

Estudo da Reação de Quebra de Polímeros com H_5IO_6 Para Obtenção de Polímeros Com Terminações Funcionais

R.S. Mauler*, G. Galland-Barrera, D. Samios, F. Guaragna, G. Crossetti e D. Gobi.

Resumo – A obtenção de polímeros com terminações funcionais foi possível pela quebra oxidativa de duplas ligações carbono-carbono em polímeros insaturados pela utilização do ácido periódico (H_5IO_6). Neste trabalho foram utilizadas a borracha natural "Hevea Brasiliensis", SBR e NBR onde foi obtida a funcionalidade terminal carbonílica. O decréscimo do peso molecular, decorrente da quebra da cadeia, é uma função do tempo de reação e da temperatura. Aparentemente é influenciado, também, pelo solvente e a concentração de H_5IO_6 .

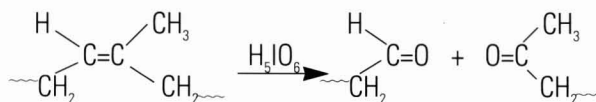
Palavras-Chave: quebra oxidativa, ácido periódico, polímeros funcionais, polímeros telequélícos.

INTRODUÇÃO

O estudo de materiais poliméricos com terminações funcionais reativas tem merecido atenção nos últimos tempos. Estes materiais, denominados de polímeros telequélícos, podem ser utilizados como base para a obtenção de novos materiais como, por exemplo, em extensões de cadeia, em reticulações e na formação de copolímeros em bloco.(1)

Os polímeros telequélícos podem ser obtidos através das polymerizações aniônicas, catiônicas, radicalares, catalisadas por metais de transição ou através de quebra de polímeros de alto peso molecular e modificação de grupos funcionais.(2)

A quebra de macromoléculas de alto peso molecular pode originar ao mesmo tempo moléculas com menor peso molecular, assim como, a funcionalidade nas suas extremidades originadas pelas reação de quebra.(3-6) Um dos métodos utilizados para esta quebra de cadeia é o que utiliza o ácido periódico (H_5IO_6) como agente oxidante. Neste método, a dupla ligação da cadeia da borracha natural é oxidada e quebrada formando oligômeros com um aldeído e uma acetona terminais.(3)



O objetivo deste trabalho foi utilizar a técnica de oxidação em diversas borrachas comerciais (borracha natural, SBR, NBR) para formar oligômeros com terminações funcionais, neste caso com a formação de aldeído ou cetonas, que poderão ser modificados posteriormente a outros grupos, como -OH ou -COOH.

PARTE EXPERIMENTAL

Todos os experimentos foram realizados com polímeros comerciais purificados por dissolução em tolueno seguido de precipitação em etanol por duas vezes.

Foram preparadas soluções de 1% em massa de cada tipo de polímero em tolueno p.a.(foram também utilizados clorofórmio, diclorometano, n-hexano). Em seguida foi

R.S. Mauler*, G. Galland-Barrera, D. Samios, F. Guaragna, G. Crossetti e D. Gobi. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS. Av. Bento Gonçalves 9500, 91500 Porto Alegre, RS. (enviar correspondência para*)

adicionada uma solução de ácido periódico (H_5IO_6) p.a. à solução do polímero. A solução de ácido periódico foi preparada solubilizando-se o ácido periódico numa mistura 1:2 (v/v) de etanol e tolueno (ou no solvente utilizado na dissolução da borracha), para a NR e SBR. No caso da NBR, o ácido periódico foi dissolvido apenas em THF. A reação foi realizada sob atmosfera inerte. A reação de quebra ocorreu com temperatura controlada por banho termostaticado e agitação constante. A quebra foi interrompida adicionando-se água e para remover o HIO_3 a mistura foi filtrada. O filtrado foi diluído em éter de petróleo, lavado com H_2O por 5 vezes e logo tratado duas vezes com uma solução aquosa 0,25% de Na_2SO_3 . A solução de telequélcos foi seca e o solvente removido.

Os produtos foram analisados por espectroscopia no infra-vermelho (IV) utilizando um espectrômetro Perkin-Elmer 1430. O peso molecular das amostras foram determinados via cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando um cromatógrafo CG-480 C, com detector de índice de refração CG-410, equipado com colunas de Ultra-Styrigel com porosidade de 10^5 , 10^4 , 10^3 e 500. Foi utilizada uma curva de calibração com padrões de poliestireno.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Poliisoprenos com terminações funcionais já foram obtidos pela degradação oxidativa da Guayule Rubber pelo ácido periódico (H_5IO_6).⁽³⁾ Esta técnica foi adaptada e utilizada para obter polímeros com carbonilas terminais (aldeídos ou cetonas). Neste trabalho foram utilizadas a borracha natural (NR) "Hevea Brasiliensis", a borracha estireno-butadieno SBR 1502 (25% de estireno) da Petroflex e a borracha nitrílica NBR N936 (16 % de acrilonitrila) da Nitriflex. A reação foi efetuada adicionando a ácido periódico dissolvido em uma mistura de etanol/tolueno para a borracha natural e a SBR, mas no caso da NBR o etanol não pode ser utilizado por hidrolizar as nitrilas formando ácidos carboxílicos, como mostra a figura 1. No espectro (a) existe somente o sinal a 1721 cm^{-1} característico da carbonila do aldeído e no (b) também o sinal referente a ácidos carboxílicos a 1690 cm^{-1} devido a hidrólise da nitrila. Neste caso o solvente utilizado foi o tetraidrofurano (THF).

As figuras 2 e 3 mostram os espectros no infra-vermelho das borrachas antes e após a oxidação. O aparecimento dos sinais a 1714 cm^{-1} para a NR, 1725 cm^{-1} para o SBR e 1721 cm^{-1} para a NBR demonstra que a reação resultou na formação das carbonilas. A ausência dos sinais a 1690 cm^{-1} no espectro da NBR demonstram que as nitrilas permaneceram intactas.

EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO NO PESO MOLECULAR (PM) DA BORRACHA

O tamanho das cadeias dos polímeros é função do tempo de reação. À medida que aumenta o tempo de

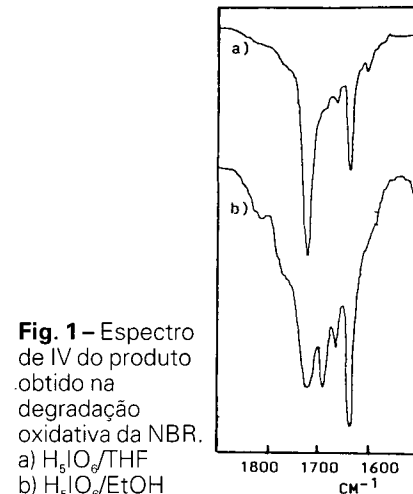


Fig. 1 – Espectro de IV do produto obtido na degradação oxidativa da NBR.
a) H_5IO_6/THF
b) $H_5IO_6/EtOH$

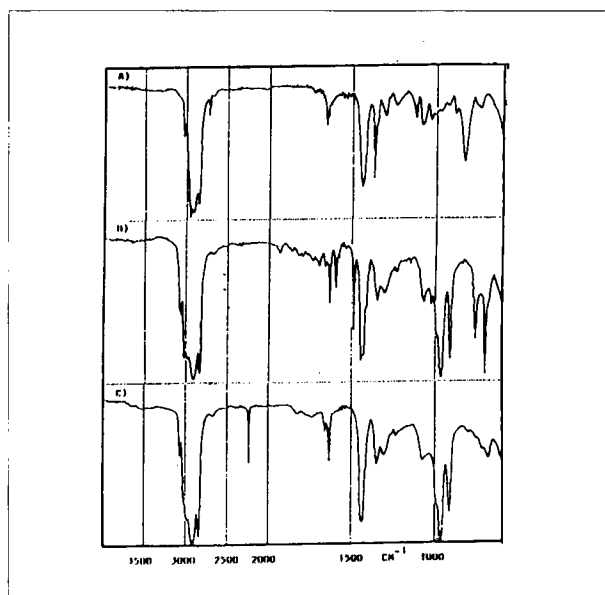


Fig. 2 – Espectro no IV da NR (a), SBR (b) e NBR (c).

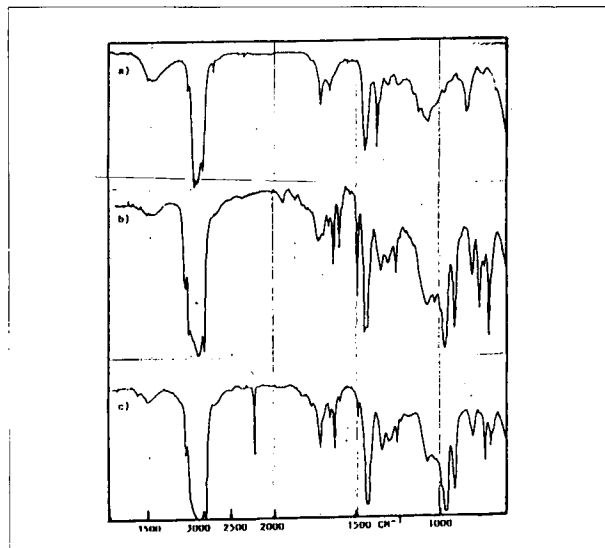


Fig. 3 – Espectro no IV da NR (A), SBR (B) e NBR (C) com terminações carboniladas

reação diminui o peso molecular do polímero, pois um maior número de ligações duplas são quebradas aumentando o número de moléculas com um menor PM.

A tabela 1 e as figuras 4 e 5 mostram a relação do PM com o tempo de reação. Pode ser observado que para um mesmo tempo de reação, a NR pode atingir valores e pesos moleculares bem mais baixo que a SBR e a NBR. Os menores PMs para a NR podem ser devidos ao maior número de ligações duplas por molécula de polímero ou a presença dos grupamentos metila como substituintes da ligação dupla da BN ($---CH_2-CH=C(CH_3)CH_2---$). Na oxidação de glicóis por ácido periódico ocorre um intermediário cíclico onde a constante de equilíbrio para a formação do complexo aumenta com o aumento da substituição de alquilas em um dos carbonos que forma o complexo, por aumentar a disponibilidade de elétrons no oxigênio. (7) Se a oxidação da dupla ligação passar por um complexo semelhante, a metila substituinte do mero isopreno irá favorecer a oxidação da dupla ligação fazendo com que a reação seja mais rápida que nos meros butadieno que não possuem substituintes.

TABELA 1: EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO NO PESO MOLECULAR DAS BORRACHAS

Borracha	Tempo (min.)	\bar{M}_w	\bar{M}_n
NR	0	420000	226000
	10	29000	9500
	16	17000	4000
	20	4000	1700
SBR	0	370000	110000
	20	160000	30000
	30	83000	22000
NBR	0	360000	98000
	20	75000	38000
	30	46000	15000

Solvente: tolueno
(borracha)/(H₅IO₆): 2 p/p
Temperatura: ambiente

Nas figuras 4 e 5 observa-se que a diminuição do peso molecular é rápida no início da reação e com o tempo esta relação se aproxima de uma constante, isto é, a quebra deixa de ser significativa a partir de um determinado tempo de reação. A medida que o número de cadeias aumenta e permanecendo constante o número de reações por unidade de tempo, ou mesmo ainda, decrescendo devido ao consumo de H₅IO₆, a diminuição do peso molecular médio por unidade de tempo se torna um processo mais lento.

EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO NO PESO MOLECULAR

O efeito da temperatura foi testado na reação de

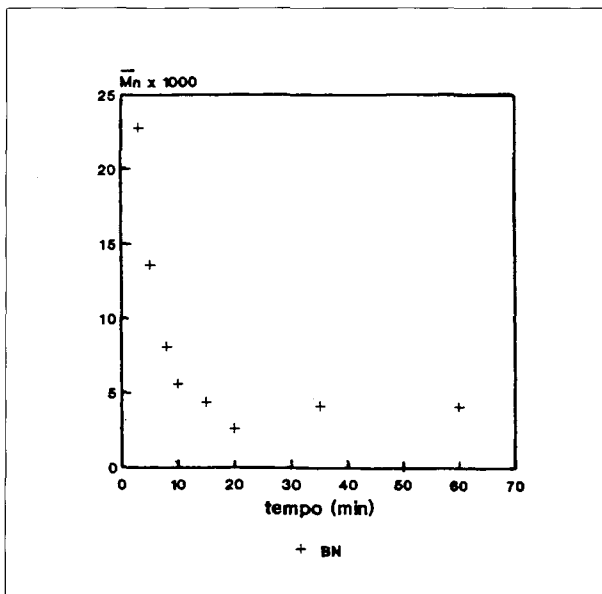


Fig. 4 – Peso molecular em função do tempo da reação de quebra oxidativa da NR com H₅IO₆. Solvente: Tolueno. Temperatura: 48°C. Mn Inicial: 480.000

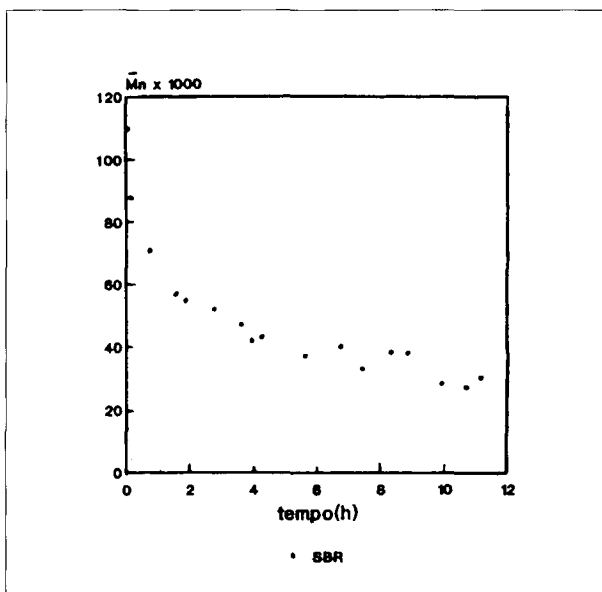


Fig. 5 – Peso molecular em função do tempo da reação de quebra oxidativa da SBR com H₅IO₆. Solvente: Tolueno. Temperatura: 34°C. Mn Inicial: 110.000

quebra oxidativa das duplas ligações na cadeia da borracha natural.

Pode ser observado nas curvas da figura 6 que partindo da mesma NR, nas mesmas condições de reação, a temperatura afeta a quebra das cadeias. Em temperaturas mais baixas, como a 8° C, o limite do \bar{M}_n tende para 170.000 ocorrendo, provavelmente, somente 2 a 3 quebras em média por cadeia. À temperaturas mais altas, o \bar{M}_n tende para valores bem mais baixos, cerca de 5000. Além disto, nas temperaturas mais elevadas a reação é bem mais rápida.

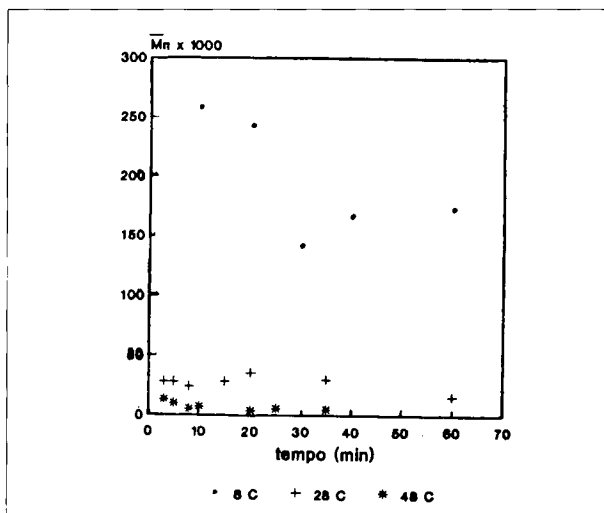


Fig. 6 – Peso molecular em função do tempo da reação de quebra oxidativa da NR a diferentes temperaturas. Solvente: Tolueno. Mn Inicial: 480.000. NR/H₅IO₆: 2 p/p

O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H₅IO₆ NA REAÇÃO DE QUEBRA DA CADEIA

Com o intuito de verificar a influência da concentração do ácido periódico na reação de quebra do polímero, foram feitas variações da concentração de H₅IO₆ para a reação com a NBR e NR.

A tabela 2 apresenta os resultados obtidos. Nas reações com a borracha nitrílica, o PM decresceu com o aumento da concentração do oxidante, independentemente do tempo de reação. No caso da NR, a alteração no PM não é significativa, provavelmente porque nestas condições praticamente já se atingiu o limite de quebra de cadeia.

TABELA 2: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO OXIDANTE (H₅IO₆) NO PESO MOLECULAR DAS BORRACHAS

Borracha	Borracha/H ₅ IO ₆ (p/p)	Tempo	Mw	Mn
NBR*	2:1	20 hrs	75000	38000
		30 hrs	46000	15000
NBR*	3:2	15 hrs	52000	18000
		25 hrs	32300	9700
NR**	4:1	3 min	32500	13000
		35 min	14000	5000
NR**	2:1	3 min	51000	23000
		35 min	7800	4000

Solvente: tolueno
 Temperatura*: 35°C
 Temperatura**: 48°C

EFEITO DO SOLVENTE DA REAÇÃO NO PESO MOLECULAR

Foi realizada a reação de oxidação da borracha natural em n-hexano, tolueno e clorofórmio nas mesmas condições. Os resultados apresentados na figura 7 mostram que é possível atingir pesos moleculares mais baixos em clorofórmio, seguido de tolueno e por último em n-hexano.

Esta ordem de velocidade de quebra da cadeia aparentemente está correlacionada à polaridade dos solventes. O clorofórmio, que é o solvente mais polar, parece favorecer a reação de oxidação-quebra já que são obtidos pesos moleculares mais baixos, consequentemente ocorrendo mais reações de quebra por unidade de tempo.

Na tabela 3 é apresentado o efeito da variação do solvente para NBR. Neste caso, as reações foram realizadas em tolueno, diclorometano e clorofórmio e o comportamento, também, foi semelhante ao da borracha natural. O favorecimento da reação em meios mais polares poderia ser explicado pela formação de um intermediário de reação com a sua formação favorecida por solventes polares.

O ácido periódico apresenta a seguinte ionização em soluções aquosas ou em solventes polares^{8,9}:

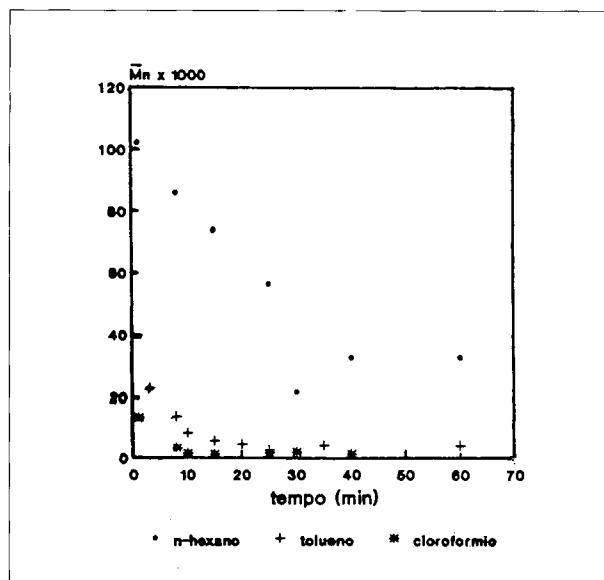
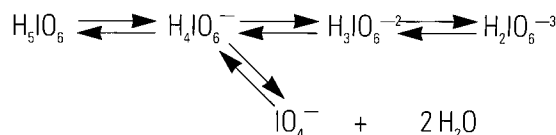


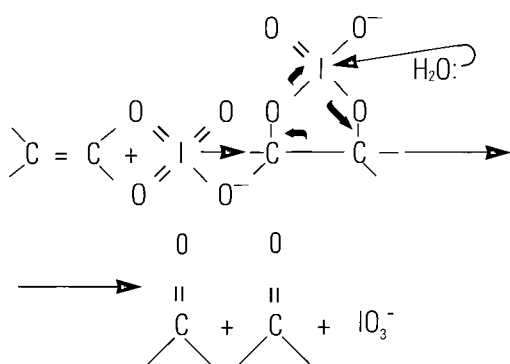
Fig. 7 – Peso molecular em função do tempo da reação de quebra oxidativa da NR com H₅IO₆ em diferentes solventes. Temperatura: 48°C. Mn inicial: 480.000 NR/H₅IO₆: 2 p/p

TABELA 3: EFEITO DO SOLVENTE NO PESO MOLECULAR DO NBR

Solvente	\bar{M}_w	\bar{M}_n
Tolueno	79000	27000
Diclorometano	49000	16500
Clorofórmio	45000	10000

Tempo de reação: 24 horas
 Temperatura: 34°C
 (NBR)/(H₅IO₆): 2p/p

Os solventes polares favoreceriam a formação de espécies com carga e o IO₄⁻ reagiria com as ligações duplas formando um intermediário cíclico que quebraria pela adição de H₂O.



Este mecanismo seria semelhante, por analogia, com o que já foi proposto para a oxidação e quebra de duplas ligações com formação de carbonila utilizando RuO₄ (10)

Existem poucos dados na literatura sobre esta reação de quebra de duplas ligações com H₅IO₆, inclusive existem várias referências que afirmam que esta reação não acontece. (7, 11) A única referência encontrada de um mecanismo para esta reação (12) sugere que, em meio aquoso, se forma um intermediário epóxido. Este epóxido é transformado em diol por reação com a água. O diol seria quebrado pela reação de Malaprade (13) originando a carbonila.

Nas condições que foram utilizadas neste trabalho, em ausência de água, este mecanismo não seria possível. Já que nesta reação a adição de água é realizada somente ao final e interrompe a reação. Portanto, se os dois pudessem ser formados, estes não teriam tempo de quebrar já que a espécie ativa de reação de Malaprade, o IO₄⁻, é logo removido do meio. Assim, se este mecanismo ocorresse, deveria ser detectada a presença de grande quantidade de diois que não foram detectadas pelas análises no infravermelho. A determinação da funcionalidade destes polímeros, também, realizada após a redução das carbonilas em hidroxilas, apresentarem valores próximos

de 2,0.(14) Se ocorresse a formação dos diois estes valores seriam superiores aos encontrados.

CONCLUSÃO

O ácido periódico, apesar de não ser considerado um agente capaz de promover a oxidação degradativa em duplas ligações, se mostrou eficiente na quebra de cadeia de elastômeros para a produção de polímeros com grupos terminais. Neste trabalho ele foi utilizado em polímeros comerciais para produzir poliisopreno (borracha natural), NBR e SBR com terminações carbonílicas. A obtenção de baixos pesos moleculares (abaixo de 10.000) é possível com a utilização de solventes mais polares e/ou com a utilização de temperaturas acima da ambiente. A reação é mais eficiente quando se utiliza a borracha natural, provavelmente devido ao CH₃- substituído no carbono da dupla ligação.

As carbonilas terminais obtidos podem ser facilmente transformados em outros grupos funcionais possibilitando uma ampla faixa de utilização como insumos para copolimerização, reticulações e extensão de cadeias.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FINEP e CAPES pelo suporte financeiro.

BIBLIOGRAFIA

- 1 – PERCEC, V. J. Applied Polymer Sci, 95 (1985).
- 2 – ATHEY, JR, R.D. Progress in Organic Coatings, 7, 289 (1979).
- 3 – OROZCO, J.C., CANTOW, H.J., Polym. Bull., 12, 203 (1984).
- 4 – RAVINDRAN, T., NAYAR, M.R.G., FRANCIS, J.D., Makr. Chem., Rapid Commun, 7, 159 (1986).
- 5 – MULVANEY, J.E., ACS Polym. Prep., 15(1), 95 (1974).
- 6 – GUPTA, S.K., KURUP, M.R., DEVADOSS, E., MUTHIAH, R., THOMAS, S., J. Appl. Polym. Sci., 30, 1095 (1985).
- 7 – SKLARZ, B., Quartely Reviews, 21, 3 (1967).
- 8 – CROUTHAMEL, C.E., HAYES A.M and MARTIN D.S., J. Amer. Chem. Soc., 73, 82 (1951).
- 9 – FATIADI, A.J., Synthesis, 229 (1974).
- 10 – GUIZARD, C. and CHERADAME, H., Eur. Polymer J., 15, 689 (1979).
- 11 – OHTA, H., SAKATA, Y., TAKEUCHI, T. and ISHIT, Y., Chem. Lett., 733 (1990).
- 12 – CHATTERJEE, A. and GHOSH MAJUMDAR, Anal. Chem., 28 (5), 878 (1956).
- 13 – MALAPRADE, L., Bull. Soc., 43, 683 (1928).
- 14 – GALLAND-BARRERA, G., Tese de Mestrado, UFRGS, (1989).