

Polimerização da N-Vinilcarbazola pela Técnica do Inifer

Raquel Santos Mauler e Sonia Nachtigall

Resumo - A polimerização da N-vinilcarbazola foi realizada utilizando o sistema do inifer/ BCl_3 . A utilização do 1-cloro-1-metil-etilbenzeno (minifer) e do p-bis(1-cloro-1-metil-etil(benzeno) (binifer) na polimerização da N-vinilcarbazola resultou em polímeros de alto peso molecular. Foram estudados os efeitos no peso molecular da variação da concentração do iniciador, da temperatura e do tempo de reação. Os polímeros produzidos quando se utilizou o binifer foram de difícil caracterização devido à baixa solubilidade nos solventes usuais.

Palavras-chave - Poli(N-vinilcarbazola), inifer, polimerização catiônica.

INTRODUÇÃO

O polímero obtido pela polimerização da N-vinilcarbazola apresenta interessantes propriedades fotocondutoras e dielétricas, além de grande estabilidade térmica a temperaturas elevadas [1]. A alta densidade eletrônica de seu sistema aromático confere ao polímero a capacidade de formação de complexos com espéciesceptoras de elétrons [2].

A N-vinilcarbazola é um monômero que facilmente polimeriza pela via catiônica. Esta facilidade se deve à sua grande capacidade de estabilizar por ressonância centros deficientes de elétrons, devido ao par eletrônico em orbital não ligante do anel carbazola. Os avanços no desenvolvimento da técnica da polimerização catiônica, principalmente após a utilização da técnica do Inifer [3], têm permitido a obtenção de polímeros com distribuição de peso molecular estreita e com as terminações funcionalizadas (polímeros telequélícos) [4].

A técnica do Inifer baseia-se na utilização de

sistemas iniciadores específicos, os quais, além de promover a iniciação da polimerização, funcionam como agentes de transferência de cadeia (Initiator - Transfer Agents). Esses sistemas são constituídos por um haleto benzílico ou alílico (iniciador) e um ácido de Lewis (co-iniciador). As duas espécies formam um complexo, que efetivamente inicia a polimerização [3]. Através da transferência de cadeia para o iniciador é possível obter o polímero com terminações funcionalizadas.

Os polímeros telequélícos com grupos funcionais específicos nas suas extremidades possuem um papel importante para os materiais poliméricos avançados "tailor made" [5]. Estas macromoléculas são essencialmente precursoras de sistemas mais complexos e mais especializados. Sendo assim, neste trabalho foi proposto investigar a polimerização da N-vinilcarbazola pelo método do inifer, utilizando iniciadores mono e bifuncionais.

Raquel Santos Mauler * e Sonia Nachtigall - UFRGS - Instituto de Química - Av. Bento Gonçalves, 9500 - CEP-91509-900 - Porto Alegre, RS (enviar correspondência para *).

EXPERIMENTAL

Síntese do 1-cloro-1-metil-etilbenzeno(minifer) e do 1,4-bis(1-cloro-1-metil-etil)benzeno- estas sínteses e caracterizações dos inifers foram realizadas de acordo com técnicas já descritas na literatura [6].

Polimerização da N-vinilcarbazola - Em um frasco tipo Schlenck, previamente flambado e resfriado sob corrente de argônio, foi colocada a N-vinilcarbazola seca (Aldrich). A seguir foi feita a destilação do solvente diretamente para o frasco. Foi conectado um septo de borracha na abertura superior e conectado um balão de borracha contendo argônio à saída lateral do mesmo. Utilizando uma seringa, foi adicionada a solução do iniciador (inifer). O meio foi resfriado conforme a necessidade da reação. Por último, foi feita a adição da solução de BCl_3 (Aldrich). A reação foi terminada pela adição de metanol gelado. O polímero foi, então, lavado com água e após a evaporação do solvente, foi seco em estufa a vácuo.

Caracterização dos polímeros - As análises de RMN de ^1H foram realizadas na Espectrofotômetro de RMN Varian VXR 200 utilizando como solvente o CDCl_3 . Os pesos moleculares foram determinados por GPC no Cromatógrafo de Permeação em Gel CG-480C equipado com o detector de índice de refração CG-410 e colunas Waters Millipore de Ultra-Styrigel com porosidade de 10^5 , 10^4 , 10^3 e 500 Å. Foi utilizada uma curva de calibração de padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A N-vinilcarbazola é um monômero muito reativo por via catiônica. A presença do grupo carbazola ligado à vinila confere uma grande capacidade para estabilizar cargas positivas, devido ao par de elétrons em orbitais não ligante do átomo de nitrogênio. Com o objetivo de analisar o comportamento da polimerização no sistema inifer/ BCl_3 , foram feitas diversas reações de polimerização da N-vinilcarbazola utilizando o inifer e o binifer e variando a relação monômero/iniciador, solvente, temperatura e tempo de reação. Os polímeros foram analisados por RMN e os pesos moleculares foram determinados por GPC.

Os espectros de RMN de ^1H das poli(N-vinilcarbazola) apresentaram os deslocamentos característicos identificados na literatura [7]. Devido ao tamanho das cadeias e à relativa coincidência dos deslocamentos é impossível visualizar os sinais dos prótons das terminações, bem como o resíduo do iniciador presente nas moléculas de polímero. A figura 1 mostra um espectro característico para estes polímeros.

O deslocamento químico em 4,9 ppm, excepcionalmente alto para prótons aromáticos, é atribuído ao efeito de blindagem dos grupos carbazola ligados à cadeia polimérica, os quais restringem a rotação em torno das ligações [7]. A ausência de sinais característicos do monômero (figura 2), especialmente dos prótons olefínicos, entre 5 e 5,6 ppm, assegura que todo o monômero polimerizou.

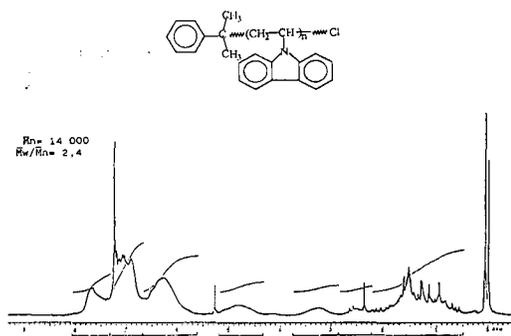


Fig. 1 - Espectro de RMN de ^1H da PNVCZ obtida pelo Sistema Minifer/ BCl_3 / CH_2Cl_2 -Hexano(80:20) a -40°C .

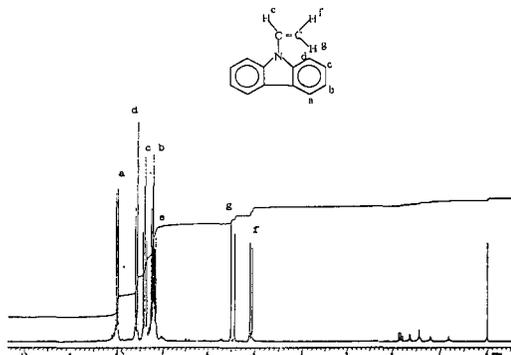


Fig. 2 - Espectro de RMN de ^1H da N-vinilcarbazola

1 - Polimerização da N-vinilcarbazola utilizando o iniciador monofuncional (minifer)

A tabela 1 apresenta os resultados da polimerização da N-vinilcarbazola utilizando como sistema iniciador o minifer/ BCl_3 . Pode-se observar que o aumento na proporção do iniciador levou à redução no peso molecular dos produtos. Entretanto, esses pesos moleculares foram bastante elevados, demonstrando uma baixa eficiência do sistema iniciador. Alguns espectros de RMN de ^1H dos polímeros obtidos mostrou a ocorrência de sinais pouco acentuados na região de prótons olefínicos, que parecem corresponder a produtos de decomposição do iniciador pela sua desidrocloração.

Nas reações 4 e 5, conduzidas a temperaturas mais altas, o iniciador mostrou-se teoricamente mais eficiente. Provalmente um maior número de moléculas de polímero podem ter sido formadas, nesses casos, devido às reações de terminação por transferência de cadeia para o monômero, que ocorrem mais facilmente a temperaturas mais elevadas [8], aumentando, assim, o número de moléculas de polímero.

Por outro lado, a variação na polaridade do solvente produziu um efeito contrário ao obtido nas polimerizações catiônicas convencionais. Nestas polimerizações convencionais, os solventes mais polares promovem a dissociação do par iônico, favorecendo a propagação e, conseqüentemente, o aumento das cadeias. Nas polimerizações pela técnica do inifer, os

Tabela 1 - Polimerização da N-VCZ utilizando como sistema iniciador MINIFER/ BCl_3

Pol n°	Minifer (mol x 10^3)	[M] / [I]	Solvente (25 ml)	Temp. °C	Tempo (min)	Mn	Mw / Mn	I_{efic} %
1	1,20	1	tolueno	-40	30	25000	2,0	1,4
2	0,40	3	“	-40	30	54000	1,4	1,4
3	0,48	2,5	“	-40	30	21500	3,3	3,0
4	0,48	2,5	“	30	30	10800	2,2	6,0
5	0,16	15	“	30	30	29000	1,9	10,6
6	0,16	15	CH_2Cl_2 / hexano	30	30	21700	2,0	14,2
7	0,48	2,5	“	-40	30	14000	4,5	4,5

Sistema iniciador: 1-cloro-1-metil-etilbenzeno (minifer) + BCl_3 (excesso de 3x)

Tempo de reação: 30 minutos

Observação: a eficiência do iniciador foi calculada usando a expressão:

$$I_{efic} (\%) = np/ni \times 100 \quad \text{onde} \quad np = \text{número médio de moles de polímero}$$

$$ni = \text{número de moles do iniciador}$$

solventes mais polares favorecem a dissociação do iniciador, aumentando o número de cadeias iniciadas. Favorecem, também, um aumento nas reações de transferência para o iniciador. Como consequência, o peso molecular é reduzido [3]. Comparando os polímeros

aumento do tempo reacional. Em todas as reações, a conversão do monômero em polímero foi de 100%, mesmo em 5 minutos de reação. A ausência de monômero foi confirmada por análise em RMN de próton. Essa observação sugere uma possível interação

Tabela 2 - Efeito do tempo de reação na polimerização da N-Vinilcarbazola

Polímero	Minifer (mol x 10^3)	Tempo (min.)	Solvente (25 ml)	Mn	Mw/Mn	I_{efic}
7	0,41	30	CH_2Cl_2 / tolueno (80:20)	14000	2,4	4,5
8	0,41	20	CH_2Cl_2 / tolueno (80:20)	8900	2,0	7,1
9	0,41	15	CH_2Cl_2	7700	15,3	8,3
10	0,41	5	CH_2Cl_2	4100	6,1	15,6

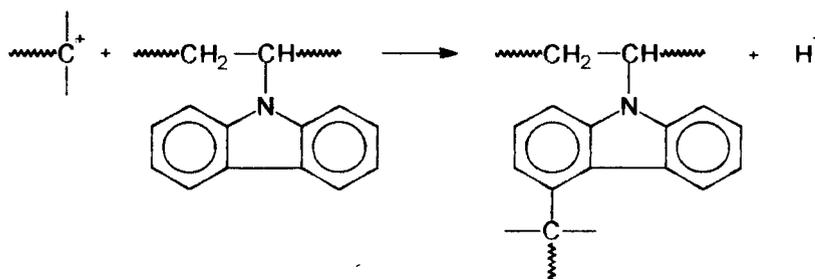
Sistema Iniciador: 1-cloro-1-metil-etilbenzeno (minifer) + BCl_3 (excesso de 3x)

Temperatura: -40 °C e $[I] / [M] = 1:2,5$

5 e 6, e os polímeros 3 e 7 observa-se claramente a redução do peso molecular com o aumento na polaridade do solvente.

A análise dos produtos obtidos na tabela 2, indica um aumento no peso molecular dos polímeros com o

entre cadeias poliméricas, que pode ocorrer mesmo após a conversão total do monômero. A interação entre cadeias poderia ocorrer, por exemplo, através da alquilação intermolecular do terminal propagador nos anéis carbazola:



2 - Polimerização da N-vinilcarbazola utilizando o iniciador bifuncional (binifer).

Na polimerização de N-vinilcarbazola utilizando como sistema iniciador o p-bis(1-cloro-1-metil-etilbenzeno)/BCl₃ esperava-se a formação de um polímero linear com as duas terminações funcionalizadas e idênticas, contendo no interior da cadeia principal um

(minifer)/BCl₃, em temperaturas que variam desde -40 até 30 °C, na presença de solventes de média a baixa polaridade. Longos tempos de reação, principalmente após o consumo do monômero, promovem um aumento no peso molecular do polímero. Este aumento provavelmente ocorre por uma interação entre as cadeias poliméricas, produzindo produtos reticulados.

A utilização do sistema p-bis(1-cloro-1-metil-

TABELA 3 Polimerização da N-vinilcarbazola utilizando o sistema binifer/BCl₃

Polímero	Binifer (mol x 10 ³)	[I] / [M]	Solvente (25 ml)	Temperatura (°C)	Mn	Mw / Mn
1	0,43	1:6,8	CH ₂ Cl ₂ /hexano (90:10)	35	33000	2,1
2	0,43	1:6,8	CH ₂ Cl ₂ /hexano (90:10)	-5	-	-
3	0,5	1:5	CH ₂ Cl ₂ /hexano (80:20)	-40	-	-
4	0,5	1:2,5	CH ₂ Cl ₂ /hexano (80:20)	-40	-	-
5	0,96	1:1,3	CH ₂ Cl ₂ /hexano (80:20)	-40	-	-

Sistema iniciador: p-bis(1-cloro-1-metil-etilbenzeno)/BCl₃ / Binifer=8

anel aromático derivado do iniciador.

Diversas reações de polimerização foram realizadas utilizando este sistema do binifer. As reações foram conduzidas variando a temperatura, as proporções do monômero/iniciador e o solvente. Todos os polímeros obtidos apresentaram como característica comum a baixa ou praticamente nenhuma solubilidade em solventes usuais, o que impediu a análise por RMN de ¹H.

As análises de GPC ficaram comprometidas pela baixa solubilidade em THF. Somente a amostra 1 apresentou uma solubilidade razoável, que permitiu a obtenção de uma curva de distribuição de peso molecular com resolução suficiente para o cálculo do peso molecular. Mesmo assim, considerando a filtração feita antes da injeção da mesma no cromatógrafo, é possível que esse resultado represente apenas uma fração do polímero obtido, a fração mais solúvel em THF, talvez de menor peso molecular.

Com base nesses resultados, chega-se à conclusão de que a polimerização da N-vinilcarbazola utilizando o sistema binifer/BCl₃, apesar de produzir produtos poliméricos, não é adequada à obtenção de polímeros com peso molecular controlado. Provavelmente a bifuncionalidade do iniciador exerce um efeito muito significativo no aumento do peso molecular, sugerindo a ocorrência de reticulação em maior grau que a observada quando o sistema iniciador utilizado era constituído pelo minifer BCl₃.

CONCLUSÃO

O monômero N-vinilcarbazola polimeriza rapidamente na presença do sistema 1-cloro-1-metil-etilbenzeno

etilbenzeno (binifer)/BCl₃ na polimerização da N-vinilcarbazola produziu polímeros de difícil caracterização, devido à baixa solubilidade em solventes usuais. É possível que bifuncionalidade da cadeia em crescimento favoreça a reticulação entre as cadeias através das alquilações intermoleculares nos anéis carbazolas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e Finep pelo apoio financeiro.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - SAKAKI, M., AKBULUT, U., HACIOGLU, B. - J. Macromol. Sci.-Chem. A27, 1041(1990).
- 2 - MUMBY, S.J., BEEVERS, M.S. - Polymer, 26, 2014(1985).
- 3 - KENNEDY, J.P., SMITH, R.A. - J. Polym. Sci., Chem. Ed. 18, 1523(1980).
- 4 - KENNEDY, J.P. - J. Macromol. Sci.,-Chem. A21, 929(1984).
- 5 - JEROME, R., HENRIOULLE, M.G., BOUTEVIN, B., ROBIN, J.J. - Prog. Polym. Sci. 16, 837(1991).
- 6 - SANTOS, R., WALTER, M., KENNEDY, J.P. - Polym. Bull. 11, 261(1984).
- 7 - TSUCHIASHI, N., HATANO, M., SOHMA, J. - Makromol. Chem., 177, 2739(1976).
- 8 - KENNEDY, J.P., TRIVEDI, M. - Adv. Polym. Sci., 28, 113(1978).

Recebido em 02/01/94

Aprovado em 07/03/94