

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

FATORES ATUANTES NA SORÇÃO E TERMOPOLIMERIZAÇÃO  
DE MONÔMEROS VINÍLICOS EM MATRIZ DE POLIETILENO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARIA JOSÉ ARAÚJO SALES

ORIENTADORA: Profa. GLAUCIONE GOMES DE BARROS

FORTALEZA - CEARÁ

1988

Esta Dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

---

Maria José Araújo Sales

Dissertação aprovada em 28/03/88

---

Profa. Dra. Glaucione Gomes de Barros  
- Orientadora -

---

Profa. Dra. Ines Joekes  
Universidade Estadual de Campinas

---

Prof. Dr. Sérgio Maia Melo  
Universidade Federal do Ceará

A minha mãe

A coragem da insubordinação  
na segurança do cotidiano  
realimenta a vida.

Tica Simões

## Agradecimentos:

ao prof. Sérgio Melo pela excelente participação na obtenção e discussão dos espectros de fluorescência.

ao prof. Walmick pela singular contribuição na obtenção e discussão dos espectros Mössbauer.

ao prof. Miquel Cunha pela precisa revisão do texto.

ao prof. João Aldésio pela disponibilidade e eficiência em resolver os problemas da P.G.

aos amigos Cecil e Náqila pela dedicação e eficiência na edição deste trabalho em computador.

ao Luiz, gerente de P & D da Bally Química, Divisão de S.A. Cortume Carioca, pelo fornecimento de ácido acrílico.

aos amigos: Mônica, Aluizio, Náqila, André, Sônia e Isabel pelo carinho, companheirismo e agradável convivência, durante este trabalho.

às minhas irmãs pela acolhida constante e carinhosa.

aos amigos Tica, Henrique e Loló pela eficiência como procuradores.

ao Humberto pela participação na obtenção dos espectros Mössbauer.

ao Carlos Normando e Lúcio pelos desenhos.

ao prof. Gouvan, chefe do Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, pelo apoio durante a realização deste trabalho.

aos companheiros de curso que participaram de alguma forma deste trabalho.

aos funcionários do D.Q.O.I. que, cada um, na sua função, contribuiu para a execução deste trabalho.

à Federação das Escolas Superiores de Ilhéus e Itabuna,  
FESPI, pelo incentivo e apoio para a realização deste trabalho.

Meu especial agradecimento à  
professora e amiga Glaucione com  
quem foi um prazer trabalhar, não  
só pela sua competência, mas também  
pela dedicação e seriedade na  
orientação deste trabalho.

Este trabalho foi realizado com ajuda financeira da  
FESPI, CAPES e do CNPq.

## RESUMO

Neste trabalho foi investigado o efeito de fatores tais como: concentração do inibidor (HMME), espessura do filme, concentração de  $\text{FeO}_{23}$  e temperatura sobre a sorção e termopolimerização de AA e MAM em matriz de PEBD.

A velocidade de polimerização de AA em filmes de PEBD (90°C) decresce com o aumento da concentração de inibidor, indicando ser um processo de termopolimerização radicalar com iniciação ocorrendo na superfície ou em camadas próximas a esta. A difusão do monômero na matriz, é livre em filmes de 90 e 200µm. O processo é controlado por difusão, para filmes com espessura superior a 200µm. Nos filmes de menor espessura o PAA está mais uniformemente distribuído na superfície, e/ou em camadas próximas a esta. O material produzido PAA-PEBD apresenta propriedade fluorescente após troca iônica de  $\text{Eu}^{3+}$  em solução.

A polimerização térmica de MAM em matriz de PEBD foi evidenciada, produzindo-se os novos materiais PMAM-PEBD e PMAM-PEBD- $\text{FeO}_{23}$ . O incremento de massa na matriz de PEBD mostrou ser função da temperatura e do tempo de imersão dos filmes na solução monomérica. A velocidade de polimerização de MAM em matriz de PEBD contendo  $\text{FeO}_{23}$ , cresce com a temperatura e é superior à observada em matriz de PEBD, isenta de  $\text{FeO}_{23}$  em idênticas condições. A polimerização de MAM em PEBD depende da concentração de  $\text{FeO}_{23}$ . Este, ativa a reação até uma determinada concentração e a inibe se sua concentração é superior a este

limite.

Foi possível através do Efeito Mössbauer uma maior investigação sobre o efeito do óxido de ferro(III) na sorção e termopolimerização dos monômeros MAM, AA e 4VP em matriz de PEBD e sobre a interação destes monômeros com o íon  $\text{Fe(III)}$ . Após termopolimerização de MAM,  $90^\circ\text{C}$ , na matriz  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$ , o núcleo de  $\text{Fe(III)}$  permanece inalterado. No entanto, a sorção e termopolimerização de AA na matriz  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$  a  $90^\circ\text{C}$ , ocorre simultaneamente com a formação de acrilatos e hidroacrilatos de  $\text{Fe(III)}$ , e a sorção e termopolimerização de 4VP ( $90^\circ\text{C}$ ) na matriz composta, favorece uma maior densidade eletrônica e maior simetria em torno do núcleo de  $\text{Fe(III)}$ .

## ABSTRACT

This work deals about studies of the effect of some factors such as inhibitor concentration (HMME), film thickness, iron(III) oxide concentration and temperature on the sorption and thermal polymerization of AA and MMA in LDPE.

The polymerization rate of AA in LDPE decreases by increasing the inhibitor concentration. So, the thermal polymerization is a radical process carried out on film surface or near to that. The process is monomer diffusion-free for film thickness 90-200 $\mu$ m and diffusion-controlled for film thickness 200 $\mu$ m up. For thin matrix films the PAA is homogeneously distributed on the film surface or/and near to that. The produced material LDPE-PAA shows  $\text{Eu}^{3+}$  ion exchange and fluorescent property.

The MMA thermal polymerization into LDPE matrix produced the new materials LDPE-PMMA and LDPE- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -PMMA. The matrix increment depends on the temperature and films immersion time in the monomer solution. The MMA polymerization rate into the LDPE matrix, doped with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , increases with the temperature and is higher than into based LDPE.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is a reaction activator only within a range of its concentrations. At higher concentrations it acts as an inhibitor.

It was possible toward Mössbauer Effect a greater investigation about the effect of iron (III) oxide on the sorption and thermal polymerization of the monomers MMA, AA and

4VP on matrix of LDPE and about the interaction of these monomers with the ion  $\text{Fe(III)}$ . After thermal polymerization of MMA at  $90^\circ\text{C}$  on matrix of  $\text{LDPE-Fe}_2\text{O}_3$ , the nucleus of  $\text{Fe(III)}$  remains unaltered. On the other hand, the sorption and thermal polymerization of AA on matrix  $\text{LDPE-Fe}_2\text{O}_3$  at  $90^\circ\text{C}$ , appears simultaneously with the formation of acrilates and hidroacrilates of  $\text{Fe(III)}$ , and, the sorption and thermopolymerization of 4VP ( $90^\circ\text{C}$ ) on the composite, suggests a greater eletronic density and a greater simetry arround  $\text{Fe(III)}$  nucleus.

## INDICE

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| CAPITULO 1. Introdução e Objetivos      | 1  |
| CAPITULO 2. Revisão Teórica.            |    |
| 2.1 Polietileno                         | 11 |
| 2.2 Solubilização de Polímeros          | 15 |
| 2.3 Tipos de Materiais Poliméricos      |    |
| Modificados                             |    |
| 2.3.1 Copolímeros                       | 20 |
| 2.3.2 Blendas Poliméricas               | 24 |
| 2.3.3 Interpolímeros                    | 26 |
| 2.3.4 Compósitos                        | 29 |
| 2.4 Reações de Polimerização            |    |
| Radicalar                               |    |
| 2.4.1 Iniciadores                       | 35 |
| 2.4.2 Inibidores e Retardadores         | 40 |
| CAPITULO 3. Materiais e Métodos         |    |
| 3.1 Materiais                           | 48 |
| 3.2 Instrumentação Utilizada            | 48 |
| 3.3 Metodologia                         | 49 |
| CAPITULO 4. Sorção e Termopolimerização |    |
| de AA em matriz de PEBD                 |    |
| 4.1 Resultados                          | 59 |
| 4.2 Discussão                           | 79 |

|             |                                       |     |
|-------------|---------------------------------------|-----|
| CAPITULO 5. | Sorcção e Termopolimerização          |     |
|             | de MAM em matriz de PEBD e            |     |
|             | PEBD-Fe O                             |     |
|             | 2 3                                   |     |
| 5.1         | Resultados                            | 83  |
| 5.2         | Discussão                             | 104 |
| CAPITULO 6. | Interação dos monômeros vinílicos MAM |     |
|             | AA e 4VP com óxido de Ferro(III)      |     |
|             | em matriz de PEBD. Estudos através    |     |
|             | de espectroscopia Mössbauer.          |     |
| 6.1         | Introdução                            | 109 |
| 6.2         | Resultados                            | 110 |
| 6.3         | Discussão                             | 123 |
| CAPITULO 7. | Conclusões                            | 125 |
|             | Abreviações                           |     |
|             | Referências Bibliográficas            |     |

## CAPITULO 1

### INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 INTRODUÇÃO

A síntese de polímeros ocorreu mais acentuadamente, durante a segunda guerra mundial. Nesta época, significativos avanços aconteceram nos estudos de macromoléculas, surgindo uma infinidade de compostos sintéticos, inteiramente novos, no campo dos plásticos, borrachas e fibras.

O Polietileno (PE) foi descoberto poucos anos antes da segunda guerra (1935), sendo logo notada a versatilidade de seu uso e grande valor econômico (1), devido ao baixo custo de produção. Estes fatos justificaram o rápido desenvolvimento nas suas sínteses e o surgimento de numerosas aplicações, durante e após a guerra (2).

Polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD) são sintetizados a partir do etileno ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ) e, a diferença entre suas estruturas resulta da forma como foram sintetizados. Ambos têm alta resistência ao impacto e boa inércia química. Possuem baixa capacidade de adesão, devido à sua reduzida densidade de energia coesiva e baixa energia superficial (tensão superficial crítica do PE,  $\gamma_c = 31 \text{ mNm}^{-1}$ ). São, portanto, altamente hidrofóbicos.

A grande utilização do PE na indústria, está associada à sua alta resistência elétrica. Esta propriedade, combinada com sua leveza e flexibilidade fazem dele o material ideal para uso em cabos de alta frequência. Na forma de filmes finos, sua alta resistência mecânica e transparência permitem sua utilização, em coberturas de estufas para horticultura. O PE pode também ser moldado, para produzir frascos e utensílios domésticos, bem como componentes industriais, para uma larga faixa de uso.

As utilizações e as limitações do PE estão estreitamente ligadas às suas propriedades. Por exemplo, PE apresenta problemas na indústria de impressão, devido a dificuldades de adesão a metais ou outros materiais (3,4).

Modificações de polímeros têm sido empreendidas no sentido de serem obtidos materiais com novas propriedades químicas (5,6), magnéticas (7,8), termodinâmicas (9) e mecânicas (10). Dados da literatura dos últimos anos têm mostrado que poliacetileno,  $(CH)_x$ , dopado com substâncias inorgânicas (11-13) e que blends de poliacetileno com polímeros orgânicos não condutores e solúveis no poliacetileno (14-16) formam compostos com propriedades condutoras. No mesmo sentido, íons lantanídeos são introduzidos em matriz polimérica, objetivando a produção de compostos com propriedades fluorescentes (17-20).

As modificações das propriedades de polímeros podem ser efetuadas na superfície, e/ou em toda a fase interna do polímero, sob condições experimentais apropriadas, para difusão homogênea do material a ser introduzido, no polímero base (21).

As primeiras modificações realizadas no PE, foram superficiais e, em 1948, foi registrada patente descrevendo a oxidação superficial deste polímero, por tratamento com ácido crômico (22).

Vários métodos, tais como, químico, fotoquímico, radioquímico e térmico têm sido utilizados para modificar PE.

Técnicas de oxidação, halogenação e fosforilação são citadas na modificação superficial de PE, por tratamento químico (23-26). A impregnação de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , em matriz polimérica e sua oxidação in situ, conduz também à produção de materiais modificados no seu interior e/ou superficialmente. O processo, inicialmente, foi utilizado para modificar politetrafluoroetileno (PTFE) (27) e estendido para modificação de outras matrizes como PE (28) e polipropileno (29). Através deste método, considerado brando, por não introduzir alterações químicas na matriz, partículas superparamagnéticas de óxido de ferro (III) são obtidas, dispersas na superfície e no interior da matriz polimérica.

O método radioquímico usado para modificações poliméricas, utiliza radiação de alta energia, como raios- $\gamma$ , raios-x; além de elétrons acelerados e radiação no UV. O alto poder de penetração destas radiações possibilita a formação rápida e uniforme de sítios ativos, iniciando assim um imediato processo de enxertia de monômeros vinílicos, por toda a massa da matriz polimérica (21).

Processos de enxertia de diferentes monômeros, na superfície e no interior de matrizes de PE têm sido bastante investigados. Nestes processos utiliza-se a pré-irradiação ou irradiação simultânea. No primeiro caso, o monômero é colocado para reagir com o substrato, somente após este ser irradiado (21,30,31) e, no segundo, a matriz polimérica e a solução do monômero são submetidos simultaneamente a radiação (32,33).

Uma das primeiras modificações de PE por enxertia de monômeros vinílicos, através de raios- $\gamma$ , foi citada por Chapiro (34). Mudanças superficiais, em filmes de PE, foram observadas, facilmente, por meio de irradiação simultânea do polímero e do vapor de acrilato de metila (AM), através de raios- $\gamma$  (35) e de elétrons acelerados (36). Também através de irradiação simultânea, PEBD foi copolimerizado com ácido metacrílico (AMA) (37), usando radiação no UV.

Frequentemente, a enxertia de monômeros vinílicos em matrizes poliméricas, através de métodos fotoquímicos e radioquímicos, é realizada em temperaturas de 40-140°C (6,14,35,37-39). Nestes casos deverá existir, no processo de enxertia, uma contribuição por termopolimerização. Entretanto, só recentemente, a termopolimerização, em processos de modificações poliméricas, foi discutida por Barros (40). A autora propôs um novo método de modificação de polímeros, apenas por sorção e termopolimerização de monômeros vinílicos, na matriz de PEBD. Inicialmente, foi obtida a membrana poli(ácido acrílico)-PEBD, (PAA-PEBD) e, posteriormente, pelo mesmo processo, foi produzida a membrana poli(4-vinilpiridina)-PEBD, (P4VP-PEBD) (41).

As modificações de PE têm conduzido à produção de novos materiais com propostas de novas utilizações. Por exemplo, o uso da matriz de PE para a produção de membranas de alta resistência mecânica e estabilidade química, e que apresentam ainda, uma permeabilidade seletiva a íons, tem sido de vital interesse na pesquisa (21,30,32,34,38-47). A membrana obtida através da enxertia de AA em PE, (PAA-PE) (21,30,32,38,39,43-47) é trocadora de cátions e sua capacidade de troca iônica aumenta com o número de grupos carboxílicos no copolímero que é

proporcional à quantidade de material enxertado (32). O material, PAA-PEBD, produzido, através de método puramente térmico (48), apresenta também propriedades de troca catiônica, além de condutividade iônica. O material, P4VP-PEBD, entretanto, apresenta capacidade de troca aniônica (41) e também condutividade.

Rieke et alii. (38) investigaram outras propriedades do PAA-PE. Concluíram que o PE modificado, adquire propriedades adesivas, sem que suas propriedades anteriores e desejáveis para sua utilização sejam destruídas. Entretanto, a enxertia de ácido metacrílico em PEBD, produz a membrana poli(ácido metacrílico)-PEBD. (PAMA-PEBD) (49) que apresenta condutividade elétrica superior a da membrana PAA-PE (39).

Hamil et alii. (50) mediram a capacidade de troca iônica de filmes de PE enxertados e propuseram que todos os grupos carboxílicos encontrados na matriz modificada são disponíveis para troca iônica. Isto sugere a utilização do material PAA-PE como membrana separadora, especialmente, em baterias que usam soluções alcalinas como eletrólitos (51,52). Outra aplicação importante desta membrana poderá ser nos processos de dessalinização de água do mar, piezo-diálise, que consiste na separação da água de uma solução salina, sob pressão.

Apesar de terem sido realizados vários estudos sobre modificação de PE, pouco é conhecido a respeito dos fatores que afetam a cinética, nos processos de enxertia de monômeros, em matrizes de PE, principalmente, nas modificações desta, apenas por sorção e termopolimerização dos monômeros. A importância deste estudo deve-se a possibilidade de, uma vez conhecidos e controlados os fatores que afetam a cinética, se ter condições de controlar e definir sistematicamente a produção destes materiais com propostas de usos previamente estabelecidos. Neste sentido, vários trabalhos são citados na literatura (21,45,46).

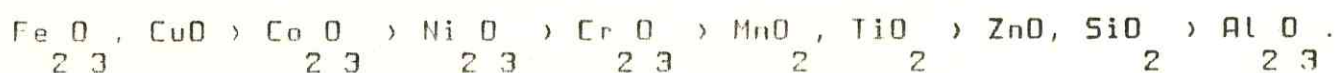
Lawler e Charlesby (44) e Aly et alii. (53) investigaram os efeitos das condições de enxertia simultânea da solução de AA contendo  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em PE e concluíram que a enxertia procede no interior do filme de PE, com a difusão do monômero no substrato. Iguamente, a enxertia de AA em filmes de PE, pré-irradiados, é também dependente da difusão do monômero no substrato (21). Outros fatores tais como: dose da irradiação, concentração do monômero, espessura do filme de PE, temperatura de enxertia, presença de aditivos e concentração de  $\text{O}_2$  durante a radiação são também importantes e discutidos (21,46). O efeito da adição de diferentes solventes na membrana de PE enxertada com 4VP foi investigado por Rabie et alii (54).

Similar à enxertia de AA em filmes de PEBD pré-irradiados, a modificação de PEBD por sorção e termopolimerização sofre influência destes fatores que são também de fundamental importância neste processo. Dados da literatura (41), sobre modificação de PE por sorção e termopolimerização de AA, nesta matriz, mostraram que:

- i) a termopolimerização é observada, mais efetivamente, utilizando-se na solução monomérica inibidor específico (hidroquinonamonometil éter, HMME);
- ii) a reação é iniciada por espécies radicalares produzidas na solução monomérica;
- iii) a polimerização ocorre, principalmente, no interior da matriz.

Porém, um dos fatores pouco estudado nas modificações poliméricas, é o da presença de substâncias que possam afetar a cinética dos processos de modificação. Estas substâncias, são geralmente sais ou óxidos de metais de transição (55-58). Nayak (59) elaborou uma revisão de alguns compostos de elementos de transição que têm efeito sobre polimerização radicalar redox. Fe<sup>2+</sup> presente como impureza em areia natural (60), ou puro (61), tem atividade catalítica sobre a polimerização de MAM, em meio aquoso, atribuída à redução da energia requerida para ativação das moléculas de MAM que depende das condições de polimerização. Está também registrado na

literatura, a ativação da polimerização do MAM por alguns óxidos de metais de transição, tendo sido proposto o revestimento das partículas do óxido pelo poli(metacrilato de metila), (PMAM) (62). A ordem decrescente do efeito da ativação dos óxidos sobre a polimerização do MAM, sugerida por Yamauchi et alii. (62) é:



Também já foi observado que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  finamente disperso em matriz de PEBD, ativa a sorção e termopolimerização de AA, na matriz pré-irradiada, ou não, a 60°C (48). Este efeito depende da temperatura e é observado em menor intensidade a 90°C. Tal fato foi atribuído a uma maior formação de acrilatos e hidroacrilatos de ferro (III) no PEBD, com o aumento da temperatura, impedindo a penetração subsequente de PAA na matriz (48). A influência de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , na sorção de AA em PTFE, pré-irradiado com radiação no UV ou raios-x foi também investigada (31).

O estudo de fatores que possam afetar a sorção e termopolimerização de monômeros vinílicos, em matriz de PE, é portanto, de importância fundamental, por considerar ter sido recentemente proposta a termopolimerização, como um método para modificação do PEBD e, que um estudo mais detalhado do processo,

poderá conduzir a sua otimização para produção de novos materiais.

## 1.2 OBJETIVOS

Este trabalho visa obter informações sobre os fatores que influenciam a modificação de PEBD, através da sorção e termopolimerização in situ dos monômeros vinílicos AA, MAM e 4VP, no sentido de serem obtidos dados adicionais que possam proporcionar uma otimização do processo e assim, a produção de materiais com propriedades controladas.

Neste sentido, este trabalho objetiva mais especificamente, estudar:

- i) os fatores, concentração do inibidor HMME e espessura dos filmes de PEBD, sobre a cinética do processo de modificação por sorção e termopolimerização de AA em matriz de PEBD;
- ii) os efeitos de  $\text{Fe O}_{2/3}$  na sorção e termopolimerização in situ de MAM, AA e 4VP em matriz de PEBD;
- iii) a influência da temperatura, na sorção e termopolimerização de MAM em PEBD e  $\text{PEBD-Fe O}_{2/3}$ ;
- iv) a interação do ion  $\text{Eu}^{3+}$  com PAA, contido na matriz de PEBD.

CAPITULO 2  
REVISÃO TEÓRICA

## 2.1 POLIETILENO

Os polímeros sintéticos são classificados, segundo Treloar (2) em fibras, borrachas, polímeros cristalinos, vidros, resinas e polímeros inorgânicos.

Sabe-se que a estrutura de polímeros cristalinos não é completamente cristalina, mas contém um grande número de pequenos cristais, próximos de regiões desordenadas ou amorfas. Os cristais destes polímeros não têm qualquer preferência de orientação.

As propriedades dos polímeros cristalinos estão diretamente relacionadas com seu tipo peculiar de estrutura (Fig. 2.1).

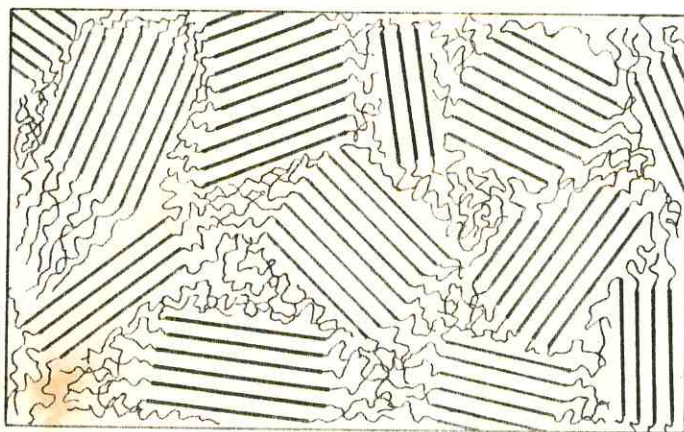


Figura 2.1 - Modelo de "fringed micelle" para polímeros semicristalinos (1)

Os cristais individuais (cadeias paralelas) que são comparativamente, duros e indeformáveis (2), são envolvidos por um domínio de cadeias amorfas. Estas regiões amorfas são formadas por segmentos de cadeias que compõem também as regiões cristalinas. O sistema não é dito como uma mistura de materiais amorfos e cristalinos, mas uma estrutura combinada de materiais amorfos e cristalinos. Embora dados de microscopia óptica e eletrônica demonstrem uma estrutura real bem mais complexa e diferente para estes polímeros, o conceito da existência de duas fases é mantido.

Dentre os polímeros cristalinos, situa-se o PE. A estrutura esqueleto da molécula do PE é a cadeia de átomos de carbono ligados através de ligações simples, formando um ângulo de  $109^{\circ}5'$ . Para cada átomo de carbono existem dois de hidrogênio, ligados também com o ângulo igual ao das ligações entre os átomos de carbono, como um centro de quatro ligações dispostas tetraedricamente (Fig. 2.2).

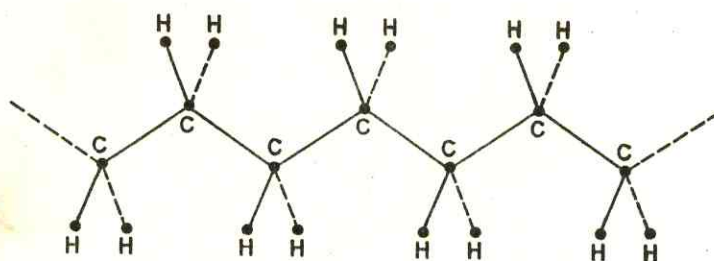


Figura 2.2 - Estrutura esqueleto da molécula de PE (2)

O PE linear em sua forma de mais baixa energia, apresenta uma conformação trans-trans ou zig-zag planar (Fig. 2.3).

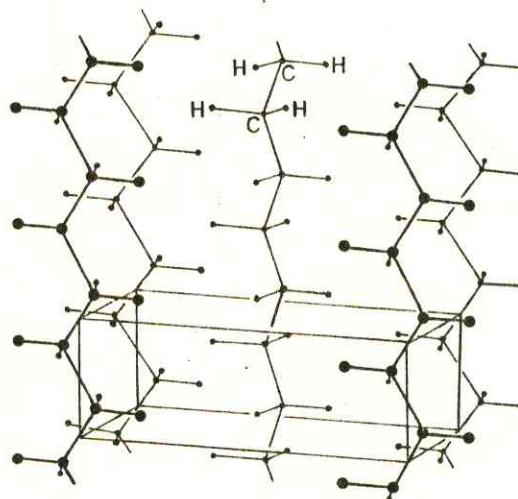


Figura 2.3 - Estrutura cristalina de polietileno (2)

A síntese do PE é facilitada, provavelmente, pela simplicidade da estrutura de suas cadeias e, a facilidade de empacotamento das cadeias na unidade da célula (2). A forma arredondada da seção cruzada da cadeia e a ausência de qualquer grupo lateral facilita o movimento local dos segmentos da cadeia e a formação de empacotamento regular.

Basicamente, existem dois tipos de PE: Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e Polietileno de Alta Densidade

(PEAD). A diferença de densidade entre estes dois tipos básicos de PE é resultante de variações no grau de cristalinidade. A quantidade absoluta de cristalinidade, já que as cadeias poliméricas nunca cristalizam totalmente, é determinada através de dois métodos principais: densidade e difração de raios-x.

Sabe-se que alguns monômeros podem ser polimerizados por mais de um mecanismo e, estruturas poliméricas significativamente diferentes, são então obtidas (63). PEBD é obtido pela aplicação de alta pressão e temperatura sobre o monômero e o iniciador. Oxiqênio, peróxidos (benzoil e dietil), hidroperóxidos e azo-compostos têm sido usados como iniciadores. Filmes de PEBD podem ser feitos por extrusão a 200-250°C. PE linear pode ser produzido por polimerização radicalar do etileno a pressões extremamente altas; pelo mecanismo do "ânion complexado", usando catalisador Ziegler-Natta, como também através da polimerização do etileno com óxidos metálicos catalíticos.

PEBD é um sólido parcialmente cristalino (50-60%), com densidade entre 0,91-0,94 g/cm<sup>3</sup> e temperatura de fusão igual a 115°C. É solúvel em muitos solventes em temperaturas acima de 100°C, mas não há nenhum solvente que o solubilize à temperatura ambiente, apenas incha rapidamente em solventes como benzeno e clorofórmio (64). Tem boa resistência a ácidos e bases. Envelhece sobre exposição à luz e O<sub>2</sub> com perda de força, de elasticidade e resistência de desgaste.<sup>2</sup> PEAD tipicamente linear é altamente cristalino (90%), com densidade de 0,95-

<sup>3</sup>  
0,97g/cm<sup>3</sup> e ponto de fusão igual a 135°C. A resistência química do PEAD é igual ou superior a do PEBD e, propriedades como fragilidade a baixa temperatura e baixa permeabilidade para gases e vapores são improváveis no material linear (63).

As diferenças nas propriedades do PE ramificado (PEBD) e linear (PEAD) podem ser atribuídas aos diferentes graus de cristalinidade.

## 2.2 SOLUBILIZAÇÃO DE POLÍMEROS

A solubilidade de um polímero, e suas outras propriedades físicas, estão diretamente relacionadas com suas forças intermoleculares (ligações secundárias) e, conseqüentemente, com sua conformação. A existência, em um polímero, de fortes forças intermoleculares originadas de pontes de hidrogênio, ligações cruzadas ou elevada cristalinidade, reduz sua solubilidade (1). Polímeros com ligações cruzadas não se dissolvem, mas somente incham, se de fato eles interagirem com o solvente. Muitos polímeros cristalinos, particularmente os apolares, como PE, não se dissolvem, exceto em temperaturas

próximas de seu ponto de fusão (64), e, sua solubilização ocorre preferencialmente nas suas regiões amorfas (65).

A solubilização de um polímero é um processo lento que ocorre em dois estágios (64). Primeiramente, acontece a difusão da molécula do solvente no polímero, produzindo um gel intumescido. Se as forças intermoleculares do polímero forem elevadas, a sua dissolução não ultrapassa este estágio. Porém, se estas puderem ser vencidas, ocorre uma forte interação entre polímeros e solvente, desintegrando gradualmente o gel e formando-se então a solução.

Ainda que os princípios físico-químicos básicos de solubilidade sejam aplicados para moléculas de qualquer tamanho, a adaptação destes princípios para soluções de macromoléculas, merecem especial consideração (1,64).

De uma maneira geral, ocorre solubilização, quando a energia livre,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , da mistura é negativa (processo espontâneo). A variação de entropia, pela teoria das soluções reais (64), é sempre positiva, como em uma solução ideal. Portanto  $\Delta G$  é determinado pelo sinal e valor do calor da mistura ( $\Delta H$ ). Nas soluções ideais, sabe-se que  $\Delta H = 0$ , entretanto no caso de soluções reais  $\Delta H$  tem valor definido e diferente de zero. Para macromoléculas apolares e com ausência de pontes de hidrogênio,  $\Delta H$  é positivo e calculado da mesma maneira que para

pequenas moléculas. Então, de acordo com Hildebrand,  $\Delta H = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$ , onde  $v_1$  e  $v_2$  são as frações de volume do solvente e do polímero, respectivamente,  $\delta^2$  é a densidade de energia coesiva ou, para pequenas moléculas, a energia de vaporização por unidade de volume e  $\delta$  é o parâmetro de solubilidade Hildebrand.

A medida da interação intermolecular em polímeros, onde inexistem fortes forças intermoleculares é feita, geralmente através do parâmetro de solubilidade de Hildebrand, que está relacionado com a densidade de energia coesiva, pela relação:

$$\delta = \left( \frac{\Delta E_i}{V_i} \right)^{1/2} \text{ cal.}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

onde,  $\Delta E_i$  = variação de energia coesiva ou, no caso de pequenas moléculas, variação de energia de vaporização, e  $V_i$  = volume molar. Na tabela 2.1 estão listados alguns valores de  $\delta$  para alguns monômeros e polímeros. O melhor solvente de um polímero é

o líquido, cujo parâmetro de solubilidade é similar ao do polímero. Valores baixos de  $\delta$  são característicos de substâncias apolares, nas quais as forças intermoleculares são mínimas, bem como de substâncias que não possuem ligações cruzadas ou ramificações. Nestes casos as cadeias se mantêm unidas, principalmente por forças de Van der Waals, ao longo das mesmas. Valores elevados de  $\delta$  são característicos de substâncias polares, ou capazes de formar pontes de hidrogênio.

O fenômeno de sorção de um líquido em um sólido está diretamente relacionado com os parâmetros de solubilidade das substâncias envolvidas. Duas etapas constituem uma sorção: a absorção e a penetração do líquido no interior do material (66). Um sólido é um bom adsorvente, para um determinado líquido, se depois de imerso neste, formar um filme líquido contínuo, na sua superfície. A penetração do líquido pode ocorrer de duas formas básicas: através de poros e/ou microporos ou por meio da difusão do líquido no sólido.

A estrutura do sólido somente influencia na sorção quando a penetração do líquido ocorre através do processo de difusão, pois esta só acontece se for possível a solubilização sólido/líquido. No caso de macromoléculas, a mobilidade dos segmentos de suas cadeias governa o transporte de difusão do líquido(1).

TABELA 2.1 - Parâmetros de solubilidade de alguns solventes e polímeros

| Nome                     | $\delta$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> |
|--------------------------|------------------------------------------------|
| Solventes                |                                                |
| n-Hexano                 | 7,30                                           |
| Tetracloroeto de carbono | 8,60                                           |
| Acetato de etila         | 9,10                                           |
| Benzeno                  | 9,15                                           |
| Clorofórmio              | 9,30                                           |
| Metil etil cetona        | 9,30                                           |
| Acetona                  | 10,00                                          |
| Etanol                   | 12,70                                          |
| Aqua                     | 23,20                                          |
| Polímeros                |                                                |
| Polietileno              | 7,94                                           |
| Polipropileno            | 8,10                                           |
| Poliestireno             | 9,10                                           |
| Polimetil metacrilato    | 9,30                                           |
| Policloreto de vinila    | 9,55                                           |

## 2.3. TIPOS DE MATERIAIS POLIMERICOS MODIFICADOS

### 2.3.1. COPOLIMEROS

A copolimerização ocupa um papel importante na tecnologia atual, por permitir a síntese de polímeros com uma larga faixa de propriedades mecânicas e físicas, as quais dependem da natureza e relativa quantidade dos dois comonômeros e distribuição das suas cadeias poliméricas (68).

Os copolímeros apresentam-se, geralmente, com cinco arranjos de cadeia (Fig. 2.4).

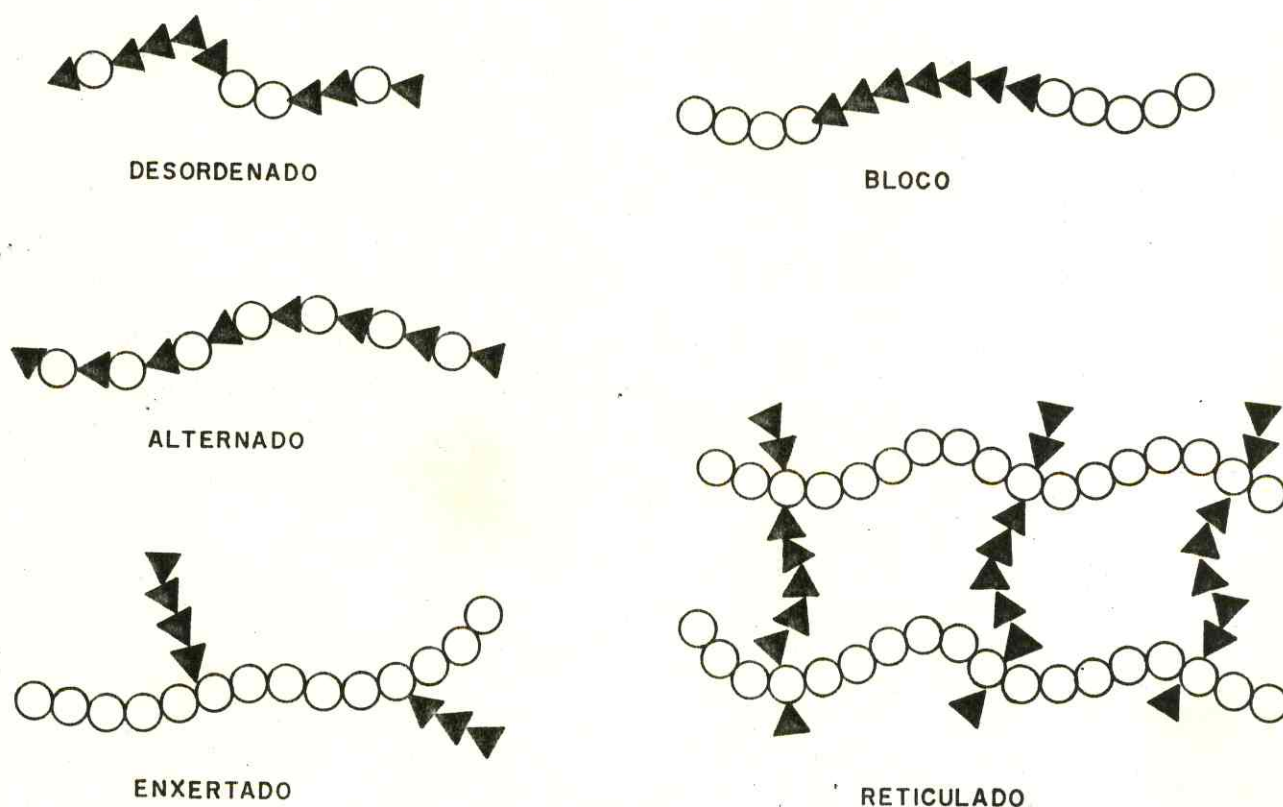
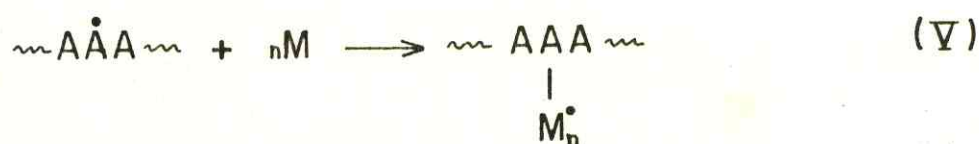
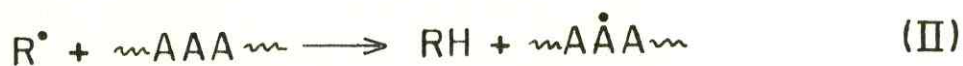


Figura 2.4 - Tipos de copolímeros (69)

Para obter copolímeros enxertados são usados os mesmos processos químicos de preparação dos outros tipos de copolímeros, principalmente, copolímeros em bloco. Exceto que a copolimerização por enxertia resulta da formação de um sítio ativo em um ponto da molécula do polímero, que não seja na sua parte final, e, a sua exposição a um segundo monômero.

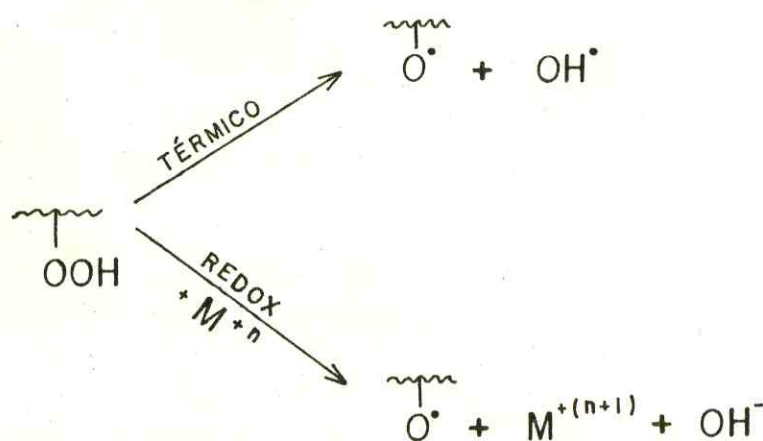
A aplicação de técnicas de copolimerização por enxertia através de métodos catiônicos e aniônicos tem recebido pequena atenção (1). No caso da copolimerização catiônica, o difícil controle da iniciação e a ocorrência de reações paralelas podem conduzir a uma mistura mal definida de produtos. A copolimerização por enxertia, através de radicais livres tem merecido considerável atenção.

Processos de transferência de cadeia são, frequentemente, usados na copolimerização por enxertia radicalar, segundo o esquema (68):



Radicais livres são gerados de um iniciador de baixo peso molecular (I). Os radicais primários podem sofrer transferência, diretamente com o polímero já existente (II), onde A é o seu monômero. Os radicais primários podem também formar um macroradical, para iniciar a polimerização do monômero M (III). Este radical pode então produzir uma propagação radicalar, e com este radical produzido ocorre uma transferência de cadeia com o polímero já existente (IV). A iniciação através do radical do polímero já existente, resulta na formação do enxerto (V). Várias reações de terminação podem ser incluídas para completar o esquema.

Muitos polímeros têm sido cuidadosamente oxidados para introduzir hidroperóxidos, nos seus grupos laterais, que podem ser, subsequentemente, empregados para iniciar a formação de enxertia. O tipo de produto depende da iniciação, como é mostrada abaixo:



Iniciação através de ligação ao radical  $\overset{\sim}{\text{O}}\cdot$  produz copolímero enxertado. O radical  $\text{OH}\cdot$  disponível originará a formação de homopolímero. A ocorrência de radicais  $\text{OH}\cdot$  pode ser minimizada, através da iniciação redox. A proporção de radicais depende das condições de iniciação.

Radiações ultravioleta, radiações de alta energia, ou até mesmo iniciadores redox, entre outros métodos, podem ser usados para iniciar a copolimerização por enxertia.

O polímero já existente e o monômero podem ser enxertados simultaneamente. O processo é tido como irradiação mútua, e além de dar origem a uma certa quantidade de homopolímero do monômero enxertado, é uma operação complexa. No entanto, um método mais conveniente de enxertia pode ocorrer alternadamente, onde o polímero é pré-irradiado, para produzir espécies reativas que iniciam a copolimerização.

A reação de enxertia é heterogênea: envolve um polímero sólido, levemente intumescido por imersão em um monômero líquido.

A ordem de reatividade do monômero, para se tornar um radical livre é uma função da reatividade do monômero e também depende das condições iniciais da reação (64).

### 2.3.2. BLENDA POLIMERICAS

É possível combinar algumas propriedades de polímeros, simplesmente através de uma mistura destes (67). Por exemplo, para obter materiais com a resistência e dureza de plásticos, como PE, é necessária apenas a mistura de um componente duro e quebradiço com um componente mole e resistente.

Várias são as maneiras de obtenção de blendas poliméricas. Uma grande quantidade de poliestireno resistente ao impacto tem sido preparado pela dissolução de um elastômero sintético (geralmente polibutadieno ou copolímeros de butadieno) em estireno, até obter uma blenda aproximadamente 10% do elastômero. A polimerização do estireno ocorre com aquecimento desta mistura a 80-140 °C. Blendas de poliacetileno/polibutadieno são preparadas por polimerização do acetileno gasoso no filme de polibutadieno, impregnado com catalisador (15). Diferentes compósitos da blenda poliacetileno/polibutadieno são obtidos, variando o tempo de exposição do filme no acetileno, a temperatura de reação e a quantidade de catalisador adicionado. Já blendas de poliacetileno, (CH)<sub>x</sub>, com PEBD, para a obtenção de novos compostos condutores podem ser preparados por simples dispersão de partículas (CH)<sub>x</sub> na matriz de PEBD, ou através de polimerização do acetileno em PEBD, impregnado com catalisador Ziegler-Natta.

Entre os métodos aplicados para o estudo de blendas

poliméricas, alguns são usados com frequência, como: raio-x de pequenos ângulos, microscopia óptica e eletrônica, RMN, espalhamento de neutrons e espectroscopia vibracional. As técnicas usadas para representar a estrutura das blendas poliméricas são, preferencialmente, tingimento ou extração química (15).

Informações obtidas de blendas poliméricas, através de estudos no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) (70) têm esclarecido alguns problemas fundamentais, como a distinção entre blendas miscíveis e imiscíveis, e determinação da presença, natureza, número e força relativa de interações intermoleculares específicas em blendas miscíveis.

Nas blendas miscíveis os polímeros formam uma única fase e os mesmos são intimamente misturados a um nível molecular. Neste tipo de blenda, os polímeros são dispersos ao acaso e favoráveis interações intermoleculares, provalvemente, ocorrem entre os dois componentes da blenda. Os componentes das blendas imiscíveis são essencialmente independentes. A introdução de grupos iônicos nas blendas imiscíveis (70), provoca interações intermoleculares específicas, em posições fixas ao longo da cadeia polimérica, responsáveis pelo efeito da miscibilidade nestas blendas.

### 2.3.3. INTERPOLIMEROS

Redes poliméricas interpenetrantes (RPIs) são um novo tipo de blendas poliméricas com ligações entrelaçadas, sem a existência de ligações covalentes que produzam a enxertia entre estes polímeros (71). As cadeias de um determinado polímero que constituem as RPIs estão fisicamente e permanentemente entrelaçadas com as cadeias de um outro polímero. De acordo com Klempner et alii. (71) as verdadeiras RPIs formam uma mistura homogênea dos seus componentes.

Os componentes de RPIs são quimicamente diferentes. Suas ligações são feitas mutuamente por retículos e os mesmos são mantidos efetivamente juntos, através de macrociclos entrelaçados, permanentemente, constituindo "ligações topológicas" como por exemplo, em correntes (72). Macromoléculas com RPIs são isômeros químicos topológicos, e, estes materiais apresentam-se de acordo com as formas esquemáticas mostradas abaixo.

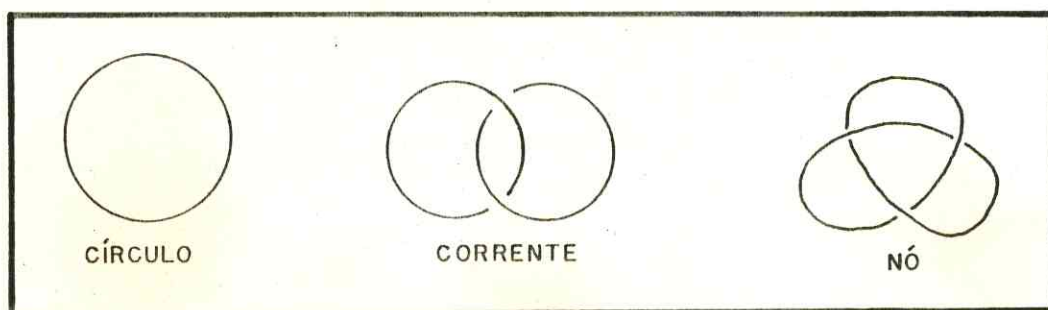


Figura 2.5 - Formas esquemáticas das RPIs (72)

Segundo Frisch (72), a interpenetração entre as redes poliméricas pode ser produzida, basicamente, de duas maneiras:

- i) de uma forma sequencial, onde uma rede com ligações cruzadas de um determinado tipo, é intumescida com as seguintes substâncias: o monômero, o agente das ligações cruzadas e o iniciador ou catalisador do polímero a se formar. Neste caso, as ligações cruzadas deste monômero são feitas in situ.
- ii) simultaneamente, onde monômeros ou prepolímeros de retículos diferentes, juntos com agentes de ligações cruzadas específicas, iniciadores, catalisadores ou aceleradores são misturados para formar as chamadas redes poliméricas interpenetrantes simultâneas (RPIS).

Na interpenetração de redes poliméricas, a enxertia química por ligações covalentes diretas, entre os retículos, deve ser prevenida, como já foi dito anteriormente. Estas ligações podem ocorrer em uma certa extensão, devido a reações paralelas e, de certa forma podem ser propositalmente introduzidas para produzir as RPIS enxertadas.

Novas RPIS, como filmes de poliuretano líquido à base de óleo de mamona e poli(acrilato de metila) são obtidos por moldagem (73), enquanto RPIS de poliuretano com poli(metacrilato de metila) são obtidas por intumescimento do poliuretano reticulado com MAM (74). RPIS com três componentes têm envolvido

a preparação da série com poliuretanos, epóxidos e poli(metacrilatos) (75). Este sistema de três componentes poliméricos foi proposto, para formar RPIs homogêneas e mais compatíveis que as já existentes, pela introdução de grupos catiônicos ou aniônicos, nas cadeias dos três constituintes da rede.

Em comparação com as blendas normais, as RPIs possuem algumas características interessantes. Enquanto as blendas normais ou misturas poliméricas resultam numa morfologia com multifases, devido a incompatibilidades termodinâmicas dos polímeros, as RPIs exibem, na pior das hipóteses, somente uma limitada fase de separação. O grau de separação de fase exibido pelas RPIs depende, principalmente, da compatibilidade dos polímeros, segundo Frisch et alii. (76). No entanto, a completa compatibilidade é necessária, para que uma verdadeira mistura se realize. O fato mais importante para prevenir a separação de fase é o entrelaçamento dos retículos.

Com relação às propriedades das RPIs, elas são solúveis e podem ser separadas por métodos físicos, tais como ultracentrifugação por gradiente de densidade. Sua acomodação no espaço, observada por microscopia eletrônica é tridimensional (72). Ainda de acordo com Frisch (72), a formação de RPIs como um método de entrelaçamento químico, que promove a miscibilidade polímero-polímero representa um dos poucos métodos, como a

copolimerização por enxertia ou em bloco que pode ser usado, para produzir um polímero tridimensional.

#### 2.3.4. COMPOSITOS

A interação de algumas substâncias com matrizes poliméricas pode ocorrer em termos de transferência de carga ou através de reação de oxi-redução com a matriz adequada. Estas reações são, geralmente, denominadas de dopagens.

Ainda que em muitos casos a natureza química do dopante e seu arranjo estrutural, após reação de dopagem, tenha sido esclarecido, em outros sistemas é ainda indefinido.

Segundo Kryszewski et alii. (16) a constituição química específica de cadeias poliméricas torna possível a obtenção de sistemas semi-condutores, após adequadas dopagens do polímero no estado sólido, como poliacetileno.

A formação de complexos com transferência de carga entre dois polímeros, é uma situação bastante usual e, mais tentativas têm sido feitas para modificar as propriedades elétricas dos polímeros, por dopagem com compostos de baixo peso molecular. Com relação a este tipo de dopagem, dois aspectos são importantes: primeiro, os complexos que proporcionam uma transferência de carga ao serem adicionados, ficam molecularmente dispersos na matriz polimérica, formando soluções sólidas; segundo, os aditivos são dispersos na forma de cristais com diferentes estruturas e morfologias (16).

Algumas espécies aceptoras (dopagem p) e doadoras (dopagem n) de elétrons têm sido introduzidas no poliacetileno para convertê-lo em um "metal orgânico".

Dopagem tipo-p, que envolve oxidação de  $(CH)_x$ , ocorre rapidamente, quando o filme de poliacetileno cis ou trans é exposto a uma variedade de reagentes químicos, tais como  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $AsF_5$ ,  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $(NO_2)(PF_6)$ , etc. Este tipo de dopagem também pode ocorrer, convenientemente, por métodos eletroquímicos, através da introdução de ânions como  $ClO_4^-$ ,  $PF_6^-$ , etc (13). Ainda de acordo com MacDiarmid e Heeger (13), dopagem tipo-n, que envolve redução de  $(CH)_x$ , acontece também rapidamente, quando o filme é imerso em solução de naftaleto de lítio, sódio ou potássio com THF. Dopantes n podem também ser acoplados, convenientemente, por métodos eletroquímicos com a incorporação de cátions, tais como  $Li^+$ ,  $[(n-C_4H_9)_4N]^+$  e  $[(C_6H_5)_4P]^+$ . O filme dopado tem, consequentemente, suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas bastante modificadas.

Dopagens em  $(CH)_x$  ocorrem também por oxidação química deste com  $FeCl_3$  em solução de nitrometano ou por oxidação eletroquímica com  $FeCl_3/LiCl$  em solução de nitrometano (11). A oxidação eletroquímica de  $(CH)_x$ , usando sais quaternários de amônio ou de lítio de ácido protônico (12), resulta em uma outra dopagem do poliacetileno.

A dopagem com iodeto na blenda polimérica (CH)<sup>x</sup> / PEBD produz uma razoável condutividade ( $5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) a uma concentração de (CH) de aproximadamente 2% (14).

A oxidação em superfícies poliméricas, de pentacarbonilferro sorvido na matriz, produzindo um depósito aderente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (27), é um sistema bastante interessante para estudar o efeito das partículas dopantes de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersas na matriz polimérica.

## 2.4 REACÃO DE POLIMERIZAÇÃO RADICALAR.

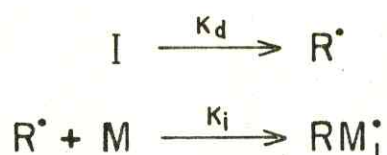
Dois tipos de reações de polimerização são usados na síntese de polímeros: polimerização em cadeia (adição) e polimerização em etapas (condensação).

As reações de polimerização em cadeia se processam através de três mecanismos: radicalar, iônico (catiônico ou aniônico) e coordenativo (Ziegler Natta). Estes se distinguem através dos produtos intermediários da reação e características dos produtos finais. Entre os mecanismos de polimerização de adição, a polimerização radicalar tem sido a mais amplamente estudada e melhor entendida.

Durante grande parte deste trabalho, a polimerização de adição radicalar foi utilizada. Portanto, daremos um enfoque particular a este tipo de reação, a qual se

processa por um mecanismo de três etapas.

i) Iniciação - requer a formação de radicais livres capazes de reagir com monômeros, produzindo outra espécie ativa através da quebra da dupla ligação, de acordo com a reação:



onde I é um iniciador, M é um monômero vinílico, R é um iniciador radicalar,  $k_d$  é a constante de velocidade da reação de decomposição e  $k_i$  é a constante de velocidade da reação de iniciação.

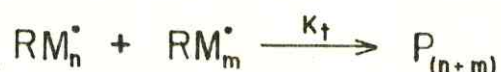
Os iniciadores radicalares (R) podem ser gerados diretamente do monômero vinílico por sua exposição ao calor, a UV, a raios-X ou raios-γ. Peróxidos, hidroperóxidos e azocompostos são iniciadores radicalares amplamente usados, por se decomporem facilmente.

ii) Propagação - envolve a sucessiva adição de monômeros a radicais ativos gerados na iniciação:



onde  $k$  é a constante de velocidade da reação de propagação.

iii) Terminação - etapa onde a atividade é destruída e o crescimento da cadeia termina. Esta etapa pode ser caracterizada por dois tipos de reação: combinação,



ou desproporcionamento,



e  $k$  é a constante de velocidade da reação de terminação.

O desproporcionamento envolve transferência de átomos de hidrogênio, sendo, portanto, um processo ativado, onde a velocidade da reação depende diretamente da temperatura e do

monômero.

A velocidade da reação de polimerização é determinada pela etapa de propagação, ou seja:

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [RM_n^*] \quad (1)$$

No estado estacionário, a velocidade da reação de iniciação é igual à velocidade da reação de terminação ( $R_i = R_t$ ),  
 i t

assim:

$$f k_d [I] = k_t [RM_n^*]^2$$

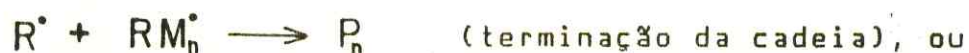
$$[RM_n^*] = \left( f \frac{k_d}{k_t} [I] \right)^{1/2} \quad (2)$$

$$\text{Logo, } R_p = k_p [M] \left( f \frac{k_d}{k_t} [I] \right)^{1/2} = k_p [M] \left( \frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \quad (3)$$

onde:  $f$  = fator de frequência.

A equação (3) é válida para concentração de

monômero bastante elevada em relação à concentração de radicais  $R^\bullet$ . No entanto, quando a concentração de radicais  $R^\bullet$  é alta, estes reagem preferencialmente, através das seguintes reações:



acarretando alguns desvios na cinética geral.

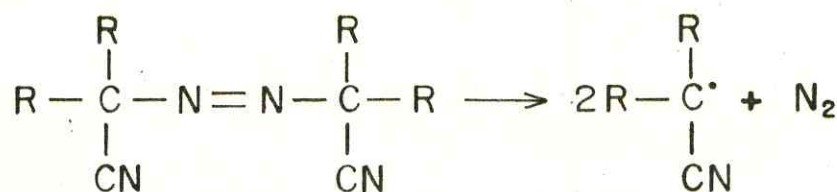
#### 2.4.1 Iniciadores

Nas reações de polimerização de adição radicalar, a etapa inicial da reação (produção de radicais  $R^\bullet$ ) pode ocorrer, através de decomposição (térmica ou radiação), ou transferência de elétrons.

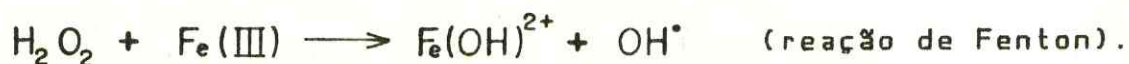
Nas reações de iniciação por decomposição, utilizam-se, geralmente, peróxidos, hidroperóxidos e azocompostos como iniciadores:



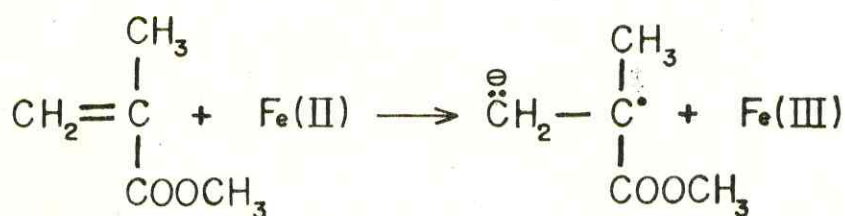
(onde  $OH^\bullet$  poderá também iniciar a reação)



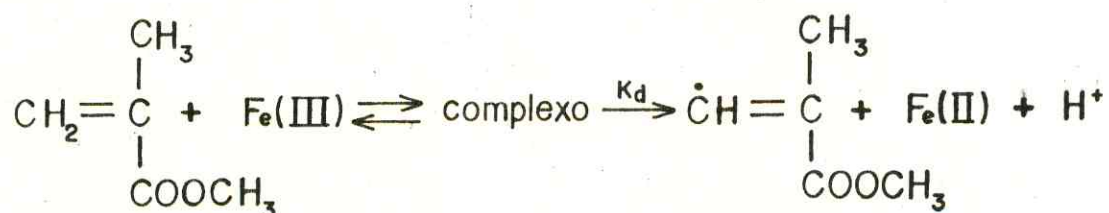
Se a iniciação é feita por transferência de elétrons, pode-se citar, como exemplo, o ion ferroso um constituinte do sistema iniciador(68),



Segundo Moustafa (60) a iniciação da polimerização do MAM ocorre através da oxidação parcial de um mineral contendo Fe(II), como mostra a reação:



Neste caso ocorre variação do estado de oxidação do Fe(II) para Fe(III). Porém, um outro exemplo de iniciação por transferência de elétrons ocorre na polimerização de MAM em presença de Fe(III), obtendo-se um complexo M-Fe(III), seguindo-se sua dissociação, produzindo-se  $R^\bullet$  e Fe(II), conforme reação(55).

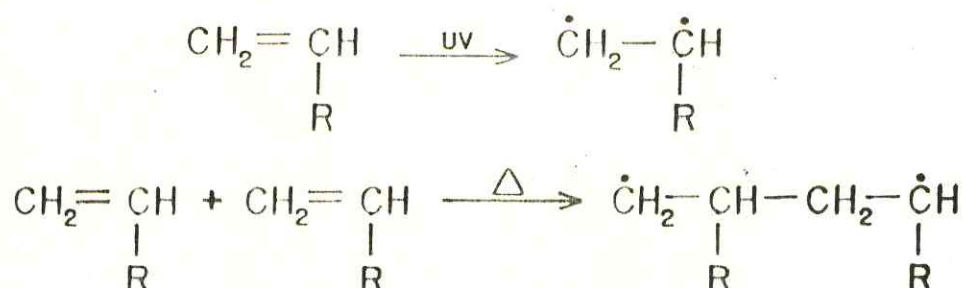


Outros íons metálicos como:  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  também são utilizados como iniciadores redox, na polimerização de monômeros vinílicos(59).

O uso de sistemas redox como dimetil anilina-íon cúprico ( $\text{DMA}/\text{Cu}^{2+}$ ) e ácido ascórbico -  $\text{KMnO}_4$  na iniciação da copolimerização por enxertia do MAM em borracha natural, tem sido discutido(77,78).

O mecanismo de iniciação da reação de polimerização de adição radicalar, através de fotopolimerização e termopolimerização, ainda não é completamente entendido. Supõe-se que a iniciação ocorra de forma similar àquela utilizando-se iniciadores químicos.

Entretanto, Bovey(1) propõe a iniciação através de birradicais, como:

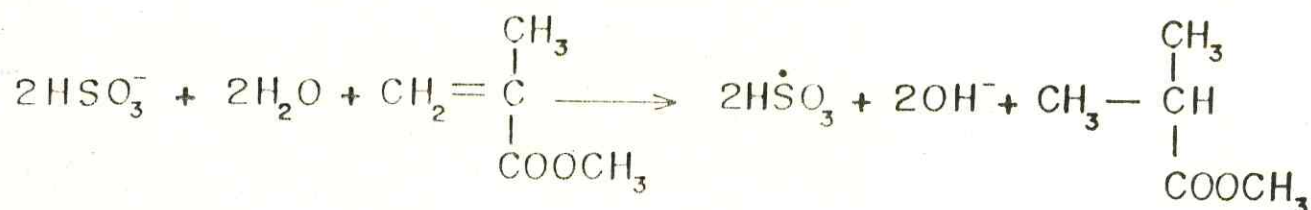


Porém, nestes casos, a energia de ativação destas reações é relativamente alta, existindo uma grande tendência destes birradicais recombinarem-se, formando anéis.

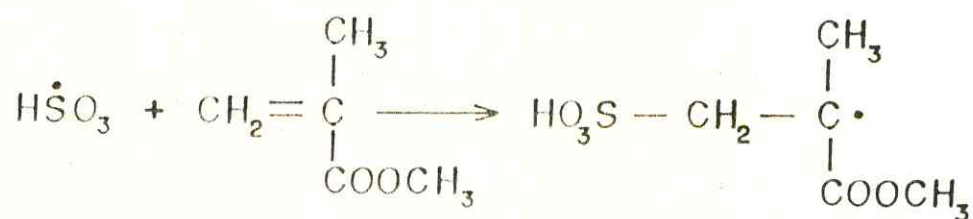
Os iniciadores de polimerização são, geralmente, chamados catalisadores, mas na verdade não o são, porque eles participam da reação, formando inclusive produto(1). Oxigênio, ozônio e peróxidos têm pronunciado efeito catalítico sobre a termopolimerização de monômeros vinílicos. O mecanismo de ação catalítica do oxigênio ocorre através da formação de peróxidos, os quais iniciam a polimerização radicalar. Na ausência total de oxigênio, muitos monômeros vinílicos não polimerizam, ou o fazem, porém, com velocidade de polimerização muito baixa(79).

Outro exemplo de iniciador é o bissulfito de sódio,  $\text{NaHSO}_3$ . Este é usado, principalmente, na polimerização do MAM em meio aquoso(57,60,61,80), através das reações(60):

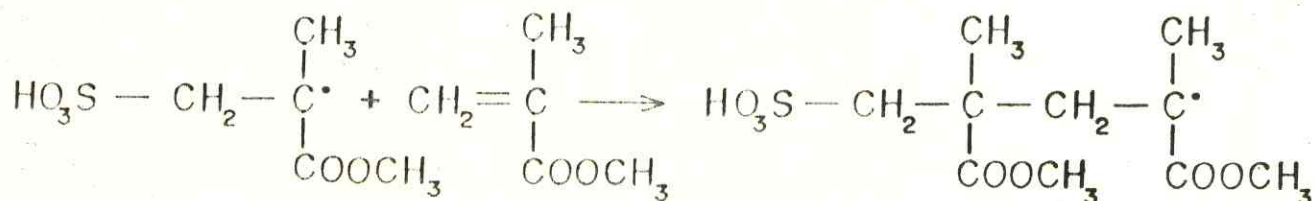
i) Formação do radical:



ii) Iniciação:



iii) Propagação:



A polimerização de MAM pode ser iniciada também por azobisisobutironitrila (AIBN)(58), e 2-ciano-2-propil (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CN) obtido do 2-viniltiofeno (2VT)(81).

Alguns iniciadores comportam-se como fotoiniciadores, como no caso da fotopolimerização de MAM iniciada por isoquinolina - dióxido de enxofre (IQ-50)(82). Neste caso, a terminação da polimerização é dependente da

concentração do iniciador, devido à terminação da cadeia ocorrer via degradação da cadeia do iniciador.

#### 2.4.2 Inibidores e Retardadores

Inibidores e retardadores são substâncias que interagem com radicais reativos para produzir espécies não reativas ou menos reativas.

Um inibidor comporta-se como uma espécie que interage, rapidamente, com um radical reativo, suprimindo completamente a polimerização, até que ele seja totalmente consumido. Em seguida ao consumo do inibidor, a velocidade de polimerização aumenta rapidamente, atingindo seu valor normal, após o período de indução (velocidade de reação = 0).

Um retardador é menos reativo que um inibidor. Sua utilização ocasiona uma competição entre a terminação e a propagação das cadeias poliméricas radicalares, reduzindo-se assim a velocidade de polimerização sem, no entanto, suprimir completamente a propagação da reação. Isto só ocorre se o mesmo estiver presente em uma concentração muito elevada.

A figura 2.6 apresenta o comportamento dos processos de inibição e retardamento(1):

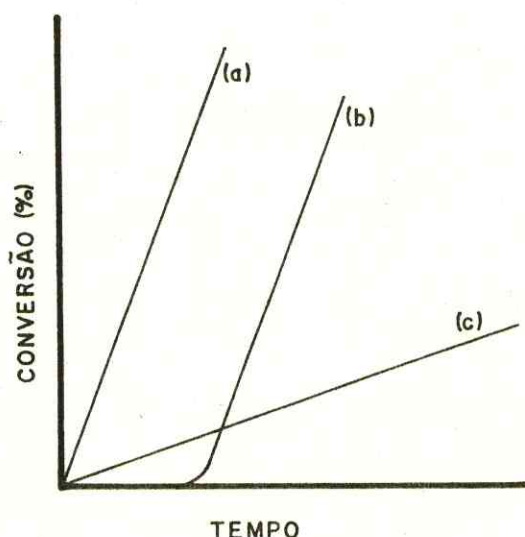


Figura 2.6 - Curvas esquemáticas mostrando o efeito de inibidores e retardadores sobre a velocidade de polimerização: (a) sem aditivos, (b) com inibidor, (c) com retardador (1).

Os mais importantes retardadores são as quinonas e seus derivados(68). p-Benzoquinonas e seus derivados são inibidores ou retardadores efetivos e seus períodos de indução são, geralmente, proporcionais à sua concentração inicial. A eficiência de quinonas e seus derivados como retardadores, ou inibidores, varia com a natureza da quinona e do monômero. por exemplo, p-benzoquinona inibe a polimerização de estireno, mas atua somente como retardador na polimerização de MAM(68).

Outra classe importante de inibidores e retardadores, geralmente menos efetivos, são os nitrocompostos

aromáticos. Sua eficiência é diretamente proporcional ao número de grupos de nitrogênio por molécula.

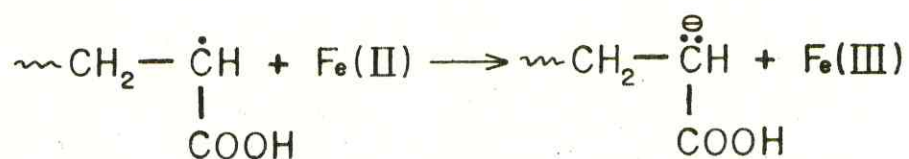
Alguns sais de metais são conhecidos como inibidores ou retardadores de polimerização de monômeros vinílicos em condições específicas (21,45,46,55,60,83). Neste caso, a reação de terminação é caracterizada por um processo redox, onde radicais podem ser oxidados ou reduzidos.

Os íons  $\text{Fe(II)}$  e  $\text{Fe(III)}$  além de se comportarem como iniciadores, funcionam também como inibidores.

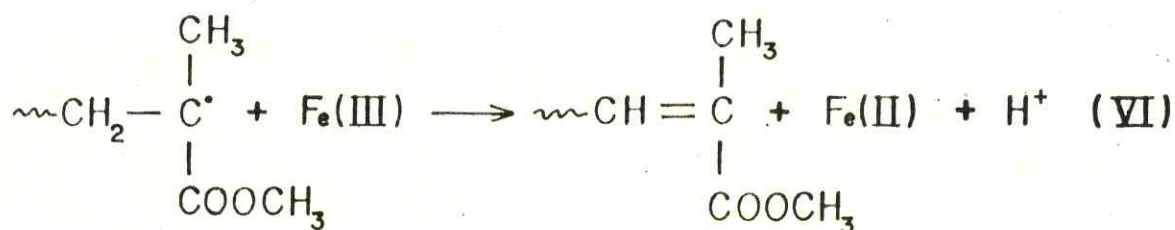
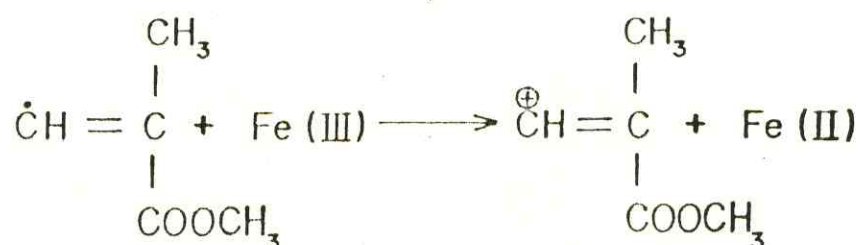
Ishiqaki et alii. (21,45,46) observaram a inibição da homopolimerização de AA com sal de Mohr, através da reação:



e a desativação de crescimento da cadeia

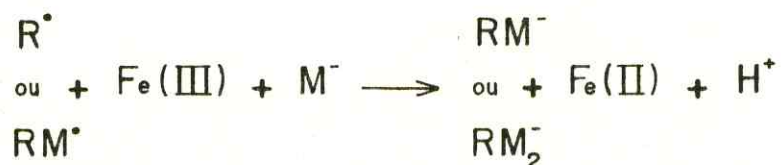


Períodos de indução na reação de polimerização do MAM são observados, quando Fe(III) está presente em elevadas concentrações no meio de reação(55). Nestes casos, as seguintes reações podem ocorrer:



A terminação da polimerização de MAM por Fe(III) foi observada também por Saha et alii. (83) de acordo com a reação (VI).

A inibição da polimerização de AA em matriz de PTFE pré-irradiada, contendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , foi observada por Barros e Galembeck(31) e explicada pela provável redução de Fe(III), através de transferência de elétrons de radicais do polímero, por contato do monômero (M) com as partículas de óxido:



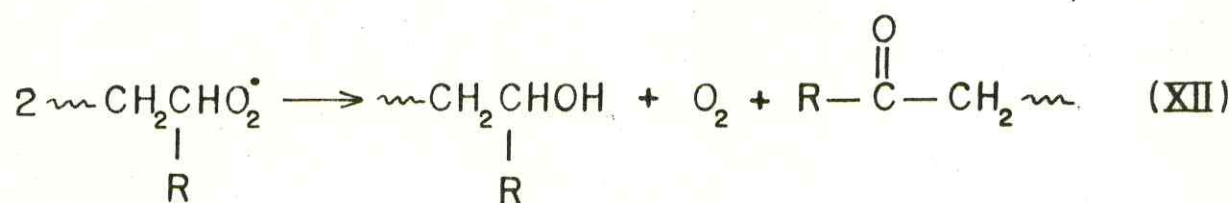
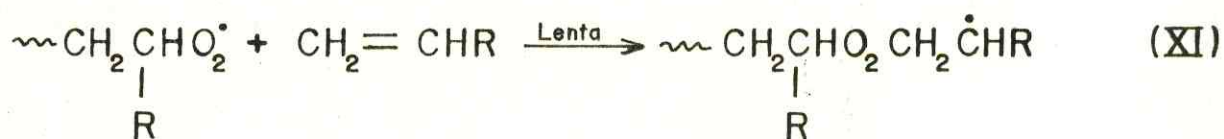
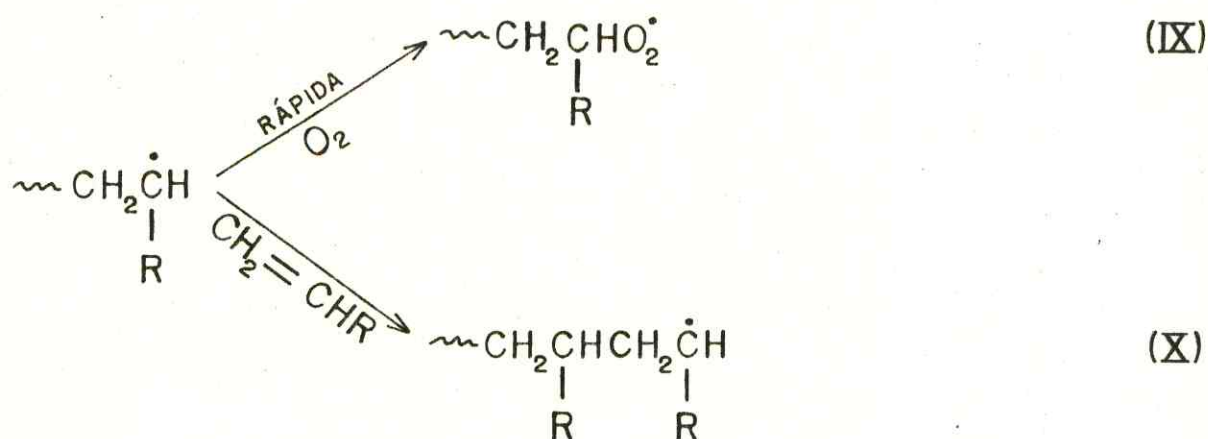
Oxigênio também age como inibidor de polimerização radicalar. Este comportamento, a princípio anômalo, pode ser explicado pelo seguinte esquema(79):



onde  $M^*$  é a espécie ativa.

Na presença de oxigênio em excesso, ocorre, preferencialmente, a reação (VIIIa). A polimerização de certos monômeros como acetato de vinila (AV) e MAM é altamente retardada ou completamente inibida, pela presença de excesso de  $O_2$ .

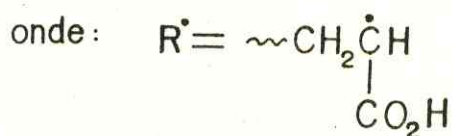
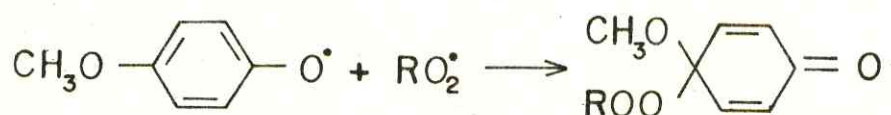
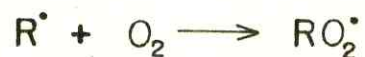
Adicionando-se a esta proposta, Mayo (84) e Smeltz(85) sugeriram o seguinte esquema de reações, para explicar o mecanismo de inibição de polimerização radicalar por  $O_2$ , através da formação do copolímero monômero-oxigênio.



Neste caso, o oxigênio se liga aos radicais poliméricos para formar peróxidos (IX). Os radicais peróxidos podem reiniciar a polimerização (XI) e, dependendo do monômero esta reação, pode ocorrer mais lentamente que a reação (X) e então,  $O_2$  atua como retardador. Nos casos onde a homopolimerização (X) é lenta, ou inexistente, a copolimerização (XI) é bastante rápida (68).

Muitos inibidores comuns de polimerização e muitos antioxidantes são fenóis. A ação inibitória é, geralmente, favorecida pela presença de oxigênio, conseqüentemente pela formação de peróxidos. HMME, por exemplo, depende completamente da presença de  $O_2$ , para agir como inibidor (86,87). HMME é um inibidor efetivo na polimerização de AA, na temperatura do ambiente. Sua ação é, principalmente explicada, devido a grande estabilidade de peróxidos a baixas temperaturas(86), pois a mesma ocorre através destes radicais.

Kurland (87) observou a dependência da HMME com  $O_2$  na inibição da polimerização de AA, usando AIBN como iniciador, a 50°C. Ele concluiu que  $O_2$  atua como inibidor primário na reação e que a função da HMME é a de reduzir a taxa de  $O_2$  consumida pelo monômero. O mecanismo básico sugerido por Kurland(87) para a inibição da polimerização de AA com HMME é o seguinte:



A ação dos fenóis na inibição da polimerização de MAM e estireno, na presença de  $O_2$ , foi explicada por Caldwell e Ihriq(88). Através do uso da média de consumo de  $O_2$  em relação ao período experimental de indução, eles concluíram que os inibidores fenólicos impedem também a rápida redução do  $O_2$ , estendendo deste modo, o período de indução da reação.

## CAPITULO 3

### MATERIAIS E METODOS

### 3.1 MATERIAIS

- Filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD  $d = 0,918 \text{ g/cm}^3$   $MI = 1,15 \text{ g/10min}$ ) foram fabricados e cedidos especificamente por solicitação, pela Poliolefinas (S. Paulo).

- Ácido Acrílico (AA) foi obtido da Cia. Quimica Rhodia Brasileira e destilado sob pressão reduzida (1 torr).

- Ácido Acrílico (AA), contendo 200ppm de hidroquinona monometil éter, Metacrilato de Metila (MAM), contendo 10ppm de hidroquinona monometil éter, e, 4-Vinilpiridina (4VP) foram adquiridos da Aldrich Co.

- Hidroquinona Monometil Éter (HMME) foi doada pela Cia. Quimica Rhodia Brasileira e purificado por recristalizações sucessivas, em acetona.

- Pentacarbonilferro,  $\text{Fe(CO)}_5$ , foi doado pela BASF (Alemanha) e, gentilmente, cedido pelo prof. Fernando Galembeck. O reagente foi armazenado sob atmosfera de nitrogênio, proteção de luz e à temperatura ambiente.

- Os demais reagentes usados foram de grau analítico.

### 3.2 INSTRUMENTAÇÃO UTILIZADA

- Espectrofotômetros de infravermelho Perkin-Elmer, Mod. 283B e Mod. 1320.

- Espectrômetro Mössbauer convencional de aceleração constante, com fonte de <sup>57</sup>Co em matriz de Ródio.
- Espectrofluorímetro Perkin-Elmer, Mod. MPF 44B, com dois monocromadores (excitação e emissão) de resolução 5Å, sendo sua fonte de excitação uma lâmpada de Xe de 150W.
- Potenciômetro DMPH-3, D-iqimed.
- Equipamento JENA para microfotografia.
- Micrômetro J.T. Slocumb Co., Providence R.I.

### 3.3 METODOLOGIA

#### 3.3.1 Preparação das Amostras de PEBD.

Foram utilizados filmes de PEBD nas dimensões de 3 x 4 cm com espessuras médias de 90, 200, 250 e 310 µm, controladas com micrômetro. Os filmes, antes de serem utilizados, foram submetidos a lavagem com detergente, água, etanol e secados sob vácuo (1 torr). O grau de cristalinidade, determinado conforme método anterior (89) por difração de raios-x, foi de 50%. A identidade do material foi comprovada por espectroscopia no I.V.

#### 3.3.2 Preparação do Compósito PEBD-Fe O

2 3

Para a obtenção do compósito PEBD-Fe O, foi utili-

2 3

zado o método desenvolvido por Galembeck (27) com modificações descritas por Barros (40). A sorção de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em filmes de PEBD foi realizada por imersão destes no  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , por tempo determinado (72-200hs). Para evitar oxidação de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , a sorção foi realizada em atmosfera de  $\text{N}_2$  e em ausência de luz. Para tal, utilizou-se recipiente próprio. Após sorção, os filmes foram imersos em etanol, levemente pressionados, entre duas camadas de gaze e colocados entre duas placas de vidro. Em seguida, os filmes foram irradiados com luz (lâmpada tungstênio - 200W) a uma distância de 30 cm, por 8,0 hs. As amostras foram mantidas à temperatura ambiente, circulando-se ar entre as placas e a lâmpada, através de circulação externa. Com isto pretendeu-se minimizar possível dessorção de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  dos filmes de PEBD, por elevação de temperatura.

A eliminação de eventuais tracos de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , nas amostras, foi realizada por aquecimento destas a  $110^\circ\text{C}$ , durante 10 min, em atmosfera ambiente. Os filmes foram então esfregados com gaze, lavados com etanol, secados e pesados. A ausência de tracos de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  foi comprovada por espectroscopia no I.V.

### 3.3.3 Sorção de AA em Filmes de PEBD e PEBD- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

A sorção de AA foi feita por imersão dos filmes de PEBD, de espessura definida, em solução aquosa de AA 80% (v/v),

que contém HMME nas concentrações de 350 e 500 ppm a 90°C, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Utilizou-se recipiente de reação sob refluxo com circulação de água a 5°C. O tempo de sorção variou de 1,0 a 6,0 horas.

A sorção de AA em filmes do compósito foi realizada, conforme descrito anteriormente, porém utilizando-se filmes de PEBD de espessura média de 250 µm e concentração de HMME de 500ppm. Após a sorção, as amostras foram lavadas com água, esfregando-se a superfície com gaze, enxaguadas com etanol, secadas à vácuo e pesadas.

#### 3.3.4 Sorção de MAM em Filmes de PEBD e PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A sorção de MAM, em filmes de PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi feita por imersão destes no monômero 99% a 60 e 90°C, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, por períodos de 0,5 a 6,0 horas. Os filmes de PEBD foram submetidos ao mesmo tratamento, porém em períodos de 1,0 a 4,0hs, 2,0 a 8,0hs, 4,0 a 16,0hs e 6,0 a 24,0hs, com frequências de imersão respectivas de 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0hs.

Utilizaram-se filmes de PEBD com espessura média de 200 µm. A concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no compósito PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variou de 0,1 a 0,4%. Após sorção, os filmes foram lavados com acetona, esfregando-se a superfície, quando necessário e possível, com gaze, secados à vácuo e pesados.

### 3.3.5 Sorção de 4VP em PEBD-Fe O<sub>2</sub> 3

A sorção de 4VP em filmes de PEBD-Fe O<sub>2</sub> 3, foi feita por imersão destes no monômero 98%, a 90°C, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. O tempo de sorção variou de 1,0 a 6,0 horas. As condições de sorção foram idênticas às descritas, para sorção de AA. Utilizaram-se filmes de PEBD de espessura média de 270µm. Após sorção, as amostras foram lavadas em solução etanol/água 1:1, secadas sob vácuo e pesadas.

### 3.3.6 Extração com Solvente

A extração do homopolímero, aderido superficialmente aos filmes após sorção, foi efetuada em um aparelho Soxhlet, utilizando-se solvente específico. Após extração, os filmes foram lavados e secados sob vácuo até peso constante. O tempo de extração variou conforme necessidade do experimento.

### 3.3.7 Inchamento dos Filmes de Poli(ácido acrílico) - PEBD, (PAA-PEBD)

O inchamento dos filmes de PAA-PEBD foi feito por imersão destes em água bidestilada, sob agitação, à temperatura ambiente por 24 horas. Após este período, os filmes foram removidos, levemente pressionados com gaze e pesados. A remoção

dos filmes do solvente e pesagem foram realizadas rapidamente, para evitar erro de perdas por evaporação.

### 3.3.8 Troca Iônica em Filmes PAA-PEBD

Filmes de PEBD (200 $\mu$ m de espessura) contendo 4,4 e 6,8% de PAA foram imersos em solução aquosa de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 10mM, pH=5,7 a 40 e 60 °C, respectivamente. Os filmes foram dobrados, convenientemente, e colocados em cela de quartzo, contendo 3,6 ml de solução. A cela vedada foi aquecida (40°C) por período contínuo e total de 44 horas. O aquecimento a 60°C foi descontínuo, ou seja, a solução contendo o filme permaneceu durante duas noites na temperatura do ambiente, totalizando-se 13 horas de aquecimento a 60°C e, aproximadamente 30 horas a temperatura do ambiente (27°C).

### 3.3.9 Análise da Matriz Modificada.

#### 2.3.9.1 Cálculos Gravimétricos

A percentagem de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nos filmes de PEBD, após sorção e oxidação de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , foi dada pela relação:

$$5$$

$$\% \text{ Fe O}_{23} = \frac{P_F - P_o}{P_o} \times 10^2$$

onde:  $P_F$  = massa do filme PEBD-Fe O<sub>23</sub>, após sorção e oxidação de Fe(CO)<sub>5</sub> em PEBD.

$P_o$  = Massa inicial do filme de PEBD.

O incremento de massa obtido nos filmes de PEBD, após sorção e termopolimerização do monômero, extração com solvente, ou inchamento dos filmes PAA-PEBD, foi calculado pela relação:

$$\% \text{ material incorporado} = \frac{P_1 - P_o}{P_o} \times 10^2$$

onde:  $P_1 = P, P_e$  ou  $P''$

e,  $P_1$  = massa do filme de PEBD, após sorção e termopolimerização do monômero.

$P_e$  = massa do filme de PEBD, após sorção e termopolimerização do monômero e posterior extração com solvente específico.

$P''$  = massa do filme PAA-PEBD, após 24 horas de inchamento em solvente adequado.

O incremento de massa nos filmes de PEBD-Fe O<sub>23</sub>, após sorção e termopolimerização do monômero e/ou extração com

solvente específico, foi dado pela relação:

$$\% \text{ do material incorporado} = \frac{\frac{P_2}{2} - \frac{P_F}{2}}{P_0} \times 10^2$$

onde:  $P_2 = P'$  ou  $P$

e,  $P' =$  massa do filme  $\text{PEBD-FeO}_{23}$ , após sorção e termopolimerização do monômero.

$P =$  massa do filme de  $\text{PEBD-FeO}_{23}$ , após sorção e termopolimerização do monômero e posterior extração com solvente específico.

### 3.3.9.2 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho, dos filmes  $\text{PEBD-FeO}_{23}$ , após sorção dos monômeros foram obtidos utilizando-se como referência, quando possível, filmes de PEBD de espessura aproximada a da amostra analisada.

Os espectros no infravermelho dos monômeros vinílicos foram obtidos em cela de NaCl.

Os espectros no infravermelho comprovam a identidade dos filmes de PEBD e  $\text{PEBD-FeO}_{23}$ , utilizados neste trabalho (figs. 3.1a e 3.1b)

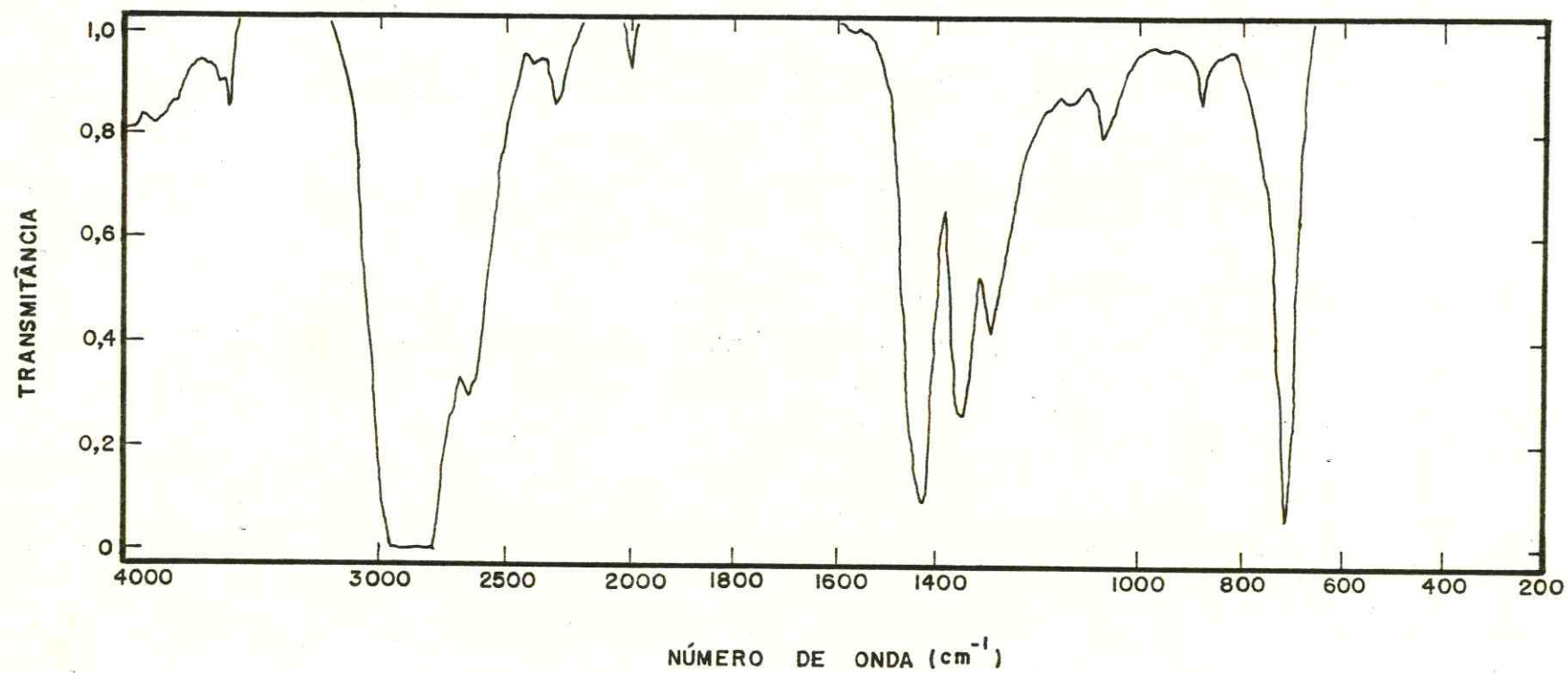


Figura 3.1 - Espectro no infravermelho de filme de PEBD.

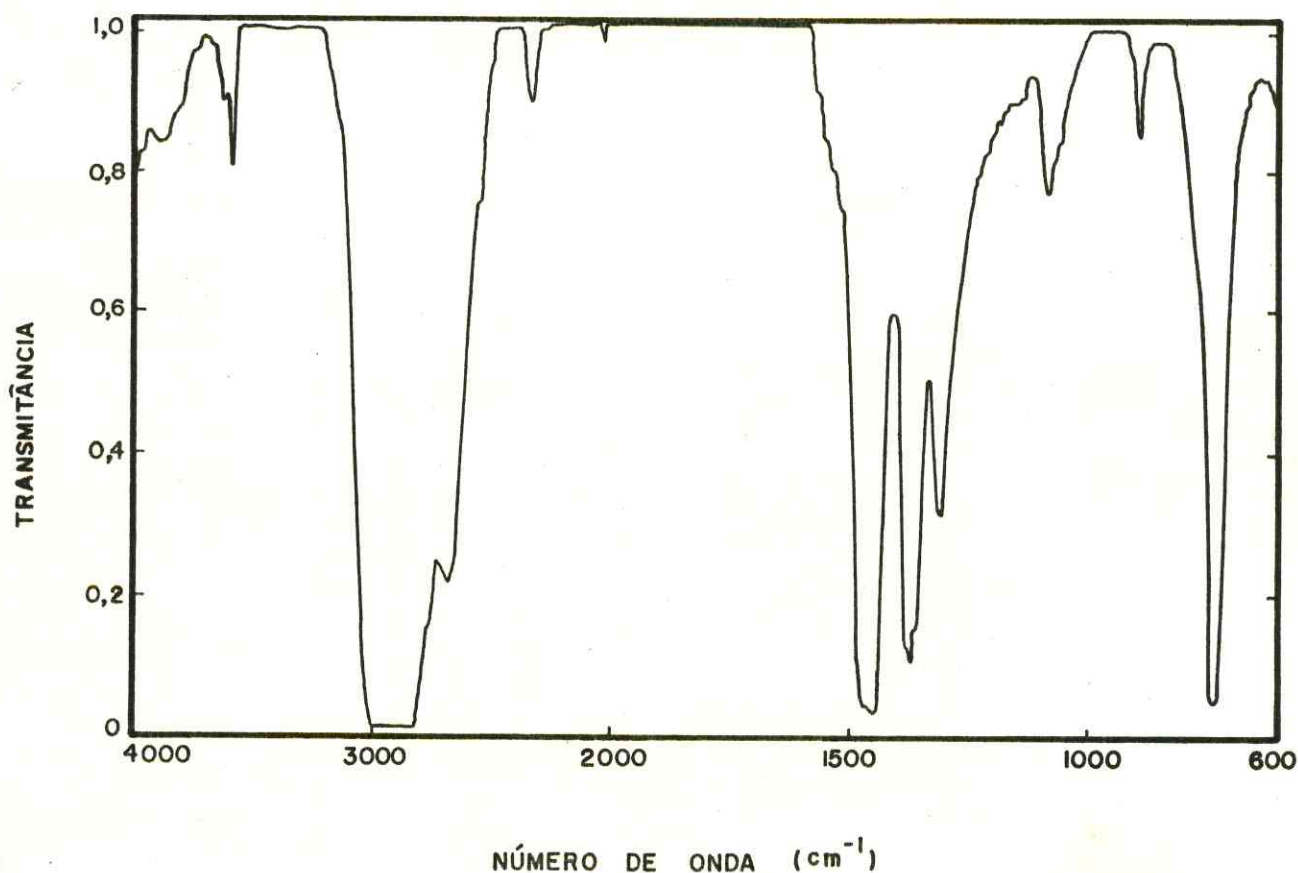


Figura 3.1b - Espectro no infravermelho de filme PEBD - Fe O<sub>2 3</sub>

### 3.3.9.3 Espectros Mössbauer

Espectros Mossbauer foram obtidos de filmes de PEBD-Fe O<sub>2 3</sub> antes e após sorção de AA, MAM e 4VP. As medidas foram feitas na temperatura do ambiente. A quantidade de Fe O<sub>2 3</sub>, nas amostras, variou de 3,0 a 4,6 mg/cm<sup>2</sup>.

A calibração do espectrômetro foi feita utilizando-se um absorvedor de ferro metálico, sob forma de folha de 0,001 polegadas (2,5 x 10<sup>-2</sup> mm) de espessura, fornecido pela New

England Nuclear. O espectro do padrão apresentou largura de linha  $\approx 0,26 \text{ mm/s}$ .

Todos os valores de deslocamento isomérico (IS) apresentados foram relativos ao ferro metálico.

As medidas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

#### 3.3.9.4 Espectroscopia de Fluorescência

As medidas de fluorescência de  $\text{Eu}^{3+}$  em solução foram realizadas em intervalos periódicos de tratamento, conforme descrito em 3.3.8. Utilizou-se cela de quartzo de 1cm de caminho óptico. Na obtenção dos espectros de fluorescência do filme, após tratamento térmico, procurou-se localizar pontos onde a radiação de emissão apresentava maior intensidade. Para tal variou-se a posição da amostra que foi colocada em suporte apropriado.

Os espectros foram realizados na temperatura ambiente.

#### 3.3.9.5 Microfotografias

As microfotografias do material modificado, poli(metacrilato de metila)  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$ , (PMAM- $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$ ), foram realizadas após inchamento do filme em acetona, mantendo-o entre duas placas de vidro.

CAPITULO 4

SORÇÃO E TERMOPOLIMERIZAÇÃO DE AA  
EM MATRIZ DE PEBD

#### 4.1 Resultados

##### 4.1.1 Efeito da concentração do inibidor

Estudos sobre a sorção e termopolimerização de AA em PEBD foram realizados, no sentido de se observar o efeito da concentração do inibidor sobre a velocidade de polimerização na matriz.

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam as percentagens de material incorporado em filmes de PEBD de várias espessuras (90, 200, 250, 310 $\mu$ m), após sorção e termopolimerização de AA (80%) contendo 350 e 500 ppm de HMME, antes e após extração com solvente. Os dados mostram que para um período de extração de , aproximadamente 27,0hs, 93% em média do material permanece na matriz, de acordo com dados da literatura(40).

A evidência de polimerização foi apresentada através dos espectros no I.V. (Figs. 4.1a e 4.1b), onde nota-se a ausência de absorção em 1630cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=C}$ ), presente no espectro do monômero (Fig. 4.2) conforme já observado e discutido em trabalho anterior (48). Além disso, os espectros mostram absorção em 1770cm<sup>-1</sup> característico de  $\nu_{C=O}$  de ácido.

A figura 4.3 mostra o incremento de massa com o tempo, em filmes de PEBD de espessuras médias de 90, 200, 250 e 310 $\mu$ m, após sorção com AA (80%), contendo 350ppm de HMME a 90°C. Observa-se um crescente incremento de massa dos filmes com o tempo. O incremento de massa máximo é de 12,9% (6,0hs de reação).

Tabela 4.1 - Extração com H<sub>2</sub>O do material aderido superficialmente em filmes de PEBD, após sorção de AA com 350ppm de HMME.

| Espessura média do filme de PEBD(μm) | Tempo de Reação (h) | $\frac{P - P_0}{P_0} \times 10^2$ | $\frac{P - P_0}{P_0} \times 10^2$ | $\frac{P - P_0}{P_0} \times 10^2$ |
|--------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|                                      |                     | $\frac{P - P_0}{P_0}$             | $\frac{P - P_0}{P_0}$             | $\frac{P - P_0}{P_0}$             |
| 90                                   | 1,0                 | 0,1                               | 0,1                               | 100,0                             |
|                                      | 2,0                 | 0,2                               | 0,2                               | 100,0                             |
|                                      | 4,0                 | 0,9                               | 0,9                               | 100,0                             |
|                                      | 6,0                 | 1,8                               | 1,7                               | 94,4                              |
| 200                                  | 1,0                 | 0,0                               | 0,0                               | -                                 |
|                                      | 2,0                 | 4,4                               | 4,3                               | 97,7                              |
|                                      | 4,0                 | 4,1                               | 4,0                               | 97,5                              |
|                                      | 6,0                 | 12,9                              | 12,9                              | 100,0                             |
| 250                                  | 1,0                 | 0,1                               | 0,1                               | 100,0                             |
|                                      | 2,0                 | 0,4                               | 0,4                               | 100,0                             |
|                                      | 4,0                 | 2,5                               | 2,4                               | 96,0                              |
|                                      | 6,0                 | 10,9                              | 10,7                              | 98,2                              |
| 310                                  | 1,0                 | 0,1                               | 0,1                               | 100,0                             |
|                                      | 2,0                 | 0,4                               | 0,4                               | 100,0                             |
|                                      | 4,0                 | 2,9                               | 2,7                               | 93,1                              |
|                                      | 6,0                 | 7,3                               | 7,3                               | 100,0                             |

Tabela 4.2 - Extração com  $H_2O$  do material aderido superficialmente em filmes de PEBD, após sorção de AA com 500ppm de HMME.

| Espessura média do filme de PEBD( $\mu m$ ) | Tempo de Reacção (h) | $\frac{P_e - P_o}{P_o} \times 10^2$ | $\frac{P_e - P_o}{P_o} \times 10^2$ | $\frac{P_e - P_o}{P_o} \times 10^2$ |
|---------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                                             |                      | $\frac{P_e - P_o}{P_o}$             | $\frac{P_e - P_o}{P_o}$             | $\frac{P_e - P_o}{P_o}$             |
| 90                                          | 1,0                  | 0,5                                 | 0,2                                 | 40,0                                |
|                                             | 2,0                  | 0,6                                 | 0,4                                 | 66,6                                |
|                                             | 4,0                  | 0,9                                 | 0,8                                 | 88,8                                |
|                                             | 6,0                  | 1,1                                 | 1,0                                 | 90,9                                |
| 200                                         | 1,0                  | 0,5                                 | 0,5                                 | 100,0                               |
|                                             | 2,0                  | 2,0                                 | 2,0                                 | 100,0                               |
|                                             | 4,0                  | 4,5                                 | 4,4                                 | 97,8                                |
|                                             | 6,0                  | 1,3                                 | 1,2                                 | 92,3                                |
| 250                                         | 1,0                  | 0,3                                 | 0,3                                 | 100,0                               |
|                                             | 2,0                  | 0,3                                 | 0,3                                 | 100,0                               |
|                                             | 4,0                  | 3,1                                 | 3,1                                 | 100,0                               |
|                                             | 6,0                  | 2,9                                 | 2,9                                 | 100,0                               |
| 310                                         | 1,0                  | 0,0                                 | 0,0                                 | -                                   |
|                                             | 2,0                  | 0,6                                 | 0,6                                 | 100,0                               |
|                                             | 4,0                  | 1,0                                 | 1,0                                 | 100,0                               |
|                                             | 6,0                  | 1,5                                 | 1,5                                 | 100,0                               |

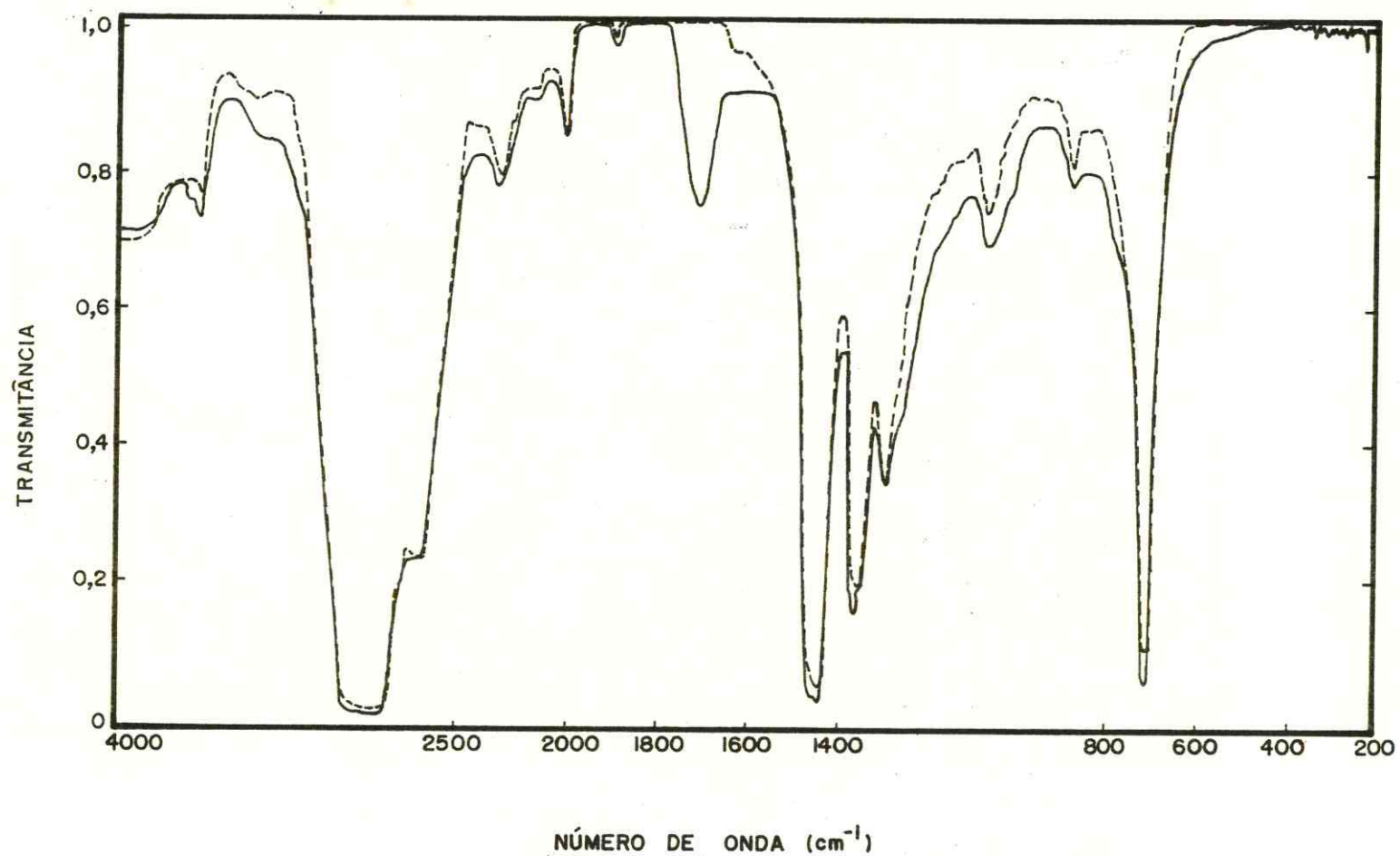


Figura 4.1a - Espectro no I.V. de PEBD, após sorção de AA(80%), a 90°C por 1,0h, incremento de massa 0,58% (—). Espectro no I.V. de PEBD (----). Referência ar.

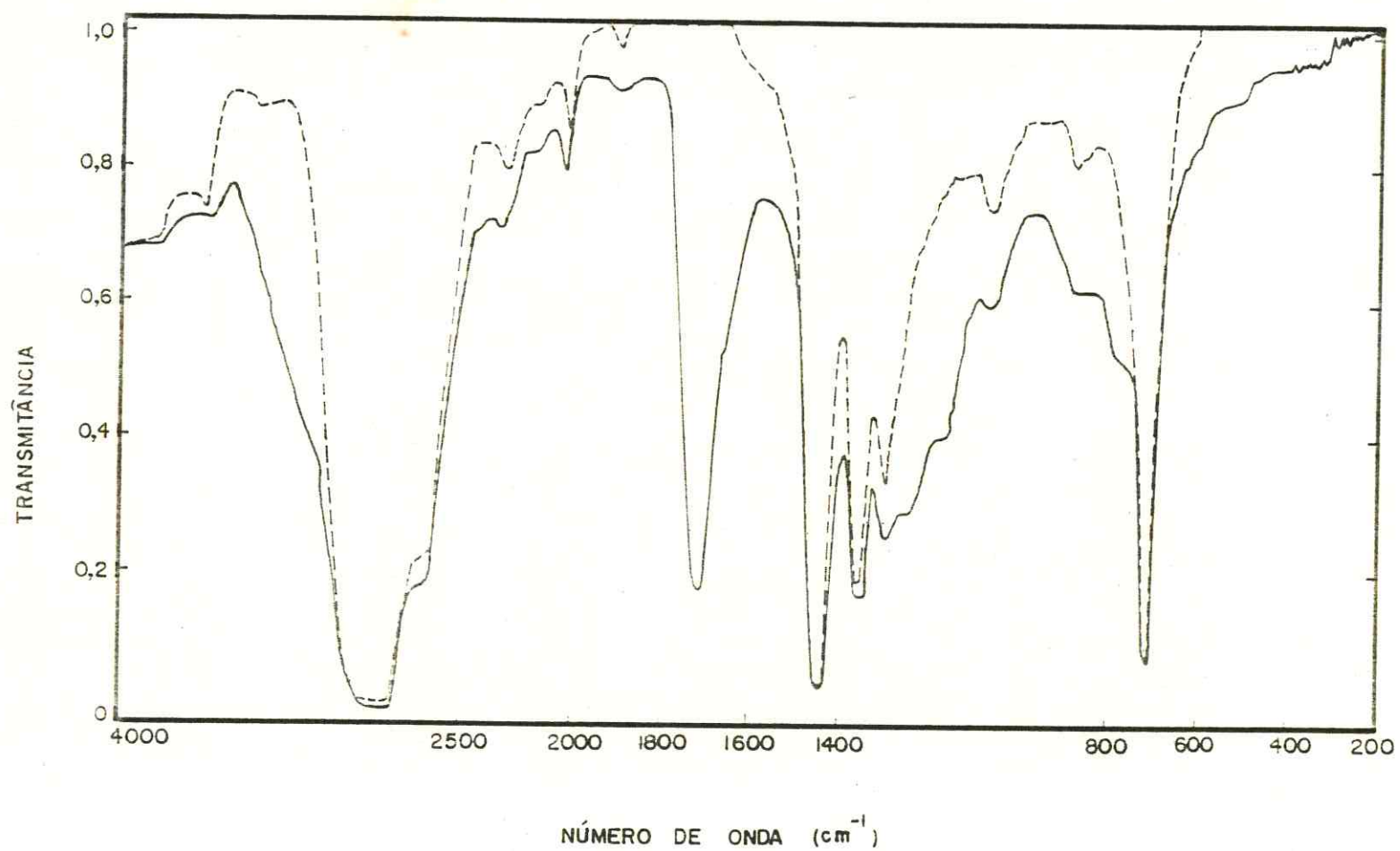


Figura 4.1b - Espectro no I.V. de PEBD, após sorção de AA(80%), a 90°C por 4,0hs, incremento de massa 1,18% (—). Espectro no I.V. de PEBD (----).Referência ar.

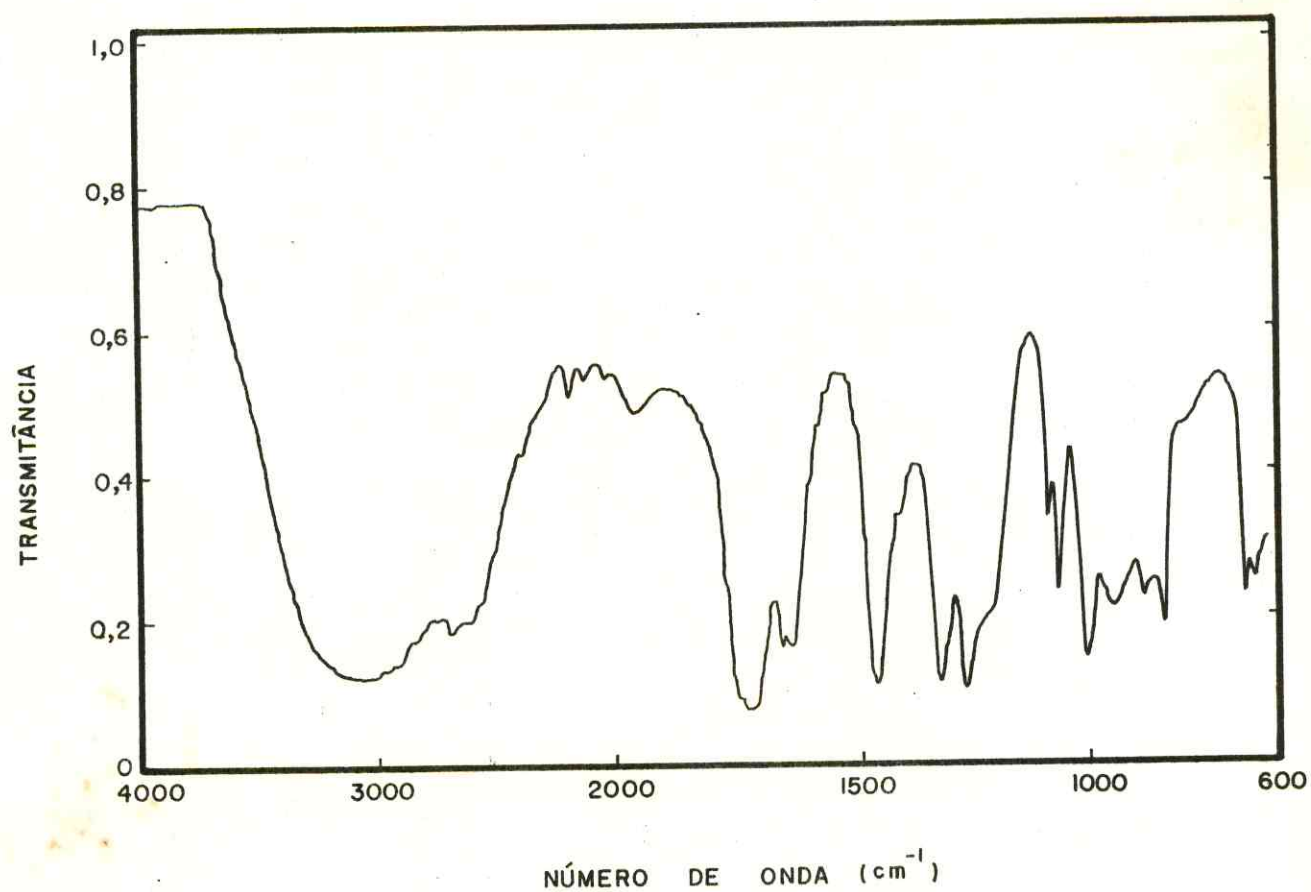


Figura 4.2 - Espectro no I.V. de AA, contendo 200ppm de HMME, em cela de NaCl.

Idêntico comportamento é observado, utilizando-se na solução monomérica 500ppm de inibidor (Fig. 4.4). Neste caso, a sorção de AA em filme de PEBD, ocorre em menor extensão. O incremento de massa é bastante inferior, não atingindo 5,0%, nas mesmas condições de reação (Fig. 4.4).

A figura 4.5 apresenta o incremento de massa com o tempo de sorção de AA em filme de PEBD com espessura média de 90 $\mu$ m, para concentrações de inibidor de 350 e 500ppm. Observa-se, que nesta espessura, a dependência de massa na matriz de PEBD, com o tempo é praticamente linear, nas duas concentrações de HMME utilizadas. A velocidade de polimerização ( $R_p$ ) foi obtida pela inclinação da reta, de acordo com Rabie et alii. (54). Utilizando-se 350ppm de HMME na solução monomérica, o valor de  $R_p$  encontrado foi 0,3%/h. Este valor é superior, comparado ao obtido, utilizando-se 500ppm de inibidor na solução (0,2%/h).

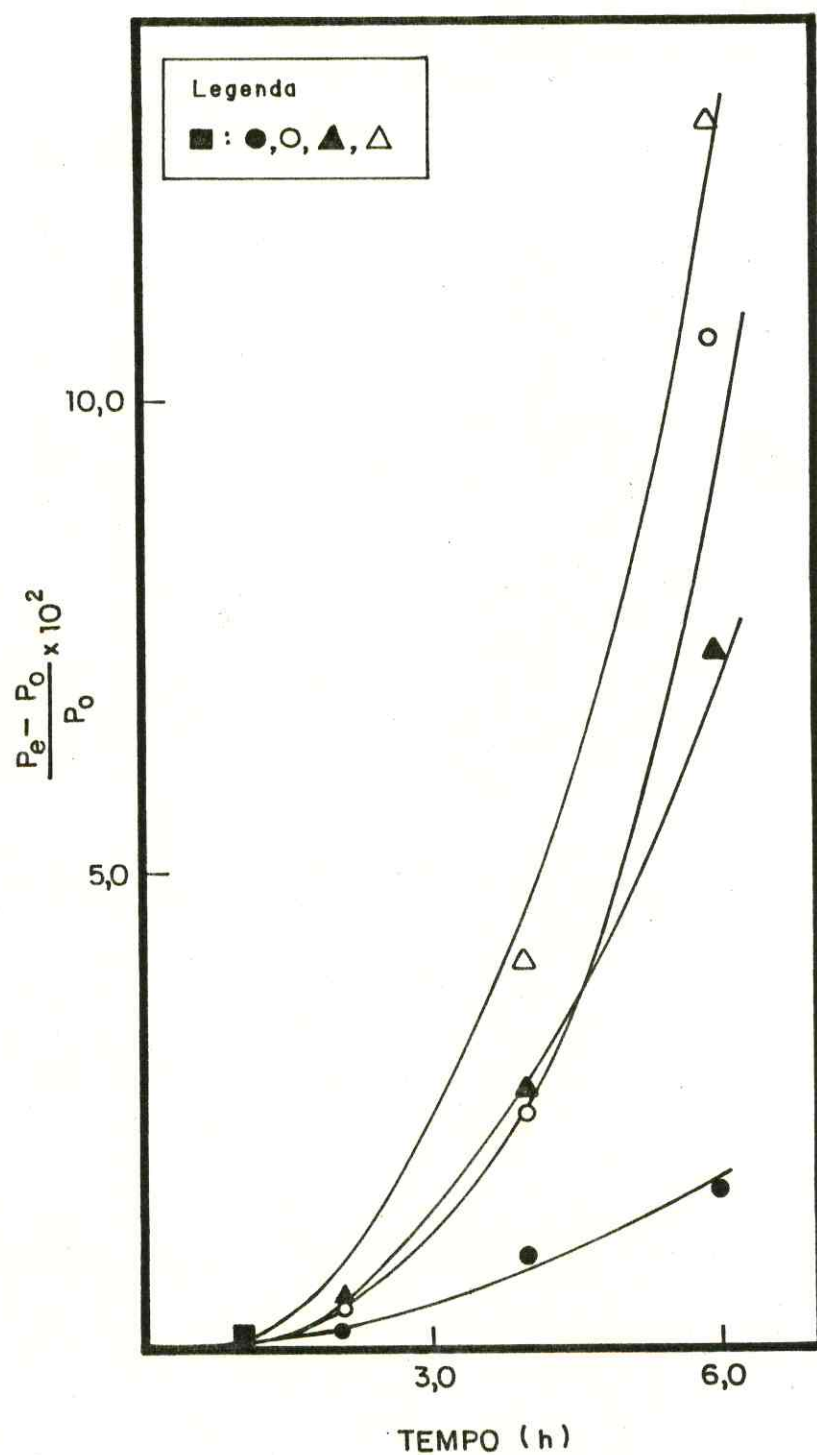


Figura 4.3 - Sorção de AA (80%), com 350ppm de HMME, em PEBD, a 90°C. Espessuras médias dos filmes de PEBD: 90 μm (●), 200 μm (Δ), 250 μm (○), 310 μm (▲).

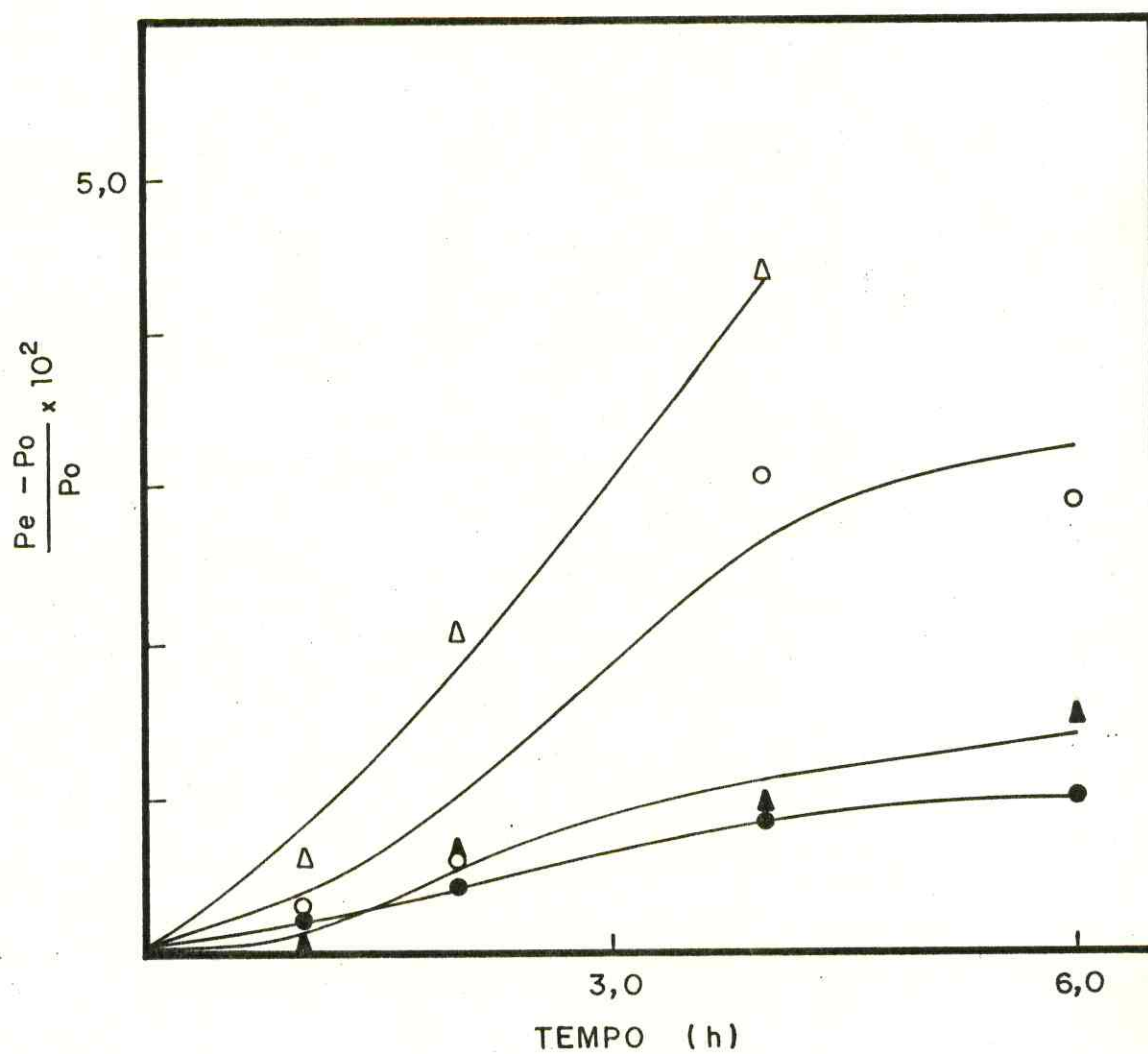


Figura 4.4 - Sorção de AA (80%), com 550ppm de HMME, em PEBD, a 90°C. Espessuras médias dos filmes de PEBD: 90  $\mu\text{m}$  (●), 200  $\mu\text{m}$  (Δ), 250  $\mu\text{m}$  (○), 310  $\mu\text{m}$  (▲).

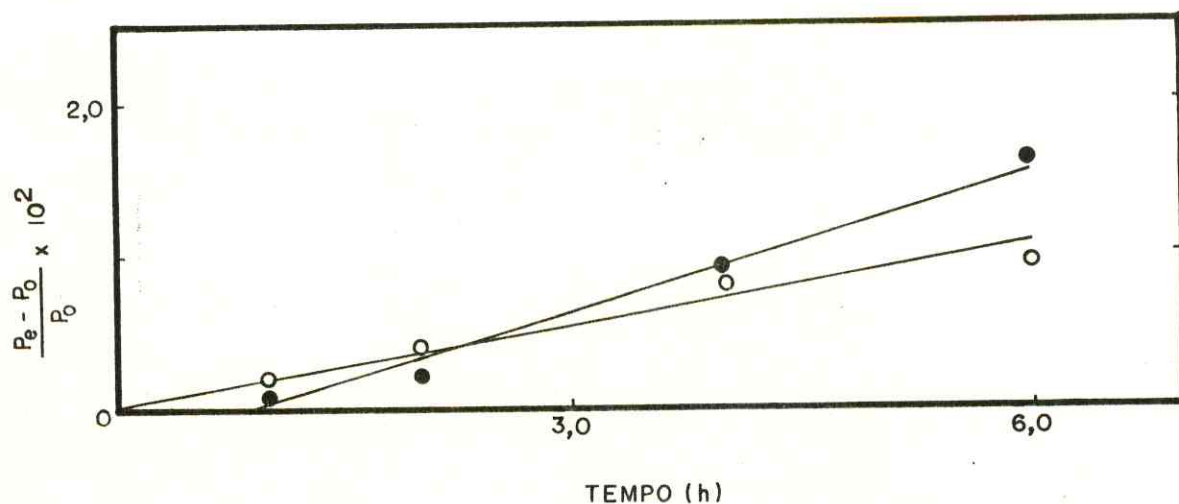


Figura 4.5 - Sorção de AA (80%) em PEBD (90µm), a 90°C.  
Concentração de HMME:  
350ppm ( ● ) e 500ppm ( ○ ).

Estes resultados são evidência de que a iniciação da polimerização é radicalar. Esta observação já foi também discutida em trabalho anterior (41).

Sabe-se da literatura, que HMME só possui atividade inibitória em presença de  $O_2$  (86,87). Neste caso, a atividade inibitória do HMME seria através do consumo de radicais peróxidos. Dos resultados obtidos pode-se propor que:

- i) a iniciação é radicalar, ocorrendo na superfície da matriz, como mostrado anteriormente (41);
- ii) a iniciação é feita, provavelmente, por radicais peróxidos, produzidos na solução.

#### 4.1.2 Efeito da espessura do filme de PEBD.

O efeito da espessura do filme sobre o incremento de massa e a velocidade de termopolimerização foi investigado na sorção e termopolimerização de AA (80%), em matriz de PEBD.

As espessuras médias dos filmes usados foram de 90, 200, 250 e 310 $\mu$ m, e as concentrações do inibidor na solução de AA foram 350 e 500ppm. Nas figuras 4.3 e 4.4, citadas no item anterior, observa-se que a velocidade de polimerização cresce no intervalo de espessura de 90 a 200 $\mu$ m e, a partir daí ela decresce com o aumento de espessura. Este fato sugere que, a partir da espessura de 200 $\mu$ m o processo de modificação da matriz por termopolimerização é controlado por difusão. Neste caso, a concentração de monômero no interior do filme é limitada pela espessura. Isto significa dizer que, com o crescimento da espessura do filme, ocorre um decréscimo na concentração do monômero no interior da matriz, decrescendo a velocidade de polimerização. Estes dados estão de acordo com resultados anteriores obtidos em filme de PEBD de 250 $\mu$ m, sobre extração de homopolímero e dependência da velocidade de polimerização com a concentração inicial do monômero na solução (41).

Nos filmes de menor espessura (90 $\mu$ m), pode-se dizer que o processo independe da difusão do monômero no filme. Ou, seja, é um processo por difusão livre. Neste caso a polimerização parece ocorrer principalmente na superfície do filme ou em

camadas próximas a esta.

Entretanto, não se tem uma clara explicação para o crescimento pronunciado da velocidade de polimerização nos filmes de PEBD de 90 a 200 $\mu$ m. Sugere-se que, se o processo é por difusão livre, este ocorre em camadas da matriz de até 100 $\mu$ m de profundidade. Nesta região de difusão livre (concentração do monômero constante), poderá haver variação na formação de radicais livres e por consequente na concentração de iniciador, aumentando, portanto, a velocidade de iniciação e, consequentemente, a velocidade de polimerização (90).

#### 4.1.3 Inchamento dos filmes de PEBD após sorção e termopolimerização de AA.

Em geral, matrizes modificadas com monômeros hidrofílicos sofrem inchamento ou absorvem água.

Filmes de PEBD, após sorção e termopolimerização de AA foram inchados em H<sub>2</sub>O, na temperatura ambiente (30 °C).

<sup>2</sup>  
A percentagem do inchamento foi calculada de acordo com Odiam et alii. (33).

A figura 4.6 apresenta a curva de percentagem de inchamento dos filmes modificados versus o incremento de massa utilizando-se 350ppm do inibidor. Observa-se que a percentagem do inchamento é proporcional ao incremento de massa no filme. Entretanto, a razão de inchamento com a percentagem de

massa na matriz é superior em filme de menor espessura.

O mesmo comportamento é observado no material modificado, utilizando-se 500ppm de HMME (Fig. 4.7). No entanto, a variação na razão de inchamento das amostras em função da percentagem de material, manteve-se praticamente constante, nas várias espessuras dos filmes, até 1,5% de material incorporado. A partir deste valor, observa-se uma razão de inchamento decrescente com a espessura.

#### 4.1.4 Interação do ion $\text{Eu}^{3+}$ com PAA em matriz de PEBD.

Estudos de interação de ions lantanídeos com polímeros têm sido realizados, no sentido de obterem-se compósitos que apresentem propriedades fluorescentes. Neste sentido, observa-se através de dados na literatura (17-19), que o ion  $\text{Eu}^{3+}$  tem sido bastante utilizado.

O ion  $\text{Eu}^{3+}$  tem fortes e bem características linhas de emissão, principalmente as que provêm do estado  $^5D_0$ , pois este não se desdobra no campo cristalino (91). Os níveis ressonantes excitados  $^5D_7$ ,  $^5D_1$ , e  $^5D_2$  originam transições para todos os tripletes  $^7F_1$  devendo aparecer no espectro um considerável número de linhas.

Sabendo-se que a membrana PAA-PEBD produzida termicamente, apresenta propriedades de troca catiônica (48), foram realizados estudos preliminares sobre a interação do ion

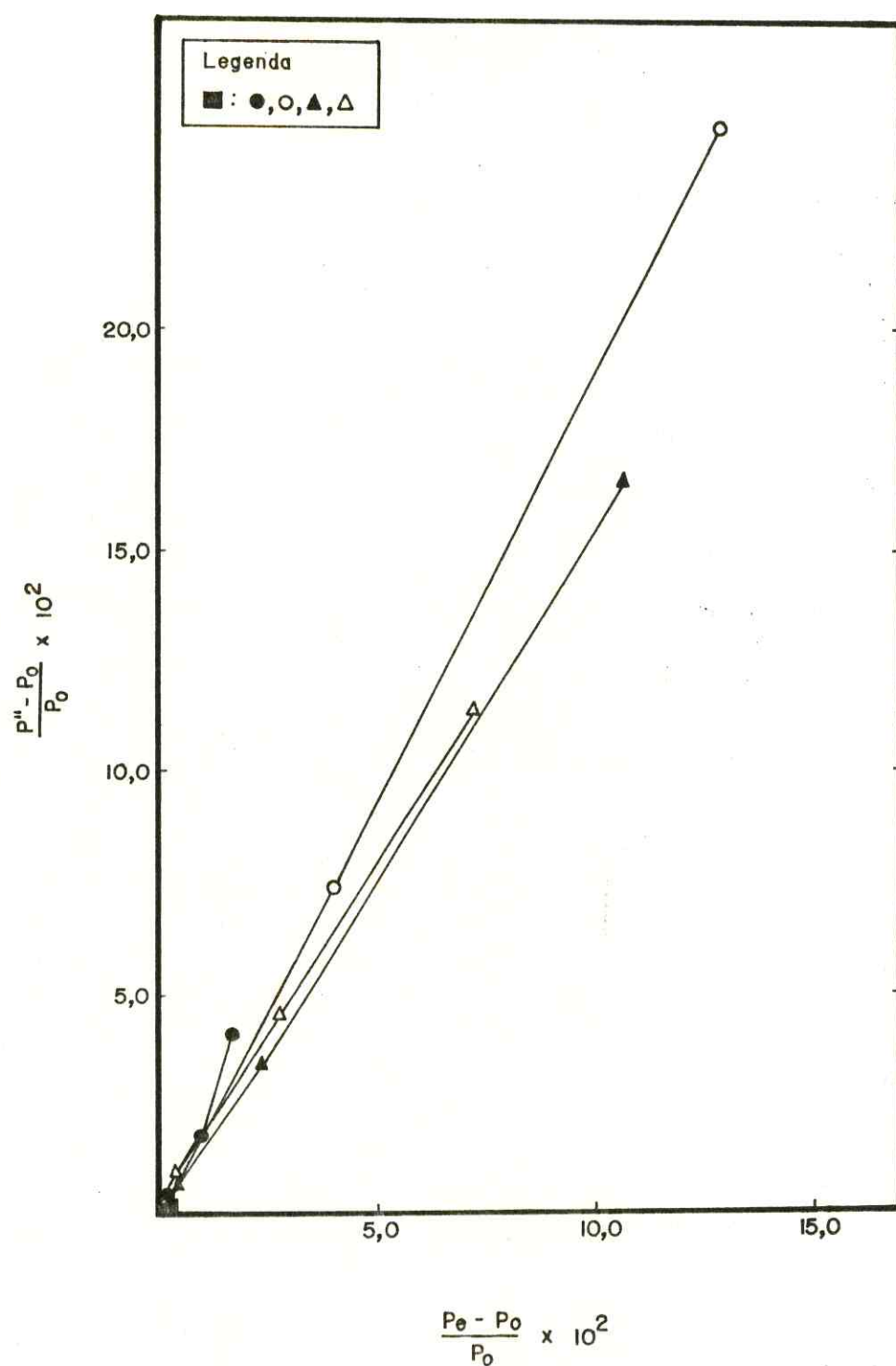


Figura 4.6 - Inchamento em água, a 28°C, por 24hs, dos filmes de PEBD, sorvidos em AA(80%), com 350ppm de HMME. Espessuras médias dos filmes: 90µm(●), 200µm(○), 250µm(▲), 310µm(△).

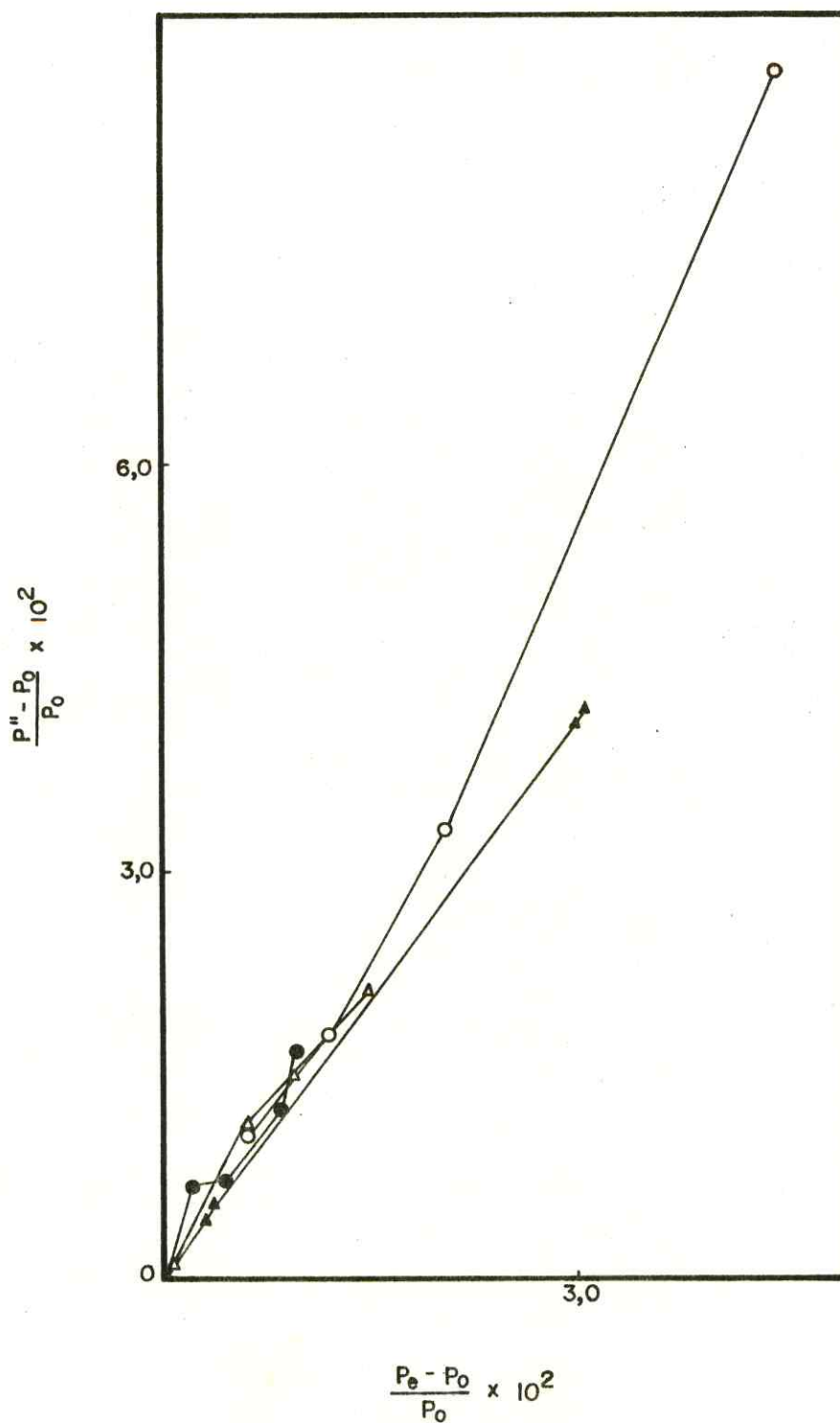


Figura 4.7 - Inchamento em água, a 28°C, por 24hs, dos filmes de PEBD, sorvidos em AA(80%), com 500ppm de HMME. Espessuras médias dos filmes: 90μm(●), 200μm(○), 250μm(▲), 310μm(△).

$\text{Eu}^{3+}$  com os grupos carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ) do PAA contido na matriz PEBD, objetivando a formação de um novo material com propriedades fluorescentes.

#### 4.1.4.1 Medidas de fluorescência da solução $\text{EuCl}_3$ contendo filme PAA-PEBD.

Filme de PEBD modificado por sorção e termopolimerização de AA, com incremento de massa de 6,8%, foi imerso em solução de  $\text{EuCl}_3$ , 10mM, pH=5,6, durante 13,0hs a  $60^\circ\text{C}$  e, 30,0hs à temperatura ambiente ( $27^\circ\text{C}$ ).

A figura 4.8 mostra os espectros de fluorescência da solução  $\text{EuCl}_3$  contendo o filme PAA-PEBD, antes (a) a após 6,0hs de tratamento térmico,  $60^\circ\text{C}$  (b), seguindo-se permanência de 15,0hs à temperatura ambiente (c). Observam-se nos três espectros picos de fluorescência correspondentes às emissões em 583nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ) e 618nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ). A relação entre as intensidades de fluorescência referentes às transições citadas é de aproximadamente 2:1 na solução original (Fig. 4.8, a). As intensidades de fluorescência dos picos em 583 e 618nm apresentam uma redução, após aquecimento (Fig. 4.8, b e c), porém a relação entre as intensidades de fluorescência permanece inalterada.

Comparando-se os espectros (b) e (c) da figura 4.8, observa-se que a solução, após 6,0hs de aquecimento e permanência de 15,0hs na temperatura ambiente, apresenta um aumento nas intensidades de fluorescência das duas transições (c) em relação

às intensidades obtidas no espectro b. Sugere-se que a 27°C ocorra apenas um intumescimento do filme, não se observando troca entre íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{H}^{+}$  existente no filme, e, como consequência, observa-se um crescimento nas intensidades de fluorescência da solução, devido ao aumento de sua concentração.

Entretanto, após novo tratamento térmico (5,0hs, 60°C), totalizando 11,0hs de aquecimento (Fig. 4.9, d) observa-se redução nas intensidades de fluorescência na solução. Este fato mostra que a troca iônica no material PAA-PEBD é dependente da temperatura e tempo de aquecimento. A relação entre as intensidades de fluorescência permanece 2:1.

A solução  $\text{EuCl}_3$ , após 13,0hs de tratamento térmico (60°C), apresentou pH=2,9 o que evidencia a troca iônica dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  no filme PAA-PEBD.

Filme PAA-PEBD contendo 4,4% de incremento de massa foi imerso em solução de  $\text{EuCl}_3$ , 10mM, pH=5,6, durante 44,0hs a 40°C. Espectros da solução contendo o filme, não apresentaram variação nas suas intensidades de fluorescência, mostrando, assim, que não ocorre troca iônica nesta temperatura.

#### 4.1.4.2 Medidas de fluorescência do filme PAA-PEBD, após imersão na solução do íon $\text{Eu}^{3+}$ (60°C).

O filme PAA-PEBD após imersão na solução  $\text{EuCl}_3$ , durante 13,0hs a 60°C e, 30,0hs a 27,0°C, foi submetido a lavagem e secado sob vácuo, até peso constante.

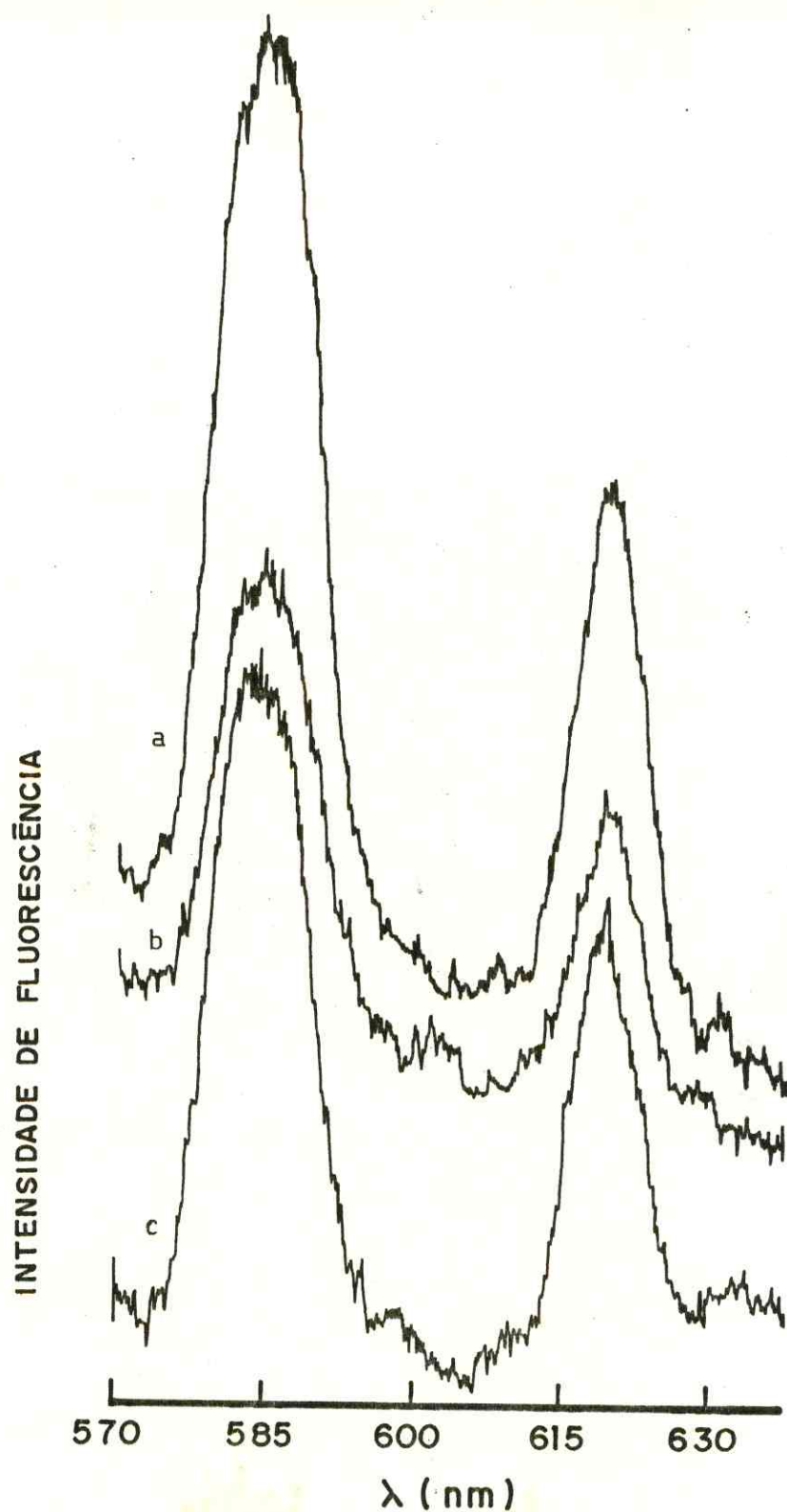


Figura 4.8 - Espectros de fluorescência da solução  $\text{EuCl}_3$  após introdução do filme PAA-PEBD: Antes de tratamento térmico,  $60^\circ\text{C}$ , (a); após 6,0hs de aquecimento a  $60^\circ\text{C}$  (b); após 6,0hs de aquecimento e permanência de 15,0hs à  $27^\circ\text{C}$  (c)

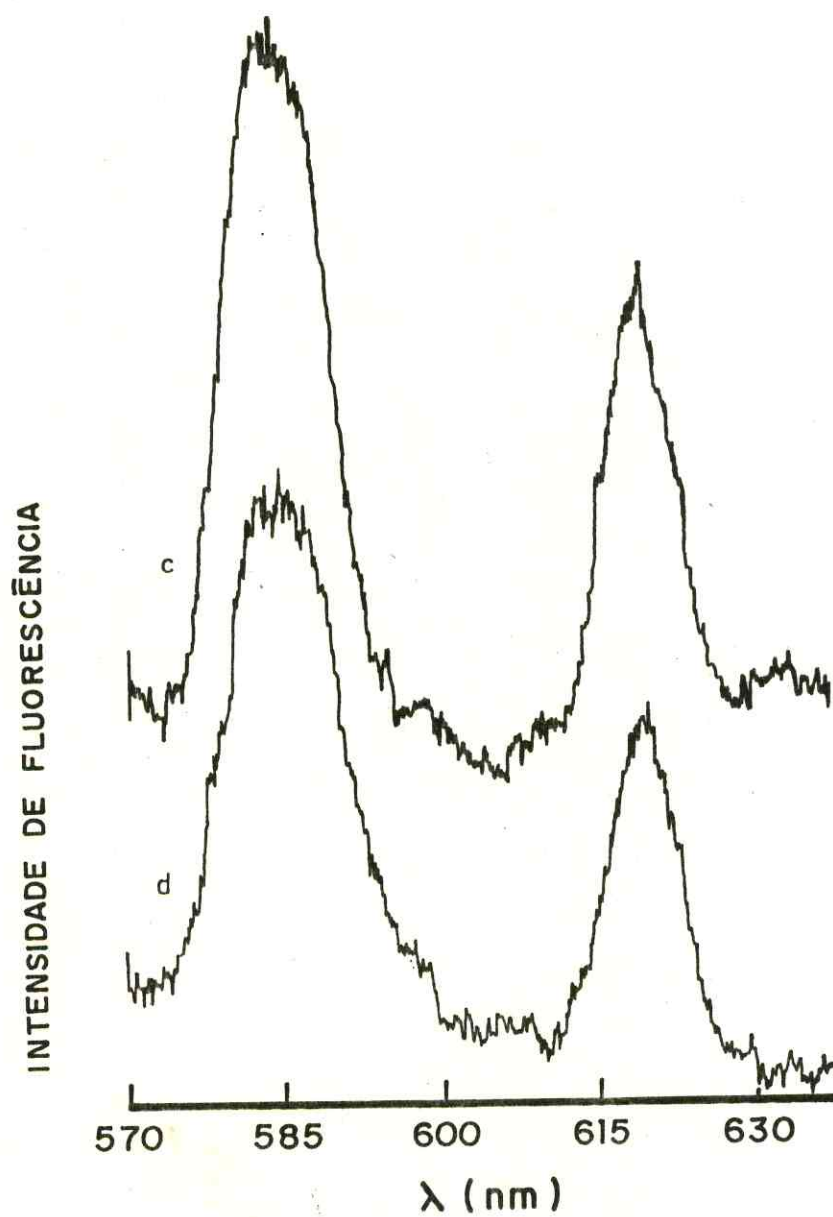


Figura 4.9 - Espectros de fluorescência da solução  $\text{EuCl}_3$ , contendo o filme PAA-PEBD: Após 6,0hs de aquecimento e permanência de 15,0hs a  $27^\circ\text{C}$  (c); após 11,0hs de aquecimento a  $60^\circ\text{C}$  (d).

A figura 4.10 apresenta o espectro de fluorescência do filme, após tratamento térmico. Observam-se no espectro, picos de fluorescência em 582nm ( $\overset{5}{D} \rightarrow \overset{7}{F}$ ) e em 619nm ( $\overset{5}{D} \rightarrow \overset{7}{F}$ ), apresentando relação de intensidades de aproximadamente, 1:1. O filme após tratamento, fluoresce visivelmente na região do alaranjado, quando excitado em 397nm.

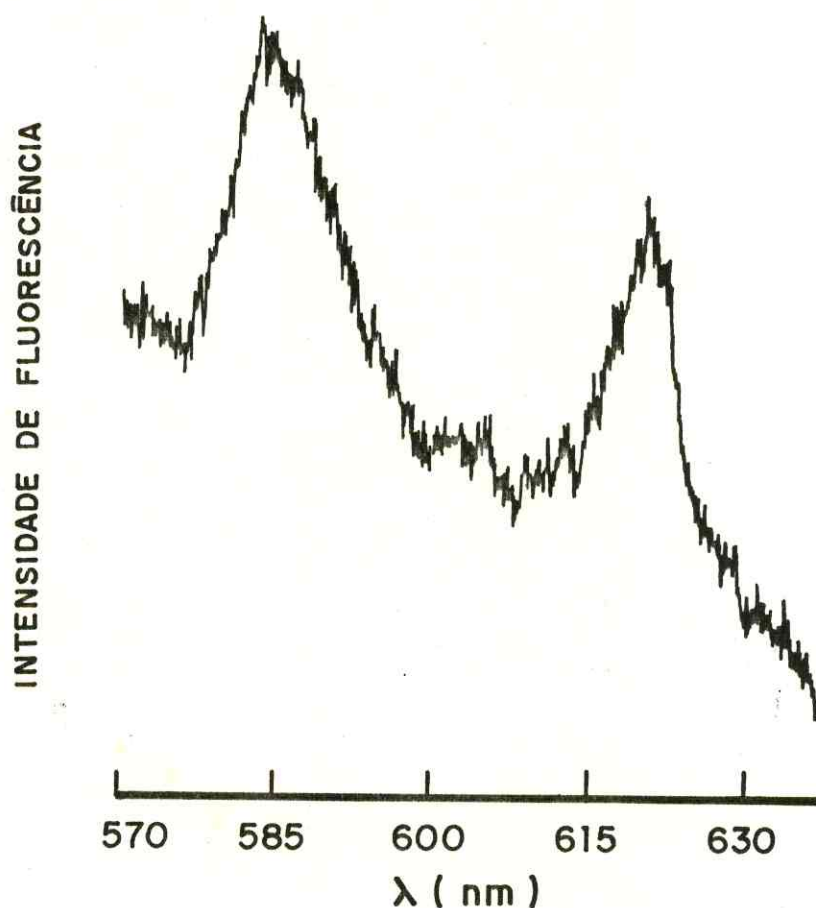


Figura 4.10 - Espectro de fluorescência do filme PAA-PEBD, após imersão na solução  $\text{EuCl}_3$  por 13hs a 60 °C.

#### 4.2 Discussão.

A extração por solvente é um método utilizado por Lawler et alii. (44) e Restaino et al (92) para caracterizar a copolimerização por enxertia, tendo em vista que o material enxertado em camadas mais internas da matriz, ou mesmo na superfície, não é solubilizado no processo. Os resultados obtidos neste trabalho, sobre a extração do homopolímero aderido superficialmente na matriz, confirmam que o material originalmente incorporado no filme de PEBD, está interpolimerizado e/ou copolimerizado.

A dependência inversa da velocidade de polimerização com a concentração do inibidor HMME sugere que a iniciação do processo é radicalar na superfície e/ou em camadas próximas, prosseguindo a polimerização por propagação das cadeias poliméricas para o interior do filme. Por outro lado, dados da literatura (86,87) mostram que a atividade de HMME como inibidor só ocorre em presença de  $O_2$ . Neste caso, sugere-se que o consumo pela HMME de radicais peróxidos  $(RO_2^{\cdot\cdot})$ ,  $RO_2^{\cdot}$ ,  $\frac{R}{R}-O^{\cdot}$  e  $\frac{R}{R}-O^{\cdot}$ , onde  $R^{\cdot} = \sim\text{CH}(\text{CHCOOH})$  iniciadores da termopolimerização de AA em filme de PEBD, produzidos na solução, ocorrerá de acordo com o mecanismo de inibição da HMME, proposto por Kurland (87). A interferência do inibidor na reação, acarreta um decréscimo na concentração de radicais ( $R^{\cdot}$ ). Isto provoca uma diminuição na velocidade de polimerização (retardamento), ou um período de indução na reação, de acordo com a equação de velocidade de

polimerização, em mecanismos radicalares.

O efeito da espessura do filme de PEBD sobre as curvas de sorção de AA com o tempo, relativo às duas concentrações de inibidor utilizadas, é idêntico. Um aumento da velocidade de polimerização nos filmes de PEBD de 90µm a 200µm é observado, havendo em seguida um decréscimo da mesma, nos filmes de maior espessura.

Odian et alii. (90) demonstraram que nos processos de difusão a velocidade de enxertia ( $\bar{R}_p$ ) é dada por:

$$\bar{R}_p = \left( \frac{k_p}{k_t} \right)^{1/2} R_i^{1/2} M \tanh(A)/A$$

$$\text{onde } A = \left( \frac{k_p}{k_t} \right)^{1/2} (R_i/D)^{1/2} L^{1/2}$$

$k_p$  e  $k_t$  são as constantes de velocidade das reações de propagação e terminação, respectivamente,  $R_i$  é a velocidade de iniciação da reação,  $D$  é o coeficiente de difusão do monômero no filme,  $L$  a espessura do filme e  $M$  a concentração do monômero no interior do filme.

Nos processos de enxertia por difusão livre,  $A \ll 0,1$ , logo  $\tanh A = A$ . Então,

$$\bar{R}_p = \left( \frac{k_p}{k_t} \right)^{1/2} R_i^{1/2} M.$$

Neste caso, segundo Odian et alii. (90), uma ou as duas condições seguintes devem existir:

- i) a espessura do filme é pequena
- ii) a velocidade de polimerização é lenta relativa à velocidade de difusão do monômero, isto é,  $R_i$  e  $\left( \frac{k_p}{k_t} \right)^{1/2}$  assumem pequenos

valores e o valor de D é elevado.

Enquanto que em reacções de enxertia onde a difusão do monômero é controlada,  $A > 3,0$  e  $\tanh A=1$ , logo,

$$\bar{R}_p = (k_p/k_t^{1/2}) R_i^{1/2} M/A$$

$$\text{ou } \bar{R}_p = 2(k_p/k_t^{1/2}) R_i^{1/2} M D^{1/4} / L^{1/2}$$

e, uma ou duas das seguintes condições devem ser satisfeitas:

- i) a espessura do filme é grande
- ii) a polimerização é rápida relativa à difusão, ou seja,  $R_i^{1/2}$  e  $k_p/k_t^{1/2}$  têm valores elevados e D é pequeno.

O processo de sorção e termopolimerização de AA nos filmes de PEED de menor espessura (90 e 200nm), ocorre por difusão livre, embora a velocidade de polimerização não se mantenha constante. Sabendo-se que a sorção e termopolimerização de AA ocorre da superfície para o interior do filme, propõe-se que o aumento de velocidade nesta faixa de espessura, é devido a existência de um  $L$  limite, no caso, 100µm. Nesta região, a concentração do iniciador aumenta, na medida que as camadas do filme se distanciam de sua superfície, devido a uma variação na formação de radicais livres. Por conseguinte, a velocidade de iniciação ( $R_i$ ) e, consequentemente, a velocidade de polimerização ( $R_p$ ) são elevadas, nesta faixa de espessura. Neste caso, o PAA estaria situado na superfície e/ou em camadas próximas a esta.

Os dados de inchamento do material incorporado,

também sugerem que o PAA está mais uniformemente distribuído em camadas superficiais, ou próximas à superfície, em filmes de menor espessura.

Nishide et alii. (19) observaram que o copolímero poli(ácido metacrílico-acrilato de metila) no estado sólido (filme), contendo íons  $\text{Eu}^{3+}$ , emite radiação visível (vermelho) quando irradiado no UV (393nm). Estruturas agregadas foram encontradas no copolímero poli(metacrilato de metila)-ácido metacrílico, utilizando-se marcadores fluorescentes como o íon  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{UD}^{2+}$  (18).

Neste trabalho, foi introduzida no material PAA-PEBD, propriedade fluorescente própria da interação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  com grupos COO do PAA contido na matriz. A interação foi comprovada devido a redução da relação entre as intensidades de fluorescência dos picos observados no espectro do material no estado sólido.

Finalmente, os resultados aqui obtidos sobre o efeito de fatores tais como, concentração de HMME e espessura do filme de PEBD, adicionados aos já estudados (41,48), influência da concentração de monômero, presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e temperatura de sorção, podem proporcionar um melhor controle na produção de material PAA-PEBD pela nova metodologia de termopolimerização. A introdução de propriedades fluorescentes no material, abre nova perspectiva de usos. Além disso, o controle destes fatores pode favorecer futuras investigações de utilização deste material como membrana de troca iônica.

## CAPITULO 5

SORÇÃO E TERMOPOLIMERIZAÇÃO DE MAM

EM MATRIZ DE PEBD E PEBD-Fe O

2 3

## 5.1 Resultados

### 5.1.1 Sorção e termopolimerização de MAM em matriz de PEBD.

Filmes de PEBD com espessura média de 200 $\mu$ m foram imersos em MAM (99%) a 60 e 90°C em intervalos periódicos, conforme descrito no item 3.3.4. As figuras 5.1 e 5.2 mostram o incremento de massa em filmes de PEBD com o tempo e o número de imersões. Observa-se um incremento de massa de 20,6% após 16,0hs de sorção a 60°C e de 18,3% a 90°C, no mesmo tempo de reação. Entretanto, os dados apresentam uma perda de massa nos primeiros intervalos de contato da matriz com o monômero, em ambas temperaturas de reação. A perda média de massa a 60°C (Fig.5.1) foi de 0,4%, sendo bem maior a 90°C (3,0%) (Fig.5.2).

Na tentativa de explicar o decréscimo de massa mostrado nas figuras 5.1 e 5.2, foram realizados testes de solubilidade de PEBD à temperatura ambiente (30°C). Filmes de PEBD foram imersos em n-hexano e tolueno durante 24,0hs, observando-se uma perda de massa de 0,3 a 0,4%. Em seguida os mesmos filmes foram imersos em MAM, por 72,0hs. A perda média de massa, neste caso, foi de 0,1% (Tab.5.1). Da mesma forma, foram observadas as solubilidades de filmes de PEBD e PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (após sorção do monômero) em MAM por 72,0hs à temperatura de 30°C. A perda de massa no filme de PEBD foi de 0,3% enquanto, na matriz modificada foi de 1,7% (Tab 5.1). Portanto, a perda de massa

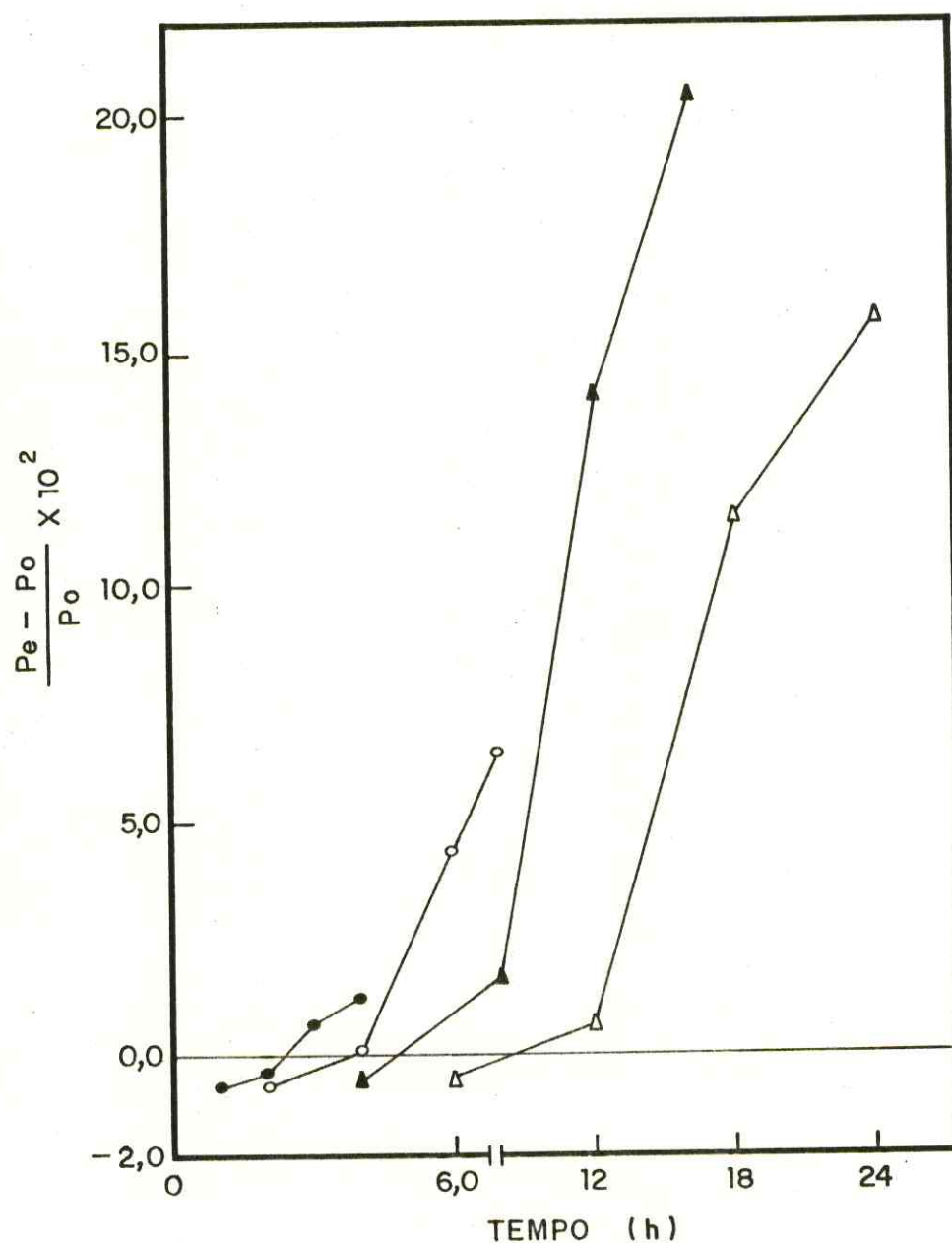


Figura 5.1 - Sorção de MAM (99%) em PEBD (200µm), a 60°C.  
 Frequência de sorção: 4 x 1,0h (●), 4 x 2hs (○),  
 4 x 4,0hs (▲), 4 x 6,0hs (△).

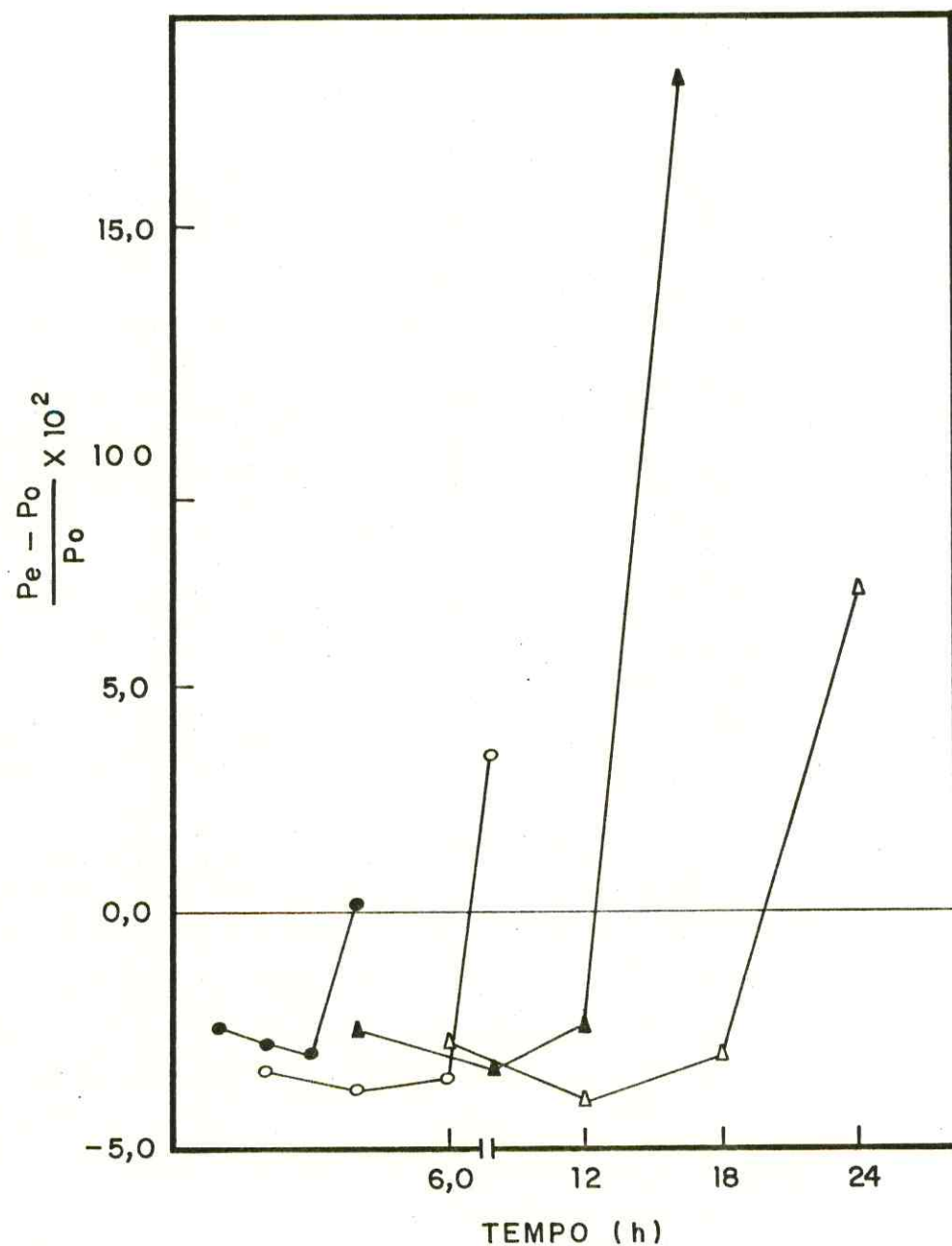


Figura 5.2 - Sorção de MAM (99%) em PEBD (200µm), a 90°C. ---  
 Frequência de sorção: 4 x 1,0h (●), 4 x 2hs (○),  
 4 x 4,0hs (▲), 4 x 6,0hs (△).

média observada numa primeira imersão do filme nos solventes n-hexano, tolueno e MAM mostrou ser de aproximadamente 0,3%. Seu valor bastante superior observado nos filmes contendo o P(MAM) é atribuído à solubilização simultânea de cadeias do polímero pelo monômero.

Tabela 5.1 Teste de solubilidade PEBD (30 °C)

| Amostra<br>N. | Filme                         | Solvente | Tempo de<br>imersão<br>(h) | $\frac{P - P_0}{P_0} \times 10^2$ |
|---------------|-------------------------------|----------|----------------------------|-----------------------------------|
|               |                               |          |                            | $P_0$                             |
| 1             | PEBD                          | n-hexano | 24                         | 0,3                               |
|               |                               | MAM      | 72                         | 0,1                               |
| 2             | PEBD                          | tolueno  | 24                         | 0,4                               |
|               |                               | MAM      | 72                         | 0,1                               |
| 3             | PEBD                          | MAM      | 72                         | 0,3                               |
| 4             | PMAM-PEBD-Fe O <sub>2</sub> 3 | MAM      | 72                         | 1,7                               |

A figura 5.3 mostra os espectros no I.V de filme de PEBD, após sorção de MAM a 60 °C. O filme em análise apresentou perda de massa de 0,4% (6,0hs de reação, amostra a) e incremento de massa de 0,6% (12,hs de reação, amostra b). A figura 5.4 apresenta o espectro no I.V de filme de PEBD, após sorção de MAM

a 90°C. Nestes filmes a perda de massa é de 4,0% (12,0hs de reação, amostra a') e incremento de 7,1% (24,0hs de reação, amostra b') (Fig. 5.4).

Os espectros obtidos das amostras tratadas a 60°C (Fig. 5.3) e 90°C (Fig. 5.4) são idênticos. Observa-se pico em  $1730\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$ , de éster) e ausência de absorção nas regiões  $1640\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ),  $960\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ) e  $825\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ). As atribuições aos picos encontrados estão apresentados na tabela 5.2. Comparando-se os espectros das figuras 5.3 e 5.4 com o espectro obtido do monômero (Fig. 5.5), observa-se que são semelhantes, exceto pela ausência de picos em  $1640$ ,  $960$  e  $825\text{cm}^{-1}$ , característicos de insaturação. Estes dados evidenciam a polimerização térmica do monômero na matriz, mesmo observando perda de massa durante a reação.

A absorção na região  $3600\text{-}3400\text{cm}^{-1}$  (Fig. 5.5) corresponde a  $\nu$  do inibidor HMME, contido no monômero.  
OH

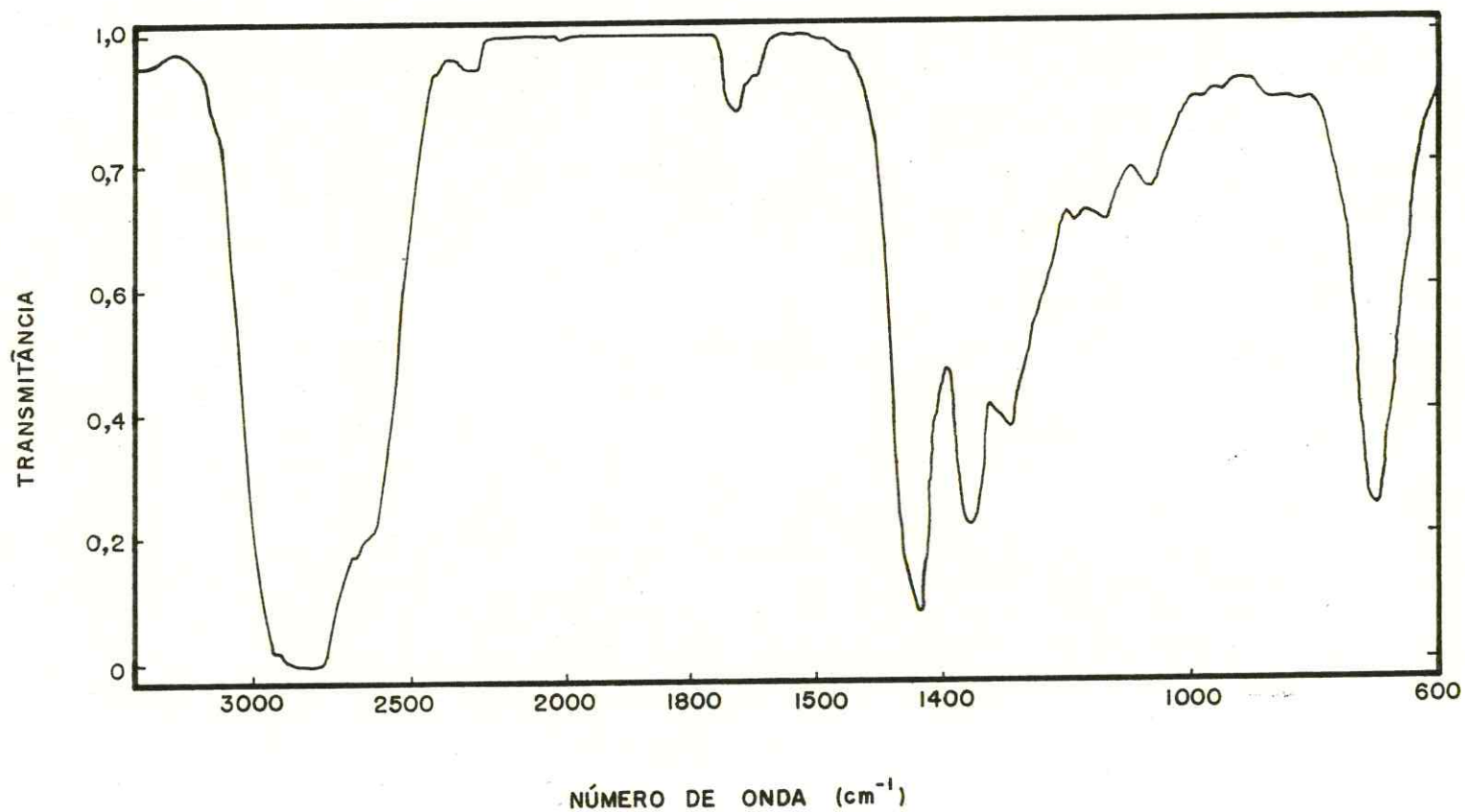


Figura 5.3a - Espectro no I.V. de PEBD, após sorção de MAM a 60°C, por 6,0hs, perda de massa 0,43%.

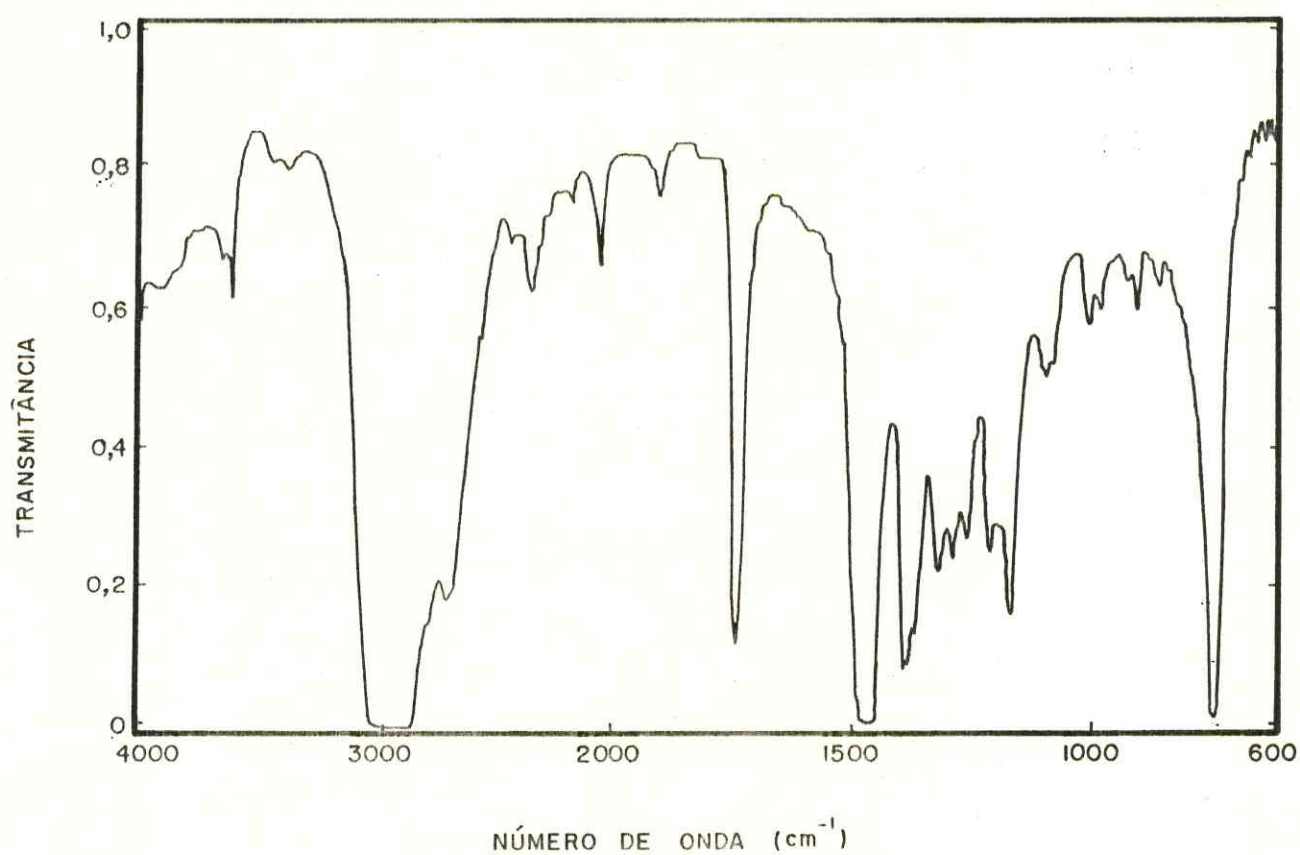


Figura 5.3b - Espectro no IV. de PEBD, após sorção de MAM, a 60°C, por 12hs, incremento 0,58%.

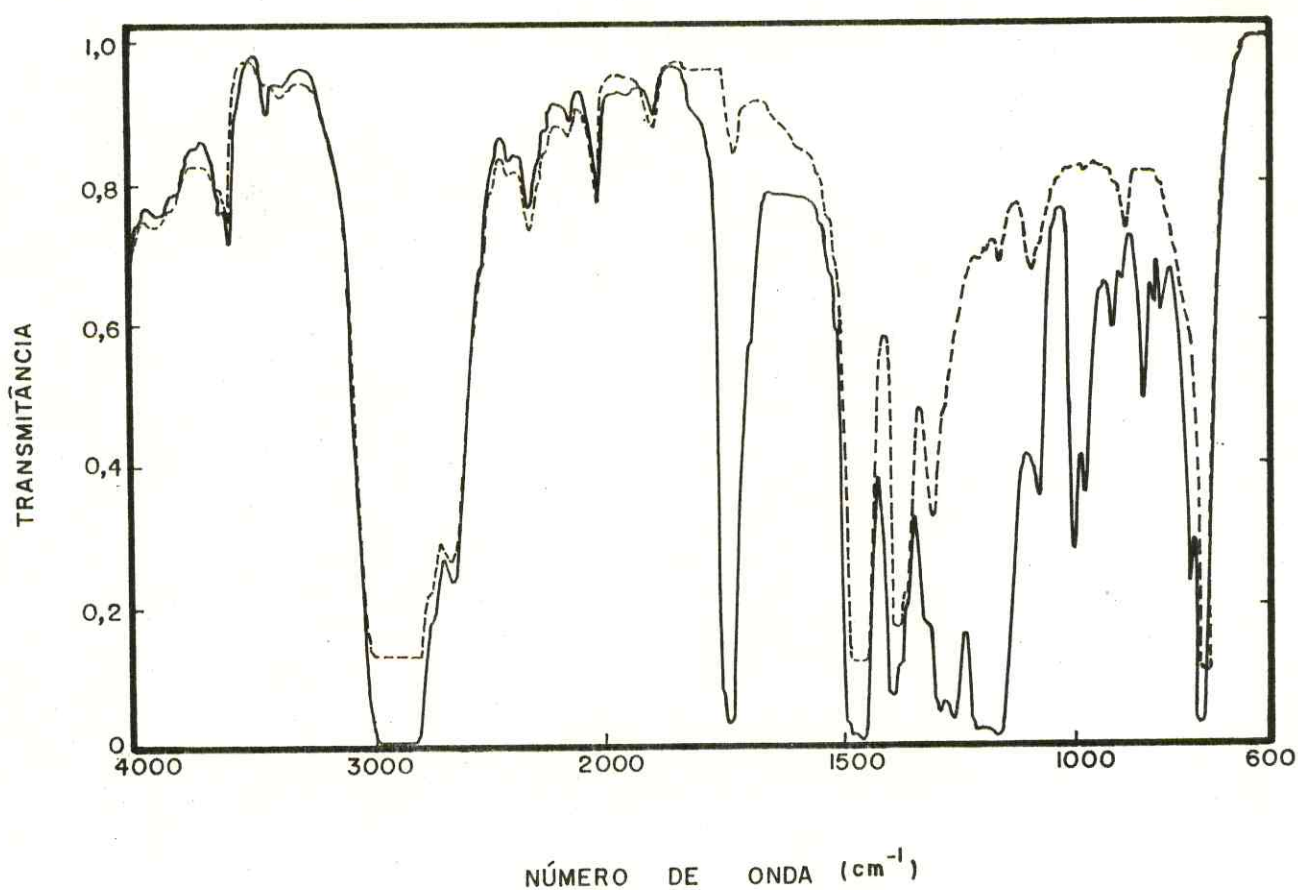


Figura 5.4 - Espectro no I.V. de PEBD, após sorção de MAM a 90 °C, por 12,0hs, perda de massa de 4,0%, amostra a' (---) e 24,0hs, incremento 7,1%, amostra b' (—).

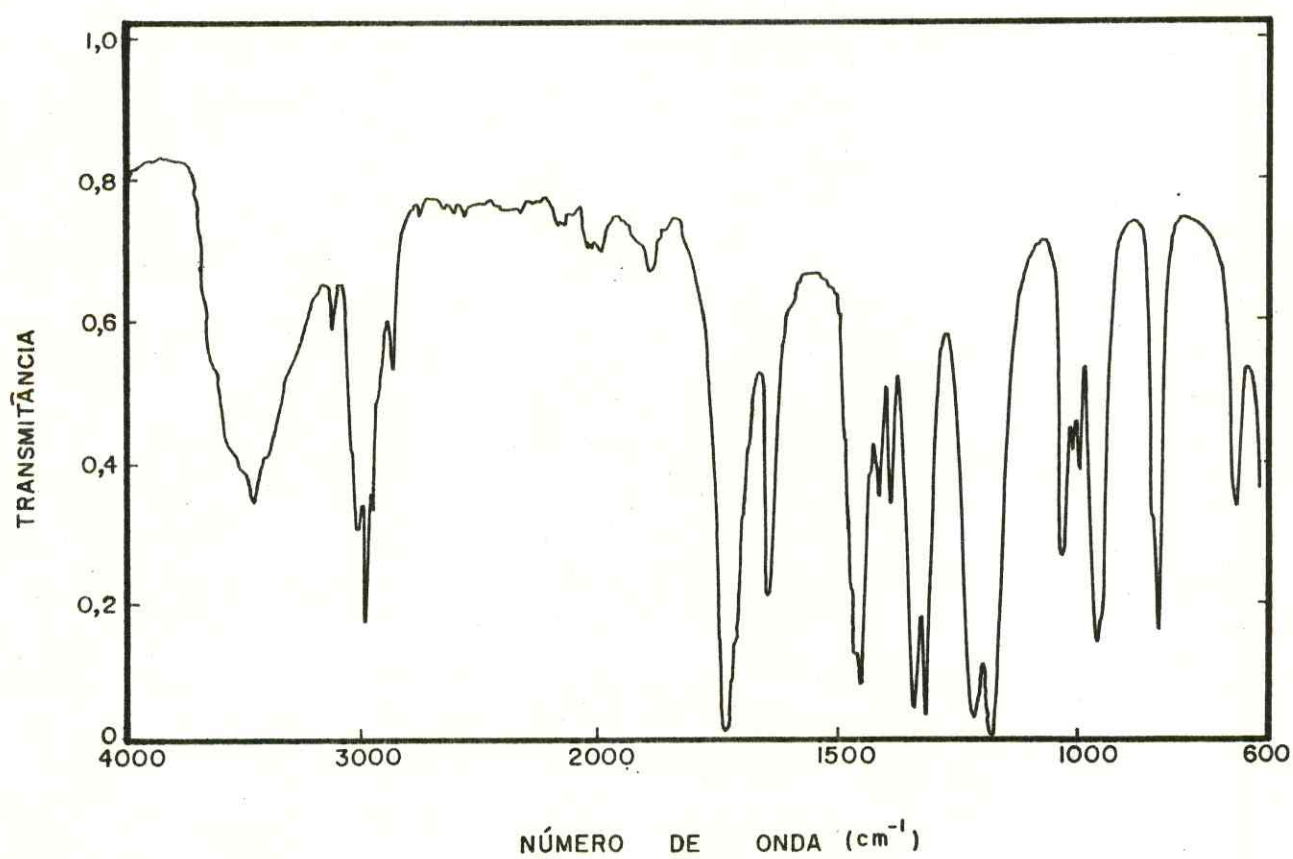


Figura 5.5 - Espectro no IV. do MAM (99%), contendo 10 ppm de HMME

Tabela 5.2 - Frequências no I.V. observadas no MAM(99%) e em filmes de PEBD, após sorção de MAM.

| Amostra                        | nº de onda<br>-1<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição                                               |
|--------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| MAM (99%)                      | 3600-3400                               | $\nu$ (OH)                                               |
|                                | 3040-2950                               | $\nu$ (C-H)                                              |
|                                | 1730                                    | $\nu$ (C=O)                                              |
|                                | 1630                                    | $\nu$ (C=C)                                              |
|                                | 1480                                    | $\delta$ (CH <sub>2</sub> )                              |
|                                | 1400-1320                               | $\delta$ (C-H)                                           |
|                                | 1220-1180                               | $\nu$ (C-O)                                              |
|                                | 960                                     | $\delta$ (C=C)                                           |
|                                | 825                                     | $\delta$ (C=C)                                           |
|                                | 660                                     | $\delta$ (C-H)                                           |
| PEBD, após<br>sorção de<br>MAM | 2950-2700                               | $\nu$ (C-H)                                              |
|                                | 1730                                    | $\nu$ (C=O)                                              |
|                                | 1480                                    | $\delta$ (CH <sub>2</sub> )                              |
|                                | 1380                                    | $\delta$ (CH)                                            |
|                                | 1330                                    | $\delta$ (CH)                                            |
|                                | 1260                                    | $\nu$ (C-O)                                              |
|                                | 740                                     | $\delta$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> ,<br>para n > 4 |

### 5.1.2 Sorção e termopolimerização de MAM em filmes de PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Uma série de experimentos foram realizados, no sentido de se observar o efeito do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contido na matriz PEBD, sobre a sorção e termopolimerização in situ de MAM nesta matriz.

Filmes de PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com espessura média de 200µm, contendo de 0,12 a 0,38% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram imersos em MAM (99%) por períodos entre 0,5-6,0hs, a 60°C. Idêntico tratamento foi feito à temperatura de 90°C. Neste caso, a concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na matriz, variou de 0,09 a 0,40%.

O incremento de massa em filmes de PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com o tempo de reação, a 60°C, está mostrado na figura 5.6. Observa-se um contínuo incremento de massa com o tempo de reação, na matriz composta, que é bastante superior ao observado na matriz de PEBD, nas mesmas condições de reação. O incremento de massa atinge o valor de 12,5% (6,0hs de reação) na matriz contendo 0,26% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 5.6). Este valor é superior aos valores observados nas mesmas condições de reação na matriz de PEBD (-0,4 e 4,4%, 6,0hs de reação) (Fig. 5.1). Na temperatura de 90°C, o incremento de massa na matriz composta, apresenta-se também superior ao observado na matriz PEBD, isenta de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A figura 5.7 apresenta o incremento de massa PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com o tempo à 90°C. Observa-se um incremento bastante superior (200,3%, 6,0hs

de reação), na matriz contendo 0,17% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (Fig. 5.7) ao observado na matriz de PEBD, submetida a idênticas condições (-2,7 e -3,5%, 6,0hs de reação) (Fig. 5.2).

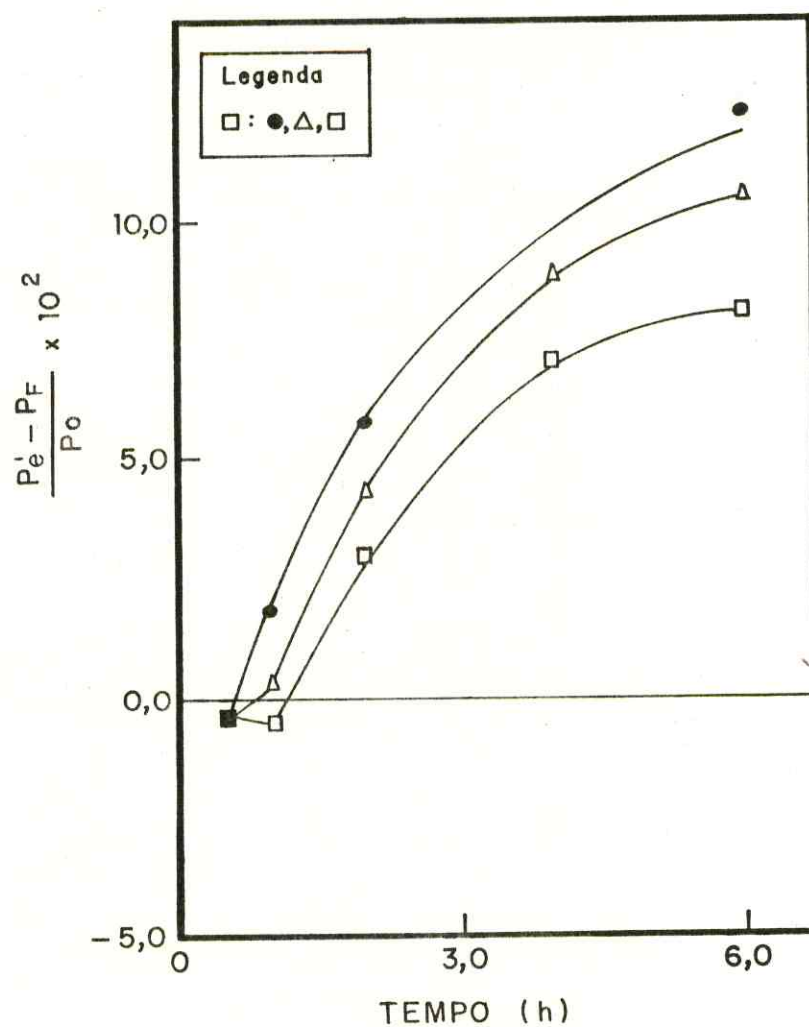


Figura 5.6 - Sorção de MAM em PEBD- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 60°C.  
 Concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,12 + 0,01% (□);  
 0,26 + 0,04% (●); 0,38 + 0,03% (Δ).

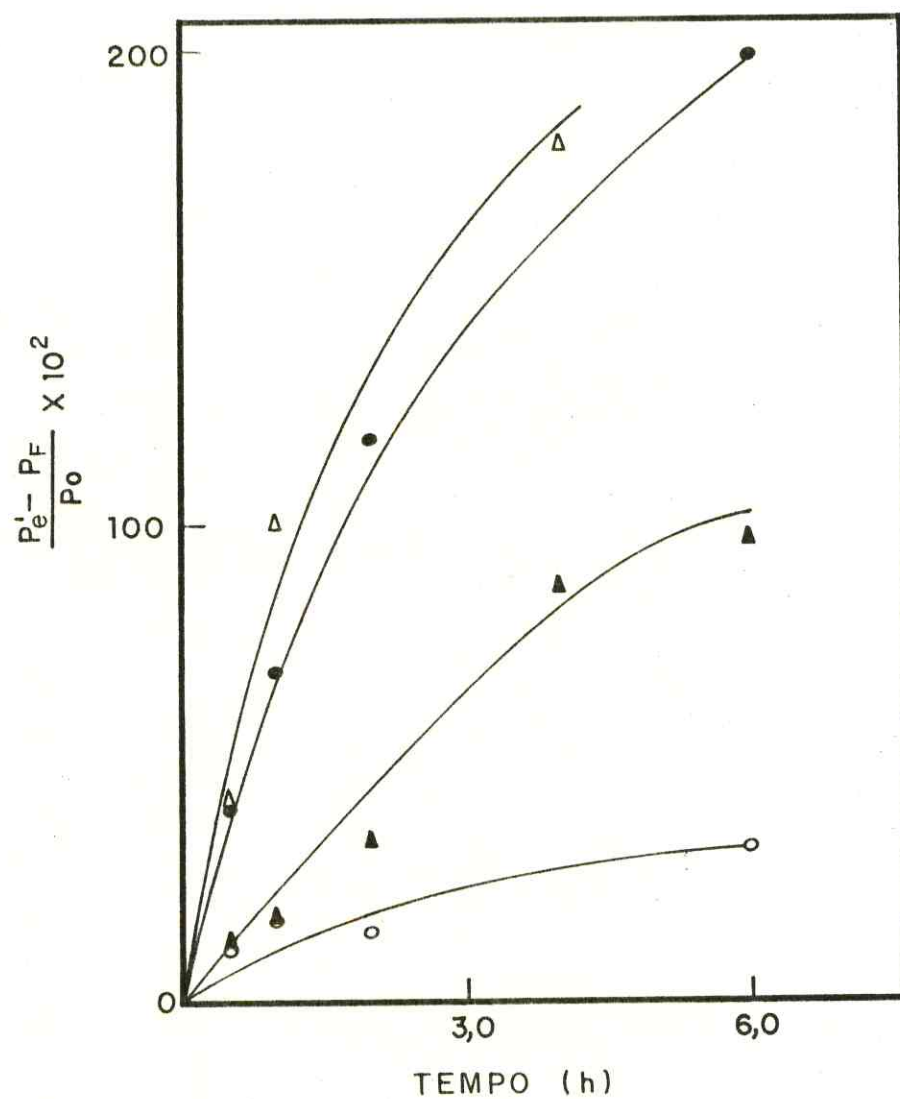


Figura 5.7 - Sorção de MAM em PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 90°C.

Concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,09 + 0,02% (o);  
 0,17 + 0,02% (●); 0,22 + 0,01% (Δ);  
 0,40 + 0,04% (▲).

A matriz composta apresenta também perda de massa (0,4%), observada em pequenos intervalos de reação (0,5-1,0h) e somente a 60°C (Fig. 5.6). Tais valores são bastante inferiores àqueles observados anteriormente, em amostras de PEBD, após sorção e termopolimerização de MAM (Fig. 5.1).

O espectro no I.V. da amostra PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, após sorção de MAM (Fig. 5.8), evidenciou a termopolimerização do monômero na matriz, a 60°C, comprovada pela ausência de absorção nas regiões 1640, 960 e 825cm<sup>-1</sup>, características de insaturação no monômero ( $\nu_{C=C}$  e  $\delta_{C=C}$ ). Observa-se no espectro pico característico de  $\nu_{C=O}$  de éster em 1730cm<sup>-1</sup>.

### 5.1.3 Efeito da concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a sorção e termopolimerização de MAM em PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A figura 5.9 mostra o incremento de massa com a concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na matriz, a 60°C. O incremento de massa em PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cresce com a concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na matriz, atingindo o valor máximo de 12,5% na concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,26%, decrescendo em seguida. O mesmo comportamento é observado a 90°C (Fig. 5.10). Neste caso, o valor máximo de incremento de massa atingido é de 200,3% na matriz composta, contendo 0,17% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

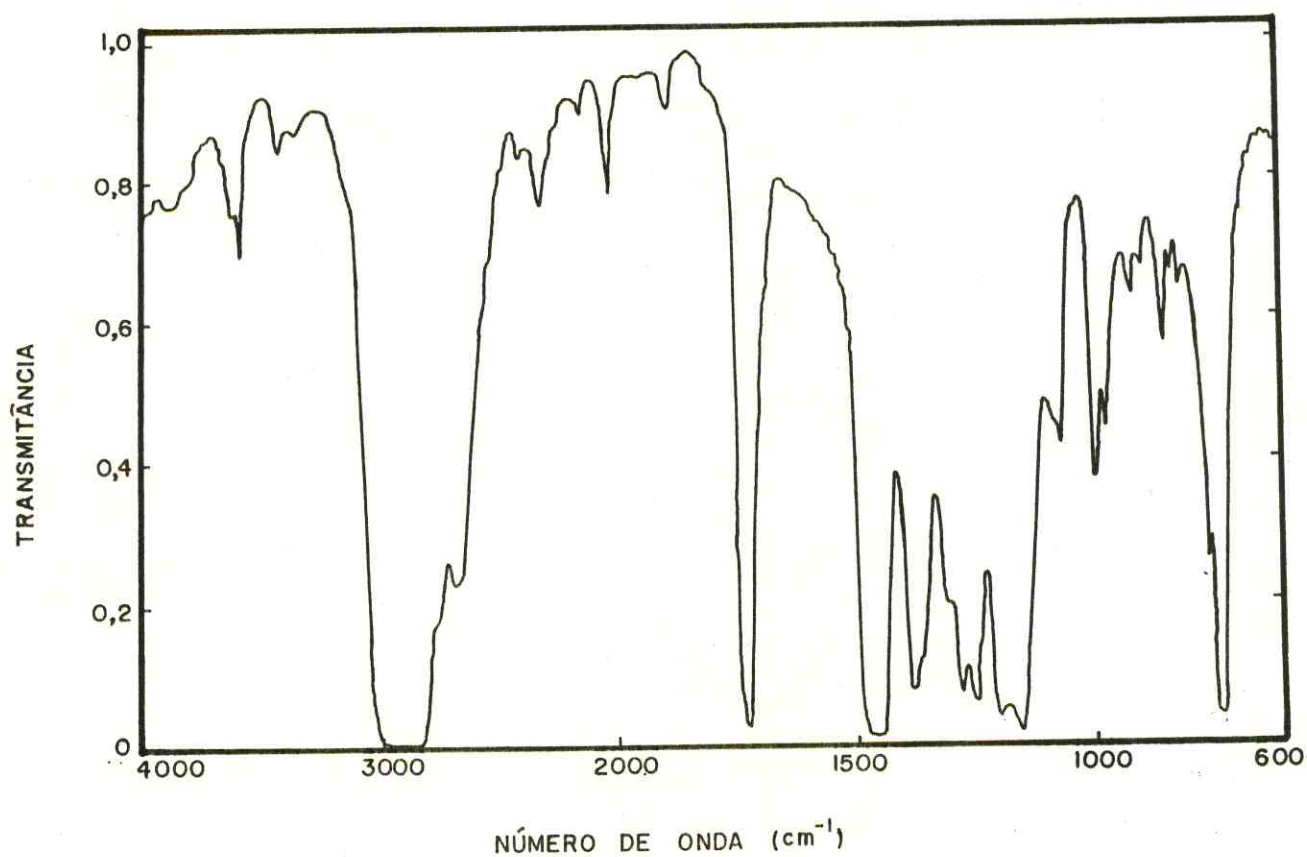


Figura 5.8 - Espectro no IV de PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, após sorção  
MAM, a 60°C, por 2hs, incremento 5,7%.  
Concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,26 0,04%.

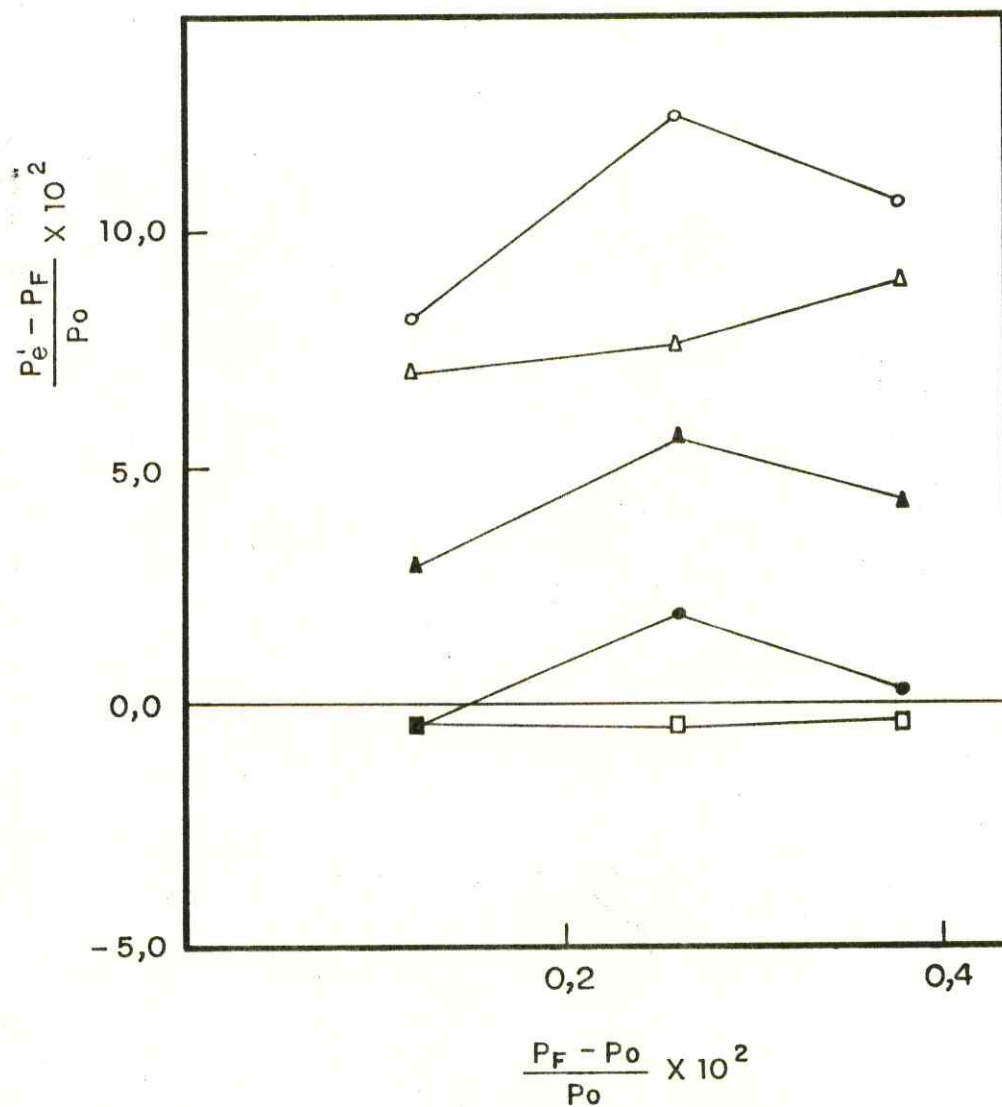


Figura 5.9 - Incremento de massa de PMAM em diferentes concentrações de  $\text{FeO}$ , a  $60^\circ\text{C}$ . Sorção:  
 $0,5\text{hs}(\square)$ ,  $1,0\text{h}(\bullet)$ ,  $2,0\text{hs}(\blacktriangle)$ ,  $4,0\text{hs}(\triangle)$  e  $6,0\text{hs}(\circ)$ .

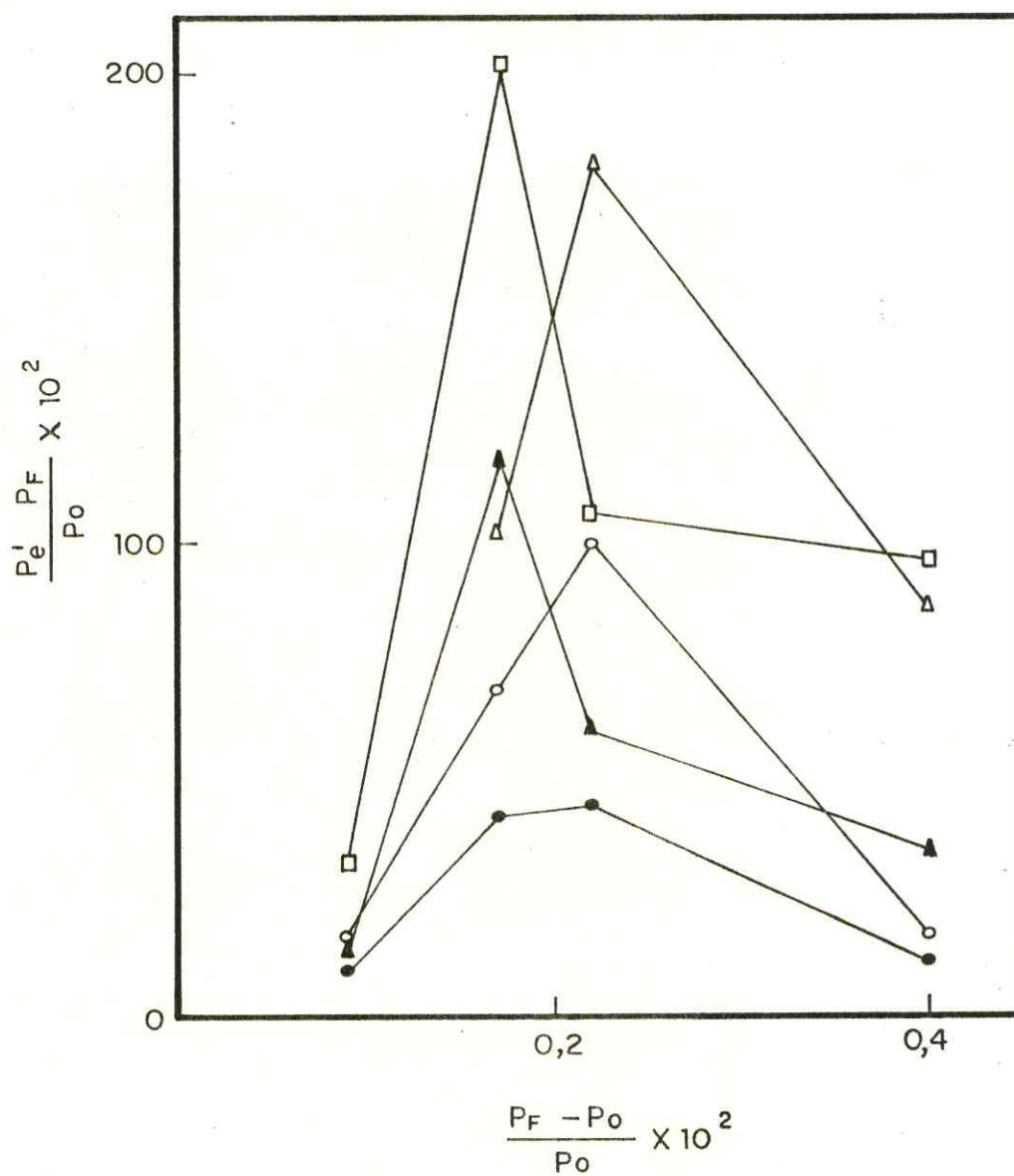


Figura 5.10 - Incremento de massa de PMAM em diferentes concentrações de  $\text{FeO}$ , a  $90^\circ\text{C}$ . Sorção: 0,5hs(●), 1,0h(○), 2,0hs(▲), 4,0hs(△) 6,0hs(□).

#### 5.1.4 Efeito da temperatura na sorção e termopolimerização de MAM em $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$ .

Dados de incremento de massa relativos ao MAM em  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$  observados nas temperaturas de 60 e 90°C foram comparados com dados da literatura (48), obtidos para sorção e termopolimerização de AA em  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$  (Tab. 5.3).

A sorção de MAM (6,0hs, 60°C) na matriz contendo 0,4% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentou incremento de massa de 10,7% (Fig. 5.6). Utilizando-se AA, nas mesmas condições de reação, o incremento de massa foi de 86,0%, correspondendo a aproximadamente, 800% do valor do incremento de massa na matriz  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$ , após sorção de MAM. Entretanto, para sorção realizada a 90°C, observa-se comportamento inverso, mantendo-se as mesmas condições de tempo de reação (6,0hs), espessura do filme de PEBD (200µm) e concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na matriz (0,4%). O incremento de massa obtido, utilizando-se MAM foi de 97,2% (Fig. 5.7) enquanto que, utilizando-se AA o valor decresceu para 22,0%, ou seja, 22,6% do incremento de massa na matriz  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$  após sorção de MAM.

Portanto, utilizando-se MAM observa-se que o incremento de massa na matriz com o tempo, depende diretamente da temperatura, o mesmo não ocorrendo para sorção realizada na mesma matriz composta,  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$ , utilizando-se o monômero AA (48).

Tabela 5.3 - Incremento de massa na matriz PEBD-Fe O<sub>2 3</sub>

| Amostra                                   | $\frac{P_e - P_o}{P_o} \times 10^2$ | Temperatura<br>de Sorção<br>(°C) |
|-------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
|                                           |                                     |                                  |
| PEBD-Fe O <sub>2 3</sub> ,<br>após sorção |                                     |                                  |
| de AA (48)                                | 86,0                                | 60                               |
|                                           | 22,0                                | 90                               |
| PEBD-Fe O <sub>2 3</sub> ,<br>após sorção |                                     |                                  |
| de MAM                                    | 10,7                                | 60                               |
|                                           | 97,2                                | 90                               |

Tempo de reação: 6,0hs

% Fe O<sub>2 3</sub> : 0,4%

Espessura média do filme de PEBD: 200µm

### 5.1.5 Aspectos do filme $\text{PEBD-FeO}_{2/3}$ , após sorção e termopolimerização de MAM.

A matriz  $\text{PEBD-FeO}_{2/3}$  após sorção e termopolimerização de MAM a  $90^\circ\text{C}$ , apresenta-se fibrosa e quebradica, dependendo da quantidade de material incorporado. Observa-se, ainda, uma deformação tanto na largura quanto no comprimento do filme (figs. 5.11 e 5.12)



Figura 5.11 - Filme  $\text{PEBD-FeO}_{2/3}$  após sorção e termopolimerização de MAM a  $90^\circ\text{C}$ .  
a) PEBD; b)  $\text{PEBD-FeO}_{2/3}$  após sorção de MAM, 61,1% de material incorporado



Figura 5.12 - Filme  $\text{PEBD-FeO}_{2/3}$  após sorção e  
termopolimerização de MAM a  $90^\circ\text{C}$ .  
61,1% de material incorporado. **10x.**

## 5.2 Discussão

De acordo com os resultados apresentados, observa-se que o MAM sorvido nas matrizes PEBD e PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polimeriza simplesmente por tratamento térmico, e que a sorção na matriz composta é superior à sorção em PEBD.

O fato dos espectros no I.V. evidenciarem a polimerização do MAM, embora havendo perda de massa, tanto em PEBD como em PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indica que a polimerização, principalmente na matriz isenta de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ocorre simultaneamente com o processo de dissolução, pelo monômero, de cadeias de PEBD frouxa e superficialmente ligadas à matriz. O incremento de massa torna-se gradualmente positivo na medida em que existe interpolimerização e/ou copolimerização do MAM na matriz.

O efeito da temperatura sobre a sorção de MAM em PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é diferente e contrário ao observado durante a sorção de AA na mesma matriz. Barros e Galembeck (48) justificaram a dependência inversa do incremento de massa na matriz, após sorção e termopolimerização de AA em PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a temperatura, à formação de acrilatos e hidroacrilatos de Fe(III) na matriz, limitando assim a difusão de AA, e, subsequente formação de PAA na matriz. Pela própria estrutura do monômero (MAM) utilizado neste trabalho, não é possível a formação de metacrilatos ou de produtos secundários de reação entre o éster e o óxido de

ferro(III), comprovada pelo espectro no I.V. Desta forma somente a temperatura interferirá na termopolimerização de MAM, observando-se uma dependência direta do incremento de massa com a temperatura.

Dados de sorção e termopolimerização de MAM em matriz de PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostram que a velocidade de polimerização do monômero cresce com a concentração de óxido de Fe(III) até um valor máximo de concentração, decrescendo em seguida.

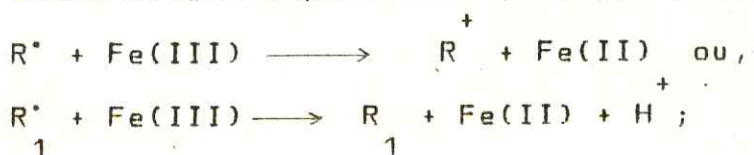
Várias propostas de explicação do efeito do ion Fe(III) sobre reações poliméricas radicalares estão discutidas na literatura e citadas nos capítulos 1 e 2 deste trabalho. O ion ferro(III) pode agir como:

i) catalisador (61), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalisa a polimerização de MAM em solução aquosa, provocando um abaixamento na energia de ativação da reação de 15,59 para 9,7 Kcal/mol;

ii) ativador, como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na polimerização de MAM (62), ou, na forma de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> por transferência de elétrons,  

$$M + Fe(III) \longrightarrow R^{\bullet} + Fe(II) + H^+$$
, também na polimerização de MAM (55).

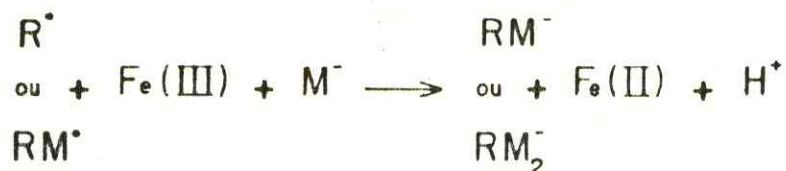
iii) inibidor, pela redução do ion Fe(III) a Fe(II), com solução de sais como: cloreto, brometo e perclorato (83) ou, nitrato em concentração superior a  $2,0 \times 10^{-3}$  M (55),



onde  $R^\bullet = \dot{C}H = C(CH_3)(COOCH_3)$

e,  $R^\bullet = \sim CH - \dot{C}(CH_3)(COOCH_3)$ ;

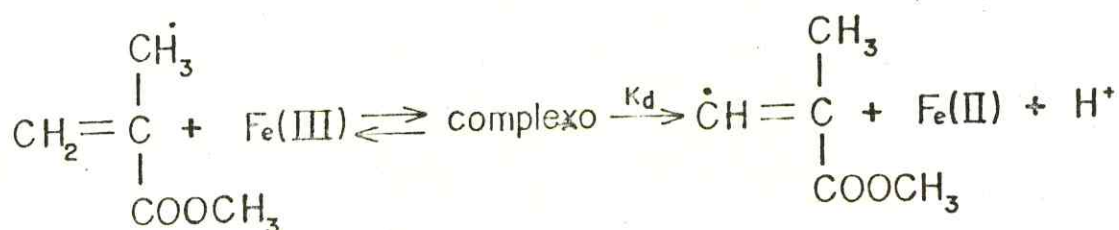
$Fe_2O_3$  funciona como inibidor na polimerização de MAM em matriz de PEBD- $Fe_2O_3$  (31), através da reação:



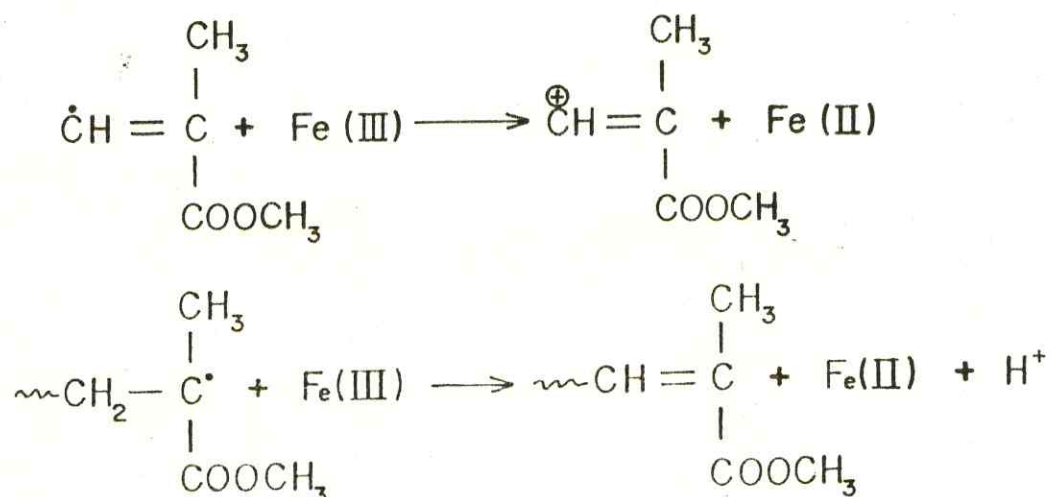
Na sorção e termopolimerização de MAM na matriz PEBD, o efeito do  $Fe_2O_3$  sobre a velocidade de polimerização é evidente. Sugere-se as seguintes propostas para explicar o efeito de  $Fe_2O_3$  na sorção e termopolimerização de MAM em PEBD:

I) o óxido de  $Fe(III)$  tem comportamento idêntico ao observado na polimerização de MAM, na presença de  $Fe(NO_3)_3$  (55). O íon age como iniciador, até uma concentração máxima, seguindo-se a inibição da reação de polimerização em concentrações de  $Fe_2O_3$  acima desta máxima:

a)  $Fe(III)$  como iniciador:



b) Fe(III) como inibidor,



Nos dois casos o íon Fe(II) deve estar presente na matriz.

ou,

II) o óxido de Fe(III) tem a função de catalisador, mantendo seu estado de oxidação inicial. A velocidade de polimerização aumenta, não tendo sido possível, entretanto, calcular a energia de ativação da reação.

Estudos sobre a polimerização de MAM em solução aquosa (57,60,61) usando diversos iniciadores, mostram que este se polimeriza facilmente. MAM enxertado em matriz de borracha natural (77,78,94) apresenta propriedades adesivas. A copolimerização de MAM com estireno (9,93) favorece às propriedades mecânicas deste último para usos industriais. As propriedades do material PMAM-PEBD e PMAM-PEBD-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzido por simples tratamento térmico, não foram investigadas.

Evidências de possíveis modificações nas propriedades foram observadas, sendo entretanto necessário um

estudo mais detalhado sobre as propriedades dos novos materiais PMAM-PEBD e PMAM-PEBD-Fe O . Pretende-se em futuro próximo, estudar as propriedades mecânicas e adesivas destes materiais, encontrando-se assim novas perspectivas de aplicação e usos comerciais. Também mostra-se necessário um estudo mais detalhado da microestrutura dos materiais.

## CAPITULO 6

INTERACÃO DOS MONOMEROS VINILICOS AA, MAM E 4VP COM  
OXIDO DE FERRO(III) EM MATRIZ DE PEBD. ESTUDOS ATRAVES  
DE ESPECTROS MÖSSBAUER.

## 6.1 Introdução

Informações extremamente válidas sobre a variação de distribuição de carga eletrônica em uma molécula, como função da estrutura e do tipo de ligação química, podem ser fornecidas através dos parâmetros Mössbauer. Daí a importância da aplicação do Efeito Mössbauer (E.M.) na pesquisa química.

Várias informações são, portanto, obtidas a partir desta técnica. Por exemplo, através de estudos de espectroscopia Mössbauer foi possível observar que o íon  $\text{Fe(III)}$  no metacrilato de  $\text{Fe(III)}$  apresenta um abaixamento de simetria com o crescimento do grau de polimerização deste composto (95,96). Foi também através do E.M. que o comportamento do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  finamente dividido em matriz de PTFE foi observado, antes e após sorção de AA (31,97). O óxido de ferro(III) disperso na matriz não reage com AA em extensão detectável. Entretanto, sob mesmas condições, o ácido acético reage com  $\text{Fe(III)}$  produzindo acetato de  $\text{Fe(III)}$ . O efeito da radiação sobre as partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contidas na matriz, foi também analisado, observando-se que esta induz à formação de novo ambiente para núcleos de  $\text{Fe(III)}$  antes e após sorção de AA em PTFE (97).

Os estudos sobre interação de monômeros vinílicos com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  através de E.M. foram realizados até agora, utilizando-se matriz de PTFE.

O efeito do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sobre a termopolimerização de

monômeros vinílicos em matriz de PEBD, poderá também ser melhor analisado com o auxílio de espectroscopia Mossbauer. Para tal, foram utilizados três diferentes tipos de monômeros vinílicos (ácido, base e éster). Desta forma, foram obtidos espectros Mössbauer do composto  $\text{PEBD-Fe O}_{2/3}$ , antes e após sorção de AA, 4VP e MAM.

## 6.2 Resultados

Observou-se modificação na matriz  $\text{PEBD-Fe O}_{2/3}$ , através de sorção e termopolimerização dos monômeros vinílicos MAM, AA e 4VP. A termopolimerização de AA e MAM na matriz, foi comprovada e discutida nos capítulos 4 e 5, respectivamente. A sorção e termopolimerização de 4VP em PEBD também já foi observada anteriormente (41). Entretanto, no experimento realizado neste trabalho, foi observada uma perda de massa de 1,5%, após sorção do monômero em  $\text{PEBD-Fe O}_{2/3}$ , a 90°C. A figura 6.1 apresenta o espectro no I.V. da matriz composta, após sorção de 4VP. O espectro apresenta banda de absorção em  $1610\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$ , C=C, anel piridínico) e  $840\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$ , CH, anel), e ausência de absorção em  $940\text{cm}^{-1}$ , evidências da presença do P(4VP) na matriz. Este espectro foi comparado com o obtido para a espécie monomérica, no qual se observa o pico a  $940\text{cm}^{-1}$  característico de deformação fora do plano C-H de grupo vinílico (Fig. 6.2). As atribuições aos picos encontrados nos espectros (Figs. 6.1 e 6.2) estão

apresentadas na tabela 6.1. A matriz  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$ , após sorção e termopolimerização de 4VP apresentou-se visualmente com coloração menos intensa que a inicial. É possível que a perda de massa observada ocorra devido à solubilização, pelo monômero, do  $\text{P(4VP)}$  formado, juntamente com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . No entanto, investigações mais detalhadas são necessárias para que se possa justificar mais claramente a perda de massa observada na matriz  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$ , após sorção e termopolimerização de 4VP.

Espectros Mössbauer foram obtidos das amostras  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$ , antes e após sorção dos monômeros a  $90^\circ\text{C}$ . As figuras 6.3, 6.4 e 6.5 mostram os espectros Mössbauer de  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$  após sorção de MAM, AA e 4VP, respectivamente.

Os espectros são semelhantes, sendo ajustados como um dubleto, típico de partículas superparamagnéticas.

A tabela 6.2 apresenta os valores obtidos para o deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ) e largura de linha ( $\Gamma$ ) referentes aos espectros obtidos.

Observamos que o valor de IS ( $0,36\text{mm/s}$ ) referente ao espectro da matriz  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$  (A) é típico do valor obtido para  $\text{Fe(III)}$  apresentando ligação coordenativa ou iônica (98) e, é semelhante ao valor de IS ( $0,31\text{-}0,38\text{mm/s}$ ) obtido para o espectro da matriz  $\text{PTFE-Fe}_2\text{O}_3$ . O desdobramento quadrupolar,  $\Delta E_Q = 0,79\text{mm/s}$ , observado é também característico de  $\text{Fe(III)}$  e similar ao valor encontrado para a amostra  $\text{PTFE-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\Delta E_Q = 0,66\text{-}0,86\text{mm/s}$ ) (97).

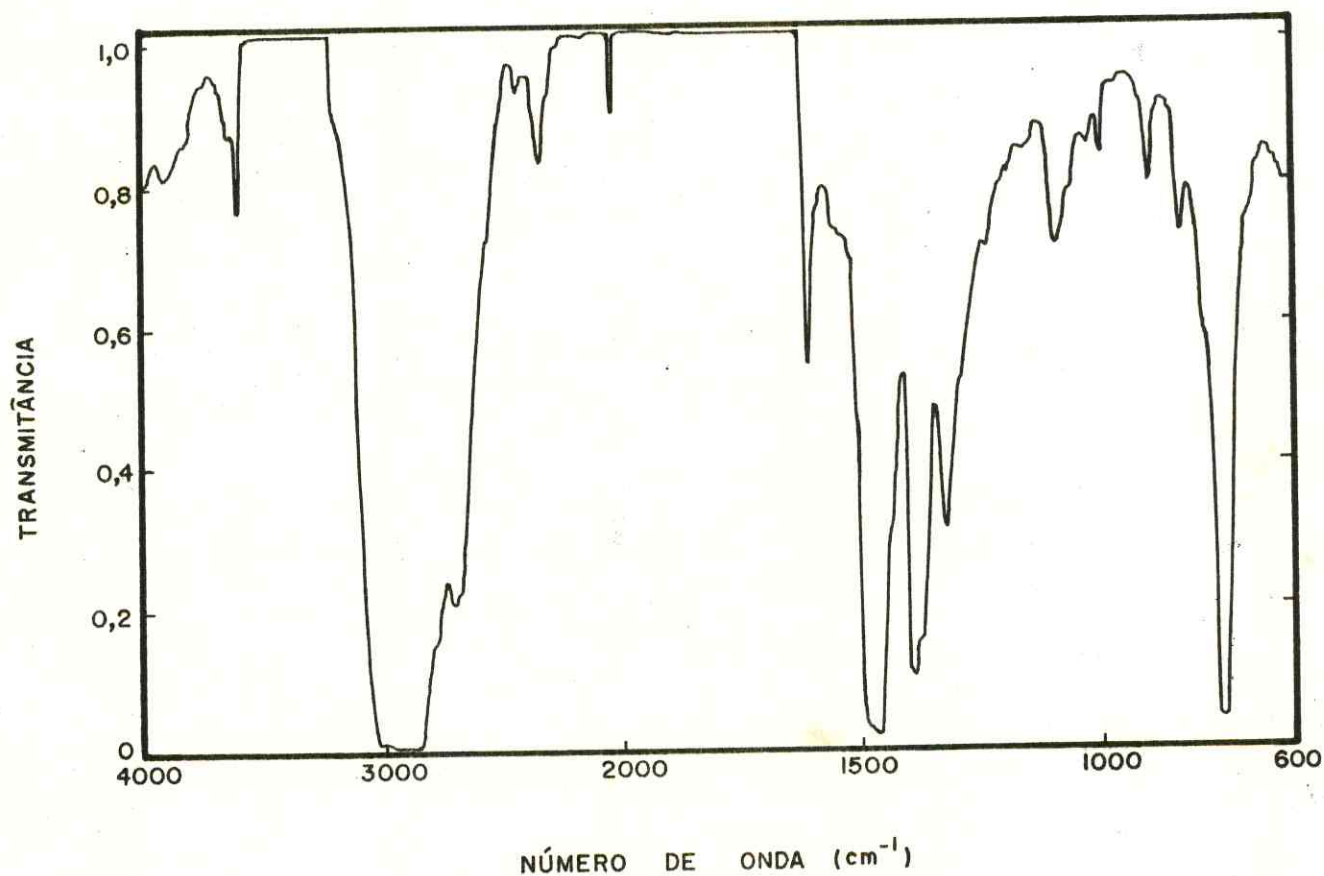


Figura 6.1 - Espectro no I.V. de PEBD-Fe O<sub>2</sub> 3, após sorção de 4VP, a 90°C, por 6,0hs. 0,59% de Fe O<sub>2</sub> 3, perda de massa, 1,5%.

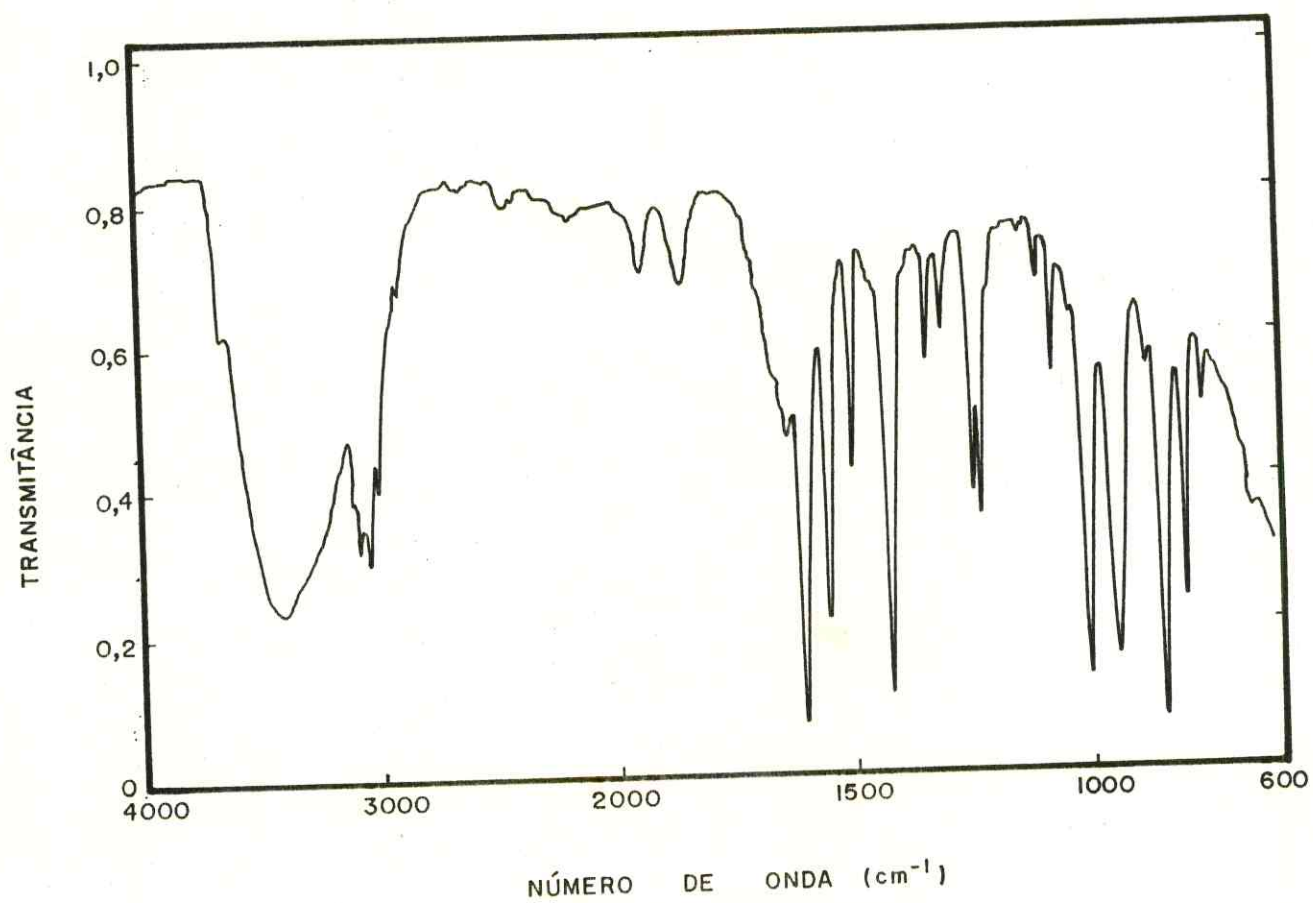


Figura 6.2 - Espectro no I.V de 4VP (98%) em cela de NaCl.

Tabela 6.1 - Frequências no I.V. observadas em 4VP(98%) e em filmes de PEBD-Fe O , após sorção de 4VP.  
2 3

| Amostra                                  | -1<br>cm  | Atribuição                                         |
|------------------------------------------|-----------|----------------------------------------------------|
| 4VP(98%)                                 | 3400      | v , livre<br>OH                                    |
|                                          | 3100-3050 | v<br>CH                                            |
|                                          | 1850      | δ , vinil<br>CH                                    |
|                                          | 1605      | v , anel<br>C-C                                    |
|                                          | 1540      | v , anel<br>C-C                                    |
|                                          | 1500      | v , anel<br>C-C                                    |
|                                          | 1420      | v , anel<br>C-C                                    |
|                                          | 1340      | v , C<br>CN aromático                              |
|                                          | 1305      | v , C<br>CN aromático                              |
|                                          | 1240-1220 | δ / v , anel<br>CH CC                              |
|                                          | 1000      | δ , anel<br>CH                                     |
|                                          | 940       | δ , vinil<br>CH                                    |
|                                          | 845       | δ , anel<br>CH                                     |
|                                          | 800       | δ<br>CH                                            |
| PEBD-Fe O , após<br>2 3<br>sorção de 4VP | 3040-2800 | v<br>CH                                            |
|                                          | 1610      | v , anel<br>C-C                                    |
|                                          | 1480      | δ<br>CH                                            |
|                                          | 1390      | δ<br>CH                                            |
|                                          | 1330      | δ<br>CH                                            |
|                                          | 840       | δ , anel<br>CH                                     |
|                                          | 750       | δ<br>(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub><br>para n > 4 |

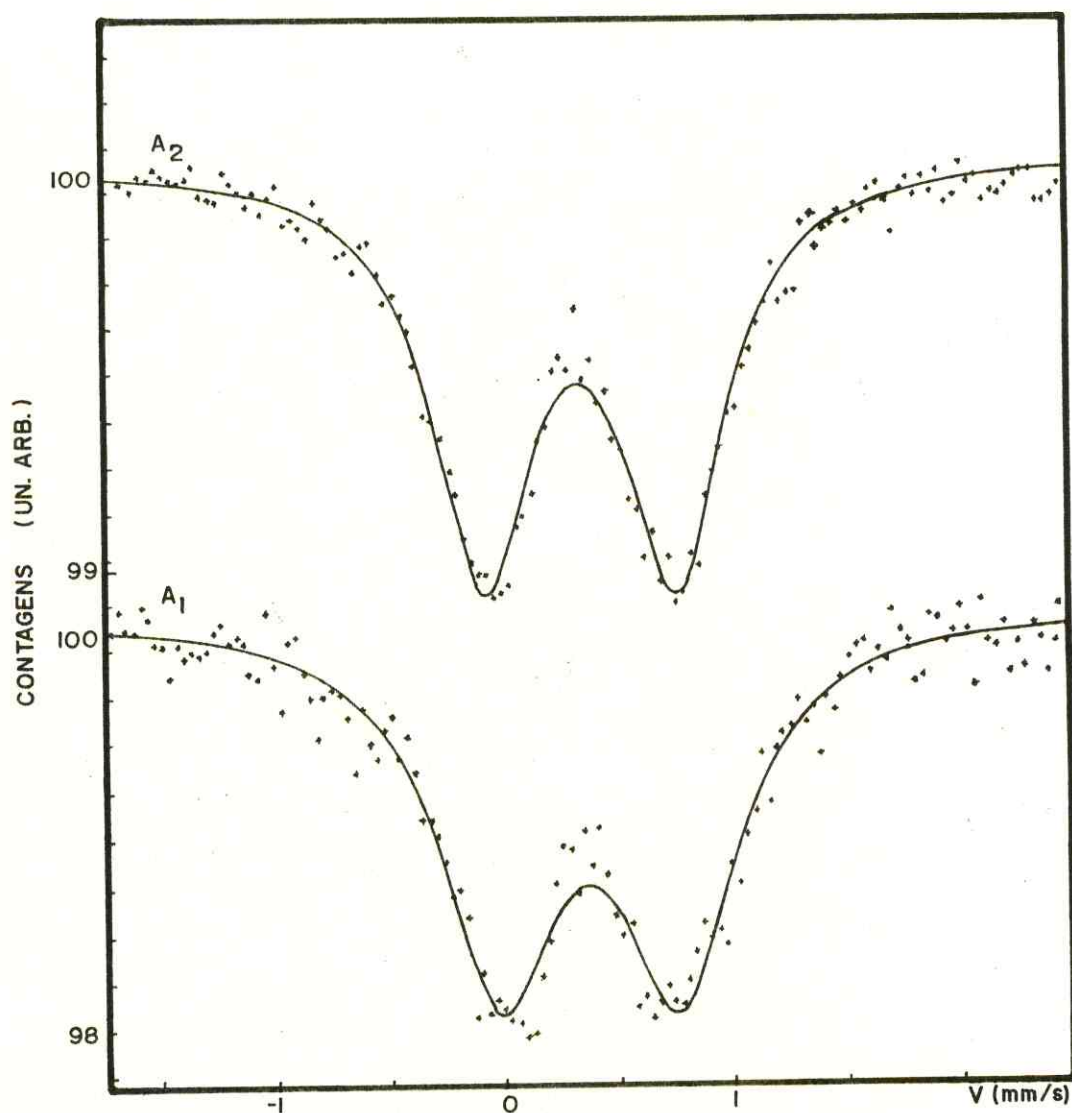


Figura 6.3 - Espectros Mössbauer.

PEBD-Fe O (A ) e PEBD-Fe O , após sorção de  
<sub>2 3</sub> <sub>1</sub> <sub>2 3</sub>  
 MAM(99%), 90 °C (A )  
<sub>2</sub>

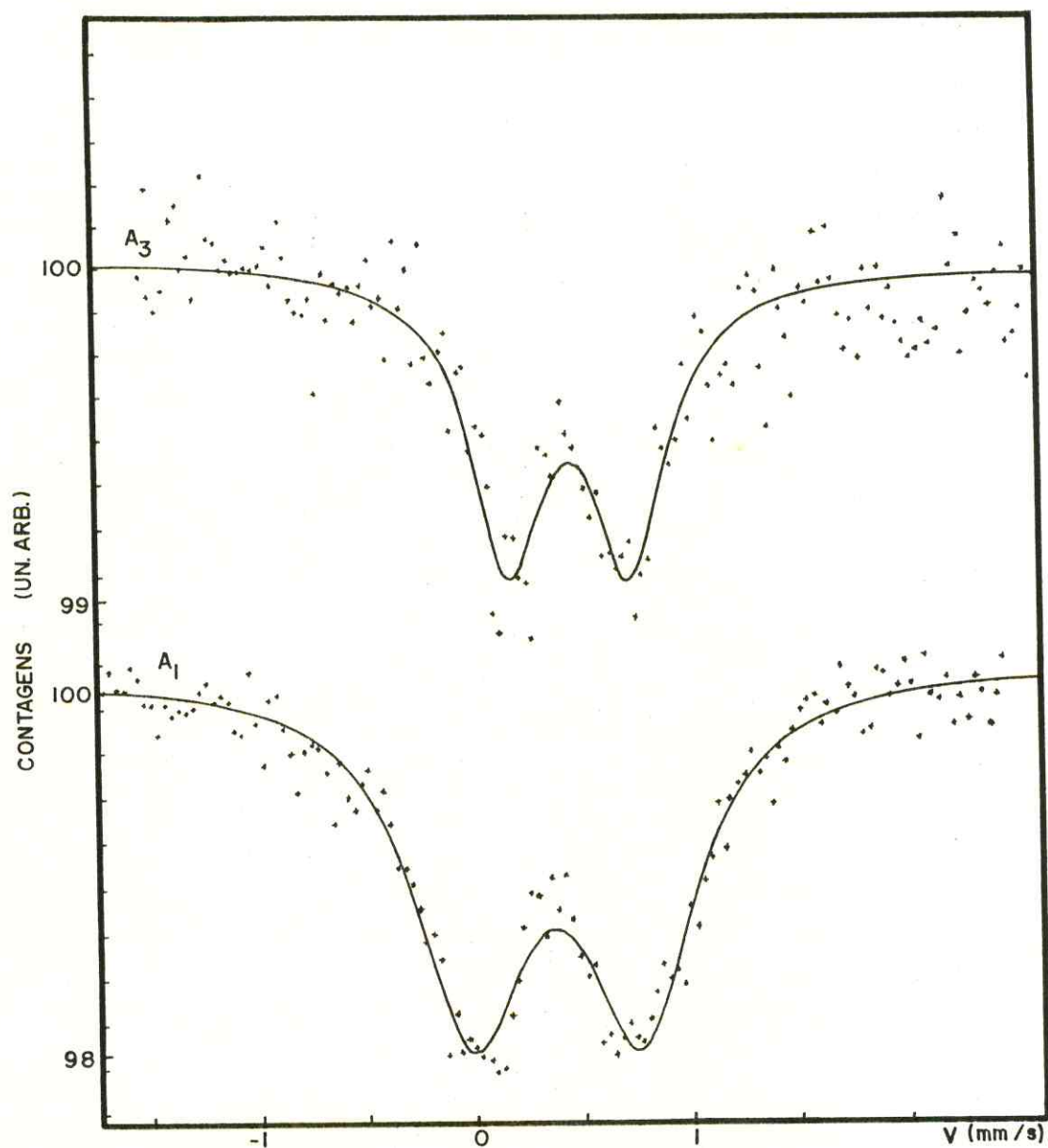


Figura 6.4 - Espectros Mössbauer.

PEBD-Fe O (A) e PEBD-Fe O , após sorção de  
<sub>2 3</sub> <sub>1</sub> <sub>2 3</sub>  
 AA(80%), 90 °C (A)  
<sub>3</sub>

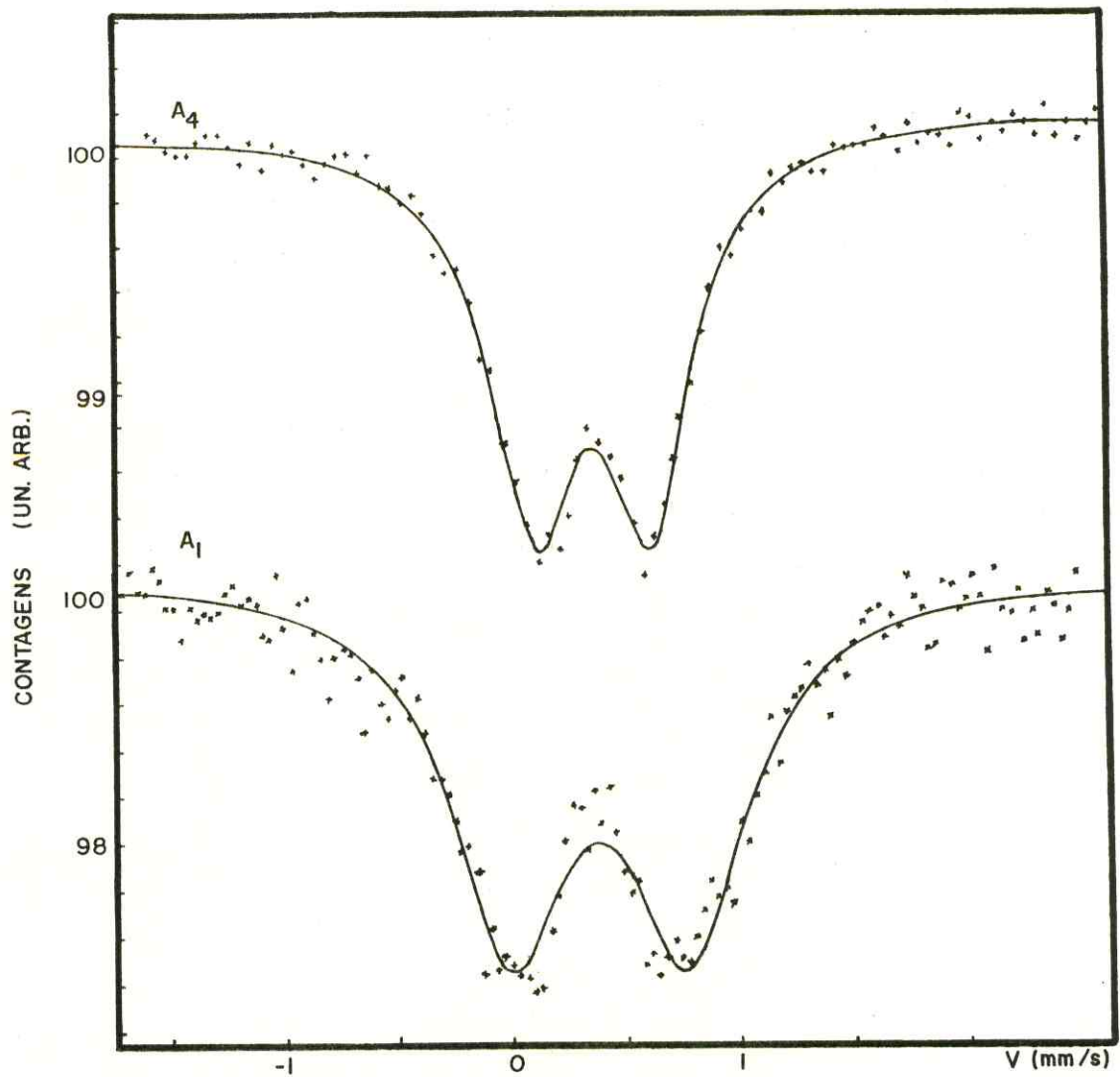


Figura 6.5 - Espectros Mössbauer.

PEBD-Fe O (A ) e PEBD-Fe O , após sorção de  
<sub>2 3</sub> <sub>1</sub> <sub>2 3</sub>  
 4VP(98%), 90 °C (A )  
<sub>4</sub>

Tabela 6.2 - Parâmetros Mössbauer

| N.             | Amostra                                   | Fe O (%)<br>2 3 | Incremento<br>de massa(%) | IS(mm/s) | $\Delta E$ (mm/s)<br>Q | $\Gamma$ (mm/s) |
|----------------|-------------------------------------------|-----------------|---------------------------|----------|------------------------|-----------------|
| A <sub>1</sub> | PEBD-Fe O<br>2 3                          | 0,3             | -                         | 0,36     | 0,79                   | 0,31            |
| A <sub>2</sub> | PEBD-Fe O<br>2 3<br>após sorção<br>de MAM | 0,4             | 49,8                      | 0,36     | 0,82                   | 0,26            |
| A <sub>3</sub> | PEBD-Fe O<br>2 3<br>após sorção<br>de AA  | 0,5             | 1,7                       | 0,43     | 0,61                   | 0,45            |
| A <sub>4</sub> | PEBD-Fe O<br>2 3<br>após sorção<br>de 4VP | 0,6             | -1,5                      | 0,22     | 0,36                   | 0,32            |

Sorção: 6,0hs, 90 °C em atmosfera de N<sub>2</sub>

Os valores de IS (0,36mm/s) e  $\Delta E$  (0,82mm/s) obtidos para o espectro de PEBD-Fe O<sub>2 3</sub> após sorção de MAM (A<sub>2</sub>) não apresentaram variações significativas em relação aos valores dos parâmetros obtidos para a amostra A<sub>1</sub> (Fig. 6.3). Isto sugere o mesmo ambiente para os átomos de ferro, antes ou após sorção de

MAM, ou seja, as partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  permanecem inalteradas na matriz.

A figura 6.4 apresenta o espectro Mössbauer de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , após sorção de AA. Os valores dos parâmetros obtidos ( $\text{IS}=0,43\text{mm/s}$ ) e  $\Delta E = 0,61\text{mm/s}$  (Tab. 6.2) são diferentes dos observados para o espectro da amostra A<sub>1</sub> e para  $\text{PTFE-Fe}_2\text{O}_3$ , após sorção de AA. Dados da literatura relativos aos parâmetros Mössbauer obtidos de espectros de  $\text{PTFE-Fe}_2\text{O}_3$ , após sorção e termopolimerização de AA ou ácido acético estão apresentados na tabela 6.3. Observa-se que estes são semelhantes aos valores dos parâmetros Mössbauer dos espectros de  $\text{PTFE-Fe}_2\text{O}_3$  pré-irradiado ou não, após sorção de ácido acético. Os mesmos valores são obtidos de amostra de acrilato de  $\text{Fe(III)}$ . É possível, que durante a sorção e termopolimerização de AA em  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$  ocorra a formação de acrilatos e hidroacrilatos de  $\text{Fe(III)}$ , confirmando proposta anteriormente discutida (48). De fato, a interação de  $\text{Fe(III)}$  com grupos  $\text{COO}^-$  é observada através do espectro no I.V. da amostra A<sub>3</sub> (Fig. 6.6), que mostra absorção em  $1530\text{-}1580\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{COO}}$ ). Além de acrilatos e hidroacrilatos poli(acrilatos) e poli(hidroacrilatos) de  $\text{Fe(III)}$  podem estar presentes na amostra A<sub>3</sub>.

O espectro Mössbauer da matriz  $\text{PEBD-Fe}_2\text{O}_3$ , após sorção e termopolimerização de 4VP (A<sub>4</sub>), a  $90^\circ\text{C}$  (Fig. 6.5) apresenta parâmetros Mössbauer bastante diferentes dos observados no espectro da amostra A<sub>1</sub> (Tab. 6.2). Os valores de IS ( $0,22\text{mm/s}$ ) e  $\Delta E$  ( $0,36\text{mm/s}$ ) encontrados para o espectro da amostra A<sub>4</sub> são

Tabela 6.3 - Parâmetros Mössbauer

| Amostra                                                         | Fe O (%)<br>2 3 | Incremento<br>de massa(%) | IS(mm/s) | $\Delta E$ (mm/s)<br>Q | $\Gamma$ (mm/s) | Referência |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------|----------|------------------------|-----------------|------------|
| PTFE-Fe O ,<br>2 3<br>após sorção<br>*<br>de AA                 | 1,8             | 1,1                       | 0,35     | 0,86                   | 0,54            | 31         |
| Acrilato de<br>Fe(III)                                          | 20,5            | -                         | 0,40     | 0,65                   | 0,41            | 99         |
| PTFE-Fe O ,<br>2 3<br>após sorção<br>de Acido<br>**<br>Acético  | 1,7             | 2,1                       | 0,41     | 0,70                   | 0,42            | 31         |
| PTFE-Fe O ,<br>2 3<br>após sorção<br>de Acido<br>***<br>Acético | 1,6             | 1,8                       | 0,42     | 0,66                   | 0,38            | 97         |

\* 6,0hs de sorção, 90 °C, PTFE(50% cristalino), não irradiado  
 \*\* 8,0hs de sorção, 90 °C, PTFE(50% cristalino), não irradiado  
 \*\*\* 8,0hs de sorção, 90 °C, PTFE(50% cristalino), pré-irradiado

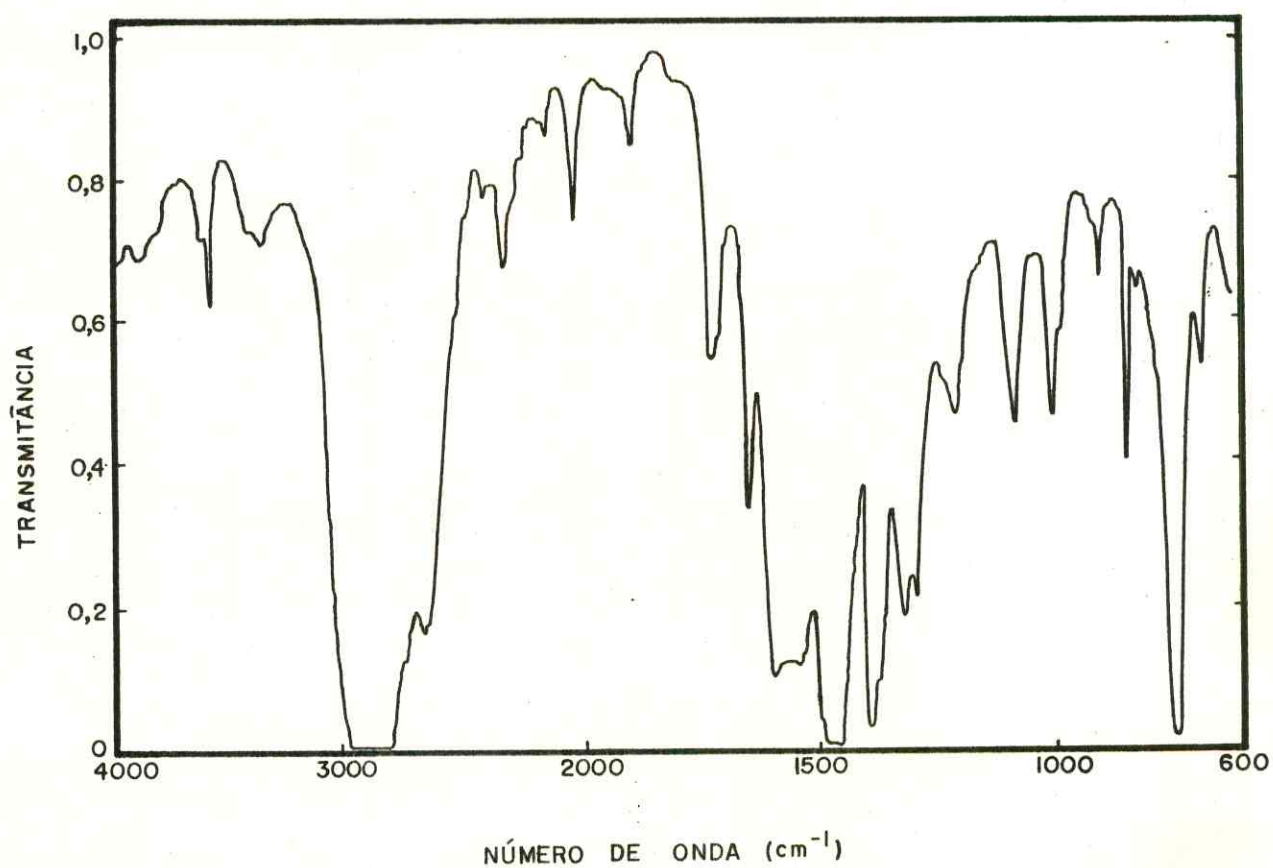
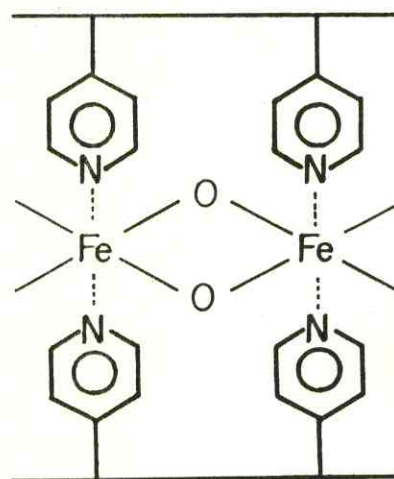
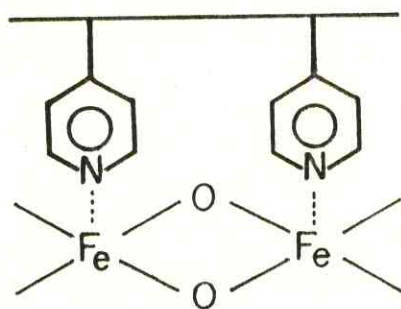


Figura 6.6 - Espectro no I.V. de PEBD-Fe O <sub>2 3</sub>, após sorção de AA (80%), 90 °C.

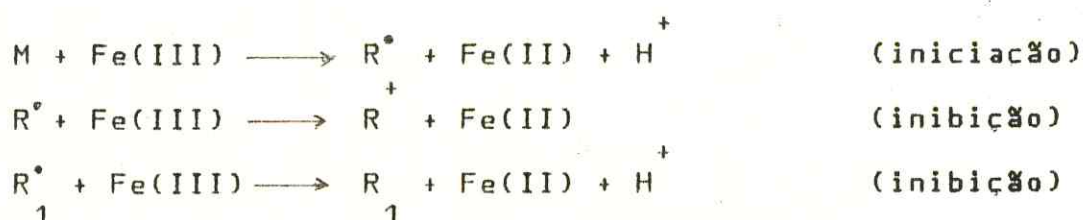
inferiores aos obtidos para o espectro da amostra A. Isto significa uma maior densidade eletrônica e maior simetria em torno do núcleo de Fe(III). O baixo valor do IS (0,22mm/s) pode ser indicativo de Fe(III) coordenado. Acrescente-se a esta informação a observação do deslocamento de aproximadamente 5cm<sup>-1</sup> do pico a 1605cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-C</sub>, anel piridínico) para região com número de onda mais elevado (Figs. 6.1 e 6.2). De acordo com dados da literatura (100) a coordenação de Fe(III) com o átomo de nitrogênio do anel piridínico é confirmada pelo deslocamento da absorção característica de ν<sub>C-C</sub> do anel piridínico (1596cm<sup>-1</sup>).

Desta forma é provável sugerir ocorrência de interações entre o óxido de ferro (III) e o polímero formado (P4VP), podendo as mesmas serem representadas por:



### 6.3 Discussão

No capítulo anterior foi sugerido que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  poderia agir como iniciador ou inibidor na termopolimerização de MAM em matriz de PEBD, dependendo da concentração do óxido contido na matriz. Nos dois casos ocorreria uma transferência de elétrons do monômero ou dos radicais iniciadores e propagadores da polimerização, para o íon  $\text{Fe(III)}$  de acordo com as seguintes reações:

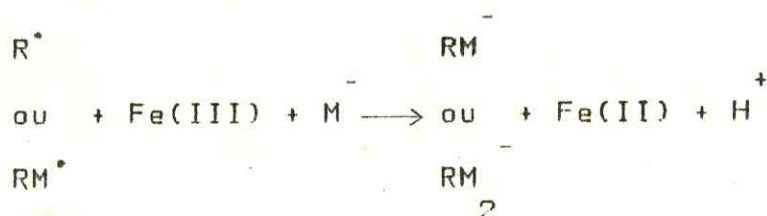


onde  $\text{R} = \dot{\text{C}}\text{H}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$  e  $\text{R}_1 = \sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$

No entanto, através de espectros Mossbauer observou-se que as partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contidas na matriz PEBD permanecem inalteradas após termopolimerização de MAM na matriz. As duas observações, aparentemente contraditórias podem ser justificadas considerando que na termopolimerização de MAM em PEBD é possível ocorrer a redução de  $\text{Fe(III)}$  a  $\text{Fe(II)}$ , porém em pequena proporção, suficiente para inibir a reação de polimerização e não detectada por espectroscopia Mossbauer.

O efeito do óxido de ferro(III) na termopolimerização de AA em matrizes poliméricas, foi discutido na literatura:

i)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pode funcionar como agente captador de elétrons na inibição da enxertia de AA em matriz de PTFE, através da seguinte reação:



Esta proposta não foi confirmada por espectroscopia Mossbauer e a interação das partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com AA foi sugerida ser na superfície das partículas produzindo acrilatos.

ii)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  disperso em matriz de PEBD proporciona um maior incremento de massa a 60°C reativo a 90°C. Barros e Galembeck (48) atribuíram este comportamento à formação de acrilatos e hidroacrilatos de Fe(III) favorecida a 90°C.

Os parâmetros Mössbauer obtidos para o espectro de PEBD- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , após termopolimerização de AA a 90°C, são semelhantes aos encontrados na literatura (31,97,99) para acrilato e acetato de Fe(III). Este fato confirma que a termopolimerização de AA em matriz de PEBD ocorre simultaneamente com a formação de acrilatos e hidroacrilatos de Fe(III).

Os resultados obtidos através do E.M. para a matriz PEBD- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , após termopolimerização de 4VP fornecem evidências de grande densidade eletrônica e simetria em torno de Fe(III). O valor do deslocamento isomérico juntamente com os dados no I.V. sugerem a possibilidade de coordenação entre o átomo de nitrogênio do anel piridínico e o íon Fe(III).

## CAPITULO 7

### CONCLUSÕES

Considerando os objetivos propostos neste trabalho, os resultados e discussões aqui desenvolvidos fornecem as seguintes conclusões:

- o processo de termopolimerização de AA (90 °C) em filme de PEBD, específico para o inibidor HMME, é radicalar com a iniciação da reação feita por radicais peróxidos, ocorrendo na superfície ou em camadas próximas a esta e, se propagando para o interior do filme.

- a modificação de PEBD através da sorção e termopolimerização de AA nesta matriz, só é observada na presença de traços de oxigênio na solução monomérica.

- o processo de termopolimerização de AA (90 °C) ocorre por difusão livre do monômero em filmes com espessura de 90 e 200  $\mu\text{m}$  e é por difusão controlada em filmes de espessura superior.

- a distribuição do material (PAA) é uniforme e o mesmo está localizado na superfície e/ou em camadas próximas a ela, nos filmes com menor espessura.

- o material PAA-PEBD interage com ions  $\text{Eu}^{3+}$  e apresenta propriedades de fluorescência.

- o processo de termopolimerização é efetivo na produção do novo material PMAM-PEBD.

- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  disperso na matriz tem efeito ativador ou inibidor na reação de termopolimerização de MAM, dependendo da sua concentração na matriz.

- as partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dispersas na matriz permanecem inalteradas, após sorção e termopolimerização de MAM.

- o íon  $\text{Fe(III)}$  contido na matriz interage com AA, produzindo acrilatos e hidroacrilatos e, com 4VP apresentando uma possível coordenação, após a sorção e termopolimerização destes monômeros na matriz.

## ABREVIATÖES

|      |                                                  |
|------|--------------------------------------------------|
| PE   | - Polietileno                                    |
| PEBD | - Polietileno de Baixa Densidade                 |
| PEAD | - Polietileno de Alta Densidade                  |
| PTFE | - Politetrafluoroetileno                         |
| AA   | - Ácido Acrílico                                 |
| PAA  | - Poli(ácido acrílico)                           |
| MAM  | - Metacrilato de Metila                          |
| PMAM | - Poli(metacrilato de metila)                    |
| 4VP  | - 4-Vinilpiridina                                |
| P4VP | - Poli(4-vinilpiridina)                          |
| AM   | - Acrilato de Metila                             |
| AMA  | - Ácido Metacrílico                              |
| HMME | - Hidroquinonamonometiléter                      |
| RPIs | - Redes Poliméricas Interpenetrantes             |
| RPIS | - Redes Poliméricas Interpenetrantes Simultâneas |
| THF  | - Tetrahidrofurano                               |
| IVTF | - Infravermelho com Transformada de Fourier      |
| AIBN | - Asobisisobutironitrila                         |
| UV   | - Ultravioleta                                   |
| 2VT  | - 2-Viniltiofeno                                 |
| AV   | - Acetato de Vinila                              |
| RMN  | - Ressonância Magnética Nuclear                  |
| E.M. | - Efeito Mossbauer                               |

## BIBLIOGRAFIA

1. Bovey, F.A. & Winslow, F. H.; *Macromolecules. An introduction to Polymer Science*, Bovey, F. A. & Winslow, F. H. (editores), (Academic Press, 1979)
2. Treloar, L. R. G.; *Introduction to Polymer Science*, (Wyreham Publications, London, 1974).
3. Rossman, K., *J. Polym. Sci*, 21, 565 (1956)
4. Clarke, A. D., *Pacragings News*, 10, 24 (1959)
5. Jendrychowska - Bonamour A. M. e Millequant, J., *Eur. Polym. J.*, 16, 25 (1980).
6. Jendrychowska - Bonamour, A. M. e Millequant, J., *Eur. Polym. J.*, 16, 39 (1980).
7. Scott, J. C.; Garito, A. F. e Heeger, A. J., *Phisical Review B*, 12, 365 (1975).
8. Piskorskii, V. P., Petrokovskii, G. A., Gubin, S. P. e Kosobudskii, I. D.; *Sov. Phys. Solid State*, 22, 879 (1980).
9. Bataille, P e Granger, F.; *Polym. Eng. Sci.*, 25, 1164 (1985).
10. Hegazy, El-Sayed A.; Dessouki, A. M.; Rabie, A. M. e Ishigaki, I., *J. Polym. Sci: Polym. Chem.Ed.*, 22, 3676 (1984)
11. Prón, A e Zagórska, M., *Mat. Res. Bull.*, 17, 1505 (1982)
12. Ahlgren, G.; Krische, B.; Prón, A. e Zagórska, M., *J. Polym. Sci.: Polym Letter Ed.*, 22, 173 (1984)
13. Mac Diarmid, A. G. e Heeger, A. J., *Polym. Preprints*, 23, 73 (1982)
14. Galvin, M. E. e Wnek, G. E., *Polym. Preprints*, 23, 99 (1982)
15. Sichel, E. K. e Rubner, M. F., *J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed.*, 23,, 1629 (1985)
16. Kryszewski, M.; Jeszka, J. K.; Ulański, J. e Tracz, A., *Pure & Appl. Chem.*, 56, 355 (1984)
17. Okamoto, Y.; Ueba, Y.; Dzhaniybekov, N. F. e Banks, E., *Makromolecules*, 14,, 17 (1981)

18. Okamoto, Y.; Ueba, Y.; Nagata, I. e Banks, E., *Makromolecules*, **14**, 807 (1981)
19. Nishiade, H.; Izushi, T.; Yoshioka, N. e Tsuchida, E., *Polym. Bull.*, **14**, 387 (1985)
20. Hennecke, M.; Schneider, I. e Fuhrmann, Eur. *Polym. J.*, **22**, 949 (1986)
21. Ishigaki, I.; Sugo, T.; Senoo, K.; Okada, T.; Okamoto, J. e Machi, S.; *J. Appl. Polym.*, **27**, 1033 (1982)
22. Baskin, A. e Ter-Minassian-Saraga, L., U.S. Pat. 2668134 (1948)
23. Baskin, A. e Ter-Minassian-Saraga, L., *J. Polym. Sci. Part. C*, **34**, 243 (1971)
24. Sage, D.; Berticat, P. e Vallet, G., *Die Angewandte Makromol. Chemie*, **54**, 151 (1976)
25. Baskin, A.; Nishino, M. e Ter-Minassian-Saraga, L., *J. Colloid and Interface Sci.*, **54**, 317 (1976)
26. Baskin, A.; Deyme, M.; Nishino, M. e Ter-Minassian-Saraga, L., *Progr. Colloid & Polym. Sci.*, **61**, 97 (1976)
27. Galembeck, F., *J. Polym. Sci.: Polym Chem. Ed.*, **16**, 3015 (1978)
28. Baumhardt Neto, R.; Galembeck, S. E.; Joeques, I. e Galembeck, F., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 819 (1981)
29. Rubira, A.F.; Costa, A.C. da; Galembeck, F.; Escobar, N.F.L; Silva, E.C. da e Vargas, H., *Colloids and Surface*, **15**, 63 (1985)
30. Kaji, K., *J. Appl. Polym Sci.*, **32**, 4405 (1986)
31. Barros, G.G. de e Galembeck, F.; *J. Polym. Sci. Polym Chem. Ed.*, **25**, 2369 (1987)
32. Polikarpov, A.P.; Osipenko, I.F. e Krul, L.P. *Polym. Sci. USSR*, **26**, 1131 (1984)
33. Odian, G.; Lee, Dong-Ho; Patel, V.; Rabie, A. e Zahran, A.H., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 769 (1984)
34. Chapiro, A.; *J. Polym. Sci.*, **29**, 321 (1958)
35. Yamamoto, F.; Yamakawa, S. e Kato, Y., *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1883 (1978)

36. Yamamoto, F.; Yamakawa, S e Kato, Y.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 16, 1897 (1978)
37. Ivanova, L. e Boudewska, H; Die Angew Makromol Chem, 103, 125 (1982)
38. Rieke, J.K.; Hart, G.M.. e Saunders, F.L., J. Polym. Sci. Part C, 4, 589 (1964)
39. Hsiue, Ginq-Ho e Huanq, Wen-Kuei, J. Appl. Polym. Sci., 30, 1023 (1985)
40. Barros, G.G. de; Tese de Doutorado: Comportamento de Oxidos de Ferro (III) em Matrizes Poliméricas, USP, São Paulo (1982)
41. Pereira, R.C.T.; Ribeiro, F.G. e Barros, G.G de, Proc. IV Sempol, Brasil-Japão (1984) p. 324.
42. Omichi, H.; Chundury, D. e Stannett, V.T., J. Appl. Polym. Sci., 32, 4827 (1986)
43. Babkim, Yu.; Gordeyev, Yu. M.; Kitayev, K. N. e Kovalev, B. A., Polym. Sci. U.S.S.R.; 22, 1988 (1980).
44. Lawler, J. P. e Charlesby, A., Eur. Polym. J., 11, 755 (1975)
45. Ishigaki, I.; Sugo, T.; Senoo, K.; Takayama, T.; Machi, S.; Okamoto, J. e Okada, T., Radiat. Phys. Chem., 18, 899 (1981)
46. Ishigaki, I.; Sugo, T.; Takayama, T.; Okada, T.; Okamoto, J. e Machi, S., J. Appl. Polym. Sci., 27, 1043 (1982)
47. Lawler, J.P. e Charlesby, A., Radiat. Phys. Chem., 15, 595 (1980)
48. Barros, G.G. de e Galembeck, F., Polym. Bull., 16, 499 (1986)
49. Nakano, Y.; Omichi, H. e Macknight, W. J., J. Appl. Polym. Sci., 29, 1041 (1984)
50. Hamil, H. F.; Adams, L.M.; Harlowe, W.W. e Martin, E.C., J. Polym. Sci., A-1, 9, 363 (1971)
51. Scardaville, P. Wetherell, T e Sears, L., US. Pat. 3427206 (1969)
52. Mostev, R.V.; Bodevska, H.N. e Ivanova, L.T., US. Pat. 3955014 (1976)
53. Aly, M.I.; Singer, K.; Ghanem, N.A. e El-Azmirly, M.A., Eur. Polym. J., 14, 545 (1978).

54. Rabie, A. M.; Aly, M.I.; Heqazy, S.A. e El-Awady, N.I., *Polymer J.*, 11, 359 (1979)
55. Narita, H.; Sakamoto, Y. e Machida, S. *Makromol Chem.*, 152, 143 (1972)
56. Mandal, B.M.; Nandi, U.S. e Palit, S.R., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 7, 1407 (1969)
57. Moustafa, A.B.; Abd-el-Ghaffar, M.A. e Badran, A.S., *J. Polym. Sci. Polym Chem. Ed.*, 19, 719 (1981)
58. Srivastava, A.K., *J. Indian Chem. Soc.*, 62, 372 (1985)
59. Nayak, P.L. e Lenka, S., *J. Makromol. Sci.: Rev. Makromol. Chem.*, C19(1), 83 (1980)
60. Moustafa, A.B., *Die Angew. Makromol. Chem.*, 39, 1 (1974)
61. Moustafa, A.B.; Abd-el-Hakim, A.A., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 14, 433 (1976)
62. Yamaguchi, T.; Tanaka, H.; Moustafa, A.B.; Ono, T.; Ito, H.; Itabashi, O.; Endo, M.; Ohuchi, M. e Saito, L., *Chem. & Ind.*, 619 (1974)
63. Alfrey, T. e Gurnee, E.F.; *Polimeros Orgânicos* (Edgard Blucher Ltda, S. Paulo, 1971)
64. Billmeyer Jr., F.W.; *Textbook of Polymer Science* (Willey-Interscience, 1962).
65. Lenz, R.W., *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers* (Willey-Interscience, 1962)
66. Wade, W.H., *J. Coll. Interf. Sci.*, 47, 3(1974).
67. Vollmert, B., *Polymer Chemistry* (Spring-Verlag, 1973).
68. Bamford, C.H. e Tipper, C.F.H., *Comprehensive Chemical Kinetics*; V.14A - Free-radical polymerization, (Elsevier Scientific Publishing Company, 1976)
69. Platzner, N., *Chemitech*, 90(1974)
70. Tannenbaum, R.; Rutkowska, M. e Eisenberg, A., *J. Polym. Sci.: Part B, Polym. Physics.*, 25, 663 (1987).
71. Klempner, D.; Frisch, K.C.; Xiao, X.H. e Frisch, H.L., *Polym Engin. Sci.*, 25, 488(1985).

72. Frisch, H.L., Comunicação Pessoal.
73. Patel, M. e Suthar, B., Eur. Polym. J., 23, 399 ( )
74. Patel, M. e Suthar, B., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 25, 2251 (1987)
75. Cassidy, E.F.; Xiao, H.X.; Frisch, K. e Frisch, H.L., J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 22 2667 (1984)
76. Frisch, K.C.; Klemperer, D. e Xiao, H.X.; Cassidy, E. e Frisch, H.L., Polym. Engin. Sci., 25 758 (1985)
77. Lenka, S.; Nayak, P.L. e Basak, A., J. Polym. Sci.: Part A. Polym. Chem. Ed., 24, 3139 (1986)
78. Nayak, P.L. e Basak, A., Appl. Polym. Sci., 32, 4271 (1986).
79. Barnes, C.E., J. Am. Chem. Soc., 67, 217 (1945).
80. Moustafa, A.B. e Ghanem, N.A., J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 13, 1987 (1975)
81. Bevington, J.C.; Huckerby, T.N.; Liu, M.G. e Thorpe, F.G., Eur. Polym. J., 23, 95 (1987).
82. Lenka, S.; Nayak, P.L. e Nayak, S.K., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 25, 703 (1987).
83. Saha, M.K.; Mukherjee, A.R.; Ghosh, P. e Palit, S.R., J. Polym. Sci.: Part C, , 159 (1967)
84. Mayo, F.R., J. Am. Chem. Soc., 80, 2465 (1958)
85. Smeltz, K.C. e Dyer, E., J. Am. Chem. Soc., 74, 623 (1952)
86. Levy, L.B.; J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 23, 1505 (1985)
87. Kurland, J.J., J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 18, 1139 (1980)
88. Caldwell, R.G. e Ihrig, J.L., J. Am. Chem. Soc., 84, 2878 (1962)
89. Ryland, A.L., J. Chem. Ed., 35, 80 (1958)
90. Odian, G.; Henry, R.; Koenig, R.; Mangaraj, D.; Trung, D.; Chao, B.; Derman, A., J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed, 13, 623 (1975)
91. Melo, S.M., Tese de Doutorado: Parâmetros de Campo Cristalino dos Percloratos Lantanídicos com a Hexametilfosforamida, USP, São Paulo, 1978
92. Restaino, A.J. e Reed, W.N., J. Polym. Sci., 26, 499 (1959)

93. Khan, H.U. e Waderha, B.M.L., Polymer, 22, 488 (1981)
94. Sundardi, F. e Kadariah, S., J.Appl. Polym. Sci., 29, 1515 (1984)
95. Tripathi, K.C.; Sarma, P.R. e Gupta, H.M. J. Polym. Sci.: Polym. Let. Ed., 16, 629 (1978)
96. Sarma, P.R.; Tripathi, K.C. e Gupta, H.M., J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 18, 2609 (1980)
97. Barros, G.G. de; Vieira, V.W. e Galembeck, F., Polym. Bull., no prelo (1988)
98. Fluck, E.; Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, Goldanskii, V.I. e Herber, R.H. (editores) (Academic Press, (1968)
99. Sarma, P.R.; Gupta, H.M. e Tripathi, K.C. Proc. International Conference of the Applications of Mössbauer Effect, Indian National Academy (1982) p. 409
100. Coey, J.M.D.; Meagher, A.; Kelly, J.M. e Vos, J.G., J.Polym. Sci.: Polym Chem. Ed., 22, 303 (1984)