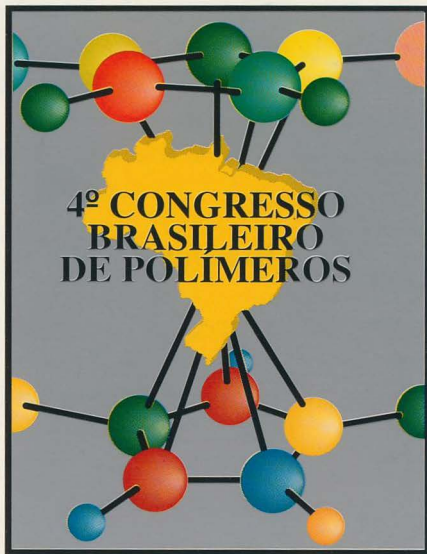


# 4º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

Salvador, 28 de setembro a 2 de outubro de 1997



Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

## COPOLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA DE 5-[N,N-DIALQUIL(AMINOISOPRENO)] E ESTIRENO

Cesar Liberato Petzhold, Josemar Luis Stefens, Roman Morschhäuser<sup>1</sup>, Reimund Stadler<sup>2</sup>

Grupo de Polímeros - Instituto de Química - UFRGS

<sup>1</sup>Institut für Organische Chemie - Universität Mainz - Germany

<sup>2</sup>Makromolekulare Chemie II - Universität Bayreuth - Germany

### ABSTRACT

Blockcopolymers of styrene and 5-[N,N-dialkyl(aminoisoprenes)] with different basicities were synthesized . by anionic .polymerization in benzene using s-butyl-lithium as initiator. On these conditions aminoisoprene is more reactive than styrene, being incorporated preferentially in the polymer backbone. While a tapered blockcopolymer is obtained by the copolymerization with diisopropylaminoisoprene, a AB-blockcopolymer is formed when dimethylaminoisoprene is the comonomer. In both cases only when the initial composition of aminoisoprene is lower than 15 mol% a quantitative yield is reached. This result is explained by an intramolecular complexation between the carbanion active center, the amino groups incorporated at the polymer chain and the lithium counter-ion. The solution properties of these copolymers were analyzed by viscosimetry. It is shown that as the basicity of aminoisoprene derivatives increases, the association among the copolymer chains is intensified.

5-N,N-dialquilaminoisopreno, um 1,3-dieno aminofuncionalizado, tem sido empregado para introduzir grupos polares em cadeias poliméricas apolares através da copolimerização aniônica deste com monômeros como estireno<sup>1</sup>, butadieno<sup>2</sup> e isopreno<sup>3</sup>. Desta maneira é possível obter copolímeros com pesos moleculares e estruturas definidas e, de acordo com a composição inicial dos comonômeros, diferentes graus de funcionalização. O interesse neste tipo de sistemas é a obtenção de polímeros catiônicos, através da quaternização do grupo amino terciário presente na cadeia polimérica.

Os primeiros estudos destes materiais foram realizados para o sistema 5[N,N-diisopropil(aminoisopreno)] e estireno. Os copolímeros foram obtidos através da reação simultânea dos monômeros em benzeno, a 10°C, usando s-butil-lítio como iniciador. Sob estas condições de polimerização o aminoisopreno é mais reativo que o estireno sendo incorporado rapidamente à cadeia polimérica.<sup>1</sup> A maior reatividade do aminoisopreno deve-se ao melhor poder de coordenação do mesmo com o centro ativo da reação. Copolímeros com morfologia semelhante a um 'tapered' sistema foram obtidos, isto é, poli[(aminoisopreno)-b-(aminoisopreno-estireno)-b(estireno)], onde no bloco intermediário os comonômeros encontram-se distribuídos praticamente de forma alternada. Entretanto, somente para concentrações de aminoisopreno inferiores a 10% a homopolimerização total do estireno foi obtida. Este resultado tem sido explicado devido a formação de um complexo intramolecular entre o carbânion (centro ativo da reação), grupos aminos já incorporados à cadeia polimérica e o contra-íon lítio, dificultando a adição da próxima unidade monomérica.

Quando o monômero empregado na copolimerização aniônica com estireno é o 5[N,N-dimetil(aminoisopreno)], que possui substituinte alquila de menor impedimento espacial, um copolímero em bloco é formado. Este comportamento é bastante surpreendente já que o dimetilaminoisopreno é mais básico que o diisopropil e, segundo a literatura,<sup>4</sup> a presença de compostos polares na copolimerização entre estireno e butadieno induz uma distribuição aleatória dos monômeros ao longo da cadeia polimérica.

Medidas cinéticas da copolimerização simultânea destes comonômeros foram realizadas nas mesmas condições descritas anteriormente. No gráfico do rendimento da reação em função do tempo é possível observar duas etapas distintas de propagação da cadeia polimérica. Inicialmente, ocorre a homopolimerização do dimetilaminoisopreno e, somente após consumo total deste, inicia a homopolimerização do estireno, levando a formação de um copolímero em bloco. A formação de um bloco intermediário do tipo ‘tapered’ não foi observada. Esta reação segue uma cinética de segundo ordem em relação ao aminoisopreno, o qual propaga-se com uma velocidade superior ao estireno ( $k_{app}(AI) = 0,48 \text{ l/mol.s}$ ;  $k_{app}(EST) = 0.066 \text{ l/mol.s}$ ). Também neste caso um rendimento quantitativo em relação ao estireno só é obtido para concentrações de aminoisopreno inferiores a 15mol%, devido provavelmente a formação de complexos intramoleculares. Estudos da copolimerização aniônica de aminoisoprenos com butadieno tem mostrado resultados semelhantes.<sup>2</sup>

Copolímeros em bloco de estireno com dimetil- e diisopropilaminoisopreno de composição e pesos moleculares semelhantes foram sintetizados a fim de avaliar a influência da polaridade do monômero aminofuncionalizado sobre o comportamento em solução dos mesmos.

Copolímero	AI (mol%) <sup>a)</sup>	Mn (g/mol) <sup>b)</sup>	Mw/Mn
Diisopropil-estireno	3	33.000	1.1
Dimetil-estireno	5	34.400	1.2

a) determinada através de RMN-<sup>1</sup>H

b) determinado por GPC (curva de calibração de poliestireno)

As propriedades em solução foram analisadas através de viscosimetria. Medidas de viscosidade foram realizadas em solventes de diferentes polaridades (THF, DMF e tolueno) e o grau de associação intermolecular dos copolímeros avaliado através da constante de Huggins ( $k_H$ ). O grau de associação de ambos copolímeros é maior em solventes polares, mas o copolímero a base de dimetilaminoisopreno, monômero mais polar, encontra-se mais associado.

Ambos copolímeros foram modificados através da quaternização do grupo amino terciário (reação com dimetilsulfato), obtendo-se copolímeros catiônicos. Somente para o copolímero com diisopropilaminoisopreno foi observado um aumento substancial no grau de associação intermolecular.

## Bibliografia

- [1] Petzhold, C. Stadler, R *Macromol. Phys Chem.* **196**, 2625 (1995)
- [2] Morshhäuser, R. *PhD Dissertation*, 1997 - Mainz- Germany
- [3] Hasche, F. *PhD Dissertation*, 1996 - Mainz- Germany
- [4] Sardelis, K.; Michels, H.J.; Allen, G. *Polymer*, **25**, 1011 (1984)