



7º Congresso Brasileiro de Polímeros

9 a 13 de novembro de 2003
Centro de Convenções do Hotel Mercure
Belo Horizonte / MG

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

COMISSÃO ORGANIZADORA

Roberto F. S. Freitas - Coordenador / Chairman (UFMG)	Laura Hecker de Carvalho (UFPB)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
David Tabak (FIOCRUZ)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Raquel S. Mauler (UFRGS)
Éder Domingos de Oliveira (UFMG)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)

COMISSÃO CIENTÍFICA

Raquel S. Mauler – presidente (UFRGS)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
Ariosvaldo A. Barbosa Sobrinho (UF CG)	Márcia C. Delpech (UERJ)
Bluma G. Soares (IMA/UF RJ)	Maria do Carmo Gonçalves (UNICAMP)
Cesar L. Petzhold (UFRGS)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Maria Isabel Felisberti (UNICAMP)
Cristiano P. Borges (COPPE/UF RJ)	Nicole R. Demarquette (EPUSP)
David Tabak (FIOCRUZ)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Éder D. de Oliveira (UFMG)	Rinaldo Gregório Filho (UFSCar)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Roberto F. S. Freitas (UFMG)
Judith Feitosa (UFC)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Thais H. Sydenstricker (UFPR)
Laura Hecker de Carvalho (UFPB)	

Associação Brasileira de Polímeros

R. Geminiano Costa, 355 - Centro - CEP 13560-050 - São Carlos - SP
Telefax: (16) 274-3949 - abpol@linkway.com.br
www.abpol.com.br



POLIMERIZAÇÃO RADICALAR DO METACRILATO DE 2,3-EPITIOPROPILA

Marli L.T. de Sordi^{1*}, Marco A. Ceschi², Cesar L. Petzhold³

¹Instituto de Química da UFRGS – marlisordi@bol.com.br; ²Instituto de Química da UFRGS – mceschi@iq.ufrgs.br

³Instituto de Química da UFRGS – petzhold@iq.ufrgs.br

Radical polymerization of 2,3-epithiopropyl methacrylate

Poly (2,3-epithiopropyl methacrylate) was obtained through radical polymerization in toluene or benzene at 60°C using AIBN as initiator and characterized by NMR spectroscopy, GPC and DSC. Under these conditions a behavior similar to the radical polymerization in solution was observed. However, when the polymerization was performed at higher temperatures the polymer became partially insoluble and precipitated from reaction milieu. It was attributed to a thermal crosslinking by the episulfide groups.

Introdução

Monômeros metacrílicos funcionalizados apresentam grande potencial para síntese de polímeros com propriedades diferenciadas. Metacrilato de 2,3-epitiopropila ¹ é um exemplo importante desta classe de moléculas, já que pode ser polimerizado tanto via radicalar através da ligação dupla do metacrilato, como via catiônica pela abertura do anel episulfeto. A fotopolimerização deste monômero leva a reticulação do polímero, a qual é interessante do ponto de vista de aplicação destes materiais como fotoresistores na produção de circuitos eletrônicos integrados¹. Na literatura também é descrita a preparação de resinas quelantes contendo grupos episulfetos como substituinte, os quais através de reações de abertura do anel apresentam capacidade de adsorção em íons de metais pesados².

Neste trabalho utilizou-se o monômero metacrilato de 2,3-epitiopropila (figura 1) na síntese de homopolímeros via polimerização radicalar térmica e sua caracterização por RMN-¹H e ¹³C, GPC e DSC.

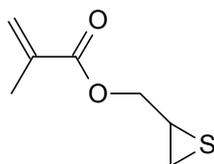


Figura 1 – Metacrilato de 2,3-epitiopropila.

Experimental

O monômero foi sintetizado conforme procedimento desenvolvido no laboratório¹.

O homopolímero do metacrilato de 2,3-epitiopropila foi sintetizado a partir de 1g do monômero em 20 mL de benzeno ou tolueno com diferentes concentrações de iniciador α,α' -azobisisobutironitrila – AIBN (1,5 a 5,0mg) sob atmosfera de argônio em temperaturas entre 60 a 80°C, durante 24 h. Após a reação o polímero foi precipitado em hexano e seco sob vácuo.

Métodos

As análises de ressonância magnética nuclear (RMN), foram realizadas em equipamento VARIAN VXR200($\beta_0 = 4,7T$) em $CDCl_3$.

A análise de GPC foi realizada em equipamento Waters (colunas Styragel PS/DVB) acoplado a detector de índice de refração, utilizando THF como eluente e curva de calibração com poliestireno padrão.

A análise de DSC foi realizada em equipamento Perkin-Elmer DSC-4, a 20° C/min em atmosfera inerte.

Resultados e Discussão

A polimerização térmica do metacrilato de 2,3-epitiopropila, utilizando AIBN com iniciador foi realizada em diferentes condições reacionais no período de 24 horas conforme mostrado na tabela 1.

Tabela 1 – Condições reacionais e caracterização de homopolímeros obtidos a partir de metacrilato de 2,3-epitiopropila.

Solvente	T (°C)	AIBN (mg/mL)	Rend. (%)	M _n (g/mol)	M _w /M _n
Tolueno	60	0,075	60	37400	2,2
Tolueno	60	0,25	88	20400	2,0
Tolueno	70	0,15	50	30000	1,5
Benzeno	70	0,15	40	33000	2,2

Observou-se que a polimerização radicalar ocorreu com melhores rendimentos em tolueno e que o polímero formado apresentou uma polidispersão em torno de 2, característica deste tipo de polimerização. A massa molecular média do polímero pode ser controlada através da concentração de iniciador, isto é, quanto menor a concentração maior a massa molecular.

Os espectros de RMN-¹H e ¹³C do polímero mostraram que o anel episulfeto não sofreu abertura durante a polimerização. No espectro de RMN-¹H o sinal característico do hidrogênio do anel episulfeto é observado a 3,2 ppm (C³H-S) e a 2,6 e 2,3 ppm dos hidrogênios enantiotópicos (C⁶H₂-S), cujos carbonos aparecem respectivamente a 31 e 24 ppm.

Entretanto, sabe-se da literatura³ que a temperatura e atmosfera oxidante exercem uma forte influência sobre a estabilidade dos polímeros obtidos a partir do metacrilato de 2,3-epitiopropila, levando a abertura do anel e reticulação do polímero.

Em nossos estudos, conforme mostrado na tabela 2, para uma polimerização em tolueno, AIBN (0,15mg/mL) e 24 h de reação, pode-se observar que os homopolímeros obtidos a partir de metacrilato de 2,3-epitiopropila apresentam baixa estabilidade térmica, podendo sofrer degradação na presença de ar ou quando submetidos a um acréscimo na temperatura.

Tabela 2 – Efeito da temperatura na estabilidade dos homopolímeros obtidos a partir de metacrilato de 2,3-epitiopropila.

Temperatura (°C)	Solubilidade
60	solúvel
70	parcialmente solúvel
80	insolúvel

A obtenção de homopolímeros sem material reticulado é observada quando a reação ocorre a temperatura de 60°C, no entanto quando a reação se processa em temperaturas na faixa de 70°C, ocorre a formação parcial de materiais reticulados o que é observado no GPC pelo aparecimento de um sinal a menores

volumes de eluição (maior massa molecular-microgéis). Ao se submeter a mistura reacional a temperaturas superiores a 70°C ocorre precipitação durante a reação e obtém-se um produto completamente insolúvel.

Através da análise térmica dos polímeros comprovou-se a existência de uma reação exotérmica na região de 140 a 200°C, provavelmente relacionada com a reticulação do polímero.

Conclusões

Poli(metacrilato de 2,3-epitiopropila) foram obtidos através da polimerização térmica radicalar em solventes aromáticos a 60°C. Estes materiais apresentam um grande potencial de aplicação devido a presença de grupos episulfetos como substituintes ao longo da cadeia polimérica. Entretanto, constatou-se que os mesmos apresentam pouca estabilidade térmica. Quando submetidos a polimerização em temperaturas maiores que 60°C ou armazenados em contato com atmosfera tornam-se insolúveis devido provavelmente a reações de reticulação através da abertura do grupo episulfeto.

Agradecimentos

FAURGS (Projeto Universidade/Empresa)

Referências Bibliográficas

1. M.L.T. Sordi, M.A. Ceschi, C.L. Petzhold in preparation.
2. H. Maeda; H. Egawa *Anal. Chim. Acta* 1984, 162, 339.
3. H. Egawa; M. Ishikawa; M. Tsunooka; T. Ueda; M. Tanaka *J.Polym.Sci.Pol.Chem.Ed.* 1983, 21, 479.