

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO SONOQUÍMICA NO 1,4-CIS-POLIISOPRENO COM ÁCIDO PERIÓDICO EM DIFERENTES SOLVENTES

GOBBI, D.L.; GUARAGNA, F.M.; MAULER, R.S.; SAMIOS, D.
Instituto de Química- UFRGS - Porto Alegre



Neste trabalho um estudo da influência dos solventes n-Hexano, Tolueno e Clorofórmio na degradação do 1,4-cis-poliisopreno através de ácido periódico e injeção de ondas de Ultra-som de 40Khz em vários tempos e em diferentes temperaturas. Os resultados são discutidos em termos da constante dielétrica do solvente e da pressão de vapor em várias temperaturas.

SONOQUÍMICA, CLIVAGEM, DEGRADAÇÃO, INFLUÊNCIA SOLVENTE, TEMPERATURA

INTRODUÇÃO

Nesta publicação, dando continuidade de (1,2) aos nossos trabalhos em sonoquímica de macromoléculas, comunicamos parte do estudo de degradação de polímeros utilizando reagentes oxidativos e injeção de ondas de ultra-som.

O polímero estudado neste trabalho é o 1,4-cis-poliisopreno de origem da borracha natural de peso molecular $\bar{M}_w = 800.000$. O oxidante usado é o ácido periódico (H_5IO_6) e os aspectos apresentados neste trabalho referem-se principalmente à influência de diferentes solventes, ao tempo de reação e também a diferentes temperaturas de reação.

O estudo desses processos é de grande importância na obtenção controlada de polímeros funcionalizados de baixo peso molecular a partir de produtos comerciais de alto peso molecular. Além disso o aspecto da racionalização teórica deste processo é de grande relevância para o entendimento da interação "energia ultrasônica" versus "reação química" (3).

PROBLEMÁTICA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O objetivo deste estudo é o esclarecimento do efeito da aceleração de processos oxidativo-degradativos de polímeros através da

injeção de ondas de ultra-som.

Já em trabalhos anteriores (1,2) descrevemos sobre este efeito especialmente sobre o estudo de sistemas de copolímeros de estireno-butadieno, ácido periódico e ultra-som.

Este último estudo mostrou claramente a necessidade de ampliação dos experimentos relativos ao tipo de polímero, tipo de oxidante, de solvente, além dos parâmetros de frequência e intensidade do ultra-som, concentração do polímero e do oxidante, temperatura e tempo de reação.

Dentro desta definição da problemática realizaram-se os seguintes experimentos:

a) Degradação Ultrasônica do poliisopreno utilizando ultra-som de frequência 40kHz em diferentes solventes (Tolueno, n-Hexano e Clorofórmio) e diferentes temperaturas (8,28 e 48°C):

b) Degradação química do poliisopreno com Ácido Periódico em diferentes solventes (Tolueno, n-Hexano e Clorofórmio) e diferentes solventes e diferentes temperaturas (8,28 e 48°C);

c) Degradação Sonoquímica de poliisopreno com ácido periódico e injeção de ondas de ultra-som de 40kHz em diferentes solventes e diferentes temperaturas. Neste experimento o tempo de reação foi considerado também variável.

vel.

Todos os experimentos foram realizados com soluções de 1% em massa de polímero nos três diferentes solventes, e aos experimentos B e C foi adicionado ácido periódico na proporção de uma parte de ácido para duas de poliisopreno.

Os pesos moleculares do polímero foram calculados via Cromatografia de Permeação em Gel, cuja curva de calibração foi obtida com padrões de Poliestireno.

O equipamento de Ultra-Som utilizado foi um banho comercial marca Thoron de frequência de 40kHz e intensidade de $0,4W/cm^2$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No primeiro experimento de acordo com as figuras 1A, 2A e 3A, podemos estimar em que temperatura o efeito da cavitação acústica é mais intenso. Quanto maior a diminuição dos pesos moleculares ponderais médios em função da temperatura a um terço de reação constante de 60 minutos, consideramos que maior é a cavitação acústica. A figura 1A de monstra claramente que é em Tolueno a temperatura onde ocorre o maior efeito de cavitação corresponde a 28°C. Em n-Hexano, figura 2A corresponde esta temperatura é a de 28°C e em clorofórmio, figura 3A, a temperatura é de 8°C. Os três solventes apresentam o menor efeito de cavitação em 48°C.

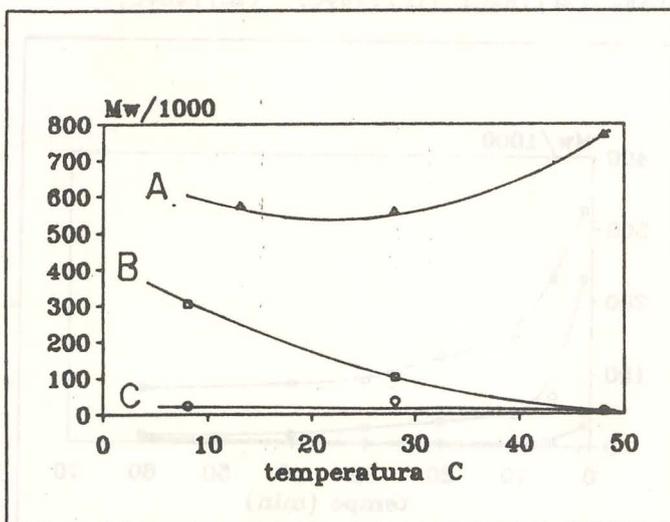


FIGURA 1: Resultados da Clivagem do 1,4-cis-poliisopreno em Tolueno após 60 minutos. A (Δ): Clivagem Ultrasônica; B (\square): Clivagem Química; C (\circ): Clivagem Sonoquímica

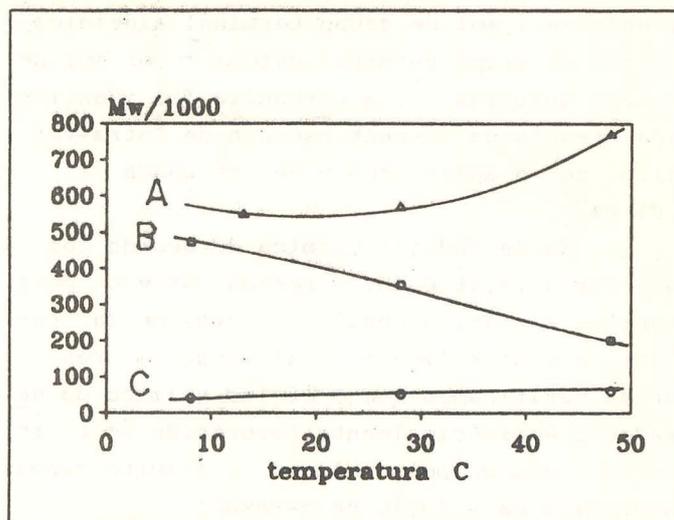


FIGURA 2: Resultados da Clivagem do 1,4-cis-poliisopreno em n-Hexano após 60 minutos. A (Δ): Clivagem Ultrasônica; B (\square): Clivagem Química; C (\circ): Clivagem Sonoquímica

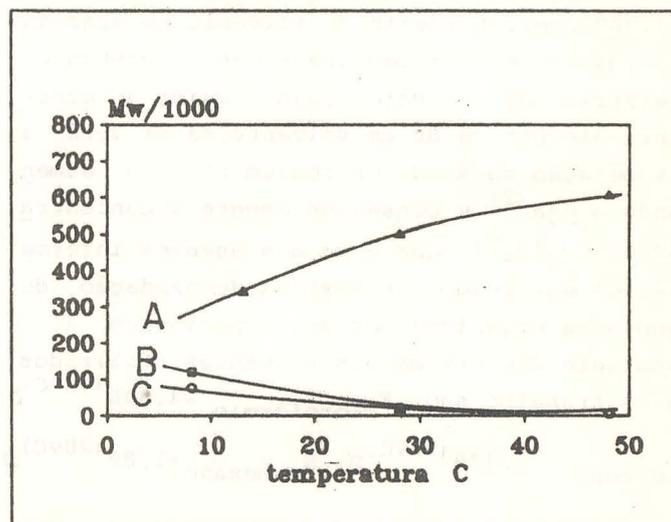


FIGURA 3: Resultados da Clivagem do 1,4-cis-poliisopreno em Clorofórmio após 60 minutos. A (Δ): Clivagem Ultrasônica; B (\square): Clivagem Química; C (\circ): Clivagem Sonoquímica

O efeito da intensidade de cavitação acústica em função da temperatura está relacionado com a pressão de vapor do solvente⁽⁴⁾ do sistema em estudo, quanto maior a pressão de vapor do solvente, menor será o efeito da cavitação.

A reação entre o poliisopreno e o ácido periódico está esquematizada abaixo:

obtendo-se 1 mol de grupo terminal aldeídico e 1 mol de grupo terminal cetônico por mol de ligação quebrada (5). A carbonila foi identificada através da espectroscopia de Infra-Vermelho, com o aparecimento de uma banda em 1709 cm^{-1} .

Na degradação Química de acordo com as Figuras 1B, 2B e 3B, a reação entre o poliisopreno e o ácido periódico, depende da temperatura e do solvente. Analisando as três curvas verificamos que o efeito químico da degradação é principalmente favorecido em Clorofórmio, seguido pelo Tolueno, e é muito menos favorecido na solução de n-Hexano.

Os pesos moleculares finais após um tempo de reação constante de 60 minutos para o Clorofórmio e o Tolueno (Figuras 1B e 3B) está em torno de $\bar{M}_w = 4.000$, e na solução de n-Hexano atinge um valor de \bar{M}_w em torno dos 200.000g/mol . O efeito do solvente na degradação Química está relacionado com a constante dielétrica do solvente. Quanto maior a constante dielétrica de um solvente, maior será a dissociação do ácido periódico no meio, aumentando o pK_a (2) e consequentemente a concentração de $[\text{H}_4\text{IO}_6^-]$, que é um dos agentes intermediários envolvidos em reações de oxidação de compostos orgânicos por ácido periódico. A constante dielétrica dos solventes utilizados neste trabalho são: $E_{\text{clorofórmio}} = 4.806$ (20°C) _D; $E_{\text{tolueno}} = 2.379$ (25°C) _D; $E_{\text{n-Hexano}} = 1,89$ (20°C) _D

A temperatura também influencia na degradação química do poliisopreno, pois quanto maior a temperatura maior a concentração de ions $[\text{H}_4\text{IO}_6^-]$ (6), fato este confirmado através das figuras 1B, 2B e 3B.

O terceiro aspecto deste trabalho refere-se à degradação sonoquímica. Os resultados da degradação Sonoquímica como função do solvente, da temperatura e para um tempo de reação de 60 minutos são apresentados nas Figuras 1C, 2C e 3C. Observamos que sob as condições descritas, a diferença do efeito da degradação química e sonoquímica cresce a medida que a constante dielétrica do solvente diminui. Para um mesmo solvente constatamos que esta diferença diminui com o aumento da temperatura.

Na degradação Sonoquímica, a diminuição do peso molecular em função do tempo de reação é mostrada nas Figuras 4, 5 e 6.

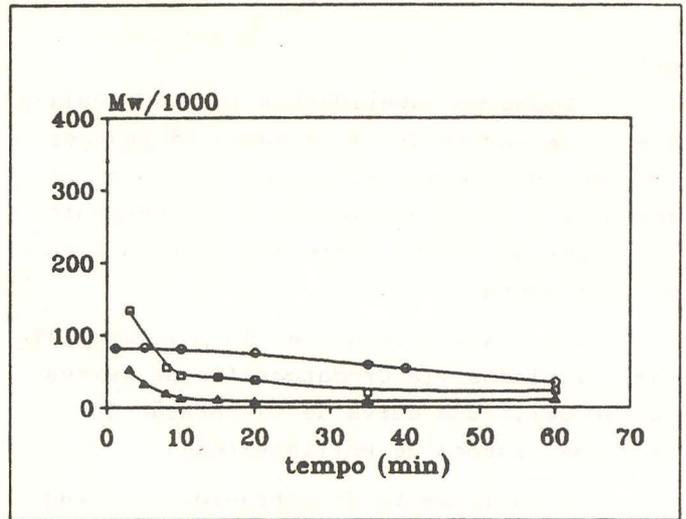


FIGURA 4: Clivagem Sonoquímica do 1,4-cis-poliisopreno em Tolueno em diferentes Temperaturas. (□):8°C; (○):28°C; (Δ):48°C.

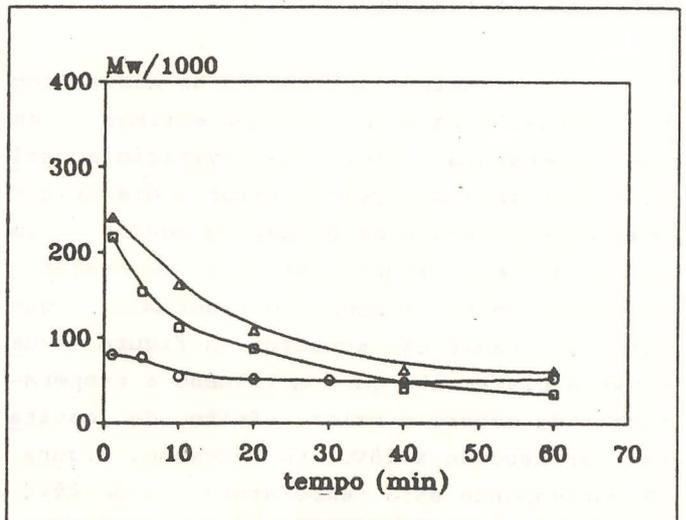


FIGURA 5: Clivagem Sonoquímica do 1,4-cis-poliisopreno em n-Hexano em diferentes Temperaturas. (□):8°C; (○):28°C; (Δ):48°C.

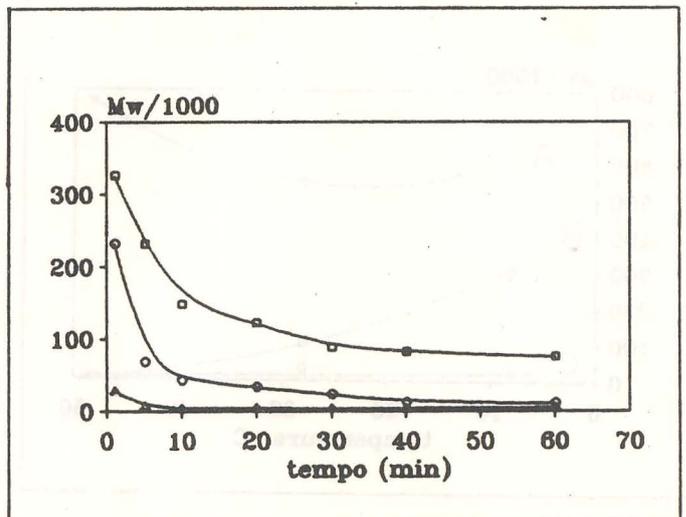


FIGURA 6: Clivagem Sonoquímica do 1,4-cis-poliisopreno em Clorofórmio em diferentes Temperaturas. (□):8°C; (○):28°C; (Δ):48°C.

Os dados mostrados nesta Figuras mos tram que a clivagem das macromoléculas é ex tremamente rápida até os 20 minutos de reação, e que a partir deste tempo, o peso molecular (\bar{M}_w) não sofre diminuição significativa. A ve locidade da degradação sonoquímica é mais significativa no caso do Clorofórmio (Fig. 6), seguida pelo Tolueno (Fig.4) e por último pe lo n-Hexano (Fig. 5).

CONCLUSÃO

Como conclusão deste estudo, podemos confirmar a influência da constante dielétrica para a racionalização da degradação química do sistema polimérico 1,4-cis-poliisopreno com o agente oxidante ácido periódico (H_5IO_6).

Confirmamos também a influência da pressão de vapor do solvente para a eficiência da cavitação acústica na solução polimérica.

Os resultados do efeito de cavitação sobre a reação química, é claramente demonstrado no caso do n-Hexano, onde o peso molecular produzido na degradação puramente química diminui de 500.000 para 40.000 a temperatura de 8°C. Da mesma forma esta diminuição significativa ocorre no caso em que o Tolueno é o solvente, onde \bar{M}_w passa de 300.000 para 20.000, e no caso do Clorofórmio a diminuição é pequena, passando de 120.000 para 80.000, todos a 8°C.

REFERÊNCIAS

- (1) GUARAGNA, F.M. - "Tese de Mestrado", Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química (1989).
- (2) GUARAGNA, F.M.; MAULER, R.S.; SAMIOS, D. - "II Simposio Latinoamericano de Polímeros", Memórias, pp.64-68, Guadalajara - México, Outubro (1990).
- (3) LORIMER, J.P.; MASON, T.J. - Chem. Soc. Rev., 16, pp.239, (1987).
- (4) NIEMCZEWSKI, B. - Ultrasonica, 18 (3), pp. 107-110, (1990).
- (5) CROUTHMEL, C.E.; HAYES, A.M.; MARTIN, D.S. - J. Am. Chem. Soc., 73, pp.82, (1951).
- (6) OROZCO, J.S.; CANTOW, H.J. - Polymer Bulletin, 12, pp.203-208, (1984).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao auxílio dos Or çãos Financiadores CNPq, CAPES e FAPERGS.

SUMMARY

In this study we focus on the influence of the solvent on the "Ultrasonic-Chemical Cleavage" of 1,4-cis-Polyisoprene with periodic acid and injection of Ultrasonic Waves (40Khz). The solvent used are: Toluene, n-Hexane and Chloroform. The progress of the reaction was followed at different temperature the results are discussed in Terms of dielectric constants and vapor pressures of the solvents at the different temperatures.