

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUIMICA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

POLI(EPICLORIDRINA): SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Danielle Ladeira Seibnitz Guanaes

Engenheira Química, UFRJ/ 1997

Prof. Dr. Edison Bittencourt

Orientador

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas, Julho de 2004.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

G931p

Guanaes, Danielle Ladeira Seiblitz

Poli(epicloridrina): síntese e caracterização / Danielle Ladeira Seiblitz Guanaes. --Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Edison Bittencourt.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Epicloridrina. 2. Polimerização. I.Bittencourt, Edison. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

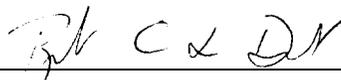
Dissertação de Mestrado defendida por Danielle Ladeira Seiblitiz Guanaes e aprovada em 16 de Julho de 2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr Edison Bittencourt. - Orientador

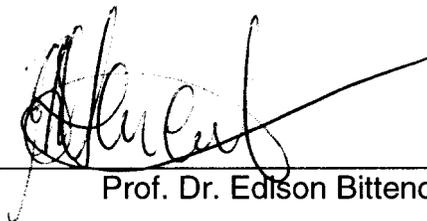


Prof. Dr. Lúcia H. Innocentini Mei



Prof. Dr. Rita de Cassia Lazzarini Dutra

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Edison Bittencourt', is written over a horizontal line. The signature is stylized and cursive.

Prof. Dr. Edison Bittencourt - Orientador

AGRADECIMENTOS

Neste trabalho contei com a colaboração e incentivo de várias pessoas, sendo todas fundamentais para a sua realização e conclusão, apesar de todas as dificuldades encontradas.

Aos meus pais, Rogério e Sybill, e Luciana, minha querida irmã, que me incentivaram e deram apoio para iniciar este mestrado e ao Exército Brasileiro que me apoiou e liberou em tempo integral para a sua realização.

Aos amigos adquiridos aqui em Campinas (Valverde, Ara, Yony, Sérgio, Juliana e Rodrigo) que me auxiliaram na minha adaptação à cidade e aos antigos amigos (Peixoto, Quelhas, Flávia/São Gonçalo, Mônica, Heine, Cristina, Dani, Flávia/PedroII) que mantiveram o contato e estiveram sempre comigo apesar da distância que nos separava.

Aos professores do Departamento de Tecnologia de Polímeros, pelos conhecimentos transmitidos e em especial ao Prof. Edison Bittencourt, que aceitou ser meu orientador, e ao Prof. Sérgio pela paciência e ajuda para resolver todos os tipos de problemas.

Ao Prof. Eberlin e Adão, Instituto de Química/ Unicamp, pela sugestão criativa das análises de espectrometria de massa por MALDI-TOF para verificar o grupo terminal da poli(epicloridrina) e pela possibilidade de realizá-las.

Ao Prof. Mauricio Constantino, USP/ Ribeirão Preto, por ter cedido os reagentes necessários que possibilitaram a realização da parte experimental desta dissertação.

Ao Prof. Ronaldo Pilli e Nilton pelo auxílio na preparação dos reagentes e pela transmissão dos conhecimentos de como se trabalhar em condições anidras, essenciais para a realização deste trabalho.

Aos amigos Lúcio e Rodolfo pela realização das análises de GPC e FT-IR, respectivamente e Alexandre, Daniel, Fontana (Vidraria/IQ/Unicamp) pela boa vontade e presteza na realização de serviços diversos.

"Jamais considere seus estudos como uma obrigação,
mas como uma oportunidade invejável para aprender a
conhecer a influência libertadora da beleza do reino
do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para
proveito da comunidade à qual seu trabalho pertencer"

Albert Einstein

RESUMO

Uma das alternativas muito estudada para obtenção de propelentes com uma maior energia é a da utilização de polímeros energéticos. Nesta linha de pesquisa, diversos estudos têm sido desenvolvidos com o polímero de glicidil azida, *Glycidyl Azide Polymer* (GAP). A sua síntese envolve a polimerização da epicloridrina seguida pela azidação, onde os átomos de cloro são substituídos por grupos azido. As hidroxilas livres que possibilitam a cura do GAP durante o processamento do propelente provem da poli(epicloridrina) (PECH). Assim, um dos objetivos deste trabalho foi a identificação de uma rota de síntese que gerasse uma PECH com terminação hidroxila.

Para obtenção desse polímero, a polimerização catiônica por abertura de anel da epicloridrina deve ser conduzida na presença de um álcool, iniciador, e uma ácido de Lewis. De acordo com a literatura, as condições da polimerização, tais como velocidade de adição do monômero, temperatura e iniciador, podem influenciar algumas das propriedades do produto final. Por meio da utilização de um planejamento fatorial 2^3 foi verificada a influência das condições de polimerização na massa molar e na polidispersividade do produto final.

Os métodos utilizados neste estudo foram: espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para determinação das ligações químicas, espectrometria em massa (MS) MALDI-TOF para unidade repetitiva e grupo terminal e cromatografia de permeação em gel (SEC) para massa molar e polidispersividade.

ABSTRACTS

One of the alternatives studied to obtain propellants with higher energy is through the use of energetic polymer. In this line of investigation, many researches have been developed with the Glycidyl Azide Polymer(GAP). Its synthesis involve the epichlorohydrin polymerization followed by the azidation, where the chloro atoms are substituted by the azide groups. The free hydroxyl groups which make possible the GAP cure during the propellant processing came from the polyepichlorohydrin (PECH). Then, one of the objectives of this work was the identification of a synthesis route that generate a PECH with a hydroxyl end group.

To obtain this polymer, the epichlorohydrin cationic ring opening polymerization must be conducted in presence of an alcohol, initiator, and a Lewis acid. According to literature, the polymerization conditions, such as monomer addition rate, temperature and initiator influence some end product properties. Using a experimental design 2^3 it was verified the influence of the polymerization conditions in the molecular weight and in the polydispersion of the end product.

The analysis methods used in this work was infrared for the chemical bonds determination, MALDI-TOF mass spectrometry for the repeating unit and terminal group masses and gel permeation chromatography for molecular weight and polydispersition.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
1. GLYCIDYL AZIDE POLYMER.....	5
1. Características	5
2. Histórico	6
2. EPICLORIDRINA.....	7
1. Características	7
2. Rotas de síntese	9
3. POLI(EPICLORIDRINA).....	10
1. Características	10
2. Processo industrial	11
3. Histórico	12
3. POLIMERIZAÇÃO CATIONICA DA EPICLORIDRINA POR ABERTURA DE ANEL EM PRESENÇA DE UM ÁLCOOL.....	19
1. Iniciação	19
2. Mecanismo de terminação de cadeia ativa	21
3. Mecanismo de monômero ativado	24
4. Taxas de propagação	25
5. ANÁLISES.....	26
1. Estado físico	26
2. Ligações químicas	26
3. Unidade repetitiva	27
4. Grupo terminal	28

5. Peso molecular	28
3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4. 1. MATERIAIS.....	37
1. Monômero	37
2. Iniciador	37
3. Catalisador	37
4. Solvente	37
5. Atmosfera inerte	38
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
3. CARACTERIZAÇÃO DA PECH.....	40
1. Estado físico	40
2. Ligações químicas	40
3. Unidade repetitiva	40
4. Grupo terminal	42
5. Peso molecular e polidispersividade	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
1. ESTADO FÍSICO.....	43
2. ESTRUTURA QUÍMICA.....	43
3. UNIDADE REPETITIVA.....	43
4. GRUPOS TERMINAIS.....	47
5. PESO MOLECULAR.....	54
6. POLIDISPERSIVIDADE.....	58
6. CONCLUSÕES	62

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
ANEXOS.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Reação de cura entre um poliol e um isocianato.....	1
Figura 1.2. Estrutura do GAP.....	2
Figura 1.3. Reação de síntese do GA.....	3
Figura 1.4. Reação de síntese do GAP.....	3
Figura 2.1. Estruturas da epiclorigrina.....	7
Figura 2.2. Estrutura química do anel de epóxi ou de oxirano.....	7
Figura 2.3. Reação de catálise ácida.....	8
Figura 2.4. Reação de catálise básica.....	8
Figura 2.5. Fórmula da poli(epiclorigrina)	10
Figura 2.6. Processo de Polimerização em Emulsão da Daiso.....	12
Figura 2.7. Catalisador quelato de Vandenberg.....	14
Figura 2.8. Mecanismo de Vandenberg para polimerização de epoxis.....	14
Figura 2.9. Iniciação dos mecanismos AM e ACE.....	16
Figura 2.10. PECH sintetizada por Yu.....	17
Figura 2.11. Formação do sistema de iniciação.....	19
Figura 2.12. Dietil eterato de trifluoreto de boro.....	20
Figura 2.13 . Ativação do monômero.....	20
Figura 2.14. Iniciação do mecanismo ACE.....	21
Figura 2.15. Reação de propagação do mecanismo ACE.....	21
Figura 2.16. Reação de transferência de cadeia.....	22
Figura 2.17. Formação de um dímero cíclico.....	23
Figura 2.18. Reação de terminação com o contra-íon.....	23
Figura 2.19. Iniciação do mecanismo AM.....	24

Figura 2.20. Reação de propagação do mecanismo AM.....	24
Figura 2.21. Espectro de infravermelho padrão da PECH.....	27
Figura 4.1. Etileno glicol e glicerina.....	37
Figura 4.2. Esquema de polimerização.....	39
Figura 4.3. Matrizes testadas durante as análises de MALDI-TOF.....	41
Figura 5.1. FT-IR da PECH sintetizada nas condições Lenta/ EG/ 25°C.....	43
Figura 5.2. Espectro de massa da PECH sintetizada nas condições Lenta/ EG/ 25°C indicando a presença de suas séries.....	44
Figura 5.3. Faixa do espectro de massa entre 1. 000 e 1.160 da PECH sintetizada nas condições Lenta/ EG/ 25°C que indica a presença de duas séries de picos (S1 e S2).....	45
Figura 5.4. Distribuição isotópica da epicloridrina, fornecida pelo programa <i>Molecular Weight Calculator</i>	47
Figura 5.5. Gráficos da série 1 das polimerizações realizadas em presença de EG.....	48
Figura 5.6. Gráficos da série 2 das polimerizações realizadas em presença de EG.....	48
Figura 5.7. Gráficos da série 1 das polimerizações realizadas em presença de GLI.....	49
Figura 5.8. Gráficos da série 2 das polimerizações realizadas em presença de GLI.....	49
Figura 5.9. Distribuição isotópica dos álcoois e água s com sódio.....	51
Figura 5.10. Comparação do espectro de massa experimental com simulado isotópico contendo.....	52

Figura 5.11. Fórmulas dos polímeros sintetizados.....	52
Figura 5.12. Cromatogramas para as polimerizações conduzidas em presença de EG e a 25°C.....	54
Figura 5.13. Gráfico da probabilidade normal <i>versus</i> efeitos ordenados.....	56
Figura 5.14. Gráficos da influência dos efeitos e da interação significativos no peso molecular do produto final.....	57
Figura 5.15. Gráfico da probabilidade normal <i>versus</i> o resíduo do peso molecular.	58
Figura 5.16. Probabilidade normal dos efeitos estimados ordenados.....	60
Figura 5.17. Gráfico da influência da velocidade de adição na polidispersividade..	60
Figura 5.18. Gráfico da probabilidade normal <i>versus</i> o resíduo da polidispersividade.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Características do GAP produzido pela SNPEe 3M.....	5
Tabela 2.2. Rotas de síntese da epícloridrina.....	9
Tabela 2.3 . Bandas características da PECH.....	26
Tabela 2.4. Técnicas existentes para verificação do peso molecular.....	30
Tabela 3.1. Fatores e seus níveis.....	32
Tabela 3.2. Resultados que serão obtidos no PF.....	33
Tabela 3.3 . Constantes do contraste para o planejamento 2^3	33
Tabela 4.1. Características dos reagentes.....	38
Tabela 4.2. Relação entre os reagentes utilizados em cada polimerização.....	39
Tabela 5.1. Primeiro pico da série isotópica da PECH para a polimerização conduzida com Rápida/ EG/ 25°C.....	46
Tabela 5.2. Unidade repetitiva e desvio das PECH sintetizadas.....	46
Tabela 5.3. Massa do iniciador/agente de transferência + íon cationizante.....	50
Tabela 5.4. Massa do iniciador/ag. transferência + íon cationizante considerando o primeiro pico da distribuição isotópica.....	51
Tabela 5.5. Quantidade de água nos reagentes.....	53
Tabela 5.6. Resultados do M_n	55
Tabela 5.7. Estimativa dos efeitos.....	55
Tabela 5.8. Resíduo dos valores obtidos em relação aos calculados pelo modelo.	58
Tabela 5.9. Resultados da polidispersividade.....	59
Tabela 5.10. Estimativa dos efeitos.....	59
Tabela 5.11. Resíduo dos valores experimentais em relação aos teóricos.....	61

NOMENCLATURA

LATINA

[EG]	Concentração de etileno glicol
M	Massa (g)
V	Volume (ml)
d	Densidade (g/ml)
x	Variável que representa efeito e interações do modelo estatístico ajustado
P	Probabilidade
ΔH_f	Entalpia de formação (cal/g)
T_g	Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)
M_w	Peso molecular ponderal médio
M_n	Peso molecular numérico médio
DP	Grau de polimerização
k_p	Constante da taxa de polimerização
[OH]	Concentração de hidroxilas
A	Efeito da velocidade de adição
B	Efeito do iniciador
C	Efeito da temperatura
AB, AC, BC	Interações de segunda ordem dos efeitos
ABC	Interações de terceira ordem dos efeitos

GREGAS

μ	Média
α	Variável que representa o efeito A
τ	Variável que representa o efeito B
γ	Variável que representa o efeito C
$\alpha\tau$	Variável que representa a interação entre A e B
$\alpha\gamma$	Variável que representa a interação entre A e C
$\tau\gamma$	Variável que representa a interação entre B e C
$\alpha\tau\gamma$	Variável que representa a interação entre A, B e C
β	Coefficiente de regressão do modelo estatístico

SUBSCRITOS

0	inicial
cat	Ion cationizate
in/at	Iniciador ou agente de transferência
pico	Pico tomado como referência
pico+1	Pico seguinte a “pico”
1	Velocidade de adição do monômero
2	Iniciador
3	Temperatura
P_j	Probabilidade do elemento de posição j
ur	Unidade repetitiva
cons	Reagente consumido num tempo t

ABREVIATURA

GAP	Polímero de glicidil azida
PECH	Poli(epicloridrina)
ECH	Epicloridrina
CROP	Polimerização catiônica por abertura de anel
GA	Glicidil azida
ACE	Terminação de cadeia ativa
AM	Monômero ativado
GPC	Cromatografia por permeação em gel
EGM	Etileno glicol metacrilato
PD	Polidispersividade
RMN	Ressonância nuclear magnética
VPO	Osmometria de pressão de vapor
HTPB	Polibutadieno líquido hidroxilado
DCM	Diclorometano
EG	Etileno glicol
GLI	Glicerina
PS	Poliestireno
RI	Índice de refração
PN	Probabilidade normal
THF	Tetrahidrofurano
UV	Ultravioleta
MALDI- TOF	<i>Matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight</i>

FT-IR Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier

SIGLAS

SNPE *Société Nationale des Poudres et Explosifs*

IUPAC *International Union of Pure and Applied Chemistry*

ASTM *American Standard Testing and Materials*

CAPITULO 1. INTRODUÇÃO

Propelente pode ser definido como uma mistura homogênea ou heterogênea de materiais combustíveis e oxidantes que ao ser deflagrado produz uma energia capaz de efetuar a propulsão de um corpo sólido, como por exemplo projeteis de armas e foguetes.^{1,2}

O *composite* é um tipo de propelente sólido heterogêneo obtido através da mistura de pelo menos um combustível e um oxidante quimicamente distintos. O oxidante é geralmente um sal oxigenado finamente dividido e que está disperso no combustível. Os combustíveis, que também agem como ligantes, podem ser hidrocarbonetos de alto peso molecular, como o alcatrão e o asfalto, ou polímeros. O oxidante mais utilizado é o perclorato de amônio, enquanto que o combustível é o polibutadieno líquido hidroxilado, também conhecido como HTPB ou PBLH.¹

Os compósitos a base de polímeros funcionalizados, ou pré-polímeros, são preparados através da mistura deste com o oxidante, o plastificante e outros ingredientes da composição. Após a dispersão e a homogeneização da mistura, adiciona-se o isocianato que funciona como agente de cura para que sejam formadas as reticulações responsáveis pelas propriedades mecânicas e pela estabilidade estrutural,³ Figura 1.1.



Figura 1.1. Reação de cura entre um polioliol e um isocianato

A necessidade de munições com vulnerabilidade e detectabilidade reduzidas, maior desempenho energético, melhores propriedades mecânicas e que poluam menos o meio ambiente durante a sua produção, utilização e disposição tem orientado as pesquisas de novos produtos.^{3, 4, 5}

¹ Martho, A. *Propelentes e Explosivos*. Ago-nov 1998. Notas de aula.

² Ferreira, A.B.H. In: *Dicionário Aurélio Básico da Língua Portuguesa*. São Paulo: Folha de São Paulo, 1988.

³ Eroglu, M. S.; Güven, O. *Polymer* **1998**, 39(5), 1173-1176.

⁴ Finck, B.; Graindorge, H. Int. Ann. Conf. ICT, 27th, 1996, Karlsruhe. Proceedings...23/ 1-13.

⁵ Jones, D. E. G.; Malechaux, L.; Augsten, R. A. *Thermochim. Acta* **1994**, 242, 187-197.

Dentre as alternativas que têm sido estudadas para aumentar o desempenho energético dos propelentes podem ser citados o desenvolvimento de polímeros energéticos e de novos oxidantes e o aumento da densidade de carregamento de sólidos. Como o desempenho energético do propelente é proporcional a entalpia de formação dos reagentes, ΔH_f , a utilização de polímeros com baixa energia ou inertes, tem sido evitada, pois eles diluem a grande contribuição energética dos oxidantes.⁶ Assim, a utilização de polímeros energéticos, que possuem uma maior energia que os polímeros inertes, tem sido encarado como uma alternativa muito promissora.^{7,8}

Os polímeros energéticos são obtidos através da inserção de grupos explosóforos ao longo da cadeia principal ou nas cadeias laterais.⁹ Um grupo que tem sido muito estudado é o azido, N_3 . Inicialmente achava-se que compostos que continham este grupo não podiam ser utilizados em propelentes sólidos devido a conhecida sensibilidade da azida de chumbo e da triazida de cianureto, que são utilizadas como iniciadores de cargas explosivas e propelentes. Entretanto, estudos iniciais demonstraram que ele possui propriedades físicas aceitáveis para a sua utilização na formulação de propelentes.^{7,8}

Assim, em 1976 iniciou-se a síntese de polímeros funcionalizados com terminação hidroxila e grupo energético azido. Um dos polímeros energéticos mais pesquisados desde então é o *Glycidyl Azide Polymer* ou GAP, Figura 1.2.

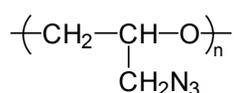


Figura 1.2. Estrutura do GAP

De acordo com FRANKEL *et al.* (1992)⁷ inicialmente tentou-se sintetizar o GAP através da polimerização da glicidil azida, *Glycidyl Azide* ou GA. O GA foi preparado a

⁶ Ahad, E. Int. Ann. Conf. ICT, 21st, 1990, Karlsruhe. Anais... 5/1-13.

⁷ Frankel, M B; Grant, L R; Flanagan, J E. *J. Propul. Power* **1992**, 8(3), 560-563.

⁸ Ou, Y.; Chen, B.; Yan, H.; Jia, H.; LI, J.; Dong, S. *J. Propul. Power* **1995**, 11(4), 838-847.

⁹ Ping, W.; Zhongjun, X.; Zhong, W.; Changging, L. Int. Ann. Conf. ICT, 27th, 1996, Karlsruhe. Anais... 251-10.

partir da epicloridrina (ECH) tratada com ácido hidrazóico e ciclizada com uma base, Figura 1.3.

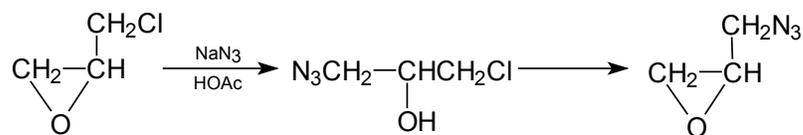


Figura 1.3. Reação de síntese do GA⁷

A polimerização da GA não obteve sucesso uma vez que o monômero é pouco reativo. Assim, passou a ser pesquisada a síntese da GAP a partir da polimerização da epicloridrina seguida por uma azidação, sendo este método descrito em vários artigos e patentes publicados até o presente momento, Figura 1.3.⁷

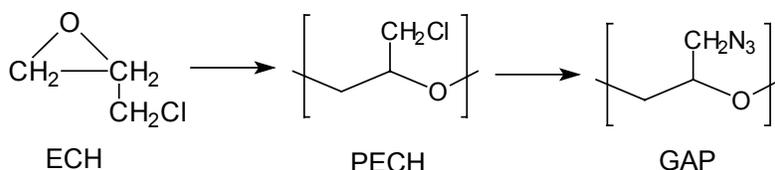


Figura 1.4. Reação de síntese do GAP⁷

Assim, algumas das propriedades do GAP já são definidas durante a polimerização da epicloridrina. Desta forma, o principal objetivo deste trabalho é a síntese e caracterização da poli(epicloridrina) (PECH) líquida com terminação hidroxila como uma primeira etapa para a obtenção do GAP. Este objetivo visa o desenvolvimento de uma tecnologia nacional para a produção deste polímero, uma vez que a sua importação é restrita, pois é considerado um material estratégico.

De acordo com a literatura, a poli(epicloridrina) com terminação hidroxila pode ser sintetizada através de uma polimerização conduzida na presença de um álcool e um catalisador, onde dois mecanismos coexistem e competem entre si. Como um dos

mecanismos pode gerar subprodutos, o que diminui o rendimento da reação e altera as propriedades do produto final, o objetivo deste trabalho é verificar como as condições de polimerização influenciam as características da PECH destinada a fabricação do GAP.

As características verificadas neste estudo foram as ligações químicas, a massa da unidade repetitiva e do iniciador ou agente de transferência presente na estrutura da PECH, o peso molecular e a polidispersividade.

CAPITULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. GLYCIDYL AZIDE POLYMER

1. Características

Dependendo do peso molecular da GAP ele pode ter basicamente duas utilizações na fabricação de propelentes.^{7,9}

- Alto peso molecular ($1.500 < M_w < 3.000$): é utilizada como prepolímero, sendo produzida através de um processo em duas etapas: a polimerização da epiclорidrina e a azidação.
- Baixo peso molecular ($M_w \approx 500$): tem uso como plastificante energético, sendo produzida através de um processo em duas etapas e mais recentemente em uma etapa onde a polimerização da ECH é realizada em presença da azida de sódio e sem o uso de catalisador.

O processamento de propelentes à base de GAP é similar ao de prepolímeros inertes, assim a terminação hidroxila do GAP tem como objetivo a sua cura com um isocianato para a formação de uma ligação poliuretânica.^{9,10}

Atualmente existem dois fabricantes mundiais de GAP: Société Nationale des Poudres et des Explosifs (SNPE) na França, e 3M nos Estados Unidos. As características do GAP comercializado pela SNPE e pela 3M constam na Tabela 2.1.^{4,11}

Tabela 2.1. Características do GAP produzido pela SNPE^(a) e 3M^(b)

Características	GAP DIOL ^(a)	GAP TRIOL ^(a)	Polyol 5527 ^(b)	Diol L-9961 ^(b)
Mn	1.700±300	≥900	5.500	2.400
Funcionalidade	2,0	2,5 - 3,0	2,7	2,0
T_g(�C)	-45	-45	-	-
ΔH_f (cal/g)	+280	+280	-	-

¹⁰ Ampleman, G. ; Desilets, S.; Marois, A. Int. Ann. Conf. ICT, 27th,1996, Karlsruhe. Anais...132/1–12.

¹¹ Kosowski, B. Fax recebido em 27 Agosto 2001.

2. Histórico

A primeira síntese da GAP foi citada por Vandenberg em 1972, onde a poli(epicloridrina), com peso molecular de 25.000g/ mol, amorfa ou cristalina foi utilizada como matéria-prima.¹² Entretanto, apenas em 1982, numa conferência do ICT, a GAP teve a sua utilidade associada à fabricação de propelentes anunciada pela primeira vez.⁸

As primeiras sínteses consistiam apenas da substituição do cloro pelo grupo azido e geravam um produto linear com um peso molecular de até 3.000. Assim, em 1981 Frankel *et al.* sintetizaram um GAP com peso molecular de 3.000 e funcionalidade 2 e dois anos depois um linear atático com grupos hidroxílicos secundários e um peso molecular variando entre 1000 e 3000 g/ mol.^{8,12}

Alguns anos mais tarde surgiu a GAP ramificada e com uma funcionalidade variando entre 6,9 e 11,0 desenvolvido por AHAD (1991). Este processo envolvia a degradação da poli(epicloridrina) comercial, seguida pela sua reação com azida de sódio num solvente apropriado.⁶

Em 1996, AMPLEMAN *et al.* obtiveram uma GAP linear, mas com uma funcionalidade maior que 2. A rota de síntese envolvia a epoxidação da PECH com peso molecular médio (M_w) de 2.000 em condições básicas seguida pela abertura do anel formado e azidação.¹⁰

PING *et al.* (1996)⁹ constataram a dificuldade de preparar GAP com peso molecular maior que 500.000 por causa da influência de uma série de fatores como tempo e temperatura de reação, razão dos reagentes, estabilizantes, catalisadores, etc...

BOCHU e AMPLEMAN (1996)¹² verificaram que a isotaticidade do GAP permanece inalterada após a azidação, mas este não apresenta nenhuma cristalinidade, diferentemente da PECH.

¹² Brochu, S.; Ampleman, G. *Macromolecules* **1996**, 29(17), 5539-5545.

2. EPICLORIDRINA

1. Características

A epícloridrina (ECH) é um composto que contém um anel epóxido opticamente ativo, Figura 2.1, sendo muito importante na síntese orgânica por ser considerada uma unidade quiral versátil.¹³



Figura 2.1. Estruturas da epícloridrina¹³

Epóxidos são éteres que contém um anel triangular, onde um átomo de oxigênio está ligado a dois outros átomos de carbono já ligados, Figura 2.2. Eles são altamente reativos devido a facilidade com que se abre o anel, que possui uma grande tensão, sendo por isto uma fonte de carbono eletrofílico. Os ângulos de ligação do anel são de aproximadamente 60°, enquanto que o ângulo tetraédrico do carbono vale 109,5° e 110° em éteres de cadeia aberta.¹⁴

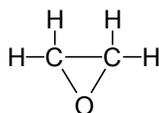
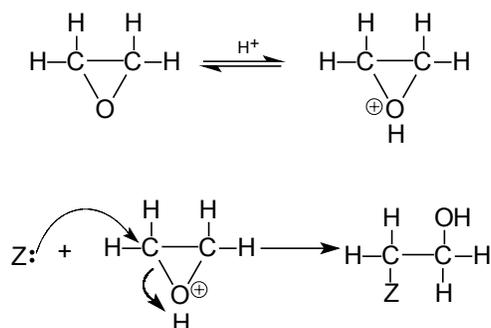


Figura 2.2. Estrutura química do anel de epóxi ou de oxirano¹⁴

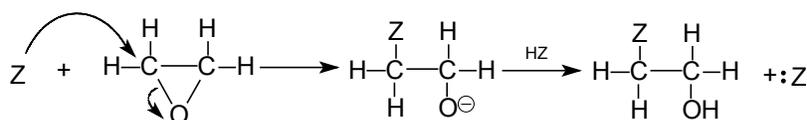
Os epóxidos podem sofrer uma cisão catalisada por ácido ou base. No caso da cisão catalisada por ácido, Figura 2.3, se transformam no intermediário epóxido protonado, sendo suscetíveis ao ataque de reagentes nucleófilos.¹⁴

¹³ Kasai, N; Suzuki, T; Furukawa, Y. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **1998**, 4, 237-252.

¹⁴ Morrison, R. T; Boyd, R. N. In: *Química Orgânica*, 10ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian: 1993; pp 663-673.


Figura 2.3. Reação de catálise ácida¹⁴

No caso da cisão catalisada por base, forma-se um ânion intermediário. O fato da reatividade do epóxido não protonado ser menor é contrabalançado pelo caráter mais básico do reagente (alcoxido, fenoxido, amoníaco, etc.), Figura 2.4.¹⁴


Figura 2.4. Reação de catálise básica¹⁴

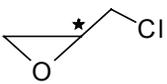
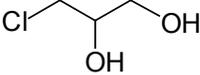
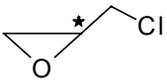
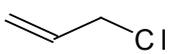
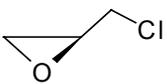
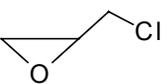
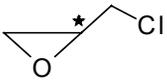
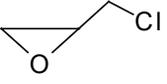
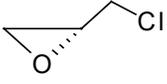
Em princípio, num anel de epóxido qualquer um dos átomos de carbono pode sofrer ataque nucleófilo, assim num simétrico, os dois carbonos são equivalentes, podendo o ataque se ocorrer em um dos dois ou outro. Já no caso de um epóxido assimétrico, como é o caso da epícloridrina, os carbonos não são equivalentes e o produto da reação depende do carbono que é preferencialmente atacado. O ponto de ataque depende se a reação é catalisada por ácido ou base. No caso da cisão catalisada por ácido, o nucleófilo ataca o átomo de carbono mais substituído, mas no caso da cisão catalisada por uma base, o átomo atacado será o menos substituído. Em ambos os casos a reação é do tipo S_N2 , isto é, a cisão da ligação carbono-oxigênio e o ataque pelo nucleófilo se dão numa única etapa.¹⁴

2. Rotas de síntese

A epícloridrina racêmica é produzida a partir de 2,3-dicloro-1-propanol (DCP) e 1,3-dicloro-2-propanol e é utilizada na produção de resinas e borrachas epoxi, adesivos, tintas e como intermediário na síntese de remédios e agroquímicos. A produção mundial total em 1995 era superior a 743.000 toneladas.^{13, 15}

A primeira síntese de ECH foi realizada por Baldwin *et al.* em 1978 a partir de d-manitol. Atualmente, existem vários métodos para a fabricação de ECH e que estão descritos na Tabela 2.2.¹³

Tabela 2.2. Rotas de síntese da epícloridrina

Composto inicial	ECH obtida	Método de preparo	Pureza ótica (%)	Rendimento (%)
d-manitol		Síntese orgânica	R > 99 S > 99	27
		Resolução via diastomero com d-canfor quinona	R > 99 S > 99	26
		Oxidação microbiana	R > 98 S > 20	-
		Reação de abertura de anel	R > 98 S > 98	18
		Degradação estereoseletiva	R > 98	19

¹⁵ Vandenberg, E. J. *Synthetic Rubber* **1965**, Out, p.1139-1143.

3. POLI(EPICLORIDRINA)

1. Características

A poli(epicloridrina), 1-cloro-2,3-epoxipropano, é um polieter alifático com cadeias laterais de clorometil e saturada, resultante da polimerização da epicloridrina, sendo também conhecida como elastômero de epicloridrina (nome usual), clorometiloxirano (ASTM) e oxi(clorometil)etileno (IUPAC), Figura 2.5.^{16, 15} Como nos polieteres a presença de átomos de oxigênio contribui enormemente para a flexibilidade da cadeia, sendo esperado um comportamento elastômérico da PECH.¹⁶

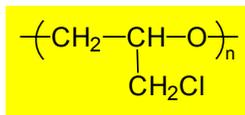


Figura 2.5. Fórmula da poli(epicloridrina)

Os elastômeros de epicloridrina facilmente realizam reações de substituição nucleofílica no grupo pendente de clorometil, que é sitio para muitos sistemas de vulcanização.¹⁷

A vulcanização pode ser realizada por diversos agentes, podendo utilizar enxofre ou sistemas doadores de enxofre, entretanto as melhores propriedades físicas só são atingidas através do uso de diaminas, tiureas, tiadiazoles, trimercapto triazines e imidazoles.^{15, 18, 19}

Os elastômeros de poli(epicloridrina), são importantes comercialmente porque o seu vulcanizado oferece uma combinação de resistência ao calor, ao combustível e ao óleo, resistência ao ozônio e flexibilidade a baixa temperatura. Ao mesmo tempo fornecem uma excelente resistência a permeação de vapor de hidrocarbonetos, fluorocarbonos e ar, sendo

¹⁶ Vairon, Spassky, N. In: *Industrial Cationic Polymerizations Cationic Polymerizations – Mechanisms, synthesis and applications*. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1996.

¹⁷ Mark, H. F; Bikales, N. M; Overberg, C. G; Menges, G. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2^a ed. John Wiley & Sons, 1986. v.6.

¹⁸ HYDRIN ELASTOMERS. Catalogo da Zeon Chemicals Inc.

por isto um concorrente da borracha butílica. Suas principais aplicações são em produtos na área de combustíveis, diafragma, isolantes, bombas e componentes de válvulas.^{16, 17, 18, 20}

2. Processo industrial

A maioria dos processos industriais para a produção da PECH elastomérica de alto peso molecular utiliza o processo desenvolvido por Vandenberg em que é utilizado um iniciador organometálico.^{12, 19}

De acordo com MARK *et al.* (1986)¹⁷, a polimerização comercial é conduzida através de um processo contínuo onde o solvente, catalisador e o monômero são alimentados continuamente num reator *back-mixed* mantido na temperatura desejada, similar ao fluxograma do processo da Daiso²¹ da Figura 2.6. Uma composição uniforme de produto é atingida através de ajustes na taxa de alimentação do catalisador. O peso molecular é controlado pela temperatura de polimerização.

A polimerização é geralmente conduzida num processo em solução a 40-130°C utilizando um solvente aromático como benzeno ou tolueno. Os catalisadores empregados são alquilaluminio-água, e alquilaluminio-água-acetilacetona. A propagação da cadeia segue um mecanismo catiônico coordenado. O produto pode ser isolado por uma coagulação aquosa, mas antes é adicionado a solução de polímero um estabilizante para a proteção durante a estocagem do tipo bloqueador de fenois, tal como bis(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibenzil) hidrazina e bis[o-etil(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibenzil)fosfato] de cálcio. Após a coagulação, o elastômero inchado com água é seco e empacotado.¹⁷

¹⁹ Penczek, S.; Kubisa, P.; Matyjaszewski, K. Cationic ring opening polymerization. Part II: Synthetic applications. *Adv. Polym. Sc.* **1985**, 68-9, 1-298.

²⁰ Leach, W R. *Rubber World* **1965**, Nov, 71-73.

²¹ Catálogo da Daiso

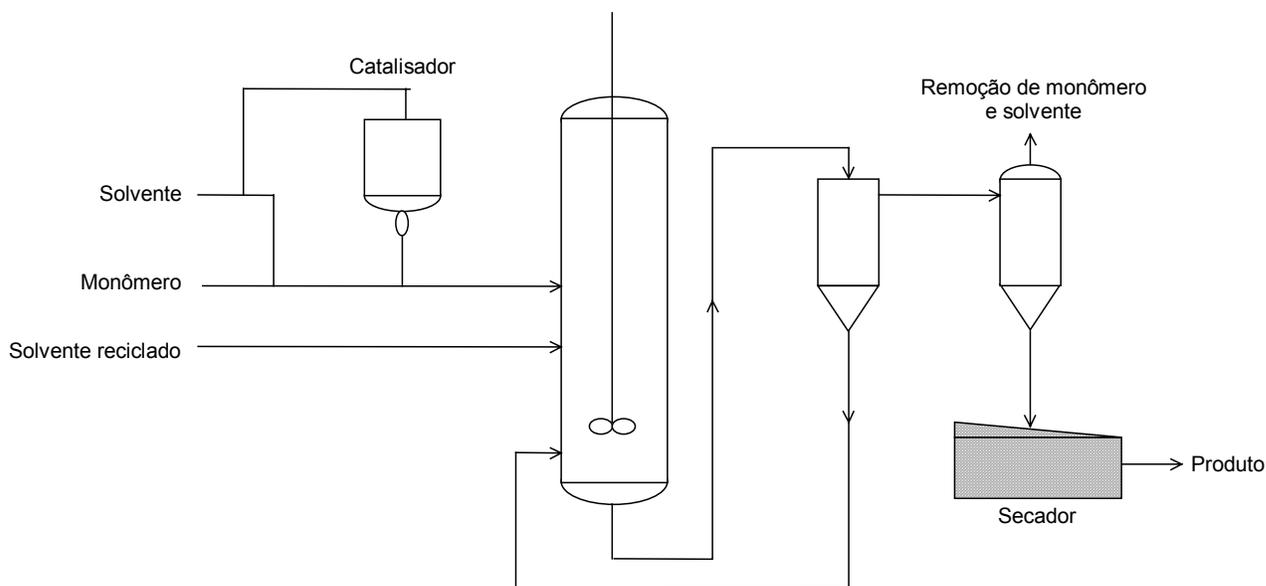


Figura 2.6. Processo de polimerização em emulsão da Daiso²¹

Atualmente a PECH é produzida nos Estados Unidos pela Zeon Chemicals Company, uma filial da Nippon Zeon, e no Japão pela Nippon Zeon e pela Daiso. A produção anual total de PECH está estimada em 10.000 toneladas.^{16, 22}

3. Histórico

Os oxiranos ou α -epóxis são monômeros heterocíclicos que polimerizam por mecanismo de abertura de anel catiônico, aniônico ou coordenado. A habilidade da abertura do anel por um destes processos depende da estrutura e do número de substituintes do epóxi.^{19, 23, 24} A polimerização de mono e di-substituídos com catalisadores aniônicos, catiônicos e coordenados ocorre através de uma completa inversão de configuração átomo de carbono da abertura do anel.²² A epícloridrina é polimerizada apenas via mecanismo catiônico e em alguns casos coordenado, gerando um polímero isotático e atático.²⁴

²² Vandenberg, E. J. *ACS Sym. Ser.* **1992**, 496, 2-23.

²³ Spassky, N. Ring-opening polymerisation. *Rapra Technology* **1995**, 8(1), 3-34.

²⁴ Kubisa, P. Cationic polymerization of heterocyclics. In: Mstyjaszewski, K.; Pugh, C. *Cationic Polymerizations: Mechanisms, synthesis and applications*. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1996.

Em 1956, segundo Rose²⁵, vários exemplos de polimerização de éteres cíclicos eram encontrados na literatura. Entretanto, a maioria dos processos gerava um produto de baixo peso molecular que não encontrava aplicações comerciais de importância, havendo apenas duas exceções. A primeira exceção era o poli(óxido de etileno) que foi citado pela primeira vez na literatura por Staudinger em 1933, mas a sua comercialização só foi iniciada em 1957 pela Union Carbide após o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos.^{15, 16} A segunda foi o poli(óxido de propileno) descoberto pela Dow Chemical em 1955.¹⁵

Quando em 1957 Vandenberg descobriu uma nova família de catalisadores que possibilitou a polimerização de epoxis para a obtenção de poliésteres de alto peso molecular, tornou-se possível a sua fabricação industrial. Esses novos catalisadores eram derivados da reação de compostos organometálicos, tal como o triálquil alumínio ($AlEt_3$), com água.^{15, 16, 22} Eles passaram a ser utilizados na síntese de polímeros e copolímeros cristalinos e amorfos de alto peso molecular a partir de uma variedade de epóxis em presença de um solvente orgânico inerte, a temperaturas moderadas e com uma quantidade mínima de catalisador. Para o término da polimerização um álcool era acrescentado e o catalisador era removido através de um tratamento apropriado. O produto era então recuperado por precipitação, filtração e evaporação do solvente, dependendo das propriedades do polímero.¹⁵

Inicialmente, havia a hipótese de que o catalisador composto de um organometálico e água era coordenativo, fazendo com que o epóxi coordenasse com o metal antes da sua inserção na cadeia. Para desvendar o mecanismo de tal polimerização foi utilizado um agente quelante, tal como a acetilacetona, para bloquear o sítio coordenativo do alumínio e impedir a polimerização, Figura 2.7. Diferente do que se imaginava, o novo sistema catalítico se mostrou mais eficiente do que o anterior e passou a ser chamado de catalisador quelato.^{16, 22}

²⁵ Rose, J. B. *J. Chem. Soc.* **1956**, Mar, p. 546-555.

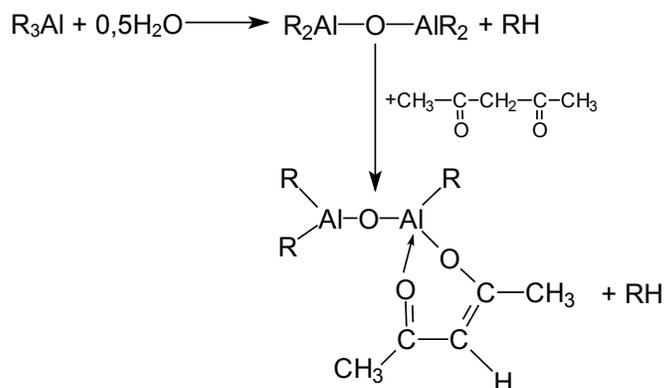


Figura 2.7. Catalisador quelato de Vandenberg^{16, 22}

O mecanismo proposto por Vandenberg para a polimerização de epóxis envolve dois átomos de metal (alumínio) para tornar possível o ataque ao átomo de carbono primário do epóxi. Neste mecanismo, o epóxi é coordenado com um átomo de alumínio antes do ataque pela cadeia propagante no átomo de alumínio adjacente. As ligações coordenadas na estrutura do catalisador são necessárias para mover a cadeia polimérica propagante de um metal para o adjacente sem alteração na valência do metal, Figura 2.8.^{16, 22}

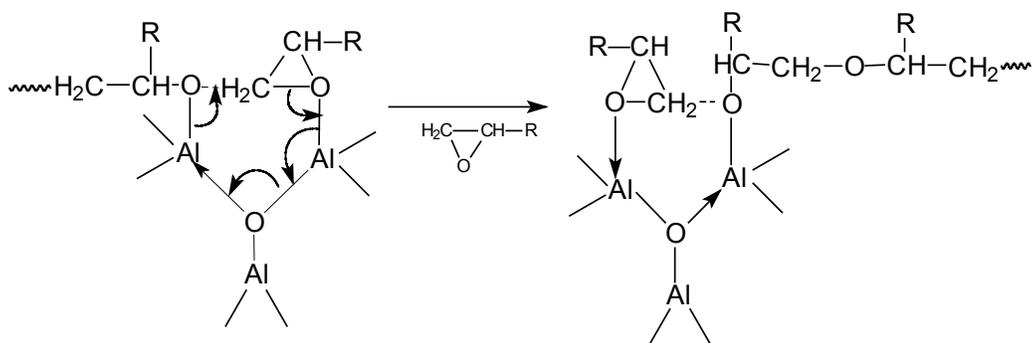


Figura 2.8. Mecanismo de Vandenberg para polimerização de epoxis^{16, 22}

Nos anos que se seguiram à descoberta de Vandenberg as pesquisas sobre a síntese da PECH envolveram inicialmente o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos

(VANDENBERG²², ISHIDA (1960)²⁶, Nippon Oil Co. (1962)²⁷, VANDENBERG (1965)²⁸, FOLL (1966)²⁹, HSIEH (1971)³⁰, KUČERA *et al.* (1976)³¹, VANDENBERG (1978)³², CONTRERAS *et al.* (1990)³³) e depois a preparação de um produto com terminação hidroxila (DREYFUSS (1974)³⁴, OKAMOTO (1983)³⁵ JOHANNNESSEN (1989)³⁶, e KIM *et al.* (1990)³⁷ e (1991)³⁸). Entretanto, a polimerização envolvia os mecanismos já bastante conhecidos: coordenado e com terminação de cadeia ativa.

Em 1979, ITO *et al.*³⁹ desenvolveram um estudo em que foi verificada a influência do iniciador e do solvente na formação de oligômeros cíclicos durante a polimerização da poli(epicloridrina) em diversas condições. Foi observado que a formação de produtos cíclicos dependia do iniciador empregado e o rendimento dependia do solvente. Com BF₃.OEt₂ como iniciador, o produto possuía um peso molecular entre 200 e 2.000.

Quando foi estudado a influencia do solvente empregado observou-se que na presença de 1,2 dicloroetano foi obtido 40% de tetramero cíclico. Também conclui-se que a alta basicidade solventes eterais tende a suprimir a reação de propagação para promover a reação de *back-biting* para a produção de oligômeros cíclicos de baixo peso molecular.³⁹

A grande mudança envolvendo a síntese da PECH com terminação hidroxila e de baixo peso molecular foi verificada por pesquisadores poloneses. De acordo com BIEDRON *et al.*, em 1983 eles propuseram que durante a polimerização de um sistema composto por um monômero heterocíclico em presença de um álcool (ROH) e uma fonte de prótons (HX, por exemplo), dois mecanismos podiam ocorrer: monômero ativado (AM) ou pelo ACE, Figura 2.9. Para este sistema, o monômero protonado pode reagir com um dos

²⁶ Ishida, S. B. *Chem. Soc. Jpn.* **1960**, 33, 727-730.

²⁷ Nippon Oil Co. GB1065446, **1963**.

²⁸ Kutner, A; Vandenberg, E J. Hercules Powder Co. US3186958, **1965**.

²⁹ Foll, G E. ICI Ltd. GB1068149, **1967**.

³⁰ Hsieh, H. I. *J. Appl. Polym. Sci.* **1971**, 15, 2425-2438.

³¹ Kucera, M; Zahradníčková, A; Majerová, K. *Polymer* **1976**, 17(6), 519-527.

³² Vandenberg, E J. High molecular weight atatic and isotactic polyepichlorohydrin. In: *Macromolecular syntheses*. Nova York: John Wiley & Sons, 1978. vol.1. pp. 433-438.

³³ Contreras, J M; *et al. Polym. Bull.* **1990**, 23(5), 483-489.

³⁴ Dreyfuss, M P. Goodrich Co. US3850856, **1974**.

³⁵ Okamoto, Y. Goodrich Co. US 4391970, **1983**.

³⁶ Johannessen, B. Minnesota Mining and Manufacturing Co. US4879419, **1989**.

³⁷ Kim, C S; Kuo, L; Fish, R; Russel, J; Curb, P; Immoos, J. *Macromolecules* **1990**, 23(21), 4715-4717.

³⁸ Kim, C S. US Air Force. US5041531, **1991**.

³⁹ Ito, K; Usami, N; Yamashita, Y. *Polym. J.* **1979**, 11(2), 171-173.

outra, Figura 2.10. Também foi verificado que o peso molecular da PECH diminuía quando os cíclicos estavam presentes.

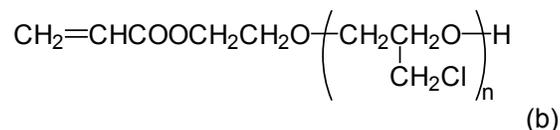
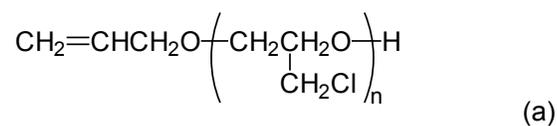


Figura 2.10. PECH sintetizada por YU⁴³

KUBISA (1988)⁴⁴ estudou a polimerização de epicloridrina em presença de um diol e observou que a sua cinética era de primeira ordem e seguia um mecanismo de polimerização viva com iniciação rápida. Em concordância com este mecanismo, foi observado que o peso molecular numérico médio aumentava linearmente com a conversão e que para toda a faixa de conversão o M_n medido por três métodos distintos (GPC, VPO, ¹H-RMN) foi igual ao valor calculado pela equação abaixo. O peso molecular numérico médio (M_n) obtido variou entre 1040 e 3940, com uma fração cíclica de até 0,2%.

$$\bar{M}_n = \frac{[\text{ECH}]_{\text{cons}}}{[\text{EG}]_0} * 92 + 62 \quad (1)$$

onde $[\text{ECH}]_{\text{cons}}$ é a concentração de epicloridrina consumida num tempo t , $[\text{EG}]_0$ é a concentração inicial de etileno glicol, 92,53 é a massa da epicloridrina e 62 do etileno glicol.

PENZCZEK (1988)⁴⁵ polimerizou a α -ECH a 25°C utilizando diclorometano como solvente e etileno glicol metacrilato (EGM) e $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ como sistema de iniciação. Após 24 horas de polimerização, 9,8% do monômero havia reagido. O M_n calculado foi de 780, enquanto que os medidos foram de 750 (VPO) e 735 (¹H-RMN) e a fração de tetrâmero cíclico foi de 0,04%. Em contrapartida quando o monômero foi adicionado lentamente ao meio reacional foi obtida uma PECH com terminação hidroxila e

⁴⁴ Kubisa, P. *Makromol. Chem.-M. Symp.* **1988**, 13-14, 203-210.

com uma quantidade de tetramero cíclico menor do que 0,01%. O M_n calculado foi de 2.100 e 2.745 e o observado foi de 2.230 e 2.735 pelo método de osmometria de pressão de vapor e 2.200 e 2625 por cromatografia de permeação em gel, respectivamente.

Nos estudos de BIEDRON *et al.*⁴⁶ publicados em 1990 a polimerização da epicloridrina foi conduzida a 25°C em presença de diclorometano, HBF_4 e com a adição lenta de monômero. Foi observado que as constantes da taxa de propagação independem do tamanho da cadeia propagante e que a terminação alcóolica possui uma maior atividade ao próton do que o monômero.

No ano seguinte, BIEDRON e outros pesquisadores⁴¹ sintetizaram a PECH a 25°C através da adição lenta de monômero, 40g/h, a um sistema que continha etileno glicol e o catalisador, complexo de $\text{BF}_3 \cdot \text{EG}$, em presença ou não de diclorometano. Os resultados obtidos coincidiram com os de outros autores:

- O M_n varia linearmente com a conversão até o valor de 2.500, conforme observado anteriormente por KUBISA (1988)⁴⁴. Acima deste valor o polímero formado possui um M_n menor do que o calculado, sendo este fato explicado pela formação de uma quantidade maior de oligômeros cíclicos e por uma reação de transferência não identificada que deixa de ser negligível.⁴¹
- A informação de cíclicos é influenciada pelo tipo de iniciador empregado confirmando o verificado por ITO *et al.*³⁹ em 1979. Para o EG a quantidade foi de 0,47, enquanto que para o 1,4-butanodiol foi de 0,01% em peso em relação ao produto final.

TOKAR *et al.* (1994)⁴⁷ verificaram que um aumento na temperatura reduzia o peso molecular do produto final gerado durante a polimerização do glicidol.

FRANCIS *et al.* (2003)⁴⁸ foram os primeiros a citar que a aplicação final da PECH sintetizada através do favorecimento do mecanismo AM era a fabricação do GAP. No estudo realizado a polimerização foi conduzida a 0°C em presença de tolueno e utilizando o

⁴⁵ Penczek, S. *Polym. Prepr.* **1988**, 29(1), 38-39.

⁴⁶ Biedron, T.; Szymanski, R.; Kubisa, P.; Penczek, S. *Makromol. Chem.- M. Symp.* **1990**, 32, 155-168.

⁴⁷ Tokar, R.; Kubisa, P.; Penczek, S.; Dworak, A. *Macromolecules* **1994**, 27(2), 320-322.

⁴⁸ Francis, A U; Venkatachalam, S.; Kanakavel, M.; Ravidran, P. V; Ninan, K. N. *Eur. Polym. J.* **2003**, 39(4), 831-841.

butanodiol com o $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ como sistema de iniciação. O polímero obtido tinha um peso molecular de aproximadamente 2.000.

Com base na revisão bibliográfica pode-se concluir que o método mais adequado para obtenção da poli(epicloridrina) líquida hidroxilada é através da polimerização catiônica por abertura de anel da epicloridrina em presença de um álcool. Entretanto, algumas condições de polimerização, tal como o mecanismo de polimerização preponderante, a temperatura de polimerização e o iniciador, influenciam a formação de oligômeros cíclicos e outras propriedades do polímero.

3. POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA DA EPICLORIDRINA POR ABERTURA DE ANEL EM PRESENÇA DE UM ÁLCOOL

1. Iniciação

A iniciação da cadeia polimérica compreende três reações: a formação do sistema iniciação, ativação do monômero e iniciação da cadeia polimérica.

(i) Formação do sistema de iniciação

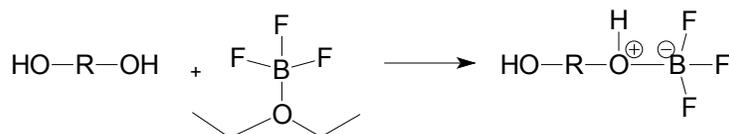


Figura 2.11. Formação do sistema de iniciação⁴⁸

Apesar dos diversos tipos existentes, o foco principal deste estudo é o sistema de iniciação formado pelo álcool, iniciador, e o ácido de Lewis, co-iniciador. Este último foi selecionado devido a grande utilização dos seus complexos com água, álcool ou éter nas polimerizações catiônicas de monômeros heterocíclicos conduzindo um polímero de baixo peso molecular (<4000g/mol) com hidroxilas terminais.²⁴

Para a ionização de haletos alquílicos os ácidos de Lewis que contém flúor demonstram um excelente desempenho, excedendo a do AlCl_3 e de outros ácidos de Lewis convencionais.²⁴

Dos ácidos de Lewis que contém flúor, o trifluoreto de bário, BF_3 , é o mais utilizado como iniciador nas polimerizações por abertura de anel. Isto é em parte devido a o fato de que o BF_3 reage com éteres formando complexos estáveis e bem definidos, como por exemplo o $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, Figura 2.6. Os complexos de BF_3 com éteres ou álcoois são produtos comerciais, enquanto o BF_3 gasoso pode ser obtido através de decomposição térmica de um complexo menos estável com anisole.²⁴

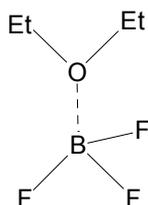


Figura 2.12. Dietil eterato de trifluoreto de boro

SATOH *et al.* (2000)⁴⁹ citaram que o $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ tem sido muito utilizado na polimerização catiônica de diversos monômeros, sendo muito freqüentemente registrada a alta tolerância deste catalisador a água e a grupos hidroxila.

(ii) Ativação do monômero

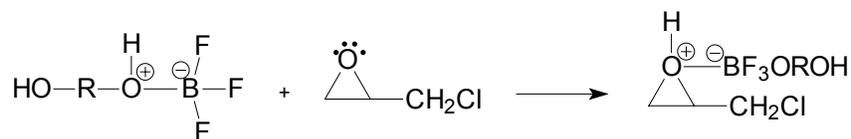


Figura 2.13 . Ativação do monômero

⁴⁹ Satoh, K. Kamigaito, M; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **2000**, 33, 5405-5410.

(iii) Iniciação da cadeia polimérica

Nesta reação o monômero ativado pode ser atacado por um dos nucleófilos presentes no sistema iniciando diferentes mecanismos de polimerização, conforme está descrito mais adiante.

2. Mecanismo de terminação de cadeia ativa

É considerado o mecanismo convencional de polimerização, podendo ser descrito pelas seguintes etapas:

A. Iniciação: Consiste na alquilação do monômero e a formação dos íons onio cíclicos. A polimerização prossegue através do rompimento das espécies ativas (íon onio), que é a força motriz da reação, Figura 2.14.²³

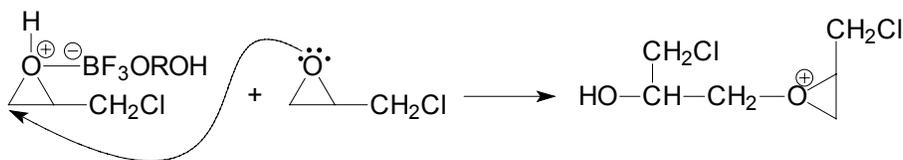


Figura 2.14. Iniciação do mecanismo ACE

B. Propagação: A reação de propagação é um ataque nucleofílico do oxigênio da molécula de monômero ao carbono do íon de oxonio terciário, sendo esta reação do tipo S_N2 , para a maioria dos éteres cíclicos, Figura 2.15.²³

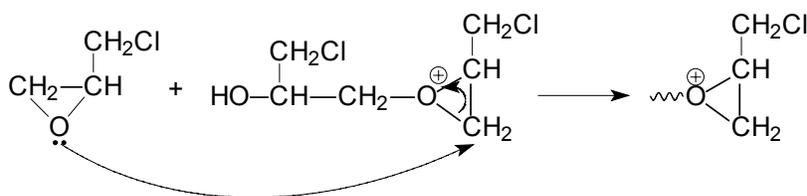


Figura 2.15. Reação de propagação do mecanismo ACE

C. Transferência e Terminação: Várias reações podem conduzir a formação de espécies inativas na polimerização catiônica por abertura de anel: (i) transferência de cadeia, (ii) formação de cíclicos, (iii) recombinação irreversível com o contra-íon e (iv) reação com outros componentes do sistema.

(i) Transferência de cadeia

É a reação através da qual o monômero, o iniciador (água ou álcool) ou algum agente de transferência ataca nucleofílicamente o centro propagante do íon oxônio terminando, e formando um íon oxônio terciário, Figura 2.16. Neste caso a cinética permanece inalterada, pois a quantidade de espécies ativas é mantida constante.^{42, 50}

DREYFUSS (1974)³⁴ patenteou um método para obtenção de poli(epicloridrina) com terminação hidroxila através da condução da polimerização em presença de água ou glicol e observou que a sua quantidade era crítica para a reação, uma vez que o excesso termina a reação ao invés de atuar como um agente de transferência.

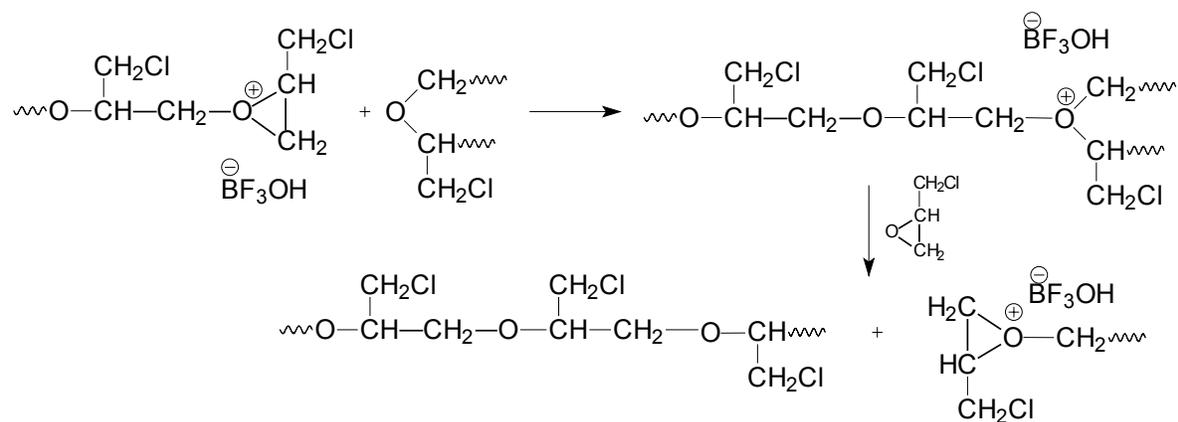


Figura 2.16. Reação de transferência de cadeia

⁵⁰ Odian, G. In: *Principles of polymerization*. 3ª edição. Nova Iorque : John Wiley & Sons, 1991. pp.547

(ii) Formação de cíclicos

Quando a reação de transferência é intramolecular, isto é, os heteroátomos ao longo da cadeia participam da reação com as espécies ativas, há a formação de oligômeros cíclicos, Figura 2.17.^{23, 24, 40, 46}

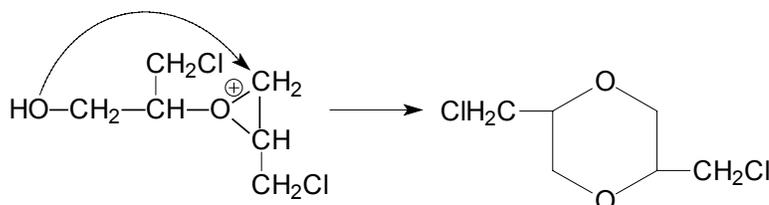


Figura 2.17. Formação de um dímero cíclico

A competição entre a propagação e a ciclização depende de fatores estéricos e da nucleofilicidade do monômero e da cadeia propagante. Segundo SPASSKY (1995)²³ a ciclização é independente da concentração do monômero, enquanto ODIAN (1991)⁵⁰ afirma que ela se torna mais importante a baixas concentrações de monômero.

(iii) Reação com contra-ions

Íons contrários com uma nucleofilicidade suficiente para competir com o monômero pela substituição nucleofílica SN_2 vai conduzir a formação de espécies covalentes, menos reativas ou não reativas, Figura 2.18.^{23, 24, 50}

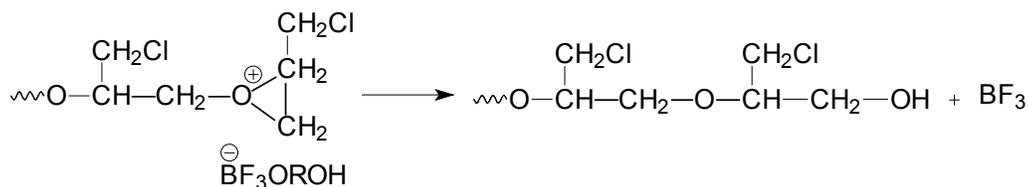


Figura 2.18. Reação de terminação com o contra-íon

(iv) Reação com outros componentes do sistema: solvente ou impurezas

Segundo KUBISA (1996)²⁴ não há informação na literatura de interação do solvente devidamente purificado com o íon onio conduzindo a terminação, sendo, por isto, considerados inertes. Como exemplos de solventes utilizados neste tipo de polimerização podem ser citados os hidrocarbonetos clorados (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4), os hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos (C_6H_{14} , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) ou compostos nitro (CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$).

3. Mecanismo de monômero ativado

A. Iniciação: Consiste na reação entre o álcool e o monômero protonado, Fig. 2.19.^{41, 46} Esta reação ocorre devido a grande nucleofilicidade do álcool em relação ao monômero de ECH.⁴³

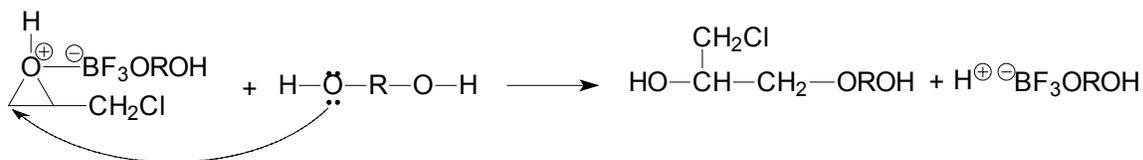


Figura 2.19. Iniciação do mecanismo AM

B. Propagação: Reação de formação de oligômeros e análogos maiores com terminação hidroxila com um monômero protonado.⁴¹ No caso ideal, assumindo a independência de k_p com o comprimento da cadeia e $k_p=k_i$, a polimerização é reduzida a apenas uma reação de crescimento de cadeia, Figura 2.20.⁴⁰

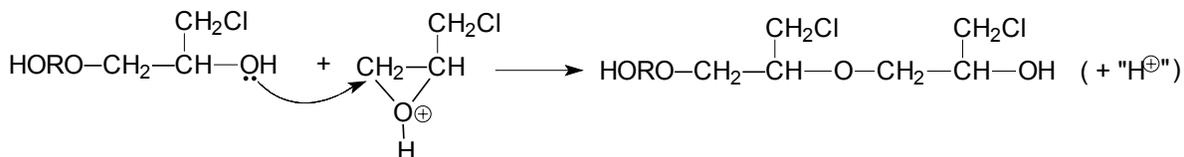


Figura 2.20. Reação de propagação do mecanismo AM

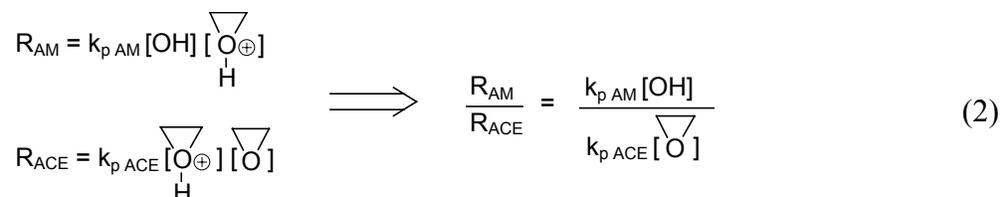
C. Transferência e terminação: São suprimidas devido a ausência de espécies ativadas na macromolécula em crescimento.⁴¹

Segundo vários autores, a polimerização AM ocorre como uma polimerização viva, resultando em produtos com peso molecular bem definido ($DP_n = [M]_0 / [I]_0$) e até o valor de 2.500, praticamente livre da fração cíclica ($\sim 0,1\%$) e M_w / M_n entre 1,05 e 1,15.^{41, 46}

Segundo KUBISA e PENCZEK, a topologia do polímero formado está diretamente relacionada a estrutura do iniciador. Iniciadores mono e difuncionais conduzem a polímeros lineares, enquanto multifuncionais a polímeros estrelados tendo um número de ramificações igual ao número de hidroxilas da molécula de iniciador.⁴⁰

4. Taxas de propagação

Como na polimerização da epícloridrina em presença de um álcool, dois mecanismos podem ocorrer, o favorecimento de um deles pode ser verificado através da análise das taxas de propagação.^{40, 46}



De acordo com a equação (2), para diminuir a contribuição do mecanismo ACE, a concentração instantânea do monômero não-protonado deve ser mantido a mais baixa possível. Ao mesmo tempo, para ser obtido um alto grau de polimerização, a concentração total de monômero consumido deve ser alta. Assim, a polimerização deve ocorrer sob condições de *starved monomer*, isto é, monômero deve ser adicionado lentamente a mistura reacional contendo o catalisador e o álcool e com uma velocidade próxima a sua taxa de consumo.⁴⁰

5. ANÁLISES

1. Estado físico

De acordo com a literatura a PECH pode se apresentar no estado sólido ou líquido, dependendo do seu peso molecular, que pode ser verificado visualmente.³⁷

2. Ligações químicas

Duas técnicas podem ser utilizadas na identificação das ligações químicas da PECH: ressonância magnética nuclear e infravermelho.

Esta revisão se concentrará apenas na técnica de infravermelho, por ser esta a técnica que será utilizada nas análises.

O espectro de infravermelho da amostra devem apresentar as bandas características da PECH, conforme as citadas por Francis *et al.* (2003)⁴⁸ e YU (1984)⁵¹, Tabela 2.3 e ser semelhante ao espectro padrão fornecido por SPROUSE *et* HANSEN (1987)⁵², Figura 2.21.

Tabela 2.3 . Bandas características da PECH

Banda (cm⁻¹)	Ligação
3450/ 3530	Estiramento O-H
2958	Estiramento C-H
2913	Estiramento C-H
2815	Estiramento C-H
1125	Estiramento C-O
747	Estiramento C-Cl
710	Estiramento C-Cl

⁵¹ Yu, S H. *Polym. Prepr.* **1984**, 25(1), 117-119.

⁵² Sprouse, J F.; Hansen, D L. In: *Collection of Infrared Spectra*. Book 1: Polymers. Sprouse Scientific Systems, 1987.

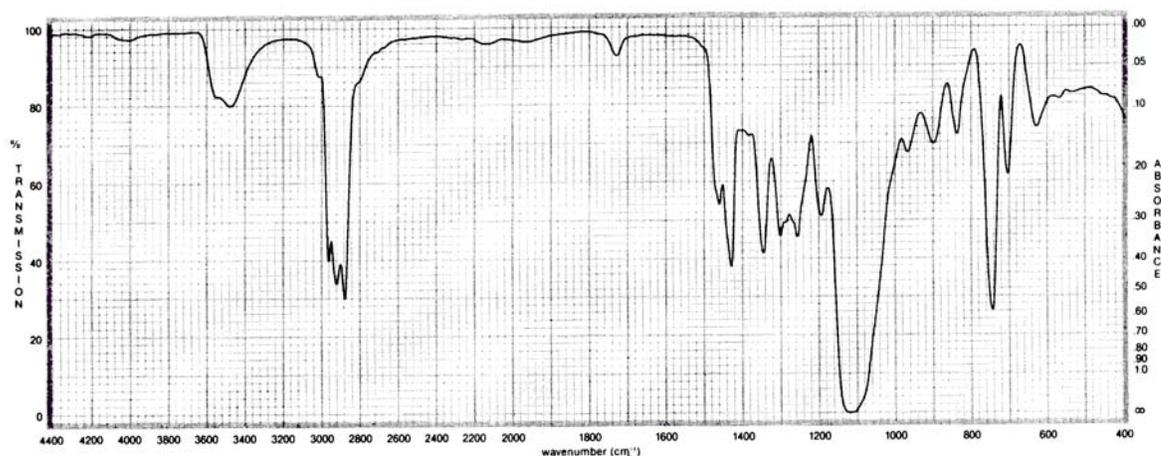


Figura 2.21. Espectro de infravermelho padrão da PECH

3. Unidade repetitiva

A análise de espectrometria de massa através do método de MALDI-TOF, “*matriz-assisted laser desorption/ionization time of flight*”, fornece informação sobre o peso molecular dos oligômeros individuais, a partir do qual é possível determinar a massa da unidade repetitiva e do grupo terminal, o peso molecular e sua distribuição e a funcionalidade.^{53, 54}

Vários autores determinaram a massa da unidade repetitiva (M_{ur}) de polímeros através da subtração da massa de um pico (M_{pico+1}) da do pico anterior (M_{pico}) na mesma série do espectro de MALDI-TOF.^{53, 55}

$$M_{ur} = M_{pico+1} - M_{pico} \quad (3)$$

Com os diversos valores de massas obtidos de uma série de espectro pode-se calcular a massa da unidade repetitiva média e a seu desvio padrão para um determinado polímero.

⁵³ Chen, H; He, M; Pei, J; Liu, B. *Anal. Chem.* **2002**, 74(24), 6252-6258.

⁵⁴ Nielsen, M W. F. *Mass Spectrom. Rev.* **1999**, 18(5),309-344.

⁵⁵ Ji, H.; Sato, N; Nonidez, W.; Mays, J. W. *Polymer* 2002, 43, 7119.

4. Grupo terminal

Conforme já citado anteriormente, os grupos terminais podem ser introduzidos na PECH pelo iniciador ou por agentes de transferência, dependendo do mecanismo de polimerização. A massa do iniciador ou do agente de transferência pode ser calculada a partir do espectro de massa gerado pelo MALDI-TOF através da subtração da massa do íon cationizante (M_{cat}) e do grau de polimerização (n) vezes a massa da unidade repetitiva (M_{ur}) da massa do pico (M_{pico}).⁵³

$$M_{in/at} = M_{pico} - M_{cat} - n \times M_{ur} \quad (4)$$

Reorganizando a equação anterior chega-se a uma relação linear entre a massa do pico e o grau de polimerização. Através deste gráfico é possível determinar a soma da massa do íon cationizante e do iniciador ou agente de transferência que participou da polimerização como sendo a extrapolação da massa do pico quando n é igual 0 (zero).⁵⁵

$$M_{pico} = (M_{in/at} + M_{cat}) - n \times M_{ur} \quad (5)$$

5. Peso molecular

O peso molecular dos polímeros é uma característica muito importante, pois juntamente com as características de configuração são os principais responsáveis pelas suas características^{56, 57}

Os polímeros diferentemente dos compostos puros de baixo peso molecular, não exibem apenas um peso molecular, mas uma distribuição. Assim, os métodos para o cálculo do peso molecular representam um valor médio.⁵⁷

Podem ser definidos vários valores de peso molecular, de acordo com o método utilizado para a sua obtenção.⁵⁷

- Peso molecular numérico médio (\bar{M}_n) é baseado no número de moléculas (N_i) da espécie i e de peso molecular (M_i).

⁵⁶ Kumar, A; Gupta, R K. In: *Fundamentals of polymers*. Singapura: McGraw-Hill, 1998.

⁵⁷ Lucas, E F.; Soares, B G.; Monteiro, E. In: *Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (6)$$

- Peso molecular ponderal médio (\bar{M}_w) baseia-se na fração em peso (w_i) das moléculas de um determinado peso molecular (M_i).

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (7)$$

A distribuição do peso molecular ou polidispersividade também pode ser calculada e este é um parâmetro que define a aplicabilidade do polímero.⁵⁷

$$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (8)$$

Existe uma variedade de técnicas que podem ser utilizados para determinação do peso molecular, que são aplicados a diferentes faixas e fornecem diferentes informações, Tabela 2.4.⁵⁶

Tabela 2.4. Técnicas existentes para verificação do peso molecular

Informação	Análise
Peso molecular numérico médio (\overline{M}_n)	Medida das propriedades coligativas MALDI-TOF Cromatografia de permeação em gel (GPC)
Peso molecular ponderal médio (\overline{M}_w)	Espalhamento de luz Cromatografia de permeação em gel (GPC) Ultracentrifugação MALDI-TOF
Peso molecular viscosimétrico médio (\overline{M}_v)	Viscosidade
Distribuição do peso molecular (PD)	Cromatografia de permeação em gel (GPC) MALDI-TOF

Nas análises de peso molecular da PECH descritas na literatura os métodos mais utilizados são GPC, VPO e viscosimétrico. Como será empregado o método de GPC a revisão bibliográfica se concentrará nesta técnica.

Nas análises de peso molecular e da polidispersividade da PECH por GPC a maioria dos artigos utiliza o tetrahidrofurano (THF) como solvente e o poliestireno como padrão, entretanto a seleção das colunas depende do peso molecular que está sendo analisado.^{6, 12, 37, 41, 48, 51}

AHAD (1990)⁶ utilizou um detetor de índice de refração, uma vazão de 1ml/min e sete colunas de ultraestiragel: uma de 10^5 Å, uma de 10^4 Å, uma de 10^3 Å, duas de 500 Å e duas de 100 Å. A conversão do peso do PS para a PECH foi feita utilizando-se o conceito de volume hidrodinâmico com a equação de Mark-Houwink.

Através da utilização de um conjunto de três colunas de ultraestirigel Waters de 100, 500 e 1000Å, BIEDRON *et al.* (1991)⁴¹ determinaram o peso molecular da PECH variando entre 200 e 5.550.

BROCHU *et* AMPLEMAN (1996)¹² realizaram a análise a 28°C, com vazão de 1ml/min, um detetor refratômetro diferencial e colunas de ultraestirigel.

Na pesquisa de FRANCIS *et al.* (2003)⁴⁸ o peso molecular da PECH variando entre 1.000 a 2.500 foi determinado utilizando um detetor de ultravioleta (UV) e um de índice de refração (RI) em série, colunas de fenogel de 100, 500, 10³ e 10⁴ Å e vazão de 2ml/min. Para calibração foi utilizado um padrão de PS variando entre 350-35.000Da.

CAPITULO 3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

De acordo com o objetivo desta pesquisa e baseado na revisão bibliográfica, os fatores que são citados como os que podem influenciar a polimerização por abertura de anel catiônica da epiclorigrina em presença de um álcool são:

- Velocidade de adição do iniciador
- Natureza do iniciador
- Temperatura de polimerização

Para estudar a influência de cada um dos fatores e as suas interações nas variáveis de resposta (peso molecular e na polidispersividade da PECH), foi escolhido um Planejamento Fatorial (PF). Este planejamento possibilita o estudo de diversos fatores com um número reduzido de experimentos com objetivo de definir os mais significativos.

Foram selecionados dois níveis, alto (+) e baixo (-), de cada um dos três fatores citados, Tabela 3.1. Devido a limitação de recursos foi utilizado um planejamento sem réplicas, sendo necessários oito experimentos no total.

Tabela 3.1. Fatores e seus níveis

Fatores	Níveis	
	-	+
A Velocidade de adição do monômero	Rápida	Lenta
B Iniciador	Etileno glicol	Glicerina
C Temperatura (°C)	5	25

Para o planejamento escolhido, o modelo estatístico pode ser descrito como:⁵⁸

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \alpha_j + \gamma_k + (\tau\alpha)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\alpha\gamma)_{jk} + (\tau\alpha\gamma)_{ijk} \quad (9)$$

⁵⁸ Montgomery, D. In: *Design and analysis of experiments*. Singapura: John Wiley & Sons, 1991.

Onde μ é a média, γ , α , τ descrevem os valores dos efeitos principais A, B e C nos níveis i,j,k, respectivamente, e as suas combinações as interações AB, AC, BC e ABC.

Os resultados obtidos nos experimentos podem ser representados como tratamentos, Tabela 3.2. A estimativa dos efeitos de cada um dos fatores sobre a variável de resposta pode ser calculada como a somatória do valor dos tratamentos multiplicado pelos sinais das constantes do contraste da respectiva coluna na Tabela 3.3, equações (10) a (16).

Tabela 3.2. Resultados que serão obtidos no PF

A	B	C	Tratamento
-	-	-	(1)
+	-	-	a
-	+	-	b
-	-	+	c
+	+	-	ab
+	-	+	ac
-	+	+	bc
+	+	+	abc

Tabela 3.3 . Constantes do contraste para o planejamento 2^3

Tratamento	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
(1)	-	-	-	+	+	+	-
a	+	-	-	-	-	+	+
b	-	+	-	-	+	-	+
c	-	-	+	+	-	-	+
ab	+	+	-	+	-	-	-
ac	+	-	+	-	+	-	-
bc	-	+	+	-	-	+	-
abc	+	+	+	+	+	+	+

$$A = \frac{1}{4}(-1) + a - b - c + ab + ac - bc + abc \quad (10)$$

$$B = \frac{1}{4}(-1) - a + b - c + ab - ac + bc + abc \quad (11)$$

$$C = \frac{1}{4}(-1) - a - b + c - ab + ac + bc + abc \quad (12)$$

$$AB = \frac{1}{4}((1) - a - b + c + ab - ac - bc + abc) \quad (13)$$

$$AC = \frac{1}{4}((1) - a + b - c - ab + ac - bc + abc) \quad (14)$$

$$BC = \frac{1}{4}((1) + a - b - c - ab - ac + bc + abc) \quad (15)$$

$$ABC = \frac{1}{4}(-1) + a + b + c + ab - ac - bc + abc \quad (16)$$

A utilização de um planejamento sem réplicas não permite a estimativa de erro. Para contornar este problema, o método de Daniel, citado por Montgomery⁵⁸, sugere a construção de um gráfico da probabilidade normal da estimativa dos efeitos. Os efeitos negligenciáveis são normalmente distribuídos com média zero e variância σ^2 e tendem a seguir uma linha no gráfico, enquanto que os efeitos significativos não tem média zero e não vão seguir a linha.

A estimativa dos efeitos é colocada em ordem crescente e o valor da probabilidade normal (PN) é calculado pelas equações abaixo, tendo em vista serem oito experimentos:

$$P_j = \frac{(j-0.5)}{7} \quad (17)$$

$$PN = (1 - P_j) \times 100 \quad (18)$$

onde PN é a probabilidade normal e P_j é a probabilidade do elemento de posição j na ordenação crescente das estimativas.

Para verificar se a influência dos efeitos e interações significativos é positiva ou negativa deve ser traçado um gráfico da variável de resposta pelo efeito/ interação no nível alto e baixo. Para o cálculo da variável de resposta nessas situações, deve-se utilizar as constantes do contraste da Tabela 3.3, onde a média dos sinais positivos fornece o valor para o nível alto (+) e dos sinais negativos para o nível baixo (-). Como ilustração do procedimento adotado tem-se o valor da variável de resposta para o efeito A, equações (19) e (20), e para a interação BC, equações (21) e (22).

$$A^- = \frac{1}{4}((1) + b + c + bc) \quad (19)$$

$$A^+ = \frac{1}{4}(a + ab + ac + abc) \quad (20)$$

$$B^+C^- = \frac{1}{2}(b + ab) \quad (21)$$

$$B^+C^+ = \frac{1}{2}(bc + abc) \quad (22)$$

Com base nos efeitos e interações significativos pode-se estimar os coeficientes da equação (9) e comparar os resultados estimados pelo modelo com os experimentais. Para

validação do modelo, os pontos do gráfico da probabilidade normal pelo resíduo devem seguir uma linha reta.

CAPITULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS

1. MATERIAIS

1. Monômero

A epocloridrina (ECH), obtida da Aldrich (pureza mínima de 99%), é um líquido incolor e foi usada como monômero das polimerizações. Antes da sua utilização a mesma foi destilada a pressão ambiente e depois armazenada em peneira molecular de 4Å.

2. Iniciador

Conforme previsto pelo planejamento experimental foram utilizados dois iniciadores: o etileno glicol (EG) e a glicerina (GLI). O etileno glicol (Synth, pureza mínima de 99,9%) e a glicerina (pureza mínima de 99,9%), cedida pela Braswey, foram empregados assim como foram recebidos com as características descritas na Tabela 4.1.



Figura 4.1. Etileno glicol (EG) e glicerina (GLI)

3. Catalisador

O dietil eterato de trifluoreto de boro, $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, da Aldrich foi destilado em atmosfera inerte e depois armazenado a baixa temperatura até a sua utilização.

4. Solvente

O diclorometano (pureza mínima de 99,9%), Synth, foi refluxado com hidreto de cálcio (CaH_2), destilado e estocado em peneira molecular 4Å.

Tabela 4.1. Características dos reagentes⁵⁹

Características	ECH	EG	GLI	Et ₂ O.BF ₃	DCM
Massa molar (g/mol)	92,53	62,07	92,09	141,93	84,93
Temp. fusão (°C)	-57	-11,5	20	-58	-95,1
Temp. ebulição (°C)	115-117	198	182	126	40
Densidade (g/l)	1,181	1,113	1,261	1,120	1,326

5. Atmosfera inerte

Foi obtida pela utilização de nitrogênio fornecido pela Air Liquid⁶⁰ com pureza mínima de 99,999% e quantidade de água inferior a 5ppm.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com base nos pesos moleculares dos GAPs comerciais da Tabela 2.1 e nas observações de PING *et al.* (1996)⁹ e BOCHU *et* AMPLEMAN (1996)¹² de que há uma degradação da PECH quando esta é submetida a uma reação nucleofílica como a azidação, o peso molecular numérico médio (M_n) projetado foi de 2.400.

A quantidade de reagentes utilizada teve como ponto de partida o volume total de monômero utilizado (V_{ECH}) e o peso molecular numérico médio (M_n) projetado. A quantidade de álcool utilizada se baseou na equação (1) e a dos demais reagentes nas relações disponíveis na literatura, Tabela 4.2.^{41, 61}

⁵⁹ Manual Aldrich 1998.

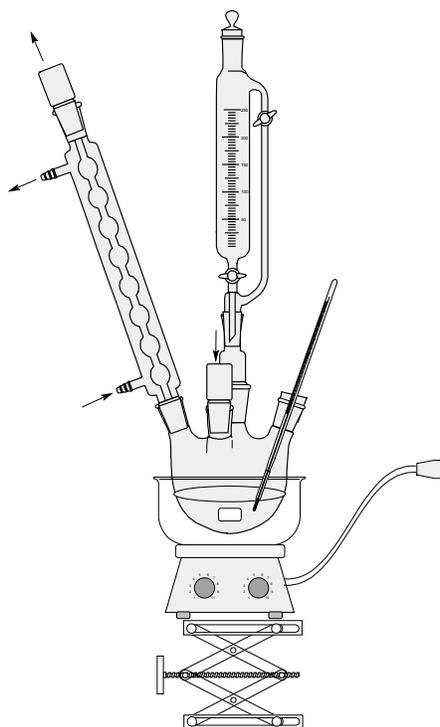
⁶⁰ Especificações Air Liquid.

⁶¹ Desai, H.; Cunliffe, V.; Stewart, M. J.; Amass, A. J. *Polym.* **1993**, 34(3), 642-645.

Tabela 4.2. Relação entre os reagentes utilizados em cada polimerização

Reagente	Quantidade
Epícloridrina	$V_{ECH} (ml)$
Etileno glicol/ Glicerol	$\bar{M}_n = \frac{V_{ECH} (ml) \times d_{ECH} \times M_{ECH}}{M_{EG/GLI}} \times M_{ECH} + M_{ECH}$
$Et_2O \cdot BF_3$	$2 \times n_{EG} / n_{BF_3} = 31$ $3 \times n_{GLI} / n_{BF_3} = 31$
Diclorometano	$V_{DCM} (ml) = V_{ECH} (ml)$

A polimerização foi conduzida em atmosfera inerte de nitrogênio, com a adição lenta ou rápida de monômero, controle de temperatura, agitação magnética e com um condensador para recuperação dos voláteis, esquema da Figura 4.2.


Figura 4.2. Esquema de polimerização

O monômero foi adicionado de forma lenta ou rápida ao meio reacional que continha o álcool, o catalisador e o solvente através de um funil de adição. Após o término da adição, a polimerização ainda prosseguiu por mais algumas horas, quando foi encerrada através da adição de água destilada. O polímero, solúvel na fase orgânica, foi lavado com uma solução de bicarbonato de sódio a 10% e várias vezes com água destilada até alcançar o pH 7. A recuperação do produto final para caracterização foi feita após a evaporação do solvente.

3. CARACTERIZAÇÃO DA PECH

1. Estado físico

O estado físico da poli(epicloridrina) com peso molecular em torno do 2.000 é líquido. Assim, através de uma verificação visual pode-se verificar o estado físico do polímero sintetizado.

2. Ligações químicas

As ligações químicas presentes no produto final foram caracterizadas através análises no infravermelho, utilizando-se a técnica de transmissão e pastilhas de KBr com concentração inferior a 1% em massa. O equipamento utilizado foi o Perkin Elmer modelo Spectrum 2000 pertencente ao Departamento de Tecnologia de Polímeros/ Faculdade de Engenharia Química/ Unicamp.

3. Unidade repetitiva

A unidade repetitiva foi calculada a partir do espectro de massa obtido pelo método MALDI-TOF.

O espectro de massa de MALDI-TOF foi registrado no equipamento Micromass m@aldi (Laboratório de Espectrometria de Massa Thomson/ Instituto de Química/ Unicamp) com energia de laser em 70% do nível médio e com um comprimento de onda de

337nm (laser de nitrogênio) .O equipamento operou no modo de operação *reflectron*, com massa de corte em 580 e de registro em 600.

A calibração foi feita utilizando-se uma mistura dos *kits* 1 e 2 de padrões de peptídeos fornecidos pela PerSeptive Biosystems.

Inicialmente foi verificada a metodologia que fornecia o melhor resultado , tendo sido testados:

- Concentração da solução de amostra (% em THF): sem diluição, 0,1 e 1.
- Concentração da solução de matriz (% em THF): 0,1, 1 e 10.
- Matriz: ditranol, α -ciano, DHB, líquido iônico (Figura 4.3)

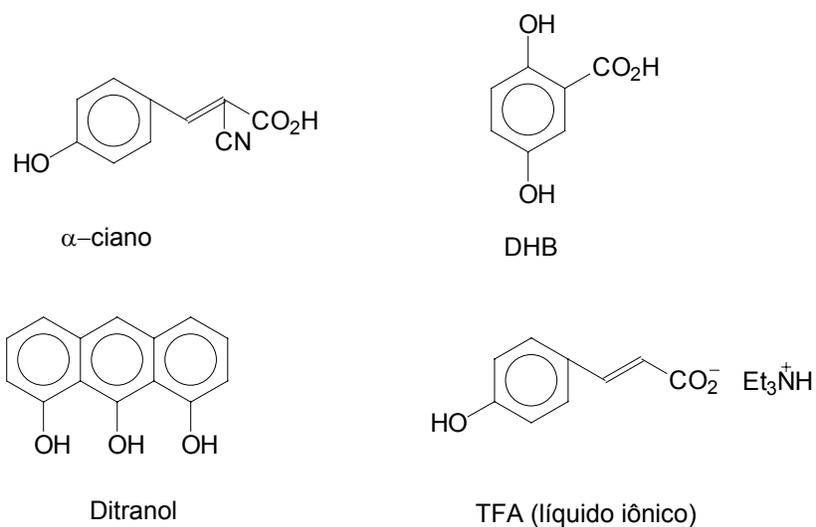


Figura 4.3. Matrizes testadas durante as análises de MALDI-TOF

- Sal cationizante: com e sem NaCl
- Modo de preparo: Foram testados dois modos:
 1. Adicionando primeiramente a amostra sobre a placa, deixando secar e depois acrescentando a matriz;

2. Através do preparo de uma mistura da solução da matriz e a da amostra, colocando na placa e deixando secar.

O melhor resultado foi obtido utilizando-se uma solução 10% de ditranol e 1% de amostra e o modo de preparo 2.

4. Grupo terminal

Através do espectro de massa gerado pelo MALDI-TOF foi calculada a massa do iniciador ou agente de transferência presente na estrutura do polímero e concluiu-se sobre o tipo do grupo terminal.

5. Peso molecular e polidispersividade

Foram determinado através da técnica de GPC sendo utilizado o cromatógrafo modelo PL-GPC-210 da Polymer Labs (Departamento de Tecnologia de Polímeros/ Faculdade de Engenharia Química/ Unicamp) com um detetor de índice de refração (RI) e 2 colunas PL-Gel (Polymer Labs) com partículas de 5 μm . Uma coluna com partículas de tamanho de poro de 500 Å e a outra de 100 Å . A fase móvel utilizada foi de tetrahidrofurano (THF) a uma vazão de 1,00 ml/min e a temperatura foi de 30°C. A amostra foi preparada através da solubilização do produto final da polimerização em tetrahidrofurano (THF) a uma concentração de 0,20%.

A curva de calibração de 3^o grau foi feita utilizando-se como padrão quatro amostras de poli(estireno) a uma concentração de 0,10% em THF, com pesos moleculares de 10.850, 5.460, 2.400 e 1.300, Anexo 1.

O peso molecular e a polidispersividade foram calculados no intervalo acima da linha de base através da comparação dos valores do tempo de retenção da poli(epicloridrina) com os da curva padrão foram. Cabe ressaltar que este é um resultado relativo e que depende da equivalência do comportamento hidrodinâmico do polímero analisado e do padrão em solução.

CAPITULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. ESTADO FÍSICO

O estado físico de todos os polímeros sintetizados foi líquido.

2. ESTRUTURA QUÍMICA

O espectro de infravermelho obtido para todos os polímeros apresentou os picos característicos da poli(epicloridrina) conforme indicados na Figura 5.1.

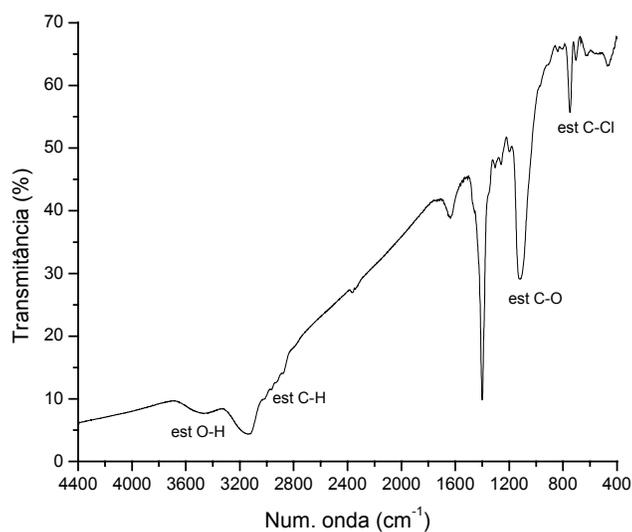


Figura 5.1. FT-IR da PECH sintetizada nas condições Lenta/ EG/ 25°C

3. UNIDADE REPETITIVA

Conforme já citado pela literatura⁶², a faixa de massa entre 1 e 600 do espectro de MALDI-TOF é prejudicada pela matriz de ditranol, tornando difícil a análise das moléculas

⁶² Wang, Y.F.; Paventi, M.; Hay, A. S. *Polymer* **1997**, 38(2), 469-482.

que possuem massa menor que 600. Assim, as análises realizadas tiveram como massa de corte o valor de 600, Figura 5.2.

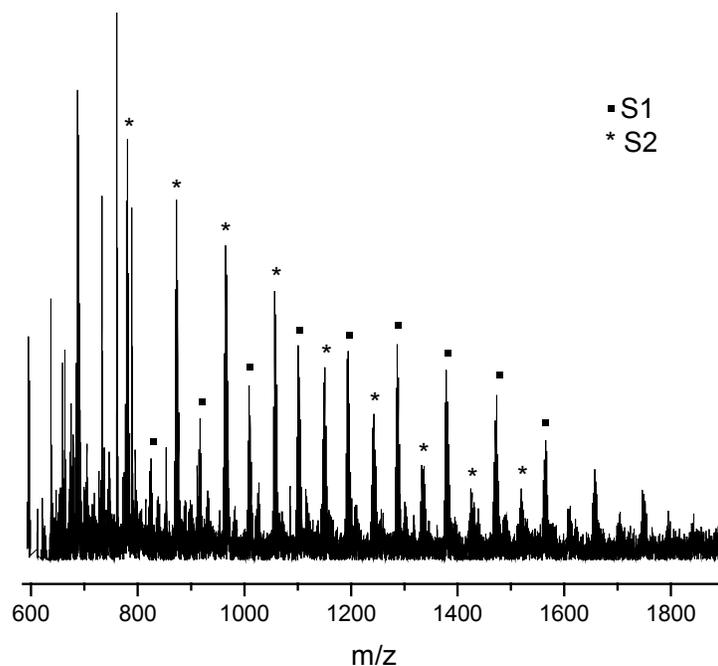


Figura 5.2. Espectro de massa da PECH sintetizada nas condições Lenta/ EG/ 25°C indicando a presença de duas séries

De acordo com o projetado, o espectro de MALDI-TOF deveria apresentar uma série principal composta por séries secundárias correspondentes a distribuição isotópica de cada fórmula molecular do polímero, devido a presença de diversos átomos de carbono e cloro. A distância entre cada pico da série principal é a massa da unidade monomérica da epicloridrina. Entretanto, a análise dos espectros de MALDI-TOF indicaram a presença de duas séries de picos em todos os polímeros sintetizados, sendo que em ambas os picos são separado pelo valor da massa da epicloridrina, indicando a presença de dois iniciadores ou agentes de transferência diferentes, conforme pode ser verificado pelo exemplo da Figura 5.2 e da 5.3.

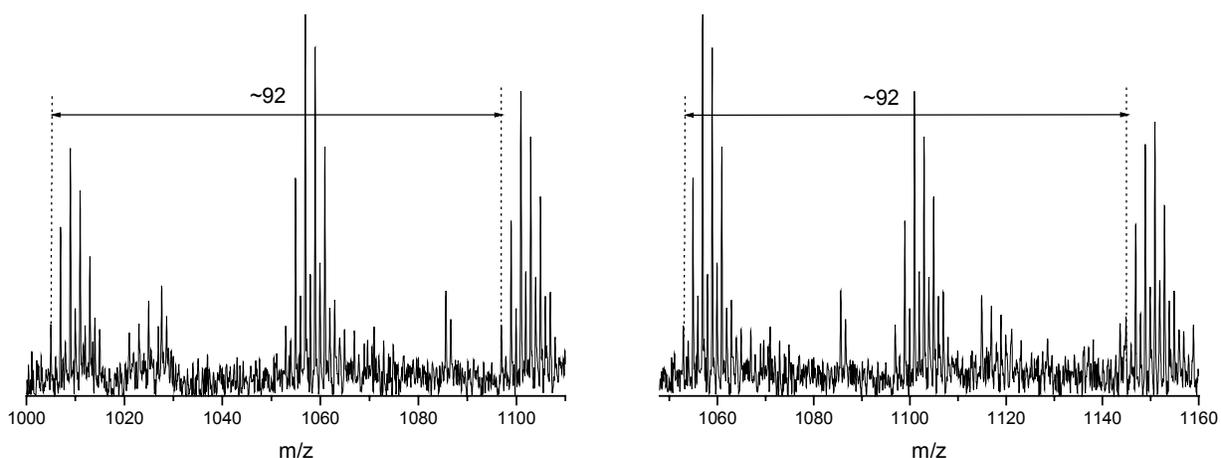


Figura 5.3. Faixa do espectro de massa entre 1. 000 e 1.160 da PECH sintetizada nas condições Lenta/ EG/ 25°C que indica a presença de duas séries de picos (S1 e S2)

Devido a presença de uma série isotópica para cada fórmula molecular do polímero, foi utilizado o primeiro pico de cada série para determinação da unidade repetitiva e do seu desvio.

Com a fórmula molecular esperada, a série isotópica simulada pelo programa *Molecular Weight Calculator*, de Matthew Monroe⁶³, foi comparada a experimental para definição do primeiro pico da série isotópica. Na Tabela 5.1 consta o primeiro pico da série isotópica de um dos polímeros analisados como ilustração, os resultados para todos. Os polímeros encontram-se no Anexo 2.

⁶³ Monroe, M. *Molecular Weight Calculator*. Versão 6.30. www.alchemistmatt.com

Tabela 5.1. Primeiro pico da série isotópica da PECH para a polimerização conduzida com Rápida/ EG/ 25°C

Série	Primeiro pico da série isotópica	Unidade repetitiva
S1	635.97; 728.95; 820.89; 913.06; 1005.05; 1096.98;1188.96; 1280.96; 1372.92; 1464.89; 1556.90; 1648.83; 1740.74;1832.81; 1924.87	91.99±0.07
S2	684.93; 776.91; 868.89; 961.06; 1053.00; 1144.95;1236.93; 1328.94; 1420.89; 1512.84;1604.88; 1696.89; 1788.79	91.99±0.07

Os valores da massa da unidade repetitiva média e do seu desvio foram calculados utilizando-se a equação (3) e os resultados encontram-se na Tabela 5.2. Conforme esperado, o valor da massa da unidade repetitiva de todos os polímeros foi coincidente com o valor da massa da epícloridrina, 92,00, considerando o primeiro pico da série isotópica da mesma, Figura 5.4.

Tabela 5.2. Unidade repetitiva e desvio das PECH sintetizadas

PECH	Unidade repetitiva	
	S1	S2
Rápida/ EG/ 25°C	91.99 ± 0.07	91.99 ± 0.07
Lenta/ EG/ 25°C	91.98 ± 0.10	92.00 ± 0.06
Lenta/ GLI 25°C	92.00 ± 0.07	91.98 ± 0.06
Rápida/ GLI/ 25°C	92.00 ± 0.09	91.99 ± 0.08
Rápida/ EG/ 5°C	92.00 ± 0.07	92.01 ± 0.09
Rápida/ GLI/ 25°C	92.00 ± 0.08	92.00 ± 0.07
Lenta/ EG/ 5°C	91.98 ± 0.08	91.99 ± 0.08
Lenta/ GLI/ 5°C	92.00 ± 0.07	91.99 ± 0.07

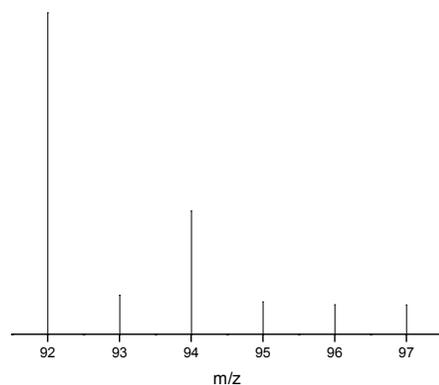


Figura 5.4. Distribuição isotópica da epicloridrina, fornecida pelo programa *Molecular Weight Calculator*

4. GRUPOS TERMINAIS

A massa dos iniciadores ou agentes de terminação que estão presentes na estrutura de cada polímero foi determinada através do gráfico do peso molecular pelo grau de polimerização, de acordo com a equação (5). Nas Figura 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 constam os gráficos da série 1 e da série 2.

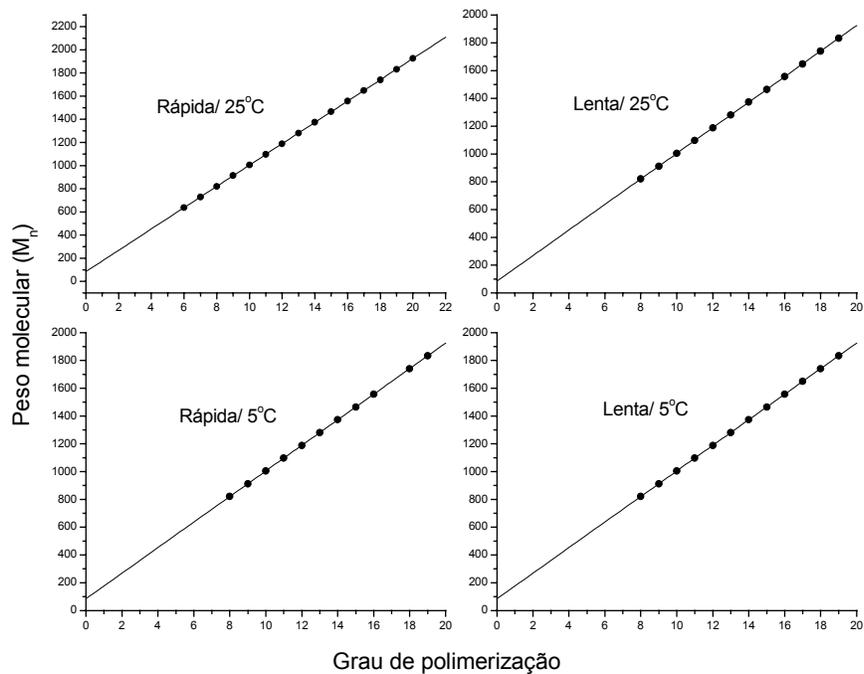


Figura 5.5. Gráficos da série 1 das polymerizações realizadas em presença de EG

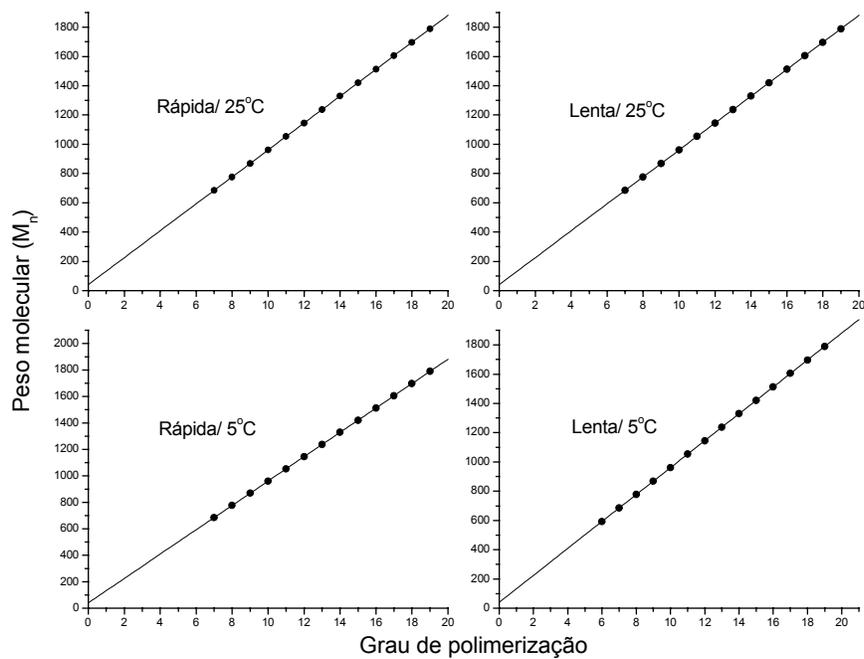


Figura 5.6. Gráficos da série 2 das polymerizações realizadas em presença de EG

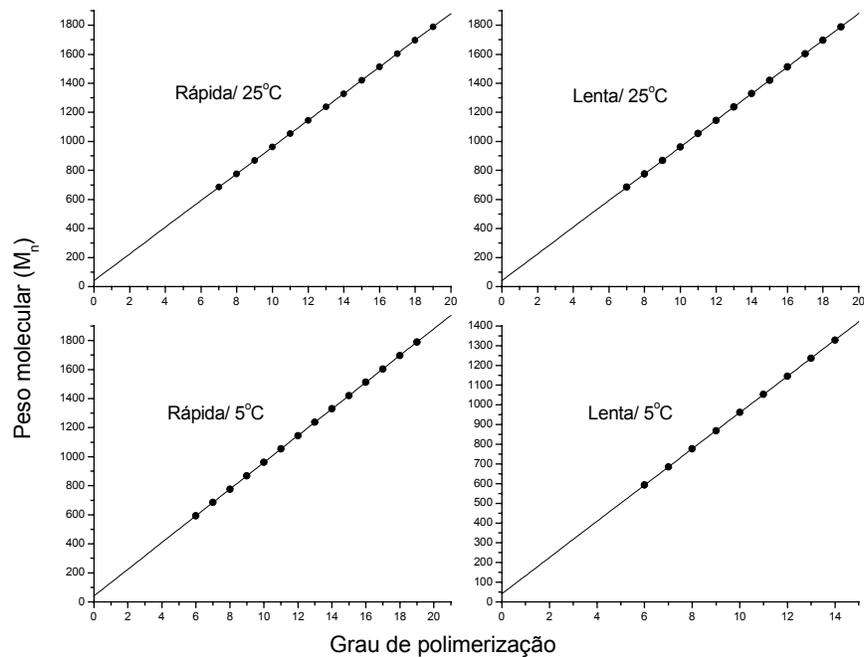


Figura 5.7. Gráficos da série 1 das polymerizações realizadas em presença de GLI

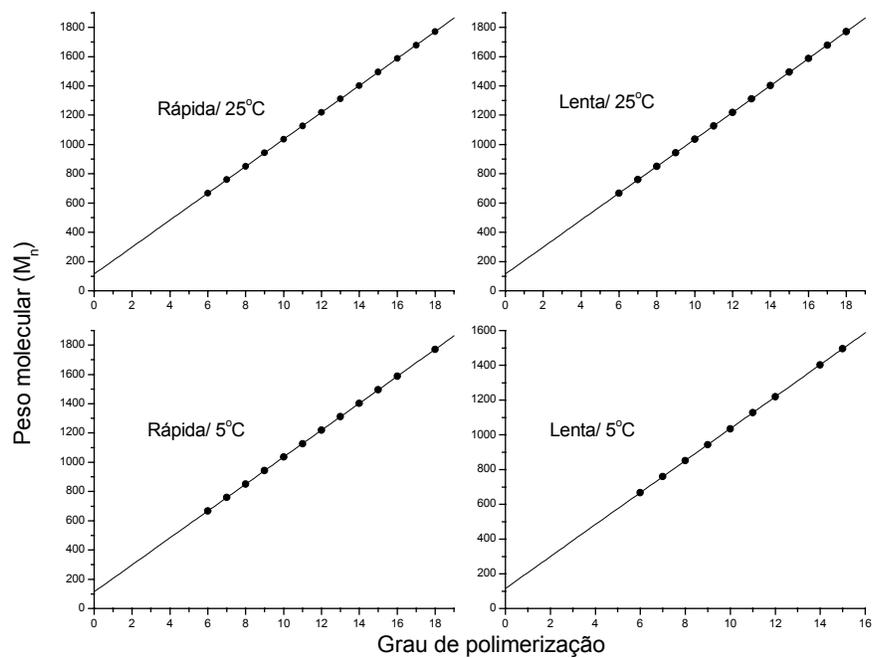


Figura 5.8. Gráficos da série 2 das polymerizações realizadas em presença de GLI

Em todos os gráficos, foi encontrada uma relação linear entre as variáveis e através da regressão foi definido o ponto de interseção correspondente a soma da massa do iniciador ou agente de transferência e do íon cationizante. Na Tabela 5.3 encontram-se os valores obtidos.

Tabela 5.3. Massa do iniciador/agente de transferência + íon cationizante

Polímero	Iniciador/ Ag. de transf. + íon cat.	
	S1	S2
Rápida/ EG/ 25°C	85,10	41,05
Lenta/ EG/ 25°C	85,08	40,95
Lenta/ GLI 25°C	114,98	41,07
Rápida/ GLI/ 25°C	115,06	41,08
Rápida/ EG/ 5°C	85,15	40,96
Rápida/ GLI/ 25°C	115,04	41,02
Lenta/ EG/ 5°C	85,21	41,22
Lenta/ GLI/ 5°C	115,33	41,18

Ao comparar os resultados da Tabela 5.3 com os da Tabela 5.4, obtida do primeiro pico das distribuições isotópicas da Figura 5.9, observa-se em todos os casos o íon cationizante é o sódio e que a primeira série corresponde ao etileno glicol ou a glicerina, enquanto que a segunda é água. O íon de sódio foi incorporado a amostra durante a lavagem do polímero com a solução de bicarbonato de sódio e a água está presente como contaminante.

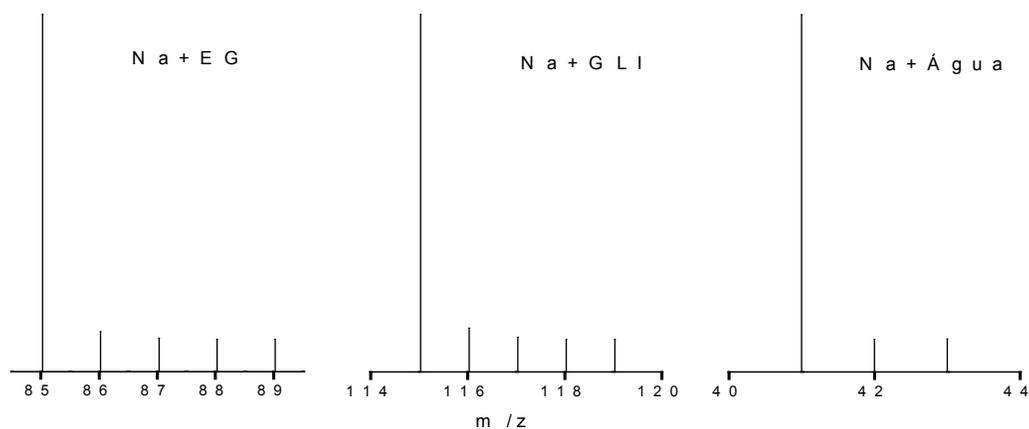


Figura 5.9. Distribuição isotópica dos álcoois e água s com sódio

Tabela 5.4. Massa do iniciador/ag. transferência + íon cationizante considerando o primeiro pico da distribuição isotópica

In./ Ag. de transf. + íon cat.	Massa
EG + Na	85,03
GLI + Na	115,04
Água + Na	41,00

Para confirmar a presença dos iniciadores ou agentes de transferência na estrutura de PECH, foi comparado o espectro experimental com o simulado pelo programa *Molecular Weight Calculator*, alguns exemplos encontram-se na Figura 5.10. Foi observado que os espectros foram coincidentes em todos os casos, confirmando a presença de etileno glicol, água e glicerina nas amostras.

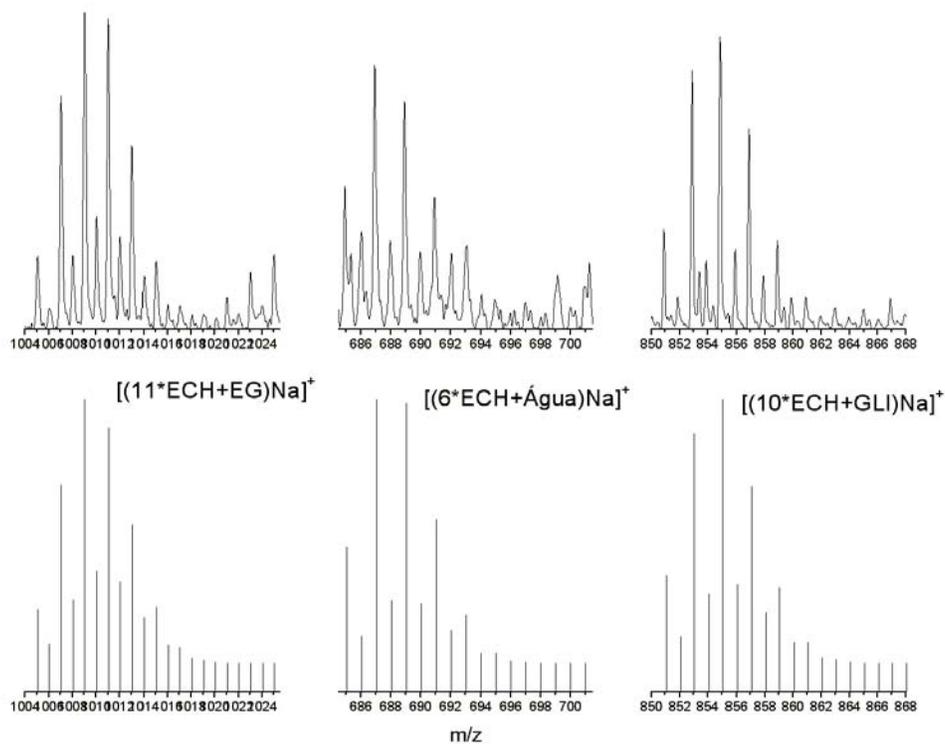


Figura 5.10. Comparação do espectro de massa experimental (de cima) com simulado (de baixo)

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que a fórmula do polímero sintetizado é dada pela Figura 5.11, onde n é o número de unidades repetitivas.

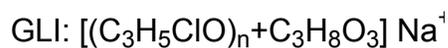
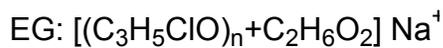


Figura 5.11. Fórmulas dos polímeros sintetizados

Confirmando o resultado citado anteriormente na literatura, o nucleófilo presente durante a polimerização passa a fazer parte da estrutura do polímero, permitindo que a funcionalidade do polímero seja ajustada através da seleção do iniciador.

Apesar de estar trabalhando com um sistema, possivelmente, isento de água, os resultados obtidos indicaram que a mesma estava presente como contaminante, e que participou da polimerização. Assim, para verificar a concentração de água presente nos reagentes após os devidos tratamentos foi utilizado o equipamento AF8 Volumetric Karl Fisher da Orion com solução de Karl Fisher com ausência de piridina da Merck. A Tabela 5.5 descreve a quantidade de água encontrada nos reagentes.

Tabela 5.5. Quantidade de água nos reagentes

Reagente	Água (% wt/ wt)
Epicloridrina	0,135
Etileno glicol	566 ppm
Glicerol	0,479
Diclorometano	0,106

Com bases nesses resultados e na quantidade de reagente utilizada em cada polimerização pode-se concluir que o diclorometano e a epicloridrina foram os responsáveis pela contaminação de água no sistema reacional.

Problemas devido a presença de água durante a polimerização já foi verificada ou citada por diversos autores como: OKAMOTO (1984)⁴², BIEDRON *et al.* (1991)⁴¹, DESAI *et al.* (1993)⁶¹, QURESHI e OCHE (1996)⁶⁴, FRANCIS *et al.* (2003)⁴⁸. Segundo KUBISA (1996)²⁴ até em sistemas purificados as impurezas não conseguem ser completamente eliminadas, sendo a água a impureza mais comum encontrada e que pode agir como um agente de transferência na CROP.

⁶⁴ Qureshi, M. Y.; Ochel, M. *Eur. Polym. J.* **1996**, 32(6), 691-693.

5. PESO MOLECULAR

Os cromatogramas de GPC indicaram que a quando a velocidade de adição do monômero passa de rápida a lenta, a distribuição que é multimodal torna-se praticamente monomodal, Figura 5.12.

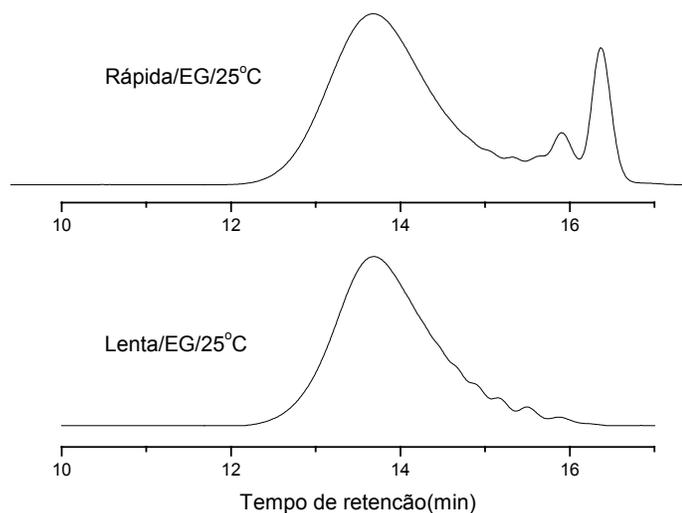


Figura 5.12. Cromatogramas para as polimerizações conduzidas em presença de EG e a 25°C

Os resultados obtidos por Yu (1984)⁵¹ durante a síntese da PECH também mostraram uma distribuição multimodal, onde os produtos de baixo peso molecular foram caracterizados como cíclicos. Apesar de não terem sido realizados nenhum ensaio para caracterização dos compostos de baixo peso molecular encontrados no cromatograma, acredita-se que sejam cíclicos e que de acordo com os resultados encontrados que a sua formação depende da velocidade de adição do monômero, conforme já verificado anteriormente por BIEDRON *et al.* (1991)⁴¹ e KUBISA *et al.* (1999)⁴⁰.

Os peso molecular numérico médio, M_n , calculados a partir do cromatograma de GPC encontram-se na Tabela 5.6. Os valores obtidos foram mais baixos do que o esperado devido a presença de água, que juntamente com o etileno glicol e a glicerina, iniciou as cadeias poliméricas ou terminou as cadeias previamente.

Tabela 5.6. Resultados do M_n

Temperatura(°C)	Iniciador	Taxa de adição do monômero	
		Rápida	Lenta
5	EG	1027	1053
	GLI	708	647
25	EG	806	1265
	GLI	970	1178

Seguindo a metodologia de Daniel, deve-se construir o gráfico da probabilidade normal pela estimativa dos efeitos. Para isto, utiliza-se os resultados da Tabela 5.6 e as equações (10) a (16), para calcular os seus valores, Tabela 5.7, representados na Figura 5.9.

Tabela 5.7. Estimativa dos efeitos

Ordem	Efeito	Estimativa	PN
1	B	-162,0	92,86
2	AB	-84,5	78,57
3	ABC	-41,0	64,29
4	A	158,0	50,00
5	AC	175,5	35,71
6	C	196,0	21,43
7	BC	200,5	7,14

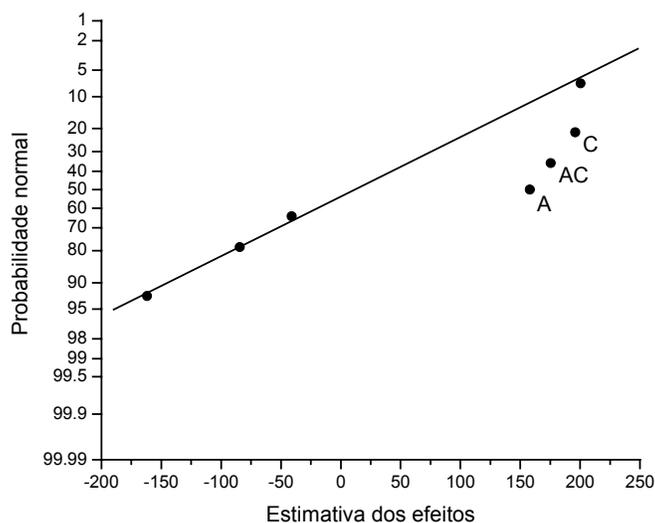


Figura 5.13. Gráfico da probabilidade normal *versus* efeitos ordenados

De acordo com a Figura 5.13, pode-se concluir que os efeitos mais significativos são os efeitos principais A(taxa de adição do monômero) e C(temperatura) e a interação AC.

Na Figura 5.14 estão representados a influencia dos efeitos mais significativos no peso molecular. Pode ser concluído que os efeitos A e C são positivos e para maximização do peso molecular do polímero estes fatores estar no nível máximo, isto é, a taxa de adição de monômero lenta e temperatura de 25°C. A interação AC indicou que a taxa adição de monômero tem um pequeno efeito no peso molecular a baixa temperatura, mas o efeito se torna significativo e positivo a temperatura alta. Pode-se concluir que para obter-se um peso molecular mais alto deve-se trabalhar com a adição lenta de monômero e a 25°C.

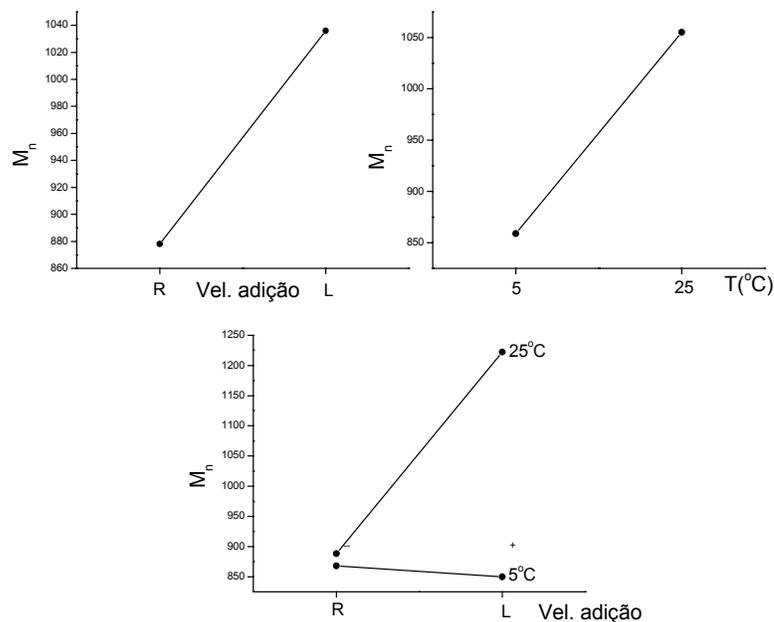


Figura 5.14. Gráficos da influência dos efeitos e da interação significativas no peso molecular do produto final

De acordo com os resultados dos efeitos significativos, a regressão do modelo pode ser representada como:

$$\bar{M}_n = \beta_0 + \beta_1 * x_1 + \beta_3 * x_3 + \beta_{13}x_1 * x_3 \quad (23)$$

Onde as variáveis β são os coeficientes da regressão e x é a variável que representa os efeitos principais e interações, assumindo o valor de ± 1 . A regressão ajustada é:

$$M_n = 956,75 + (158/2) * x_1 + (196/2) * x_3 + (175,5/2)x_1 * x_3 \quad (24)$$

Para validação do modelo proposto, calcula-se o resíduo entre o valor experimental e o teórico, fornecido pela equação (24), (Tabela 5.8) e traça-se o gráfico da probabilidade normal, Figura 5.15.

A Figura 5.15 valida o modelo proposto que os pontos do gráfico aproximam-se de uma linha reta.

Tabela 5.8. Resíduo dos valores obtidos em relação aos calculados pelo modelo

Experimento	M_n exp.	M_n teórico	Resíduo
(1)	1027	868	160
(a)	1053	850	203
(b)	708	868	-160
(c)	806	888	-82
(ab)	647	850	-203
(ac)	1265	1222	44
(bc)	970	888	82
(abc)	1178	1222	-44

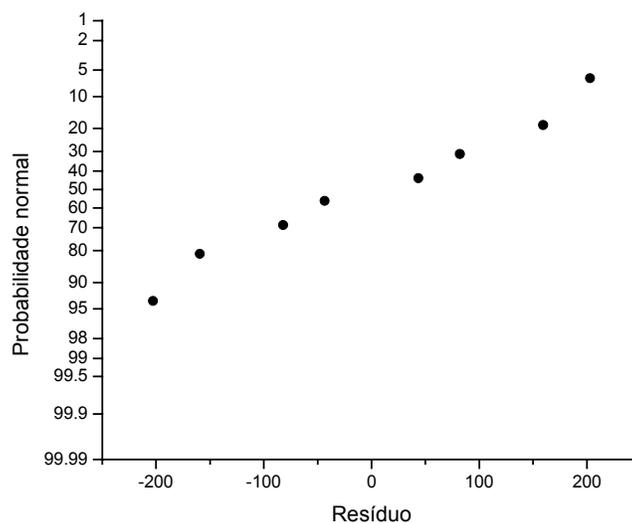


Figura 5.15. Gráfico da probabilidade normal *versus* o resíduo do peso molecular

6. POLIDISPERSIVIDADE

Os resultados da polidispersividade calculados através do cromatograma de GPC constam na Tabela 5.8.

Tabela 5.9. Resultados da polidispersividade

Temperatura(°C)	Iniciador	Taxa de adição do monômero	
		Rápida	Lenta
5	EG	1,356	1,296
	GLI	1,629	1,224
25	EG	1,664	1,207
	GLI	1,585	1,424

Para esta análise foi adotada a mesma metodologia da análise utilizada para o peso molecular. Assim, com base na estimativa dos efeitos, Tabela 5.9, foi traçado o gráfico da probabilidade normal, Figura 5.13.

Tabela 5.10. Estimativa dos efeitos

Ordem	Efeito	Estimativa	PN
1	A	-0,271	92,86
2	AC	-0,0383	78,57
3	BC	-0,0158	64,29
4	AB	-0,0122	50,00
5	B	0,0848	35,71
6	C	0,0937	21,43
7	ABC	0,16	7,14

Da análise da Figura 5.16, pode-se concluir que o efeito significativo é a velocidade de adição do monômero e a partir desta informações consegue-se ajustar a equação do modelo:

$$PD = 1,42 + (-0,271/2 * x_1) \quad (25)$$

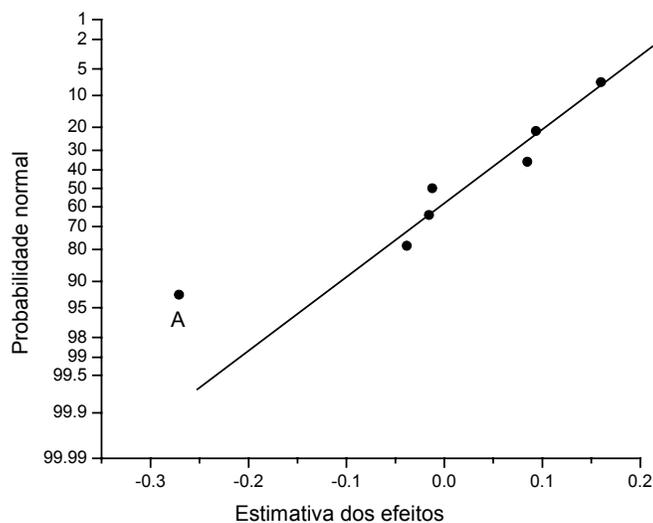


Figura 5.16. Probabilidade normal dos efeitos estimados ordenados

Da Figura 5.17 pode-se concluir que a velocidade de adição tem um efeito negativo na polidispersividade.

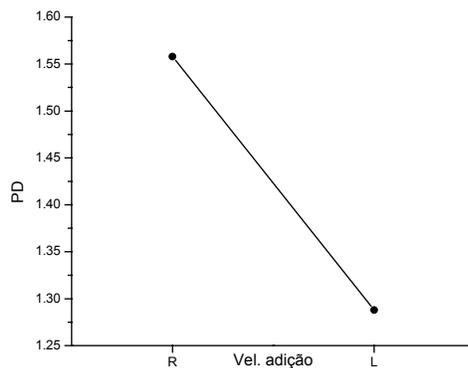


Figura 5.17. Gráfico da influência da velocidade de adição na polidispersividade

A partir da equação(25) foram calculadas as polidispersividades teóricas e os resíduos (Tabela 5.8) e construído o gráfico da probabilidade normal pelos resíduos, Figura 5.18.

Tabela 5.11. Resíduo dos valores experimentais em relação aos teóricos

Experimento	PD exp	PD teórico	Resíduo
(1)	1,356	1,556	-0,200
(a)	1,296	1,285	0,012
(b)	1,629	1,555	0,074
(c)	1,664	1,555	0,109
(ab)	1,224	1,285	-0,061
(ac)	1,207	1,285	-0,077
(bc)	1,585	1,556	0,030
(abc)	1,424	1,285	0,140

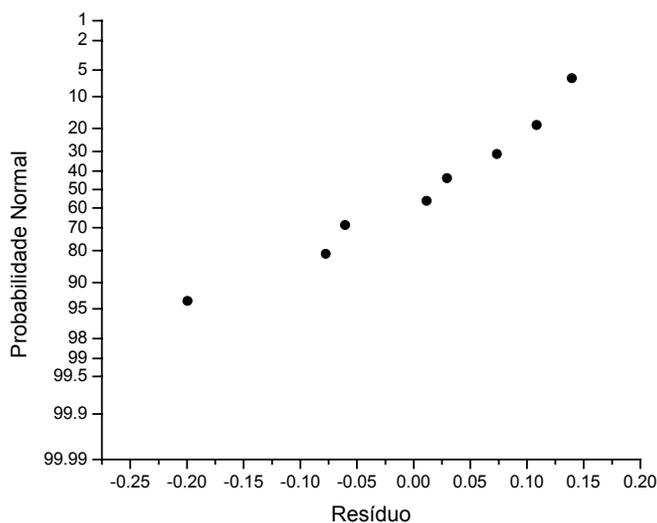


Figura 5.18. Gráfico da probabilidade normal *versus* o resíduo da polidispersividade

Como os pontos da Figura 5.18 seguem uma linha reta, o modelo proposto está validado.

CAPITULO 6. CONCLUSÕES

A pesquisa de uma rota que possibilitasse a síntese da poli(epicloridrina) para produção do *Glycidyl Azide Polymer* foi o principal objetivo deste trabalho e foi atingido com sucesso. Foi verificado que a polimerização da epicloridrina em presença de um álcool, um ácido de Lewis conduz a formação de um polímero com terminação hidroxila.

A análise na região do infravermelho indicou a presença das bandas características da poli(epicloridrina) e a de espectrometria de massa MALDI-TOF confirmou a massa da epicloridrina como sendo a da unidade repetitiva e a presença do álcool usado como iniciador na estrutura do polímero, além de ter constatado a presença de água como contaminante do sistema reacional. O peso molecular e a sua polidispersividade foram calculados através do cromatograma de GPC e através destes resultados foi verificada a influencia das condições de polimerização utilizando-se um planejamento fatorial 2³.

Para o peso molecular, foi observado que os efeitos mais significativos e que tem uma influencia positiva são a velocidade de adição do monômero, a temperatura e a sua interação. Enquanto que para a polidispersividade a velocidade de adição foi significativa, tendo uma influência negativa. Pode-se concluir que para obtenção de um polímero com um peso molecular mais alto possível e uma polidispersividade mais próxima de 1, que a polimerização deve ser conduzida com a adição lenta de monômero e a uma temperatura de 25°C.

CAPITULO 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar métodos mais eficientes para a secagem dos reagentes;
- Fazer testes para verificar a reprodutibilidade das características finais do produto quando as mesmas condições de polimerização e dos reagentes são utilizados;
- Iniciar os estudos da etapa de azidação para a produção do GAP;
- Desenvolvimento de técnicas para retirada dos produtos de baixo peso molecular;
- Verificar a velocidade máxima de adição do monômero que pode ser utilizada com a formação mínima de produtos de baixo peso molecular;
- Verificar a relação das propriedades mecânicas do polímero com as características da poli(epicloridrina), tais como peso molecular, funcionalidade, agente de cura empregado, etc...;

CAPITULO 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARTHO, A. Propelentes e Explosivos. Ago-nov 1998 . Notas de aula.
2. FERREIRA, A.B.H. In: *Dicionário Aurélio Básico da Língua Portuguesa*. São Paulo: Folha de São Paulo, 1988.
3. EROĞLU, M. S., GÜVEN, O. Characterization of network structure of poly(glycidyl azide) elastomers by swelling, solubility and mechanical measurements. *Polymer*, v.39, n.5, p.1173-1176, 1998.
4. FINCK, B., GRAINDORGE, H. New molecules for high energetic materials. In INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27th, 1996, Karlsruhe. Anais...p.23/ 1-13.
5. JONES, D. E. G.; MALECHAUX, L.; AUGSTEN, R. A Thermal analysis of GAPTRIOL, an energetic azide polymer. *Thermochimica Acta*, v.242, p.187-197, 1994.
6. AHAD, E. Branched hydroxy terminated azido polymers. In INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 21th, 1990, Karlsruhe. Anais... p. 5/1-13.
7. FRANKEL, M B., GRANT, L R., FLANAGAN, J E. Historical development of glycidyl azide polymer. *Journal of Propulsion and Power*, v.8, n.3, p.560-563, 1992.
8. OU, Y., CHEN, B., YAN, H., JIA, H., LI, J., DONG, S. Development of energetic additives for propellants in China. *Journal of Propulsion and Power*, v.11, n.4, p.838-847, 1995.
9. PING, W., ZHONGJUN, X., ZHONG, W., CHANGGING, L. Investigation of high molecular weight GAP. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27th, 1996, Karlsruhe. Anais...p. 25/ 1-10.
10. AMPLEMAN, G. DÉSILETS, S. MAROIS, A. Energetic thermoplastic elastomers based on glycidyl azide polymers with increased functionality. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27th, 1996, Karlsruhe. Anais...p.132/1-12.
11. KOSOWSKI, B. Fax recebido em 27 agosto 2001.
12. BROCHU, S., AMPLEMAN, G. Synthesis and characterization of glycidyl azide polymers using isotactic and chiral poly(epichlorohydrin)s, *Macromolecules*, v.29, n.17, p.5539-5545, 1996.
13. KASAI, N; SUZUKI, T; FURUKAWA, Y. Chiral C3 epoxides and halohydrins: Their preparation and synthetic application. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v.4, n.5-6, p.237-252, 1998.
14. MORRISON, R. T; BOYD, R. N. In: *Química Orgânica*. 10^a edição. Fundação Calouste Gulbknian, 1993. p. 663-673.

15. VANDENBERG, E. J. Chlorohydrin elastomers. *Synthetic Rubber*, p.1139-1143, Out 1965
16. VAIRON; SPASSKY, N. In: *Industrial Cationic Polymerizations Cationic Polymerizations: Mechanisms, synthesis and applications*. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1996.
17. MARK, H. F., BIKALES, N. M., OVERBERG, C. G., MENGES, G. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2^a ed. John Wiley & Sons, 1986. v.6.
18. HYDRIN ELASTOMERS. Catalogo da Zeon Chemicals Inc.
19. PENCZEK, S., KUBISA, P., MATYJASZEWSKI, K. Cationic ring opening polymerization. Part II: Synthetic applications. *Advances in Polymer Science*, v.68-9, p.1-298, 1985.
20. LEACH, W R. Applications for epichlorohydrin elastomers. *Rubber World*, p.71-73, Nov 1965.
21. Catalogo da Daiso.
22. VANDENBERG, E. J. Catalysis: a key to advances in applied polymer science. In: VANDENBERG, E. J., SALAMONE, J. C. *Catalysis in polymer synthesis. ACS Symposium Series*, v. 496, p.2-23, 1992.
23. SPASSKY, N. Ring-opening polymerisation. *Rapra Technology*, v.8, n.1, p.3-34, 1995.
24. KUBISA, P. Cationic polymerization of heterocyclics. In: MATYJASZEWSKI, K.; PUGH, C. *Cationic Polymerizations: Mechanisms, synthesis and applications*. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1996.
25. ROSE, J. B. Cationic polymerization of oxacylbutanes: Part II. *Journal of the Chemical Society*, Mar, p. 546-555, 1956.
26. ISHIDA, S. Polyethers. I. Stereospecific polymerization of epihalohydrins. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v.33, n.6, p.727-730, 1960.
27. NIPPON OIL CO., Tokio. *Method of polymerization of cyclic ethers*. E.C. C08G65/26P1J, C08G2/00. GB n.1065446. 12 abr. 1967.
28. HERCULES POWDER COMPANY, Wilmington, Del, Kutner, A., Vandenberg, E J. *Polymerization of epoxides*. E.C. C08G65/12. US n.3186958. 1 jun 1965.
29. IMPERIAL CHEMISTAL INDUSTRIES LIMITED, Millbank, Londres. Foll, G E. *Catalyst*. E.C. C08G65/12. GB n.1068149. 10 mai 1967.
30. HSIEH, H I. *Polymerization of alkylene oxide with trialkylaluminium, metal acetylacetonates and water*. *Journal of Applied Polymer Science*, v.15, p.2425-2438, 1971.

31. KUCERA, M., ZAHRADNÍČKOVÁ, A; MAJEROVÁ, K. Coordinate polymerization of heterocycles: 1. Oligomerization of epichlorohydrin by $TiCl_4$. *Polymer*, v.17, n.6, p.519-527, 1976.
32. VANDENBERG, E. J. High molecular weight atatic and isotactic polyepichlorohydrin. In: *Macromolecular syntheses*. Nova York: John Wiley & Sons, vol.1, p. 433-438, 1978.
33. CONTRERAS, J M; *et al.* Epichlorohydrin polymerization using diphenylzinc-cocatalyst systems in benzene solution. *Polymer Bulletin*, v.23, n.5, p.483-489, 1990.
34. GOODRICH COMPANY, Nova Iorque, Nova Iorque. Dreyfuss, M P. *Hydroxyl-ended epihalohydrin polymers by cationic polymerization*. I.P.C. C08G23/14. US n.3850856. 26 nov 1974.
35. GOODRICH COMPANY, Nova Iorque, Nova Iorque. OKAMOTO, Y. *Process for preparing colorless hydroxyl epihalohydrin polymers*. US 4.391.970. I.P.C. C08G65/24, C08G65/28. 07 mai 1983.
36. MINNESOTA MINNING AND MANUFACTURING COMPANY, Saint Paul, Minn. Johannessen, B. *Hydroxyl-terminated polyepichlorohydrin polymers*. I.P.C. C07C43/11, C07C43/12. US n.4879419.7 nov 1989
37. KIM, C S; KUO, L; FISH, R; RUSSEL, J; CURB, P; IMMOOS, J. Telechelic polymerization of polyepichlorohydrin using 1,4-butanediyl ditriflate as the initiator. *Macromolecules*, v. 23, n. 21, p.4715-4717,1990.
38. US AIR FORCE, Washington, DC. Kim, C S. *Telechelic polymerization of epichlorohydrin*. E.C. C08G65/24. US n.5041531. 20 ago 1991.
39. ITO, K; USAMI, N; YAMASHITA, Y. Cationic oligomerization of epichlorohydrin. *Polymer Journal*, v.11, n.2, p. 171-173, 1979.
40. KUBISA P.; PENCZEK, S. Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers. *Progress in Polymer Science*, v.24, n. 10 , p. 1409-1437, 1999.
41. BIEDRON, T; KUBISA, P; PENCZEK, S. Polyepichlohydrin diols free of cyclics: synthesis and characterization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v.29 , n.5, p.619-628, 1991.
42. OKAMOTO, Y. Cationic ring-opening polymerization of epichlorohydrin in the presence of ethylene glycol. *Polymer Preprints*, v.25, n.1, p.264-265, 1984.
43. YU, S H. Macromonomers of epichlorohydrin liquid polymers: synthesis and characterization. *Polymer Preprints*, v.27, n.2, p.234-235, 1986.
44. KUBISA, P. Activated monomer mechanism in the cationic polymerization of cyclic ethers. *Die Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, v.13-14, p.203-210, 1988.

45. PENCZEK, S. Reactive polyethers by cationic activated monomer mechanism. *Polymer Preprints*, v.29, n.1, p.38-39,1988.
46. BIEDRON, T; SZYMANSKI, R; KUBISA, P; PENCZEK, S. Kinetics of polymerization by activated monomer mechanism. *Die Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia.*, v.32, p.155-168, 1990.
47. TOKAR, R; KUBISA, P.; PENCZEK, S.; DWORAK, A. *Macromolecules*, v.27, p.320-322, 1994
48. FRANCIS, A U; VENKATACHALAM, S.; KANAKAVEL, M.; RAVIDRAN, P. V; NINAN, K. N. Structural characterization of hydroxyl terminated polyepichlorohydrin obtained using boron trifluoride etherate and stannic chloride as initiators. *European Polymer Journal*, v.39, n.4, p.831-841, 2003.
49. SATOH, K. KAMIGAITO, M; SAWAMOTO, M. Direct living cationic polymerization of p-hydroxystyrene with boron trifluoride etherate in presence of water. *Macromolecules*, v. 33, p.5405-5410, 2000.
50. ODIAN, G. In: *Principles of polymerization*. 3^a ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1991. p.547
51. YU, S H. Characterization of hydroxyl-terminated liquid polymers of epichlorohydrin, *Polymer Preprints*, v.25, n.1, p.117-119, 1984.
52. SPROUSE, J F.; HANSEN, D L. In: *Collection of Infrared Spectra*. Book 1: Polymers. Sprouse Scientific Systems, 1987.
53. CHEN, H; HE, M; PEI, J, LIU, B. End-group analysis of blue light-emitting polymers using matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, v.74, n.24, p.6252-6258, 2002.
54. NIELSEN, M W. F. Maldi Time-of-flight mass spectrometry of synthetic polymers. *Mass Spectrometry Reviews*, v.18, n.5, p.309-344, 1999.
55. JI, H.; SATO, N; NONIDEZ, W.; MAYS, J. W. Characterization of hydroxyl-end-capped polybutadiene and polystyrene produced by anionic polymerization technique via TLC/MALDI TOF mass spectrometry. *Polymer* , v.43, p.7119-7123, 2002
56. KUMAR, A; GUPTA, R K. In: *Fundamentals of polymers*. Singapura: McGraw-Hill, 1998.
57. LUCAS, E F.; SOARES, B G.; MONTEIRO, E. In: *Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
58. MONTGOMERY, D. C. In: *Design and analysis of experiments*. Singapura: John Wiley & Sons, 1991.

59. Manual Aldrich 1998.

60. Especificações Air Liquid

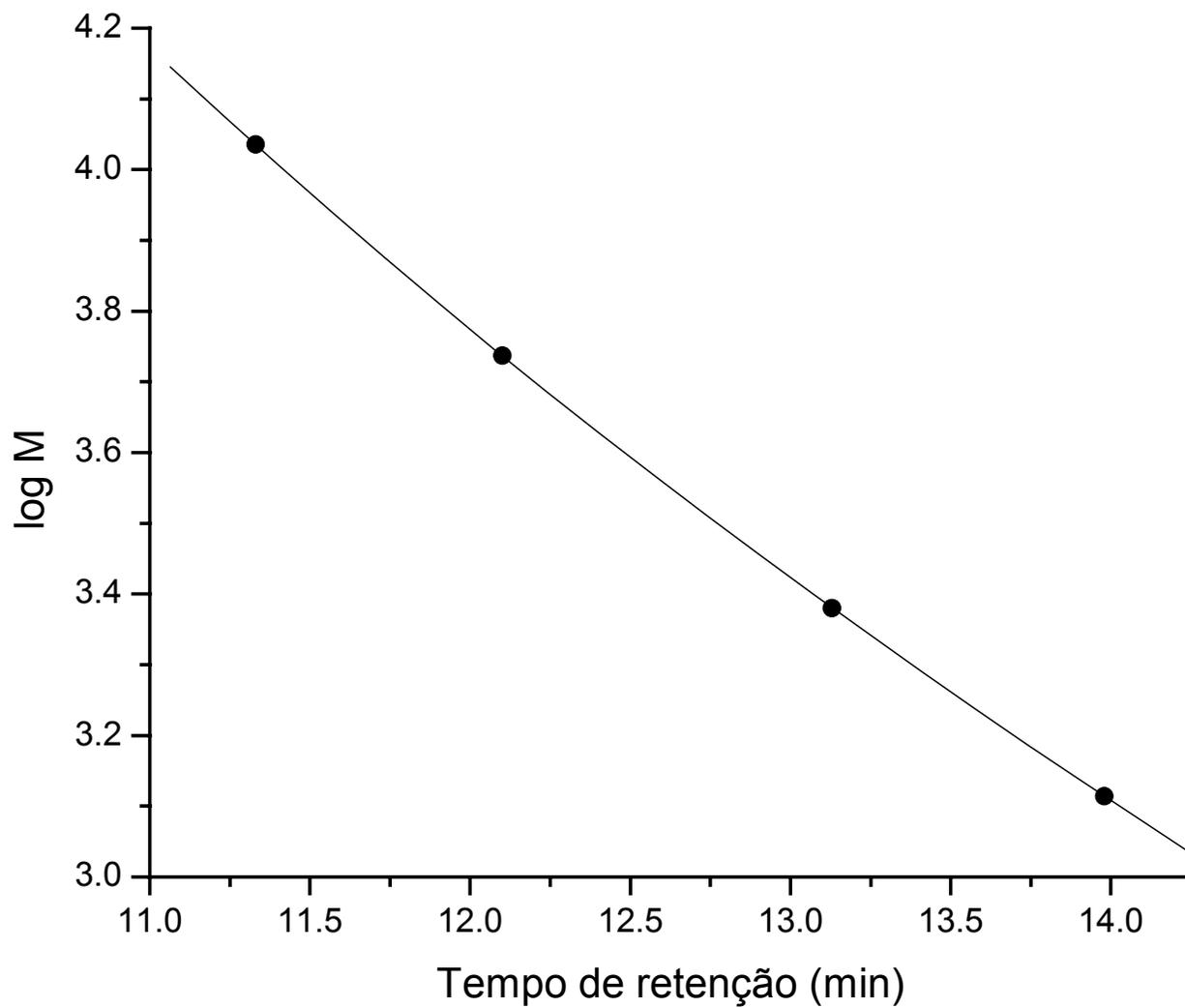
61. DESAI, H.; CUNLIFFE, V.; STEWART, M. J.; AMASS, A. J. Synthesis of narrow molecular weight distribution α , ω -hydroxy telechelic polyoxetane by the activated monomer mechanism. *Polymer*, v.34, n.3, p.642-645,1993.

62. WANG, Y. F.; PAVENTI, M.; HAY, A. S. Novel macrocyclic aryl ether oligomers containing a diphenylacetylene moiety: synthesis, characterization and ring-opening polymerization. *Polymer*, v. 38, n. 2, p.469-482, 1997

63. MONROE, M. *Molecular Weight Calculator*. Versão.6.30. www.alchemistmatt.com.

64. QURESHI, M. Y.; OCHEL, M. Synthesis and characterization of high molecular weight poly(trimethylene oxide). *European Polymer Journal*, v.32, n.6, p.691-693, 1996.

ANEXO 1. CURVA DE CALIBRAÇÃO DO GPC



ANEXO 2. PRIMEIRO PICO DO ESPECTRO DE MASSA GERADO PELO MALDI-TOF

Condições de polimerização	Série	Primeiro Pico	Unidade repetitiva
Rpd/ EG/ 25°C	S1	635,97; 728,95; 820,89; 913,06; 1005,05; 1096,98;1188,96; 1280,96; 1372,92; 1464,89; 1556,90; 1648,83; 1740,74;1832,81; 1924,87	91,99 ± 0,07
	S2	684,93; 776,91; 868,89; 961,06; 1053,00; 1144,95;1236,93; 1328,94; 1420,89; 1512,84;1604,88; 1696,89; 1788,79	91,99 ± 0,07
Lta/ EG/ 25°C	S1	636,93; 728,89; 820,83; 913,04; 1005,00; 1096,94; 1188,93; 1280,83; 1372,81; 1464,89; 1556,77; 1648,78; 1740,66; 1832,63; 1925,05	91,98 ± 0,10
	S2	684,89; 776,85; 868,85; 960,99; 1052,94; 1144,88; 1236,88; 1328,89; 1420,89; 1512,84; 1604,88; 1696,78; 1788,84	92,00 ± 0,06
Lta/ GLI 25°C	S1	666,94; 758,91; 850,87; 943,05; 1034,98; 1126,94; 1218,96; 1310,88; 1402,86; 1494,82; 1586,85; 1678,92; 1770,96; 1863,79	92,00 ± 0,07
	S2	684,91; 776,87; 868,87; 961,02; 1052,96; 1144,93; 1236,88; 1328,84; 1420,84; 1512,84; 1604,82; 1696,75; 1788,70	91,98 ± 0,06

Rpd/ GLI/ 25°C	S1	666,97; 758,95; 850,91; 943,09; 1035,04; 1127; 1218,96; 1310,93; 1402,89; 1494,95; 1586,88; 1678,81; 1770,97	92,00 ± 0,09
	S2	684,94; 776,91; 868,89; 961,06; 1053,02; 1144,95; 1236,98; 1328,89; 1420,84; 1512,89; 1604,77; 1696,81, 1788,87	91,99 ± 0,08
Rda/ EG/ 5°C	S1	636,99; 728,99; 820,93; 913,08; 1005,07; 1097,01; 1188,98; 1280,96; 1372,96; 1464,92; 1556,99; 1740,89; 1832,84	92,00 ± 0,07
	S2	684,96; 776,91; 868,92; 961,08; 1053,02; 1144,98; 1237,00; 1328,94; 1420,95; 1512,92; 1604,85; 1696,92; 1789,11	92,01 ± 0,09
Rda/ GLI/ 25°C	S1	666,94; 758,93; 850,89; 943,07; 1035,02; 1126,98; 1218,96; 1310,93; 1402,89; 1494,92; 1586,91; 1770,82	92,00 ± 0,08
	S2	592,94; 684,93; 776,89; 868,87; 961,04; 1052,98; 1144,93; 1236,94; 1328,89; 1420,87; 1512,82; 1604,82; 1696,78; 1788,88	92,00 ± 0,07
Lta/ EG/ 5°C	S1	637,14; 729,12; 821,09; 913,08; 1005,07; 1097,03; 1189,00; 1280,93; 1372,99; 1464,92; 1556,96; 1648,92; 1741,03; 1832,84	91,98 ± 0,08
	S2	593,11; 685,10; 777,06; 869,06; 961,04; 1053,02; 1145,00; 1236,95; 1329,01; 1420,99; 1512,87; 1604,96; 1696,78; 1788,93	91,99 ± 0,08
Lta/ GLI/ 5°C	S1	667,01; 759,16; 851,11; 943,09; 1035,07; 1127,01; 1219,01; 1402,84; 1494,82	92,00 ± 0,07
	S2	593,01; 684,99; 777,14; 869,08; 961,06; 1053,03; 1145,00; 1236,93; 1328,89	91,99 ± 0,07