

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE IONÔMEROS
OBTIDOS A PARTIR DE COPOLÍMEROS
ESTATÍSTICOS E EM BLOCO DE ISOPRENO E
ESTIRENO.**

ADRIANE GOMES SIMANKE

ENGENHEIRA QUÍMICA

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, entre Março de 1991 e Fevereiro de 1994, sob a orientação da Prof^a. Dr^a . 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 Prof^a. Dr^a. Liane Lucy de Lucca Freitas e pelos seguintes membros da banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul:

**Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
PPGEMM - Escola de Engenharia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

**Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

**Prof. Dr. César Liberato Petzhold
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

AGRADECIMENTOS

- À Prof^ª. Dr^ª. Liane Lucy de Lucca Freitas obrigado pela orientação durante a realização deste trabalho.

- À Prof^ª. Dr^ª. Marly Antônia Maldaner Jacobi obrigado pelo auxílio, colaboração e interesse demonstrados, especialmente na realização das polimerizações aniônicas.

- À colega Mara Regina Linck, com quem dividi várias etapas deste trabalho, obrigado pela amizade, incentivo, companheirismo. Obrigado, também, por algumas das medidas realizadas no DSC e GPC.

- Aos colegas do Laboratório de Polímeros K-206 pela amizade e interesse demonstrados durante todo o trabalho, em especial à Cléia, Eduardo, Luiz e Bandeira.

- À minha família e amigos pela compreensão, apoio e incentivo, principalmente durante "a longa espera".

- Aos Professores Dr. Roberto de Souza e Dr. Jairton Dupont e aos colegas do Laboratório K-110 pela colaboração e interesse demonstrados na realização das hidrogenações catalíticas.

- Ao César Petzhold pelas determinações de alguns pesos moleculares dos copolímeros, através de GPC.

- Aos colegas, professores e funcionários do Instituto de Química da UFRGS pelo interesse e serviços prestados em diversas ocasiões, em especial aos funcionários Joyce Martins e Edson Schwartz de Melo.

- A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e que, mesmo sem citá-los, permanecerão sempre na minha lembrança.

- À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

OBSERVAÇÃO

Partes deste trabalho foram apresentadas em congressos:

- Simanke, A.G.; Linck, M.R.; Jacobi, M.A.M.; Freitas, L.L.; SÍNTESE DE IONÔMEROS A PARTIR DE COPOLÍMEROS ISOPRENO-ESTIRENO. 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QM-60; Caxambu, Maio de 1994.

- Simanke, A.G.; Linck, M.R.; Jacobi, M.A.M.; Freitas, L.L.; SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SODIUM POLY(ETHYLENE-*alt*-PROPILENE-*co*-3-METHYL-BUTENE)-*co*-STYRENE SULFONATE. Anais do 2nd Ibero-American Polymer Symposium, 4nd Latin-American Polymer Symposium e 6th International Macromolecular Colloquium 1, 582; Gramado, Setembro de 1994.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A_t	- área transversal
DSC	- Calorimetria Diferencial de Varredura
F	- força
FTIR	- Infravermelho com Transformada de Fourier
G	- módulo elástico
GPC	- Cromatografia de Permeação em Gel
l	- comprimento final
l ₀	- comprimento inicial
\bar{M}_n	- peso molecular numérico médio
\bar{M}_w	- peso molecular ponderal médio
\bar{M}_w/\bar{M}_n	- polidispersão
M_1 e M_2	- monômeros
PI	- poliisopreno
PS	- poliestireno
RMN- ¹ H	- Ressonância Magnética Nuclear de Próton
r_1 e r_2	- razões de reatividade dos monômeros
SANS	- espalhamento de nêutrons em baixo ângulo
SAXS	- espalhamento de raios X em baixo ângulo
SI	- copolímero estatístico poli(isopreno)-poli(estireno)
SIH	- copolímero SI hidrogenado

SIHS	- copolímero SIH sulfonado
SIHSNa	- ionômero estatístico
SIS	- copolímero tribloco poli(estireno)-b-poli(isopreno)-b-poli(estireno)
SISH	- copolímero SIS hidrogenado
SISHS	- copolímero SISH sulfonado
SISHSNa	- ionômero com os íons localizados nas extremidades da cadeia
T_c	- temperatura crítica
T_g	- temperatura de transição vítrea
THF	- tetrahidrofurano
T_m	- temperatura de fusão
TSH	- p-toluenossulfonilhidrazida
α	- alongação
ε	- deformação
σ	- tensão

ÍNDICE

1.Introdução	1
1.1 Objetivos do Trabalho	5
2. Parte Teórica.....	6
2.1 Copolímeros: Definição, Classificação e Propriedades.....	6
2.2 Polimerização Aniônica	9
2.2.1 Influência da Polaridade do Meio na Microestrutura de Polímeros Diênicos	11
2.2.2 Influência da Polaridade do Meio na Velocidade de Reação e na Obtenção de Copolímeros Estatísticos.....	14
2.2.3 Obtenção de Copolímeros Triblocos	17
2.3 Hidrogenação de Polímeros e Copolímeros Diênicos.....	20
2.3.1 Método Estequiométrico de Hidrogenação (Diimida)	21
2.3.2 Métodos Catalíticos de Hidrogenação	27
2.3.2.1 Hidrogenação na Presença de Catalisadores Heterogêneos	27
2.3.2.2 Hidrogenação na Presença de Catalisadores Homogêneos	29
2.4 Sulfonação de Poliestireno e Neutralização dos Grupos Sulfônicos Resultantes	31
2.5 Estrutura dos Ionômeros	32
2.6 Propriedades dos Ionômeros	41

2.6.1 Temperatura de Transição de Vítrea (T _g)	41
2.6.2 Propriedades Mecânicas	42
2.6.2.1 Propriedades Mecânicas de Elastômeros	44
3. Parte Experimental	48
3.1 Equipamentos Utilizados	48
3.2 Reagentes e Solventes	49
3.3 Purificação dos Solventes e Monômeros	51
3.3.1 Purificação e Secagem dos Solventes	51
3.3.1.1 Secagem de Benzeno, Xileno e Ciclohexano	51
3.3.1.2 Purificação e Secagem de Trietilamina	51
3.3.1.3 Purificação e Secagem de THF	51
3.3.1.4 Secagem de 1,2-Dicloroetano	52
3.3.1.5 Purificação e Secagem de Butanona	52
3.3.2 Purificação Prévia dos Monômeros	52
3.3.2.1 Purificação de Isopreno	52
3.3.2.2 Purificação de Estireno	53
3.4 A Linha de Alto Vácuo	53
3.4.1 Descrição da Linha de Alto Vácuo	55
3.4.2 Operações Básicas na Linha de Alto Vácuo	56
3.4.2.1 Secagem da Aparelhagem de Vidro	56

3.4.2.2 Desgaseificação do Solvente	56
3.5 Preparação da Solução de n-Butil-Lítio	57
3.5.1 Diluição de n-Butil-Lítio	57
3.5.2 Titulação da Solução de n-Butil-Lítio	58
3.6 Purificação dos Monômeros na Linha de Alto Vácuo	59
3.7 Polimerização Aniônica	60
3.7.1 Purificação da Mistura de Solventes	61
3.7.2 Síntese dos Copolímeros	62
3.7.2.1 Obtenção dos Copolímeros Estatísticos SI	62
3.7.2.2 Obtenção dos Copolímeros Triblocos SIS	63
3.8 Extração com Acetona	64
3.9 Hidrogenação dos Copolímeros	65
3.9.1 Hidrogenação na Presença de Pd-CaCO ₃	65
3.9.2 Hidrogenação na Presença de Trietilalumínio e Acetilacetato de Níquel (Ni(acac) ₂)	66
3.9.3 Hidrogenação na Presença do Catalisador de Wilkinson [RhCl(PPh ₃) ₃] ..	67
3.9.4 Hidrogenação com Diimida	68
3.10 Sulfonação	68
3.10.1 Preparação da Solução de Sulfato de Acetila	68
3.10.2 Reação de Sulfonação dos Anéis Aromáticos dos Copolímeros	69
3.10.3 Preparação e Padronização da Solução 0,1 M de NaOH alcoólico	70

3.10.4 Titulação do Polímero Sulfonado	71
3.10.5 Neutralização	71
3.10.6 Determinação da Quantidade Total de Lítio Presente na Solução de n-Butil-Lítio	71
3.11 Preparação de Filmes	72
3.12 Caracterização dos Copolímeros	72
3.12.1 Obtenção de Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier	72
3.12.2 Obtenção de Espectros de RMN- ¹ H	73
3.12.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	73
3.12.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	74
3.13 Obtenção de Curvas de Tensão-Deformação	74
4. Resultados e Discussões	75
4.1 Copolímeros Estatísticos e em Bloco de Isopreno e Estireno	75
4.1.1 Caracterização dos Copolímeros Sintetizados	76
4.1.1.1 Espectros de Infravermelho	76
4.1.1.2 Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN- ¹ H) .	79
4.1.1.3 Determinação da Composição dos Copolímeros	82
4.1.1.4 Determinação da Microestrutura dos Copolímeros	83
4.1.1.5 Determinação do Peso Molecular	85
4.2 Hidrogenação dos Copolímeros de Isopreno e Estireno	89
4.2.1 Hidrogenação na Presença de Pd-CaCO ₃	89

4.2.2 Hidrogenação na Presença de Trietilalumínio e Acetilacetato de Níquel ($\text{Ni}(\text{acac})_2$)	91
4.2.3 Hidrogenação na Presença do Catalisador de Wilkinson - $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)$	93
4.2.4 Hidrogenação com Diimida	95
4.3 Sulfonação e Neutralização	104
4.4 Temperatura de Transição Vítrea (T_g)	107
4.5 Propriedades Mecânicas	112
5. Conclusões	120
6. Bibliografia	123
7. Apêndice	133

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Microestrutura de PI preparados via polimerização aniônica em diferentes solventes, usando o contra-íon lítio	13
Tabela 2.2 - Razões de Reatividade (iniciador alquil-lítio)	15
Tabela 3.1 - Condições utilizadas nas hidrogenações utilizando como catalisador Pd-CaCO ₃	66
Tabela 4.1 - Composição dos copolímeros SIS e SI obtidos via síntese aniônica utilizando como iniciador n-BuLi	82
Tabela 4.2 - Microestrutura das unidades de isopreno	84
Tabela 4.3 - Peso molecular e polidispersão dos copolímeros sintetizados obtidos através de GPC.....	85
Tabela 4.4 - Pesos moleculares obtidos via GPC dos copolímeros originais, hidrogenados e sulfonados	103
Tabela 4.5 - Temperatura de Transição Vítreia (T _g)	109
Tabela 4.6 - Valores do módulo elástico obtidos para diferentes alongações	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação esquemática das curvas módulo versus temperatura para (a) copolímero estatístico típico; (b) copolímero em bloco (com duas fases)	8
Figura 2.2 - Equilíbrio proposto por Morton et alli.	14
Figura 2.3 - Copolimerização de estireno-dieno via adição seqüencial de monômeros	18
Figura 2.4 - Reações competitivas da diimida: Hidrogenação da olefina e Desproporcionamento ou auto-hidrogenação originando hidrazina e N ₂	23
Figura 2.5 - Estrutura do Irganox 1010	26
Figura 2.6 - Difratoograma de Raios-X: (a) polietileno de baixa densidade; (b) copolímero etileno-ácido metacrílico; (c) ionômero	34
Figura 2.7 - Distribuição esquemática dos agregados iônicos nos ionômeros	36
Figura 2.8 - Representação esquemática da morfologia de ionômeros estatísticos com diferentes concentrações de íons: baixa, média e alta.	40
Figura 2.9 - Curva típica tensão x deformação (%) obtida para um elastômero	44
Figura 3.1 - Linha de alto vácuo utilizada nas reações de polimerização	54
Figura 3.2 - Sistema utilizado para a preparação da solução de n-BuLi na linha de vácuo	57
Figura 3.3 - Reação entre n-BuLi e 4-bifenilmetanol	58
Figura 3.4 - Aparelhagem utilizada nas polimerizações aniônicas	60
Figura 4.1 - Espectro de infravermelho obtido para o copolímero tribloco SIS 06116	77

Figura 4.2 - Espectro de infravermelho obtido para o copolímero estatístico SI 1074	78
Figura 4.3 - Espectro de RMN- ¹ H do copolímero tribloco SIS 1351	81
Figura 4.4 - Espectro de RMN- ¹ H do copolímero estatístico SI 1074	81
Figura 4.5 - Curva típica de distribuição de peso molecular de um copolímero tribloco SIS obtida por GPC	86
Figura 4.6 - Espectros de RMN- ¹ H: (a) Poliestireno extraído com acetona; (b) Poliestireno preparado através de polimerização aniônica	88
Figura 4.7 - Espectros de RMN- ¹ H: (a) Copolímero SI original; (b) Copolímero SI após a reação de hidrogenação na presença do catalisador de Pd-CaCO ₃	90
Figura 4.8 - Espectros de RMN- ¹ H: (a) Poliisopreno comercial; (b) Poliisopreno após a reação de hidrogenação na presença de trietilalumínio e acetilacetato de níquel	92
Figura 4.9 - Espectros de RMN- ¹ H: (a) Copolímero SI original; (b) Copolímero SI após a reação de hidrogenação na presença do catalisador de Wilkinson	94
Figura 4.10 - Espectros de RMN- ¹ H do copolímero SIS 1351: (a) original; (b) após a reação de hidrogenação com diimida	96
Figura 4.11 - Espectros de RMN- ¹ H do copolímero SI 1074: (a) original; (b) após a reação de hidrogenação com diimida	97
Figura 4.12 - Espectros de infravermelho do copolímero tribloco SIS 06116: (a) original; (b) após a reação de hidrogenação com diimida ..	99
Figura 4.13 - Espectros de infravermelho do copolímero estatístico SI 1074: (a) original; (b) após a reação de hidrogenação com diimida	100
Figura 4.14 - Espectros de RMN- ¹ H de um copolímero estatístico SI 10100; (a) original; (b) após a reação com diimida na presença de trietilamina	102
Figura 4.15 - Espectros de RMN- ¹ H do copolímero tribloco SIS 1351: (a) sulfonadol; (b) hidrogenado; (c) original	106

Figura 4.16 - Curvas de DSC obtidas para o copolímero tribloco SIS 0764 e seus derivados: (a) SIS 0764; (b) SISH 0764; (c) SISHS 0764; (d) SIHSNa 0764	108
Figura 4.17 - Curvas de DSC obtidas para o copolímero estatístico SI 1074 e seus derivados: (a) SI 1074; (b) SIH 1074; (c) SIHS 1074; (d) SIHSNa 1074	108
Figura 4.18 - Curvas Tensão x Elongação para ionômeros com pesos moleculares de 73600 e 74400 e teores de íons de 6 e 10 %, respectivamente	113
Figura 4.19 - Curvas Tensão x Elongação para ionômeros com peso molecular de 47000 e teores de íons de 7 e 10 %	114
Figura 4.20 - Curvas Tensão x Elongação com histerese para os ionômeros SIHSNa 1074 e SIHSNa 1047	116
Figura 4.21 - Curvas Tensão x Elongação com histerese para ionômeros com pesos moleculares entre 64000-74000	117
Figura 7.1 - Espectro de RMN- ¹ H do antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol	134
Figura 7.2 - Representação simplificada das reações envolvidas na síntese dos ionômeros	135

RESUMO

Ionômeros constituem-se numa classe de materiais interessantes do ponto de vista tecnológico devido a suas propriedades especiais. No caso de ionômeros elastoméricos, estes materiais apresentam uma combinação de propriedades elastoméricas e termoplásticas, sendo vantajosos do ponto de vista de processamento e reciclagem.

Neste trabalho, foram obtidos iônmeros a partir de copolímeros estatísticos e em bloco de isopreno e estireno, com teores de íons variando de 6 à 10 %. Os copolímeros foram preparados através de polimerização aniônica e caracterizados via RMN-¹H, FTIR e GPC.

As ligações duplas das unidades de isopreno foram reduzidas utilizando-se como agente hidrogenante a diimida, gerada *in situ* pela termólise da p-toluenossulfonilhidrazida. Através de RMN-¹H comprovou-se que houve uma redução de quase 100 % das ligações duplas. Através de GPC verificou-se que não ocorreu alteração dos pesos moleculares dos copolímeros durante a hidrogenação.

Uma solução de sulfato de acetila foi utilizada para introduzir grupamentos -SO₃H nas unidades de estireno dos copolímeros hidrogenados. Observou-se que os grupamentos sulfônicos estavam localizados preferencialmente na posição "para" do anel aromático. Também após a sulfonação não foi verificada alteração significativa dos pesos moleculares dos

copolímeros. Os grupamentos sulfônicos foram neutralizados com trimetilsilanolato de sódio.

Através de DSC verificou-se que ocorreu apenas uma pequena variação nos valores de T_g dos ionômeros em relação aos valores observados para seus copolímeros originais.

Ensaio de tensão-deformação mostraram que ocorre um aumento da resistência à deformação e uma diminuição da deformação residual dos ionômeros como o aumento do teor de íons e do peso molecular dos copolímeros.

ABSTRACT

Ionomers are an interesting class of materials from the technological point of view due to their special properties. In the case of elastomeric ionomers these materials present a combination of elastomeric and thermoplastic properties, interesting from processing and recycling point of view.

In this work, ionomers were prepared from isoprene and styrene random and block copolymers, with ion contents varying from 6 to 10 %. The copolymers were prepared by anionic polymerization and characterized by $^1\text{H-NMR}$, FTIR and GPC.

The double bonds of isoprene units were reduced using the diimide as an hydrogenating agent, produced *in situ* by the thermolysis of *p*-toluenesulfonylhydrazine. It was observed by $^1\text{H-NMR}$ an almost complete reduction of the double bonds. The GPC analysis showed that there was no variation in the molecular weight of the copolymers during the hydrogenation reaction.

An acetyl sulfate solution was used to introduce $-\text{SO}_3\text{H}$ groups in the styrene units of the hydrogenated copolymers. It was observed that the sulfonic groups were introduced preferentially in the para position of the aromatic ring. Also, after the sulfonation, no significant variation in the molecular weight of the copolymers was observed. The sulfonic groups introduced were neutralized with sodium trimethylsilanolate.

Only a small variation in the T_g values of the ionomers, when compared with the values of their original copolymers, was observed in the DSC traces.

Stress-strain experiments showed an improvement in the strain resistance and in the residual strain as the ions content and the molecular weight of the copolymers increase.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos têm sido, ao longo dos anos, objeto de extraordinário interesse tanto do ponto de vista científico como tecnológico. O interesse por estes materiais se deve às suas propriedades especiais e a sua grande faixa de aplicação, suprimindo os mais diversos requisitos quanto à forma, resistência mecânica e química, entre outros, de uma maneira eficaz e econômica. Nestas condições, eles têm substituído materiais mais clássicos, tais como vidro e madeira, tornando-se muito utilizados nos dias de hoje. Porém, para sua aplicação apropriada, é necessário um estudo abrangente da relação entre suas propriedades e estrutura, visando prever seu comportamento, aplicabilidade e limitações.¹

Os elastômeros termoplásticos constituem uma classe importante entre os materiais poliméricos.² O termo elastômero termoplástico é usado para descrever uma grande variedade de materiais que apresentam propriedades elastoméricas à temperatura ambiente, mas que podem ser processados como termoplásticos a temperaturas mais elevadas. Entre os elastômeros termoplásticos encontram-se os copolímeros em bloco e os ionômeros. Os copolímeros em bloco apresentam uma porção elastomérica predominante, alternada com blocos vítreos mais curtos, apresentando estrutura geral A-B-A ou $(A-B)_n$, onde o componente A representa um bloco de polímero vítreo e B um bloco de polímero elastomérico.³ Ionômeros são polímeros orgânicos constituídos por cadeias de baixa polaridade, que apresentam uma concentração relativamente baixa (<15%) de grupos iônicos ligados a elas.^{4,5} Os grupos iônicos podem estar espaçados aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica, localizados em intervalos regulares ou, ainda, localizados apenas nos terminais da cadeia (ionômeros telequéricos).

Os elastômeros termoplásticos são bastante importantes por apresentarem uma combinação de termoplasticidade e elasticidade. Este comportamento é, geralmente, atribuído à morfologia multifásica destes sistemas. Os blocos rígidos (nos copolímeros em bloco) ou os grupos iônicos (nos ionômeros) se associam, gerando uma separação de fases a nível microscópico, onde pequenos domínios rígidos ficam dispersos na matriz elastomérica, porém quimicamente ligados à ela. Estes domínios formam pontos de reticulação multifuncionais, conferindo aos materiais resultantes propriedades mecânicas semelhantes àsquelas dos reticulados químicos obtidos pela vulcanização de elastômeros. Porém, diferentemente dos reticulados químicos, estes reticulados físicos são termorreversíveis. Em temperaturas elevadas, os domínios rígidos fundem, permitindo que o polímero escoe quando submetido a uma tensão apropriada. Resfriados, os domínios rígidos voltam a se formar, conferindo novamente propriedades elastoméricas ao material.^{2,4} Outro fator importante a considerar nestes materiais é a relativa facilidade com que podem ser reciclados quando comparados aos elastômeros vulcanizados.⁶ Esta facilidade de reprocessamento se deve ao fato de que os reticulados físicos formados podem ser revertidos pela adição de solventes apropriados e/ou pela elevação da temperatura.

No caso especial dos ionômeros, a introdução de alguns grupos iônicos causa não só mudanças profundas nas propriedades mecânicas do material, mas também confere ao mesmo maior resistência à abrasão, melhor adesividade e melhores propriedades ópticas.^{5,7}

As propriedades dos ionômeros dependem de vários fatores. Entre eles estão a natureza da cadeia polimérica (plástico ou elastômero), a concentração de grupos funcionais (0 - 15 %), a estrutura do grupo funcional (carboxilato, sulfonato,

fosfonato, etc.), a natureza do contra-íon (amina, metal monovalente ou multivalente) e o grau de neutralização (0 - 100 %).^{4,8}

Os ionômeros são geralmente preparados pela copolimerização de um monômero apolar (em maior proporção) com uma pequena quantidade de um monômero funcionalizado ou pela funcionalização direta de um polímero pré-formado.^{4,5,9,10} O grupamento ácido ou básico é, então, parcial ou completamente neutralizado para formar o ionômero.¹¹

A maioria dos ionômeros de interesse comercial contém como espécie iônica grupos carboxilato ou sulfonato. Outros sais tais como fosfonatos, sulfatos, tioglicolatos, sais de amônia e piridina também têm sido estudados, mas não com a mesma extensão que os carboxilatos e sulfonatos.^{4,12,13}

Em geral, ionômeros carboxilados são preparados através da copolimerização de ácido acrílico ou metacrílico com etileno, estireno ou comonômeros similares via radicais livres.^{4,14} O copolímero resultante apresenta grupamentos ácidos que podem ser neutralizados até o grau desejado com hidróxidos metálicos, acetatos ou sais similares.

A rota sintética mais utilizada para a preparação de ionômeros sulfonados é, geralmente, a modificação de um polímero pré-formado, embora existam trabalhos descrevendo a copolimerização de monômeros sulfonados com estireno.^{11,15-18}

Uma vantagem da técnica de copolimerização é a redução, ou mesmo a eliminação, de reações secundárias indesejáveis. No entanto, o método da copolimerização tem utilização limitada, pois, muitas vezes, os monômeros apresentam valores das razões de reatividade (r_1 e r_2) desfavoráveis à obtenção de

uma distribuição homogênea dos grupos funcionais na cadeia polimérica.⁹ A modificação de um polímero pré-formado facilita, por outro lado, a obtenção de uma distribuição aleatória dos grupos funcionais ao longo da cadeia polimérica, originando cadeias relativamente homogêneas. Além disso, torna-se possível a obtenção de pré-polímeros através de técnicas de polimerização que permitam obtê-los com estreita distribuição de peso molecular, que é importante quando se deseja estabelecer relações entre a estrutura e as propriedades dos materiais.¹⁰

1.1 OBJETIVOS DO TRABALHO

Neste trabalho, pretende-se obter ionômeros com propriedades elastoméricas, apresentando os grupos iônicos distribuídos homogeneamente ao longo da cadeia polimérica ou concentrados nas extremidades da mesma, a fim de se estudar a influência da estrutura da cadeia, bem como do teor de íons e do peso molecular nas propriedades mecânicas dos materiais obtidos.

Para a obtenção dos ionômeros, a seguinte rota sintética está sendo proposta:

- Preparação de copolímeros estatísticos e triblocos de isopreno-estireno com baixos teores de estireno (entre 5 e 10 %), a fim de preservar as propriedades elastoméricas do sistema. Os polímeros deverão ser preparados através de polimerização aniônica a fim de obter uma estreita distribuição de pesos moleculares.

- Hidrogenação das ligações duplas das unidades de isopreno, a fim de melhorar a estabilidade térmica e química das cadeias.

- Sulfonação das unidades de estireno e, posteriormente, neutralização dos grupos sulfônicos introduzidos no anel aromático com um sal de metal alcalino.

O estudo das propriedades mecânicas dos ionômeros obtidos será realizado através de ensaios de tensão-deformação.

2. PARTE TEÓRICA

Os assuntos serão apresentados conforme as etapas a serem seguidas na obtenção dos ionômeros. Inicialmente serão revisados alguns conceitos básicos a respeito de copolímeros, passando pelas reações envolvidas na obtenção dos ionômeros, chegando-se finalmente ao estudo da estrutura e propriedades dos ionômeros propriamente ditos.

2.1 COPOLÍMEROS: DEFINIÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E PROPRIEDADES

Copolímeros são polímeros formados a partir de dois ou mais monômeros e despertam grande interesse tecnológico por combinarem propriedades dos homopolímeros individuais, resultando, muitas vezes, em um material com melhores características físicas e um melhor balanço das propriedades mecânicas do que os homopolímeros ou misturas físicas dos mesmos.^{19,20}

Dependendo dos monômeros escolhidos e dos métodos de síntese utilizados, diferentes distribuições das unidades estruturais na cadeia polimérica podem ser obtidas.²¹ Os copolímeros podem ser subdivididos em quatro tipos principais:

(1) Copolímeros Estatísticos - quando a distribuição dos dois monômeros na cadeia é completamente aleatória.

AABBABAAAABBBABABABBAAABABAABBBAAABABBA

Especialmente interessantes são aqueles copolímeros em bloco cujos segmentos são incompatíveis. Neste caso, os copolímeros apresentam mais de uma fase, porém, os tamanhos dos domínios são muito menores do que aqueles encontrados nas misturas físicas dos homopolímeros correspondentes. Isto se deve à influência da ligação covalente entre os blocos, que restringe o crescimento dos domínios. O tamanho pequeno dos domínios e a excelente aderência entre as fases podem produzir um alto grau de transparência e uma melhora nas propriedades mecânicas.^{3,20,23,24,25} Os copolímeros estatísticos, por outro lado, apresentam, em geral, uma única fase, já que as seqüências de um mesmo componente são muito pequenas para provocar separação de fases²⁰ e as suas propriedades representam uma média das propriedades dos seus homopolímeros. Os copolímeros estatísticos geralmente apresentam uma única T_g , dependente da composição monomérica e intermediária entre as T_g s dos homopolímeros²⁰, enquanto os copolímeros em bloco, mais interessantes do ponto de vista tecnológico e científico, exibem transições térmicas múltiplas, tais como temperatura de transição vítrea T_g (ver seção 2.3.3.1) e/ou temperatura de fusão, T_m , características de cada um dos componentes.^{1,20} A figura 2.1 demonstra tal comportamento.

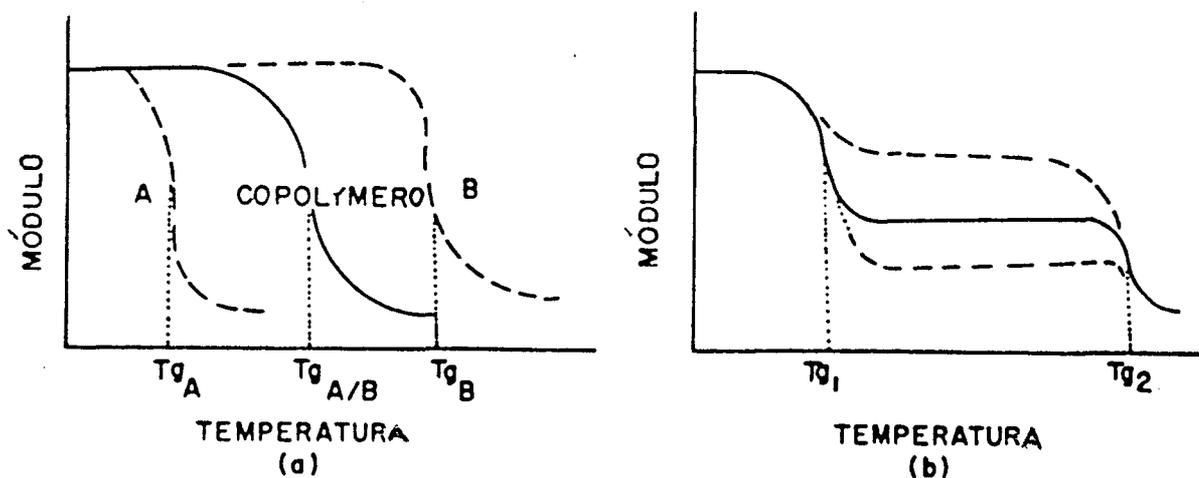


FIGURA 2.1- Representação Esquemática das curvas de módulo versus temperatura para (a) copolímero estatístico típico; (b) copolímero em bloco (com duas fases).²⁰

Copolímeros em bloco e estatísticos podem ser preparados por várias técnicas, tais como: polimerização aniônica, catiônica, via radicais livres.^{3,22} Entre elas, a polimerização aniônica é a mais indicada para obtenção dos copolímeros em bloco, principalmente por adição seqüencial ou por abertura de anel.^{20,26} Graças ao desenvolvimento desta técnica, pode-se ter um melhor controle de parâmetros importantes, tais como: peso molecular, arranjo seqüencial, microestrutura e presença de homopolímeros e copolímeros indesejáveis, obtendo-se, assim, uma maior perfeição morfológica.²⁰ Se por um lado os copolímeros em bloco são mais difíceis de preparar do que os copolímeros estatísticos, pois podem ocorrer quebras de cadeia durante a polimerização, por outro lado, sua estrutura independe das razões de reatividade dos monômeros²⁷, que influenciam a estrutura dos copolímeros estatísticos²² (ver seções 2.2.1 e 2.2.2).

Um dos objetivos deste trabalho é a obtenção de copolímeros estatísticos e em bloco de isopreno e estireno, a fim de variar a arquitetura da cadeia do ionômero. Para obter um controle adequado da estrutura dos mesmos, os polímeros deverão ser obtidos via polimerização aniônica.

2.2 POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA

As reações de polimerização, nas quais a espécie reativa presente no final da cadeia polimérica em crescimento é um ânion são conhecidas como polimerização aniônica.

A polimerização aniônica fornece uma oportunidade única de preparar polímeros com características moleculares controladas, tais como composição,

microestrutura e estreita distribuição de peso molecular que afetam diretamente as propriedades dos polímeros obtidos.^{22,28}

As reações de polimerização, em geral, ocorrem em três etapas: iniciação, propagação e terminação, que se encontram extensivamente descritas na literatura.^{1,22,27,29,30} Uma característica importante da polimerização aniônica é que, na ausência de um agente de terminação, a cadeia polimérica continuará crescendo até que todo o monômero tenha sido consumido.³¹ Ainda assim, o ânion continuará ativo no final da cadeia polimérica, pronto para continuar a polimerização caso uma nova quantidade de monômero seja adicionada.^{29,32,33} Polímeros que exibem esta característica são conhecidos como polímeros vivos.³ Assim, se todas as cadeias poliméricas são iniciadas mais ou menos simultaneamente, elas provavelmente apresentarão pesos moleculares semelhantes, obtendo-se, assim, uma estreita distribuição de peso molecular.^{33,34} Os terminais de cadeia carbaniónicos podem, em princípio, reagir com uma variedade de reagentes eletrofílicos para gerar vários grupos funcionais terminais.^{26,33}

Uma das desvantagens desta técnica de polimerização, porém, é que apenas um número limitado de monômeros polimeriza através da mesma. Entre eles estão os dienos, estireno e derivados, metacrilatos, alguns éteres e sulfetos cíclicos.^{26,29} Além disso, os reagentes e solventes utilizados devem ser intensivamente purificados, sendo necessário utilizar-se técnicas de alto vácuo e/ou atmosfera de gás inerte altamente puro²⁹, pois os carbânions reagem rapidamente com pequenas quantidades de água, álcoois, dióxido de carbono e oxigênio eventualmente presentes no meio reacional, interrompendo o crescimento da cadeia.^{29,35,36}

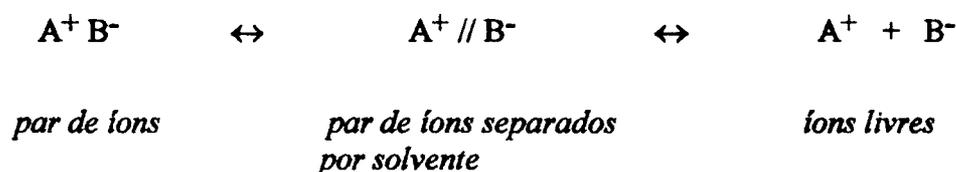
As reações de polimerização aniônica devem ser realizadas, geralmente, em temperaturas baixas, sendo necessário, em alguns casos, a utilização de temperaturas sub-ambientais (como no caso dos metacrilatos) para evitar ou minimizar as reações de

transferência de cadeia, de terminação ou reações secundárias do iniciador e/ou terminais de cadeia com os grupos funcionais polares.¹⁹

A polimerização aniônica é bastante sensível à natureza do meio reacional e aos reagentes utilizados.³² A velocidade da reação depende, entre outros fatores, da polaridade do solvente, da natureza do contra-íon, da concentração e tipo de iniciador, da estabilidade do carbânion e do grau de solvatação do par de íons.³⁶ Principalmente na obtenção dos copolímeros estatísticos, é muito importante considerar a influência da polaridade do solvente na velocidade de polimerização dos monômeros envolvidos. No caso de polidienos, é importante considerar também a influência da polaridade do meio na microestrutura resultante dos mesmos, já que esta é determinante das propriedades do material obtido.

2.2.1 INFLUÊNCIA DA POLARIDADE DO MEIO NA MICROESTRUTURA DE POLÍMEROS DIÊNICOS

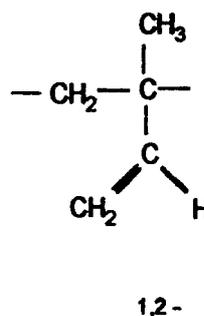
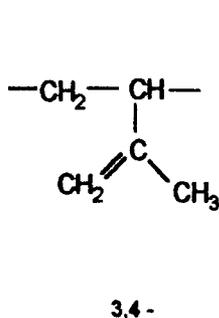
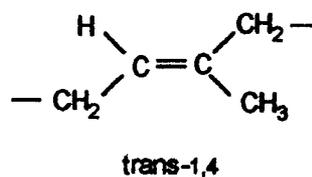
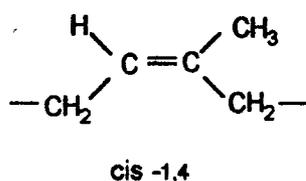
As espécies iônicas propagadoras na polimerização aniônica são pares de íons associados de alguma maneira, podendo ocorrer a coexistência de várias espécies em solução.^{20,34} As três principais formas em equilíbrio são:



Os tipos de espécies iônicas presentes em solução dependem muito do tipo de solvente e da sua constante dielétrica. Solventes apolares favorecem as formas mais associadas, enquanto que solventes polares solvatam melhor os íons, tomando-os mais

dissociados e, assim, aumentando significativamente a velocidade de reação e alterando, muitas vezes, a microestrutura do polímero formado.^{1,27,32,34,37}

No caso dos dienos, a polimerização aniônica ocorre através de apenas uma das duas ligações duplas do monômero. Polímeros com estruturas e propriedades bem diferentes podem ser formados, dependendo da polaridade do solvente e do contra-íon utilizado.^{20,26,27,32,33,38} Por exemplo, uma unidade de isopreno quando incorporada a uma cadeia polimérica pode ter uma das quatro estruturas mostradas a seguir:



Foi constatado que a utilização do contra-íon lítio, em solventes apolares, favorece a formação de polidienos com estrutura cis-1,4, enquanto que, solventes polares favorecem a formação de polidienos com microestruturas misturadas, nas quais predominam as formas 1,2-, 3,4- e trans-1,4, como mostra a tabela ^{1,27,33}

Tabela 2.1 - Microestrutura de PI preparados via polimerização aniônica, em diferentes solventes, usando o contra-íon lítio.^{1,20}

SOLVENTE	MICROESTRUTURA (%)			
	CIS-1,4	TRANS-1,4	3,4-	1,2-
n-Heptano	93	--	7	--
Benzeno/Trietilamina ^a	30	20	50	--
Ciclohex / THF ^b	--	26	65	9
THF	--	30	54	16

a - Mistura (80/20)

b - Mistura (50/50)

É geralmente aceito que em solventes apolares ocorre a formação de um complexo entre o monômero diênico e as espécies organo-lítio em propagação. Porém, este complexo não se formaria em meios polares, devido ao efeito de solvatação. Para explicar a influência da polaridade do solvente na microestrutura dos polidienos, Morton et al.^{32,34,38,39} sugeriram a existência de um equilíbrio entre uma ligação sigma localizada e uma deslocalizada entre o átomo de lítio e os átomos de carbono do terminal aniônico. A figura 2.2 representa este equilíbrio para o caso do polibutadieno.

Quando o contra-íon permanece ligado ao carbono na posição alfa do terminal aniônico, é observada a adição preferencial nas formas cis- e trans-1,4. Na presença de solventes polares, ocorre a deslocalização da ligação na direção do átomo de carbono na posição gama e o contra-íon lítio se desloca para uma posição intermediária entre o carbono gama e o carbono alfa (figura 2.2). Neste caso, observa-se um aumento da quantidade de estruturas 1,2- (para o PB) e 3,4- (para o PI).^{32,38,39}

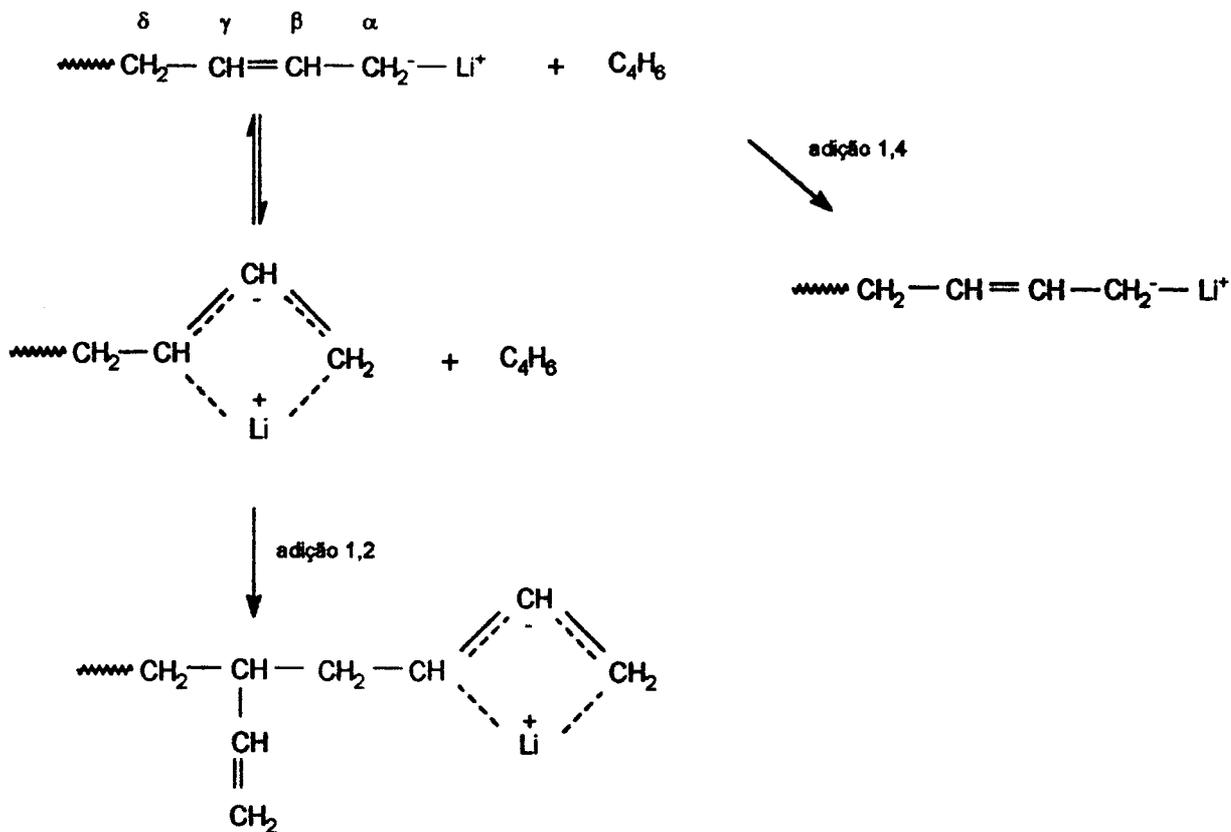


Figura 2.2 Equilíbrio proposto por Morton et alli.^{32,38,39}

2.2.2 INFLUÊNCIA DA POLARIDADE DO MEIO NA VELOCIDADE DE REAÇÃO E NA OBTENÇÃO DE COPOLÍMEROS ESTATÍSTICOS

A mudança na velocidade de reação quando se troca de um solvente apolar para um solvente polar é muito acentuada. A polimerização de monômeros tais como o isopreno e estireno utilizando-se um iniciador organometálico, em solventes apolares, como, por exemplo, o ciclohexano, é bem mais lenta do que se for realizada em solventes polares, tal como o THF.²² Muitas vezes, a adição de uma pequena quantidade de um solvente polar ao meio reacional apolar é suficiente para aumentar consideravelmente as velocidades de iniciação e propagação.

A polaridade do meio também influi significativamente nas razões de reatividade dos monômeros e é de fundamental importância na obtenção de copolímeros estatísticos. As razões de reatividade, r_1 e r_2 , são definidas como a razão de reatividade do centro 1 com o seu próprio monômero (M_1), comparada com sua reatividade com o outro monômero (M_2) e vice-versa. Se $r > 1$, o centro prefere adicionar seu próprio monômero; se $r < 1$, ele prefere adicionar o outro monômero. Porém, se r_1 e r_2 estão próximos de um, os centros apresentam a mesma preferência para adicionar qualquer um dos monômeros. Neste caso, o grupo terminal da cadeia crescente não tem influência na velocidade de adição e os dois tipos de unidades são arranjados aleatoriamente ao longo da cadeia.³

Na polimerização de dieno com estireno, em solventes apolares, utilizando-se como iniciador o n-BuLi, ocorre a polimerização preferencial do dieno, enquanto que, em solventes polares ocorre a polimerização preferencial do estireno. Este comportamento tem sido atribuído ao efeito de solvatação na estrutura da ligação carbono-lítio, a qual se torna bem mais iônica em meios polares.^{32,37} Estudos realizados por Morton et al.^{32,37} demonstraram que apenas traços de THF são necessários para separar a espécie iônica associada poli(estiril-lítio), enquanto quantidades bem maiores são necessárias no caso dos dienos, como, por exemplo, o poli(isoprenil-lítio). A adição de pequenas quantidades de éteres ou aminas ao meio reacional também pode causar um grande aumento na velocidade de polimerização de estireno, iniciada por alquil-lítio, em hidrocarbonetos.^{32,40} A tabela 2.2 ilustra os valores de r_1 e r_2 para os monômeros isopreno e estireno, em diferentes solventes.

Tabela 2.2- Razões de reatividade (iniciador: alquil-lítio)^{1,27}

M_1	M_2	SOLVENTE	r_1	r_2
Estireno	Isopreno	Tolueno	0,25	9,5
Estireno	Isopreno	Benzeno	0,14	7,0
Estireno	Isopreno	Ciclohexano	0,046	16,6
Estireno	Isopreno	THF	9,0	0,1
Estireno	Isopreno	Trietilamina	0,8	1,0

O uso de solventes polares para assegurar a obtenção de copolímeros estatísticos com a composição desejada, de por exemplo, estireno e isopreno, pode levar a uma alteração na microestrutura das unidades de isopreno (ver seção 2.2.1 e tabela 2.1). Estas alterações são muitas vezes indesejáveis visto que causam mudanças nas propriedades do material obtido, como por exemplo, aumento da temperatura de transição vítrea.^{1,33} Em geral, dois métodos podem ser utilizados para contornar este problema: (i) o uso de quantidades limitadas de solventes polares, de forma a se conseguir a distribuição de monômeros desejada, introduzindo o menor número possível de unidades vinílicas na cadeia diênica; (ii) o uso de uma velocidade de alimentação de monômero apropriada.¹

Gronski et al.⁴¹⁻⁴⁴, a fim de obter um copolímero estatístico estireno-isopreno, utilizaram como meio reacional uma mistura de benzeno e trietilamina (80/20 %). As razões de reatividade dos monômeros isopreno e estireno determinadas nesta mistura, à 25 °C, são 1,0 e 0,8, respectivamente. Essas razões são as mesmas observadas quando se utiliza a trietilamina pura como solvente (ver tabela 2.1), porém, foi constatado um teor maior de unidades de isopreno cis-1,4. O isopreno incorporado à cadeia polimérica apresentou 50% de unidades 3,4- e 50% de unidades 1,4- (60% cis e 40% trans).

Embora as razões de reatividade dos monômeros exerçam grande influência na estrutura de copolímeros estatísticos, sua influência é bem menor no caso dos copolímeros em bloco, onde a seqüência de adição dos monômeros e o tipo de iniciador é que determinam a estrutura dos mesmos.

2.2.3 OBTENÇÃO DE COPOLÍMEROS TRIBLOCOS

Existem, em princípio, quatro rotas sintéticas para a obtenção de copolímeros em bloco do tipo A-B-A.^{20,22,25,26,34}

(1) Adição Seqüencial de Monômeros, utilizando-se um iniciador bifuncional, com duas adições de monômeros.

(2) Adição Seqüencial de Monômeros, utilizando-se um iniciador monofuncional, com três adições seqüenciais de monômeros.

(3) Reação de Acoplamento de Cadeias, utilizando-se duas adições de monômeros para preparar um copolímero dibloco A-B, seguida da adição de um agente de acoplamento, que reage com os dois terminais vivos, unindo as cadeias poliméricas (do copolímero A-B), formando um copolímero tribloco A-B-A.

(4) Processo em dois estágios envolvendo a polimerização inicial de um bloco do monômero A, seguida pela copolimerização de uma mistura dos monômeros A e B, onde B é polimerizado preferencialmente. Assim, a maior parte do monômero A (da mistura) é polimerizado no final, obtendo-se um segundo bloco terminal de A. Estes polímeros são também chamados *tapered blocks*.

Para a obtenção de copolímeros em bloco é necessário que pelo menos o ânion de um dos monômeros seja capaz de iniciar a polimerização do outro monômero.^{1,22,23,25} Por exemplo, o íon do poliestireno inicia a polimerização do metacrilato de metila, mas o íon do metacrilato de metila não inicia a propagação do estireno. Isto não acontece com o par estireno-isopreno, onde ambos os ânions em crescimento, poli(estiril) e poli(isoprenil), são capazes de iniciar a polimerização do outro monômero.

A adição seqüencial de monômeros é muito utilizada para a obtenção de copolímeros triblocos A-B-A. Entre os iniciadores mais utilizados, neste caso, estão os compostos organometálicos de lítio, sódio e potássio.²³ Os monômeros mais utilizados para a produção de elastômeros, por esta técnica, são o estireno, isopreno e butadieno. A figura 2.3 apresenta as etapas da copolimerização de um dieno com estireno, onde A = estireno e B = isopreno ou butadieno. Controlando-se a pureza dos reagentes e solventes, estes monômeros polimerizam com praticamente nenhuma reação secundária e a reação de terminação pode ser completamente eliminada.

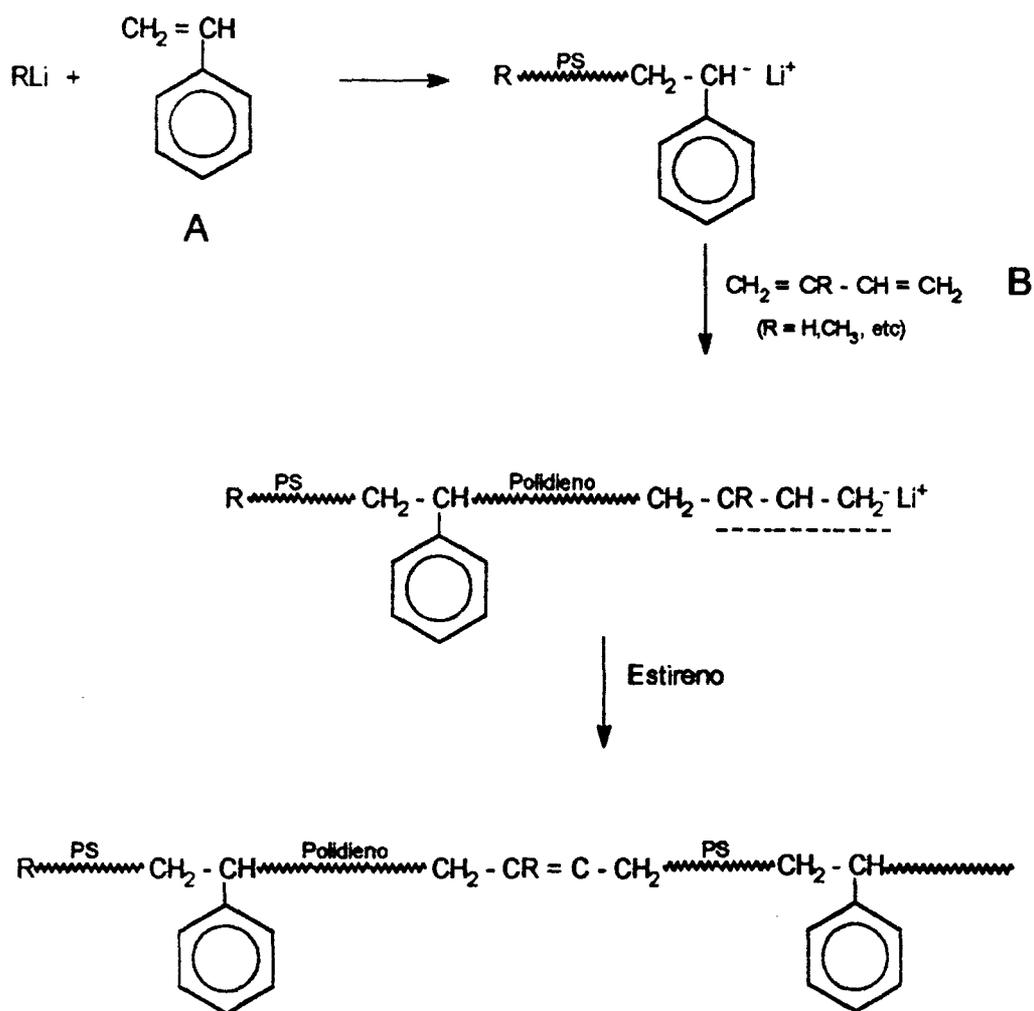


Figura 2.3 - Copolimerização de Estireno-Dieno via adição seqüencial de monômeros.²⁰

Especial atenção deve ser dada à purificação dos reagentes para evitar a quebra de cadeia e a formação de espécies indesejáveis, tais como homopolímeros e copolímeros dibloco. A primeira etapa do processo, iniciação do primeiro bloco de estireno, deve ser rápida o suficiente para garantir que todo o iniciador seja consumido. A reação cruzada do ânion poli(estiril) para o ânion dienil é extremamente rápida.²³ A formação do último bloco de estireno, via iniciação com o ânion do polidieno não é tão rápida quanto no início do processo em solvente apolar puro. Entretanto, a adição de pequenas quantidades de éteres, por ex., THF, com a última porção de estireno acelera a reação. Através desta técnica, copolímeros triblocos com estreita distribuição de peso molecular podem ser obtidos.

Os copolímeros podem ter suas propriedades completamente alteradas através de reações que modifiquem sua estrutura após a polimerização. A hidrogenação de insaturações nas cadeias poliméricas, mais comumente em polímeros e copolímeros de butadieno e isopreno, tem sido utilizada para preparar elastômeros com melhor estabilidade térmica e oxidativa, quando comparados com seus polímeros originais (insaturados). Copolímeros diênicos, em bloco e estatísticos, constituem uma classe industrialmente importante de materiais elastoméricos e, através da hidrogenação, podem encontrar um maior número de aplicações, já que apresentam maior resistência química e podem ser processados a temperaturas mais elevadas sem degradarem.^{45,46}

2.3 HIDROGENAÇÃO DE POLÍMEROS E COPOLÍMEROS DIÊNICOS

A hidrogenação de polímeros contendo insaturações teve um papel importante no desenvolvimento da ciência dos polímeros e é uma das mais antigas reações de modificação dos mesmos.^{47,48} Material termoplástico com estrutura idêntica ao do polietileno pode ser obtido através da hidrogenação completa do polibutadieno. Por outro lado, a hidrogenação completa do poliisopreno pode originar copolímeros alternados de etileno-propileno.⁴⁶

A facilidade de hidrogenação e o grau de saturação atingidos dependem muito da estrutura do polímero. Ligações duplas externas à cadeia polimérica, tais como a do polibutadieno cis-1,2, são mais facilmente hidrogenadas do que as internas (tais como as do polibutadieno cis-1,4 ou trans-1,4). Vários estudos demonstraram que a hidrogenação do poliisopreno é mais difícil que a do polibutadieno.^{1,47,49} Em geral, a relativa facilidade de hidrogenação dos dienos decresce com o aumento do número de substituintes, provavelmente devido ao impedimento estérico.

Vários métodos de hidrogenação são conhecidos, alguns requerem condições severas de reação (altas temperaturas ou pressões), outros requerem a utilização de produtos químicos altamente reativos e/ou têm custo elevado. Muitas vezes, as condições em que a reação ocorre são extremamente severas, gerando muitas reações secundárias indesejáveis, que modificam ou degradam a cadeia polimérica. Os métodos estudados na hidrogenação de polímeros insaturados podem ser classificados em três categorias: aqueles que utilizam catalisadores homogêneos, aqueles que utilizam catalisadores heterogêneos e aqueles que utilizam agentes estequiométricos, geralmente a diimida.^{50,51}

A seguir, alguns destes métodos de hidrogenação serão discutidos.

2.3.1 MÉTODO ESTEQUIOMÉTRICO DE HIDROGENAÇÃO (DIIMIDA)

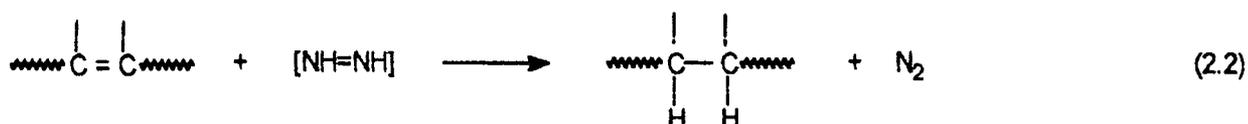
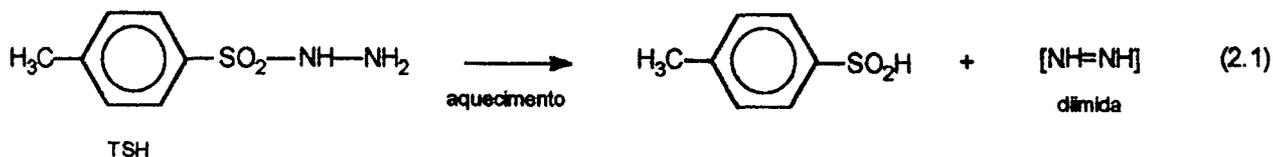
O uso da diimida para hidrogenação de olefinas de baixo peso molecular já era bem conhecido na literatura^{48,52} em 1965. Miller⁵² estudou detalhadamente a utilização da diimida na hidrogenação de olefinas, acetilenos e compostos azo, entre outros, apresentando mecanismos de reação e, também, vários métodos para a obtenção da diimida.

Devido às suas características, esta técnica tornou-se potencialmente atrativa para aplicação em polímeros. Em geral, a reação é conduzida em atmosfera inerte, à pressão atmosférica e numa temperatura inferior a 150 °C. O procedimento e a aparelhagem são relativamente simples, bem como a remoção dos produtos hidrogenados do meio reacional.⁵³ Dependendo do substrato utilizado, altas conversões podem ser atingidas.^{46,48}

Para utilização desta técnica de hidrogenação, é necessário, inicialmente, selecionar um reagente apropriado para gerar a diimida, entre aqueles potencialmente disponíveis. A diimida pode ser gerada via oxidação da hidrazina, descarboxilação de azodicarboxilato de potássio ou pela termólise de arilssulfonilhidrazidas, mais comumente a p-toluenossulfonilhidrazida (TSH). Dos reagentes conhecidos, a TSH parece ser o mais adequado, permitindo solubilizar no meio reacional o polímero inicial, o agente hidrogenante e o polímero final para todos os graus de conversão, principalmente se a reação for realizada em solvente aromático.^{45,48}

O primeiro trabalho encontrado na literatura sobre o uso da TSH na hidrogenação de polímeros insaturados envolve a hidrogenação de poli(cloreto de vinila).⁴⁴ Estudos sistemáticos do uso da TSH para hidrogenar polímeros e copolímeros diênicos foram publicados simultaneamente por Harwood et al.⁴⁷ e Mango e Lenz⁴⁸ e,

desde então, esta técnica tem sido comumente utilizada em escala laboratorial.^{45,54,55} Nestes estudos, a diimida é gerada *in situ* pela termólise da TSH e a hidrogenação ocorre conforme as reações apresentadas a seguir:



O grau de insaturação resultante pode ser controlado pela concentração de TSH e pelas condições de reação (temperatura, solvente, concentração da solução, tempo de reação).⁴⁵⁻⁴⁸ Katabe et al.⁵⁴ demonstraram para o poliisopreno cis-1,4 que quanto maior a concentração de TSH, maior a velocidade de hidrogenação; também observaram que o grau de conversão e a velocidade da reação aumentam com o aumento da concentração de polímero. É importante salientar que nestes estudos limitaram-se a trabalhar com razões polímero / TSH variando de 1:0 à 1:3. Hahn^{45,51}, entretanto, afirma que utilizando-se razões polímero / TSH maiores que 1:3, ocorre um decréscimo no percentual de hidrogenação, pois estas condições favoreceriam a reação de auto-hidrogenação da diimida.

A diimida é bastante eficiente quando a concentração das unidades insaturadas é alta, mas sua eficiência cai consideravelmente à medida que diminui a concentração da olefina. A eficiência pode ser aumentada se forem empregadas altas concentrações de polímero e se a TSH for adicionada parceladamente à mistura de reação. Em geral, é utilizada, no mínimo, uma razão molar de TSH : olefina de 2:1, para que uma

hidrogenação completa possa ser alcançada. Isto se deve, em parte, à alta reatividade da diimida que pode sofrer uma reação de desproporcionamento gerando N_2 e hidrazina, ou mesmo reagir com oxigênio gerando água e nitrogênio.⁴⁵⁻⁴⁸

Dependendo das condições utilizadas, pode ser obtido um grau de saturação bastante variado (de 100 % a valores bastante baixos) na hidrogenação de polímeros contendo isopreno com TSH. Em todos os estudos reportados tratando da hidrogenação de poliisopreno e polibutadieno foi concluído que a razão de TSH / olefina requerida para obter mesmo grau de saturação é muito maior para o poliisopreno do que para o polibutadieno. Foi demonstrado que, uma vez formada a diimida na presença da olefina, dois processos competem para este reagente: a hidrogenação da olefina (velocidade = k_1) e a reação de desproporcionamento ou auto-hidrogenação da diimida, originando hidrazina e N_2 (velocidade = k_2).^{45,51} A figura 2.4 apresenta estes dois processos competitivos.

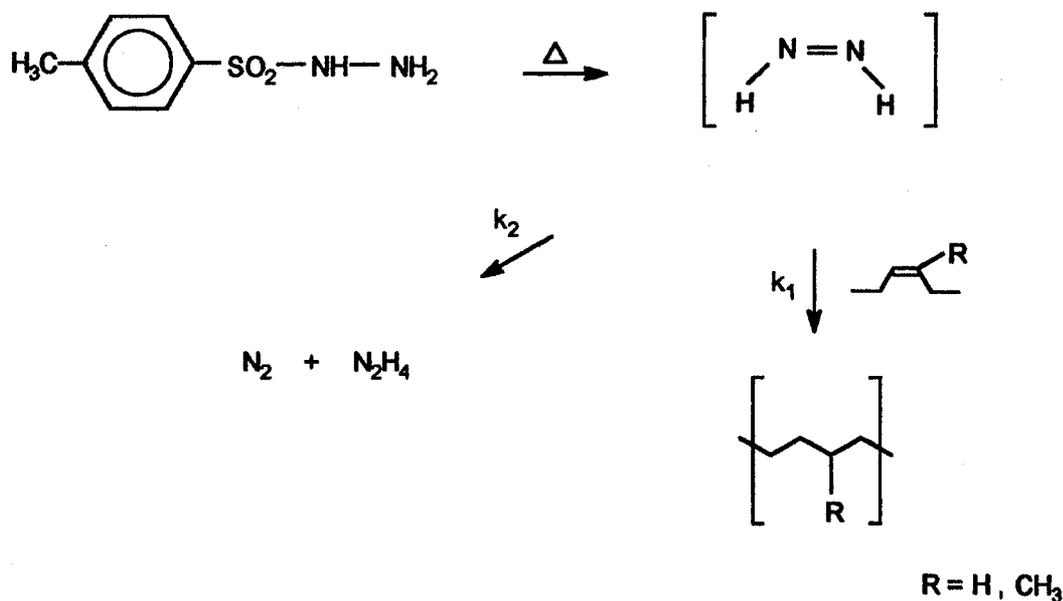


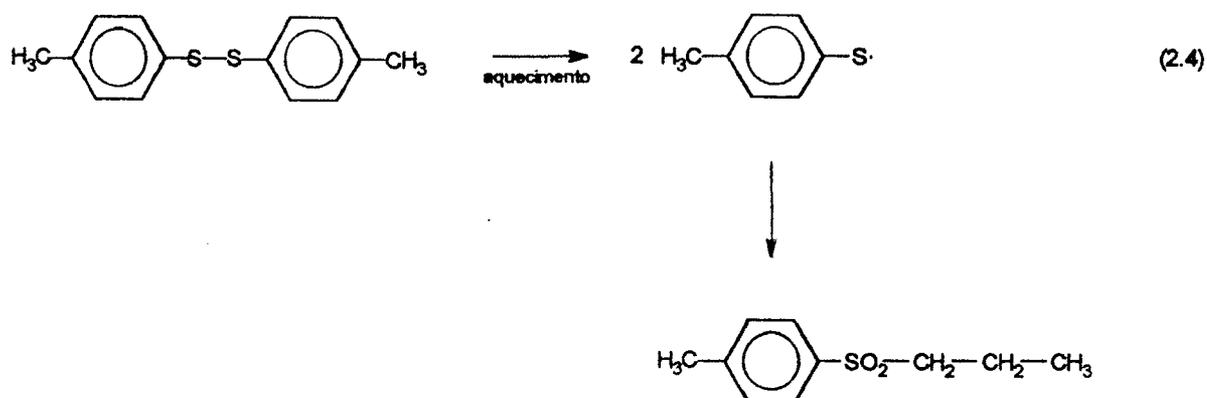
Figura 2.4 - Reações competitivas da diimida: Hidrogenação de olefina e Desproporcionamento ou auto-hidrogenação originando hidrazina e N_2 .

Na hidrogenação de polibutadieno, a hidrogenação do alqueno processa-se, no mínimo, tão rápida quanto a reação de desproporcionamento da diimida ($k_2 \leq k_1$), sendo suficiente uma razão de TSH / olefina de 2:1 para reduzir completamente a insaturação do alqueno. Para o poliisopreno, onde a hidrogenação da olefina se processa mais vagarosamente, a reação de desproporcionamento compete efetivamente com a hidrogenação do alqueno ($k_2 > k_1$), obtendo-se um menor grau de saturação do que o obtido para o polibutadieno nas mesmas condições.^{45,51}

A decomposição térmica da TSH origina, também, outros subprodutos, além da diimida. Estes subprodutos são capazes de reagir com as ligações duplas carbono-carbono do substrato polimérico antes que este esteja completamente hidrogenado. Nos estudos realizados por Harwood et al.⁴⁷ e Mango et al.⁴⁸, evidências espectroscópicas (via RMN e IR) indicam que alguns fragmentos da TSH são de fato incorporados aos polímeros.^{48,51,53} Dois subprodutos distintos contendo enxofre são formados: o ácido p-toluenossulfínico e o bis-(p-tolilidissulfeto). Aparentemente, o bis-(p-tolilidissulfeto) se origina das reações de desproporcionamento do ácido p-toluenossulfínico inicialmente formado. A reação destes subprodutos com os sítios insaturados no polímero pode levar à alteração do peso molecular e à adição de grupos funcionais contendo enxofre à cadeia polimérica. Tanto mecanismos iônicos como radicalares têm sido propostos para explicar a degradação do polímero. É possível que a protonação da funcionalidade olefínica pelo ácido p-toluenossulfínico leve a uma variedade de reações iônicas na cadeia polimérica, incluindo quebra da cadeia, reações de acoplamento e ciclização e a adição do ânion p-toluenossulfinato.^{45,48,51}

Segundo Wang et al.⁵³, o ácido p-toluenossulfínico pode sofrer uma adição iônica ou radicalar para produzir uma sulfona (equação 2.3) e o bis-(p-tolilidissulfeto) sofre

uma termólise originando um radical livre que por sua vez produz uma sulfona (equação 2.4):



Wang et al.⁵³ afirmam que inibidores de radicais livres podem ao menos evitar a reação do bis(p-tolil)dissulfeto e que, em condições apropriadas, como quantidade mínima suficiente de TSH e tempo menor de reação⁵⁵, o teor de resíduos incorporados pode tornar-se insignificante. Neste estudo, os autores utilizaram um fenol impedido e de peso molecular elevado como antioxidante (Irganox 1010 - figura 2.5)⁵⁶, para evitar a possível incorporação de fragmentos de TSH aos grupos vinílicos pendentes no polímero, mais suscetíveis às reações químicas do que as ligas duplas situadas ao longo da cadeia principal. Embora tenha sido observada uma diminuição na incorporação dos subprodutos, a adição iônica do ácido p-toluenossulfínico aos grupos vinílicos pendentes não foi eliminada.

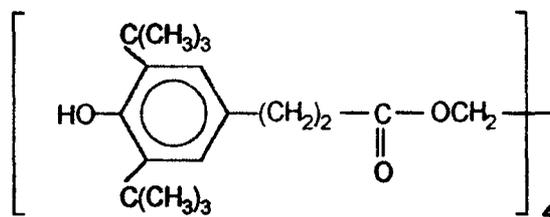


Figura 2.5 - Estrutura do Irganox 1010 (tetrakis[metileno-3-3',5'-di-*t*-butil-4'-hidroxifenilpropionato]metano)

Podesva et al.⁵⁷ utilizaram a diimida para hidrogenação de copolímeros dibloco isopreno-estireno, na presença de Irganox 1010, e observaram que aproximadamente 0,6% do total das unidades de isopreno apresentavam fragmentos dos subprodutos da decomposição da TSH incorporados.

A fim de evitar a protonação dos polímeros insaturados durante a hidrogenação com TSH, Hahn^{45,51} realizou a reação de hidrogenação na presença de uma amina de alto ponto de ebulição, a tri-*n*-propilamina, esperando que a amina agisse como um captador de prótons. Assim, a protonação da amina diminuiria muito a probabilidade do ânion *p*-toliissulfinato atacar a cadeia polimérica. Além disso, a adição de uma base poderia aumentar a velocidade de reação, por facilitar a deprotonação da TSH. Os estudos feitos com copolímeros em bloco e estatísticos de butadieno demonstraram que este podia ser completamente hidrogenado, com pequena ou nenhuma variação do peso molecular na presença de tri-*n*-propilamina. No caso do poliisopreno, não foi atingido um grau de hidrogenação superior a 69%. Além disso, foram observadas alterações significativas no peso molecular do polímero.

2.3.2 MÉTODOS CATALÍTICOS DE HIDROGENAÇÃO

2.3.2.1 HIDROGENAÇÃO NA PRESENÇA DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS

A hidrogenação de polímeros na presença de catalisadores heterogêneos é geralmente difícil e insatisfatória. Isto se deve à grande tendência dos produtos de hidrogenação em se depositar na superfície do catalisador, desativando-o.⁵⁸ Quando grandes quantidades de catalisador, altas temperaturas e altas pressões de hidrogênio são empregadas, os polímeros podem ser hidrogenados com sucesso, porém, as condições severas utilizadas podem provocar a quebra da cadeia polimérica, dando origem a produtos de baixo peso molecular.⁴⁷ Uma das vantagens da utilização de catalisadores heterogêneos é a relativa facilidade com que eles podem ser separados dos produtos de reação. Alguns sistemas catalíticos heterogêneos podem ser simples e rapidamente regenerados, porém, o alto peso molecular dos produtos de hidrogenação torna a recuperação do catalisador difícil em escala industrial.^{1,55}

Alguns estudos utilizando catalisadores heterogêneos mais ativos tais como Pd-CaCO₃ ou "platinum black", em condições brandas, foram reportados. Nestes estudos não foram observadas evidências de alterações significativas no peso molecular do polímero após a hidrogenação.^{50,59}

Segundo Rachapudy et al.⁵⁰, a hidrogenação de polímeros e copolímeros de butadieno, a pressões de hidrogênio na faixa de 30 à 50 atm, em presença de Pd-CaCO₃ ou Ni-sílica, leva a produtos completamente saturados, sem alterações significativas do peso molecular e sem resíduos de catalisador incorporados às cadeias. O produto apresenta estrutura semelhante a do polietileno e boa estabilidade térmica.^{1,50}

Yakubchik e Gromova⁶⁰ estudaram o processo de hidrogenação de polibutadieno, à pressão atmosférica, utilizando vários catalisadores heterogêneos, entre os quais estão o Pd-CaCO₃ e o Pd-Ni. A influência de alguns fatores tais como a intensidade de agitação, a quantidade de catalisador e a concentração de polibutadieno (com proporções constantes de polímero e catalisador) foi investigada. De acordo com este estudo, a velocidade de hidrogenação do polibutadieno não depende da intensidade de agitação, porém a quantidade de catalisador tem efeito decisivo na mesma (a velocidade aumenta à medida que aumenta o teor de catalisador). Finalmente, a velocidade de hidrogenação é praticamente independente da concentração da solução, dentro dos limites de aproximadamente 0,2 à 0,8%. Também foi observado que as ligações duplas externas são hidrogenadas mais rapidamente que as internas.

Recentemente, Gehlsen e Bates⁶¹, obtiveram bons resultados na hidrogenação de poliestireno e poliisopreno e copolímeros dibloco poliestireno-poliisopreno (PI-PS), na presença de Pd-CaCO₃ ou Pd-BaSO₄. Ambos os catalisadores apresentaram comportamento semelhante na hidrogenação do poliisopreno e do poliestireno, porém foram observadas diferenças para o copolímero dibloco PS-PI. O catalisador de Pd-BaSO₄ mostrou-se um pouco mais efetivo do que o catalisador de Pd-CaCO₃. Estes autores, cientes das dificuldades de hidrogenar poliisopreno, poliestireno e copolímeros poliisopreno-poliestireno, identificaram cinco fatores que exercem importante influência nas reações de hidrogenação destes na presença de catalisadores heterogêneos: temperatura de reação, suporte do catalisador, tipo de polímero, peso molecular do polímero e limitações de transferência de massa (agitação do meio). Algumas destas variáveis são determinantes para o percentual de saturação obtido. Uma discussão mais aprofundada das conclusões, bem como uma descrição do reator desenvolvido para este fim ainda estão por ser publicadas.

2.3.2.2 HIDROGENAÇÃO NA PRESENÇA DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS

Compostos organometálicos são, em geral, catalisadores efetivos para a hidrogenação de polidienos em condições brandas. A dificuldade no uso destes catalisadores está na remoção dos resíduos dos mesmos após a reação, já que, neste caso, todos os componentes do sistema reacional estão na mesma fase (catálise homogênea). Para separar o catalisador do produto de reação podem ser utilizados agentes que complexam com o catalisador, tais como a dimetilglioxima, ou que formam sais com o mesmo, tais como o ácido oxálico.^{57,60}

Os catalisadores homogêneos de hidrogenação envolvem geralmente um composto de coordenação de Co ou Ni e um agente redutor (R_3Al ou $n-C_4H_9Li$). Os catalisadores mais modernos incluem complexos de cobalto com piridina, carboxilatos, lactamas, amidas, uréia e hidroxilamina juntamente com um triálquilalumínio ou $n-C_4H_9Li$. Catalisadores homogêneos de ródio, tais como $[P(C_6H_5)_3]_3RhCl$ e $[P(C_6H_5)_3]_3RhCO$ também são utilizados, sendo bastante seletivos.^{59,62,63}

Um estudo envolvendo a hidrogenação de um copolímero acrilonitrila-butadieno foi realizado na presença do catalisador de Wilkinson, $RhCl[P(C_6H_5)_3]_3$, o qual, em condições de reação brandas, permite obter a hidrogenação completa da insaturação carbono-carbono, sem hidrogenar a funcionalidade nitrílica.⁶² A seletividade do catalisador para hidrogenar as ligas duplas externas, preferencialmente às internas presentes no polímero, é bastante influenciada pela natureza do meio reacional.⁶²

Também são encontrados na literatura⁵⁰ trabalhos descrevendo a hidrogenação de polibutadieno utilizando sistemas catalíticos formados por um alquil-metal e um sal organometálico. Os alquil-metais utilizados foram 2-etil-hexanoato de Ni e Co e acetilacetatos de Pt e Pd. Utilizando condições brandas de reação: 70 °C e pressões de H_2 de 1 à 2 atm, foi observada a hidrogenação praticamente completa do polímero, porém,

houve incorporação de resíduos de catalisador à cadeia polimérica. Além disso, ocorreram outras mudanças estruturais, como a quebra da cadeia polimérica e o alargamento da distribuição de peso molecular (tanto para baixos como altos pesos moleculares). Os produtos da hidrogenação também apresentaram baixa estabilidade térmica.

Velichkova et al.⁶⁴ estudaram a hidrogenação de copolímeros em bloco estireno-isopreno, utilizando os seguintes sistemas catalíticos: 2-etil-hexanoato de níquel e triisobutil alumínio, ou acetilacetonato de níquel com capronato de níquel e triisobutil alumínio, ou 2-etil-hexanoato de níquel e triisobutil alumínio. Para os três sistemas catalíticos utilizados, análises dos espectros de RMN ¹H e I.V. dos produtos mostraram que as insaturações olefínicas foram completamente hidrogenadas (95-100%). Também foi observado que não ocorreu modificação no peso molecular do polímero. O melhor resultado foi obtido pela combinação de dois compostos organo-níquel (acetilacetonato de níquel com capronato de níquel e triisobutil alumínio), quando os autores observaram 100% de hidrogenação, em condições mais brandas (aproximadamente 80 °C e 3 atm de H₂) do que as utilizadas com outros sistemas catalíticos. Nestes estudos, a influência da estrutura da cadeia do copolímero foi considerada desprezível.

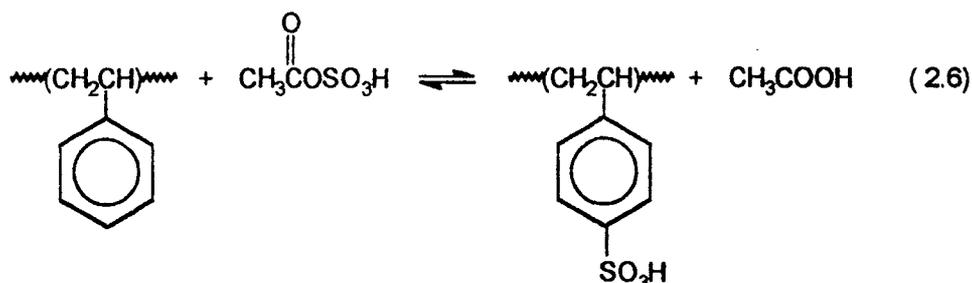
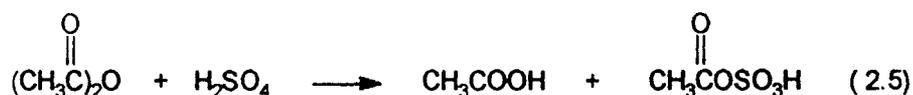
Assim como acontece com os catalisadores heterogêneos que se tornam inativos, nos sistemas catalíticos homogêneos, reações secundárias diminuem a concentração das espécies ativas, convertendo-as em alguns complexos inativos, sendo necessário reativá-los.^{1,58}

A escolha do método de hidrogenação a ser utilizado depende do produto que se deseja obter, isto é, do grau de saturação desejado, bem como do substrato que se quer hidrogenar. A etapa seguinte da obtenção dos ionômeros deverá ser a sulfonação dos anéis aromáticos. Para evitar a reticulação do polímero é necessário que o método de hidrogenação utilizado permita obter um grau de saturação em torno de 100 %.

2.4 SULFONAÇÃO DE POLIESTIRENO E NEUTRALIZAÇÃO DOS GRUPOS SULFÔNICOS RESULTANTES.

A introdução de grupos sulfônicos em cadeias poliméricas é feita através do ataque eletrofílico do reagente de sulfonação a insaturações do polímero. No caso do poliestireno, o ataque eletrofílico ocorre diretamente no anel aromático. O grau de sulfonação obtido depende da quantidade de agente sulfonante empregado e do tempo de reação.^{4,65}

O agente sulfonante mais utilizado é o sulfato de acetila⁵, que é obtido pela reação de anidrido acético e ácido sulfúrico⁶⁵⁻⁶⁷, conforme mostra a equação 2.5. Em geral, a reação de sulfonação é realizada à temperatura ambiente ou entre 50 e 70 °C, e o tempo de reação é de uma hora. A equação 2.6 representa a reação de sulfonação do poliestireno utilizando o sulfato de acetila como agente sulfonante. A reação é terminada pela adição de um álcool ao meio reacional.^{5,65-70} Após a reação de sulfonação é necessário remover os contaminantes e resíduos dos reagentes (por ex., ácido sulfúrico) através de lavagens sucessivas do produto com água, já que os contaminantes interferem tanto na determinação do percentual de sulfonação, como alteram as propriedades do produto não neutralizado.⁴



O grau de sulfonação obtido é determinado através de uma titulação ácido-base ou por análise elementar de enxofre e, em geral, não ultrapassa 95%.⁵ O produto apresenta distribuição aleatória dos grupos sulfônicos ao longo da cadeia. A sulfonação do poliestireno não afeta o peso molecular nem a distribuição de peso molecular e as diferenças observadas nos traços de GPC podem ser atribuídas às interações iônicas.⁴

A neutralização dos grupos sulfônicos resultantes é efetuada pela reação do polímero funcionalizado com bases ou sais de sódio, zinco, lítio e amônia entre outros. Através da quantidade de reagente adicionado é possível controlar o grau de neutralização alcançado.^{4,56}

O teor de íons, o grau de neutralização e o tipo de cátion exercem grande influência nas propriedades dos ionômeros. Assim, para que se possa avaliar e compreender as propriedades apresentadas por estes sistemas é importante que se conheça a estrutura dos mesmos.

2.5 ESTRUTURA DOS IONÔMEROS

O arranjo dos grupos iônicos na matriz polimérica foi e continua sendo alvo de muitas discussões. Inicialmente existiam dois grupos principais com opiniões aparentemente divergentes a respeito da estrutura dos ionômeros. O primeiro propunha a existência de regiões de dimensões consideráveis, aproximadamente 100 Å, nas quais os íons estariam agrupados.⁷¹ Outro grupo afirmava que os íons estariam dispersos na amostra em agregados extremamente pequenos, formando, principalmente, pares ou quartetos iônicos.⁷¹ Mais tarde, foi verificado que ambos os grupos estavam certos e que o comportamento observado variava com a concentração dos grupos iônicos no material polimérico.

Embora atualmente a existência de agregados iônicos acima de certa concentração de íons nos ionômeros seja, em geral, reconhecida, uma descrição a cerca do seu tamanho, forma, estrutura interna e distribuição no material orgânico ainda é questão de considerável incerteza e alvo de muitos estudos.^{14,72-77} Vários modelos têm sido propostos para descrever a microestrutura dos ionômeros,^{14,72-73} baseados principalmente em dados de análise de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS)^{4,8,14,73,75-76,78-81}, espectroscopia de infravermelho^{4,80}, espectroscopia Raman^{4,83,84}, análise de propriedades mecânicas^{4,14,85-86} e dielétricas.^{4,14,86}

Já nos primeiros estudos utilizando SAXS, foi observado o aparecimento de um pico intenso, em baixos ângulos, que foi chamado de pico iônico e que foi utilizado como evidência da agregação iônica.^{11,16,69,73,75-76,78,86-89} Embora muitos estudos continuem sendo realizados para determinar a estrutura dos ionômeros através de SAXS, a origem do pico iônico ainda é questão de discussão até hoje.^{77,90} Mesmo assim, os resultados obtidos através de espalhamento de raios X são bastante importantes na interpretação da estrutura dos ionômeros.

A figura 2.6 apresenta os dados de espalhamento de raios X obtidos para três sistemas diferentes: polietileno de baixa densidade, um copolímero etileno-ácido metacrílico e um ionômero (copolímero etileno-ácido metacrílico neutralizado com um sal de sódio). Analisando-se os difratogramas obtidos, verifica-se que o ionômero apresenta um pico adicional centrado em aproximadamente $2\theta = 4^\circ$. O pico iônico parece ser uma característica comum de todos os ionômeros analisados, independente da natureza da cadeia polimérica e da presença ou ausência de cristalinidade na cadeia. O pico iônico apresenta as seguintes características^{14,72}: (a) Ocorre em todos os ionômeros sem levar em consideração a natureza do cátion; (b) A magnitude e a localização do mesmo dependem da natureza do cátion; (c) Não é afetado, praticamente, pela temperatura. Foi

observado que o pico iônico do ionômero apresentado na figura 2.6 persistiu pelo menos até 300 °C.; (d) É destruído quando o ionômero é saturado com água.

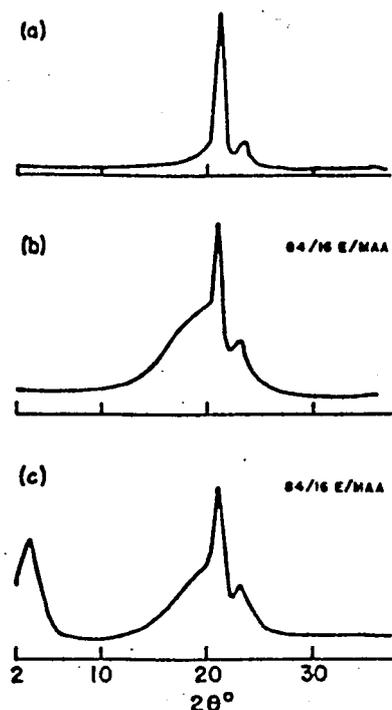


Figura 2.6- Difratograma de Raios-X: (a) polietileno de baixa densidade; (b) copolímero etileno-ácido metacrílico; (c) ionômero⁷⁷

Basicamente, dois modelos estruturais têm sido propostos para explicar a aparição deste pico iônico nos ionômeros.^{81,91} No primeiro, o aparecimento do pico iônico é atribuído à interferência entre sítios, dentro do mesmo agregado iônico, como, por exemplo, no modelo "core-shell" proposto por Macknight et al.^{14,72,91} No segundo, o pico iônico é atribuído à interferência entre as partículas, isto é, ao espaçamento entre os agregados iônicos, conhecido como modelo "liquidlike" proposto por Yarusso e Cooper.⁷⁶

Em 1970, Eisenberg publicou um dos primeiros trabalhos teóricos sobre o arranjo dos grupos iônicos nos ionômeros.⁷¹ Segundo Eisenberg, a entidade estrutural fundamental é o par de íons em contato, isto é, a estrutura na qual o cátion e o ânion estão separados um do outro pela distância do seu raio iônico.¹⁴ Eisenberg sugeriu que a

agregação é controlada por duas tendências opostas: a associação entre pares de íons ($G < 0$) e o estiramento dos segmentos de cadeia polimérica quando ocorre tal associação entre os pares de íons ($G > 0$). O desenvolvimento da sua teoria está baseado em duas considerações gerais:

(1) Argumentos estéricos são usados para calcular o maior número de pares de íons que podem se agrupar sem a interferência de qualquer segmento de cadeia.

(2) Considerações energéticas (forças eletrostáticas) são usadas para argumentar sobre a formação de entidades maiores, formadas por sistemas de pares de íons separados uns dos outros por segmentos de cadeia aos quais os grupos ácidos estão quimicamente ligados.

Assim, Eisenberg propôs a existência de dois tipos de agregados iônicos: Multipletes e Clusters. Multipletes são definidos como a associação de um número relativamente pequeno de pares de íons (nos quais as cargas estão o mais próximo possível umas das outras) completamente envolvidos por material não iônico. Supondo que os multipletes apresentassem geometria esférica, o número máximo de pares de íons que poderiam interagir seria oito. Os clusters resultariam da agregação de multipletes. Como os multipletes são completamente envolvidos por material não iônico, é esperado que os clusters incorporem também segmentos de cadeia, além dos grupos iônicos. Os clusters seriam, então, constituídos por agregados de pares de íons intercalados por cadeias poliméricas^{4,12,85,92} e seriam resultado da interação eletrostática entre os multipletes, oposta, porém, pelas forças elásticas da cadeia polimérica.^{14,92} Os clusters se comportariam como uma fase separada, exibindo sua própria T_g .

Segundo este modelo existe uma faixa de concentração de íons, na qual os multipletes podem existir, mas na qual a formação dos clusters é desfavorável.⁴ Eisenberg

considerou^{12,71} que três fatores devem ser levados em consideração quando se fala na formação de multipletes e clusters: (a) as dimensões das cadeias poliméricas e dos pares de íons; (b) a tensão nas cadeias, resultante da agregação iônica se pares de íons seqüenciais fossem incorporados em agregados diferentes; (c) a energia eletrostática liberada na formação do agregado. Destes três, o principal fator limitante à associação dos pares de íons em multipletes são as restrições espaciais, já que a energia eletrostática ganha na associação é muito maior do que o trabalho necessário para deformar as cadeias.

Já no caso dos clusters, a energia eletrostática liberada na agregação dos multipletes seria muito menor e a consideração das forças elásticas das cadeias, calculadas com base na diminuição da entropia das mesmas quando são estiradas, adquiririam uma importância muito maior. Como as forças eletrostáticas dependem pouco da temperatura, enquanto as forças elásticas são proporcionais à temperatura, seria possível considerar que em uma determinada temperatura crítica (T_c) as duas forças tenham magnitude semelhante, tornando os clusters instáveis.⁴ Nesta temperatura os clusters se decomporiam novamente em multipletes. A figura 2.7 é uma representação esquemática de como ficaria a distribuição dos agregados iônicos em clusters e multipletes em duas temperaturas diferentes.⁴

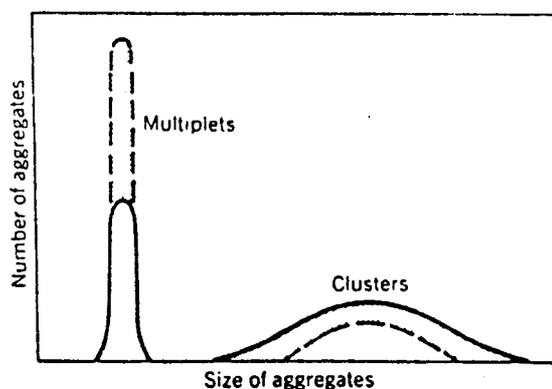


Figura 2.7 - Distribuição Esquemática dos Agregados Iônicos nos Ionômeros.

———— temperaturas baixas; - - - - - temperaturas altas.⁴

Vários outros modelos teóricos foram desenvolvidos, entre eles, por Forsman⁹³, Dreyfus⁹⁴ e Taylor⁹⁵, baseados nos mesmos princípios de forças elásticas versus forças eletrostáticas. Estes autores chegaram a conclusões semelhantes àsquelas de Eisenberg, porém trouxeram algumas contribuições adicionais.⁹² Forsman apresentou um tratamento mecânico-estatístico para explicar o efeito da associação entre os segmentos nas dimensões da cadeia polimérica. Como resultado, sugeriu que o novelo polimérico poderia apresentar uma pequena expansão devido à agregação dos íons.^{77,93} Dreyfus⁹⁴ e Taylor⁹⁵ desenvolveram com mais detalhe um termo para a energia eletrostática e derivaram modelos que pretendem descrever o arranjo das espécies iônicas nos clusters. Dreyfus⁹⁴, baseia-se na teoria de Eisenberg para descrever os multipletes e a agregação destes para formar os clusters. Neste modelo, porém, o cluster resultante apresenta uma estrutura ordenada, como um pequeno cristal. A estrutura do cluster apresentada resulta de um equilíbrio termodinâmico, onde três fatores energéticos devem ser consideradas durante a formação dos mesmos: (1) a energia elétrica residual entre os multipletes; (2) a repulsão estérica entre os segmentos de cadeia; (3) as energias "entrópicas" necessárias para deformar os novelos da sua configuração natural, livre, que são as mesmas descritas na teoria da elasticidade da borracha. Assim, o modelo apresentado por Dreyfus pode ser considerado como quase cristalino, visto que o cluster apresenta uma ordem, como um pequeno cristal e estes clusters, por sua vez, se encontram ordenados em um cristal maior. Todos estes modelos, entretanto, ainda não encontraram comprovação experimental.

Eisenberg et al.⁷⁷ propuseram recentemente um novo modelo multiplete-cluster, baseado na mobilidade restrita das cadeias poliméricas na vizinhança dos multipletes. Nesta teoria, o termo multiplete tem o mesmo significado do modelo original de Eisenberg e vários fatores determinados pela natureza das espécies iônicas ou da cadeia polimérica controlam a formação dos mesmos em ionômeros com distribuição aleatória dos grupos

iônicos ao longo da cadeia polimérica. Segundo os autores, o fator mais importante que afeta a formação do multiplete é a intensidade das interações eletrostáticas entre os pares de íons. Assim, se estas interações não são fortes o suficiente para superar as forças elásticas das cadeias às quais os grupos iônicos se encontram ligados, não haverá formação de multipletes. A intensidade com a qual os pares de íons são mantidos juntos também é determinada pelas interações eletrostáticas: pares de íons pequenos e de alta polaridade interagem mais fortemente e, conseqüentemente, tendem a estar mais fortemente ligados do que grupos maiores. O teor de íons do ionômero também é muito importante, visto que determina a distância entre os pares de íons. Se os pares de íons estiverem muito diluídos, eles estarão muito longe uns dos outros para apresentarem atração eletrostática significativa e, por isso, não apresentarão tendência para se agregarem.⁷⁷

As características da cadeia polimérica também são importantes na formação dos multipletes em um ionômero estatístico. Cadeias poliméricas que apresentam baixa constante dielétrica e baixa T_g tendem a favorecer a agregação iônica, enquanto cadeias que apresentam alta constante dielétrica e/ou T_g elevada tendem a inibir a formação de multipletes.⁷⁷

Em ionômeros nos quais a agregação iônica é energeticamente favorável, o tamanho dos agregados é limitado por fatores estéricos. Em ionômeros estatísticos típicos obtidos a partir de poliestireno, tal como poli(estireno-co-álcali metacrilatos), fatores estéricos permitem que apenas um pequeno número de pares de íons entrem em contato uns com os outros. Neste caso, os multipletes devem ser relativamente pequenos e rígidos.^{71,77} Em ionômeros nos quais os íons estão localizados nas extremidades de cadeias poliméricas longas e flexíveis, existe menor impedimento estérico à agregação e, conseqüentemente, são formados multipletes maiores.⁷⁷

Uma inovação deste modelo^{74,77} é a suposição de que os segmentos de cadeia hidrocarbônica, cercado cada multiplete, apresentam mobilidade restrita. Cada par de íons "amarra" a cadeia polimérica no ponto ao qual está associado. Assim, a mobilidade da cadeia polimérica, na vizinhança imediata do multiplete, seria bastante reduzida. À medida que aumenta sua distância do multiplete, os segmentos da cadeia têm sua mobilidade gradativamente aumentada. A intensidade com a qual o par de íons está "amarrado" é importante para definir o quanto a mobilidade da cadeia está restrita.

Um multiplete individual aumenta a T_g do material, agindo efetivamente como um grande ponto de reticulação. A região cercado cada multiplete individual não é, porém, grande o suficiente para exibir sua própria T_g . Por outro lado, o aumento do teor de íons pode causar sobreposição destas regiões de mobilidade restrita, formando, no final, grandes regiões de mobilidade bastante reduzida. Quando estas regiões se tornam suficientemente grandes, elas formam uma segunda fase e apresentam sua própria T_g , sendo chamadas de clusters.

Outra característica importante deste modelo é que ele não impõe uma geometria particular para os clusters, sendo provável encontrarem-se formas bastante irregulares. Em contraste com os outros modelos, não há nenhum limite definido quanto ao tamanho ou número de pares de íons ou multiplétes contidos em um cluster. Além disso, diferentemente dos modelos de clusters previamente apresentados, não é necessário considerar as interações eletrostáticas entre multiplétes, a fim de explicar a existência dos clusters. Embora possam existir forças eletrostáticas fracas entre os multiplétes, elas não são consideradas relevantes para a formação dos clusters. Assim, os multiplétes não "condensam" para formar os clusters, mas estão agrupados em virtude da proximidade dos pares de íons nas cadeias poliméricas. Neste aspecto, este modelo difere bastante dos anteriores, onde a força motora para a formação dos clusters era a atração

eletrostática entre os multipletes. Qualquer que seja a sua estrutura, a existência de clusters é geralmente aceita, principalmente devido às evidências experimentais obtidas por SAXS e por espalhamento de nêutrons em baixo ângulo(SANS).

A figura 2.8 mostra uma representação esquemática da morfologia de ionômeros estatísticos com diferentes teores de íons. As regiões escuras da figura representam as regiões de mobilidade restrita.

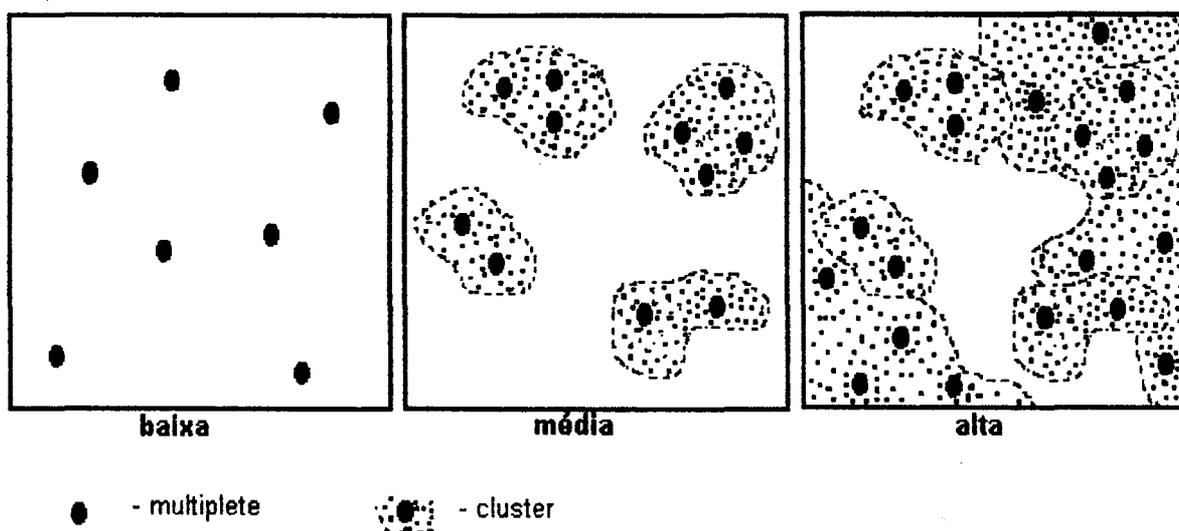


Figura 2.8 - Representação esquemática da morfologia de ionômeros estatísticos com diferentes concentrações de íons: baixa, média e alta.⁷⁷

Recentemente, Nyrkova et alli⁹⁶ realizaram estudos onde discutiram as possíveis diferenças nas estruturas dos multipletes em ionômeros cujos grupos iônicos se encontram localizados em intervalos regulares ou aleatoriamente na cadeia polimérica. Concluíram que para um mesmo teor de íons, os multipletes devem ser maiores para ionômeros com os grupos iônicos distribuídos aleatoriamente na cadeia polimérica do que para os ionômeros que apresentam os grupos iônicos distribuídos em intervalos regulares

na mesma. Em outras palavras, o tamanho dos multipletes aumenta na seguinte ordem: ionômeros com os grupos iônicos localizados em intervalos regulares, ionômeros com os grupos iônicos distribuídos aleatoriamente na cadeia, ionômeros telequéricos. É importante salientar que o tamanho dos multipletes observado para os ionômeros estatísticos está mais próximo do tamanho observado para os ionômeros telequéricos do que o observado para os ionômeros com os grupos iônicos localizados em intervalos regulares.

A introdução de grupos iônicos em cadeias poliméricas não iônicas e a conseqüente formação de agregados iônicos na matriz apolar causa mudanças profundas em diversas propriedades destes polímeros. Entre estas, encontram-se a temperatura de transição vítrea (T_g), a viscosidade do polímero fundido, o módulo elastomérico e a resistência ao impacto do material. Algumas destas propriedades serão discutidas a seguir.

2.6 PROPRIEDADES DOS IONÔMEROS

2.6.1 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g)

A T_g é uma das características mais importantes dos polímeros. Ela representa a região de temperatura, abaixo da qual, o polímero se apresenta no estado vítreo e, acima da qual, se apresenta em um estado amorfo, por exemplo, como um líquido viscoso ou como um material elastomérico.^{97,98} A T_g dos copolímeros depende da composição química dos mesmos e da distribuição das unidades monoméricas ao longo da cadeia.^{98,99} Modificações na T_g de um material são muitas vezes desejáveis. Por exemplo, aumentando-se a T_g , pode-se estender a faixa de temperatura de utilização de um material plástico. Por outro lado, um aumento na T_g de elastômeros, geralmente diminui sua faixa

de utilização, uma vez que o polímero se torna vítreo em temperaturas mais próximas à temperatura ambiente.^{1,20,100}

No caso dos ionômeros, o aumento da T_g com o aumento do teor de íons está relacionado diretamente à presença de agregados iônicos, já que estes diminuem a mobilidade dos segmentos de cadeia, de uma maneira similar aos pontos de reticulação químicos em uma borracha vulcanizada.^{80,86}

Além disso, para altas concentrações de grupos iônicos, os ionômeros, em geral, apresentam duas T_g s, uma delas relativa à matriz polimérica, contendo pares de íons dispersos e outra relacionada com segmentos de cadeia próximos aos múltiplos, cuja mobilidade reduzida origina uma segunda transição a temperaturas mais altas (ver seção 2.5).^{77,86,96}

2.6.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os polímeros são geralmente descritos como materiais viscoelásticos, um termo genérico que enfatiza sua posição intermediária entre líquidos viscosos e sólidos elásticos ideais.¹⁰¹ Os líquidos viscosos, os quais não apresentam uma forma definida, quando submetidos a uma força externa escoam irreversivelmente e o trabalho mecânico realizado para deformar o material é dissipado instantaneamente. A tensão em cada momento depende apenas da velocidade de deformação. Os sólidos elásticos ideais apresentam uma forma definida e, quando submetidos a uma força externa, assumem uma nova forma de equilíbrio. Quando a força externa é removida, os sólidos elásticos ideais retornam à sua forma original. Esta propriedade se deve ao fato de que os sólidos elásticos ideais armazenam a energia obtida do trabalho realizado pelas forças externas

aplicadas durante a deformação. Esta energia é responsável pela restauração da forma original.^{97,99-101}

Um material é dito viscoelástico se, durante a deformação, tanto armazena como dissipa energia. Os polímeros, o melhor exemplo para este tipo de comportamento, ao serem submetidos à ação de uma força externa, deformam-se gradualmente com o passar do tempo, porém, armazenam parte da energia e, quando a força é removida, conseguem retornar a um estado intermediário entre o final e o inicial. Parte da energia é dissipada na forma de calor devido às alterações conformacionais ocorridas na cadeia polimérica durante o processo de deformação.¹⁰⁰⁻¹⁰²

Os polímeros apresentam diferentes tipos de comportamento mecânico e respondem de diferentes formas a situações específicas de aplicação de tensão. O comportamento depende da velocidade de reorganização estrutural a nível molecular dos segmentos de cadeia, que por sua vez depende de fatores tais como peso molecular, estrutura química e temperatura.⁹⁹⁻¹⁰²

A tensão é definida como a razão da força pela área transversal da amostra :

$$\sigma = F/A_t \quad (2.7)$$

A deformação na elongação uniaxial é definida por:

$$\varepsilon = (l - l_0) / l_0 \quad (2.8)$$

onde l é o comprimento da amostra em um tempo " t " e l_0 é o comprimento inicial.^{97,100}

No caso dos elastômeros utiliza-se também a elongação (α) que é definida como a razão entre o comprimento (l) da amostra em determinado tempo e o comprimento inicial (l_0) da mesma (equação 2.9). Outro parâmetro importante é o módulo, que é

definido como a razão entre a tensão e a deformação (equação 2.10). O módulo pode sofrer um aumento significativo com a introdução de grupos iônicos nos polímeros.^{80,86}

$$\alpha = l / l_0 \quad (2.9)$$

$$G = \sigma / \varepsilon \quad (2.10)$$

O comportamento mecânico apresentado pelos polímeros depende muito da estrutura da cadeia (por exemplo: um elastômero comporta-se diferentemente de um plástico), do peso molecular, bem como das condições de teste utilizadas (temperatura, velocidade, carga).

2.6.2.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE ELASTÔMEROS

Os elastômeros apresentam um alto grau de deformabilidade sob a ação de forças relativamente pequenas. Esta alta deformabilidade é a principal característica física deste tipo de material. A figura 2.9 apresenta uma curva típica tensão x deformação (%) obtida para um elastômero. Em geral, os elastômeros podem ser alongados até um máximo de 500-1000 %.^{100,103}

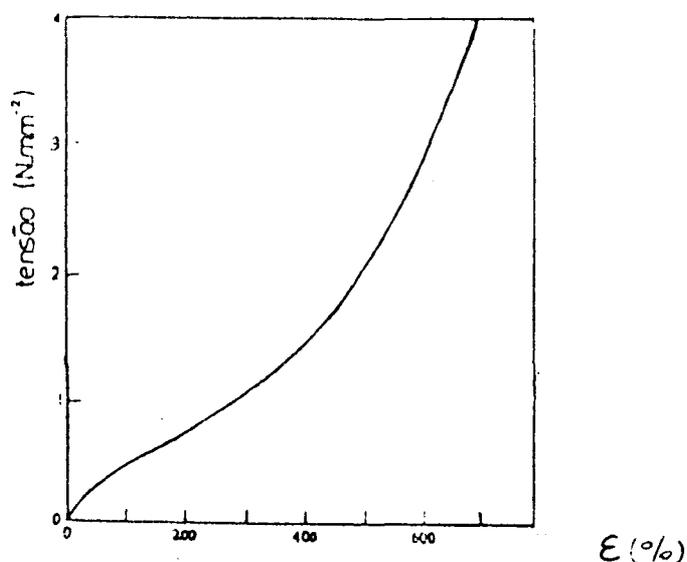


Figura 2.9 - Curva típica tensão x deformação (%) obtida para um elastômero.¹⁰⁰

Outra característica importante dos elastômeros é a capacidade de recuperar a forma original após a remoção da força que o deformou. Para que o material apresente este tipo de característica é necessário que ele preencha alguns requisitos moleculares: (a) o material deve ser constituído por cadeias poliméricas longas; (b) as cadeias devem apresentar um alto grau de flexibilidade e mobilidade; (c) as cadeias devem apresentar pontos de reticulação. 100,101,103

O primeiro requisito citado acima está associado à alta deformabilidade e ao fato de que as moléculas em um material elastomérico devem ser capazes de alterar dramaticamente suas conformações e extensão no espaço, em resposta a uma tensão aplicada. Apenas moléculas com cadeias longas são capazes de realizar isto. O segundo requisito, também relacionado à alta deformabilidade, especifica que as cadeias devem ser flexíveis e móveis a fim de que as mesmas possam atingir diferentes arranjos espaciais em um espaço de tempo relativamente curto. Estas mudanças nas conformações não seriam possíveis se as cadeias fossem rígidas e/ou apresentassem mobilidade reduzida devido, por exemplo, à cristalização extensiva das cadeias, à alta viscosidade ou se existissem ligações fortes entre as moléculas. O terceiro requisito está associado à recuperação completa da deformação. A formação de reticulados impede que as cadeias deslizem umas sobre as outras, impedindo o escoamento das mesmas. Entretanto, o número de pontos de reticulação deve ser pequeno, a fim de que as cadeias apresentem mobilidade suficiente para atingir novas conformações e possam ser estiradas até grandes extensões, sem que ocorra quebra das ligações covalentes. A introdução de um pequeno número de pontos de reticulação entre as moléculas permite a formação de uma rede tridimensional que impede que as moléculas se movam independentemente como em um líquido. 100-103

Devido ao tamanho das cadeias poliméricas, o número destes pontos de reticulação não é suficiente para interferir significativamente na liberdade local de movimento ou nas flutuações aleatórias das cadeias individuais.^{100,103}

Segundo a teoria estatística da elasticidade da borracha, a elasticidade apresentada pelos elastômeros, está relacionada com a redução da entropia conformacional que ocorre quando os mesmos são deformados sob a ação de uma força. Em um elastômero, suas cadeias longas e flexíveis estão continuamente sofrendo rearranjos conformacionais devido ao movimento térmico. Todas as conformações são igualmente acessíveis e praticamente não existe diferença de energia entre elas. Quando as cadeias são estiradas, algumas destas conformações tornam-se inacessíveis, levando a um decréscimo na entropia. Assim, à medida que as cadeias deformadas assumem novas formas mais estendidas, diminui o número de conformações possíveis, o que implica em uma menor entropia do sistema.^{100,103}

Ainda segundo a teoria estatística da elasticidade da borracha, a força elástica de um elastômero submetido a uma extensão uniaxial é diretamente proporcional à concentração de "pontos de reticulação". Outro fator que influencia na força elástica apresentada pelos elastômeros são os entrelaçamentos entre as cadeias. Tais entrelaçamentos impõem restrições conformacionais adicionais às cadeias reticuladas, aumentando a força elástica. Acredita-se que um grande número de entrelaçamentos deve ocorrer entre os reticulados, principalmente se as cadeias são bastante longas e, assim, sua contribuição para o aumento da força elástica pode ser bem significativa.¹⁰²

A resposta dos elastômeros a esforços mecânicos pode ser avaliada de duas maneiras gerais: resposta a tensões relativamente pequenas e ruptura sob condições extremas de tensão. Ambos os aspectos do comportamento são importantes para a utilização adequada destes materiais. As propriedades mecânicas dos polímeros

dependem, naturalmente, das condições de teste utilizadas, como velocidade e forma de aplicação da carga, temperatura e intervalo de tempo. Para o estudo sistemático das propriedades mecânicas dos polímeros, algumas destas variáveis devem ser fixadas como, por exemplo, a forma como a deformação ou a tensão são aplicadas. Uma das formas de se estudar as propriedades mecânicas de um material é submetê-lo a uma deformação elongacional uniaxial, onde a velocidade de deformação é mantida constante. A tensão resultante é convenientemente medida, em função da deformação aplicada.⁹⁹⁻¹⁰²

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os principais equipamentos utilizados neste trabalho foram:

- Espectrômetro FTIR, Mattson modelo 3020, Galaxy Series FTIR 3000.
- Espectrômetro de RMN, Varian modelo VXR 200, 200 Mhz.
- Cromatógrafo Líquido (HPLC) equipado com coletor de dados Gateway 2000, refractômetro IV LDC Analytical, bomba isocrática LDC Analytical modelo Metric 3200 e forno.
- Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) - DSC - PL; Polymer Laboratories
- Máquina Universal de Ensaio: Wolpert tipo TZZ - com célula de carga com capacidade máxima de 10 N.

3.2 REAGENTES E SOLVENTES

Neste trabalho, os principais reagentes e solventes empregados foram:

- Isopreno Comercial - COPENE
- Estireno Comercial - PETROFLEX
- Benzeno p.a. - Grupo Química
- Trietilamina p.a.- Grupo Química
- Ciclohexano p.a. - Merck
- Tetrahidrofurano(THF) p.a.- Merck
- Xileno p.a. - Nuclear
- 1,2-Dicloroetano p.a. - Grupo Química
- Butanona p.a - Eastman Organical Chemicals
- Anidrido Acético p.a. -Grupo Química
- Ácido Sulfúrico conc. - Merck
- n-Butil-lítio (solução 1,6M em ciclohexano) - Aldrich
- Trimetilsilanolato de sódio - Aldrich
- p-Toluenossulfonilhidrazida - Aldrich
- 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol - Aldrich
- Irganox 1010 - Ciba-Geygi
- 4-Bifenilmetanol - Aldrich
- Hidreto de Cálcio p.a. - Merck
- Hidróxido de Sódio p.a.- Merck

- Sulfato de Sódio p.a. - Merck
- Cloreto de Cálcio p.a. - Reagen
- Pentóxido de Fósforo - Riedel-de Haen
- Argônio Ultra Puro - White Martins
- Argônio de Alta Pureza - White Martins
- Hidrogênio Puro - White Martins
- Catalisador de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ - sintetizado no grupo do prof. Jairton Dupont.
- Catalisador de Pd sobre CaCO_3 - Aldrich
- Catalisador $\text{Ni}(\text{acac})_2$ e Trietilalumínio - cedidos pelo lab. K-110
- Fita Quantofix para determinação semiquantitativa de H_2O_2 - Aldrich

3.3 PURIFICAÇÃO DOS SOLVENTES E MONÔMEROS

3.3.1 PURIFICAÇÃO E SECAGEM DOS SOLVENTES

As técnicas de purificação e secagem dos principais solventes utilizados neste trabalho estão descritas abaixo.

3.3.1.1 SECAGEM DE BENZENO, XILENO E CICLOHEXANO

O solvente foi refluxado com sódio metálico na presença de benzofenona. A benzofenona forma um íon de coloração azul, na presença de sódio metálico, quando o solvente está seco. Após o aparecimento da coloração azul, o solvente foi destilado sob fluxo de argônio para garantir ausência de umidade e armazenado em um balão com tampa esmerilhada, vedada com fita teflon.

3.3.1.2 PURIFICAÇÃO E SECAGEM DE TRIETILAMINA¹⁰⁴

A trietilamina foi refluxada com KOH durante 6h, sendo, então, destilada. À trietilamina destilada foi adicionado CaH_2 . A mistura ficou sob agitação magnética durante aproximadamente 18h. A seguir, a mistura foi refluxada de 6 à 8h e destilada sob fluxo de argônio. O solvente foi armazenado em um balão com tampa esmerilhada, vedada com fita teflon.

3.3.1.3 PURIFICAÇÃO E SECAGEM DE THF

O THF foi refluxado com KOH por algumas horas, a fim de eliminar os peróxidos presentes, sendo, então, destilado. Foi feito um teste com papel indicador de peróxidos

para verificar se estes haviam sido completamente eliminados. A secagem do THF foi realizada conforme descrito na seção 3.3.1.1.

3.3.1.4 SECAGEM DE 1,2-DICLOROETANO

O 1,2-dicloroetano foi refluxado durante 6h na presença de pentóxido de fósforo. A seguir, o solvente foi destilado sob fluxo de argônio e armazenado em um balão com tampa esmerilhada, vedada com fita teflon.

3.3.1.5 PURIFICAÇÃO E SECAGEM DE BUTANONA¹⁰⁴

A butanona foi refluxada com KOH durante 3h, sendo, então, destilada. A seguir, foi adicionado CaSO_4 anidro à butanona e a mistura foi deixada sob agitação magnética durante 24h. A mistura foi filtrada através de um filtro de papel e a butanona foi armazenada em um balão contendo peneira molecular.

3.3.2 PURIFICAÇÃO PRÉVIA DOS MONÔMEROS

Os monômeros utilizados neste trabalho foram estireno e isopreno. Estes foram previamente purificados antes de serem submetidos ao processo de purificação final na linha de vácuo.

3.3.2.1 PURIFICAÇÃO DE ISOPRENO

Inicialmente, o isopreno comercial foi destilado, sob fluxo de argônio de alta pureza para eliminação do inibidor de polimerização. A primeira fração coletada (ponto de ebulição em torno de 34 °C) foi desprezada. Ao isopreno destilado foi adicionada uma pequena quantidade (2 à 5 gotas) de n-BuLi (solução 0,3 M em ciclohexano), capaz de

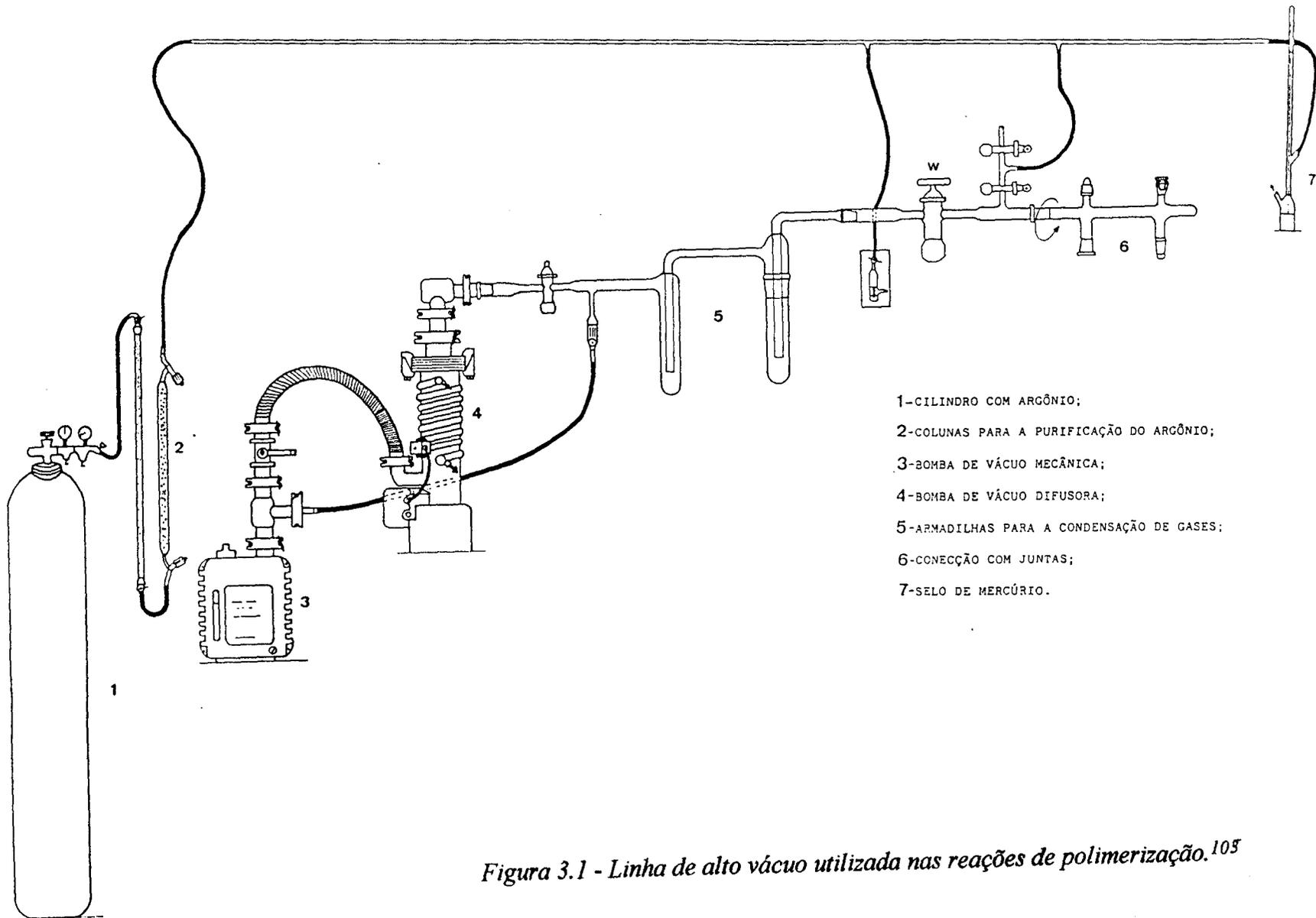
iniciar sua polimerização e, também, reagir com impurezas presentes no monômero. O calor gerado na própria polimerização do monômero provoca uma nova destilação do mesmo. Pode-se aquecer levemente (temperatura entre 30-34 °C) para acelerar a destilação. O isopreno purificado foi armazenado sob argônio de alta pureza, à -16 °C.

3.3.2.2 PURIFICAÇÃO DE ESTIRENO

Inicialmente, o estireno comercial foi agitado com uma solução aquosa de NaOH 2M em uma pera de separação, a fim de remover o inibidor de polimerização. Este procedimento foi repetido até observar-se que o monômero, inicialmente amarelado, tornou-se mais claro. A seguir, foram realizadas lavagens sucessivas do monômero com água destilada até a neutralização do pH. O estireno foi coletado em um balão e CaCl_2 foi adicionado. A mistura foi deixada sob agitação magnética durante 3h. Após este período, o estireno foi filtrado e a ele adicionado Na_2SO_4 , deixando-se novamente sob agitação magnética durante 3h. Foi realizada uma nova filtração e CaH_2 foi adicionado, deixando-se mais uma vez sob agitação magnética de 3 à 4h. O estireno foi, então, destilado sob vácuo, evitando-se as altas temperaturas que poderiam iniciar sua polimerização (temperatura controlada entre 30 e 35 °C). O estireno destilado foi armazenado sob atmosfera de argônio de alta pureza, à -16 °C.

3.4 A LINHA DE ALTO VÁCUO

Para a realização das reações de polimerização aniônica foi utilizada uma linha de alto vácuo, figura 3.1, que permite atingir as condições de pureza necessárias para conduzir as polimerizações.



- 1-CILINDRO COM ARGÔNIO;
- 2-COLUNAS PARA A PURIFICAÇÃO DO ARGÔNIO;
- 3-BOMBA DE VÁCUO MECÂNICA;
- 4-BOMBA DE VÁCUO DIFUSORA;
- 5-ARMADILHAS PARA A CONDENSAÇÃO DE GASES;
- 6-CONECÇÃO COM JUNTAS;
- 7-SELO DE MERCÚRIO.

Figura 3.1 - Linha de alto vácuo utilizada nas reações de polimerização.¹⁰⁵

3.4.1 DESCRIÇÃO DA LINHA DE ALTO VÁCUO¹⁰⁵

A linha de alto vácuo é composta por uma aparelhagem de vidro, provida de armadilhas refrigeradas com nitrogênio líquido (traps), para a condensação de solventes e intercaladas por válvulas que possibilitam sua operação. O sistema de evacuação é composto por uma bomba mecânica Edwards, modelo E2M8 duplo estágio, ligada a uma bomba difusora Leybold-Heraeus, modelo GA 389/3, para obtenção de alto vácuo. Pressões de, no mínimo, 10^{-4} mmHg são alcançadas com este sistema. Na extremidade da linha, peças de vidro com juntas de tamanho 29/32 mm e 14,5 mm ou apenas 29/32 mm permitem conectar, à linha, ampolas e balões, utilizados nas etapas de purificação de monômeros e solventes e na polimerização propriamente dita.

Conectada à linha de vácuo, existe uma linha para purificação e transporte de argônio. O cilindro de argônio ultra puro é conectado a uma coluna de vidro recheada com peneira molecular, para remoção de umidade. Esta peneira está ligada a uma segunda coluna de vidro, recheada com um catalisador (BTS - fornecido pela BASF) capaz de remover traços de oxigênio contidos no argônio. O argônio purificado é conduzido por uma tubulação de vidro que está conectada à linha de vácuo e a um selo de mercúrio por intermédio de dutos flexíveis. O selo de mercúrio é formado por um tubo capilar de vidro mergulhado em um bulbo com mercúrio e permite a saída de gases da linha de vácuo, funcionando como um dispositivo de segurança para o caso de sobrepressões. O selo de mercúrio fornece, ainda, uma indicação visual da pressão na linha de vácuo

3.4.2 OPERAÇÕES BÁSICAS NA LINHA DE ALTO VÁCUO

Algumas operações básicas na linha de alto vácuo foram repetidas várias vezes e serão descritas primeiramente. Nas etapas de purificação final de monômeros e solventes, as mesmas serão apenas mencionadas, sem serem descritas novamente.

3.4.2.1 SECAGEM DA APARELHAGEM DE VIDRO

A aparelhagem foi evacuada durante cerca de 30 minutos e cuidadosamente flambada com chama de bico de Bunsen para remoção de gases e de umidade aderida nas paredes de vidro. A secagem próxima às juntas e às válvulas de teflon foi realizada com o auxílio de um soprador térmico de baixa temperatura para evitar variações nas dimensões das mesmas.

3.4.2.2 DESGASEIFICAÇÃO DO SOLVENTE

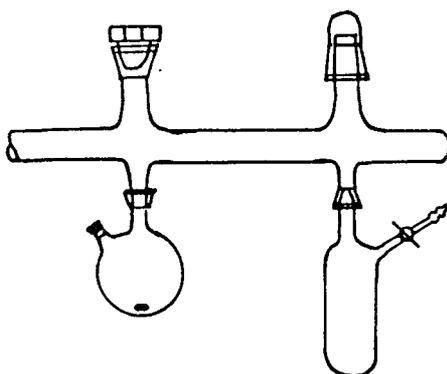
A solução foi congelada mergulhando-se o fundo do balão, já conectado à linha de vácuo, em nitrogênio líquido. A seguir, a aparelhagem foi evacuada durante cerca de 30 minutos. Após este período, a válvula W, figura 3.1, foi fechada e a fonte fria foi removida para que o solvente se liquefizesse e os gases nele contidos fossem extraídos. A solução foi agitada por alguns minutos e o procedimento descrito acima foi repetido mais duas vezes.

3.5 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE *n*-BUTIL-LÍTIO

3.5.1 DILUIÇÃO DE *n*-BUTIL-LÍTIO

Uma solução de *n*-butil-lítio (*n*-BuLi) em ciclohexano foi utilizada tanto na iniciação das reações de polimerização como na etapa de purificação dos monômeros e solventes. Para a purificação dos monômeros, a concentração da solução fornecida pela Aldrich era muito alta (1,6 M), sendo necessária sua diluição. Assim, a partir da solução de *n*-BuLi concentrada foi obtida uma solução mais diluída, com concentração de aproximadamente 0,3 M.

Na extremidade da linha de vácuo, foi conectado um balão de duas bocas de 100ml e um schlenck, conforme mostra a figura 3.2 e foi realizada a secagem da vidraria.



*Figura 3.2 - Sistema utilizado para a preparação da solução de *n*-BuLi na linha de vácuo.*

Sob forte fluxo de argônio, a pressão na parte terminal da linha foi equalizada e a quantidade necessária de ciclohexano seco (geralmente 30ml) e aproximadamente 0,5 ml de n-BuLi (1,6 M) foram adicionados ao balão de duas bocas. O n-BuLi auxilia na purificação do solvente, reagindo com impurezas, principalmente traços de água. Após o solvente ter sido desgaseificado, o schlenck foi refrigerado com nitrogênio líquido, provocando a destilação criogênica do ciclohexano para o seu interior. Sob fluxo de argônio ultra puro, o schlenck foi removido da linha de vácuo e ao mesmo foi adicionada a quantidade necessária da solução de n-BuLi 1,6 M (5-7 ml).

A concentração da solução diluída foi determinada conforme descrito na seção 3.5.2 e a mesma foi armazenada à -16 °C sob abrigo da luz.

3.5.2 TITULAÇÃO DA SOLUÇÃO DE n-BUTIL-LÍCIO

A concentração da solução de n-BuLi é determinada através da reação entre o n-BuLi e o 4-bifenilmetanol¹⁰⁶, como mostra a figura 3.3.

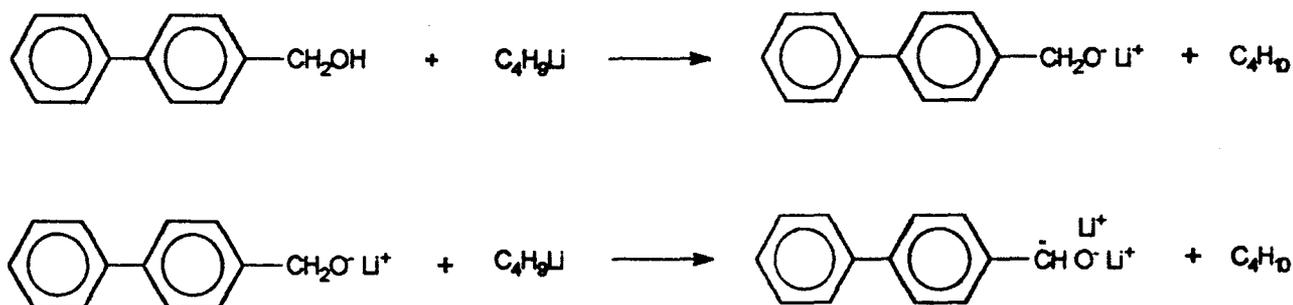


Figura 3.3 - Reação entre n-BuLi e 4-bifenilmetanol

Em um balão de duas bocas de 100 ml, foram pesados 150 mg de 4-bifenilmetanol. A seguir, sob fluxo de argônio, foram introduzidos 10 ml de THF seco através de um septo de borracha, com a utilização de uma seringa de 20 ml. A solução foi

homogeneizada e mantida sob agitação magnética, enquanto a solução de n-BuLi foi adicionada, "gota a gota" com o auxílio de uma seringa de 1 ml. No ponto de viragem, a coloração da solução de 4-bifenilmetanol, originalmente amarela, passa para vermelho escuro.

3.6 PURIFICAÇÃO DOS MONÔMEROS NA LINHA DE ALTO VÁCUO

O estireno e o isopreno previamente purificados foram destilados na linha de vácuo, a fim de atingirem o grau de pureza necessário para as reações de polimerização. Para a realização da destilação dos monômeros, foram conectados, na extremidade da linha de vácuo, um balão de duas bocas de 100 ml e uma ampola de vidro com válvula de teflon (para o isopreno) ou um schlenck (para o estireno). A secagem da aparelhagem foi realizada conforme descrito na seção 3.4.2.1.

A seguir, sob fluxo intenso de argônio ultra puro, a quantidade de estireno ou isopreno desejada foi introduzida no balão. Foram adicionadas algumas gotas da solução de n-BuLi diluído (0,3 M) para auxiliar na purificação dos monômeros. A solução ficou sob agitação magnética durante alguns minutos. O aparecimento de uma coloração laranja para o estireno ou levemente amarelada para o isopreno, indica que teve início a polimerização do monômero, que é indesejável nesta etapa do processo. O monômero foi, então, desgaseificado.

A seguir, o monômero foi mantido sob agitação magnética e a ampola ou o schlenck foi refrigerado com nitrogênio líquido, provocando a destilação criogênica do monômero para o interior dos mesmos. Concluída a destilação, a válvula de teflon da ampola foi fechada e a pressão da parte terminal da linha foi equalizada com argônio ultra puro. A ampola foi removida e armazenada à temperatura ambiente, sob o abrigo da luz. O

isopreno purificado foi logo utilizado na reação de polimerização. No caso do estireno, o schlenck foi removido da linha de vácuo sob fluxo de argônio ultra puro. O estireno foi armazenado à -16 °C sob o abrigo da luz, podendo ser utilizado com segurança até aproximadamente um mês após o processo de purificação final.

3.7 POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA

Antes de iniciar-se a polimerização propriamente dita, foi necessário realizar a purificação da mistura de solventes na linha de alto vácuo. Para a realização desta etapa, foram conectados à parte terminal da linha de vácuo um balão para os solventes e o reator, conforme mostra a figura.3.4.

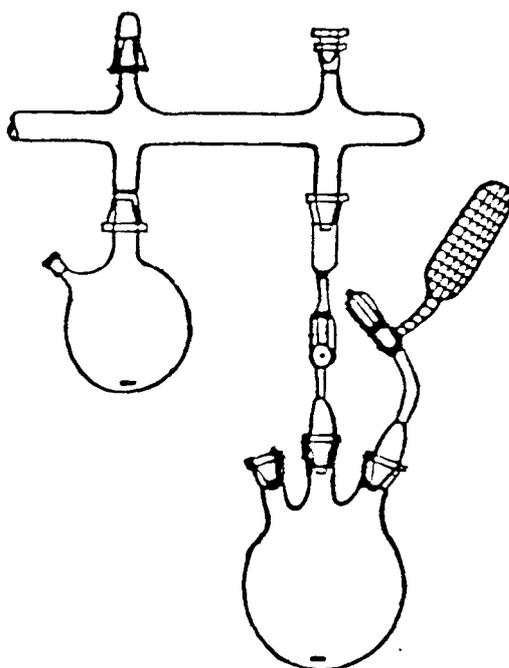


Figura 3.4 - Aparelhagem utilizada nas polimerizações aniônicas.

3.7.1 PURIFICAÇÃO DA MISTURA DE SOLVENTES

Um balão de 500 ml, de duas bocas e um outro balão de 500 ml, de três bocas (reator) foram conectados à linha de alto vácuo. Uma conexão provida de válvula de teflon (rotaflo), que permite isolar o balão de reação quando necessário, foi colocada entre o terminal da linha e o balão de reação. Em uma das bocas (29') do balão de reação foi conectada a ampola contendo o isopreno purificado e, na outra boca (14'), foi colocado um septo e uma tampa esmerilhada. Primeiramente foi realizada a secagem da vidraria, como descrito na seção 3.4.2.1.

De acordo com a quantidade de polímero desejada, uma quantidade da mistura de solventes (benzeno e trietilamina, 80/20 % em volume), suficiente para obter-se uma solução à 10% (10 g de polímero/ 100 ml de solução) foi adicionado ao balão de duas bocas, sob forte fluxo de argônio ultra puro. Também foram colocados no balão de duas bocas aproximadamente 1,5 ml da solução de n-BuLi para purificação dos solventes e quatro gotas de estireno purificado para servir como indicador. Como os íons do poliestireno apresentam coloração laranja, se a mistura de solventes estiver seca, a polimerização do estireno será iniciada e a solução apresentará coloração alaranjada. Caso a mistura de solventes não apresentasse coloração alaranjada, mais uma alíquota da solução de n-BuLi era adicionada. A mistura de solventes ficou sob agitação magnética durante 10 minutos, para que o n-BuLi pudesse reagir com as impurezas presentes.

Foi realizada, então, a desgaseificação da mistura de solventes. Após a desgaseificação, a mistura foi deixada sob agitação magnética e o balão de reação foi resfriado, na sua base, com um banho de gelo, fazendo com que a trietilamina destilasse para o seu interior. Quando o banho de gelo não foi mais suficiente para recondensar a mistura de solventes, o balão passou a ser resfriado com nitrogênio líquido, fazendo com

que o restante da mistura de solventes destilasse para o balão de reação. A pressão da parte terminal da linha foi equalizada com argônio.

3.7.2 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS

Dois procedimentos distintos foram utilizados para a obtenção dos copolímeros triblocos e estatísticos. Para a obtenção do copolímero em bloco SIS, optou-se pela técnica de adição seqüencial de monômeros. No caso dos copolímeros estatísticos, ambos os monômeros foram adicionados e misturados antes da adição do iniciador. As quantidades de isopreno e estireno utilizadas foram calculadas de modo que copolímeros SIS e SI com composições 95/05 e 90/10 (I/S) fossem obtidos.

3.7.2.1 OBTENÇÃO DOS COPOLÍMEROS ESTATÍSTICOS SI

Sob forte fluxo de argônio ultra puro e forte agitação, a quantidade necessária de estireno desgaseificado foi introduzida, com o auxílio de uma seringa de vidro, através do septo colocado na entrada lateral do balão de reação. A seguir, a válvula de teflon da ampola que continha o isopreno desgaseificado foi aberta. Após o escoamento de todo o isopreno para o interior do balão de reação, a válvula foi fechada. A solução (solvente e monômeros) ficou sob forte agitação durante cerca de cinco minutos. Então, ainda sob forte fluxo de argônio ultra puro e mantendo-se a agitação, a quantidade calculada da solução de n-BuLi (a concentração da solução é determinada antes de cada reação, conforme descrito na seção 3.5.2) necessária para obter-se um determinado peso molecular foi adicionada. A válvula de teflon da conexão entre a linha de vácuo e o balão de reação foi fechada.

A polimerização foi conduzida sob atmosfera de argônio ultra puro e agitação constante. A temperatura foi mantida à 30 °C, com a utilização de um banho de água, cuja temperatura foi controlada por um termômetro de contato. O aparecimento de coloração amarelada na solução indicava que a polimerização estava em andamento. Com o passar do tempo, a coloração se tornava mais intensa, atingindo um tom alaranjado, característico dos íons de poliestireno.^{20,22} Se a polimerização não iniciasse, novas adições de iniciador eram feitas, porém, nesse caso, perdia-se o controle do peso molecular do copolímero obtido.

Após 5-6 h de reação, o balão foi aberto e foram adicionadas algumas gotas de etanol para terminar a reação. Uma pequena quantidade do antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol também foi adicionada.

3.7.2.2 OBTENÇÃO DOS COPOLÍMEROS TRIBLOCOS SIS

Sob forte fluxo de argônio ultra puro e agitação magnética, a quantidade de n-BuLi calculada (a concentração era determinada antes de cada reação, conforme descrito na seção 3.5.2) para obter-se determinado peso molecular foi adicionada, com o auxílio de uma seringa, através do septo colocado na entrada lateral do balão de reação. A solução ficou sob agitação magnética durante cerca de cinco minutos. A seguir, ainda sob fluxo de argônio ultra puro e agitação, foi adicionada, com o auxílio de uma seringa, a quantidade de estireno necessária para o primeiro bloco. A válvula de teflon entre a linha de vácuo e o balão de reação foi fechada, isolando-se o sistema. Foi observado o aparecimento de coloração laranja na solução, indicando que a polimerização estava em andamento. A solução ficou sob agitação magnética durante cerca de 15 h.

A seguir, o isopreno contido na ampola foi adicionado e pode ser observada a mudança imediata na coloração da solução que passou de laranja para uma tonalidade

amarelo pálido. A reação de polimerização do bloco de isopreno foi conduzida à 30 °C, como descrito na seção 3.7.2.1.

Após 3 h, a mesma quantidade de estireno purificado utilizada para o primeiro bloco foi adicionada, sob forte fluxo de argônio ultra puro. A válvula de teflon entre a linha de vácuo e o balão de reação foi novamente fechada, isolando-se o sistema. O reaparecimento da coloração laranja, característica dos íons de poliestireno, no balão de reação foi observado. Depois de 4 h, o balão de reação foi aberto e foram adicionadas algumas gotas de etanol para terminar a reação. Foi adicionado, também, uma pequena quantidade do antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol.

Os polímeros obtidos foram precipitados em etanol na presença do antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. A seguir, os copolímeros foram colocados em uma estufa a vácuo, à temperatura ambiente, para sua secagem durante um período de no mínimo 72 h. Posteriormente, os copolímeros foram armazenados à -16 °C.

3.8 EXTRAÇÃO COM ACETONA

Os copolímeros triblocos foram extraídos com acetona devido à presença de um composto de baixo peso molecular (observado nos traços de GPC do polímero) misturado aos mesmos.

Em um copo de Becker, foram colocados um litro de acetona e 10 à 15 g do copolímero. Durante 3 h, a mistura ficou sob agitação magnética. Após este período, o polímero não solubilizado foi coletado (com o auxílio de uma peneira e uma pinça) e colocado para secar sob vácuo. Posteriormente foi obtida nova curva de GPC. A solução

em acetona foi vertida em etanol e mantida sob agitação magnética. Ocorreu precipitação de um polímero, que também foi recolhido e colocado para secar sob vácuo.

Os produtos da extração foram caracterizados via RMN-¹H.

3.9 HIDROGENAÇÃO DOS COPOLÍMEROS

3.9.1 HIDROGENAÇÃO NA PRESENÇA DE Pd-CaCO₃

O copolímero foi dissolvido em ciclohexano seco (solução à 10%). O catalisador Pd-CaCO₃ foi pesado em um schlenck e o mesmo foi evacuado durante 30 minutos. A tabela 3.1 apresenta os teores de catalisador utilizados.⁵⁰

A solução polimérica, uma pequena quantidade do antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol e o catalisador foram colocados (com o auxílio de uma seringa e sob fluxo de argônio) em um reator metálico, contendo um copo de vidro interno de 300 ml, previamente purgado com argônio, e foram mantidos sob agitação magnética de 15 à 30 minutos. A seguir, o reator foi pressurizado com hidrogênio na pressão desejada (veja tabela 3.1). Uma camisa de aquecimento foi ligada ao reator e a temperatura foi medida, periodicamente, com um termopar. A mistura foi mantida sob aquecimento e agitação magnética durante 5 h. Após este período, o aquecimento foi desligado e, à temperatura ambiente, o hidrogênio contido no reator foi liberado. O reator foi, então, aberto e 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 e filtrado, novamente, através de um funil de vidro sinterizado. Este procedimento foi repetido mais

duas vezes. Então, o polímero foi reprecipitado em etanol e colocado para secar sob vácuo, à temperatura ambiente. O polímero apresentava coloração acinzentada.

Tabela 3.1 - Condições utilizadas nas hidrogenações utilizando como catalisador Pd sobre CaCO_3

Móis catalis/móis ligas duplas	0,02	0,02	0,01
Pressão de H_2 (atm)	34	50	31
T ($^{\circ}\text{C}$)	70	80-90	70

3.9.2 HIDROGENAÇÃO NA PRESENÇA DE TRIETILALUMÍNIO E ACETIL ACETONATO DE NÍQUEL ($\text{Ni}(\text{acac})_2$)

O polímero foi dissolvido em ciclohexano seco (solução à 10%). O $\text{Ni}(\text{acac})_2$ foi pesado em um schlenck, previamente purgado com argônio e seco sob vácuo. Foi utilizada uma relação 0,03 móis de Ni por mol de ligações duplas^{50,64} e a razão de móis de Al/Ni foi 5. A solução polimérica, o antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol e o $\text{Ni}(\text{acac})_2$ foram colocados em um reator metálico contendo um copo de vidro interno de 300 ml, sob fluxo de argônio. O trietilalumínio foi, então, adicionado com o auxílio de uma seringa. A seguir, o reator foi pressurizado com hidrogênio (5 atm). Uma camisa de aquecimento foi ligada ao reator e a temperatura foi controlada, para manter-se entre 100 e 110 $^{\circ}\text{C}$. A mistura foi mantida sob aquecimento e agitação magnética durante 4h. Após este período, à temperatura ambiente, o hidrogênio foi liberado do reator. O reator foi aberto e a solução polimérica foi retirada. A solução apresentava coloração preta. A fim de separar o catalisador da solução polimérica, foi adicionado HCl diluído (10%) à mesma e manteve-se a mistura sob agitação durante 15 minutos. A seguir, a solução foi diluída em ciclohexano e filtrada através de funil de vidro sinterizado, três vezes, para remoção do catalisador. O polímero foi precipitado em etanol, dissolvido em THF, filtrado através de funil de vidro

sinterizado, reprecipitado e lavado com HCl diluído (5%) mais duas vezes. Então, o polímero foi lavado com água destilada, redissolvido em THF, reprecipitado em etanol e colocado para secar sob vácuo. O polímero apresentava-se com coloração cinza escuro.

3.9.3 HIDROGENAÇÃO NA PRESENÇA DO CATALISADOR DE WILKINSON [RhCl(PPh₃)₃]

O copolímero foi dissolvido em uma mistura de solventes previamente secos, butanona e ciclohexano (80/20). O catalisador RhCl(PPh₃)₃ foi pesado em um schlenck previamente purgado com argônio e seco sob vácuo. A quantidade de catalisador pesado equivalia à 1 % em mol das ligações duplas das unidades de PI.⁶² Foi adicionada uma pequena quantidade do antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol à solução polimérica. A seguir, sob fluxo de argônio, a solução polimérica e o catalisador foram transferidos, com o auxílio de uma seringa, para o reator metálico (contendo um copo de vidro interno de 300 ml) previamente fechado e purgado com argônio. A solução foi mantida sob agitação de 15 à 30 minutos, dentro do reator, sob atmosfera de argônio. O reator foi, então, pressurizado com hidrogênio puro (P = 50 atm). Uma camisa de aquecimento foi ligada ao reator e a temperatura foi mantida entre 40 e 45 °C. A reação foi mantida nesta temperatura durante, aproximadamente, 6 h; o aquecimento foi retirado e a reação prosseguiu durante 16 h, à temperatura ambiente. Então, o hidrogênio contido no reator foi liberado e a solução, que apresentava coloração marrom avermelhada, foi retirada. A solução foi filtrada através de funil de vidro sinterizado, com uma camada de alumina e THF (consistência de lama), várias vezes, trocando-se o filtro e a camada de alumina e THF. A solução ficou mais clara, com tonalidade amarelo escuro. O polímero foi precipitado em etanol e redissolvido em THF duas vezes. Então, o polímero foi novamente reprecipitado e colocado para secar sob vácuo. O polímero apresentou coloração acinzentada.

3.9.4 HIDROGENAÇÃO COM DIIMIDA

O copolímero foi dissolvido em xileno seco (solução à 5%) em um balão de três bocas, sob fluxo de argônio. A p-toluenossulfonilhidrazida (TSH) foi adicionada. Foram utilizados dois mols de TSH por mol de ligações duplas (das unidades de PI).^{53,57} Foi adicionada, também, uma determinada quantidade (uma ponta de espátula) do antioxidante Irganox 1010. A temperatura foi elevada até 120 °C, observando-se que, gradualmente, a solução passou a apresentar coloração amarelada, característica da decomposição da TSH.⁴⁷ A solução foi refluxada durante 8 h, sob atmosfera de argônio. Após este período, uma nova quantidade de TSH, suficiente para produzir um mol de diimida por mol de ligações duplas das unidades de isopreno, foi adicionada. Também foi adicionada uma pequena quantidade (uma ponta de espátula) do antioxidante Irganox 1010. A solução foi refluxada por mais 4 h. A seguir, o polímero foi precipitado, à quente, em etanol, lavado várias vezes com água quente e dissolvido em THF. O polímero foi reprecipitado em etanol e colocado para secar sob vácuo.

3.10 SULFONAÇÃO

3.10.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE SULFATO DE ACETILA

A solução de sulfato de acetila foi obtida pela reação de anidrido acético e ácido sulfúrico, na presença de 1,2-dicloroetano. Basicamente, a proporção de reagentes utilizados foi: 79,1 % de 1,2-dicloroetano, 15,3 % de anidrido acético e 5,6 % de ácido sulfúrico concentrado.⁶⁷

Em um erlenmeyer de 125 ml foi colocado o 1,2-dicloroetano e o anidrido acético. A solução foi homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro. A seguir, o erlenmeyer foi colocado em um banho de gelo e água, a fim de resfriar a solução para uma temperatura inferior a 10 °C. Após resfriada a solução, o ácido sulfúrico concentrado foi adicionado lentamente. A solução foi homogeneizada. O erlenmeyer foi retirado do banho de gelo para que a solução voltasse à temperatura ambiente.

3.10.2 REAÇÃO DE SULFONAÇÃO DOS ANÉIS AROMÁTICOS DOS COPOLÍMEROS

O copolímero previamente hidrogenado foi dissolvido em uma mistura de 1,2-dicloroetano e ciclohexano seco (80/20), em um balão de duas bocas (solução à 5 %). Sob agitação magnética, a solução foi aquecida até 50 °C.

Para o cálculo da quantidade de sulfato de acetila a ser adicionado, inicialmente foi obedecida a seguinte relação: para cada 1,04 g de unidades de estireno foi adicionado 0,1 ml de solução de sulfato de acetila.⁶⁷ Esta relação só permitiu atingir um baixo grau de sulfonação (menor que 10 %). Para ser obtido um grau maior de sulfonação, uma quantidade maior de sulfato de acetila foi adicionada em parcelas à solução.

Para cada 1,0 g de unidades de estireno foram adicionados parceladamente 7 ml da solução de sulfato de acetila. Inicialmente, foi adicionado aproximadamente 57 % desta quantidade e a solução ficou sob agitação magnética, à 50 °C, durante 1 h. Após este período, foi adicionado uma nova quantidade de sulfato de acetila (30 %) e a reação prosseguiu durante mais 1 h, quando, então foi adicionado o restante da solução de sulfato de acetila e a reação prosseguiu por mais uma hora. A seguir, foram adicionadas algumas gotas de etanol para terminar a reação. Então, o polímero foi precipitado e lavado, várias vezes, com água destilada, em uma pera de separação. As lavagens foram realizadas até

que o pH da solução, inicialmente ácido, se tornasse aproximadamente neutro. Foi observado que a cada lavagem o polímero ficava mais claro. O polímero foi colocado para secar sob vácuo, durante, no mínimo, duas semanas.

Após a secagem do polímero, o grau de sulfonação obtido foi determinado (método a ser descrito na seção 3.11.3). Então, o polímero foi redissolvido na mistura de 1,2-dicloroetano e ciclohexano seco e o procedimento descrito acima foi repetido. Muitas vezes, quando o grau de sulfonação obtido ainda era baixo, se fez necessário repetir mais uma vez o procedimento acima descrito, a fim de obter um grau de sulfonação próximo de 100%.

3.10.3 PREPARAÇÃO E PADRONIZAÇÃO DA SOLUÇÃO 0,1 M DE NaOH ALCOÓLICO.

Foi preparada uma solução aproximadamente 0,1 M de NaOH alcoólico, sendo necessário aquecer o etanol para a completa dissolução do NaOH. A solução de NaOH alcoólico foi padronizada com biftalato de potássio.

O biftalato de potássio ($\text{KHC}_3\text{H}_4\text{O}_4$) foi colocado para secar em uma estufa à 120 °C, durante 2 h e, após este período, foi retirado da estufa e colocado dentro de um dessecador para esfriar. A seguir, aproximadamente 0,8 g de biftalato de potássio foi pesado, em um erlenmeyer, e dissolvido em 50 ml de água deionizada (recém fervida e esfriada). Duas gotas de fenolftaleína foram adicionadas e a solução foi titulada com a solução de NaOH preparada. Foram realizadas três titulações e a concentração foi calculada pela média dos três valores obtidos.

3.10.4 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SULFONAÇÃO DO COPOLÍMERO

Em um erlenmeyer de 125 ml foram pesados aproximadamente 0,05 g do copolímero sulfonado seco e dissolvidos em 25 ml de THF seco. Foram adicionadas duas gotas de fenolftaleína e a solução foi titulada com a solução 0,1 M de NaOH alcoólico até o aparecimento de coloração rósea persistente.

3.10.5 NEUTRALIZAÇÃO

O copolímero sulfonado foi neutralizado com uma solução de n-butil-lítio em ciclohexano (aproximadamente 0,3 M) ou com uma solução de trimetilsilanolato de sódio (1,0 M) em THF. Foi utilizada uma quantidade estequiométrica do sal para obter-se 100 % de neutralização. No caso do n-BuLi, por ser muito reativo, a solução foi titulada antes da adição. O método utilizado para a titulação¹⁰⁷ determinou a quantidade total de lítio presente na solução, seja na forma ativa ou como hidróxido de lítio (seção 3.10.6).

3.10.6 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE TOTAL DE LÍTIO PRESENTE NA SOLUÇÃO DE n-BUTIL-LÍTIO

Em um erlenmeyer de 125 ml foram colocados 10 ml de água destilada, 3 ml da solução de n-butil-lítio (concentração em torno de 0,5 M) e duas gotas de fenolftaleína. A solução foi, então, titulada com ácido clorídrico padronizado (0,1071 N) até o desaparecimento da coloração rósea. A partir da quantidade de ácido gasta para a neutralização, foi calculada a concentração total de lítio na solução.

3.11 PREPARAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram preparados pela técnica de "spin casting", em uma centrífuga. A cuba cilíndrica metálica da centrífuga foi revestida internamente com uma folha de transparência para copiadora.

Para obtenção da solução, aproximadamente 1,5 g do copolímero sulfonado foi dissolvido em 50-70 ml de THF seco. A solução foi mantida sob agitação magnética durante 12 h, quando, então, foi filtrada através de um funil com papel de filtro. A seguir, foi adicionada a quantidade de trimetilsilanolato de sódio necessária e a solução foi mantida sob agitação durante aproximadamente 1 h. Então, parte do solvente foi evaporado sob vácuo, obtendo-se, assim, uma solução mais concentrada do ionômero. A seguir, a solução foi vertida, através de um funil, para dentro da cuba metálica. Durante a adição, foi utilizada uma velocidade mais baixa, em torno de 2000 rpm. A seguir, a velocidade foi ajustada para 3500 rpm e a solução mantida sob fluxo de argônio puro. Após 24 h, o filme foi retirado da centrífuga e colocado para secar sob vácuo.

3.12 CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS

3.12.1 OBTENÇÃO DE ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros de IV foram obtidos em um espectrofotômetro Galaxy FTIR 3020, a partir de filmes dos copolímeros depositados em placas de KBr pela evaporação do solvente (solução do copolímero dissolvido em THF, 18 mg do copolímero / 1 ml de THF).

Após a evaporação do solvente, os filmes foram secos sob vácuo. Os espectros foram obtidos na faixa espectral de 4000 à 400 cm^{-1} , à temperatura ambiente.

3.12.2 OBTENÇÃO DE ESPECTROS DE RMN-¹H

Os espectros de RMN -¹H foram obtidos em um espectrômetro de RMN Varian, de 200 Mhz, a partir de soluções dos copolímeros em clorofórmio deuterado (20 mg do copolímero / 1 ml de clorofórmio deuterado). Os deslocamentos químicos, em ppm, foram avaliados tomando-se como referência o pico do tetrametilsilano (TMS), que foi utilizado como padrão interno, e que é observado em 0 ppm.

3.12.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

Foi utilizado um cromatógrafo líquido (HPLC) equipado com colunas UltraStyragel com porosidade de 500 Å, 10⁵ Å, 5 μ e uma coluna PLgel mixed de 5 μ . A temperatura das colunas era de 30 °C e a pressão interna de 130 atm. Para as medidas de GPC foram dissolvidos 10 mg do copolímero em 2ml de THF purificado.

Para obtenção dos cromatogramas foi utilizado THF purificado como eluente, com vazão de 1 ml/min. As demais condições em que foram obtidos os cromatogramas são: velocidade do papel, 1 cm/min; pressão interna do cromatógrafo, 130 atm; a cela do detector (de índice de refração) foi termostaticada à 25 °C; atenuação do detector , 1/2.

Para avaliação dos pesos moleculares e polidispersão dos copolímeros foi utilizada uma curva de calibração obtida a partir de padrões de poliestireno, fornecidos pela Polymer Laboratories. O fator de correção para o cálculo do peso molecular do poliisopreno a partir da curva de calibração com padrões de poliestireno é de 1,35.¹⁰⁸

3.12.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Para a determinação da temperatura de transição vítrea dos copolímeros e ionômeros obtidos foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura (DSC). Foram pesadas cerca de 15 mg de amostra em uma cápsula de alumínio que foi, então, fechada com a ferramenta apropriada. A faixa de temperatura de trabalho foi de -140 °C à 150 °C e uma velocidade de aquecimento de 20 °C/min foi utilizada. Foram realizados dois ciclos de aquecimento/resfriamento e a Tg foi calculada a partir da curva obtida no segundo aquecimento.

3.13 OBTENÇÃO DAS CURVAS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO

O comportamento mecânico dos ionômeros foi avaliado através de medidas realizadas em uma máquina universal de ensaios Wolpert TZZ.

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados em filmes dos ionômeros (preparação descrita na seção 3.11), à temperatura de 22,5 °C. As amostras utilizadas apresentavam 30 mm de comprimento, 10 mm de largura e espessura entre 0,1 e 0,13 mm. A espessura dos filmes foi determinada através da média de 5 valores obtidos com o auxílio de um micrômetro. Foi utilizada uma célula de carga para até 10N e uma velocidade constante de deformação de 10 mm/min.

As amostras foram submetidas a uma deformação uniaxial, conforme já foi explicada na seção 2.6.2. Foram feitos dois ensaios diferentes. No primeiro, as amostras foram estendidas até $\alpha = 3$ e, então, fez-se voltar "a travessa" com a mesma velocidade. Assim, estudou-se a histerese. No segundo, as amostras foram estendidas até a ruptura ou próximo a ela.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 COPOLÍMEROS ESTATÍSTICOS E EM BLOCO DE ISOPRENO E ESTIRENO

Copolímeros estatísticos (SI) e em bloco (SIS) de isopreno e estireno, com diferentes pesos moleculares e composições (5 e 10 % em mol de estireno), foram preparados através da polimerização aniônica. Os copolímeros foram obtidos em uma mistura de solventes, benzeno e trietilamina (80/20% em volume), utilizando um iniciador monofuncional, o n-BuLi. A escolha desta mistura de solventes se deve ao fato de que, neste meio reacional, as razões de reatividade dos dois monômeros, isopreno e estireno, são próximas a um ($r_1 = 1,0$ e $r_2 = 0,8$, respectivamente), permitindo a obtenção de copolímeros estatísticos (seção 2.2.2). Como o solvente também influencia na microestrutura do polidieno, utilizou-se a mesma mistura de solventes para a obtenção dos copolímeros triblocos. Assim, todos os copolímeros sintetizados apresentam microestruturas do polidieno semelhantes.(seção 4.1.1.4).

Os copolímeros triblocos foram obtidos através da técnica de adição seqüencial de monômeros, pois através desta técnica é possível controlar alguns parâmetros importantes tais como o arranjo seqüencial dos monômeros, peso molecular e estrutura dos copolímeros, o que é muito importante para a obtenção das propriedades desejadas.

4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS

4.1.1.1 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam espectros típicos obtidos para os copolímeros SIS e SI, respectivamente. Ambos espectros são bastante semelhantes, não sendo possível diferenciar a distribuição das unidades de estireno e isopreno na cadeia polimérica, como foi possível através de RMN-¹H.

Analisando-se os espectros obtidos, observa-se as bandas em 3080 e 3030 cm^{-1} características dos estiramentos (C-H) de carbonos insaturados pertencentes às estruturas aromáticas e não aromáticas. As bandas observadas em 2950, 2920 e 2860 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos (C-H) dos grupos metileno e metila. As bandas observadas entre 1700 e 2000 cm^{-1} são características dos harmônicos (overtone) do anel aromático. A banda observada em 1650 cm^{-1} é atribuída ao estiramento (C=C) olefínico, enquanto as bandas observadas em 1600 e 1500 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos (C=C) do anel aromático. Em 1460 cm^{-1} se sobrepõem as absorções atribuídas à deformação angular (C-H) do grupo metileno e ao estiramento (C=C) do anel aromático. A banda em 1380 cm^{-1} é atribuída à deformação angular (C-H) simétrica dos grupos metila. A banda em 900 cm^{-1} é atribuída à deformação angular (C-H), fora do plano das estruturas vinílicas ($\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$), a banda em 850 cm^{-1} é atribuída à deformação angular (C-H) fora do plano das estruturas ($\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}$); as bandas em 780 cm^{-1} e em 700 cm^{-1} referem-se à deformação angular (C-H), fora do plano, do anel aromático monossustituído.¹⁰⁹

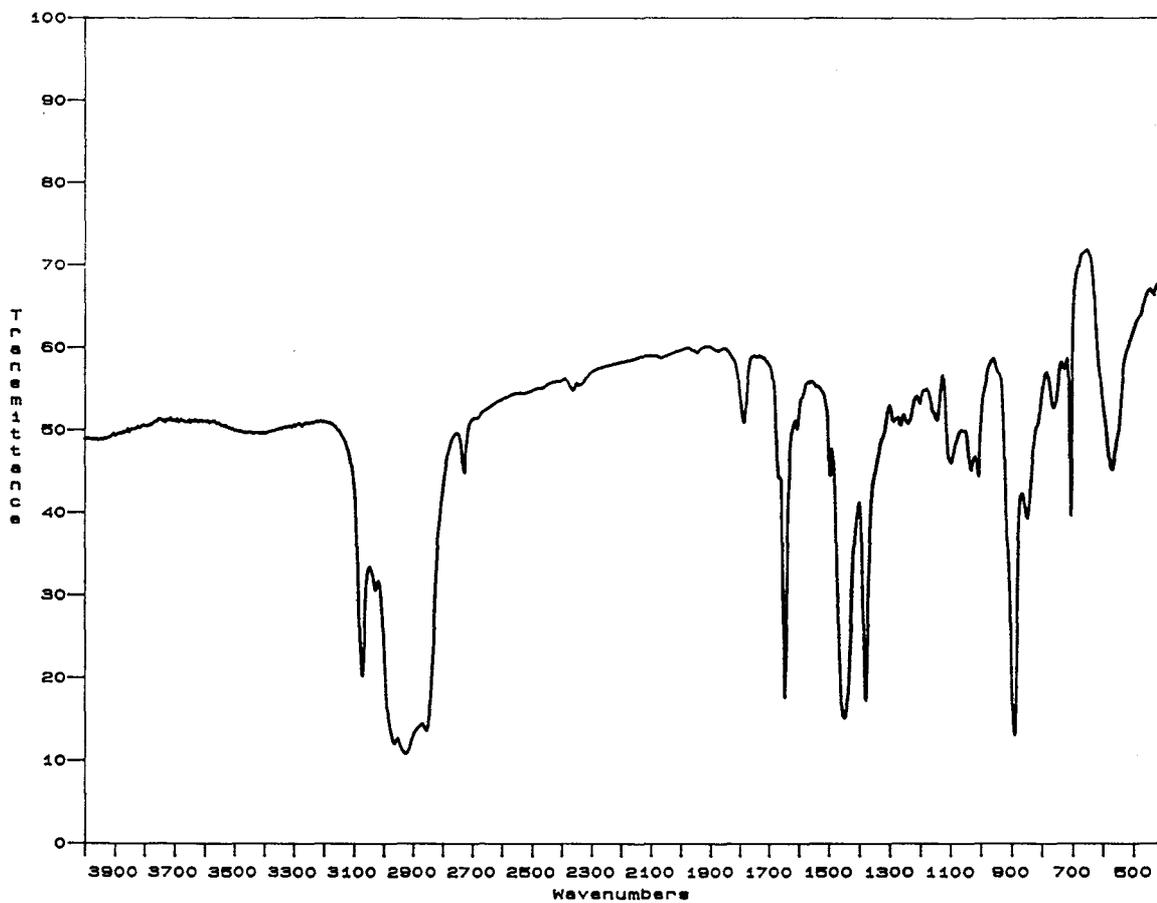


Figura 4.1 - Espectro de infravermelho obtido para o copolímero tribloco SIS 06116.

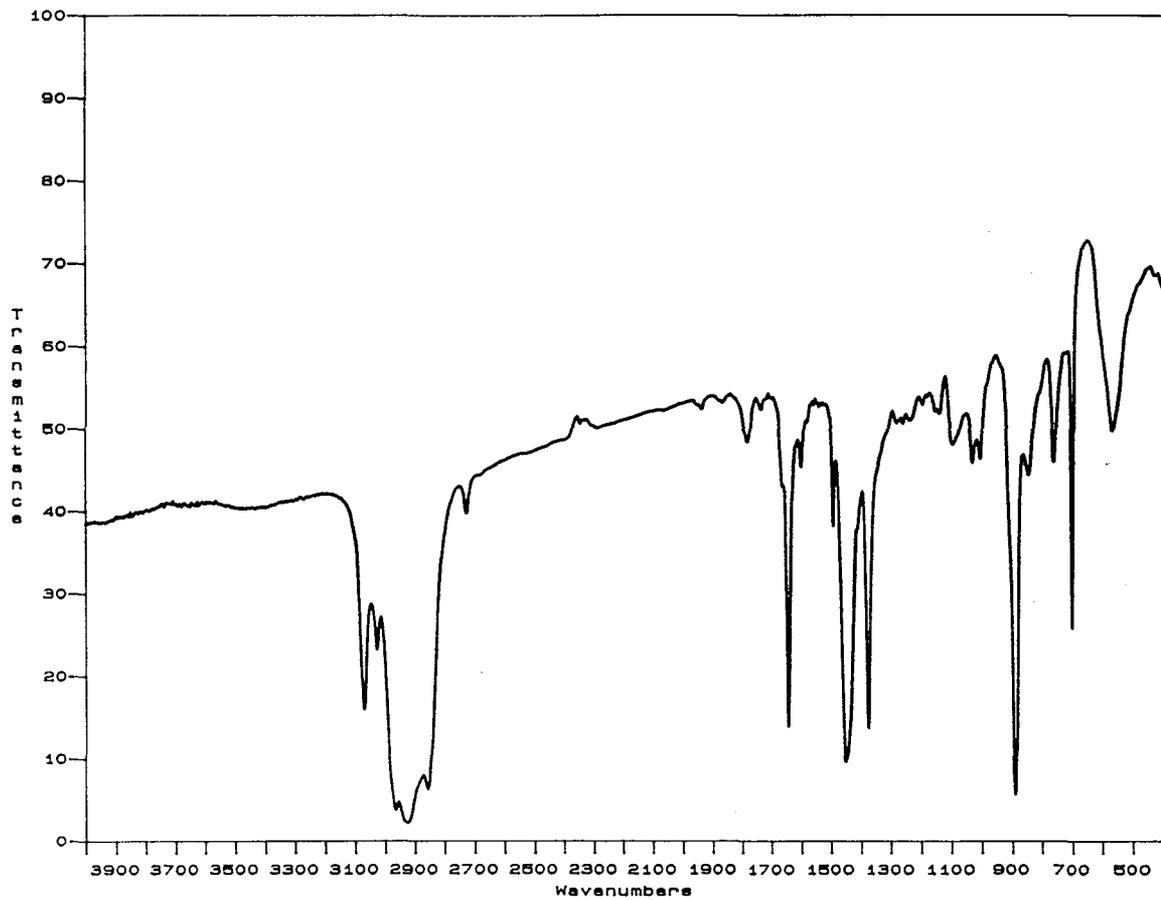


Figura 4.2 - Espectro de infravermelho obtido para o copolímero estatístico SI 1074.

4.1.1.2 ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON (RMN-¹H)

Nos espectros de RMN-¹H dos copolímeros triblocos SIS obtidos (figura 4.3), são observadas absorções na região entre 7,20 e 6,85 ppm, que são atribuídas aos prótons das posições meta e para do anel aromático das unidades estruturais de estireno; as absorções entre 6,80 e 6,35 ppm são atribuídas às absorções dos prótons orto do anel aromático. As absorções entre 5,20 e 4,90 ppm são atribuídas aos prótons das ligações duplas (-C=CH-) das unidades estruturais cis-1,4 e trans-1,4 das unidades de isopreno. Entre 4,9 e 4,8 ppm, é observado um "ombro" que provavelmente se deve à presença de unidades estruturais 1,2- de isopreno. Conforme já foi citado anteriormente (seção 2.2.1), em meios polares ocorre a formação de estruturas 1,2-, porém, nos estudos feitos por Annighöfer et al.⁴¹⁻⁴⁴, utilizando a mesma mistura de solventes, não foi observada a presença das mesmas. As absorções entre 4,80 e 4,50 ppm são atribuídas aos prótons vinílicos (=CH₂) das unidades estruturais 3,4- de isopreno.

Na região de campo mais alto, a absorção observada entre 0,85 e 0,95 ppm pode ser atribuída aos prótons do grupamento CH₃ das unidades 1,2- do isopreno considerando-se que as mesmas tenham sido formadas. As absorções observadas entre 1,10 e 1,40 ppm são atribuídas aos prótons dos grupos metileno (CH₂) do estireno, da estrutura 3,4- do isopreno e da 1,2-; se estiver presente. Entre 1,40 e 1,55 ppm aos grupos CH₃ das unidades trans-1,4 e 3,4- do isopreno; entre 1,55 e 1,65 ppm aos grupos CH₃ das unidades cis-1,4 do isopreno; entre 1,70 e 1,85 ppm aos prótons do grupo metileno das unidades de estireno e das estruturas 3,4- do isopreno e, finalmente, entre 1,90 e 2,10 ppm aos prótons do grupo metileno (CH₂) das estruturas cis-1,4 e trans-1,4 do isopreno.

Comparando os espectros obtidos para os copolímeros triblocos SIS (figura 4.3) e aqueles obtidos para os copolímeros estatísticos (figura 4.4), pode-se observar que

o espectro obtido para o copolímero estatístico não apresenta absorções na região entre 6,80 e 6,35 ppm, características dos prótons orto das unidades de estireno e que são observadas nos espectros dos copolímeros triblocos. O deslocamento dos prótons da posição orto do anel aromático para campo mais alto, no caso dos copolímeros triblocos, é explicado como um efeito de corrente do anel, devido aos anéis fenila nas unidades de estireno vizinhas. Em copolímeros estatísticos de estireno, este deslocamento não é observado e todos os prótons do anel aromático são equivalentes.^{110,111} Segundo a literatura, o pico de ressonância do próton orto, em 6,58 ppm, é observado apenas para seqüências de estireno mais longas do que duas ou três unidades.^{110,111} Levando-se em consideração que este pico não é observado nos espectros dos copolímeros estatísticos, pode-se concluir que eles apresentam uma distribuição aleatória das unidades de estireno ao longo da cadeia polimérica.

As absorções entre 5,15 e 4,90 ppm, na figura 4.3, podem ser atribuídas aos prótons das ligações duplas das unidades cis-1,4 e trans-1,4 do isopreno; a pequena absorção observada na região entre 4,80 e 4,90 ppm poderia ser atribuída aos prótons das ligações duplas das unidades 1,2- do isopreno. As absorções observadas nas regiões entre 4,80 e 4,50 ppm são atribuídas aos prótons vinílicos das estruturas 3,4- das unidades de isopreno. Na região de campo mais alto, as absorções observadas são semelhantes as descritas anteriormente para os copolímeros triblocos.

Além de diferenciar os copolímeros triblocos dos copolímeros estatísticos, foi possível determinar, através da análise dos espectros de RMN-¹H, a composição dos copolímeros sintetizados (teor de isopreno e estireno) e identificar a microestrutura do polidieno.¹¹²

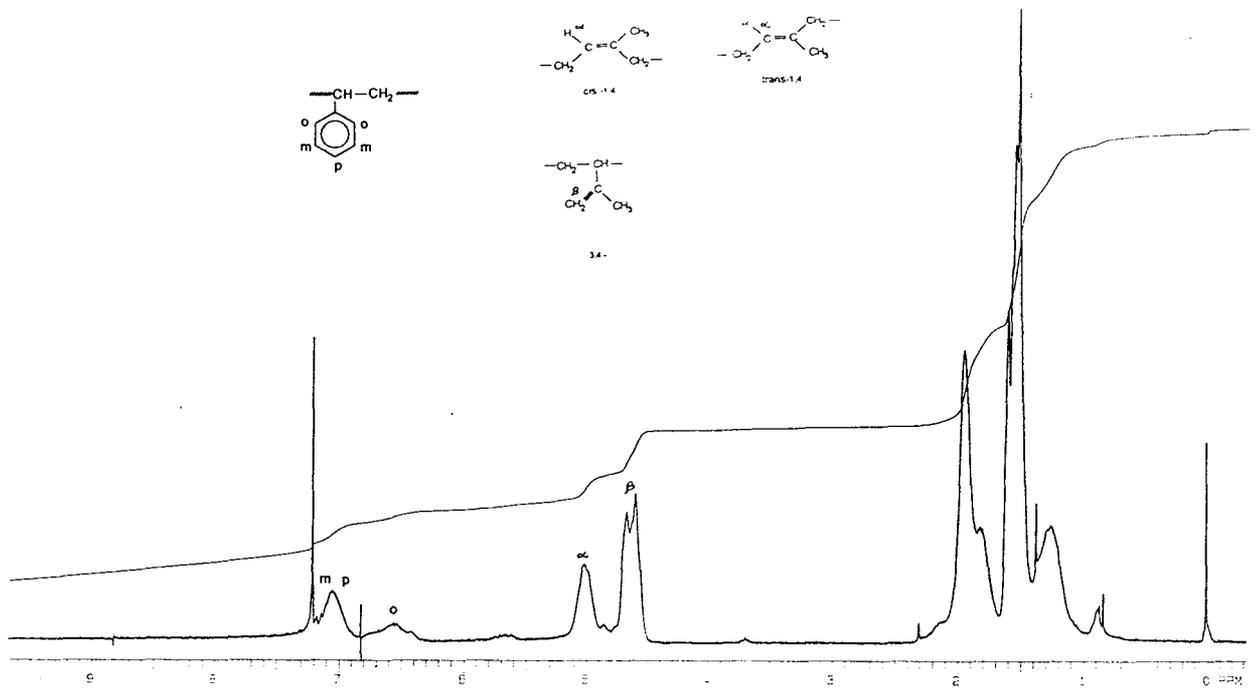


Figura 4.3 - Espectro de RMN-¹H do copolímero tribloco SIS 1351.

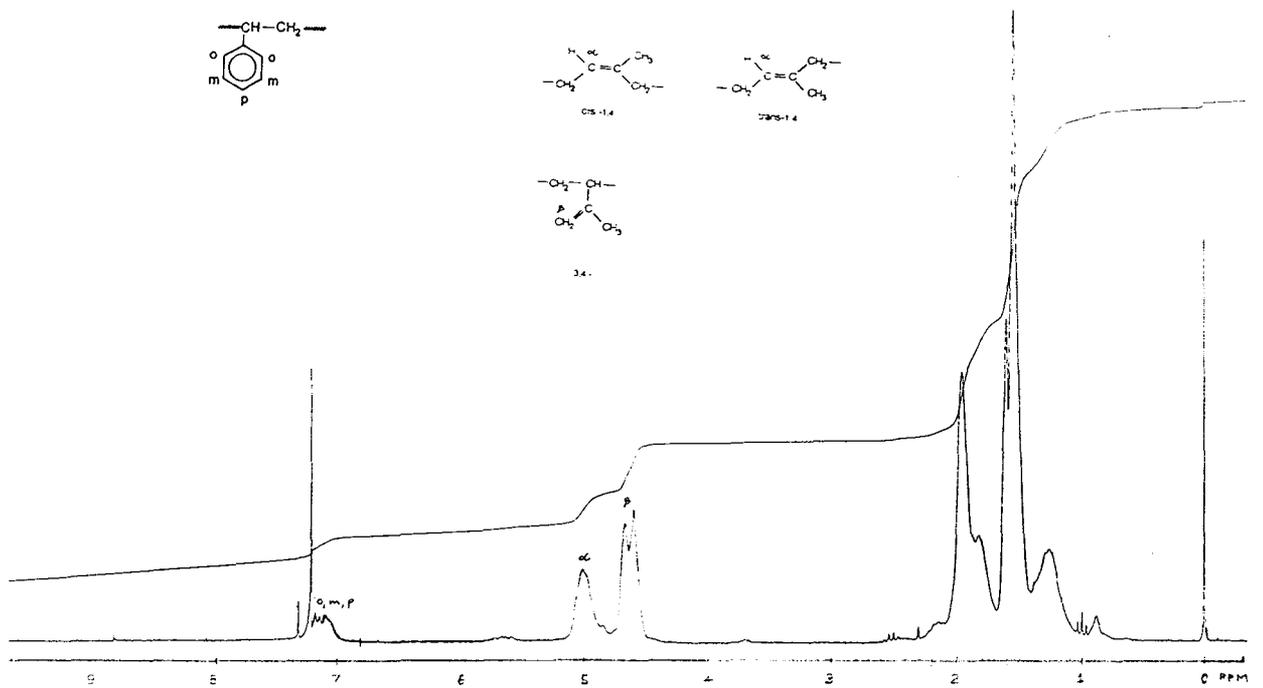


Figura 4.4 - Espectro de RMN-¹H do copolímero estatístico SI 0635.

4.1.1.3 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS COPOLÍMEROS

A composição dos copolímeros (teores de estireno e isopreno) foi determinada pela comparação entre a integração obtida na região entre 6,35 e 7,20 ppm, referente aos prótons aromáticos das unidades de estireno e a integração obtida na região entre 5,20 e 4,50 ppm, relativa aos prótons olefinicos das unidades de isopreno. Os resultados obtidos se encontram na tabela 4.1.

Na identificação dos copolímeros, SI refere-se aos copolímeros estatísticos e SIS aos copolímeros triblocos, os dois primeiros algarismos indicam o teor de estireno e os dois ou três últimos algarismos o peso molecular do copolímero dividido por mil. Por exemplo, SI 0635 significa um copolímero estatístico, com 6% de estireno e que apresenta peso molecular em torno de 35000.

Tabela 4.1 - Composição dos Copolímeros SIS e SI obtidos via síntese aniônica, utilizando como iniciador n-BuLi.

COPOLÍMEROS	COMPOSIÇÃO (%)	
	Isopreno	Estireno
SI 0635	93,8	6,2
SI 0747	93,0	7,0
SI 0673	93,6	6,4
SI 1047	90,0	10,0
SI 1074	90,4	9,6
SI 10100	89,4	10,6
SIS 0764	91,9	7,4
SIS 06116	94,1	5,9
SIS 1351	86,9	13,1
SIS 09134	91,1	8,9

Observando-se os dados apresentados na tabela 4.1 verifica-se que foram obtidos copolímeros com teores de estireno variando entre 5,9 e 13,1 %. Alguns copolímeros deveriam apresentar 5 % em peso de estireno, porém, foram obtidos teores de estireno em torno de 6 - 7 % em peso. Considerando-se que a quantidade de estireno utilizada para a obtenção destes copolímeros era muito pequena e difícil de dosar, é possível que tenham ocorrido erros na dosagem do mesmo durante as polimerizações. Entre os copolímeros com teores mais elevados de estireno (em torno de 10%), apenas o SIS1351 apresentou valor bem acima do valor calculado.

4.1.1.4 DETERMINAÇÃO DA MICROESTRUTURA DOS COPOLÍMEROS

A microestrutura das unidades de isopreno foi determinada pela comparação entre a integração na região entre 5,20 e 4,90 ppm, característica dos prótons olefinicos das estruturas cis e trans-1,4 do isopreno, e da integração entre 4,90 e 4,80 ppm (1,2-) e 4,80 e 4,50 ppm, correspondentes aos prótons vinílicos das estruturas 3,4-. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.2. Os teores de estruturas cis-1,4 e trans-1,4 não foram determinados separadamente, pois na região olefínica, a sobreposição parcial dos prótons cis-1,4 e trans-1,4 impede a quantificação destas estruturas separadamente. Através da comparação das integrações, em campo mais alto, na região entre 1,4 e 1,55 ppm e entre 1,55 e 1,65 ppm poderia-se determinar a proporção de estruturas cis-1,4 e trans-1,4, porém devido à resolução do espectro obtido, torna-se muito difícil, já que poderíamos ter o pico característico das estruturas 3,4-, nesta região, interferindo. Além disso, observa-se que ocorre sobreposição dos picos característicos dos prótons cis-1,4 e trans-1,4 na região alifática, dificultando a diferenciação.^{110,111} Não foi possível determinar a proporção das estruturas 1,2-, mesmo ampliando-se a região de absorção característica dos prótons olefinicos das estruturas 1,2- (4,9 e 4,8 ppm), visto que a quantidade destas estruturas deve ser mínima.

Tabela 4.2 Microestrutura das unidades de isopreno

COPOLÍMERO	MICROESTRUTURA	
	3,4-	1,4-
SI 0635	40,3	59,7
SI 0747	41,7	58,3
SI 0673	51,4	48,6
SI 1047	40,7	59,3
SI 1074	43,8	56,2
SI 10100	40,5	59,5
SIS 0764	41,2	58,8
SIS 06116	42,7	57,3
SIS 1351	42,0	58,0
SIS 09134	42,9	57,1

Observando-se a tabela 4.2, verifica-se que os teores encontrados para as microestruturas das unidades de poliisopreno condizem com os valores descritos na literatura^{1,20}(tabela 2.1) para este meio reacional, salvo para o caso das estruturas 1,2-. Nos estudos realizados por Gronski et al⁴¹⁻⁴⁴ não foi observada a formação de estruturas 1,2-. Com base nestes dados e considerando-se que o percentual obtido neste trabalho deve ser extremamente baixo e que não foi possível quantificá-lo, o mesmo foi negligenciado.

Outras absorções são observadas nos espectros de RMN-¹H dos copolímeros, porém, provavelmente, elas podem ser atribuídas a contaminantes presentes nos copolímeros, tal como o anti-oxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol utilizado durante a precipitação do polímero. A pequena absorção entre 3,6 e 3,8 ppm e em

aproximadamente 2,3 ppm é atribuída ao anti-oxidante (ver espectro do mesmo no apêndice). Também é observada uma absorção em aproximadamente 7,30 ppm, atribuído ao próton do CHCl_3 (do solvente utilizado para dissolver a amostra de copolímero, CDCl_3). O sinal em 0 ppm é do padrão interno TMS (tetrametilsilano) utilizado como referência.

4.1.1.5 DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR

O peso molecular dos copolímeros foi determinado através de cromatografia de permeação em gel. A tabela 4.3 apresenta os valores dos pesos moleculares ponderal médio (M_w), numérico médio (M_n) e da polidispersão (M_w/M_n) obtidos para os copolímeros sintetizados. Verifica-se que todos os copolímeros obtidos apresentaram uma polidispersão bastante baixa (menor que 1,1), característica de polímeros obtidos via polimerização aniônica.

Tabela 4.3 - Peso Molecular e Polidispersão dos copolímeros sintetizados obtidos através de GPC.

COPOLÍMERO	M_w	M_n	M_w/M_n
SI 0635	38400	35700	1,08
SI 0747	50600	47400	1,07
SI 0673	76300	73600	1,04
SI 1047	50300	47100	1,07
SI 1074	78600	74400	1,06
SI 10100	107400	100300	1,07
SIS 0764	65800	64400	1,02
SIS 06116	120100	116100	1,03
SIS 1351	55400	51700	1,07
SIS 09134	146000	134000	1,09

Em algumas curvas de GPC obtidas para os copolímeros triblocos, foi observado o aparecimento de um pico de baixo peso molecular, entre 2000 e 5000 (figura

4.5). Considerou-se que estes picos poderiam ser de blocos de poliestireno que teriam sido originados devido a quebras de um dos blocos de estireno, resultando em um homopolímero de estireno misturado aos copolímeros triblocos.

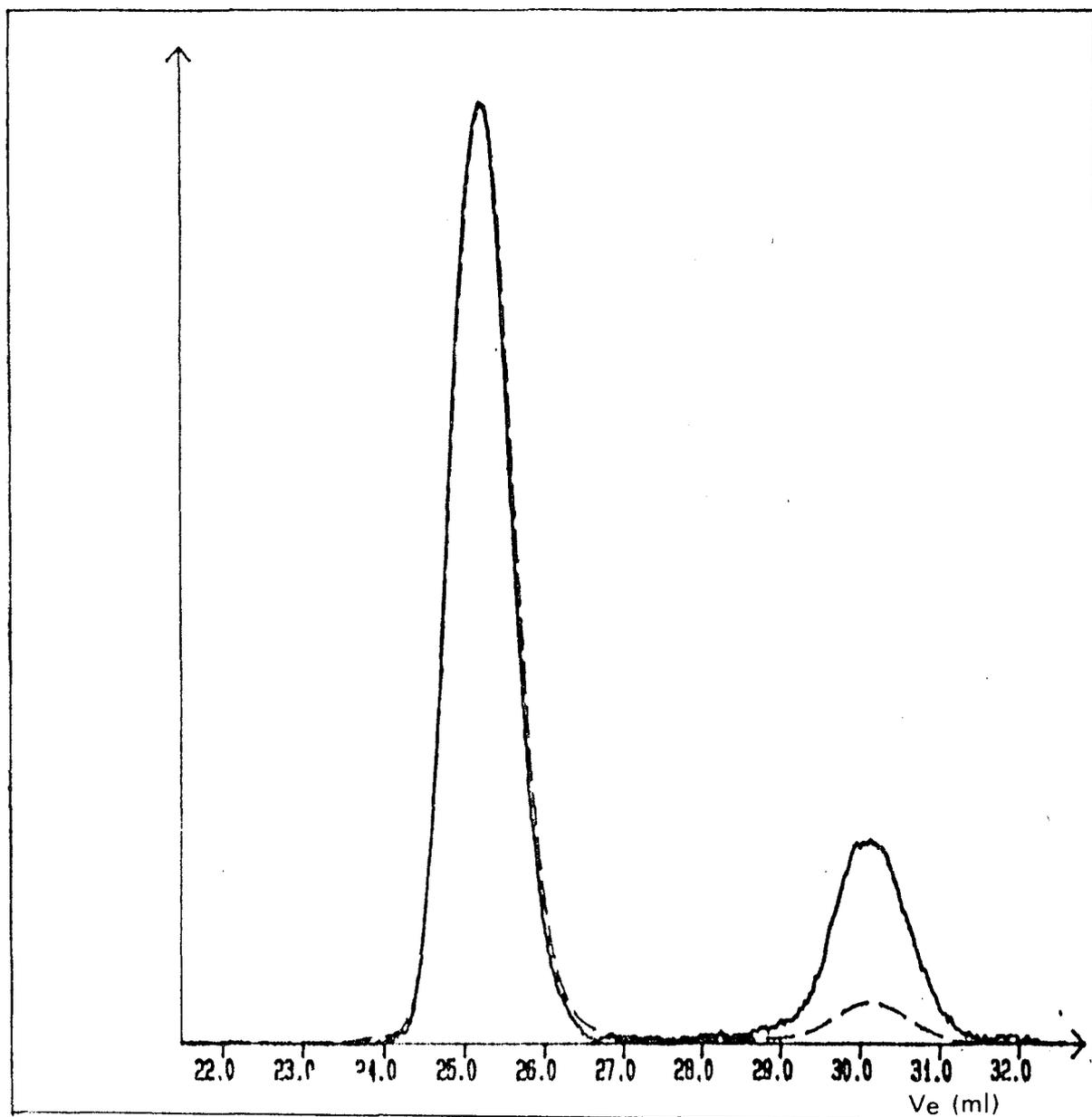


Figura 4.5 - Curva típica de distribuição de peso molecular de um copolímero tribloco SIS obtida por GPC.

Em alguns copolímeros triblocos, foi possível observar, visualmente, a presença de um polímero vítreo misturado ao copolímero. Este polímero de baixo peso molecular pode ser separado através de extração com acetona que é solvente para o poliestireno e não solvente para o poliisopreno ou copolímeros deste.¹¹³ A separação do material de baixo peso molecular é importante, pois influencia as propriedades finais do produto. Após a extração, as curvas de GPC não apresentaram mais o pico de baixo peso molecular.

O polímero extraído foi caracterizado através de RMN-¹H (figura 4.6(a)). Foram observadas absorções entre 7,20 e 6,35 ppm, características dos prótons aromáticos do estireno. Não foram, porém, observadas absorções entre 5,20 e 4,50 ppm, características de prótons olefínicos. Comparando-se o espectro obtido com um espectro de poliestireno obtido da literatura¹¹¹, figura 4.6(b), pode-se concluir que a substância de baixo peso molecular separada era realmente poliestireno.

Assim, foram obtidos copolímeros triblocos e estatísticos com composição e microestrutura semelhantes, com as propriedades necessárias para as etapas seguintes da síntese dos ionômeros.

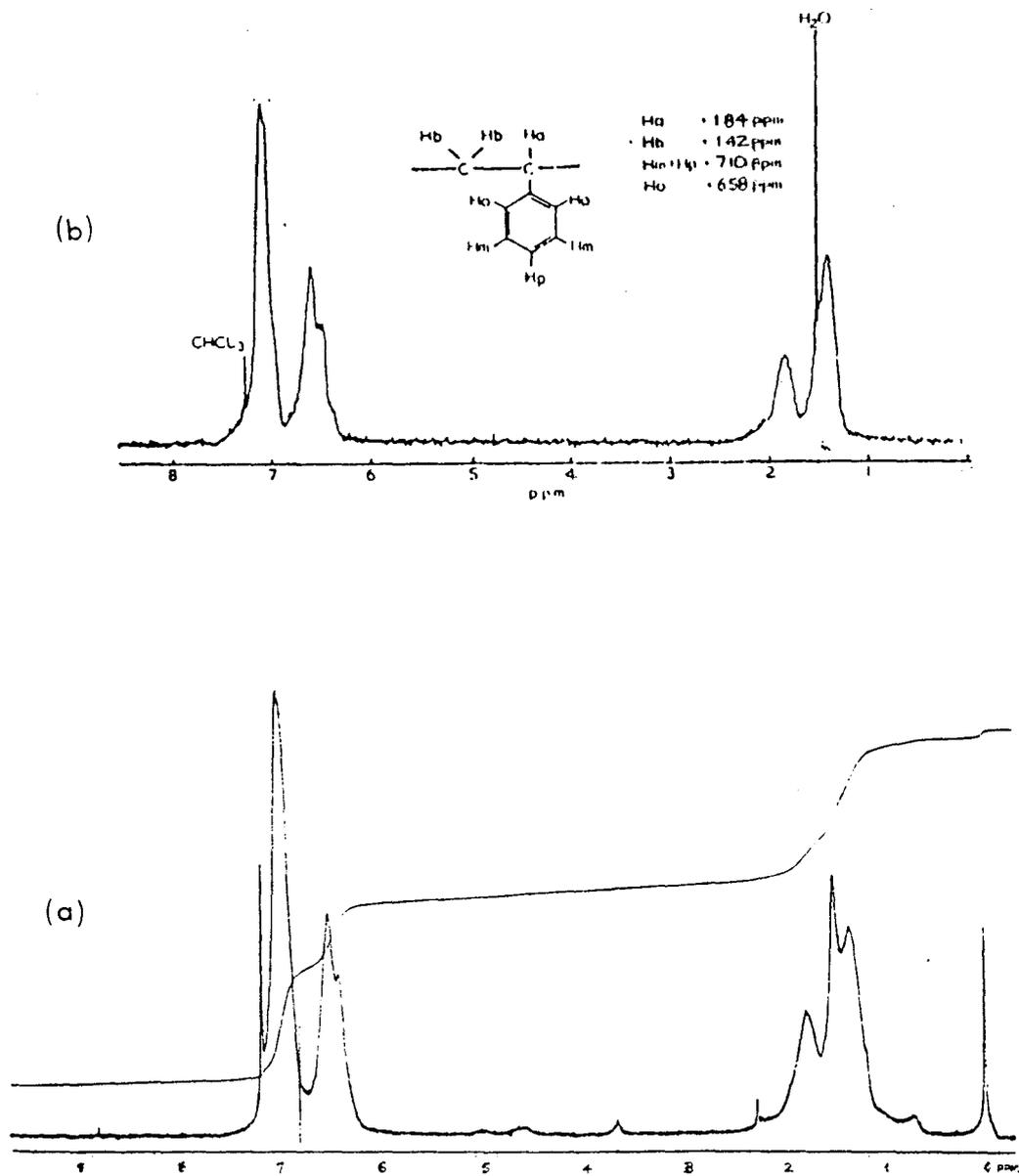


Figura 4.6 - Espectros de RMN-¹H (a) Poliestireno extraído com acetona;
 (b) Poliestireno preparado através de polimerização aniônica.¹¹¹

4.2 HIDROGENAÇÃO DOS COPOLÍMEROS DE ISOPRENO E ESTIRENO

4.2.1 HIDROGENAÇÃO NA PRESENÇA DE Pd-CaCO₃

Segundo Rachapudy⁵⁰ é possível hidrogenar as ligações duplas de polibutadieno em condições amenas utilizando-se hidrogênio molecular e tendo-se como catalisador Pd-CaCO₃. Outros autores também obtiveram bons resultados na hidrogenação de polibutadieno com este sistema catalítico.^{50,58} Embora seja citado que o processo é similar para o poliisopreno, não há dados para este polímero na literatura.⁶¹

Foram realizados vários testes na presença do catalisador de Pd-CaCO₃, a fim de hidrogenar as ligações duplas das unidades de isopreno contidas em um copolímero dibloco SI (75/25). As condições de reação foram variadas, trabalhando-se com pressões de hidrogênio na faixa de 30 - 50 atm e temperatura variando de 70 à 90 °C.

A figura 4.7 apresenta os espectros de RMN-¹H obtidos para o copolímero original e o produto obtido após a reação. Comparando-se os dois espectros observa-se que as absorções entre 5,2 e 4,5 ppm, características das ligações duplas do dieno, permanecem inalteradas, indicando que as mesmas não foram reduzidas. Este resultado foi observado para todas as condições utilizadas (tabela 3.1). Além disso, mesmo após a purificação (seção 3.9.1), o produto apresentava coloração acinzentada devido a resíduos do catalisador.

Assim, a reação de hidrogenação realizada na presença do catalisador de Pd-CaCO₃ não foi satisfatória e outros métodos foram testados.

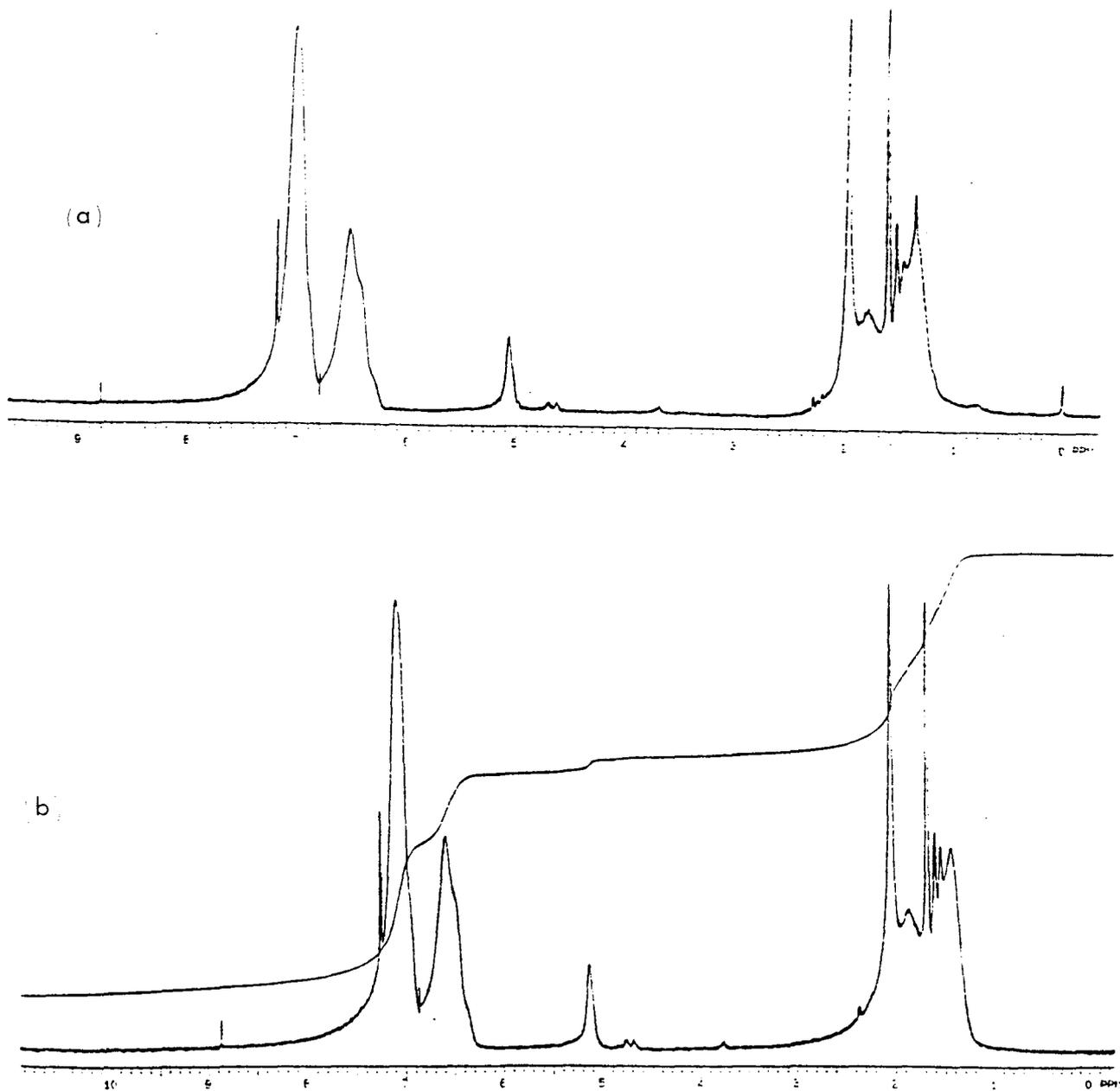


Figura 4.7 - Espectros de RMN- ^1H (a) Copolímero SI original; (b) Copolímero SI após a reação de hidrogenação na presença do catalisador de Pd- CaCO_3 .

4.2.2 HIDROGENAÇÃO NA PRESENÇA DE TRIETILALUMÍNIO E ACETILACETONATO DE NÍQUEL ($\text{Ni}(\text{acac})_2$)

De acordo com a literatura⁶⁰, a utilização de trietilalumínio e acetilacetonato de níquel em uma faixa de temperatura e pressão semelhantes à utilizada neste trabalho (80 - 100 °C) leva à completa hidrogenação do poliisopreno. Ainda segundo a literatura, não ocorre degradação do poliisopreno durante a hidrogenação e não foram descritos problemas com relação à remoção do catalisador.

Um poliisopreno comercial foi utilizado no teste de hidrogenação em presença de trietilalumínio e acetilacetonato de níquel. A figura 4.8 apresenta os espectros de RMN-¹H obtidos para o polímero original e o produto obtido após a reação de hidrogenação. Observa-se que as absorções na região entre 5,2 e 4,5 ppm praticamente desapareceram, indicando que as ligações duplas do poliisopreno foram hidrogenadas.

Através de GPC determinou-se o peso molecular do polímero original e do produto hidrogenado. Enquanto o polímero original tinha $M_n = 177800$, após a hidrogenação o polímero apresentou $M_n = 77200$, indicando que ocorreu uma degradação apreciável do mesmo durante a reação.

Assim, embora o sistema catalítico utilizado tenha levado à completa hidrogenação do poliisopreno, as condições (temperatura e pressão) utilizadas durante a reação levam à degradação do mesmo. Além disso, é bastante difícil remover o catalisador do polímero após a reação. Em face dos resultados obtidos, este método também foi descartado.

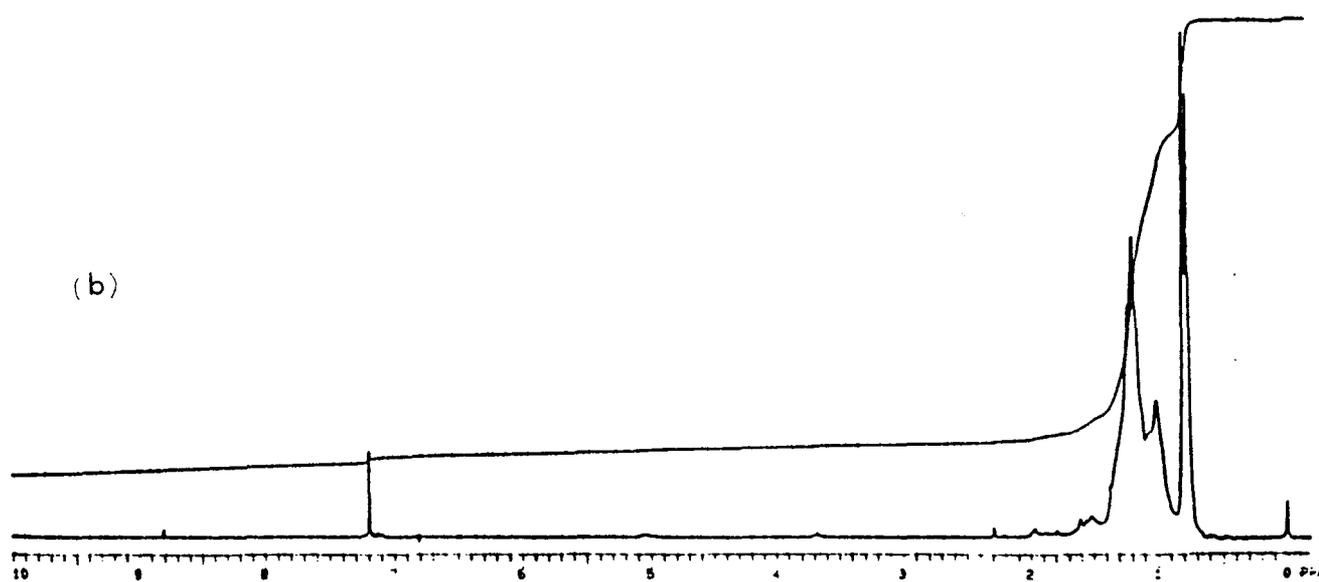
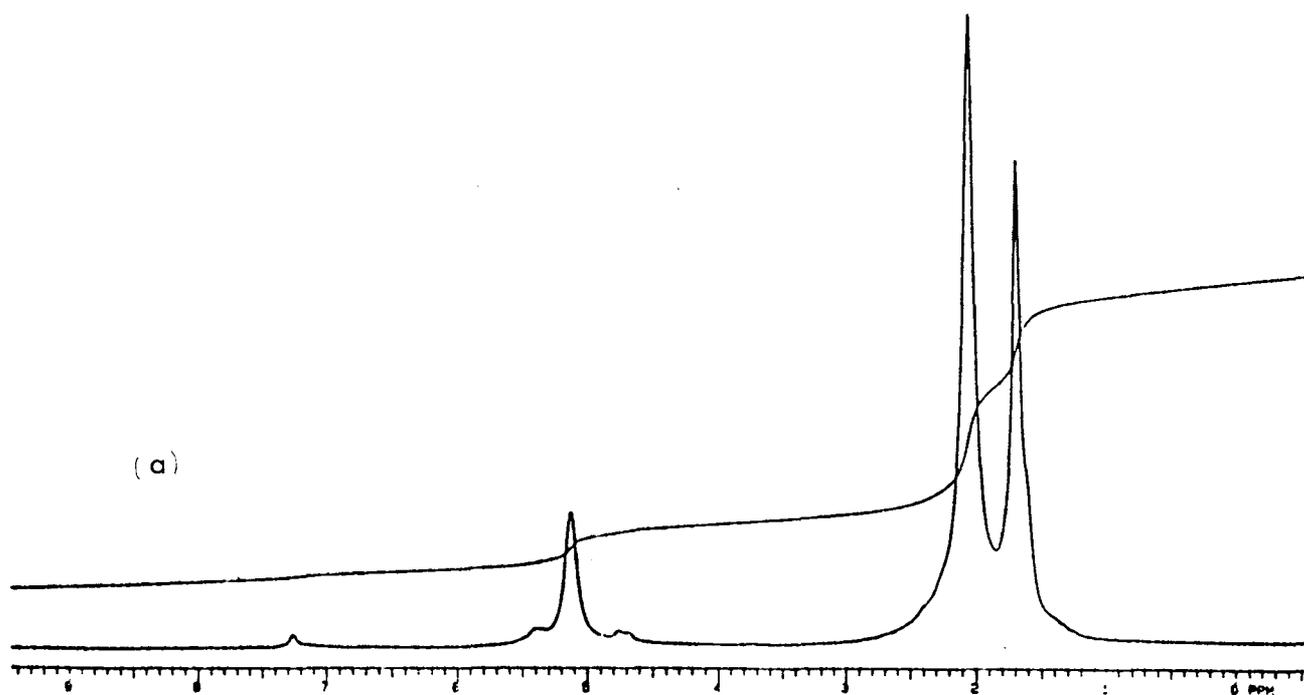


Figura 4.8 - Espectros de RMN-¹H (a) Poliisopreno comercial; (b) Poliisopreno após a reação de hidrogenação na presença de trietilalumínio e acetil acetonato de níquel.

4.2.3 HIDROGENAÇÃO NA PRESENÇA DO CATALISADOR DE WILKINSON - $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$

O catalisador de Wilkinson é um dos mais efetivos catalisadores conhecidos, para a hidrogenação de uma variedade de compostos, à temperatura e pressão ambiente. Testes de hidrogenação foram realizados com um copolímero estatístico SI em presença do catalisador de Wilkinson. A figura 4.9 apresenta os espectros de RMN- ^1H do copolímero SI original e do produto obtido após a reação de hidrogenação. Analisando-se as absorções na região entre 5,2 e 4,5 ppm, no espectro do produto, observa-se o desaparecimento do pico situado entre 4,8 e 4,5 ppm, atribuído aos prótons vinílicos das estruturas 3,4- das unidades de isopreno. No entanto, observa-se que o pico situado entre 5,2 e 4,85 ppm, atribuído aos prótons das estruturas cis-1,4 e trans-1,4 das unidades de isopreno permanece idêntico. Assim, concluiu-se que havia ocorrido hidrogenação seletiva das ligações vinílicas 3,4- em relação às ligações internas da cadeia (cis e trans-1,4).

É importante lembrar que as ligações duplas externas são reduzidas mais facilmente do que as ligações duplas internas (ver seção 2.3) e que a seletividade deste catalisador com relação às ligações duplas internas e externas é bastante influenciada pela natureza do solvente.⁶⁴ Porém, informações obtidas na literatura⁵³ indicam que o solvente utilizado (2-butanona) não favorece a seletividade observada para este catalisador.

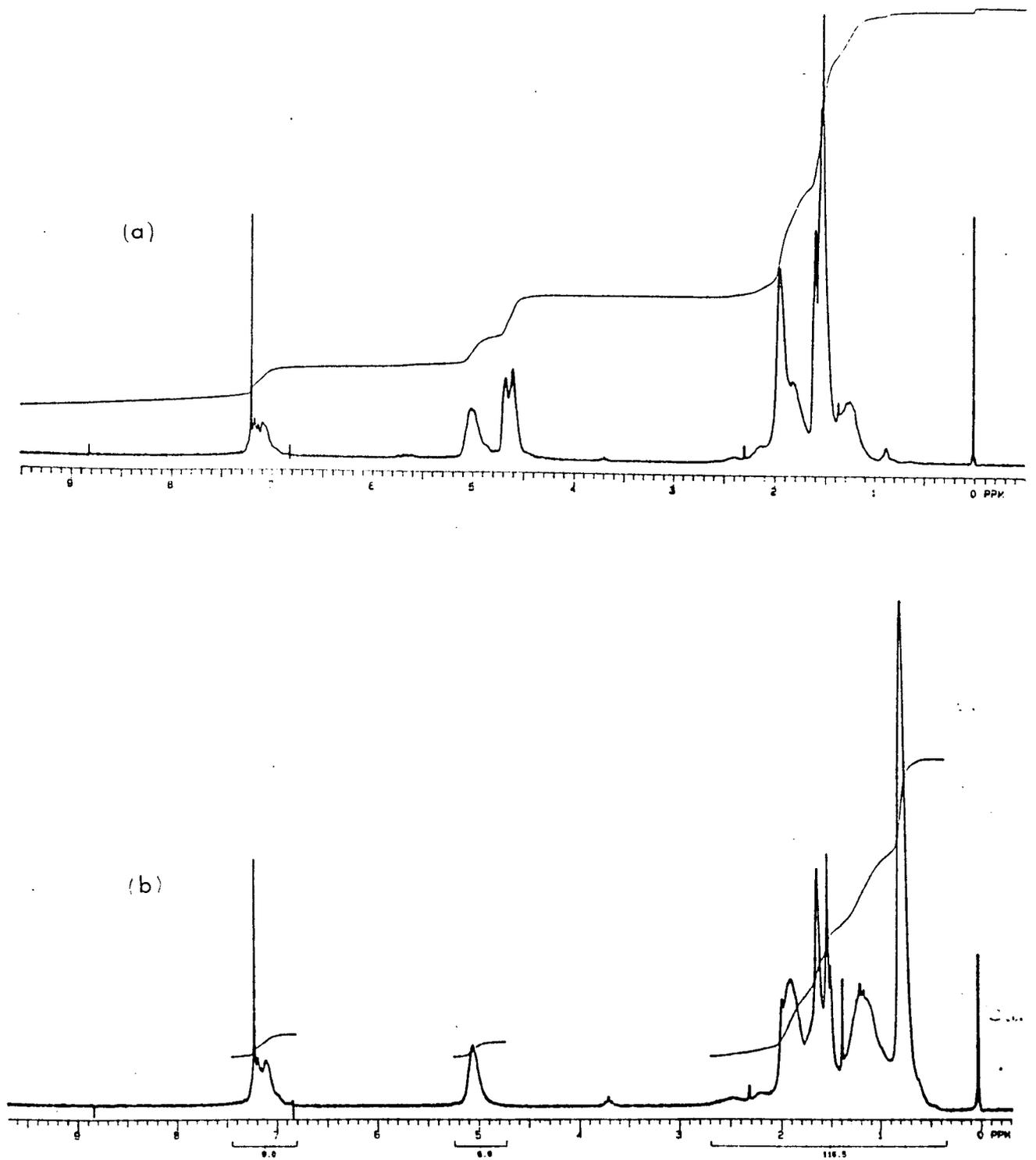


Figura 4.9 - Espectros de RMN-¹H (a) Copolímero SI original; (b) Copolímero SI após a reação de hidrogenação na presença do catalisador de Wilkinson.

É sabido que a seletividade da hidrogenação depende também da temperatura e pressão utilizadas. Quanto menor a temperatura e/ou pressão, mais seletiva é a reação. Neste trabalho foi observada a hidrogenação seletiva das ligações 3,4- (externas), à temperatura de 40 - 45 °C e pressão de 50 atm. É possível que a utilização de temperaturas e pressões mais altas diminua a seletividade, levando à hidrogenação completa das ligações duplas, porém corre-se o risco de que ocorra degradação do polímero. Neste trabalho, não foi possível utilizar pressões mais altas de hidrogênio visto que o limite de pressão para o reator utilizado era de 50 atm.

Assim, embora os resultados encontrados sejam bastante interessantes, já que hidrogenou-se seletivamente as ligações duplas externas do isopreno (as quais são mais suscetíveis a reações químicas indesejáveis), estes não satisfazem os objetivos deste trabalho, onde é necessário que se obtenha a hidrogenação total das ligas duplas das unidades de isopreno dos copolímeros para que não ocorra reticulação do polímero durante a reação de sulfonação, que deverá ser realizada posteriormente. Como nenhum dos três métodos catalíticos testados foi satisfatório, decidiu-se pela utilização da diimida como agente hidrogenante.

4.2.4 HIDROGENAÇÃO COM DIIMIDA

A diimida foi gerada *in situ* pela termólise da TSH, sendo utilizado xileno como solvente.

Diferentes condições de reação foram testadas, variou-se a quantidade de TSH empregada, o modo de adição e o tempo de reação (ver seção 3.9.4). O melhor resultado foi obtido realizando-se a reação em 12 h e adicionando-se a TSH em duas etapas: dois terços da quantidade total no início da reação e o restante 8h depois.

As figuras 4.10 e 4.11 apresentam os espectros de RMN-¹H típicos dos produtos obtidos nas reações de hidrogenação dos copolímeros triblocos (SIS) e estatísticos (SI), bem como os espectros dos copolímeros originais correspondentes.

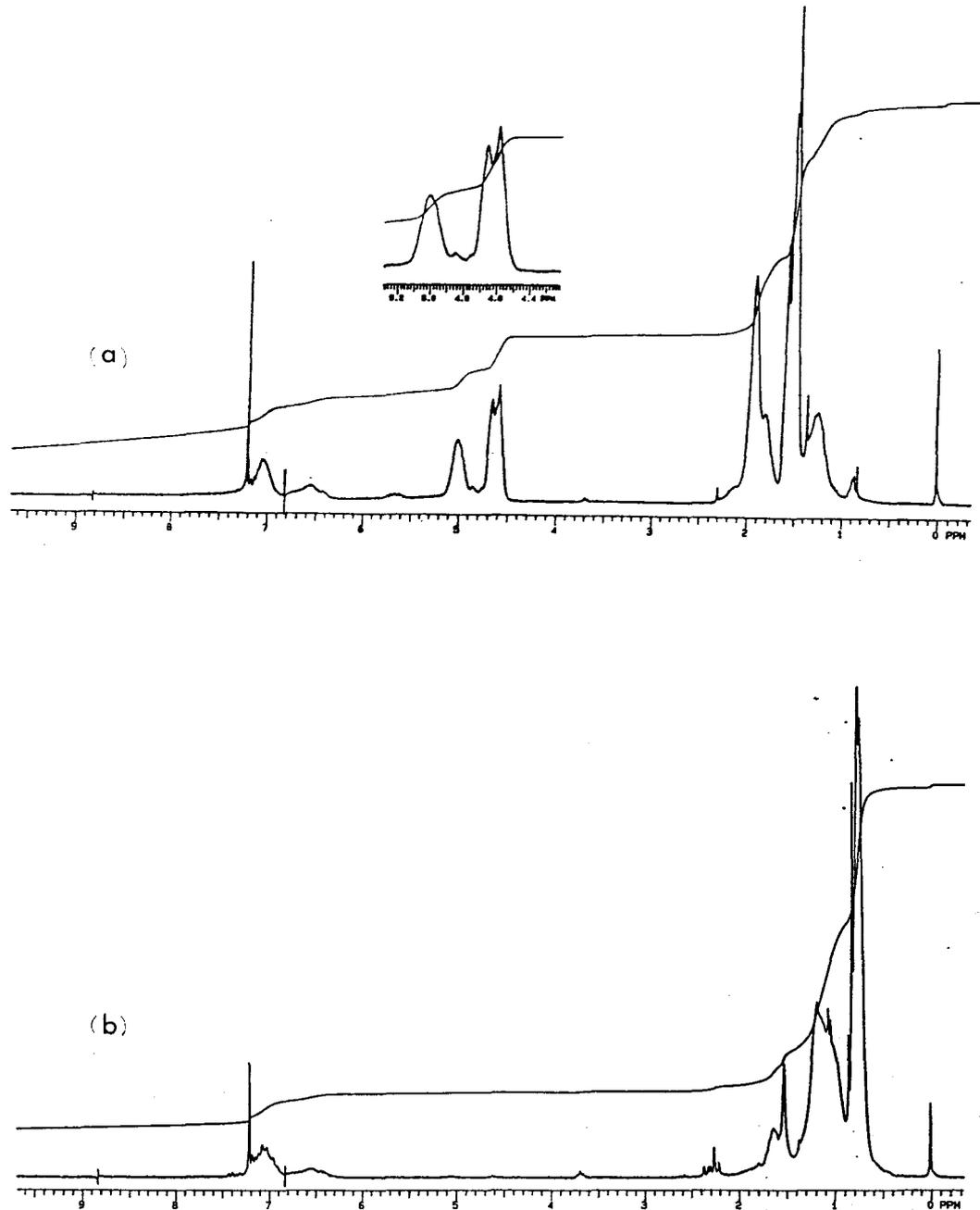


Figura 4.10 - Espectros de RMN-¹H copolímero SIS 1351 (a) original; (b) após a reação de hidrogenação com diimida.

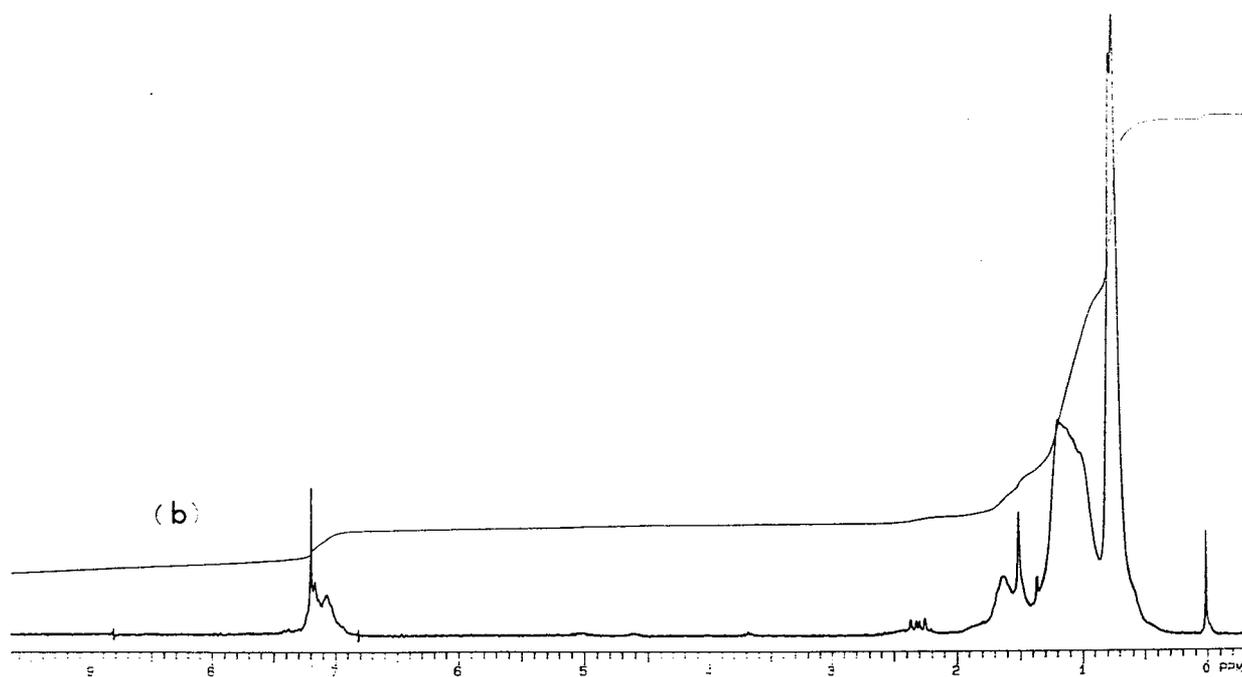
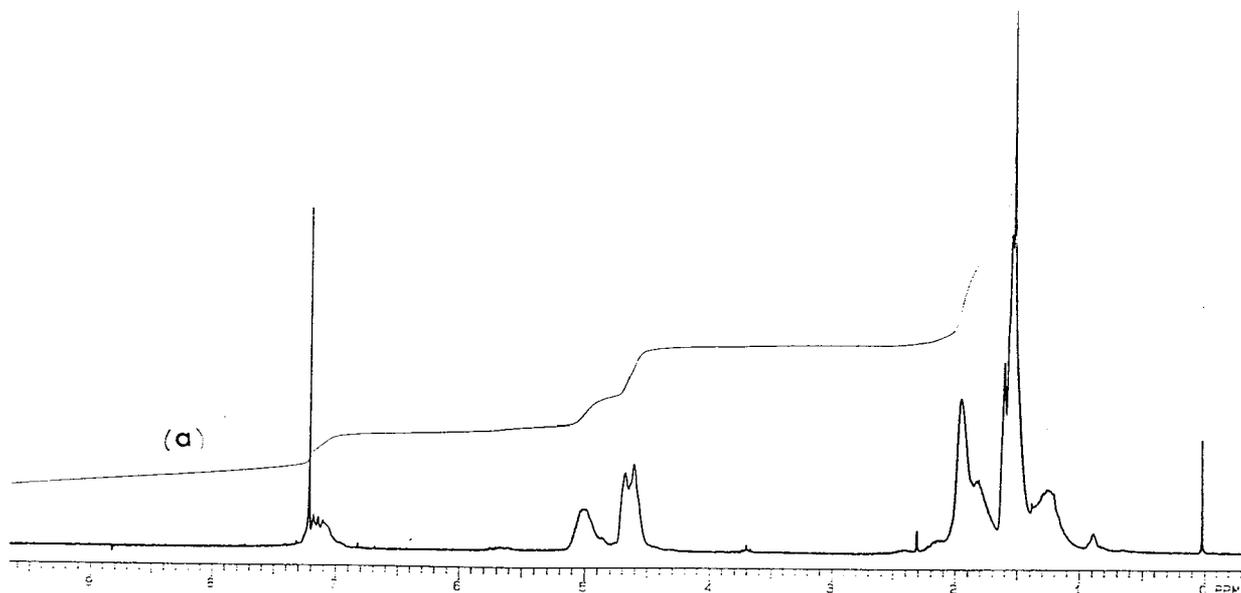


Figura 4.11 - Espectros de RMN-¹H copolímero SI 1074 (a) original; (b) após a reação de hidrogenação com diimida.

Comparando-se os espectros dos produtos obtidos com os dos copolímeros originais, observa-se que as absorções situadas entre 5,2 e 4,5 ppm, atribuídas aos prótons das ligações duplas das unidades de isopreno (1,4- e 3,4-) desapareceram nos espectros dos produtos, indicando que a hidrogenação foi praticamente completa. A expansão desta região do espectro permitiu observar sinais muito pouco intensos, porém não foi possível determinar quantitativamente a insaturação residual.

A análise dos espectros de IV, figuras 4.12 e 4.13, mostra o aparecimento de bandas de baixa intensidade não observadas nos copolímeros originais. Estas bandas, nas regiões próximas à 1142 cm^{-1} , são atribuídas, na literatura⁵³, aos subprodutos da decomposição da TSH ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ - ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}$ -) que se incorporam no copolímero. Esta incorporação foi observada apesar da utilização do antioxidante Irganox 1010, citado na literatura⁵³ como sendo capaz de evitar totalmente a incorporação de tais subprodutos. A literatura⁵⁷ cita que o teor de subprodutos incorporados é tão pequeno que pode ser considerado desprezível. Neste trabalho, não foi possível determinar o teor de subprodutos incorporados nos copolímeros, visto que não se tinha acesso a técnicas apropriadas, como, por exemplo, análise elementar de enxofre.

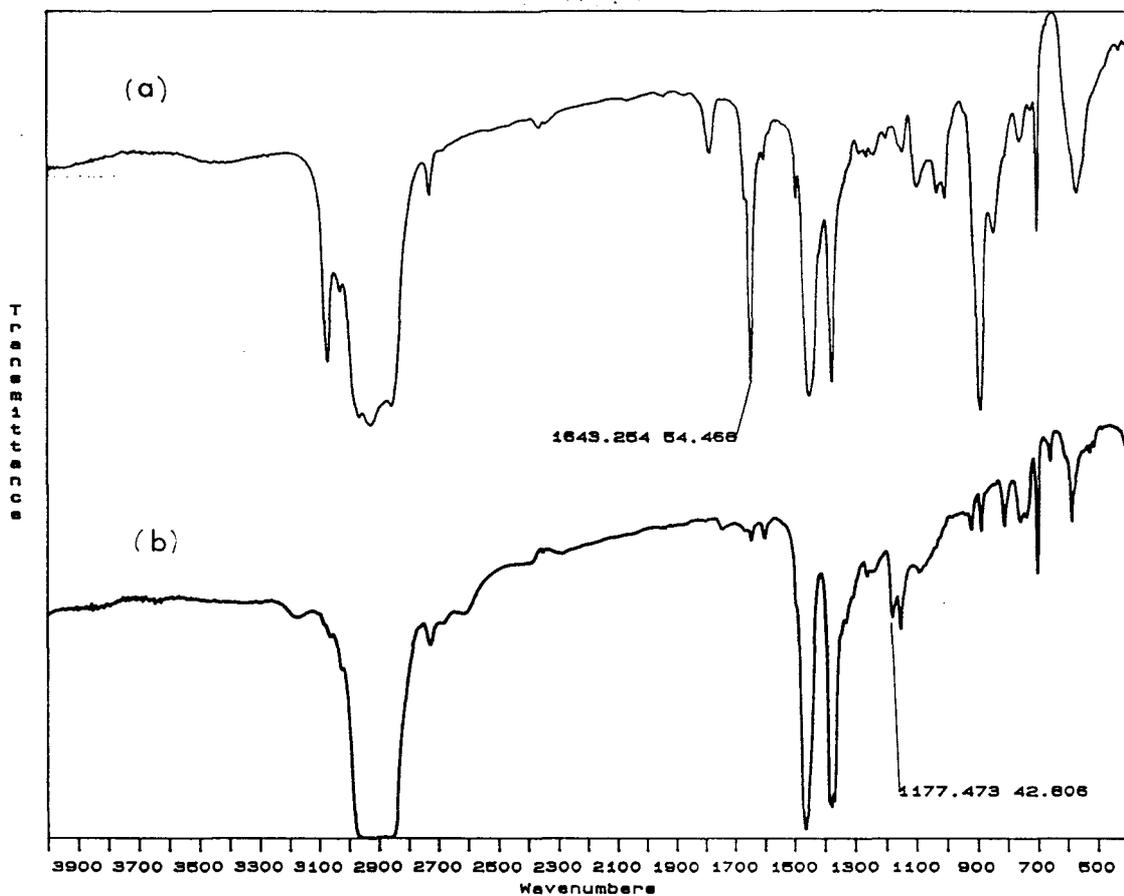


Figura 4.12 - Espectros de Infravermelho do copolímero tribloco SIS 06116
 (a) original; (b) após a reação de hidrogenação com diimida.

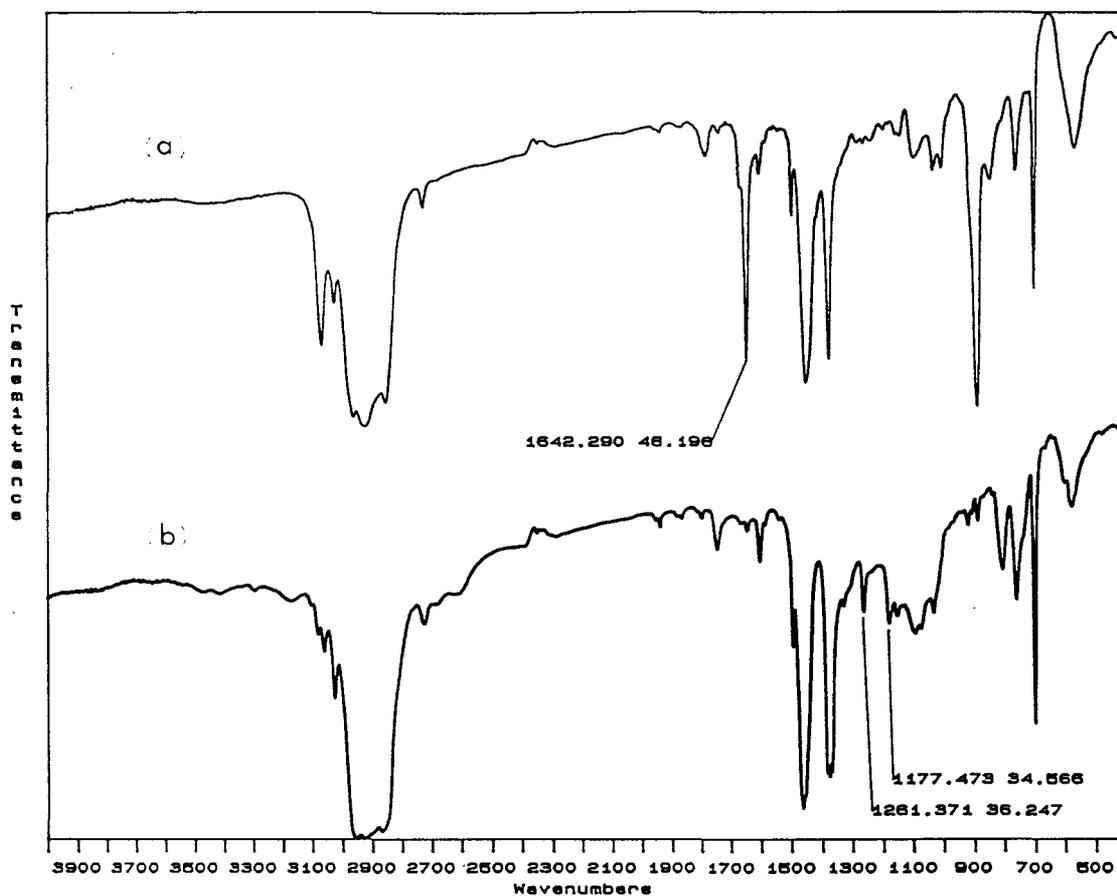
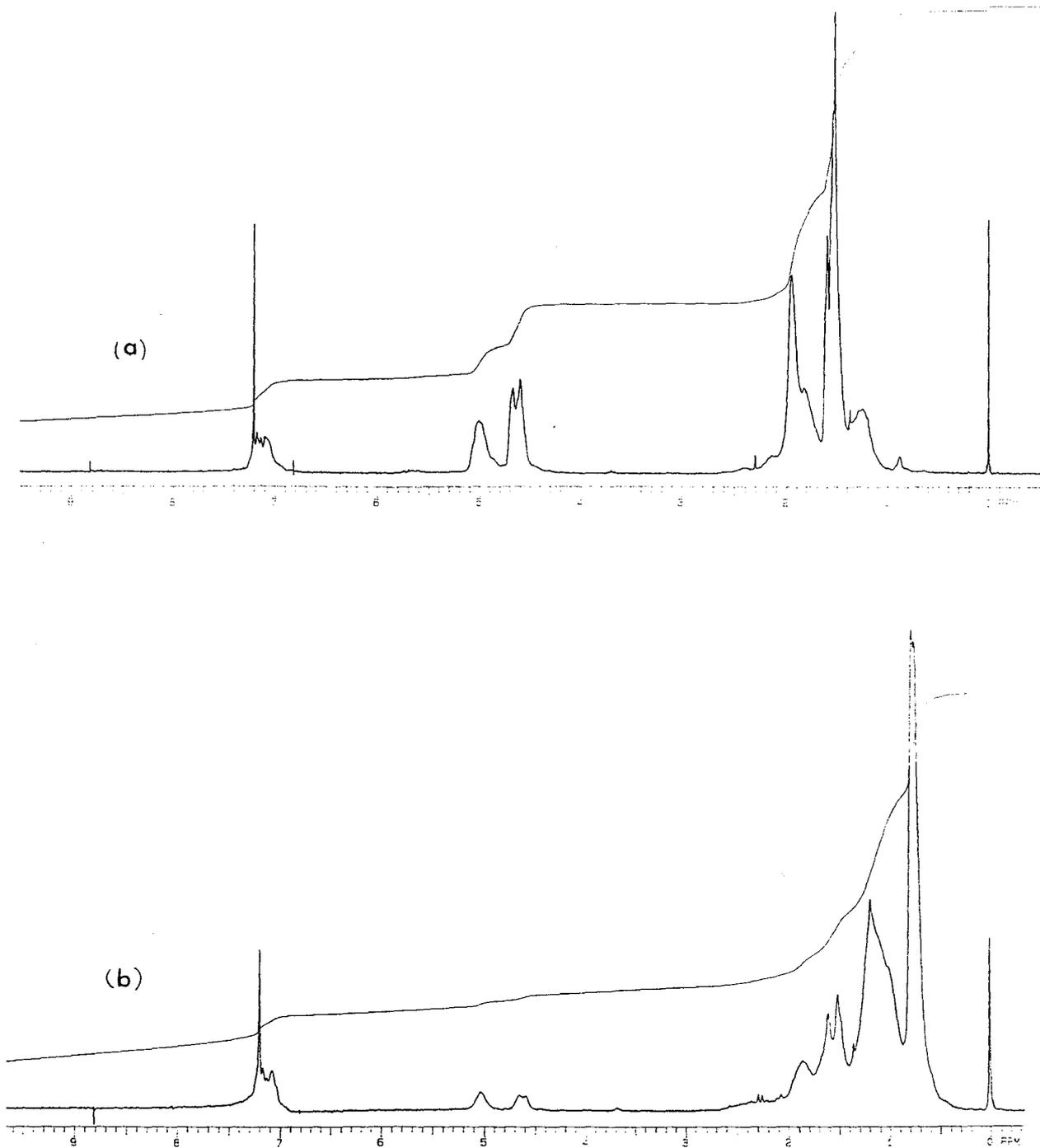


Figura 4.13 - Espectros de Infravermelho do copolímero estatístico SI 1074
 (a) original; (b) após a reação de hidrogenação com diimida.

Em um teste realizado utilizando-se a trietilamina (móis deTSH / móis de trietilamina $\approx 0,5$), a fim de evitar a incorporação de subprodutos à cadeia, observou-se apenas uma hidrogenação parcial dos copolímeros (figura 4.14). No espectro de RMN- ^1H do produto obtido, foi observado que o copolímero havia sido apenas parcialmente hidrogenado (aproximadamente 50%). As bandas atribuídas aos subprodutos da decomposição da TSH também estavam presentes no espectro de infravermelho. O resultado obtido neste trabalho é semelhante àquele já obtido por Hahn^{45,51}, onde as ligações duplas das unidades de isopreno foram apenas parcialmente hidrogenadas em presença da tri-n-propilamina. Assim, não foi feita nenhuma outra tentativa de hidrogenar os copolímeros em presença de aminas.



*Figura 4.14 - Espectros de RMN- ^1H de um copolímero estatístico SI 10100
(a) original; (b) após a reação de hidrogenação com diimida
na presença de trietilamina.*

A tabela 4.4 apresenta os pesos moleculares e a polidispersão obtidos a partir das curvas de GPC para os copolímeros originais e hidrogenados.

Tabela 4.4 - Pesos Moleculares obtidos via GPC dos copolímeros originais, hidrogenados e sulfonados

	ORIGINAL	HIDROGENADO	SULFONADO
SI 0635	Mw = 38400 Mn = 35700 dpm = 1,08	Mw = 37300 Mn = 33900 dpm = 1,10	Mw = 40600 Mn = 34300 dpm = 1,18
SI 0747	Mw = 50600 Mn = 47400 dpm = 1,06	Mw = 46100 Mn = 43200 dpm = 1,06	Mw = 44900 Mn = 38100 dpm = 1,17
SI 0673	Mw = 76300 Mn = 73600 dpm = 1,04	Mw = 68100 Mn = 62100 dpm = 1,10	Mw = 66600 Mn = 59400 dpm = 1,12
SI 1047	Mw = 50500 Mn = 47100 dpm = 1,07	Mw = 52300 Mn = 48200 dpm = 1,08	Mw = 52400 Mn = 47300 dpm = 1,10
SI 1074	Mw = 78600 Mn = 74400 dpm = 1,06	Mw = 76000 Mn = 70300 dpm = 1,08	Mw = 74000 Mn = 67000 dpm = 1,10
SI 10100	Mw = 107400 Mn = 100300 dpm = 1,07	Mw = 101600 Mn = 93900 dpm = 1,08	Mw = 100900 Mn = 92200 dpm = 1,09
SIS 0764	Mw = 65800 Mn = 64400 dpm = 1,02	Mw = 61900 Mn = 60100 dpm = 1,03	Mw = 60500 Mn = 57700 dpm = 1,05
SIS 06116	Mw = 120100 Mn = 116100 dpm = 1,03	Mw = 115900 Mn = 111400 dpm = 1,04	Mw = 114000 Mn = 107000 dpm = 1,06

Comparando-se os pesos moleculares obtidos para os copolímeros originais com os pesos moleculares dos copolímeros hidrogenados observa-se que ocorreu pequena variação dos mesmos (no máximo 4000), salvo para os copolímeros SI 0673, SI10100 e SIS 06116 onde a variação foi um pouco maior (até 10000). No entanto, os valores da polidispersão praticamente não variaram. Com base nestes dados, pode-se concluir que não há evidências de que tenha ocorrido degradação do polímero durante a reação de hidrogenação.

4.3 SULFONAÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO

A reação de sulfonação foi realizada a fim de introduzir grupamentos SO_3H nos anéis aromáticos das unidades de estireno (seção 2.4, equação 2.6). Uma solução de sulfato de acetila foi utilizada como agente sulfonante (método de Makowski⁶⁷). Esta reação exige alguns cuidados a fim de que se obtenha um alto grau de sulfonação e não ocorra degradação do polímero.

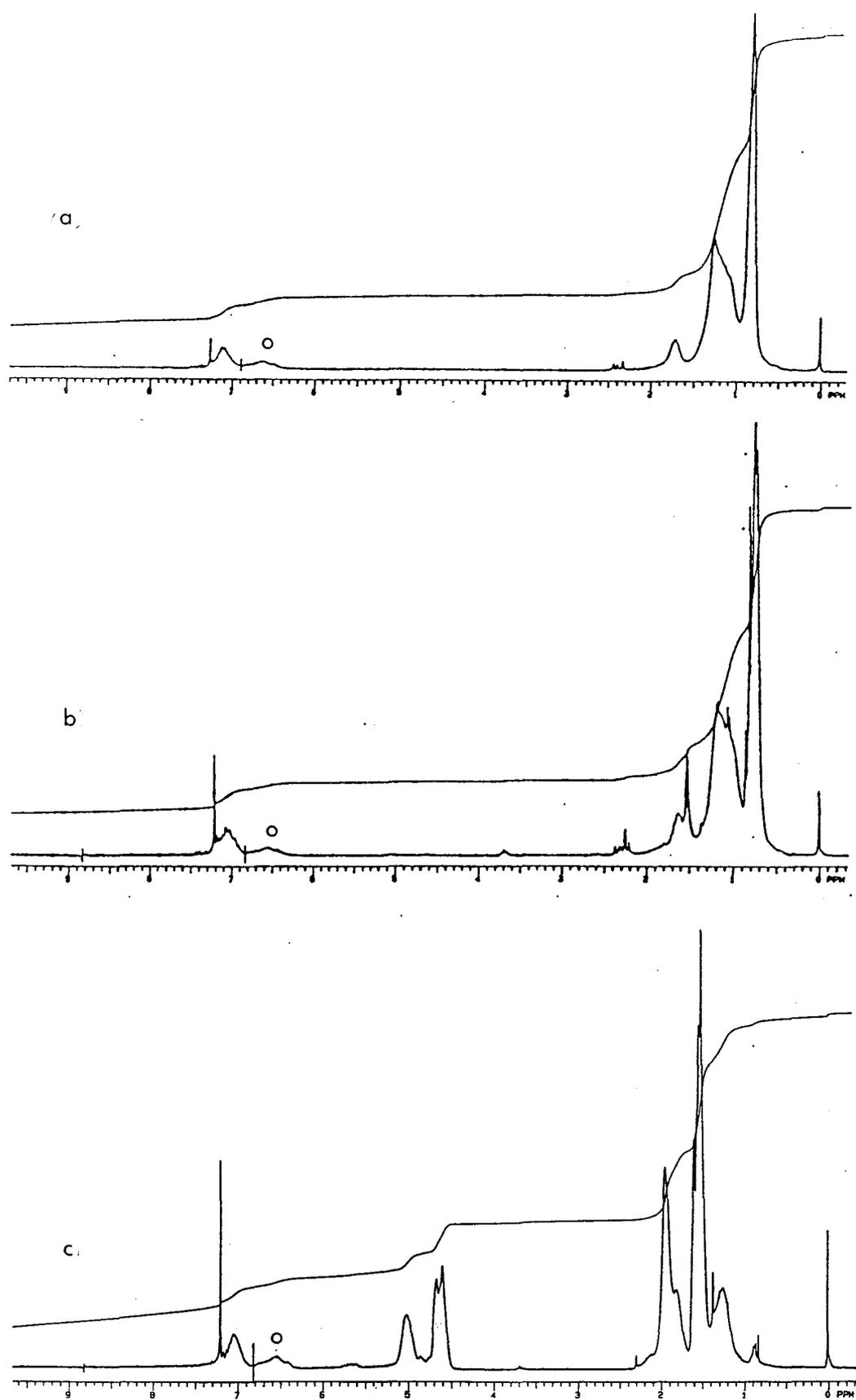
Para determinar a quantidade de sulfato de acetila a ser adicionada, inicialmente, foi obedecida a relação recomendada por Makowski et al.,⁶⁷ 0,1 ml de sulfato de acetila /1,04 g de PS. Foi constatado que o grau de sulfonação obtido era extremamente baixo (menor que 10%). O polímero foi resulfonado, mas, mesmo assim, o grau de sulfonação obtido continuou baixo. Concluiu-se que era necessário aumentar a quantidade de solução de sulfato de acetila.

Assim, vários testes foram feitos para determinar a quantidade da solução de sulfato de acetila necessária para obter-se sulfonação total. Optou-se por adicionar 7 ml da solução de sulfato de acetila para cada 1,0 g de unidades de estireno. Esta quantidade, porém, não pode ser adicionada de uma vez só, pois verificou-se que ocorreu reticulação do copolímero quando a mesma foi adicionada de uma vez só. Então, os 7 ml da solução de sulfato de acetila foram adicionados em três etapas: aproximadamente 57 % no início, 30 % após uma hora e o restante após mais uma hora.

A tabela 4.4 (seção 4.2.4) apresenta os pesos moleculares e a polidispersão obtidos para os copolímeros originais, hidrogenados e sulfonados. Pela análise dos resultados, pode-se observar que não ocorreu alteração significativa dos pesos moleculares. Em alguns casos pode-se observar, entretanto, um aumento na polidispersão.

Analisando-se os valores obtidos para os copolímeros sulfonados, observa-se uma pequena variação no peso molecular e na polidispersão. Observa-se também que os copolímeros de menor peso molecular, SI 0635 e SI 0747, apresentaram maior variação na polidispersão ($\approx 0,1$) após a reação de sulfonação. Mesmo assim, pode-se concluir que a reação de sulfonação, nas condições utilizadas, apresentou um bom rendimento sem causar degradação dos copolímeros.

Os produtos obtidos foram caracterizados via RMN- ^1H e por IV. Através da análise do espectro de RMN- ^1H procurou-se determinar em que posição do anel aromático (orto, meta ou para) havia ocorrido a sulfonação. A figura 4.15 apresenta um espectro de RMN- ^1H típico de um copolímero tribloco sulfonado, comparado com o espectro de seu copolímero original. O pico observado em 6,58 ppm é atribuído aos prótons orto do anel aromático (seção 4.1.1.2) e sua presença após a sulfonação do anel indica que não ocorreu substituição eletrofílica significativa nesta posição. Assim, há evidências de que os grupos SO_3H tenham reagido preferencialmente na posição para do anel aromático. Acredita-se que o mesmo ocorre com os copolímeros estatísticos, embora não seja possível comprovar, visto que nos espectros de RMN- ^1H dos mesmo não ocorre o deslocamento dos prótons orto para campo mais alto. Segundo March¹¹⁴, todos os substituintes em uma anel aromático aumentam a reatividade das posições orto e para, não havendo grande diferença entre os grupos doadores e retiradores de elétrons. A reatividade na posição meta é geralmente similar a do benzeno. A reatividade na posição orto é, em geral, um pouco maior do que na posição para, exceto quando existe um grupamento volumoso, que, por causa do impedimento estérico, decresce a reatividade na posição orto. No caso dos copolímeros em estudo, a posição orto está estericamente impedida devido à presença dos segmentos de cadeia polimérica adjacentes, explicando a preferência de incorporação do grupo SO_3H na posição para do anel.



*Figura 4.15 - Espectros de RMN-¹H do copolímero tribloco SIS 1351
(a) sulfonado; (b) hidrogenado; (c) original.*

Para obtenção do ionômero, os copolímeros sulfonados foram neutralizados com um sal de metal alcalino. Foram feitos teste com n-BuLi e com trimetilsilanolato de sódio. As soluções obtidas quando se utilizou n-BuLi ficaram turvas, observando-se partículas em suspensão , enquanto que as soluções obtidas com o trimetilsilanolato de sódio apresentaram-se mais transparentes. Optou-se por utilizar o trimetilsilanolato de sódio.

A figura 7.2 do apêndice apresenta simplificadaamente as reações envolvidas na síntese dos ionômeros, a partir dos copolímeros isopreno-estireno sintetizados.

4.4 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

Os produtos obtidos em cada etapa da síntese foram caracterizados via análise calorimétrica diferencial de varredura (DSC).

As T_g s dos copolímeros originais, hidrogenados, sulfonados e dos ionômeros obtidos foram determinadas a fim de verificar se ocorriam variações na mesma como consequência das modificações introduzidas no material. As figuras 4.16 e 4.17 apresentam, respectivamente, as curvas de DSC obtidas para os copolímeros originais SIS 0764 e SI 1074 e seus derivados. A tabela 4.5 apresenta os valores de T_g obtidos.

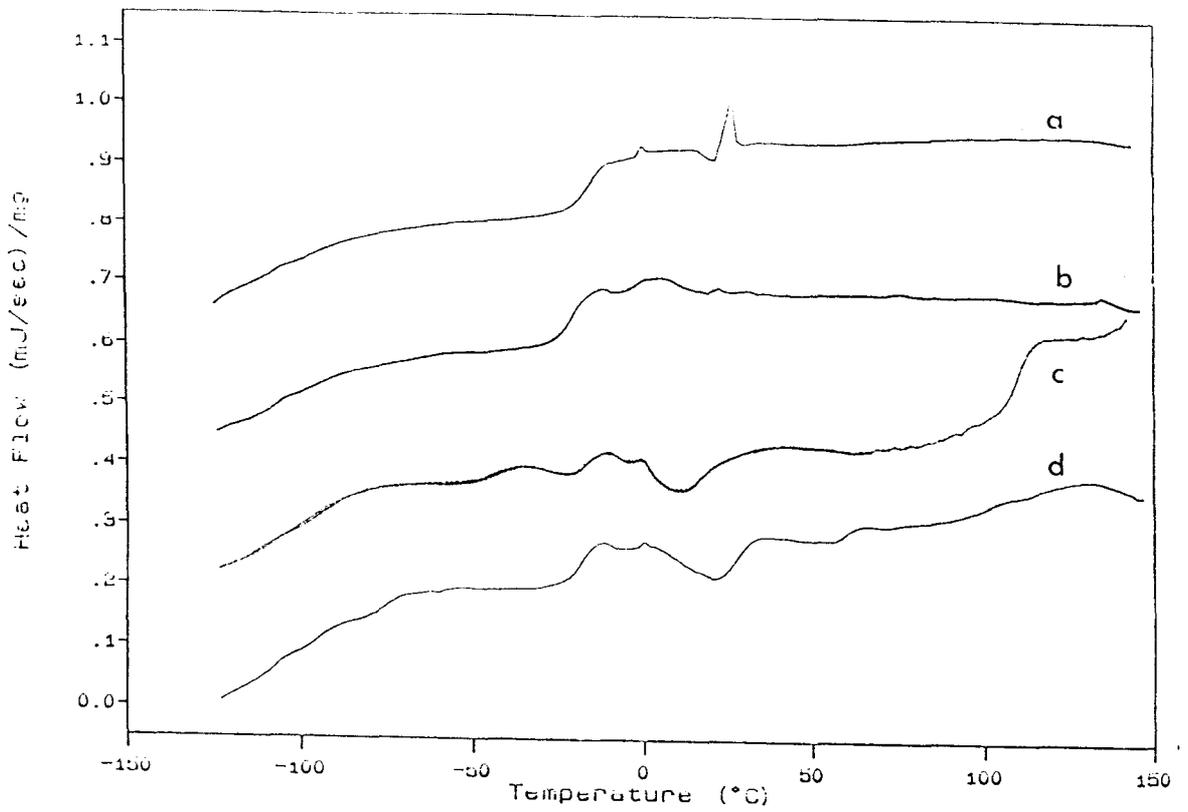


Figura 4.16 - Curvas de DSC obtidas para o copolímero tribloco SIS 0764 e seus derivados: (a) SIS 0764; (b) SISH 0764; (c) SISHS 0764; (d) SISHSNa 0764.

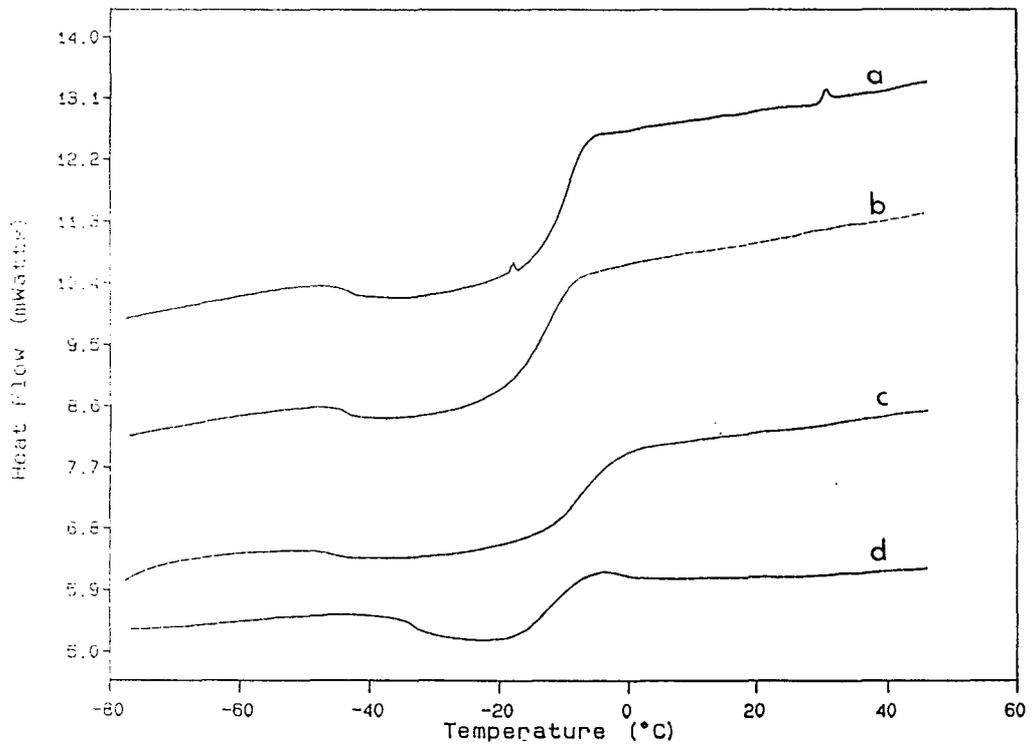


Figura 4.17 - Curvas de DSC obtidas para o copolímero estatístico SI 1074 e seus derivados: (a) SI 1074; (b) SIH 1074; (c) SIHS 1074; (d) SIHSNa 1074.

Tabela 4.5 - Temperatura de Transição Vítrea (T_g)

TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g), °C				
COPOLÍMERO	ORIGINAL	HIDROGENADO	SULFONADO	IONÔMERO
SI 0635	-19	-19	-14	-13
SI 0747	-13	-11	-10	-11
SI 0673	-15	-11	-10	-8
SI 1047	-16	-16	-7	-5
SI 1074	-10	-9	-8	-8
SIS 0764	-16	-17	-15	-16
SIS 06116	-18	-18	-16	-15

Um fator importante a considerar é que os copolímeros triblocos deveriam apresentar duas T_g s, características de cada um dos tipos de blocos. Porém, para os triblocos sintetizados e os copolímeros hidrogenados foi observada apenas uma das T_g s nas curvas de DSC. A T_g característica dos blocos de estireno não pode ser observada porque os teores de estireno presentes nestes copolímeros são muito baixos, 6 e 7 %. De acordo com a literatura¹¹⁵, é necessário, no mínimo, um teor de 20 % de estireno, para que sua T_g possa ser observada nas curvas de DSC. A T_g observada para os copolímeros triblocos é um pouco inferior àquela observada para os copolímeros estatísticos, uma vez que, neste caso, a T_g observada é também influenciada pelas unidades de estireno, "misturadas" às unidades de isopreno.

Entretanto, observando-se a curva de DSC obtida para o copolímero tribloco sulfonado SISHS 0764 (figura 4.16), observou-se o aparecimento de uma segunda T_g , em aproximadamente 110 °C. A introdução dos grupos sulfônicos no anel aromático do estireno aumenta a massa do bloco de estireno, além de aumentar a incompatibilidade

dos blocos, possibilitando a observação das T_g s características do bloco de poliisopreno, $T_g = -15\text{ }^\circ\text{C}$ e dos blocos de poliestireno sulfonado, $T_g = 110\text{ }^\circ\text{C}$.

Ainda analisando-se a figura 4.16, observa-se um desvio acima de $80\text{ }^\circ\text{C}$ na curva de DSC obtida para o ionômero SISHSNa 0764. Este desvio se estende até $150\text{ }^\circ\text{C}$ e é difícil identificar se realmente trata-se de uma transição. A introdução dos cátions, com formação dos agregados, tenderia a aumentar a T_g do bloco de poliestireno que pode estar situada acima de $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Analisando-se a tabela 4.5, observa-se, em geral, apenas uma pequena variação entre os valores de T_g obtidos quando se compara o copolímero original com seus derivados, ou seja, a introdução de grupos iônicos não altera significativamente os valores de T_g observados. As pequenas variações observadas nos valores das T_g s são coerentes, visto que a T_g determinada através do DSC se refere aos segmentos da cadeia polimérica que não estão diretamente envolvidos na formação de clusters. A presença de clusters originaria uma segunda T_g , esta, porém, não pode ser observada no DSC. O pequeno aumento observado na T_g pode ser atribuído ao fato de que os agregados iônicos atuam como pontos de reticulação, diminuindo a mobilidade dos segmentos de cadeia. Fenômeno semelhante é observado em borrachas vulcanizadas.

Considerando-se, por outro lado, que nos ionômeros derivados dos copolímeros triblocos, os pares iônicos se encontram localizados nas extremidades da cadeia, tem-se a presença de multiplétes ou clusters somente nas extremidades da mesma. Pode-se considerar, então, que a parte central da cadeia polimérica (formada pelas unidades de isopreno hidrogenadas) não tenha sua mobilidade grandemente reduzida pela presença destes agregados. Assim, a T_g observada para os ionômeros

com os íons localizados nas extremidades da cadeia é a T_g do segmento de poliisopreno hidrogenado, que não é grandemente afetada pela presença dos agregados.

Já no caso dos ionômeros derivados dos copolímeros estatísticos, os íons estão distribuídos ao longo da cadeia e a distância entre os agregados iônicos é menor. A presença destes agregados ao longo da cadeia de isopreno hidrogenado, causa um aumento mais significativo da T_g , já que neste caso ocorre uma maior restrição à mobilidade dos segmentos de isopreno.

Assim, embora para alguns ionômeros obtidos a partir dos copolímeros estatísticos tenha sido observada uma elevação de até 10 °C, praticamente nenhuma alteração de T_g foi observada para os ionômeros obtidos a partir dos copolímeros triblocos.

Os resultados obtidos neste trabalho são semelhantes aos obtidos por Kakati et alli¹¹⁶, que estudaram ionômeros à base de uma poliuretana, com diferentes quantidades de grupos fosfonatos. Por exemplo, a poliuretana sem grupos fosfonato apresentou T_g igual à -10,6 °C, enquanto que com 20 % de modificação a T_g observada foi de - 7,1 °C. Observa-se, assim, que, mesmo para elevados graus de modificação, a T_g observada apresenta valores relativamente próximos àqueles do polímero não modificado.

4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Com o objetivo de verificar a influência do teor de íons, peso molecular do polímero e estrutura da cadeia polimérica no comportamento mecânico dos ionômeros, foram realizados ensaios de tensão-deformação em filmes dos mesmos. Os resultados obtidos são apresentados na forma de curvas tensão x alongação (equações 2.7 e 2.9, respectivamente), com ou sem histerese.

A figura 4.18 apresenta as curvas de tensão x alongação obtidas para dois ionômeros estatísticos SIHSNa 1074 e SIHSNa 0673, que possuem pesos moleculares semelhantes e teores de íons em torno de 10 e 6 % respectivamente, enquanto a figura 4.19 apresenta as curvas de tensão x alongação obtidas para dois outros ionômeros estatísticos, SIHSNa 0747 e SIHSNa 1047, com pesos moleculares mais baixos e teores de íons iguais à 7% e 10%, respectivamente.

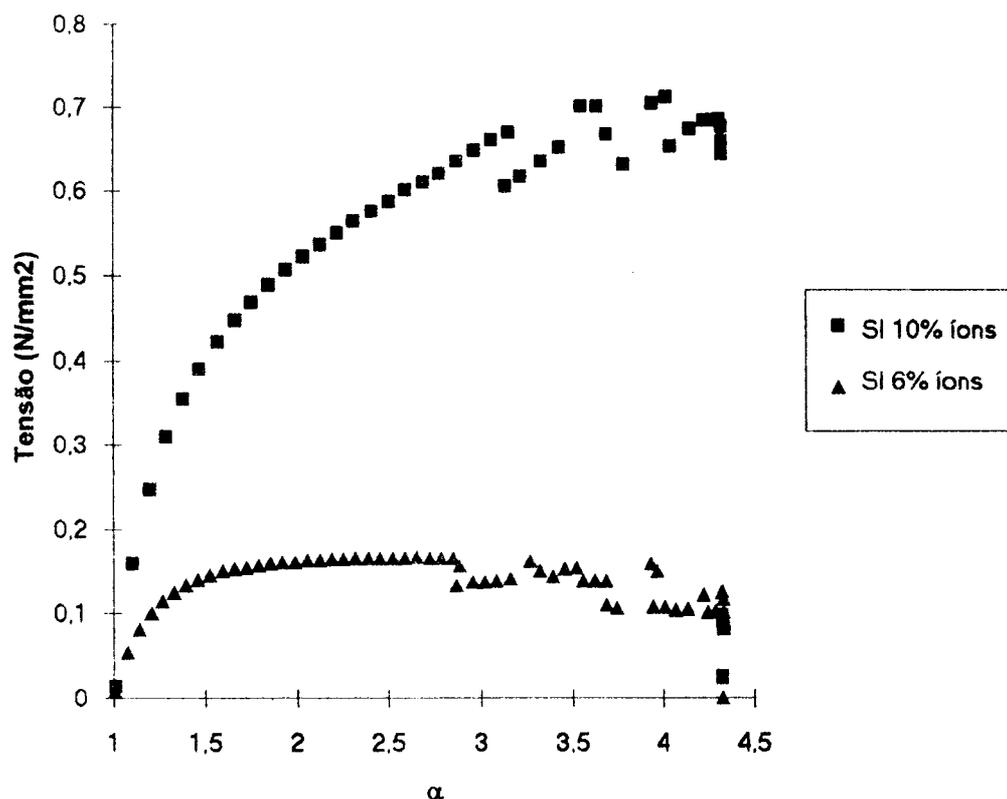


Figura 4.18 - Curvas Tensão x Elongação para Ionômeros com pesos moleculares de 73600 e 74400 e teores de íons de 6 e 10 %, respectivamente.

Na figura 4.18 observa-se que, para um mesmo α , o SIHSNa 1074 apresenta maiores valores de tensão, ou uma maior resistência à deformação do que o SIHSNa 0673. Observa-se, também, que o SIHSNa 1074 apresenta valores crescentes de tensão até romper, enquanto que o SIHSNa 0673, a partir de $\alpha = 1,6$ apresenta valores praticamente constantes, o que é uma evidência de que o material está sofrendo escoamento. Na tabela 4.6 encontram-se os valores do módulo elástico para diversos valores de α . Analisando-se a tabela 4.6, é possível observar que o SIHSNa 1074 apresenta módulo elástico bem superior ao apresentado pelo SIHSNa 0673. Por exemplo, para $\alpha = 1,5$, o SIHSNa 1074 apresenta módulo elástico de $0,650 \text{ N/mm}^2$, enquanto o SIHSNa 0673 apresenta módulo elástico de $0,226 \text{ N/mm}^2$ (quase o triplo do

valor). Este comportamento é observado para todos os valores de α analisados. Considerando-se que os dois ionômeros apresentam pesos moleculares e distribuição dos íons na cadeia semelhantes, os resultados encontrados podem ser atribuídos unicamente aos diferentes teores de íons apresentados pelos dois sistemas.

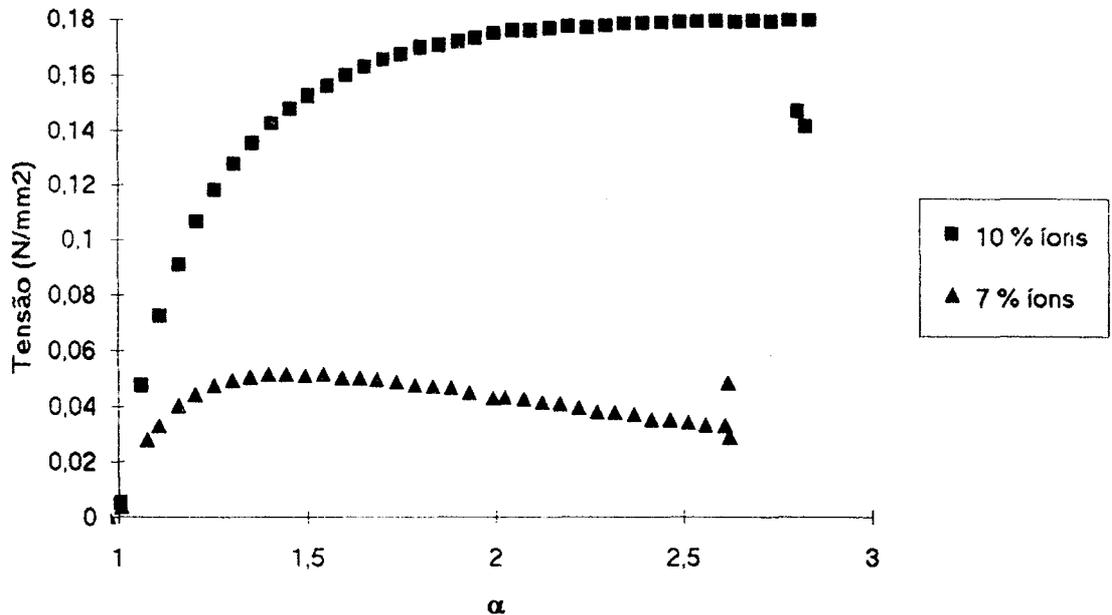


Figura 4.19 - Curvas Tensão x Elongação para Ionômeros com peso molecular de 47000 e teores de íons de 7 e 10 %.

Comportamento semelhante ao descrito acima é observado para os dois ionômeros apresentados na figura 4.19. O SIHSNa 1047, que apresenta maior teor de íons, apresenta também maior resistência à deformação do que o SIHSNa 0747. Na curva do SIHSNa 0747, a partir de $\alpha = 1,5$ observa-se o início do escoamento da amostra, com a tensão diminuindo à medida que aumenta a deformação. Este comportamento pode ser atribuído ao baixo peso molecular e baixo teor de íons do ionômero. Já o SIHSNa 1047, com maior teor de íons, apresenta um aumento acentuado nos valores de tensão até aproximadamente $\alpha = 1,5$; a partir deste valor, embora ainda se observe crescimento nos valores da tensão, este é bem pequeno. Novamente

analisando-se a tabela 4.6, é possível observar que o ionômero SIHSNa 1047 apresenta valores do módulo elástico bem maiores do que os valores apresentados pelo SIHSNa 0747, confirmando que para ionômeros de pesos moleculares semelhantes, quanto maior o teor de íons, maior o módulo elástico.

Tabela 4.6 - Valores do Módulo Elástico obtidos para diferentes elongações ($\alpha = 1,21; 1,5$ e $2,0$).

	SIHSNa 0747	SIHSNa 0673	SIHSNa 1047	SIHSNa 1074	SISHSNa 0764
Elongação (α)	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21
Módulo (N/mm ²)	0,217	0,381	0,510	0,981	0,642
Elongação (α)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Módulo (N/mm ²)	0,104	0,226	0,303	0,650	0,412
Elongação (α)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Módulo (N/mm ²)	0,043	0,134	0,175	0,424	0,265

O aumento do teor de íons faz com que aumente o número de agregados iônicos formados. Como estes agregados iônicos agem como pontos de reticulação física no polímero, a presença de um maior número de pontos de reticulação na cadeia polimérica aumenta a força elástica do polímero.

A figura 4.20 apresenta as curvas de tensão x elongação com histerese obtidas para os ionômeros SIHSNa 1047 e SIHSNa 1074, que apresentam teores de íons semelhantes, porém diferentes pesos moleculares. Observa-se que o ionômero de maior peso molecular, SIHSNa 1074 apresenta maior módulo, observando-se também um aumento pronunciado da tensão à medida que a amostra é deformada; enquanto que o SIHSNa 1047 apresenta valores de tensão praticamente constantes a partir de $\alpha \approx 1,8$.

Também observa-se que o SIHSNa 1074 apresentou melhor recuperação da deformação, apresentando "alongação residual" (α) em torno de 1,6, enquanto o SIHSNa 1047 apresentou "alongação residual" (α) em torno de 1,9. Analisando-se a tabela 4.6, observa-se, novamente, que o SIHSNa 1074, com maior peso molecular, apresenta maior módulo do que o SIHSNa 1047 para todas as deformações analisadas. O mesmo comportamento é observado quando se compara o SIHSNa 0747 e o SIHSNa 0673 que apresentam teores de íons similares e pesos moleculares diferentes.

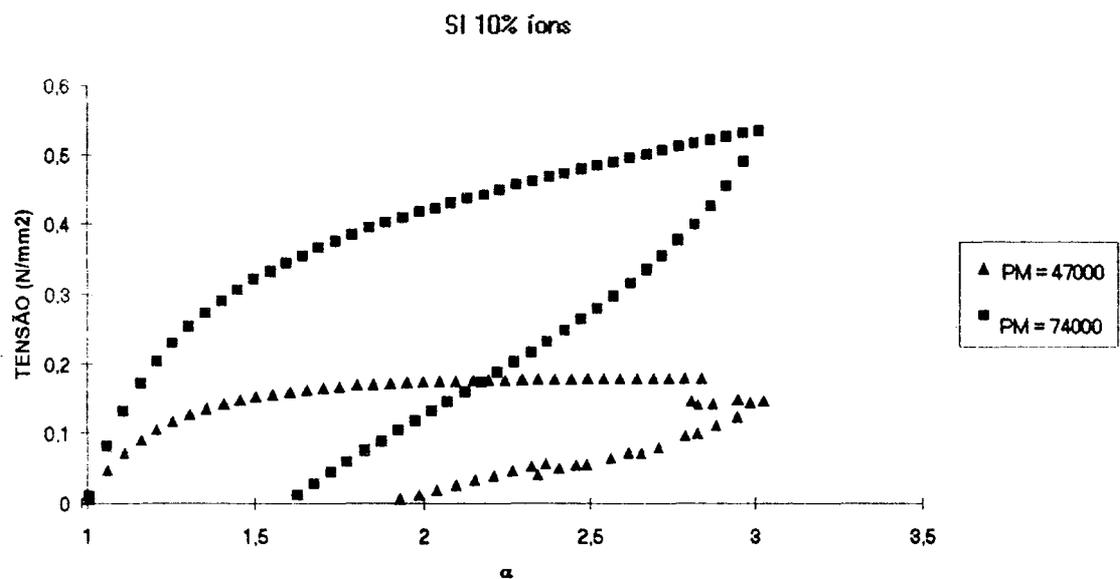


Figura 4.20 - Curvas Tensão x Alongação com histerese para os Ionômeros SIHSNa 1074 e SIHSNa 1047..

Assim, para ionômeros com teores de íons semelhantes, aqueles de maior peso molecular apresentam maior resistência à deformação do que aqueles de menor peso molecular e apresentam, também, uma melhor recuperação da deformação.

A figura 4.21 apresenta as curvas de tensão x alongação com histerese obtidas para três ionômeros com pesos moleculares semelhantes, SIHSNa 1074, SIHSNa 0673 e SIHSNa 0764. Como já foi dito anteriormente, os ionômeros SIHSNa 1074 e

SIHSNa 0673 apresentam distribuição aleatória dos íons ao longo da cadeia, enquanto que no ionômero SISHSNa 0764 os íons estão localizados nas extremidades da cadeia polimérica (nos blocos de poliestireno). Os teores de íons nos ionômeros são aproximadamente 6 % para o SIHSNa 0673, 10% para o SIHSNa 1074 e 7% para o SISHSNa 0764.

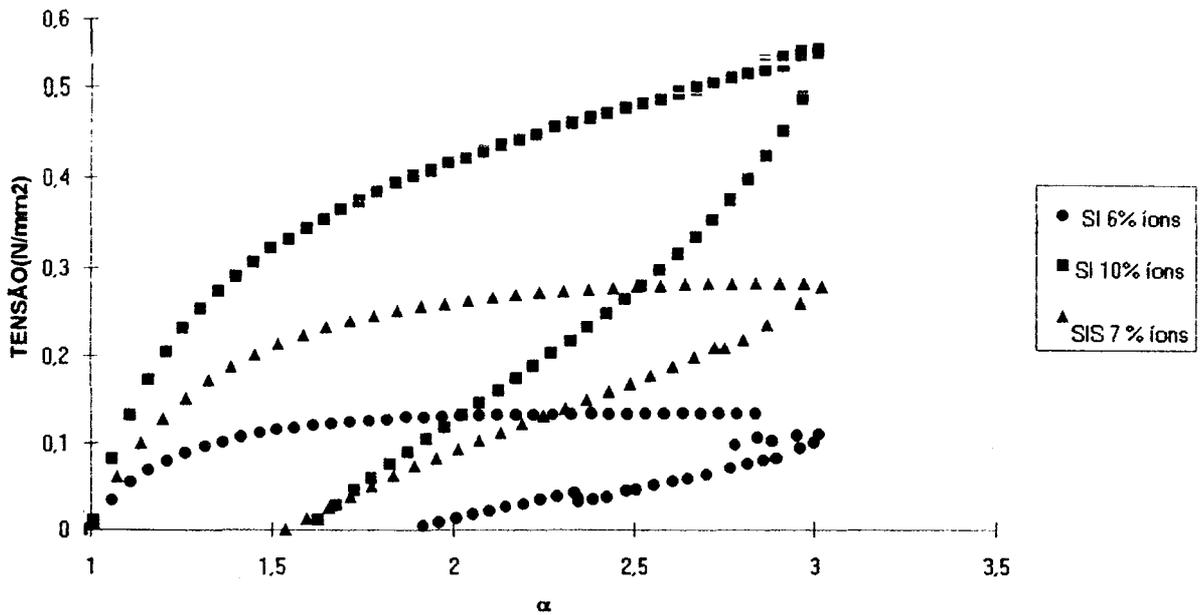


Figura 4.21 - Curvas Tensão x Elongação com histerese para Ionômeros com pesos moleculares entre 64000 - 74000.

Comparando-se o SISHSNa 0764 que apresenta os íons localizados nas extremidades da cadeia polimérica com o SIHSNa 0673, onde os íons estão distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica, observa-se que o SIHSNa 0764 apresenta maior resistência à deformação, apesar de apresentar peso molecular um pouco mais baixo. Observa-se que no SIHSNa 0673 a tensão observada permanece constante a partir de $\alpha \approx 2,0$, enquanto que no caso do SISHSNa 0764 um pequeno aumento na tensão pode ser observado até $\alpha = 2,5$. Analisando-se a tabela 4.6 e comparando-se o ionômero SISHSNa 0764, que apresenta os íons localizados nas extremidades da cadeia

polimérica, com os ionômeros SIHSNa 0673 e SIHSNa 1074, todos com pesos moleculares semelhantes, observa-se que o SISHSNa 0764 apresenta valores para o módulo elástico intermediários aos valores obtidos para o SIHSNa 1074 e o SIHSNa 0673. Embora o SIHSNa 1074 apresente maior resistência à deformação do que o SISHSNa 0764, tanto o SIHSNa 1074 como o SISHSNa 0764 apresentam uma deformação residual semelhante ($\alpha \approx 1,6$), ou seja, o SISHS 0764 apresenta comportamento intermediário entre o SIHS 0673 e o SIHS 1074.

A explicação para o comportamento do SISHSNa 0764 passa certamente pela diferença de estrutura deste ionômero com relação aos ionômeros anteriormente discutidos. No caso dos ionômeros em que os grupos se encontram distribuídos aleatoriamente na cadeia polimérica, à formação dos agregados iônicos opõem-se as forças elásticas da cadeia, uma vez que a formação dos mesmos exige mudanças de conformação da cadeia elastomérica. Além disso, impedimentos estéricos podem limitar o número e o tamanho de agregados que se formam.^{77,80,96} No caso do SISHSNa 0764, as unidades que contêm os íons encontram-se concentradas nas extremidades da cadeia polimérica, facilitando a formação de agregados iônicos. Neste caso, a distância média entre os agregados ao longo da cadeia é maior e o módulo deveria ser menor. Por outro lado, como a formação de agregados é favorecida, o módulo permanece maior que para o SIHSNa 0673. A melhor recuperação da deformação também pode ser explicada pelo mesmo argumento: no caso do ionômero com os grupos concentrados nas extremidades, os agregados estão sujeitos a menores tensões das cadeias vizinhas (menores forças elásticas) e, por isso, é necessário maior energia para rompê-los. Assim, embora possuam um módulo bem mais baixo que o SIHSNa 1074, a recuperação da deformação é semelhante a deste ionômero que possui um teor de íons bem superior.

Pelos resultados analisados acima, é possível concluir que o aumento do teor de íons e do peso molecular do polímero melhoram as propriedades mecânicas de ionômeros elastoméricos. A recuperação de grande parte da deformação indica que uma parte significativa dos agregados é estável a deformações até 300 %. Além disso, aparentemente, a concentração dos grupos iônicos nas extremidades da cadeia facilita a formação de agregados e aumenta a sua estabilidade.

5. CONCLUSÕES

Foi possível obter copolímeros isopreno-estireno com estreita distribuição de peso molecular e com teores de estireno variando de 6 à 10 %, via polimerização aniônica. A mistura de solventes benzeno/trietilamina (80/20) possibilitou a obtenção de copolímeros estatísticos. O uso da mistura de solventes tanto na síntese dos copolímeros triblocos como dos estatísticos permitiu a obtenção de copolímeros com microestruturas semelhantes (PI: 60 % 1,4- e 40% 3,4-). A utilização da adição seqüencial de monômeros na obtenção dos copolímeros triblocos, ao invés da técnica por acoplamento, previamente utilizada no mesmo laboratório¹⁰⁵ (K-206), permitiu a obtenção de copolímeros triblocos puros.

Após a obtenção dos copolímeros, os meros de isopreno deveriam ser hidrogenados. Os métodos de hidrogenação catalíticos testados não foram satisfatórios para a hidrogenação dos copolímeros sintetizados. Quando se utilizou o catalisador de Pd sobre CaCO₃, não ocorreu nenhuma hidrogenação. O catalisador de Wilkinson, nas condições testadas, mostrou-se seletivo, ocorrendo hidrogenação apenas das ligações duplas externas (3,4-). O sistema catalítico acetilacetato de níquel e trietilalumínio foi eficiente para a hidrogenação de poliisopreno comercial, porém, os problemas enfrentados na separação do catalisador e a utilização de temperatura e pressão elevadas levaram à uma degradação considerável do polímero.

A utilização da diimida na hidrogenação dos copolímeros foi bastante eficiente. Constatou-se que a utilização de uma relação TSH : polímero de 3:1,

temperatura de reação de 120 °C e tempo de reação de 12 h permitiu hidrogenar praticamente todas as insaturações das unidades de isopreno. Mesmo com a utilização de Irganox 1010 foi observada a incorporação de subprodutos contendo enxofre à cadeia polimérica. Pela comparação dos pesos moleculares e distribuição do peso molecular obtidos para os copolímeros originais e hidrogenados, observou-se que não ocorreram alterações significativas nos mesmos após as reações de hidrogenação. Logo, concluiu-se que as condições de reação utilizadas são adequadas para a obtenção dos produtos hidrogenados, sem que ocorra degradação dos copolímeros durante a reação. Assim, com a utilização da diimida com agente hidrogenante, obteve-se praticamente 100 % de redução das ligações duplas das unidades de isopreno e os copolímeros puderam ser submetidos à reação de sulfonação do anel aromático.

Uma solução de sulfato de acetila foi utilizada na sulfonação dos anéis aromáticos. O percentual de sulfonação obtido em cada reação foi baixo e, para atingir-se um percentual de sulfonação em torno de 100 % foi necessário repetir a reação no mínimo três vezes. Após a reação, observou-se que os grupos sulfônicos encontravam-se principalmente na posição "para" do anel aromático. Pela comparação dos pesos moleculares e distribuição do peso molecular dos copolímeros sulfonados com os copolímeros originais, observou-se que não ocorreu variação significativa dos mesmos, indicando que não ocorreu degradação dos copolímeros durante a reação de sulfonação. Os copolímeros sulfonados foram neutralizados com trimetilsilanolato de sódio. A reação foi feita em solução de THF e foram obtidos filmes dos ionômeros pela técnica de "spin-casting".

Devido ao baixo teor de estireno nos copolímeros triblocos originais e hidrogenados, não foi observada a T_g característica do poliestireno (100 °C) nas

curvas de DSC. Entretanto, a mesma foi observada para os copolímeros triblocos sulfonados, visto que a introdução dos grupos sulfônicos nas unidades de estireno deve ter aumentado a massa do bloco de estireno, permitindo, assim, a visualização da sua T_g . Em geral, os copolímeros estatísticos apresentaram T_g um pouco superior a apresentada pelos copolímeros triblocos. Para nenhuma das amostras foi observada uma variação significativa nas T_g s dos copolímeros original, hidrogenado, sulfonado e do ionômero.

Através de ensaios de tensão-deformação observou-se que, em geral:

- * quanto maior o teor de íons, em ionômeros de pesos moleculares e estruturas semelhantes, maior o módulo elastomérico e menor a deformação residual;

- * em ionômeros estatísticos com teores de íons semelhantes, quanto maior o peso molecular, maior o módulo elástico;

- * para ionômeros com teores de íons e pesos moleculares semelhantes, porém com diferente distribuição dos íons ao longo da cadeia polimérica (distribuídos aleatoriamente ou localizados nas extremidades da cadeia), aqueles contendo os íons localizados nas extremidades da cadeia apresentaram menor deformação residual.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Eirich, F.R.; *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, Inc., London (1978).
2. Holden, G.; Bishop, E.T.; Legge, N.R.; *J. Polym. Sci.: Part C*, 26, 37 (1969).
3. Riess, G.; Hurtrez, G.; Bahadur, P.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol 2, 324, 2^a ed., John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1985).
4. Lundberg, R.D.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol 8, 393, 2^a ed., John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1987).
5. Macknight, W.J.; Lundberg, R.D.; *Rubb. Chem. Technol.* 57, 652 (1984).
6. Makarov, V.M.; Drozdovski, V.F.; *Reprocessing of Tyres and Rubber Wastes - recycling from the rubber product industry*, Ellis Horwood Limited, England (1991).
7. Weiss, R.A.; Sen, A.; Pottick, L.A.; Willis, C.L.; *Polymer* 32(15), 2785 (1991).
8. Tant, M.R.; Venkateshwarant, L.N.; Song, J.H.; Subramanian, R.; Wilkes, G.L.; Charlier, P.; Jérôme, R.; *Polymer* 33(7), 1347 (1992).
9. Gauthier, M.; Eisenberg, A.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 28, 1549 (1990).
10. Storey, R.F.; Lee, Y.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 31, 35 (1993).

11. Utracki, L.A.; Weiss, R. A.; *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, ACS Symposium Series 395, Washington (1989).
12. Gauthier, S.; Duchesne, D.; Eisenberg, A.; *Macromolecules* 20, 753 (1987).
13. Hoover, M.F.; Butler, G.B.; *J. Polym. Sci.: Symposium* 45, 1 (1974).
14. Macknight, W.J.; Earnest Jr., T.R.; *J. Polym. Sci.: Macromol. Rev.*, vol 16, 41 (1981).
15. Weiss, R.A.; Turner, S.R.; Lundberg, R.D.; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 23, 535 (1985).
16. Weiss, R.A.; Turner, S.R.; Lundberg, R.D.; *J. Polym. Sci.: Polym Chem. Ed.* 23, 525 (1985).
17. Weiss, R.A.; Turner, S.R.; Lundberg, R.D.; *J. Polym. Sci.: Polym Chem. Ed.* 23, 549 (1985).
18. Pilati, F.; Manaresi, P.; Ruperto, M.G.; Bonora, V.; Munari, A.; Fiorini, M.; *Polymer* 34(11), 2413 (1993).
19. Culbertson, B.M.; McGrath, J.E.; *Advances in Polymer Synthesis*, Plenum Press, N.Y. (1985).
20. Noshay, A.; McGrath, J.E.; *Block Copolymers - Overview and Critical Survey*, Academic Press, Inc., N.Y. (1977).

21. Tirrel, D.A.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol 4, 2^a ed., John Wiley & Sons, Inc., N.Y.(1985).
22. Jenkins, A.D.; Ledwith,A.; *Reactivity, Mechanisms and Structure in Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, London (1974).
23. Sperling, L.H.; *Polymer Science and Technology*, vol 4, Plenum Press, N.Y.(1974).
24. Hazer,B.; *Handbook of Polymer Science and Technology*, vol 1, Marcel Dekker, Inc.; N.Y. (1989).
25. Zelinski, R.; Childers, C.W.; *Rubb. Chem. Technol.* 41(1), 161 (1968).
26. Rempp, P.; Merrill, E.W.; *Polymer Synthesis*, Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg (1986).
27. Bywater, S.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol 2, 2^a ed., John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1985).
28. Mason, J.A.; Sperling, L.H.; *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press, N.Y. (1976).
29. Morton, M.; Fetters, L.J.; *Macromol. Rev.* 2, 71 (1967).
30. Hsieh, H.L.; Glaze, W.H.; *Rubb. Chem. Technol.*, 43(1), 22 (1970).
31. Morton, M.; Fetters, L.J.; Bostick, E.E.; *J. Polym. Sci.: Part C*, 1, 311 (1963).

32. Morton, M.; *Polymer Letters*, 9, 61 (1971).
33. Fetters, L.J.; *J. Polym. Sci.: Part C*, 26, 37 (1969).
34. Morton, M.; *MTP International Review of Macromolecular Science; Physical Chemistry; Series One*, vol.8, 1; London (1972).
35. Morton, M.; Rembaum, A.A.; Hall, J.L.; *J. Polym. Sci.: Part A*, 1, 461 (1963).
36. Morton, M.; Bostick, E.E.; Clarke, R.G.; *J. Polym. Sci.: Part A*, 1, 475 (1963).
37. Morton, M.; Fetters, L.J.; Pett, R.A.; Meier, J.F.; *Macromolecules*, 3, 327 (1970).
38. Morton, M.; Sanderson, R.D.; Sakata, R.; *Macromolecules*, 6(2), 181 (1973).
39. Morton, M.; Ellis, F.R.; *J. Polym. Sci.*, 61, 25 (1962).
40. Bywater, S.; Worsfold, D.J.; *Can. J. Chem.*, 40, 1564 (1962).
41. Annighöfer, F.; Gronski, W.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 4, 123 (1983).
42. Bühler, F.; Gronski, W.; *Makromol. Chem.* 187, 2019 (1983).
43. Annighöfer, F.; Gronski, W.; *Colloid & Polym. Sci.* 261, 15 (1983).
44. Gronski, W.; Annighöfer, F.; Stadler, R.; *Makromol. Chem., Suppl.* 6, 141 (1984).
45. Hahn, S.F.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 30, 397 (1992).

46. Hsieh, H.L.; Yeh, H.C.; Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 26(2), 25 (1985).
47. Harwood, H.J.; Russel, D.B.; Verthe, J.J.; Zymonas, J.; Die Makromol. Chem., 163, 1 (1973).
48. Mango, L.A.; Lenz, R.N.; Die Makromol. Chem., 163, 13 (1973).
49. Chamberlin, Y.; Golé, J.; Pascault, J.P.; Die Makromol. Chem. 180, 2309 (1979).
50. Rachapudy, H.; Smith, G.G.; Raju, V.R.; Graessley, W.; J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 17, 1211 (1979).
51. Hahn, S.F.; Polym.Prepr., A.C.S., Div. Polym. Chem., 33(1), 207 (1992).
52. Miller, C.E.; J. Chem. Educ., 42(5), 254 (1965).
53. Wang, I.C.; Minton, R.J.; McGrath, J.E.; Polym. Prepr., A.C.S., Div. Polym. Chem., 24(2), 28 (1983).
54. Nang, T.D.; Katabe, Y.; Minoura, Y.; Polymer, 17, 117 (1976).
55. Edwards, H.G.M.; Farwell, D.W.; Johnson, A.F.; Lewis, I.R.; Ward, N.J.; Webb, N.; Macromolecules, 25, 525 (1992).
56. Cheremisinoff, N.P.; "Handbook of Polymer Science and Technology", vol. 2; Marcel Dekker, Inc., N.Y. (1989).
57. Podesva, J.; Spacek, P.; Konak, C.; J. Appl. Polym. Sci., 44, 527 (1992).

58. Masters, C.; "Homogeneous Transition-Metal Catalysis - a gentle art.",
University Press, Cambridge (1981).
59. Schulz, D.N.; "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.", vol 7,
2^a ed., John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1987).
60. Yakubchik, A.I.; Gromova, G.N.; Rubber Chem. Techn., 31, 156 (1958).
61. Gehlsen, M.D.; Bates, F.S.; Macromolecules, 26, 4122 (1993).
62. Mohammadi, N.A.; Rempel, G.A.; Macromolecules, 20, 2362 (1987).
63. Osborn, J.A.; Jardina, F.H.; Young, J.F.; Wilkinson, G.J.; J. Chem. Soc.,
Part A, 1711 (1966).
64. Velichkova, R.; Toncheva, V.; Antonov, C.; Alexandrov, V.; Pavlova, S.;
Dubrinova, L.; Gladkova, E.; J. Appl. Polym. Sci., 42, 3083 (1991).
65. Orlor, E.B.; Moore, R.B.; Polym. Prepr. 34(1), 852 (1993).
66. Holboke, A.E.; Pinnell, R.P.; J. Chem. Educ. 66(7), 613 (1989).
67. Makowski, H.S.; Lundberg, R.D.; Singhal, G.H.; United States Patent 3,870,841
(1975).
68. Steckle, W.P.; Lu Jr.; X.; Weiss, R.A.; Polym. Prepr. 33(2), 302 (1992).
69. Earnest Jr., T.R.; Higgins, J.S.; Handlin, D.L.; Macknight, W. J.;
Macromolecules 14, 192 (1981).
70. Weiss, R.A.; Sen, A.; Pottick, L.A.; Willis, C.L.; Polymer 32(10), 1867 (1991).
71. Eisenberg, A.; Macromolecules 3(2), 147 (1970).

72. Macknight, W.J.; Taggart, W.P.; Stein, R.S.; J. Polym. Sci.: Symposium 45, 113 (1974).
73. Williams, C.; Russel, T.P.; Jérôme, R.; Horrión, J.; Macromolecules 19, 2877 (1986).
74. Coleman, M.M.; Lee, J.Y.; Painter, P.C.; Macromolecules 23, 2339(1990).
75. Moore, R.B.; Bittencourt, D.; Gauthier, M.; William, C.E.; Eisenberg, A.; Macromolecules 24, 1376 (1991).
76. Yarusso, D.J.; Cooper, S.L.; Macromolecules 16, 1871 (1983).
77. Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R.B.; Macromolecules 23, 4098 (1990).
78. Zhou, Z.; Chu, B.; Macromolecules 20, 3091 (1987).
79. Yarusso, D.J.; Cooper, S.L.; Polymer 26, 371 (1985).
80. Eisenberg, A.; King, M.; *Ion-Containing Polymers - Physical Properties and Structure*, vol 2, Academic Press, Inc., N. Y. (1977).
81. Steckle, W.P.; Lu, X.; Weiss, R.A.; Macromolecules 26, 5876 (1993).
82. Roche, E.J.; Stein, R.S.; Russell, T.P.; Macknight, W.J.; J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 18, 1497 (1980).
83. Neppel, A.; Butler, I.S.; Eisenberg, A.; J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 17, 2145 (1979).
84. Neppel, A.; Butler, I.S.; Eisenberg, A.; Macromolecules 12(5), 948 (1979).

85. Agarwal, P.K.; Makowski, H.S.; Lundberg, R.D.; *Macromolecules* 13, 1679 (1980).
86. Bazuin, C.G.; Eisenberg, A.; *J. Chem. Educ.* 58(11), 938 (1981).
87. Peiffer, D.G.; Hager, B.L.; Weiss, R.A.; Agarwal, P.K.; Lundberg, R.D.; *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 23, 1869 (1985).
88. Bazuin, C.G.; Eisenberg, A.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 24, 1137 (1986).
89. Douglas, E.P.; Sakurai, K.; Macknight, W.J.; *Polym Prepr.* 33(2), (1992).
90. Lu, X.; Steckle, W.P.; Weiss, R.A.; *Macromolecules* 26, 5876 (1993).
91. Peiffer, D.G.; Li, Y.; Chu, B.; *Macromolecules* 26, 4006 (1993).
92. Squires, E.; Painter, P.; Howe, S.; *Macromolecules* 20, 1740 (1987).
93. Forsman, W. C.; *Macromolecules* 15, 1032 (1982).
94. Dreyfus, B.; *Macromolecules* 18, 284 (1985).
95. Datye, V. K.; Taylor, P. L.; *Macromolecules* 18, 1479 (1985).
96. Nyrkova, I.A.; Khokhlov, A.R.; Doi, M.; *Macromolecules* 26, 3601 (1993).
97. Mark, J.E.; Eisenberg, A.; Graessley, W.W.; Mandelkern, L.; Köenig, J.L.; *Physical Properties of Polymers*, A.C.S., Washington, D.C. (1984).
98. Guillot, J.; Emelie, B.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 12, 127 (1991).

99. Rudin, A.; *The Elements of Polymer Science and Engineering - An Introductory Text for Engineering and Chemists*, Academic Press, Inc., London (1982).
100. Treloar, L.R.G.; *The Physics of Rubber Elasticity*, 3^a ed., Oxford University Press, Bristol (1975).
101. Ward, I.M.; *Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, Bristol (1971).
102. Aklonis, J.J.; Macknight, W.J.; Shen, M.; *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A. (1972).
103. Mark, J.E.; Erman, B.; *Rubberlike Elasticity - A Molecular Primer*, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A. (1988).
104. Perrin, D.D; Armarego, W.L.F; *Purification of Laboratory Chemicals* , 3^a ed., Pergamon Press, (1988).
105. Nicolini, L.F.; *Síntese de Copolímeros Triblocos Via Polimerização Aniônica*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS, (1992).
106. Juarist; E.; Richa,A.M.; Rivera, A.G.; Sánchez, J.S.C.; *J. Org. Chem.*, 48, 2603 (1983).
107. Gilman, H.; Cartledge, F.K.; *J. Organometal. Chem.*, 2, 447 (1964).
108. Tung, L.H.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 953 (1979).
109. Pouchert, C.J.; *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 3^a ed., Aldrich Chemical Company, Inc., U.S.A. (1981).

110. Mochel, V.D.; *Rubb. Chem. Technol.* 40(4), 1200 (1967).
111. Sardelis, K.; Michels, H.J.; Allen, F.R.S.; *Polymer* 25, 1011 (1984).
112. Chen, H.Y.; *Anal. Chem.* 34(9), 1134 (1962).
113. Brandup, J.; Immergut, E.H.; *Polymer Handbook*, 3^a ed., John Wiley & Sons, U.S.A. (1989).
114. March, J.; *Advanced Organic Chemistry - Reactions, Mechanisms and Structure*, 3^a ed., John Wiley & Sons, N.Y. (1985).
115. Anderson, J.N.; Weissert, F.C.; Hunter, C.J.; *Rubb. Chem. Technol.* 42(3), 918 (1969).
116. Kakati, D.K.; Gosain, R.; George, M.H.; *Polymer* 35(2), 398 (1993).

7. APÉNDICE

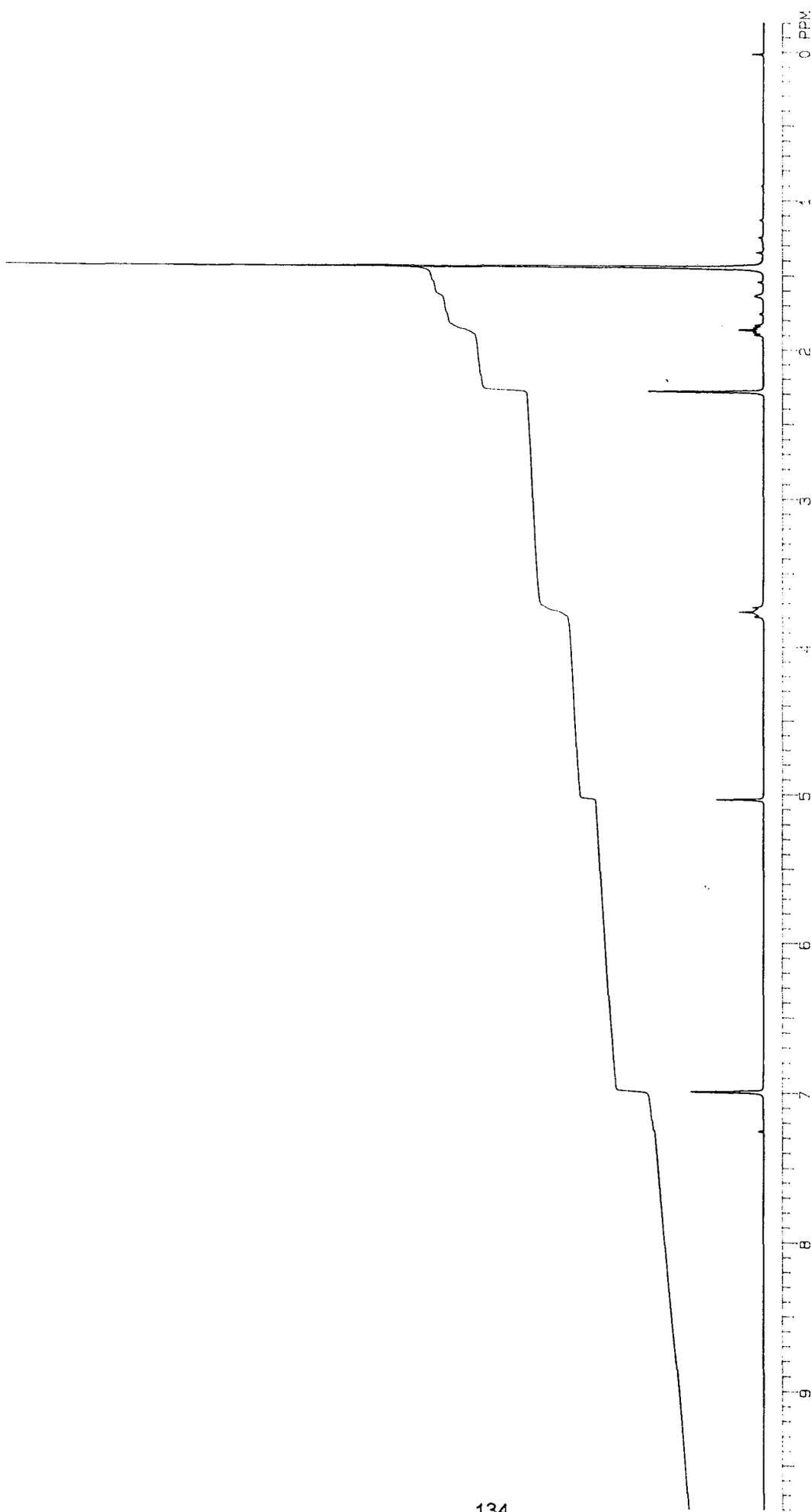


Figura 7.1 - Espectro de RMN-1H do antioxidante 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol

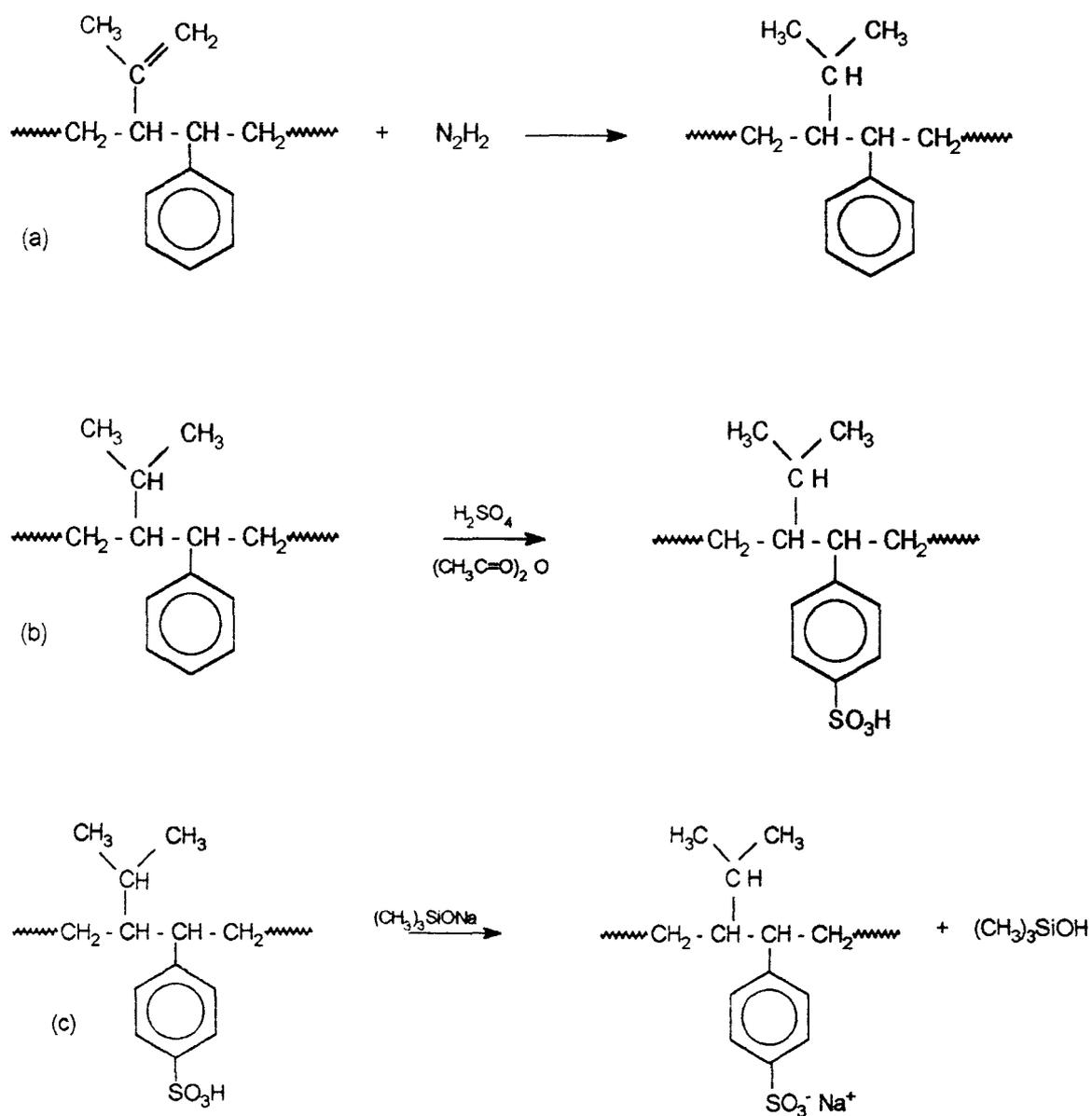


Figura 7.2 - Representação simplificada das reações envolvidas na síntese dos ionômeros: (a) Hidrogenação dos copolímeros isopreno-estireno com diimida; (b) Sulfonação; (c) Neutralização com trimetilsilanolato de sódio.