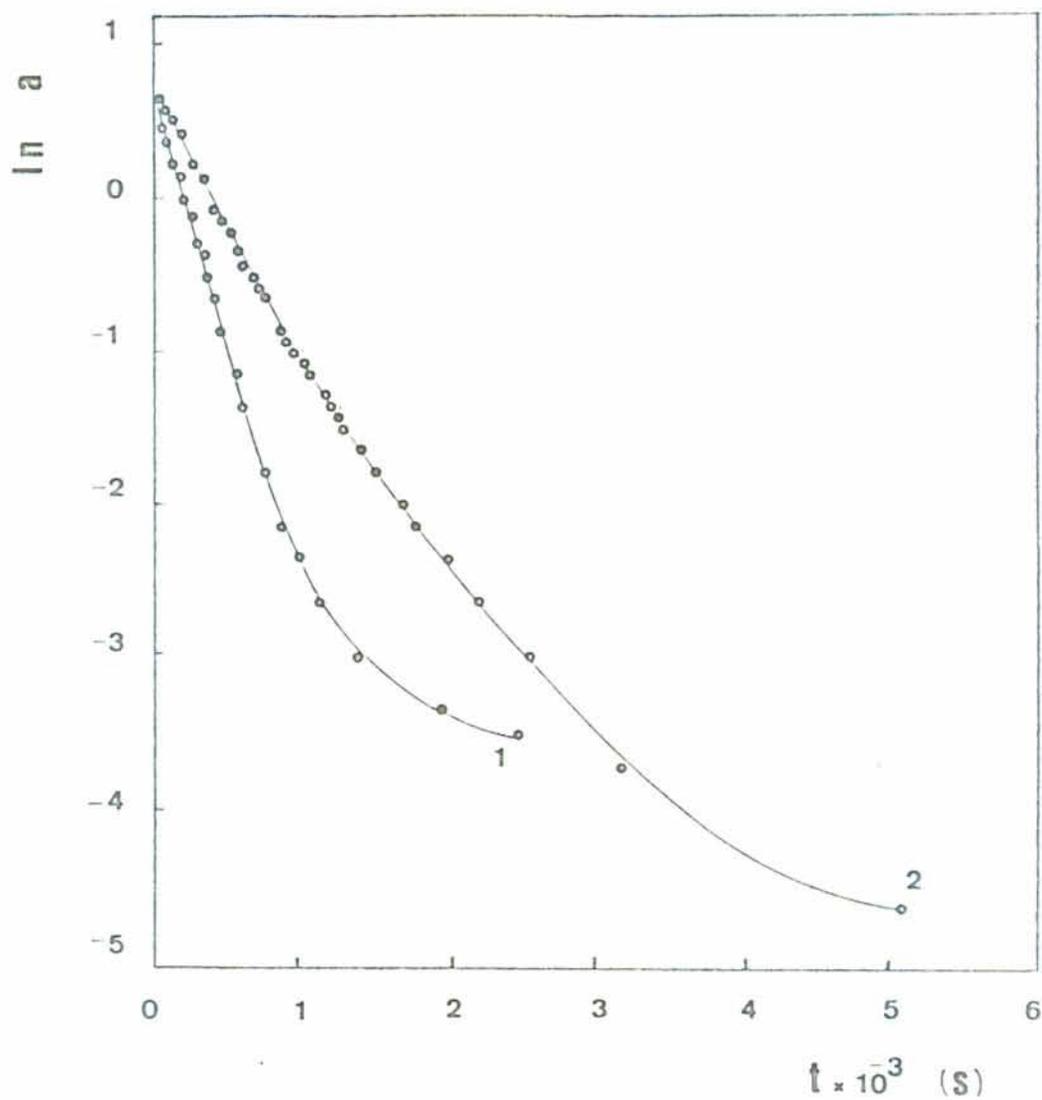


Figura 4.5 — Variação do logaritmo natural da absorbância ( $\ln a$ ) com o tempo ( $t$ ) para a reação do HMTD com polibutadieno a diferentes concentrações de polímero ( $\bar{M}_n = 60000 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $[\text{HMTD}] = 0,0088 \text{ mol/l}$ ; THF; 530 nm; 25°C)

(1)  $[\text{Polímero}] = 50 \text{ g/l}$   
 (2)  $[\text{Polímero}] = 25 \text{ g/l}$

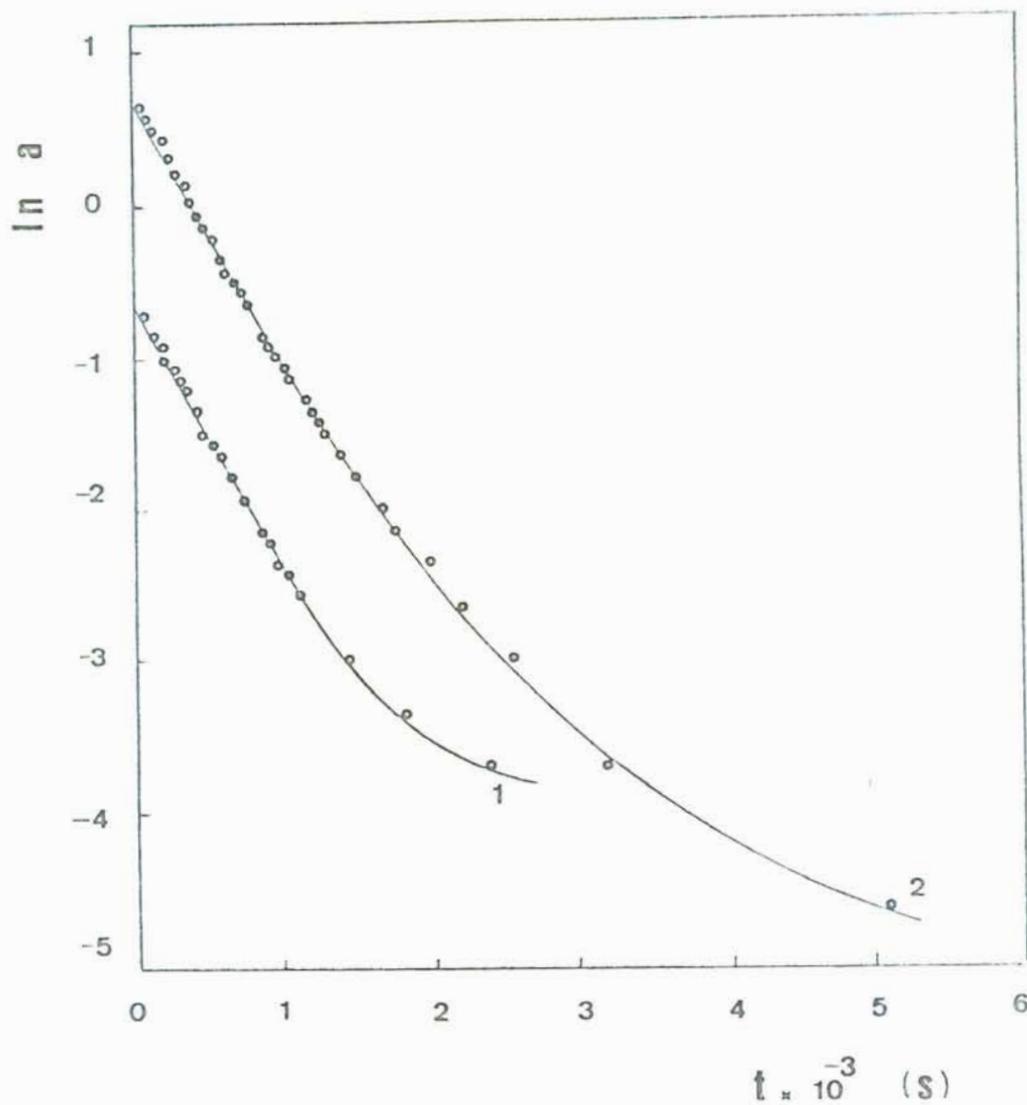


Figura 4.6 — Variação do logaritmo natural da absorvância ( $\ln a$ ) com o tempo ( $t$ ) para a reação do HMTD com polibutadieno a diferentes concentrações de HMTD. ( $\bar{M}_n = 60000 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $[\text{polímero}] = 25 \text{ g/l}$ ; THF; 530 nm; 25°C).

(1)  $[\text{HMTD}] = 0,0022 \text{ mol/l}$

(2)  $[\text{HMTD}] = 0,0088 \text{ mol/l}$

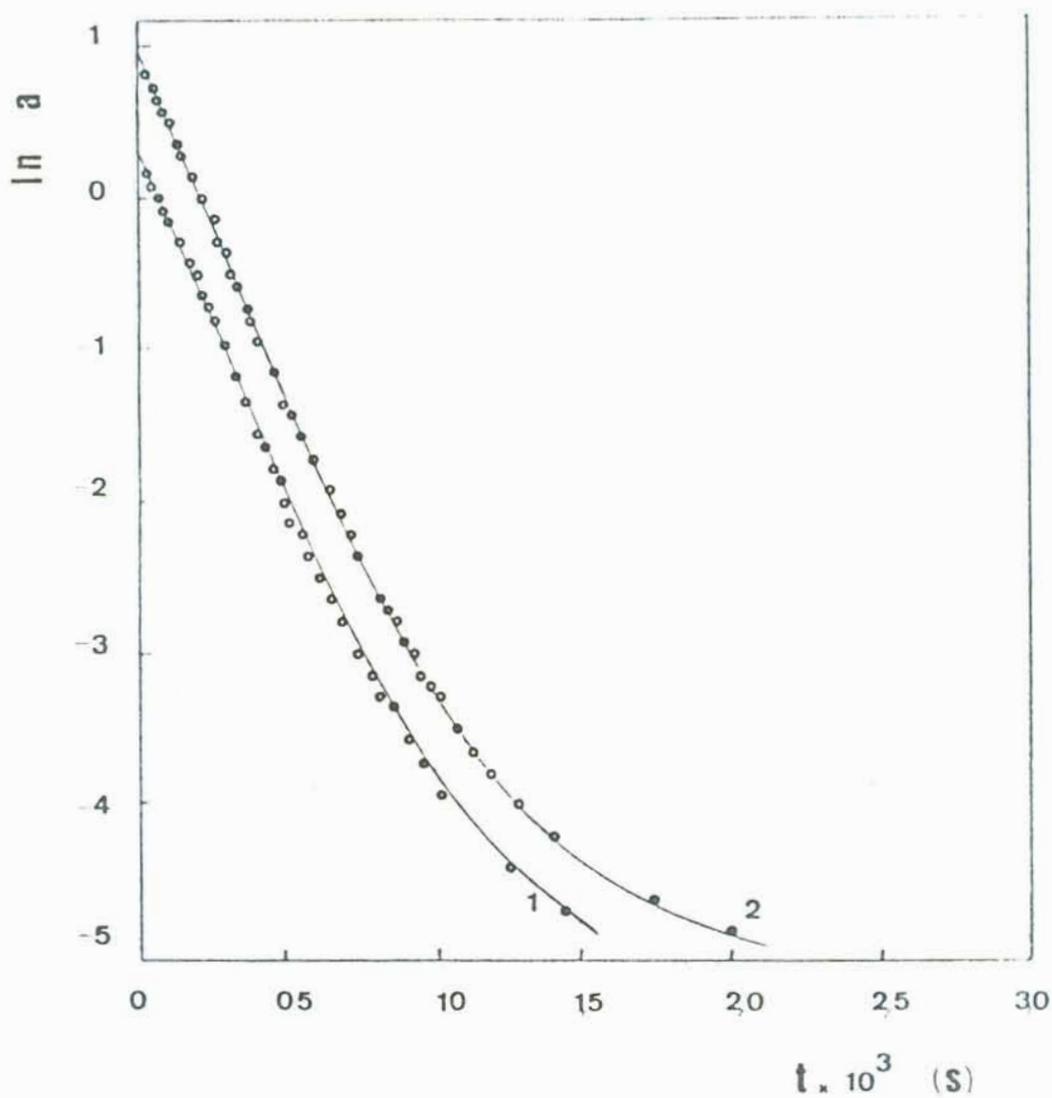


Figura 4.7 — Variação do logaritmo natural da absorvância ( $\ln a$ ) com o tempo ( $t$ ) para a reação do HMTD com polibutadieno a diferentes concentrações de HMTD ( $\bar{M}_n = 80000$ ; [polímero] = 50 g/l; THF; 530 nm; 25°C)

(1) [HMTD] = 0,0044 mol/l  
 (2) [HMTD] = 0,0088 mol/l

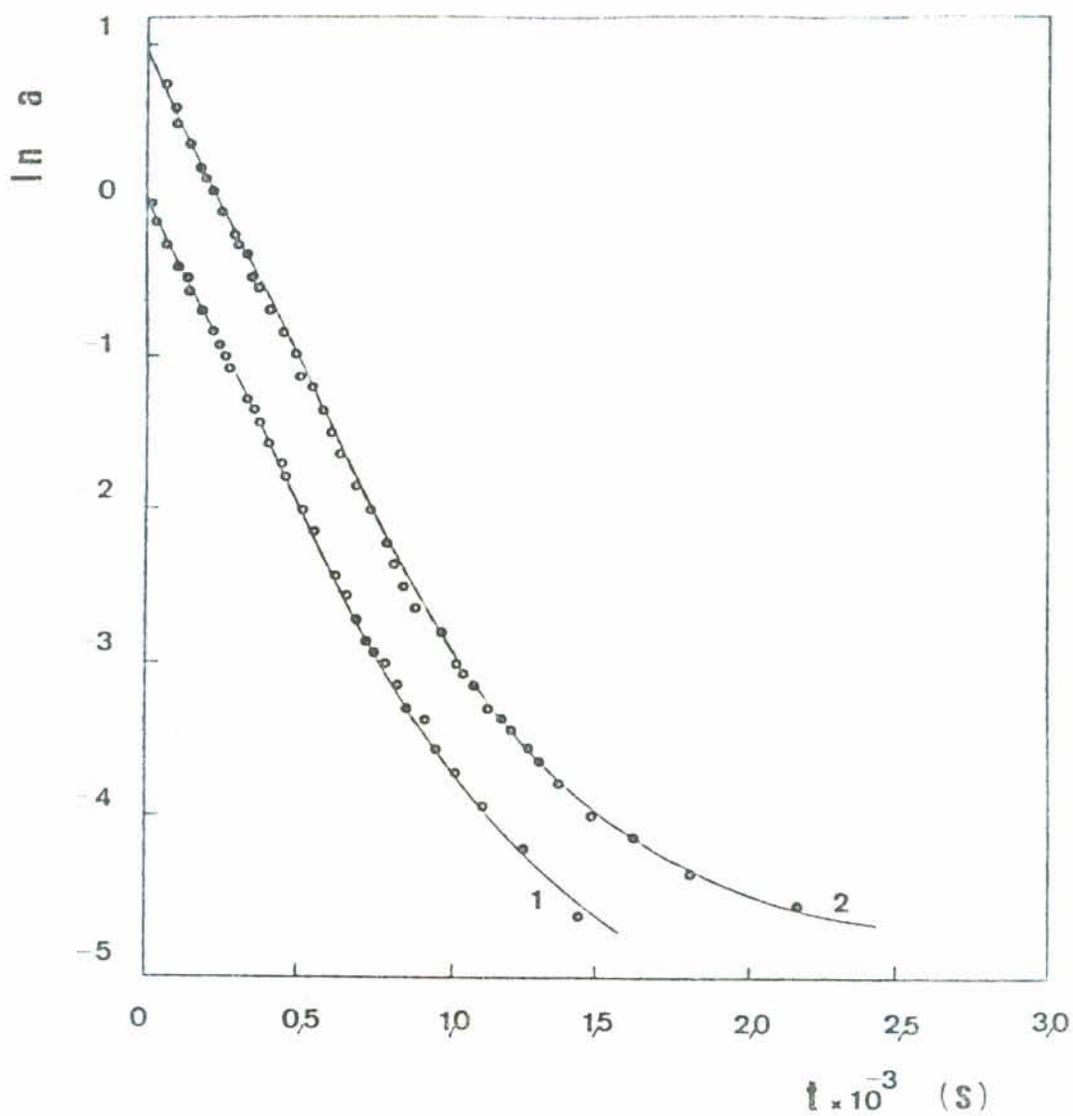


Figura 4.8 — Variação do logaritmo natural da absorvância ( $\ln a$ ) com o tempo ( $t$ ) para a reação de HMTD com polibutadieno a diferentes concentração de HMTD. ( $\bar{M}_n = 130000$ ; [polímero] = 50 g/l; THF; 530 nm; 25°C).

(1) [HMTD] = 0,0044 mol/l

(2) [HMTD] = 0,0088 mol/l

$$\frac{da}{dt} = -k_2 \cdot (a_A + a_B) \quad (4.24)$$

Neste ponto introduz-se a função de retardação tendo em vista que:

— o desvio da linearidade que ocorre a conversões mais altas não está relacionado à reação com o produto inicial A, uma vez que em seu estágio inicial a reação com o polímero apresenta linearidade no gráfico  $\ln a \times t$ ,<sup>7</sup>

— o desvio deve estar relacionado à reação do produto intermediário B ligado a uma cadeia polimérica, uma vez que a reação com olefina de baixo peso molecular não apresenta desvio da linearidade<sup>7</sup>.

Deste modo, tem-se:

$$\frac{da}{dt} = k_2 \cdot a_A - k_2 \cdot R(t) \cdot a_B \quad (4.25)$$

Substituindo na equação 4.25 o valor de  $a_B$  dado pela equação 4.16, e o valor de  $a_A$  dado pela equação 4.13 em função de  $k_2$ , tem-se:

$$R(t) = \frac{-\frac{1}{k_2} \cdot \frac{da}{dt} + a_A^o \cdot e^{-2k_2 t}}{a - a_A^o \cdot e^{-2k_2 t}} \quad (4.26)$$

Como as reações realizadas ocorrem a diferentes intervalos de tempo, para que as correspondentes funções de retardação possam ser comparadas, a função de retardação será, de um modo geral, expressa em função da conversão. Deste modo, a

função de retardação representada por  $R(t)$  passará a ser representada por  $R(U)$ .

As figuras 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13 mostram a função de retardação em função da conversão, a qual é definida em termos do produto  $C$  formado <sup>27</sup>:

$$U = \frac{C_C}{C_C^f} = \frac{C_C}{C_A^0} \quad (4.27)$$

onde  $C_C^f$  representa a concentração do produto  $C$  à conversão total de reação.

Escrevendo a equação 4.12  $C_C = C_A^0 - (C_A + C_B)$  em termos de absorbância e absortividades molares, lembrando que  $a_B = a - a_A$  e que  $\epsilon_A/\epsilon_B = 1/f_1$ , obtém-se a expressão para a conversão:

$$U = \frac{a_A^0 + (1/f_1 - 1) \cdot a_A - 1/f_1 \cdot a}{a_A^0} \quad (4.28)$$

Sendo  $f_1 = 0,5$ , a expressão acima simplifica-se para:

$$U = \frac{a_A^0 + a_A - 2a}{a_A^0} \quad (4.29)$$

Tendo em vista a equação 4.10 em termos de absorbância,

$$a_A = a_A^0 \cdot e^{-k_1 t} = a_A^0 \cdot e^{-2k_2 t} \quad (4.30)$$

tem-se:

$$U = \frac{a_A^0 + a_A^0 \cdot e^{-2k_2 t} - 2a}{a_A^0} \quad (4.31)$$

A conversão é calculada utilizando-se um procedimento iterativo, visto que para conversões superiores a 90%<sup>27</sup> a absorvância do produto C passa a ser significativa. Primeiramente a conversão é calculada supondo que o produto C não absorva. Com o valor obtido para a conversão, calcula-se a absorvância de C segundo:

$$a_C = \epsilon_C \cdot U \cdot C_A^0 \quad (4.32)$$

$$a_C = \frac{\epsilon_C}{\epsilon_A} \cdot U \cdot a_A^0 \quad (4.33)$$

$$a_C = f_2 \cdot U \cdot a_A^0 \quad (4.34)$$

Através da Figura 4.9 observa-se que a função de retardação inicia mais cedo, i.e. o desvio da linearidade ocorre para conversões mais baixas, quanto mais baixo o peso molecular inicial do polímero.

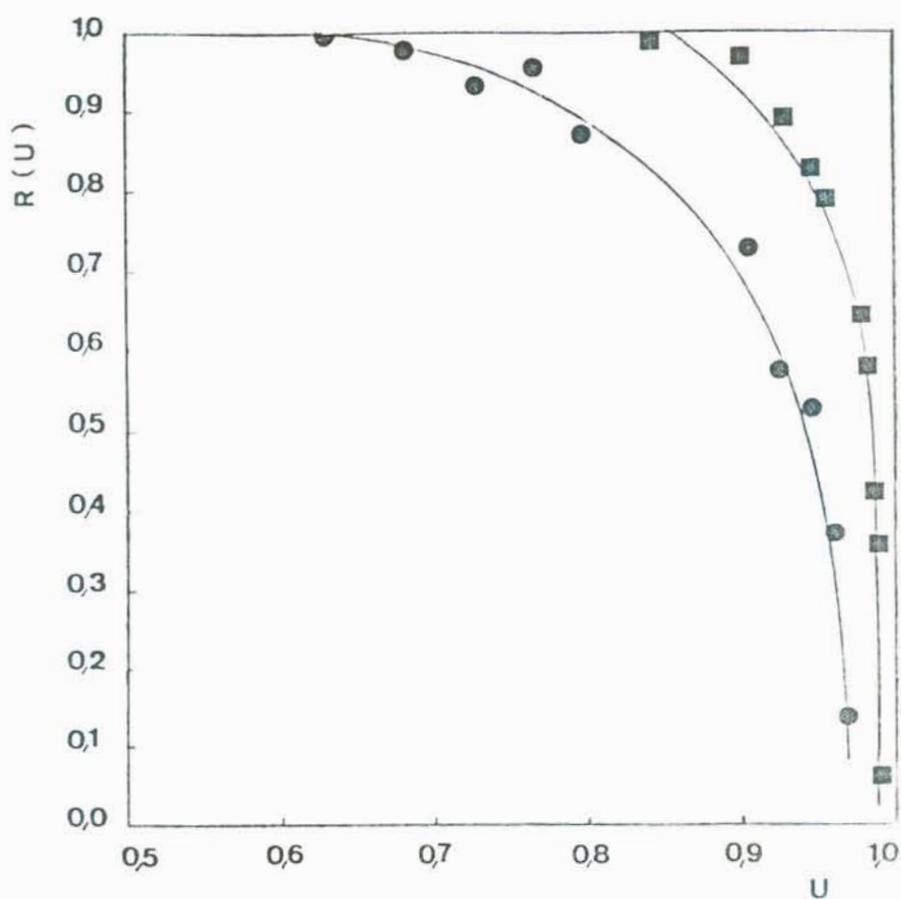


Figura 4.9 — Função de retardação  $R(U)$  em função da conversão  $U$  para a reação de HMD com polibutadieno a diferentes pesos moleculares ( $[\text{polibutadieno}] = 50 \text{ g/l}$ ,  $[\text{HMD}] = 0,0088 \text{ mol/l}$ , THF,  $25^{\circ}\text{C}$ )

■  $\bar{M}_n = 130000$

●  $\bar{M}_n = 60000$

Examinando-se a influência da concentração de polímero observa-se na Figura 4.10 que a função de retardação inicia mais cedo para concentração de polímero mais baixa:

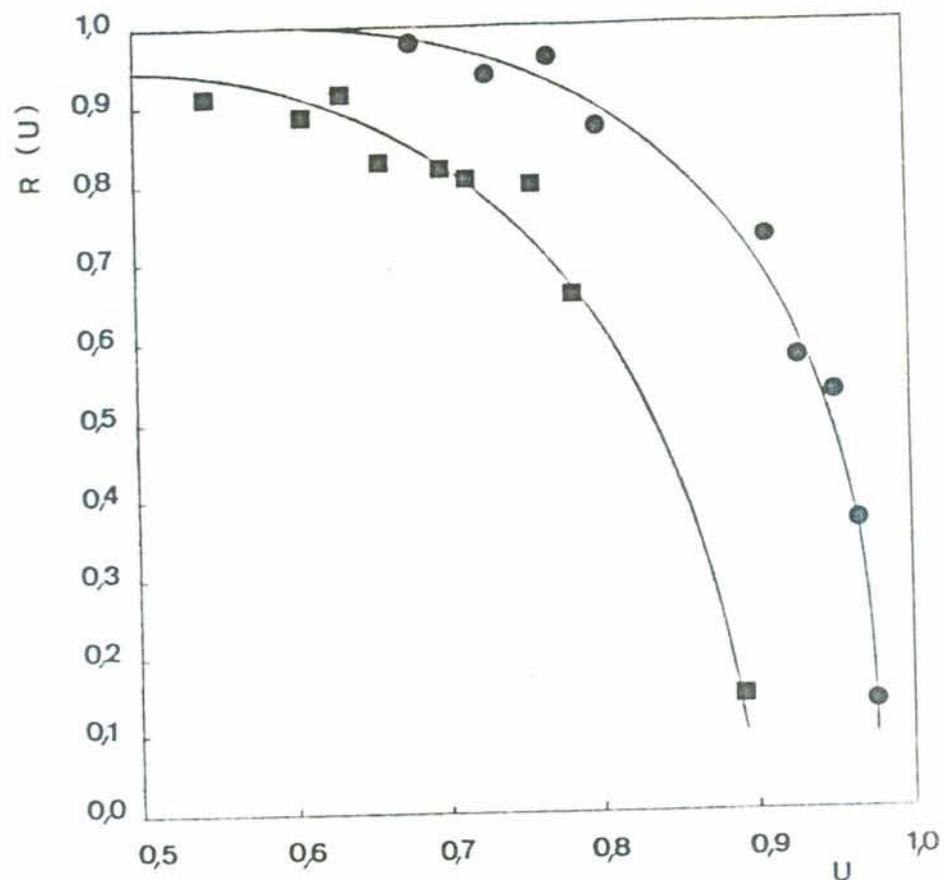


Figura 4.10 — Função de retardação  $R(U)$  em função da conversão  $U$  para a reação de HMTD com polibutadieno a diferentes concentrações de polímero

( $\bar{M}_n = 60000$ ,  $[HMTD] = 0,0088 \text{ mol/l}$ , THF,  $25^\circ\text{C}$ )

[polibutadieno]: ● 50 g/l

■ 25 g/l

Através das figuras 4.11, 4.12 e 4.13 seguintes, observa-se que variando-se a concentração de agente reticulante, o comportamento da função de retardação não se altera significativamente.

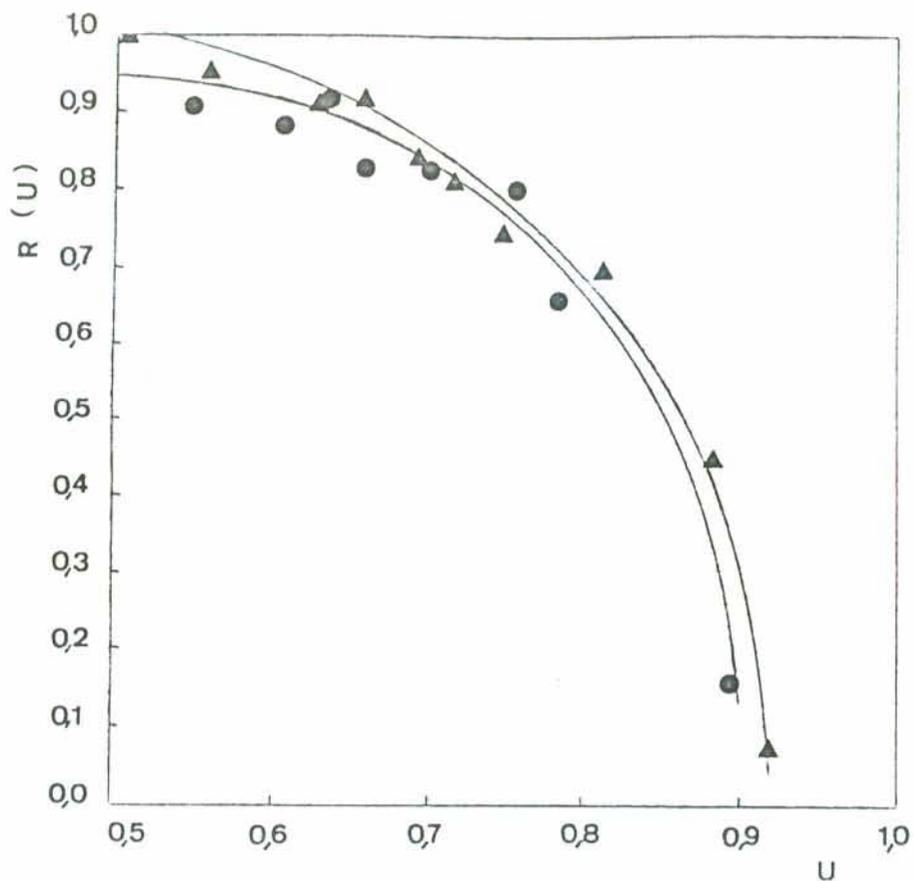


Figura 4.11 — Função de retardação  $R(U)$  em função da conversão para reação do HMTD com polibutadieno a diferentes concentrações de HMTD.  
 ([polibutadieno] = 25 g/l,  $\bar{M}_n = 60000$ , THF, 25°C)  
 [HMTD] : ● = 0,0088 mol/l  
 ▲ = 0,0022 mol/l

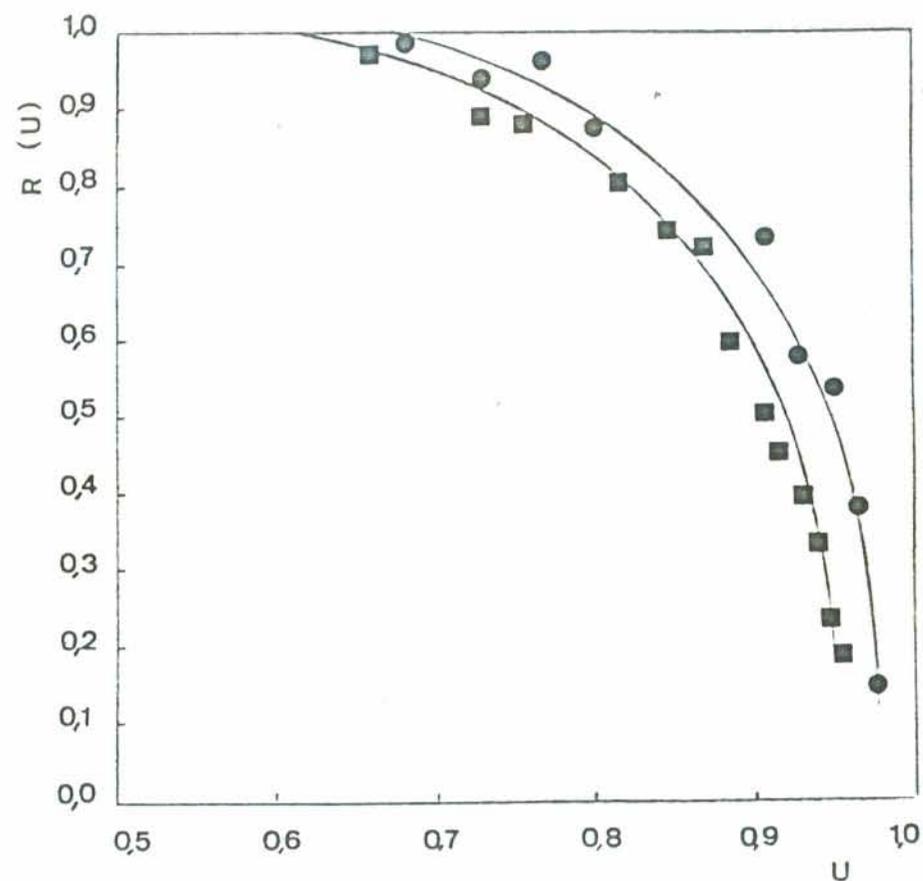


Figura 4.12 — Função de retardação  $R(U)$  em função da conversão para reação de HMTD com polibutadieno a diferentes concentrações de HMTD.  
 ([polibutadieno] = 50 g/l,  $\bar{M}_n = 60000$ , THF, 25°C)  
 [HMTD] : ● = 0,0088 mol/l  
 ■ = 0,0044 mol/l

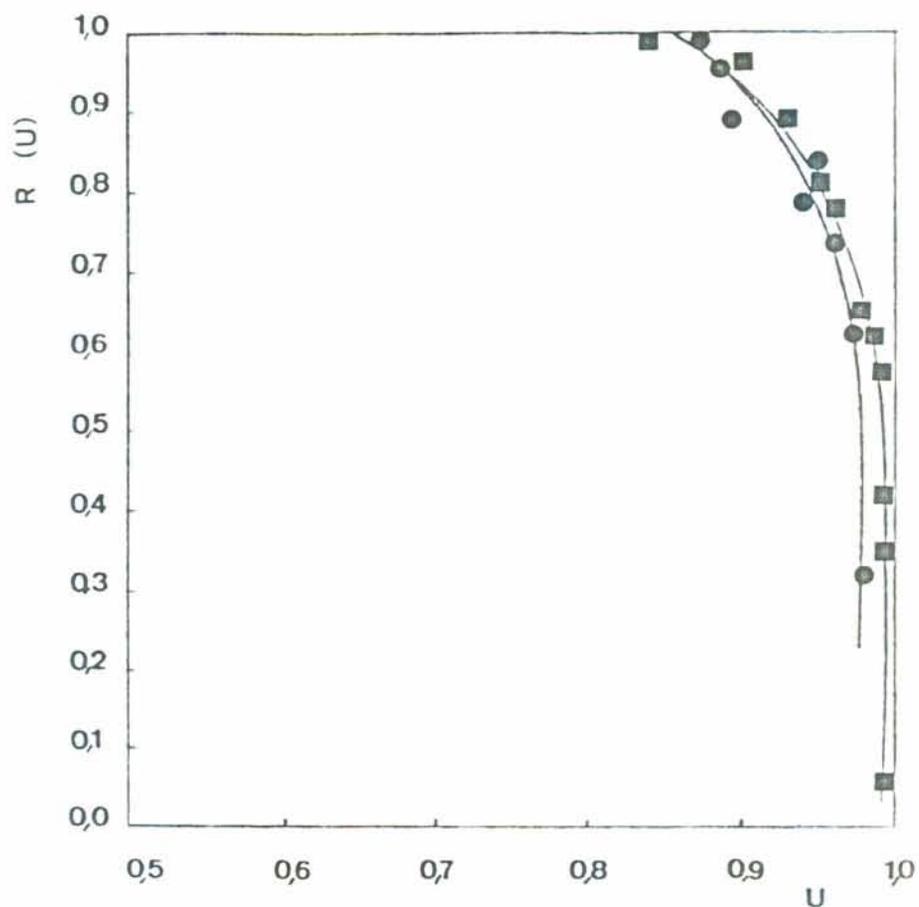


Figura 4.13 — Função de retardação  $R(U)$  em função da conversão ( $U$ ) para reação de HMTD com polibutadieno a diferentes concentrações de HMTD.

([polibutadieno] = 50 g/l;  $\bar{M}_n = 130000$ , THF, 25°C)

[HMTD] : ■ = 0,0088 mol/l

● = 0,0044 mol/l

#### 4.1.3 — Comparação entre os comportamentos cinéticos do HMTD e BPMTD

Em trabalho anterior <sup>7</sup> estudou-se o comportamento cinético do agente reticulante químico BPMTD, cuja estrutura está mostrada na figura 2.11. A tabela 4.3 lista os dados de comparação entre os comportamentos cinéticos do HMTD e BPMTD. Verificaram-se as seguintes semelhanças:

a) um esquema cinético de pseudo-primeira ordem é adequado para descrever tanto a reação de polibutadieno com HMTD como a com BPMTD;

b) ambas as reações em seus estágios iniciais são controladas somente por processo de ativação e possuem valores idênticos para  $\Delta H^\ddagger$  e  $\Delta S^\ddagger$ , conforme mostrado na tabela 4.3;

c) a concentração de polímero influencia do mesmo modo a função de retardação em ambas as reações, no sentido de que, quanto mais baixa a concentração de polímero, mais cedo inicia a função de retardação;

d) o peso molecular primário do polímero também influencia de modo semelhante a função de retardação em ambas as reações, tendo-se em vista que, quanto mais baixo o peso molecular primário do polímero, mais cedo inicia a função de retardação.

No estudo com BPMTD <sup>7</sup> os efeitos citados nos itens c) e d) foram explicados em função de um impedimento à difusão translacional dos segmentos da cadeia polimérica. Considerou-se que a reação do polibutadieno com o agente reticulante pode ser subdividida em dois estágios. O primeiro consiste na reação de moléculas do agente reticulante livre com ligações duplas do polibutadieno. O segundo estágio consiste na reação do agente reticulante, já ligado a um segmento da cadeia polimérica, com um segmento da mesma cadeia ou com um de outra cadeia polimérica, devendo a reação ocorrer na realidade entre segmentos de cadeias poliméricas. Concluiu-se então que é necessário considerar tanto a mobilidade dos segmentos como a densidade dos segmentos para que ocorra um arranjo espacial favorável à reação. A densidade dos segmentos é dada pelo grau de interpenetração dos novelos poliméricos, sendo que este diminui com o peso molecular e/ou concentração do polímero. Quanto menor o grau de interpenetração, a redução na velocidade de reação torna-se maior para conversões mais baixas, pois como as reações foram efetuadas com a mesma concentração de agente reticulante, o número de ligações formadas por cadeia é maior, aumentando o efeito das restrições à mobilidade dos segmentos <sup>7</sup>.

Tabela 4.3 — Comparação entre os comportamentos cinéticos do HMID e BPMID<sup>7</sup> frente à reação com polibutadieno

Parâmetro Cinético e Observações	HMID	BPMID
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	41	41
$\Delta S^\ddagger$ (u.e.)	-152	-151
$k_2^\ddagger \cdot 10^3$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	4,37 ± 0,51	6,30 ± 0,80
Conversão (%) de início de R(U). ( $\bar{M}_n$ = 60000; [polímero] = 50 g/l; [HMID] = 0,0088 mol/l; [BPMID] = 0,0092 mol/l; THF; 25°C)	63	80
Conversão (%) de início de R(U). ( $\bar{M}_n$ = 60000; [polímero] = 25 g/l; [HMID] = 0,0088 mol/l; [BPMID] = 0,0092 mol/l; THF; 25°C)	50	73
Conversão (%) de início de R(U). ( $\bar{M}_n$ = 130000; [polímero] = 50 g/l; [HMID] = 0,0088 mol/l; [BPMID] = 0,0092 mol/l; THF; 25°C)	85	95
Ocorrência de gel. ( $\bar{M}_n$ = 60000; [polímero] = 50 g/l; [HMID] = 0,0044 mol/l; [BPMID] = 0,0047 mol/l; THF; 25°C)	NÃO	SIM <sup>27</sup>
Ocorrência de gel. ( $\bar{M}_n$ = 60000; [polímero] = 25 g/l; [HMID] = 0,0088 mol/l; [BPMID] = 0,0092 mol/l; THF; 25°C)	NÃO	SIM
Ocorrência de gel. ( $\bar{M}_n$ = 60000; [polímero] = 25 g/l; [HMID] = 0,0044 mol/l; [BPMID] = 0,0047 mol/l; THF; 25°C)	NÃO	SIM <sup>27</sup>
Ocorrência de gel. ( $\bar{M}_n$ = 60000; [polímero] = 25 g/l; [HMID] = [BPMID] = 0,0022 mol/l; THF; 25°C)	NÃO	NÃO <sup>27</sup>

A comparação entre os estudos cinéticos com HMTD e BPMTD permite verificar as seguintes diferenças:

e) com base nos valores médios da constante de velocidade para reação de segunda ordem  $k_2'$ , (tabela 4.3) observa-se que a reatividade do HMTD é cerca de 50% menor que a do BPMTD;

f) para iguais condições de reação, são necessárias concentrações mais altas de HMTD para que ocorra gelificação (tabela 4.3);

g) para iguais condições de reação, a função de retardação inicia mais cedo para o HMTD do que para o BPMTD (tabela 4.3);

h) variando-se a concentração de BPMTD, varia também a função de retardação, no sentido de que, quanto mais alta a concentração de BPMTD, mais cedo inicia a função de retardação<sup>7</sup>. Para o HMTD, no entanto, não se observou dentro do erro experimental uma alteração significativa da função de retardação, ao variar-se a concentração de HMTD.

A menor reatividade do HMTD pode ser explicada em função dos grupos  $-\text{CH}_2-$ , os quais sendo doadores de elétrons aumentam a densidade eletrônica da ligação  $\text{N} = \text{N}$ .

Considerando a menor reatividade do HMTD, é de se esperar que sua função de retardação inicie mais cedo. Sendo o HMTD menos reativo, para que ocorresse o mesmo número de liga-

ções a um mesmo intervalo de tempo que ocorre para o BPMTD, seria necessário para o caso do HMTD um número maior de arranjos espaciais dos dois segmentos poliméricos favoráveis à reação. Como as reações analisadas foram feitas em condições que determinam iguais graus de mobilidade e densidade de segmentos, a probabilidade de que ocorram arranjos espaciais favoráveis deve ser igual para ambas as reações; e, para o momento em que se forma um arranjo espacial favorável, a probabilidade de que a reação ocorra para o caso do HMTD deve ser menor do que para o do BPMTD.

A necessidade de concentrações mais altas de HMTD para que ocorra gelificação deve-se provavelmente ao fato da probabilidade de ligações intramoleculares ser maior para o caso do HMTD; o que é explicável, analisando-se as estruturas dos dois agentes reticulantes. O BPMTD devido à presença dos anéis benzênicos apresenta uma estrutura mais rígida, enquanto que o HMTD devido aos grupos  $-CH_2-$  apresenta uma estrutura mais flexível.

A maior flexibilidade da estrutura do HMTD explica também o fato do comportamento da função de retardação não se alterar significativamente ao variar-se a concentração de HMTD.

A variação da função de retardação em relação à concentração de BPMTD, foi explicada tendo em vista que, quanto maior a concentração de BPMTD, maior o número de ligações inter- ou intramoleculares introduzidas e, portanto, maior seria o impedimento à difusão translacional dos segmentos de cadeia

polimérica <sup>7</sup>. Para o HMTD no entanto, na faixa de concentrações molares de HMTD utilizada, o impedimento à difusão translacional dos segmentos poliméricos e por consequência o grau de restrição à mobilidade dos segmentos foram observados não variarem com o número de ligações introduzidas. Considerando que a estrutura do HMTD é mais flexível que a do BPMTD, tal efeito se justifica, pois para a molécula de HMTD o número de conformações possíveis é maior e, ao estar ligada a cadeias poliméricas, o grau de restrição à mobilidade dos segmentos destas cadeias, para uma reação realizada com maior concentração de HMTD, não deverá ser muito diferente daquele de uma reação conduzida com menor concentração de HMTD. Provavelmente necessita-se de concentrações bem maiores de HMTD para que seja observada uma alteração significativa da função de retardação em função do número de ligações introduzidas.

## 4.2 — Estudo viscosimétrico

### 4.2.1 — Determinação da viscosidade intrínseca

A variação da viscosidade intrínseca com a concentração inicial de HMTD foi estudada para três séries de peso molecular primário, i.e. 130000, 80000 e 60000, tendo-se mantido constante a concentração de polímero na reação. A tabela 4.4 espe-

cifica as condições de reação e o grau de ramificação para cada amostra, bem como o valor obtido para a viscosidade intrínseca. O grau de ramificação é calculado através da estequiometria da reação, considerando que um mol de HMTD reage com dois moles de ligações duplas.

Tabela 4.4 — Resultados das medidas de viscosidade intrínseca  $[\eta]$  — concentração inicial de HMTD na reação de preparação da amostra ([HMTD]) e correspondente grau de ramificação (%) para as três séries de peso molecular primário (Concentração de polímero na reação = 50 g/l; THF; 25°C)

Código da amostra	[HMTD] mmol/l	Grau de ramificação %	$[\eta]$ l/g
PB60000	0	0	0.0848
PB6511	1.1	0.24	0.0963
PB6522	2.2	0.47	0.1037
PB6535	3.5	0,76	0.1140
PB6538	3.8	0.82	0.1213
PB6543	4.3	0.93	0.1289
PB80000	0	0	0.1065
PB8507	0.7	0.15	0.1094
PB8514	1.4	0.30	0.1272
PB8518	1.8	0.39	0.1345
PB8521	2.1	0.45	0.1740
PB8526	2.6	0.56	0.2215
PB8529	2.9	0.63	0.2661
PB130000	0	0	0.1352
PB13505	0.5	0.11	0.1542
PB13511	1.1	0.24	0.1971
PB13515	1.5	0.32	0.2252
PB13517	1.7	0.37	0.2357
PB13520	2.0	0.43	0.3479

A viscosidade intrínseca foi determinada conforme mostram as figuras 4.14, 4.15 e 4.16, construindo-se gráficos da viscosidade específica reduzida ( $\eta_{sp}/c$ ) contra a concentração da solução de polímero ( $c$ ) e extrapolando-se à diluição infinita. As figuras permitem observar um aumento da viscosidade intrínseca com a concentração de HMTD, como também inclinações crescentes para as retas obtidas, evidenciando que o peso molecular aumenta com a concentração de HMTD. Um aumento de peso molecular indica que, para a concentração de polímero utilizada na reação e para os pesos moleculares primários estudados, a probabilidade de ligações intermoleculares é maior que a probabilidade de ligações intramoleculares.

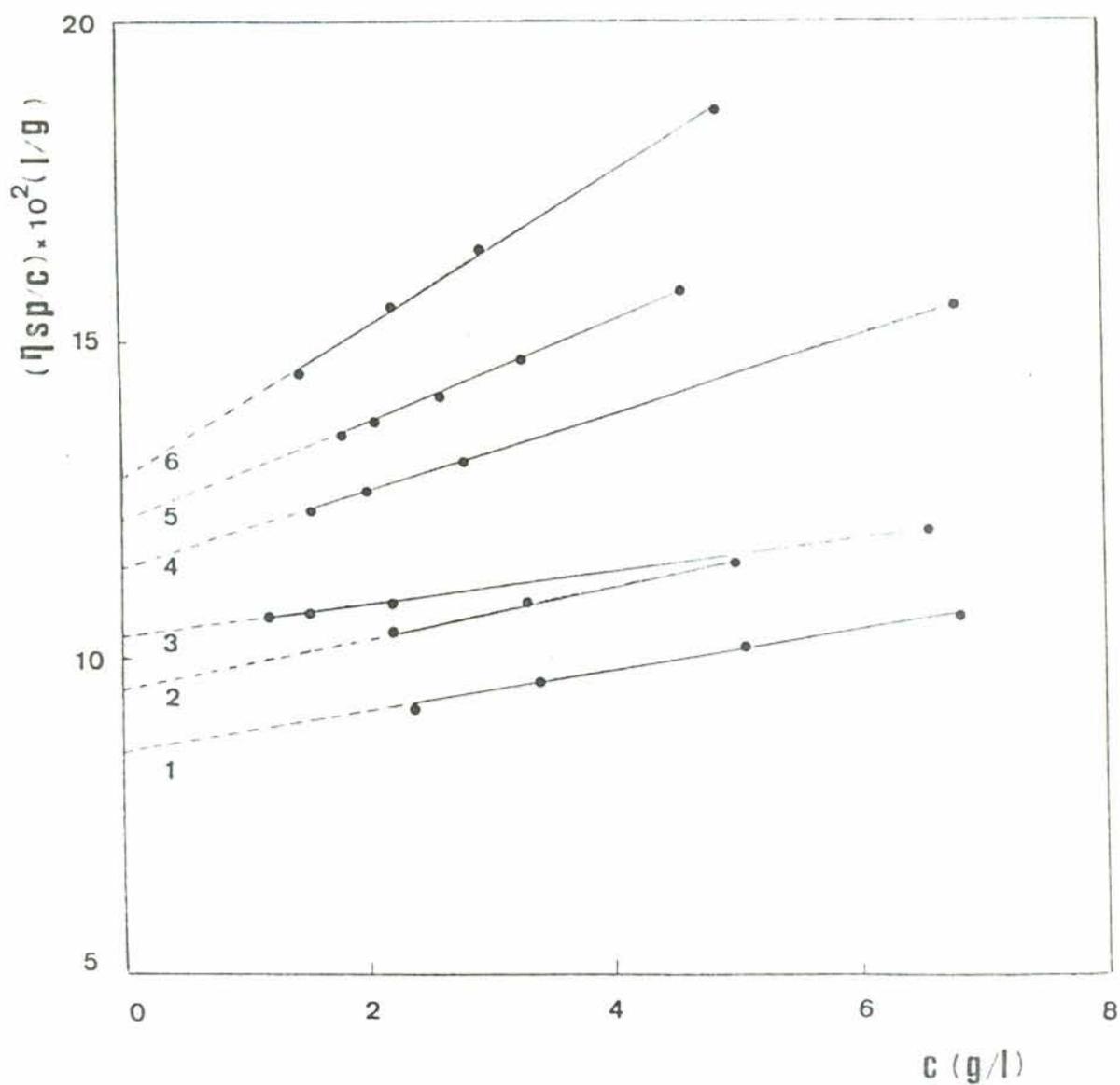


Figura 4.14 — Determinação da viscosidade intrínseca - viscosidade específica reduzida ( $\eta_{sp}/c$ ) como função da concentração de polímero ( $c$ ) para a série de peso molecular primário igual a 60000. (THF, 25°C)

- (1) PB60000;
- (2) PB6511;
- (3) PB6522;
- (4) PB6535;
- (5) PB6538;
- (6) PB6543.

Obs.: Os códigos correspondem às condições de reação especificadas na tabela 4.4.

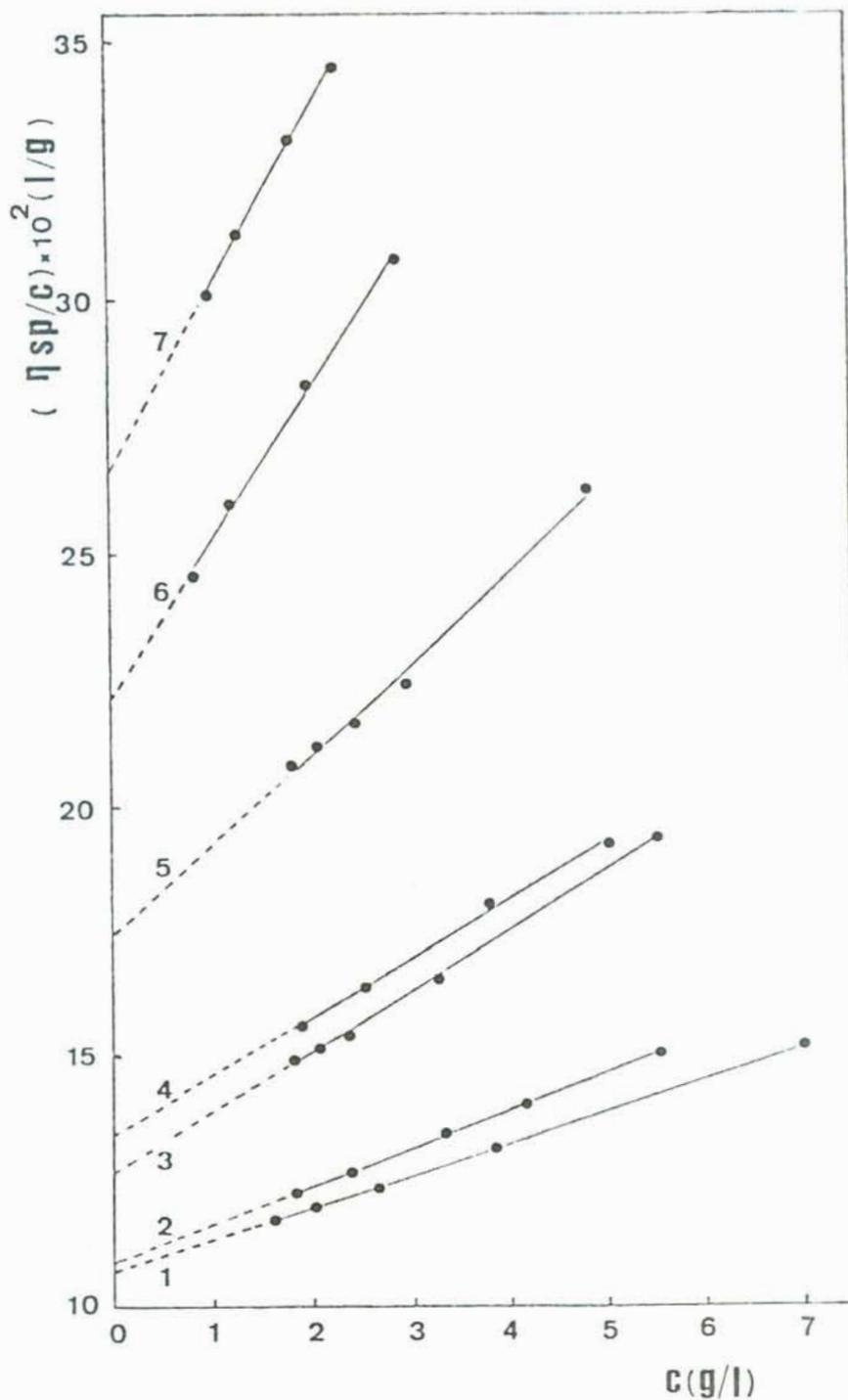


Figura 4.15 — Determinação da viscosidade intrínseca — viscosidade específica reduzida  $(\eta_{sp}/c)$  como função da concentração de polímero ( $c$ ) para a série de peso molecular primário igual a 80000. (THF, 25°C).

- (1) PB80000;
- (2) PB8507;
- (3) PB8514;
- (4) PB8518;
- (5) PB8521;
- (6) PB8526;
- (7) PB8529.

Obs.: Os códigos correspondem às condições de reação especificadas na tabela 4.4.

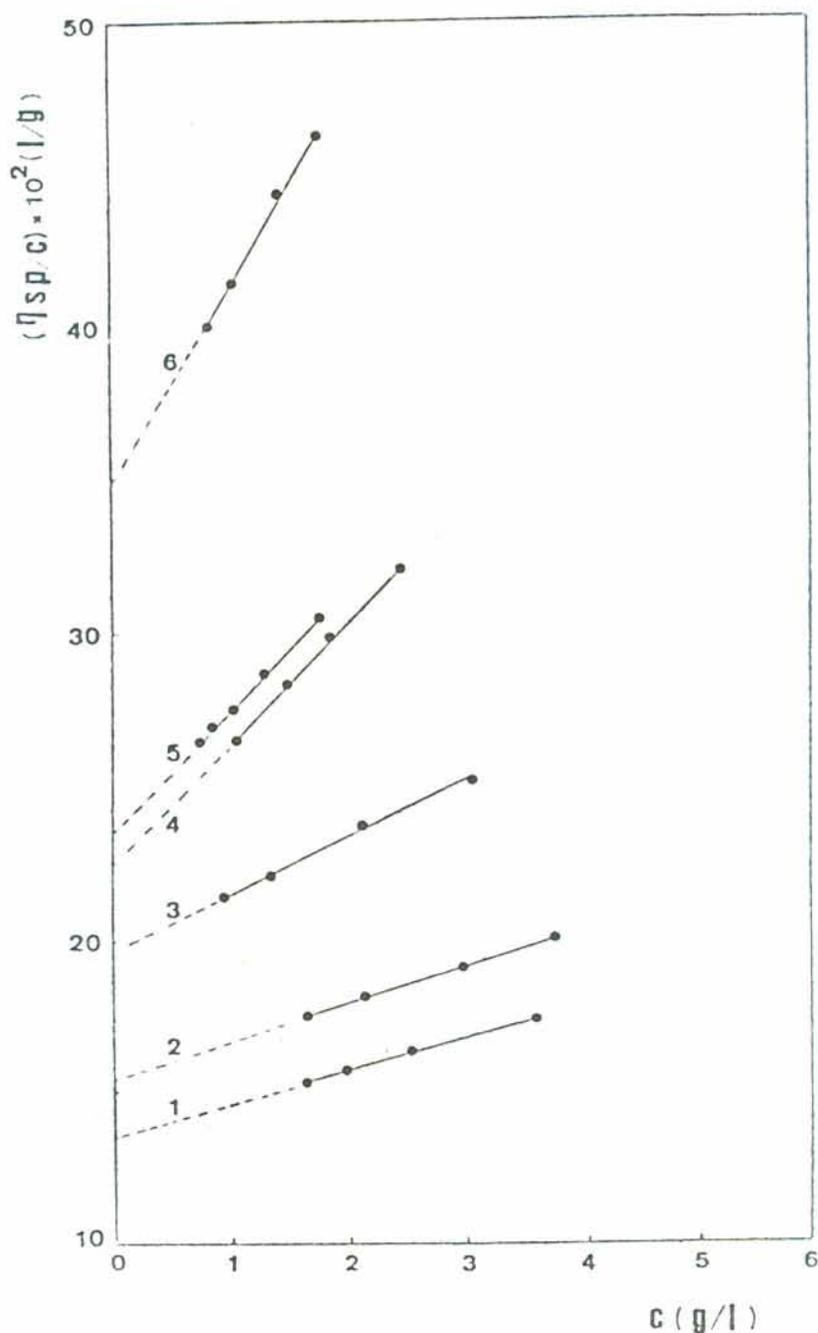


Figura 4.16 — Determinação da viscosidade intrínseca - viscosidade específica reduzida ( $\eta_{sp}/c$ ) como função da concentração de polímero ( $c$ ) para a série de peso molecular primário igual a 130000. (THF; 25°C).

- (1) PB130000
- (2) PB13505
- (3) PB13511
- (4) PB13515
- (5) PB13517
- (6) PB13520

Obs.: Os códigos correspondem às condições de reação especificadas na tabela 4.4.

#### 4.2.2 — Determinação do ponto de gelificação

A figura 4.17 mostra o aumento da viscosidade intrínseca com a concentração inicial de HMTD. Observa-se que a viscosidade intrínseca aumenta tanto mais acentuadamente, quanto maior o peso molecular primário do polímero, sendo que tal aumento acentuado indica uma proximidade à região onde ocorre a formação do gel.

Para uma determinação mais exata do ponto de gelificação, construiu-se o gráfico do inverso do quadrado da viscosidade intrínseca ( $[\eta]^{-2}$ ) contra a concentração inicial de HMTD ( $[HMTD]$ ) (Figura 4.18). Tendo em vista que no ponto de gelificação a viscosidade torna-se infinita, o ponto de gelificação deve corresponder à concentração de HMTD para a qual o valor de  $[\eta]^{-2}$  torna-se nulo; sendo portanto determinado através de extrapolação dos resultados obtidos.

Observa-se, no entanto, através da figura 4.18 que para se obter um ponto de gelificação condizente aos resultados experimentais, deve-se fazer a extrapolação o mais proximamente possível à região onde ocorre a formação do gel. Para a série de peso molecular primário igual a 60000 não se observou um aumento acentuado de  $[\eta]$  e assim a extrapolação dos resultados obtidos conduziu a um valor errôneo do ponto de gelificação, no sentido de corresponder a uma concentração de HMTD mais alta que a menor concentração do HMTD para a qual se observou gel macroscópico, indicando que a região onde ocorre a formação do gel não foi atingida. Já para a série 80000 observa-se uma di-

ferenciação clara dos pontos em relação ao aspecto de localização da região de formação do gel. Somente os pontos correspondentes às concentrações mais altas de HMTD conduzem a um ponto de gelificação coerente aos dados experimentais. Para a série 130000 observa-se que a extrapolação considerando-se todos os pontos obtidos leva a um ponto de gelificação também coerente, na medida em que corresponde a uma concentração de HMTD mais baixa que a menor concentração de HMTD para a qual se observou visualmente gel macroscópico (Tabela 4.5).

Através da figura 4.17 observa-se que o comportamento da série 80000 assemelha-se mais ao da série 130000 do que ao da série 60000. Este comportamento poderia ser explicado em função de uma polidispersidade do polímero de  $\bar{M}_n = 80000$ : cadeias de um peso molecular mais elevado presentes no polímero mesmo a uma pequena porcentagem (como por exemplo 1 ou 2%) podem ser responsabilizadas por anteciparem o fenômeno da gelificação; visto que, quanto mais longas as cadeias lineares iniciais, menor o número necessário de ligações químicas de inter cruzamento para que ocorra gelificação.

Tabela 4.5 — Comparação entre o ponto de gelificação calculado e a observação experimental de gel macroscópico

$\bar{M}_n$	Ponto de gelificação calculado	Menor concentração de HMTD para a qual se observou gel macroscópico
$\text{g.mol}^{-1}$	$[\text{HMTD}], \text{mol.l}^{-1}$	$[\text{HMTD}], \text{mol.l}^{-1}$
60000	0,0078	0,0053
80000	0,0035	0,0041
130000	0,0025	0,0026

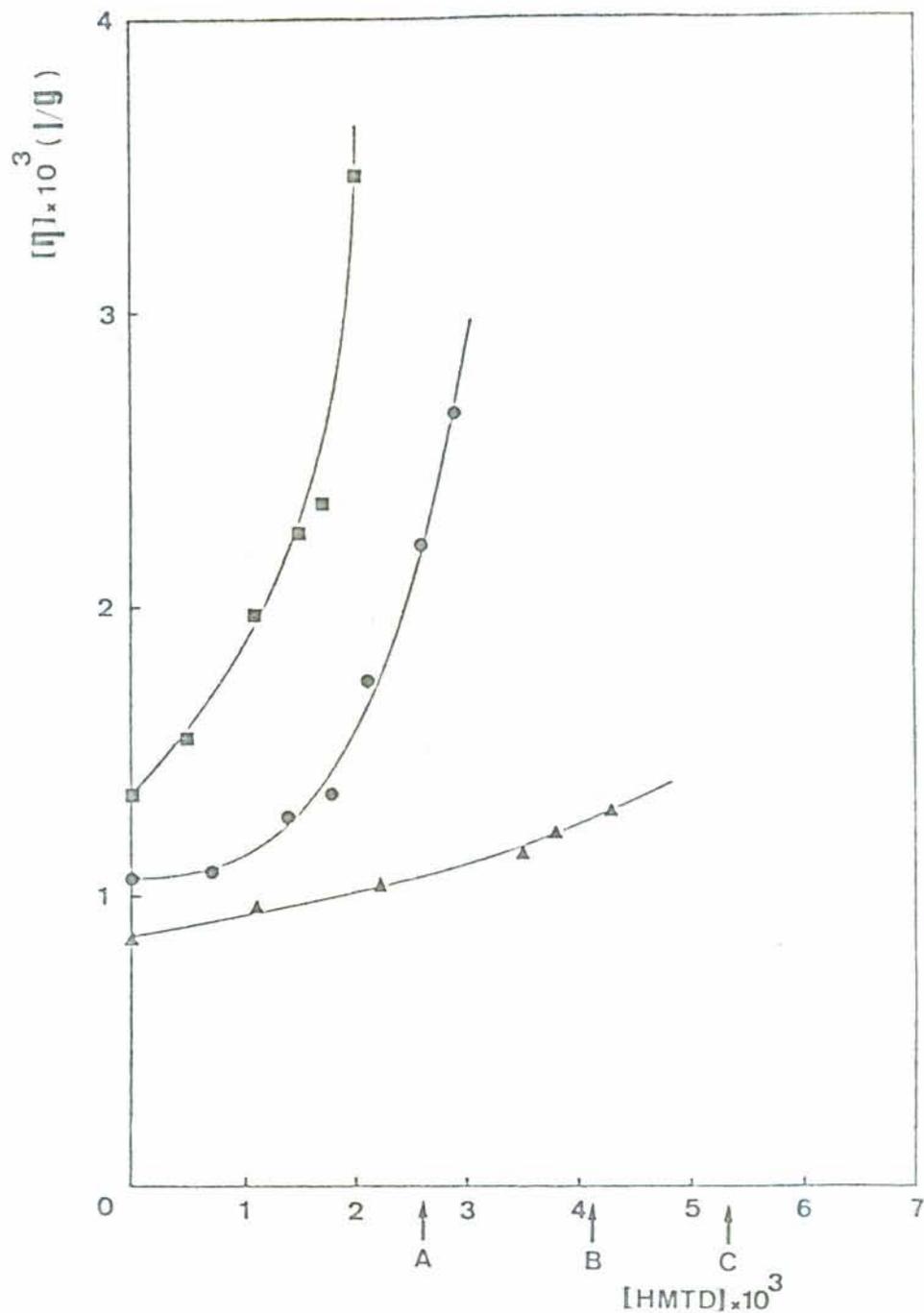


Figura 4.17 — Variação da viscosidade intrínseca ( $[\eta]$ ) com a concentração inicial de HMTD ( $[\text{HMTD}]$ ). ( $[\text{polímero}]$  na reação = 50 g/l; 530 nm; THF; 25°C)

As letras A, B, C indicam as menores concentrações de HMTD para as quais se observou gel macroscópico. (A: Série 130000; B: Série 80000; C: Série 60000).

- ▲ : Série 60000
- : Série 80000
- : Série 130000

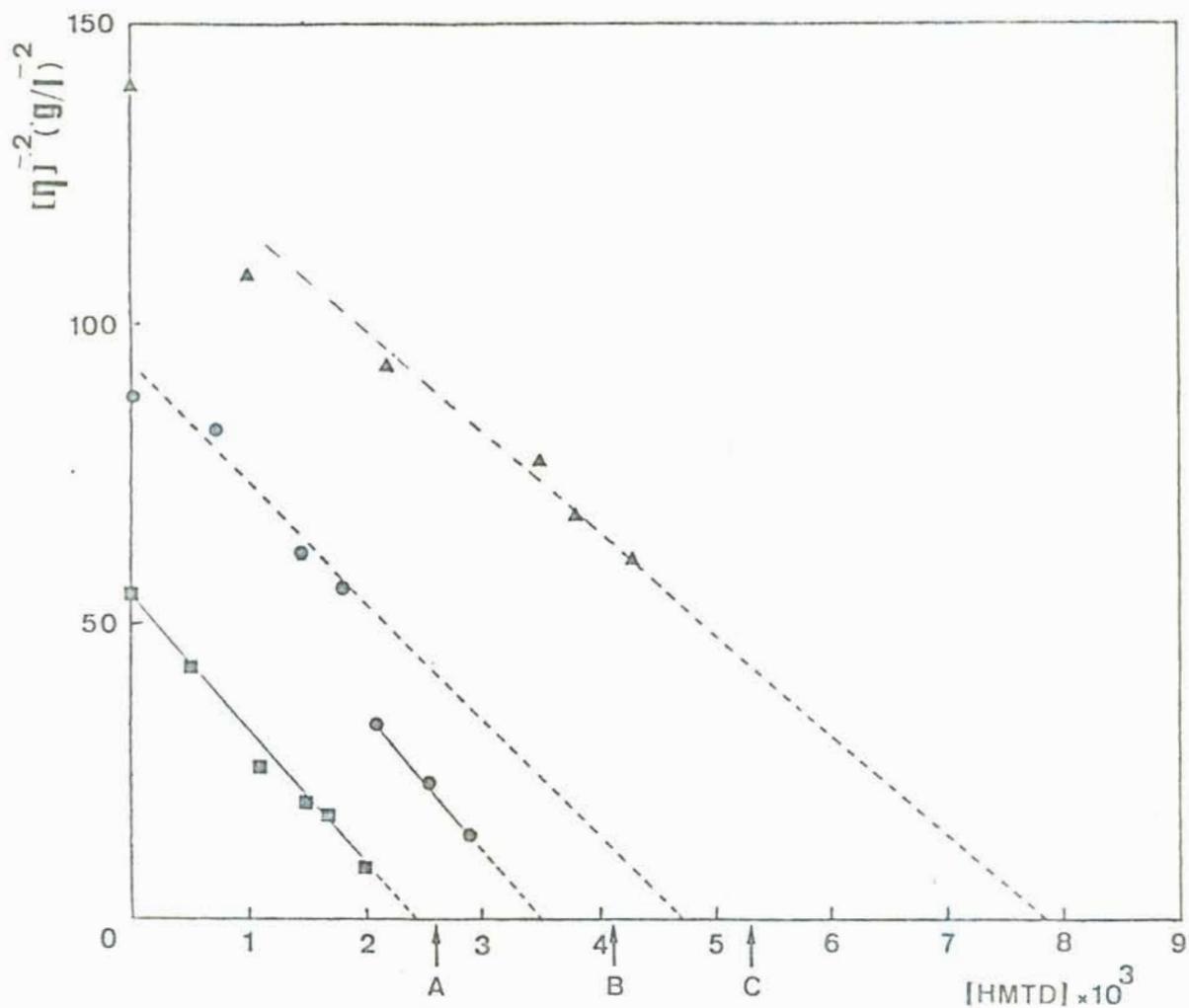


Figura 4.18 — Determinação do ponto de gelificação — inverso do quadrado da viscosidade intrínseca ( $[\eta]^{-2}$ ) como função da concentração inicial de HMTD ( $[HMTD]$ ) ( $[polímero]$  na reação = 50 g/l; 530 nm; THF; 25°C).

As letras A, B, C indicam as menores concentrações de HMTD para as quais se observou gel macroscópico. (A: Série 130000; b: Série 80000; C: Série 60000).

▲: Série 60000

●: Série 80000

■: Série 130000

#### 4.2.3 — Avaliação do peso molecular das amostras ramificadas

O peso molecular das amostras ramificadas foi calculado através dos resultados de viscosidade intrínseca, considerando a relação  $[\eta] = kM^a$  com parâmetros  $k$  e  $a$  válidos para as amostras lineares. Tendo em vista que os parâmetros  $k$  e  $a$  dependem do grau de ramificação, deve-se ressaltar que esta forma de cálculo conduz apenas a um peso molecular aparente, mesmo levando em conta que os graus de ramificação são baixos (conforme tabela 4.4). Na realidade o peso molecular deve ser mais elevado, o que poderia ser comprovado através de medidas de espalhamento de luz, que permitem a determinação do peso molecular médio ponderal. A figura 4.19 mostra a variação do peso molecular aparente com a concentração de HMTD, podendo-se observar que as curvas apresentam formas semelhantes àquelas correspondentes à variação da viscosidade intrínseca (figura 4.17). O peso molecular real, no entanto, deve aumentar de modo mais acentuado com a concentração de HMTD do que o mostrado através do peso molecular aparente.

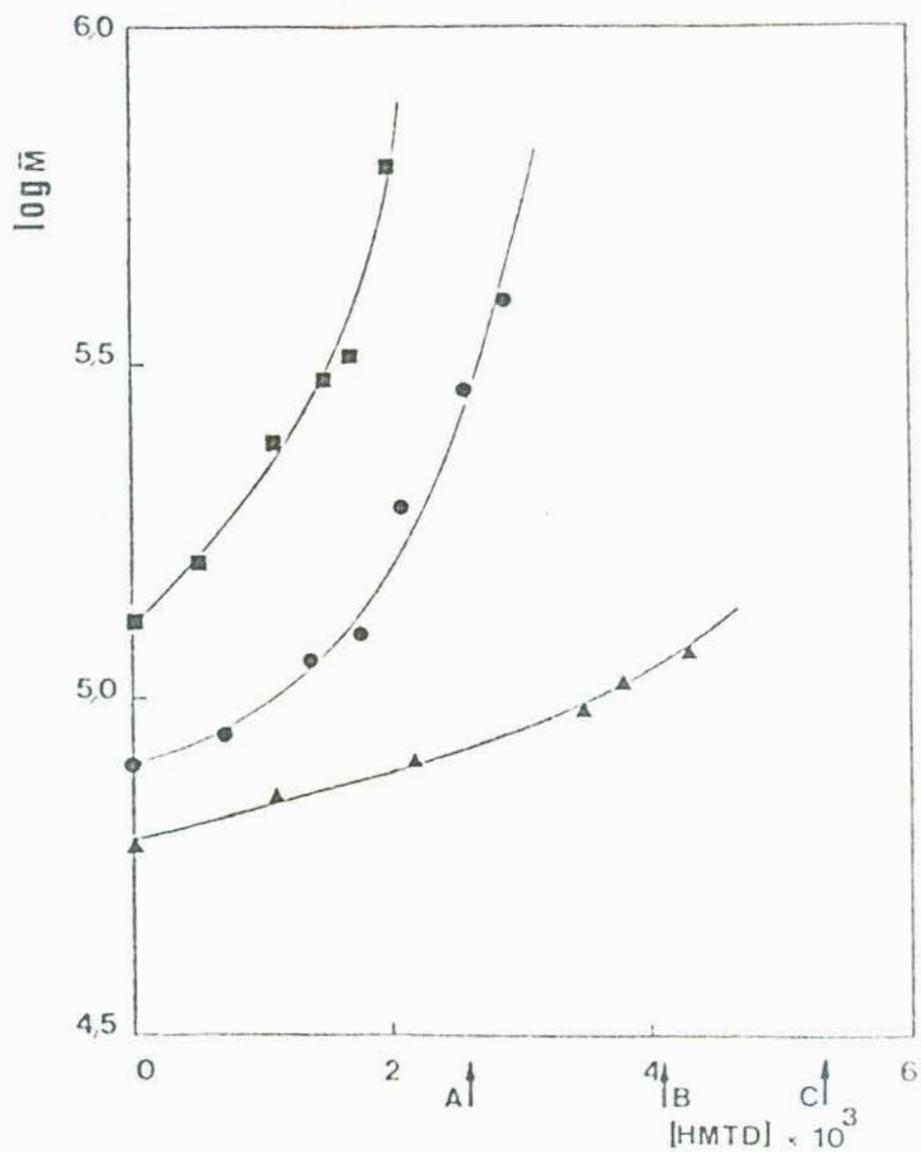


Figura 4.19 — Variação do logaritmo do peso molecular aparente ( $\log \bar{M}$ ) com a concentração inicial de HMTD ( $[HMTD]$ ). ( $[polímero]$  na reação = 50 g/l; 530 nm; THF; 25°C;  $K = 1,29 \cdot 10^{-4} \frac{l \cdot mol}{g^2}$ ;  $a = 0,60$ ). As letras A, B, C indicam as menores concentrações de HMTD para as quais se observou gel macroscópico. (A: Série 130000; B: Série 80000; C: Série 60000).

▲: Série 60000

●: Série 80000

■: Série 130000

#### 4.2.4 — Influência da concentração de polímero

Na reação de reticulação a probabilidade de ocorrência de ligações intramoleculares deve aumentar com a diminuição do grau de interpenetração dos novelos poliméricos e portanto, com a diminuição da concentração da solução de polímero, tal que, para concentrações de polímero nas quais os novelos não se interpenetram, i.e. para concentrações abaixo de uma concentração crítica correspondente a uma sobreposição incipiente dos novelos, as ligações devem ser todas intramoleculares. Esta concentração crítica de sobreposição pode ser estimada de modo aproximado, supondo que os novelos adquirem suas dimensões não-perturbadas. O volume ocupado por um mol de novelos poliméricos que não se interpenetram é então dado através da relação <sup>7</sup>:

$$\bar{V} = N_A \cdot \frac{4}{3} \pi \left[ \left( \frac{1}{6} \frac{C^* \cdot l^2}{M_0} \right)^{1/2} \right]^3 (\bar{M}_n)^{3/2} \quad 4.40$$

onde  $N_A$  = número de Avogadro

$C^*$  = razão característica

$l$  = comprimento da unidade monomérica

$M_0$  = massa molecular da unidade monomérica

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

Para o poli(butadieno),  $C^* = 4,5$  e  $l = 4,5 \text{ \AA}$  e introduzindo estes valores na expressão 4.40 resulta:

$$\bar{V} = 0,376 (\bar{M}_n)^{3/2} \text{ cm}^3 \quad 4.41$$

O volume ocupado pelos novelos poliméricos, quando estes não estão sobrepostos, presentes em 1 ml de solução de polímero de concentração  $c$  (em g/l) é dado por <sup>7</sup>:

$$V^* = 0,376 \cdot 10^{-3} \cdot M_n^{1/2} \cdot c \quad 4.42$$

Para  $V^* = 1$  ml e a um dado peso molecular do polímero, esta expressão indica a concentração crítica de sobreposição dos novelos poliméricos. Acima desta concentração crítica há uma probabilidade maior de formação de ligações intermoleculares na reação de reticulação em relação à de ligações intramoleculares, portanto o peso molecular deve aumentar em relação ao peso molecular primário e, por consequência, também deve aumentar a viscosidade intrínseca. Abaixo da concentração crítica somente ligações intramoleculares são possíveis e não deve deste modo ocorrer aumento nem do peso molecular nem da viscosidade intrínseca.

A figura 4.20 apresenta a variação da viscosidade intrínseca com a concentração de polímero na reação. Examinando-se a figura, observa-se que os resultados experimentais estão de acordo com as hipóteses acima formuladas. Para a concentração abaixo da concentração crítica, a viscosidade intrínseca resultou praticamente igual à do polímero linear, enquanto que para as concentrações mais altas ocorreu aumento da viscosidade intrínseca, sendo que inicialmente de forma suave para depois ocorrer um aumento de modo bastante acentuado. Este aumento acentuado indica, de modo análogo à variação da viscosidade intrín

seca com a concentração de HMTD, estar bastante próximo o ponto de gelificação, o qual no caso é obviamente dado em função da concentração de polímero na reação.

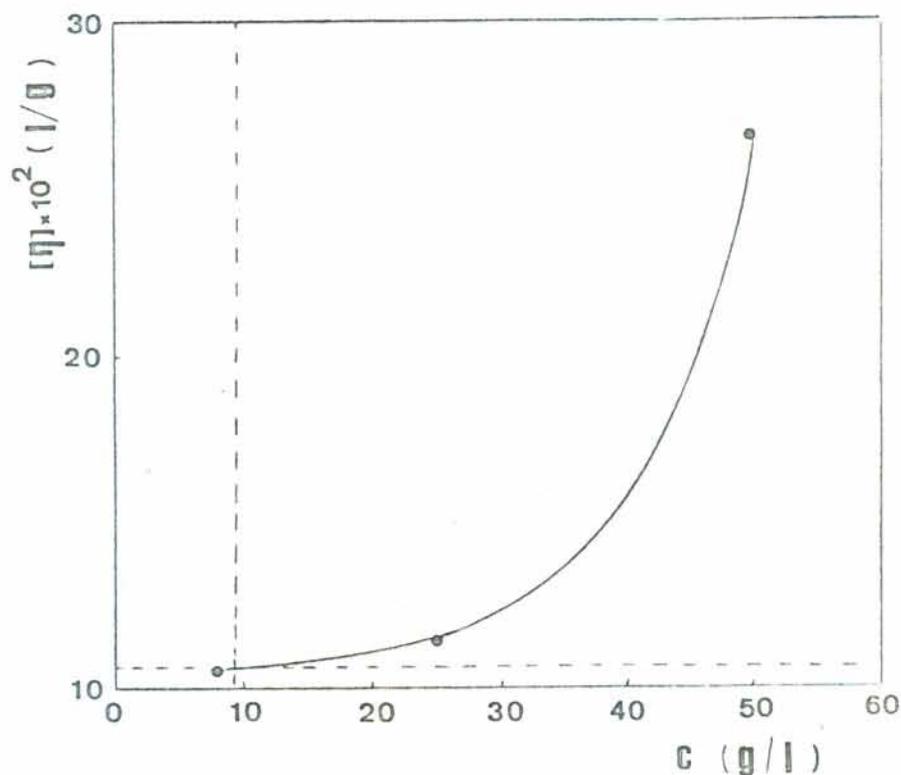


Figura 4.20 — Variação da viscosidade intrínseca  $[\eta]$  (l/g) com a concentração de polímero  $c$  (g/l) na reação de polibutadieno com IMID ( $\bar{M}_n = 80000$ ; grau de ramificação = 0,63%; 'III'; 25°C).

Obs.: as linhas tracejadas indicam os valores da viscosidade intrínseca do polímero linear e da concentração crítica de sobreposição dos novelos.

#### 4.3 — Caracterização da transição de fase sol-gel

Para os reticulados tridimensionais sintetizados no estudo cinético, cujos dados constam na tabela 4.2, o ponto de

gelificação determinado viscosimetricamente em função da concentração de HMTD corresponde a um certo tempo de reação, principalmente por serem as concentrações iniciais de HMTD bem definidas, mas também pelo fato das condições de reação no estudo viscosimétrico — no que se refere à concentração de polímero, peso molecular primário, temperatura e solvente — encontrarem correspondência no estudo cinético. Pode-se portanto calcular o tempo para o qual ocorre a formação do gel, relacionando a cinética da reação à viscosimetria. Para uma dada série de peso molecular primário, as concentrações iniciais de HMTD dos sistemas ramificados, preparados para a viscosimetria a total conversão, correspondem em absorbância a pontos do gráfico  $\ln a \times t$ , os quais se situam anteriormente ao tempo de gelificação, uma vez que após o tempo de gelificação tem-se um sistema polimérico reticulado. A tabela 4.6 resume os parâmetros necessários à caracterização da transição de fase sol-gel dos reticulados sintetizados, sendo que a conversão crítica corresponde à conversão na qual ocorre a formação do gel.

Tabela 4.6 — Parâmetros de caracterização da transição de fase sol-gel ([polímero]) = 50 g/l; THF; 530 nm; 25°C

$\bar{M}_n$ g.mol <sup>-1</sup>	[HMTD] mol.l <sup>-1</sup>	Grau de reticulação %	$k_2 \cdot 10^3$ s <sup>-1</sup>	Ponto de Gelificação ([HMTD]) mol.l <sup>-1</sup>	Conversão Crítica %	Tempo de gelificação s
130000	0,0044	0,95	4,00	0,0025	56	210
130000	0,0088	1,9	4,18	0,0025	28	80
80000	0,0044	0,95	4,80	0,0035	80	331
80000	0,0088	1,9	4,77	0,0035	40	106

A caracterização da transição de fase sol-gel em reticulados tridimensionais de polibutadieno sintetizados através de reação com a bistriazolinadiona 1,6-hexano-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (HMTD) é portanto possível, pois a reação de reticulação:

a) segue um esquema cinético simples;

b) é uma reação quantitativa;

c) permite o estabelecimento de condições apropriadas à preparação de sistemas poliméricos ramificados proxima-mente ao ponto de gelificação. Além deste fato, através de medidas de viscosidade intrínseca destes bem definidos sistemas ramificados, pode-se claramente determinar o ponto de gelificação.

## V — CONCLUSÕES

Reticulados tridimensionais de funcionalidade quatro <sup>26</sup> e de grau de reticulação definido e controlável foram obtidos em solução através de reação da bistriazolinadiona 1,6-hexano-bis-1,2,4-triazolina-3,5-diona (HMTD) com polibutadieno.

A caracterização da transição de fase sol-gel destes reticulados foi possível através da conjugação dos estudos cinético e viscosimétrico realizados.

O estudo cinético permitiu verificar que a reação segue um esquema cinético simples. O excesso de ligações duplas em relação ao número de anéis triazolinadiona possibilita a descrição da cinética da reação através de um esquema de pseudo-primeira ordem, o qual equivale a um de primeira ordem. Esta equivalência ocorre em razão dos anéis triazolinadiona da molécula de HMTD comportarem-se espectroscopicamente — e cineticamente de forma independente um do outro. O comportamento espectroscópico independente dos anéis triazolinadiona da molécula de HMTD foi inferido, para a região próxima ao pico de absorção no ultravioleta-visível, através da razão entre as absorptividades molares do HMTD e da 4-metil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (MTD). O comportamento cinético independente dos anéis tri

azolinadiona do HMTD foi evidenciado, por sua vez, através de reações de HMTD e MTD com polibutadieno e com 1-hepteno.

Através dos valores dos parâmetros de ativação, concluiu-se que o comportamento do HMTD na reação com polibutadieno a conversões mais baixas é semelhante ao do HMTD e ao do MTD nas reações com 1-hepteno, tendo sido ainda possível concluir que as reações mencionadas são controladas por processo de ativação e não por processo de difusão. Através do valor da constante de velocidade de segunda ordem foi também possível concluir que a reação do HMTD com polibutadieno a conversões mais baixas não é controlada por processo de difusão. Sendo ainda o valor da constante de velocidade de segunda ordem aproximadamente constante para diferentes condições de reação, no que se refere a concentrações de polímero e pesos moleculares primários, concluiu-se que inicialmente a viscosidade do meio não exerce influência sobre a velocidade da reação.

A reação do HMTD com polibutadieno apresenta linearidade no gráfico logaritmo natural da absorbância vs tempo apenas inicialmente; a partir de conversões mais altas observa-se um desvio da linearidade, ocorrendo um acentuado decréscimo na velocidade da reação. Neste ponto, devido à alta viscosidade do meio, a reação provavelmente torna-se controlada por difusão.

O efeito de decréscimo da velocidade de reação a conversões mais altas foi descrito através de uma função de retardação. Através do comportamento da função de retardação e de comparação com o comportamento observado para o caso do BPMTD<sup>7</sup>,

concluiu-se que a redução na velocidade da reação de HMTD com polibutadieno é também consequência de um impedimento à difusão translacional dos segmentos poliméricos. As diferenças observadas entre os comportamentos cinéticos do HMTD e do BPMTD<sup>7</sup> foram basicamente explicadas em função das diferentes estruturas químicas dos referidos agentes reticulantes, tendo-se ainda observado que a formação de gel macroscópico depende também da estrutura química do agente reticulante.

O estudo cinético da reação de reticulação de polibutadieno com HMTD permitiu verificar que a formação de gel macroscópico depende ainda, como esperado, do peso molecular primário, da concentração da solução de polímero e da concentração da solução de agente reticulante. No entanto, o estudo cinético não permite determinar o ponto de gelificação, possibilitando apenas determinar de modo aproximado, por exemplo, para um dado peso molecular primário e para uma dada concentração de solução de polímero, para que faixa de concentração de solução de agente reticulante observa-se gel macroscópico, visto serem as condições de reação bem definidas.

Através do estudo viscosimétrico foi possível determinar de um modo bastante exato o ponto de gelificação em função da concentração de HMTD, podendo-se concluir que a viscosimetria é um método sensível e adequado à determinação do ponto de gelificação. Observou-se que a viscosidade intrínseca aumenta tanto mais acentuadamente, quanto maior o peso molecular primário do polímero; sendo que tal aumento acentuado indica uma proximidade à região onde ocorre a gelificação. O ponto de ge-

lificação foi determinado como a concentração de HMTD para a qual o inverso do quadrado da viscosidade intrínseca torna-se nulo, tendo-se portanto extrapolado os resultados obtidos. Verificou-se ainda que a extrapolação deve ser feita considerando-se somente os pontos próximos à região onde ocorre a formação do gel, do contrário não será obtido um ponto de gelificação coerente aos resultados experimentais.

O aumento da viscosidade intrínseca com a concentração de HMTD e a constatação de inclinações crescentes das retas do gráfico viscosidade específica reduzida vs concentração de polímero evidenciam um aumento do peso molecular com a concentração de HMTD. Com base nesta evidência, pode-se concluir que, para a concentração de polímero utilizada na reação e para os pesos moleculares primários analisados, a probabilidade de ligações intermoleculares é maior que a de ligações intramoleculares, indicando uma boa eficiência do agente reticulante HMTD. Observou-se ainda que a probabilidade de ligações intramoleculares aumenta com a diminuição da concentração de polímero utilizada na reação, tal que para concentrações de polímero nas quais as cadeias poliméricas não estão sobrepostas, as ligações devem ser todas intramoleculares.

Concluiu-se por fim que, relacionando-se a cinética da reação à viscosimetria, pode-se calcular o tempo de gelificação, ou seja o ponto de gelificação em função do tempo, para os reticulados tridimensionais sintetizados no estudo cinético. Com o tempo de gelificação e, juntamente com os demais parâmetros necessários — constante de velocidade da reação, ponto

de gelificação em função da concentração de HMTD e conversão crítica — determinados nos estudos cinético e viscosimétrico, a caracterização da transição de fase sol-gel torna-se mais completa.

Em resumo, a caracterização da transição de fase sol-gel dos reticulados tridimensionais sintetizados é possível, visto a reação de reticulação ser uma reação quantitativa e seguir um esquema cinético simples, além de permitir o estabelecimento de condições adequadas e definidas à síntese de sistemas poliméricos ramificados proximamente ao ponto de gelificação, o qual pode ser determinado de modo bastante exato através de viscosimetria em solução diluída.

Uma análise preliminar indica que o sistema HMTD-polibutadieno analisado neste trabalho é adequado a estudos que visem a comprovação das teorias de gelificação existentes. Para esta finalidade, seria basicamente necessário determinar o peso molecular médio ponderal, o que é possível através do método de espalhamento de luz. A medida da fração de gel também seria interessante, o que é feito através de extração da fase sol e pesagem.

A medida destas grandezas, bem como medidas de propriedades mecânicas como o módulo de cisalhamento, significariam também uma complementação a este trabalho, no sentido de serem propriedades adequadas à determinação do ponto de gelificação. Por outro lado, tendo em vista o método da viscosidade intrínseca, uma determinação ainda mais exata do ponto de geli

ficação é possível conjugando-se ao estudo realizado na região pré-gel, um estudo na região pós-gel, o qual pode ser feito medindo-se a viscosidade intrínseca das amostras correspondentes à fração sol. Deve-se, por fim, citar que também apresenta interesse a análise da distribuição do peso molecular das amostras nas regiões pré- e pós-gel, o que pode ser feito através de cromatografia de permeação em gel (GPC).

## VI — BIBLIOGRAFIA

1. FLORY, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
2. STAUFFER, D.; CONIGLIO, A.; ADAM, M. *Adv. Polym. Sci.* 44, 103 (1982).
3. EIRICH, F.R. ed. *Science and Technology of Rubber*. Academic Press, London, 1978.
4. STOCKMAYER, W.H. *J. Chem. Phys.* 12, 125 (1944).
5. DE GENNES, P.G. *J. Physique* 36, 1049 (1975).
6. JACOBI, M.A.M. *Reticulados Deuterados — Síntese, Caracterização e Estudo do Mecanismo de Deformação via  $^2\text{H-NMR}$* . Dissertação de Mestrado, PPGEEMM, 1983.
7. FREITAS, L.L.L. *Estudo Cinético da Reação de Formação de Reticulados Tridimensionais*. Dissertação de Mestrado, PPGEEMM, 1985.
8. FLORY, P.J. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 3083 (1941).
9. FLORY, P.J. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 3097 (1941).
10. STOCKMAYER, W.H.J. *J. Polymer. Sci.* 9, 69 (1952).
11. BROADBENT, S.R.; HAMMERSLEY, J.M. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 53, 629 (1957).
12. SHANTE, V.K.; KIRKPATRICK, S. *Adv. Phys.* 20, 325 (1971).
13. DE GENNES, P.G. *J. Physique Lett.* 38, L-355 (1977).
14. DAOUD, M. *J. Physique Lett.* 40, L-201 (1979).
15. BURCHARD, W.; SCHMIDT, M. *Macromolecules* 14, 370 (1981).
16. BURCHARD, W.; WHITNEY, R.S. *Makromol. Chem.* 181, 869 (1980).

17. LIPSHITZ, S.D.; MACOSKO, C.W. *Polym. Eng. & Sci.* 16,803 (1976).
18. VALLES, E.M.; MACOSKO, C.W. *Macromolecules* 12,521 (1979).
19. LANDIN, D.T.; MACOSKO, C.W. *ACS Polym. Preprints* 23,65 (1982).
20. SEPTO, R.F.T. *Polymer* 20,1324 (1979).
21. SAVILLE, B. *Chem. Comm.* 12,635 (1971).
22. BUTLER, B.G.; WILLIAMS, G.A. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 17,117 (1979).
23. LEONG, K.W.; BUTLER, B.G. *J. Macromol. Sci.-Chem. A* 14(3), 287 (1980).
24. CHEN, S.C.T.; BUTLER, B.G. *J. Macromol. Sci.-Chem. A* 16(3), 757 (1981).
25. ROUT, S.P.; BUTLER, B.G. *Polym. Bull.* 2,513 (1980).
26. STADLER, R.; JACOBI, M.M.; GRONSKI, W. *Makrom. Chem., Rapid Commun.* 4,129 (1983).
27. FREITAS, L.L.L.; JACOBI, M.M.; STADLER, R. *Polym. Bull.* 11, 407 (1984).
28. THIELE, J.; STANGE, O. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 383,1 (1894).
29. STOLLÉ, R. *Ber.* 45,273 (1912).
30. STICKLER, J.C.; PIRCKLE, W.H. *J. Org. Chem.* 31,3444 (1966).
31. COOKSON, R.C.; GUPTA, S.S. *Organic Synthesis* 51,121 (1971).
32. WAGENER, B.K.; TURNER, S.R.; BUTTLER, B.G. *Polym. Lett. Ed.* 10, 085 (1972).
33. VOLLMERT, B. *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, B.I,II, III,IV E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1979.
34. PENICHE-COVAS, C.A.L.; GORDON, M. et alii. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 57,165 (1974).
35. BURCHARD, W. *Ber. Deutsch. Ges. Phys. Chem.* (1986 - a ser publicado).
36. HOFFMANN, H.M.R. *Angew. Chem.* 16,597 (1969).
37. BUTLER, B.G. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19,512 (1980).

38. WARD, I.M. *Mechanical Properties of Solid Polymers*, London, N.Y., Wiley - Interscience, 1971.
39. BILLMEYER, F.W.Jr. *Textbook of Polymer Science*, 3<sup>rd</sup> ed. N. Y. Wiley - Interscience, 1984.
40. BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H. ed. *Polymer Handbook*, 2<sup>nd</sup> ed. N.Y., Wiley - Interscience, 1975.
41. ELIAS, H.G. *Makromoleküle*, 4.ed., Heidelberg, Hüthig & Wepf Verlag Basel, 1981.
42. MEYERHOFF, G. *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* 3,59 (1961).
43. HUGGINS, M.L. *J. Am. Chem. Soc.* 64,2716 (1942).
44. HUSEMAN, E.; SCHULZ, G.V. *Makrom. Chem.* 1,199 (1943).
45. YANG, M.; MACKNIGHT, J.W. *J. Polymer Sci.* 42,817 (1973).
46. HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B. *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*. Stuttgart, Thieme, 1979.
47. VOGEL, A. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. 4<sup>th</sup> ed. London & N.Y., Longman, 1981.
48. CRC. *Handbook of Chemistry and Physics*. 59<sup>th</sup> ed. Florida, CRC Press Inc., 1978.
49. FROST, A.; McPEARSON, R. *Kinetics and Mechanism*. N.Y., John Wiley & Sons Inc., 1961.
50. PILLING, M.J. *Reaction Kinetics*. Oxford, Clarendon Press, 1975.
51. GARDINER, W.C. Jr. *Rates and Mechanisms of Chemical Reactions*. N.Y., W.A. Benjamin Inc., 1969.

## APENDICE A

```

10 LPRINT CHR$(27)CHR$(20)CHR$(27)CHR$(15)
20 PRINT"PROGRAMM GELATION-KINETIC"
30 PRINT"IF MORE THAN 100 DATA-PAIRS THEN CHANGE DIMENSION!"
40 CLEAR3000
50 DIMS(12)
60 DIMR(70)
70 DIMF$(51)
80 DIMA(100,1)
90 DIMZ(100):DIMRE(100)
100 DIMPD(100,1)
110 DIMT(100)
120 DIMXY(100,1)
130 INPUT"NEW DATA?";Y#
140 IFY#="Y"THENGOSUB170
150 GOSUB640
160 STOP
170 PRINT"SUBROUTINE DATA-INPUT":PRINT:PRINT:PRINT
180 INPUT"NAME OF DATA";NA#
190 I=0
200 PRINT"INPUT OF DATA PAIRS:"
210 FOR J=1TO2000:NEXT
220 CLS
230 INPUT"TIME";A(I,0):INPUT"ABSORBANCE";A(I,1)
240 PRINT:PRINT:PRINTA(I,0),A(I,1)
250 PRINT:PRINT"CHECK DATA:"
260 PRINT"IF O.K. THEN 'ENTER'; IF NOT O.K. THEN 'N'"
270 PRINT"IF NO MORE DATA THEN 'S'"
280 INPUT#
290 IFY#="N"THENY#="":GOTO230
300 IFY#="S"THENPRINT"END OF DATA INPUT":GOTO340
310 I=I+1
320 GOTO230
330 STOP
340 PRINT"NUMBER OF DATA="I+1:NM=I
350 INPUT"PLOT OF DATA?";Y#:IFY#="Y"GOSUB470
360 INPUT"STORING THE DATA ON DISKETTE?";Y#
370 IFY#="Y"THENPRINT "THE DATA WILL BE STORED ON DRIVE 1"
380 IFY#="N"THENPRINT"NO DATA STORED":GOTO460
390 FOR I=1TO2000:NEXT
400 OPEN"0",2,NA#
410 PRINT#2,NM
420 FORI=0TONM
430 PRINT#2,A(I,0):PRINT#2,A(I,1)
440 NEXT
450 CLOSE2
460 RETURN
465 '
470 CLS:PRINT" PLOT LN(ABSORBANCE)/TIME"
480 FORI=0TO3600STEP200:X=I*127/3600:SET(X,12):NEXT
490 FORI=0TONM
500 X=A(I,0)*127/1000:IFX>127THENX=127

```

```

510 Y=12-10*LOG(A(I,1))
520 IFY>47THENY=47
530 IFY<0THENY=0
540 SET(X,Y)
550 NEXT
560 IFY4#="2"THENGOTO590
570 IFY4#="1"THENGOSUB2140:GOTO590
590 INPUT"OUTPUT ON PRINTER?";Y#;IFY#="Y"THEN#="PLOT ABSORBANCE";P#="3";GOSUB1950
590 INPUT"PRINTING THE DATA?";Y#;IFY#="N"THENGOTO630
600 LPRINT"TIME    ABSORBANCE    LN ABSORBANCE"
610 LPRINT
620 FORI=0TONM:LPRINTA(I,0),A(I,1),LOG(A(I,1));FORC=1TO100:NEXT:NEXT
630 RETURN:
640 PRINT"Subroutine disc-data"
650 INPUT"which data";NA$
660 CLOSE2
670 OPEN"1",2,NA$
680 INPUT#2,NM
690 FORI=0TONM
700 INPUT#2,A(I,0):INPUT#2,A(I,1)
710 NEXT
720 PRINTNM
730 INPUT"ABSORBANCE CORRECTION (INPUT END-VALUE)";AI
740 FORI=0TONM:A(I,1)=A(I,1)-AI:NEXT
750 FORI=0TONM:XY(I,0)=A(I,0):XY(I,1)=(A(I,1)):NEXT
760 GOSUB465
770 IFY4#="1"THENGOTO640
780 GOTO1460
790 RETURN
800 PRINT"SUBROUTINE POLY-FIT"
810 PRINT"TAKE ATTENTION THAT THE DEGREE OF THE POLYNOMIAL FIT "
820 PRINT"IS SMALLER THAN THE NUMBER OF DATA !!!"
830 INPUT"LOWER TIME-LIMIT?";TL
840 INPUT"UPPER TIME-LIMIT?";TU
850 INPUT"MAXIMAL DEGREE ?";R(0)
860 R(2)=(R(0)*(R(0)+7)+8)/2+3
870 FORI=3TOR(2):R(I)=0:NEXT
880 PRINT"DATA READ IN"
890 FORQ=0TONM-1
900 PRINTZ(Q),RE(Q)
910 IFXY(Q,0)<TLTHENGOTO1010
920 IFXY(Q,0)>TUTHENGOTO1010
930 R(4)=Z(Q)
940 R(R(0)+4)=RE(Q)
950 I=4:J=4
960 IFR(0)>1THENFORJ=4TOR(0)+2:R(J+1)=R(I)*R(J):NEXT
970 I=3:J=3
980 C=R(0)+5:X=C-3:R(3)=1
990 FORL=0TO(X-1):R(L)=R(C)+R(I)*R(J):J=J+1:C=C+1:NEXT
1000 I=I+1:J=I:L=0:X=X-1:IFX>1THENGOTO990
1010 NEXT
1020 PRINT "CALC"
1030 X=R(0)+5:Y=X+1:R(3)=Y:Y=Y-5
1040 A=2*R(0)+7:R(4)=0:C=0
1050 R(4)=R(4)-R(Y)*R(R(3))/R(X):A=A+1:C=C+1:R(3)=R(3)+1:IFC<BTHEN1050
1060 R(4)=R(4)+1:IFR(2)>ATHENY=Y+1:R(3)=Y:C=R(4):GOTO1050
1070 X=Y+2:Y=X+1:R(3)=Y:C=0:R(4)=0:B=B-1:A=B+Y:IFB>1THENGOTO1050

```

```

1080 INPUT "desired degree";R(1)
1090 Y=R(2)-(R(0)-R(1)+1)*(R(0)-R(1)+2)/2;X=0
1100 C=R(Y):Y=Y-R(0)+R(1)-1;B=R(1)+3
1110 IF X>0 THEN C=C-R(Y)*R(5):Y=Y-1;B=B-1;A=A+1;IF A>>X THEN 1110
1120 R(B)=C/R(Y):IF B>3 THEN X=X+1;A=0;Y=Y-1;GOTO 1100
1130 PRINT "COEFFICIENTS OF THE POLYNOM"
1140 FOR B=3 TO R(1)+3:PRINT R(B):NEXT
1150 PRINT "NOW THE 1.DERIVATIVE COEFFICIENTS ARE FORMED"
1160 FOR B=4 TO R(1)+3:S(B-1)=R(B)*(B-3):PRINT S(B-1):NEXT
1170 PRINT "NOW THE POLYNOM - VALUES ARE CALCULATED"
1180 I=0
1190 FOR Z=0 TO Z(NM)/STEP;.02:FO(I,0)=Z
1200 A=1;Y=0
1210 FOR B=3 TO R(1)+3:Y=A*R(B)+Y;A=A*FO(I,0):NEXT
1220 FO(I,1)=Y
1230 PRINT FO(I,1),RE(I)
1240 I=I+1
1250 NEXT
1260 IM=I-1
1270 RETURN
1280 PRINT "SUBROUTINE LINE-REG"
1290 INPUT "LOWER TIME-LIMIT?";TL
1300 INPUT "UPPER TIME-LIMIT?";TU
1310 SX=0:SY=0:XY=0:QX=0:QY=0:J=0
1320 FOR I=0 TO NM
1330 IF A(I,0)<TL THEN GOTO 1360
1340 IF A(I,0)>TU THEN GOTO 1360
1350 SX=SX+XY(I,0):SY=SY+LOG(XY(I,1)):XY=XY+XY(I,0)*LOG(XY(I,1)):QX=QX+XY(I,0)^2:QY=QY+LOG(XY(I,1))^2:J=J+1
1360 NEXT
1370 SL=(XY-SX*SY/J)/(QX-SX^2/J)
1380 IN=SY/J-SL*SX/J
1390 PRINT "SLOPE=-K2="SL:PRINT:PRINT "INTERCEPT=LOG(A0)="IN
1400 PRINT
1410 A0=EXP(IN)
1420 PRINT "INITIAL ABSORPTION="EXP(IN)
1430 K2=-SL
1440 PRINT "RATE CONSTANT FOR PSEUDO-1.OORDER REACTION=..."K2
1441 LPRINT "SLOPE = -K2 = "SL " = RATE CONSTANT"
1442 LPRINT "INTERCEPT= LOG (A0) = "IN
1443 LPRINT "CALCULATED INITIAL ABSORPTION="EXP(IN)
1450 RETURN
1460 PRINT:PRINT "SUBROUTINE RETARDATION-FUNCTION"
1470 GOSUB 1280 :
1480 F1=.5:F2=.002
1490 PRINT "F1=EA/EB="F1:PRINT "F2=EC/EA="F2:INPUT "F1,F2 0,K,2";Y#
1500 IF Y#="N" THEN INPUT "F1=";F1:INPUT "F2=";F2
1510 K1=2*K2:PRINT "K1="K1:PRINT "K2="K2:PRINT:PRINT:PRINT:
1520 PRINT "INITIAL ABSORPTION="A0
1530 PRINT "CALCULATION OF ABSORPTION REDUCED FOR A0"
1540 FOR I=1 TO NM
1550 A1=A0*EXP(-K1*A(I,0))
1560 Z(I)=(A0-2*XY(I,1)+A1)/A0
1570 AC=F2*Z(I)*A0
1580 XY(I,1)=A(I,1)-AC
1590 IF XY(I,1)<>0 THEN XY(I,1):GOTO 1560
1600 NEXT
1610 PRINT "READY CALCULATING AA*AB"
1620 INPUT "RECALC. OF RATE CONSTANT? Y/N";Y#:IF Y#="N" THEN GOTO 1650
1630 GOSUB 1310

```

```

1640 :K1=2*K2
1650 PRINT""
1660 PRINT"CALCULATION OF THE RETARDATION FUNCTION"
1665 LPRINT"TEMPO          CONVERSION          F.RET."
1670 FOR I=1 TO NM
1675 DW=(XY(I,1)-XY(I-1,1))/(XY(I,0)-XY(I-1,0))
1680 DR=(XY(I+1,1)-XY(I,1))/(XY(I+1,0)-XY(I,0))
1685 DA=(DW+DR)/2:T=XY(I,0):GOTO1700
1690 T(I)=T
1700 RE(I)=-((1/K2*DA+DA*EXP(-K1*T))/(XY(I,1)-DA*EXP(-K1*T)))
1710 PRINTRE(I)
1715 LPRINTT,Z(I),RE(I)
1720 NEXT
1730 P$="1":PM=NM
1740 Y2$="Y"
1750 CLS:PRINT"PLOT R(U)/U"
1760 FORI=0TO100:SET(I,47):SET(I,2):NEXT
1770 FORI=2TO47:SET(0,I):SET(100,I):NEXT
1780 FORI=0TOPM
1790 IFP$="1"THENX=100*Z(I):Y=47-45*RE(I)
1800 IFP$="2"THENY=47-45*PO(I,1):X=100*PO(I,0)
1810 IFY>47THENY=47
1820 IFY<0THENY=0
1830 IFX<0THENX=0
1840 IFX>100THENX=100
1850 SET(X,Y)
1860 NEXT
1870 IFY1$="Y"ANDY2$="Y"THENP$="2":Y2$="N":PM=IM:GOTO1780
1880 IFY1$="Y"THENINPUT"OTHER POLYNOM DEGREE?";V3$:IFY3$="Y"THENGOSUB1080 :GOTO1730
1890 IFY3$="N"THENINPUT"FIT O.K. ?";Y$:Y1$=Y$:Y3$="":GOTO1910
1900 INPUT"POLYNOM-FIT? Y/N";Y1$:IFY1$="Y"THENGOSUB900 :GOTO1750
1910 IFY4$="2"THENP$="1":GOSUB2140 :GOTO640
1920 INPUT"PLOT ON PRINTER?";Y$:IFY$="N"THENSTOPELSE$="RETARDATION FUNCTION":P$="1":GOSUB1950
1930 IFY4$="2"THENGOTO640
1940 END
1950 PRINT"PLOT-SUBROUTINE"
1960 INPUT"NUMBER OF F COLUMNS (MAXIMUM=130)";SP
1970 INPUT"NUMBER OF LINES (MAXIMUM=50)";A
1980 NL=A
1990 INPUT"LEFT COLUMN FOR PLOT? (>7)";LC
2000 P$(0)=P$(0)+" "+NR$
2010 P$(1)=F$
2020 P$(2)=STRING$(LC-1,"")+CHR$(151)+STRING$(SP-(LC-1)-2,131)+CHR$(171)
2030 FORI=3TOA-1
2040 P$(I)=STRING$(LC-1,"")+CHR$(149)+STRING$(SP-(LC-1)-2,"")+CHR$(170)
2050 NEXT
2060 P$(A)=STRING$(LC-1,"")+CHR$(181)+STRING$(SP-(LC-1)-2,176)+CHR$(186)
2070 E$=STRING$(SP," ")
2080 INPUT"LOWER X-LIMIT ?";XL
2090 INPUT"UPPER X-LIMIT ?";XU
2100 INPUT"LOWER Y-LIMIT ?";YL
2110 INPUT"UPPER Y-LIMIT ?";YU
2120 INPUT"STEPS OF X-MARKS?";XD
2130 INPUT"STEPS OF Y-MARKS?";YD
2140 IFP$="1"THENPM=NM-1
2150 A=NL
2160 IFP$="3"THENPM=NM
2170 IFP$="2"THENPM=IM
2180 FORI=0TOPM

```

```

2190 IFF#="1" THEN Y=RE(I):X=2(I)
2200 IFF#="3" THEN X=A(I,0):Y=LOG(A(I,1))
2210 IFF#="2" THEN X=FO(I,0):Y=FO(I,1)
2220 Y1=(Y-YL)*((A-2)/(YL-YL)):Y%=Y1
2230 YX=A-Y%:Y1=A-Y1
2240 X1=(X-XL)*((SP-(LC-1))/(XU-XL))+LC:X%=X1
2250 IF (Y%<0) OR (Y%>A) THEN GOTO 2370
2260 IF (X%<(LC-1)) OR (X%>SP-2) THEN GOTO 2370
2270 P1#=LEFT$(P$(Y%),X%-1)
2280 P2#=RIGHT$(P$(Y%),SP-X%)
2290 IF X1-X%<.5 THEN P3#=CHR$(132)
2300 IF X1-X%>.5 THEN P3#=CHR$(136)
2310 IF (X1-X%<0.5) AND (Y%-Y1>.66) THEN P3#=CHR$(129):GOTO 2350
2320 IF (X1-X%>0.5) AND (Y%-Y1)>.66 THEN P3#=CHR$(130):GOTO 2350
2330 IF (X1-X%<0.5) AND (Y%-Y1<0.33) THEN P3#=CHR$(144):
2340 IF (X1-X%>0.5) AND (Y%-Y1<0.33) THEN P3#=CHR$(160):
2350 '
2360 P$(Y%)=P1#+P3#+P2#
2370 NEXT
2380 IF Y1#="Y" THEN P#="2":Y1#="W":GOTO 2140
2390 IF Y4#="1" OR Y4#="2" THEN GOTO 2700
2400 PRINT "AXES"
2410 PRINT "X-AXE"
2420 FOR X=XL TO XU STEP XD
2430 X1=(X-XL)*((SP-(LC-1))/(XU-XL))+LC:X%=X1
2440 IF (X%<(LC-1)) OR (X%>SP-2) THEN GOTO 2340
2450 Y%=A
2460 P1#=LEFT$(P$(Y%),X%-1)
2470 P2#=RIGHT$(P$(Y%),SP-X%)
2480 IF (X1-X%<.5) THEN P3#=CHR$(180)
2490 IF (X1-X%>.5) THEN P3#=CHR$(184)
2500 P$(Y%)=P1#+P3#+P2#
2510 XB#=LEFT$(STR$(X),5)
2520 B1#=LEFT$(B$,X%-3):B2#=RIGHT$(B$,SP-X%+1)
2530 B#=B1#+XB#+B2#
2540 NEXT
2550 PRINT "Y-AXE"
2560 X%=LC
2570 FOR Y=YL TO YU STEP YD
2580 Y1=(Y-YL)*((A-2)/(YU-YL)):Y%=Y1:YX=A-Y%:Y1=A-Y1
2590 IF (Y%<0) OR (Y%>A) THEN GOTO 2690
2600 P1#=LEFT$(P$(Y%),X%-1)
2610 YB#=STR$(Y)+STRING$(5," "):YB#=LEFT$(YB#,4)
2620 IF LC<6 THEN GOTO 2640
2630 P4#=LEFT$(P$(Y%),X%-6):YB#=YB#+ " ":P1#=P4#+YB#
2640 P2#=RIGHT$(P$(Y%),SP-X%)
2650 P3#=CHR$(157)
2660 IF (Y%-Y1)>.66 THEN P3#=CHR$(151)
2670 IF (Y%-Y1)<.33 THEN P3#=CHR$(181)
2680 P$(Y%)=P1#+P3#+P2#
2690 NEXT
2700 FOR I=0 TO R+1:PRINT P$(I):NEXT
2710 PRINT B#
2720 INPUT "MORE DATA IN THE SAME PLOT?";Y#
2730 IF Y#="Y" AND T#="PLOT ABSORBANCE" THEN Y4#="1"
2740 IF Y#="Y" AND T#="RETARDATION FUNCTION" THEN Y4#="2"

```

```

2750 IFY#="N" THENY4#="0"
2760 IFY4#("<"0" THENRETURN
2770 INPUT"OUTPUT ON PRINTER ?";Y#;IFY#="N" THENGOTO2830
2780 LPRINT CHR$(18)CHR$(27)CHR$(19)
2790 FORI=0TOA:LPRINTP$(I);FORJ=1TO200:NEXT:NEXT
2800 LPRINT:LPRINTB#
2810 PRINT"PROGRAMM: CONTINUES AFTER PERFORMING THE 'CONT' COMMAND"
2820 STOP
2830 RETURN
2840 STOP

```

## APÊNDICE B

```

20 PRINT"ENTRADA DE DADOS"
30 INPUT"AMOSTRA";A#
40 INPUT"TEMPERATURA";T: INPUT"SOLVENTE";T#
50 PRINT"CALCULO DO TEMPO MEDIO DE ESCORAMENTO PARA O SOLVENTE"TM""
60 INPUT"NUMERO DE MEDIDAS DE TEMPO DE ESCORAMENTO PARA O SOLVENTE";NM
70 FOR I=1 TO NM
80 INPUT "TEMPO DE ESCORAMENTO?";TS(I)
120 NEXT I
135 FOR I=1 TO NM
140 T1(0)=0
150 T1(I)=T1(I-1)+TS(I)
160 NEXT I
170 TM=T1(NM)/NM
180 REM CALCULO DO DESVIO-PADRAO PARA O SOLVENTE "T
190 FOR I=1 TO NM
200 DV(I)=(TS(I)-TM)C2
210 NEXT I
220 FOR I=1 TO NM
230 DY(0)=0
240 DY(I)=DY(I-1)+DV(I)
250 NEXT I
260 TN=(DY(NM)/(NM-1))C(0.5)
270 PRINT"TEMPO DE ESCORAMENTO= ";TM
280 PRINT"DESVIO-PADRAO= ";TN
400 PRINT"CALCULO DO TEMPO MEDIO DE ESCORAMENTO PARA A SOLUCAO,
"TI""
410 INPUT"NUMERO DE CONCENTRACOES UTILIZADAS";N
420 FOR J=1 TO N
430 INPUT "CONCENTRACAO";C(J)
440 INPUT "NUMERO DE MEDIDAS DE TEMPO DE ESCORAMENTO NESTA CON-
CENTRACAO";MK
450 FOR K=1 TO MK
460 INPUT "TEMPO DE ESCORAMENTO";TP(J,K)
500 NEXT K
510 FOR K=1 TO MK
520 T2(J,0)=0
530 T2(J,K)=T2(J,(K-1))+TP(J,K)
540 NEXT K
550 TI(J)=T2(J,MK)/MK
600 REM CALCULO DO DESVIO-PADRAO PARA O TEMPO DE ESCORAMENTO DA
J-ESIMA CONCENTRACAO

```

```

610 FOR K=1 TO MK
620 DZ(J,K)=(TP(J,K)-TI(J))/Z
630 NEXT K
640 FOR K=1 TO MK
650 DW(J,0)=0
660 DW(J,K)=DW(J,(K-1))+DZ(J,K)
670 NEXT K
680 DU(J)=(DW(J,MK)/(MK-1))0.5
690 NEXT J
700 GOTO 1700
800 REM CALCULO DA VISCOSIDADE REDUZIDA VR E WR
810 FOR J=1 TO N
820 TQ(J)=TI(J)+DU(J)
830 TR(J)=TI(J)-DU(J)
840 TW=TM-TN : TZ=TM+TN
845 NEXT J
850 FOR J=1 TO N
860 VR(J)=((TR(J)/TZ)-1)/C(J)
870 WR(J)=((TQ(J)/TW)-1)/S(J)
880 NEXT J
1000 REM CALCULO DA REGRESSAO LINEAR DE VISCOSIDADE ESPECIFICA
REDUZIDA VERSUS CONCENTRACAO
1010 FOR J=1 TO N
1020 AA(0)=0:AA(J)=AA(J-1)+C(J)
1030 AB(0)=0:AB(J)=AB(J-1)+VR(J)
1040 AC(0)=0:AC(J)=AC(J-1)+WR(J)
1050 NEXT J
1060 FOR J=1 TO N
1070 AD(J)=C(J)02 : AE(J)=VR(J)02 : AF(J)=WR(J)02
1080 NEXT J
1090 FOR J=1 TO N
1100 AG(0)=0 : AH(0)=0 : AI(0)=0
1110 AG(J)=AG(J-1)+AD(J)
1120 AH(J)=AH(J-1)+AE(J)
1130 AI(J)=AI(J-1)+AF(J)
1140 NEXT J
1150 FOR J=1 TO N
1160 AM(J)=C(J)*VR(J)
1170 AN(J)=C(J)*WR(J)
1180 NEXT J
1190 FOR J=1 TO N
1195 AP(0)=0 : AQ(0)=0
1200 AP(J)=AP(J-1)+AM(J)
1205 AQ(J)=AQ(J-1)+AN(J)
1210 NEXT J
1300 AJ=AG(N)-(AA(N)02/N)
1310 AL=AH(N)-(AB(N)02/N)
1320 AN=AI(N)-(AC(N)02/N)
1330 AR=AP(N)-(AA(N)*AB(N)/N)
1340 AS=AQ(N)-(AA(N)*AC(N)/N)
1500 REM CALCULO DA INCLINACAO PARA "tm+tn", "Q1"
1510 Q1=AS/AJ
1520 REM CALCULO DA INCLINACAO PARA "tm-tn", "Q2"
1530 Q2=AR/AJ
1540 REM CALCULO DO COEFICIENTE DE CORRELACAO PARA "tm+tn", "Q3"
1545 Q3=(AS02/(AJ*AN))0.5
1550 REM " " " " " " " " "tm+tn", "Q4"
1560 Q4=(AR02/(AJ*AL))0.5
1570 REM CALCULO DO COEFICIENTE LINEAR PARA "tm+tn", "Q5"

```

