

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

"SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIISOPRENOS OH-  
TELEQUÉLICOS A PARTIR DA BORRACHA NATURAL."

GRISELDA LIGIA GALLAND-BARRERA

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

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre abril de 1987 e agosto de 1989, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação da Professora Raquel Santos Mauler, inteiramente pelo autor salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto, e julgado adequado para a obtenção do título de Mestre em Química pelo orientador e pela banca examinadora composta dos seguintes membros:

Dra. Bluma G. Soares  
Instituto de Química  
Universidade Federal de Rio de Janeiro

Dr. Dimitrios Samios  
Instituto de Química  
Universidade Federal de Rio Grande do Sul

Dra. Maria Luiza Ambros von Holleben  
Instituto de Química  
Universidade Federal de Rio Grande do Sul

## OBSERVAÇÃO

Partes deste trabalho foram apresentadas nos seguintes encontros científicos:

- MAULER R. S., SAMIOS D. e GALLAND-BARRERA G..

"Síntese e caracterização do poliisopreno OH- telequérico"  
VI Seminário de Polímeros Brasil-França, 12-27 de Setembro de 1988. Instituto de Macromoléculas, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

- GALLAND-BARRERA G., MAULER R. S. e SAMIOS D..

"Determinação de grupos funcionais do poliisopreno OH-telequérico".

XXVII Congresso Brasileiro de Química, ABQ, 23-27 de Outubro de 1988, Porto Alegre, Brasil.

## AGRADECIMENTOS

- À Prof<sup>a</sup> Raquel Santos Mauler pela amizade e orientação.
- Ao Prof. Dimitrios Samios pela orientação na caracterização dos produtos.
- Ao Prof. Edmundo Cidade da Rocha pelo fornecimento da borracha natural.
- Ao CENPES pelos análises de  $^1\text{H}$ -RMN no VRX 300.
- À Universidade de Brasília pelos análises de RMN no EM - 390 e no FT 80.
- À CAPES pela bolsa concedida.
- À SUDHEVEA pelo auxílio financeiro.
- Aos professores, funcionários e colegas do Curso de Mestrado que de alguma forma colaboraram na realização deste trabalho.

## ÍNDICE GERAL

1.- INTRODUÇÃO.....	1
1.1.- Poliisopreno OH-telequérico.....	1
1.2.- Determinação de grupos funcionais.....	8
1.2.1.- Métodos titrimétricos.....	9
1.2.2.- Métodos espectroscópicos.....	15
1.2.3.- Métodos de cromatografia gasosa e entalpimétricos.....	26
1.3.- O poliisopreno OH-telequérico como precursor de novos materiais.....	30
1.4.- As poliuretanas.....	32
2.- PARTE EXPERIMENTAL.....	38
2.1.- Reagentes e solventes.....	38
2.2.- Equipamentos.....	38
2.3.- Técnicas empregadas.....	40
2.3.1.- Purificação da Borracha Natural (Hevea Brasiliensis).....	40
2.3.2.- Síntese do Poliisopreno OH-telequérico por oxidação com $H_5IO_6$ .....	42
2.3.3.- Síntese do Poliisopreno OH-telequérico por via fotoquímica.....	45
2.3.4.- Determinação dos grupos funcionais do Poliisopreno OH-telequérico.....	46
2.3.4.1.- Por $^1H$ -RMN com isocianato de naftila.....	46

2.3.4.2.- Por $^1\text{H}$ -RMN com isocianato de fenila.....	47
2.3.4.3.- Por titulação do derivado de cloreto de 3,5-dinitrobenzoila.....	49
2.3.5.- Formação de uma poliuretana.....	50
<b>3.- ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>52</b>
3.1.- Caracterização dos produtos obtidos por oxidação com ácido periódico.....	52
3.2.- Caracterização dos produtos obtidos pela via fotoquímica.....	61
3.3.- Determinação dos pesos moleculares.....	64
3.4.- Determinação da funcionalidade dos poliisoprenos OH-telequéricos.....	70
3.5.- A distribuição dos pesos moleculares.....	90
3.6.- Formação de poliuretanas.....	92
<b>4.- CONCLUSÕES.....</b>	<b>101</b>
<b>5.- BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>103</b>

## ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 1.- Espectro em IR da borracha natural purificada .....	54
Figura 2.- Espectro em IR do produto obtido após oxidação da borracha natural com $H_5IO_6$ .....	55
Figura 3.- Espectro em $^1H$ -RMN do produto obtido após oxidação da borracha natural com $H_5IO_6$ .....	56
Figura 4.- Espectro em $^{13}C$ -RMN do produto obtido após oxidação da borracha natural com $H_5IO_6$ .....	57
Figura 5.- Espectro em $^1H$ -RMN da borracha natural purificada.....	58
Figura 6.- Espectro em $^{13}C$ -RMN da borracha natural purificada.....	59
Figura 7.- Espectro em IR do poliisopreno OH-telequérico obtido por oxidação da borracha natural com ácido periódico.....	60
Figura 8.- Espectro em $^1H$ -RMN do poliisopreno OH- telequérico obtido por oxidação da borracha natural com ácido periódico.....	62
Figura 9.- Espectro em $^{13}C$ -RMN do poliisopreno OH- telequérico obtido por oxidação da borracha natural com ácido periódico.....	63
Figura 10.- Espectro em IR do poliisopreno OH-telequérico obtido por via fotoquímica.....	65
Figura 11.- Espectro em $^1H$ -RMN do poliisopreno OH- telequérico obtido por via fotoquímica.....	66
Figura 12.- Espectro em $^{13}C$ -RMN do poliisopreno OH- telequérico obtido por via fotoquímica.....	67

Figura 13.- Espectro em $^1\text{H}$ -RMN do produto obtido a partir do poliisopreno OH-telequélíco e o isocianato de fenila.....	76
Figura 14.- Espectro em $^1\text{H}$ -RMN do produto obtido a partir do poliisopreno OH-telequélíco e o isocianato de naftila.....	77
Figura 15.- Espectro em $^1\text{H}$ -RMN do produto obtido pela reação entre o isocianato de fenila e o etanol.....	80
Figura 16.- Espectro em $^1\text{H}$ -RMN do produto obtido pela reação entre o isocianato de naftila e o etanol.....	81
Figura 17.- Espectro em $^1\text{H}$ -RMN do produto obtido a partir do poliisopreno OH-telequélíco e o isocianato de fenila. Espectro com expansão.....	82
Figura 18.- Espectro em $^1\text{H}$ -RMN do produto obtido a partir do poliisopreno OH-telequélíco e o isocianato de naftila. Espectro com expansão.....	83
Figura 19.- Espectro em IR da poliuretana obtida logo após a reação entre o poliisopreno OH-telequélíco e o TTI.....	96
Figura 20.- Espectro em IR da poliuretana obtida a partir do poliisopreno OH-telequélíco e do TTI, após extração com $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ e a reação com MeOH.....	97
Figura 21.- Espectro em IR dos extratos das poliuretanas.....	98
Figura 22.- Espectro em IR do DBTL.....	100



## ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela 1.- Pesos moleculares e distribuição dos pesos moleculares obtidos por cromatografia de permeação de gel (GPC).....	69
Tabela 2.- Estudo da reação entre o poliisopreno OH-telequérico e os isocianatos de fenila e de naftila a diferentes temperaturas e tempos de reação.....	73
Tabela 3.- Estudo da reação entre o poliisopreno OH-telequérico e os isocianatos de fenila e de naftila a diferentes tempos de reação.....	75
Tabela 4.- Estudo da reação entre o poliisopreno OH-telequérico e o cloreto de 3,5-dinitrobenzoila a diferentes tempos de reação.....	87
Tabela 5.- Comparação das funcionalidades dos poliisoprenos OH-telequéricos determinadas por diferentes técnicas.....	89
Tabela 6.- Estudo da influencia da distribuição dos pesos moleculares da borracha natural na distribuição de pesos moleculares dos poliisoprenos OH-telequéricos.....	91
Tabela 7.- Estudo do fracionamento dos poliisoprenos OH-telequéricos.....	93

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRGS  
BIBLIOTECA

## ABREVIATURAS E SIMBOLISMOS

PBHT	- polibutadieno OH-telequérico
BN	- borracha natural
$\overline{Fn}$	- funcionalidade média
GPC	- cromatografia de permeação de gel
VPO	- pressão osmótica de vapor
$^1\text{H-RMN}$	- ressonância magnética nuclear do próton
$^{13}\text{C-RMN}$	- ressonância magnética nuclear do carbono 13
IR	- infravermelho
RPE	- ressonância paraeletrônica
UV	- ultravioleta
$\overline{Mn}$	- peso molecular numérico médio
$\overline{Mw}$	- peso molecular ponderal médio
$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	- distribuição do peso molecular
Tg	- temperatura de transição vítrea
DBTL	- dilaureato de dibutilestano
TTI	- triisocianato de trifenilmetano
F	- forte
m	- médio
s	- singlete
m	- multiplete
t	- triplete
q	- quatriplete

## SUMÁRIO

Foram sintetizados poliisoprenos OH-telequéricos a partir da borracha natural (*Hevea Brasiliensis*) por oxidação das ligações duplas desta com  $H_5IO_6$  seguido de redução com  $LiAlH_4$  e por via fotoquímica usando  $H_2O_2$ .

As funcionalidades dos poliisoprenos foram determinadas após modificação dos grupos terminais. Foi desenvolvida uma técnica de determinação da funcionalidade por  $^1H$ -RMN utilizando como reagentes o isocianato de fenila ou o isocianato de naftila. Os resultados foram comparados com os obtidos por titulação usando o cloreto de 3,5-dinitrobenzila como reagente.

Os poliisoprenos OH-telequéricos foram utilizados para preparar poliuretanas com triisocianato de trifenilmetano como reticulante.

## ABSTRACT

OH-telechelic polyisoprenes have been prepared from natural rubber (*Hevea Brasiliensis*) by oxydation of the double bonds using  $H_5IO_6$  and by photochemistry using  $H_2O_2$ .

In order to determine the polyisoprenes functionalities a modification of the terminal groups was performed. A functionality determination technique by  $^1H$ -RMN was developed using phenyl ou naphtyl isocyanates as reagents.

The results were compared with the functionalities obtained through the titration technique with 3,5-dinitrobenzoyl chloride as reagent.

The polyisoprenes OH-telechelics were reacted with triphenylmethane triisocyanate to prepare polyurethanes.

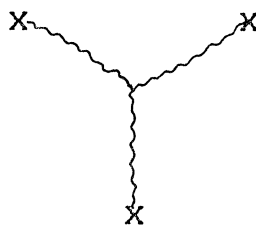
## 1.- INTRODUÇÃO

### 1.1.- POLIISOPRENO OH-TELEQUÉLICO

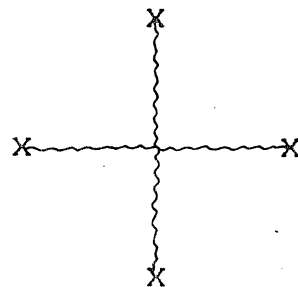
Os polímeros contendo dois grupos funcionais terminais foram chamados pela primeira vez de "telequélícos" por Ureneck<sup>1</sup>. Este conceito, aplicado inicialmente a polímeros lineares, foi ampliado por J.P. Kennedy<sup>2,3</sup> a polímeros em estrela com 3 e até 4 pontas contendo grupos funcionais terminais.



lineares



estrela de  
3 pontas



estrela de  
4 pontas

X = grupo funcional

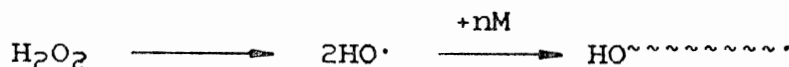
Os prepolímeros telequélícos podem ser usados para uma grande variedade de aplicações, como extensões de cadeia, reticulações e, também, para formar copolímeros em bloco<sup>4</sup>.

Os hidrocarbonetos telequélícos lineares, com dois grupos hidroxila terminais, são oligômeros que formam uma classe

especial de líquidos facilmente processáveis. A síntese desses materiais, particularmente desejáveis devido às múltiplas possibilidades que eles oferecem, tem sido objeto de pesquisa nos últimos anos. O polibutadieno OH-telequélido (PBHT) é sem dúvida, o mais estudado<sup>5,6,7</sup>, tendo bastante interesse, também, o poliisobutileno<sup>8,9</sup> e o poliisopreno OH-telequélido<sup>5,10,11,12,13</sup>.

O poliisopreno OH-telequélido pode ser obtido tanto a partir de seu monômero como a partir da degradação da borracha natural. A obtenção de poliisopreno OH-telequélido a partir da borracha natural (BN) tem sido um desafio nestes últimos anos, pois possuindo uma microestrutura com mais de 98 % de estrutura cis-1,4, possibilita a obtenção de um poliisopreno hidroxilado com estereoespecificidade cis-1,4, que seria impossível conseguir por via sintética pela polimerização do isopreno. O interesse na borracha natural vem também por ser esta uma fonte renovável de matéria prima.

A obtenção de poliisopreno OH-telequélido a partir do isopreno tem sido realizada por via radical livre e por via aniônica. Na polimerização radicalar os iniciadores mais usados são: 1) o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), cujas reações de terminação por combinação ou por transferência de cadeia conduzem a compostos di-hidroxilados,



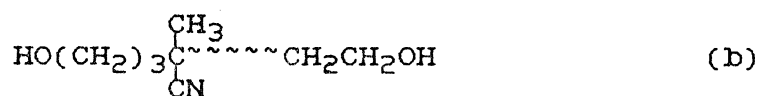
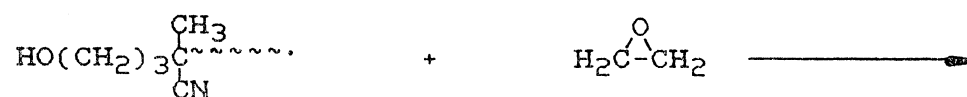
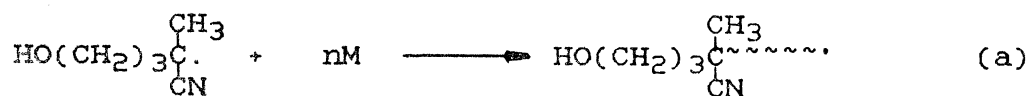
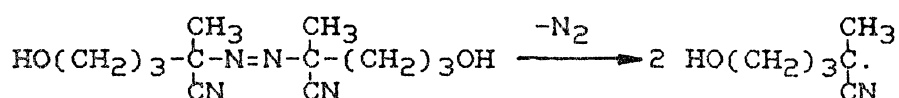
Terminação por combinação:



Terminação por transferência de cadeia:



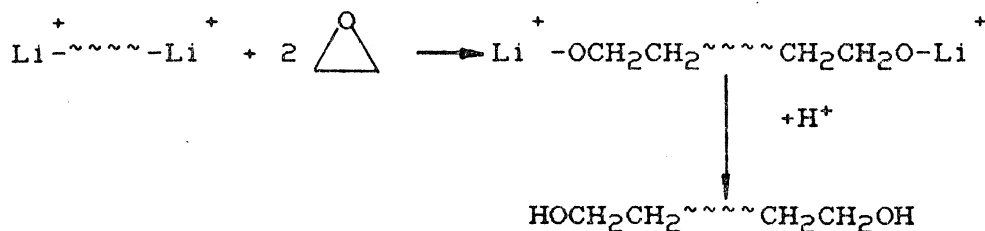
e 2) o 4,4'-azo-bis(4-ciano-n-pentanol) que introduz a primeira funcionalidade de acordo com a reação (a) e que por terminação com óxido de etileno a segunda reação (b).



Os produtos obtidos contém uma alta percentagem de microestruturas 1,2 e trans-1,4, além da estrutura cis-1,4. Muitas reações de transferência de cadeia ocorrem nessas

sínteses radicalares, sendo difícil controlar os pesos moleculares e a funcionalidade média, que neste caso seria diferente de dois, obtendo produtos com alta polidispersão.

Na polimerização aniônica os iniciadores preferidos são os alquil-di-lítio. O grupo hidroxila é incorporado na etapa de terminação, preferentemente com óxido de etileno.



As distribuições de pesos moleculares são mais estreitas que na polimerização radicalar e o controle da funcionalidade melhor. A polimerização aniônica tem a desvantagem de exigir condições de pureza dos reagentes e do meio reacional, que não são sempre compatíveis com as condições encontradas na indústria<sup>5,7</sup> (como ausência de oxigênio e de H<sub>2</sub>O).

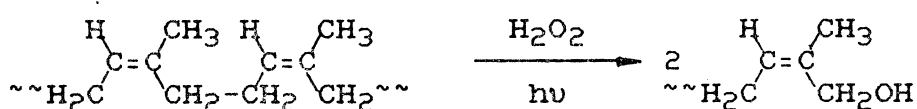
Os métodos que descrevem a obtenção do poliisopreno OH-telequérico a partir da borracha natural foram os publicados por Gupta et al.<sup>10</sup>, por Ravindran et al.<sup>11,12</sup> e por Orozco e Cantow<sup>13</sup>.

Pelo primeiro método, o poliisopreno OH-telequérico foi preparado a partir da borracha natural mastigada em uma solução de tolueno com alta pressão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e à alta



temperatura. Estas condições aumentam as reações secundárias, fazendo com que o telequélco obtido tenha uma funcionalidade baixa ( $\overline{Fn} = 1,4$ ). O análise no  $^{13}\text{C}$ -RMN mostra que a configuração é toda cis e que ocorre a formação de menos de 10 % de produtos secundários. Estes produtos secundários provavelmente são os responsáveis pela baixa funcionalidade do telequélco<sup>10</sup>.

Em outro método, a borracha natural mastigada em solução de tolueno com  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi irradiada com uma lâmpada de pressão de mercúrio de 400 W durante 30 minutos a  $40^\circ\text{C}$ . 11, 12.

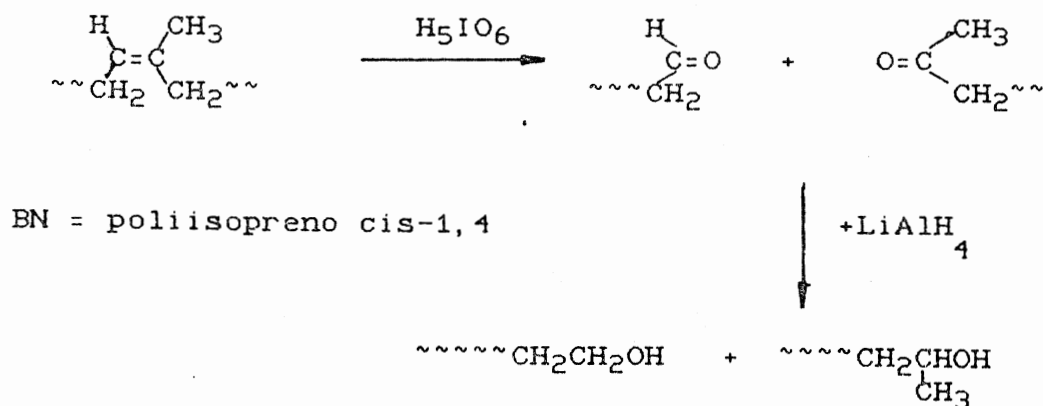


BN = poliisopreno cis-1,4

A luz solar também foi usada com resultados similares aos da lâmpada. Segundo estes autores, o peso molecular do poliisopreno OH-telequélco pode ser controlado pela escolha da mistura reacional e do tempo de exposição à irradiação. Foi demonstrado que o grau de depolimerização aumenta com o decréscimo de concentração de BN, com o aumento da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e também com o tempo. Neste caso, a clivagem ocorre entre os grupos metileno e não na ligação dupla, produzindo assim, alcoois alílicos caracterizados pelos sinais a

60,72 e 63,51 ppm no  $^{13}\text{C}$ -RMN. No espectro  $^1\text{H}$ -RMN não aparece o próton da hidroxila e este fato foi atribuído a superposição com o sinal a 5,1 ppm do próton olefínico ( $-\text{CH}=\text{C}<$ ). Por outro lado estas bandas foram atribuídas por D.R. Burfield<sup>14</sup> a formação de trans epóxidos como produtos secundários. Estes autores acharam que os carbonos contendo os grupos hidroxilas não são visíveis no  $^{13}\text{C}$ -RMN devido a sua baixa concentração. Tanto para Ravindran como para Burfield, ocorre na reação a formação de menos de 10 % de produtos secundários, que contém uma carbonila identificada no infravermelho (IR) a aproximadamente  $1710\text{ cm}^{-1}$ .

Orozco e Cantow<sup>13</sup> partiram da Guayule Rubber e fizeram um estudo da clivagem das ligações duplas da mesma, para obtenção de oligômeros com um aldeído e uma cetona terminais, usando como reagente o ácido periódico ( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ). A redução das carbonilas em hidroxilas foi realizada com hidreto de lítio e alumínio ( $\text{LiAlH}_4$ ). A funcionalidade obtida foi aproximadamente  $2,05 + 0,10$  controlando os pesos moleculares com o tempo de reação.



Assim, na preparação de poliisopreno OH-telequérico, os métodos que partem do isopreno produzem um poliisopreno hidroxilado com microestrutura variada, funcionalidade muitas vezes longe da ideal 2 e a polidispersão alta, além de um custo elevado em catalisadores para obter produtos de baixo peso molecular<sup>5</sup>. A borracha natural, em princípio, nos fornece a microestrutura ideal (98 % cis-1,4) que não varia no produto clivado.

Dos três métodos existentes para a obtenção do poliisopreno OH-telequérico a partir da borracha natural, o de Gupta et. al.<sup>10</sup> fornece um produto de baixa funcionalidade (1,4) e de alta polidispersão. Já as técnicas usadas por Orozco e Cantow<sup>13</sup> e Ravindran et al.<sup>11,12</sup> são interessantes porque, a partir deles foram obtidos poliisoprenos OH-telequéricos de microestrutura cis-1,4, funcionalidade próxima de 2 e polidispersões não muito altas. Estas duas técnicas vão ser testadas neste trabalho para a obtenção de um poliisopreno OH-telequérico, a partir da borracha natural (*Hevea Brasiliensis*). Estes prepolímeros são adequados para posteriores reações de reticulação, extensões de cadeia, etc.

A caracterização do prepolímero é fundamental para poder estabelecer as relações entre a estrutura e as propriedades dos polímeros. Uma das maiores dificuldades na caracterização dos telequéricos é a determinação da sua funcionalidade. Para resolver este problema foi necessário o estudo de métodos para determinação de grupos hidroxilas.

## 1.2.- DETERMINAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS

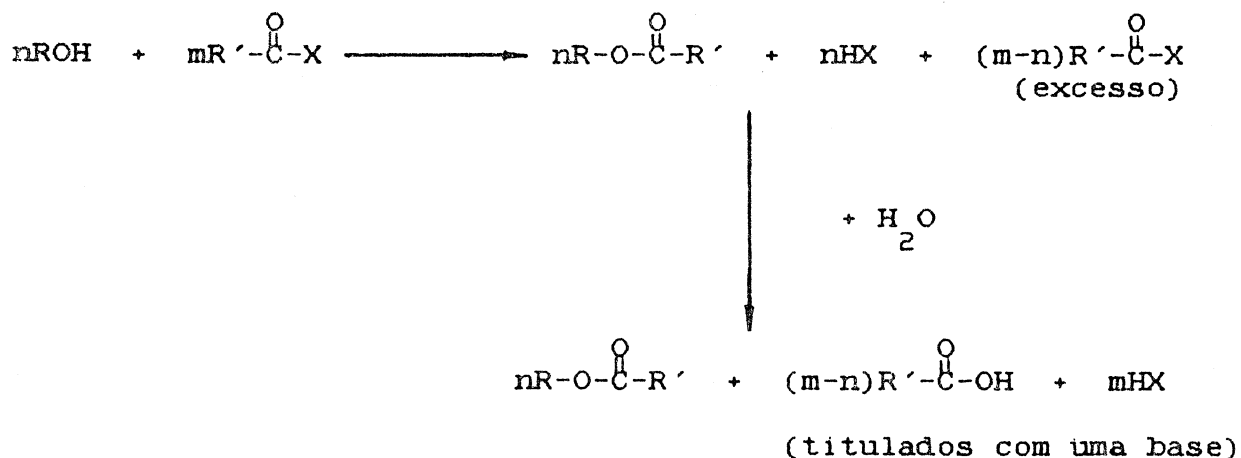
Os grupos funcionais são definidos como espécies particularmente reativas presentes em substâncias orgânicas ou misturas destas<sup>15</sup>. Eles podem ser detectados diretamente por métodos físicos ou químicos de maneira quantitativa, mas, muitas vezes é necessário formar um derivado, fazendo a determinação a partir deste. Isto se aplica especialmente aos polímeros telequéricos, os quais tem uma concentração de grupos funcionais muito baixa comparada com a massa total do polímero. Os procedimentos gerais usados para determinar os grupos funcionais não são aplicáveis a todas as substâncias, devido às propriedades de solubilidade, fatores estéricos e à presença de reações de interferência. Por isso, é necessário muitas vezes, o uso de reagentes e solventes especiais.

Os procedimentos desenvolvidos para a determinação de grupos hidroxila incluem métodos titrimétricos, espectroscópicos, cromatográficos e entalpimétricos.

### 1.2.1.- Métodos titrimétricos

Os métodos titrimétricos consistem na esterificação da função hidroxila com excesso de um reagente acilante, com posterior hidrólise do excesso de reagente. Em seguida o ácido formado é titulado com uma base, comumente hidróxido de potássio (KOH) ou de sódio (NaOH), usando um indicador ou um potenciômetro.

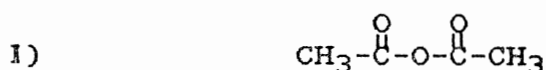
Reação geral:



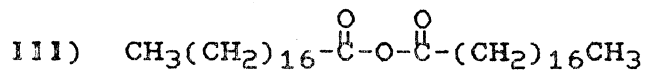
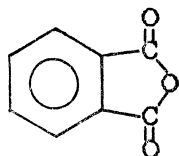
Os reagentes mais comumente usados para a acilação são o anidrido acético (I) e o anidrido ftálico(II)<sup>16</sup>. Foram usados, também, o anidrido esteárico(III), em xileno sob refluxo<sup>17</sup> e o anidrido 3-nitroftálico(IV) em dimetilformamida (DMF) e benzeno com trietilamina como catalisador<sup>18</sup>.

O cloreto de acetila(V) apresenta uma reatividade maior que a dos anidridos mas com uma precisão um pouco inferior, devido a sua volatilidade<sup>19</sup>. O cloreto de 3,5-dinitrobenzoi-la(VI)<sup>20,21</sup> pode ser usado com álcoois primários, secundários e terciários, e tem a vantagem de não apresentar interferência de aldeídos e de cetonas. R.P. Krueger et al.<sup>22</sup> usaram cloreto de trifenilmetano (VII) em piridina para determinar hidroxilas primárias e secundárias em poliéteres de peso molecular entre 2000 e 6000.

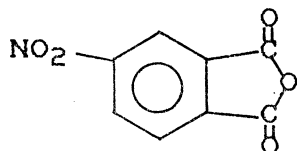
A determinação dos grupos funcionais no polibutadieno OH-telequérico já foi realizada por esterificação com dianidrido piromelítico (VIII) em ciclohexano e piridina<sup>23</sup>. A reação de isocianato de fenila (IX) com polióxidos de alquilenos usando trietildiamina como catalisador também foi estudada<sup>24</sup>.



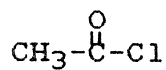
II)



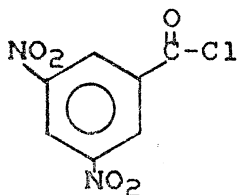
IV)



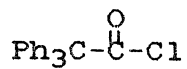
V)



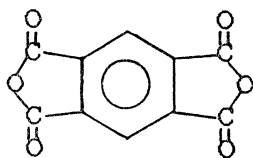
VI)



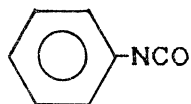
VII)



VIII)



IX)

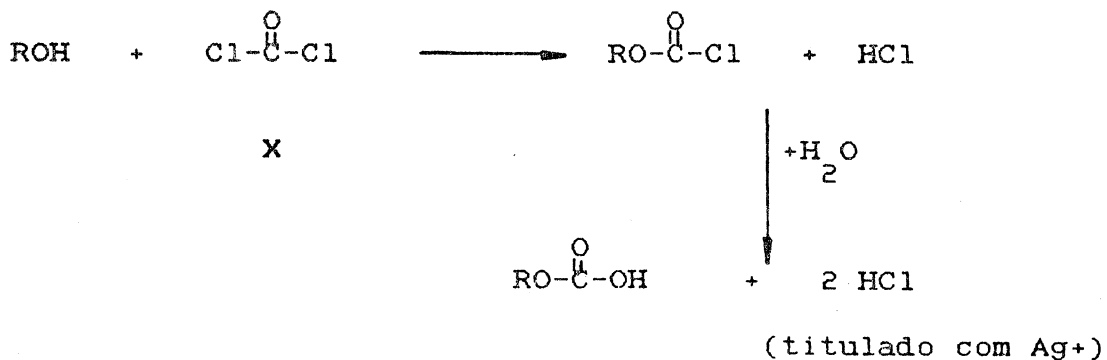


Nos casos onde não ocorre a hidrólise do produto o ácido HX formado é titulado. Assim, na reação do cloreto de 3,5-dinitrobenzoila (VI) com os grupos hidroxila da celulose oxidada, a quantidade de ácido clorídrico (HCl) foi medida para determinar a quantidade de grupos OH.<sup>25</sup>



VI

O fosgeneo (X) foi usado com glicóis de polietileno de baixo peso molecular. O cloroformato resultante desta reação foi hidrolisado e o cloro foi titulado com o ion prata usando técnicas potenciométricas.<sup>26</sup>



A titulação potenciométrica com ion prata também foi usada na determinação de concentrações de hidroxila em tereftalatos de polietileno e de polibutadieno. Este procedimento requer a

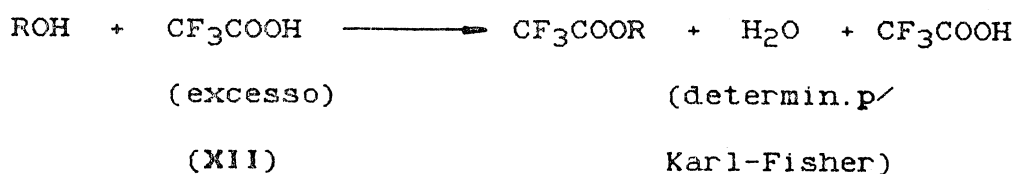




Além da variedade de reagentes usados na determinação titrimétrica dos grupos hidroxilas, já foram usados, também, uma grande variedade de catalisadores para estas reações de acilação. Para as reações de acetilação, o mais comum é a piridina, mas já foram usados a trietileno diamina<sup>28</sup>, o zinco, a trietilamina<sup>22</sup>, a 4-(dimetilamino)piridina<sup>29</sup>, o ácido fosfórico, o ácido clorosulfônico, o ácido perclórico<sup>30</sup> e o ácido tolueno-4-sulfônico<sup>31</sup>.

Todos os métodos de titulação envolvem titulações diferenciais, ou seja, a medida do conteúdo de grupos hidroxilas é dado pela diferença entre a titulação de um branco e da amostra. A desvantagem dos métodos químicos é que eles levam tempo e requerem várias gramas de amostra.

Dentro dos métodos químicos de determinação de grupos hidroxilas em poliésteres podemos também citar o desenvolvido por C.A. Lucchesi et al.<sup>32</sup> que usaram excesso de ácido trifluoro acético (XII). A água formada pela esterificação é determinada pelo método de Karl Fisher e é equivalente ao conteúdo da hidroxila:



A vantagem deste método é por este não ser um método diferencial.

### 1.2.2.- Métodos espectroscópicos

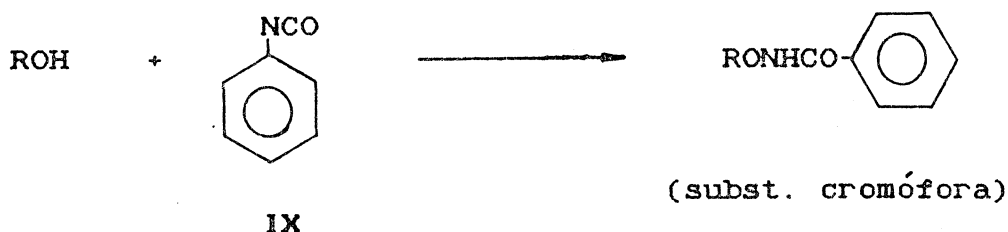
Os métodos espectrofotométricos baseiam-se na lei de Beer-Lambert a qual estabelece uma relação diretamente proporcional entre a absorvância (A) e a concentração (c) de uma substância:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon b c$$

- e = absor-  
tividade molar.  
b = comprimento da  
célula.  
c = molaridade.

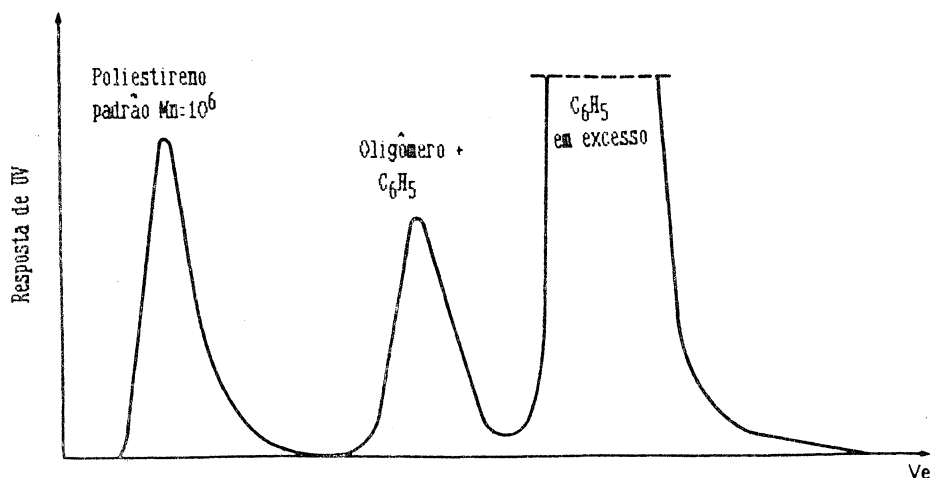
A determinação de grupos funcionais por espectroscopia no ultravioleta requer a formação de um derivado que absorva no UV (cromóforo) a partir da substância cuja concentração de grupos funcionais se deseja conhecer.

O isocianato de fenila (IX) é um dos reagentes mais utilizados na determinação de grupos OH por UV, por reagir quantitativamente com os grupos hidroxilas para formar um carbamato de fenila. Assim ele foi utilizado na determinação

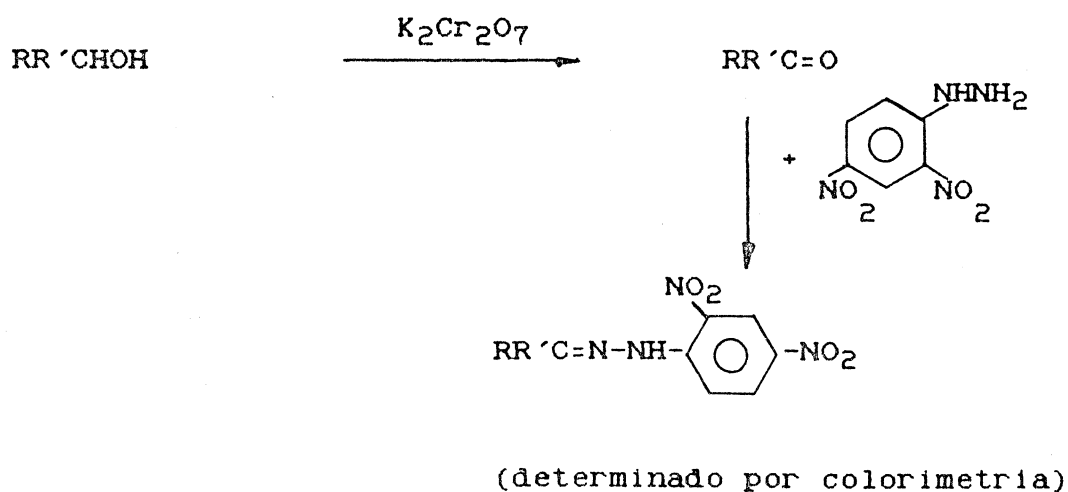


de OH de ésteres de celulose<sup>33</sup>, do copolímero 1-clorobutadieno-butadieno (CB-BR)<sup>34</sup> e do poliisobutileno OH-telequélíco<sup>8</sup>. A medida da absorbância das bandas de absorção nos fornece a concentração de grupos cromóforos que por sua vez nos fornecem a concentração de grupos hidroxila no polímero.

A formação de carbamatos com polímeros OH-telequélícos e o isocianato de fenila também foi utilizada por Y. Camberlin et al.<sup>35</sup> para calcular a funcionalidade de polibutadienos OH-telequélícos de pesos moleculares de 3100 e 2200, usando a cromatografia de permeação de gel (GPC) acoplada com detector de ultravioleta. As áreas dos picos obtidos na cromatografia permitem a determinação do número de isocianatos de fenila que reagem com as funções álcool do oligômero. O poliestireno é usado como padrão interno, o que permite a comparação quantitativa das superfícies.

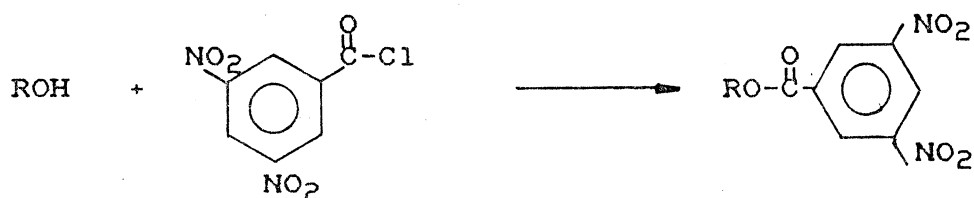


Uma grande variedade de reagentes cromóforos foi utilizada por outros autores. F.E. Critchfield e J.A. Hutchinson<sup>36</sup> fizeram a determinação de hidroxilas de álcoois secundários por oxidação destes com dicromato ácido de potássio para formar cetonas. As cetonas foram reagidas com 2,4-dinitrofenilhidrazina e o derivado determinado por colorimetria.



D.P. Johnson e F.E. Critchfield<sup>37</sup> desenvolveram um método geral para determinar baixas concentrações de álcoois

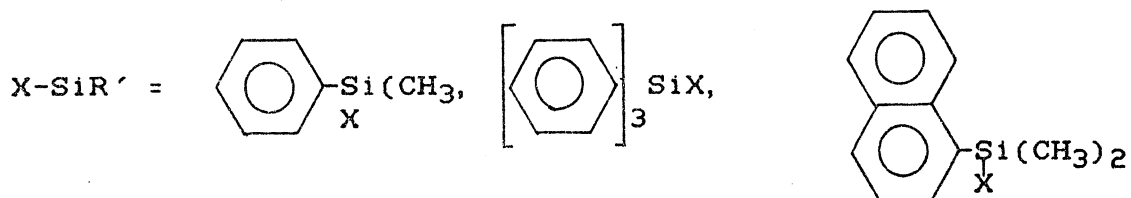
primários e secundários usando o cloreto de 3,5-dinitrobenzoila(VI) para esterificar os mesmos. Os ésteres são tratados com uma solução de dimetilformamida e propilenediamina para produzir um ion quinoidal vermelho que apresenta uma absorção máxima no UV de 525 mμ e é função da concentração do álcool.



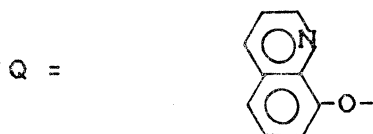
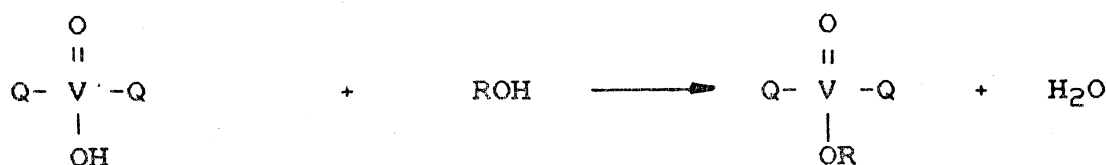
VI

Os grupos hidroxila do polietileno glicol foram substituídos por um grupo cromóforo por reação de sililação, seguido de separação e purificação do polímero sililado por precipitação. Este método permite a análise de concentrações baixas de OH, até o limite de  $10^{-4}$  mol/Kg (mole de OH/Kg de polímero)<sup>38</sup>. Os grupos cromóforos usados foram os seguintes:





A determinação de baixos conteúdos de hidroxila em ésteres de relativamente baixa massa molecular foi realizada com 8-hidroxiquinolinato de vanádio (V8HQ) que dá um complexo colorido com a seguinte estrutura:



Após remoção do excesso de reagente por extração, o complexo é acidificado com ácido dicloroacético e a cor azul formada é medida por UV a 620 nm<sup>15</sup>.

Um outro método utilizado foi a acetilação de álcoois com catálise ácida em piridina<sup>39</sup>. O excesso de anidrido acético (I) foi hidrolisado e o acetato foi convertido no ânion do ácido hidroxâmico correspondente com NH<sub>2</sub>OH em solução básica. Finalmente, o perclorato férrico foi adicionado à solução ácida para formar o quelato do ferro





hidroxilas em álcoois<sup>40</sup>. O isocianato de naftila foi usado como reagente para formar uretanas fluorescentes junto com a trietilenediamina como catalisador.

As espectroscopias no infravermelho (IR)<sup>41,42,43</sup>, na ressonância magnética nuclear (RMN)<sup>8,44,45,46,47,48,49,50,51</sup>, e na ressonância paramagnética eletrônica (RPE)<sup>52</sup> já foram usadas para determinar a concentração de hidroxilas em álcoois. Estes métodos foram usados diretamente, analisando o espectro do produto hidroxilado ou de seu derivado.

Na espectroscopia no infravermelho (IR), a determinação dos grupos hidroxilas é feita, de forma geral, comparando a área da banda dos grupos hidroxilas, livres ou associadas, com uma curva de calibração previamente determinada com outra substância de estrutura similar. Esta curva de calibração nos fornece a intensidade da banda em função da concentração de grupos hidroxila. Existem vários exemplos de aplicação da espectroscopia no IR na determinação de grupos hidroxila<sup>41,42,43</sup>.

E.A. Burn e R.F. Muraca<sup>41</sup> desenvolveram uma técnica para determinar grupos hidroxilas de polipropileno glicóis. Eles determinaram a absorbância  $A$  da banda referente aos grupos hidroxilas a  $3520 \text{ cm}^{-1}$ . Previamente eles analisaram o conteúdo de água de cada amostra pelo método de Karl-Fisher e fizeram um gráfico de  $A = f (\% \text{H}_2\text{O})$ . Este gráfico dá uma linha reta cuja intersecção é função só do conteúdo

de grupos hidroxilas. Este método só é aplicável a polímeros com pesos moleculares menores de 3000.

A concentração de hidroxilas em álcoois foi determinada no IR, usando as bandas da hidroxila associadas ao solvente, THF, na concentração de 10-70 meq/l, que dá uma banda estreita a  $3450 \text{ cm}^{-1}$ . Esta absorção segue uma relação linear com a concentração de OH e não é afetada pelas mudanças de temperatura entre 25 e 55 °C ou pelo peso molecular. Esta medida precisa de uma curva de calibração feita com moléculas de estrutura similar da amostra a ser analisada<sup>42</sup>.

A funcionalidade de poliisobutilenos OH-telequéricos foi determinada usando concentrações menores de  $3,125 \times 10^{-3} \text{ M}$  para eliminar as bandas causadas pelas pontes de hidrogênio<sup>43</sup>. A banda de OH livre pode ser amplificada usando uma célula de 50 mm. As massas moleculares do polímero foram determinadas por pressão osmótica de vapor (VPO) para  $\overline{M}_n$  menor que 4000 e por cromatografia de permeação de gel (GPC) para  $\overline{M}_n$  maior que 4000. A funcionalidade foi calculada usando as massas moleculares e uma curva de calibração  $A = f$  [concentração do álcool].

Na ressonância magnética nuclear (RMN), a intensidade de uma banda de absorção (medida pela integral da banda) é diretamente proporcional ao número de núcleos contribuindo para formar esta banda<sup>44</sup>. A determinação da funcionalidade se realiza comparando as integrais de duas bandas, uma delas relacionada com os grupos hidroxilas e a outra com outra parte da molécula. Esta comparação nos fornece a relação de grupos OH

com respeito ao resto da molécula. Se conhecemos também a massa molecular numérica média ( $\overline{Mn}$ ) do polímero analisado podemos obter a sua funcionalidade. Geralmente a massa molecular do polímero é obtida por crioscopia, VPO ou GPC.

A funcionalidade do poliisobutileno OH-telequérico sintetizado pela técnica do inifer foi também medida diretamente por  $^1\text{H}$ -RMN, comparando as integrais dos prótons aromáticos do "inifer" ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ) que forma parte da cadeia polimérica e os prótons metileno terminais do poliisobutileno ( $\text{HOCH}_2\text{-PIB-CH}_2\text{OH}$ )<sup>8</sup>.

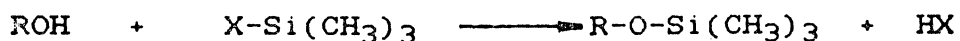
As bandas de ressonância dos grupos metileno ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) e metino ( $\text{-CH-}$ ) dos glicóis podem ser diferenciados das bandas de ressonância dos grupos terminais ( $\text{-CH}_2\text{OH}$ ) usando um reagente que forme um derivado ou um complexo com o grupo hidroxila terminal, deslocando assim as bandas de ressonância dos metilenos terminais. A relação das intensidades entre as bandas destes dois grupos fornece a concentração de hidroxilas no polímero. Com este fim já foram usados a piridina<sup>45</sup>, o isocianato de propila ( $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{NCO}$ )<sup>46</sup> e o isocianato de tricloroacetila ( $\text{Cl}_3\text{CCONCO}$ )<sup>47</sup> que formam derivados com os grupos hidroxilas.

O ácido trifluoroacético<sup>48</sup> ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) foi usado com polibutadienos OH-telequéricos também para deslocar o sinal do próton da hidroxila e poder assim comparar estes com o resto dos prótons do polímero. Este método só é aplicável para determinar funcionalidades de polímeros de

pesos moleculares inferiores a 3000, com 2 ou 3 OH por molécula.

Estes métodos diretos precisam de acumulação dos sinais do espectro para aumentar as intensidades das bandas. A análise de derivados com grupos funcionais contendo maior número de prótons ou de núcleos que sejam possíveis de analisar por RMN aumenta a sensibilidade do método. Assim a determinação da funcionalidade do polibutadieno OH-telequérico também foi realizada por reação com hexafluoroacetona ( $\text{CF}_3\text{COCF}_3$ ) para formar um aduto cujos espectros  $^{19}\text{F}$ -RMN e  $^1\text{H}$ -RMN foram analisados<sup>49</sup>.

Os derivados siliados tem sido bastante usados na determinação da funcionalidade por RMN. A. Hase e T. Hase<sup>50</sup> determinaram grupos hidroxilas orgânicos usando derivados de trimetilsilano (XIII).



### XIII

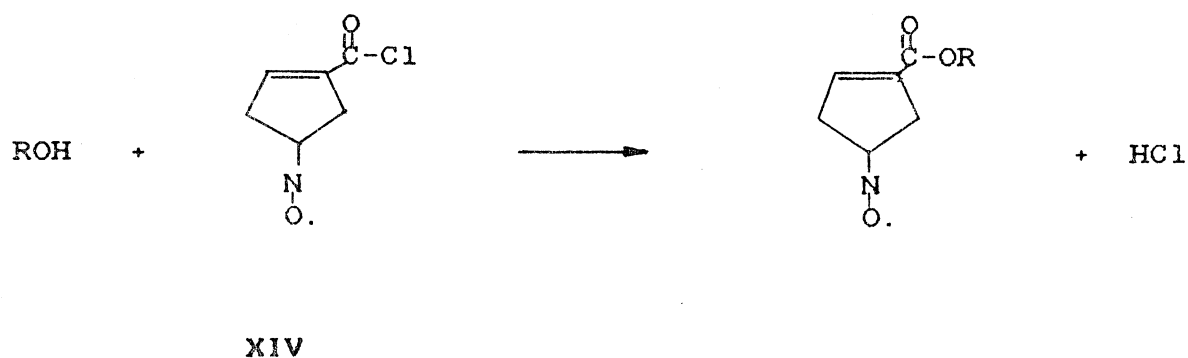
Este método é especialmente útil para baixas quantidades de OH e é aplicável a ácidos graxos, ésteres, ácidos graxos polimerizados, poliésteres, álcoois terciários e alguns fenóis.

G. Fages e Q.T. Pham<sup>51</sup> compararam o método direto de determinação de OH por  $^1\text{H}$ -RMN de polibutadienos OH-telequéricos por acumulação dos sinais, com os resultados obtidos com os derivados de trimetilsilanos. Este grupo  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

por um lado desloca as ressonâncias do grupo  $-CH_2O-$  e por outro lado permite a determinação mais fácil da funcionalidade devido à forte intensidade das metilas, evitando assim, a acumulação dos sinais do espectro. Neste último caso, as intensidades das metilas  $((CH_3)_3 Si, 9 H)$  são comparadas com as dos prótons das olefinas para determinar a funcionalidade.

Orozco e Cantow<sup>13</sup> determinaram os grupos hidroxila de  $\alpha$ - $\omega$ -dióis por  $^1H$ -RMN usando derivados de isocianato de 4-sulfoniltolueno, mas não descreveram o método.

A ressonância paraeletrônica (RPE) foi usada para determinar a concentração dos grupos hidroxila no tereftalato de polibutadieno<sup>52</sup>. A RPE é muito sensível à concentração de radicais livres e pode ser convenientemente usada com amostras de polímeros envolvendo grupos funcionais que reajam quantitativamente com moléculas contendo estes radicais. Assim o tereftalato de polibutadieno foi reagido com 3-cloro-formil-2,2,5,5,-tetrametilpirroline-1-oxila (XIV) segundo o esquema abaixo:



Esta reação é uma simples esterificação e o produto obtido, depois de separado e purificado, é analisado por RPE para determinar a concentração de radicais livres. Esta concentração está diretamente relacionada com a concentração de grupos hidroxilas no produto de partida. Assim, conhecendo o peso molecular do polímero podemos calcular a sua funcionalidade.

A principal vantagem destes métodos espectroscópicos é a baixa quantidade de produto necessário para fazer uma análise e também a rapidez das medidas. Como desvantagens, temos a necessidade de ter um espectrômetro, que muitas vezes não está disponível em um laboratório comum, e de um produto solúvel em um dos solventes utilizados nas espectroscopias.

### 1.2.3.- Métodos de cromatografia gasosa e entalpimétricos

Os grupos hidroxilas nas resinas epoxi foram determinados através da reação com hidreto de lítio e alumínio, pois este reage rapidamente com os compostos contendo hidrogênios ativos como os grupos hidroxilas<sup>53</sup>. O hidrogênio liberado pela reação é proporcional ao número de hidroxilas presentes e é medido quantitativamente com a ajuda de um cromatógrafo a gaz ligado ao sistema. A calibração do detector deste cromatógrafo é realizada com ácido benzóico como substância de referência.

A determinação entalpimétrica de hidroxilas foi realizada para alguns poliéteres e poliésteres<sup>54,55</sup>. Este método baseia-se em que o calor produzido por uma reação química é uma propriedade quantitativa proporcional ao número de moléculas do produto formado pela reação. Uma pequena fração de amostra é reagida com excesso de anidrido acético em condições nas quais a reação é rápida (menos de 1 s) e é registrada a mudança de temperatura associada com a reação,  $\Delta T$ . Nas condições de capacidade calorífica constante,  $\Delta T$  deve ser diretamente proporcional ao número de grupos hidroxilas por unidade de massa da amostra e, por tanto, ao valor de hidroxila. A mudança de temperatura,  $\Delta T$ , da amostra é medida com respeito a uma substância padrão. Esta técnica é menos precisa que as titulações mas tem a vantagem de ser muito mais rápida.

O método de injeção direta entalpimétrica (DIE) foi comparado com a cromatografia gasosa inversa para a determinação de grupos hidroxila do polibutadieno OH-telequéllico<sup>56</sup>. Na cromatografia gasosa inversa (IGC) o polímero é colocado no suporte sólido. A sua interação com o soluto volátil injetado depende da concentração do seu grupo terminal (OH), por tanto, tempos de retenção maiores devem corresponder a números maiores de OH. Os dois métodos, o DIE e a IGC, são indiretos e requerem curvas de calibração. A vantagem do DIE é de ser mais rápido, já que a preparação de uma coluna de cromatografia requer mais tempo.

A pesar da grande variedade de técnicas existentes para a determinação de grupos hidroxilas, em geral, elas não podem

ser aplicadas diretamente no caso de polímeros. É preciso adaptá-las ou desenvolver outras mais adequadas à especificidade dos produtos a analisar.

Os polímeros, em geral, têm a particularidade de serem solúveis em poucos solventes mesmo que eles sejam de baixo peso molecular como os telequéricos. Além disto, os polímeros OH-telequéricos tem uma baixa concentração de grupos funcionais comparados a massa total do mesmo, dificultando enormemente as determinações. Assim, o mais conveniente seria escolher um método que nos permita aumentar a sensibilidade dos grupos terminais, tal como, transformar estes grupos em derivados facilitando sua detecção. As reações de formação de derivado devem ser quantitativas, ou seja, deve-se ter a certeza que todos os grupos funcionais reagiram para formar o outro grupo funcional a analisar. Também deve-se ter em conta o material a disposição no laboratório como reagentes e instrumentos disponíveis.

Comparando os métodos já usados na determinação de grupos hidroxila, temos que:

- A titulação necessita de comparação com um branco para a obtenção do resultado.

- A espectroscopia no UV é um dos métodos mais sensíveis mas necessita de curvas de calibração.

- A espectroscopia no IR apresenta uma série de dificuldades, como a utilização de baixas concentrações para eliminar as pontes hidrogênio, diminuindo, assim, a sensibilidade do método e a necessidade da confecção prévia



de uma curva de calibração .

- Os métodos entalpimétricos não são muito precisos e também necessitam de calibração prévia, assim como a cromatografia inversa que é bastante trabalhosa.

Entre todos estes métodos já utilizados para determinar grupos OH, a ressonância magnética nuclear aparece como um dos mais simples, já que não precisa de curva de calibração e as quantidades necessárias para se fazer um espectro são da ordem dos miligramas. As bandas que são comparadas para nos dar a concentração de grupos OH na molécula estão no mesmo espectro.

A precisão e a sensibilidade deste método podem ser aumentadas significativamente com a utilização de derivados do composto, a ser estudado, que apresentem a ressonância de vários núcleos numa região do espectro onde não apareçam outros núcleos da molécula a analisar. Assim, pode-se comparar bandas isoladas do espectro melhorando a precisão. Este seria o caso dos derivados aromáticos dos grupos terminais em polímeros que não contenham grupos aromáticos. O uso destes derivados, amplamente explorados no UV, não tem sido ainda desenvolvidos no RMN. Entre os compostos possíveis para este fim, os isocianatos aromáticos são os mais interessantes por reagirem quantitativamente com os grupos OH e apresentarem bandas de absorção numa região onde o poliisopreno OH-telequérico não apresenta bandas.

Todas estas razões nos levaram a estudar uma técnica de espectroscopia no  $^1\text{H}$ -RMN para a determinação dos grupos funcionais do poliisopreno OH-telequérico usando isocianatos

aromáticos e a adaptar uma técnica de titulação á nossas condições para verificar a veracidade dos resultados.

### 1.3.- O Poliisopreno OH-telequérico como precursor de novos materiais

Os dióis telequéricos podem ser usados como prepolímeros na síntese de poliuretanas. H. Schnecko et al.<sup>5</sup> fizeram um relatório sobre as características que deve apresentar um oligômero OH-telequérico sintetizado a partir de butadieno ou de isopreno para ser um bom precursor de poliuretanas. Dentro dos requerimentos principais para a formação de um reticulado homogêneo com boas características mecânicas temos que:

- a funcionalidade do telequérico deve ser próxima a 2 (2,00 + 0,05),
- a polidispersão ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ) deve ser estreita,
- a microestrutura deve ser 1,4- preferentemente cis, de forma a assegurar um valor baixo de Tg ( $\leq 60^\circ\text{C}$ ),
- possuir uma viscosidade tolerável ( $\leq 50$  Pa.s) para efeitos de seu processamento.

O preço de custo deve ser levado em conta também, já que a obtenção de baixos pesos moleculares (2000-5000) a partir dos monômeros requer altas concentrações de catalisadores que são, em geral, de alto custo.

C. Dequatre et al.<sup>6</sup> mostraram a influência do

comprimento de cadeia do telequérico na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) das poliuretanas. Para um aumento de peso molecular numérico médio ( $\overline{M}_n$ ) de poliisopreno OH-telequérico de 1650 a 4850, a temperatura  $T_g$  das poliuretanas diminui de +6 a -5 °C. Eles também chegaram à conclusão de que as poliuretanas podem ser bons elastômeros se o dieno de partida tiver preferencialmente a microestrutura 1,4.

No estudo do polibutadieno OH-telequérico (PBHT) como prepolímero de poliuretanas, as propriedades mecânicas são otimizadas quando a massa molar do PBHT é de 2500-3000<sup>7</sup>.

Além de elastômeros, as poliuretanas formadas a partir de polibutadieno ou de poliisopreno OH-telequéricos podem ser usadas como suportes na tecnologia de propulsores sólidos, por serem compostos de alto valor combustível e efeito elástico. A classe mais explorada deste tipo de suporte são as baseadas no polibutadieno, mas o poliisopreno OH-telequérico sintetizado a partir da borracha natural (BN) pode dar também um suporte hidrocarbonado superior ao do polibutadieno com relação as propriedades de fluido e também a estereoespecificidade, já que contém essencialmente a estrutura cis-1,4<sup>10</sup>.

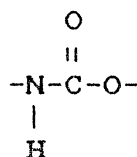
A extensão de cadeia via grupos terminais de prepolímeros telequéricos também é de grande interesse como meio para preparar produtos lineares de alto peso molecular, frequentemente do tipo bloco e de natureza bifásica<sup>5</sup>. B. Iván et al.<sup>9</sup>, por meio de estudos quantitativos de extensão de cadeia por telequéricos, chegaram a conclusão de que o número médio de extensão ( $\overline{E}_n$ ) e o número médio do grau de extensão são altamente sensíveis a pequenas mudanças na

funcionalidade média ( $\overline{Fn}$ ) do telequérico, que no caso de polímeros lineares é igual a 2.

Todos esses estudos nos mostram que é desejável a obtenção de um polímero OH-telequérico de microestrutura cis-1,4, funcionalidade 2, baixa polidispersidade, peso molecular numérico médio entre 2000-3000 e baixo custo.

#### 1.4.- AS POLIURETANAS

As poliuretanas são materiais que contêm, entre outros grupos químicos, unidades de uretana repetidas na cadeia de polímero<sup>57</sup>. O grupo uretana tem a seguinte estrutura:

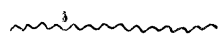


As poliuretanas têm sido obtidas até há pouco tempo reagindo poliéteres ou poliésteres com diisocianatos. Mais recentemente, foram usados polímeros de baixo peso molecular ( $\overline{Mn}$  = 1000 - 4000) com funcionalidades terminais de hidroxilas reagindo com isocianatos multifuncionais<sup>7,60,64,69</sup>.

As poliuretanas representam uma classe versátil de polímeros usados em uma grande variedade de aplicações como adesivos, revestimentos, espumas rígidas e flexíveis e

elastômeros. As propriedades das poliuretanas são influenciadas pela estrutura do prepolímero, seu peso molecular, polidispersão, e estequiometria da reação álcool/isocianato, por isso é de extrema importância o conhecimento destes parâmetros.

A reação de polímeros telequéricos com isocianatos multifuncionais permite formar retículos de massa molecular,  $\overline{M}_c$ , entre os entrecruzamentos e conhecer a funcionalidade,  $\phi$ , do entrecruzamento destes retículos. O peso molecular  $\overline{M}_c$  é simplesmente o peso molecular numérico médio ( $\overline{M}_n$ ) do polímero telequérico antes de sua incorporação dentro da estrutura do retículo. A funcionalidade  $\phi$  é a funcionalidade do agente reticulante, no caso de um triisocianato ser igual a 3.



+

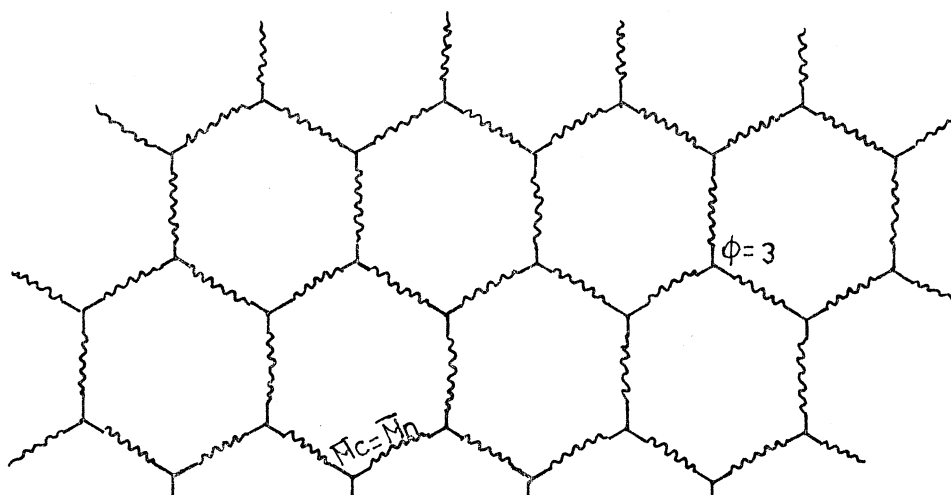


p. telequérico

reticulante

peso molecular =  $\overline{M}_n$

funcionalidade = 3

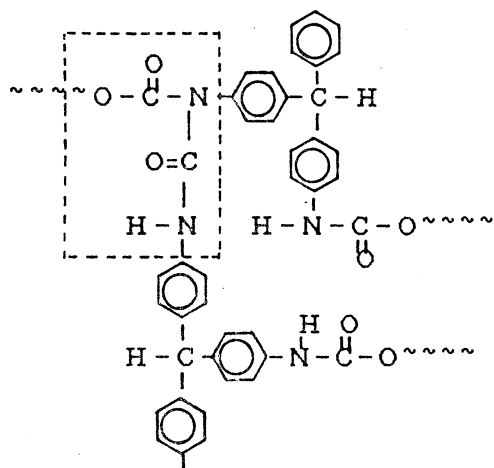


Estes retículos, formados por um polímero telequérico e um isocianato multifuncional, são chamados retículos modelo 7,43,58,59,60,61,62,63,64,65, porque eles se aproximam do ideal e apresentam poucos defeitos. Estas características fazem deles os materiais ideais para o estudo das relações entre estrutura e propriedades dos retículos.

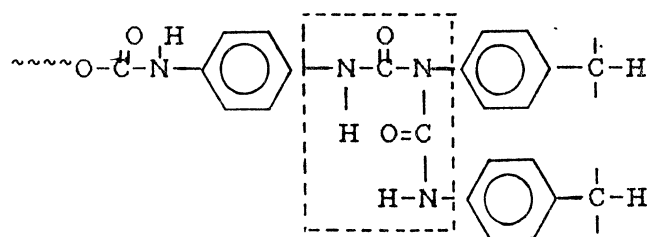
A densidade de entrecruzamento dos retículos modelo pode ser controlada de duas maneiras: a) mudando o tamanho ( $\overline{M}_n$ ) do polímero telequérico, ou b) controlando o grau de imperfeições causado pelos grupos funcionais não reagidos na reticulação, mudando a estequiometria do telequérico e do reagente reticulante.

O controle da densidade de entrecruzamento é muito importante, pois desta dependem a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e as propriedades mecânicas do material<sup>66</sup>. Como já vimos, podemos controlar o peso molecular  $\overline{M}_c$  e a polidispersão dos retículos usando o polímero adequado. A funcionalidade de reticulação é controlada com o reagente reticulante. A estequiometria da reação isocianato/grupos hidroxilas também pode ser controlada conhecendo o número de grupos hidroxilas por molécula de polímero, isto é, a funcionalidade do telequérico.

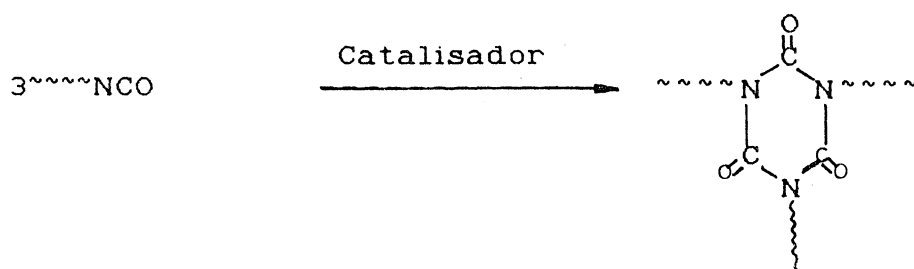
Quando um polímero hidroxilado reage com um isocianato, além da reação principal que conduz às poliuretanas, podem se produzir reações secundárias que levam a estruturas de alofanatos (XV), a estruturas "biurets" (XVI)<sup>7</sup> ou a ciclos inativos, entre eles os isocianuratos (XVII).<sup>67</sup>



XV



XVI



XVII

Estas reações secundárias que aumentam a densidade de nós dos retículos podem ser minimizadas trabalhando-se a uma temperatura inferior a 60°C, evitando, assim, as estruturas alofanatos. A ausência de traços de água impede a formação de estruturas "biuret" e a ausência de catalisador evita a geração de reações cíclicas<sup>7</sup>. As reações secundárias são favorecidas com o excesso de isocianato, por isso o uso de quantidades estequiométricas de álcool-isocianato favorece a reação principal.

Geralmente as reações de reticulação se realizam misturando o polímero telequérico com o isocianato multifuncional, usando um solvente como o THF ou o mesmo solvente onde o isocianato se encontra dissolvido (geralmente o CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Pode usar-se uma temperatura acima da ambiente (preferentemente menor que 60 °C para evitar reações secundárias) ou um catalisador para acelerar a reação. Entre os catalisadores, os mais usados são os compostos de estanho, como por exemplo: dioctoato de dibutilestanho, dilaureato de dibutilestanho (DBTL), oleato de estanho, etc.<sup>68</sup> Esta reação de reticulação deve ser realizada sob atmosfera de nitrogênio, já que os isocianatos são muito sensíveis á umidade. A mistura reacional é colocada em um molde no qual se realiza a cura<sup>7,64,69</sup>.



Resumindo, os objetivos desta tese são:

- testar e comparar os métodos de oxidação com ácido periódico e de irradiação na presença de peróxido de hidrogênio para a síntese do poliisopreno OH-telequélíco a partir da borracha natural.
- estudar o controle do peso molecular pelos dois métodos de síntese.
- desenvolver técnicas de determinação da funcionalidade dos telequélícos tanto por espectroscopia no  $^1\text{H}$ -RMN quanto por titulação.
- sintetizar uma poliuretana a partir do poliisopreno OH-telequélícos com o triisocianato de trifenilmetano (TTI).

## 2.- PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1.- REAGENTES E SOLVENTES

Os principais reagentes e solventes empregados nesta tese estão abaixo relacionados:

- Tolueno P.A. Procedência: Merck S.A.
- Borracha Natural. Procedência: Acre - Brasil, tipo GEB-1 (Granulado Brasileiro-1).
- Etanol P.A. Procedência: Merck S.A.
- Etanol comercial. Procedência: Dalegrave e Tesche (Marca comercial Zeppelind).
- Ácido periódico P.A. Procedência: Merck S.A.
- Éter de petróleo P.A. Procedência: Merck S.A.
- Sulfito de sódio anidro P.A. Procedência: Quimis.
- Sulfato de sódio anidro P.A. Procedência: Grupo Química Industrial Ltda.
- Éter etílico P.A. Procedência: Reagen; refluxado durante 4 horas com hidreto de cálcio e destilado sobre peneira molecular 3 A.
- Hidreto de lítio e alumínio. Procedência: Merck S.A.
- Acetato de etila P.A. Procedência: Grupo Química Industrial Ltda.
- Ácido acético glacial 100 %. Procedência: Merck S.A.
- Bicarbonato de sódio P.A. Procedência: Merck S.A.
- Peróxido de hidrogênio P.A. 30 %. Procedência: Reagen.
- Tetrahidrofurano P.A. Procedência: Merck S.A.; refluxado 24

- horas sob KOH e destilado sobre peneira molecular 3 A.
- Isocianato de naftila. Procedência: Eastman Kodak, destilado a vácuo.
  - Isocianato de fenila. Procedência: Eastman Kodak; destilado a vácuo.
  - Benzeno P.A. Procedência: Merck S.A.
  - Cloreto de 3,5-dinitrobenzoila. Procedência: Merck S.A.
  - Nitrobenzeno P.A. Procedência: Inlab.
  - Dimetilformamida P.A. Procedência: Merck S.A.
  - Hexano P.A. Procedência: Grupo Química Industrial Ltda.
  - Triisocianato de trifenilmetano 20 % em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  
Procedência: Cliprene, Industria e Comércio de Produtos Químicos.
  - Diclorometano P.A. Procedência: Merck S.A.
  - Dilaureato de dibutilestanho (DBTL). Procedência: fornecido pelo CENPES.
  - Hidróxido de sódio P.A. Procedência: Merck S.A.
  - Fenolftaleína: Procedência: Nuclear; foi preparada uma solução de 0,05 g de fenolftaleína em 50 ml de etanol + 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ .

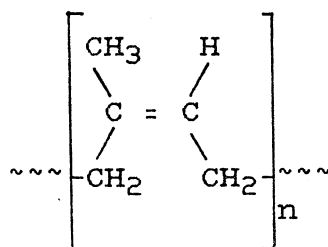
## 2.2. - EQUIPAMENTOS

- Espectrômetro de IR: Shimadzu, modelo IR408.
- Espectrômetro de RMN: 200 MHz, VXR 200, Varian.
- Espectrômetro de RMN: 300 MHz, VXR 300, Varian (CENPES - Petrobrás - RJ).
- Espectrômetro de RMN: 90 MHz, EM - 390, Varian (Universidade

- de Brasilia - DF).
- Espectrômetro de RMN: 80 MHz, FT 80, Varian (Universidade de Brasilia - DF).
  - Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC): modelo CG - 480 C, com colunas Waters Millipore de Ultra-Styrigel com porosidade de  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  e 500 Å equipado com detector de Índice de Refração CG-410.

### 2.3.- TÉCNICAS EMPREGADAS

#### 2.3.1.- Purificação da Borracha Natural (Hevea Brasiliensis)



1

- 30 g de borracha natural cortada em pedaços pequenos foi colocada em 200 ml de tolueno. Esta mistura foi agitada com uma barra magnética até dissolução total da borracha. Depois de deixar decantar durante 24 horas, a solução foi filtrada sobre algodão num "buchner" com vácuo. O filtrado foi colocado num funil de separação de 500 ml. Em um becher de 3 l foram colocados em torno de 2 l de etanol comercial. Sob agitação

constante deixou-se gotejar lentamente a solução de polímero no etanol. O polímero precipitado foi tratado uma segunda vez com tolueno, repetindo-se toda a operação. O polímero purificado foi colocado numa placa de Petry coberta com papel de alumínio e colocada para secar num dessecador a vácuo. O polímero foi conservado no dessecador com silicagel, na geladeira.

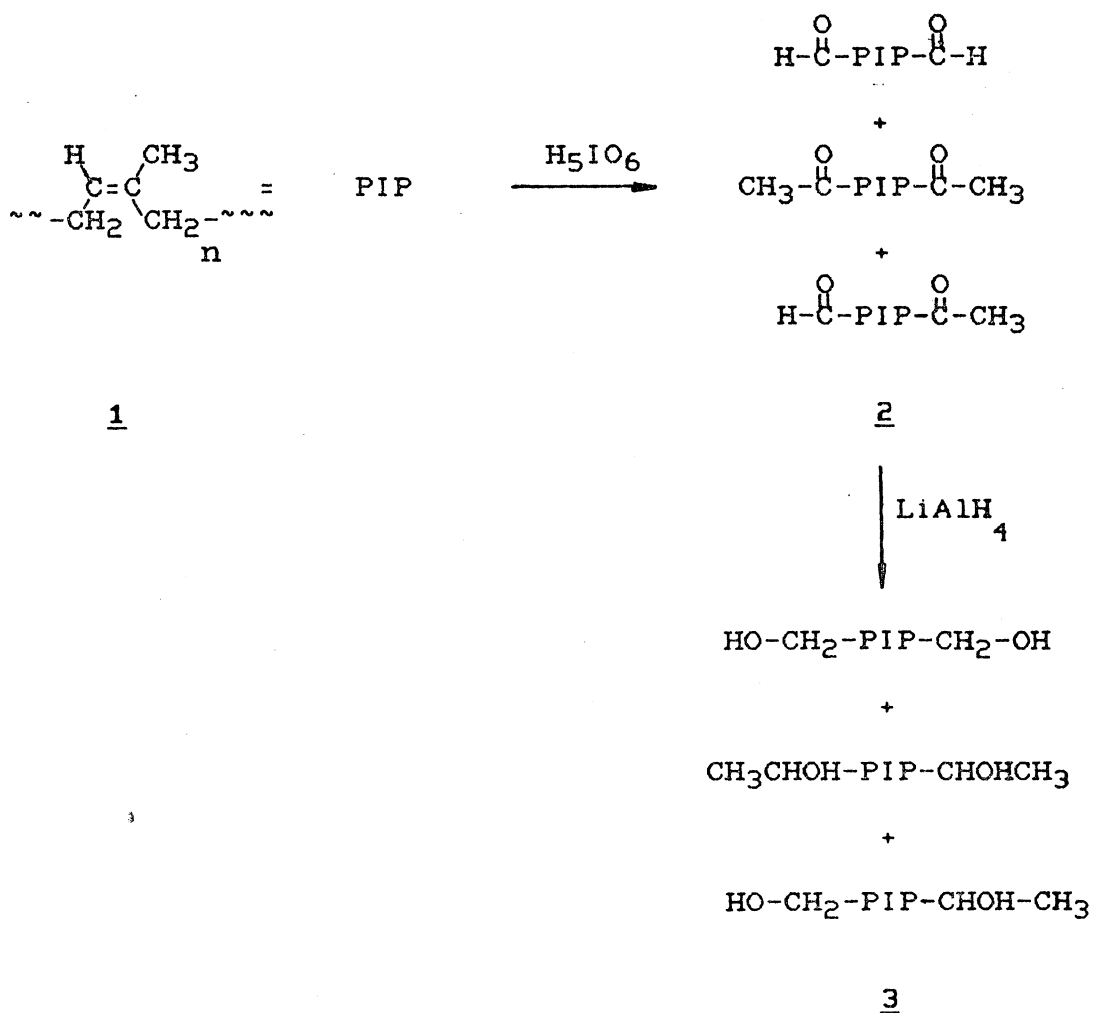
A borracha natural purificada (1) foi caracterizada pelas seguintes técnicas.

IR (em filme, em  $\text{cm}^{-1}$ , figura 1): 3030 (*m*, C-H, ligação dupla), 2950-2840 (*F*, C-H, grupos alifáticos), 1660 (*m*, C=C), 1450 e 1375 (C-H), 840 (*F*, C-H, etileno trisubstituído).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$  + TMS, em ppm, figura 5):  $\delta$ : 1,61 (s,  $-\text{CH}_3$ , 3 H), 1,97 (s,  $-\text{CH}_2-$ , 4 H), 5,06 (m, C=CH, 1 H).

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$  + TMS, em ppm, figura 6):  $\delta$ : C<sup>1</sup>: 30,30, C<sup>2</sup>: 133,30, C<sup>3</sup>: 123,14, C<sup>4</sup>: 24,49, C<sup>5</sup>: 21,50. Os picos a 75,7, 75,1 e 74,4 pertencem ao solvente,  $\text{CDCl}_3$ .

2.3.2.- Síntese do Poliisopreno OH-telequérico por oxidação com  $H_5IO_6$ <sup>13</sup>



- 3 g de borracha natural (BN) purificada (1), foram dissolvidos em 80 ml de tolueno em um balão de 3 bocas de 250 ml munido de um funil de adição e de um sistema para passar  $N_2$ . Uma solução de 30 ml contendo 1,5 g de  $H_5IO_6$  em etanol/tolueno 2:1 foi adicionada gota a gota e a mistura foi agitada com uma barra magnética sob atmosfera de  $N_2$ . A reação foi interrompida adicionando  $H_2O$  (80 ml).

Para remover o  $\text{HIO}_3$ , a mistura foi filtrada. O filtrado foi diluído com 80 ml de éter de petróleo, lavado com 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  por 5 vezes e logo tratado por duas vezes com 200 ml de uma solução aquosa 0,25 % de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . A solução de telequéricos foi seca com  $\text{MgSO}_4$  e o solvente foi removido no rotavapor.

Os produtos (2) foram analisados por espectroscopia no IR, no  $^1\text{H}$ -RMN e no  $^{13}\text{C}$ -RMN e apresentaram os seguintes sinais:

IR (filme, em  $\text{cm}^{-1}$ , figura 2): 3030 (*m*, C-H, ligação dupla), 2980-2850 (*F*, C-H, grupos alifáticos), 1725 (*m*, C=O), 1670 (*m*, C=C, etileno trissubstituído), 1450 (*F*) e 1380 (*F*) (C-H), 840 (*F*, C-H, etileno trissubstituído).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$  + TMS, em ppm, figura 3):  $\delta$ : 1,67 (*s*,  $-\text{CH}_3$ , 3 H), 2,03 (*s*,  $-\text{CH}_2$ , 4 H), 5,12 (*m*, C=CH, 1 H).

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$  + TMS, em ppm, figura 4):  $\delta$ :  $\text{C}^1$ : 32,3,  $\text{C}^2$ : 135,2,  $\text{C}^3$ : 125,1,  $\text{C}^4$ : 26,5,  $\text{C}^5$ : 23,5.

- Em um balão de 3 bocas munido de um funil de adição e de um sistema para passar  $\text{N}_2$ , foram colocados 0,2 g de  $\text{LiAlH}_4$ . O balão foi colocado em um banho de gelo e 10 ml de éter absoluto foram adicionados gota a gota. A esta dispersão adicionou-se uma solução de 2 g de telequérico (2) em éter, sob uma corrente de  $\text{N}_2$ , a 0 °C. Logo trocou-se o

funil de adição por um condensador munido de um tubo de  $\text{CaCl}_2$  e levou-se a dispersão a refluxo durante 4 horas (removendo-se a corrente de  $\text{N}_2$ ). Após, resfriou-se em um banho de gelo e o  $\text{LiAlH}_4$  foi destruído com 2 ml de acetato de etila. Depois de adicionar lentamente 5 ml de ácido acético, a mistura foi levada a refluxo novamente por mais 30 minutos. A fase etérea foi lavada 3 vezes com  $\text{H}_2\text{O}$ . Para remover o ácido acético a solução foi tratada com  $\text{NaHCO}_3$  5 %. Logo após lavar 4 vezes com  $\text{H}_2\text{O}$ , a solução orgânica foi seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro. O éter foi evaporado e os diols foram secos à vácuo.

O produto (3), foi analisado por espectroscopia no IR, no  $^1\text{H}$ -RMN e no  $^{13}\text{C}$ -RMN.

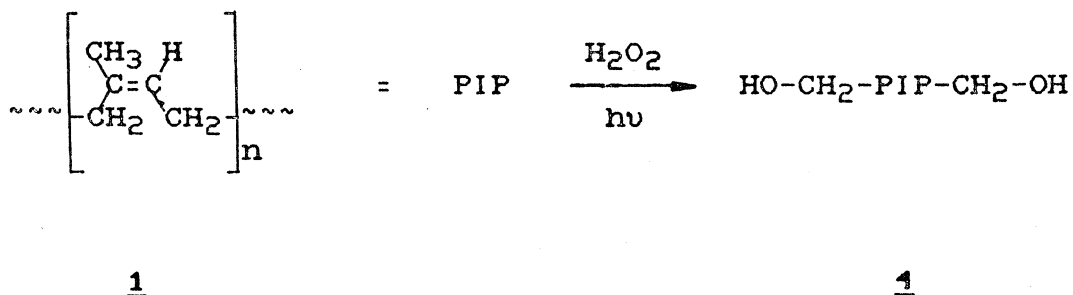
IR (filme, em  $\text{cm}^{-1}$ , figura 7): 3400-3300 (larga, O-H), 3050 (m, C-H ligação dupla), 2980-2850 (F, C-H, alifáticos), 1670 (m, C=C), 1455 (F) e 1385 (F) (C-H), 840 (F, C-H, etileno trisubstituído).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$  + TMS, em ppm, figura 8):  $\delta$ : 1,61 (s,  $-\text{CH}_3$ , 3 H), 1,96 (s,  $-\text{CH}_2-$ , 4 H), 5,04 (m, C=CH, 1 H).

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$  + TMS, em ppm, figura 9):  $\delta$ : C<sup>1</sup>: 32,5, C<sup>2</sup>: 135,0, C<sup>3</sup>: 125,1, C<sup>4</sup>: 26,5, C<sup>5</sup>: 23,5.



### 3.3.- Síntese do Poliisopreno OH-telequérico por via fotoquímica



- Uma solução 5 % em peso, de BN purificada (1), em tolueno foi misturada com uma solução 30 % em peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e com THF em uma relação de volumes de 20: 1: 5 respectivamente. A irradiação foi realizada em um balão fechado com agitação constante, usando uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. O produto 4 foi obtido por precipitação em etanol (10 volumes de etanol por 1 volume de solução), seguido de filtração sobre vácuo.

O peso molecular dos produtos foi dependente do tempo de irradiação.

Os produtos (4) foram analisados pelas espectroscopias no IR, no <sup>1</sup>H-RMN e no <sup>13</sup>C-RMN.

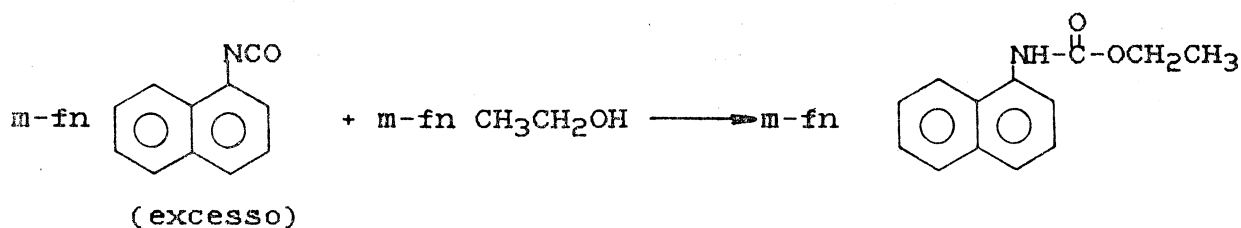
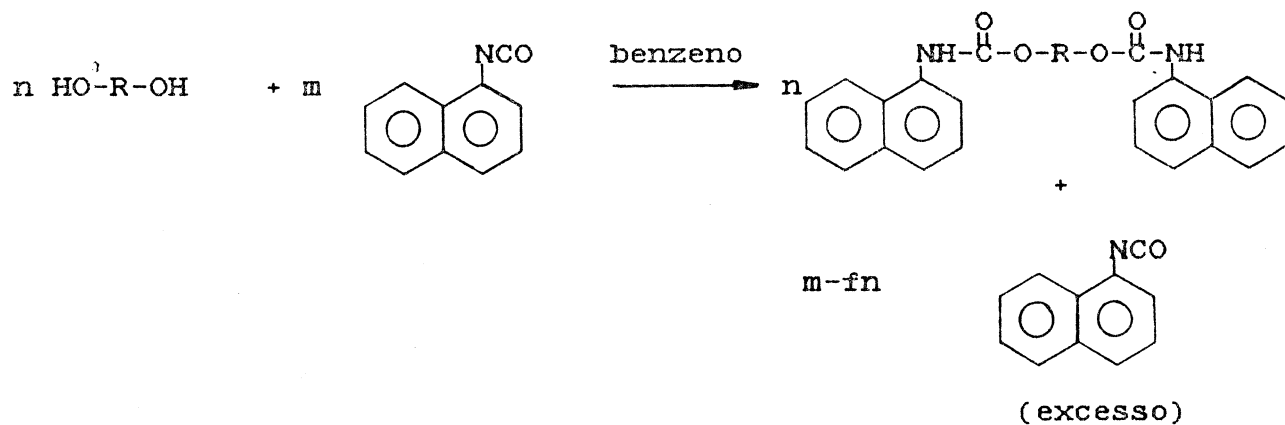
IR (filme, em cm<sup>-1</sup>, figura 10): 3400-3300 (larga, O-H), 3050 (m, C-H ligação dupla), 2980-2850 (F, C-H), 1725 (m, C=O), 1670 (m, C=C), 1455 (F) e 1385 (F) (C-H), 840 (F, C-H, etileno trisubstituído).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$  + TMS, em ppm, figura 11):  $\delta$ : 1,72 (s,  $-\text{CH}_3$ , 3 H), 2,08 (s,  $-\text{CH}_2-$ , 4 H), 5,12 (m, C-CH, 1 H).

$^{13}\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$  + TMS, em ppm, figura 12):  $\delta$ : C<sup>1</sup>: 33,2, C<sup>2</sup>: 136,1, C<sup>3</sup>: 126,0, C<sup>4</sup>: 27,4, C<sup>5</sup>: 24,3.

### 2.3.4.- Determinação dos grupos funcionais do Poliisopreno OH-telequérico

2.3.4.1.- Por  $^1\text{H-RMN}$  com isocianato de naftila:

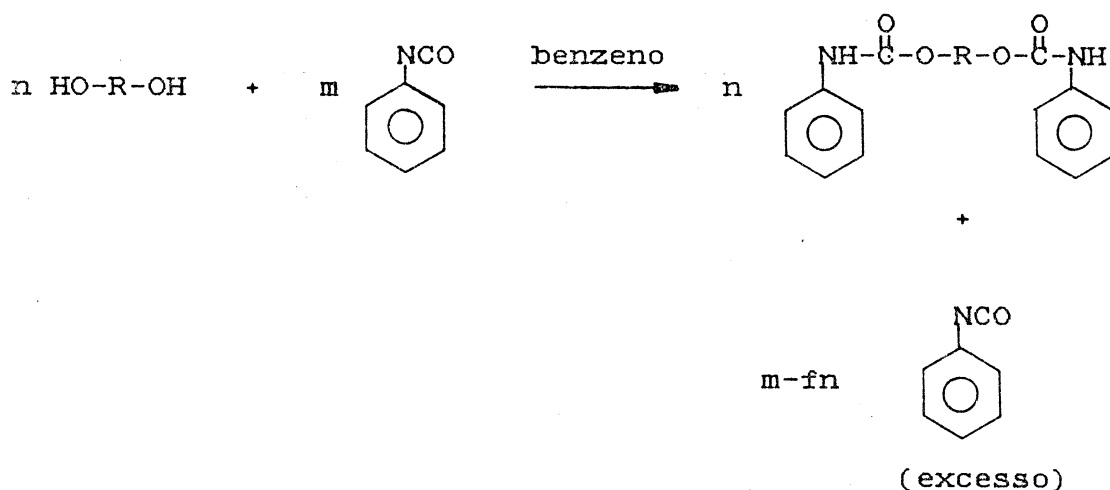


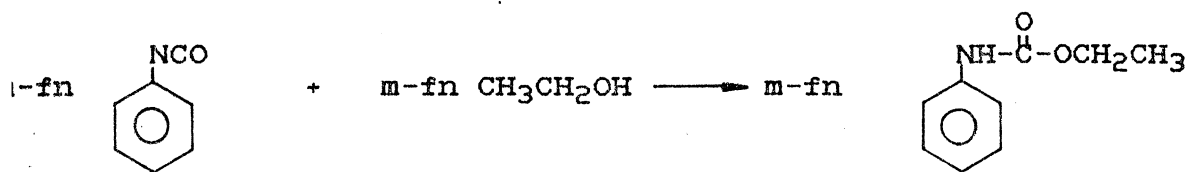
- 0,1 g de poliisopreno OH-telequ lico dissolvidos em benzeno (4 ml), foram colocados em um balão de uma boca e sob uma corrente de N<sub>2</sub>. Logo foi adicionado isocianato de naftila em excesso (0,2 ml) e a mistura foi levada a refluxo usando um condensador munido com um tubo de CaCl<sub>2</sub>. Depois de esfriar foi adicionado EtOH (3 ml) e os solventes foram evaporados no rotavapor. A seguir foi adicionado hexano. O precipitado foi filtrado e o líquido evaporado no rotavapor. A opera o de adi o de hexano e filtra o foi repetida mais uma vez evaporando os solventes no rotavapor.

O produto foi caracterizado por <sup>1</sup>H-RMN.

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub> + TMS, em ppm, figuras 14 e 18): δ: 1,30 (t, CH<sub>3</sub>, etanol + isoc. naftila), 1,70 (s, -CH<sub>3</sub>, poliisopreno), 2,09 (s, -CH<sub>2</sub>, poliisopreno), 4,22 (q, OCH<sub>2</sub>-, etanol + isoc. naftila), 5,12 (m, C-H, poliisopreno), 7,11 (s, N-H), 7,4-7,9 (m, naftila).

2.3.4.2.- Por <sup>1</sup>H-RMN com isocianato de fenila:



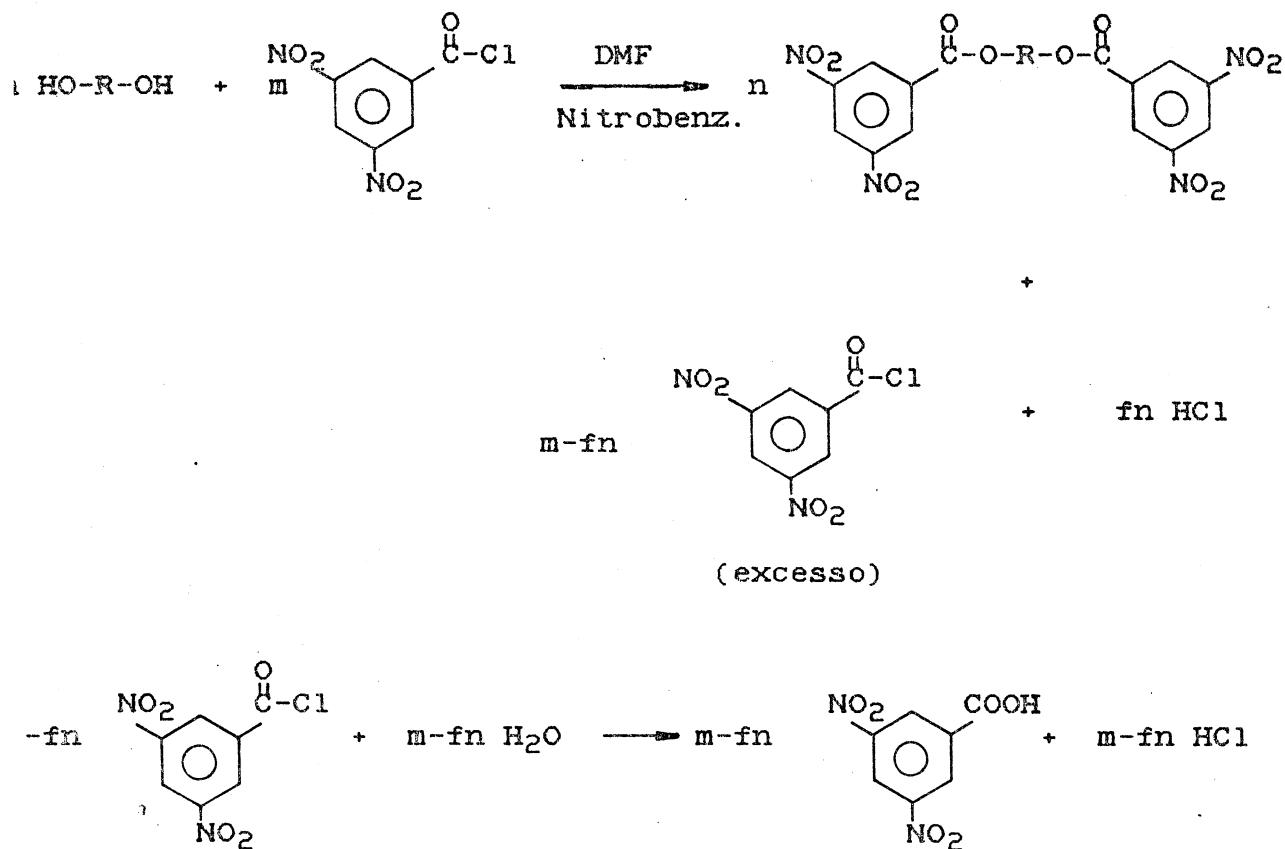


-0,1 g de poliisopreno OH-telequérico foi dissolvido em 3 ml de benzeno e colocado em um balão de uma boca, sob atmosfera de nitrogênio seco, sendo adicionado a seguir, 0,2 ml de isocianato de fenila. Adaptou-se um condensador com tubo de CaCl<sub>2</sub> e deixou-se reagir sob refluxo e agitação. A seguir, adicionou-se EtOH (3 ml) e os solventes foram evaporados no rotavapor. O óleo branco que ficou nas paredes do balão foi lavado duas vezes com etanol. O produto foi seco no rotavapor e num dessecador a vácuo para eliminar qualquer resto do solvente.

A caracterização foi feita por <sup>1</sup>H-RMN.

<sup>1</sup>H-RMN (CCl<sub>4</sub> + CDCl<sub>3</sub> + TMS, em ppm, figuras 13 e 17):  
 δ: 1,25 (t, CH<sub>3</sub>, etanol + isoc. fenila), 1,62 (s, -CH<sub>3</sub>, poliisopreno), 2,01 (s, -CH<sub>2</sub>-, poliisopreno), 4,16 (q, -OCH<sub>2</sub>-, etanol + isoc. fenila), 5,07 (m, C-H, poliisopreno), 6,52 (s, N-H), 7,0-7,35 (m, fenila).

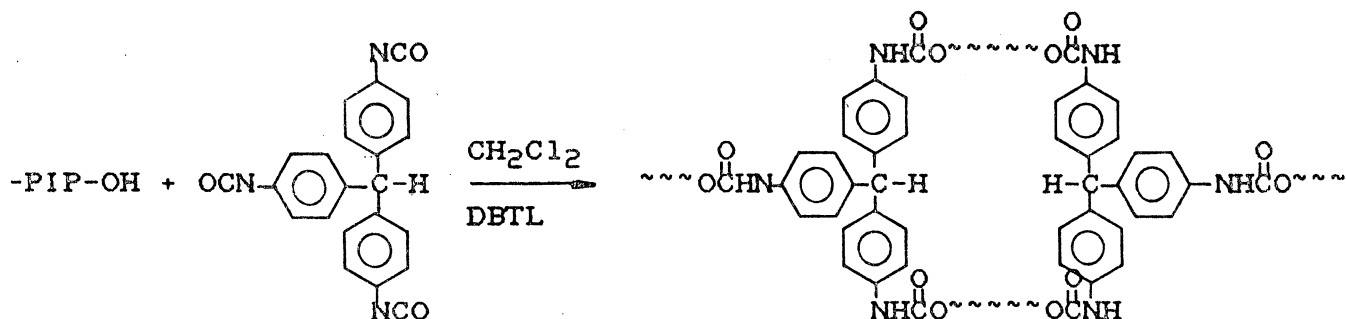
2.3.4.3.- Por titulação do derivado de cloreto de 3,5-dinitrobenzoila:



- 0,1 g de poliisopreno OH-telequérico foram dissolvidos em 2 ml de nitrobenzeno, e em seguida foi adicionado 1 ml de solução de cloreto de 3,5-dinitrobenzoila, de molaridade conhecida (0,2-0,4 M), e 0,2 ml de dimetilformamida. O balão foi fechado com tampa e fita teflon e deixado em banho de óleo sob agitação magnética a 80-100 °C durante 6 horas.

Deixou-se esfriar e adicionou-se 5 ml de H<sub>2</sub>O e fenolftaleína como indicador. O ácido formado foi titulado com NaOH (0,05 - 0,1 M). O número de hidroxilas foi calculado com respeito a titulação de um branco.

### 2.3.5.- Formação de uma poliuretana



3

- O poliisopreno OH-telequérico (3) foi dissolvido em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), em um balão de duas bocas, com agitação magnética. Sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , foi adicionada uma quantidade estequiométrica de solução de triisocianato de trifenilmetano (TTI) e uma ponta de espátula do catalisador dilaureato de dibutilestanho (DBTL). A mistura homogênea foi colocada numa placa de Petry, dentro de um dessecador no qual se fez o vácuo por diversas vezes, para eliminar qualquer presença de solvente.

O produto foi analisado por espectroscopia no IR.

IR (filme, em  $\text{cm}^{-1}$ , figura 19): 3350 (*m*, N-H), 3050 (*m*, C-H, ligações duplas e grupos aromáticos), 2950-2850 (*F*, C-H, grupos alifáticos), 2270 (*m*, N=C=O), 1720-1685 (*F*, C=O, uretana), 1665 (*F*, C=C), 1595 (*m*, C=C, feni-

las), 1535-1510 (F, N-H), 1445 e 1375 (F, C-H), 825-845 (F, C-H, etileno trisubstituído + benzeno substituído em *para*).

- Extração da poliuretana:

O filme foi colocado em um aparelho de Soxhlet usando como solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se deixou a refluxo durante 8 horas e a temperatura ambiente mais 3 dias. A poliuretana inchada foi deixada secar até peso constante e o solvente de extração foi evaporado no rotavapor.

Foram obtidos entre 7 e 15 % de produtos solúveis de extração das poliuretanas. Estes produtos foram analisados por espectroscopia no IR.

IR (filme, em  $\text{cm}^{-1}$ , figura 21): 2950-2850 (F, C-H, alifáticos), 1710 (F, C=O), 1590, 1445, 1410, 1260, 1095, 1020, 860 e 805.

O filme de poliuretana foi logo mergulhado no metanol durante 2 horas e a seguir deixado secar até peso constante. Este produto foi analisado por IR.

IR (filme, em  $\text{cm}^{-1}$ , figura 20): 3350 (m, N-H), 3030 (m, C-H, ligações duplas e grupos aromáticos), 2950-2850 (F, C-H, grupos alifáticos), 1720-1660 (F, C=O, uretana e C=C, etileno trisubstituído), 1595 (m, C=C, fenilas), 1530-1500 (F, N-H), 1440 e 1375 (F, C-H), 840 (F, C-H, etileno trisubstituído e benzeno substituído em *para*).

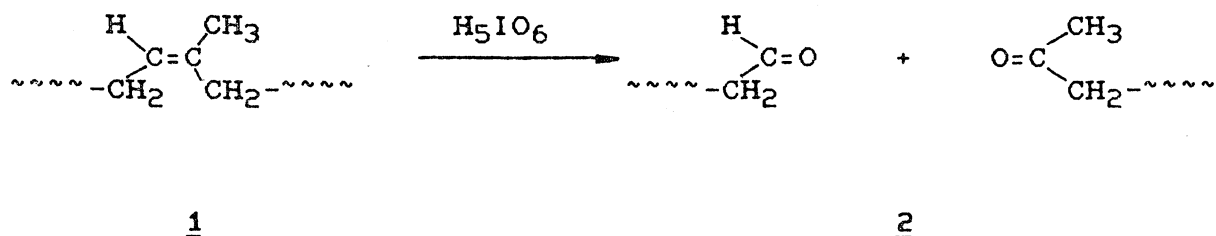
### 3.- ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### 3.1.- Caracterização dos produtos obtidos por oxidação com ácido periódico<sup>13</sup>

Uma técnica para obter poliisopreno OH-telequérico a partir da borracha natural é por oxidação desta, com ácido periódico e redução subsequente com hidreto de lítio e alumínio.

A clivagem da borracha natural (poliisopreno cis-1,4) (1) com ácido periódico (Reação 1) efetua-se na ligação dupla do poliisopreno cis-1,4 para dar um produto contendo aldeídos e cetonas nas extremidades<sup>13</sup>.

##### Reação 1:



A caracterização destes produtos carbonilados (2) foi realizada a través das espectroscopias no IR, no <sup>1</sup>H-RMN e no <sup>13</sup>C-RMN.

Comparando os espectros no IR da borracha natural (Figura 1)

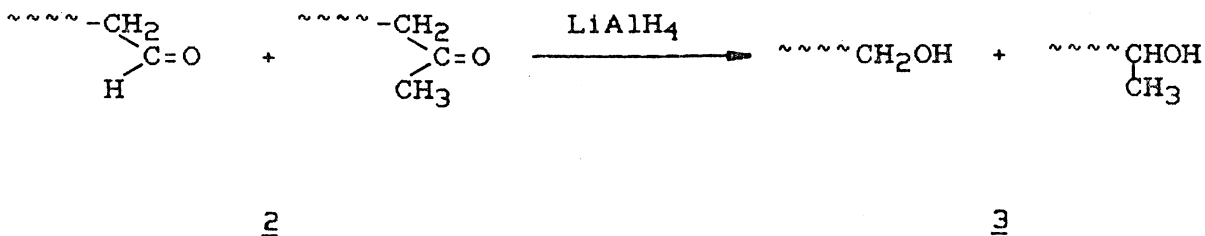


com o do produto carbonilado (Figura 2) vemos o aparecimento de uma banda na frequência 1725 cm<sup>-1</sup> que confirma a presença dos grupos carbonilas.

Os espectros no <sup>1</sup>H-RMN (Figura 3) e no <sup>13</sup>C-RMN (Figura 4) dos produtos carbonilados não apresentam diferenças com respeito aos espectros da borracha natural (Figuras 5 e 6). Isto mostra que a estrutura cis-1,4 do poliisopreno não foi afetada pela degradação e oxidação da borracha natural. A presença dos grupos terminais não pode ser detectada pela espectroscopia no RMN devido a baixa concentração destes, com respeito ao resto dos átomos do polímero.

Os aldeídos e as cetonas foram reduzidos com LiAlH<sub>4</sub> para dar respectivamente álcoois primários e secundários nas extremidades do poliisopreno cis-1,4 (Reação 2).

Reação 2:

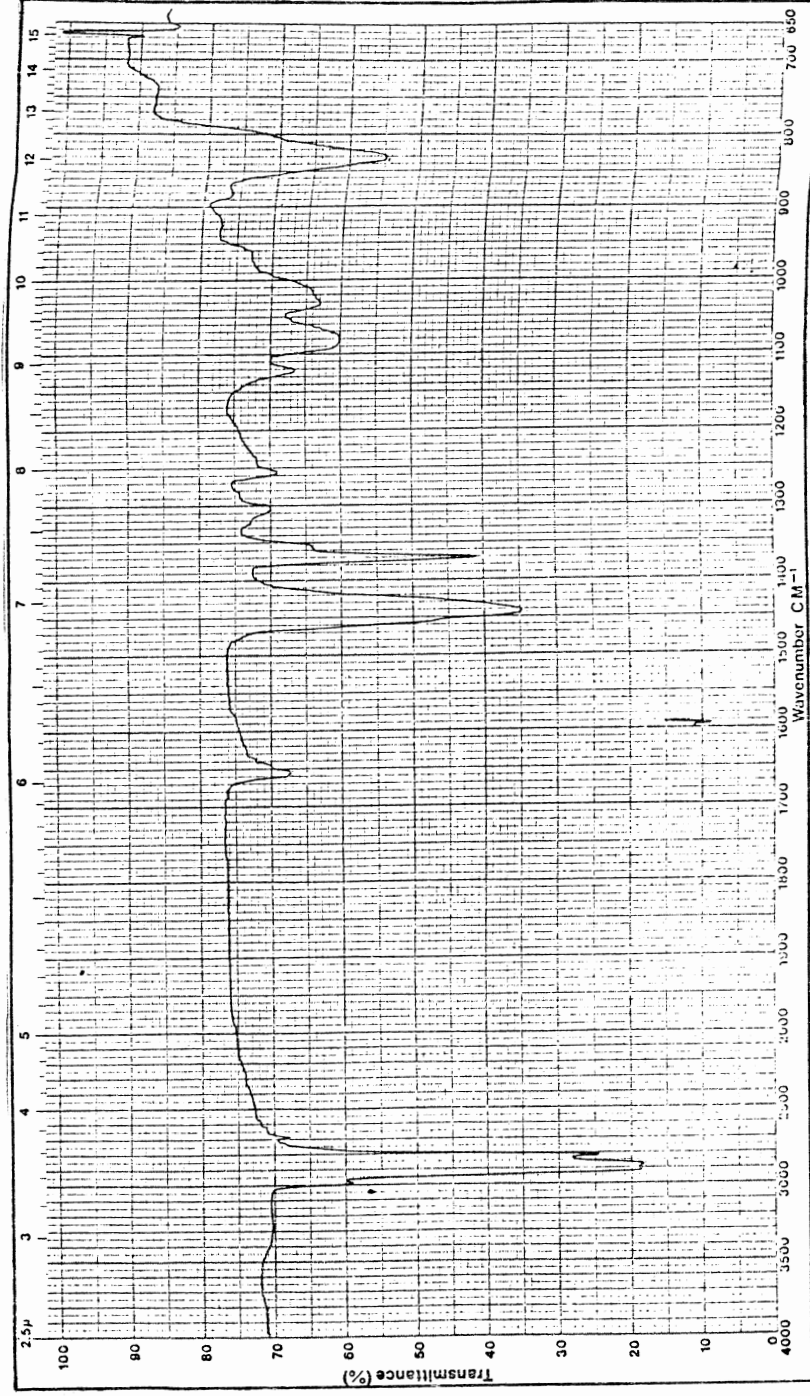


A redução total destes grupos foi confirmada pela espectroscopia no IR, pelo desaparecimento da banda a 1725 cm<sup>-1</sup> e pela presença das bandas dos grupos hidroxilas a 3300 - 3400 cm<sup>-1</sup> como mostra a Figura 7.

Os espectros no RMN dos produtos hidroxilados (3)

FIGURA 1. -

Espectro em IR da borracha natural purificada (1)



**FIGURA 2.-**

Espectro em IR do produto obtido após oxidação da borracha natural com  $H_5IO_6$  (2)

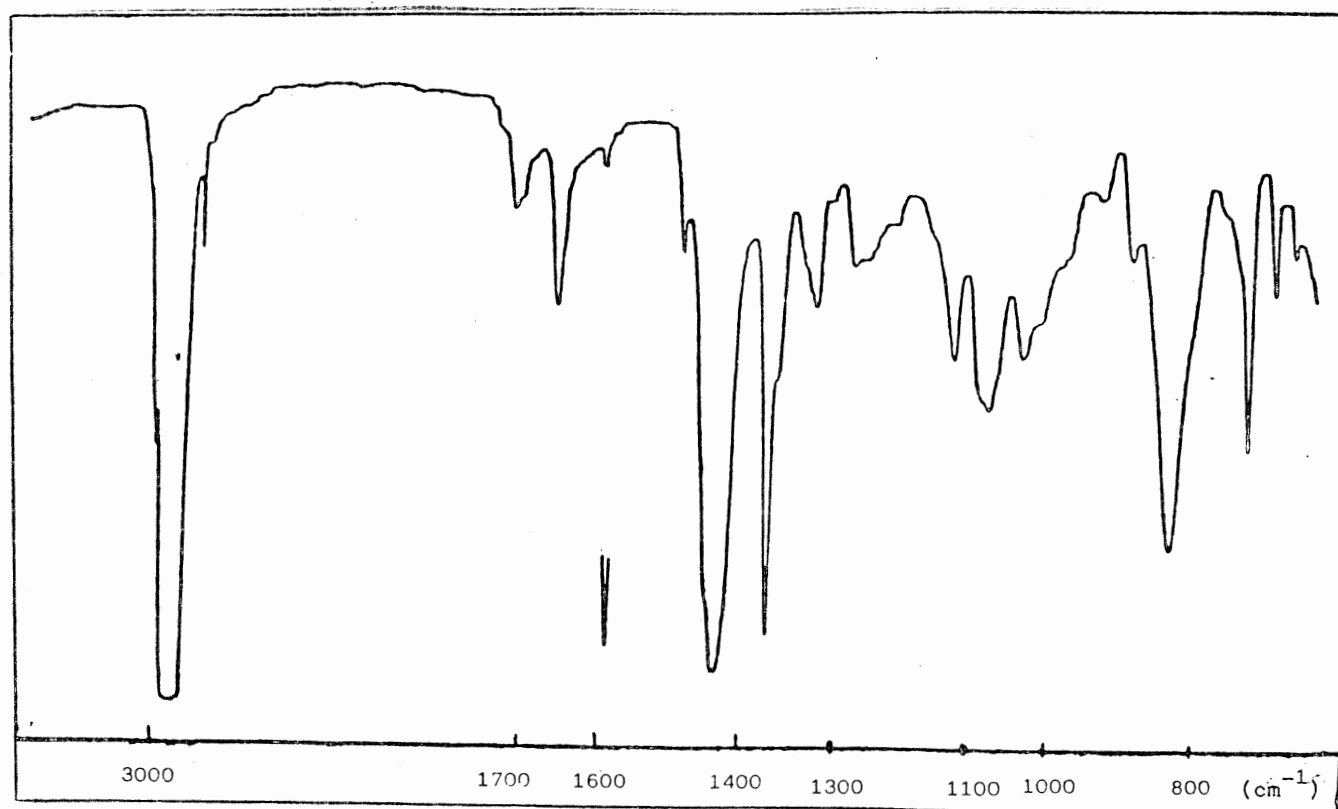
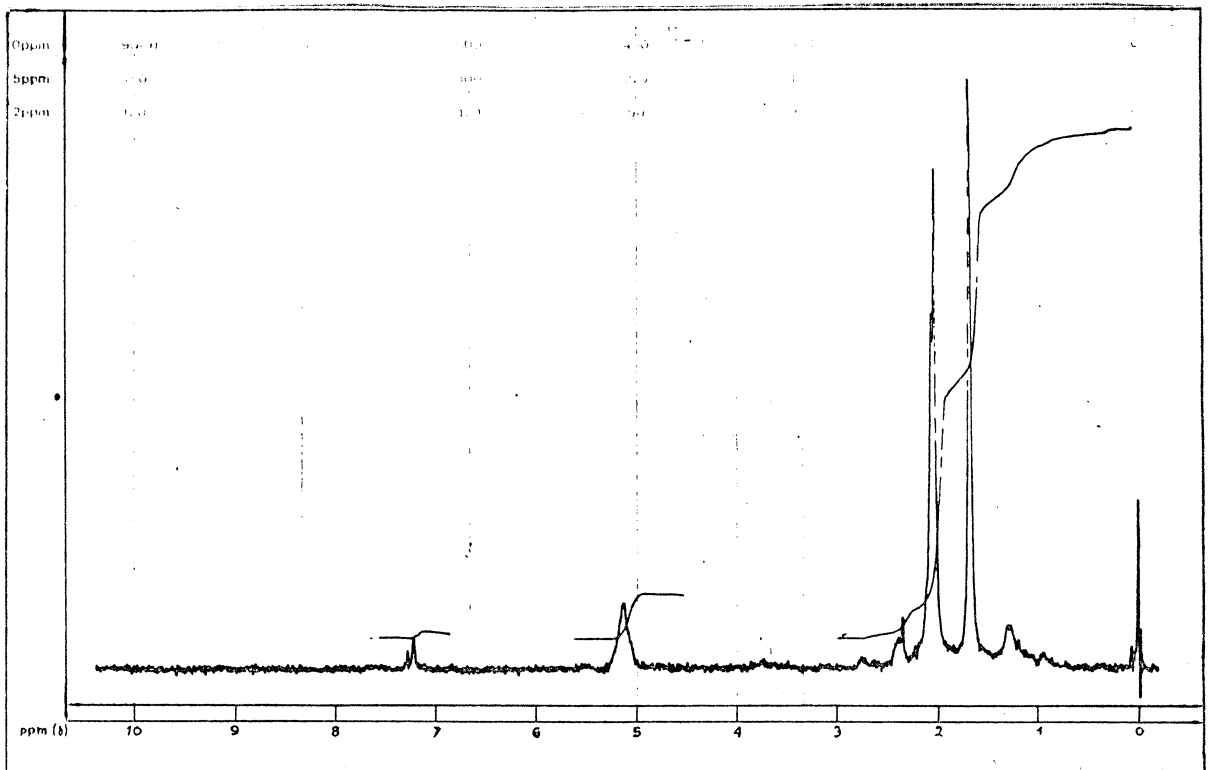


FIGURA 3. -

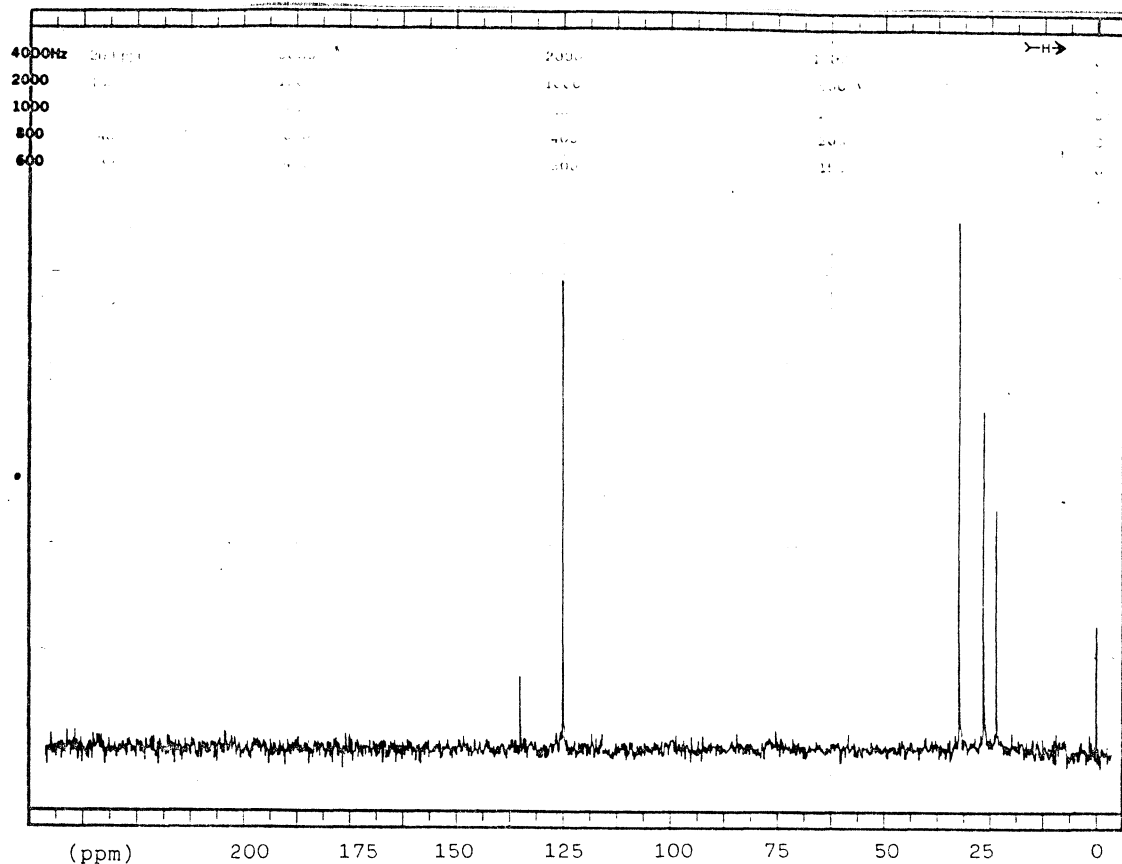
Espectro em  $^1\text{H}$ -RMN do produto obtido após oxidação da  
borracha natural com  $\text{H}_5\text{IO}_6$  (2)



Varian - EM-390

**FIGURA 1.-**

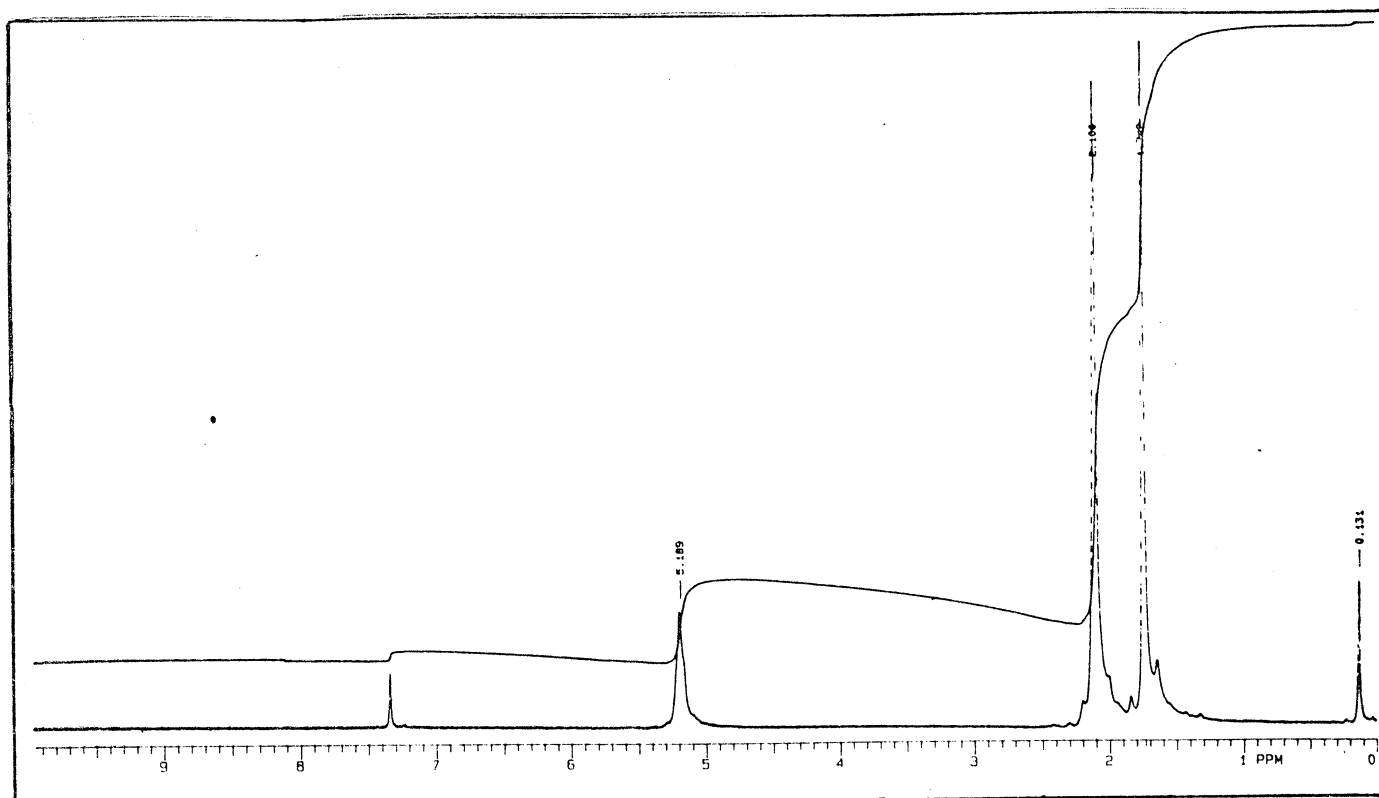
Espectro em  $^{13}\text{C}$ -RMN do produto obtido após oxidação da  
borracha natural com  $\text{H}_5\text{IO}_6$  (2)



Varian - FT 80

**FIGURA 5.-**

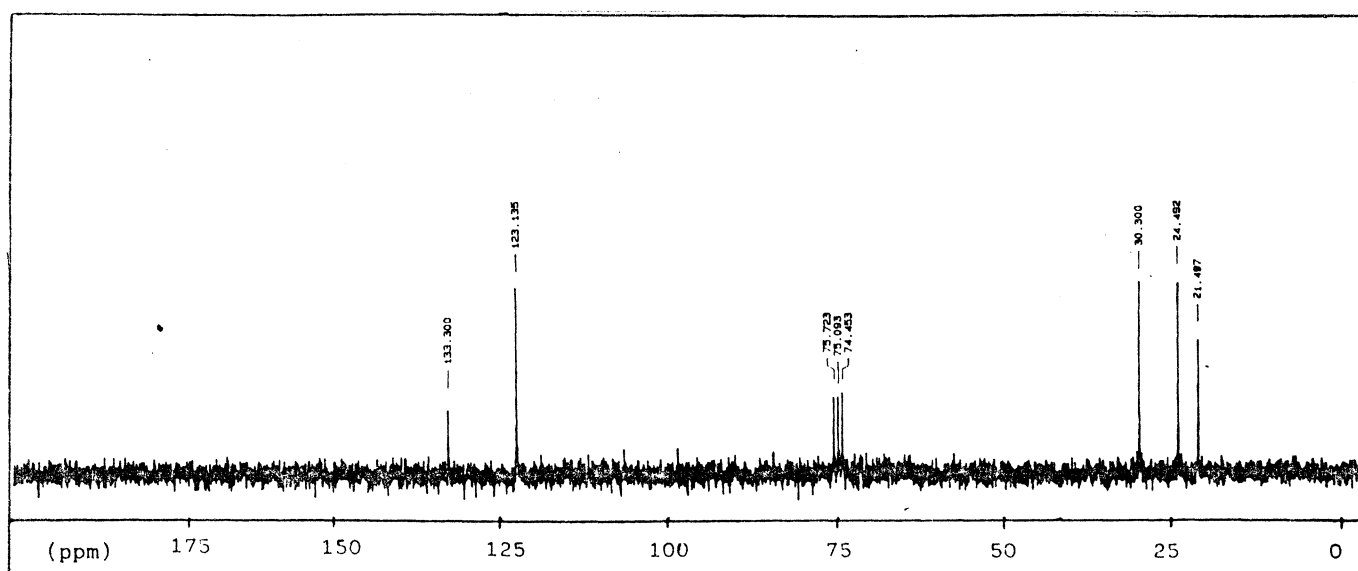
Espectro em  $^1\text{H}$ -RMN da borracha natural purificada (1)



Varian - VXR 200

**FIGURA 6.-**

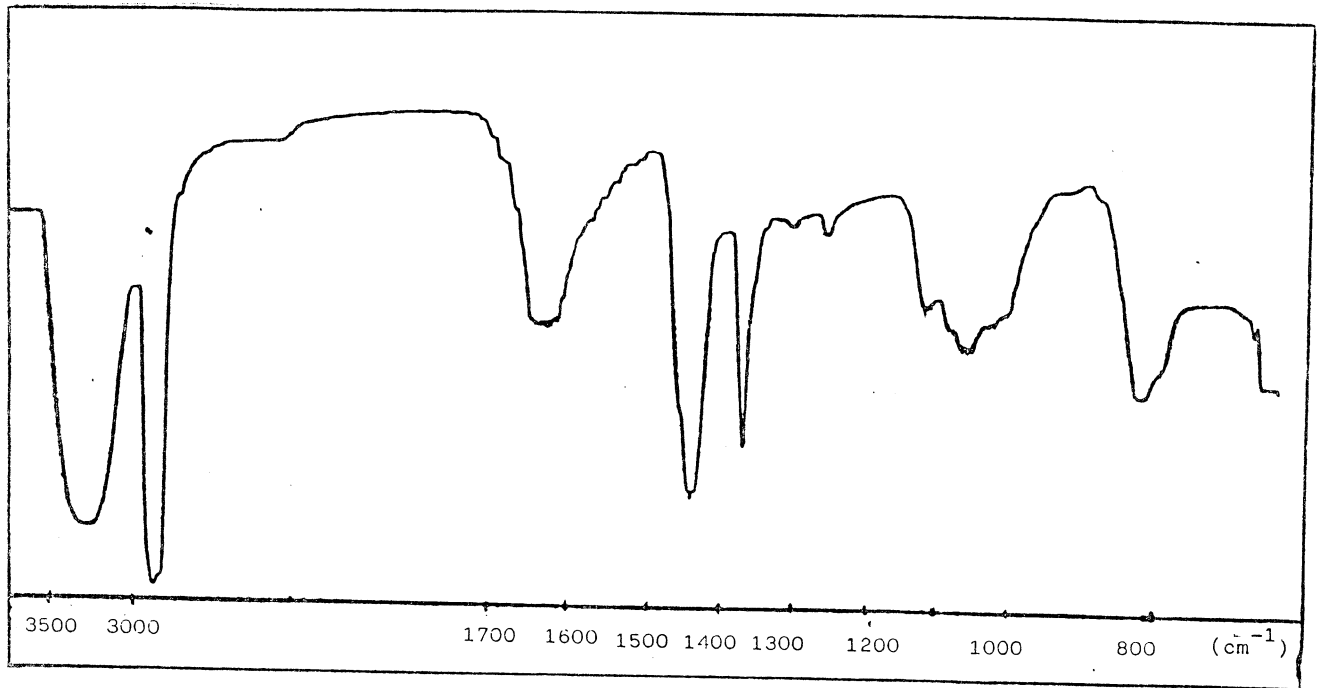
Espectro em  $^{13}\text{C}$ -RMN da borracha natural purificada (1)



Varian - VXR 200

**FIGURA 7.-**

Espectro em IR do poliisopreno OH-telequérico obtido por oxidação da borracha natural com ácido periódico (3)



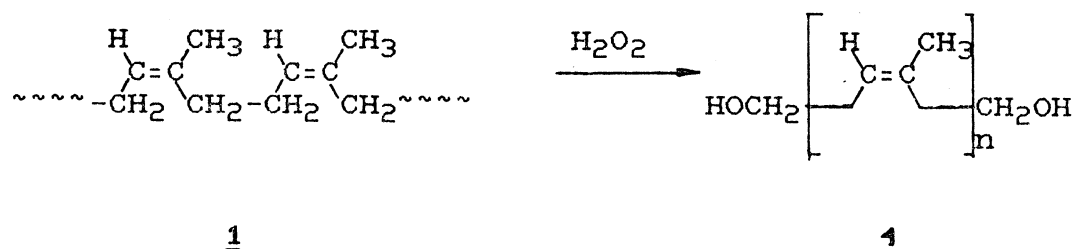


(Fig. 8 e 9) não apresentam mudanças com respeito aos espectros da borracha natural (1) (Figuras 2 e 3) confirmando que a estrutura do polímero não foi afetada pela redução. Os prótons dos grupos terminais que deveriam aparecer a 3,56 ppm (álcoois primários) e a 3,85 ppm (álcoois secundários), assim como o próton da hidroxila, não aparecem no espectro  $^1\text{H}$ -RMN (Fig. 8). Isto deve ser atribuído a baixa concentração dos grupos terminais com respeito ao resto dos protons da cadeia polimérica. O mesmo acontece com os espectros no  $^{13}\text{C}$ -RMN, nos quais não aparecem os carbonos contendo os grupos terminais (Figura 9) como já foi observado com os produtos carbonilados.

### 3.2.- Caracterização dos produtos obtidos pela via fotoquímica

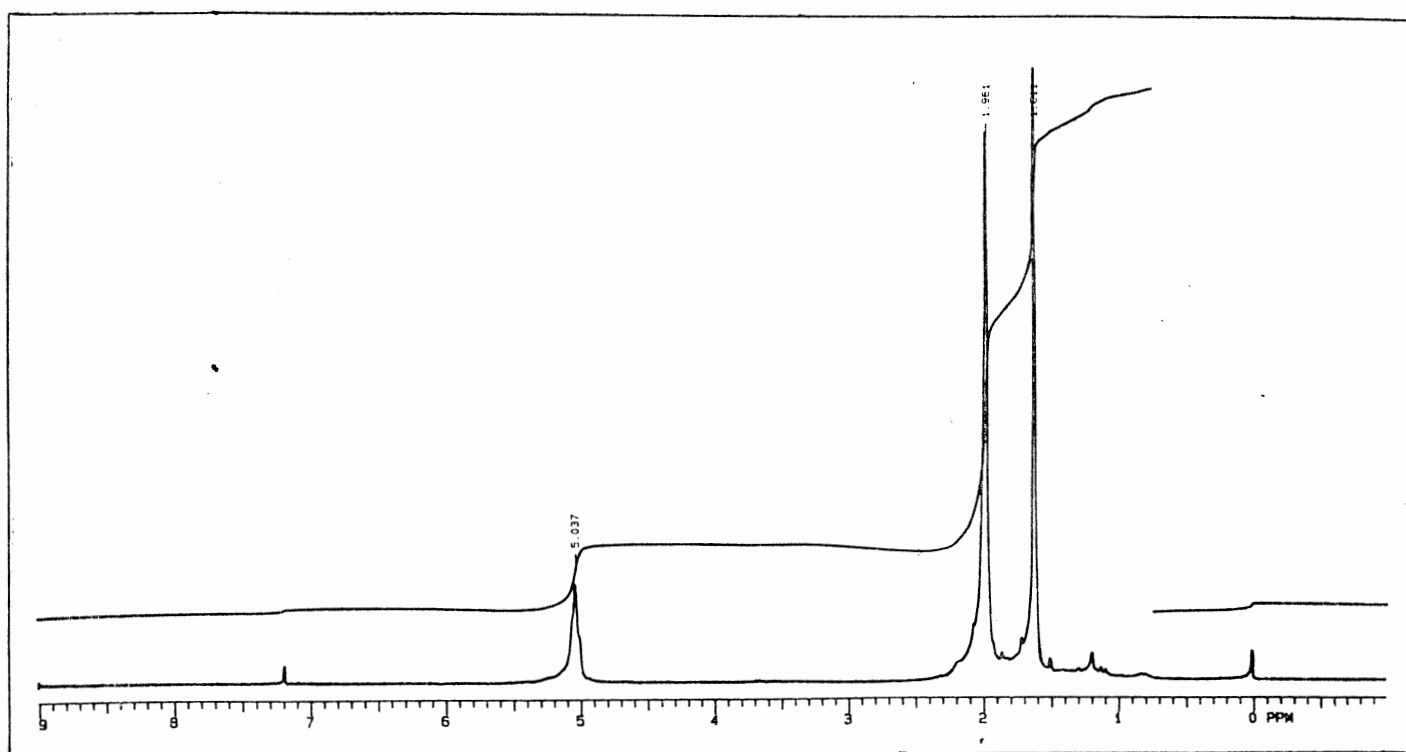
Outra forma de obtenção do poliisopreno OH-telequérico é por irradiação da borracha natural na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Segundo a literatura<sup>12</sup>, a clivagem da borracha natural pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  por via fotoquímica efetua-se na ligação entre os grupos metilenos, dando assim, poliisopreno com alcoois primários como grupos terminais.

Reação 3:



**FIGURA 8.-**

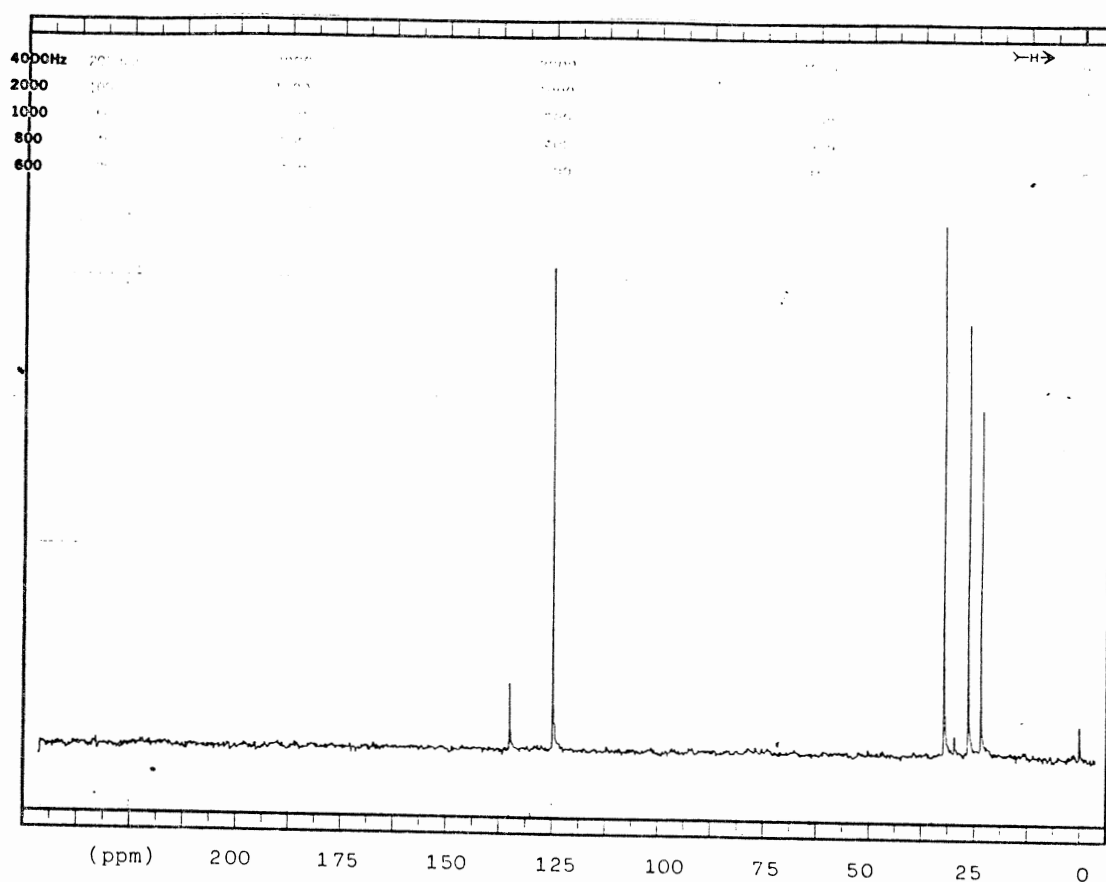
Espectro em  $^1\text{H}$ -RMN do poliisopreno OH-telequérico obtido por oxidação da borracha natural com ácido periódico (3)



Varian - VXR 200

**FIGURA 9. -**

Espectro em  $^{13}\text{C}$ -RMN do poliisopreno OH-telequérico obtido por oxidação da borracha natural com ácido periódico (3)



Varian - FT 80

O espectro no IR do poliisopreno hidroxilado (4) obtido por este método confirma a presença dos grupos hidroxilas pela banda a 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 10), e além disto, apresenta uma banda a 1725  $\text{cm}^{-1}$  que sugere a formação de um produto secundário carbonilado tal como já foi indicado por Ravindran<sup>11,12</sup> e por Burfield<sup>14</sup> (Figura 10).

Os átomos ligados aos grupos terminais não foram detectados nem por  $^1\text{H}$ -RMN nem por  $^{13}\text{C}$ -RMN (Figuras 11 e 12) como seria de se esperar pela baixa concentração destes. Isto está de acordo com os resultados obtidos pelo primeiro método, onde estes átomos terminais também não foram detectados por RMN. As bandas citadas na literatura<sup>11</sup>, do espectro no  $^{13}\text{C}$ -RMN, a 60,72 e 63,51 ppm atribuídas aos carbonos contendo as hidroxilas ou a trans-epóxidos<sup>14</sup> e a 16,02, 40,10 e 124,27 ppm atribuídas a presença de unidades trans-poliisopreno<sup>14</sup>, não aparecem no espectro da figura 12. Assim, se entre os produtos secundários obtidos neste trabalho existem trans-epóxidos ou trans-poliisopreno sua presença é mínima e não é detectável.

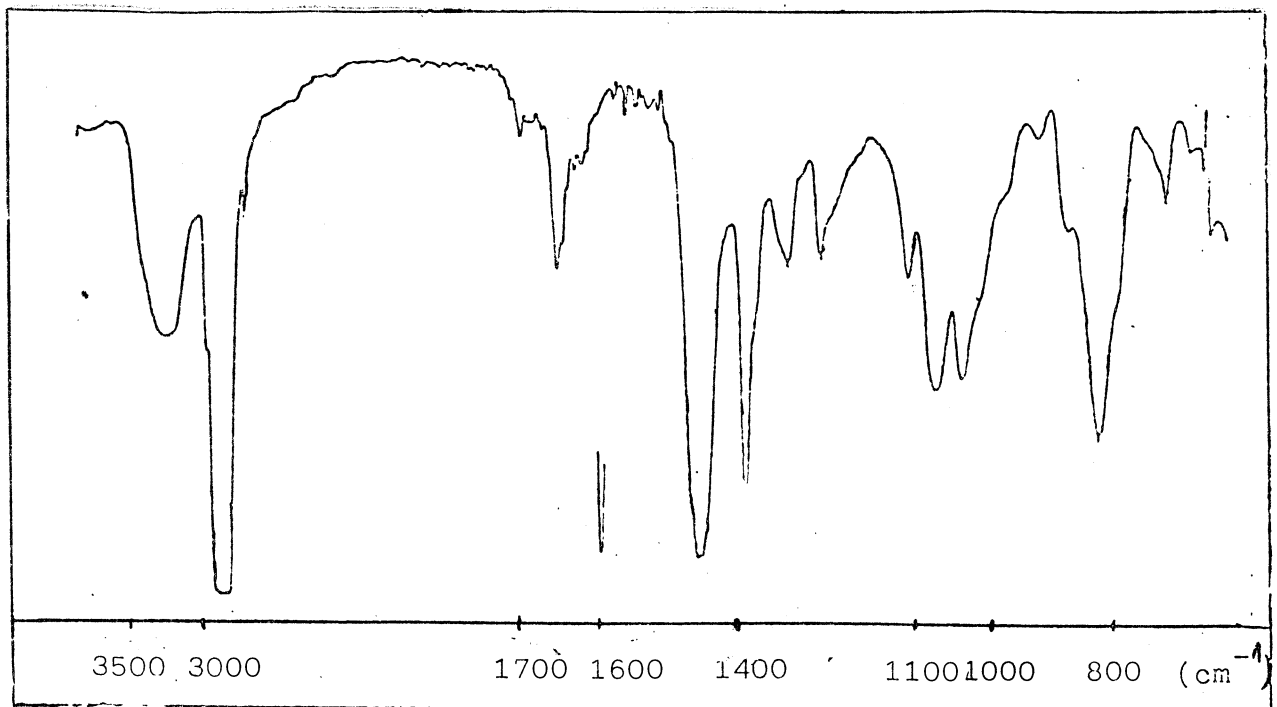
Os produtos obtidos por via fotoquímica são de maior viscosidade que os obtidos pelo método anterior sugerindo um maior peso molecular.

### 3.3.- Determinação dos pesos moleculares

Na clivagem da borracha natural com ácido periódico, o

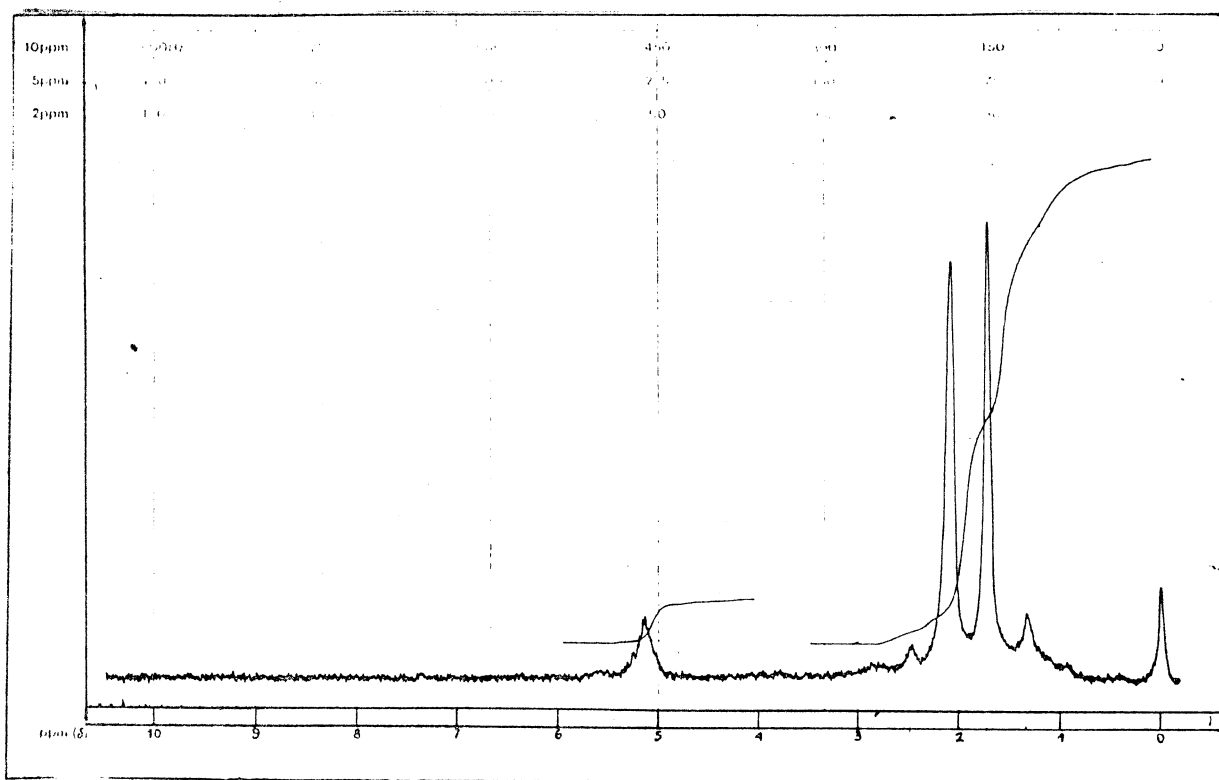
FIGURA 10.-

Espectro em IR do poliisopreno OH-telequérico obtido por via  
fotoquímica (1)



**FIGURA 11.-**

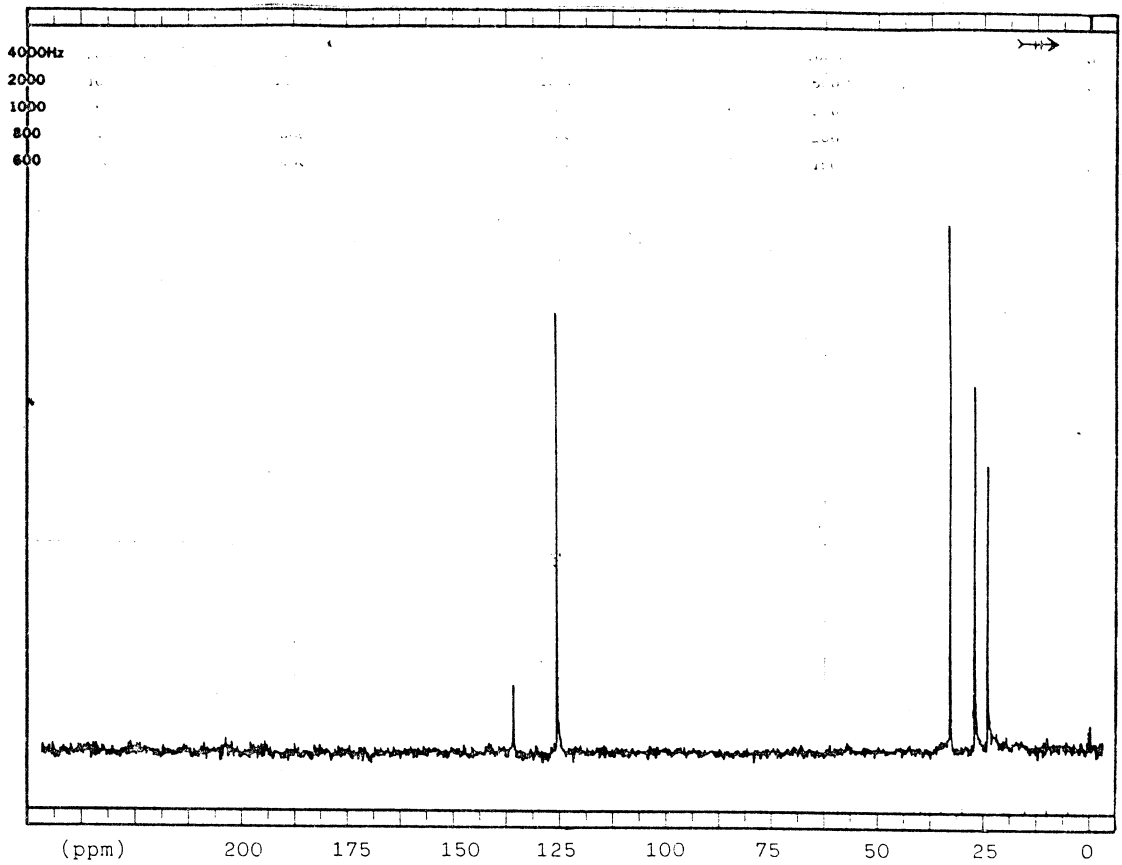
Espectro em  $^1\text{H}$ -RMN do poliisopreno OH-telequérico obtido por  
via fotoquímica (1)



Varian - EM-390

**FIGURA 12.-**

Espectro em  $^{13}\text{C}$ -RMN do poliisopreno OH-telequérico obtido por via fotoquímica (4)



Varian - FT 80

peso molecular é inversamente proporcional ao tempo de reação. Partindo de uma borracha natural de peso molecular numérico médio,  $\overline{Mn} = 226000$ , foram realizadas reações de clivagem durante 10, 16 e 20 horas obtendo-se poliisoprenos OH-telequélícos com  $\overline{Mn} = 9200, 3800$  e  $1500$  respectivamente (Tabela 1). Vemos que quanto maior é o tempo de reação, menor é o peso molecular obtido para uma amostra determinada de BN. As distribuições de pesos moleculares foram altas entre 2,5 e 4,7.

Na clivagem da BN via fotoquímica o peso molecular dos produtos é inversamente proporcional ao tempo de irradiação. Partindo da mesma amostra de borracha natural que a usada na clivagem com ácido periódico, a irradiação foi realizada durante 30, 39 e 48 horas, obtendo-se o poliisopreno OH-telequélíco com  $\overline{Mn} = 14000, 12000$  e  $9000$  respectivamente. As distribuições de pesos moleculares foram também elevadas, entre 2,7 e 5,7 como mostra a tabela 1.

O primeiro método de obtenção de poliisopreno OH-telequélíco fornece um produto de menor peso molecular em menor tempo de reação que o segundo método (irradiação). Também no produto obtido pelo primeiro método, ocorrem menos reações laterais que no obtido pela via fotoquímica, como demonstrado pelo espectro no IR (Figura 7). A distribuição dos pesos moleculares são similares nos dois métodos (ver Tabela 1).

As vantagens do método fotoquímico são que a reação é realizada numa única etapa e que segundo o mecanismo exposto na literatura<sup>11,12</sup>, o poliisopreno OH-telequélíco formado estaria constituído só por álcoois primários terminais,



TABELA      1. -

Pesos moleculares e distribuição dos pesos moleculares obtidos  
por cromatografia de permeação de gel (GPC)

Produto	Tempo de reação (h)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	-	420000	226000	1,8
2	10	29000	9400	3,1
2	16	16700	4000	4,2
2	20	4000	1700	2,3
3	10	22800	9200	2,5
3	16	18000	3800	4,7
3	20	4000	1500	2,7
4	30	53000	14000	3,6
4	39	32000	12000	2,7
4	48	51000	9000	5,7

1 = Borracha natural.

2 = Poliisopreno cis-1,4 carbonilado obtido por clivagem da BN com ácido periódico.

3 = Poliisopreno OH-telequérico obtido após redução do produto 2.

4 = Poliisopreno OH-telequérico obtido pelo método foto-químico.

enquanto que o poliisopreno OH-telequérico produzido pelo primeiro método estaria terminado por álcoois primários e secundários. Esta mistura de álcoois poderia se traduzir numa diferença de reatividade dos grupos terminais nas reações de reticulação ou de extensão de cadeia. Estas considerações se baseiam nos mecanismos sugeridos na literatura, já que como vimos, as espectroscopias no IR e no RMN não foram suficientemente sensíveis para determinar a existência de álcoois primários ou secundários. Por outro lado, como já foi demonstrado na introdução desta tese, os polímeros OH-telequéricos mais interessantes como precursores de novos materiais são os de pesos moleculares menores que 5000, e isto é mais fácil de conseguir pelo primeiro método.

Após estas considerações, decidimos utilizar o método de oxidação com  $H_5IO_6$  para preparar os poliisoprenos OH-telequéricos usados na continuação de nossos trabalhos, por permitir-nos obter por este, um produto mais apropriado, isto é, menores pesos moleculares e menor interferência de produtos secundários.

### 3.4.- Determinação da funcionalidade dos poliisoprenos OH-telequéricos

#### a) Por $^1H$ -RMN

Os grupos hidroxilas no poliisopreno OH-telequérico não podem ser detectados num espectro de  $^1H$ -RMN normal, sem grande

acumulação de sinais, devido à baixa concentração destes grupos terminais com respeito ao resto da cadeia polimérica. Isto impossibilita a determinação direta da funcionalidade por  $^1\text{H}$ -RMN. A formação de um derivado por reação dos grupos hidroxilas com uma molécula contendo um grande número de prótons que entrem em ressonância numa região do espectro onde a cadeia polimérica não apresenta sinais de ressonância, aparece como a solução ideal para determinar a funcionalidade do polímero por esta técnica. Os produtos aromáticos reúnem estas características: eles apresentam bandas de ressonância no  $^1\text{H}$ -RMN entre 7 e 9 ppm, região na qual o poliisopreno OH-telequérico não apresenta bandas de ressonância e eles são formados normalmente por um grande número de prótons nesta região.

Além do número de prótons, outra característica importante que deve apresentar o reagente é uma grande reatividade com respeito aos grupos hidroxilas para que permita uma reação rápida e quantitativa na formação do derivado. Entre os grupos funcionais capazes de reagir quantitativamente com as hidroxilas, os isocianatos são uns dos mais reativos.

Estas considerações nos levaram a escolher isocianatos aromáticos para formar derivados com o poliisopreno OH-telequérico, e assim, determinar a funcionalidade do mesmo. Foram escolhidos o isocianato de fenila e o isocianato de naftila. O primeiro apresenta 5 prótons aromáticos que aparecem no espectro  $^1\text{H}$ -RMN na frequência entre 7,0 e 7,4 ppm e o segundo apresenta 7 prótons aromáticos que apresentam sinais entre 7,4 e 7,9 ppm.

A próxima tarefa foi a escolha das condições para obter uma reação quantitativa entre o poliisopreno OH-telequérico e os isocianatos aromáticos. Estudou-se a solubilidade dos produtos em diferentes solventes e escolheu-se o benzeno, por solubilizar todos os reagentes e por permitir atingir uma temperatura de refluxo à 80 °C. Para assegurar a reação total entre o poliisopreno OH-telequérico e os isocianatos, deve-se usar excesso destes, os quais devem ser logo separados do produto final. Para eliminar o excesso de isocianato aromático após a reação, adicionou-se etanol que reage rapidamente com os isocianatos para dar uma uretana. Logo procurou-se um solvente no qual o poliisopreno aromatizado fosse solúvel e o produto da reação entre o isocianato aromático e o etanol fosse insolúvel. No caso da reação com isocianato de naftila, foi eliminado com hexano quase toda a uretana formada entre o isocianato de naftila e o etanol, já que esta uretana é insolúvel no hexano e o poliisopreno aromatizado solúvel. Quando se usa isocianato de fenila como reagente, o etanol consegue eliminar uma boa parte da uretana formada entre o isocianato de fenila e o etanol já que esta é bastante solúvel no EtOH, sendo o poliisopreno aromatizado insolúvel.

A reação foi realizada sob atmosfera de N<sub>2</sub> para evitar a presença de H<sub>2</sub>O que reagiria com o isocianato. Foram testadas duas condições de reação: temperatura ambiente com ou sem catalisador (DBTL) e refluxo sem catalisador (Tabela 2).

A tabela 2 mostra que a reação do poliisopreno OH-telequérico com isocianato de naftila realizada com catalisador a temperatura ambiente não foi completa, já que a reação

TABELA 2.-

Estudo da reação entre o poliisopreno OH-telequérico e os isocianatos de fenila e de naftila a diferentes temperaturas e tempos de reação

Mn (g/mol)	Método	Reagente	Temperatura (°C)	Tempo (h)	F <sub>n</sub>
1500	<sup>1</sup> H-RMN	isoc. naftila/ DBTL	ambiente	41	1,0
1500	<sup>1</sup> H-RMN	isoc. naftila	80	6, 15	1,9
1500	<sup>1</sup> H-RMN	isoc. fenila	ambiente	1	1,7
1500	<sup>1</sup> H-RMN	isoc. fenila	80	6	1,9

realizada a refluxo sem catalisador, apresentou uma funcionalidade maior. Já o isocianato de fenila é mais reativo com o poliisopreno OH-telequérico, pois a reação a temperatura ambiente é praticamente completa. Após a observação destes resultados foi decidido realizar as reações sob refluxo sem catalisador. O uso de catalisador não é muito adequado, pois este poderia interferir com os sinais dos produtos no  $^1\text{H}$ -RMN.

Uma vez determinada a temperatura de reação foram estudados os tempos de reação. Na tabela 3 podemos ver que a reação do poliisopreno OH-telequérico com isocianato de fenila sob refluxo já é completa após 1 hora de reação, pois mesmo que se deixe reagir por mais tempo, o resultado obtido é o mesmo. Já a reação entre o poliisopreno OH-telequérico e o isocianato de naftila é mais lenta, ela se completa só após 4 horas de reação. Para assegurar uma reação quantitativa, todas as reações posteriores entre os poliisoprenos OH-telequéricos e o isocianato de naftila foram realizadas durante 6 horas.

Os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN obtidos (Fig. 13 e 14) mostram que não foi possível separar completamente os produtos formados na reação entre o poliisopreno OH-telequérico e os isocianatos aromáticos. Temos assim, uma mistura de uretanas: a uretana obtida na reação do isocianato aromático com o poliisopreno OH-telequérico (Reações 4 e 6), e a uretana que é o produto da reação do isocianato aromático com o etanol (Reações 5 e 7).

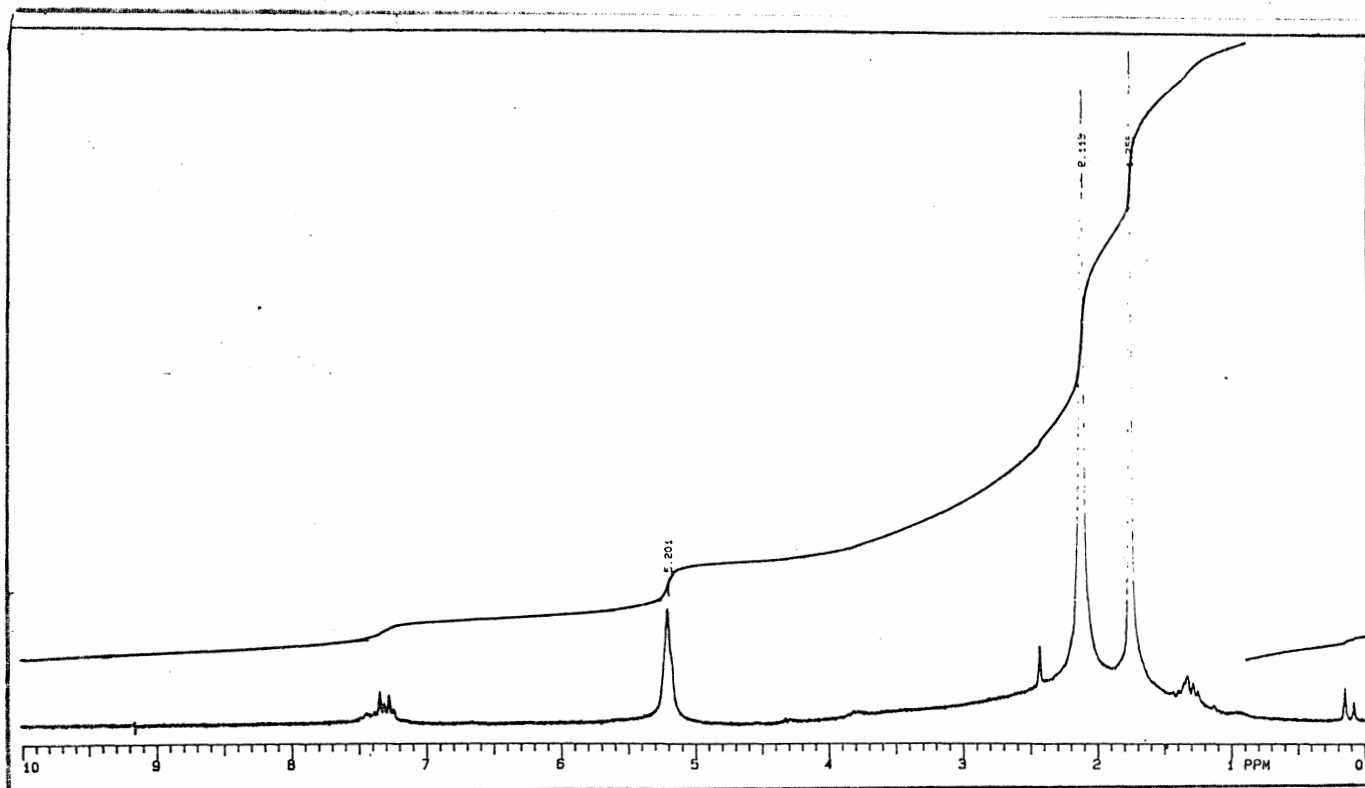
TABELA 3.-

Estudo da reação entre o poliisopreno OH-telequérico e os isocianatos de fenila e de naftila a diferentes tempos de reação

$\bar{M}_n$ (g/mol)	Técnica	Reagente	Tempo de reação (h)	Temperat. °C	$\bar{F}_n$
2600	$^1\text{H-RMN}$	isoc.fenila	1	80	$1,9 \pm 0,1$
"	"	"	3	"	$1,9 \pm 0,1$
"	"	isoc.naftila	2	"	$1,4 \pm 0,1$
"	"	"	4	"	$1,8 \pm 0,1$
"	"	"	6	"	$1,9 \pm 0,1$
"	"	"	8	"	$1,8 \pm 0,1$
"	Titulaç.	Clor.3,5-di-nitrobenz.	6	80-100	$1,7 \pm 0,1$

FIGURA 13.-

Espectro em  $^1\text{H}$ -RMN do produto obtido a partir do poliisopreno  
OH-telequérico e o isocianato de fenila

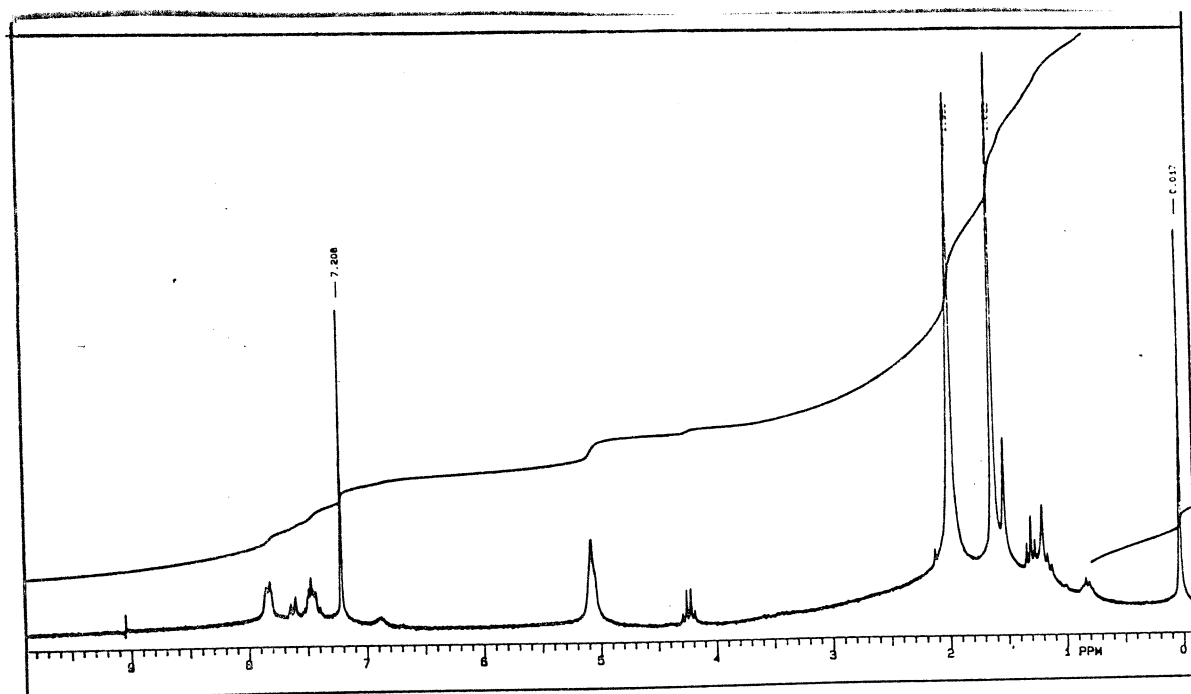


Varian - VXR 200



FIGURA    14.-

Espectro em  $^1\text{H}$ -RMN do produto obtido a partir do poliisopreno  
OH-telequérico e o isocianato de naftila

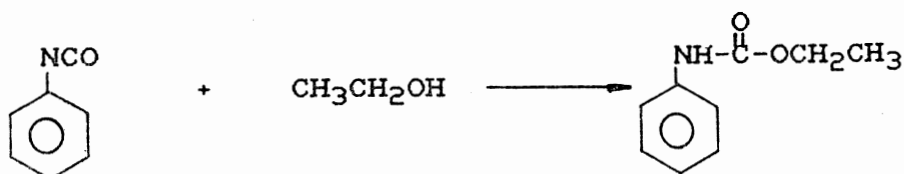


Varian - VXR 200

Reação 4:



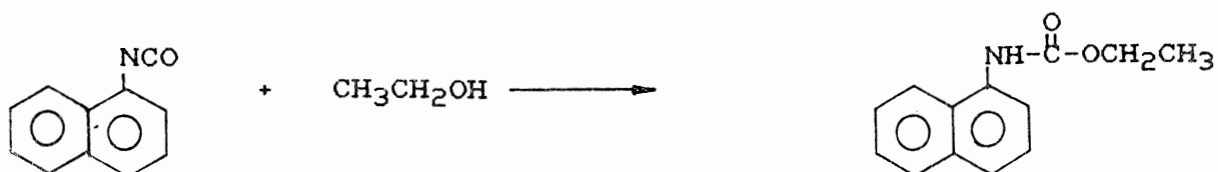
Reação 5:



Reação 6:



Reação 7:



Os produtos formados entre o etanol e os isocianatos aromáticos podem ser descontados da integral dos prótons aromáticos uma vez que os prótons do grupo  $-\text{OCH}_2-$  desses produtos aparecem

como um quadruplete bem isolado a 4,15 ppm, no caso do isocianato de fenila e a 4,25 ppm, no caso do isocianato de naftila (ver figuras 15 e 16). Conhecendo o peso molecular numérico médio ( $\overline{Mn}$ ) do polímero, calculado por GPC, pode-se calcular n, o número de unidades monoméricas do polímero:

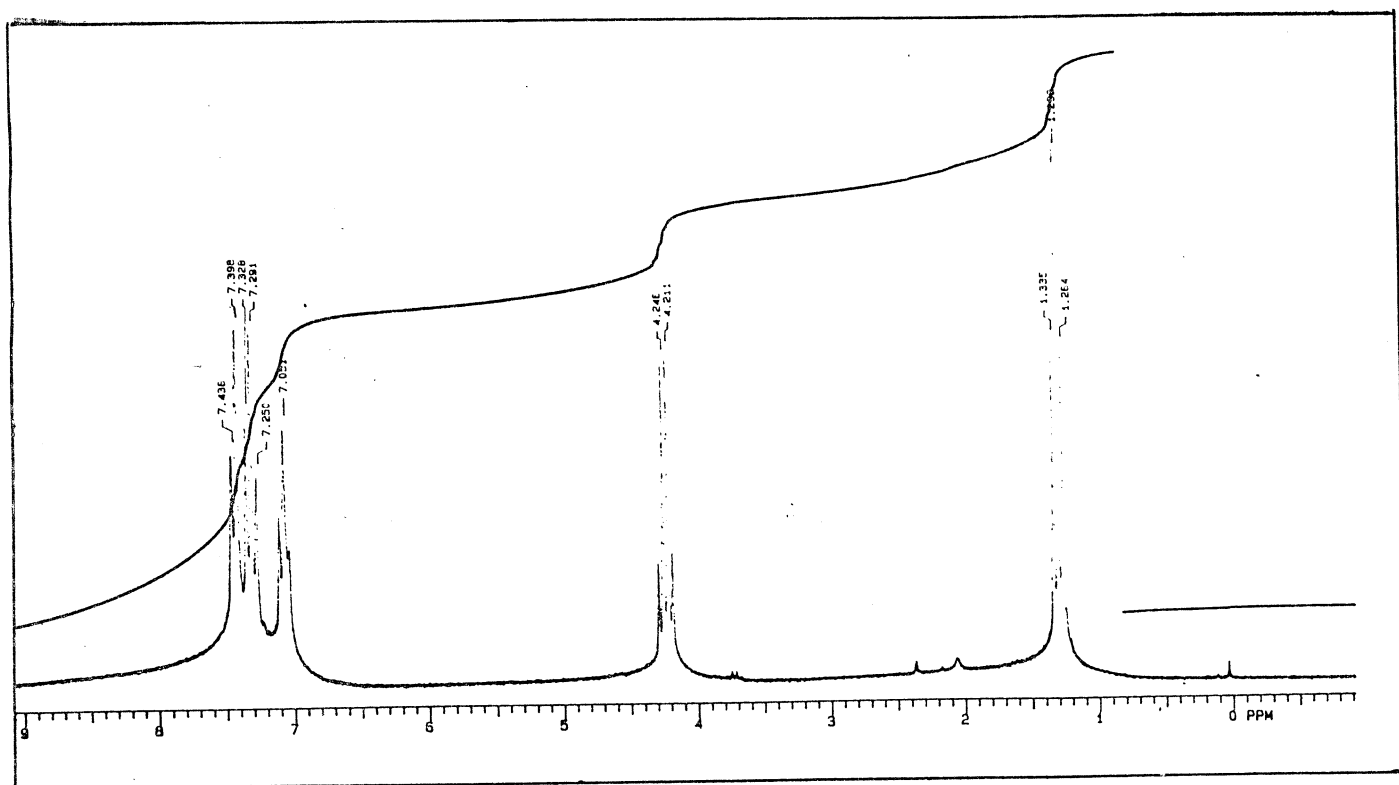
$$n = \frac{\overline{Mn} - \text{PM dos grupos terminais}}{\text{PM do isopreno}} = \frac{\overline{Mn} - 104}{68}$$

Assim se pode saber quantos prótons corresponde a integral a 5,1 ppm que são referentes aos prótons vinílicos dos poliisoprenos terminados em uretanas aromáticas. Comparando as integrais das bandas a 5,1 ppm e das bandas correspondentes aos prótons dos grupos aromáticos (7,0 - 7,4 ppm para o fenila e 7,4 - 7,9 ppm para o naftila) e subtraindo destas últimas o número de prótons pertencentes ao produto das reações entre os isocianatos aromáticos e o etanol, pode-se calcular a funcionalidade do polímero. Vemos assim que, mesmo que o poliisopreno com grupos terminais aromáticos não tenha sido isolado completamente, é possível o cálculo da funcionalidade por  $^1\text{H-RMN}$ . Esta possibilidade de calcular a funcionalidade mesmo na presença destes derivados do etanol facilita grandemente a parte experimental deste análise.

Uma vez definidas as bandas de ressonância a serem usadas na determinação da funcionalidade, foram usadas expansões do espectro (Figuras 17 e 18) entre 4 e 9 ppm para ter uma melhor resolução das integrais das bandas de ressonância e assim melhorar a precisão do método.

**FIGURA 15.-**

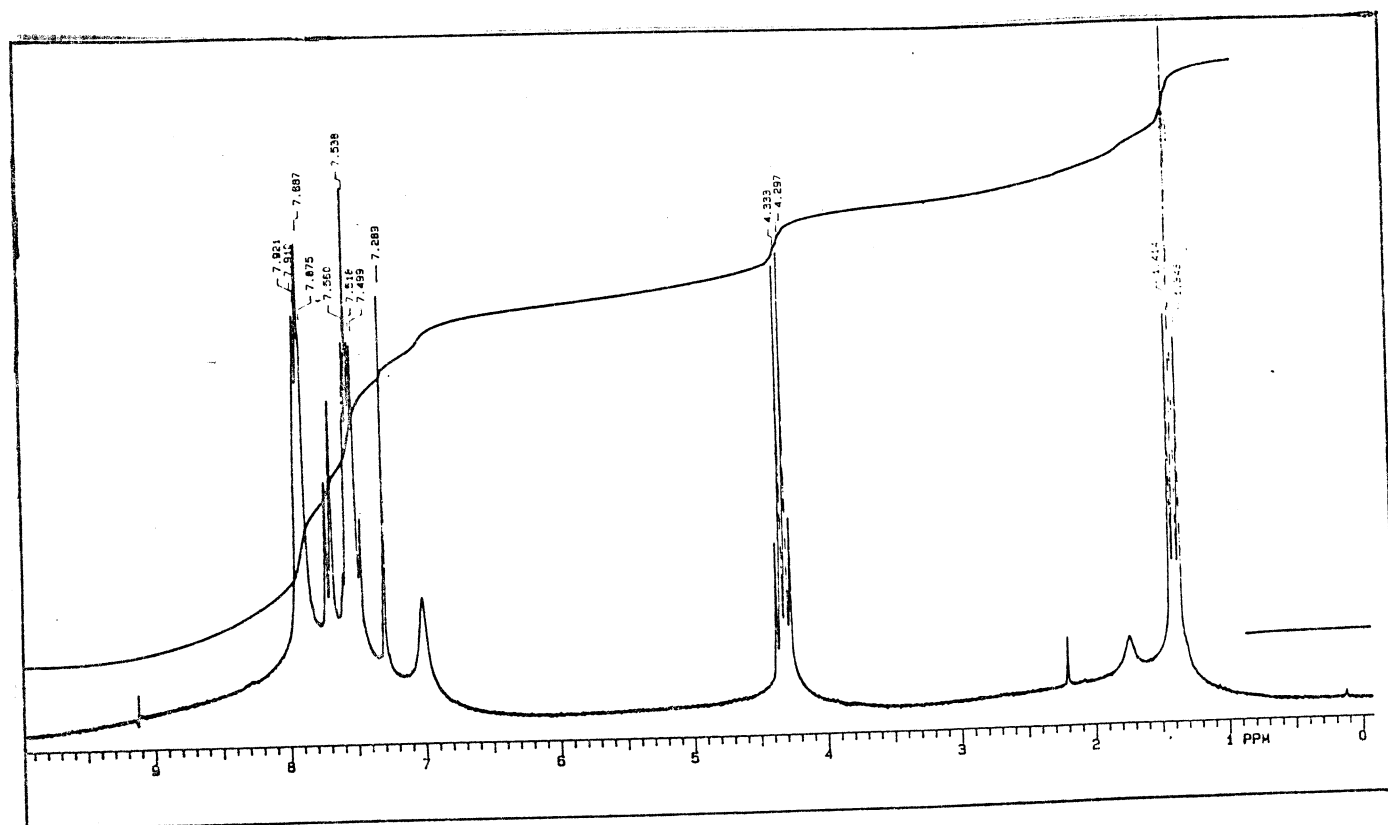
Espectro em  $^1\text{H}$ -RMN do produto obtido pela reação entre o isocianato de fenila e o etanol



Varian - VXR 200

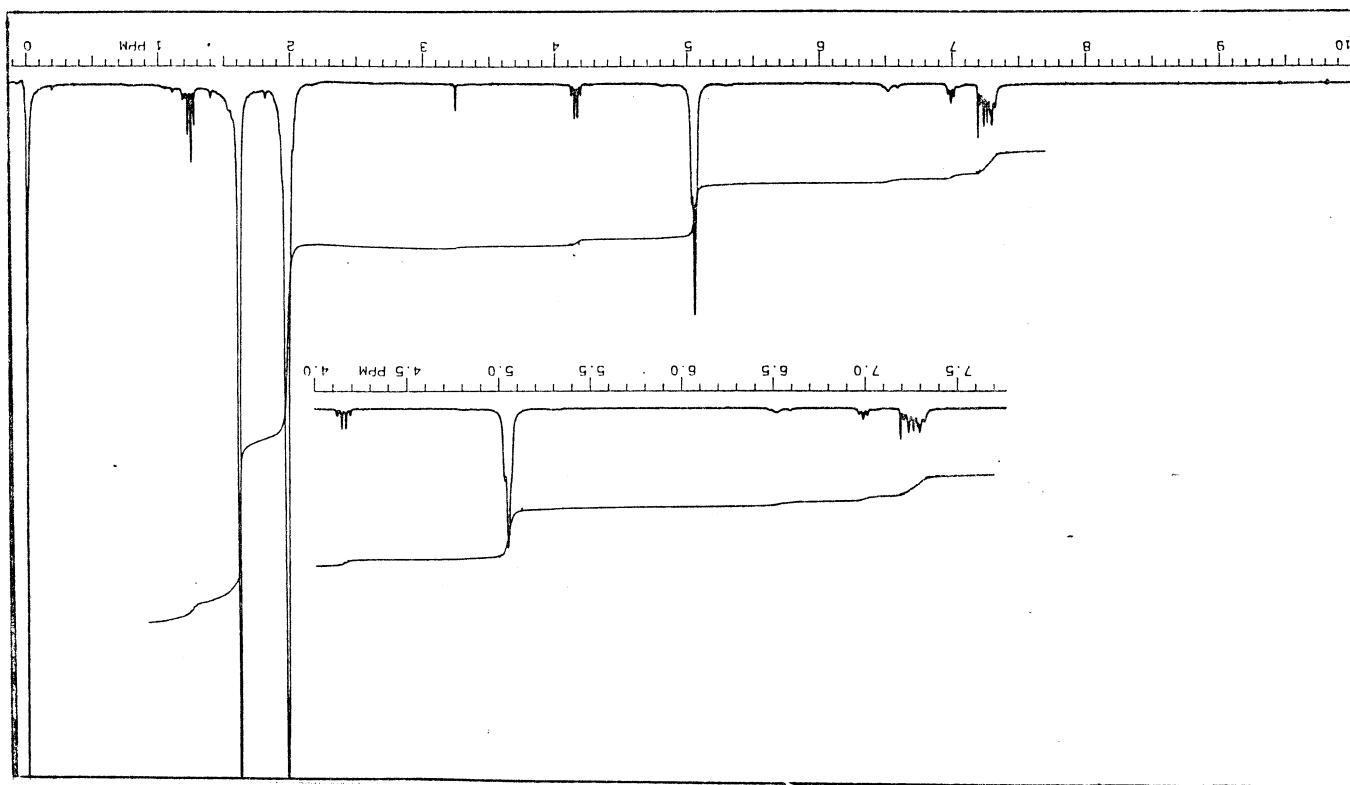
**FIGURA 16.-**

Espectro em  $^1\text{H}$ -RMN do produto obtido pela reação entre o isocianato de naftila e o etanol



Varian - VXR 200

Varian - VXR 300

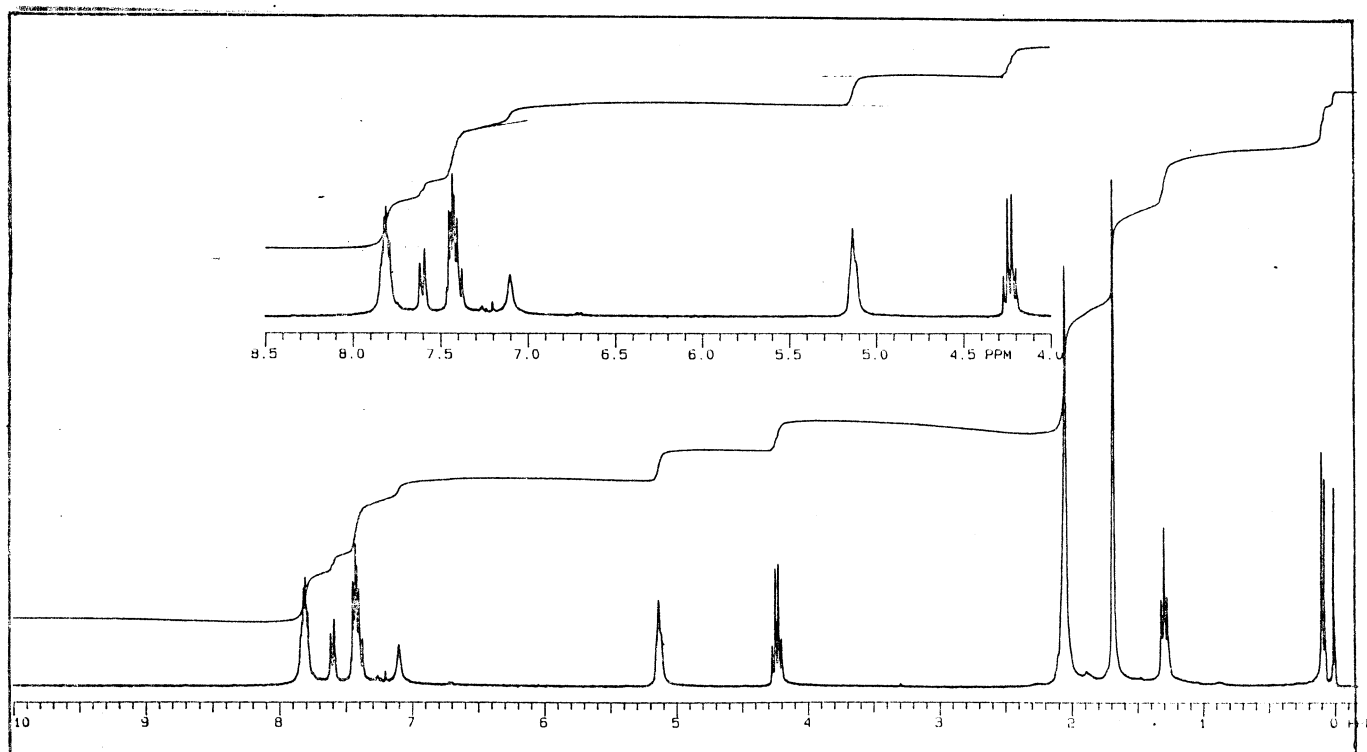


Espectro em  $^1\text{H-RMN}$  do produto obtido a partir do polissopreno  
OH-telefônico e o isocianato de fenila. Espectro com  
expansão

FIGURA 17.-

FIGURA 18.-

Espectro em  $^1\text{H}$ -RMN do produto obtido a partir do poliisopreno  
OH-telequérico e o isocianato de naftila. Espectro com  
expansão



Varian - VXR 300

A tabela 3 mostra que os resultados da determinação da funcionalidade do poliisopreno OH-telequérico com isocianato de fenila e com isocianato de naftila estão em concordância.

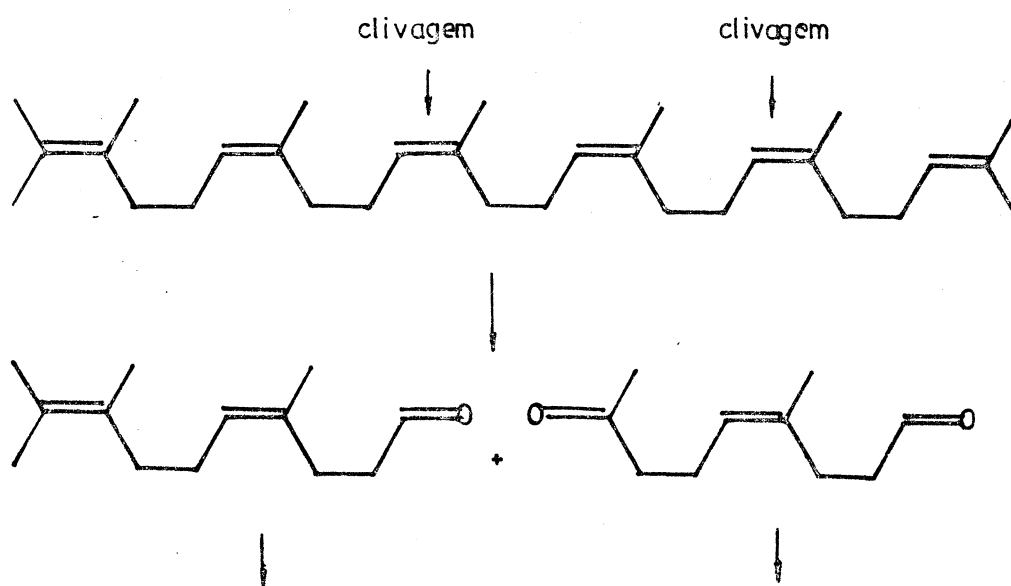
O fato das funcionalidades obtidas pelo método que utiliza isocianato de fenila serem um pouco mais elevadas que as obtidas com isocianato de naftila, deve ser atribuído à pequena quantidade de cloroformio deuterado presente no solvente ( $\text{CCl}_4$ ) utilizado para os espectros dos derivados de isocianato de fenila. Efetivamente, o cloroformio deuterado contém sempre um pouco de cloroformio que aparece no  $^1\text{H}$ -RMN a 7,27 ppm. Como as bandas de ressonância das fenilas também aparecem nesta região, deve-se descontar da integral das bandas aromáticas a integral do  $\text{CHCl}_3$ , o que não é sempre muito preciso.

O espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do derivado de isocianato de naftila pode ser realizado em cloroformio deuterado sem interferências, pois os grupos naftila aparecem entre 7,4 e 8,0 ppm, ou seja, no campo mais baixo que o cloroformio. Por isso, o método que utiliza o isocianato de naftila é mais preciso, além de oferecer uma sensibilidade maior que o outro método, já que o primeiro aporta 7 prótons por cada grupo hidroxila e o segundo só 5. Por estas razões foi considerado o isocianato de naftila um melhor reagente que o isocianato de fenila para a determinação da funcionalidade do poliisopreno OH-telequérico por  $^1\text{H}$ -RMN.

O isocianato de fenila poderia ser utilizado quando se precisa obter uma determinação da funcionalidade mais rápida, já que possui um tempo de reação menor que o para formar o derivado com isocianato de naftila, porém obtém-se um resultado menos preciso.



As funcionalidades dos poliisoprenos OH-telequéricos calculadas por este método são um pouco inferiores a 2 (Ver as tabelas 2, 3 e 5). O fato de não se ter obtido produtos com funcionalidade 2 era de se esperar. A clivagem por oxidação das ligações duplas originam os grupos terminais e sempre existe uma percentagem de polímeros clivados que mantém numa extremidade o grupo terminal original, ou seja, o grupo vinílico, como é mostrado no seguinte exemplo:



origina um polímero tele-  
quérico com funcionalidade 1

origina um polímero tele-  
quérico com funcionalidade 2

A formação de derivados aromáticos a partir do poliisopreno OH-telequérico e dos isocianatos além de permitir o cálculo da funcionalidade, é também, uma prova da existencia das hidroxilas terminais.

## b) Por titulação

Para provar a validade da técnica desenvolvida na determinação da funcionalidade do poliisopreno OH-telequérico por  $^1\text{H}$ -RMN, foi aplicado outro método de determinação da funcionalidade para poder comparar, assim, os resultados.

Uma das técnicas mais usadas para determinação de funcionalidades é a titulação dos grupos funcionais.

Na determinação da funcionalidade do poliisopreno OH-telequérico por titulação foi escolhido o cloreto de 3,5-dinitrobenzoila como reagente. Este reage quantitativamente tanto com alcoois primários como com secundários e não apresenta interferência de aldeídos e de cetonas<sup>18</sup>.

A reação deve ser realizada em um sistema fechado de tal forma que não perca nenhum dos produtos formados. Para poder efetuar a reação em um balão fechado foi escolhido um solvente com alto ponto de ebulição a fim de obter uma pressão parcial de vapor baixa à temperatura entre 80 - 100 °C. Com este fim foi usado o nitrobenzeno que tem um ponto de ebulição de 210,8 °C.

Finalmente, foi usada a dimetilformamida como catalisador, indicada na literatura<sup>19</sup>, que apresenta também um ponto de ebulição elevado (149 - 156 °C).

A reação entre o cloreto de 3,5-dinitrobenzoila e o poliisopreno OH-telequérico foi realizada para diferentes tempos de reação para poder determinar o ponto final da reação. A Tabela 4 mostra que a reação só é completa após 6 horas, onde a funcionalidade encontrada foi de 1,77, já que após 7,5

TABELA     1. -

Estudo da reação entre o poliisopreno OH-telequérico e o cloreto de 3,5-dinitrobenzoila a diferentes tempos de reação

Poliisopreno OH-Telequérico (mg)	Mn	NaOH (0,1011) (ml)	Tempo reação (h)	Temperatura (°C)	Funcionalidade
93,5	2070	8,70	2	80-100	0,17
86,7	"	8,50	4	"	0,42
87,2	"	7,45	6	"	1,77
90,3	"	8,45*	7,5	"	1,76

\* NaOH 0,099 M

Branco = 8,92 + 0,07 ml de NaOH

horas o resultado da funcionalidade foi praticamente inalterado (f= 1,76).

A titulação da amostra fornece os moles de cloreto de 3,5-dinitrobenzoila colocados em excesso. A titulação do branco fornece a quantidade total de cloreto de 3,5-dinitrobenzoila colocado inicialmente. A diferença entre as duas titulações dá a quantidade de cloreto de 3,5-dinitrobenzoila que reagiu com o álcool. Conhecendo também os moles de telequérico colocados (gramas de amostra/ $\overline{Mn}$ ) pode-se achar a funcionalidade.

A relação usada foi a seguinte:

$$\overline{Fn} = \frac{(\text{ml de NaOH branco} - \text{ml de NaOH amostra}) \times M \text{ de NaOH} \times \overline{Mn}}{1000 \times 2 \times \text{gramas de amostra}}$$

M = molaridade

$\overline{Mn}$  = peso molecular numérico médio do telequérico calculado por GPC.

A tabela 5 apresenta as funcionalidades para os poliisoprenos OH-telequéricos com diferentes pesos moleculares obtidos pelos métodos de  $^1\text{H-RMN}$  e de titulação.

A margem de erro de cada método foi estimada em aproximadamente 6 %. Dentro desta margem, os resultados obtidos pelos métodos de  $^1\text{H-RMN}$  e de titulação são concordantes. Mesmo para pesos moleculares mais elevados ( $\overline{Mn} = 9200$ ) onde a concentração de grupos hidroxilas é menor, os resultados foram bons, isto é, apresentaram concordância entre as duas técnicas

TABELA      5.-

Comparação das funcionalidades dos poliisopreno OH-telequéricos determinadas por diferentes técnicas

Mn	Técnica	Reagente	Temp. (°C)	Tempo (h)	Funcionalidade
1250	<sup>1</sup> H-RMN	isoc.naftila	80	6,00	1,7 ± 0,1
1250	Titulaç.	clor.3,5-di-nitrobenz.	80-100	6,00	1,8 ± 0,1
1500	<sup>1</sup> H-RMN	isoc.naftila	80	6,25	1,9 ± 0,1
1500	"	isoc.fenila	80	6,00	1,9 ± 0,1
2070	"	isoc.naftila	80	6,00	1,7 ± 0,1
2070	Titulaç.	clor.3,5-di-nitrobenz.	80-100	6,00	1,8 ± 0,1
2600	<sup>1</sup> H-RMN	isoc.naftila	80	6,00	1,9 ± 0,1
2600	"	isoc.fenila	80	1,00	1,9 ± 0,1
2600	Titulaç.	clor.3,5-di-nitrobenz.	80-100	6,00	1,7 ± 0,1
3800	<sup>1</sup> H-RMN	isoc.naftila	80	6,75	1,8 ± 0,1
3800	Titulaç.	clor.3,5-di-nitrobenz.	80-100	6,50	1,6 ± 0,1
9200	<sup>1</sup> H-RMN	isoc.naftila	80	5,00	1,7 ± 0,1
9200	Titulaç.	clor.3,5-di-nitrobenz.	80	5,00	1,6 ± 0,1
1100*	<sup>1</sup> H-RMN	isoc.naftila	80	6,00	0,8 ± 0,1
1100*	Titulaç.	clor.3,5-di-nitrobenz.	80-100	7,15	0,7 ± 0,1

\* poliisopreno OH-telequérico com alguns grupos terminais carbonilas

(Ver tabela 5). Para amostras onde os grupos carbonilas não foram reduzidos completamente, e conseqüentemente o polímero apresenta uma quantidade de grupos hidroxilas baixa, também conseguiu-se uma boa sensibilidade e a concordância dos dois métodos (Ver amostra de  $\overline{M}_n = 1100$ ).

Podemos, assim, concluir que os métodos de  $^1\text{H-RMN}$  e de titulação são concordantes e que usados conjuntamente permitem uma boa precisão na determinação da funcionalidade do poliisopreno OH-telequérico.

### 3.5.- A distribuição dos pesos moleculares

As distribuições dos pesos moleculares ou polidispersão,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ , dos poliisoprenos OH-telequéricos obtidos foram, em geral, bastante elevadas para se fazer estudos das relações entre as propriedades e a estrutura dos materiais formados a partir destes. Por isso estudamos a influencia da polidispersão da borracha natural de partida na síntese dos telequéricos.

A tabela 6 mostra a distribuição dos pesos moleculares dos telequéricos obtidos a partir das borrachas de diferente distribuição de pesos moleculares sendo que algumas foram obtidas após fracionamento, fazendo-se a clivagem e a redução das mesmas a seguir. Vemos que os resultados obtidos não permitem chegar a uma conclusão sobre a melhora da polidispersão dos telequéricos pelo uso de borrachas com menores valores desta. A polidispersão da borracha de partida não parece ter uma influencia decisiva na polidispersão dos

TABELA 6.-

Estudo da influencia da distribuição dos pesos moleculares da  
borracha natural na distribuição de pesos moleculares dos  
poliisoprenos OH-telequéricos

Produto	Tempo reação (h)	Mw	Mn	Mw/Mn
BN	-	420000	226000	1,8
2	10	29000	9400	3,1
3	-	22800	9200	2,5
2	16	16700	4000	4,2
3	-	18000	3800	4,7
2	20	4000	1700	2,3
3	-	4000	1500	2,7
BN	-	835000	305100	2,7
2	20	5200	1100	4,9
3	-	5090	1030	4,9
BN	-	930200	276000	3,4
2	10	13840	3800	3,6
3	-	9040	2400	3,7
BN	-	1267000	244000	5,5
2	10	3900	710	5,5
3	-	3700	700	5,0

produtos finais.

A seguir foi realizado o fracionamento dos poliisoprenos OH-telequéricos. Aplicou-se o método clássico de fracionamento que consiste na dissolução do produto num solvente (benzeno) e a adição de um não solvente (MeOH) até turbidez. Logo a mistura é aquecida até dissolução do precipitado, deixada decantar e após a obtenção de duas fases, estas são separadas. Neste caso, devido a alta solubilidade dos telequéricos não se obteve duas fases, por isso procedeu-se a centrifugação da solução, obtendo-se desta vez estas duas fases. Os resultados obtidos estão na tabela 7.

Em cada fracionamento, a polidispersão melhora pouco com respeito ao produto de partida, por isso, seria necessário fazer um grande número de fracionamentos para obter polímeros com  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  menor que 2, o que implicaria uma considerável perda de produto. De qualquer forma se quiser fazer estudos para testar as teorias de elasticidade das borrachas ou para estudar relações entre estrutura e propriedades, este fracionamento deverá ser realizado.

Devido a dificuldade em obter polímeros telequéricos monodispersos, foi resolvido utilizar os poliisoprenos OH-telequéricos tais como são obtidos para preparar poliuretanas.

#### 4.7.- Formação de poliuretanas

Uma das aplicações mais interessantes dos polímeros telequéricos é a formação de reticulados. Estes novos



TABELA 7.-

Estudo do fracionamento dos poliisoprenos OH-telequéricos

Produto	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
Polim. partida	11800	2300	5,1
Fase superior	3400	800	4,3
Fase inferior	5500	1250	4,4
Polim. partida	3850	610	6,3
Fase superior	1850	380	4,8
Fase inferior	6650	2600	2,6

materiais podem ser utilizados em aplicações industriais, ou também podem servir para estudos acadêmicos das relações entre a estrutura e as propriedades dos mesmos. Assim, foi resolvido estudar a síntese de filmes de poliuretana formada pelos poliisoprenos OH-telequéricos obtidos com o triisocianato de trifenilmetano (TTI). Foram preparadas, assim, as condições para um futuro trabalho que estude as propriedades e as aplicações das mesmas.

A reação entre o poliisopreno OH-telequérico e o TTI foi realizada em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , por ser este o solvente em que se encontrava o TTI utilizado. Foram utilizadas condições anidras, isto é, atmosfera de  $\text{N}_2$  para evitar a formação de estruturas "biurets", temperatura ambiente para evitar a formação de estruturas alofanatos e DBTL como catalisador para acelerar a reação. Os filmes foram formados por evaporação do solvente a temperatura ambiente.

Os filmes de poliuretana formados a partir dos poliisoprenos OH-telequéricos e o triisocianato de trifenilmetano têm uma cor rosa derivada da cor do TTI utilizado. Estes filmes apresentam, também, uma boa elasticidade aparente.

A caracterização dos reticulados foi feita pela espectroscopia no IR. Nos espectros estão presentes todas as bandas características do grupo uretana, como as bandas a  $3350\text{ cm}^{-1}$  e  $1510\text{-}1535\text{ cm}^{-1}$  correspondentes ao grupo N-H e a banda entre  $1685$  e  $1720$  correspondente ao grupo C=O. Os grupos fenilas para substituídos derivados do TTI podem ser identificados pelas bandas a  $1595\text{ cm}^{-1}$  correspondentes aos grupos C=C e a  $825\text{-}845$  correspondentes ao benzeno para substituído. Todas

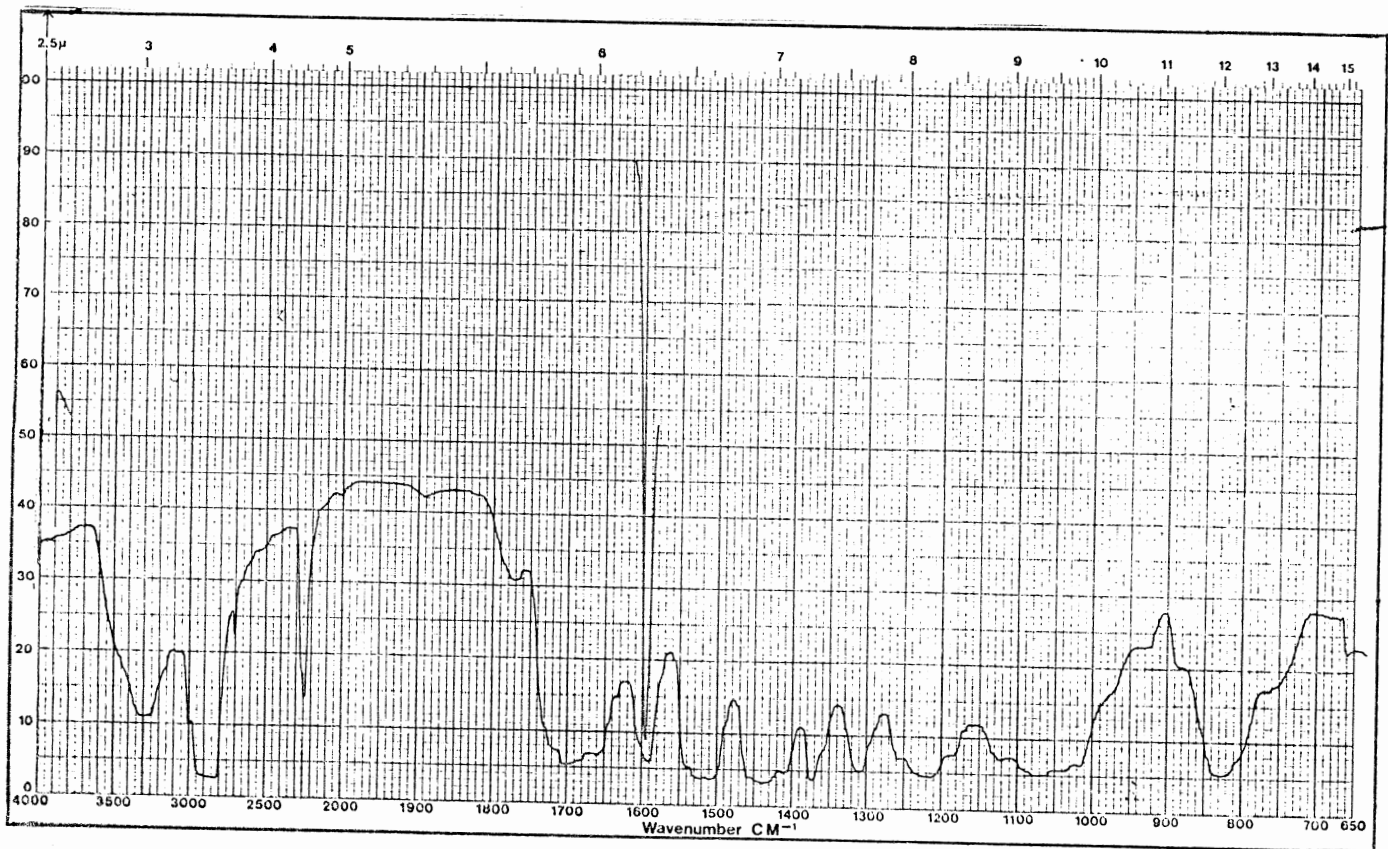
as bandas pertencentes aos grupos provenientes do poliisopreno também estão presentes no espectro.

O espectro da poliuretana contém também uma banda a  $2250\text{ cm}^{-1}$  característica do alongamento dos grupos isocianatos que não reagiram (Figura 19). A permanência destes grupos reativos no filme poderá mudar as propriedades do material visto que estes grupos podem vir a reagir, por exemplo, com a humidade. Para obter filmes estáveis, estes grupos isocianatos devem ser neutralizados e isto é conseguido mergulhando o filme em um solvente para inchar as malhas, neste caso o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , adicionando em seguida MeOH para formar uretanas com os isocianatos não reagidos, conseguindo assim a estabilidade dos filmes. Os espectros no IR mostram que após 2 ou 3 horas no MeOH os filmes não apresentam mais as bandas a  $2250\text{ cm}^{-1}$  dos isocianatos (Fig. 20).

Para estudar se a reação entre o poliisopreno OH-telequérico e o TTI foi total, os filmes foram extraídos com diclorometano pois além de ser este o solvente usado na reticulação, permite eliminar qualquer fração solúvel do polímero, ou seja, a não reticulada. Após 6 horas a refluxo e 3 dias a temperatura ambiente foram extraídos aproximadamente 10 % dos filmes. Os extratos analisados no IR (Fig. 21) não apresentam bandas de hidroxilas ( $3330 - 3400\text{ cm}^{-1}$ ), nem a banda a  $840\text{ cm}^{-1}$  característica das olefinas trissubstituídas, indicando assim, a ausência de frações solúveis de poliisopreno OH-telequérico. Também não apresentam a banda a  $2250\text{ cm}^{-1}$  dos isocianatos, indicando a ausência de TTI. Pode-

FIGURA    19.-

Espectro em IR da poliuretana obtida logo após a reação entre  
o poliisopreno OH-telequérico e o TTI



**FIGURA 20.-**

Espectro em IR da poliuretana obtida a partir do poliisopreno OH-telequérico e do TTI, após extração com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e reação com MeOH

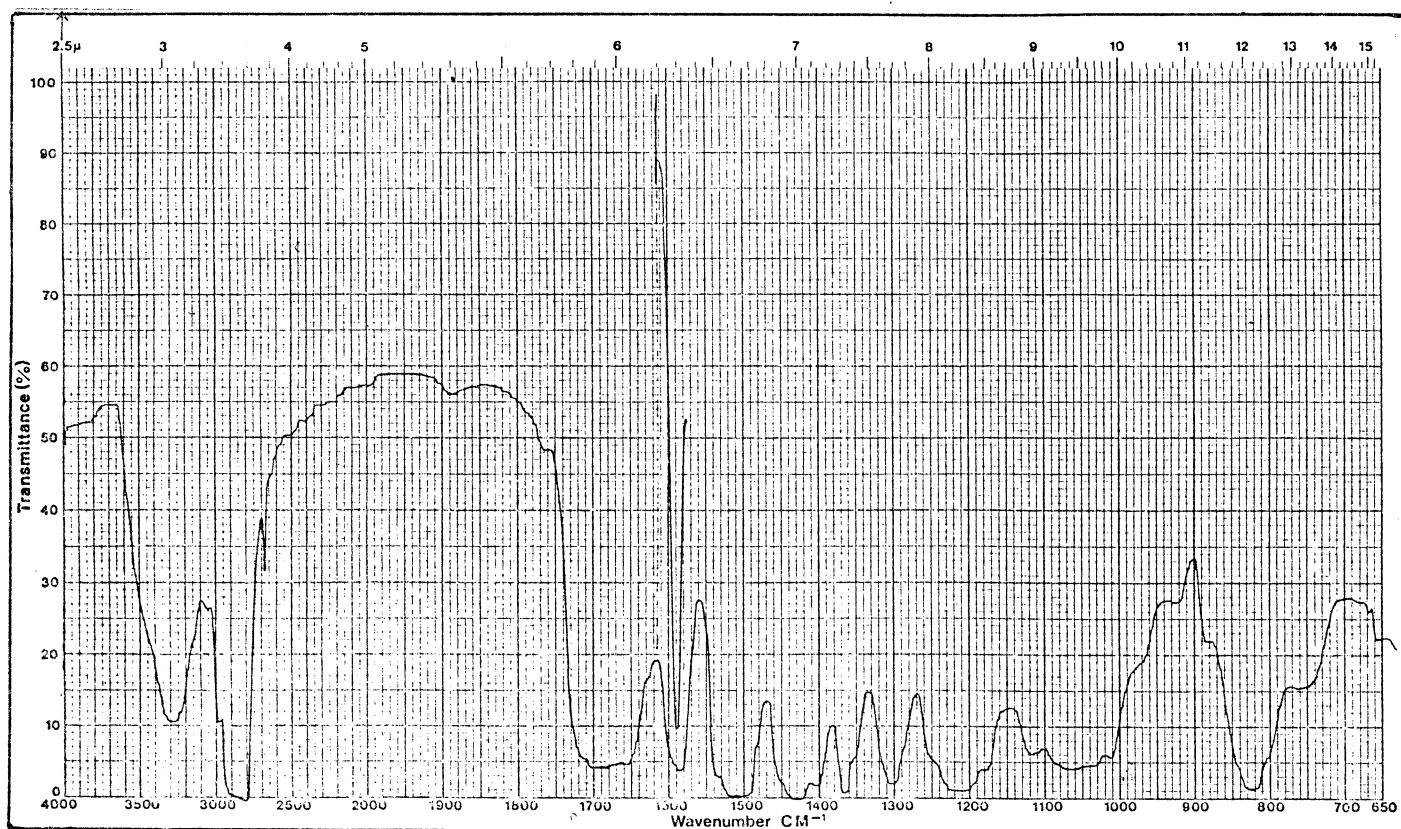
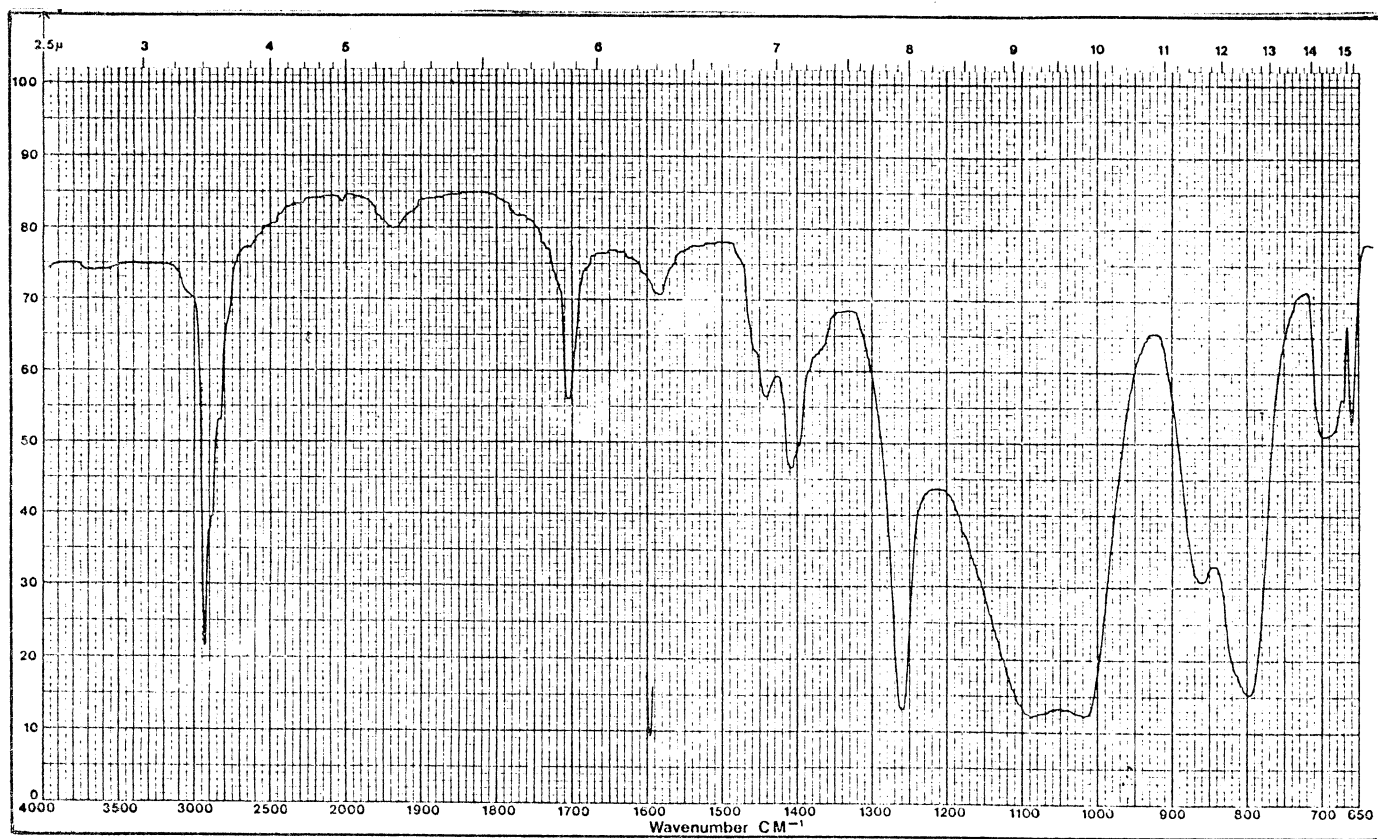


FIGURA 21.-

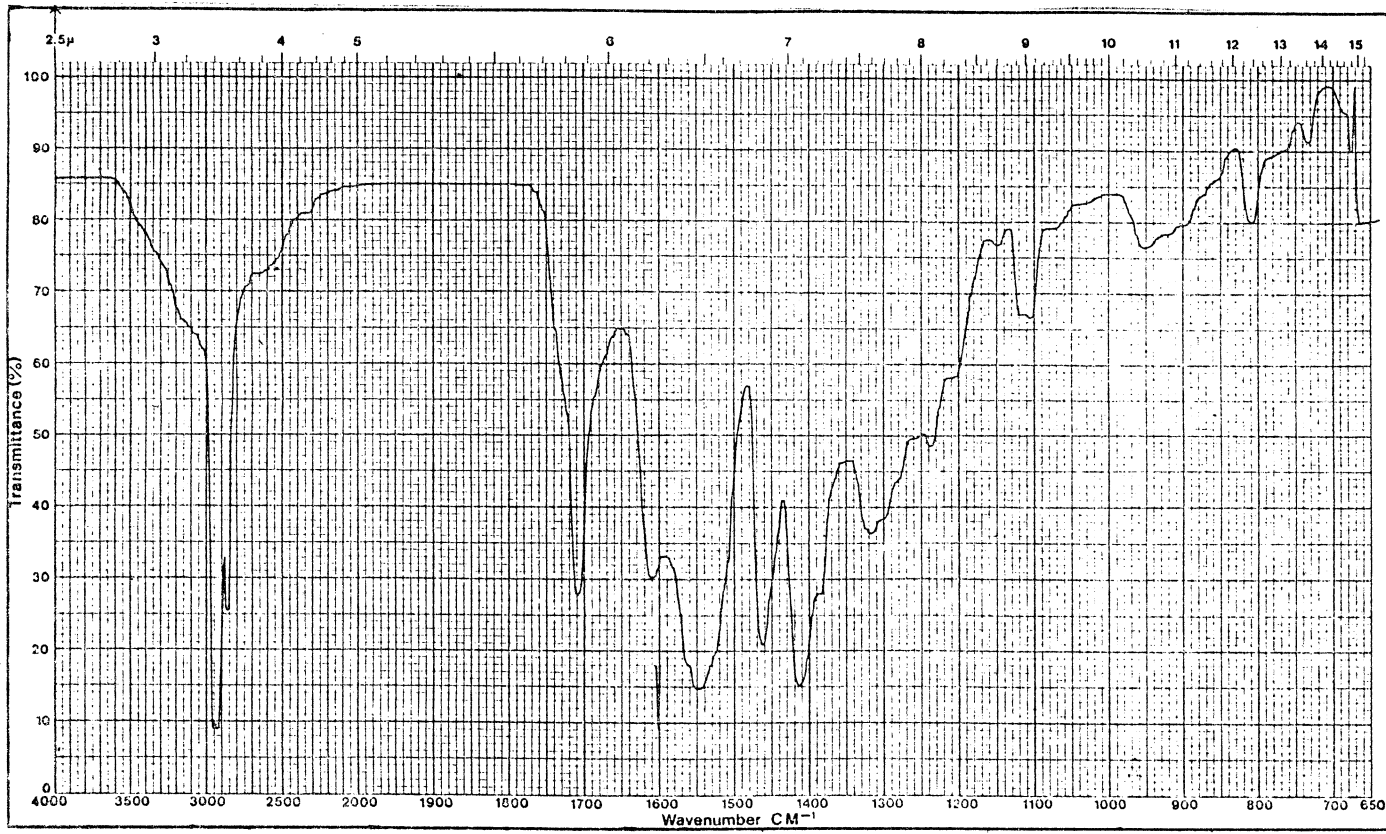
Espectro em IR dos extratos das poliuretanas



se dizer, então, que a reticulação entre o poliisopreno e o TTI foi total. O espectro IR mostra que estes extratos estão formados principalmente pelo catalisador (DBTL) (Fig. 22).

FIGURA    22.-

Espectro em IR do DBTL





#### 4.- CONCLUSÕES

- O poliisopreno (cis-1,4) OH-telequérico foi sintetizado a partir da borracha natural (*Hevea Brasiliensis*), por oxidação da ligação dupla seguida de redução, e por irradiação na presença de  $H_2O_2$ .
- As análises no IR demonstraram: 1) que as carbonilas formadas pelo processo de oxidação com  $H_5IO_6$  podem ser totalmente convertidas em hidroxilas com  $LiAlH_4$ . 2) que as hidroxilas podem ser diretamente formadas a partir da borracha natural e do  $H_2O_2$  por via fotoquímica.
- O poliisopreno OH-telequérico sintetizado pela via química aparentemente não apresenta produtos secundários como os obtidos pela via fotoquímica.
- Os pesos moleculares são inversamente proporcionais aos tempos de reação com o ácido periódico e com o tempo de irradiação.
- A técnica de oxidação seguida de redução dá um produto de menor peso molecular que a técnica de irradiação, para menores tempos de reação.

- A determinação da funcionalidade foi realizada através de reações de modificação dos grupos terminais fazendo em seguida o análise no  $^1\text{H-RMN}$  ou a titulação do produto formado.
- O isocianato de naftila forma um grupo terminal melhor para análise que o isocianato de fenila por aportar um número maior de prótons por molécula, aumentando a sensibilidade do método, e por apresentar um deslocamento químico que não interfere com o uso de solventes utilizados no  $^1\text{H-RMN}$ , como o cloroformio.
- A concordância dos resultados obtidos pelos métodos de  $^1\text{H-RMN}$  e de titulação demonstram a validade destas duas técnicas.
- A poliuretana formada entre o poliisopreno OH-telequélíco e o TTI deve ser estabilizada com MeOH e extraída com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para eliminar o catalisador.

## 5.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- URANECK, H. L., HSIEH, H. L. and BUCK, O. G. J. Polymer Sci., 46, 535 (1960).
- 2.- KENNEDY, J. P., ROSS L. R., LACKEY, J. E. and NUYKEN, O. Polymer Bulletin 4, 67 - 74 (1981).
- 3.- HUANG, K. J., ZSUGA, M. and KENNEDY J. P. Polymer Bulletin 19, 43 - 50 (1988).
- 4.- PERCEC, V. J. Applied Polymer Sci., 95 - 129 (1985).
- 5.- SCHNECKO, H., DEGLER, G., DANGOWSKI, H., CASPARY, R., ANGERER, G. and NG, T. S. Die Angew. Makromol. Chemie 70, 9 - 30 (1978).
- 6.- DEQUATRE, C., CAMBERLIN, Y., PILLOT, C. et PASCAULT, J. P. Die Angew. Makromol. Chem. 72, 11 - 30 (1978).
- 7.- ABADIE, M. J. M. and SATIBI, L. Eur. Polym. J. 23 (3), 223 - 228 (1987).
- 8.- IVÁN, B., KENNEDY, J. P. and CHANG, V. S. C. J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed. 18, 3177 - 3191 (1980).
- 9.- IVÁN, B. and KENNEDY, J. P. Polymer Bulletin 2, 351 (1980).
- 10.- GUPTA, S. K., KURUP, M. R., DEVADOSS, E., MUTHIAH, RM. and THOMAS, S. J. Applied Polymer Sci. 30, 1095 - 1112 (1985).
- 11.- RAVINDRAN, T., GOPINATHAN NAYAR, M. R. and FRANCIS, J. D. Makromol. Chem., Rapid Commun. 7, 159 - 163 (1986).
- 12.- RAVINDRAN, T., GOPINATHAN NAYAR, M. R. and FRANCIS, J. D. J. Applied Polymer Sci., 35, 1227 - 1239 (1988).

- 13.- SOLACHE OROZCO, J. and CANTOW, H. J. Polymer Bulletin, 12, 203 - 208 (1984).
- 14.- BURFIELD, D. R. Makromol. Chem., 189, 523 - 527 (1988).
- 15.- VAN HOUWELINGEN, G. D. B. Analyst 1981, 106, 1057 - 1070.
- 16.- BUDD, M. S. Anal. Chem., 34, 1343 (1962).
- 17.- DUDLEY SULLY, B. Analyst 1962, 87, 940.
- 18.- FLORIA, J. A., DOBRATZ, I. W. and MCCLURE, J. H. Anal. Chem., 36, 2053 (1964).
- 19.- SMITH, D. M. and BRYANT W. M. D. J. Am. Chem. Soc., 57, 61 (1935).
- 20.- ROBINSON, JR., W. T. CUNDIFF, R. H. and MARKUNAS, P. C. Anal. Chem., 33, 1030 (1961).
- 21.- SCHROEDER, E., MULLER, G. und ARNDT, K. F. "Leitfaden der Polymercharakterisierung". Akademic - Verlag - Berlin 1982.
- 22.- C. A. 95: 52974x. KRUEGER, R. P. and GNAUCK, A. Plaste Kautsch 1981, 18 (11), 618 - 619.
- 23.- C. A. 104: 169845f. VACLAV, N. Plasty Kauc., 1985, 22 (11), 331 - 333.
- 24.- REED, D. H., CRITCHFIELD, F. E. and ELDER, D. K. Anal. Chem., 35, 571 (1963).
- 25.- FRANC, J., CERNY, P. and BLAHA, J. Die Angew. Makromol. Chem., 140, 51 - 61 (1986).
- 26.- BUSH, D. G., KUNZELSAUER, L. J. and MERRILL, S. H. Anal. Chem., 35, 1250 - 1252 (1963).
- 27.- BACCEI, L. J. and MALOFSKY, B. Polymers Preprint, 20, 492 (1979).
- 28.- SCHENK, G. H., WINES, P. and MOJZIS, C. Anal. Chem., 36, 914 (1964).

- 29.- C. A. 97: 128182f. KRUEGER, R. P., GNAUCK, R. and ALGEIER, R.  
Plaste Kautsch 1982, 29 (5), 274.
- 30.- FRITZ, J. S. and SCHENK, G. H. Anal. Chem., 31, 1808 -  
1812 (1959).
- 31.- STETZLER, R. S. and SMULLIN, C. F. Anal. Chem., 34, 194,  
(1962).
- 32.- LUCCHESI, C. A. BERNSTEIN, B. and BANGASSER, R. P. Anal.  
Chem., 47 (1), 173 - 176 (1975).
- 33.- MALM, C. J., TANGHE, L. J., LAIRD, B. C. and SMITH, G. D.  
Anal. Chem., 26, 188 - 190 (1954).
- 34.- YAMASHITA, S., SANDO, K. and KOHJIYA, S. J. Applied Polymer  
Sci., 23, 1951 - 1962 (1979).
- 35.- CAMBERLIN, Y., PASCAULT, J. P., GONZALEZ DE LA CAMPA, J. et  
PHAM., Q. T. Eur. Polym. J., 16, 1031 - 1036 (1980).
- 36.- CRITCHFIELD, F. E. and HUTCHINSON, J. A. Anal. Chem., 32  
(7), 862 (1960).
- 37.- JOHNSON, D. P. and CRITCHFIELD, F. E. Anal. Chem., 32  
(7), 865 (1960).
- 38.- FRITZ, D. F., SAHIL, A., KELLER, H. P. and KOWÁTS, E. S.  
Anal. Chem., 51, 7 - 12 (1979).
- 39.- GUTNIKOW, G. and SCHENK, G. H. Anal. Chem., 34, 1316  
(1962).
- 40.- C. A. 95: 79147s. WINTERSTEIGER, R. and WENNINGER-WEINZIER,  
G.. Fresenius'z. Anal. Chem. 1981, 309 (3), 201 - 208.
- 41.- BURNS, E. A. and MURACA, R. F. Anal. Chem., 31, 397  
(1959).
- 42.- KIM, C. S. Y., DODGE, A. L., LAU, S. F. and KAWASAKI, A.

- 43.- CHANG, V. S. C. and KENNEDY, J. P. Polymer Bulletin 9, 518 - 524 (1983).
- 44.- SCHEINMANN, F. "An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds". Vol 1, Pergamon Press 1970.
- 45.- PAGE, Jr., T. F. and BRESLER, W. E. Anal. Chem., 36, 1981 (1964).
- 46.- DANG THI, A. D., PASCAULT, J. P. et PHAM, Q. T. Makromol. Chem., Rapid Commun., 3, 49 - 54 (1982).
- 47.- DE VOS, R. and GOETHALS, E. J. Polymer Bulletin 15, 547 - 549 (1986).
- 48.- BROSSE, J. C., BONNIER, M. and LEGEAY, G. Makromol. Chem., 183, 303 (1982).
- 49.- C. A. 93: 72675s. SAUER, W. and KIMMER, W. Plaste Kautsch 1980, 27 (4), 188 - 191.
- 50.- HASE, A. and HASE, T. Analyst 1972, 97, 998 - 1002.
- 51.- FAGES, G. and PHAM, Q. T.. Makromol. Chem., 180, 2435 - 2445 (1979).
- 52.- GRECI, L. and PILATI, F. Polymer Bulletin, 10, 362 - 367 (1983).
- 53.- NORTON, E. J., TURNER, L. and SALMON, D. G. Analyst 1970, 95, 80 - 84.
- 54.- KADUJI, I. I. and REES, J. H. Analyst 1974, 99, 435 - 438.
- 55.- SNELSON, F. L., ELLIS, W. R. and WILKAULS, J. Analyst 1967, 92, 264.
- 56.- BIEBER, O., DEGLER, G., PFEFFER, A., SCHNECKO, H. and

- WEIGELT, W. J. Applied Polymer Sci., 23, 1043 - 1049 (1979).
- 57.- WRIGHT, P. and CUMMING, A. P. C. "Solid Polyurethane Elastomers". Maclaren and Sons, London, 1969.
- 58.- URBAŃSKI, J., CZERWINSKI, W., JANICKA, K., MAJOWSKA, F. and ZOWAL, H. "Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics". New York, Halsted Press, 1977.
- 59.- VARDYA, U. R. and NADKORNI, V. M. J. Applied Polymer Sci., 35, 775 - 785 (1988).
- 60.- COUTINHO, F. M. B., REZENDE, L. C. and QUIJADA, R. J. Polymer Sci.: Polym. Chem. Ed. 24, 727 - 735 (1986).
- 61.- REMPP, P. and HERZ, E. Die Angew. Makromol. Chemie, 76/77, 373 - 391 (1979).
- 62.- MARK, J. E. and SULLIVAN, J. L. J. Chem. Phys., 66, 1006 (1977).
- 63.- MARK, BIKALES, OVERBERGER and MONGES. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering". Wiley, Interscience, 1985.
- 64.- SUNG, P. H. and MARK, J. E. J. Polymer Sci.: Polym. Phys. Ed. 19, 507 (1981).
- 65.- MARK, J. E. and LLORENTE, M. A. J. Am. Chem. Soc., 102: 2, 632 - 636 (1980).
- 66.- ILAVSKY, M. and DUSEK. Polymer 1983, 24, 981 - 990.
- 67.- DANG THI, A. T., CAMBERLIN, Y., LAM, T. M. and PASCAULT, J. P. Die Angew. Makromol. Chemie, 111, 29 - 51 (1983).
- 68.- DAVID and STALEY. "High Polymers", Vol. XVI, Part. 3 (1969).

69.- SUNG P. H., PAN, S. J., MARK, J. E., CHANG, V. S. C.,  
LACKEY, J. E. and KENNEDY, J. P. Polymer Bulletin 9, 375  
- 381 (1983).