

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

TESE DE DOUTORADO

COPOLÍMEROS DE ESTIRENO E DERIVADOS DE VINIL FOSFONATOS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.

Luís Eduardo Pais dos Santos

Orientadora: Profª Drª Maria Isabel Felisberti

CAMPINAS

2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

	Santos, Luís Eduardo Pais dos.
Sa59c	Copolímeros de estireno e derivados de vinil
	fosfonatos: síntese e caracterização / Luís Eduardo
	Pais dos Santos Campinas, SP: [s.n], 2010.
	Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti.
	Doutorado - Universidade Estadual de Campinas,
	Instituto de Química.
	1. Copolímeros. 2. Vinil fosfonatos. 3. Estireno.
	4. Copolimerização-Síntese. I. Felisberti, Maria Isabel.
	II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
	Química. III. Título.

Título em inglês: Copolymers of styrene and derivatives of vinyl phosphonates: synthesis and characterization

Palavras-chaves em inglês: Copolymers, Vinyl phosphonates, Styrene, Copolymerization-Synthesis

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti (orientadora), Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Valdir Mano (UFSJ), Profa. Dra. Silvana Navarro Cassu (CTA-São José dos Campos)

Data de defesa: 13/12/2010

Amor de Índio

(Composição: Beto Guedes/Ronaldo Bastos)

Tudo que move é sagrado E remove as montanhas Com todo o cuidado Meu amor Enquanto a chama arder Todo dia te ver passar Tudo viver a teu lado Com arco da promessa Do azul pintado Pra durar Abelha fazendo o mel Vale o tempo que não voou A estrela caiu do céu O pedido que se pensou O destino que se cumpriu De sentir seu calor E ser todo Todo dia é de viver Para ser o que for E ser tudo Sim, todo amor é sagrado E o fruto do trabalho É mais que sagrado Meu amor A massa que faz o pão Vale a luz do teu suor Lembra que o sono é sagrado E alimenta de horizontes O tempo acordado de viver No inverno te proteger No verão sair pra pescar No outono te conhecer Primavera poder gostar No estio me derreter Pra na chuva dançar e andar junto O destino que se cumpriu De sentir seu calor e ser tudo Sim, todo amor é sagrado

Dedico este trabalho aos amores de minha vida: esposa, filha e filho, mãe, pai (in memorian), irmãos, sobrinhos, avós, tios e alguns poucos amigos.

Agradecimentos:

- Antes de tudo a **Deus**, por me permitir estar aqui vivenciando este **presente** momento.
- A Professora Doutora Maria Isabel Felisberti, que carinhosamente chamamos de Bel, mais que uma orientadora, uma amiga, que nunca perdeu a esperança em mim, e sempre me incentivou neste árduo caminho. Muitíssimo obrigado. Para mim, mais que uma doutora, uma MESTRA, que me ensina a mais de 20 anos.
- Aos que já se foram, e que ainda sinto muitas saudades, pois sempre se orgulharam do meu estudo. Meu pai José Alexandre Plácido dos Santos que me ensinou a ser o que sou; sinto muitas saudades de ti, sei que estás comigo. Ao meu avô materno, Estevão, e avó paterna, Gioconda.
- Aos que estão ainda na minha companhia e sinto-me feliz por dividirem a jornada comigo. A minha amada esposa Flávia, a minha filha Stella, ao meu filho que está vindo. A todos que abriram mão da minha convivência por algum tempo, saibam que eu os amo imensamente: a minha amada mãe Maria Virgínia, minha amada irmã Kátia e seus filhos Juliana e Victor, ao meu amado irmão André Luiz e sua filha Maria Luiza. Aos meus tios Francisco, Lázara e David e primos Renato e Paula.
- Ao grupo da Bel (são tantos), vamos lá: Silvana, Macê, Helena, Osso, Eduardo, Fabi, Caio, Jonathan, Lili, Valdir, Ana Maria, e muitos outros. Aos meus amigos Carol, Maria Eugênia e Batfer.
- A todos os técnicos do IQ. Cássia e Renata (análise térmica), Márcia (IV), Helena (Raio-X), Cláudia (UV-Vis), Cláudio, Marcos e Fontana (vidraria).
- Ao pessoal da CPG: **Bel** e **André**.
- A todos os professores do IQ, meu sincero muito obrigado pela minha formação e por repartir um pouco do conhecimento que adquiriram com a vida.
- Aos professores Esp. Ricardo Márcio e Ms. Valdormiro pela criação de planilha no excell (usada na determinação do parâmetro de copolimerização) e por conversas sobre os modelos matemáticos, usados nos artigos sobre cinética de polimerização, respectivamente. Márcia Favaro e Inês pelo abstract. Ana pela revisão do texto.

Luís Eduardo Pais dos Santos

Curriculum Vitae

Dados Pessoais	
Nome	Luís Eduardo Pais dos Santos
Nascimento	18/02/1968 - São Paulo/SP – Brasil
Endereço eletrônico	e-mail ledsdexter@uol.com.br

Formação Acadêmica/Titulação

1996 - 2010	Doutorado em Química
	Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
	Título: Copolímeros de Estireno e Derivados de Vinil Fosfonatos:
	Síntese e Caracterização
	Orientador: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti
	Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e
	Tecnológico

- 1993 1995 Mestrado em Química Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil Título: Blendas de poli(metacrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila) e poli(butadieno-*co*-acrilonitrila) Orientador: Profa Dra. Maria Isabel Felisberti Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2008 2010 Especialização em Especialização em Educação. Instituto e Centro de Pesquisas São Leopoldo Mandic, SLMandic, Campinas, Brasil Título: Uso de ferramentas tecnológicas em educação.
- **1988 1992** Graduação em Bacharelado pleno em Química Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil

1996 - 1999 Graduação em Licenciatura em Química Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil

Atuação profissional como professor de química

- 1. Faculdade Integrada Metropolitana de Campinas METROCAMP: Cursos de Engenharia Civil, Engenharia da Computação, Engenharia Mecatrônica, Nutrição e Biomedicina.
- 2. Sociedade Educacional Cidade de Santa Bárbara Sc Ltda. Professor de Química no ensino médio e pré-vestibular.
- 3. Colégio Progresso Campineiro Ltda. Professor de Química no ensino médio.
- 4. Hoechst do Brasil Química e Farmacêutica SA HOECHST: Pesquisador na área de resinas poliéster.

Artigos publicados em revistas científicas

L. E. P. Santos, L. S. Hanamoto, R. P. Pereira, A. M. Rocco, M. I. Felisberti; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 119, 460 – 471 (2011).

Capítulos de livros publicados

1. SANTOS, Luís Eduardo Pais dos, NOBRE, Marcos Antônio, PROFÍRIO, Paulo Roberto; O efeito ozônio In: Meio ambiente: multiplos olhares;1ª ed.; Companhia da Escola - sistemas de ensino; Campinas; 2005; p 125.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. SANTOS, Luís Eduardo Pais dos, FELISBERTI, Maria Isabel lônomeros e Polieletrólitos baseados em Poli(estireno-*co*-dimetil fosfonato de vinila) In: 5º Congresso Brasileiro de Polímeros ABPOL, 1999, Águas de Lindoya. **Anais do 5º Congresso Brasileiro de Polimeros - ABPOL**, 1999.

2. SANTOS, Luís Eduardo Pais dos, FELISBERTI, Maria Isabel Conolimerização de Estireno com o Ácido Vinilfostônico e Dimetil És

Copolimerização de Estireno com o Ácido Vinilfosfônico e Dimetil Éster do Ácido Vinilfosfônico In: 4º Congresso Brasileiro de Polímeros ABPOL, 1997, Salvador (BA).

Anais do 4º Congresso Brasileiro de Polímeros - ABPOL, 1997.

3. SANTOS, Luís Eduardo Pais dos, Et all

Perfil de alunos do curso de licenciatura em Química da UNICAMP In: XVII EDEQ Encontro de Debates sobre o Ensino de Química, 1997, Unijuí.

XVII EDEQ - Encontro de Debates sobre o Ensino de Química, 1997.

4. SANTOS, Luís Eduardo Pais dos, FELISBERTI, Maria Isabel

Influência da *p*-fenilenodiamina nas propriedades da Borracha nitrílica vulcanizada In: 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química SBQ, 1995, Caxambú (MG).

Anais da 18ª Reunião Anual da SBQ, 1995.

5. SANTOS, Luís Eduardo Pais dos, FELISBERTI, Maria Isabel

Blendas de Poli(metacrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila) e Poli(butadieno*co*-acrilonitrila) In: 17^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química SBQ, 1994, Caxambú (MG).

Anais da 17ª Reunião Anual da SBQ, 1994.

6. SANTOS, Luís Eduardo Pais dos, FELISBERTI, Maria Isabel

Blends of Poly(methyl methacrylate-*co*-glycidil methacrylate) and poly(butadiene*co*-acrylonitrile): mechanical and dynamic mechanical properties. In: Anais do 2° Simpósio Íbero-Americano de Polímeros / 4° Simpósio Latino-Americano de Polímeros / VI International Macromolecular Colloquium, 1994

Anais do 2º Simpósio Íbero-Americano de Polímeros / 4º Simpósio Latino-Americano de Polímeros / VI International Macromolecular Colloquium, 1994.

7. SANTOS, Luís Eduardo Pais dos, FELISBERTI, Maria Isabel

Influência do Teor de Acrilonitrila nas Propriedades Térmicas e Mecânicas da Mistura de NBR e P(MMA-*co*-GMA) In: 11^e CBCIMAT, 1992, Águas de São Pedro. **Anais do 11^e CBCIMAT Congresso Brasileiro de engenharia e ciência dos materiais**, 1992.

Resumo

COPOLÍMEROS DE ESTIRENO E DERIVADOS DE VINIL FOSFONATOS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO. Este trabalho objetivou a síntese de copolímeros contendo grupos iônicos. Foram utilizadas diferentes rotas sintéticas para a obtenção de copolímeros de estireno (S) e ácido vinilfosfônico (AVF) (P(Sco-AVF)): 1. Copolimerização radicalar destes monômeros; 2. Copolimerização de estireno e vinilfosfonato de dimetila (VFDM) (P(S-co-VFDM)), seguida de hidrólise. Foram variadas as composições e condições de síntese. Copolímeros P(S-co-AVF) foram obtidos por polimerização radicalar em solução de dimetilformamida, utilizando peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador. Estes copolímeros apresentaram baixo grau de inserção de AVF, entretanto, observou-se aumento da temperatura de transição vítrea (Tg), da resistência térmica e do teor de resíduos a 900 ℃, assim como a diminuição da massa molar com o incremento de AVF. Copolímeros P(S-co-VFDM) foram sintetizados por polimerização em solução de tolueno e em bulk, utilizando BPO como iniciador. Os copolímeros obtidos em bulk apresentaram maior inserção de VFDM, em comparação aos copolímeros obtidos em solução, partindo-se das mesmas frações molares dos monômeros, como conseqüência do maior tempo de reação para o primeiro caso. O aumento do teor de VFDM nos copolímeros causa a diminuição da massa molar, da Tg, da resistência térmica e do aumento no teor de resíduo a 900°C. Enguanto os copolímeros obtidos em bulk apresentaram degradação térmica complexa, os copolímeros obtidos em solução apresentam basicamente despolimerização. Os parâmetros de copolimerização dos monômeros S (r_s) e VFDM (r_{VFDM}) foram determinados pelos métodos de Mayo e Lewis e de Kelen e Tüdõs, sendo o parâmetro de copolimerização consideravelmente maior para o estireno (r_S/r_{VFDM} ~ 30). Os copolímeros obtidos em bulk foram hidrolisados em meio alcalino, obtendo-se ionômeros e polieletrólitos. Apesar da hidrólise não ser completa, a presença de grupos iônicos nestes copolímeros aumenta a Tg, o teor de resíduos e a complexidade da degradação térmica.

ABSTRACT

COPOLYMERS OF STYRENE AND DERIVATES OF VINYL PHOSPHONATES: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION. The main purpose of this work was to synthesize copolymers with ionic groups. Different synthetic routes were applied to obtain copolymers of styrene (S) and vinylphosphonic acid (AVF) (P(S-co-AVF)): 1. Radical copolymerization of these monomers; and 2. Copolymerization of styrene and dimethyl-vinylphosphonate (VFDM) (P(S-co-VFDM)), followed by hydrolysis. The P(S-co-AVF) copolymers were obtained by radical polymerization in dimethylformamide solution using benzoyl peroxide (BPO) as an initiator. These copolymers presented low AVF insertion level. However, increase of the glass transition temperature (Tg), thermal resistance and residue at 900[°]C were observed. Besides, a decrease of the molar mass was observed with the increase of AVF content. P(S-co-VFDM) copolymers were synthesized by polymerization in toluene solution and in *bulk*, using also BPO as the initiator. The copolymers obtained by *bulk* polymerization presented higher VFDM insertion level than the copolymers obtained in solution, considering the same monomers molar fractions in the reactional medium. This behavior was a consequence of the higher reaction time involved in the first method. The increase of the VFDM content in the copolymers caused decreases of the molar mass, of the Tg and of the thermal resistance, and an increase of the residues level at 900°C. Moreover, the copolymers obtained in *bulk* presented a complex thermal degradation mechanism, while the copolymers obtained in solution presented basically a depolymerization. The copolymerization parameters of the monomers S (r_{S}) and VFDM (r_{VFDM}) were determined by Mayo and Lewis method and by Kelen and Tüdõs method. The copolymerization parameter of the styrene was significantly higher than the parameter of the VFDM ($r_S/r_{VFDM} \sim 30$). The copolymers obtained in *bulk* were hydrolyzed in an alkaline medium, resulting in ionomers and polyelectrolytes. Even though the hydrolysis was incomplete, the presence of the ionic groups in these copolymers has altered significantly its solubility and thermal degradation mechanism and has increased its Tg and residue level.

XV

Lista de abreviaturas

- α (F_> . F_<)^{1/2} parâmetro auxiliar na determinação das razões de ratividade no modelo de Kelen e Tüdõs.
- σ k₁/k₂ parâmetro de copolimerização do estireno
- μ k₃/k₄ parâmetro de copolimerização do metacrilato de metila
- γ radiação gama
- ω rendimento da reação de polimerização
- $\xi Y / (\alpha Z^2 + Y)$
- $\eta Z (Y 1) / (\alpha Z^2 + Y)$
- [M] concentração em mol L⁻¹ do monômero metacrilato de metila residual
- [M₁] concentração em mol L⁻¹ do monômero 1 residual
- [M₁⁰] concentração em mol L⁻¹ do monômero 1 na mistura monomérica
- [M₂] concentração em mol L⁻¹ do monômero 2 residual
- [M20] concentração em mol L-1 do monômero 2 na mistura monomérica
- [M_o] concentração em mol L⁻¹ de metacrilato de metila na mistura monomérica
- [S] concentração em mol L⁻¹ do monômero estireno residual
- **[S_o]** concentração em mol L⁻¹ de estireno na mistura monomérica
- ¹H-RMN ressonância magnética de hidrogênio ou próton
- ³¹P-RMN ressonância magnética nuclear de fósforo-31
- AIBN azobisisobutironitrila (2,2'- azobis(2-metil-propanonitrila))
- APP polipropileno atático
- AVF monômero de ácido vinilfosfônico
- BPO peróxido de benzoíla
- **DMF** dimetilformamida
- DMSO dimetilsulfóxido
- DMTA análise térmica dinâmico-mecânica
- DSC calorimetria diferencial de varredura
- DTA análise térmica diferencial
- e.p.r. espectroscopia eletrônica paramagnética

- **F** Y/Z^2
- FTIR espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier
- **G** − (Y − 1) / Z
- GC-MS cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa
- GPC cromatografia por permeação em gel
- H-SVP copolímero de estireno e vinilfosfonato de dietila hidrolisado em meio ácido.
- I. iniciador radicalar
- IPNs redes interpenetradas de polímeros
- IR infravermelho
- LOI índice limite de oxigênio
- M monômero de metacrilato de metila, estudo de Mayo e Lewis
- M• radical de um polímero terminado em metacrilato de metila
- M· radical monomérico
- Me-SVP copolímero de estireno e vinilfosfonato de dietila hidrolisado e posteriormente neutralizado com diferentes cátions metálicos (Me)
- **MMA** metacrilato de metila
- Mn massa molar média numérica
- Mw massa molar média ponderada
- **Mw/Mn** polidispersidade
- *p* parâmetro sem significado físico ou químico (utilizado na determinação de r pelo método de Mayo e Lewis)
- P(S-co-AVF) copolímero de estireno e ácido vinilfosfônico
- P(S-co-VFDM) copolímero de estireno e vinilfosfonato de dimetila
- P(S-co-VFNa) copolímero de estireno e vinilfosfonato de sódio
- **P(VFNa)** poli(vinilfosfonato de sódio)
- P. macrorradical polimérico
- **P2VPy** poli(2-vinilpiridina)
- **P4VPy** poli(4-vinilpiridina)
- PABA ácido p-aminobenzóico
- PABA/Na sal de sódio do PABA (p-aminobenzoato de sódio)

- **PEG** polietileno glicol
- **PET** Poli(tereftalato de etileno)
- pH potencial hidrogeniônico
- **phr** partes por cem de borracha
- **PMMA** poli(metacrilato de metila)
- **PS** poliestireno
- **PVAI** poli(álcool vinílico)
- P(VFDEt) poli(vinilfosfonato de dietila)
- **PVFDM** poli(vinilfosfonato de dimetila)
- **PVPA ou PAVF** poli(ácido vinilfosfônico)
- **R** grupos alquilas
- r parâmetro de copolimerização
- r₁ parâmetro de copolimerização do monômero 1
- r₂ parâmetro de copolimerização do monômero 2
- **RMN** ressonância magnética nuclear
- **r**_s razão de reatividade do estireno
- r_{VFDM} razão de reatividade do vinilfosfonato de dimetila
- S monômero de estireno
- S monômero de estireno, estudo de Mayo e Lewis
- S• radical de um polímero terminado em estireno
- SAXS espalhamento de raios-X de baixo ângulo
- SEBS terpolímero bloco Poli(estireno-*b*-etileno-*b*-butileno-*b*-estireno)
- SEM microscopia eletrônica de varredura
- tan-δ E"/ E' módulo de armazenamento/módulo de perda
- Tg temperatura de transição vítrea
- TG/IRGA análise termogravimétrica acoplada a infravermelho
- TGA análise termogravimétrica
- **THF** tetraidrofurano
- TMS tetrametilsilano
- VAI álcool vinílico
- VFDEt vinilfosfonato de dietila

- VFDM monômero de vinilfosfonato de dimetila
- X_o razão molar dos monômeros no meio reacional
- Y razão molar dos monômeros residuais
- **Z** $\log (M_1/M_1^{\circ}) / \log (M_2/M_2^{\circ})$
- δ deslocamento químico em ppm
- $\Theta \mathbf{e} \oplus$ íons negativos e íons positivos, respectivamente

Lista de Tabelas

Página

Tabela I – Composição da mistura reacional, condições de45purificação e características dos copolímeros P(S-*co*-AVF) obtidospor polimerização em solução.

Tabela II – Massa molar média (Mn), média ponderada (Mw) e48polidispersidade (Mw/Mn) para os copolímeros P(S-*co*-AVF) obtidospor polimerização em solução.

Tabela III – Composição da mistura reacional, condições de55purificação e características dos copolímeros P(S-*co*-VFDM)obtidos por polimerização em solução.

Tabela IV – Razão molar VFDM nas misturas monoméricad e nos60copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução.

Tabela V – Massa molar média (Mn), média ponderada (Mw) e64polidispersidade (Mw/Mn) para os copolímeros P(S-*co*-VFDM)obtidos por polimerização em solução.

Tabela VI – Composição da mistura reacional, condições de74purificação e características dos copolímeros P(S-*co*-VFDM)obtidos por polimerização em *bulk*.

Tabela VII - Composição da solução monomérica e dos**80**copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

Tabela VIII – Rendimento da reação (R %); massas molares Mw,83Mn, polidispersidade (Mw/Mn) e Mn teórica para os copolímeros

xxi

P(S-co-VFDM) obtidos por polimerização em bulk.

Tabela IX – Tg experimental e calculada segundo a equação de**88**Fox para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerizaçãoem *bulk.*

Tabela X – Concentrações monoméricas de S e VFDM antes e96após a polimerização radicalar em *bulk* e rendimento da reação.

Tabela XI – Tg dos polímeros P(S-*co*-VFNa) em relação às razões**107**molares de VFDM no meio reacional e nos copolímeros.

Tabela XII – Deslocamentos químicos obtidos por ³¹P-RMN para**116**fosfonatos de metila nas formas: diéster, monoéster com grupoácido e monoéster com grupo sal de sódio ⁸⁶ e dos produtos dahidrólise básica do P(VFDM).

Lista de Figuras

Página

Figura 1 – Fórmulas estruturais dos monômeros estireno (S), ácido vinilfosfônico (AVF) e vinilfosfonato de dimetila (VFDM).	01
Figura 2 – Funções químicas contendo o elemento fósforo.	03
Figura 3 – Copolimerização alternada de fosfonito cíclico e fosfonato.	04
Figura 4 – Síntese de polifosfonatos a partir de: a) fenolftaleína tetrabromada e b) fluoresceína (obtidas por Roy e Maiti).	06
Figura 5 – Monômeros copolimerizados com MMA por Avci e Mathias.	07
Figura 6 – Copolímeros fosforados baseados em poli(carbonato de propileno) sintetizados por Troev.	09
Figura 7 – Representação esquemática de um ionômero ou polieletrólito. As linhas são cadeias carbônicas, os íons negativos, Θ , e os íons positivos, Φ .	16
Figura 8 – Simulações de σ em função de μ para experimentos de copolimerizações realizadas com misturas monoméricas de diferentes composições. A região delimitada pelas linhas	30

copolimerização dos monômeros.

Figura 9 – Espectros infravermelho dos monômeros AVF e VFDM.41Resolução 4 cm⁻¹; 32 acumulações.

pontilhadas fornece uma estimativa dos parâmetros de

xxiii

Figura 10 – Espectro de	¹ H-RMN do VFDM.	42
-------------------------	-----------------------------	----

Figura 12 - Espectro de ³¹P-RMN do AVF e dos produtos de sua44neutralização parcial e total.

Figura 13 – Espectros infravermelho dos homopolímeros PS, PAVF
e de seus copolímeros P(S-*co*-AVF). Resolução 4 cm⁻¹;
32 acumulações.

Figura 14 - Mn (♦) e Mw (△) para os copolímeros P(S-*co*-AVF)
49 obtidos por polimerização em solução, em função da razão molar de AVF no meio reacional.

Figura 15 – Curvas de DSC para os copolímeros P(S-*co*-AVF)49obtidos por polimerização em solução.

Figura 16 – Temperaturas de transição vítrea dos copolímeros P(S-50co-AVF) em função da razão molar de AVF no meio reacional.

Figura 17 – Curvas termogravimétricas em ambiente inerte, para os51copolímeros P(S-*co*-AVF) obtidos por polimerização em solução.51

Figura 18 – Curvas termogravimétricas diferenciais (dm/dT) para os51copolímeros P(S-*co*-AVF) obtidos por polimerização em solução.51

Figura 19 – Temperatura correspondente à taxa máxima de 52 variação de massa dos copolímeros P(S-*co*-AVF) obtidos por

polimerização em solução, em função da razão molar de AVF no meio reacional.

Figura 20 – Temperaturas em que os copolímeros P(S-*co*-AVF)
53
perdem massa em função da razão molar de AVF no meio
reacional (• 1%, ■ 5% e ▲ 50% de perda de massa).

Figura 21 - Resíduos em % a 800 °C dos copolímeros P(S-*co*-AVF)53obtidos polimerização em solução, em função da razão molar deAVF no meio reacional.

Figura 22 – Espectros infravermelho para os copolímeros P(S-*co*VFDM) obtidos por polimerização em solução. Resolução 4 cm⁻¹;
32 acumulações.

Figura 23 – Espectros de ¹H-RMN dos copolímeros P(S-*co*-VFDM), **59** obtidos por polimerização em solução.

Figura 24 – Composição dos copolímeros P(S-co-VFDM) obtidos61por polimerização em solução, em função da razão molar de VFDMna mistura monomérica. A linha tracejada representa a situação emque as razões de reatividade dos monômeros seriam iguais.

Figura 25 – Espectros de ³¹P-RMN dos copolímeros P(S-*co*-VFDM)62obtidos por polimerização em solução.

Figura 26 - Mn (♦) e Mw (△) para os copolímeros P(S-*co*-VFDM)
64 obtidos por polimerização em solução, em função da razão molar de VFDM no copolímero.

Figura 27 – Curvas de DSC dos copolímeros P(S-*co*-VFDM)65obtidos por polimerização em solução.

Figura 28– Tg's dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por **66** polimerização em solução, em função da razão molar de VFDM nos copolímeros.

Figura 29 – Curvas termogravimétricas, em ambiente inerte, para67os copolímeros P(S-co-VFDM) obtidos por polimerização emsolução.

Figura 30 – Curvas termogravimétricas diferenciais (dm/dT) para os68copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos pela polimerização em solução.

Figura 31 – Temperatura correspondente à taxa máxima de **68** variação de massa dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução, em função da razão molar de VFDM no copolímero.

Figura 32 - Temperaturas em que os copolímeros P(S-*co*-VFDM)
69 obtidos por polimerização em solução perdem massa (● 1%, ■ 5% e
▲ 50%), em função da razão molar de VFDM no copolímero.

Figura 33 – Resíduos em % na temperatura de 800 ℃ para os
69 copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução,
em função da razão molar de VFDM no copolímero.

Figura 34 – Possível mecanismo de degradação das unidades72VFDM nos copolímeros P(S-co-VFDM).

xxvi

Figura 35 – Espectros infravermelho para o PS e copolímeros76P(S-co-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*. Resolução4 cm⁻¹; 64 acumulações.

Figura 36 - Espectros de ¹H-RMN dos copolímeros P(S-*co*-VFDM)78obtidos por polimerização em *bulk*.

Figura 37 – Composição dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos
80 por polimerização em *bulk* (▲) e em solução (■), em função da razão molar de VFDM. A linha tracejada representa a situação em que as razões de reatividade dos monômeros seriam iguais.

Figura 38 – Espectros de ³¹P-RMN dos copolímeros P(S-*co*-VFDM)81obtidos por polimerização em *bulk*.

Figura 39 – Mecanismo proposto para polimerização radicalar de84vinilfosfonatos de alquila.

Figura 40 – Reações secundárias na polimerização de 85 vinilfosfonatos.

Figura 41 – Mn e Mw para copolímeros P(S-*co*-VFDM) 86 polimerizados em solução e em *bulk* em função da razão molar de VFDM nos copolímeros. (□) Mw de copolímeros obtidos em solução, (■) Mn de copolímeros obtidos em solução, (△) Mw de copolímeros obtidos em *bulk* e (▲) Mn de copolímeros obtidos em *bulk*.

Figura 42 – Curvas de DSC dos homopolímeros PS, PVFDM e 87

copolímeros P(S-co-VFDM) obtidos por polimerização em bulk.

Figura 43 – Curvas termogravimétricas em ambiente inerte, para os89copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

Figura 44 – Curvas termogravimétricas diferenciais (dm/dT) para os90copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

Figura 45 – Curvas termogravimétricas em ambiente oxidante, para92os copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

Figura 46 – Curvas termogravimétricas diferenciais (dm/dT) para os93copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

Figura 47 – Resíduos em % na temperatura de 900°C para opolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*, em atmosfera inerte e oxidante, em função da razão molar de VFDM nos copolímeros. (■) atmosfera inerte, (□) atmosfera oxidante e (Δ) % em massa de fósforo no copolímero obtido por polimerização em *bulk*.

Figura 48 – μ (r_{VFDM}) por σ (r_S) para valores de *p* variando entre – 5 **98** e – 1000.

Figura 49 - η por ξ para altas conversões. 99

Figura 50 – Radical de VFDM e algumas formas canônicas.101

Figura 51 – Reação de monodealquilação de fosfonato.

Figura 52 – Espectros infravermelho do copolímero 10%VFDMbulk **104** antes e após hidrólise. Resolução 4 cm⁻¹; 64 acumulações.

102

Figura 53 – Espectros infravermelho do copolímero 30%VFDMbulk **104** antes e após hidrólise. Resolução 4 cm⁻¹; 64 acumulações.

Figura 54 – Espectros infravermelho dos copolímeros P(S-*co*- **106** VFNa). Resolução 4 cm⁻¹; 64 acumulações.

Figura 55 – Curvas termogravimétricas dos copolímeros **108** hidrolisados P(S-*co*-VFNa) em atmosfera inerte.

Figura 56 - Curvas termogravimétricas dos copolímeros **109** hidrolisados P(S-*co*-VFNa) em atmosfera oxidante.

Figura 57 - Curvas termogravimétricas diferenciais (dm/dT) dos **110** copolímeros hidrolisados P(S-*co*-VFNa) em atmosfera inerte.

Figura 58 - Curvas termogravimétricas diferenciais (dm/dT) dos110copolímeros hidrolisados P(S-*co*-VFNa) em atmosfera oxidante.

Figura 59 - Resíduos em % na temperatura de 900 °C dos 112 copolímeros P(S-*co*-VFDM) hidrolisados e não hidrolisados, em função da razão molar de VFDM nos copolímeros e da atmosfera da análise. Amostras não hidrolisadas: (◊) Atmosfera inerte e (■)

atmosfera oxidante. Amostras hidrolisadas: (Δ) atmosfera inerte e (\blacktriangle) atmosfera oxidante.

Figura 60 – Espectros infravermelho do P(VFDM)bulk e do **113** P(VFNa). Resolução 4 cm⁻¹; 64 acumulações.

Figura 61 – Espectros de ¹H-RMN do P(VFDM) e do P(VFNa). **114**

Figura 62 – Espectros de ³¹P-RMN do P(VFDM) e do P(VFNa). **115**

Lista de Expressões

Página

Expressão 1
$$-d[S]/dt = k_1[S][S^{\bullet}] + k_4[S][M^{\bullet}]$$
 28
Expressão 2 $-d[M]/dt = k_2[M][S^{\bullet}] + k_3[M][M^{\bullet}]$ 28
Expressão 3 $\frac{d[S]}{-d[M]} = \frac{k_1[S][S^{\bullet}] + k_3[M][M^{\bullet}]}{k_2[M][S^{\bullet}] + k_3[M][M^{\bullet}]}$ 28
Expressão 4 $[S^{\bullet}] = k_4[S][M^{\bullet}] / k_2[M]$ 28
Expressão 5 $\frac{d[S]}{d[M]} = \frac{[S]}{[M]} \times \frac{k_1/k_2[S] + [M]}{[S] + k_3/k_4[M]}$ 28
Expressão 6 $\frac{d[S]}{d[M]} = \frac{[S]}{[M]} \times \frac{\sigma[S] + [M]}{[S] + k_3/k_4[M]}$ 29, 31 e
96
Expressão 7 $\mu = \frac{\log[M_0]}{\log[S_0]} - \frac{1}{p} \log \frac{1 - p[S] / [M]}{1 - p[S_0] / [M_0]}$ 29 e 96
Expressão 8 $p = \frac{1 - \sigma}{1 - \mu}$ 29 e 97
Expressão 9 $X_0 = [M_1^{0}] / [M_2^{0}]$ 31
Expressão 10 $Y = [M_1] / [M_2]$ 32

Expressão 11	$Z = log (M_1/M_1^{o}) / log (M_2/M_2^{o})$	32
Expressão 12	$F = Y/Z^2$	32
Expressão 13	G = (Y - 1) / Z	32
Expressão 14	$\alpha = (F_{>} . F_{<})^{1/2}$	32
Expressão 15	$\eta = Z \left(\begin{array}{c} Y-1 \end{array} \right) / \left(\alpha.Z^2 + Y \right)$	32
Expressão 16	$\xi = Y / ((\alpha.Z^2 + Y))$	32
Expressão 17	η = (r ₁ + r ₂ / α) . ξ - r ₂ / α	33 e 98
Expressão 18	$\frac{S}{VFDM} = \frac{(A_{5H}/5)}{(A_{6H}/6)}$	58
Expressão 19	$\frac{1}{Tg} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2}$	87

Índice Geral

Página

1 – Introdução	
1.1. O fósforo em monômeros	02
1.2. O fósforo em polímeros	03
1.3. Polímeros ionizáveis – ionômeros e polieletrólitos	16
1.4. Polímeros iônicos contendo fósforo	22
1.5. Parâmetro de copolimerização (r)	26
1.6. O modelo de copolimerização de Mayo e de Lewis	27
1.7. O modelo de copolimerização de Kelen e de Tüdõs	31
1.8. Justificativa do trabalho	33
2 – Objetivo	
3 – Parte Experimental	35
3.1. Materiais	35
3.2. Obtenção dos polímeros e copolímeros	36
3.3. Purificação dos polímeros e copolímeros	37
3.4. Hidrólise básica dos copolímeros P(S- <i>co</i> -VFDM)	37

3.5. Caracterização dos polímeros		38
	3.5.1. Análise termogravimétrica TGA	38
	3.5.2. Calorimetria diferencial de varredura DSC	39
	3.5.3. Espectroscopia Infravermelho FT-IR	39
	3.5.4. Cromatografia por permeação em gel GPC	39
	3.5.5. Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (¹ H-RMN) e fósforo (³¹ P-RMN)	39
4 – Resultados e Discussão		
4.1.	Polimerização	44
4.2.	Copolímeros de estireno (S) e ácido vinilfosfônico (AVF) obtidos por polimerização em solução	44
4.3.	Caracterização dos copolímeros P(S- <i>co</i> -AVF) obtidos por polimerização em solução	46
4.4.	Copolímeros de estireno (S) e vinilfosfonato de dimetila (VFDM) obtidos por polimerização em solução	54
4.5.	Caracterização dos copolímeros P(S- <i>co</i> -VFDM) obtidos por polimerização em solução	56
4.6.	Copolímeros de estireno (S) e vinilfosfonato de dimetila	73

(VFDM) obtidos por polimerização em bulk

	4.7.	Caracterização dos copolímeros P(S-co-VFDM) obtidos	76
		por polimerização em <i>bulk.</i>	
	4.8.	Estimativa dos parâmetros de copolimerização r _s e r _{VFDM}	95
	4.9.	Hidrólise alcalina dos copolímeros	101
	4.10.	Caracterização dos polímeros hidrolisados	106
5 -	5 – Conclusão		117
6 -	6 – Referências		119
7 -	7 – Anexos		128

1 - Introdução

Polímeros são moléculas formadas pela junção de várias unidades menores chamadas monômeros. A maior parte dos polímeros sintéticos pode ser obtida por dois processos, a policondensação e a poliadição¹.

Pesquisas são realizadas com intuito de se obterem novos materiais poliméricos, com novas propriedades físicas e ou químicas. Entre as diversas possibilidades, pode-se citar a síntese de novos monômeros e seus respectivos polímeros, o desenvolvimento de blendas (misturas físicas de polímeros) e de redes interpenetradas de polímeros (IPNs), bem como a síntese de copolímeros².

Este trabalho objetiva a síntese de copolímeros baseados nos monômeros estireno (S) com o ácido vinilfosfônico (AVF) ou com o seu éster metílico, o vinilfosfonato de dimetila (VFDM). As fórmulas estruturais desses monômeros encontram-se na Figura 1. A combinação destes monômeros visa à obtenção de copolímeros com propriedades químicas e físicas novas.



Figura 1 – Fórmulas estruturais dos monômeros estireno (S), ácido vinilfosfônico (AVF) e vinilfosfonato de dimetila (VFDM).

¹ Billmeyer, Fred W.; Textbook of Polymer Science; 3^a. Ed.; John Wiley & Sons; p 3; 1984.

² Tager, A.; Physical Chemistry of Polymers; Mir Publishers; Moscou; 1978.

A obtenção de copolímeros contendo unidades fosforadas conduzem a materiais com propriedades que podem variar da resistência à chama^{3, 4 e 5} até a resinas de troca-iônica⁶.

1.1. O fósforo em monômeros

Há um crescente interesse na produção e aplicação de monômeros fosforados devido às suas características químicas. Várias funções químicas envolvendo o fósforo podem ser geradas em polímeros. Essas diferentes funções químicas podem ser separadas em dois grandes grupos, dependendo da coordenação do fósforo: fósforo tricoordenado e fósforo tetracoordenado. Nas Figuras 2a e 2b, são apresentadas algumas das possíveis funções geradas pela presença do elemento fósforo tricoordenado e tetracoordenado, respectivamente.

A inserção de grupos fosforados em polímeros pode ser realizada de diferentes maneiras, dentre as quais se destacam as polimerizações por adição ou condensação com monômeros contendo fósforo; por inserção de grupos fosforados via reações químicas; ou ainda por meio da aditivação de polímeros com compostos fosforados⁷.

³ Liepins, R; Surles, J.R.; Morosoff, N.; Stannett, V.; Duffy, J.J. e Day, F.H.; Journal of Applied Polymer Science 1978; **22**; 2403.

⁴ Liu, Y-L; Hsiue, G-H; Chiu, Y-S; Jeng, R-J e Ma, C.; Journal of Applied Polymer Science 1996; **59**; 1619.

⁵ Gallo, J. B. e Agnelli, J. A. M.; Polímeros: Ciência e tecnologia 1998; **Jan/mar**; 23.

⁶ Kabanov, V. A., Efendiev, A. A. e Orujev, D. D.; Journal of Applied Polymer Science 1979; **24**; 259.

⁷ David, G., Hervaud, Y. e Boutevin, B.; **Phosphorus, Sulfur and Silicon** 2004; **179**; 2627.


Figura 2 – Funções químicas contendo o elemento fósforo.

1.2. O fósforo em polímeros

Liepins³ e colaboradores enxertaram seis diferentes compostos contendo fósforo em fibras de poli(tereftalato de etileno) (PET). Entre estes compostos estão o vinilfosfonato de dimetila, o N-(dimetilfosfonometil)-acrilamida, o dimetil 1-metóxivinilfosfonato, o dimetil 1-acetóxi-vinilfosfonato, o acrilato de dimetil fosfonometila e o alilfosfonato de dimetila; como termo de comparação frente à grafitização, utilizou-se o vinilfosfonato de dietila. As reações de enxertia foram realizadas via radicais livres induzidos por radiação gama (γ). Observou-se que entre os seis compostos estudados, a enxertia do vinilfosfonato de dimetila e do vinilfosfonato de dietila no PET foi mais eficiente; além do que, esta ocorreu por toda a fibra de PET e não só na superfície, tal como observado para os demais monômeros. A maior quantidade de fósforo incorporado à fibra acarretou maior resistência à chama e alteração das propriedades mecânicas da fibra, havendo um pequeno e um considerável aumento da tenacidade e da capacidade de elongação das fibras, respectivamente.

Liu e colaboradores⁴ inseriram um grupo fosforado ao poli(4-hidróxiestireno) por esterificação entre o grupo hidroxila do polímero e o cloro fosfonato de dietila; essa reação é denominada fosforilação. Foram obtidos polímeros com diferentes teores de fósforo. A incorporação de grupos fosforados resultou em diminuição da temperatura de transição vítrea (Tg); em aumento do teor de resíduos a 850 ℃; e no número de processos de degradação térmica do polímero. A presença de grupos fosforados também aumentou a resistência dos polímeros à chama.

Em uma série de artigos Kobayashi, Kadokawa e colaboradores^{8, 9 e 10}, estudaram a copolimerização de dois monômeros fosforados, o monoetil éster do ácido vinilfosfônico com monômeros fosfonitos cíclicos, o fenil ciclofosfonito. Os monômeros cíclicos, contendo cinco, seis ou sete membros, copolimerizam alternadamente com o monoetil éster do ácido vinilfosfônico. A reação de polimerização envolve a abertura do anel fosfonito e ocorre por transferência de próton, concomitantemente com a oxidação do monômero fosfonito, bem como com a redução do monômero fosfonato, conforme mostrado na Figura 3.



Figura 3 – Copolimerização alternada de fosfonito cíclico e fosfonato^{8 - 10}.

Nestes estudos, Kobayashi e colaboradores observaram que a reatividade do fosfonito cíclico com anel de seis membros é ligeiramente superior á do anel contendo sete membros e ambas são muito maiores que a reatividade do anel com cinco átomos. Segundo os autores, este comportamento deve-se à densidade

⁸ Kobayashi, S., Kadokawa, J-i., Yen, I-F. e Shoda, S-i.; Macromolecules 1989; **22**; 4390.

⁹ Kobayashi, S., Kadokawa, J-i., Yen, I-F., Uyama, H. e Shoda, S-i.; Macromolecules – Notes 1992; **25**; 6690.

¹⁰ Kadokawa, J-i., Yen, I-F., Shoda, S-i.; Uyama, H. e Kobayashi, S.; Polymer Journal 1992; **24**; 1205.

eletrônica do átomo de fósforo ligado ao anel, a qual diminui na mesma ordem, segundo as análises por ressonância magnética nuclear de fósforo. Ou seja, no anel contendo seis membros o átomo de fósforo apresenta maior densidade eletrônica, aumentando assim sua reatividade frente à reação.

Copolímeros amorfos e aleatórios de poli(ε -caprolactona-*co*-ácido vinilfosfônico) e poli(ε -caprolactona-*co*-vinilfosfonato de dimetila) foram obtidos por polimerização radicalar por Jin e Gonsalves¹¹. Os copolímeros com o ácido vinilfosfônico apresentaram solubilidade limitada, enquanto os copolímeros com os ésteres do ácido apresentaram-se solúveis em solventes polares. Os copolímeros apresentaram uma única e larga transição vítrea, ocorrendo a temperaturas maiores para os copolímeros contendo grupos ácidos. Os autores atribuíram este fato às interações das unidades P-O-H. Os copolímeros contendo grupos ésteres apresentaram ainda maiores valores de Mw e de polidispersidade, quando comparados aos homopolímeros fosforados.

A modificação de polipropileno atático (APP) pela enxertia radicalar com o monômero vinilfosfonato de dietila clorado em ambas as etilas foi estudado por Kolesnikova e Ustrekhova¹², e Kolesnikova e colaboradores¹³. O polímero obtido apresentou maior solubilidade em acetona, enquanto o APP não enxertado apresentou-se mais solúvel em clorofórmio. Ambos, polipropileno atático enxertado e não enxertado, foram avaliados como aditivos de um óleo lubrificante nas concentrações de 1, 5 e 10% em massa, resultando em melhoria nas propriedades lubrificantes do óleo, sendo este fato mais pronunciado para o aditivo APP enxertado.

¹¹ Jin, S. e Gonsalves, K. E.; Macromolecules 1998; **31**; 1010.

¹² Kolesnikova, D. V. e Ustrekhova, O. A.; Russian Journal of Applied Chemistry 1993; **66**; nº5 - parte 2; 969.

¹³ Kolesnikova, D.V.; Sembai, E. I. e Gefter, E. L.; Russian Journal of Applied Chemistry 1994; **67**; nº8 - parte 2; 1204.

Roy e Maiti¹⁴ sintetizaram polímeros fosforados usando a seguinte rota: fenolftaleína previamente bromada e fluoresceína foram adicionadas separadamente ao óxido de dicloro-fenil-fosfina, obtendo-se dois polímeros distintos por policondensação, de acordo com as reações apresentadas nas Figuras 4a e 4b.

а



Figura 4 – Síntese de polifosfonatos a partir de: a) fenolftaleína tetrabromada e b) fluoresceína (obtidas por Roy e Maiti¹⁴).

O copolímero halogenado apresentou menor resistência térmica se comparado ao polímero contendo fluoresceína, pois segundo os autores, as ligações C-Br são termicamente lábeis. Entretanto, ambos os copolímeros apresentaram comportamento retardante de chama. O índice limite de oxigênio (LOI), um parâmetro usado para avaliar a capacidade de retardação à chama, foi maior para o polímero bromado, devido ao sinergismo nos mecanismos de degradação do composto, liberando H-Br e CO₂, os quais atuam na fase gasosa,

¹⁴ Roy, S. e Maiti, S.; Journal of Applied Polymer Science 2001; **81**; 785.

extinguindo a chama, o que resulta em resíduo reticulado de fósforo e carbono, que atuam como retardadores de chama na fase sólida. O polímero halogenado foi adicionado a borrachas de cloropreno e a poli(estireno-*co*-butadieno), em um total de 8 phr (partes por cem de borracha), resultando em uma pequena melhora nas propriedades antichama (LOI) para a borracha de cloropreno e em nenhuma melhora para a borracha de poli(estireno-*co*-butadieno). Com a adição de 18 phr do composto, houve uma ligeira melhora nas propriedades da borracha de poli(estireno-*co*-butadieno). O resultado abaixo do esperado, segundo os autores, deve-se à diferença de temperatura de degradação entre as borrachas e o composto de fósforo, que degrada tardiamente.

Monômeros acrílicos contendo fósforo foram sintetizados, caracterizados e posteriormente copolimerizados com metacrilato de metila (MMA) por Avci e Mathias¹⁵. As estruturas dos monômeros 1A, 1B, 1C, 2A e 2B são mostradas na Figura 5. A hidrólise do monômero 1A resultou em um terceiro monômero, 1C.



Figura 5 – Monômeros copolimerizados com MMA por Avci e Mathias¹⁵.

O homopolímero do monômero 1A apresentou-se reticulado, enquanto os demais homopolímeros apresentaram massa molar média numérica (Mn), variando de 1x10⁴ a 3x10⁴ g mol⁻¹. O polímero originado do monômero 1C mostrou maior teor de resíduos a 600 °C. Segundo os autores, um dos principais fatores de perda de massa durante a degradação térmica de polímeros fosforados é a quebra da ligação P-O-C. A copolimerização destes monômeros com MMA deu

¹⁵ Avci, D. e Mathias, L. J.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2002; **40**; 3221.

origem a polímeros com altos valores de Mn, de 1,1x10⁵ a 2,4x10⁵ g mol⁻¹, sendo que os copolímeros com maiores teores de unidades fosforadas apresentam menor massa molar. O copolímero P(MMA-*co*-1A) reticulou e, no ensaio de fotopolimerização monitorado por DSC (foto-DSC), a reatividade dos monômeros foi avaliada, revelando que o monômero 1A apresenta reatividade muito superior à dos demais monômeros em copolimerização com MMA. Ensaios de TGA mostraram que copolímeros mais ricos em unidades fosforadas resultam em maior quantidade de resíduos a 600 °C.

Inagaki e colaboradores¹⁶ estudaram a degradação térmica de homopolímeros e copolímeros de vinilfosfonato de dietila (VFDEt) e álcool vinílico (VAI). A partir do comportamento termogravimétrico e da análise de espectros infravermelho das amostras degradadas dos homopolímeros P(VFDEt) e PVAI e de seus copolímeros, o mecanismo de degradação pôde ser sugerido. O homopolímero fosforado apresenta dois processos de perda de massa entre 200 °C e 500 °C, restando aproximadamente 48% de resíduos à temperatura de 500 ℃. O primeiro processo de degradação do P(VFDEt) corresponde à perda de unidades etila, restando grupos P-O-H que, posteriormente condensam, restando ligações P-O-P. O poli(álcool vinílico) apresenta resistência à degradação térmica superior à do polímero fosforado, pois começa a degradar por volta de 300 °C, e apresenta dois processos de perda de massa muito próximos entre si; e não deixam resíduos a 500 °C. Copolímeros com diferentes teores de grupos fosforados foram obtidos e analisados. O teor de resíduos final é diretamente proporcional à quantidade de monômero fosforado nos copolímeros. A degradação térmica do P(VFDEt) e de seus copolímeros mostrou-se semelhante, porém foi observado que os grupos OH interferem na formação de grupos P-O-P. Ainda foram analisados por, cromatografia gasosa os resíduos oleosos da degradação das amostras de copolímeros e estes resíduos são basicamente cetonas e aldeídos insaturados.

¹⁶ Inagaki, N., Goto, K. e Katsuura, K.; Polymer 1975; **16**; 641.

Troev e colaboradores¹⁷ sintetizaram dois terpolímeros distintos baseados em poli(carbonato de propileno) com hidroxilas terminais, as quais foram reagidas com o hidrogênio dimetilfosfonato (CH₃O)₂P(O)H; as estruturas dos polímeros já fosforados encontram-se representadas na Figura 6.



Figura 6 – Copolímeros fosforados baseados em poli(carbonato de propileno) sintetizados por Troev¹⁷.

As estruturas dos polímeros foram determinadas por RMN de próton e carbono - 13, por espectroscopia infravermelho, GPC e análise elementar, evidenciando a formação de oligômeros com grupos fosforados terminais.

A copolimerização entre estireno e vinilfosfonato de dietila foi estudada por Arcus e Matthews¹⁸. Os copolímeros foram sintetizados em *bulk* em diferentes proporções, com diferentes quantidades de iniciadores e a diferentes temperaturas, obtendo-se rendimentos superiores a 50%. A conversão dos monômeros em copolímeros foi maior, quanto maior o teor de estireno na mistura monomérica. A massa molar dos polímeros formados também acompanhou esta tendência. Os autores concluíram que a concentração de iniciador não interfere na conversão, no teor de fósforo e na viscosidade dos polímeros. Já a temperatura de polimerização mostrou-se um fator importante para a composição dos copolímeros e para a conversão da reação. Os melhores resultados foram obtidos a 110°C, pois a esta temperatura a fração mássica de fósforo no copolímero e a conversão foram máximos. Dos resultados apresentados, os autores calcularam pelo método

¹⁷ Troev, K., Kossev, K. e Tortopov, D.; European Polymer Journal 1994; **30**; 757.

¹⁸ Arcus, C. L. e Matthews, R. J. S.; Journal of Chemical Society 1956; 4607.

de Mayo e Walling¹⁹ os parâmetros de copolimerização dos monômeros, encontrando os valores de 3,25 e 0 para o estireno e o vinilfosfonato de dietila, respectivamente.

Mitchell e colaboradores²⁰ estudaram o mecanismo de hidrólise de fosfonatos (P-O-C), visando elucidar se a ligação rompida seria a ligação P-O ou a ligação O-C durante este processo. Neste estudo, foram usados o fosfonato de dimetila e a água marcada isotopicamente com oxigênio-18. O estudo foi feito com o auxílio de ressonância magnética nuclear de fósforo, pois os espectros de fósforo, segundo os autores, são relativamente simples e os acoplamentos entre o fósforo e outros elementos são facilmente identificáveis, permitindo a elucidação de estruturas e mecanismos de reações envolvendo o elemento fósforo. Os acoplamentos entre o xigênio e fósforo aparecem em regiões distintas e dependentes do isótopo de oxigênio usado. Com base nestes estudos, os autores propuseram um mecanismo para a hidrólise que envolve o rompimento da ligação P-O, mostrando que a mesma é mais lábil que a ligação O-C.

Banks e colaboradores²¹ estudaram os efeitos do vinilfosfonato de dietila nas propriedades de copolímeros de estireno, metacrilato de metila, acrilonitrila e acrilamida, frente à chama. Copolímeros contendo cerca de 10 mol% de unidades fosforadas foram analisadas por ressonância magnética nuclear de próton, análise termogravimétrica e índice limite de oxigênio. A inserção de unidades fosforadas aos copolímeros resultou em aumento da resistência à chama e em quantidade de resíduos a 900 °C. Entretanto, a resistência à chama foi mais pronunciada para copolímeros de acrilonitrila e acrilamida. Por outro lado, a introdução de grupos fosforados aos copolímeros resultou em uma diminuição da estabilidade térmica, exceto para o copolímero com acrilamida. Segundo os autores, a maior resistência à chama do copolímero de acrilamida deve-se às ligações entre nitrogênio e fósforo formadas após o início da degradação térmica.

¹⁹ Mayo, F. R. e Walling, C.; Chemical Reviews 1950; **46**; 191.

²⁰ Mitchell, M. C., Taylor, R. J. e Kee, T. P.; Polyhedron 1998; **17**; 433.

²¹ Banks, M.; Ebdon, J. R. e Johnson, M.; Polymer 1994; **16**; 3470.

Kossev e colaboradores²² estudaram a funcionalização de poli(fosfonato de oxietileno) com grupos hidroxilas e oxiranos, por meio de catálise por transferência de fase, usando sais de amônio como catalisadores. Primeiramente, condensaram moléculas de hidrogênio fosfato de dimetila com polietileno glicol (PEG 600), obtendo polímeros com massa molar entre 6400 e 8400 g mol⁻¹. Variando-se a massa molar do poli(fosfonato de oxietileno) e do catalisador, dentre os quais os cloretos de tetrametil, tetraetil e tetrabutil amônio, e também a temperatura, obtiveram copolímeros funcionalizados com grupos hidroxila ou oxiranos. Observou-se, no estudo, que a adição de pequena quantidade de catalisador a baixas temperaturas resulta em uma maior inserção de grupos hidroxilas na cadeia polimérica, enquanto quantidades maiores de catalisador e temperaturas mais altas acarretam maior teor de grupos oxiranos na cadeia. Os polímeros à base de etilenoglicol e fosfonato mostraram baixa citotoxicidade, ao contrário do polímero com alto teor em grupos hidroxilas. Segundo os autores, os resultados mostram que os polímeros contendo grupos oxiranos poderiam ser usados em síntese de fármacos.

Shu e colaboradores²³ sintetizaram copolímeros de estireno com maleimidas aromáticas contendo diferentes grupos fosfonatos ligados ao anel fenila. Um dos grupos fosfonato apresenta dois grupos etilas; o outro monômero, dois grupos fenila; e o último apresenta também dois grupos etila mas difere do primeiro monômero por possuir dois átomos de bromo ligados ao anel fenileno nas posições 2 e 6 em relação ao grupo fosforado. A maior concentração de maleimida na mistura reacional leva à diminuição da massa molar dos copolímeros, independentemente do fosfonato utilizado. Segundo os autores, este fato deve-se à transferência de cadeia que ocorre por meio dos grupos fosfonatos. Os copolímeros obtidos são alternados, pois os valores dos coeficientes de reatividade para ambos os monômeros, estireno e maleimida fosforada, situam-se

²² Kossev, K., Vassilev, A., Popova ,Y., Ivanov, I. e Troev, K.; Polymer 2003; **44**; 1987.

²³ Shu, W. J., Perng, L.H., Chin, W. K. e Hsu, C. Y.; Journal of Macromolecular Science, Part A, Pure and Applied Chemistry 2003; **A-40**; 897.

próximos a 0,5. Os copolímeros mostraram aumento na temperatura de transição vítrea com a maior incorporação do monômero maleimida fosforada. Os ensaios termogravimétricos mostraram que a incorporação de maleimida fosforada resulta em aumento da quantidade de carvão na temperatura de 800 °C, e que a estabilidade térmica, tomada com base na temperatura em que ocorre 5% de perda em massa, é diminuída quando se compara o copolímero contendo grupos fosforados ligados a dois grupos etila com o poliestireno puro. O índíce limite de oxigênio, que está diretamente relacionado à resistência das amostras à chama, mostrou um acentuado aumento para copolímero contendo bromo, pois ocorre um sinergismo entre as propriedades antichamas do fósforo e do halogênio.

Poliestireno copolimerizado com grupos acrilato e terpolimerizado com um monômero acrílico e metacrílico contendo um grupo fosfonato foi estudado por Canadell e colaboradores²⁴²⁵. As polimerizações se deram por *via* radicalar, utilizando o AIBN como iniciador. O terpolímero foi reticulado com sal de Itérbio Yb(CF₃SO₃)₃. Segundo os autores, a composição dos copolímeros é próxima da composição da mistura reacional. Porém, na terpolimerização, o monômero metacrílico foi incorporado em menor proporção, enquanto o monômero fosforado mostrou-se mais reativo que os demais monômeros. As Tg's dos copolímeros aumentou com o aumento do teor de estireno e mostraram-se intermediárias às Tg's dos homopolímeros, denotando configuração aleatória para os monômeros nos copolímeros. A reticulação ocorre pela abertura de anel e formação de grupos éster e éter, resultando em insolubilidade em solventes orgânicos comuns. O polímero reticulado apresentou temperatura de transição vítrea superior à do polímero linear. Ensaios termogravimétricos mostraram que maiores teores de estireno nos copolímeros conferem maior resistência à degradação para 5% de perda de massa e menores resíduos a 800 °C em atmosfera inerte de N₂, bem

²⁴ Canadell, J., Hunt, B. J., Cook, A. G., Mantecón, A. e Cádiz, V.; Polymer Degradation and Stability 2007; **92**; 1482.

²⁵ Canadell, J., Hunt, B. J., Cook, A. G., Mantecón, A. e Cádiz, V.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2006; **44**; 6728.

como não deixam resíduo em atmosfera oxidante. Para os terpolímeros, os teores de resíduos em atmosfera inerte e oxidante mostraram-se superiores aos copolímeros.

A investigação de dois caminhos diferentes para a inserção de grupos fosforados ao final das cadeias de poliestireno foi conduzida por David e colaboradores⁷. Na primeira rota, utilizou-se um iniciador fosforado, o qual permanece ligado às pontas das cadeias após a polimerização. A segunda rota apresenta o mesmo produto final, porém a fosfonatação ocorreu após a polimerização do estireno com o 4,4'-azobis- ácido cianovalérico. Nesta síntese, o poliestireno obtido apresentava grupos ácidos carboxílicos em suas extremidades de cadeia e estes grupos ácidos foram esterificados com o mesmo fosfonato da primeira rota. Os copolímeros formados por meio da rota 1 e por meio da rota 2 apresentaram massas molares que variavam de 1500 a 10200 g mol⁻¹ e 3300 a 10200 g mol⁻¹, respectivamente. Segundo os autores, somente a segunda rota pode ser considerada um sucesso, pois grupos fosfonatos, no início e final das cadeias, só foram obtidos pela segunda rota sintética.

Wyman e colaboradores²⁶ sintetizaram diversos *p*-vinilbenzilfosfonatos de dialquila e os copolimerizaram com acrilonitrila via polimerização radicalar. Os monômeros fosforados possuem dois grupos metilas, ou etilas, ou isopropilas, ou n-butilas ligados aos oxigênios, que se encontram ligados ao átomo de fósforo do grupo fosfonato. A incorporação do monômero estirênico diminui drasticamente a quantidade de resíduos sólidos da degradação térmica a 700 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio, entretanto o índice limite de oxigênio não sofre alteração significativa. Este resultado mostra que a presença de unidades estirênicas não melhora nem piora significativamente a resistência à chama da poliacrilonitrila. Segundo os autores, a diminuição de resíduos sólidos deve-se à depolimerização do estireno, que impediria a ciclização das unidades de acrilonitrila, mecanismo responsável pelo alto teor de resíduos a 700 °C da poliacrilonitrila pura. Os copolímeros de acrilonitrila com os monômeros fosforados apresentam melhor

²⁶ Wyamn, P., Crook, V., Ebdon, J., Hunt, B. e Joseph. P.; Polymer International 2006; **55**; 764.

resistência à chama em comparação com a poliacrilonitrila. Estes resultados são mais expressivos para copolímeros contendo fosfonatos de dimetilas e dietilas. Os autores sugeriram um mecanismo para a degradação térmica e oxidativa das unidades fosforadas dos copolímeros, baseado na formação de estruturas olefínicas e na geração de ácido fosfórico. O ácido fosfórico gerado é responsável pela ciclização da poliacrilonitrila, o que explica o aumento do teor de resíduos a 700 °C.

Copolímeros de estireno e monômeros contendo grupos fosfatos e fosfonatos também foram sintetizados por Price e colaboradores²⁷. Neste estudo os pesquisadores copolimerizaram estireno com guatro monômeros diferentes, dois acrílicos e dois metacrílicos. Os dois monômeros acrílicos e metacrílicos possuem ou o grupo fosfato, ou o grupo fosfonato. Os polímeros obtidos foram comparados a polímeros aditivados com compostos fosforados de estruturas semelhantes à estrutura dos monômeros, mantendo-se, em todos os sistemas estudados, 3,5% em massa de fósforo. As análises feitas foram TGA e DSC, sendo que o TGA estava acoplado a um analisador de infravermelho contendo filtros que permitiam a análise de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos (TG/IRGA). Também foram analisados, por espectrometria de massa e cromatografia gasosa GC-MS, os produtos formados na pirólise das amostras a 400 °C. Os resíduos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios termogravimétricos mostraram que os copolímeros apresentaram dois processos de perda de massa, enquanto os homopolímeros apresentaram um único processo. Já os polímeros aditivados com compostos de fósforo apresentaram um processo de perda de massa em uma faixa de temperatura mais ampla e inferior em cerca de 100°C em relação aos demais polímeros avaliados no trabalho. Os copolímeros contendo o grupo fosfonato apresentaram perda de grupos alquilas C₂H₄ nas temperaturas entre 300 °C e 340 °C. Em atmosfera oxidante todos os polímeros analisados degradaram em temperaturas mais baixas às observadas em atmosfera de nitrogênio. A quantidade de resíduos a 450 °C apresentou-se ligeiramente maior para os

²⁷ Price, D., Cunliffe, L. K., Bullet, K. J., Hull, T. R., Milnes, G. J., Ebdon, J. R., Hunt, B. J. e Joseph, P.; Polymer Degradations and Stability 2007; **92**; 1101.

copolímeros metacrílicos fosforados, quando comparados aos copolímeros acrílicos fosforados; a ausência de resíduos foi observada para os homopolímeros, aditivados ou não. Os ensaios de calorimetria diferencial de varredura mostraram que o poliestireno apresentou um único processo de decomposição endotérmica, enguanto este mesmo polímero aditivado mostrou dois processos endotérmicos, sendo a evaporação dos aditivos o processo que ocorreu em temperaturas inferiores. A degradação térmica dos copolímeros mostrou-se menos endotérmica em comparação ao poliestireno, fato atribuído, pelos autores, à exotermia do processo da quebra das unidades fosfato. A quantidade de CO liberado durante a queima dos polímeros obedece à seguinte ordem: homopolímeros < homopolímeros aditivados < copolímeros. Entre os copolímeros, os fosfatados liberam quantidades inferiores de CO em relação aos fosfonatados. Os autores concluem o trabalho, observando que a inserção dos monômeros fosforados aumenta a resistência à chama do poliestireno, pois os índices limite de oxigênio das amostras aditivadas e dos copolímeros é muito semelhante, bem como mostram valores superiores aos do homopolímero de estireno. Como a maior parte dos aditivos volatilizam ou degradam em temperaturas inferiores às da despolimerização do estireno, se este mesmo resultado fosse observado em uma situação real de incêndio, o aditivo iria se mostrar pouco efetivo para a extinção das chamas. Na degradação térmica das unidades fosfatadas dos copolímeros são gerados ácidos fosfóricos e fosfônicos. O ácido fosfórico, por ser mais forte e estar inserido em um ambiente pouco polar, segundo os autores, abstrai hidrogênios do anel aromático do estireno, o que promove a reticulação e, portanto aumenta a estabilidade do copolímero. Este mesmo fato não ocorre para as amostras fosfonatadas, que geram preferencialmente ácido fosfônico, mais fraco, e leva a uma menor densidade de reticulação, o que não contribui para o aumento da estabilidade do polímero.

1.3. Polímeros Ionizáveis – Ionômeros e Polieletrólitos

A presença de unidades fosforadas confere aos polímeros inúmeras possibilidades de reações. Dentre outras, os polímeros fosforados podem ser hidrolisados em meio ácido ou básico, resultando em materiais com propriedades muito diferenciadas das dos polímeros originais. Polímeros contendo grupos ionizáveis ou iônicos fazem parte de uma classe de materiais conhecida como ionômeros e polieletrólitos ou polímeros iônicos, os quais têm especial interesse devido a propriedades físicas pouco usuais.

Os polímeros iônicos possuem grupos iônicos ou ionizáveis pendentes na cadeia polimérica, como pode ser visto na Figura 7.



Figura 7 – Representação esquemática de um ionômero ou polieletrólito. As linhas são cadeias carbônicas, os íons negativos, Θ , e os íons positivos, Φ .

Quando a cadeia polimérica for apolar e o número de grupos ionizáveis for inferior a 15%, o polímero é classificado como ionômero; se for superior a 15%, como polieletrólito²⁸. Cadeias polares contendo poucos ou muitos grupos iônicos

²⁸ Storey, R. F. e George, S. E. , Multiphase Polymers: Blends and Ionomers, Utracki L. A. e Weiss R. A. (eds), ACS Symposium Series 395, Washington, Ch 13, p. 330, 1989.

são classificadas como polieletrólitos²⁹. Polímeros contendo grupamentos iônicos possuem alguns empregos tecnológicos: resinas de troca-iônica; próteses medicinais ³⁰; resinas em cimentos odontológicos para restaurações de dentes^{31, 32, 33 e 34} e também trocadores de prótons em membranas de células combustíveis³⁵.

As propriedades dos polímeros iônicos dependem de muitos fatores, tais como o teor de grupos iônicos; a natureza da cadeia polimérica (termoplástica ou elastomérica); a polaridade da matriz; a natureza do grupo iônico pertencente à cadeia, como fosfonatos, sulfonatos, acetatos, metacrilatos; e dos seus cátions, como os íons alcalinos terrosos, alcalinos, de transição e amônium. Deve-se levar em conta, também, a polaridade do solvente empregado nos ensaios em solução.

De acordo com a quantidade de grupos iônicos presentes no polímero, haverá a formação de estruturas agregadas chamadas de multipletes e "clusters". Em meios com baixa polaridade, os pares iônicos se agrupam em pequenos grupos de no máximo oito; a estas estruturas dá-se o nome de multipletes. À agregação de muitos multipletes dá-se o nome de "cluster". Os "clusters" tornam-

³¹ Anstice, H. M. e Nicholson, J. W.; Journal of Materials Science – Materials in Medicine 1995; **6**; 420.

³² Ellis, J. e Wilson, A. D.; Dental Materials 1992; 8; 79.

³³ Braybrook, J. H. e Nicholson, J. W.; Journal of Materials Chemistry 1993; **3**; 361.

³⁴ Akinmade, A. O., Braybrook, J. H. e Nicholson, J. W.; Journal of Materials Science Letters 1994; **13**; 91.

³⁵ Wang, C. e Paddison, S. J.; Physical Chemistry Chemical Physics 2010; **12**; 970.

²⁹ Lundberg, R. D.; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; Ionic Polymers; Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I. (Ed-in-Chief); *V*ol.8; New York; 2^a Ed.; p 393; 1987.

³⁰ Weil, E. D.; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; Phosphorus containing polymers; Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I. (Ed-in-Chief); Vol.11; New York; 2ª Ed.; p 92; 1988.

se instáveis com o aumento da temperatura e observa-se que, em matrizes mais polares, mais multipletes são necessários para formarem "clusters".

Os modelos apresentados para elucidar o comportamento de fases de iônomeros costumam apresentar limitações, devido aos variados fatores que alteram o comportamento destes. De forma geral, os ensaios dinâmico-mecânicos mostram que ionômeros com alto teor de grupos iônicos, cerca de 7% em unidades ionizadas, são heterogêneos³⁰.

Dentre as aplicações de polímeros iônicos, destacam-se as resinas de troca iônica. Hui e Xizhang relataram a preparação de um poliestireno reticulado que foi usado como matriz para o desenvolvimento de uma resina de troca iônica³⁶. A resina de poliestireno reticulada com divinilbenzeno foi acetilada com anidrido acético, utilizando-se cloreto de alumínio como catalisador. O polímero acetilado, após reagir com formamida em meio fracamente ácido (Reação de Leuckart), com razão molar formamida/ácido fórmico de 3/1, resultou em amina primária, a gual, após reagir com formaldeído, resultou em uma amina terciária, conferindo ao polímero o caráter de uma resina de troca iônica, contendo um grupo básico fraco. Resinas contendo grupos com características de base forte foram obtidas pela metilação da amina primária com iodeto de metila em meio básico, resultando em um sal de amônio quaternário. As resinas foram analisadas por espectroscopia infravermelho, por análise elementar e pela determinação do teor de grupos amina por titulação. A crescente substituição do nitrogênio promove a diminuição da capacidade de troca da resina. Segundo os autores, a reação de Leuckart mostrou-se muito promissora para a síntese de resinas de troca iônica, pois a mesma utiliza reagentes de baixa toxicidade e que são facilmente encontrados.

As propriedades de polímeros contendo grupos iônicos podem variar drasticamente com a natureza dos íons, em misturas de diferentes polímeros iônicos e, neste último caso, com a forma de preparar estas misturas. Por exemplo, Lee e colaboradores³⁷ estudaram as propriedades dinâmico-mecânicas

³⁶ Hui, X. e Xizhang, H.; Polymer Bulletin 1998; **40**; 47.

³⁷ Kim, H-S., Nah, Y-H., Kim, J-S.,Yu, J-A. e Lee, Y.; Polymer Bulletin 1998; **41**; 569.

do poli(estireno-co-ácido estireno sulfônico). Amostras do copolímero puro neutralizado com NaOH e também não neutralizado e de misturas entre o copolímero com o ácido p-aminobenzóico (PABA), neutralizadas com um ou dois equivalentes de hidróxido de sódio em relação ao total de grupos ácidos, foram analisadas por análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). O polímero foi sintetizado e a sulfonação proporcionou a inserção de 6,3% de unidades sulfonatadas. As misturas entre o copolímero, o PABA e o NaOH foram realizadas em diferentes següências e observou-se que a mesma interfere nas propriedades. As misturas analisadas apresentavam a mesma proporção de PABA e unidades sulfuradas, bem como proporções diferentes de NaOH. Todas as amostras apresentaram duas transições vítreas referentes à matriz polimérica e aos "clusters" formados pelas unidades iônicas ou ionizáveis. Observou-se que a mistura que não contém NaOH mostrou Tg's inferiores às demais, pois a reação entre o ácido sulfônico e o grupo amino do PABA originam um cátion amônio; e este cátion, por ter maior volume que o íon sódio interfere na formação dos "clusters" e no volume livre do polímero, aumentando-o com conseqüente decréscimo da Tg. Para as misturas contendo dois equivalentes de NaOH, a ordem de mistura não interfere nas propriedades observadas, uma vez que a quantidade de base é suficiente para neutralizar os grupos ácidos dos polímeros e do PABA. Segundo os autores, o sal formado PABA/Na funciona como carga dispersa na matriz polimérica, aumentando a temperatura de transição vítrea. Quando se adiciona um equivalente de NaOH, a ordem de adição mostra-se importante para a determinação das propriedades estudadas. Os materiais obtidos apresentaram Tg's intermediárias em relação às duas amostras acima relatadas. Observou-se que a adição de PABA ao polímero neutralizado resulta em materiais com temperatura de transição vítrea superior à da mistura preparada pela adição do PABA neutralizado. O sistema no gual o PABA foi neutralizado e adicionado ao polímero resultou em dois grupos iônicos SO₃⁻ / ⁺H₃N e o COO⁻ / Na ⁺ e as interações destes grupos são mais fracas, sendo facilmente dissociadas com o aumento da temperatura. Ainda o elevado volume ocupado pelo PABA neutralizado, quando comparado ao sistema em que o PABA é adicionado ao polímero neutralizado, resultou em materiais em que ocorrem preferencialmente

as interações SO₃⁻ / Na⁺, que são mais fortes e, portanto, mais difíceis de serem dissociadas. Neste caso, o PABA funciona como um plastificante polar. Ainda segundo os autores, a amostra em que a base foi adicionada posteriormente à mistura do polímero com o PABA, ocorre um efeito intermediário aos dois sistemas acima relatados, contendo um equivalente de NaOH. A Tg apresenta-se em valores intermediários aos das amostras acima descritas, pois ocorre a competição entre o grupo ácido sulfônico do polímero e o grupo ácido carboxílico do PABA, sendo que o primeiro tem preferência na reação de neutralização, pois as propriedades desta amostra encontram-se mais próximas da amostra em que o polímero foi neutralizado e na qual, posteriormente, ocorreu a adição de PABA.

Blendas de dois ionômeros baseados no poliestireno foram estudadas por Kim e colaboradores³⁸. Os autores mostraram que as blendas de ionômeros de poli(estireno-co-ácido metacrílico) e poli(estireno sulfonado) são heterogêneas. Estes polímeros foram parcialmente neutralizados com hidróxido de sódio, contendo o teor de grupos iônicos na ordem de 8,7 e 8,9%, respectivamente. Ambos os ionômeros mostraram duas Tg´s: a da matriz, a temperaturas inferiores; e a das estruturas iônicas, que são "clusters" originados dos grupamentos iônicos, em temperaturas superiores. O polímero sulfonado mostrou a segunda Tg em temperaturas superiores às do polímero acrílico. A blenda resultante da mistura destes ionômeros apresentou três transições vítreas, referentes à matriz de estireno e aos segmentos metacrílicos e sulfonados, porém as mesmas encontravam-se deslocadas para temperaturas menores, quando comparadas às transições dos homopolímeros. Este fato foi atribuído a uma mistura aleatória entre os grupos iônicos e à conseqüente diluição dos "clusters" na matriz polimérica, formando multipletes que, por serem menores, restringem menos a mobilidade das cadeias, com conseqüente diminuição da Tg dos mesmos. Isto é suportado pela análise de espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS) que não revelou regiões de alta densidade eletrônica nas blendas e no poliestireno sulfonado, coerente com a presença de "clusters". O fato de o poliestireno sulfonado apresentar espalhamento de raios-X a baixos ângulos e o copolímero

³⁸ Kim, J-S, Kim, H-S, Nah, Y. H. e Eisenberg, A.; Polymer Bulletin 1998; **41**; 609.

contendo metacrilato não, deve-se à distância do grupamento iônico em relação à cadeia polimérica, pois quanto mais distante o grupo iônico estiver da cadeia principal, maior a possibilidade de formar grandes aglomerados iônicos e, conseqüentemente, "clusters"³⁸.

Compósitos baseados em hidróxido de magnésio e polipropileno foram modificados com o copolímero poli(estireno-*co*-ácido α -fenilvinilfosfônico)³⁹. Este copolímero foi adicionado a uma mistura de sulfato de magnésio e de hidróxido de sódio para modificar a superfície das partículas de Mg(OH)₂. Partículas de hidróxido de magnésio modificado com o copolímero foram misturados e posteriormente extrudados com o polipropileno em diferentes composições e temperaturas. Os compósitos formados foram submetidos à análise térmica em ambiente oxidante e verificou-se que a amostra modificada com o copolímero apresentou perda de massa em temperaturas inferiores à da amostra formada por polipropileno e hidróxido de magnésio puro. A amostra modificada apresentou melhora no LOI, que passou de 17%, para o polipropileno puro, para 27,5%, para o compósito, contendo 60% em massa de hidróxido de magnésio puro. Já os compósitos contendo 3 e 7% em Mg(OH)₂ modificado apresentaram LOI variando entre 28% e 30%, respectivamente. Em ensaios calorimétricos de DSC, as amostras modificadas mostraram Tg's intermediárias ao polipropileno puro, que apresentou a maior temperatura de transição vítrea, e o copolímero usado para modificar o hidróxido de magnésio. Os autores ainda observaram que o aumento no teor de $Mg(OH)_2$ modificado aumenta a Tg do sistema estudado.

Grupos ácidos fosfônicos foram inseridos em algumas unidades estirênicas no copolímero em bloco poli(estireno-*b*-etileno-*b*-butileno-*b*-estireno) (SEBS), contendo 34% em unidades estirênicas monoméricas, por Subianto e colaboradores⁴⁰. O teor de gupos fosfônicos variou entre 24 e 27%. Segundo os autores, a presença de grupos ácidos fosfônicos nos polímeros representa ganhos

³⁹ Chen. D., Zheng. Q., Liu. F., Xu. K. e Chen. M.; Journal of Thermoplastic Composite Materials 2010; **23**; 175.

⁴⁰ Subianto, S., Choudhury, N. R. e Dutta, N. K.; Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 2008; **46**; 5431.

em capacidade de troca de prótons em membranas trocadoras de íons. A condutividade protônica do copolímero SEBS fosfonatado mostrou-se significantemente menor que a do mesmo copolímero sulfonatado, 2-4 mS cm⁻¹ e 35,5 mS cm⁻¹, respectivamente, sendo este resultado atribuído à baixa quantidade de grupos fosfonatados no polímero. Entretanto, observou-se que a estabilidade térmica do SEBS fosfonatado é superior a do SEBS sulfonatado.

1.4. Polímeros iônicos contendo fósforo

Efendiev e colaboradores⁴¹ sintetizaram em *bulk* copolímeros de ácido acrílico e ésteres do ácido vinilfosfônico, tais como os ésteres de dietila, de dibutila e o de diisobutila. Estes copolímeros reticulados com N,N´-metileno-bisacrilamida foram avaliados em ensaios de sorção de soluções aquosas de metais de transição como o cobre, níquel e cobalto. A coordenação dos copolímeros com os metais foi avaliada pelo deslocamento das bandas referentes à absorção das ligações C=O e P=O no infravermelho. Observou-se que a concentração de cátions coordenados foi máxima para copolímeros contendo de 3 a 4% de fósforo no polímero, o pH variando entre 5 e 5,5 e que a coordenação ocorre tanto com os grupos ácidos carboxílicos do ácido acrílico como com os grupos fosforados. A matriz polimérica apresentou melhores resultados para a sorção de cobre e não mostrou atividade para sorver íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos

A complexação entre um polímero com caráter ácido [poli(ácido vinilfosfônico) – PVPA] e polímeros com caráter básico [poli(2-vinilpiridina) – P2VPy] ou poli(4-vinilpiridina) – P4VPy] foi estudada por Zhou e colaboradores⁴². Neste trabalho, os autores misturaram soluções de PVPA com P2VPy ou P4VPy, obtendo misturas heterogêneas, com a precipitação dos polímeros. Os homopolímeros e os complexos apresentaram diferentes temperaturas de transição vítrea, sendo que as Tg´s dos homopolímeros puderam ser medidas,

⁴¹ Efendiev, A. A., Orujev, D. D. e Sidorchuk, I. I.; Reactive Polymer 1983; 1; 295.

⁴² Zhou, X., Goh, S. H., Lee, S. Y. e Tan, K. L.; Polymer 1997; **21**; 5333.

enquanto a dos complexos não, pois as amostras degradam termicamente antes da detecção da transição vítrea, mostrando que a interação entre os polímeros é muito forte. As amostras também foram analisadas por espectroscopia infravermelho, cujos resultados mostraram que a absorção na região de 1595cm⁻¹, devida à deformação C-N, é deslocada devido à protonação após a mistura com o PVPA, e que este deslocamento é linearmente dependente da quantidade do polímero ácido. Os complexos também foram analisados por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, que revelou a existência de interações fortes entre as unidades ácidas e básicas dos polímeros, pois observaram-se sinais característicos de nitrogênio neutro (piridina) e de nitrogênio protonado (íon piridínio), bem como fosfonato na forma ácida e na forma ionizada.

Trocimczuck e Jezierska⁴³ sintetizaram uma resina de troca iônica contendo duas funções químicas diferentes: ácido fosfônico e ácido carboxílico. A capacidade de sorção/coordenação destas resinas com íons Cu²⁺ foi avaliada em solução de nitrato de cobre (II) 5x10⁻⁵ mol L⁻¹, variando-se o pH com soluções de ácido nítrico 0,1/0,01/0,001 mol L⁻¹. Observou-se que, para valores de pH mais altos, a sorção foi total, enquanto para valores de pH mais baixo, praticamente não houve complexação entre o cobre (II) e o polímero. Estes resultados mostram que, em meio muito ácido, existe uma competição forte entre os íons cobre e o próton para interagir com o polímero; já, para valores maiores de pH, as unidades fosfonato e carboxilato estão ativas para a complexação. A complexação entre o metal e o polímero foi estudada por meio de espectroscopia eletrônica paramagnética (e.p.r.). Em pH igual a 2, a interação entre o polímero e os íons cobre (II) é fortemente dependente do tipo de ligante éster ou ácido. Segundo os autores, a complexação entre os íons metálicos e o polímero ocorre preferencialmente nas unidades fosforadas, enquanto as unidades carboxiladas praticamente não interagem.

⁴³ Trocimczuk, A. W. e Jasierska, J.; Polymer 1997; **38**; 2431.

Weiss⁴⁴ inseriu diferentes quantidades de grupos fosforados ao copolímero de etileno-propileno. A inserção dos grupos fosforados foi realizada por meio da reação do polímero com dicloreto de fosfonila. O polímero contendo grupos ácidos foi neutralizado com hidróxido de sódio e foi analisado por espectroscopia infravermelho. Propriedades mecânicas, termomecânicas, viscosidade intrínseca e viscosidade no estado fundido foram determinadas e comparadas entre os polímeros na forma ácida e na forma de sal. A viscosidade dos polímeros diminui com o aumento dos teores de ácido fosfônico, como conseqüência da menor massa molar e também da fragmentação da cadeia durante o processo. O índice de fluidez dos sais poliméricos é menor em comparação aos valores observados para os correspondentes ácidos poliméricos quando a concentração de grupos iônicos é baixa; com o aumento dos teores de grupos fosforados, o índice de fluidez assume um comportamento complexo.

A temperatura de transição vítrea dos polímeros não sofre alterações significativas quando a quantidade de unidades fosforadas é baixa (até 13,2 mmol para 100 gramas de borracha - phr). Já com a quantidade de 102 mmol phr, observou-se o aumento da Tg, bem como o aumento do platô elástico para o módulo e faixa de temperatura, denotando uma maior interação entre as cadeias poliméricas devido às interações entre os grupos ácidos. A neutralização dos grupos ácidos atua como uma reticulação para a borracha. A neutralização influencia também nas propriedades mecânicas, ocorrendo o aumento do módulo da tensão e da tensão de escoamento, além da diminuição da elongação.

lonômeros baseados em copolímeros de estireno e vinilfosfonato de dietila foram obtidos por Wu e Weiss⁴⁵. Copolímeros contendo diferentes quantidades do monômero fosforado foram obtidos por polimerização em solução e caracterizados por ¹H-RMN, GPC e FTIR. Estes copolímeros foram hidrolisados em meio ácido (HCI) e, subseqüentemente, neutralizados, originando sais de sódio e zinco. O

⁴⁴ Weiss, R. A.; Journal Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 1990; **18**; 2887.

⁴⁵ Wu, Q. e Weiss, R. A.; Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2004; **42**; 3628.

teor de unidades fosforadas foi determinado por ressonância magnética nuclear de prótons. Os produtos hidrolisados e posteriormente neutralizados foram caracterizados por espectroscopia infravermelho. Ensaios de calorimetria diferencial de varredura e ensaios dinâmico-mecânicos mostraram que, quanto maior o teor de grupos fosforados, menor é a temperatura de transição vítrea destes materiais; os polímeros contendo os grupos ésteres possuem Tg inferior aos polímeros hidrolisados e estes últimos também apresentam Tg a temperaturas inferiores às correspondentes aos sais de sódio e zinco. Este fato pode ser explicado na diferença entre as interações intermoleculares: as interações iônicas nos sais são mais fortes que as dos grupos ácidos e ambas são mais fortes que as interações entre dipolos dos polímeros contendo os grupos ésteres. A presença de fortes interações nos polímeros iônicos e ácidos tem como conseqüência o aumento do platô elástico (aumento da faixa de temperatura na qual o comportamento elástico é observado), fato não observado nos polímeros contendo grupos ésteres. As microfases iônicas foram caracterizadas por SAXS, no estado sólido, e em solução, por medidas de viscosidade. As soluções dos ionômeros apresentaram viscosidade intrínseca superior à de amostras não hidrolisadas, fato explicado pela natureza das interações intramoleculares nos polímeros contendo grupos ésteres. Os autores verificaram que os polímeros fosforados assemelhamse mais aos iônomeros baseados em grupos sulfonatos do que a ionômeros baseados em grupos carboxilados. Os grupos fosfonatos, guando ácidos, possuem força intermediária em relação à dos dois grupos comparados.

Em outro artigo, Wu e Weiss⁴⁶ utilizaram-se dos mesmos polímeros, hidrolisaram-nos em meio ácido (H-SVP) e neutralizaram-nos com diferentes bases ou acetatos, obtendo assim ionômeros dos seguintes cátions Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺ e Zn²⁺ – (Me-SVP). Os polímeros obtidos, hidrolisados ou não, bem como seus ionômeros, tiveram suas propriedades determinadas por análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, análise dinâmico-mecânica e SAXS. Foram obtidos polímeros contendo 2,4; 4,3; 6,4; 12,8 e 15,4 % em mol de unidades fosforadas. Os autores observaram que a massa molar é

⁴⁶ Wu, Q. e Weiss, R. A.; Polymer 2007; **48**; 7558.

dependente da composição dos copolímeros, apresentando um valor máximo para a composição, contendo 6,4% de unidades fosforadas. Análises dinâmicomecânicas das amostras contendo 6,4% de monômeros fosfonatos mostraram que o polímero não hidrolisado possui comportamento viscoelástico típico de um polímero amorfo, sem interações específicas. Já as amostras hidrolisadas e os ionômeros mostraram comportamento elástico após a temperatura de transição vítrea, sendo que o platô elástico da forma ácida ocorre em uma faixa de temperatura menor que a dos correspondentes sais de Na e Zn, que são praticamente iguais entre si. A amostra ácida ainda revela duas relaxações principais, evidenciadas por dois picos na curva de tan-ō x temperatura. Estas relaxações se deslocam para temperaturas mais altas e os respectivos picos tornam-se mais largos com o aumento do teor de grupos ácidos. Ainda segundo os autores, os dois picos devem-se à separação de fases das unidades ácido fosfônico e das unidades menos polares.

1.5. Parâmetro de copolimerização (r)

A síntese de copolímeros via polimerização radicalar requer o conhecimento dos fatores que a controlam. Entre os fatores importantes, o cinético mostra-se de maior relevância que o termodinâmico, na maior parte das vezes⁴⁷.

Existem muitos modelos que descrevem o comportamento de diferentes monômeros frente a reações de copolimerização. Estes modelos visam, entre outros propósitos, à elucidação da preferência de inserção de um dos monômeros em um macrorradical.

Entre os diversos modelos encontrados na literatura^{1 e 48}, pode-se citar o *modelo terminal,* o primeiro proposto, que relaciona a cinética de polimerização

 ⁴⁷ Tirrel D. A.; Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reaction & Application of Polymer – Copolymer Composition; Allen, G., Bevington, J. C. e Eastmond, G. C. (eds); Pergamon Press; Vol. 13; Oxford; USA; 1989; p 195.

⁴⁸ Hamielec, A. E., MacGregor, J. F. e Penlidis, A.; Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reaction & Application of Polymer -

com o último monômero inserido na cadeia; o *modelo do penúltimo monômero*, que é tratado de forma semelhante ao primeiro modelo, e também inclui a influência do penúltimo monômero pertencente à cadeia polimérica na inserção do próximo monômero; o *modelo da participação de complexos*, no qual os diferentes monômeros interagem entre si antes de serem inseridos à cadeia polimérica, com um aumento da complexidade no estudo destes sistemas; e o *modelo da depropagação ou despolimerização*, que inclui a possibilidade da saída de um ou dois monômeros pertencentes à cadeia polimérica (despolimerização), devido ao aumento da temperatura causado pela natureza exotérmica da polimerização. Estes últimos modelos apresentam-se mais complexos quanto ao tratamento matemático e experimental, se comparados ao primeiro modelo.

1.6. O modelo de copolimerização de Mayo e de Lewis⁴⁹

Mayo e Lewis estudaram a copolimerização dos monômeros de estireno (S) e metacrilato de metila (M). A reação se processa por meio da inserção do monômero a um radical localizado no final de uma cadeia polimérica em crescimento. Denominando radical (S•), um radical polimérico terminado em uma unidade estirênica; e (M•), um radical polimérico terminado em uma unidade metacrílica. A inserção de novos monômeros (S ou M) poderá ser realizada segundo quatro possíveis etapas distintas mostradas nas equações abaixo.

⁴⁹ Mayo, F. R. e Lewis, F. M.; Journal American Chemical Society 1944; **66**; 1594.

Copolymerization; Allen, G., Bevington, J. C. e Eastmond, G. C. (eds); Pergamon Press; Vol. 3; Oxford; USA; 1989; p 17.

Com o tempo a taxa de desaparecimento dos monômeros S e M pode ser dada pelas Expressões 1 e 2, considerando desprezíveis a variação da concentração monomérica devido a iniciação e à terminação.

$$-d[S]/dt = k_1[S][S\bullet] + k_4[S][M\bullet]$$
 Expressão 1

$$-d[M]/dt = k_2[M][S\bullet] + k_3[M][M\bullet]$$
 Expressão 2

Dividindo-se a Expressão 1 pela Expressão 2 tem-se a Expressão 3.

$$\frac{-d[S]}{-d[M]} = \frac{k_1[S][S\bullet] + k_4[S][M\bullet]}{k_2[M][S\bullet] + k_3[M][M\bullet]}$$
Expressão 3

Considerando que a chance de um radical S• se transforme em M• pela adição do monômero M é a mesma do radical M• se transformar em S• pela adição do monômero S, e isolando S•, têm-se $k_2[M][S•] = k_4[S][M•]$. Rearranjando esta expressão, tem-se:

$$[S\bullet] = k_4[S][M\bullet] / k_2[M]$$
 Expressão 4

Substituindo a Expressão 4 na Expressão 3 e multiplicando o resultado pelo fator [M]/k₄[M•], tem-se:

$$\frac{d[S]}{d[M]} = \frac{[S]}{[M]} \times \frac{k_1/k_2[S] + [M]}{[S] + k_3/k_4[M]}$$
Expressão 5

A substituição de k_1/k_2 por σ e k_3/k_4 por μ , na Expressão 5, resulta na Expressão 6, em que σ é o parâmetro de copolimerização do estireno e μ é o parâmetro de copolimerização do metacrilato de metila.

$$\frac{d[S]}{d[M]} = \frac{[S]}{[M]} \times \frac{\sigma [S] + [M]}{[S] + \mu [M]}$$
Expressão 6

A Expressão 6 pode ser usada diretamente se a concentração dos monômeros for constante, ou seja, em sistemas com baixa conversão. Para sistemas monoméricos com grau de conversão mais alto utilizam-se as Expressões 7 e 8, que são obtidas da integração da Expressão 6, em que $[S_0]$ e $[M_0]$ representam as concentrações iniciais dos monômeros estireno e metacrilato de metila, respectivamente.

$$\mu = \frac{\log [M_o]}{[M]} - \frac{1}{p} \log \frac{1 - p[S] / [M]}{1 - p[S_o] / [M_o]}$$

$$\mu = \frac{\log [S_o]}{[S]} + \log \frac{1 - p[S] / [M]}{1 - p[S_o] / [M_o]}$$
Expressão 7

 $p = \frac{1 - \sigma}{1 - \mu}$ Expressão 8

As concentrações monoméricas remanescentes de estireno [S] e metacrilato de metila [M] são determinadas experimentalmente após a polimerização e substituídas na Expressão 7.

Para cada sistema polimerizado, geram-se dados de $[S_0]$, $[M_0]$, [S] e [M]. Esses dados são inseridos na Expressão 7, que fornece um valor de μ para cada valor assumido para **p** (o parâmetro **p**, sem significado físico ou químico, admite quaisquer valores que forneçam valores reais para os demais parâmetros). Cada par μ e **p** é inserido na Expressão 8, que fornece um valor para σ . Para um único experimento, podem ser gerados n pontos por meio dos n valores de **p** usados. O gráfico de σ versus μ para cada experimento (copolimerização a uma dada razão molar entre os monômeros) deve ser uma reta. Variando-se a razão molar dos monômeros no meio reacional e coletandose as informações necessárias para resolver a Expressão 7, adquirem-se novos conjuntos de dados (\mathbf{p} , $\boldsymbol{\sigma} \in \boldsymbol{\mu}$) que possibilitam construir um gráfico, tal como mostrado na Figura 8. Neste gráfico são apresentadas retas numeradas de 1 a 4, relativas a diferentes experimentos (diferentes razões molares de monômeros no meio reacional). Estas retas interceptam-se em algum ponto do primeiro quadrante e, na região formada dessa interceptação, estimam-se os parâmetros de copolimerização.

O método de Mayo e de Lewis para o cálculo dos parâmetros de copolimerização permitiu a muitos pesquisadores calcular os parâmetros de copolimerização de diversos monômeros frente a reações de copolimerização. Os valores dos parâmetros de copolimerização de alguns monômeros, comumente usados em copolimerizações, podem ser encontrados em *Handbooks* de polímeros e também em livros textos sobre polímeros.



Figura 8 – Simulações de σ em função de μ para experimentos de copolimerizações realizadas com misturas monoméricas de diferentes composições. A região delimitada pelas linhas pontilhadas fornece uma estimativa dos parâmetros de copolimerização dos monômeros⁴⁹.

1.7. O modelo de copolimerização de Kelen e de Tüdõs^{50 51}

O modelo de Kelen e de Tüdõs consiste em um método de linearização gráfica, que permite calcular de modo simples e rápido os parâmetros de copolimerização.

Kelen e Tüdõs desenvolveram um modelo inicialmente para o cálculo do parâmetro de copolimerização⁵⁰, considerando baixos graus de conversão monômero-polímero (no máximo de 15%). Este modelo, quando aplicado à copolimerização de estireno e metacrilato de metila, resultou em parâmetros de reatividade similares aos obtidos na aplicação do modelo de Maio e de Lewis⁴⁹.

Como o método inicialmente apresentado aplicava-se a sistemas com baixo teor de conversão, Kelen e Tüdõs, em conjunto com outros pesquisadores, apresentaram um modelo, derivado do primeiro, que permite a utilização dos dados obtidos em copolimerizações com altos graus de conversão⁵¹, normalmente acima de 30%.

O método de Kelen e Tüdõs deriva da Expressão 6, que se baseia na influência do último monômero na inserção do novo monômero.

$$\frac{d[S]}{d[M]} = \frac{[S]}{[M]} \times \frac{\sigma [S] + [M]}{[S] + \mu [M]}$$
Expressão 6

Os resultados experimentais coletados pelos pesquisadores para a utilização deste modelo requerem o conhecimento do grau de conversão monômero-polímero ou o rendimento da reação em porcentagem, ω ; a razão molar dos monômeros no meio reacional, X_o e a razão molar de monômeros residuais após a polimerização, **Y**.

 $X_0 = [M_1^0] / [M_2^0]$ (meio reacional antes da polimerização) *Expressão 9*

⁵⁰ Kelen, T. e Tüdős, F. T.; Journal Macromolecular Science-Chemistry 1975; **1**; 1.

⁵¹ Tüdős, F. T., Kelen, T., Földes-Berezsnich, e Turssányi, B.; Journal Macromolecular Science-Chemistry 1976; **8**; 1513.

 $Y = [M_1] / [M_2]$ (meio reacional após a polimerização) *Expressão 10*

Sendo M₁⁰, M₂⁰, M₁ e M₂ as concentrações molares dos: monômero 1, na mistura monomérica inicial; monômero 2, na mistura monomérica inicial; monômero 1, na mistura monomérica pós polimerização; e monômero 2, na mistura monomérica pós polimerização, respectivamente.

Com os valores de X_0 e Y, calcula-se o fator **Z**, que é uma relação das conversões parciais dos monômeros 1 e 2.

$$Z = \log (M_1/M_1^{\circ}) / \log (M_2/M_2^{\circ})$$
 Expressão 11

Os fatores **F** e **G**, que derivam das conversões monômero-polímero são dados pelas Expressões 12 e 13, respectivamente:

$$F = Y/Z^2$$
 Expressão 12

G = (Y - 1) / Z Expressão 13

Com os valores de F calculados para cada sistema polimerizado (partindo de diferentes razões molares de monômero), obtem-se o parâmetro auxiliar α , em que $\mathbf{F}_{>}$ e $\mathbf{F}_{<}$ são o maior e o menor valor de F, respectivamente, dados pela Expressão 12.

 $\alpha = (F_{>}, F_{<})^{1/2}$ Expressão 14

Com os valores de Z, Y e α , calculam-se os novos parâmetros η e ξ , dados pelas Expressões 15 e 16, respectivamente.

 $\eta = Z (Y - 1) / (\alpha Z^2 + Y)$ Expressão 15

$$\xi = Y / ((\alpha Z^2 + Y))$$
 Expressão 16

Com o conjunto de valores obtidos das Expressões 15 e 16 constrói-se um gráfico de η por ξ , o qual é utilizado no cálculo das razões de reatividade ou dos parâmetros de copolimerização \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 dos monômeros 1 e 2, respectivamente.

Os parâmetros de copolimerização \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 são retirados dos coeficientes angular e linear da reta obtida, plotando-se $\boldsymbol{\eta}$ e $\boldsymbol{\xi}$.

 $\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \cdot \xi - r_2 / \alpha$ Expressão 17

O modelo de Kelen e de Tüdõs, bem como modelos propostos por outros autores, têm sido usados para determinar os parâmetros de copolimerização de diversos monômeros em copolimerizações. Ziaee e Nekoomanesh ⁵² determinaram os parâmetros de copolimerização de estireno e acrilato de butila, utilizando o modelo de Kelen e de Tüdõs, e obtendo valores muito próximos aos obtidos por outros modelos. Na determinação das razões de reatividade, para altos valores de conversão, obtiveram valores superiores das razões de reatividade quando comparados aos valores dos mesmos para baixos níveis de conversão.

Rectanus e Stadler ⁵³ também determinaram os parâmetros de copolimerização de estireno e anidrido 4-vinil-ftálico pelo método de Kelen e Tüdõs, encontrando os valores 0,15 para o estireno e 3,09 para o anidrido.

1.8. Justificativa do trabalho

A inserção de grupos reativos em polímeros é objeto de estudos de diversos grupos de pesquisa e tem como propósito conferir propriedades específicas ao polímero modificado: reatividade; hidrofilia ou lipofilia; compatibilidade com cargas em compósitos de polímeros em blendas; condutividade iônica ou protônica; resistência à chama; biocompatibilidade; biodegrabilidade etc.

⁵² Ziaee, F. e Nakoomanesh, M.; Polymer 1998; **39**; 203.

⁵³ Reactanus, S. e Stadler, R.; Polymer Bulletin 1994; **32**; 373.

A copolimerização é uma das formas mais eficientes para inserir grupos funcionais específicos.

O poliestireno é um dos polímeros mais produzidos industrialmente e, portanto, também um dos mais pesquisados na área. A inserção de grupos reativos ao poliestireno pode ser conseguida por meio da copolimerização deste com outros monômeros portadores de grupos reativos como ésteres ou ácidos orgânicos. O anel fenila, presente em cada uma das unidades repetitivas do poliestireno, também pode ser modificado por diferentes grupos químicos, por meio de reações de substituição de hidrogênios do anel aromático.

Inicialmente, este trabalho teve como objetivo a copolimerização de estireno e do ácido vinilfosfônico. Conforme descrito na introdução desta tese, o grupo ácido fosfônico é capaz de complexar com cátions, de forma que polímeros funcionalizados com ele podem ser empregados como resinas de troca-iônica, como materiais formadores de resinas em cimentos dentários, na confecção de membranas trocadoras de prótons em células combustíveis, ou simplesmente podem apresentar resistência à chama. A rota sintética para estes copolímeros foi a polimerização radicalar que resultou em copolímeros com baixo teor de unidades fosfonadas. Adotou-se, então, outra rota, copolimerizando-se o estireno com o vinilfosfonato de dimetila, seguido de hidrólise. Este monômero fosforado tem sido pouco citado na literatura.

Copolímeros de estireno (S) e vinilfosfonato de dimetila (VFDM) com diferentes composições foram sintetizados e após a hidrólise, foram convertidos em ionômeros ou em polieletrólitos, dependendo do teor de grupos iônicos. Diferentemente do trabalho de Wu e Weiss ^{45 e 46}, neste trabalho conduziu-se a hidrólise básica. Este procedimento resultou em hidrólise parcial dos grupos ésteres e, portanto, em materiais com características distintas dos preparados por Wu e Weiss ^{45 e 46}.

2 - Objetivo

Este projeto objetivou a síntese de copolímeros contendo estruturas ou grupos iônicos a partir da polimerização radicalar de estireno com o ácido vinilfosfônico e com o vinilfosfonato de dimetila, seguido de hidrólise.

3 - Parte Experimental

3.1. Materiais

Os monômeros ácido vinilfosfônico (AVF), vinilfosfonato de dimetila (VFDM) e estireno (S) foram doados pela antiga Hoechst do Brasil SA, hoje Clariant S.A., localizada, com outras empresas associadas da Hoechst (a Ticona, a DyStar e a Hoechst Marion Roussel), no parque industrial da cidade de Suzano/SP.

O *ácido vinilfosfônico*, com 93% de pureza e sem inibidores de polimerização (vide anexo 1) foi usado tal como recebido.

O *vinilfosfonato de dimetila*, com 97,3% de pureza e sem inibidores de polimerização (vide anexo 1) foi destilado a vácuo e armazenado em vidro âmbar sob refrigeração.

O **estireno** foi submetido à extração do inibidor de polimerização (hidroquinona), com solução aquosa de NaOH, a 5% em massa. Foram realizadas três extrações. A fase orgânica foi posteriormente lavada com água destilada até pH neutro. A seguir, foi adicionado sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) para secagem, por dois dias. Finalmente, o monômero foi destilado a vácuo. O estireno destilado, de aparência incolor, foi armazenado em temperatura aproximada de 5°C (geladeira) e na ausência de luz (recipiente âmbar recoberto com papel alumínio).

3.2. Obtenção dos polímeros e copolímeros

Estireno e ácido vinilfosfônico - homopolímeros de estireno (PS) e de ácido vinilfosfônico (PAVF) e copolímeros contendo ambos os monômeros [P(S*co*-AVF)] foram obtidos por meio de polimerização radicalar em solução.

A polimerização em solução foi conduzida em dimetilformamida (DMF), na proporção aproximada de 30% de monômero(s) frente ao solvente DMF. O iniciador de polimerização utilizado foi o peróxido de benzoíla (BPO), na proporção de 0,1mol% em relação aos monômeros. Foram polimerizadas soluções contendo as seguintes razões molares S/AVF: 100/0, 90/10, 80/20, 70/30 e 0/100.

Estireno e vinilfosfonato de dimetila – homopolímeros de estireno (PS) e de vinilfosfonato de dimetila (PVFDM) e copolímeros contendo ambos os monômeros [P(S-*co*-VFDM)] foram obtidos por meio de polimerização radicalar em solução e também em *bulk*.

A polimerização em solução foi conduzida em tolueno, na proporção aproximada de 30% de monômero(s) frente ao solvente tolueno. O iniciador de polimerização utilizado foi o peróxido de benzoíla (BPO), na proporção de 0,1mol% em relação aos monômeros. Foram polimerizadas soluções contendo as seguintes razões molares S/VFDM: 100/0, 90/10, 80/20, 70/30 e 0/100.

Na polimerização em *bulk*, utilizou-se a mesma razão molar iniciador/monômeros, porém as razões molares entre os monômeros foram alteradas (S/VFDM): 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 e 0/100.

Ambas as soluções monoméricas, na presença ou na ausência de solvente, foram deaeradas em ampolas de vidro, com o congelamento em nitrogênio líquido, seguido de vácuo e descongelamento sob vácuo. Este procedimento foi repetido por, pelo menos, três vezes. As ampolas, então, foram seladas e inseridas em banho térmico de óleo com temperatura controlada de 85 °C por 2 dias (polimerização em solução) e por 12 dias (polimerização em *bulk*).

3.3. Purificação dos polímeros e copolímeros

Os homopolímeros e copolímeros, obtidos por polimerização radicalar em solução ou *bulk* foram purificados por meio da solubilização e precipitação em solventes e não-solventes adequados; e serão apresentados oportunamente (Resultados e Discussão). A secagem dos polímeros foi realizada sob vácuo à temperatura de 115°C, por quatro dias. Após esse período, os polímeros e copolímeros secos foram armazenados em dessecador contendo sílica gel.

3.4. Hidrólise básica dos copolímeros P(S-*co*-VFDM)

A hidrólise básica foi realizada para os copolímeros obtidos por polimerização em bulk, pois estes apresentaram maior teor de unidades fosforadas.

Os copolímeros de estireno e vinilfosfonato de dimetila P(S-*co*-VFDM) e o homopolímero P(VFDM), foram hidrolisados em meio básico, obtendo-se ionômeros e polieletrólitos, conforme a quantidade de unidades iônicas no polímero. Para a hidrólise dos copolímeros, preparou-se uma solução contendo 5% em massa de NaOH, sendo que o solvente empregado foi uma mistura 9:1(v/v) de álcool benzílico:metanol.

Os copolímeros, contendo 10 e 30% de vinilfosfonato de dimetila, apresentaram-se solúveis na solução alcalina após aquecimento, enquanto as amostras contendo 50 e 70% em vinilfosfonato de dimetila apresentaram-se solúveis também a frio na mesma solução. A reação de hidrólise básica foi conduzida a 120°C por três dias, em balão de fundo redondo, aberto para a eliminação do metanol. Após a reação, os polímeros hidrolisados precipitados foram lavados em álcool etílico comercial.

As amostras, contendo 10 e 30% de vinilfosfonato de dimetila hidrolisadas, foram purificadas por meio da dissolução em uma mistura de 1:10 (v/v) de DMF:etanol, seguido de precipitação, com a adição de apenas uma gota de HCI concentrado. Os copolímeros hidrolisados, contendo 50 e 70% em vinilfosfonato

de dimetila, foram purificados via solubilização em uma mistura água/acetonitrila (1:50) e precipitação em butanona como não solvente.

O P(VFDM) foi hidrolisado em solução aquosa, contendo 5% em massa de NaOH. Após a reação a solução apresentou-se homogênea, não sendo possível a precipitação pela adição de solventes orgânicos. A purificação foi feita via diálise, utilizando-se uma membrana de diálise INLAB 25x16mm de celulose regenerada (faixa de corte (cut-off) de massa molar 12000 – 16000 g mol⁻¹, porosidade de 25Å). O saco de diálise contendo a solução polimérica foi colocado em uma proveta de 1000 mL contendo água destilada, que a cada três dias era trocada, por um período total de 15 dias. A solução que permaneceu dentro do saco de diálise foi liofilizada, restando o poli(vinilfosfonato de sódio), P(VFNa).

3.5. Caracterização dos polímeros

Os polímeros e copolímeros obtidos em solução e em *bulk* foram analisados por espectroscopia infravermelho (FT-IR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio e fósforo, ¹H-RMN e ³¹P-RMN, respectivamente, calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e cromatografia por permeação em gel (GPC). Os polímeros e copolímeros baseados em S e AVF obtidos por solução não foram analisados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e fósforo, ¹H-RMN e ³¹P-RMN, respectivamente. Os copolímeros hidrolisados, formando iônomeros e polieletrólitos, foram analisados por todas essas técnicas, exceto pela cromatografia por permeação em gel e por ressonância magnética de próton.

3.5.1. Análise termogravimétrica TGA

(Análise Termogravimétrica TGA2950 TA Instruments).

As amostras foram analisadas em atmosfera inerte de argônio e em atmosfera oxidante de ar sintético, na faixa de temperatura de 25°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.
3.5.2. Calorimetria diferencial de varredura DSC

(Calorimetria diferencial de varredura DSC 2910 TA Instruments).

Os homopolímeros e copolímeros foram aquecidos - da temperatura ambiente até 150°C (20°C min⁻¹), resfriados a 0°C (20°C min⁻¹); e, novamente, aquecidos à mesma taxa até 250°C, sendo, então, a segunda corrida, registrada para a determinação das temperaturas de transição vítrea (Tg).

As curvas de DSC apresentadas em "Resultados e Discussão" correspondem ao segundo aquecimento e foram normalizadas com respeito à massa de amostra.

3.5.3. Espectroscopia Infravermelho, FT-IR

(Espectroscopia Infravermelho com transformada de Fourier *Bomer Hartmann e Braun MB Series*).

Os espectros das amostras poliméricas foram obtidos de filmes finos depositados em janelas de NaCl e dispersão em KBr, na região entre 400 e 4000cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, sendo que, para algumas amostras, foram feitas 32 acumulações; e outras, 64 acumulações.

3.5.4. Cromatografia por permeação em gel GPC

(Cromatografia por permeação em gel GPC Waters 150 CV).

As condições das análises foram: Padrões de poliestireno, fase móvel tetraidrofurano (THF); 3 colunas de ultrastyragel linear 7,8 x 300 mm com faixa de massa molar de 10³, 10⁴ e 10⁵, vazão de 1mL min⁻¹; temperatura da coluna e do detector de índice de refração a 40°C.

3.5.5. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H-RMN) e Fósforo (³¹P-RMN)

(Ressonância Magnética de prótons e de fósforo GEMINI 300 P).

Os espectros de ressonância de hidrogênio dos homopolímeros (PS e PVFDM) e copolímeros P(S-*co*-VFDM), obtidos via polimerização em solução ou em *bulk,* foram realizados em solução de diclorometano deuterado CD₂Cl₂. Para o

P(VFDM), utilizou-se como solvente o dimetilsulfóxido deuterado (d₆-DMSO). O P(VFDNa) foi solubilizado em solução de água deuterada (D₂O). Utilizou-se como padrão interno o tetrametilsilano (TMS). Os espectros de ¹H-RMN foram obtidos à frequência de 300,07 MHz, com 128 pulsos, com duração de 2,667 cada pulso; ângulo de irradiação de 26,7° e janela de varredura de 6000Hz.

Os espectros de ressonância de fósforo do homopolímero (PVFDM) e dos copolímeros P(S-*co*-VFDM), obtidos via polimerização em solução ou em *bulk*, foram realizados em solução de clorofórmio deuterado (CDCl₃), padrão H₃PO₄ 85%, freqüência de 121,5 MHz, com 1997 pulsos, com duração de 0,655 cada pulso, ângulo de irradiação de 90° e janela de varredura de 50000 Hz. O P(VFNa) foi solubilizado em água deuterada (D₂O) e analisado sob as mesmas condições.

4 - Resultados e Discussão

A Figura 9 apresenta os espectros infravermelho para os monômeros ácido vinilfosfônico (AVF) e vinilfosfonato de dimetila (VFDM).



Figura 9 – Espectros infravermelho dos monômeros AVF e VFDM. Resolução 4 cm⁻¹; 32 acumulações.

O espectro do AVF mostra um conjunto de absorções esperadas para este monômero^{45 e 54}. O grupo PO-H mostra três estiramentos que absorvem em 1660cm⁻¹, 2294cm⁻¹ e 2835cm⁻¹; a ligação P-OH apresenta uma absorção referente à deformação na região de 946cm⁻¹. O grupo P=O do ácido vinilfosfônico possui uma absorção referente à deformação de média intensidade localizada em 1141cm⁻¹. Absorções referentes à água também são observadas no espectro infravermelho do AVF e ocorrem em 1615 cm⁻¹ (mesma região de absorção do grupo PO-H) e em 3500 cm⁻¹.

O espectro IR do monômero VFDM apresenta absorções características do éster do ácido vinilfosfônico, como: estiramento da ligação P=O em 1241cm⁻¹,

⁵⁴ Charles J. Pouchet; The Aldrich Infrared Spectra- Edition III 1995; 514.

estiramento da ligação PO-C de alta intensidade na região de 1100 cm⁻¹; e outra absorção forte referente ao estiramento da ligação P-OC, que aparece em 1032cm⁻¹. A ligação dupla do grupo vinila apresenta um pico de absorção em 1690cm^{-1 53 e 54}. A presença de umidade e possíveis grupos hidrolisados na amostra de VFDM originam a absorção larga de 3000 a 3500cm⁻¹.

No espectro ¹H-RMN para o monômero VFDM, apresentado na Figura 10, observam-se dois conjuntos principais de sinais: um multiplete que se localiza na região entre 5,8 e 6,4 ppm, referente a hidrogênios da unidade vinila, e um dublete na região entre 3,6 e 3,8 ppm, referente aos dois grupos metilas.



Figura 10 – Espectro de ¹H-RMN do VFDM.

O espectro de ressonância magnética de fósforo do monômero vinilfosfonato de dimetila é mostrado na Figura 11, sendo observado um sinal principal em 23,9 ppm, referente ao grupo fosfonato de dimetila, e um sinal de menor intensidade. Sinais de baixa intensidade também são encontrados em

valores próximos a 24,6ppm e entre 23,0ppm e 23,5ppm, devendo-se à presença de impurezas que a destilação em pressão reduzida não permitiu separar.



Figura 11 – Espectro de ³¹P-RMN do VFDM.

A Figura 12 apresenta o espectro de ressonância de fósforo-31 do monômero AVF em pH 2,3, e dos produtos da neutralização parcial em pH 4,5 e da neutralização total em pH 9. Observa-se que a substituição de hidrogênios dos grupos ácidos por cátions sódio desloca as absorções do fósforo para valores inferiores de δ . Esse deslocamento mostra um aumento da blindagem do elemento fósforo nos compostos que sofreram neutralização total e parcial. Observa-se que as absorções do fósforo em unidades ésteres aparecem em valores superiores de δ , quando comparados aos ácidos semelhantes e aos produtos da neutralização total e parcial.



Figura 12 - Espectro de ³¹P-RMN do AVF e dos produtos de sua neutralização parcial e total.

4.1. Polimerização

Os copolímeros sintetizados neste trabalho receberam designações baseadas na composição da solução monomérica pré-polimerização, e são expressos em mol% do monômero fosforado (AVF ou VFDM). A única exceção é a amostra de poliestireno (PS). O método de síntese também acompanha a designação da amostra, podendo ser em solução (sol) ou em *bulk* (bulk). Dessa forma, em um polímero obtido por polimerização em solução, a razão molar de monômeros de 70:30 de estireno e vinilfosfonato de dimetila, respectivamente, é designada 30%VFDMsol. Copolímeros do ácido vinilfosfônico recebem a sigla (AVF) e a designação é feita da mesma forma (vide tabela I).

4.2. Copolímeros de Estireno (S) e Ácido vinilfosfônico (AVF) obtidos por polimerização em solução

Os monômeros S e AVF foram polimerizados em solução, usando dimetilformamida (DMF) como solvente.

Os teores dos monômeros nas misturas monoméricas, suas respectivas siglas, a forma de purificação (solvente e não solvente) e características gerais encontram-se listados na Tabela I.

Tabela I – Composição da mistura reacional, condições de purificação e características dos copolímeros P(S-*co*-AVF) obtidos por polimerização em solução.

		Purificação		Características
Razão molar AVF no meio reacional	Identificação	Solvente	Não- solvente	antes / após a purificação
0	100%S	clorofórmio	metanol	Líquido levemente amarelado / pó fino e branco
0,10	10%AVFsol	clorofórmio	metanol	Líquido viscoso amarelado / pó fino e branco
0,20	20%AVFsol	clorofórmio (a quente)	metanol	Líquido viscoso amarelado - leve turbidez / pó fino e branco
0,30	30%AVFsol	clorofórmio (a quente)	metanol	Líquido mais viscoso e amarelado - turvo / pó fino e branco
1,00	100%AVFsol	água (volume mínimo)	etanol	Fina camada superior aderida ao vidro / polímero vítreo incolor

Após a polimerização, os sistemas mais ricos no monômero ácido apresentaram-se turvos, indicando separação de fases. O aparecimento de duas fases pode ser atribuído a diversos fatores, como:

1 - insolubilidade do polímero formado no meio reacional, composto do solvente e dos monômeros que não reagiram;

2 - reticulação física do polímero formado, mesmo que em pequenas proporções.

Na etapa de purificação dos polímeros, foi utilizado o mesmo par solvente e não solvente, exceto para o PAVF. Este fato sugere que a inserção de AVF no

copolímero deva ser baixa, porém a presença do monômero fosforado pode ser evidenciada pela necessidade de aquecimento para a solubilização dos polímeros preparados em soluções mais ricas em AVF. A dificuldade de solubilização ocorre devido à reticulação física da amostra, ocasionada pela interação entre as unidades AVF.

A conversão para a reação de polimerização do AVF foi baixa, sendo observado apenas um fino anel sólido ao redor da ampola. A polimerização de fosfonatos com outros monômeros costuma mostrar que a inserção dos grupos fosforados é dificultada pela baixa razão de reatividade destes monômeros.

Shu e colaboradores²³ mostraram que os parâmetros de copolimerização do monômero estireno são maiores que os dos monômeros contendo grupos maleimida fosforados. Wu e Weiss^{45 e 46} mostram, em dois artigos, que o aumento do teor do monômero fosforado diminui a conversão da reação de copolimerização. A copolimerização de ácido vinilfosfônico com acrilato de metila mostra o mesmo padrão de comportamento, ou seja, o aumento do teor de AVF diminui a conversão monômero/polímero⁵⁵.

4.3. Caracterização dos copolímeros P(S-*co*-AVF) obtidos por polimerização em solução

Os homopolímeros de estireno e ácido vinilfosfônico e os copolímeros foram analisados por espectroscopia infravermelho; os espectros são apresentados na Figura 13.

Observa-se, nos espectros dos copolímeros, a semelhança com o espectro do poliestireno puro. Este um forte indício da baixa incorporação do AVF ao copolímero. Os espectros dos copolímeros não apresentam absorções típicas do monômero AVF, como os estiramentos da ligação P=O, em 1200cm⁻¹ e da ligação PO-H, que possui três fortes absorções localizadas entre 3335 e 1540cm^{-1 53 e 54}. Entretanto, apresentam o estiramento de ligações C-H entre 3125 e

⁵⁵ Bingöl,B., Strandberg, C., Szabo, A., e Wegner, G.; Macromolecules 2008, **41**, 2785.

3000cm^{-1 56 e 57}, estiramento da ligação C=C de aromáticos entre 1450 e 1500cm^{-1 53}. Uma absorção de baixa intensidade de estiramento da ligação PO-H, na região próxima de 3500cm⁻¹, indica uma pequena incorporação do monômero ácido ao poliestireno.



Figura 13 – Espectros infravermelho dos homopolímeros PS, PAVF e de seus copolímeros P(S-*co*-AVF). Resolução 4 cm⁻¹; 32 acumulações.

⁵⁶ Smith, A., Sridhar, S. e Khan, A. A.; Journal of Membrane Science 2003; **223**; 63.

⁵⁷ Huang, H., Zhang, J., Wei, D., Hu, F., Zheng, A. e Xiao. H.; Polymer Bulletin 2008; **60**; 477.

As massas molares Mn, Mw e a polidispersidade foram determinadas por cromatografia por permeação em gel (GPC); os resultados encontram-se na Tabela II e na Figura 14

Os dados da Tabela II mostram que a copolimerização do S com AVF ocasiona diminuição da massa molar dos copolímeros, quando os mesmos são comparados com o poliestireno puro. Na Figura 14, a massa molar é plotada em função da fração molar de AVF no meio reacional, pois não foi possível determinar a concentração de fósforo e, portanto, de unidades AVF nos copolímeros, pelas técnicas analíticas empregadas neste trabalho.

Tabela II – Massa molar média (Mn), média ponderada (Mw) e polidispersidade (Mw/Mn) para os copolímeros P(S-*co*-AVF) obtidos por polimerização em solução.

Amostra	Mn / g mol ⁻¹	Mw / g mol ⁻¹	Mw / Mn
100%Ssol	53500	127000	2,4
10%AVFsol	51400	131000	2,5
20%AVFsol	40700	91300	2,2
30%AVFsol	32400	59400	1,8

Observa-se, na Tabela II, a tendência à diminuição da polidispersidade com o aumento do teor de AVF na solução monomérica. Este comportamento também foi identificado por Bingöl e colaboradores⁵⁵ para os copolímeros de acrilato de metila e AVF. Os autores sugeriram que, na copolimerização são geradas espécies incapazes de promover o crescimento da cadeia do copolímero, anidridos e ciclos formados a partir de segmentos de AVF.



Figura 14 – Mn (\blacklozenge) e Mw (Δ) para os copolímeros P(S-*co*-AVF) obtidos por polimerização em solução, em função da razão molar de AVF no meio reacional.

As curvas de DSC correspondentes ao segundo aquecimento (Figura 15) foram utilizadas para a determinação das temperaturas de transição vítrea, que foram tomadas como a temperatura correspondente ao ponto de inflexão.



Figura 15 – Curvas de DSC para os copolímeros P(S-*co*-AVF) obtidos por polimerização em solução.

Observa-se que os copolímeros P(S-*co*-AVF) apresentam uma única transição vítrea, que ocorre em uma estreita faixa de temperatura. A diferença entre as Tg's dos copolímeros é pequena, porém ocorre um ligeiro aumento com o aumento do teor de AVF na solução monomérica (Figura 16). Este aumento da Tg pode ser entendido como resultante das fortes interações entre as unidades polares do AVF, os quais agem como um reticulante físico no polímero, diminuindo a mobilidade das cadeias⁵³.



Figura 16 – Temperaturas de transição vítrea dos copolímeros P(S-*co*-AVF) em função da razão molar de AVF no meio reacional.

As curvas termogravimétricas e as curvas termogravimétricas diferenciais (dm/dT) para os copolímeros P(S-*co*-AVF) em atmosfera inerte são apresentadas nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

As curvas termogravimétricas mostram um único processo de perda de massa, que apresenta taxa máxima de variação de massa à temperatura de 416 °C, para o poliestireno; e de aproximadamente 428 °C, para os copolímeros P(S-*co*-AVF). A temperatura correspondente à taxa máxima de variação de massa é tomada como a temperatura correspondente ao máximo dos picos das curvas diferenciais, Figura 18. Estas temperaturas estão grafadas, em função da razão molar de AVF no meio reacional, na Figura 19.



Figura 17 – Curvas termogravimétricas em ambiente inerte, para os copolímeros P(S-*co*-AVF) obtidos por polimerização em solução.



Figura 18 – Curvas termogravimétricas diferenciais (dm/dT) para os copolímeros P(S-*co*-AVF) obtidos por polimerização em solução.



Figura 19 – Temperatura correspondente à taxa máxima de variação de massa dos copolímeros P(S-*co*-AVF) obtidos por polimerização em solução, em função da razão molar de AVF no meio reacional.

Embora a presença do AVF tenha provocado aumento na resistência térmica dos materiais, o fato de os copolímeros degradarem, com o aquecimento em um único processo de perda de massa, mostra que eles apresentam predominantemente a despolimerização, tal como no poliestireno puro.

Nas Figuras 20 e 21, são apresentadas as temperaturas em que ocorrem -1%, 5% e 50% - perda de massa, bem como a quantidade de resíduos em porcentagens a 900 ℃.

A incorporação de AVF ao poliestireno aumenta a resistência à degradação dos copolímeros em comparação com o PS. A única exceção observada é para a temperatura correspondente a 1% de perda de massa para o copolímero 30%AVFsol, que ocorre à temperatura inferior à do PS em 9°C.

O teor de resíduos em atmosfera inerte também apresentou aumento com o teor de AVF no meio reacional (Figura 21); este resultado mostra que há variação na quantidade de AVF entre as amostras, e a mesma é dependente do teor de AVF na mistura monomérica.



Figura 20 – Temperaturas em que os copolímeros P(S-*co*-AVF) perdem massa em função da razão molar de AVF no meio reacional (● 1%, ■ 5% e ▲ 50% de perda de massa).



Figura 21 - Resíduos em % a 800 °C dos copolímeros P(S-*co*-AVF) obtidos por polimerização em solução, em função da razão molar de AVF no meio reacional.

Outra informação que pode ser retirada das análises realizadas até este momento é a efetiva copolimerização dos monômeros, pois o teor de resíduos na forma de carvão^{58 e 59} é dependente da quantidade de fósforo presente na amostra

⁵⁸ Canadell, J., Hunt, B. J., Cook, A. G., Mantecón, A. e Cádiz, V.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2006; **44**; 6728.

e, se não houvesse a copolimerização, o teor de resíduos seria igual ao do poliestireno puro. O fato de praticamente não ocorrer homopolimerização do AVF, associada às diferenças de propriedades deste polímero em relação ao poliestireno, permite concluir que os materiais obtidos são copolímeros e não mistura de homopolímeros.

A obtenção de ionômeros e polieletrólitos a partir dos monômeros estireno e ácido vinilfosfônico mostrou-se pouco promissora pela simples copolimerização, uma vez que a inserção de unidades AVF nos copolímeros foi baixa. A inserção de unidades fosforadas em copolímeros com o estireno também pode ser realizada, utilizando-se ésteres do ácido vinilfosfônico, os quais são passíveis de hidrólise em meio ácido ou básico, alcançando-se assim o objetivo desejado.

A inserção de maior quantidade de monômero fosforado ao copolímero também resulta em melhora na resistência à chama. Cochez e Mieloszynski⁶⁰, em seu artigo, afirmam que, para um PMMA apresentar uma boa capacidade de extinguir chama, são necessárias concentrações de fósforo superiores a 2,53% em massa.

Optou-se por copolimerizar o estireno com o éster dimetílico do ácido vinilfosfônico. Copolímeros de estireno e vinilfosfonato de dietila já haviam sido sintetizados por Wu e Weis^{45 e 46} e Arcus e Matthews¹⁸.

4.4. Copolímeros de estireno (S) e vinilfosfonato de dimetila (VFDM) obtidos por polimerização em solução

Estireno (S) e vinilfosfonato de dimetila (VFDM) foram copolimerizados em solução de tolueno. As informações a respeito do processo de polimerização entre

⁵⁹ Shu, W. J., Perng, L.H., Chin, W. K. e Hsu, C. Y.; Journal of Macromolecular Science, Part-A: Pure and Applied Chemistry 2003; **40**; 897.

⁶⁰ Cochez, M., Ferriol, M., Weber, J. V., Chaudron, P., Oget, N. e Mieloszynski, J. L., Polymer Degradation and Stability 2000, **70**, 455.

S e VFDM em solução, o rendimento expresso em porcentagem em massa e as informações a respeito de sua purificação encontram-se na Tabela III.

Tabela III – Composição da mistura reacional, condições de purificação e características dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução.

	Purificação			
Identificação /			Informações	
rendimento	Solvente	Não-	adicionais	
(% em massa)		solvente	antes/após a	
			purificação	
			Solução viscosa	
100%Ssol /	clorofórmio	metanol	incolor / pó branco	
60%			após reprecipitação	
			Solução viscosa	
10%VFDMsol /	tolueno	metanol	incolor / massa	
33,5%			após reprecipitação	
			Solução viscosa	
20%VFDMsol /	tolueno	metanol	incolor / massa	
60%			após reprecipitação	
			Solução viscosa	
30%VFDMsol /	tolueno	hexano	levemente	
43%			amarelada / massa	
			após reprecipitação;	
			adere fortemente ao	
			vidro	
	Identificação / rendimento (% em massa) 100%Ssol / 60% 10%VFDMsol / 33,5% 20%VFDMsol / 60% 30%VFDMsol / 43%	Identificação / rendimento (% em massa)Solvente100%Ssol / 60%clorofórmio clorofórmio 33,5%clorofórmio clorofórmio10%VFDMsol / 30%VFDMsol / 43%tolueno clouenoclorofórmio cloueno	Identificação / rendimento (% em massa)SolventeNão- solvente100%Ssol / 60%clorofórmiometanol10%VFDMsol / 33,5%toluenometanol20%VFDMsol / 60%toluenometanol30%VFDMsol / 43%toluenohexano	

As soluções monoméricas do S e VFDM apresentam-se homogêneas, diferindo entre si pela coloração, pois a amostra mais rica em VFDM apresentou coloração levemente amarelada.

Os polímeros formados apresentaram diferenças que puderam ser evidenciadas pelo sistema solvente/não-solvente utilizado na purificação. Todas as amostras foram solubilizadas em solventes apolares, como o tolueno e o clorofórmio, porém a precipitação ocorreu em um solvente polar como o metanol, para as amostras mais ricas em estireno. A amostra 30%VFDMsol foi precipitada em hexano e foram testados diversos solventes para a precipitação, entre os quais éter de petróleo, éter etílico e diclorometano. O fato da amostra mais rica em VFDM ter precipitado em solvente mais apolar que as demais amostras indica que este copolímero é mais polar que os demais.

Após a polimerização, e durante a precipitação, as propriedades dos polímeros formados sofreram alterações com o teor de VFDM. O PSsol apresentou-se como um fino pó branco ao ser precipitado em metanol, já os P(S-*co*-VFDM) precipitavam na forma de uma massa pegajosa, com forte aderência à superfície do vidro.

4.5. Caracterização dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução

Os copolímeros sintetizados em solução a partir de S e VFDM foram analisados por espectroscopia infravermelho e os espectros encontram-se na Figura 22.

Os espectros do homopolímero de estireno e copolímeros de estireno e vinilfosfonato de dimetila apresentam absorções típicas referentes ao poliestireno⁴⁵, entre os quais os estiramentos de ligações C-H entre 3125 e 3000 cm^{-1} $^{55 \text{ e}}$ 57 e estiramento da ligação C=C do anel aromático aparecem entre 1450 e 1600 cm^{-1 45}.

56



Figura 22 – Espectros infravermelho para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução. Resolução 4 cm⁻¹; 32 acumulações.

A presença do grupo fosforado no copolímero pode ser evidenciada pelas absorções típicas desse grupo: a absorção referente ao estiramento da ligação P=O em 1250cm⁻¹, o estiramento das ligação PO-C em 1100cm⁻¹ e o estiramento da ligação P-OC em 1050cm^{-1 45, 61, 62, 63 e 64}.

⁶¹ Nishikubo, T.; Kudo, H.; Kameyama, A.; Sasaki, M.; Tsuchida, S. e Minegishi, S.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2002; **40**; 3835.

⁶² Maiti, S. e Roy, S.; Polymer 1998; **39**; 3809.

⁶³ Nishikubo, T.; Kameyama, A.; Komatsu, S. e Minegishi, S.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 1999; **37**; 959.

A ressonância magnética de hidrogênio ¹H-RMN foi utilizada para a caracterização dos copolímeros formados entre o S e VFDM e também para a determinação da composição dos polímeros formados ^{65 e 66}. Os espectros de ¹H-RMN do poliestireno e dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização radicalar em solução são apresentados na Figura 23.

A razão entre a área referente à integração dos hidrogênios do anel aromático do estireno, que aparecem entre 6,0 e 8,0ppm, e a área referente à integração dos hidrogênios dos grupos metoxila do VFDM, que aparecem entre 2,5 e 4,0ppm, fornecem a razão molar entre os monômeros que constituem o copolímero, segundo a Expressão 18.

$$\frac{S}{VFDM} = \frac{(A_{5H}/5)}{(A_{6H}/6)}$$

Expressão 18

Observa-se, nos espectros, que há um aumento na intensidade dos sinais entre 2,5 e 4ppm. Estes sinais referem-se a hidrogênios dos grupos –O-CH₃ ligados ao átomo de fósforo do grupo fosfonato⁷. Esse fato mostra que houve uma maior incorporação desses grupos nos copolímeros sintetizados com o aumento do teor do fosfonato na mistura monomérica.

Os hidrogênios ligados aos carbonos pertencentes à cadeia polimérica apresentam sinais entre 1,0 e 2,5ppm. Observa-se, no espectro do copolímero 30%VFDMsol, um sinal em 2,5ppm que inexiste nos demais espectros. Este sinal,

⁶⁴ Atkinson R., Tuazon, E. C. e Ashman, S. M.; Journal of Physical Chemistry 2005; **109**; 11828.

⁶⁵ Santos, L. E. P. e Felisberti, M. I.; Copolimerização de estireno com ácido vinilfosfônico e dimetil éster do ácido vinilfosfônico 1997; Anais do 4° Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador-BA, 46.

⁶⁶ Santos, L. E. P e Felisberti, M. I.;Copolimerização de estireno e vinilfosfonato de metila 1998; Anais do VI Simpósio Latinoamericano de Polimeros, IV Congresso Iberoamericano de Polímeros e IV Simpósio Chileno de Fisicoquímica de Polímeros; Viña Del Mar; Chile; 247.

atribuído aos hidrogênios da cadeia polimérica das unidades VFDM, sugerem o aparecimento de regiões com mais altos teores deste monômero; e que por serem mais polares que as unidades estirênicas, aparecem em maiores deslocamentos de δ .



Figura 23 – Espectros de ¹H-RMN dos copolímeros P(S-*co*-VFDM), obtidos por polimerização em solução.

Os sinais de baixa intensidade próximos a 6,2ppm e a 3,7ppm devem-se à presença de resíduos do monômero VFDM, sendo hidrogênios do grupo vinílico e dos grupos metoxilas, respectivamente. O aparecimento destes sinais mostra que uma pequena fração do monômero mais polar não foi completamente removida durante a purificação dos copolímeros. A absorção em 5,3ppm refere-se ao solvente CD₂Cl₂ utilizado na análise.

A partir das razões molares obtidas para cada copolímero, calculou-se a razão molar do grupo fosforado no polímero; estes dados encontram-se na Tabela IV.

Tabela IV – Razão molar de VFDM nas misturas monoméricas e nos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução.

	Razão molar de VFDM	Razão molar de	% em
Copolímeros	nas	VFDM	massa de P
	misturas monoméricas	monoméricas nos copolímeros	
10%VFDMsol	0,10	0,023	0,7
20%VFDMsol	0,20	0,053	1,5
30%VFDMsol	0,30	0,085	2,5

A quantidade do monômero VFDM no copolímero é menor que a quantidade do mesmo na mistura monomérica (Figura 24). Este fato mostra que a inserção de unidades estirênicas ocorre com maior facilidade para o polímero quando comparada ao monômero VFDM, indicando que a razão de reatividade do estireno (\mathbf{r}_{s}) é maior que a razão de reatividade do vinilfosfonato de dimetila (\mathbf{r}_{VFDM}).

Resultados semelhantes foram observados por Bingol e colaboradores⁵⁵ para a copolimerização de acrilato de metila com o ácido vinilfosfônico.



Figura 24 – Composição dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução, em função da razão molar de VFDM na mistura monomérica. A linha tracejada representa a situação em que as razões de reatividade dos monômeros seriam iguais.

Os espectros de ressonância magnética de fósforo dos copolímeros obtidos em solução são apresentados na Figura 25 e mostram um conjunto de três sinais comuns aos três copolímeros analisados.

O primeiro sinal, de baixa intensidade, ocorre em 35,2ppm e deve-se, possivelmente, a átomos de fósforo pertencentes aos grupos terminais das cadeias poliméricas⁶⁷.

⁶⁷ Kannan, P. e Kishore, K.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 1990; **28**; 3481.



Figura 25 – Espectros de ³¹P-RMN dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução.

O segundo e o terceiro sinais aparecem em regiões muito próximas, 37,2ppm e 37,5ppm. Resultado semelhante foi relatado por Komber e colaboradores⁶⁸, para os polímeros P(VFDM) e P(AVF). Estes autores atribuíram

⁶⁸ Komber, H., Steinert, V. e Voit, B.; Macromolecules 2008, **41**, 2119.

aos grupos fosfonatos de final de cadeia um sinal menos intenso localizado em 35,5ppm e aos sinais de maior intensidade em 37,2 e 37,5ppm; atribuíram irregularidades na inserção dos monômeros, formando estruturas cabeça-cabeça e também irregularidades estereoespecíficas, formando principalmente estruturas atáticas e isotáticas.

Liu e colaboradores⁶⁹ relataram um único sinal no espectro de ³¹P-RMN para o fósforo a -5ppm para o poli(4-hidroxiestireno) modificado com fosfato de dietila. Neste caso, só há de fato uma espécie de fósforo, pois a reação de modificação do polímero envolve a substituição do H da hidroxila do fenol.

Em geral, homopolímeros contendo o grupo fosfonato, em que o fósforo faz parte da cadeia principal apresentam três absorções referentes ao fósforo: uma de maior intensidade deve-se a átomos presentes no interior da cadeia e as de menor intensidade referem-se aos grupos terminais das cadeias poliméricas, sendo que esses grupos terminais podem ser formados por fósforos ligados a hidroxilas ou a metoxilas⁷⁰.

Terpolímeros sintetizados por polimerização radicalar, em que um dos monômeros é um metacrilato de metilfosfonato de dietila $CH_2=C(CH_3)COOCH_2P(O)(OC_2H_5)_2$, foram analisados por ressonância magnética de fósforo e um único sinal foi encontrado para o elemento fósforo em 20,3ppm²⁴.

Senhaji e colaboradores⁷¹ sintetizaram monômeros metacrílicos contendo uma grande cadeia apolar e, ao final desta cadeia, inseriram grupos fosfonatos de dimetila ou dietila. Estes monômeros apresentaram sinais únicos, localizados entre 33 e 35ppm no espectro de ³¹P-RMN.

As massas olares Mn e Mw e a polidispersidade dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) foram determinadas por cromatografia por permeação em gel (GPC). Os resultados encontram-se na Tabela V e na Figura 26.

⁶⁹ Liu, Y-L, Hsiue, G-H, Chiu, Y-S, Jeng, R-J e Ma, C.; Journal of Applied Polymer Science 1996; **59**; 1619.

⁷⁰ Myrex, R. D., Farmer, B., Gray, G. M., Wright, Y-J, Dees, J., Bharara, P. C., Byrd, H. e Branham, K. E.; European Polymer Journal 2003; **39**; 1105.

⁷¹ Senhaji, O., Robin, J. J., Achchoubi, M., e Boutevin, B.; Macromolecular Chemistry and Physic 2004; **205**; 1039.

Tabela V – Massa molar média (Mn), média ponderada (Mw) e polidispersidade (Mw/Mn) para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução.

Amostra	M _n / g mol ⁻¹	M _w / g mol⁻¹	M _w / M _n
100%Ssol	59700	120700	2,0
10%VFDMsol	30800	71400	2,3
20%VFDMsol	44600	85400	1,9
30%VFDMsol	16400	32100	2,0



Figura 26 – Mn (\blacklozenge) e Mw (Δ) para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução, em função da razão molar de VFDM no copolímero.

Observa-se que a copolimerização entre o S e o VFDM também resulta em diminuição da massa molar com o incremento do teor de monômero fosforado na solução monomérica, comportamento similar ao observado com a copolimerização entre S e o AVF. A diferença entre os solventes DMF, utilizado na polimerização entre S, o AVF, e o tolueno, utilizado na polimerização entre S e o VFDM, não parece afetar a polimerização do poliestireno, pois as massas molares de ambos os poliestirenos são muito próximas, 53500 g mol⁻¹ para a polimerização com o DMF; e 59700 g mol⁻¹ para a polimerização com o tolueno.

Os copolímeros também foram analisados por calorimetria diferencial de varredura (DSC). As curvas correspondentes ao segundo aquecimento encontram-se apresentadas na Figura 27 e os valores das respectivas temperaturas de transição vítrea (Tg), na Figura 28.



Temperatura / °C

Figura 27 – Curvas de DSC dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução.

Observa-se, nas curvas de DSC da Figura 27 que as relaxações referentes às transições vítreas ocorrem em uma faixa estreita de temperatura e que há uma ligeira diminuição da Tg com o aumento do teor de VFDM. Este resultado sugere que as unidades fosforadas podem causar um aumento do volume livre.



Figura 28– Tg's dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução, em função da razão molar de VFDM nos copolímeros.

O fato de apresentarem uma única transição vítrea mostra que os copolímeros sintetizados são homogêneos, pois se houvesse blocos longos dos diferentes monômeros ou se os produtos fossem blendas imiscíveis seriam esperadas duas transições.

Observam-se algumas diferenças entre os comportamentos dos copolímeros P(S-*co*-AVF) e P(S-*co*-VFDM). Nos copolímeros P(S-*co*-AVF), as interações fortes entre os grupos ácidos do AVF levaram ao aumento da Tg dos copolímeros, embora houvesse uma diminuição das massas molares dos mesmos. Porém, os copolímeros P(S-*co*-VFDM), por não terem grupos polares como o AVF, não apresentam o mesmo efeito de aumento da Tg, observando-se uma tendência de diminuição das temperaturas de transição vítrea.

O poliestireno puro e o copolímero 20%VFDMsol apresentam praticamente a mesma temperatura de transição vítrea, mesmo sendo a massa molar do poliestireno aproximadamente 30% maior que a do copolímero em questão (M_n = 44600 g mol⁻¹ para o 20%VFDMsol e 59700 g mol⁻¹ para o PS). Este fato sugere que a transição vítrea dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) apresenta comportamento complexo, pois a Tg pode ser infuenciada tanto pela massa molar dos polímeros como pela presença do VFDM. Ainda, se as unidades fosfonatos, por um lado, podem acarretar a diminuição da Tg, pelo aumento do volume livre, por outro lado podem levar ao aumento da Tg, pela maior polaridade de suas ligações e o conseqüente aumento da força das interações intermoleculares por dipolos permanentes, se comparadas às interações existentes no poliestireno.

As curvas termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) encontram-se nas Figuras 29 e 30, respectivamente.



Figura 29 – Curvas termogravimétricas em ambiente inerte, para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução.

O perfil das curvas termogravimétricas para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) apresentou pequenas diferenças, quando comparado ao perfil das curvas dos copolímeros de S com AVF. Estas diferenças ficam mais claras nas curvas termogravimétricas diferenciais, mostradas na Figura 30, na qual pode ser observado um pico principal e ombros de menor intensidade, sugerindo outros processos de degradação.



Figura 30 – Curvas termogravimétricas diferenciais (dm/dT) para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos pela polimerização em solução.

Observa-se também a tendência de aumento da temperatura, quando a taxa de decomposição é máxima (temperatura correspondente ao máximo dos picos das curvas diferenciais – Figura 30), com o aumento do teor de VFDM (Figura 31).



Figura 31 – Temperatura correspondente à taxa máxima de variação de massa dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução, em função da razão molar de VFDM no copolímero.

Nas Figuras 32 e 33 são apresentadas as porcentagens de perda de massa 1%, 5% e 50% com as respectivas temperaturas e a % em resíduos a 800°C, respectivamente.



Figura 32 - Temperaturas em que os copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução perdem massa (● 1%, ■ 5% e ▲ 50%), em função da razão molar de VFDM no copolímero.



Figura 33 – Resíduos em % na temperatura de 800 ℃ para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em solução, em função da razão molar de VFDM no copolímero.

Em geral, a incorporação de VFDM ao poliestireno não aumenta a resistência à degradação dos copolímeros em comparação ao poliestireno, como pode ser constatado pela não variação das temperaturas em que ocorrem 1%, 5% e 50% de perda de massa para os copolímeros com diferentes composições (Figura 32). A exceção a este comportamento é o copolímero mais rico em VFDM, para o qual a perda de 1% e 5% em massa ocorre a temperaturas ligeiramente inferiores às do PS.

O teor de resíduos em atmosfera inerte, apresentado na Figura 33, aumenta com o teor de VFDM nos copolímeros. Resultados semelhantes são relatados para metacrilatos de metila funcionalizados com grupos fosfonatos de dietila⁶⁰ e para copolímeros de metacrilato de metila com metacrilatos fosfatados⁷². Estes resultados sugerem que deve haver diferenças nas estruturas dos copolímeros em relação ao teor de VFDM. O copolímero 10%VFDMsol, por possuir pequena quantidade de VFDM, deve despolimerizar; e os grupos fosforados, aleatoriamente distribuídos na cadeia polimérica, devem evaporar nas respectivas temperaturas. As amostras mais ricas em VFDM também devem despolimerizar, porém regiões mais ricas em fósforo devem alterar o mecanismo de degradação, originando os resíduos. Os ombros observados nas curvas termogravimétricas podem ser atribuídos às diferenças de estabilidade térmica de segmentos de cadeia com acoplamento cabeça-cabeça e dos estereoisômeros, a exemplo do que ocorre com o poli $(metacrilato de metila)^{60}$.

Poliestireno copolimerizado com metacrilatos substituídos com grupos fosfato de dietila e fosfonato de dietila foram investigados quanto ao mecanismo de degradação térmica, em atmosfera inerte e oxidante, por Price e colaboradores²⁷. Os copolímeros baseados em fosfonatos de dietilas, quando degradados em atmosfera oxidante, apresentam dois processos principais de perda de massa: o primeiro refere-se à perda de estruturas olefínicas^{26 e 27}, que são geradas pela degradação das etilas ou de grupos contendo mais de dois carbonos ligados ao fosfonato; este processo ocorre em temperaturas superiores

⁷² Wang, G-A., Wang, C-C. e Chen, C-Y.; Polymer Degradation and Stability 2006; **91**; 2683.

a 300 °C e deve gerar grupos ácidos após a degradação. O segundo processo de degradação, mais intenso, refere-se à oxidação dos resíduos da primeira degradação, gerando dióxido de carbono e monóxido de carbono; e, ao final forma-se um resíduo incombustível.

Canadell e colaboradores²⁴ estudaram a degradação de terpolímeros baseados em estireno, em acrilato contendo grupo éter cíclico e também em metacrilato, contendo fosfonato de dietila. O resíduo formado após o teste de índice limite de oxigênio (LOI) das amostras contendo fosfonato de dietila foi analisado por ressonância magnética nuclear de fósforo, sendo constatada a presença do grupo ácido fosfórico monossubstituído.

Copolímeros formados por poli(vinil álcool) e fosfonato de dietila mostram, durante o processo de degradação térmica, a eliminação de vinilas a partir dos grupos etilas¹⁶. Eliminação de olefinas também foi relatada por Ebdon e colaboradores⁷³ em copolímeros de estireno e de metacrilato de metila, com monômeros contendo o grupo fosfonato de dietila.

A degradação térmica dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) em atmosfera inerte apresenta, inicialmente, pequena perda de massa, em temperaturas próximas a 300 °C; cerca de 5% para o copolímero 30% VFDMsol (8,5 mol% de VFDM no copolímero) e 2,5% para o copolímero 20% VFDMsol e 2% para o copolímero 10% VFDMsol; respectivamente, com 5,3 e 2,3 mol% de VFDM no copolímero.

É possível que, durante este primeiro processo de degradação térmica, também haja a eliminação de grupos olefínicos. Para que ocorra a eliminação de vinilas, seriam necessários dois grupos metilas de uma mesma unidade VFDM pertencente ao copolímero. Após este primeiro processo, a superfície do copolímero ficaria mais pobre em carbonos, ou seja, formariam grupos ácidos que sofreriam condensação com liberação de água, gerando grupos anidridos P-O-P, que são incombustíveis. A Figura 34 mostra uma proposta de mecanismo para a decomposição térmica de segmentos VFDM nos copolímeros.

⁷³ Ebdon, J. R., Price, D., Hunt, B. J., Joseph, P., Gao, F., Milnes, G. J. e Cunliffe, L. K.; Polymer Degradation and Stability 2000; **69**; 267.



Figura 34 – Possível mecanismo de degradação das unidades VFDM nos copolímeros P(S-*co*-VFDM).

A porcentagem em massa de grupos metilas, que gerariam estruturas etilênicas; e de grupos P-O-H, que gerariam moléculas de água durante a decomposição dos copolímeros sintetizados, são de 3,0% em massa para o copolímero 30%VFDM; 1,9% para o copolímero 20%VFDMsol e 0,8% para o copolímero 10%VFDMsol. Estes valores, quando comparados aos valores experimentais de perda de massa das respectivas amostras 5%; 2,5% e 2,0 %, revelam uma certa coerência em suas ordens de grandeza, reforçando o mecanismo proposto.

4.6. Copolímeros de estireno (S) e vinilfosfonato de dimetila (VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*

Homopolímeros e copolímeros de estireno e vinilfosfonato de dimetila foram também obtidos por polimerização em *bulk*. A polimerização em bulk apresenta vantagens e desvantagens quando comparada à polimerização em solução. Dentre as vantagens, encontra-se a ausência de necessidade de remoção do solvente; o calor gerado durante a reação pode acelerar o processo (efeito Trommsdorff) e, dessa forma, há o aumento no rendimento da reação; essas características são utilizadas nos processos de produção contínua. Outra vantagem é o fácil controle da massa molar, sendo possível obter oligômeros e polímeros com elevada massa molar. Alguns monômeros vinílicos, como o estireno; e acrílicos, como o metacrilato de metila, podem ser polimerizados por este método, pois apresentam entalpias de polimerização relativamente baixas^{74, 75 e 76}. Por estas características, as polimerizações desses dois monômeros são realizadas em altas temperaturas ou por longos períodos.

Como desvantagem, relata-se o aumento da viscosidade, que gera dificuldade de agitação e homogenização da solução monômero/polímero. Outra desvantagem apontada são os gradientes de temperatura, devido à exotermia das reações de polimerização de monômeros vinílicos e acrílicos; o aquecimento não controlado pode gerar reações não desejadas e bolhas. Os equipamentos industriais para sua produção devem ser mais robustos e devem apresentar boa capacidade de troca de calor. Os polímeros produzidos em escala industrial costumam apresentar alta polidispersidade e baixos rendimentos.

⁷⁴ Lambla, M.; Compreensive Polymer Science – First Supplement - Reactive Processing of Thermoplastic Polymers Allen, G. (Ed. Board), Aggarwal, S. L. e Russo, S. (Vol. Ed.); Pergamon Press, Oxford; p 622; 1992.

⁷⁵ Nauman, E. B.; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering – Bulk Polymerization; Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G. (Ed. Board), Kroschwitz, J. I. (Ed.-in-Chief); Wiley; New York; Vol. 2; p 500; 1985.

⁷⁶ Ebewele, R. O.; Polymer Science and Technology; CRC Press, London; p 250; 2000.

Copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos em *bulk* foram sintetizados, purificados, analisados e suas propriedades comparadas com os copolímeros obtidos por polimerização em solução.

As características visuais dos sistemas polimerizados antes e depois da purificação dos polímeros e copolímeros, bem como os sistemas solvente e nãosolvente empregados durante a purificação encontram-se listados na Tabela VI.

Tabela VI – Composição da mistura reacional, condições de purificação e características dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

		Purificação		Informações
Amostra	Aspecto antes	Solvente	Não-	adicionais
	da purificação		solvente	após a
				purificação
100%Sbulk	Sólido incolor	diclorometano	metanol	Fibras brancas
10%VFDMbulk	Sólido opaco	diclorometano	metanol	Fibras brancas
30%VFDMbulk	Sólido opaco	diclorometano	metanol	Fibras brancas
				finas
50%VFDMbulk	Líquido viscoso	diclorometano	éter	Pasta branca
	opaco		petróleo.	**
70%VFDMbulk	Líquido	diclorometano	éter	Pasta amarela
	amarelo		etílico	opaca
	translúcido.			
90%VFDMbulk	Líquido incolor	diclorometano	éter	Pasta branca
			etílico	
100%VFDMbulk	Líquido viscoso	metanol	éter	Pasta branca
	incolor		etílico	

** forte aderência ao vidro
Conforme apresentado na Tabela VI, há uma mudança de aspecto dos polímeros obtidos em função do teor de monômero fosforado incorporado. O poliestireno, antes da purificação, apresentava-se como um sólido incolor. Com a diminuição do teor de estireno nos copolímeros; o aspecto visual dos mesmos sofreu modificações, passando para sólidos opacos e até líquidos. A mudança de estado deve estar relacionada à diminuição das massas molares dos copolímeros, e também ao baixo rendimento da polimerização. A opacidade em algumas amostras deve estar relacionada a uma possível insolubilidade das cadeias poliméricas nos respectivos monômeros.

O sistema utilizado para a purificação envolveu primeiramente a dissolução da mistura de polímero e monômeros residuais em diclorometano. Somente o PVFDMbulk, por ser mais polar, foi dissolvido em metanol.

A precipitação dos polímeros foi feita com os não-solventes listados na Tabela VI.

Algumas conclusões a respeito das estruturas dos copolímeros podem ser inferidas a partir da análise do par solvente/não-solvente, utilizado na purificação dos copolímeros. O PS e os copolímeros mais ricos em estireno apresentam cadeias mais apolares e, portanto, foram facilmente precipitados em um solvente polar como o metanol. Os copolímeros mais ricos VFDM, mais polares, foram melhor precipitados em um solvente de menor polaridade, o éter etílico. A amostra 50%VFDMbulk apresentou comportamento anômalo quando comparada às demais, pois o melhor não-solvente para a mesma foi o éter de petróleo, que é o mais apolar dos não-solventes utilizados nesta etapa do trabalho. O PVFDM, que é o mais polar dos polímeros sintetizados nesta etapa do trabalho, apresentou-se solúvel em metanol e insolúvel em éter etílico.

O aspecto dos copolímeros após a precipitação em não-solvente também variou. Copolímeros ricos em estireno apresentaram-se como fibras brancas e sólidas, que foram facilmente separadas da solução. Os copolímeros mais ricos em VFDM aglomeravam-se após a precipitação no não-solvente. O copolímero 50%VFDMbulk apresentou comportamento anômalo, pois formou uma pasta viscosa que aderiu fortemente ao vidro.

4.7. Caracterização dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*

A caracterização dos copolímeros sintetizados em *bulk* foi feita por meio das análises de FTIR, ¹H-RMN e ³¹P-RMN. Os espectros infravermelho do homopolímero de estireno e dos copolímeros com o VFDM obtidos em *bulk* encontram-se na Figura 35.





Os espectros infravermelho mostram absorções típicas das unidades estirênicas e do éster do ácido vinilfosfônico. Absorções referentes às unidades do estireno diminuem de intensidade com o aumento do teor do monômero fosforado: as bandas referentes aos estiramentos C-H de aromáticos, entre 3000 e

3150cm⁻¹; a absorção, entre 1450 e 1600cm⁻¹, referente aos estiramentos C=C do anel aromático; os sobretons entre 1665 e 2000cm⁻¹ e as absorções, entre 910 e 665cm⁻¹, referentes ao C-H de anéis aromáticos contendo cinco hidrogênios adjacentes.

O aumento da intensidade das bandas características do grupo fosfonato é observado com o incremento deste monômero. Estiramentos dos grupos P=O e P-O-C apresentam absorções em 1250cm⁻¹ e um conjunto de absorções entre 1000 e 1100cm⁻¹, respectivamente.

Os espectros de ressonância magnética de prótons dos homopolímeros e copolímeros foram utilizados para a determinação da composição dos copolímeros. Os espectros encontram-se na Figura 36.

A determinação foi realizada de forma similar à relatada na seção de caracterização dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) em solução, integrando-se os picos na região entre 6,0 e 8,0ppm, referentes aos cinco átomos de hidrogênio ligados aos carbonos do anel aromático monossubstituído do estireno, e os picos na região entre 3,0 e 4,0ppm, referentes a seis hidrogênios pertencentes aos grupos metilas das metoxilas do monômero fosforado⁷⁷. Na região espectral, entre 1 e 2,5ppm, aparecem as absorções dos hidrogênios ligados aos carbonos da cadeia polimérica.

O espectro de ressonância de hidrogênio do poliestireno (100%Sbulk) mostra dois conjuntos de absorções: o primeiro, referente aos hidrogênios ligados à cadeia carbônica do polímero, na região entre 1,0 e 2,5ppm; e o segundo na região entre 6,0 e 8,0ppm, referente aos hidrogênios ligados ao anel aromático monossubstituído. A diminuição do teor de estireno nos copolímeros desloca o pico centrado em 6,7ppm para valores maiores de δ , até que, para o copolímero 90%VFDMbulk, ocorra a sobreposição dos picos a 6,7 e 7ppm em 7,1ppm e um sinal de menor intensidade. Este deslocamento dos sinais das unidades estirênicas para regiões nas quais os hidrogênios mostram-se menos protegidos deve-se a ambientes mais polares, pois são mais ricos no grupo fosfonato.

⁷⁷ Dufau, C. e Sturtz, G.; Phosphorus, Sulfur and Silicon 1992, **69**, 93.



Figura 36 - Espectros de ¹H-RMN dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

Os copolímeros mais ricos em estireno apresentam sinais de baixa intensidade e largo na região entre 3,0 e 3,5ppm, referente às unidades ésteres do fosfonato⁷. Estes sinais, que aparecem na forma de dois picos, intensificam-se com o aumento do teor de fosfonatos nos copolímeros. O incremento de unidades fosforadas causa o deslocamento destes sinais para valores maiores de δ ; este fato pode ser interpretado como um deslocamento gerado pelo aumento da polaridade dos copolímeros.

Dois sinais largos em 3,2 e 3,3ppm dos grupos fosfonatos foram observados para os copolímeros 10%VFDMbulk e 30%VFDMbulk. Para os copolímeros ricos em VFDM, observou-se a sobreposição destes sinais; e um sinal de menor intensidade localizado em 3,3ppm, para o copolímero 50%VFDMbulk; 3,4ppm para o copolímero 70%VFDMbulk e um conjunto de sinais em 3,1ppm; 3,5ppm; 3,6ppm e 3,7ppm para o copolímero 90%VFDMbulk.

Com o incremento no teor de grupos fosfonatos, os espectros de ressonância de hidrogênio dos copolímeros assemelham-se ao espectro do PVFDMbulk. Dois conjuntos de sinais são encontrados no espectro do homopolímero fosforado: o primeiro conjunto, localizado entre 0,5 e 3,0ppm refere-se aos hidrogênios ligados à cadeia carbônica; e o segundo conjunto, entre 3,0 e 4,2ppm refere-se às metilas das metoxilas ligadas ao fósforo. Senhagi e colaboradores⁷¹ sintetizaram um monômero metacrílico contendo uma cadeia carbônica que, em seu final, apresentava o grupo fosfonato de metila como o VFDM usado neste trabalho; os hidrogênios da metoxila do monômero sintetizado ressonam entre 3,3 e 3,5ppm.

Os demais sinais de baixa intensidade no espectro do P(VFDM) devem-se provavelmente, a impurezas, pois também aparecem no espectro do monômero na Figura 9.

A Tabela VII e a Figura 37 mostram a composição dos copolímeros, expressa em razão molar de VFDM, calculadas por meio dos espectros de ressonância de hidrogênio dos copolímeros obtidos em *bulk*, em função da composição da mistura reacional. Na Figura 37, são adicionados os resultados da polimerização em solução, apresentados na Tabela IV e Figura 24.

Tabela VII - Composição da solução monomérica e dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

	Razão molar de	Razão molar de	% em massa	
Copolímeros	VFDM nas	VFDM	de P nos	
	misturas	nos copolímeros	copolímeros	
	monoméricas			
100%Sbulk	0	0	0	
10%VFDMbulk	0,10	0,06	1,4	
30%VFDMbulk	0,30	0,14	3,2	
50%VFDMbulk	0,50	0,30	6,8	
70%VFDMbulk	0,70	0,39	8,9	
90%VFDMbulk	0,90	0,65	14,8	
100%VFDMbulk	1,00	1,00	22,8	



Figura 37 – Composição dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk* (▲) e em solução (■), em função da razão molar de VFDM. A linha tracejada representa a situação em que as razões de reatividade dos monômeros seriam iguais.

A quantidade de VFDM efetiva nos copolímeros é sempre inferior ao teor do mesmo monômero nas misturas monoméricas, independente do método utilizado na síntese destes copolímeros, como conseqüência da menor razão de reatividade (r) deste monômero frente à copolimerização com o estireno. Também estão plotadas as composições dos copolímeros obtidos por polimerização em solução. A linha tracejada representa a situação em que as razões de reatividade dos monômeros seriam iguais.

Espectros de ³¹P-RMN também foram utilizados para caracterizar os polímeros obtidos da síntese em *bulk*. Os espectros do homopolímero baseado em VFDM e seus copolímeros com o estireno encontram-se na Figura 38.



Figura 38 – Espectros de ³¹P-RMN dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

O espectro de fósforo dos copolímeros obtidos por polimerização em *bulk* e que contém menos unidades fosforadas e os espectros obtidos da polimerização em solução são semelhantes, pois ambos os conjuntos apresentam dois sinais intensos entre 37 e 38ppm, bem como um sinal pouco intenso em 35ppm.

O espectro do homopolímero de VFDM apresentou um sinal principal localizado na região 36ppm e um sinal de menor intensidade em 34,8ppm.

Os espectros de ressonância de fósforo dos copolímeros obtidos por polimerização em *bulk* apresentam drásticas mudanças, à medida que se aumenta o teor de unidades fosforadas. Com exceção do copolímero 10%VFDMbulk, observa-se o aparecimento de um sinal de menor intensidade nos espectros dos demais copolímeros. entre 36 е 37ppm, cuja intensidade aumenta progressivamente. Para o copolímero 90%VFDMbulk o sinal de menor intensidade transforma-se em sinal principal, intenso e largo, centrado em 36,5ppm e que se sobrepõe ao sinal localizada em 37ppm. Este sinal em 36,5ppm, sugere alguma alteração ou transição na estrutura dos copolímeros formados, podendo estar associado às següências de cadeias ricas em unidades fosfonatadas, que apresentariam sinais de ressonância, na região de 36ppm. As sequências de cadeias ricas em unidades estirênicas, ou seja, em que os grupos fosfonatos estariam mais esparsos, ressonariam em regiões entre 37 e 38ppm. Este fato não foi observado para os copolímeros obtidos por polimerização em solução, o que pode se dar devido à menor concentração de grupos fosfonatos nestes polímeros.

A Tabela VIII apresenta o rendimento das reações de polimerização em bulk dos homopolímeros e copolímeros P(S-*co*-VFDM), assim como as massas molares Mn e Mw, a polidispersidade (Mn/Mw) e a massa molar teórica. Para o cálculo da massa molar teórica, utilizou-se a razão molar monômero/iniciador e o rendimento da reação.

O aumento do teor de grupos fosforados nos copolímeros leva à diminuição da massa molar e do rendimento da reação; este fato explica o estado físico de alguns copolímeros antes da purificação, relatados na Tabela VI.

Tabela VIII – Rendimento da reação R (%); massas molares Mw, Mn, polidispersidade (Mw/Mn) e Mn teórica para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

Amostra	R	Mw	Mn	M_w/M_n	Mn
	(%)	g mol ⁻¹	g mol ⁻¹		(teórica)
100%Sbulk	95	220000	44000	5,0	49400
10%VFDMbulk	93	155000	42000	3,7	49900
30%VFDMbulk	80	99400	35900	2,8	45400
50%VFDMbulk	40	37200	13300	2,8	24000
70%VFDMbulk	22	13500	4200	3,2	13900
90%VFDMbulk*	9	50600	49100	1,03	6000
		23200	22700	1,02	
100%VFDMbulk*	30	50900	49700	1,02	20400
		26000	25500	1,01	

* Amostras com duas fases líquidas após tentativa de purificação.

A polidispersidade do PS e dos copolímeros ricos em estireno obtidos por polimerização em *bulk* é mais elevada do que a dos copolímeros obtidos por polimerização em solução. Os copolímeros 90%VFDMbulk e 100%VFDMbulk apresentam distribuição multimodal de massas molares com Mn em torno de 50000 e 25000 g mol⁻¹ e polidispersidades próximas de 1,0. Valores baixos de polidispersidade são característicos das polimerizações catiônicas e aniônicas^{78, 79 e 80}. Estes resultados sugerem que o mecanismo de polimerização pode ser diferente dos demais copolímeros baseados em S e VFDM.

⁷⁸ Jakubowski, W., Tsarevsky, N. V., Higashihara, T., Faust, R. e Matyjaszewski, K.; Macromolecules 2008; **41**; 2318.

⁷⁹ Vijayaraghavan, R. e MacFarlane, D. R. ; Macromolecules 2007; **40***;* 6515.

⁸⁰ Wurm, F., Wilms, D., Klos, J., Löwe, H. e Frey, H.; Macromolecular Chemistry and Physics 2008; **209**; 1106.

A homopolimerização de vinil fosfonatos de metila, de etila e isopropilas foi estudada por Bingöl e colaboradores⁸¹. Neste estudo, os autores observaram que os polímeros fosfonatados não apresentam fragmentos do iniciador em suas estruturas. A polimerização é iniciada pela reação entre o radical do iniciador e o monômero, seguida da perda de um hidrogênio, que se combina com o radical iniciador, formando um radical monomérico que se propaga, gerando o polímero. A terminação pode ocorrer de três formas: a primeira se dá pela reação do macrorradical P· com outro radical monomérico; uma segunda possibilidade ocorre na combinação entre dois macrorradicais P·; е а terceira por desproporcionamento, conforme esquema apresentado na Figura 39.

Iniciação

 $I \cdot + M \longrightarrow HI + M \cdot$

Propagação Iniciador (radical) I . $M \cdot + M \longrightarrow M_{\gamma}$ Monômero M Monômero (radical) $M \cdot e M_2 \cdot$ Terminação 1 $M_2 \cdot + M \longrightarrow P \cdot$ Polímero (radical) P · Polímero PM e P2 $M \cdot + P \cdot \longrightarrow PM$ Metil, etil, isopropil R Terminação 2 $P \cdot + P \cdot \longrightarrow P_2$ Terminação 3 PO(OR)₂ PO(OR)₂ PO(OR)₂ CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH• $CH_3-CH(CH_2-CH)+CH=CH$ $PO(OR)_2 = PO(OR)_2 = PO(OR)_2$ CH₃-CH(CH₂-CH+CH₂-CH+ CH₃-CH(CH₂-CH)CH₂-CH₂ PO(OR)₂ PO(OR)₂ PO(OR)₂ PO(OR)₂ PO(OR)₂ PO(OR)₂

Figura 39 – Mecanismo proposto para polimerização radicalar de vinilfosfonatos de alquila⁸¹.

⁸¹ Bingöl, B., Hart-Smith, G., Barner-Kowollik, C. e Wegner G.; Macromolecules 2008; **41**; 1634.

Ainda segundo Bingöl e colaboradores⁸¹, a polimerização de vinil fosfonatos pode ser acompanhada por reações secundárias, tal como o esquematizado na Figura 40. Um hidrogênio do grupo R ligado ao oxigênio do fosfonato transfere-se para o radical, originando um novo radical em R que continuaria o crescimento da cadeia. A cadeia polimérica pode, posteriormente, quebrar-se, gerando dois fragmentos de polímeros. O radical em R é tão mais estável quanto maior for este grupo, ou seja, este processo seria mais efetivo para o grupo isopropila, seguido pelo grupo etila; já o radical mais instável seria para o grupo metila. A etapa de fragmentação pode ser responsável pela distribuição multimodal de massas molares nas amostras 90%VFDMbulk e 100%VFDMbulk. Shu e colaboradores²³ obtiveram também diminuição das massas molares de copolímeros de estireno e maleimidas originadas por transferência de cadeias de grupos fosfonatos.



Figura 40 – Reações secundárias na polimerização de vinilfosfonatos⁸¹.

As massas molares Mn e Mw para os copolímeros obtidos em solução e em *bulk*, em função razão molar de VFDM, nos polímeros, encontram-se na Figura 41.



Figura 41 – Mn e Mw para copolímeros P(S-*co*-VFDM) polimerizados em solução e em *bulk* em função da razão molar de VFDM nos copolímeros. (\Box) Mw de copolímeros obtidos em solução, (\blacksquare) Mn de copolímeros obtidos em solução, (Δ) Mw de copolímeros obtidos em *bulk* e (\blacktriangle) Mn de copolímeros obtidos em *bulk*.

Os valores de Mw são maiores para os copolímeros obtidos em *bulk*, assim como a polidispersidade, a qual cresce com a diminuição do teor de VFDM nos copolímeros. O aumento da polidispersidade pode estar relacionado com a ocorrência de reações secundárias comuns em polímeros formados com unidades fosfonatos (Figura 40); essas reações poderiam ser originadas durante a polimerização, devido à exotermia de polimerizações em *bulk*.

A maior massa molar dos copolimerizados em *bulk* pode ser apenas uma conseqüência do maior tempo de reação (12 dias, contra 2 dias para a polimerização em solução).

As curvas de DSC dos copolímeros e homopolímeros obtidos por polimerização em *bulk* são apresentadas na Figura 42.



Figura 42 – Curvas de DSC dos homopolímeros PS, PVFDM e copolímeros P(S*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

Na Tabela IX são apresentadas as temperaturas de transição vítrea experimentais e calculadas para os copolímeros P(S-*co*-VFDM), com o uso da equação de Fox, Expressão 19. Para o cálculo, foram utilizadas as Tg's experimentais dos homopolímeros (em Kelvin) e a fração em massa experimental (W) de cada monômero presente no polímero⁸².

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2}$$
Expressão 19

⁸² Schulz, D. N. e Tate, D. P., Encyclopeia of Chemical Technology – Copolymers; Kirk-Othmer (eds); John Wiley & Sons; New York; Vol. 6, 3ª Ed., p 798; 1979.

Tabela IX – Tg experimental e calculada segundo a equação de Fox para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

Razão molar de VFDM	Mn /	Tg / °C	Tg / °C
na mistura monomérica	g mol ⁻¹	experimental	teórica
0	44000	111	111
0,10	42000	112	107
0,30	35900	114	102
0,50	13300	106	94
0,70	4200	103	90
0,90	49100	84	79
	22700		
1,00	49700	74	74
	25500		

A inserção de grupos fosforados leva à diminuição da temperatura de transição vítrea dos copolímeros, conforme já havia sido observado para os copolímeros obtidos em solução. Entretanto, para os copolímeros mais ricos em estireno a Tg, pouco varia em relação à Tg do poliestireno. Porém, os copolímeros mais ricos em VFDM apresentam uma diminuição da Tg, com o incremento de unidades VFDM.

Quando se comparam as temperaturas de transição vítrea calculada e experimental nota-se que os valores experimentais são superiores aos calculados pela equação de Fox. Este comportamento mostra que o grupo fosfonato, por ser volumoso e mais polar, diminui a flexibilidade da cadeia polimérica. A equação de Fox (Expressão 19) aplica-se a copolímeros aleatórios, o que não deve ser exatamente o caso dos copolímeros sintetizados neste trabalho.

As curvas termogravimétricas para os copolímeros obtidos por polimerização em *bulk* são apresentados na Figura 43.



Figura 43 – Curvas termogravimétricas em ambiente inerte, para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

As curvas termogravimétricas mostram que o comportamento de perda de massa em função da temperatura torna-se mais complexo com o aumento do teor de VFDM. As amostras mais ricas em fósforo apresentam mais de um processo de perda de massa, que ocorrem em temperaturas mais elevadas que a do poliestireno e a dos copolímeros ricos em unidades estirênicas.

As curvas termogravimétricas diferenciais são apresentadas nas Figuras 44a e 44b. Nestas figuras, fica mais evidente o aumento da complexidade da decomposição dos copolímeros com o aumento do teor de VFDM. Resultado semelhante foi obtido por Shu e Hsu²³ para os copolímeros de estireno e maleimida contendo grupos fosfonatos, e que apresentaram diversos processos de decomposição e menor resistência térmica.



Figura 44 – Curvas termogravimétricas diferenciais para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

Na Figura 44 b, enquanto o PS apresenta um único sinal, caracterizando um único processo de perda de massa; a despolimerização, as curvas diferenciais para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) mostram dois ou mais processos de perda de

massa e esse comportamento aparece claramente para as amostras 10%VFDMbulk e 90%VFDMbulk. Para os demais copolímeros, observa-se um ombro em temperaturas ligeiramente superiores à do principal processo de perda de massa. Os copolímeros 70%VFDM*bulk* e 90%VFDM*bulk* apresentam ainda outro processo de perda de massa no intervalo de temperatura de 650 a 800°C (Figura 44a). Estes dois copolímeros apresentaram distribuição multimodal de massa molar e, de acordo com a literatura⁸¹, há a possibilidade de que a composição e a estrutura destes copolímeros sejam mais complexas do que o esperado para uma simples polimerização radicalar de um monômero vinílico. As estruturas mostradas na Figura 40 podem ser as responsáveis por esta última etapa de degradação.

A quantidade de resíduos a 900 ℃ tem um comportamento singular com a composição dos copolímeros, pois embora ocorra o aumento do teor de resíduos, com o aumento do teor de VFDM, este aumento é muito inferior ao esperado, tomando-se como base o teor de fósforo dos copolímeros. Em atmosfera inerte, os copolímeros contendo 0, 10, 30 e 50% de VFDM degradam, deixando resíduos da ordem de 0,95%, 1,35%, 1,30% e 1,50%, respectivamente. Para estes copolímeros pode-se inferir que a decomposição é basicamente regida pela despolimerização do estireno e que os segmentos fosforados volatilizam durante este processo. O mesmo comportamento é observado para as duas amostras mais ricas em grupos fosfonatos, pois o copolímero 70%VFDM*bulk* resulta em 3,7% de resíduos, enquanto o copolímero 90%VFDM*bulk* resulta em 3,85% de resíduos a 900 ℃.

As curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante (ar sintético) dos copolímeros obtidos por polimerização em *bulk*, são apresentadas na Figura 45. As correspondentes curvas termogravimétricas diferenciais são apresentadas na Figura 46a e 46b.



Figura 45 – Curvas termogravimétricas em ambiente oxidante, para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

As curvas termogravimétricas em atmosfera oxidante também se mostram mais complexas com o aumento do teor de VFDM. A presença de unidades fosforadas causa uma ligeira diminuição da resistência térmica dos copolímeros, pois os copolímeros ricos em VFDM apresentam o início de decomposição em temperaturas inferiores à do poliestireno puro.

As taxas de decomposição máxima nas amostras fosforadas ocorrem em temperaturas ligeiramente mais elevadas que as do poliestireno, exceto para a amostra 90%VFDMbulk, pois esta revela dois processos muito claros de decomposição em temperaturas inferiores a 500 °C. O primeiro processo de decomposição ocorre em temperaturas próximas à do poliestireno, o que pode ser atribuído à presença de unidades ricas e talvez a pequenos blocos de estireno neste copolímero. Todos os copolímeros apresentam, ainda, outro processo de degradação, entre 450 °C e 800 °C, com variação mais acentuada de massa e ocorrendo em uma faixa ampla de temperatura, com o incremento no teor de unidades fosfonatos.



Figura 46 – Curvas termogravimétricas diferenciais para os copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*.

A quantidade de resíduos a 800 °C é maior em atmosfera oxidante, quando comparados aos ensaios em atmosfera inerte, pois, durante a decomposição dos grupos fosfonatos, oxigênio é incorporado ao material, gerando estruturas oxidadas, derivadas dos grupos fosfonatos. Estes resíduos apresentam alta resistência térmica e incapacidade de se inflamarem em condições normais.

A formação de CO e CO₂ foram registradas na decomposição termooxidativa de PMMA funcionalizado com grupos fosfonatos de dietila⁶⁰, de poliuretanas⁸³ e de copolímeros de estireno e acrilatos e metacrilatos contendo grupos fosfonatos de dietila⁸⁴.

Homopolímeros de poli(vinil fosfonato de dietila) e copolímeros com o poli(álcool vinílico) formam, durante o processo de degradação térmica, estruturas P-O-P reticuladas¹⁶. Estruturas com massa 284 g mol⁻¹, atribuídas como P₄O₁₀, foram encontradas no resíduo de degradação termoxidativa das poliuretanas contendo grupos fosfonatos de dietila⁸³.

As quantidades de resíduos sob atmosfera inerte e oxidante das amostras sintetizadas por polimerização em *bulk* são apresentadas na Figura 47. No mesmo gráfico, é ainda relacionada a porcentagem em massa de fósforo que compõe os polímeros e copolímeros.



Figura 47 – Resíduos em % na temperatura de 900 °C para copolímeros P(S-*co*-VFDM) obtidos por polimerização em *bulk*, em atmosfera inerte e oxidante, em função da razão molar de VFDM nos copolímeros. (\blacksquare) atmosfera inerte, (\Box) atmosfera oxidante e (Δ) % em massa de fósforo no copolímero obtido por polimerização em *bulk*.

⁸³ Spirckel, M., Regnier, N., Mortaigne, B., Youssef, B. e Bunel, C.; Polymer Degradation and Stability 2002; **78**; 211.

⁸⁴ Proice, D., Bullet, K. J., Cunliffe, L. K., Hull, T. R., Milnes, G. J., Ebdon, J. R., Hunt, B. J. e Joseph, P.; Polymer Degradation and Stability 2005; **88**; 74.

Para os ensaios conduzidos em atmosfera inerte, observa-se que o teor de resíduos é inferior à quantidade de fósforo para a maior parte das amostras; este resultado sugere que, durante a decomposição térmica destes compostos formaram-se espécies voláteis contendo fósforo. A presença de hidrogênio ou alquil fosfonatos de dietila entre os gases presentes durante a decomposição de copolímeros de vinilfosfonato de dietila foi registarada por Cochez e colaboradores⁶⁰.

Ebdon e colaboradores⁷³ também constataram que copolímeros de estireno e monômeros fosfonatos apresentaram maior quantidade de resíduos em atmosfera oxidante, se comparadas aos ensaios em atmosfera inerte, sendo o teor de fósforo dos copolímeros sempre superior ao dos resíduos da degradação térmica em atmosfera inerte e aproximadamente igual ao resíduo em atmosfera oxidante.

4.8. Estimativa dos parâmetros de copolimerização r_s e

r_{VFDM}

A determinação do parâmetro de copolimerização dos monômeros fornece informações relativas à cinética de polimerização. Diversos modelos podem ser utilizados para a determinação dos parâmetros de copolimerização.

Neste trabalho, foram calculadas as razões de reatividade dos dois monômeros, o estireno (S) e o vinilfosfonato de dimetila (VFDM), frente à copolimerização radicalar em *bulk*. Utilizaram-se os modelos de Mayo e de Lewis⁴⁸ e o modelo linear de Kelen e de Tüdõs^{49 e 50} para as determinações.

A aplicação destes modelos requer o conhecimento dos seguintes dados experimentais referentes à polimerização: rendimento da reação e composição monomérica da mistura reacional antes e após a reação. Estas informações podem ser encontradas na Tabela X.

As informações obtidas das polimerizações dos monômeros foram inseridas nos modelos matemáticos, permitindo o cálculo dos parâmetros de copolimerização do estireno (r_s) e do vinilfosfonato de dimetila (r_{VFDM}).

Tabela X – Concentrações monoméricas de S e VFDM antes e após a polimerização radicalar em *bulk* e rendimento da reação.

Copolímeros	Fração molar (χ) monomérica antes da polimerização		Fração molar (χ) monomérica após a polimerização		Rendimento
	So	Mo	S	М	(%)
	(S)	(VFDM)	(S)	(VFDM)	
90%VFDMbulk	0,10	0,90	0,0675	0,837	9
70%VFDMbulk	0,30	0,70	0,15	0,61	22
50%VFDMbulk	0,50	0,50	0,17	0,40	40
10%VFDMbulk	0,90	0,10	0,0092	0,0482	93

O modelo de Mayo e Lewis é empregado para polimerizações com baixos graus de conversão, até 40%. A integração da equação clássica para copolimerização (Expressão 6) fornece uma expressão com duas incógnitas (Expressão 7), as quais são os parâmetros de copolimerização r_{VFDM} ou μ e *p*.

$$\frac{d[S]}{d[M]} = \frac{[S]}{[M]} \times \frac{\sigma [S] + [M]}{[S] + \mu [M]}$$
Expressão 6

A Expressão 7 é utilizada para cada mistura reacional/copolímero formado.

$$\mu = \frac{\log [M_{o}]}{[M]} - \frac{1}{p} \log \frac{1 - p[S] / [M]}{1 - p[S_{o}] / [M_{o}]}$$

$$\mu = \frac{\log [S_{o}]}{[S]} + \log \frac{1 - p[S] / [M]}{1 - p[S_{o}] / [M_{o}]}$$
Expressão 7

$$p = \frac{1 - \sigma}{1 - \mu}$$

Para a determinação dos parâmetros de copolimerização, atribui-se um valor numérico arbitrário a p para cada reação realizada com diferentes razões molares de monômeros. Dessa forma, gera-se um valor correspondente de μ (r_{VFDM}) e ambos fornecem um valor de σ (r_S), por meio da Expressão 8. Atribuindo-se diversos valores a p geram-se diversos valores de σ (r_S) e μ (r_{VFDM}), também para cada reação realizada com diferentes razões molares de monômeros. Este conjunto de pontos gera uma reta para cada razão monomérica. A intersecção de retas para diferentes razões monoméricas resulta em regiões, no gráfico, com formas geométricas, tais como triângulos e trapézios. Os parâmetros de copolimerização estão compreendidos nesta área de intersecção e são tomados como a média entre os valores mínimos e máximos de r_S e r_{VFDM}.

Os valores de **p** utilizados na determinação de σ (r_S) e **µ** (r_{VFDM}) foram: -5, -6, -7, -8, -9, -10, -11, -15, -50, -100, -150, -500 e -1000. O gráfico de µ (r_{VFDM}) por σ (r_S) para cada razão monomérica encontra-se na Figura 48. Os pontos (4,5; 0,18) e (8,3; 0,40) assinalados no gráfico representam os valores mínimos e máximos de r_S e r_{VFDM}, respectivamente.

Observa-se que o parâmetro de copolimerização do estireno σ ou r_S apresenta um valor superior ao do monômero vinilfosfonato de dimetila μ ou r_{VFDM}, sendo de 6,4 ± 1,9 e 0,29 ± 0,11, respectivamente. Este resultado condiz com as observações experimentais da composição monomérica dos copolímeros sintetizados, pois as análises de ¹H-RMN mostraram que os copolímeros apresentaram teores de estireno sempre superiores aos das misturas monoméricas iniciais.



Figura 48 – μ (r_{VFDM}) por σ (r_S) para valores de *p* variando entre –5 e – 1000.

O modelo cinético proposto por Kelen e Tüdõs apresenta-se como uma forma fácil e simples de determinação gráfica das constantes de copolimerização. Este modelo, originalmente criado para ser aplicado a situações de baixas conversões monômero/polímero, foi posteriormente adaptado para altos graus de conversão, este último foi o utilizado na estimativa dos valores de r_s e r_{VFDM}.

Alguns parâmetros como η , α e ξ são determinados com base nas frações molares monoméricas antes e após a polimerização e também no rendimento da reação.

A Expressão 17 descreve a dependência dos parâmetros η , α e ξ em relação às razões de reatividade ($r_s e r_{vfdm}$).

$$\eta = (r_1 + r_2 / \alpha) \cdot \xi - r_2 / \alpha$$
 Expressão 17

A partir de cada experimento ou reação com determinada razão monomérica, obtem-se um valor de η e ξ . Esses valores, quando usados para construir um gráfico de η x ξ , resultam em uma equação de reta que permite o cálculo de r_s (ou r₁) e de r_{VFDM} (ou r₂).

A Figura 49 apresenta o gráfico de η por ξ , no qual são apresentados os mesmos dados experimentais utilizados no modelo de Mayo e de Lewis.

A partir do coeficiente linear e angular das retas determinaram-se os parâmetros de reatividade:



$$r_{\rm S} = 3,64 \text{ e } r_{\rm VFDM} = 0,13$$



Os parâmetros de reatividade dos monômeros obtidos pelo método de Kelen e de Tüdõs concordam, em ordem de grandeza, com os valores dos mesmos parâmetros obtidos pelo modelo de Mayo e Lewis.

O parâmetro de copolimerização do estireno mostra-se muito superior ao do vinilfosfonato de dimetila. Isto implica que a cadeia do copolímero formado inicialmente deve possuir blocos de estireno e baixo teor do monômero fosforado e que cadeias formadas sob condições de baixas concentrações de estireno apresentam algum grau de formação de pequenos blocos de unidades fosforadas.

Resultados semelhantes foram obtidos por outros pesquisadores, porém os sistemas estudados pelos mesmos eram baseados em estireno e fosfonatos formados por grupos diferentes de metila.

Shu e colaboradores²³ determinaram os valores de r por três métodos diferentes para os monômeros estireno e maleimida contendo grupo fosfonato de etila. O valor do parâmetro de copolimerização do estireno apresentou-se maior que o do monômero fosforado, porém como os valores dos parâmetros de ambos os monômeros apresentaram-se inferiores à unidade, os copolímeros sintetizados eram predominantemente alternados, segundo os pesquisadores.

Copolímeros de estireno e vinilfosfonato de dietila foram obtidos por Matthews e Arcus¹⁸. Os autores determinaram os parâmetros de copolimerização dos monômeros pelo método de Mayo e Walling¹⁹ e obtiveram os valores de 3,25 e 0 para o estireno e vinilfosfonato de dietila, respectivamente.

Copolímeros de metacrilato de metila e vinilfosfonato de dietila foram obtidos por Muray⁸⁵. Neste trabalho, os parâmetros de copolimerização não foram determinados, porém observa-se que os copolímeros obtidos com razão monomérica MMA:VFDEt igual a 3:1 produziram copolímeros com razão 11:1, ou seja, a inserção de unidades MMA ao copolímero foi mais efetiva que a do monômero fosforado.

Medidas de parâmetros cinéticos em polímeros costumam apresentar algum grau de incerteza, que pode vir de erros sistemáticos na determinação das concentrações de monômeros que não reagiram e também do modelo empregado na determinação. Entretanto, os resultados podem fornecer informações semiquantitativas, que é o objetivo deste estudo.

A capacidade de um monômero copolimerizar radicalarmente envolve diferentes aspectos^{18 e 85}; 1. a energia necessária para a formação do radical - quanto maior essa energia, menor é a capacidade do monômero para copolimerizar; 2. a estabilidade do radical – quanto maior a estabilidade do radical, menor é a sua reatividade frente à copolimerização; 3. volume do grupo ligado à vinila, caso o monômero seja vinílico.

O VFDM possui menor valor de r quando comparado ao estireno, pois sua estrutura permite estabilização do radical formado originalmente por meio de

⁸⁵ Muray, B. J.; Journal of Polymer Science: Part C 1967; **16**; 1869.

estruturas canônicas. As estruturas do VFDM, do seu radical e de algumas de suas formas canônicas encontram-se presentes na Figura 50.



Figura 50 – Radical de VFDM e algumas formas canônicas¹⁸.

A estabilização por ressonância é um fator importante e pode suplantar o fator estérico para a dificuldade de um monômero copolimerizar. Como exemplo, Muray⁸⁵ cita que o vinilfosfato de dietila reage mais rapidamente em copolimerizações, que o vinilfosfonato de dietila.

4.9. Hidrólise alcalina dos copolímeros

Poliestireno contendo grupos iônicos pode ser obtido de diferentes maneiras. A inserção de grupos iônicos como sulfonatos, fosfonatos e fosfatos produz materiais com vasta gama de aplicações, que podem variar desde cimentos dentários, resinas de troca-iônica e membranas trocadoras de prótons em células combustíveis a próteses medicinais.

A inserção de grupos iônicos pode ser alcançada pela substituição de hidrogênios do anel aromático, pela copolimerização do estireno com monômeros ácidos ou com monômeros contendo grupos ésteres passíveis de hidrólise ácida ou básica. Esta última estratégia foi usada neste trabalho, em que os copolímeros

P(S-*co*-VFDM) foram hidrolisados, objetivando a formação de ionômeros ou polieletrólitos.

A hidrólise de polímeros fosfonatados pode ser realizada por diferentes métodos, dentre os quais podem-se citar a hidrólise ácida e a hidrólise básica, que podem levar à dealquilação total dos grupos ésteres, ou seja, à saída dos dois grupos ésteres dos fosfonatos. Pode-se, ainda, hidrolisar somente um dos grupos ésteres, por meio da reação com iodeto de sódio em acetona^{86 e 87}. Outra forma de hidrolisar grupos ésteres de fosfonatos é a condução da reação com brometo de trimetilsilila em diclorometano e metanol sob refluxo¹⁵.

A hidrólise alcalina de diésteres fosforados com hidróxido de sódio promove, normalmente, a monodealquilação do fosfonato, resultando em estruturas contendo um grupo éster e um grupo iônico⁸⁸ (Figura 51). A reatividade frente à hidrólise básica é dependente de diversos fatores e um dos principais é a estrutura do grupo R, pois metilas reagem quinze vezes mais rápido que grupos etila⁸⁸.

$$\begin{array}{cccccc}
O & O \\
R_1 - P - O - R + NaOH \longrightarrow & R_1 - P - O Na + R - OH \\
O - R & O - R \end{array}$$

Figura 51 – Reação de monodealquilação de fosfonato.

A hidrólise alcalina dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) sintetizados por polimerização em *bulk* foi realizada pela mistura com hidróxido de sódio, metanol e álcool benzílico.

⁸⁶ Boutevin, B., Hervaud, Y., Jeanmaire, T., Boulahna, A. e Elasri, M.; Phosphorus, Sulfur and Silicon 2001; **174**; 1.

⁸⁷ Scholssman, A., Gibson, D. e Breuer, E.; Phosphorus, Sulfur and Silicon 1990; **49/50**; 81.

⁸⁸ Corbridge, D. E. C.; Phosphorus an outline of its chemistry, biochemistry and technology; 4ª Ed.; Elsevier; Amsterdan; p 342; 1990.

Na hidrólise dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) com diferentes composições, os copolímeros apresentaram comportamentos diferenciados em relação ao teor de grupos fosforados presentes.

Os copolímeros mais ricos em estireno, 10% VFDMbulk e 30%VFDMbulk, mostraram-se solúveis na mistura inicial e as soluções apresentaram-se levemente amareladas. Após a reação com o hidróxido de sódio, as soluções tornaram-se turvas e com aspecto perolizado. Após a filtragem e lavagem com etanol, as amostras apresentaram-se como um fino pó branco. Os polímeros obtidos foram analisados por espectroscopia infravermelho.

Os copolímeros 10% VFDMbulk e 30%VFDMbulk, parcialmente hidrolisados, não se mostraram solúveis em água, etanol, tetraidrofurano ou dimetil-sulfóxido.

As análises infravermelho mostraram um baixo grau de hidrólise dos copolímeros, pois não foram observadas absorções intensas para os grupos PO₃²⁻ em 1050 e 1135cm^{-1 45} e as absorções dos grupos P-O-CH₃, em 1030 e 1060cm⁻¹, mostravam-se presentes após a primeira hidrólise. Com o intuito de incrementar o teor de grupos iônicos nos copolímeros, procedeu-se a uma nova hidrólise. Esta etapa foi realizada, destilando-se o metanol.

A purificação dos copolímeros após a segunda hidrólise foi realizada, partindo-se da solubilização dos mesmos em DMF a quente. Como a mistura apresentou-se como uma fina dispersão dos polímeros na DMF, adicionou-se etanol na proporção de 1/9 de DMF/etanol, obtendo-se, assim, a completa solubilização do sistema. A precipitação dos copolímeros 10% VFDMbulk e 30%VFDMbulk hidrolisados foi obtida pela adição de gotas de HCI concentrado. Nenhum dos seguintes solventes testados foi capaz de precipitar os copolímeros hidrolisados: éter etílico, isopropanol, THF, propanona, butanona e pentanol.

Os espectros infravermelho dos copolímeros 10%VFDMbulk e 30%VFDMbulk não hidrolisados, após a primeira e a segunda hidrólises, encontram-se nas Figuras 52 e 53, respectivamente.



Figura 52 – Espectros infravermelho do copolímero 10%VFDMbulk, antes e após a hidrólise. Resolução 4 cm⁻¹; 64 acumulações.



Figura 53 – Espectros infravermelho do copolímero 30%VFDMbulk, antes e após a hidrólise. Resolução 4 cm⁻¹; 64 acumulações.

Observa-se, nos espectros, após a primeira e também após a segunda hidrólise, que a conversão dos grupos ésteres em sal foi parcialmente efetiva, pois

houve a diminuição das absorções típicas dos estiramentos do grupo P-O-CH₃ em 1030 e 1060cm⁻¹. A absorção de estiramento do grupo P=O em 1242cm⁻¹, relativo a ésteres, desloca-se para 1181cm⁻¹, como era de se esperar pela formação de ácidos e sais fosfônicos⁴⁵. Aparecem absorções de baixa intensidade entre 1050 e 1150 cm⁻¹, indicando a presença dos grupos PO₃²⁻⁴⁵. O aumento da polaridade e hidrofilia dos polímeros pode também ser evidenciado nas absorções típicas de estiramentos de ligações O-H nas regiões de 3400cm⁻¹ e no ombro formado na absorção em 1650cm⁻¹, referentes à água.

Os copolímeros mais ricos em grupos fosfonatos, a 50%VFDMbulk e 70%VFDMbulk, foram hidrolisados em sistema aberto para permitir a saída de metanol. Após a hidrólise alcalina, os copolímeros apresentaram-se na forma de pastas de coloração branca. O teor de grupos iônicos nestes copolímeros influencia fortemente a solubilidade, a ponto da purificação ter sido conduzida usando-se água quente como solvente. E mesmo em água quente, as amostras apresentaram-se gelificadas e só foram totalmente solubilizadas após a adição de pequena quantidade de acetonitrila. A precipitação dos polímeros ionizados foi conduzida com a adição de butanona, restando um pó fino e branco.

A hidrólise do PVFDM foi feita em solução 5% em massa de hidróxido de sódio em água quente. Ao final da reação, o polímero não precipitou em nenhum dos seguintes solventes: etanol, isopropanol, tetraidrofurano e pentan-1-ol. Diante da dificuldade de separação do PVFNa da solução, optou-se por separá-lo por diálise, seguida de liofilização da solução contendo o polímero iônico.

Estas mudanças drásticas de comportamento dos polímeros ionizados são esperadas. Dependendo do teor de grupos iônicos, os copolímeros apresentam comportamento que varia, desde anfifílico até hidrossolúvel.

4.10. Caracterização dos polímeros hidrolisados

Os polímeros hidrolisados 10%VFDMbulk, 30%VFDMbulk, 50%VFDMbulk, 70%VFDMbulk e P(VFDM)bulk, denominados 10%VFDMhidrol, 30%VFDMhidrol, 50%VFDMhidrol, 70%VFDMhidrol e P(VFNa), respectivamente, foram caracterizados por espectroscopia infravermelho, por calorimetria diferencial de varredura e análise termogravimétrica. O P(VFDM)bulk hidrolisado também foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de fósforo. Os espectros infravermelho desses copolímeros hidrolisados são apresentados na Figura 54.



Figura 54 – Espectros infravermelho dos copolímeros P(S-*co*-VFNa). Resolução 4 cm⁻¹; 64 acumulações.

Observa-se nas amostras mais ricas em fosfonatos, que o aumento do teor dos grupos ionizáveis P-O-H, causa uma forte e larga absorção a partir de 1800cm^{-1} . A absorção referente ao estiramento do grupo éster PO-CH₃ (1000 – 1100cm^{-1}) continua presente nos espectros pós-hidrólise, demonstrando que os copolímeros foram parcialmente hidrolisados. Já a absorção do estiramento da ligação P=O desloca-se para 1170cm⁻¹, devido às interações iônicas dos grupos PO⁻ Na^{+ 89}.

As temperaturas de transição vítrea dos polímeros hidrolisados, listadas na Tabela XI, mostram comportamento contrário ao dos polímeros não hidrolisados. Observa-se o incremento da Tg, com o aumento da concentração de grupos hidrolisados. Esse comportamento mostra que ocorreu a hidrólise dos polímeros e que a presença de grupos iônicos e suas interações deve dificultar as relaxações das cadeias poliméricas, afetando as respectivas temperaturas de transição vítrea. Comportamento similar foi reportado no estudo de Weiss e Wu⁴⁵.

Tabela XI – Tg dos polímeros P(S-*co*-VFNa) em relação às razões molares de VFDM no meio reacional e nos copolímeros.

Razão molar de	Razão molar de	Tg / °C dos copolímeros		
VFDM na mistura reacional	VFDM no copolímero	Não hidrolisados	Hidrolisados	
1,00	1,00	74	102	
0,70	0,39	103	120 e 232	
0,50	0,30	106	189	
0,30	0,14	114	133	
0,10	0,06	112	120	
0	0	111	-	

O copolímero 70%VFDM hidrolisado apresenta duas transições vítreas; a que ocorre em menor temperatura é atribuída a sítios ricos em unidades

⁸⁹ Emsley, J. e Hall, D.; The chemistry of phosphorus; Cap. 3; Harper & Row; New York; p. 78; 1976.

estirênicas, já a transição em maior temperatura é atribuída a sítios ricos em grupos fosforados, iônicos ou não. A presença de duas transições vítreas na amostra em questão sugere que, durante a polimerização das amostras mais ricas em VFDM, formaram-se pequenos blocos de unidades estirênicas e de unidades fosfonatos. A formação de blocos em polimerização radicalar reflete as diferenças entre as razões de reatividade dos monômeros.

As curvas termogravimétricas, em atmosfera inerte e oxidante, das amostras hidrolisadas são apresentadas nas Figuras 55 e 56, respectivamente. Observa-se, para ambos os ambientes, que a degradação térmica dos copolímeros hidrolisados torna-se mais complexa com o aumento do teor de fósforo.



Figura 55 – Curvas termogravimétricas dos copolímeros hidrolisados P(S-*co*-VFNa) em atmosfera inerte.



Figura 56 - Curvas termogravimétricas dos copolímeros hidrolisados P(S-*co*-VFNa) em atmosfera oxidante.

O copolímero com menor teor de VFDM, após a hidrólise apresenta uma única etapa de degradação térmica, que ocorre em temperaturas próximas de 400 °C. Este comportamento é o mesmo observado na degradação térmica do poliestireno (Figura 43).

Com o aumento do teor de grupos fosforados e iônicos, a degradação térmica torna-se mais complexa e ocorre mais de um processo. Os copolímeros mostram-se termicamente menos estáveis, pois perdem massa em temperaturas inferiores à do poliestireno e se degradam termicamente em até três etapas. Essas informações podem ser visualizadas nas curvas termogravimétricas diferenciais apresentadas nas Figuras 57 e 58, obtidas em atmosfera inerte e oxidante, respectivamente.



Figura 57 - Curvas termogravimétricas diferenciais (dm/dT) dos copolímeros hidrolisados P(S-*co*-VFNa) em atmosfera inerte.



Figura 58 - Curvas termogravimétricas diferenciais (dm/dT) dos copolímeros hidrolisados P(S-*co*-VFNa) em atmosfera oxidante.
Observa-se, nas Figuras 57 e 58, que a degradação dos copolímeros hidrolisados é mais simples em ambiente inerte do que em ambiente oxidante. O copolímero mais rico em unidades estirênicas, 10%VFDMhidrol, mostra um único processo de degradação térmica em temperaturas em torno de 270 ℃ (máximo do pico das curvas diferenciais), sendo inferior em aproximadamente 30 ℃, quando comparado ao primeiro evento de degradação do mesmo copolímero sob atmosfera inerte. O copolímero 30%VFDMhidrol apresenta três processos de perda de massa, nas temperaturas de 300 ℃, 400 ℃ e em temperatura pouco superior a 500 ℃.

Os copolímeros mais ricos em unidades fosforadas mostram diversos processos de degradação térmica em ambiente oxidante. Os copolímeros 50%VFDMhidrol e 70%VFDMhidrol apresentam perda de massa em temperaturas inferiores a 300 ℃, sendo que o 70%VFDMhidrol apresenta perdas de massa em altas temperaturas e próximas a 750 ℃.

A quantidade de resíduo sólido a 900 ℃, dos ensaios termogravimétricos para os polímeros hidrolisados e não hidrolisados são apresentados na Figura 59.

Os ensaios termogravimétricos mostram que há um aumento de resíduos, com o aumento do teor de grupos contendo fósforo independentemente da forma de polimerização, solução ou bulk, e também independente do fato de os copolímeros terem sido ou não, hidrolisados. Segundo Spirckel e colaboradores⁹⁰, o mecanismo de degradação dos polímeros pode ser interpretado a partir das diferentes energias de ligação presentes no polímero. Dessa forma, a ligação mais lábil é a ligação P-C, pois a mesma apresenta menor energia de ligação quando comparada às ligações C-C e P-O. Com a quebra da ligação P-C, os grupos fosforados, agora não mais ligados a cadeia polimérica, formam compostos pouco voláteis e há o incremento da quantidade de não voláteis na forma de sal de sódio.

⁹⁰ Spirckel, M., Regnier, N., Mortaigne, B., Youssef, B. e Bunel, C.; Polymer Degradation and Stability 2002; **78**; 211.



Figura 59 - Resíduos em % na temperatura de 900 °C dos copolímeros P(S-*co*-VFDM) hidrolisados e não hidrolisados, em função da razão molar de VFDM nos copolímeros e da atmosfera da análise. Amostras não hidrolisadas: (\diamond) Atmosfera inerte e (\blacksquare) atmosfera oxidante. Amostras hidrolisadas: (Δ) atmosfera inerte e (\blacktriangle) atmosfera oxidante.

A presença de oxigênio durante a degradação dos copolímeros hidrolisados não parece afetar a quantidade de resíduos de forma significativa. Resultados semelhantes foram observados por Wu e Weiss⁴⁵. Este fato pode ser originado do mecanismo proposto na Figura 34 (p 73), pois após a saída dos grupos fosforados, com a quebra da ligação P-C, a cadeia carbônica sofre decomposição térmica em ambiente inerte, formando olefinas que volatilizam. Em atmosfera oxidante, a fração carbônica dos copolímeros forma monóxido e dióxido de carbono.

Os espectros infravermelho do homopolímero P(VFDM)bulk e do produto obtido após a hidrólise P(VFNa) são apresentados na Figura 60.



Figura 60 – Espectros infravermelho do P(VFDM)bulk e do P(VFNa). Resolução 4 cm⁻¹; 64 acumulações.

O espectro do polímero iônico em relação ao do polímero não hidrolisado apresentam algumas diferenças, observa-se no espectro do polímero iônico o aparecimento de um ombro em 1130cm⁻¹ referente ao grupo PO₃²⁻, o não desaparecimento da absorção em 1060cm⁻¹, característica de estiramentos do grupo P-O-CH₃, mostra que a hidrólise alcalina não foi completa, e o deslocamento da absorção P=O de 1225cm⁻¹, do éster, para 1208cm⁻¹ do polímero fosfonato de sódio^{91, 92 e 45}. As absorções em 917 e 973cm⁻¹ do polímero hidrolisado podem ser atribuídas às ligações P-O-P ^{93 e 94}, possivelmente

⁹¹ Kakati, D. K.; Gosain, R. e George, M. H.; Polymer 1994; **35**; 398.

⁹² Aslan, A. e Bozkurt, A.; Journal of Power Sources 2009; **191**; 442.

⁹³ Bellamy, L. J.; The Infra-red Spectra of Complex Molecules; 2^a Ed.; Cap 18; Methuen & Co LTD; London; p 311; 1996.

⁹⁴ Emsley, J. & Hall, D., The Chemistry of Phosphorus – Environmental, organic, inorganic, biochemical and spectroscopic aspects, Cap 3; Harper & Row Publishers; London; p 78; 1976.

formadas durante a hidrólise alcalina do poli(vinilfosfonato de dimetila). Em suas análises de IV, Parvole e Jannasch⁹⁵ determinaram a presença de grupos pirofosfonatos em seus polímeros por ³¹P-RMN e atribuíram aos grupos P-O-H a absorção em 973cm⁻¹.

O P(VFDM)bulk e o produto hidrolisado P(VFNa) foram analisados por ¹H-RMN e os espectros encontram-se na Figura 61.



Figura 61 – Espectros de ¹H-RMN do P(VFDM) e do P(VFNa).

O sinal entre 4,6 e 4,7ppm é característico do solvente D₂O. O P(VFDM) apresenta dois conjuntos de sinais: o primeiro, de baixa intensidade e bastante largo, na região entre 0,9 e 2,5ppm, refere-se aos hidrogênios pertencentes à cadeia carbônica; a segunda absorção, em 3,7ppm, refere-se às metila dos grupos ésteres. Após a hidrólise, observa-se o aparecimento de novos sinais: o sinal localizado em 3,5ppm refere-se aos grupos metila de unidades monoésteres; o outro sinal, de menor intensidade, localizado na região de 3,0ppm, deve-se a impurezas formadas durante o processo de hidrólise, entre as quais poder-se-ia

⁹⁵ Parvole, J. e Jannasch, P.; Macromolecules 2008, **41**, 3893.

especular a formação de pirofosfonatos, resultado semelhante ao observado por Parvole e Jannasch⁹³. A presença de segmentos monoésteres e também de impurezas mostra que a reação de hidrólise alcalina não é total, gerando grande quantidade de unidades monoéster e também de produtos secundários.

O poli(vinilfosfonato de dimetila) e seu produto hidrolisado o P(VFNa) foram analisados por ³¹P-RMN e os espectros são mostrados na Figura 62.



Figura 62 – Espectros de ³¹P-RMN do P(VFDM) e do P(VFNa).

O P(VFDM) apresenta um único sinal em região pouco superior a 37ppm. Resultado semelhante foi observado por Komber e colaboradores⁹⁶. O produto hidrolisado apresenta vários sinais, que sugerem a presença de diferentes ambientes para o elemento fósforo no polímero hidrolisado.

Pode-se separar o espectro em três ambientes diferentes para o elemento fósforo: a primeira região, entre 36 e 42ppm, refere-se ao fósforo ligado aos grupos diésteres remanescentes da hidrólise; uma segunda região, entre 25 e 36ppm, deve-se ao fósforo pertencente a estruturas de monoésteres, ou seja, que

⁹⁶ Komber, H., Steinert, V. and Voit, B.; Macromolecules 2008; **41**; 2119.

sofreu hidrólise parcial; a última região, entre 18 e 25ppm, que apresenta os grupos totalmente hidrolisados.

Boutevin e colaboradores⁸⁶ estudaram diferentes fosfonatos metílicos, incluindo diésteres, monoésteres contendo um grupo ácido e também monoésteres contendo um sal de sódio. Os espectros de ressonância magnética de fósforo destes compostos apresentou sinais com maiores valores de deslocamento químico para o grupo diéster metílico e menores para o grupo monoiônico. A Tabela XII apresenta os deslocamentos químicos em ppm do elemento fósforo para os resultados obtidos por Botevin e também os relatados para a hidrólise básica do P(VFDM) deste trabalho.

Tabela XII – Deslocamentos químicos obtidos por ³¹P-RMN para fosfonatos de metila nas formas: diéster, monoéster com grupo ácido e monoéster com grupo sal de sódio ⁸⁶ e dos produtos da hidrólise básica do P(VFDM) deste trabalho.

Fosfonato	Deslocamento químico / ppm
CH ₃ -PO(OCH ₃) ₂	36
CH ₃ -PO(OCH ₃) OH	33
CH ₃ -PO(OCH ₃) (ONa)	27
[CH ₂ -CHP(O)(OCH ₃) ₂] _n	37*
[CH ₂ -CHP(O)(OCH ₃)(ONa)] _n	33*
[CH ₂ -CHP(O)(ONa) ₂] _n	22,5*

* Sinais de maior intensidade (Figura 62).

Pretula e colaboradores⁹⁷ estudaram a transesterificação de fosfonatos de dialquila e observaram que o deslocamento químico do fósforo é dependente do grupo alquila do éster, que os fosfonatos diésteres apresentam sinais a valores superiores de δ , bem como os grupos monoésteres, ácidos e iônicos, apresentam sinais a valores inferiores de δ .

A complexidade do espectro de ressonância de fósforo do polímero P(VFNa) pode ter diversas origens, dentre as quais podem-se citar:

- a existência de átomos de fósforo em grupos diéster, monoéster + ácido, monoéster + sal de sódio, e também sal dissódico;
- a ocorrência de reações secundárias que poderiam gerar compostos diferentes dos esperados, como os pirofosfonatos que possuem sinais diferenciados próximos dos respectivos fosfonatos ^{95, 98 e 99}.

5 - Conclusão

A copolimerização radicalar em solução entre o poliestireno e o ácido vinilfosfônico foi realizada com sucesso. Esta constatação deve-se a alterações nas propriedades físicas e químicas dos copolímeros obtidos, como o aspecto após a polimerização (solução com maior viscosidade), a diminuição da massa molar e aumento da Tg, com o incremento de AVF na mistura reacional. Pode-se ainda ser citados o aumento na temperatura de taxa máxima de degradação e no teor de resíduos a 900 ℃, com o aumento do teor de AVF no meio reacional. No entanto, a inserção de grupos AVF foi baixa, como se pode comprovar pelos espectros infravermelho dos copolímeros, devido à baixa razão de reatividade deste monômero.

⁹⁷ Pretula, J., Kaluzynski, K., Szymanski, R. and Penczeck, S.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 1999; **37**; 1365.

⁹⁸ Boulet, C. A. and D'Agostino, P. A.; Phosphorus, Sulfur, and Silicon 1995; **104**;
93.

⁹⁹ Zgani, I., Menut, C., Seman, M., Gallois, V., Laffont, V., Liautard, J., Liautard, J-P., Criton, M., and Montero, J-L.; Journal of Medicine Chemistry 2004; **47**; 4600.

Com o intuito de aumentar o teor de grupos fosforados aos copolímeros, optou-se pela copolimerização radicalar em *bulk* e em solução do estireno com o vinilfosfonato de dimetila. Os copolímeros P(S-*co*-VFDM) foram sintetizados em diferentes composições, tanto em solução como em *bulk*. As razões de reatividade r_S e r_{VFDM} de estireno e vinilfosfonato de dimetila, respectivamente, embora bastante diferente, não impediram a obtenção de copolímeros, embora suas influências sobre o rendimento, a massa molar e outras propriedades sejam notórias. Copolímeros ricos em VFDM apresentaram menor massa molar e temperatura de transição vítrea, porém, maior temperatura de máxima taxa de decomposição e maior teor de resíduos a 900 ℃.

Ainda como conseqüência da grande diferença de razão de reatividade e de possíveis reações secundárias, os copolímeros mais ricos em unidades fosforadas sintetizados em *bulk* apresentaram distribuição multimodal de massas molares. Copolímeros obtidos em solução ou em *bulk* mostraram diferenças no comportamento frente à degradação térmica dos copolímeros, sugerindo que haja diferenças nas suas estruturas. O método de polimerização também afetou o comportamento da Tg e do teor de resíduos.

O primeiro objetivo, ainda na gênese do projeto, foi o de obtenção de um polímero iônico (ionômero/polieletrólito) baseado em estireno e unidades fosfônicas. Isto foi possível, hidrolisando os copolímeros P(S-*co*-VFDM) e P(VFDM) em meio alcalino, o que resultou em uma mistura de unidades não hidrolisadas, em monoéster e em sal dissódico.

A hidrólise básica levou a mudanças drásticas nas propriedades dos polímeros em solução, cujo caráter variou de polímero anfifílico a hidrossolúvel.

Portanto, o objetivo deste projeto, que era o de sintetizar polímeros com grupos iônicos, foi atingido. Copolímeros de estireno com grupos fosfonatos de sódio foram obtidos a partir da exploração de diferentes rotas: a copolimerização entre S e AVF, e a copolimerização entre S e VFDM, seguida de hidrólise básica.

6 – Referências

1 - Billmeyer, Fred W.; Textbook of Polymer Science; 3^a. Ed.; John Wiley & Sons; p 3; 1984.

2 - Tager, A.; Physical Chemistry of Polymers; Mir Publishers; Moscou; 1978.

3 - Liepins, R; Surles, J.R.; Morosoff, N.; Stannett, V.; Duffy, J.J. e Day, F.H.; Journal of Applied Polymer Science 1978; **22**; 2403.

4 - Liu, Y-L; Hsiue, G-H; Chiu, Y-S; Jeng, R-J e Ma, C.; Journal of Applied Polymer Science 1996; **59**; 1619.

5 - Gallo, J. B. e Agnelli, J. A. M.; Polímeros: Ciência e tecnologia 1998; Jan/mar;
23.

6 - Kabanov, V. A., Efendiev, A. A. e Orujev, D. D.; Journal of Applied Polymer Science 1979; **24**; 259.

7 - David, G., Hervaud, Y. e Boutevin, B.; Phosphorus, Sulfur and Silicon 2004;179; 2627.

8 - Kobayashi, S., Kadokawa, J-i., Yen, I-F. e Shoda, S-i.; Macromolecules 1989;22; 4390.

9 - Kobayashi, S., Kadokawa, J-i., Yen, I-F., Uyama, H. e Shoda, S-i.; Macromolecules – Notes 1992; **25**; 6690.

10 - Kadokawa, J-i., Yen, I-F., Shoda, S-i.; Uyama, H. e Kobayashi, S.; Polymer Journal 1992; **24**; 1205.

11 - Jin, S. e Gonsalves, K. E.; Macromolecules 1998; **31**; 1010.

12 - Kolesnikova, D. V. e Ustrekhova, O. A.; Russian Journal of Applied Chemistry 1993; **66**; nº5 - parte 2; 969.

13 - Kolesnikova, D.V.; Sembai, E. I. e Gefter, E. L.; Russian Journal of Applied Chemistry 1994; **67**; nº8 - parte 2; 1204.

14 - Roy, S. e Maiti, S.; Journal of Applied Polymer Science 2001; 81; 785.

15 - Avci, D. e Mathias, L. J.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2002; **40**; 3221.

16 - Inagaki, N., Goto, K. e Katsuura, K.; Polymer 1975; 16; 641.

17 - Troev, K., Kossev, K. e Tortopov, D.; European Polymer Journal 1994; **30**; 757.

18 - Arcus, C. L. e Matthews, R. J. S.; Journal of Chemical Society 1956; 4607.

19 - Mayo, F. R. e Walling, C.; Chemical Reviews 1950; **46**; 191.

20 - Mitchell, M. C., Taylor, R. J. e Kee, T. P.; Polyhedron 1998; 17; 433.

21 - Banks, M.; Ebdon, J. R. e Johnson, M.; Polymer 1994; 16; 3470.

22 - Kossev, K., Vassilev, A., Popova ,Y., Ivanov, I. e Troev, K.; Polymer 2003; **44**; 1987.

23 - Shu, W. J., Perng, L.H., Chin, W. K. e Hsu, C. Y.; Journal of Macromolecular Science, Part A, Pure and Applied Chemistry 2003; **A-40**; 897.

24 - Canadell, J., Hunt, B. J., Cook, A. G., Mantecón, A. e Cádiz, V.; Polymer Degradation and Stability 2007; 92; 1482.

25 - Canadell, J., Hunt, B. J., Cook, A. G., Mantecón, A. e Cádiz, V.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2006; **44**; 6728.

26 - Wyamn, P., Crook, V., Ebdon, J., Hunt, B. e Joseph. P.; Polymer International 2006; **55**; 764.

27 - Price, D., Cunliffe, L. K., Bullet, K. J., Hull, T. R., Milnes, G. J., Ebdon, J. R., Hunt, B. J. e Joseph, P.; Polymer Degradations and Stability 2007; **92**; 1101.

28 - Storey, R. F. e George, S. E. , Multiphase Polymers: Blends and Ionomers, Utracki L. A. e Weiss R. A. (eds), ACS Symposium Series 395, Washington, Ch 13, p. 330, 1989.

29 - Lundberg, R. D.; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; Ionic Polymers; Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I. (Ed-in-Chief); *V*ol.8; New York; 2^a Ed.; p 393; 1987.

30 - Weil, E. D.; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; Phosphorus containing polymers; Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I. (Ed-in-Chief); Vol.11; New York; 2^a Ed.; p 92; 1988.

31 - Anstice, H. M. e Nicholson, J. W.; Journal of Materials Science – Materials in Medicine 1995; **6**; 420.

32 - Ellis, J. e Wilson, A. D.; Dental Materials 1992; 8; 79.

33 - Braybrook, J. H. e Nicholson, J. W.; Journal of Materials Chemistry 1993; **3**; 361.

34 - Akinmade, A. O., Braybrook, J. H. e Nicholson, J. W.; Journal of Materials Science Letters 1994; **13**; 91.

35 - Wang, C. e Paddison, S. J.; Physical Chemistry Chemical Physics 2010; **12**; 970.

36 - Hui, X. e Xizhang, H.; Polymer Bulletin 1998; **40**; 47.

37 - Kim, H-S., Nah, Y-H., Kim, J-S.,Yu, J-A. e Lee, Y.; Polymer Bulletin 1998; **41**; 569.

38 - Kim, J-S, Kim, H-S, Nah, Y. H. e Eisenberg, A.; Polymer Bulletin 1998; **41**; 609.

39 - Chen. D., Zheng. Q., Liu. F., Xu. K. e Chen. M.; Journal of Thermoplastic Composite Materials 2010; **23**; 175.

40 - Subianto, S., Choudhury, N. R. e Dutta, N. K.; Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 2008; **46**; 5431.

41 - Efendiev, A. A., Orujev, D. D. e Sidorchuk, I. I.; Reactive Polymer 1983; **1**; 295.

42 - Zhou, X., Goh, S. H., Lee, S. Y. e Tan, K. L.; Polymer 1997; 21; 5333.

43 - Trocimczuk, A. W. e Jasierska, J.; Polymer 1997; 38; 2431.

44 - Weiss, R. A.; Journal Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 1990; **18**; 2887.

45 - Wu, Q. e Weiss, R. A.; Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2004; **42**; 3628.

46 - Wu, Q. e Weiss, R. A.; Polymer 2007; 48; 7558.

47 - Tirrel D. A.; Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reaction & Application of Polymer – Copolymer Composition; Allen, G., Bevington, J. C. e Eastmond, G. C. (eds); Pergamon Press; Vol. 13; Oxford; USA; 1989; p 195.

48 - Hamielec, A. E., MacGregor, J. F. e Penlidis, A.; Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reaction & Application of Polymer - Copolymerization; Allen, G., Bevington, J. C. e Eastmond, G. C. (eds); Pergamon Press; Vol. 3; Oxford; USA; 1989; p 17.

49 - Mayo, F. R. e Lewis, F. M.; Journal American Chemical Society 1944; **66**; 1594.

50 - Kelen, T. e Tüdős, F. T.; Journal Macromolecular Science-Chemistry 1975; 1;
1.

51 - Tüdõs, F. T., Kelen, T., Földes-Berezsnich, e Turssányi, B.; Journal Macromolecular Science-Chemistry 1976; **8**; 1513.

52 - Ziaee, F. e Nakoomanesh, M.; Polymer 1998; 39; 203.

53 - Reactanus, S. e Stadler, R.; Polymer Bulletin 1994; 32; 373.

54 - Charles J. Pouchet; The Aldrich Infrared Spectra- Edition III 1995; 514.

55 - Bingöl,B., Strandberg, C., Szabo, A., e Wegner, G.; Macromolecules 2008, **41**, 2785.

56 - Smith, A., Sridhar, S. e Khan, A. A.; Journal of Membrane Science 2003; 223;63.

57 - Huang, H., Zhang, J., Wei, D., Hu, F., Zheng, A. e Xiao. H.; Polymer Bulletin 2008; **60**; 477.

58 - Canadell, J., Hunt, B. J., Cook, A. G., Mantecón, A. e Cádiz, V.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2006; **44**; 6728.

59 - Shu, W. J., Perng, L.H., Chin, W. K. e Hsu, C. Y.; Journal of Macromolecular Science, Part-A: Pure and Applied Chemistry 2003; **40**; 897.

60 - Cochez, M., Ferriol, M., Weber, J. V., Chaudron, P., Oget, N. e Mieloszynski, J. L., Polymer Degradation and Stability 2000, **70**, 455.

61 - Nishikubo, T.; Kudo, H.; Kameyama, A.; Sasaki, M.; Tsuchida, S. e Minegishi, S.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2002; **40**; 3835.

62 - Maiti, S. e Roy, S.; Polymer 1998; 39; 3809.

63 - Nishikubo, T.; Kameyama, A.; Komatsu, S. e Minegishi, S.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 1999; **37**; 959.

64 - Atkinson R., Tuazon, E. C. e Ashman, S. M.; Journal of Physical Chemistry 2005; **109**; 11828.

65 - Santos, L. E. P. e Felisberti, M. I.; Copolimerização de estireno com ácido vinilfosfônico e dimetil éster do ácido vinilfosfônico 1997; Anais do 4° Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador-BA, 46.

66 - Santos, L. E. P e Felisberti, M. I.;Copolimerização de estireno e vinilfosfonato de metila 1998; Anais do VI Simpósio Latinoamericano de Polimeros, IV Congresso Iberoamericano de Polímeros e IV Simpósio Chileno de Fisicoquímica de Polímeros; Viña Del Mar; Chile; 247.

67 - Kannan, P. e Kishore, K.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 1990; **28**; 3481.

68 - Komber, H., Steinert, V. e Voit, B.; Macromolecules 2008, 41, 2119.

69 - Liu, Y-L, Hsiue, G-H, Chiu, Y-S, Jeng, R-J e Ma, C.; Journal of Applied Polymer Science 1996; **59**; 1619.

70 - Myrex, R. D., Farmer, B., Gray, G. M., Wright, Y-J, Dees, J., Bharara, P. C., Byrd, H. e Branham, K. E.; European Polymer Journal 2003; **39**; 1105.

71 - Senhaji, O., Robin, J. J., Achchoubi, M., e Boutevin, B.; Macromolecular Chemistry and Physic 2004; **205**; 1039.

72 - Wang, G-A., Wang, C-C. e Chen, C-Y.; Polymer Degradation and Stability 2006; **91**; 2683.

73 - Ebdon, J. R., Price, D., Hunt, B. J., Joseph, P., Gao, F., Milnes, G. J. e Cunliffe, L. K.; Polymer Degradation and Stability 2000; **69**; 267.

74 - Lambla, M.; Compreensive Polymer Science – First Supplement - Reactive Processing of Thermoplastic Polymers Allen, G. (Ed. Board), Aggarwal, S. L. e Russo, S. (Vol. Ed.); Pergamon Press, Oxford; p 622; 1992.

75 - Nauman, E. B.; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering – Bulk Polymerization; Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G. (Ed. Board), Kroschwitz, J. I. (Ed.-in-Chief); Wiley; New York; Vol. 2; p 500; 1985.

76 - Ebewele, R. O.; Polymer Science and Technology; CRC Press, London; p 250; 2000.

77 - Dufau, C. e Sturtz, G.; Phosphorus, Sulfur and Silicon 1992, 69, 93.

78 - Jakubowski, W., Tsarevsky, N. V., Higashihara, T., Faust, R. e Matyjaszewski, K.; Macromolecules 2008; **41**; 2318.

79 - Vijayaraghavan, R. e MacFarlane, D. R. ; Macromolecules 2007; 40; 6515.

80 - Wurm, F., Wilms, D., Klos, J., Löwe, H. e Frey, H.; Macromolecular Chemistry and Physics 2008; **209**; 1106.

81 - Bingöl, B., Hart-Smith, G., Barner-Kowollik, C. e Wegner G.; Macromolecules 2008; **41**; 1634.

82 - Schulz, D. N. e Tate, D. P., Encyclopeia of Chemical Technology – Copolymers; Kirk-Othmer (eds); John Wiley & Sons; New York; Vol. 6, 3^ª Ed., p 798; 1979.

83 - Spirckel, M., Regnier, N., Mortaigne, B., Youssef, B. e Bunel, C.; Polymer Degradation and Stability 2002; **78**; 211.

84 - Proice, D., Bullet, K. J., Cunliffe, L. K., Hull, T. R., Milnes, G. J., Ebdon, J. R., Hunt, B. J. e Joseph, P.; Polymer Degradation and Stability 2005; **88**; 74.

85 - Muray, B. J.; Journal of Polymer Science: Part C 1967; 16; 1869.

86 - Boutevin, B., Hervaud, Y., Jeanmaire, T., Boulahna, A. e Elasri, M.; Phosphorus, Sulfur and Silicon 2001; **174**; 1.

87 - Scholssman, A., Gibson, D. e Breuer, E.; Phosphorus, Sulfur and Silicon 1990; 49/50; 81.

88 - Corbridge, D. E. C.; Phosphorus an outline of its chemistry, biochemistry and technology; 4ª Ed.; Elsevier; Amsterdan; p 342; 1990.

89 - Emsley, J. e Hall, D.; The chemistry of phosphorus; Cap. 3; Harper & Row; New York; p. 78; 1976.

90 - Spirckel, M., Regnier, N., Mortaigne, B., Youssef, B. e Bunel, C.; Polymer Degradation and Stability 2002; **78**; 211.

91 - Kakati, D. K.; Gosain, R. e George, M. H.; Polymer 1994; 35; 398.

92 - Aslan, A. e Bozkurt, A.; Journal of Power Sources 2009; 191; 442.

93 - Bellamy, L. J.; The Infra-red Spectra of Complex Molecules; 2^a Ed.; Cap 18; Methuen & Co LTD; London; p 311; 1996.

94 - Emsley, J. & Hall, D., The Chemistry of Phosphorus – Environmental, organic, inorganic, biochemical and spectroscopic aspects, Cap 3; Harper & Row Publishers; London; p 78; 1976.

95 - Parvole, J. e Jannasch, P.; Macromolecules 2008, 41, 3893.

96 - Komber, H., Steinert, V. and Voit, B.; Macromolecules 2008; 41; 2119.

97 - Pretula, J., Kaluzynski, K., Szymanski, R. and Penczeck, S.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 1999; **37**; 1365.

98 - Boulet, C. A. and D'Agostino, P. A.; Phosphorus, Sulfur, and Silicon 1995; **104**; 93.

99 - Zgani, I., Menut, C., Seman, M., Gallois, V., Laffont, V., Liautard, J., Liautard, J-P., Criton, M., and Montero, J-L.; Journal of Medicine Chemistry 2004; **47**; 4600.

7 - Anexos

Documentação recebida da Hoechst (Suzano/SP-Brasil) acerca do monômero ácido vinilfosfônico e do éster vinilfosfonato de dimetila.

• Dados técnicos: AVF.

Pureza	mínimo de 90%	
Massa molar	108 g/mol	
Fórmula empírica	$C_2H_5O_3P$	
Temperatura de solidificação	< 36 ℃	
Densidade	1,37 g/cm³ (30 ℃)	
Água	_< 1%	
Estabilizante (Hidroquinona)	_não apresenta	
Aparência	_sólido amarelado pálido	
<u>Certificado de Análise – realizado pelo Analytisches Labor – Forschung</u>		
Aliphaten.		
Data	24 de Agosto de 1995	
Hoechst Número da ordem	_55 90 83 86 00	
Número do cliente	Tel.16.08.1995/ Hoechst do Brasil	
Nome do produto	Ácido vinilfosfônico pureza 90%	
A amostra foi analisada por NMR método de análise nº.: HN825		
Resultados:		
Analise % (massa/massa	93,02	
(B) polímeros desconhecidos	0,32	
(E) ViP(O)(OH)OCH ₃ CH ₂ P(O)(OH) ₂	0,26	
(G) ViP(O)(OH)(OCH ₃)	0,65	
(I) ViP(O)(OH)OP(O)(OH)Vi	1,03	
(J) ViP(O)(OH)OP(O)(OH) ₂	0,13	
(K) H ₃ PO ₃	0,45	
(M) CH ₃ OP(O)(OH) ₂	0,06	
(N) H ₃ PO ₄	3,68	
(P) monômeros desconhecidos	0,39	

• Dados técnicos: VFDM

 <u>Certificado de Análise – realizado pelo F & E Feinchemikelien – Analytik</u> <u>Werk Höechst.</u>

Data	15 de Dezembro de 1995	
Hoechst Número da ordem	_55 94 54 01 00	
Número do cliente	Faxv. 4.12.95 / Hoechst/Br	
Nome do produto	Vinilfosfonato de dimetila	
	85%	
A amostra foi analisada por GC método de análise nº.: 244		
Resultados:		
Análise % (massa/massa)	_97,3	
Fosfonato de trimetila	1,8	