

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**POLI(ETILENO-alt-PROPILENO-estat-3-METIL-BUTENO)-estat-ESTIRENO-SULFONATO DE SÓDIO: PROPRIEDADES TÉRMICAS E COMPORTAMENTO EM SOLUÇÕES DILUÍDAS E SEMI-DILUÍDAS.**

**MARA REGINA LINCK**

**Bacharel em Química**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para obtenção do Título de Mestre em Química.

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no período compreendido entre Março/91 e Fevereiro/94, sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Liane Lucy de Lucca Freitas, inteiramente pela autora, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Esta dissertação foi considerada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela orientadora,. Dra. Liane de Lucca Freitas, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), e pelos seguintes membros da Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação em Química.

Dra. Maria Isabel Felisberti

Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

Dr. Marco Aurélio de Araújo

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Dra. Marly A. Maldaner Jacobi

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

## AGRADECIMENTOS

- À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Liane de Lucca Freitas, meu agradecimento pela orientação e interesse durante a realização deste trabalho.

- À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marly A. Maldaner Jacoby pela sua orientação na realização da parte referente a síntese aniônica, bem como seu interesse ao longo do trabalho.

- Ao Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Roberto Oberson de Souza e demais colegas do Laboratório de Catálise(K-110), agradeço pela colaboração durante os testes de hidrogenação catalítica.

- A colega Adriane Gomes Simanke meu sincero agradecimento pela amizade e colaboração durante a realização deste trabalho, cuja participação foi fundamental.

- Aos professores e colegas do Curso de Pós-Graduação em Química, pelo interesse demonstrado.

- À todos os colegas do Laboratório de Polímeros(k-206), agradeço a amizade e colaboração diária.

- Aos funcionários da UFRGS agradeço pela colaboração, em especial, Edson Schwartz de Melo, pela obtenção dos espectros de RMN-<sup>1</sup>H e Joyce Martins pela obtenção dos espectros e I.V.

- Ao professor Paulo Brener agradeço pela colaboração na obtenção dos termogramas de TGA.

- A Humberto Falcão pelo auxílio nas medidas de GPC.
- A César Petzold por algumas medidas de GPC.
- À todos as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram com seu apoio, para a realização deste trabalho.
- A meus pais e irmãos pelo apoio e interesse demonstrados em todos os momentos.
- Ao Ronaldo pelo amor, paciência e incentivo.
- A CAPES, pela concessão da bolsa de estudos durante a realização deste trabalho.

**Ao Ronaldo com amor.**

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

c	-	concentração
DMF	-	dimetilformamida
DSC	-	Calorimetria Diferencial de Varredura
$\delta$	-	deslocamento químico
EPDM	-	copolímero etileno-propileno-dieno
GPC	-	Cromatografia de Permeação em Gel
I.V.	-	Infra-Vermelho
Mn	-	massa molar média numérica
Mw	-	massa molar média ponderal
Mw/Mn	-	polidispersão
n-BuLi	-	n-butillítio
$\eta_{red}$	-	viscosidade específica/c
PI	-	poliisopreno
RMN- <sup>1</sup> H	-	Ressonância Magnética Nuclear de Próton

rpm	-	rotação por minuto
SAXS	-	Espalhamento de raio-X em pequeno ângulo
SI	-	copolímero estatístico poli(estireno)-poli(isopreno)
SIH	-	copolímero estatístico poli(estireno)-poli(isopreno) hidrogenado
SIHS	-	copolímero estatístico poli(estireno)-poli(isopreno) hidrogenado e sulfonado
SIHSNa	-	copolímero estatístico poli(estireno)-poli(isopreno) hidrogenado, sulfonado e neutralizado com sódio.
SIS	-	copolímero tribloco poli(estireno)-poli(isopreno)-poli(estireno)
TEA	-	triethylamina
Tg	-	temperatura de transição vítrea
TGA	-	Análise Termogravimétrica
THF	-	tetrahidrofurano
TSH	-	p-toluenosulfonilhidrazida



## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 - Razões de Reatividade dos Monômeros Estireno e Isopreno em diferentes solventes	18
TABELA 3.1 - Condições utilizadas na Hidrogenação Via Catálise Heterogênea	51
TABELA 4.1 - Composições dos Copolímeros Sintetizados, determinados via RMN- <sup>1</sup> H	70
TABELA 4.2 - Microestrutura dos Copolímeros Sintetizados, determinada via RMN- <sup>1</sup> H	71
TABELA 4.3 - Massas Molares e Polidispersões dos Copolímeros sintetizados, determinadas via GPC	72
TABELA 4.4 - Massas Molares dos Copolímeros originais e Copolímeros hidrogenados via Diimida, obtidas por GPC	85
TABELA 4.5 - Temperatura e % de Variação de peso do copolímero original, hidrogenado, sulfonado e ionômero com PM= 74400 e 10% de modificação, obtidos por TGA	99
TABELA 4.6 - Temperaturas e % de Variação de peso dos copolímeros sulfonados e ionômeros, obtidos por TGA	100

TABELA 4.7 - Temperaturas de Transição Vítreas dos copolímeros originais, copolímeros hidrogenados, sulfonados e ionômeros, obtidos por DSC

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1	-	Representação esquemática de um Ionômero	1
FIGURA 2.1	-	Modelo de cluster proposto por Macknight et al	5
FIGURA 2.2	-	Diferentes modos de incorporação do isopreno às cadeias polimérica	20
FIGURA 2.3	-	Modelo de mecanismo de polimerização do butadieno por Morton et al	21
FIGURA 3.1	-	Linha de vácuo utilizada para a condução das reações de polimerização aniônica	37
FIGURA 3.2	-	Aparelhagem empregada para a diluição de n-butillítio	39
FIGURA 3.3	-	Esquema empregado para a purificação do monômero Isopreno	43
FIGURA 3.4	-	Esquema empregado para a purificação do monômero Estireno	44
FIGURA 3.5	-	Sistema reacional utilizado na reação de polimerização	47

FIGURA 4.1	-	Espectro no I.V. do copolímero estatístico SI, de PM= 74400.(SI-10-74)	64
FIGURA 4.2	-	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do copolímero estatístico SI, de PM= 74400 (SI-10-74)	67
FIGURA 4.3	-	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de um copolímero tribloco	69
FIGURA 4.4	-	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H do copolímero SI e do copolímero após a reação com Pd/CaCO <sub>3</sub>	75
FIGURA 4.5	-	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H do poliisopreno comercial e do poliisopreno hidrogenado com Et <sub>3</sub> Al/Ni(aca) <sub>2</sub>	77
FIGURA 4.6	-	Espectros de RMN- <sup>1</sup> H do copolímero SI e do copolímero hidrogenado com catalisador de Wilkinson	79
FIGURA 4.7	-	Espectro no I.V. do copolímero SI e do copolímero hidrogenado via diimida	82
FIGURA 4.8	-	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do copolímero SI e do copolímero hidrogenado via diimida	83
FIGURA 4.9	-	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de um copolímero tribloco SIS original e sulfonado (SISHS)	88

FIGURA 4.10	-	Cromatogramas obtidos por GPC do copolímero SI-10-74 original (SI), hidrogenado (SIH) e sulfonado (SIHS)	90
FIGURA 4.11	-	Termogramas com as curvas integrais da série do copolímero SI, PM= 74400, hidrogenado, sulfonado e ionômero, obtidos por TGA	94
FIGURA 4.12	-	Termogramas com as curvas derivadas da série do copolímero SI, PM= 74400, hidrogenado, sulfonado e ionômero, obtidos por TGA	95
FIGURA 4.13	-	Termogramas com as curvas integrais do copolímero SI-10-74 sulfonado (SIHS), sulfonado após destilação azeotrópica (SIHS) (1) obtidos por TGA	97
FIGURA 4.14	-	Termogramas do copolímero SI, PM= 74400 sulfonado (1), após destilação azeotrópica (2) após liofilização (3), após liofilização e secagem sob alto vácuo (4)	98
FIGURA 4.15	-	Termogramas da série do copolímero SI, PM= 74400 hidrogenado, sulfonado e ionômero, obtidos por DSC	102

FIGURA 4.16	-	Curvas de viscosidade reduzida X concentração para o copolímero SI-05-73, SI-05-47 e SI-10-47	108
FIGURA 4.17	-	Curvas de viscosidade reduzida X concentração para os copolímeros neutralizados SIHSNa-05-47 e SIHSNa-05-73	109
FIGURA 4.18	-	Curvas de viscosidade reduzida X concentração para os copolímeros SI-05-47 e SI-05-73 originais e neutralizados	110

# ÍNDICE

<b>1.INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2 OBJETIVOS	3
<b>2. PARTE TEÓRICA</b>	<b>4</b>
2.1 ESTRUTURA DE IONÔMEROS	4
OBTENÇÃO DE IONÔMEROS	7
2.2 PROPRIEDADES DE IONÔMEROS EM SOLUÇÃO	8
2.3 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA	12
2.4 POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA	14
2.4.1 Obtenção de copolímeros estatísticos	16
2.4.2 Estrutura de Dienos	19
2.5 HIDROGENAÇÃO DE POLÍMEROS.DIÊNICOS	22
2.5.1 Hidrogenação na presença de Catalisadores Heterogêneos	23
2.5.2 Hidrogenação na presença de Catalisadores Homogêneo	24
2.5.3 Hidrogenação com diimida	26

<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>33</b>
3.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	33
3.2 REAGENTES E SOLVENTES	34
3.3 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS	35
3.3.1 DESCRIÇÃO DA LINHA DE VÁCUO	35
3.3.2 PURIFICAÇÃO DOS MONÔMEROS E DOS SOLVENTES	38
3.3.2.1 Algumas operações básicas na linha de vácuo	38
3.3.2.2 Diluição de n-BuLi	39
3.3.2.3 Titulação da solução de iniciador	40
3.3.2.4 Purificação dos monômeros	41
3.3.2.4.1 Estireno	41
3.3.2.4.2 Isopreno	42
3.3.2.5 Purificação dos monômeros na linha de vácuo	42
3.3.2.5.1 Isopreno	42
3.3.2.5.2 Estireno	44
3.3.2.6 Purificação dos solventes	46
3.3.2.6.1 Benzeno	46
3.3.2.6.2 Trietilamina	46
3.4 REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO	46



3.5 HIDROGENAÇÃO DAS UNIDADES DIÊNICAS DOS COPOLÍMEROS	50
3.5.1 Purificação dos solventes utilizados na hidrogenação do dieno	50
3.5.1.1 2-butanona	50
3.5.1.2 Ciclohexano e xileno	50
3.5.2 Hidrogenação com Catalisador de Paládio sobre Carbonato de Cálcio	50
3.5.3 Hidrogenação com Níquel acetilacetonato e Trietilalumínio	52
3.5.4 Hidrogenação com Catalisador de Wilkinson	53
3.5.5 Hidrogenação com Diimida	54
3.6 SULFONAÇÃO DOS ANÉIS AROMÁTICOS DOS COPOLÍMEROS	55
3.6.1 Secagem dos solventes	55
3.6.2 Reação de sulfonação	55
3.6.3 Padronização da solução de NaOH 0,1M	56
3.6.4 Titulação do copolímero sulfonado	57
3.7 NEUTRALIZAÇÃO	57
3.8 OBTENÇÃO DE FILMES	57
3.9 DETERMINAÇÃO DE METILCETONAS	58

3.10 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DAS AMOSTRAS	59
3.10.1 Infravermelho	59
3.10.2 RMN- <sup>1</sup> H	59
3.11 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL	59
3.12 ANÁLISE TÉRMICA	60
3.12.1 Calorimetria Diferencial de Varredura	60
3.12.2 Análise Termogravimétrica	61
3.13 VISCOSIDADE	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS	62
4.1.1 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho	63
4.1.2 Caracterização por RMN- <sup>1</sup> H	65
4.1.3 Determinação do Massa Molar e Polidispersão	72
4.2 HIDROGENAÇÃO DOS COPOLÍMEROS	73
4.2.1 Hidrogenação de copolímeros na presença de paládio sobre carbonato de cálcio	74
4.2.2 Hidrogenação de poliisopreno na presença Níquel Acetilacetato e Trietilalumínio	76

4.2.3 Hidrogenação de copolímeros na presença do Catalisador de Wilkinson	78
4.2.4 Copolímeros Hidrogenados com Diimida	80
4.3 SULFONAÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO	86
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS IONÔMEROS	92
4.4.1 Análise Termogravimétrica(TGA)	92
4.4.2 Análise Térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura	101
4.4.3 Viscosidade em Solução	104
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>112</b>
<b>6. SUGESTÕES</b>	<b>115</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>116</b>
<b>ANEXO 1</b>	<b>129</b>

## RESUMO

Desde sua introdução no mercado por volta de 1950, polímeros iônicos vem despertando um grande interesse em diversas áreas, tecnológicas e acadêmicas, devido às acentuadas modificações das propriedades dos polímeros devido à introdução de grupos iônicos em suas cadeias.

Neste trabalho, foram sintetizados copolímeros estatísticos de estireno-isopreno com diferentes composições e massas molares via polimerização aniônica. As unidades de isopreno foram hidrogenadas com diimida. A seguir, foi realizada a sulfonação das unidades de estireno. Os grupos sulfonato resultantes foram, posteriormente, neutralizados com trimetilsilanolato de sódio.

A análise termogravimétrica das amostras mostra que ocorre um aumento na estabilidade térmica do polímero após a hidrogenação. Uma grande perda de massa ocorre nas amostras do polímero sulfonado no intervalo de temperatura entre 60 e 210°C. O copolímero sulfonado é muito higroscópico e esta perda de massa pode ser atribuída pelo menos parcialmente à eliminação de água pela amostra. No copolímero neutralizado, esta perda de massa não é observada.

A temperatura de transição vítrea dos copolímeros, determinada através de DSC, mostra que todos os copolímeros, modificados ou não, apresentam apenas uma Tg. Esta Tg permanece praticamente constante com a introdução dos grupos sulfonato e posterior neutralização dos mesmos.

O tempo de escoamento de soluções diluídas e semi-diluídas dos copolímeros modificados e não modificados foi determinado utilizando um viscosímetro Ubbelohde. Para concentrações baixas de polímero, a viscosidade reduzida ionômero é mais baixa que a viscosidade reduzida do polímero original devido a interações intramoleculares dominantes, que contraem a macromolécula. Para concentrações mais altas de polímero, a viscosidade reduzida ionômero é mais alta que a viscosidade reduzida do polímero precursor, devido ao predomínio de interações intermoleculares.

## ABSTRACT

The study of the structure and the properties of ionic polymers still raises great interest in many technical and academic areas, due to the special features characteristic of this kind of materials.

Random copolymers of styrene-isoprene with different compositions and molecular weights were synthesized by anionic polymerization. The isoprene units were completely hydrogenated with diimide. After hydrogenation the styrene units were sulphonated. The resulting sulphonic groups were neutralized with sodium trimethylsilanolate.

Thermogravimetric analysis of the samples showed an increase in the thermal stability of the polymers after hydrogenation. A high weight loss in the temperature range between 60 and 210°C was observed for the sulphonated copolymers, but none was observed for the neutralized copolymers at the same temperature range. The sulphonated copolymer is highly hygroscopic and this weight loss can be at least partially attributed to water elimination by the samples.

Only one glass transition temperature was observed in the DSC traces of the copolymers. The introduction of the sulphonic groups and the neutralization caused only small increase in T<sub>g</sub>.

The viscosities of dilute and semi-dilute solutions of the unmodified and modified copolymers in THF were measured with a Ubbelohde-viscosimeter. At low polymer concentrations, the reduced viscosity of the ionomer solutions were lower, due to dominant intramolecular associations, than that of the precursor polymer. On the other hand, at higher polymer concentrations the viscosity of the ionomer is higher than that of the original polymer, due to dominant intermolecular associations.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Polímeros contendo menos que 10%mol de grupos iônicos, ácidos ou básicos, ligados a uma cadeia de baixa polaridade são denominados ionômeros<sup>1-3</sup>.

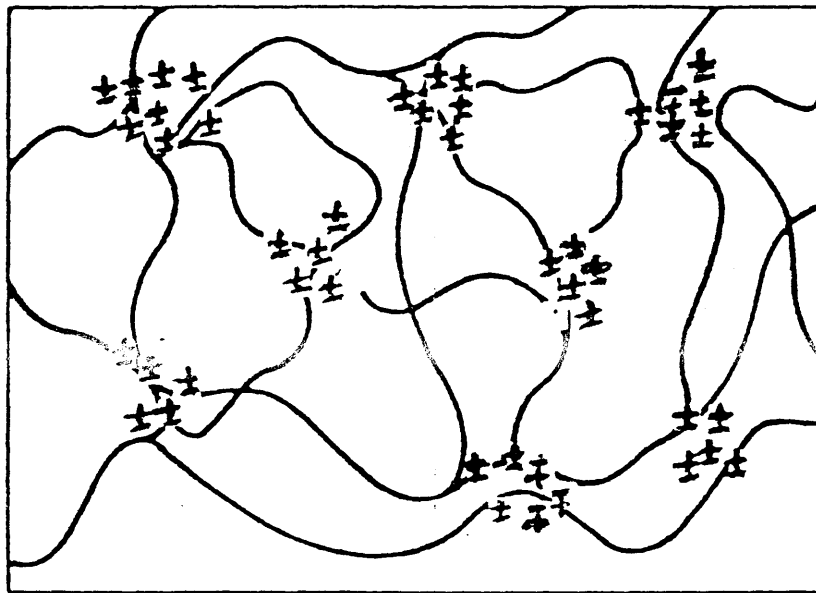


Figura 1.1- Representação esquemática de um ionômero; + , íon metálico, - , ânion na cadeia polimérica, linhas , cadeias hidrocarbônicas de polímero

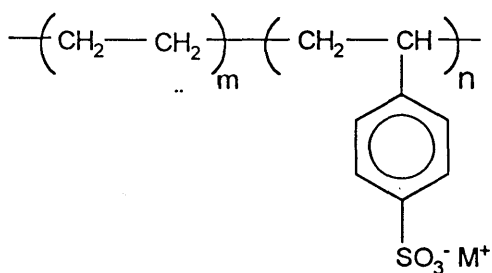
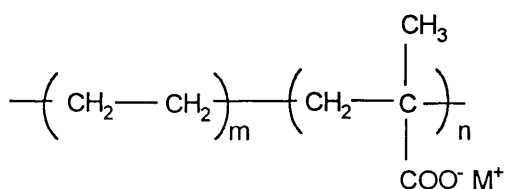
A ocorrência de associações intermoleculares entre os grupos iônicos resulta em reticulações físicas que afetam marcadamente as propriedades do polímero. Estes reticulados podem ser desfeitos por elevação da temperatura e/ou adição de um solvente<sup>4</sup> e por isto são denominados reticulados reversíveis. Esta característica é especialmente importante no caso de polímeros com baixas temperaturas de transição vítrea, pois



confere boas propriedades elásticas aos mesmos à temperatura ambiente, permitindo porém que sejam processados como termoplásticos a temperaturas mais elevadas.

No início de 1950 foi produzido comercialmente o primeiro elastômero baseado em interações iônicas, o poli(butadieno-co-acrilonitrila-co-ácido acrílico)<sup>5</sup>. Uma segunda família de elastômeros com um substancial grau de interações iônicas baseia-se em polímeros obtidos pela sulfonação de polietileno clorado<sup>5</sup>. Em 1960, a DuPont introduziu no mercado poli(etileno-co-ácido metacrílico) com o nome comercial de Surlyn<sup>5</sup>. Mais recentemente, novas famílias tem emergido possuindo uma ampla variedade de propriedades para diferentes aplicações, incluindo membranas permeoseletivas( como por exemplo, na eletrólise da água, secagem de ar, recuperação de metais e catalisadores ácidos), elastômeros termoplásticos, agentes compatibilizantes para misturas poliméricas e adesivos<sup>3-6</sup>.

Estruturas típicas de ionômeros são representadas abaixo:



As propriedades dos ionômeros são influenciadas pela estrutura da cadeia polimérica (plástico ou elastômero), pela estrutura do grupo funcional (carboxilato, sulfonato ou fosfonato), pela concentração do grupo funcional (0-10%), pelo grau de neutralização (0-100%) e natureza do contra-íon (amina, metal, monovalente ou multivalente)<sup>5,6</sup>.

## 1.2- OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o estudo da influência da massa molar e do teor de íons dos copolímeros nas propriedades térmicas e em solução de ionômeros elastoméricos com estrutura molecular definida.

Para obter-se um material que satisfaça as condições acima propõe-se a seguinte rota sintética:

- Síntese aniônica de copolímeros estatísticos de isopreno-estireno com diferentes composições, com massa molar definida e estreita distribuição de massa molar.
- Hidrogenação das unidades diênicas com posterior sulfonação dos anéis aromáticos das unidades de estireno dos copolímeros, preservando a integridade estrutural da cadeia polimérica.
- Neutralização dos copolímeros sulfonados para obtenção de ionômeros.

## 2. PARTE TEÓRICA

### 2.1- ESTRUTURA DE IONÔMEROS

A maioria dos estudos no campo de ionômeros está centrada em quatro classes: aqueles derivados do polietileno<sup>7-12</sup>, os elastômeros<sup>13-15</sup>, os politetrafluoretilenos<sup>16</sup>, e o poliestireno<sup>17-20</sup>. O poliestireno por ser completamente amorfo demonstra os efeitos das interações iônicas mais claramente<sup>21</sup>.

As reticulações iônicas presentes nos ionômeros ocorrem como resultado da agregação de pares de íons<sup>8-10, 15, 22-24</sup>. Tem sido postulado que desta agregação resultam dois tipos de estruturas, multipletes e clusters<sup>5, 22, 25</sup>.

A primeira teoria elaborada, em 1970, para descrever o arranjo espacial dos grupos salinos em ionômeros foi apresentada por Eisenberg<sup>3, 19-22, 26</sup>. Neste trabalho foi suposto que a entidade estrutural fundamental é o par de íons em contato; isto é, uma estrutura na qual o cátion e o ânion estão separados um do outro somente por uma distância correspondente a seu raio iônico. Um multiplete é definido como um grupo de pares de íons sem material hidrocarbônico, enquanto que um cluster é uma associação de multipletes. Então, um simples par de íon pode ser definido como o menor multiplete possível, enquanto que o tamanho máximo do multiplete é determinado pela geometria do mesmo, juntamente com a restrição de que cada par de íon está ligado a uma cadeia hidrocarbônica.

Evidências experimentais, especialmente espalhamento de raio-X em pequeno ângulo(SAXS), microscopia eletrônica e Ressonância Mossbauer<sup>3,27</sup>, mostraram que, para concentrações baixas de íons ocorre somente a formação de multipletes, e estes multipletes atuam como pontos de reticulação. Por outro lado, a partir de uma certa

concentração de íons, os multipletes podem se agregar, formando os clusters. Esta associação é favorecida pela interação eletrostática entre multipletes e pela interação hidrofóbica com a cadeia polimérica, porém limitada pelas forças resultantes da natureza elástica das cadeias poliméricas.

MacKnight et al<sup>24</sup> analisaram dados de SAXS de um bom número de ionômeros de etileno e propuseram um modelo de cluster iônico em que o cluster teria um raio médio de 8-10Å e seria rodeado por uma camada de cadeias hidrocarbônicas. Os íons não agrupados das cadeias vizinhas seriam atraídos pelo cluster e uma distância de 20-34Å seria estabelecida. Também verificaram que a distância correspondente a separação entre os clusters depende da fração de íons incorporados no cluster.

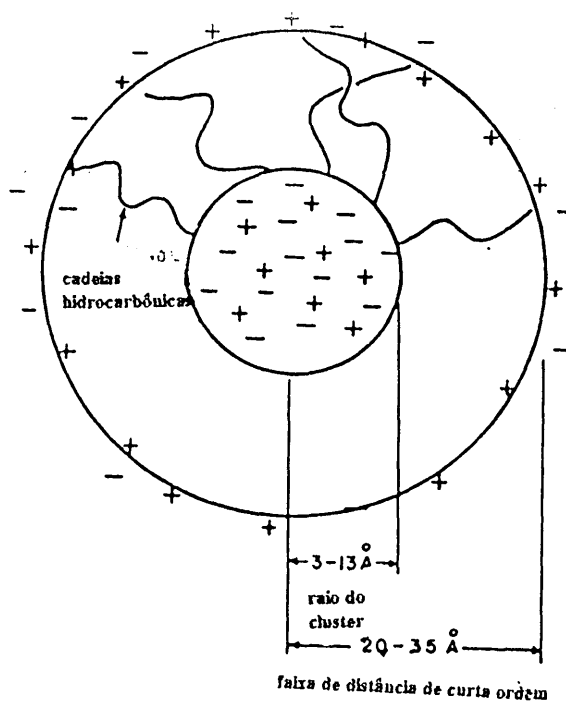


Figura 2.1- Modelo de cluster iônico proposto por MacKnight et al<sup>27</sup>.

Eisenberg<sup>22</sup> supôs que o cluster não é infinitamente estável e que há uma temperatura crítica em que o cluster se dissocia, e que os grupos iônicos permaneceriam agrupados em multipletes. Yarusso e Cooper<sup>27</sup> investigaram através de experimentos de Raios-X esta temperatura para amostras de poliestireno sulfonado neutralizado com sais de zinco, e observaram que na faixa de temperatura estudada (25-290°C) nenhuma variação significativa foi observada no tamanho dos agregados, indicando que estes agregados iônicos permaneceram estáveis a elevadas temperaturas.

Existem algumas modificações do modelo de Macknight, como os modelos de Fujimura<sup>28</sup>, de Yarusso<sup>29</sup>, de Roche et al<sup>30</sup> e Longworth-Vaughan<sup>5</sup>, sendo que alguns são bastante similares aos anteriores, variando apenas a disposição dos íons na esfera externa do cluster.

Muitos estudos ainda estão sendo realizados para melhor entendimento do comportamento tão complexo desta nova classe de materiais poliméricos. Brockman e Eisenberg<sup>21</sup> investigaram a influência da constante dielétrica da cadeia principal sobre a distribuição dos íons em multipletes e cluster, e, observaram que a distribuição de íons em multipletes e cluster está relacionada a constante dielétrica (E) da cadeia principal. Dados experimentais obtidos por Análise Dinâmico-mecânica (DMA) demonstraram que a presença de clusters ocorre a mais alta concentração de íons para etilacrilatos (E= 4,0; 12-15 mol%) do que para estirenos (E= 2,5; 5-6 mol%).

A estrutura da cadeia do polímero influencia grandemente as propriedades dos ionômeros. Assim, dependendo da natureza do polímero, da distribuição dos grupos ao longo da cadeia polimérica e da natureza do grupo polar, determinadas propriedades serão verificadas no material.

## OBTENÇÃO DE IONÔMEROS

Polímeros contendo íons são preparados fundamentalmente por dois métodos: O primeiro envolve uma reação de pós-polimerização, na qual os grupos iônicos são enxertados no polímero pré-formado; no segundo método um monômero vinílico é diretamente copolimerizado com um ácido insaturado ou sal derivado. Outra possibilidade, que na realidade é uma combinação dos dois métodos citados, é copolimerizar dois monômeros e então derivá-los<sup>31</sup>.

Ionômeros carboxilados são geralmente sintetizados pela copolimerização direta do ácido acrílico ou metacrílico com monômeros vinílicos<sup>31</sup>.

Grupos sulfonato são introduzidos na cadeia polimérica via reações de pós-polimerização usando agentes sulfonantes<sup>32,33,34</sup>. As cadeias devem apresentar sítios susceptíveis à sulfonação<sup>31</sup>.

O método mais utilizado em escala laboratorial é, contudo, aquele proposto por Makowski et al<sup>32</sup>. Eles prepararam poliestireno parcialmente sulfonado e terpolímeros etileno-propileno-dieno sulfonado pela reação do polímero com sulfato de acetila em solução homogênea. No caso do poliestireno ocorre uma reação de substituição eletrofílica na posição para do anel benzênico. Esta reação resulta em uma concentração controlada e uma distribuição aleatória dos grupos sulfonato na cadeia.

Zhou e Eisenberg<sup>35</sup> prepararam cis-1,4 poliisopreno sulfonado usando sulfato de acetila, mas desta reação também resultou uma quantidade considerável de polímero reticulado.

Moore et al<sup>36</sup> prepararam poliestireno sindiotático sulfonado utilizando sulfato de acetila como agente sulfonante, e encontraram que dependendo do grau de sulfonação desejado, uma quantidade específica de sulfato de acetila deve ser usada.

Os grupos ácidos são então neutralizados completamente ou parcialmente com bases como NaOH, n-BuLi, KOH e acetato de zinco, para incorporar os vários contra-íons ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ) no sistema<sup>31</sup>.

## 2.2- PROPRIEDADES DE IONÔMEROS EM SOLUÇÃO

É bem conhecido que as variações nas propriedades físicas dos ionômeros resultam da associação iônica única nestes materiais. Recentemente, Lundberg et al<sup>37-40</sup> demonstraram que o comportamento em solução dos ionômeros é especialmente interessante, resultando na formação de novos materiais. Apesar destes materiais estarem disponíveis há muitos anos, poucos trabalhos tem sido publicados sobre suas propriedades em solução. Em parte, isto é devido à limitada solubilidade dos polímeros iônicos em solventes convencionais à temperaturas ordinárias. Outra razão, é que muitas das aplicações comerciais dos ionômeros são no estado sólido, como nas resinas Surlyn<sup>41</sup> e membranas Nafion<sup>16</sup>. De qualquer forma, a aplicação de ionômeros como agentes espessantes foi relatada recentemente<sup>42</sup>, despertando assim, intensos estudos sobre o comportamento em solução destes materiais.

Estudos de viscosidade e espalhamento de luz<sup>37-40</sup>, demonstram que há dois tipos de fenômenos contribuindo para o comportamento em solução de ionômeros: propriedades associativas e propriedades de polieletrólitos, dependendo do solvente utilizado<sup>38,39,43,44</sup>. Em um solvente de baixa polaridade, os grupos iônicos presentes na cadeia polimérica são atraídos e associações iônicas dominam o comportamento em solução dos ionômeros. Por outro lado, em um solvente polar, há a solvatação dos

contra-íons, resultando em repulsão das cargas negativas ao longo das cadeias. Neste caso, o comportamento típico de polieletrólito é observado..

Recentemente, vários trabalhos tem sido publicados<sup>39,45</sup> descrevendo o comportamento viscosimétrico do poliestireno sulfonado em um número razoável de solventes orgânicos, com diferentes polaridades, variando de solventes de baixa polaridade como THF, até solventes altamente polares como DMF.

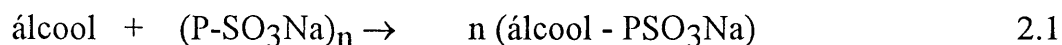
Hara et al<sup>46</sup> estudaram o comportamento de poliestirenos sulfonados em THF e encontraram dados consistentes com os de Lundberg et al<sup>39</sup>. A viscosidade reduzida à baixa concentração de polímero diminui com o decréscimo na concentração de íons, enquanto que aumenta com o aumento na concentração de íons a concentrações mais altas de polímero. Basicamente, isto tem sido interpretado em termos da associação dos pares de íons em um solvente de baixa constante dielétrica<sup>47</sup>: para baixas concentrações de polímero, a viscosidade da solução de ionômero é mais baixa do que a da solução do poliestireno precursor devido a associações intramoleculares dominantes entre pares de íons. Por outro lado, para concentrações de polímero mais altas, a viscosidade é mais alta que a da solução de poliestireno devido a interações intermoleculares dominantes entre os pares de íons. A viscosidade intrínseca diminui com a concentração de íons, o que é atribuído à contração das cadeias poliméricas devido a atrações dipolares intramoleculares.

No mesmo estudo, Hara et al<sup>46</sup> relataram o comportamento de poliestireno sulfonado em DMF, onde o comportamento de polieletrólito é observado: a viscosidade reduzida aumenta marcadamente com o decréscimo na concentração de polímero. O efeito polieletrólito consiste na dissociação dos grupos polares, quando o polímero é dissolvido em um solvente polar. Também foi observado que o comportamento de polieletrólito aumenta com o aumento na concentração de íons. Este comportamento



resulta da repulsão dos grupos iônicos ligados à cadeia polimérica em solução diluída, tornando a cadeia mais alongada. A concentrações de polímero mais altas, a concentração das espécies salinas é suficiente para blindar os ânions efetivamente e impedir sua repulsão. Alternativamente a adição de sais na faixa de concentração de polímero diluída também pode suprimir as interações iônicas e eliminar o efeito de polieletrólito<sup>39</sup>.

Otocka et ali<sup>9</sup> estudaram a viscosidade em solução de polibutadienos terminados com ácido carboxílico, neutralizados com vários cátions e observaram que alguns destes polímeros dissolvem com muita dificuldade em solventes orgânicos. Então, Lundberg et ali<sup>38,48-50</sup> realizaram experimentos em que pequenas quantidades de álcoois e outros co-solventes polares foram adicionadas a soluções de ionômeros em solventes de baixa polaridade, com a finalidade de diminuir as associações iônicas permitindo a dissolução destes polímeros mesmo com altas concentrações de grupos sulfonato<sup>38</sup>. Observaram que poliestireno sulfonado com mais de 1,0 mol% de grupos polares é insolúvel em xileno, e que a adição de hexanol aumenta a solubilidade neste solvente. Este efeito de co-solventes polares tais como álcoois, aminas e ácidos tem sido interpretado como uma solvatação preferencial dos grupos metal sulfonato pelo co-solvente polar e pode ser racionalizado em um equilíbrio entre espécies solvatadas e espécies agregadas<sup>50</sup>.



onde as espécies associadas  $(\text{P-SO}_3\text{Na})_n$  são favorecidas a altas temperaturas, enquanto que as espécies solvatadas  $(\text{álcool} - \text{PSO}_3\text{Na})_n$  são favorecidas a baixas temperaturas<sup>38</sup>. Foi observado que uma quantidade adequada de álcool é requerida para

romper os agregados iônicos. Por outro lado, um pequeno excesso pode provocar a precipitação do polímero.

Lundberg e Makowski<sup>38</sup> relataram o estudo do efeito da temperatura sobre a viscosidade em solução de ionômeros poliestireno sulfonados na faixa de concentração diluída e semi-diluída. Observaram que a viscosidade diminui marcadamente com o aumento na temperatura, indicando que as interações dos grupos sulfonato diminuem com o aumento da temperatura. Se a temperatura é abaixada, a viscosidade atinge seu valor observado originalmente, ou seja, as variações em viscosidade são reversíveis na faixa de temperatura estudada. Esta reversibilidade, é um pré-requisito se os fenômenos observados nestes estudos são consequência de associações físicas.

Hara et ali<sup>51</sup> estudaram o efeito do contra-íon sobre as propriedades em solução dos ionômeros. Compararam o comportamento de ionômeros com diferentes contra-íons no mesmo solvente(DMF). Como a cadeia principal e o solvente utilizado foram os mesmos, as diferenças encontradas no comportamento em solução foram atribuídas a interações entre ionômero e contra-íon: quanto maior o contra-íon, maior a blindagem pelos contra-íons dos íons fixos na cadeia. As interações repulsivas entre íons fixos na cadeia polimérica diminuem, conduzindo a uma cadeia polimérica de tamanho menor, o que é indicado pela menor viscosidade reduzida observada.

À medida que a concentração de polímero aumenta em um solvente de baixa polaridade, a viscosidade aumenta até que ocorre gelificação . Joanny<sup>52</sup> e Gonzalez<sup>53</sup> realizaram estudos para verificar a formação de gel em soluções de ionômeros em solventes de baixa polaridade. Verificaram que as associações entre dipolos nestes solventes atuam como pontos de reticulação entre as cadeias de polímero, conduzindo à gelificação em certas condições de concentração e temperatura<sup>52</sup>.

Estudos recentes realizados por Lantman, MacKnight e Lundberg<sup>54</sup>, utilizando espalhamento de luz para investigar soluções de ionômeros, estudos realizados por Bakeev e MacKnight<sup>55</sup>, Dowling e Thomas<sup>56</sup> utilizando fluorescência e estudos utilizando espalhamento de nêutrons realizados por Altebert et al<sup>57</sup>, Wang et ali<sup>58</sup>, corroboram com as conclusões a respeito do comportamento em solução dos ionômeros descritos até aqui.

Trabalhos como o realizado por Pedley et al<sup>59</sup>, Pettit e Bruckenstein<sup>60</sup> discutem a termodinâmica do fenômeno de agregação de íons em solução, englobando o conhecimento da extensão da associação, isto é, as espécies associadas formadas e as constantes de associação. Pedley et ali<sup>59</sup> concluíram, a partir de estudos realizados com um ionômero de estireno em xileno, que em solução diluída há um equilíbrio entre cadeias contraídas e cadeias agregadas e observaram uma contração das cadeias do ionômero de aproximadamente 25% no raio hidrodinâmico em comparação com o polímero não funcionalizado no mesmo solvente.

Como pode ser observado, o comportamento em solução de ionômero é bastante complexo, sendo governado basicamente pela polaridade do solvente. O contra-íon utilizado também tem influência sobre o comportamento em solução, principalmente para soluções de ionômeros em solventes polares.

### **2.3- TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T<sub>g</sub>)**

Materiais poliméricos sofrem transformações físicas e químicas durante o tratamento térmico. Sendo assim, muitas propriedades dos polímeros variam com a temperatura. Entre estas transformações está a transição vítrea, que é uma propriedade física do polímeros amorfos e semi-cristalinos. Esta transição é bem definida e característica de cada material. Abaixo da T<sub>g</sub>, ou na região vítrea, os polímeros

comportam-se como vidros rígidos e apresentam características de materiais duros e quebradiços. Acima da Tg, ou na região elastomérica, os polímeros apresentam-se mais moles e flexíveis<sup>61</sup>.

Na região vítrea, a energia térmica é insuficiente para vencer as barreiras de energia para que ocorram movimentos rotacionais dos segmentos constituintes das cadeias poliméricas. Os segmentos das cadeias poliméricas encontram-se essencialmente "congelados" em posições fixas em uma rede desordenada, vibrando em torno destas posições.

À medida que se eleva a temperatura, os movimentos vibracionais vão aumentando até que a energia térmica torna-se igual às barreiras de energia para que ocorra rotação e translação dos segmentos das cadeias. Esta é a região de temperatura, conhecida como transição vítrea. É nela que se iniciam os movimentos de curto alcance.

Os valores da temperatura de transição vítrea de um polímero dependem de sua estrutura química. A flexibilidade da cadeias poliméricas, o impedimento estérico e o volume dos grupos laterais ligados à cadeia afetam a Tg.

Em ionômeros, é esperado que ocorra um aumento na Tg, já que as interações entre os grupos iônicos ligados à cadeia polimérica diminuem a mobilidade da mesma.

Eisenberg<sup>3</sup> investigou através de Análise Termo-mecânico-dinâmica (DMTA) o efeito dos grupos iônicos pendentos na Tg de ionômeros carboxilados. Em geral, a Tg aumenta com o aumento da concentração dos grupos iônicos. Estudos do efeito da sulfonação sobre as temperaturas de transição vítrea de polisulfonas<sup>62</sup>, poliestireno<sup>63</sup> e EPDM<sup>49</sup> apresentam resultados semelhantes.

Em outros trabalhos, Eisenberg et ali<sup>64,20,65,66</sup> observaram que as temperaturas de transição vítrea aumentam monotonicamente com a concentração dos grupos salinos para copolímeros de estireno-metacrilato de sódio com alto e baixo peso molecular. Este aumento regular em Tg implica que uma fração constante dos grupos salinos permanece dispersa na fase hidrocarbônica contínua, contribuindo para aumentar a Tg por uma combinação de reticulação com efeitos de copolímero, isto é, separação em microfases, em que uma fase é composta por segmentos de poliestireno e a outra fase é constituída de segmentos de metacrilato, na qual os íons se associam formando domínios morfológicos que servem de reticulação e sítios de reforço.

Para obter-se polímeros com grupos iônicos distribuídos aleatoriamente na cadeia polimérica é necessário que o comonômero funcionalizado ou os sítios susceptíveis para a reação de modificação estejam distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia. Um dos métodos de síntese no qual a estrutura da cadeia, peso molecular e distribuição de comonômeros, podem ser melhor controlados é a polimerização aniônica.

## 2.4-POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA

Polimerização aniônica é um método muito indicado e utilizado na obtenção de copolímeros. Nesta reação a espécie ativa no final da cadeia polimérica em crescimento é um ânion<sup>67</sup>. Na ausência de agentes de terminação, os ânions continuam ativos mesmo após o consumo total do monômero, possibilitando a continuação da polimerização se mais monômero é adicionado. Por esta característica notável, estes polímeros foram denominados polímeros vivos (living polymers) por Szwarc<sup>68</sup>.

Nestes sistemas, sob condições adequadas, é possível obter polímeros com peso molecular controlado, estreita distribuição de peso molecular e estrutura definido.<sup>69,70-73</sup>, além de copolímeros em bloco e polímeros com grupos funcionais nos finais de cadeia<sup>69, 74-76</sup>.

Formalmente, as reações de polimerização aniônica ocorrem em três etapas: iniciação, propagação e terminação<sup>67</sup>. A iniciação compreende o ataque nucleófilo ao monômero e conseqüente formação dos centros ativos propagadores. A propagação envolve a incorporação das unidades monoméricas aos centros ativos, através de sucessivas poliadições. A terminação das reações ocorre pela presença de substâncias capazes de inativar os centros ativos propagadores, como a água, o oxigênio e o gás carbônico. Estas substâncias interrompem o crescimento normal das cadeias poliméricas<sup>67, 77</sup>.

Podem ser polimerizados anionicamente monômeros vinílicos e diênicos<sup>75</sup> capazes de estabilizar cargas negativas, como butadieno, estireno e isopreno.

Entre os iniciadores utilizados destacam-se os compostos organometálicos de lítio, os quais são solúveis tanto em solventes hidrocarbônicos como em solventes polares, devido ao pequeno tamanho e menor eletropositividade do átomo de lítio<sup>67</sup> em relação aos demais metais alcalinos, o que favorece sua solvatação.

A velocidade das polimerizações aniônicas depende das concentrações iniciais do monômero e do iniciador, e também da natureza do solvente empregado, pois como os centros propagadores são basicamente pares iônicos, a polaridade do solvente influencia o grau de associação destes pares<sup>67,77-79</sup> e, conseqüentemente, a velocidade da polimerização. De acordo com o estado de agregação os pares iônicos podem ser classificados como:

$(A^-:B^+)_n$	$A^-B^+$	$A^-//B^+$	$A^- + B^+$	2.2
Íons	Íons em	Íons	Íons	
agregados	contato	separados	livres	
		pelo solvente		

onde  $A^-$ : terminal aniônico

$B^+$ : contra-íon

Solventes apolares favorecem as formas mais associadas, enquanto que solventes polares solvatam melhor os íons, tornando-os mais dissociados<sup>67,77,78,80</sup>. As formas mais dissociadas, são as mais reativas nas polimerizações<sup>77,78</sup>.

#### 2.4.1- OBTENÇÃO DE COPOLÍMEROS ESTATÍSTICOS

Para obter copolímeros estatísticos é necessário que um dos monômeros apresente igual reatividade em direção a ambas as espécies propagantes, resultando em uma distribuição aleatória na cadeia polimérica<sup>81</sup>.

Em copolimerizações aniônicas, as razões de reatividade tem o mesmo significado que para sistemas radicalares<sup>81</sup>, mas neste caso para dois possíveis ânions reagindo com dois possíveis monômeros. A equação de copolimerização de Mayo originalmente desenvolvida para sistemas radicalares, tem sido usada na interpretação dos dados obtidos para copolimerizações aniônicas<sup>67</sup>.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} x \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad 2.3$$

sendo:

$[M_1]$  = concentração do monômero 1

$[M_2]$  = concentração do monômero 2

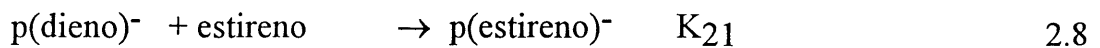
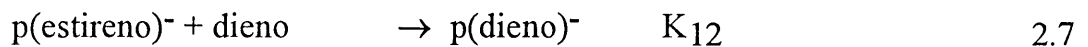
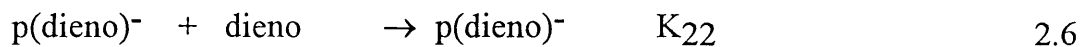
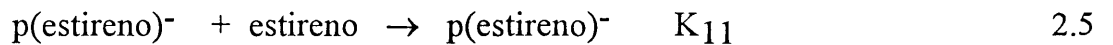
$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}} \quad 2.4$$

$$r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}$$

$K_{11}$  e  $K_{22}$  = constantes de velocidade para homopolimerização dos dois monômeros;

$K_{12}$  e  $K_{21}$  = constantes de velocidade da reação cruzada.

No caso de copolímeros de estireno com um dieno, tem-se esquematicamente:



Neste caso, as constantes  $K_{12}$  e  $K_{21}$  podem ser determinadas por espectrofotometria como, por exemplo, pela observação do decréscimo da velocidade da absorção do ânion estiril a 340 nm à medida que um dieno é adicionado ao poliestireno



vivo<sup>82</sup>. À medida que o dieno incorpora ao ânion estiril ocorre uma diminuição na concentração destes ânions, resultando em uma decréscimo na absorção em 340 nm.

Nas polimerizações aniônicas as razões de reatividade são fortemente influenciadas pela polaridade do solvente. É bem conhecida a polimerização preferencial dos dienos em solventes apolares ou do estireno em solventes polares. Isto tem sido explicado<sup>83</sup> como sendo um efeito da solvatação na estrutura da ligação carbono-lítio, a qual torna-se muito mais iônica em meio polar.

A natureza aleatória de copolímeros isopreno-estireno é governada pela variação nas razões de reatividade dos dois monômeros, pois tendo-se as razões de reatividade dos monômeros próximas, estes terão a mesma preferência de incorporar as espécies propagantes, distribuindo-se aleatoriamente na cadeia polimérica. Os dados da tabela 2.1 ilustram a variação das razões de reatividade do isopreno e estireno em vários solventes.

Tabela 2.1- Razões de reatividade dos monômeros estireno e isopreno em diferentes solventes

MONÔMERO <sub>1</sub>	MONÔMERO <sub>2</sub>	SOLVENTE	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>
Estireno	Isopreno	Tolueno <sup>84</sup>	0.25	9.5
Estireno	Isopreno	Trietilamina <sup>84</sup>	0.8	1.0
Estireno	Isopreno	THF <sup>85</sup>	9	0.1

Como pode se observar pelos dados da tabela 2.1, as razões de reatividade dos monômeros estireno e isopreno variam conforme o solvente utilizado. Em solventes apolares como tolueno, a razão de reatividade do isopreno é bem maior que a razão de reatividade do estireno. Por outro lado, em solventes mais polares como THF, a razão de reatividade do estireno é maior que a do isopreno. Em trietilamina, pode-se observar que as razões de reatividade dos dois monômeros são bem próximas, isto permite que se obtenha um copolímero com distribuição aleatória das unidades monoméricas, pois os dois monômeros são igualmente reativos.

#### 2.4.2-ESTRUTURA DE DIENOS

Monômeros diênicos como butadieno e isopreno apresentam distintos modos de incorporação às cadeias poliméricas<sup>67</sup>.

Uma unidade de isopreno quando incorporada a uma cadeia polimérica pode ter uma das quatro estruturas representadas na figura 2.2.

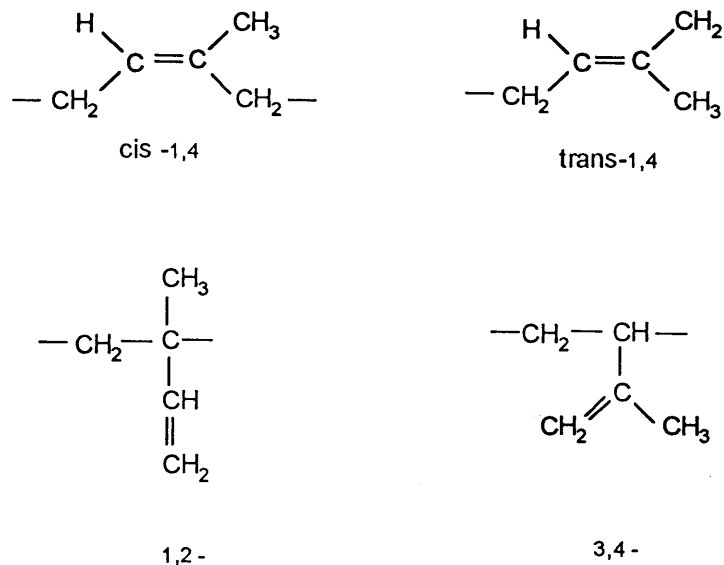


Figura 2.2- Diferentes modos de incorporação do isopreno às cadeias poliméricas.

A micro estrutura do polímero obtido na polimerização aniônica deste monômero é governada pela temperatura, solvente e contra-íon empregados na reação e está relacionada com a posição relativa do contra-íon em relação ao terminal propagador. Como já foi descrito anteriormente, o grau de associação terminal-contraíon é fortemente influenciado pela polaridade do solvente. Assim, variando-se a polaridade do solvente é possível obter-se polímeros com predomínio de algumas estruturas em relação a outras<sup>77, 86, 87</sup>.

Morton et al <sup>86,87</sup> realizaram estudos de RMN-<sup>1</sup>H dos terminais ativos de poli(dieno) e sugeriram um modelo que atribui a um equilíbrio entre uma ligação sigma localizada e deslocalizada, entre o átomo de lítio e os átomos de carbono do terminal aniônico, para explicar a influência da polaridade do solvente na microestrutura dos poli(dienos). A figura 2.4 representa o modelo para o poli(butadieno), sendo semelhante para o poli(isopreno). A preferência para a adição nas formas cis-trans é atribuída à

permanência do contra-íon ligado ao carbono da posição alfa do terminal aniônico<sup>86,87</sup> em solventes apolares.

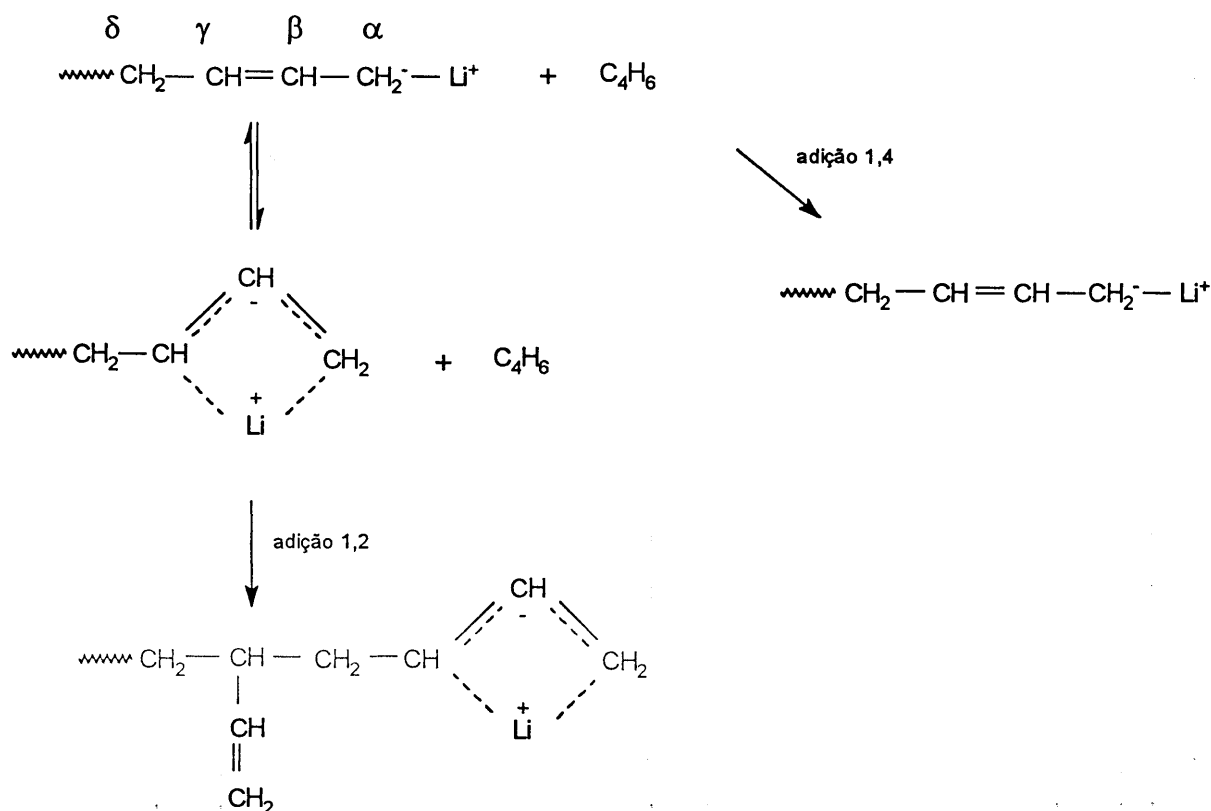


Figura 2.3- Modelo de mecanismo de polimerização do butadieno por Morton et al<sup>86,87</sup>.

Em solventes polares, ao contrário ocorreria uma deslocalização da ligação na direção do átomo de carbono da posição gama, presumivelmente acompanhada do movimento do contra-íon para uma posição intermediária entre este carbono e o carbono da posição alfa. Este aumento de reatividade do carbono da posição gama, aumentaria muito a quantidade de estruturas vinílicas na cadeia polimérica, podendo ocorrer inclusive o predomínio destas sobre as demais estruturas<sup>88,89</sup>. Para o poli(isopreno) ocorre aumento mais significativo na quantidade de estruturas 3,4 do que 1,2<sup>88,90</sup>.

A presença de grupos vinílicos(1,2 ou 3,4) resulta em um aumento na temperatura de transição vítrea(Tg) do polímero e em propriedades elastoméricas inferiores. Isto conduz à utilização preferencial de solventes apolares na polimerização aniônica de dienos.

Estruturas vinílicas são mais susceptíveis a degradação, reações de oxidação e degradação da cadeia. Desta forma, a hidrogenação destas insaturações produz um polímero com melhores propriedades térmicas e oxidativas.

## **2.5- HIDROGENAÇÃO DE POLÍMEROS DIÊNICOS**

A hidrogenação de sítios de insaturação em homo- e copolímeros diênicos causa uma grande melhora na estabilidade térmica e oxidativa e, em alguns casos, na resistência física dos polímeros<sup>92</sup>, aumentando o universo de suas aplicações. As cadeias alifáticas são muito mais resistentes que suas precursoras em relação a propriedades químicas indesejáveis, como, ligações cruzadas, degradação durante prolongada exposição a altas temperaturas e oxidação.

Além disso, os polímeros hidrogenados podem ser uma rota alternativa para produzir uma variedade de elastômeros e termoplásticos com estruturas e propriedades específicas. Muitos dos polímeros com determinada seqüência de monômeros e composição são difíceis de preparar diretamente por métodos de polimerização convencionais, mas podem ser obtidos a partir de polímeros hidrogenados<sup>93</sup>.

A hidrogenação de 1,4-polibutadieno conduz a um material termoplástico com estrutura praticamente idêntica ao polietileno de alta densidade<sup>94</sup>. Copolímeros alternados amorfos de etileno e propileno podem ser obtidos pela hidrogenação de 1,4-poliisopreno. O poliisopreno hidrogenado possui uma temperatura de transição vítrea

abaixo da temperatura ambiente e, não cristaliza, sendo, portanto, um elastômero à temperatura ambiente.

Os métodos de hidrogenação usualmente utilizam catalisadores heterogêneos ou catalisadores homogêneos ou reagentes inorgânicos geradores da espécie diimida. Os métodos catalíticos requerem o uso de hidrogênio elementar na presença de catalisadores apropriados, enquanto que os reagentes inorgânicos geram *in situ* a espécie fornecedora de hidrogênio<sup>95</sup>. Em todos os trabalhos citados referentes a hidrogenação com catalisadores, verifica-se que há uma grande controvérsia quanto às condições e tipos de catalisadores empregados. Alguns trabalhos demonstram reduções completas das ligações duplas com certas condições e catalisadores específicos, por outro lado, outros autores, utilizam as mesmas condições e mesmos catalisadores citados e não conseguem reproduzir os resultados. Também verifica-se que polibutadieno é completamente saturado nas condições citadas pelos autores, enquanto que poliisopreno sofre redução parcial das ligações duplas. Evidentemente, o grupo metila diminui a cinética da reação ou desativa o catalisador.

#### 2.5.1- HIDROGENAÇÃO NA PRESENÇA DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS

A hidrogenação de polímeros na presença de catalisadores heterogêneos é difícil e geralmente insatisfatória. Isto é devido a alta tendência da molécula de polímero de ser absorvida pelo catalisador, tornando-o ineficiente<sup>96</sup>.

Polímeros podem ser reduzidos com sucesso, quando altas temperaturas, grandes quantidades de catalisador e altas pressões de hidrogênio são empregados. Estas condições severas, porém, causam muitas vezes a degradação da cadeia, gerando produtos de baixo peso molecular<sup>96</sup>. Os catalisadores empregados são metais suportados, em geral níquel sobre sílica ou paládio sobre carbonato de cálcio<sup>92</sup> ou carvão ativo.

Rachapudy et al<sup>92</sup> hidrogenaram polibutadieno utilizando Pd/CaCO<sub>3</sub> e níquel sobre sílica a pressões e temperaturas moderadas. Obtiveram produtos completamente saturados e com nenhuma ou pouca variação estrutural da cadeia polimérica.

Bates et al<sup>97</sup> hidrogenaram homo- e copolímeros de isopreno e estireno com Pd/CaCO<sub>3</sub> e Pd/BaSO<sub>4</sub> e, verificaram que, em geral, os dois catalisadores apresentam eficiência similar para os homopolímeros. Por outro lado, Pd/BaSO<sub>4</sub> é mais eficiente para os copolímeros diblocos de estireno e isopreno. Eles salientaram também que a intensidade da agitação é de fundamental importância para a eficiência da hidrogenação de polímeros com catalisadores heterogêneos, e desenvolveram um reator especial para este fim.

#### 2.5.2- HIDROGENAÇÃO NA PRESENÇA DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS

Os catalisadores homogêneos geralmente empregados na hidrogenação são sais orgânicos de um metal de transição na presença de um alquil metal<sup>92</sup>.

Segundo Harwood et al<sup>96</sup>, estes catalisadores são usualmente eficientes somente à altas temperaturas e conseqüentemente, degradação da cadeia acompanha tal hidrogenação.

Rachapudy et al<sup>92</sup> relataram a hidrogenação de polibutadieno com trietilalumínio e níquel 2-etil hexanoato em hexano a baixa pressão e temperatura moderada (20 psi, 70°C). Obtiveram produtos com insaturações residuais e fragmentos de catalisador ligados à cadeia, além de verificarem cisão e uma pequena quantidade de ligações cruzadas durante a hidrogenação.

Por outro lado, Velinchkova et alii<sup>98</sup> descreveram a hidrogenação completa de copolímeros em bloco estireno-isopreno na presença de níquel acetilacetato e triisobutil alumínio em condições brandas (50 psi, 80-100°C) em ciclohexano, e obtiveram produtos sem degradação da cadeia.

Outro tipo de catalisador utilizado são complexos de ródio, do tipo  $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ . Mohammadi e Rempel<sup>99</sup> hidrogenaram copolímeros de butadieno e acrilonitrila utilizando este catalisador, com pressões menores que 100 Kpa e temperatura entre 20 e 30°C, em 2-butanona. As ligações duplas carbono-carbono foram seletivamente hidrogenadas, sem que ocorresse a redução do grupo funcional  $\text{C} \equiv \text{N}$ .

Edwards et alii<sup>100</sup> hidrogenaram parcialmente polibutadieno utilizando o catalisador  $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$  a 30°C, utilizando um volume conhecido de hidrogênio, medido pelo deslocamento de água. Com a hidrogenação parcial, ocorreu incorporação do catalisador à cadeia de polímero. Espectros de Ramam demonstram que a reação de hidrogenação é somente parcialmente seletiva para os grupos vinílicos, e não completamente seletiva como sugerido por outros autores<sup>101</sup>.

As dificuldades na utilização de catalisadores homogêneos estão muitas vezes associadas à remoção dos resíduos de catalisador, já que, neste caso, todos os componentes do sistema reacional estão presentes na mesma fase. Em geral, utilizam-se agentes que complexam com o catalisador, como dimetilglioxima, ou formem sal com o catalisador como o ácido oxálico<sup>98</sup> para posterior remoção do catalisador por filtração. Estes catalisadores dão cor ao polímero, e podem causar maior sensibilidade dos mesmos à processos foto-oxidativos.



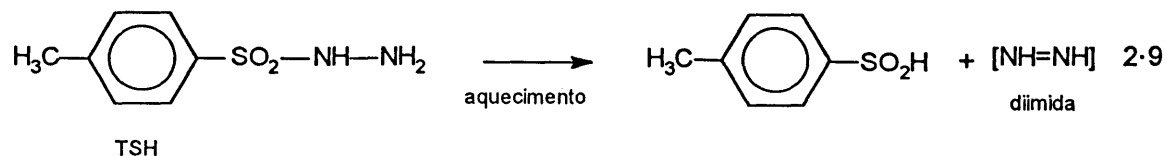
### 2.5.3- HIDROGENAÇÃO COM DIIMIDA

O composto azo diimida ( $\text{HN}=\text{NH}$ ) é uma espécie intermediária referida por sua habilidade para hidrogenar ligações múltiplas<sup>102</sup>. É mais estável a baixas temperaturas, não podendo, contudo, ser isolada em condições normais de pressão e temperatura. Foi primeiro detectada no estado sólido em 1955 por Dows, Pimentel e Whittle<sup>103</sup> e em 1958 por Foner e Hudson<sup>104</sup> como um dos produtos na decomposição elétrica de hidrazina e ácido hidrazóico<sup>102</sup>.

O uso de diimida para hidrogenar olefinas de baixo peso molecular é bem conhecido na literatura<sup>105</sup>. A diimida é gerada para uso como agente hidrogenante através da oxidação de hidrazina<sup>106,107</sup>, da descarboxilação de azodicarboxilato de potássio<sup>108,109</sup> e da termólise de arilsulfonilhidrazidas<sup>110-112</sup>, especialmente p-toluenosulfonilhidrazida (TSH), pois neste caso o polímero inicial, o polímero final, e o agente hidrogenante, são solúveis no meio reacional para todos os graus de conversão<sup>95</sup>.

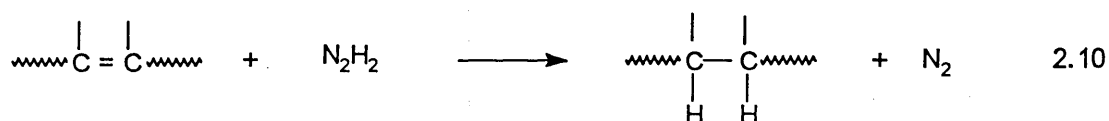
O primeiro relato na literatura que descreve o uso de TSH para hidrogenação de polímeros refere-se a hidrogenação de ligações duplas residuais em poli(cloreto de vinila)<sup>113</sup>. Estudos sistemáticos do uso de TSH na hidrogenação de polímeros e copolímeros diênicos foram publicados simultaneamente por Lenz<sup>114</sup> e Harwood<sup>96</sup> e, desde então, este método tem sido muito usado em escala laboratorial<sup>115-117</sup>.

A diimida pode ser convenientemente obtida in situ pelo tratamento térmico de p-toluenosulfonilhidrazida em soluções de hidrocarbonetos aromáticos<sup>118</sup>, como mostra a equação 2.9.



A eliminação térmica de um próton e do substituinte da hidrazida conduz a uma decomposição unimolecular e a espécie intermediária, diimida  $\text{N}_2\text{H}_2$  é produzida.

Na presença de olefina, ocorre a redução da ligação dupla, como mostra a equação 2.10.



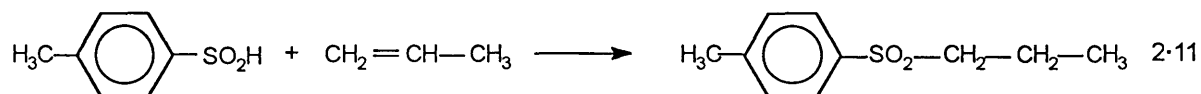
O meio reacional torna-se homogêneo à medida que a temperatura é elevada, sendo que a temperatura máxima, está usualmente abaixo de  $160^\circ\text{C}$ .

Harwood et al<sup>96</sup> e Lenz et al<sup>114</sup>, observaram subprodutos da reação de decomposição da TSH são capazes de reagir com ligações vinílicas pendentes ou ligações insaturadas no substrato polimérico. Estes subprodutos são o ácido p-toluenosulfínico e bis(p-tolil)dissulfeto. O dissulfeto aparentemente resulta do desproporcionamento do ácido p-toluenosulfínico inicialmente formado<sup>95</sup>.

A reação destes subprodutos com sítios insaturados do polímero pode conduzir à degradação da cadeia e consequente diminuição do peso molecular, além de adicionar espécies contendo enxofre à cadeia polimérica. Estas reações secundárias tem sido apontadas como uma séria desvantagem para o uso deste reagente na hidrogenação

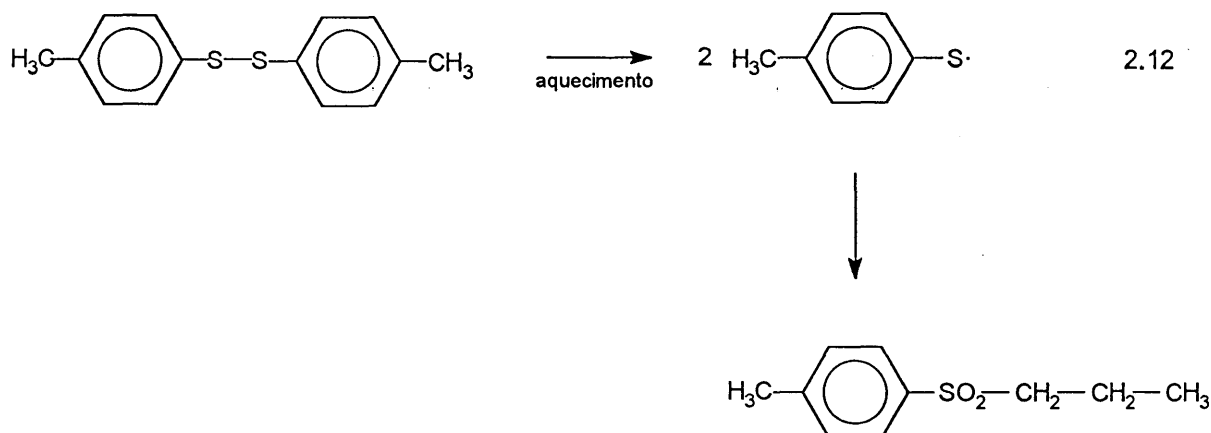
de polímeros<sup>96,114</sup>. Tanto mecanismos iônicos como radicalares têm sido sugeridos como a base para a adição dos subprodutos à cadeia polimérica.

O ácido p-toluenosulfínico pode sofrer uma adição iônica ou radicalar para gerando uma sulfona<sup>95</sup>.



A protonação da funcionalidade olefinica pelo ácido p-toluenosulfínico conduz a uma variedade de reações iônicas na cadeia polimérica, incluindo degradação, reações de acoplamento/ciclização e adição do ânion p-toluenosulfinato<sup>119</sup>.

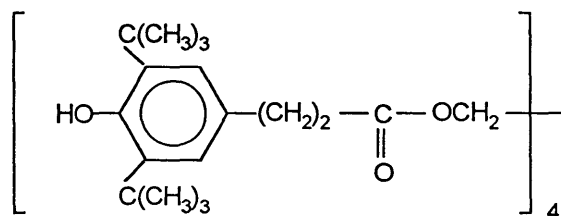
O bis(p-tolil)dissulfeto adiciona-se via radical livre para dar sulfetos<sup>93</sup>.



Graessley et al<sup>92</sup> constataram na hidrogenação de polibutadieno com TSH que várias lavagens com água quente e reprecipitações em metanol, seguidas de dissolução em ciclohexano a 70°C são suficientes para remover produtos de decomposição da TSH

não combinados. Verificaram que acima de 70°C o polibutadieno parcialmente hidrogenado começa a cristalizar.

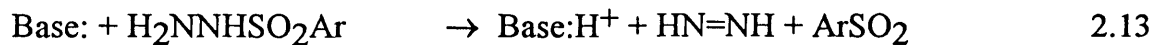
Wang, Minton e McGrath<sup>95</sup> utilizaram um antioxidante fenólico impedido de alto peso molecular, comercialmente denominado Irganox 1010, para prevenir a incorporação de fragmentos de TSH na cadeia polimérica.



Irganox 1010: (tetrakis[metileno - 3-3',5'-di-t-butil- 4'- hidroxifenil propionato] metano).

Além disso, os autores constataram que a presença de um excesso do antioxidante na mistura reacional suprime substancialmente a formação de subprodutos, tornando possível prolongar o tempo de reação e atingir 100% de conversão<sup>93, 95</sup>.

Wang et alli<sup>95</sup> não observaram a presença de grupos contendo enxofre, provenientes da decomposição da TSH, ligados à cadeia polimérica após utilizar um excesso do antioxidante. Porém, Hahn<sup>118</sup> mesmo após utilizar excesso de antioxidante verificou que fragmentos da TSH haviam se incorporado à cadeia polimérica, então adicionou uma amina terciária de alto ponto de ebulição, por exemplo, tri n-propilamina, ao meio reacional. A amina atua como um aceptor de prótons, o qual pode interceptar o ácido aril sulfínico antes que ele protone os sítios olefinicos do polímero.

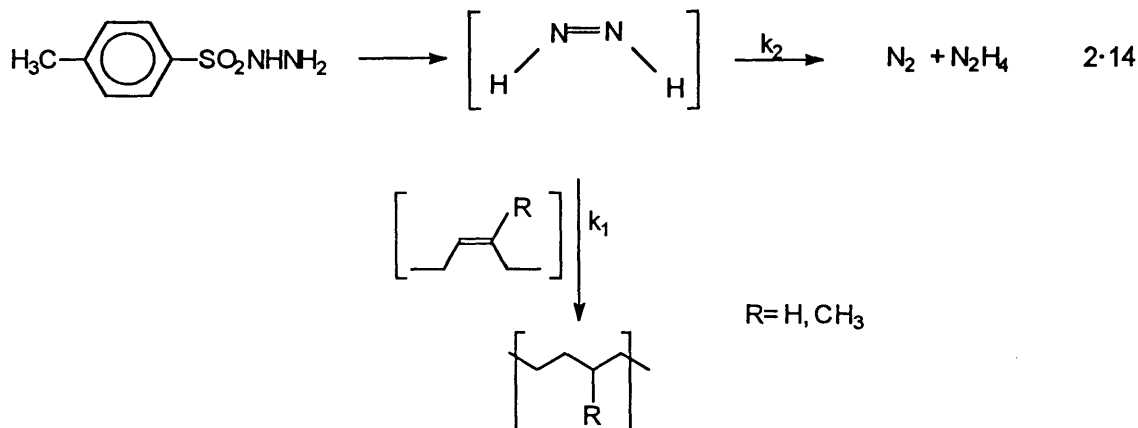


A protonação da amina no lugar da olefina, diminui bastante o ataque do íon p-tolilsulfonato, que é um excelente nucleófilo<sup>120</sup>, à cadeia polimérica. Adicionalmente, a base pode aumentar a velocidade da reação por auxiliar a deprotonação da TSH.

Rachapudy et al<sup>92</sup> realizaram a hidrogenação de polibutadieno com TSH e obtiveram produtos completamente saturados utilizando 2 mols de TSH por mol de ligação dupla durante 4h de reação.

Hahn<sup>119</sup> hidrogenou copolímeros em bloco e estatísticos de estireno-butadieno e estireno-isopreno e verificou que para a hidrogenação dos copolímeros de polibutadieno é necessária uma proporção molar TSH/dieno de aproximadamente 2, e para a hidrogenação de copolímeros de poliisopreno esta proporção é de 3. Em geral, a relativa facilidade de hidrogenação de alcenos diminui com o aumento na substituição, presumivelmente devido a efeitos estéricos<sup>121</sup>. Em todos os casos relatados, a proporção TSH/olefina requerida para se obter quantidades comparáveis de hidrogenação é muito mais alta para poliisopreno que para polibutadieno.

Segundo Sanui et al<sup>115</sup> e Thier<sup>122</sup> quando a diimida é formada na presença de olefina, dois processos competem por este reagente: a hidrogenação da olefina (velocidade=  $K_1$ ) e o desproporcionamento (ou autohidrogenação) da diimida à hidrazina e  $\text{N}_2$  (velocidade=  $K_2$ ).



Para o polibutadieno aparentemente, a hidrogenação do alceno ocorre pelo menos tão rapidamente quanto a reação de desproporcionamento ( $K_1 > K_2$ ). Portanto, o alceno é completamente hidrogenado com uma proporção TSH/olefina 2:1. Com o poliisopreno, onde a hidrogenação ocorre mais lentamente, o desproporcionamento compete efetivamente com a hidrogenação do alceno ( $K_2 > K_1$ ). Desta forma, um aumento da quantidade de diimida usada favorecerá a reação de autohidrogenação, se a concentração do alceno for constante, não conduzindo a maior grau de hidrogenação. Na realidade, é observado um decréscimo do grau de hidrogenação para poliisopreno, quando a proporção TSH/olefina é maior que 3:1<sup>119</sup>.

Harwood et al<sup>96</sup> realizaram a hidrogenação de vários copolímeros de butadieno e isopreno utilizando diferentes concentrações de TSH e constataram que essencialmente a redução completa é obtida somente quando 5 mols de hidrazida por mol de unidades butadieno são empregados durante 8h de reação, e que para poliisopreno não ocorreu redução completa utilizando 5 mols TSH. Diimida é um eficiente agente redutor quando a concentração de unidades insaturadas é alta, mas sua eficiência diminui quando a concentração de olefina diminui. Os autores concluíram que a eficiência de tais reduções é aumentada se uma alta concentração de polímero é empregada e se a hidrazida for adicionada em etapas à mistura reacional.

É de suma importância encontrar a proporção ideal para hidrogenar os dienos, pois é bem conhecido que a quantidade de TSH utilizada influi diretamente na formação de subprodutos; com a minimização da concentração do reagente utilizado e obtendo a máxima conversão, torna-se possível obter produtos hidrogenados com raras imperfeições estruturais na cadeia polimérica. A porcentagem de insaturação residual ou a completa hidrogenação podem ser controladas pela concentração de TSH e pelas condições de hidrogenação (tempo, solvente e temperatura de reação).

O uso de TSH como agente de hidrogenação tem seus méritos na eficiência da reação e na simplicidade dos equipamentos<sup>96</sup>. Por outro lado, a formação dos subprodutos durante a decomposição térmica é uma séria desvantagem, pois como descrito, estes subprodutos podem adicionar à cadeia polimérica, gerando produtos com imperfeições na cadeia.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1- EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

- Cromatógrafo líquido(HPLC) equipado com coletor de dados Gateway 2000, refractômetro I.V. LDC Analytical, bomba isocrática LDC Analytical modelo Consta Metric 3200 e forno;

- Espectrofotômetro FTIR Mattson modelo 3020, Galaxy Series FTIR 3000;

- Espectrômetro de RMN: Varian modelo VXR 200, 200 Mhz;

- Medidor Automático de Tempo de Escoamento: Schott-Gerate modelo AVS 310 equipado com viscosímetro Ubbelohde modelo 531-10, com capilar de 0,46 mm.

- Balança analítica: Sartorius modelo 1801 - MPB com precisão de 0,0001g.

- Calorímetro Diferencial de Varredura(DSC): DSC- Polymer Laboratories(DSC-PL).

- Analisador Termogravimétrico(TGA) Perkin-Elmer TGS-2, acoplado a um Microprocessador e Controlador System 4 Perkin-Elmer.



### 3.2- REAGENTES E SOLVENTES

Os principais reagentes e solventes empregados neste trabalho estão abaixo relacionados:

Produto	Procedência
Estireno comercial	Petroflex
Isopreno comercial	Coperbo
Benzeno p.a.	Merck
Tetrahidrofurano p.a.	Merck
Trietilamina p.a.	Grupo Química
Xileno p.a.	Nuclear
n-butillítio(1,6M)	Aldrich
4-bifenilmetanol	Aldrich
cloreto de cálcio p.a.	Reagen
hidreto de cálcio p.a.	Merck
hidróxido de sódio p.a.	Merck

argônio ultra puro	White Martins
p-toluenosulfonilhidrazida	Fluka
Irganox 1010	Ciba-Geigy
Dicloroetano p.a.	Grupo Química
ácido sulfúrico	Merck
anidrido acético	Grupo Química
ciclohexano	Nuclear
hidróxido de potássio	Merck
pentóxido de fósforo	Riedel de Haen

### 3.3- SINTESES DOS COPOLIMEROS

#### 3.3.1- DESCRIÇÃO DA LINHA DE VÁCUO

Para alcançar as rigorosas condições experimentais de pureza para evitar a terminação das reações pela presença de contaminantes, foi utilizada como parte essencial na realização das polimerizações aniônicas uma linha de vácuo, a qual está representada na figura 3.1.

A linha de vácuo é composta por uma aparelhagem totalmente em vidro, provida de armadilhas refrigeradas com nitrogênio líquido, "traps", para a condensação de solventes, e intercaladas por válvulas que possibilitam isolar partes da mesma. O sistema de evacuação é composto por uma bomba mecânica Edwards, modelo E2M8 duplo estágio, ligada a uma bomba difusora de óleo Leybold-Heraeus, modelo GA 389/3, para a obtenção de alto vácuo. Pressões de no mínimo  $10^{-4}$  mm Hg foram alcançadas com este sistema, nas polimerizações executadas. Na extremidade da linha, extensões com diferentes juntas esmerilhas permitem a conexão de ampolas, balões e schlencks, utilizados na purificação de monômeros e solventes e na polimerização.

O argônio a ser utilizado durante a purificação e polimerização dos monômeros é tratado da seguinte forma: o cilindro de argônio ultra-puro é conectado a uma coluna de vidro recheada com peneira molecular (3Å), para a remoção de umidade, que por sua vez está ligada a uma segunda coluna de vidro, recheada com BTS, um catalisador para remoção de traços de oxigênio comercializado pela BASF. O gás purificado é conduzido por uma tubulação de vidro conectada à linha de vácuo e a um selo de mercúrio, por intermédio de ductos flexíveis.

O selo de mercúrio é formado por um tubo capilar de vidro mergulhado num bulbo com mercúrio, que permite a saída de gases da linha de vácuo, evitando sobrepessão, e também evitando a entrada de ar na mesma. O selo de mercúrio fornece ainda uma indicação visual da pressão na linha de vácuo.

Todas as conexões entre as diversas juntas que compõem a aparelhagem de vidro utilizada na técnica de síntese, foram cuidadosamente lubrificadas com graxa para alto vácuo, e fixas com presilhas apropriadas, para as condução das polimerizações.

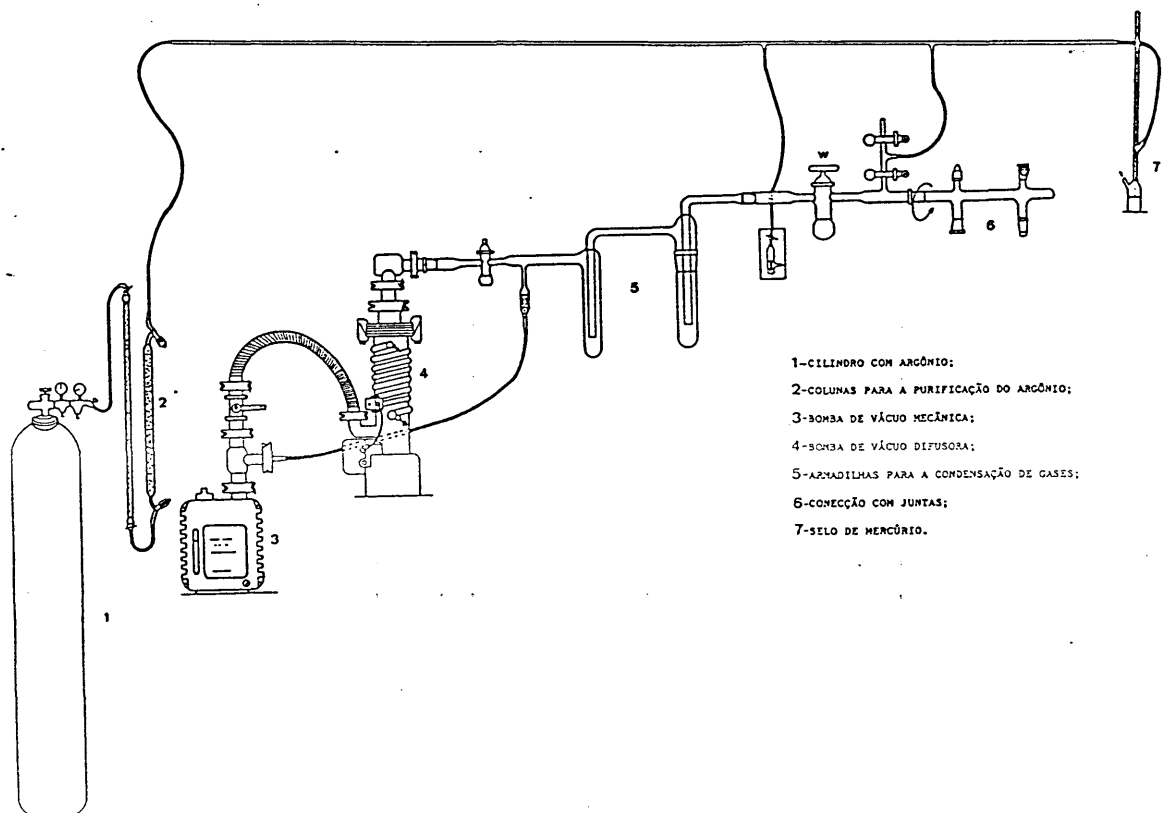


Figura 3.1- Linha de vácuo utilizada para a condução das reações de polimerização aniônica<sup>123</sup>.

### 3.3.2-PURIFICAÇÃO DOS MONÔMEROS E DOS SOLVENTES

#### 3.3.2.1- ALGUMAS OPERAÇÕES BÁSICAS UTILIZADAS NA LINHA DE VÁCUO

Na purificação dos monômeros, solventes e iniciador na linha de alto vácuo, alguns procedimentos básicos são utilizados:

- secagem da aparelhagem, onde a vidraria é flambada com chama de um bico de Bunsen e, próximo, as juntas aquecida com um soprador térmico de baixa temperatura para evitar problemas de vedação que a alta temperatura da chama poderia causar. Este procedimento é realizado para remover gases adsorvidos e a umidade aderida às paredes do balão.

- degaseificação, onde o frasco contendo o líquido(monômero, solvente ou a solução de iniciador) é refrigerado com nitrogênio líquido, a aparelhagem é então evacuada por 25 min. Após este tempo, a evacuação é interrompida e a fonte fria é removida, para que a solução se liquefaça e os gases nela contidos passem para a fase gasosa. Este procedimento é repetido mais duas vezes. Posteriormente, a solução é mantida sob agitação magnética e um frasco coletor também ligado à linha é refrigerado na sua base com nitrogênio líquido, provocando a destilação do líquido para o seu interior.

### 3.3.2.2 - DILUIÇÃO DE n-BuLi

Na purificação dos monômeros na linha de vácuo foi utilizada uma solução diluída de n-BuLi, para auxiliar na secagem dos mesmos. A utilização da solução de n-butillítio 1,6M pode provocar a rápida polimerização dos monômeros.

Para a diluição, uma aparelhagem como mostra a figura 3.2 é montada.

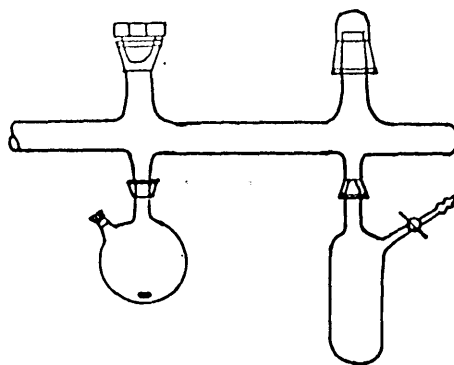


Figura 3.2- Aparelhagem empregada para a diluição do n-butillítio.

Na parte terminal da linha de vácuo, um balão de 100 ml com duas bocas e um frasco "schlenck" são conectados. O balão e o "schlenck" são evacuados por 10 minutos e flambados como descrito na seção 3.3.2.1.

Com a utilização de um forte fluxo de argônio a pressão da parte terminal da linha foi equalizada e a quantidade desejada de ciclohexano(purificado conforme procedimento descrito na seção 3.5.1.2) foi introduzida no balão de duas bocas, através de sua junta lateral, . Algumas gotas de n-butillítio 1,6M são adicionadas para auxiliar na purificação do solvente, eliminando principalmente traços de água. O solvente foi deixado sob agitação magnética por alguns instantes, desgaseificado e destilado conforme descrito na seção 3.3.2.1.

Concluída a destilação, a pressão da parte terminal da linha foi equalizada com argônio. A quantidade calculada de n-butillítio 1,6M foi adicionada ao schlenck removido sob fluxo de argônio. A solução foi agitada. A concentração da solução foi determinada como descrito na seção 3.3.2.3. A solução foi guardada sob atmosfera inerte, a -16°C.

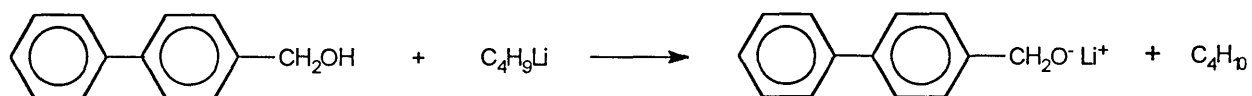
### 3.3.2.3 TITULAÇÃO DA SOLUÇÃO DE INICIADOR

Em um balão de duas bocas são introduzidas, sob fluxo de argônio, 150 mg de 4-bifenilmetanol e 10 ml de THF seco, o qual foi primeiramente refluxado com KOH para remoção de peróxido até teste negativo com papel indicador de peróxido, Quantofix, e o solvente foi destilado e então refluxado com sódio metálico na presença de benzofenona até indicação de ausência de umidade, e posteriormente destilado sob atmosfera inerte. A solução foi homogeneizada e mantida sob agitação magnética, enquanto alíquotas da solução de iniciador são introduzidas no balão gota a gota.

A coloração da solução de 4-bifenilmetanol, originalmente amarela, passa para vermelho, no ponto de equivalência(vide reação). Com o volume da solução de

iniciador gasto foi calculado o valor da sua concentração, uma vez que a quantidade de 4-bifenilmetanol é conhecida.

Através da reação entre o n-butillítio e o 4-bifenilmetanol<sup>124</sup>, é possível obter a concentração da solução de iniciador.



### 3.3.2.4-PURIFICAÇÃO DOS MONÔMEROS

#### 3.3.2.4.1- ESTIRENO

Estireno comercial foi inicialmente agitado com uma solução 2M de NaOH em uma pera de separação, a fim de remover o inibidor de polimerização(terc-butilpirocatecol). Seguem-se lavagens sucessivas com água destilada para neutralizar o pH do monômero. Ao término destas lavagens foi observada mudança na coloração da solução, que originalmente é amarelo-pálido, e após as lavagens a solução apresenta-se incolor.



O estireno foi recolhido em um balão bitubulado e misturado com  $\text{CaCl}_2$ , ficando sob agitação magnética por 3h. Em seguida, o estireno foi filtrado e a ele adicionado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , permanecendo a mistura sob agitação por mais 3h.

Após nova filtração, foi feita a adição de  $\text{CaH}_2$  e nova agitação foi mantida por 3 a 4h. O estireno foi então destilado a pressão reduzida, 60 mm Hg. Nestas condições, o estireno destila entre 30-35°C. Desta forma, evitam-se altas temperaturas que poderiam iniciar a polimerização do mesmo. A fração destilada foi recolhida em um frasco schlenck e mantida sob atmosfera de argônio purificado, a -16°C ao abrigo da luz.

#### 3.3.2.4.2- ISOPRENO

Isopreno comercial foi inicialmente destilado sob atmosfera de argônio purificado. A fração destilada foi coletada em um balão bitubulado, e a esta foi adicionada uma quantidade de n-butillítio capaz de iniciar sua polimerização. A destilação do monômero foi então conduzida pelo calor gerado pela própria polimerização do monômero. Normalmente, entretanto, foi necessário também um leve aquecimento para atingir uma temperatura em torno de 30°C, e acelerar a destilação. Isopreno com alta pureza é obtido desta forma. A fração destilada é coletada em um frasco schlenck e mantida sob atmosfera de argônio purificado, a -16°C ao abrigo da luz.

#### 3.3.2.5-PURIFICAÇÃO DOS MONÔMEROS NA LINHA DE VÁCUO

##### 3.3.2.5.1-ISOPRENO

Para realização da degaseificação do isopreno, um esquema como mostra a figura 3.3 foi montado.

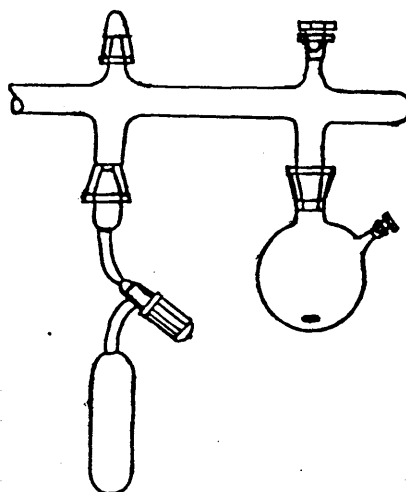


Figura 3.3- Esquema empregado na purificação do monômero isopreno.

Uma ampola de vidro, com válvula de teflon, Rotaflo, e um balão de 100 ml com duas bocas, foram conectados à linha de vácuo. A ampola e o balão foram evacuados por um período de 10 minutos e cuidadosamente flambados como descrito na seção 3.3.2.1.

Com a utilização de um forte fluxo de argônio a pressão da parte terminal da linha foi equalizada e foi feita a introdução da quantidade desejada de isopreno, 20 a 25 ml, ao balão através da junta lateral. Para auxiliar na purificação do monômero foram adicionadas algumas gotas da solução diluída de n-butillítio. Essa adição foi feita cuidadosamente, pois pode provocar a polimerização do monômero.

O monômero foi deixado sob agitação magnética por poucos instantes, desgaseificado e, então destilado como descrito na seção 3.3.2.1.

Concluída a destilação, a válvula da ampola foi fechada e a pressão da parte terminal da linha foi equalizada com argônio. A ampola foi removida e armazenada a temperatura ambiente, ao abrigo da luz. O monômero assim purificado, é logo utilizado para as reações de polimerização.

#### 3.3.2.5.2- ESTIRENO

Para a realização da degaseificação do estireno, um esquema como mostra a figura 3.4 foi montado.

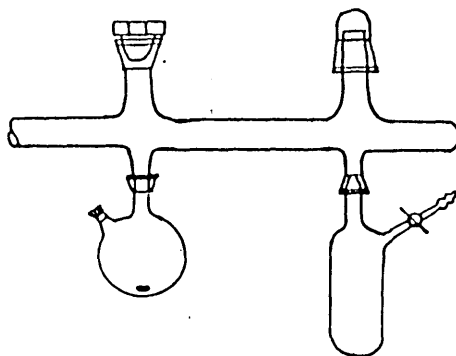


Figura 3.4- Esquema empregado para a purificação do monômero estireno.

Como a quantidade de estireno utilizada em cada polimerização é muito pequena, 2 a 5ml, para ser adicionada com uma ampola, foi utilizado um schlenck provido de um septo na sua junta lateral para recolher e armazenar uma quantidade maior do monômero desgaseificado, que foi então, armazenado a baixa temperatura. A cada síntese a quantidade desejada do monômero foi retirada com o auxílio de seringa e agulha e transferida para o reator.

Na parte terminal da linha de vácuo, um balão de 100 ml com duas bocas e um frasco schlenck foram conectados. O balão e o schlenck foram evacuados por 10 minutos e flambados conforme descrito na seção 3.3.2.1.

Com a utilização de um forte fluxo de argônio a pressão da parte terminal da linha foi equalizada, e aproximadamente 30 ml de estireno e algumas gotas de n-butillítio diluído foram introduzidos ao balão de duas bocas, através de sua junta lateral. A função de n-butillítio é purificar o monômero, eliminando traços de água, principalmente. Essa adição foi feita cuidadosamente, pois pode provocar a polimerização do monômero. O aparecimento de uma coloração laranja na solução, indica o início da polimerização. O monômero foi deixado sob agitação magnética por poucos instantes, desgaseificado e destilado como descrito na seção 3.3.2.1.

Concluída a destilação, a pressão da parte terminal da linha foi equalizada com argônio. O schlenck foi removido e armazenado sob atmosfera inerte a  $-16^{\circ}\text{C}$  ao abrigo da luz.

### 3.3.2.6- PURIFICAÇÃO DOS SOLVENTES

#### 3.3.2.6.1- BENZENO

Ao benzeno p.a. foi adicionado sódio metálico. O solvente foi refluxado em presença de benzofenona, a qual forma um complexo azul estável com o sódio na ausência de umidade. Após o aparecimento da cor azul o solvente foi destilado sob argônio e armazenado a temperatura ambiente sob atmosfera inerte.

#### 3.3.2.6.2- TRIETILAMINA

À trietilamina foi adicionado KOH. O solvente foi refluxado por 6h, e então destilado sob atmosfera inerte. Segue-se a adição de  $\text{CaH}_2$  à trietilamina e agitação da mistura por 18h. O solvente foi refluxado por mais 6h, destilado sob atmosfera inerte e armazenado a temperatura ambiente sob atmosfera de argônio purificado.

### 3.4- REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

Para purificação final dos solventes e polimerização foi montada uma aparelhagem como mostra a figura 3.5, na parte terminal da linha de vácuo.

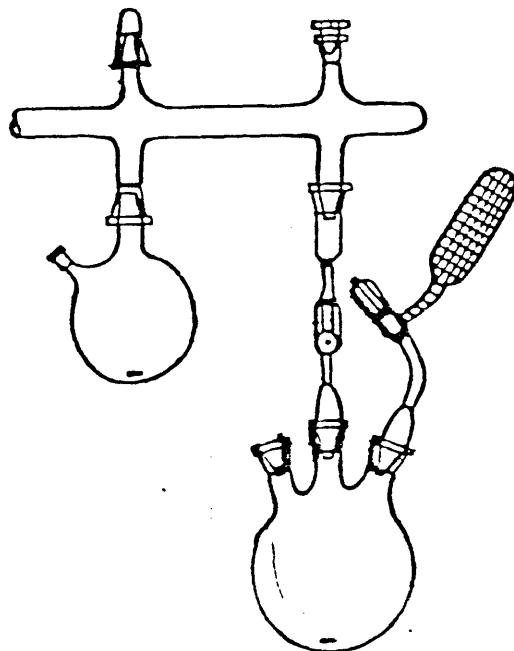


Figura 3.5- Sistema reacional utilizado na reação de polimerização.

Um balão de 500 ml com duas bocas foi conectado à linha de vácuo. Um segundo balão de 500 ml com três bocas, uma boca 14,5 mm e duas bocas 29/32 mm, o reator do sistema, foi também conectado à linha através de uma junta especial provida de válvula de teflon, rotaflo. Na boca 29/32 mm do reator foi conectada a ampola contendo o monômero isopreno. Na boca 14,5 mm foi colocado um septo de borracha por baixo da tampa de vidro através do qual foram introduzidas as quantidades desejadas de iniciador e de estireno.

A aparelhagem foi então evacuada por 10 minutos e os balões são flambados como descrito na seção 3.3.2.1.

Mediante forte fluxo de argônio, a pressão da parte terminal da linha de vácuo foi equalizada e, foi adicionada ao balão de duas bocas através de sua junta lateral a quantidade necessária de solventes, 100 ml para cada 10g de polímero a ser obtido, benzeno e trietilamina, numa proporção 80:20. Aos solventes foram adicionadas algumas gotas de estireno, e a solução é titulada com n-butillítio 1,6M até o aparecimento da cor laranja indicativo de que foi iniciada a polimerização e que serve como indicador da ausência de umidade.

A mistura foi deixada sob agitação magnética por 10 a 15 minutos, para que o n-butillítio reaja com impurezas eventualmente ainda presentes nos solventes. A coloração laranja deve se manter até o final da operação, ou nova quantidade de n-buLi deve ser adicionada. O solvente foi desgaseificado como descrito na seção 3.3.2.1. A destilação do solvente foi realizada refrigerando o reator com um banho de gelo, que destila lentamente a trietilamina para o interior do mesmo. Após a trietilamina ter sido destilada, o banho de gelo foi substituído por um banho de nitrogênio líquido, e o restante do solvente foi destilado para o interior do reator. Completada a destilação, a temperatura do reator foi regulada em 30°C, através de um banho de água. A pressão do sistema reacional foi equalizada com argônio purificado. Sob forte fluxo de argônio, a quantidade desejada de estireno foi introduzida através do septo, com o auxílio de seringa e agulha, fechando-se, então a válvula de teflon(rotaflo) da junta especial. Sob intensa agitação do solvente, foi permitido o escoamento do isopreno da ampola para dentro do reator. A solução foi agitada por alguns minutos.

Novamente sob intenso fluxo de argônio, a quantidade necessária da solução de iniciador de polimerização, n-butillítio foi adicionada. A concentração do iniciador foi determinada pouco tempo antes de iniciar a reação. A agitação magnética foi colocada sempre no máximo. O aparecimento de uma coloração laranja na solução indica que a polimerização está em andamento. A coloração da solução muda rapidamente, passando para uma tonalidade amarelo-pálido, e a reação prossegue, com a incorporação das unidades monoméricas do dieno às cadeias poliméricas. O crescimento do peso molecular das cadeias poliméricas provoca o aumento da viscosidade do meio reacional. A coloração da solução fica mais intensa durante a reação, indicando que ocorre incorporação das unidades monoméricas do estireno às cadeias poliméricas. A polimerização foi conduzida sob atmosfera de argônio purificado, e não sob vácuo, para evitar a entrada de ar no sistema, através das conexões.

Após 6h de reação o reator foi aberto e a ele foram adicionadas algumas gotas de etanol. O etanol reage rapidamente com os ânions dos finais das cadeias e impede a continuação da polimerização.

O polímero foi precipitado em etanol sob forte agitação, na presença do anti-oxidante, 2,6-ditercbutil-p-cresol. O polímero foi então ressolubilizado em THF e reprecipitado em etanol, com o mesmo anti-oxidante. Posteriormente, o polímero foi seco em estufa à vácuo, a temperatura ambiente por 72h e, finalmente, foi armazenados na temperatura de  $-16^{\circ}\text{C}$ , ao abrigo da luz.



### 3.5- HIDROGENAÇÃO DAS UNIDADES DIÊNICAS DOS COPOLÍMEROS

#### 3.5.1- PURIFICAÇÃO DOS SOLVENTES UTILIZADOS NA HIDROGENAÇÃO DO DIENO

##### 3.5.1.1- 2-BUTANONA

À 2-butanona foi adicionado KOH, deixado em refluxo por 3h. O solvente foi então, destilado sob fluxo de argônio e CaSO<sub>4</sub> foi adicionado ao mesmo e deixado sob agitação por 2h. O solvente foi filtrado e guardado sob argônio sobre peneira molecular (3Å).

##### 3.5.1.2- CICLOHEXANO E XILENO

Ao ciclohexano p.a. foi adicionado sódio metálico. O solvente foi refluxado em presença de benzofenona, a qual forma um complexo azul estável com o sódio na ausência de umidade. Após o aparecimento da cor azul o solvente foi destilado sob argônio e armazenado a temperatura ambiente sob atmosfera inerte.

#### 3.5.2- HIDROGENAÇÃO NA PRESENÇA DE CATALISADOR DE PALÁDIO SOBRE CARBONATO DE CÁLCIO

Foi utilizado um reator metálico com capacidade de 300 ml, munido de manômetro para monitoramento da pressão, uma válvula de esfera para introdução do líquido e uma válvula de agulha para introdução e liberação do hidrogênio.

Tipicamente foram dissolvidas 0,5g do copolímero a ser hidrogenado em 50 ml de ciclohexano seco. Sob fluxo de argônio a solução de polímero foi transferida com o auxílio de seringa e agulha apropriadas para o schlenck contendo a quantidade adequada do catalisador (veja tabela 3.1) com o objetivo de suspendê-lo na solução. Em seguida, a solução foi transferida para o reator metálico fechado e previamente purgado por 30 minutos com argônio. A agitação magnética foi mantida por 15 minutos. Após este período o reator foi pressurizado com hidrogênio até a pressão desejada. Uma camisa de aquecimento foi utilizada, e a temperatura foi controlada por meio de um voltímetro e termopar colocado em uma entrada apropriada no reator. A agitação magnética foi mantida durante toda a reação.

Tabela 3.1- Condições utilizadas na hidrogenação via catálise heterogênea

PRESSÃO(atm)	TEMPERATURA (oC)	<u>MOL CATALIS.</u> MOL LIG. DUPLA
31	70	0.01
34	70	0.02
50	80-90	0.02

O tempo de reação foi padronizado em 5h. Após este tempo o aquecimento foi retirado e à temperatura ambiente o hidrogênio foi liberado vagarosamente até que o manômetro marcasse pressão zero. O reator foi então, aberto.

A suspensão foi filtrada através de filtro de vidro sinterizado para remoção do catalisador, e o polímero foi precipitado em etanol. O polímero foi redissolvido em THF e a solução filtrada novamente através de funil de vidro sinterizado. Este procedimento foi repetido mais duas vezes. O polímero foi então, precipitado em etanol, seco sob vácuo à temperatura ambiente. No final o polímero final apresentava uma coloração acinzentada.

### 3.5.3- HIDROGENAÇÃO NA PRESENÇA DE CATALISADOR NÍQUEL ACETILACETONATO[Ni(aca)<sub>2</sub>] E TRIETILALUMÍNIO(Et<sub>3</sub>Al)

Foi utilizada a proporção 0,03 mols de Ni(aca)<sub>2</sub> por mol de ligação dupla<sup>92,98</sup>, e a razão Ni/Al = 5.

Foi utilizado o mesmo reator anteriormente descrito na hidrogenação com Pd sobre CaCO<sub>3</sub>.

0,5g de polímero foram dissolvidos em 60 ml de ciclohexano seco. A solução foi transferida sob fluxo de argônio para o schlenck contendo o Ni(acac)<sub>2</sub> a fim de solubilizá-lo, para isto foram utilizadas seringa e agulha apropriadas. Esta solução foi transferida sob fluxo de argônio para o reator metálico fechado, previamente purgado com argônio. Com o auxílio de uma seringa e agulha foi adicionada ao reator a quantidade calculada de Et<sub>3</sub>Al sob corrente de argônio. O reator foi então pressurizado com hidrogênio até a pressão de 5 atm. A camisa de aquecimento e agitação magnética foram ligados. A temperatura foi mantida a 100°C durante o tempo de reação, que foi de 4h. À temperatura ambiente o hidrogênio foi liberado lentamente e à pressão atmosférica o reator foi aberto.

Foi utilizada uma solução diluída(10%) de HCl para decompor o catalisador. A solução foi filtrada várias vezes através de um funil de vidro sinterizado para remoção do catalisador. O polímero foi precipitado em etanol, redissolvido em THF, filtrado novamente através de um filtro de vidro sinterizado e re-precipitado em etanol. Este procedimento foi repetido até que a coloração do polímero, inicialmente cinza escuro, ficasse mais clara. O polímero foi seco em estufa a vácuo à temperatura ambiente.

#### 3.5.4- HIDROGENAÇÃO NA PRESENÇA DE CATALISADOR DE WILKINSON[RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

Para a reação foi utilizado o mesmo reator metálico descrito anteriormente na hidrogenação com Pd sobre CaCO<sub>3</sub>.

Foram dissolvidas 0,7g do copolímero em uma mistura 50/50 dos solventes 2-butanona e ciclohexano previamente secos. O agente anti-oxidante 2,6-ditercbutil-p-cresol foi adicionado a solução.

Uma proporção de catalisador 1% em mol de ligação dupla<sup>99</sup> foi utilizada.. A solução polimérica foi transferida sob fluxo de argônio para o schlenck contendo o catalisador. Com o catalisador dissolvido, a solução final é transferida para o reator fechado, previamente purgado com argônio. Agitação magnética é mantida por 30 minutos e, em seguida, o reator é pressurizado com hidrogênio até 50 atm. Camisa de aquecimento e agitação são utilizadas durante 6h com a temperatura controlada em 40°C. O reator foi mantido sob pressão por mais 16h à temperatura ambiente e com agitação

magnética. Após este tempo, o hidrogênio foi lentamente liberado. O reator foi, então, aberto.

A solução foi filtrada três vezes através de um filtro de vidro sinterizado coberto com uma camada de alumina umedecida com THF, para a remoção do catalisador. Esta camada foi trocada e a solução foi filtrada mais três vezes. A coloração da solução passou de vermelho para amarelo forte.

O polímero foi precipitado em etanol, redissolvido em THF e novamente precipitado em etanol. O polímero foi, então, seco no vácuo à temperatura ambiente.

### 3.5.5 HIDROGENAÇÃO COM DIIMIDA

Tipicamente uma solução do copolímero em xileno seco (10% peso/volume) foi utilizada. A quantidade necessária de TSH (2 mols de TSH/mol ligação dupla)<sup>92</sup> foi adicionada à solução de polímero. Anti-oxidante Irganox 1010<sup>95</sup> também foi adicionado à solução (0,1g). O balão contendo a solução foi conectado a um condensador de refluxo e aquecido em banho de óleo até 120°C. Agitação magnética e um leve fluxo de argônio foram mantidos durante todo o tempo da reação. Quando a temperatura de 120°C é atingida, a coloração amarela característica da reação é observada<sup>62</sup>. A temperatura foi mantida a 120°C por 6h. Após este período, a solução foi resfriada sob fluxo de argônio e mais 1 mol TSH/mol ligação dupla foi adicionado. A solução foi mantida a 120°C por mais 6h.

A solução foi precipitada a quente em etanol. O precipitado foi recolhido em uma peneira de pequena porosidade e lavado várias vezes com água quente. A água

arrasta uma segunda fase de coloração amarela, provavelmente xileno no qual estão dissolvidos os resíduos de TSH.

O polímero é seco à vácuo à temperatura ambiente.

### 3.6- SULFONAÇÃO DOS ANÉIS AROMÁTICOS DOS COPOLÍMEROS

#### 3.6.1- SECAGEM DOS SOLVENTES

Para secagem do 1,2-dicloroetano foi utilizado  $P_2O_5$ . Após adição de  $P_2O_5$  ao solvente, o mesmo foi deixado refluxar por 6h e então destilado sob fluxo de argônio e armazenado a temperatura ambiente sob atmosfera inerte. O ciclohexano foi seco como descrito na seção 3.5.1.2.

#### 3.6.2- REAÇÃO DE SULFONAÇÃO

Para a sulfonação do anel aromático foi utilizada uma solução de sulfato de acetila<sup>92</sup>, constituída de: 79,1% 1,2-dicloroetano, 15,3% anidrido acético, 5,6% ácido sulfúrico.

Tipicamente foi utilizada uma solução contendo 5% de copolímero em uma mistura 80/20 de 1,2-dicloroetano e ciclohexano secos. Um condensador de refluxo foi conectado ao balão que foi aquecido a uma temperatura de 50°C com um banho de água.

Após atingir a temperatura de 50°C 2 ml da solução de sulfato de acetila/1,04 g de unidades de estireno foram adicionados à solução de copolímero. A solução foi mantida a 50°C por 1h. Após este tempo, foram adicionados mais 4 ml de sulfato de acetila/1,04 g de unidades de estireno, e a reação foi deixada prosseguir por mais 1h a 50°C. Mais 1 ml de sulfato de acetila/1,04 g de unidades de estireno foi adicionado e a reação deixada prosseguir novamente por 1 h. Algumas gotas de etanol foram, então, adicionadas para terminar a reação.

O polímero foi precipitado em água destilada lavado várias vezes com água destilada e em um funil de separação, para remover o ácido residual. O polímero foi, então, recolhido e seco sob vácuo à temperatura ambiente.

O polímero seco foi resulfonado utilizando as mesmas condições descritas acima. O grau de sulfonação foi determinado através de uma titulação ácido-base com NaOH alcoólico 0,1M padrão.

Dependendo do grau de sulfonação obtido, o procedimento de sulfonação é repetido mais uma vez utilizando-se apenas 1 ml de sulfato de acetila/1,04 g de unidades de estireno.

### 3.6.3-- PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NaOH 0,1M

0,8 g de biftalato de potássio, previamente seco em estufa por 2h a 120°C, foram pesados por diferença em um erlenmeyer de 250 ml, e dissolvidos em 50 ml de água deionizada, recém fervida e fria. 2 gotas de fenolftaleína foram adicionadas e a solução assim obtida foi titulada com a solução de NaOH preparada, até obtenção de

uma coloração rósea persistente.. O procedimento foi repetido três vezes e o título da solução determinado pela média dos resultados obtidos.

#### 3.6.4- TITULAÇÃO DO POLÍMERO SULFONADO

Em um frasco de 250 ml foram dissolvidas 0,05g do copolímero em 25 ml de THF seco. Foram adicionadas duas gotas de fenolftaleína como indicador, a solução é titulada com NaOH 0,1M padrão até coloração rósea persistente.

### 3.7- NEUTRALIZAÇÃO

O copolímero sulfonado é dissolvido em THF (aproximadamente 1,5g em 100 ml) em um balão de 500 ml. O balão é purgado com argônio seco através de agulhas colocadas em um septo de borracha adaptado à boca do mesmo. Através deste septo também é adicionada, sob intensa agitação, a quantidade necessária da solução de trimetilsilanolato de sódio 1,0M em THF para neutralizar 100% dos grupos sulfonato. A solução foi mantida sob agitação por 1h.

### 3.8- OBTENÇÃO DE FILMES

Para que filmes homogêneos fossem obtidos, foi utilizado o método de "spin casting". A solução de ionômero (seção 3.7) foi concentrada até um volume de 50 ml e a solução foi rapidamente vertida em uma cuba cilíndrica metálica, acoplada a uma centrífuga, girando a 3500 rpm. A face interna da cuba foi protegida por uma folha de



transparência para copiadora, para facilitar a remoção do filme. A cuba foi mantida girando até evaporação completa do solvente (aproximadamente 24 horas).

Para evitar a degradação do polímero e acelerar o processo de evaporação do solvente, argônio foi introduzido na cuba com o auxílio de uma agulha de injeção. O filme obtido foi colocado em estufa à vácuo por aproximadamente 12 horas para remover o solvente residual que ainda pudesse estar presente. Os filmes são armazenados em frascos escuros à -18°C.

### **3.9- DETERMINAÇÃO DE METILCETONAS - Teste do Iodofórmio**

Em um tubo de ensaio foram dissolvidas 0,05g do copolímero sulfonado em 1ml de dioxano. Em outro tubo foi adicionado 0,01ml de acetona a 1ml de dioxano. Os tubos foram agitados. Foi acrescentado a cada um dos tubos 1ml de NaOH 10% e depois foi adicionado gota a gota uma solução de lugol até persistir cor amarela. As soluções foram agitadas e aquecidas em banho de água a 60°C durante cinco minutos. Após foram deixadas esfriar e foi adicionado 1ml de água, as soluções foram mantidas em repouso por alguns minutos. O aparecimento de um precipitado amarelo de iodofórmio indica a presença de metilcetonas.

### 3.10- CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DAS AMOSTRAS

#### 3.10.1- Infravermelho- I.V

As amostras foram obtidas preparando-se um filme do polímero dissolvido em THF (18mg/1ml) sobre uma placa de KBr ou NaCl. Espectros na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  foram realizados em filmes do polímero sobre placas de KBr ou NaCl. Os filmes foram obtidos gotejando-se uma solução do polímero em THF (18mg/1 ml) sobre a placa. O solvente foi inicialmente evaporado à pressão normal e após à pressão reduzida, durante aproximadamente 10 h.

#### 3.10.2- RMN- $^1\text{H}$

Os espectros de RMN- $^1\text{H}$  foram realizados em amostras dissolvidas em  $\text{CDCl}_3$ , a 25°C (20mg/1ml). A posição de um dado deslocamento químico( $\delta$ ), expresso em partes por milhão, foi medida com referência ao pico do tetrametilsilano(TMS,  $\delta= 0$  ppm), usado como padrão interno.

### 3.11- CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL

Foram dissolvidos 10mg do copolímero em 2 ml de THF desgaseificado e livre de peróxidos.

Durante as medidas, foram utilizadas quatro colunas empacotadas com Ultra Styragel de Waters Milipore com porosidade de  $10^5\text{Å}$  ,  $500\text{Å}$ ,  $5\mu$  e uma coluna PLgel mixed  $5\mu$ .

O eluente utilizado foi THF previamente purificado, com uma vazão de 1 ml/min e as colunas foram mantidas a 30°C, e a pressão interna de 130 atm. A cela do detector foi termostaticada a 25°C. As demais condições do aparelho foram as seguintes: velocidade do papel 1 cm/min, pressão interno 100 atm, e atenuação do detector 1/2.

A curva de calibração fornecida foi obtida utilizando-se amostras padrões de poliestireno da Polymer Laboratories. Os cálculos de peso molecular foram realizados utilizando-se um programa desenvolvido no Instituto de Química pelo tecnólogo Humberto Falcão e colocado à disposição dos usuários.

Como fator de correção<sup>125</sup> para o peso molecular, em relação a curva de calibração com padrões de poliestireno, foi utilizado o valor de 1,35 .

## 3.12- ANÁLISE TÉRMICA

### 3.12.1- Calorimetria Diferencial de Varredura(DSC)

Foram pesados em média 15mg da amostra em uma cápsula de alumínio apropriada, comercializada pela Polymer Laboratories.

Foram realizados dois ciclos de aquecimento/resfriamento, na faixa de temperatura de -140 a 150°C com uma velocidade de 20°C/min. Foi utilizado o segundo

aquecimento para cálculo da temperatura de transição vítrea. Este cálculo foi realizado utilizando-se o programa que acompanha o equipamento.

### 3.12.2- Análise Termogravimétrica(TGA)

Foram utilizadas em média 5,0 mg de amostra. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura de 30 a 600°C a uma velocidade de 20°C/min. Nitrogênio comercial 4.6 foi utilizado como gás de purga.

### 3.13- VISCOSIDADE

Foram preparadas soluções com concentração de 20g/l (0,5g/25ml) em THF seco em um balão volumétrico de 25 ml.

Foram realizadas medidas de tempo de escoamento de soluções dos polímeros obtidos e ionômeros, em um Viscosímetro Ubbelohde com diâmetro capilar de 0,46 mm, imerso em um banho de água estabilizado a 30°C +/- 0,01°C. Os tempos de escoamento foram medidos eletronicamente.

Para cada amostra de polímero foram medidos os tempos de escoamento de soluções com diferentes concentrações, obtidas por diluição da solução original no próprio viscosímetro.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1- SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS ISOPRENO-ESTIRENO

As razões de reatividade listadas na tabela 2.1 demonstram que é possível obter copolímeros estatísticos de isopreno-estireno via polimerização aniônica utilizando como solvente a trietilamina. Gronski e Annighofer<sup>126</sup> determinaram, porém, as razões de reatividade para isopreno e estireno em uma mistura 80% benzeno/20% volume de trietilamina e encontraram os mesmos valores que em trietilamina, ou seja,  $r_1 = 1,0$  e  $r_2 = 0,8$ , obtendo copolímeros isopreno-estireno com uma distribuição aleatória das unidades monoméricas na cadeia. A mistura de solventes aumenta o teor de estruturas do tipo cis-trans 1,4 na polimerização do dieno<sup>127,128</sup>. Estas estruturas conferem ao polímero melhores propriedades elásticas e temperatura de transição vítrea mais baixa que as estruturas vinílicas. Por isso, escolheu-se a mistura benzeno/trietilamina com uma proporção 80:20 como meio reacional das polimerizações.

Como iniciador das reações de polimerização foi utilizado o n-butil lítio, pela sua estabilidade e solubilidade em solventes orgânicos<sup>129, 69</sup>. Para garantir um copolímero com uma distribuição aleatória das unidades repetitivas, os monômeros foram adicionados conjuntamente<sup>130</sup>. A proporção isopreno/estireno foi calculada de forma que os polímeros contivessem apenas 5 ou 10% de estireno. A temperatura de polimerização foi estabelecida em 30°C e o tempo de reação foi de aproximadamente 6h.

#### 4.1.1- CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO -I.V.

Através da análise de espectros no I.V. foram identificadas bandas características dos copolímeros estatísticos SI. Os espectros foram obtidos de filmes sobre placas de KBr ou NaCl.

A figura 4.1 mostra os espectros de um copolímero estatístico SI de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . No espectro podem ser observadas as bandas em 3090, 3070 e 3017  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes aos estiramentos (C-H) de carbono insaturado, pertencente a estruturas aromáticas e não aromáticas; as bandas em 2962, 2910 e 2860  $\text{cm}^{-1}$  relativas aos estiramentos (C-H), assimétrico e simétrico, do grupo metileno e do grupo metila; as bandas em torno de 1660  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento (C=C) olefínico; as bandas em 1600 e 1490  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes aos estiramentos (C=C) de anel aromático; a banda em 1448  $\text{cm}^{-1}$ , relativa a deformação angular (C-H) simétrica, do grupo metileno e a estiramento (C=C) de anel aromático; a banda em 1374  $\text{cm}^{-1}$ , referente a deformação angular (C-H), simétrica de grupos metila; a banda em 888  $\text{cm}^{-1}$ , relativa a deformação angular (C-H), fora do plano, de estruturas vinílicas ( $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ ); a banda em 837  $\text{cm}^{-1}$ , referente a deformação angular (C-H) fora do plano, de estruturas ( $\text{RCH}=\text{CRR}''$ ); e as bandas em torno de 750  $\text{cm}^{-1}$  e de 700  $\text{cm}^{-1}$ , relativas a deformação angular (C-H), fora do plano, de anel aromático monossustituído; a banda em torno de 600  $\text{cm}^{-1}$  referente a deformação (C-H) assimétrica de grupos metila<sup>131-133</sup>.

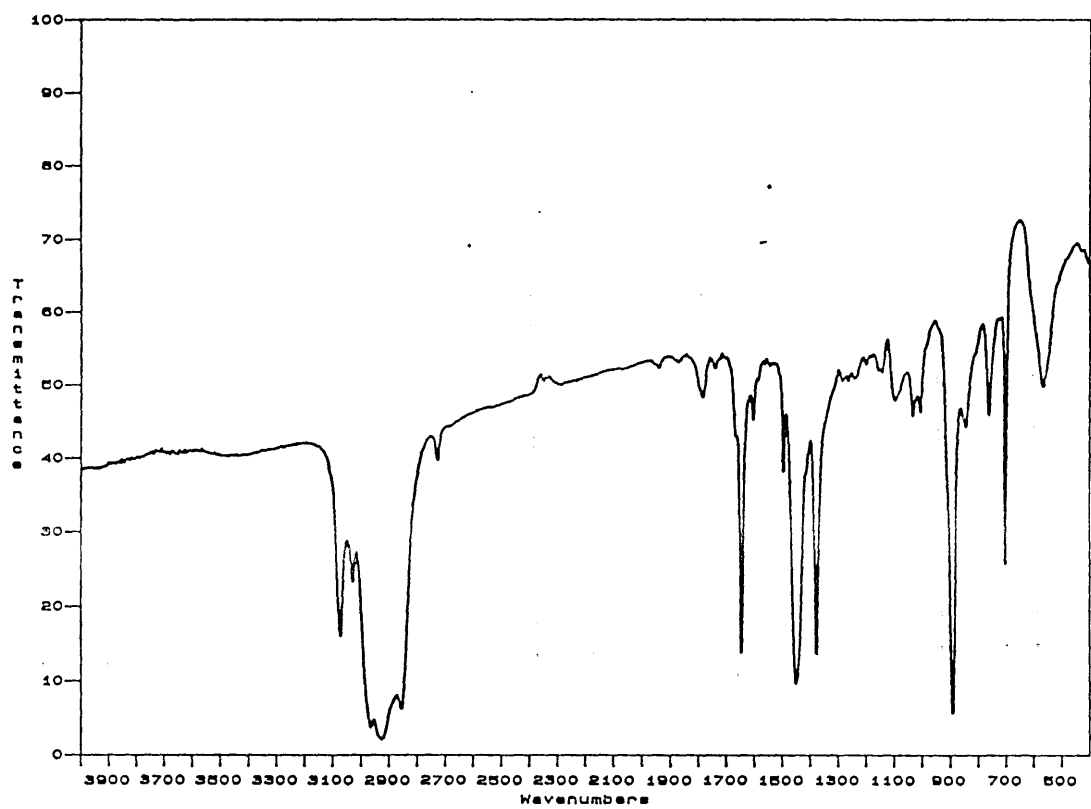


Figura 4.1- Espectro no I.V. do copolímero estatístico SI-10-74

#### 4.1.2- CARACTERIZAÇÃO POR RMN-<sup>1</sup>H

A determinação da composição dos copolímeros foi obtida através da análise dos espectros de RMN-<sup>1</sup>H obtidos em CDCl<sub>3</sub> a 25°C. A posição de um dado deslocamento químico( $\delta$ ), expresso em partes por milhão, foi medida com referência ao pico do tetrametilsilano(TMS,  $\delta= 0$  ppm), usado como padrão interno.

Nos espectros de RMN-<sup>1</sup>H dos copolímeros estatísticos SI, figura 4.2, pode-se observar o pico em 7,25 ppm correspondendo ao CHCl<sub>3</sub>; os picos entre 7,0 e 7,3 ppm atribuídos aos prótons das posições orto, meta e para do anel aromático das unidades estruturais do estireno; os picos entre 5,30 e 4,90 ppm referentes aos prótons de ligações duplas (=CH-) das unidades estruturais cis-1,4 e trans-1,4 do isopreno; os picos entre 4,85 e 4,50 ppm, atribuídos aos prótons vinílicos terminais (=CH<sub>2</sub>) das unidades estruturais 3,4 do isopreno. O ombro em 4.85 ppm é atribuído aos prótons das ligações duplas das unidades estruturais 1,2 do isopreno, que no sistema de solventes utilizado não haviam sido detectadas por Gronski et alli<sup>126,134</sup>, que obtiveram copolímeros estatísticos SI na mesma mistura de solventes.

Na região de campo mais alto do espectro, pode-se observar os picos entre 2,20 e 1,75 ppm, atribuídos aos prótons do grupo metino, das unidades estruturais do poliestireno, e das unidades estruturais 3,4 do isopreno, e ainda, atribuídos aos prótons do grupo metileno das unidades estruturais cis-1,4 e trans-1,4 do isopreno; os picos em 1,68, 1,64 e 1,61 ppm, são atribuídos aos prótons metílicos das unidades estruturais cis-1,4 , 3,4 e trans-1,4 do isopreno, respectivamente; picos entre 1,58 e 1,10 ppm, atribuídos aos prótons do grupo metileno, das unidades estruturais do estireno, e das



unidades estruturais 3,4 do isopreno; picos entre 0,85 e 0,95 ppm atribuídos aos prótons metílicos das unidades 1,2 do isopreno<sup>135-138</sup>.

Os picos entre 3,8 e 3,6 ppm, 2,3 ppm e entre 1,05 e 0,9 ppm, são atribuídos ao antioxidante (2,6 diterbutil-p-cresol) utilizado na precipitação do polímero, cujo espectro de RMN-<sup>1</sup>H encontra-se no anexo 1.

Para a determinação do teor de estireno e de isopreno nos copolímeros, foram utilizadas as integrações na região compreendida entre 7,30 e 7,0 ppm, referentes aos prótons aromáticos das unidades estruturais do estireno, com as integrações na região compreendida entre 5,30 e 4,50 ppm, relativas aos prótons olefínicos das unidades estruturais do isopreno.

A microestrutura das unidades de isopreno foi determinada pela relação entre as integrações na região compreendida entre 5,30 e 4,90 ppm, relativas aos prótons das ligações duplas (=CH-) das unidades estruturais cis-1,4 e trans-1,4, com as integrações na região compreendida entre 4,85 e 4,50 ppm, referentes aos prótons vinílicos (=CH<sub>2</sub>) das unidades estruturais 3,4 do isopreno.

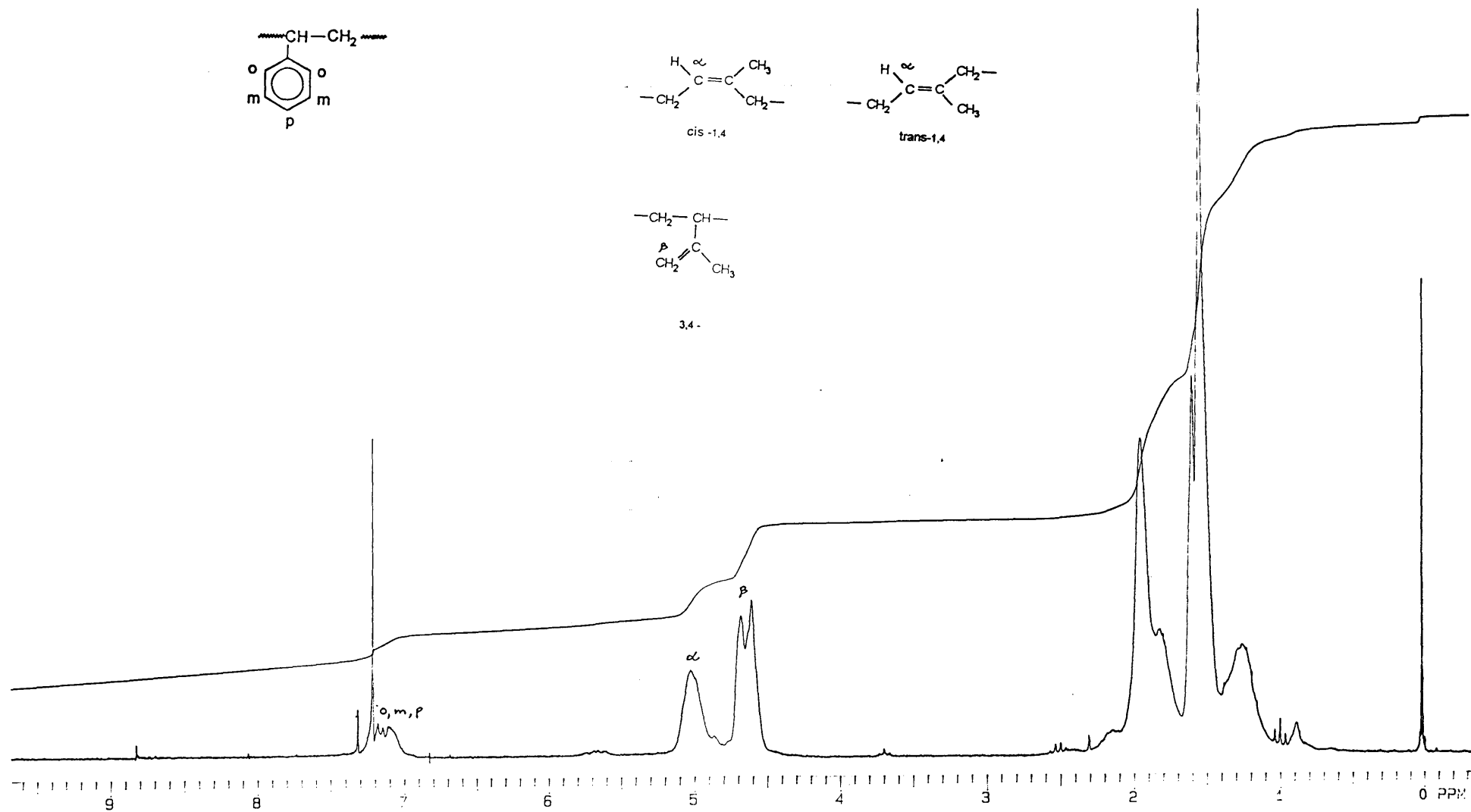


Figura 4.2- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do copolímero estatístico SI-10-74.

A confirmação da seqüência aleatória dos copolímeros foi obtida pela comparação dos espectros de RMN-<sup>1</sup>H do copolímero estatístico, figura 4.2, com o espectro de um copolímero tribloco, figura 4.3. No copolímero tribloco os prótons da posição orto do anel aromático das unidades estruturais do estireno, apresentam absorções distintas em 6,58 ppm, característica de seqüências de estireno em bloco maiores que 2 a 3 unidades. À medida que a aleatoriedade do copolímero aumenta, ocorre um progressivo deslocamento dos prótons orto em direção a campo baixo, mostrando que as seqüências de estireno em diminuem<sup>136</sup>. Este deslocamento para campo mais alto em copolímeros em bloco é explicado como um efeito de "corrente de anel" devido aos anéis fenila das unidades de estireno vizinhas. Em copolímeros estatísticos de estireno este deslocamento químico não é observado e todos os prótons aromáticos são equivalentes<sup>136</sup>.

Em copolímeros estatísticos também ocorre sobreposição dos prótons cis-1,4 e trans-1,4 na região olefínica, dificultando a separação dos mesmos. Isto é um efeito da dependência dos prótons cis, trans das unidades vizinhas imediatas<sup>136</sup>.

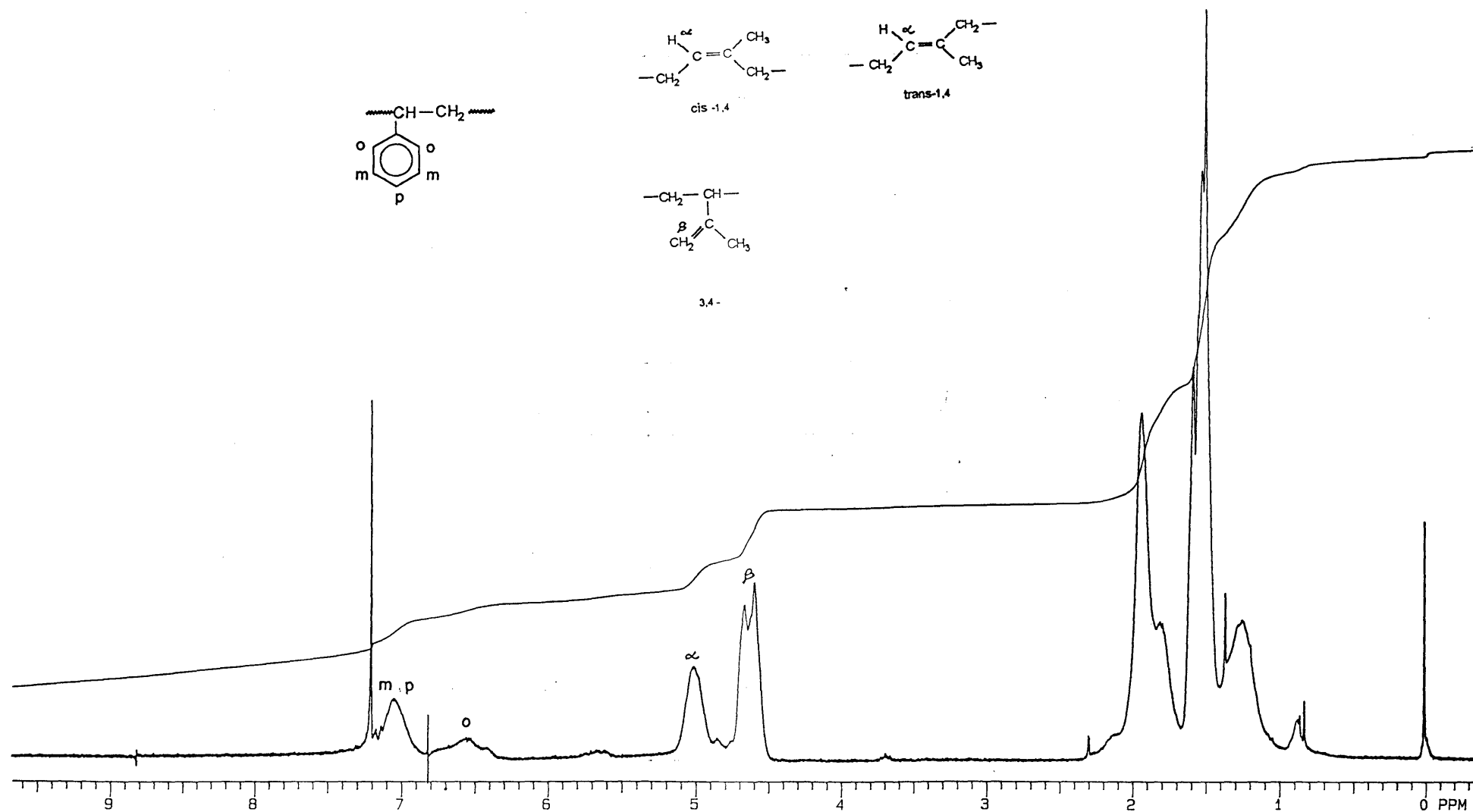


Figura 4.3- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de um copolímero tribloco SIS-10-58.

A composição dos copolímeros sintetizados é apresentada na tabela 4.1.

A nomenclatura utilizada é a seguinte: SI-XX-YY, onde SI representa o copolímero estatístico estireno-isopreno, XX é a porcentagem de estireno e YY corresponde ao milhar do peso molecular do copolímero.

Tabela 4.1- Composição dos copolímeros sintetizados, determinada via RMN-<sup>1</sup>H

COPOLÍMERO	ESTIRENO (peso%)	ISOPRENO (peso%)
SI-05-35	6,2 ± 2	93,8 ± 2
SI-05-47	7,0 ± 2	93,0 ± 2
SI-05-73	6,4 ± 2	93,6 ± 2
SI-10-47	10,0 ± 2	90,0 ± 2
SI-10-74	9,6 ± 2	90,4 ± 2
SI-10-100	10,6 ± 2	89,4 ± 2

Como pode-se observar na tabela 4.1, os copolímeros obtidos apresentam teores de estireno entre 6 e 10% em peso. Os copolímeros em que a quantidade de estireno deveria ser 10% apresentaram teores de estireno muito próximos a este valor. Entretanto, os copolímeros em que a quantidade deveria ser 5% apresentaram teores mais altos que o calculado. Este resultado pode ser atribuído a erros provenientes da dosagem do monômero estireno, já que foram utilizados volumes pequenos deste monômero. Outro fator é o próprio cálculo do teor de estireno, pois o solvente CDCl<sub>3</sub> utilizado para

realizar as análises apresenta seu pico de absorção em região vizinha aos prótons aromáticos, contribuindo para o cálculo.

A microestrutura das unidades de isopreno dos copolímeros sintetizados é apresentada na tabela 4.2. Não é possível separar os picos cis-1,4, trans-1,4 e 1,2 (ombro), que então, foram considerados conjuntamente (1,4).

Na mistura de solventes foram obtidos copolímeros com alto teor de unidades vinílicas, devido à utilização de um solvente polar. Observa-se, ainda porém, um predomínio das unidades 1,4.

Tabela 4.2- Microestrutura dos copolímeros sintetizados, determinadas via RMN-<sup>1</sup>H

COPOLÍMERO	Peso%		Peso%	
	1,4		3,4	
SI-05-35	60,0	±0,1	40,0	±0,1
SI-05-47	58,0	±0,1	42,0	±0,1
SI-05-73	49,0	±0,1	51,0	±0,1
SI-10-47	59,0	±0,1	41,0	±0,1
SI-10-74	56,0	±0,1	44,0	±0,1
SI-10-100	59,0	±0,1	41,0	±0,1

#### 4.1.3- DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR E POLIDISPERSÃO

Os dados de massa molar média numérica ( $M_n$ ), massa molar média ponderal ( $M_w$ ) e a polidispersão ( $M_w/M_n$ ), foram obtidos a partir de traços de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

Os valores obtidos são apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3- Massa Molar Média Ponderal, Massa Molar Numérica Média e Polidispersão dos copolímeros estireno-isopreno, determinados via GPC, a temperatura ambiente.

COPOLÍMERO	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
SI-05-35	38.400	35.700	1,08
SI-05-47	50.600	47.400	1,06
SI-05-73	76.300	73.600	1,04
SI-10-47	50.500	47.100	1,07
SI-10-74	78.600	74.400	1,06
SI-10-100	107.400	100.300	1,07

Os dados da tabela 4.3 demonstram que para todos os polímeros a distribuição dos massas molares obtida é estreita, como esperado para polímeros obtidos via polimerização aniônica. Isto demonstra que todas as cadeias foram iniciadas praticamente ao mesmo tempo e que não houve quebra de cadeias durante a polimerização e, que os cuidados especiais na purificação dos solventes, monômeros e do

argônio utilizados, bem como na limpeza da vidraria, efetivamente evitam que as cadeias sofram terminação por impurezas como água ou oxigênio.

## 4.2- HIDROGENAÇÃO DOS COPOLÍMEROS

Para hidrogenar as insaturações das unidades do isopreno, permitindo realizar a reação de sulfonação sem causar reticulação das cadeias<sup>69</sup> foi realizada a hidrogenação dos copolímeros. Foram testados diversos catalisadores tanto homogêneos como heterogêneos, bem como a hidrogenação via diimida.

A eficiência da reação foi verificada através da comparação dos espectros de RMN-<sup>1</sup>H e I.V. dos copolímeros após a reação com os espectros dos copolímeros originais. Quando ocorre a hidrogenação devem desaparecer os picos referentes à região olefínica do espectro (5,30-4,50 ppm). A integridade estrutural da cadeia após a reação, foi verificada através dos cromatogramas de GPC, pois, ocorrendo degradação ou reticulação das cadeias poliméricas, nas condições utilizadas para as hidrogenações, deve ser possível verificar uma variação do peso molecular e da polidispersão dos copolímeros.

Para alguns testes foram utilizados polímeros comerciais com estrutura semelhante aos copolímeros sintetizados.



#### 4.2.1- HIDROGENAÇÃO DE COPOLÍMEROS NA PRESENÇA DE PALÁDIO SOBRE CARBONATO DE CÁLCIO

O copolímero SI (25% isopreno e 75% estireno,  $M_n = 100.000$ ) foi submetido à reação de hidrogenação na presença de Pd sobre  $\text{CaCO}_3$ , utilizando pressões de  $\text{H}_2$  entre 30 e 50 atm, e temperaturas entre 70 e 90°C. Como solvente foi utilizado ciclohexano. Comparando o espectro de RMN- $^1\text{H}$  do polímero após a reação com o espectro do copolímero SI original, figura 4.4, verifica-se que não há nenhuma alteração no espectro. As absorções na região olefínica (5,30-4,50 ppm) não sofreram qualquer redução, evidenciando que não houve hidrogenação do copolímero. A reação foi repetida várias vezes sempre com o mesmo resultado. Segundo a literatura<sup>96</sup>, a hidrogenação de polímeros na presença de catalisadores heterogêneos é difícil devido à adsorção do polímero à superfície do catalisador, embora bons resultados tenham sido obtidos por Gehlsen e Bates<sup>97</sup> utilizando um sistema de agitação especial.

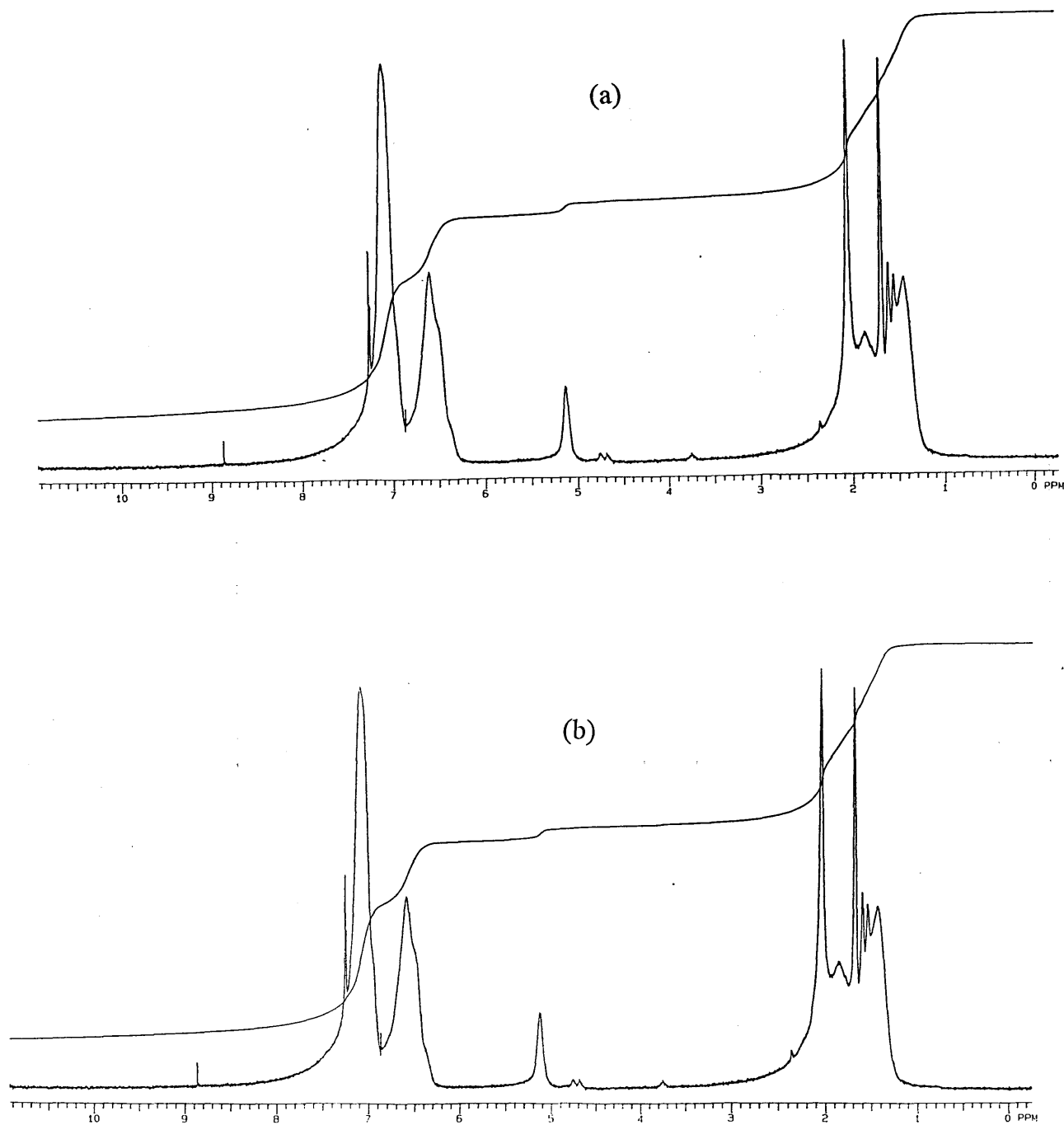


Figura 4.4- Espectro de RMN-<sup>1</sup>H do copolímero SI (25% isopreno e 75% estireno,  $M_n = 100.000$ ) (a) e do copolímero SI após a reação na presença de  $PdCaCo_3$  (b).

#### 4.2.2- HIDROGENAÇÃO DE POLIISOPRENO NA PRESENÇA DE Ni(acac)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>Al

Através da comparação dos espectros de RMN-<sup>1</sup>H de um poliisopreno comercial após a reação de hidrogenação na presença de Et<sub>3</sub>Al/Ni(aca)<sub>2</sub>, utilizando uma pressão de H<sub>2</sub> de 5 atm e temperatura de 100°C em ciclohexano, com o espectro do poliisopreno original, figura 4.5, verifica-se a diminuição das absorções na região olefínica do espectro (5,30-4,50 ppm), indicando que ocorreu a redução das ligações duplas do poliisopreno.

O polímero após a reação apresentou uma coloração bastante escura mesmo após várias filtrações através de funil de vidro sinterizado e precipitações em etanol seguidas de redissoluções em THF. Foi verificado através da análise via GPC que o peso molecular médio numérico do polímero hidrogenado (M<sub>n</sub> = 77.200) diminuiu bastante em comparação com o peso molecular do polímero original (M<sub>n</sub> = 177.800), indicando que ocorreu degradação da cadeia polimérica durante a hidrogenação.

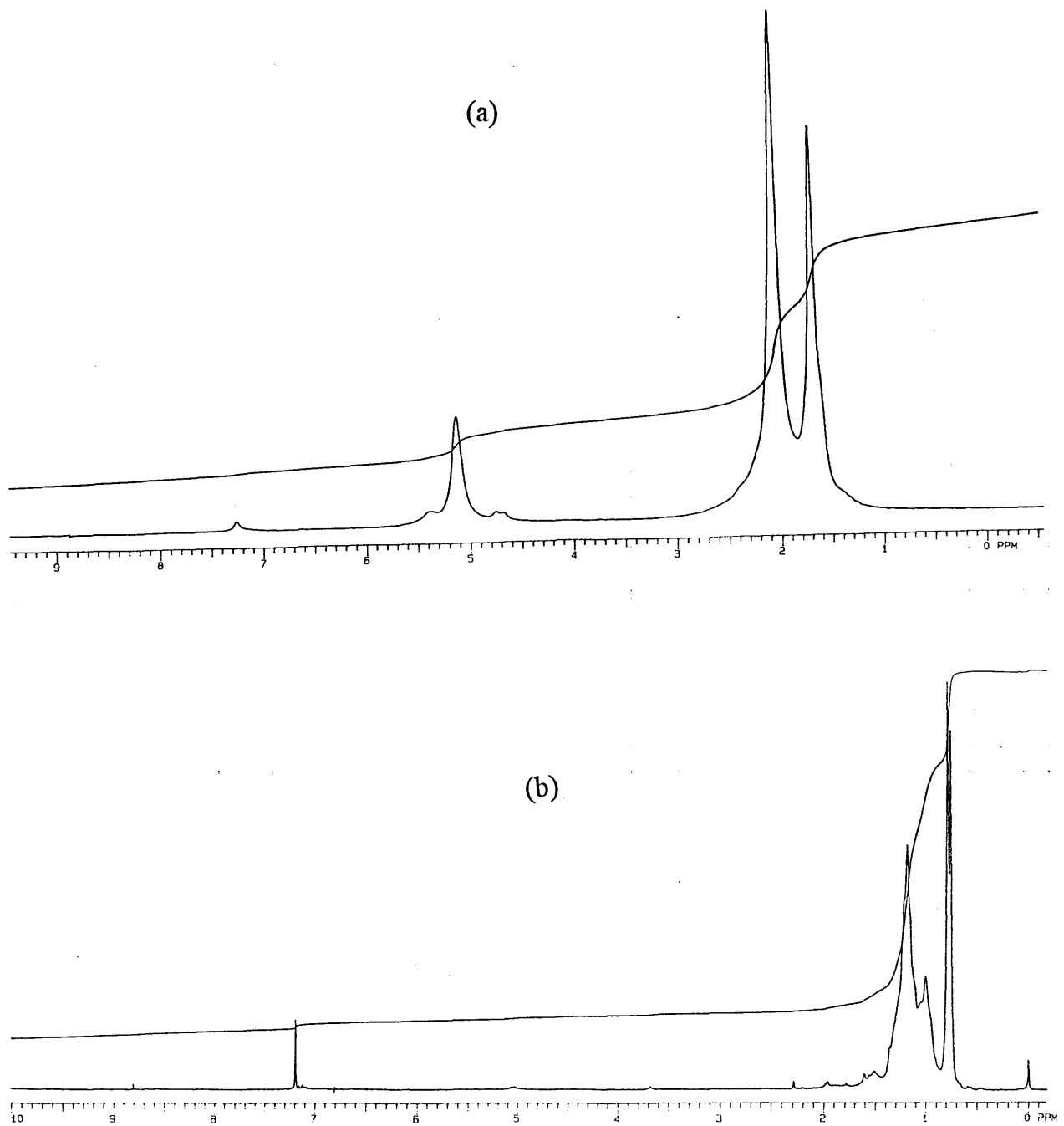


Figura 4.5- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do poliisopreno comercial (a) e do poliisopreno hidrogenado com  $\text{Ni}(\text{aca})_2/\text{Et}_3\text{Al}$  (b).

### 4.2.3- HIDROGENAÇÃO DE COPOLÍMEROS NA PRESENÇA DO CATALISADOR DE WILKINSON

Analisando o espectro de RMN-<sup>1</sup>H do copolímero SI após a reação de hidrogenação utilizando o catalisador de Wilkinson, com pressão de H<sub>2</sub> de 50 atm e temperatura de 40°C em 2-butanona/ciclohexano e comparando com o espectro do copolímero original, figura 4.6, observa-se apenas a redução das ligações duplas localizadas entre 4,85 e 4,50 ppm, atribuídas às unidades 3,4 do isopreno. Estas ligações são menos impedidas estericamente e devem ser, por isso, mais facilmente hidrogenadas. O catalisador de Wilkinson é bastante seletivo, porém não há na literatura nenhuma referência quanto a sua seletividade na hidrogenação de ligações duplas presentes em polibutadieno e poliisopreno. Embora este resultado não seja interessante para este trabalho, a possibilidade de hidrogenarem-se apenas as ligações duplas das unidades vinílicas de polidienos é muito importante, pois estas são justamente as ligações mais lábeis e principais responsáveis pela degradação das cadeias. A sua eliminação certamente tornaria o polímero mais resistente frente a oxidação, deixando, porém, as demais ligações duplas disponíveis para futuras reações.

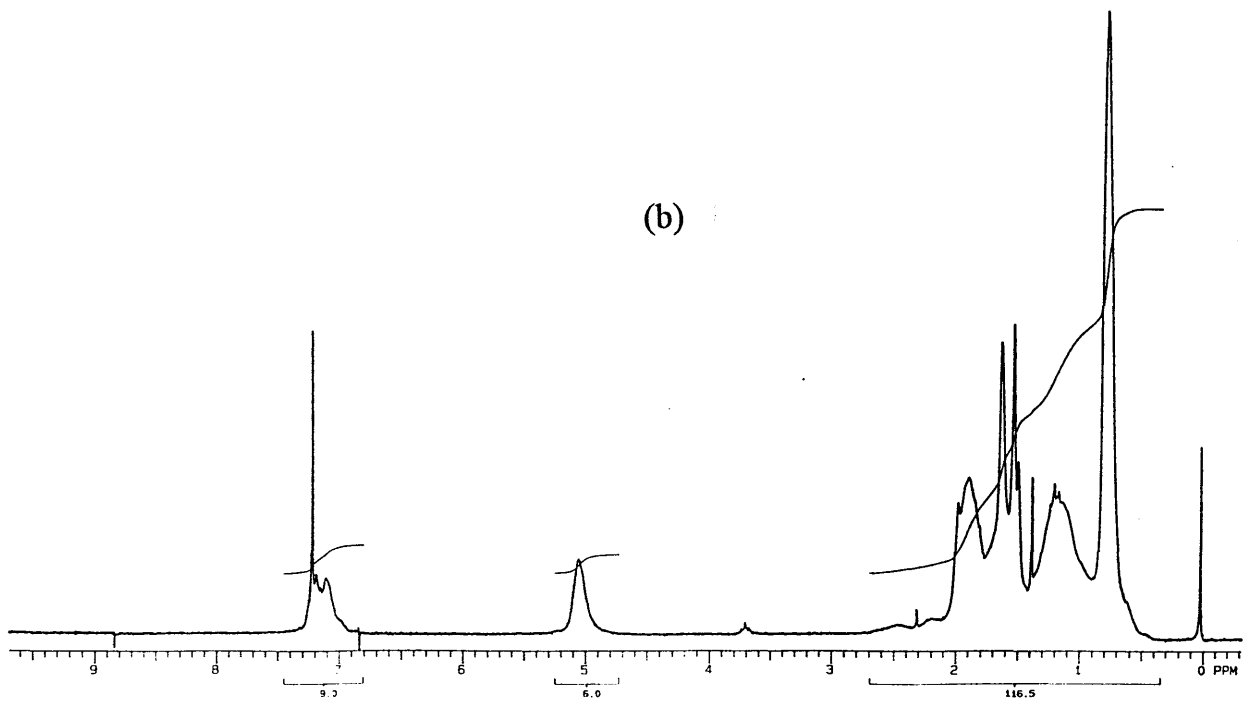
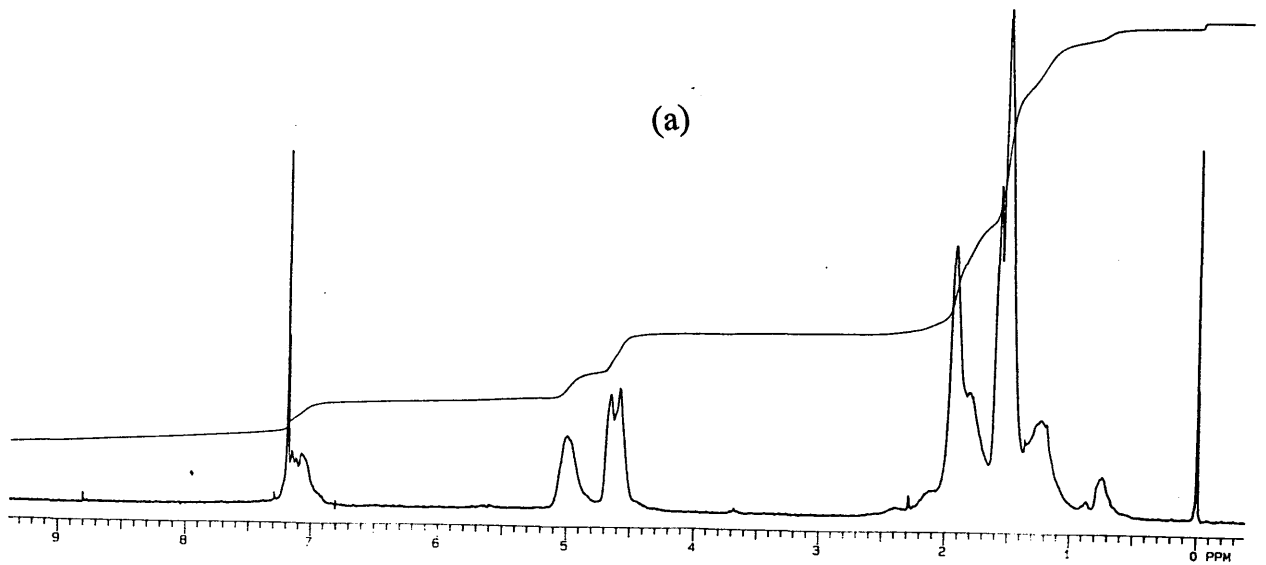


Figura 4.6- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do copolímero SI (a) e do copolímero SI após a reação na presença do Catalisador de Wilkinson (b).

#### 4.2.4- COPOLÍMEROS HIDROGENADOS VIA DIIMIDA

Para determinar as melhores condições de hidrogenação foram realizados testes em que variou-se o tempo de reação e a quantidade de TSH utilizada. Também foi utilizada uma amina terciária com a finalidade de evitar a incorporação dos subprodutos formados na decomposição térmica da TSH, bem como um excesso de antioxidante Irganox 1010.

Os resultados dos testes mostraram que com 6 e 8 horas de reação a 120°C a hidrogenação não é completa, mas com 10 h de reação verificou-se a redução total das ligações duplas. Optou-se por utilizar 12 h de reação para garantir a hidrogenação total das ligações duplas.

Nos testes foram utilizadas diferentes quantidades de TSH, adicionadas de diferentes formas. Com a utilização de 2 mols de TSH por mol de ligação dupla, não ocorreu a hidrogenação total. Adicionando 3 mols de TSH de uma vez no início da reação também não ocorreu a hidrogenação total. Otimizou-se a quantidade de TSH a ser utilizada, adicionando-se em etapas 3 mols de TSH por mol de ligação dupla, 2 mols são adicionados no início da reação e 1 mol após 6 h de reação.

Nos testes utilizando trietilamina (TEA) numa proporção TSH/TEA= 1, não foi verificada nenhuma alteração nos espectros de I.V. e RMN-<sup>1</sup>H dos copolímeros hidrogenados, indicando que a reação não ocorria, com graus significativos de saturação.

Utilizando um excesso do antioxidante Irganox 1010, verificou-se através da análise dos espectros de I.V. dos copolímeros hidrogenados uma diminuição significativa

das bandas relativas às estruturas  $C_6H_5SO_2^-$  e/ou  $C_6H_5SO^-$  formadas como subproduto na decomposição térmica da TSH. Lavando-se o copolímero hidrogenado com água quente após a precipitação em etanol também diminuí estas absorções, através da remoção dos grupos não ligados à cadeia.

Através da comparação dos espectros no I.V. dos copolímeros SI após a reação com TSH, com os espectros do copolímero original, figura 4.7, observa-se a ausência de bandas de absorção em 1602, 889 e 837  $cm^{-1}$ , referentes a estiramentos (C=C) olefínico, indicando a ocorrência da redução destas ligações duplas. Observou-se também a presença de pequenas absorções em torno de 1090, 1040 e 1150  $cm^{-1}$  atribuídas a estruturas do tipo  $C_6H_5SO_2^-$  e/ou  $C_6H_5SO^-$  formadas na decomposição térmica da TSH, que podem ter incorporado à cadeia polimérica.

Comparando os espectros de RMN- $^1H$  dos copolímeros SI após a reação, com os espectros do copolímero original, figura 4.8, verifica-se o desaparecimento quase completo dos picos entre 5,30 e 4,50 ppm, referentes aos prótons olefínicos das unidades 1,4 e 3,4 do isopreno, evidenciando que a hidrogenação foi praticamente de 100%.



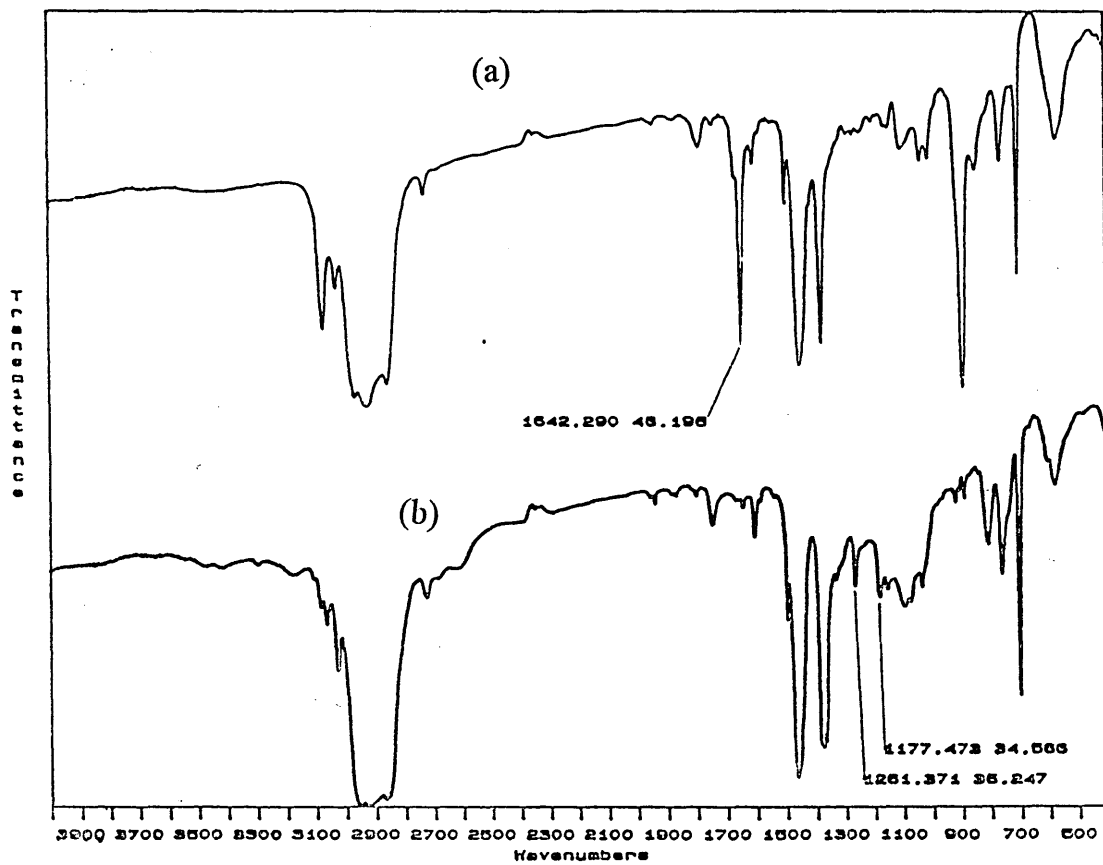


Figura 4.7- Espectro no I.V do copolímero SI-10-74 (a) e do copolímero SI-10-74 hidrogenado com diimida (b).

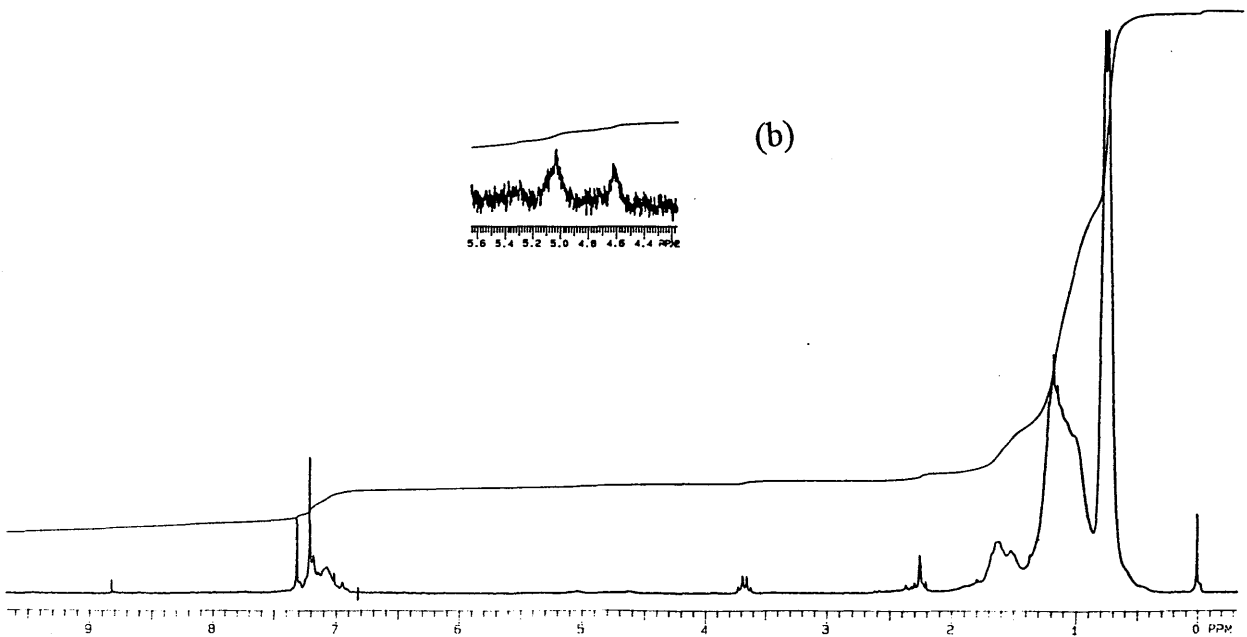
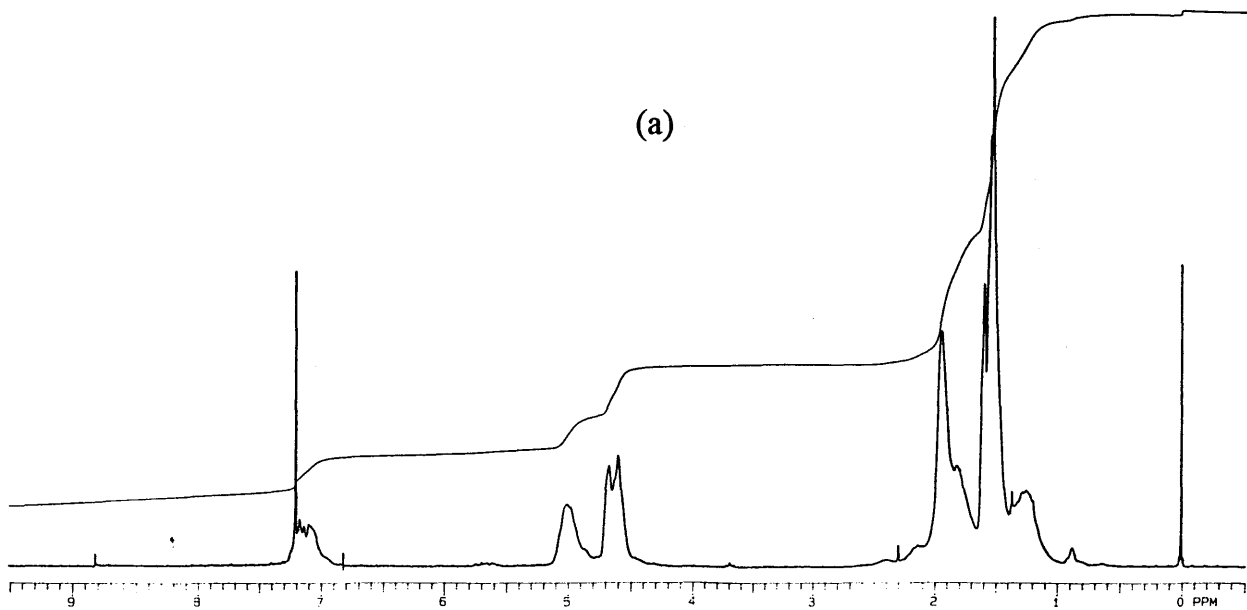


Figura 4.8- Espectro de RMN-1H do copolímero SI-10-74 (a) e do copolímero SI-10-74 hidrogenado com diimida (b).

A tabela 4.4 apresenta as massas molares para os copolímeros originais e hidrogenados. Pode-se observar que a hidrogenação não altera significativamente as massas molares e a polidispersidade dos copolímeros, indicando que não ocorreram reações de degradação e reticulação em escala apreciável. As variações de massa molar observadas podem ser consequência da profunda modificação da cadeia polimérica com a hidrogenação. Esta mudança de estrutura pode causar uma variação do volume hidrodinâmico das cadeias, mesmo sem que tenha ocorrido degradação.

Tabela 4.4- Massas molares dos copolímeros originais (SI), copolímeros hidrogenados (SIH) e copolímeros sulfonados (SIHS), obtidos por GPC.

SI 05-35 Mw = 38.400 Mn = 35.700 DPM = 1.07	SIH 05-35 Mw = 37.300 Mn = 33.900 DPM = 1.10	SIHS-05-35 Mw = 40.600 Mn = 34.300 DPM = 1.18
SI 05-47 Mw = 50.600 Mn = 47.400 DPM = 1.06	SIH 05-47 Mw = 46.100 Mn = 43.200 DPM = 1.06	SIHS-05-47 Mw = 44.900 Mn = 38.000 DPM = 1.17
SI 05-73 Mw = 76.300 Mn = 73.600 DPM = 1.04	SIH 05-73 Mw = 68.100 Mn = 62.100 DPM = 1.10	SIHS-05-73 Mw = 66.600 Mn = 59.400 DPM = 1.12
SI 10-47 Mw = 50.500 Mn = 47.100 DPM = 1.07	SIH 10-47 Mw = 52.300 Mn = 48.200 DPM = 1.08	SIHS-10-47 Mw = 51.400 Mn = 47.200 DPM = 1.09
SI 10-74 Mw = 78.600 Mn = 74.400 DPM = 1.06	SIH 10-74 Mw = 76.000 Mn = 70.300 DPM = 1.08	SIHS-10-74 Mw = 74.000 Mn = 67.000 DPM = 1.10
SI 10-100 Mw = 107.400 Mn = 100.300 DPM = 1.07	SIH 10-9100 Mw = 101.600 Mn = 93.800 DPM = 1.08	SIHS-10-100 Mw = 100.900 Mn = 92.100 DPM = 1.09

### 4.3- SULFONAÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO

A reação de sulfonação dos copolímeros hidrogenados foi realizada em solução utilizando o sulfato de acetila como agente sulfonante. Como solvente foi utilizada uma mistura de 1,2-dicloroetano e ciclohexano. De acordo com o método descrito na literatura<sup>32</sup>, a reação deve ser realizada em 1,2-dicloroetano, porém os copolímeros não puderam ser dissolvidos satisfatoriamente neste solvente. Foi utilizada, então, uma mistura de 80% de 1,2-dicloroetano e 20% de ciclohexano, pois este é um bom solvente para os copolímeros.

Com a finalidade de encontrar-se as melhores condições de reação, foram realizados vários testes, nos quais a forma de adição e a quantidade do agente sulfonante, bem como a forma de purificação do copolímero sulfonado, foram variadas. Nas reações em que foi utilizada a quantidade de agente sulfonante indicada na literatura<sup>32</sup> (0,1 ml sulfato acetila/ 1,04 g de poliestireno), verificou-se, através da titulação ácido-base, que o grau de sulfonação era muito baixo, em torno de 20%. Os melhores resultados foram obtidos adicionando-se 1,0 ml de sulfato de acetila/ 1,04 g de estireno, presente no copolímero, parceladamente em intervalos regulares e deixando reagir por 3h a 50°C.

O objetivo era sulfonar todos os anéis aromáticos presentes e a reação de sulfonação foi repetida tantas vezes quantas necessárias para que praticamente 100% dos anéis estivessem sulfonados. O acompanhamento do grau de sulfonação foi feito por titulação ácido-base após cada etapa. A reação foi realizada em etapas, pois verificou-se que um excesso ainda maior de sulfato de acetila causa degradação e reticulação do polímero, tornando-o insolúvel.

Tendo em vista o excesso de sulfato de acetila utilizado como agente sulfonante, poderia ocorrer a acetilação do anel aromático, paralelamente a sulfonação. O teste do iodofórmio (seção 3.9) foi realizado para verificar-se se havia ocorrido acetilação do anel aromático. Realizou-se, paralelamente, o teste para o copolímero sulfonado e para uma metilcetona, sendo que este foi negativo para o copolímero sulfonado.

A reação de sulfonação do anel aromático de poliestireno é uma reação de substituição orto e para orientada. No caso dos copolímeros estatísticos os prótons nas posições orto, meta e para tem deslocamentos químicos semelhantes e não é possível estabelecer em qual das posições a reação ocorre preferencialmente (seção 4.1.2). Comparando-se, porém, o espectro de RMN-<sup>1</sup>H do copolímero tribloco (SIS-10-58), no qual é possível observar a absorção dos prótons da posição orto do anel num deslocamento diferente daqueles dos prótons meta e para com o espectro do copolímero sulfonado (SISHS-10-58) (figura 4.9), é possível observar a permanência do pico em 6,58 ppm, atribuído aos prótons da posição orto do anel, após a reação de sulfonação, indicando que a substituição ocorre preferencialmente na posição para, que é menos impedida estericamente.

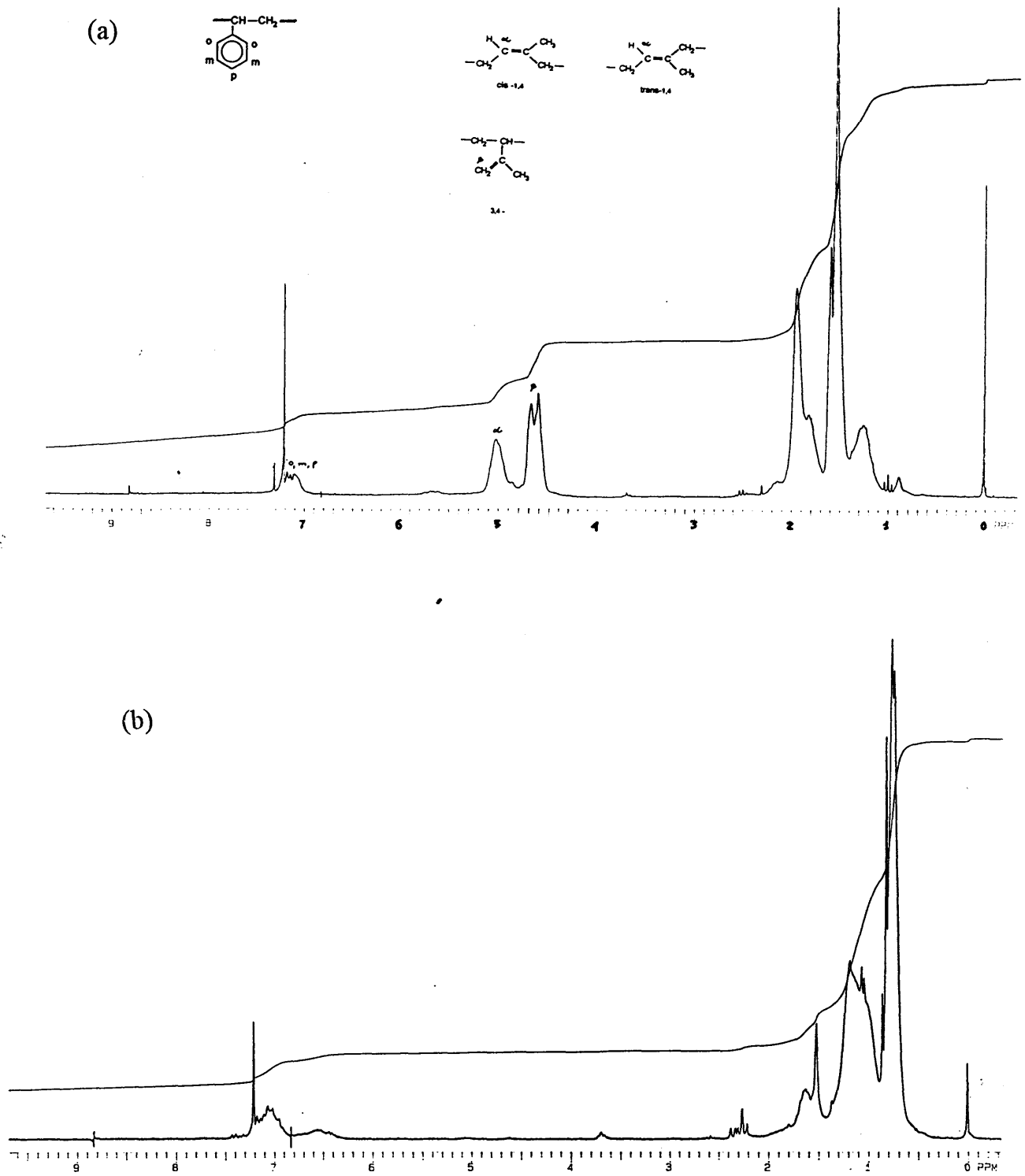


Figura 4.9- Espectros de RMN- $^1\text{H}$  do copolímero tribloco (SIS-10-58) (a) e do copolímero sulfonado (SISHS-10-58) (b).

Através da comparação das massas molares média numérica e média ponderal, obtidas por GPC, dos copolímeros originais, hidrogenados e sulfonados, (tabela 4.4 na seção 4.2.4) pode-se fazer uma avaliação da influência das condições de reação de sulfonação sobre a integridade da cadeia polimérica. Verifica-se que ocorre uma pequena diminuição na massa molar, bem como um aumento na polidispersão após a sulfonação dos copolímeros. A diminuição na massa molar pode indicar que ocorreu quebra nas cadeias poliméricas, contribuindo também para o aumento da polidispersão. Por outro lado, o deslocamento para maiores volumes de eluição dos picos dos copolímeros sulfonados pode ser atribuída também à presença de associações intramoleculares dos grupos polares. Estas associações diminuiriam o volume hidrodinâmico do novelo polimérico, deslocando o pico do traço de GPC para maiores volumes de eluição.

A figura 4.10 apresenta os traços de GPC para a série do copolímero SI-10-74, original (SI), hidrogenado (SIH) e sulfonado (SIHS). As linhas de base foram deslocadas para melhor visualização.



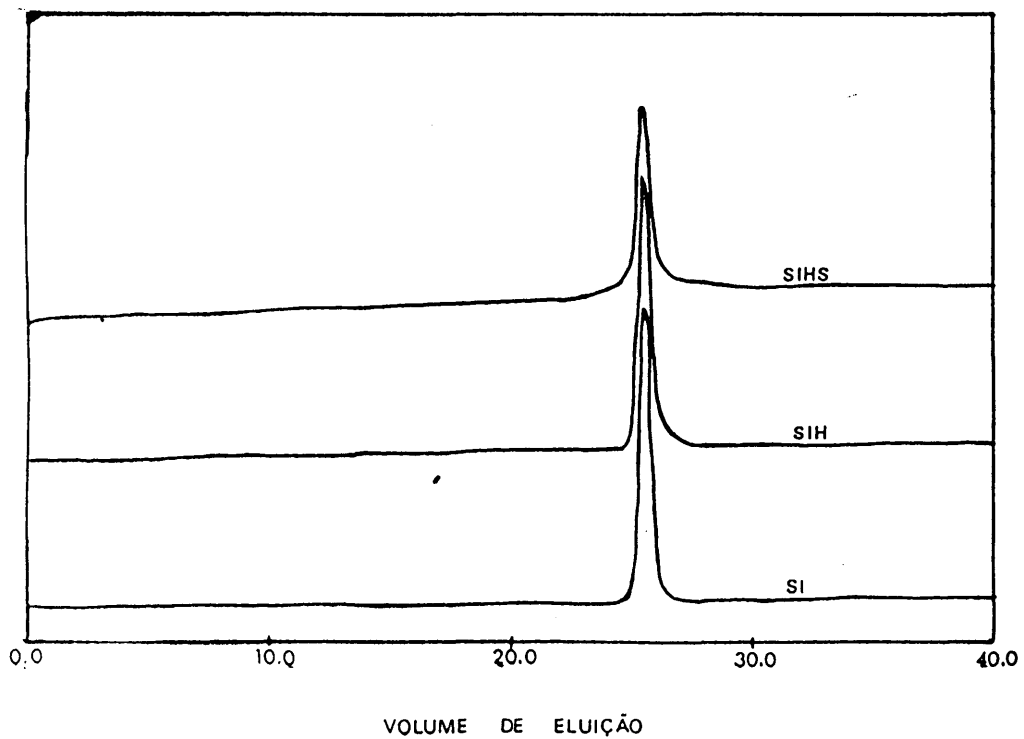
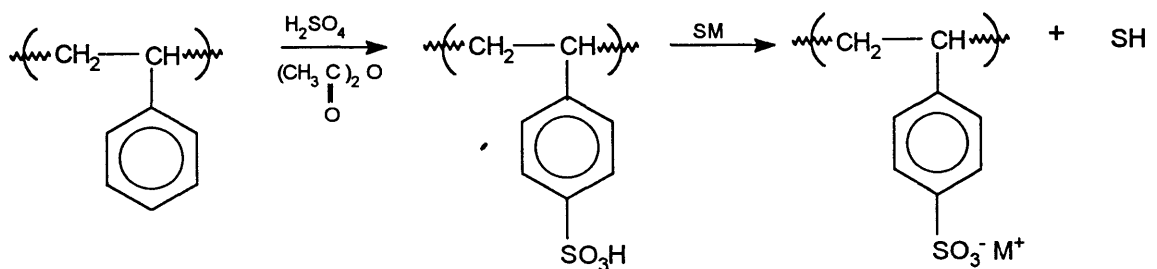


Figura 4.10 - Cromatogramas obtidos através de GPC do copolímero SI-10-74 original (SI), hidrogenado (SIH) e sulfonado (SIHS).

Os copolímeros ácidos foram totalmente neutralizados com trimetilsilanolato de sódio em solução em THF como descrito na seção 3.7. Filmes do ionômero foram obtidos a partir da solução em THF pelo método de "spin casting" (seção 3.8).

Abaixo estão representadas esquematicamente as reações de sulfonação e neutralização do copolímero hidrogenado.



onde :

SM = n-BuLi ou (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiONa

SH = n-Butano ou (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH

## 4.4 - CARACTERIZAÇÃO DOS IONÔMEROS

Os ionômeros foram caracterizados através de Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Viscosimetria de soluções diluídas e semi-diluídas. Em todas as análises fez-se comparações entre as propriedades dos copolímeros originais e dos copolímeros modificados, afim de determinar a influência da introdução dos grupos iônicos nas mesmas. Os resultados devem ser considerados preliminares e uma caracterização completa do sistema exige a utilização de outras técnicas e/ou a obtenção de maior número de dados com as técnicas aqui utilizadas.

### 4.4.1- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica é uma medida quantitativa de qualquer variação de peso associada com transições termicamente induzidas.

Curvas termogravimétricas são características de um dado composto, devido à seqüência única de transições físicas e reações químicas que ocorrem no mesmo, numa determinada faixa de temperatura. A velocidade destes processos é muitas vezes uma função da estrutura química do composto. Variações de peso resultam de ligações físicas e químicas sendo formadas e quebradas a altas temperaturas. Estes processos podem envolver produtos de reação que resultem em uma variação de peso da amostra. Dados de análise termogravimétrica são muito úteis na caracterização de materiais, bem como

na investigação da termodinâmica e cinética de reações e transições que resultem da aplicação de calor aos mesmos.

A figura 4.11 apresenta os termogramas com a curva integral para o copolímero original (SI), hidrogenado (SIH), sulfonado (SIHS) e para o ionômero (SIHSNa). É possível observar que há um aumento acentuado na estabilidade térmica do polímero após a hidrogenação. Este comportamento é esperado, já que com a reação de hidrogenação obtém-se um polímero com cadeia principal alifática, que apresenta maior estabilidade térmica que a estrutura precursora, que contém muitas insaturações. Através das curvas da derivada, apresentadas na figura 4.12, pode-se observar a diferença na forma das curvas dos copolímeros. Na curva do copolímero original a degradação ocorre em uma ampla faixa de temperatura, enquanto para o copolímero hidrogenado esta temperatura é bem mais estreita, indicando que devido à profunda modificação na estrutura química da cadeia, esteja ocorrendo uma mudança no mecanismo de degradação.

No caso do copolímero com grupos sulfônicos observa-se uma perda de massa em temperaturas entre 60 e 210°C, porém no ionômero esta perda não é observada e a temperatura de degradação é um pouco superior à do polímero hidrogenado.

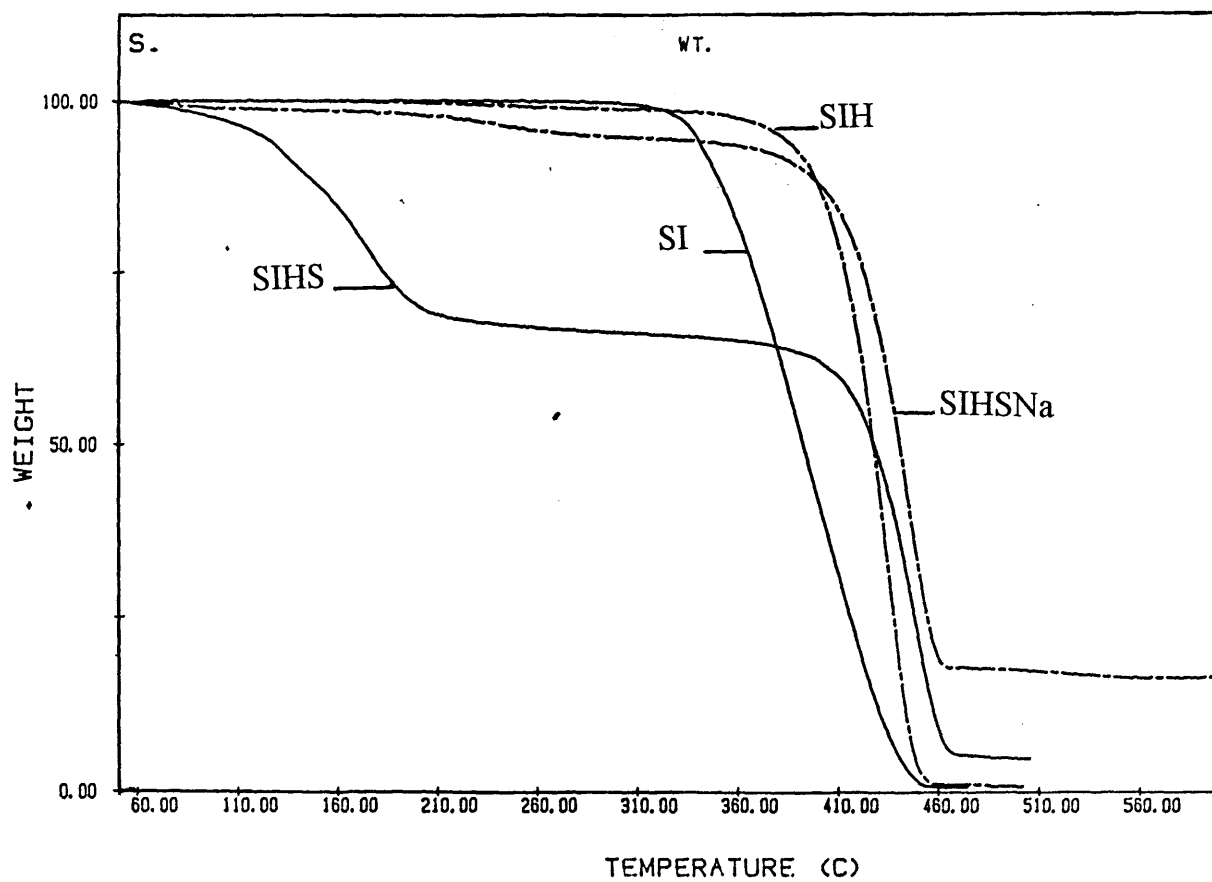


Figura 4.11- Termogramas obtidos por TGA apresentando as curvas integrais para o copolímero Si-10-74 original (SI), hidrogenado (SIH), sulfonado (SIHS) e ionômero (SIHSNa).

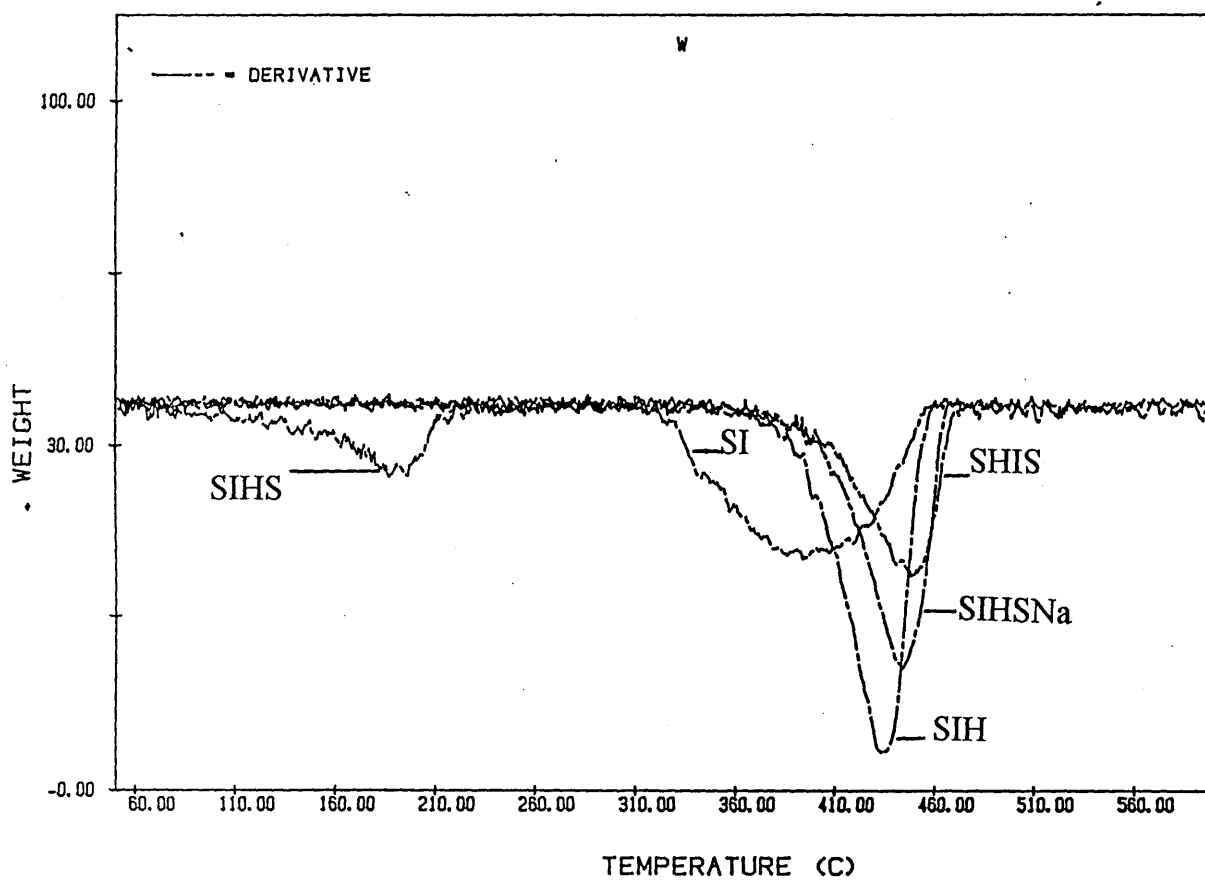


Figura 4.12- Termogramas apresentando as curvas derivadas para o copolímero SI-10-74 original (SI), hidrogenado (SIH), sulfonado (SIHS) e ionômero (SIHS Na).

A perda de massa a baixas temperaturas que ocorre no polímero sulfonado pode ser atribuída à eliminação de grupos  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ . A perda de massa observada é, porém, muito superior àquela esperada com base nas quantidades de grupos sulfonato presentes nas amostras, em torno de 20% para os copolímeros com 5% de grupos sulfônicos e 35% para os copolímeros com 10% de grupos sulfônicos.

Outra provável contribuição para a perda de massa é a eliminação de água, uma vez que o material é bastante higroscópico. Alguns testes, como a secagem do copolímero através da destilação azeotrópica de benzeno e água, foram realizados para testar essa hipótese. Após a destilação o polímero apresentou coloração bastante escura e aspecto bastante diverso do anterior. Os dados de TGA do copolímero após a destilação (figura 4.13) demonstram que ocorreu uma perda de massa de apenas 20% (50% da variação de peso ocorrida nesta temperatura antes da destilação) na faixa entre 60 e 210°C. Entretanto, como a aparência do polímero mudou muito após o processo de destilação, não se pode afirmar que não houve modificação prévia na estrutura do polímero. Tentou-se secar o copolímero através de liofilização em benzeno. As curvas de TGA (figura 4.14) mostram que ocorreu aumento na variação de peso nesta temperatura, indicando que, provavelmente, por este processo o polímero absorveu mais água. Secou-se, então, o polímero em alto vácuo e repetiu-se o TGA (figura 4.14). Houve uma redução na variação de peso nesta temperatura, em comparação com aquela após a liofilização. A perda de massa, porém, permaneceu maior que para o polímero antes da liofilização.

Como se pode observar, seria necessária uma investigação muito mais intensiva para poder-se concluir definitivamente qual a causa da perda de massa a baixas temperaturas no polímero sulfonado. Esta investigação será objeto de trabalhos posteriores.

A ausência de perda de massa à baixas temperaturas para o copolímero neutralizado pode ser atribuída à introdução do contra-íon sódio, que tornaria o polímero menos higroscópico, ou à formação de agregados iônicos que dificultam a eliminação da água de hidratação.

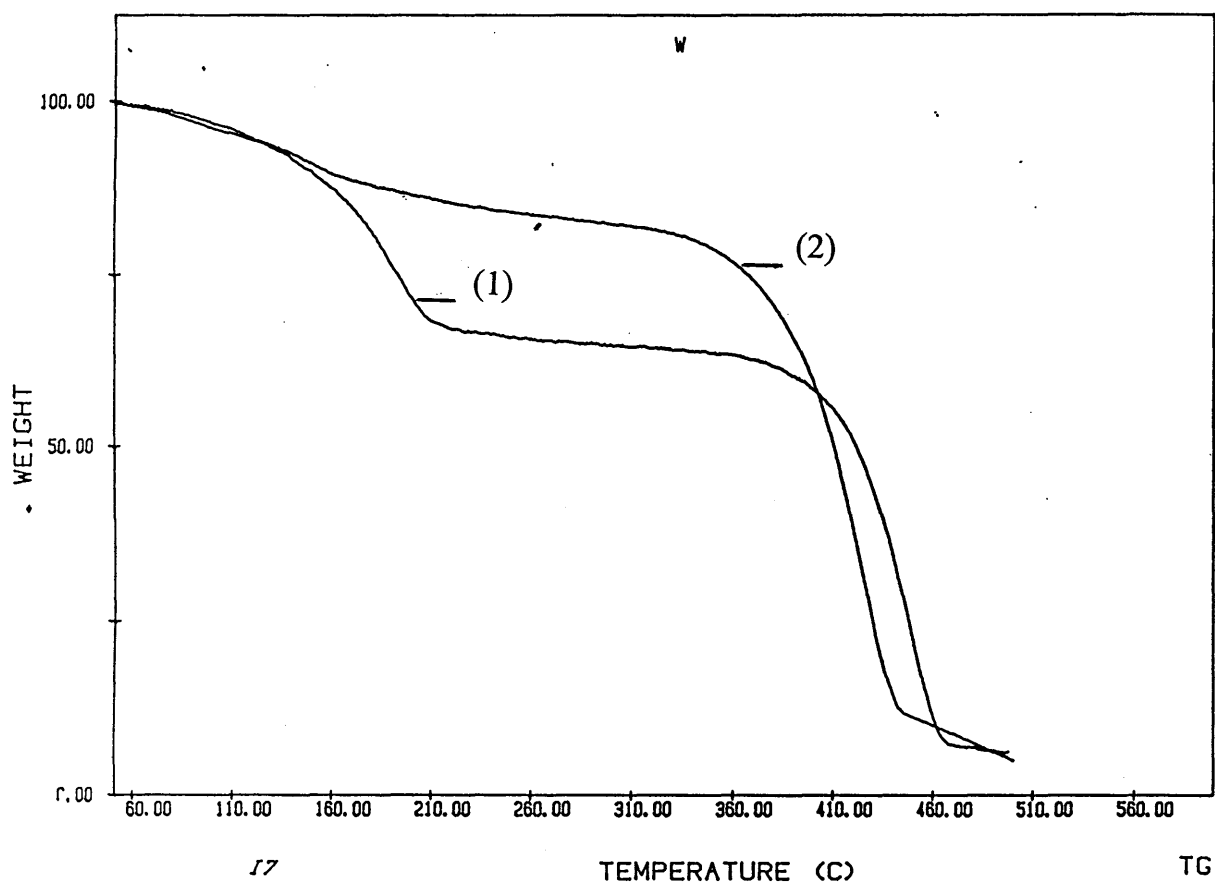


Figura 4.13 - Termogramas do copolímero SI-10-74 sulfonado (SIHS) (1), copolímero sulfonado após destilação azeotrópica SIHS (2).



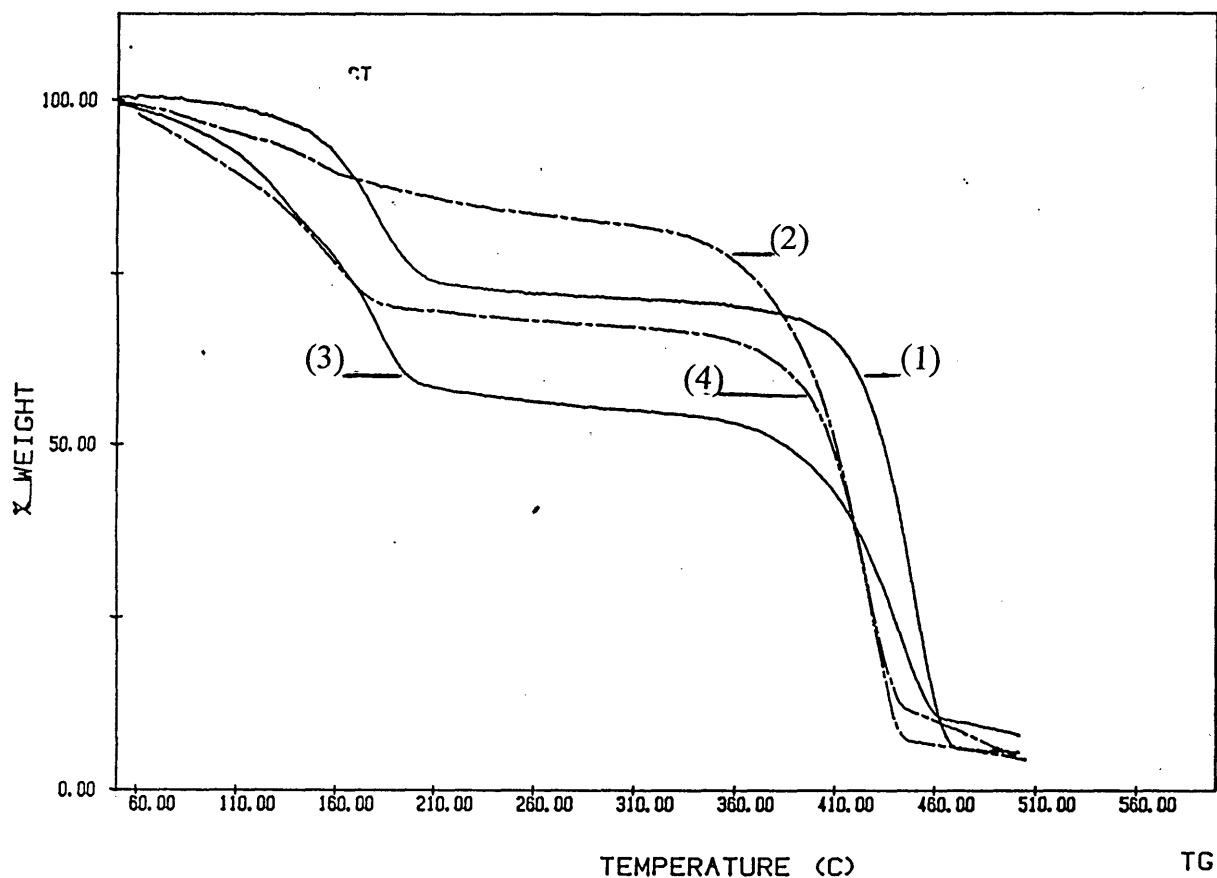


Figura 4.14 - Termogramas do copolímero SI-10-74 sulfonado (1), copolímero sulfonado após destilação azeotrópica (2), copolímero sulfonado após liofilização (3), copolímero após liofilização e secagem sob alto vácuo (4).

A tabela 4.5 apresenta os valores para a temperatura e variação de peso na degradação para a série do copolímero SI-10-74. É possível observar que na degradação do copolímero original (SI) e do copolímero hidrogenado (SIH) ocorre uma perda de

massa de quase 100% em temperaturas entre 300 e 500°C. Para o copolímero sulfonado (SIHS) o resíduo corresponde a menos de 10% da amostra original e pode ser atribuído a material altamente reticulado, já que a análise é feita em atmosfera inerte. No copolímero neutralizado observa-se maior quantidade de resíduo, que corresponde a 25% da amostra e que pode ser atribuído tanto a material reticulado como a resíduos inorgânicos.

Tabela 4.5- Temperatura e variação de peso do copolímero original (SI), hidrogenado (SIH), sulfonado (SIHS) e ionômero (SIHSNa) com PM= 74.400 e 10% de grupos iônicos, obtidos por TGA.

COPOLÍMERO	T(°C)	% VAR. PESO
SI-10-74	314-456	98
SIH-10-74	348-460	97
SIHS-10-74	60-210	32
	381-472	60
SIHSNa	362-470	75

Tabela 4.6- Temperaturas e % de variação de peso de vários copolímeros sulfonados (SIHS) e ionômeros (SIHSNa) obtidos por TGA.

AMOSTRA	SIHS	% VAR.	SIHSNa	% VAR.
	T(°C)	PESO	T(°C)	PESO
SIHS-05-35	60-210	23	372-467	91
	376-474	70		
SIHS-05-47	60-210	21	369-471	89
	352-472	88		
SIHS-05-73	60-210	11	369-470	92
	369-478	79		
SIHS-10-47	60-210	44	381-482	74
	394-472	44		
SIHS-10-74	60-210	32	361-470	75
	381-472	60		
SIHS-10-100	60-210	36	378-475	60
	228-474	57		

A tabela 4.6 apresenta as temperaturas e a porcentagem de variação de peso de vários copolímeros sulfonados (SIHS) e ionômeros (SIHSNa) com a temperatura. A perda de massa na faixa de temperatura de 60-210°C é observada para todos os copolímeros sulfonados. Embora essa perda de massa varie bastante para as diferentes amostras, pode-se observar que é bem menor para os copolímeros com 5% de grupos sulfônicos. Esta observação pode ser consequência tanto da menor quantidade de grupos sulfônicos presentes nas amostras como numa menor higroscopicidade dos copolímeros com menor número de grupos polares. A quantidade de resíduo para os ionômeros com

5% de grupos iônicos é menor que para os com 10%, corroborando com a afirmação feita anteriormente de que o resíduo maior no ionômero poderia ser atribuído a sais e/ou óxidos inorgânicos.

#### 4.4.2- DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA VIA ANÁLISE TÉRMICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

O princípio da técnica consiste no registro sistemático da quantidade de calor requerida para manter a temperatura de uma amostra igual à temperatura de uma referência. Durante a varredura das temperaturas a que uma determinada amostra é submetida, segundo programas de aquecimento ou resfriamento previamente selecionados, podem ocorrer eventos térmicos, como fusão, cristalização, desidratação, ebulição. Estes eventos absorvem ou liberam calor. Quando isto ocorre, energia térmica é transferida ou para a amostra ou para a referência, de forma a manter ambas na mesma temperatura. Como a energia transferida é exatamente equivalente em magnitude à energia absorvida ou liberada na transição, o balanço de energia fornece uma medida da energia de transição, bem como da temperatura na qual ela ocorre.

A figura 4.15 apresenta os termogramas para o copolímero SI-10-74 original (SI), hidrogenado (SIH), sulfonado (SIHS) e neutralizado (SIHSNa). A tabela 4.7 apresenta as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) para os copolímeros originais (SI), hidrogenados (SIH), sulfonados (SIHS) e neutralizados (SIHSNa) obtidas através de

DSC. Apenas uma temperatura de transição vítrea foi observada para os copolímeros não hidrogenados, como é previsto para copolímeros estatísticos.

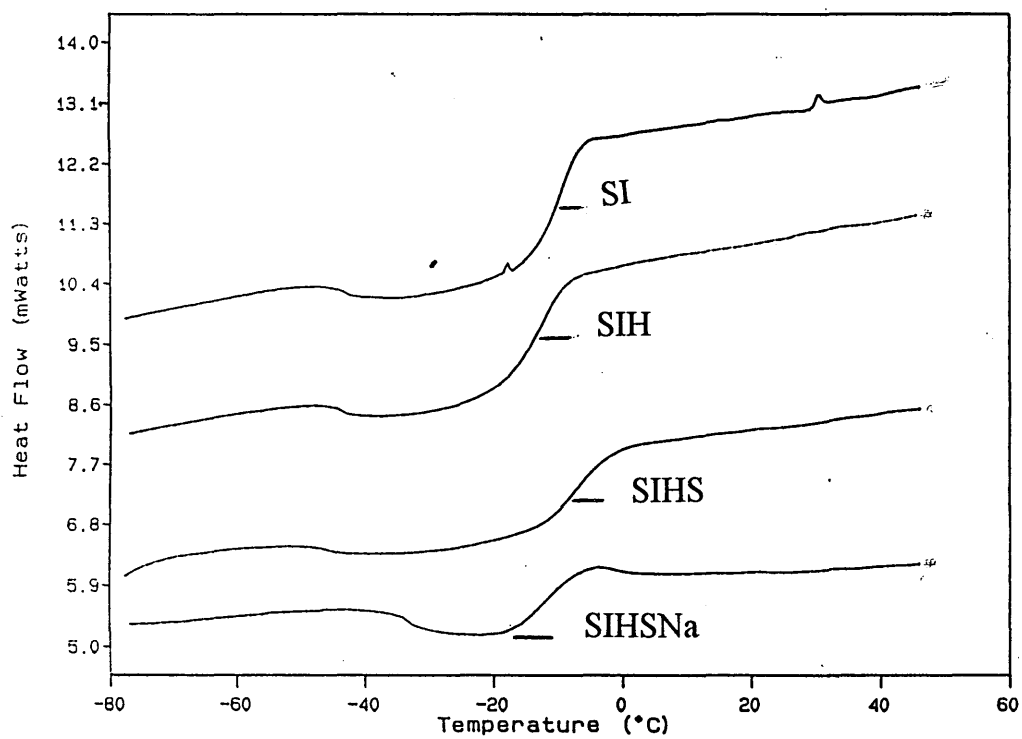


Figura 4.15- Termogramas da série do copolímero SI-10-74 obtidos por DSC com velocidade de 20°C/min em atmosfera inerte.

Tabela 4.7- Temperaturas de transição vítrea(Tg) dos copolímeros originais (SI), hidrogenados (SIH), sulfonados (SIHS) e ionômeros (SIHSNa), obtidos através de DSC com velocidade de 20°C/min em atmosfera inerte.

AMOSTRA	SI Tg (°C)	SIH Tg (°C)	SIHS Tg (°C)	SIHSNa Tg (°C)
SI-05-35	-19	-19	-14	-13
SI-05-47	-13	-11	-10	-11
SI-05-73	-16	-16	-7	-5
SI-10-47	-15	-11	-10	-8
SI-10-74	-10	-9	-6	-8
SI-10-100	-8	-8	-9	-9

Analisando os dados da tabela 4.7 e figura 4.15 pode-se observar também que ocorre pequeno ou nenhum aumento na Tg com a hidrogenação, sulfonação e neutralização. Resultado semelhante foi observado por Kakati et al<sup>139</sup> para poliuretanas com diferentes concentrações de grupos fosfonato ligados à cadeia. O pequeno aumento da Tg pode ser atribuído à diminuição da mobilidade dos segmentos da cadeia não envolvidos diretamente na formação dos agregados iônicos.

Os demais dados de Tg citados na literatura<sup>20,21,64-66</sup> foram obtidos utilizando-se equipamentos mais sensíveis como DMTA (Análise Termo-Mecânico-Dinâmica). Com esta análise, é possível observar duas transições: a de maior intensidade é atribuída aos segmentos da matriz polimérica. A outra transição ocorre a temperaturas mais altas e é de intensidade bem menor. Ela é atribuída ao aumento da mobilidade dos segmentos de uma segunda fase rica em agregados iônicos (cluster). Esta segunda transição não pode ser observada por DSC devido a sua pequena intensidade.

#### 4.4.3- VISCOSIDADE EM SOLUÇÃO

Quando um polímero dissolve em um líquido, as propriedades friccionais do solvente na mistura são drasticamente alteradas, devido a grande diferença em tamanho entre as moléculas de solvente e soluto, e um aumento na viscosidade ocorre, o qual reflete o tamanho e forma do soluto dissolvido.

Além de ser uma técnica importante para determinação de peso molecular de polímeros, a viscosimetria capilar é reconhecidamente útil no estudo de ramificações da cadeia polimérica, dimensões poliméricas e sua dependência com a temperatura, flexibilidade das cadeias e associação de polímeros em solução.

A viscosidade absoluta de um líquido escoando através de um capilar é dada pela equação<sup>140</sup>

$$\eta = A\tau\rho \quad (1)$$

deduzida a partir da equação de Poiseuille, sendo  $A$  uma constante para determinado viscosímetro, que depende do volume de líquido escoado e do comprimento e raio do capilar; e  $t$  e  $\rho$  o tempo de escoamento e a densidade do líquido, respectivamente.

A equação (1) é válida, somente, quando toda a diferença de pressão aplicada através do capilar é utilizada para vencer as forças viscosas, isto é, quando a energia potencial da coluna de líquido não fornece energia cinética ao efluxo. Na prática, os viscosímetros comerciais são construídos de forma a que nenhuma correção seja necessária em condições normais de utilização dos mesmos. Além disso, a equação (1) pressupõe escoamento laminar e incompressibilidade do líquido. Para soluções razoavelmente diluídas estas condições são geralmente válidas.

Em se tratando de soluções de polímero, no entanto, se está geralmente interessado em medir o aumento da viscosidade do solvente causado pela presença das moléculas do polímero. A viscosidade relativa é definida como:

$$\eta_r = \eta / \eta_0 \quad (2)$$

onde  $\eta_0$  é a viscosidade do solvente e  $\eta$  a viscosidade da solução.

De (1) tem-se que

$$\eta_r = t\rho/t_0\rho_0 \quad (3)$$

onde

$t$  e  $t_0$  são os tempos de escoamento da solução e do solvente;



e

$\rho$  e  $\rho_0$  as densidades da solução e do solvente respectivamente.

Para soluções diluídas, solvente e solução tem densidades bastante semelhantes e

$$\eta_r = t / t_0 \quad (4)$$

Para diluição infinita  $\eta_r \rightarrow 1$  e é conveniente definir a viscosidade específica como

$$\eta_{\text{esp}} = \eta_r - 1 = t - t_0 / t_0 \quad (5)$$

A razão  $\eta_{\text{esp}}/c$  é uma medida da capacidade específica do polímero de aumentar a viscosidade relativa e, no limite de diluição infinita, é conhecida como viscosidade intrínseca  $[\eta]$

$$[\eta] = (\eta_{\text{esp}}/c)_{c \rightarrow 0} \quad (6)$$

A forma mais geral para a dependência da concentração de  $\eta_{\text{esp}}/c$  pode ser escrita da seguinte forma:

$$\eta_{\text{esp}}/c = a_1 + a_2c + a_3c^2 + \dots \quad (7)$$

onde  $a_1 = [\eta]$

Para soluções diluídas a equação de Huggins é a mais empregada

$$\eta_{\text{esp}}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c \quad (8)$$

Um gráfico de  $\eta_{\text{esp}}/c$  versus  $c$  deverá ser linear, tendo  $[\eta]$  como intersecção.

$k'$  pode ser obtido da inclinação da reta e é conhecido como coeficiente de Huggins para a viscosidade.  $k'$  não é constante e depende de uma variedade de condições. Assim, para um polímero num bom solvente,  $k' \sim 1/3$ , porém, para um polímero em um mau solvente,  $k'$  varia entre 0,5 e 1. Desta forma,  $k'$  é uma medida da qualidade do solvente.

Medidas dos tempos de escoamento de soluções com diferentes concentrações dos polímeros obtidos e ionômeros em THF foram realizadas em um viscosímetro Ubbelohde a uma temperatura de 30°C. Para cada amostra de polímero, foram medidos os tempos de escoamento de soluções com diferentes concentrações. Tetrahydrofurano foi utilizado como solvente, na preparação das soluções.

A figura 4.16 apresenta as curvas correlacionando viscosidade reduzida com a concentração das soluções poliméricas, para os copolímeros SI-05-47, SI-05-73 E SI-10-47. É possível observar a dependência da viscosidade reduzida com o peso molecular. Os copolímeros com pesos moleculares mais baixos apresentam viscosidade reduzida menor que o copolímero com mais alto peso molecular. Também pode-se observar a linearidade da curva praticamente em toda a região de concentração investigada, e que o teor de estireno não afeta o volume hidrodinâmico.

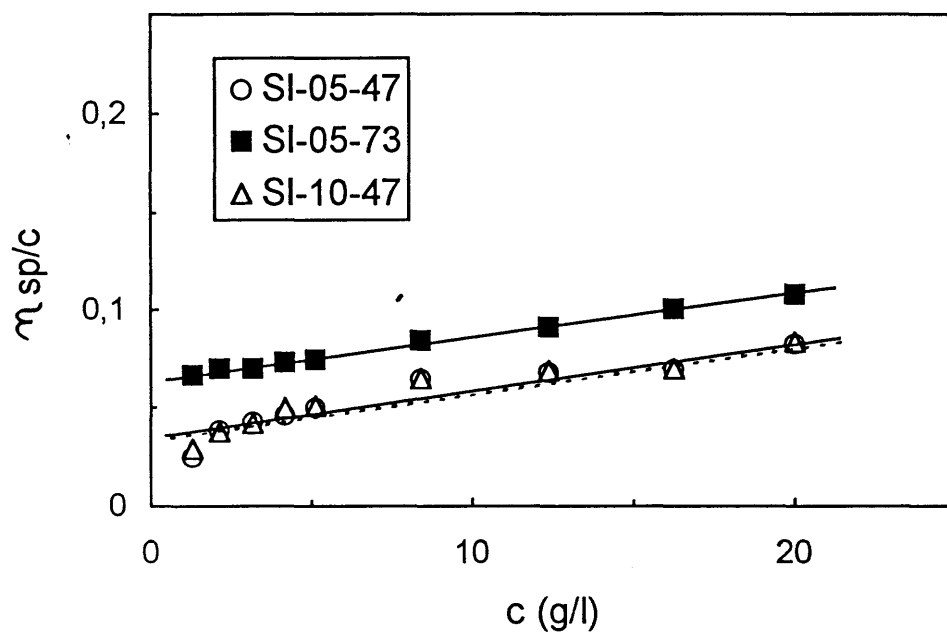


Figura 4.16- Curvas de viscosidade reduzida X concentração o copolímero SI-05-47, SI-05-73 e SI-10-47.

A figura 4.17 apresenta as curvas correlacionando viscosidade reduzida com a concentração das soluções para os copolímeros neutralizados SIHSNa-05-47 e SIHSNa-05-73. Analisando as curvas obtidas pode-se observar a linearidade apenas na região mais diluída. A partir de uma concentração de aproximadamente 10 g/l a curva toma uma forma côncava ascendente, podendo-se notar, então, o efeito da agregação

intermolecular dos grupos iônicos, já que aumentando-se a concentração de polímero, as diferentes cadeias estarão mais próximas umas das outras. É possível observar também que o copolímero com peso molecular maior apresenta maior viscosidade reduzida.

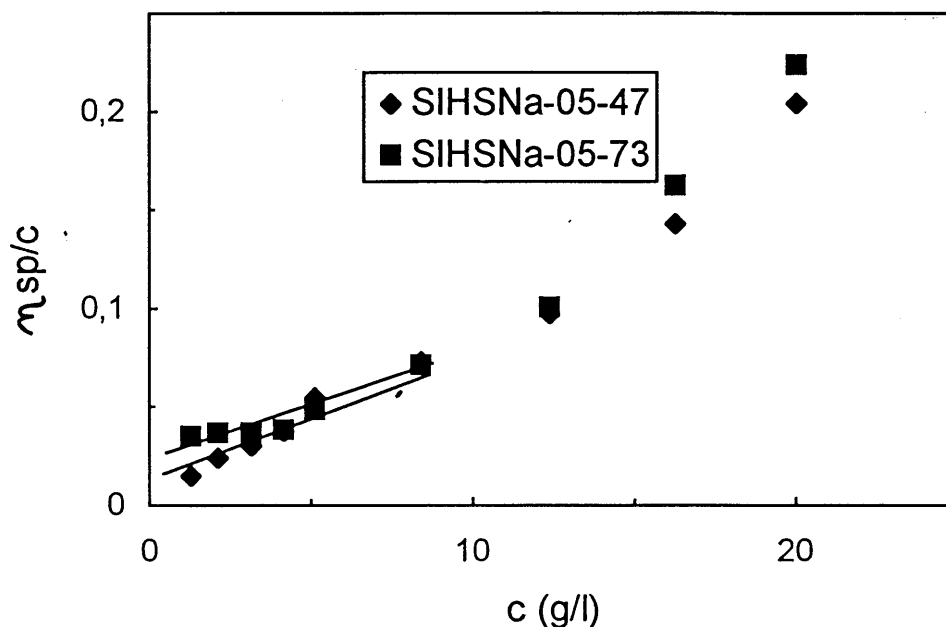


Figura 4.17- Curvas de viscosidade reduzida X concentração para os copolímeros neutralizados SIHSNa-05-47 e SIHSNa-05-73.

A figura 4.18 apresenta as curvas de viscosidade para os copolímeros SI-05-47 e SI-05-73 originais e neutralizados. Pode-se observar a influência da introdução dos grupos iônicos. Na região diluída a viscosidade do ionômero é menor que a viscosidade do polímero original, devido a interações intramoleculares dominantes, que contraem a macromolécula. Na região de concentração de polímero mais alta, região semi-diluída, a viscosidade do ionômero é mais alta que a do polímero precursor, devido ao predomínio de interações intermoleculares.

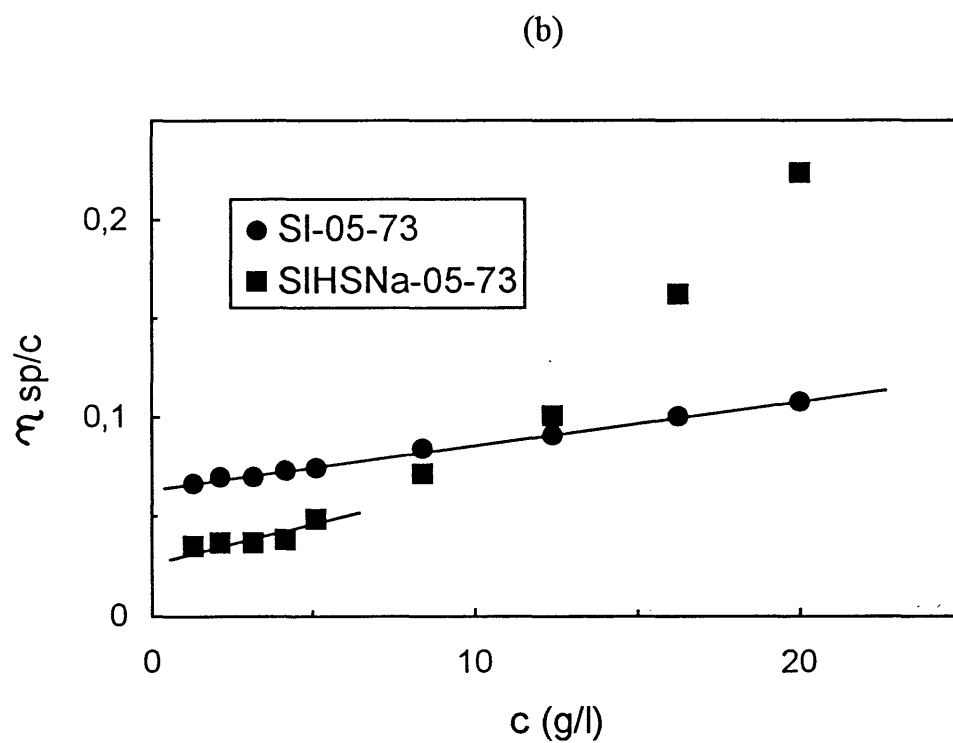
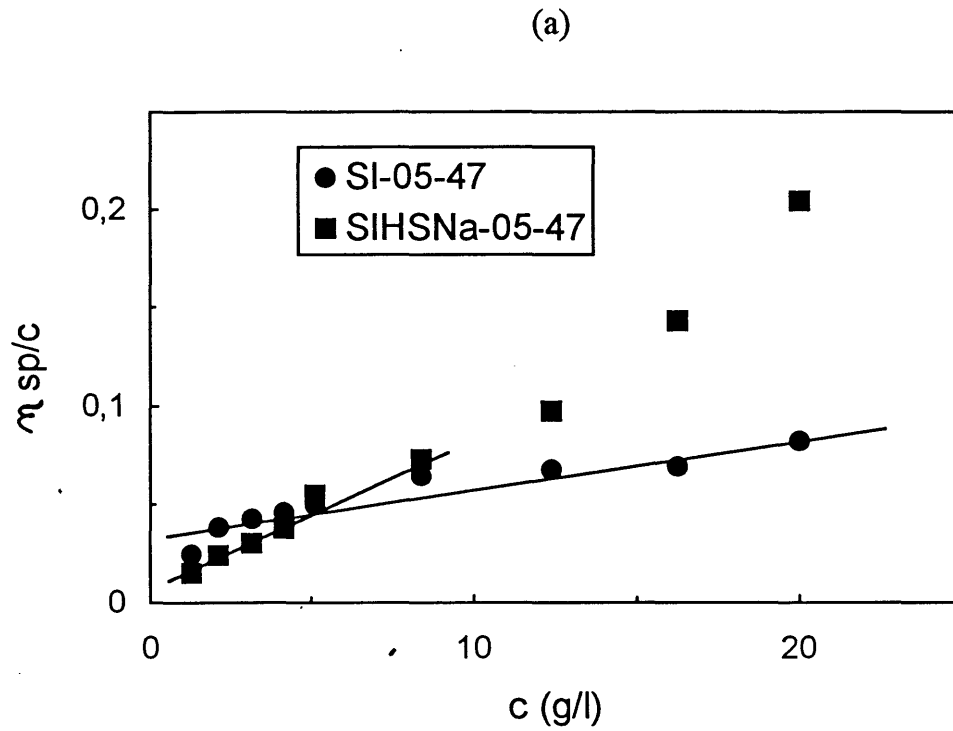


Figura 4.18 Curvas de viscosidade reduzida X  $c$  para os copolímeros SI-05-47 (a) e SI-05-73 (b) originais e neutralizados (SIHSNa-05-47) (a) e (SIHSNa-05-73) (b).

Para os copolímeros com 10% de grupos sulfônicos não foi possível correlacionar os dados de forma adequada. Para esta concentração de grupos iônicos, ocorre uma grande quantidade de associações, dificultando a dissolução do polímero. Como a solução foi filtrada previamente sob argônio, parte da amostra envolvida na formação dos agregados iônicos pode ter ficado retida no filtro, mascarando os resultados obtidos.

Hara et alii<sup>47</sup> determinaram o comportamento viscosimétrico de soluções de poliestireno sulfonados com alto e baixo peso molecular (PM = 400.000 e PM = 9.000), com diferentes concentrações de grupos sulfonato. No caso do polímero com peso molecular 400.000 não puderam realizar medidas para polímeros com mais de 4% de grupos sulfonato.

## 5- CONCLUSÕES

Copolímeros estireno-isopreno com massa molar definida, estreita distribuição de massa molar e com uma distribuição aleatória das unidades monoméricas na cadeia polimérica foram obtidos via polimerização aniônica utilizando-se a mistura de solventes benzeno/trietilamina numa proporção 80:20 e n-BuLi como iniciador. Nestas condições, foram obtidos copolímeros com predomínio de estruturas do tipo 1,4 que apresentam melhores propriedades elásticas que as estruturas vinílicas. O teor de estireno nos copolímeros situa-se entre 6 e 10% como foi verificado através da análise quantitativa dos espectros de RMN-<sup>1</sup>H.

Nenhum dos métodos catalíticos testados foi satisfatório na hidrogenação das ligações duplas das unidades de isopreno. A hidrogenação com catalisador de Wilkinson foi seletiva para as unidades 3,4 do isopreno, devido provavelmente ao menor impedimento estérico da ligação dupla nesta estrutura. A redução com Ni(acac)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>Al embora completa, causou uma diminuição acentuada da massa molar do polímero. Não houve redução do número de ligações duplas quando se utilizou o catalisador Pd/CaCO<sub>3</sub> em nenhuma das condições testadas.

Por outro lado, uma redução praticamente completa das ligações duplas do isopreno foi observada utilizando-se a diimida como agente hidrogenante. Na presença

de um excesso do antioxidante Irganox 1010, nenhuma variação significativa das massas molares dos copolímeros foi observada.

A introdução de um grupo sulfônico por anel aromático presente nos copolímeros foi alcançada utilizando-se sulfato de acetila como agente sulfonante. Comparando os espectros de RMN-<sup>1</sup>H de copolímeros em bloco, com estrutura semelhante aos copolímeros estatísticos, é possível verificar que a sulfonação dos anéis aromáticos ocorreu predominantemente na posição para, devido provavelmente ao menor impedimento estérico nesta posição. Para os copolímeros sulfonados, observa-se nos traços de GPC um pequeno deslocamento do pico para maiores volumes de eluição. Este deslocamento pode ser atribuído à quebra das cadeias ou à presença de associações intramoleculares que contraem o novelo polimérico, interferindo na análise.

Através da análise termogravimétrica(TGA) é possível verificar um aumento de aproximadamente 40°C na temperatura inicial de degradação dos copolímeros após a hidrogenação, que pode ser compreendida pela profunda modificação na estrutura do polímero. No copolímero sulfonado observa-se uma grande perda de massa entre 60-210°C. Esta perda de massa pode ser atribuída à eliminação de grupos SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> e também à eliminação de água já que a amostra é muito higroscópica. No copolímero neutralizado, esta perda de massa não foi observada.



A análise das curvas de DSC dos copolímeros permite observar apenas uma temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , para todos os copolímeros e, a ocorrência de pequeno ou nenhum aumento na  $T_g$  com a hidrogenação, sulfonação e modificação dos copolímeros. Este pequeno aumento foi atribuído ao fato de que a  $T_g$  observada corresponde aos segmentos da matriz polimérica e não aos segmentos da fase rica em agregados iônicos.

O estudo da viscosidade permitiu verificar a influência da introdução de grupos iônicos sobre as propriedades dos copolímeros em solução. Para os copolímeros não modificados observa-se uma linearidade da dependência de  $\eta_{sp}/c$  com a concentração para a faixa de concentração investigada (até 20g/l). Por outro lado, para os copolímeros com 5% de grupos iônicos a curva toma uma forma côncava ascendente a partir de uma concentração de aproximadamente 10 g/l. Além disso, para concentrações baixas de polímero, a viscosidade reduzida do ionômero é mais baixa que a viscosidade do polímero original, devido a interações intramoleculares dominantes, que contraem o novelo polimérico. Para concentrações mais altas de polímero, a viscosidade reduzida do ionômero é mais alta que a do polímero precursor, devido ao predomínio de interações intermoleculares.

## 7. SUGESTÕES

- Sintetizar copolímeros com outros grupos polares, como carboxilatos, e investigar sua influência sobre as propriedades térmicas e em solução dos ionômeros.
- Determinar as propriedades em solução de copolímeros estireno-isopreno e seus correspondentes ionômeros em um solvente altamente polar, como DMF.
- Sintetizar e hidrogenar copolímeros estireno-isopreno e butadieno-estireno utilizando métodos catalíticos, que segundo a literatura, são eficientes e mais atrativos econômica- e industrialmente.
- Determinar a influência de diferentes cátions sobre as propriedades dos ionômeros.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Molnar, A. and Eisenberg, A.; *Macromolecules*, 25, 5774(1992).
- 2 - Murali, R. and Eisenberg, A.; *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 26, 1385(1988).
- 3 - Eisenberg, A.; King, M.; "Ion-containing Polymers", Academic Press, p. 141, N.Y.(1977).
- 4 - Weiss, R.A.; Agarwal, P.K. and Lundberg, R.D.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 2719(1984).
- 5 - Albright, R.L.; Yarnell, P.A.; "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol.8, p.395, second edition, John Willey & Sons Inc., N.Y.(1987).
- 6 - Ultracki, L.A.; Walsh, D.J. and Weiss, R.A.; "Multiphase Polymers: Blends and Ionomers". Am. Chem. Soc., Whashington, 1989.
- 7 - Rees, R.W. and Vaughan, D.J.; *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 6, 287(1965).
- 8 - Ward, T.C. and Tobolsky, A.V.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 2403(1967).
- 9 - Otocka, E.P. and Kwei, T.K.; *Macromolecules*, 1, 401(1968).
- 10 - Bonotto, S. and Bonner, E.F.; *Macromolecules*, 1, 510(1968).

- 11- Macknight, W.J.; Kajiyama, T. and Mckenna, L.; Polym. Eng. Sci., 8, 267(1968).
- 12 - Marx, C.L. and Cooper, S.L; J. Macromol. Sci. Phys., B9, 19(1974).
- 13 - Tobolsky, A.V.; Lyons, P.F. and Hatta, N.; Macromolecules, 1, 515(1968).
- 14 - Ostocka, E.P. and Eirich, F.R.; J. Polym. Sci., A-2, 6, 927(1968).
- 15 - Pineri, M.; Meyer, C., Levelut, A.M. and Lambert, M.; J. Polym. Sci, A-2, 12, 115(1974).
- 16 - Eisenberg, A. and Yeager, H.L.; Eds., "Perfluorinated Ionomer Membranes", Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 180, Am. Chem. Soc., Washington, 1982.
- 17 - Fitzgerald, W.E. and Nielsen, L.E.; Proc. R. Soc. London Ser. A, A282, 137(1964).
- 18 - Erdi, N.Z. and Morawetz, H.; J. Colloid Sci., 19, 708(1964).
- 19 - Eisenberg, A. and Navratil, M.; Polym. Lett., 10, 537(1972).
- 20 - Eisenberg, A. and Navratil, M.; Macromolecules, 6, 604(1973).
- 21 - Brockman, N.L. and Eisenberg, A.; J. Polym. Sci. Phys. Ed., 23, 1145(1985).
- 22 - Eisenberg, A.; Macromolecules, 3, 147(1970).

- 23 - Marx, C.L.; Caulfield, D.F. and Cooper, S.L.; *Macromolecules*, 6, 344(1973).
- 24 - Macknight, W.J.; Taggart, W.P. and Stein, R.S.; *J. Polym. Symp.*, 45, 113(1974).
- 25 - Hodge, I.M. and Eisenberg, A.; *Macromolecules*, 11, 283(1978).
- 26 - Macknight, W.J. and Earnest, T.R. Jr.; *J. Polym. Sci: Macromol. Rev.*, 16, 41(1981).
- 27 - Yarusso, D.J. and Cooper, S.L.; *Polymer*, 26, 371(1985).
- 28 - Fujimura, M.; Hashimoto, T.; Karwai, H.; *Macromolecules*, 14, 1309(1981).
- 29 - Yarusso, D.J.; Cooper, S.L.; *Macromolecules*, 16, 1871(1983).
- 30 - Roche, E.J.; Stein, R.S.; Russel, T.P.; Macknight, W.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 18, 1497(1980).
- 31 - McGrath, J.E.; "New Elastomer Synthesis for high performance applications", Noyes Data Corporation, p.63, New Jersey, 1988.
- 32 - Makowski, H.S.; Lundberg, R.D. and Singhal, G.H. U.S Patent 3 870 841, 1975.
- 33 - Quentin, J.P. U.S. Patent 3 709 841, 1973.

- 34 - Noshay, A. and Robson, L.M.; J. Appl. Polym Sci., 20, 1885(1976).
- 35 - Zhou, Z.L. and Eisenberg, A.; J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed., 27, 657(1982).
- 36 - Moore, R.B. and Orlor, E.B.; Polym. Prepr., vol.34, 1, 852(1993).
- 37 - Lundberg, R.D. U.S. Patent 3 931 021, to Exxon Research and Engineering Company, 1976; U.S. Patent 4 183 611, to Exxon Research and Engineering Company, 1978.
- 38 - Lundberg, R.D. and Makowski, H.S.; J. Polym. Sci. Phys. Ed., 18, 1821(1980).
- 39 - Lundberg, R.D. and Phillips, R.R.; J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 20, 1143(1982).
- 40 - Peiffer, D.G. and Lundberg, R.D.; J. Polym. Sci.: Polym. chem. Ed., 22, 1757(1984).
- 41 - Ree, R.W.; U.S. Patent 3 264 272, assigned to E.I. Du Pont de Nemours & Co, 1966.
- 42 - Thaler, W.A.; Walker, T.O.; Lundberg, R.D. and Wagensommer, J.. U.S. Patent 4 442 011; assigned to Exxon Research and Engineering Co., 1984.
- 43 - Marin, M.G.; Monakov, Y.B. and Rafikov, S.R.; Uspekli Khim, 48, 722(1979).

- 44 - Schade, H. and Gartner, K.; *Plaste Kautschuk*, 21, 825(1974).
- 45 - Peiffer, D.G. and Lundberg, R.D.; *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.*, 22, 2051(1984).
- 46 - Hara, M. ; Wu, J.L. and Lee, A.H.; *Macromolecules*, 21, 2214((1988).
- 47 - Peiffer, D.G; Kim, M.K. and Kaladas, J.; *Polymer*, 29, 716(1988).
- 48 - Lundberg, R.D.; *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 19, 455(1978).
- 49 - Lundberg, R.D. and Makowski, H.S.; *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. chem.*, 19, 287(1978).
- 50 - Lundberg, R.D. U.S. Patent 3 931 021; to Exxon Research and Engineering Co., 1976.
- 51 - Hara, M.; Lee, A.H. and Wu, J.; *J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed.*, 25, 1407(1987).
- 52 - Joanny, J.F.; *Polymer*, 21, 71(1980).
- 53 - González, A.E.; *Polymer*, 24, 77(1983).
- 54 - Lantman, C.W.; Macknight, W.J.; Peiffer, D.G.; Simnha, S.K. and Lundberg, R.D.; *Macromolecules*, 20, 1096(1987).
- 55 - Bakeev, K.N. and Macknight, W.J.; *Macromolecules*, 24, 4578(1991).

- 56 - Dowling, K.C. and Thomas, J.K.; *Macromolecules*, 24, 4123(1991).
- 57 - Aldebert, P.; Dreyfus, B. and Pineri, M.; *Macromolecules*, 19, 2651(1986).
- 58 - Wang, J.; Peiffer, D.G.; Shuely, W.J. and Chu, B.; *Macromolecules*, 24, 790(1991).
- 59 - Pedley, A.M.; Higgins, J.S.; Peiffer, D.G. and Rennie, A.R.; *Macromolecules*, 23, 2494(1990).
- 60 - Pettit, L.D. and Bruckenstein, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 5, 4783(1966).
- 61 - Aklonis, J.J.; Macknight, W.J. and Shen, M. "Introduction to Polymer Viscoelasticity", John Wiley & Sons, N.Y.
- 62 - Rahrig, D.; Macknight, W.J. and Lenz, R.W.; *Macromolecules*, 12, 195(1979).
- 63 - Agarwal, D.K.; Makowski, H.S. and Lundberg, R.D.; *Macromolecules*, 13, 1679(1980).
- 64 - Eisenberg, A. and Navratil, M.; *J. Polym. Sci. B*, 10, 537(1972).
- 65 - Eisenberg, A.; King, M. and Navratil, M.; *Macromolecules*, 6, 734(1973).
- 66 - Navratil, M. and Eisenberg, A.; *Macromolecules*, 7, 84(1974).



- 67 - Jenkins, A.D.; Ledwig, A.; "Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., p.350, London, (1974).
- 68 - Szwarc, M.; Nature, 178, 1168(1956).
- 69 - Fetters, L.J.; J. Polym. Sci., Part C, 26, 1(1969).
- 70 - Morton, M.; Milkovich, R.; J. Polym. Sci., Part A, 1, 443(1963).
- 71 - Morton, M.; Rembaum, A.A. and Hall, J.L.; J. Polym. Sci., Part A, 1, 461(1963).
- 72 - Morton, M.; Bostick, E.E. and Clarke, R.G.; J. Polym. Sci., Part A, 1, 475(1963).
- 73 - Morton, M.; Fetters, L.J. and Bostick, E.E.; J. Polym. Sci., Part C, 1, 311(1963).
- 74 - Szwarc, M.; Polymer Engineering and Science, vol.13. , 1, (1973).
- 75 - Morton, M.; Macromol. Rews., 2, 71(1967).
- 76 - Robson, F.S.; Scott, E.G. and Mark, E.N.; Macromolecules, 24, 2920(1991).
- 77 - Jacobi, M.A.M; "Reticulados Deuterados - Síntese, Caracterização e Estudo de seu mecanismo de Deformação via RMN-<sup>1</sup>H". Dissertação de Mestrado, PPGEEMM, UFRGS(1985).

78 - Morton, M.; MTP Int. Rev. Sci.; Macromol. Sci.; Phys. Chem. Ser. One, 8, 1(1972).

79 - Winstein, S. and Robison, G.C.; J. Am. Chem. Soc., 80, 169(1958).

80 - Kraus, C.A.; J. Phys. Chem., 60, 129(1956).

81 - Odian, G.; "Principles of Polymerization", John Wiley & Sons, Inc., N.Y.(1981).

82 - Johnson, A.F. and Worsfold, D.J.; Makromol. Chem., 85, 273(1965).

83 - Tobolsky, A.V. and Rogers, C.E.; J. Polym. Sci., 40, 73(1959).

84 - Spirin, Y.L., Polyakov, D.K.; Gantmakher, A.A. and Medvedev, S.S.; J. Polym. Sci., 53, 233(1961).

85 - Spirin, Y.L ; Arest-Yakubovich, A.A.; Polyakov, D.K.; Gantmakher, A.A. and Medvedev, S.S.; J. Polym. sci., 58, 1181(1962).

86 - Morton, M.; Sanderson, R.D. and Sakata, R.; Polym. Lett., 9, 61(1971).

87 - Morton, M.; Sanderson, R.D. and Sakata, R.; Macromolecules, 6, 181(1973).

88 - Grassie, N. and Scott, G.; "Polymer Degradation & Stabilization", Cambridge University Press, Cambridge, 1985.

89 - Gotro, J.T. and Graessley, W.W.; Macromolecules, 17, 2767(1984).

- 90 - Steans, R.S. and Forman, L.E.; J. Polym. Sci., vol XLI, 381(1959).
- 91 - Morton, M.; "Science and Techonology of Rubber", Academic Press, Inc., London, 1978.
- 92 - Rachapudy, H.; Smith, G.G.; Raju, V.R. and Graessley, W.W.; J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 17, 1211(1979).
- 93 - Hsieh, H.L. and Yeh, H.C.; Polym. Prepr., 26(2), 25(1985).
- 94 - Mohajer, Y.; Wilkes, G.L.; Wang, I.C. and McGrath, J.E.; Polymer, 23, 1523(1982).
- 95 - Wang, I.C.; Minton, R.J. and McGrath, J.E.; Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 24(2), 28(1983).
- 96 - Harwood, H.J.; Russel, D.B.; Verthe, A and Zymonas, J.; Makromol. Chem., 163, 1(1973).
- 97 - Gehlsen, M.D. and Bates, F.S.; Macromolecules, 26, 4122(1993).
- 98 - Velichkova, R.; Toncheva, V.; Antonov, C.; Alexandrov, V.; Pavlova, S.; Dubrovina, L. and Gladkova, E.; J. Appl. Polym. Sci., 42, 3083(1991).
- 99 - Mohammadi, N.A. and Rempel, G.L.; Macromolecules, 20, 2362(1987).
- 100 - Edwards, H.G.M.; Johnson, A.F.; Lewis, I.R. and Macleod, M.A.; Polymer, 34, 15(1993).

- 101 - Mohammadi, N.A. and Rempel, G.L.; *J. Mol. Catal.*, 50, 259(1989).
- 102 - Miller, C.E.; *J. Chem Educ.*, 42, 254(1965).
- 103 - Dows, D.A.; Pimentel, G.C. and Whittle, E.; *J. Chem. Phys.*, 23, 1606(1955).
- 104 - Foner, S.F. and Hudson, R.C.; *J. Chem Phys.*, 28, 719(1958).
- 105 - Hunig, S.; Muller, H.R. and Thier, W.; *Angew. Chem. Ed. Eng.*, 4, 271(1965).
- 106 - Aylward, F. and Sawistowska, M.; *Chem. Ind.*, 404(1962).
- 107 - Aylward, F. and Sawistowska, M.H.; *Chem. Ind.*, 484(1962).
- 108 - Hunig, S.; Muller, H.R. and Thier, W.; *Tetrahedron Lett.*, 353(1961).
- 109 - Corey, E.J.; Mock, W.L. and Pasto, D.J.; *Tetrahedron Lett.*, 347(1961).
- 110 - Van Tamelen, E.E. and Dewey, R.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3729(1961).
- 111 - Hunig, S.; Muller, H.R. and Thier, W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 2, 214(1963).
- 112 - Cusak, N.J.; Reese, C.B.; Risius, A.C. and Roozpeikar, B.; *Tetrahedron*, 32, 2157(1976).
- 113 - Nakagawa, T. and Okawara, M.; *J. polym. Sci., A-1*, 6, 1795(1968).

- 114 - Mango, L.A. and Lenz, R.W.; Makromol. Chem., 163, 13(1973).
- 115 - Sanui, K.; Macknight, W.J. and Lenz, R.W.; J. Polym. Sci B, 11, 427(1973).
- 116 - Storey, R.F. and George, S.E.; Proc. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Mat. Sci. Eng., 58, 985(1988).
- 117 - Chen, H.Y.; J. Polym. Sci Polym Lett. Ed., 15, 271(1977).
- 118 - Hahn, S.; Polym. Prepr., 33(1), 207(1992).
- 119 - Hahn, S.; J. Polym. Sci., Polym. Chem., 30, 397(1992).
- 120 - Ballini, R.; Marcontoni, E. and Petrini, M.; Tetrahedron, 45, 6791(1989).
- 121 - March, J.; "Advanced Organic Chemistry", 3rd ed., Wiley-Interscience, p.693, N.Y., 1985.
- 122 - Thier, W.; Ph.D. Thesis, Universität Würzburg, 1964.
- 123 - Nicolini, L.F. Dissertação de Mestrado, IQ-UFRGS(1992).
- 124 - Juaristi, E. et ali.; Journal of Organic Chemistry, vol.48, 2603(1983).
- 125 - Tung, L.H.; J. Appl. Polym. Sci., 24, 953(1979).
- 126 - Annighöfer, F. and Gronski, W.; Colloid & Polymer Sci., 261, 15-25(1983).

- 127 - Adams, H.E. et al. Rubber Chem. Technol., 45, 1253(1972).
- 128 - Morita, H.; Tobolsky, A.V.; J. Am. Chem. Soc., vol.79, 22, 5853(1957).
- 129 - Noshay, A.; McGrath, J.E.; "Block Copolymers - Overview and Critical Survey", Academic Press, p.190, N.Y.(1987).
- 130 - Zelinski, R. and Childers, C.W.; Rubber Chem. Technol., 41(1), 161(1968).
- 131 - Conley, R.T.; "Infrared Spectroscopy", second edition, Allyn and Bacon Inc., Boston, 1985.
- 132 - Bellamy, L.J.; "Infrared Spectra of the complex Molecules", vol.1, third edition, Chapman and Hall Ltda, London(1975).
- 133 - "The Aldrich Library of Infrared Spectra", edition III, edited by Pouchert, C.J., Aldrich Chemical Company, Inc., p.559, 1981.
- 134 - Bühler, F. and Gronski, W.; Makromol. Chem., 187, 2019(1986).
- 135 - Sardelis, K.; Michels, H.J; Allen, G.; Polymer, 25, 1011(1984).
- 136 - Mochel, V.D.; Rubber Chem Technol., 40(4), 1200(1967).
- 137 - Sato, H.; Tanaka, Y.; J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed., 17, 3551(1979).
- 138 - Tanaka, Y.; Progress in Polymer Science, 14, 339(1989).
- 139 - Kakati, D.K.; Gosain, R. and George, M.H. Polymer, 35, 398(1994).

140 - Barth, H.G.; May, J.W. "Modern Methods of Polymer Characterization",  
John Wiley, p.227, N.Y.(1991).

ANEXO 1: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H do antioxidante 2,6-diterc-butil-p-cresol.

