

MARIA ISABEL TAVARES PINHEIRO

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO
DO POLIACRILONITRILO
PELA LUZ DE XENON

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

MAIO — 1971

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

LABORATÓRIO QUÍMICO

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO POLIACRILONITRILO PELA LUZ DE XENON

Relatório do trabalho de Seminário de
QUÍMICA ORGÂNICA MACROMOLECULAR

apresentado por
MARIA ISABEL TAVARES PINHEIRO

Supervisor: Doutor Manuel Alves da Silva

MAIO — 1971

Ao iniciar o presente trabalho, desejo manifestar o meu agra
decimento, ao Director do Laboratório Químico, Professor Doutor A.J.
Andrade de Gouveia pelo interesse sempre manifestado; ao Doutor Ma-
nuel Alves da Silva pela orientação e muitas sugestões que contribui
ram para tornar a sua realização menos difícil; à Dr.^a Maria Helena
Mendes Gil pela ajuda concedida nalgumas determinações experimentais;
ao Dr. Alfredo P. Gouveia por todos os esclarecimentos prestados e pe
la prontidão com que sempre me atendeu; à Dr.^a Maria Gabriela S. Fi-
gueiredo pela valiosa colaboração nas determinações de espectrosco-
pia de ultravioleta; e ao Acondicionamento e Laboratório Têxtil da
Covilhã, em particular à Dr.^a Maria Fernanda Calado, pela atenção dis
pensada na irradiação das diferentes amostras.

Maria Isabel Tavares Pinheiro

}

ÍNDICE

pág.

I PARTE

A - FOTODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS - Generalidades	7
B - O ACRILONITRILLO	
1. Descoberta e aplicações	10
2. Métodos de preparação do acrilonitrilo	11
3. Purificação do acrilonitrilo	14
4. Propriedades físicas do acrilonitrilo	14
5. Propriedades químicas do acrilonitrilo	16
C - O POLIACRILONITRILLO	
1. Natureza e aplicações	24
2. Métodos de polimerização do acrilonitrilo	25
3. Propriedades físicas gerais do poliacrilonitrilo	27
4. Estrutura e taticidade do cristal de poliacrilonitrilo	29
D - TEORIAS SOBRE A FOTODEGRADAÇÃO DO POLIACRILONITRILLO	31
E - OBJECTIVO DO TRABALHO	34

II PARTE

A - PARTE EXPERIMENTAL

1. Planeamento das experiências	37
2. Materias utilizados	37
3. Preparação dos filmes de poliacrilonitrilo	40
4. Irradiação dos filmes	40

5. Espectroscopia de absorção de infravermelho	42
6. Espectroscopia de absorção de ultravioleta	48
7. Ensaio viscosimétricos	56
B - RESULTADOS	
1. Espectros de absorção de infravermelho	61
2. Espectros de absorção de ultravioleta	61
3. Ensaio viscosimétricos	62
C - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	67
BIBLIOGRAFIA	77

I PARTE

DA
A - FOTODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS - Generalidades¹

O interesse pela fotodegradação^{da} de polímeros surgiu praticamente com o aparecimento dos plásticos comerciais, por se ter reconhecido cedo, que os componentes da luz solar visível e ultravioleta são um importante factor deteriorante. No entanto, não se conseguiu esclarecer logo qual o efeito separado do calor, da luz, do oxigénio e de outros factores, no processo deteriorante dos polímeros, pois que o fenómeno degradativo é o resultado da interacção de todos estes agentes.

Por volta de 1950, começou a dar-se importância preponderante ao efeito das radiações de alta energia, em plásticos de toda a espécie. É importante referir isto, neste momento, visto que a diferença entre as várias formas de radiação de alta energia e a luz visível e ultravioleta, reside essencialmente na energia dos fotões, o que, certamente, levará a relações entre os dois efeitos. Em linhas gerais, inteiramente qualitativas, parece que a afinidade existente entre a fotodegradação e a degradação por radiação de alta energia, é bastante semelhante à que existe entre degradação térmica e mecânica.

No caso da degradação térmica, por acção da temperatura, as ligações mais fracas da molécula, são as que quebram primeiro e compreende-se, portanto, especialmente a temperaturas não muito elevadas, que esta degradação esteja associada a estruturas perfeitamente

1. GRASSIE, N., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 4, 647 (1966).

determinadas. A degradação mecânica é muito menos selectiva e a dependência da estrutura química é muito menor; as moléculas são fragmentadas por acção da força aplicada.

Por analogia, poderá então dizer-se que os fotões da radiação de alta energia fragmentam as moléculas do polímero duma maneira muito menos selectiva que os fotões da luz visível de baixa energia e os fotões ultravioleta envolvidos na fotodegradação. Não deve surpreender que assim suceda pois que a energia destes últimos fotões é da ordem dos que são absorvidos por estruturas insaturadas.

Como seria de esperar, o poder dum polímero para fotodegradar-se aumenta, quando diminui o comprimento de onda da radiação incidente, isto é, na medida em que a energia dos fotões aumenta.

Quando as ligações químicas são quebradas, por absorção de radiação, formam-se primeiramente radicais livres e o modo como esses radicais interaccionam, determina a natureza das reacções subsequentes. Mas as reacções dos radicais formados e consequentemente todo o processo de degradação, dependem, para além da natureza química do material em questão, do seu estado físico. É evidente que o processo degradativo deve ser bastante diferente quando os radicais primários são móveis, como sucede em solução, ou quando a reacção tem lugar num filme rígido.

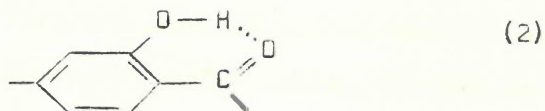
Na presença de oxigénio são possíveis reacções de radicais de oxigénio. Se elas se tornarem significativas o processo pode reduzir-se, no caso extremo, a uma oxidação fotoiniciada. No entanto, a probabilidade de isto acontecer está intimamente associada com a natureza física do polímero, pois que esta determina a quantidade de oxigénio necessária para que isto suceda.

Nos últimos anos alguns plásticos comerciais mais comuns foram estabilizados contra os efeitos prejudiciais da luz, por adição de compostos com grupos susceptíveis de absorver a radiação nos com-

primentos de onda activos. Os compostos deste tipo mais vulgares são as 2-hidroxibenzofenonas substituídas, como a 2-hidroxi-4,4'- dimetoxibenzofenona (1)



Os compostos 2,2'-dihidroxi absorvem ainda mais fortemente no ultravioleta próximo, mas tendem a ter coloração amarela, que representa uma desvantagem. O salicilato de fenilo mostrou-se igualmente eficaz em certos sistemas. Todos estes compostos contêm anéis aromáticos com grupos carbonilos substituintes, em posição orto uns relativamente aos outros, e julga-se que são os electrões do átomo de Hidrogénio ligado em estrutura de quelato (2) os responsáveis pela absorção da radiação activa.



Outro processo simples de protecção de polímeros, consiste na filtração da radiação nas camadas exteriores do material. Deste modo, pode proteger-se a massa do polímero, sacrificando as camadas da superfície.

B - O ACRILONITRILLO

1. DESCOBERTA E APLICAÇÕES

Os polímeros de acrilonitrilo são de particular importância na fabricação de fibras sintéticas, elastômeros e plásticos.

O acrilonitrilo foi descoberto em 1893, por Moureu², que o preparou por desidratação da acrilamida ou do etileno cianidrina, com pentóxido de fósforo.



Embora o acrilonitrilo seja susceptível de sofrer muitas reações químicas e prontamente polimerizável por numerosos iniciadores, não teve grande aplicação até à segunda Guerra Mundial. Mas como o tempo da guerra exigira um aumento de borrachas resistentes a óleos, o acrilonitrilo encontrou então, a sua primeira utilização comercial: foi usado como comonomero com o butadieno, para dar a bem conhecida Buna-N ou borracha de nitrilo. A firma alemã I.G. Farbenindustrie desenvolveu o processo do acetileno (que será exposto seguidamente) para a preparação do acrilonitrilo com esse fim. A produção nos Estados Unidos começou em 1940, e expandiu-se rapidamente nos anos seguintes, com vista à produção de borrachas de nitrilo.

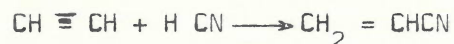
Devido ao desenvolvimento das fibras sintéticas, por volta de 1948, a indústria das fibras acrílicas sofreu incremento considerável e constitui, presentemente, a maior aplicação comercial deste monômero.

2. MOUREU, C., Bull. Soc. Chim. France 2 (3), 424 (1893).

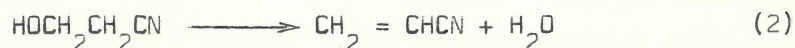
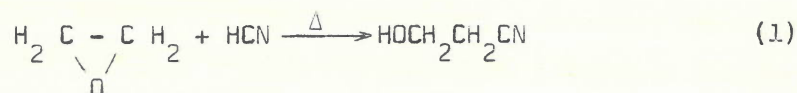
2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO ACRILONITRILO

Os métodos mais importantes para a produção do acrilonitrilo são ³:

a) Por adição directa de cianeto de hidrogénio ao acetileno, na presença dum catalizador conveniente, como o cloreto cuproso, o mais usado, que deve ser dissolvido em solução aquosa de cloreto de amónio e acidificada com ácido clorídrico. A reacção realiza-se normalmente à temperatura de 70-90° C.



b) Por acção do óxido de etileno sobre o cianeto de hidrogénio, com formação de etileno-cianidrina como intermediário



A reacção (1) é realizada em fase líquida, na presença de catalizadores alcalinos como cianetos alcalino-terrosos, hidróxidos ou aminas com impedimento estéreo (que não reagem com o óxido de etileno). É necessário um solvente para controlar a temperatura visto a reacção ser fortemente exotérmica. Pode usar-se, para esse fim, etileno-cianidrina ou água. A reacção de desidratação (2), é conduzida a 200° C (embora se possam usar temperaturas até 350° C), na fase líquida, na presença dum catalizador alcalino como formato de sódio ou óxido de cálcio.

3. BAMFORD, C.H., and G.C.EASTMOND, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1, 374 (1964).

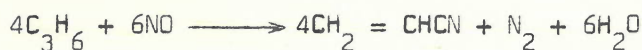
Este processo foi utilizado pela primeira vez pela firma American Cyanamid Co. (U.S.A.) em 1940.

c) O mesmo acrilonitrilo pode ser obtido a partir do propileno e do amoníaco. Por ter sido muito desenvolvido pela firma Standard Oil de Ohio (Sohio), este processo é conhecido por processo Sohio, e compreende uma reacção num só estado, entre o propileno, a amónia e o oxigénio, representada pela equação



Os catalizadores adequados para esta reacção, são sais de bismuto, de estanho e de antimónio, dos ácidos molibdénicos ou fosfomolibdénicos. Destes, o fosfomolibdato de bismuto é o preferido. A relação molar, mais conveniente entre a amónia e o propileno é de 1:1; se se usar uma proporção inferior de amónia, forma-se uma grande quantidade de acroleína. Pode usar-se tanto o oxigénio como o ar, mas o ar é certamente o preferido por se tornar um ponto de partida mais económico. Verificou-se também que a presença de água exerce um efeito benéfico na formação de acrilonitrilo, e por isso se adiciona sempre em quantidade equivalente à do propileno, mas o mecanismo ainda não foi esclarecido. O processo Sohio pode realizar-se num grande intervalo de temperaturas, desde 290 a 540°C; a temperatura normalmente escolhida anda à volta de 450°C. A pressão também é importante e deve ser de duas a três atmosferas.

d) A Du Pont de Nemours, apresenta um processo baseado no propileno e óxido nítrico



Usando um catalizador de prata a cerca de 700°C, a produção de acrilonitrilo parece ser semelhante à do processo Sohio.

e) Obtem-se ainda o acrilonitrilo por desidratação do lactonitrilo (2-hidroxi-propionitrilo).

O lactonitrilo é preparado por adição de cianeto de hidrogénio ao acetaldeído



Consegue-se a conversão do lactonitrilo em acrilonitrilo, injectando uma mistura de lactonitrilo e ácido fosfórico a 85%, num reactor a 600-620° C. O rendimento calculado a partir do lactonitrilo anda à volta de 90%.

O processo Knapsack, baseado nestas reacções, foi realizado na Alemanha, mas não é competitivo, no custo de base, com o processo Schio, que é, sem dúvida, o mais utilizado.

Embora sem interesse comercial, o acrilonitrilo pode ser produzido por outros processos - a saber:

f) Acroleína, amónia e ar



g) Acetonitrilo e formaldeído



h) Ácido acrílico e amónia



i) Desidrogenação da alilamina por reacção com o oxigénio



3. PURIFICAÇÃO DO ACRILONITRILO

O acrilonitrilo é produzido em escala química com impurezas não interferentes, pelo menos dum modo aparente. Habitualmente é armazenado na presença duma pequena concentração de inibidor de polimerização, que necessita de ser removido quando se pretente proceder a essa polimerização. Os inibidores mais usados, por se mostrarem mais eficientes, são a amônia e o éter monoetílico da hidroquinona. Qualquer deles pode ser removido por destilação simples.

4. PROPRIEDADES FÍSICAS DO ACRILONITRILO

O acrilonitrilo puro é um líquido incolor, fluido, com odor característico muito penetrante.

Dá-se seguidamente uma tabela das propriedades físicas mais notórias deste importante monômero^{3,4}.

Propriedades	Valor
Peso molecular	53,03
Ponto de ebulição a 760 mm, °C	77,3
Variação do p.e./mm pressão, °C	0,043
Ponto de congelação, °C	-83 a -84
Densidade a 20 °C	0,8060

4. FUGATE, W.O., Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer), 1, 338 (1963).

Propriedades	Valor
Densidade a 25 °C	0,8004
a 41 °C	0,7839
Densidade de vapor (teórica)	1,83 (ar = 1,0)
Índice de refração	
n_D^{20}	1,3911
n_D^{25}	1,3884
Pressão de vapor, aproximada, mm	
a 0 °C	40
a 20 °C	80
a 40 °C	200
a 60 °C	440
a 80 °C	815
Momento de dipolo, D	3,88
Pressão crítica, atm.	34,9
Temperatura crítica, °C	246
Tensão superficial a 24 °C, dynes/cm	27,3
Constante dielétrica a 33,5 megaciclos	38
Calor específico, cal/g	0,50 ± 0,03
Calor de combustão	
K cal/mole	420
cal/g	7925
Calor de polimerização, Kcal/mole	17,3 ± 0,5
Mistura explosiva com ar, % por volume	
limite inferior	3,05
limite superior	17,0 ± 0,5

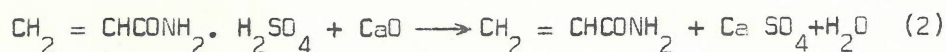
O acrilonitrilo é solúvel em muitos solventes polares e não polares - é miscível em todas as proporções com acetona, benzeno, tolueno, xileno, tetracloreto de carbono, éter, metanol, acetado de etilo, etileno-cianidrina, éter de petróleo e muitos outros.

5. PROPRIEDADES QUÍMICAS DO ACRILONITRILLO

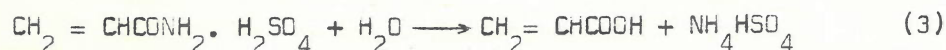
O acrilonitrilo é uma substância muito reactiva, e apesar de serem bem conhecidas as reacções do grupo nitrilo, as reacções mais importantes deste composto, são reacções de adição à ligação dupla, $C = C$. O carácter receptor de electrões do grupo nitrilo, facilita ao monómero participar prontamente num grande número de reacções de adição do tipo Michael, resultando daí produtos ciano-etilados. Apesar disso a polimerização é, indubitavelmente, a reacção mais importante da ligação dupla.

a) Reacções do grupo nitrilo

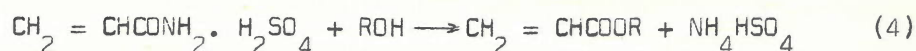
O acrilonitrilo é hidratado rapidamente a $100^{\circ}C$, pelo ácido sulfúrico a 84,5% ($H_2SO_4 \cdot H_2O$), produzindo sulfato de acrilamida (1), que por neutralização (2), dá um monómero solúvel em água, de importância comercial⁵



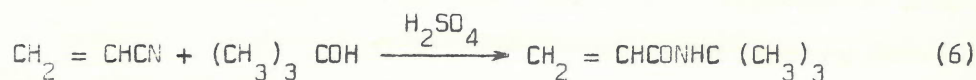
Usando H_2SO_4 mais diluído ou aquecendo o sulfato de acrilamida em água, obtém-se ácido acrílico (3)



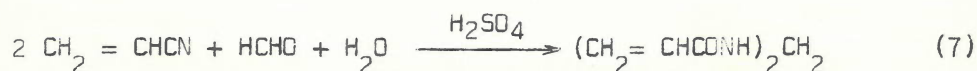
A reacção do sulfato de acrilamida com alcoois é um método muito usado na preparação de ésteres acrílicos (4).



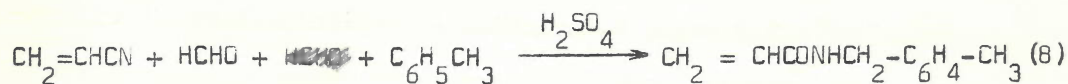
Fazendo reagir o acrilonitrilo com uma olefina, na presença de H_2SO_4 , é concentrado, seguida de hidrólise do intermediário, obtém-se acrilamidas N-substituídas. Pode obter-se um resultado semelhante usando um álcool em lugar duma olefina⁶. A preparação da N-t-butil-acrilamida (5) e (6) é um exemplo de reacções deste tipo:



A reacção do acrilonitrilo com formaldeído em excesso de H_2SO_4 a 85% produz N,N'-metileno diacrilamida (7)



Tem sido também referida a reacção do acrilonitrilo com um hidrocarboneto aromático e formaldeído, na presença de H_2SO_4 , para dar, com bom rendimento, derivados acrílicos de amino metilbenzeno⁷. O tolueno, por exemplo, dá um derivado para-substituído (8)



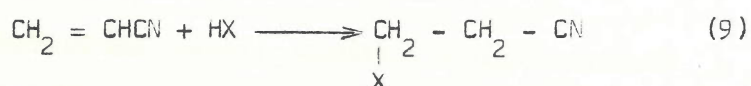
5. ADAMS, R. and V.V. JONES, J. Am. Chem. Soc. 69, 1803 (1947)

6. PLANT, H. and J.J. RITTER, J. Am. Chem. Soc. 73, 4076 (1951)

7. PARRIS, C.L., and R.M. CHRISTENSEN, J. Org. Chem., 25, 1888 (1960)

b) Adição de haletos de hidrogênio

Mesmo na ausência de catalizador, a adição de haletos de hidrogênio, ao acrilonitrilo, é quase quantitativa, produzindo 3-halo propionitrilos³ (9)

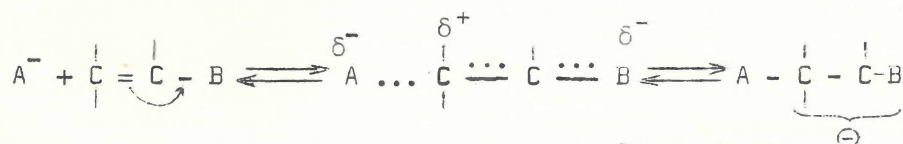
c) Adição de halogêneos

Por adição de cloro ou de bromo, ao acrilonitrilo, em sistemas anidros, obtém-se derivados dihalogenados³. Assim, pode preparar-se o 2,3-dicloropropionitrilo, fazendo passar Cl_2 sobre acrilonitrilo, a $25-30^\circ \text{C}$, na presença de luz. Se a água estiver presente forma-se 2-cloro-3-hidroxi-propionitrilo.

Fazendo passar vapor de acrilonitrilo misturado com cloro, sobre carvão a $200-550^\circ \text{C}$, dá-se uma reacção de substituição com formação de α -cloroacrilonitrilo.

d) Adições de tipo Micael (Reacções de cianoetilação)³

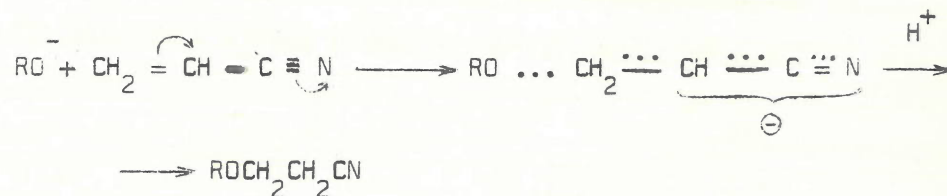
A maioria dos compostos que possuem um átomo de H, susceptível de ser removido na forma de protão, adicionam-se ao acrilonitrilo, na presença de catalizadores básicos. Esta reacção é um exemplo da adição tipo Michael. Dum modo geral, tal reacção pode ocorrer quando os dois átomos envolvidos na ligação dupla, têm afinidades electrónicas muito diferentes, como sucede no acrilonitrilo. O mecanismo para a reacção geral pode indicar-se como segue



Thorpe e Ingold provaram que a reacção é reversível.

No caso particular da reacção do acrilonitrilo com alcoois, o

processo será:



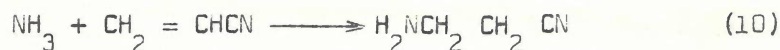
Como o produto resultante, 3-alcoxi-propionitrilo, é um éter cianoetílico, a reacção é muitas vezes designada por cianoetilação.

Os alcoóis primários e secundários reagem rapidamente e os terciários embora reagindo mais lentamente, podem ser activados por insaturação α, β . O grupo R pode ser alifático, alicíclico, aromático ou heterocíclico. A reacção com fenol ocorre rapidamente por volta de 140°C .

Também o grupo hidroxilo das oximas reage com o acrilonitrilo duma maneira semelhante.

A cianoetilação da celulose e do amido são de particular importância industrial. O acrilonitrilo reage rapidamente com estes polímeros naturais, na presença de alcali, e podem entrar um, dois ou três grupos cianoetílicos, por cada resíduo de glicose. Evidentemente que as propriedades dos produtos obtidos dependem do grau de substituição.

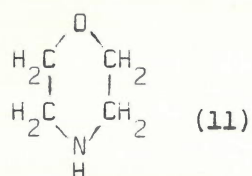
O acrilonitrilo reage com a amónia, a 110°C , dando, passado alguns minutos, 3-aminopropionitrilo⁸ (10)



As aminas primárias e secundárias, bem como as hidrezinhas comportam-se dum modo semelhante. A dietilamina, a piperidina e a morfolina (11) são muito reactivas, mas as aminas aromáticas requerem

8. FORD, J.H., S.R. BUC and J.W. GREINER, J. Am. Chem. Soc. 69, 844 (1947).

a presença dum catalizador, por exemplo, sulfato de cobre no caso de anilina e hidróxido de benziltrimetilamónio para o carbazole (12).



Os aldeídos e cetonas com átomos de H-α, reagem com o acrilonitrilo, em condições básicas, dando 4-ciano-aldeídos (13).

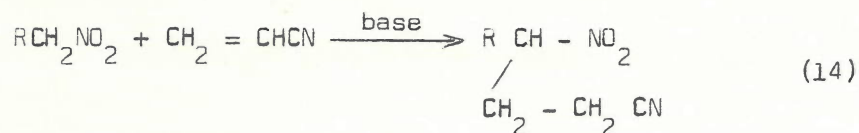


4-ciano-2,2'-dialquilbutiraldeído

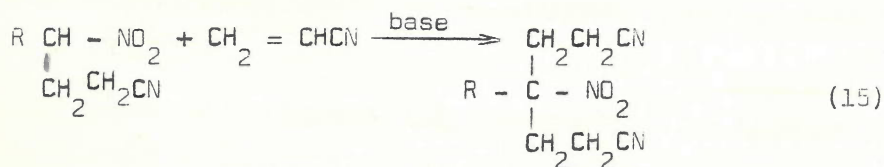
É de notar o facto desta reacção ser melhor sucedida com aldeídos elevados, visto ser competitiva com a condensação aldólica.

Com cetonas a reacção é idêntica, mas permitem um grau de substituição mais elevado.

Tanto as nitroparafinas primárias como as secundárias acídicas, reagem com o acrilonitrilo, na presença de alcali. No caso das primeiras formam-se, entre 30-60°C, ambos os derivados, mono e diciano etílicos (14) e (15)



4-nitro-alceno nitrilo



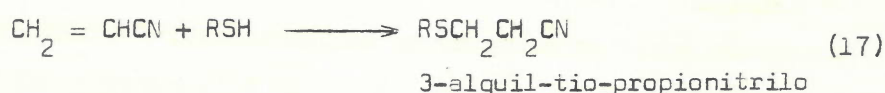
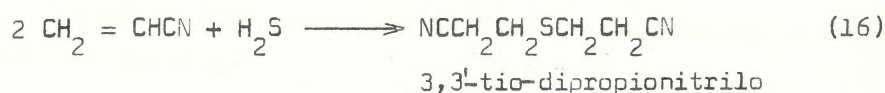
4-álquil-4-nitro-heptirodinitrilo

A temperaturas próximas de 0°C , o clorofórmio reage com o acrilonitrilo, na presença de alcali, dando 4,4,4-triclorobutironitrilo, devido ao carácter ácido do protão da molécula de clorofórmio. x

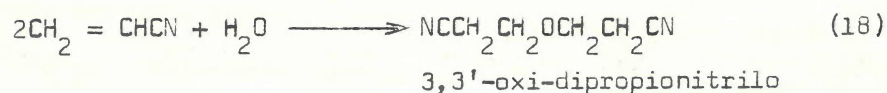
O bromofórmio reage dum modo semelhante, mas o mesmo já não sucede com o iodoformio.

Também os hidrocarbonetos aromáticos com átomos de hidrogénio ácidos, reagem rapidamente com o acrilonitrilo, à temperatura ambiente, na presença de bases.

O sulfeto de hidrogénio e os tióis, na presença de vestígios de metóxido de sódio, são susceptíveis de reagir com o acrilonitrilo (16) e (17)



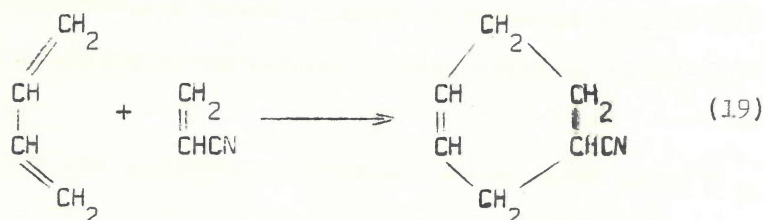
Por adição de cianeto de hidrogénio, obtem-se succionitrilo. A água pode ser cianoetilada na presença de alcali, para dar 3,3'-oxidipropionitrilo (18)



e) Reacções de condensação da ligação dupla³

O acrilonitrilo sofre condensação de Diels-Alder, por reacção com butadieno e outros dienos em dispersão aquosa a 70°C . Muitas vezes é necessária a presença de vestígios de manganésio, cobre ou cobalto, ou sais destes metais. Os produtos resultantes são nitrilos

cíclicos insaturados (19)



As reacções de adição directa da ligação dupla do acrilonitrilo à ligação dupla de algumas olefinas simples, em particular, etilenos polihalogenados, pode levar à formação de ciclobutanos substituídos.

Quando aquecido a 200°C, sob pressão, o acrilonitrilo condensa-se com ele próprio para dar 1,2-diciano-ciclobutano.

f) Redução³

A ligação dupla da molécula do acrilonitrilo, é hidrogenada mais rapidamente que o grupo nitrilo. Operando à temperatura de 200°C, e usando cobre como catalizador, obtém-se propionitrilo (20) e apenas uma pequena quantidade de aminas



A hidrogenação realizada em condições vigorosas, com vista à redução do grupo nitrilo, resulta usualmente na reacção simultânea da ligação dupla, com possível formação de n-propilamina. A redução selectiva do grupo nitrilo é mais difícil de conseguir, e necessita de protecção do grupo olefínico. Usando catalizadores metálicos em meio neutro ou ligeiramente alcalino, pode conseguir-se redução controlada ao acrilonitrilo, resultando a formação de adiponitrilo por acoplamento redutivo de duas unidades de acrilonitrilo.

g) Hidratação, Hidrólise e Alcoólise³

De numerosos estudos sobre a hidrólise do acrilonitrilo em variadas condições, verificou-se que por hidrólise parcial (hidratação) com ácido sulfúrico monohidratado, resulta a formação de acrilamida.

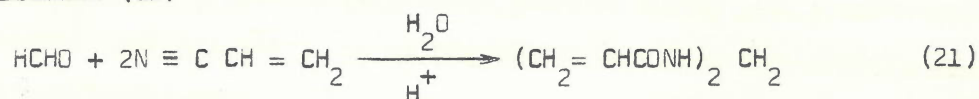
A hidrólise com vista à obtenção de ácido acrílico pode ser realizada directamente ou em duas fases, com formação de acrilamida como intermediário, usando soluções aquosas de ácidos ou bases.

O acrilonitrilo pode ainda sofrer alcoólise com formação de ésteres acrílicos.

h) Reacções de condensação do grupo nitrilo

Os grupos nitrilo do acrilonitrilo condensam-se com aldeídos sob a acção dum ácido forte, para formar derivados acrílicos.⁹

Por isso, a reacção com formaldeído produz N,N'-metileno-di-acrilamida (21)



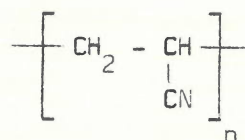
Em meio fortemente ácido, o grupo nitrilo pode adicionar-se a olefinas ou a alcoois terciários.⁶ Desta maneira, formam-se N-alquilacrilamidas por hidrólise dos sais intermediários. De todas as olefinas os 2,2-diaquiletilenos são as que reagem mais prontamente, e as olefinas primárias não substituídas são as de reacção mais lenta.

9. MAGAT, E.E., B.FARIS, J.F.REITH, and L.F. SALISBURY, J. Am. Chem. Soc., 73, 1028 (1951).

C. O POLIACRILONITRILLO

1. NATUREZA E APLICAÇÕES

X Os polímeros de acrilonitrilo ou polímeros acrílicos, são polímeros sintéticos, obtidos a partir do acrilonitrilo, ou cianeto de vinilo, $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$, podendo representar-se a respectiva cadeia polimérica por



onde n é um número inteiro bastante elevado (1200-2000).

Devido à natureza altamente polar dos grupos $-\text{CN}$, existentes nas cadeias do poliacrilonitrilo, este polímero apresentou-se relativamente insolúvel nos solventes conhecidos na altura do seu aparecimento, o que, juntamente com o facto de se decompor antes de fundir, contribuiu para que a importância que então lhe foi atribuída, fosse muito pequena, visto não ser possível a sua transformação tecnológica^{10,11}.

O poliacrilonitrilo não tem propriedades termostáticas e durante muito tempo verificou-se ser solúvel apenas em soluções aquosas de sais ou soluções aquosas de ácidos minerais. Com vista a aumentar a solubilidade e permitir a fabricação futura de vários produtos, incorporaram-se comonomeros na estrutura do polímero. Após a descoberta dos solventes orgânicos adequados e embora já fosse possível preparar fibras de poliacrilonitrilo em grande escala, continuou-se a incluir cerca de 10-15% de comonomero, com vista a aumen-

10. KOCH, P.A., Z. Gesamte Textil Industrie, 71, 763 (1969).

11. CERNIA, E., Man-Made Fibers, Ed. Mark, Atlas and Cernia, Vol. III, p.135, Interscience Publishers (1968).

tar a afinidade dos corantes³ e da humidade para a fibra.

Os copolímeros de acrilonitrilo com vários outros monómeros têm aplicações úteis como filmes protectores onde a introdução de acrilonitrilo melhora as propriedades mecânico-elásticas, a resistência aos solventes, reduz as propriedades termoplásticas conduzentes e pegajosidade, e também favorece as qualidades de impermeabilidade à humidade. Na maioria destas aplicações, o acrilonitrilo tem sido adicionado para melhorar as propriedades físicas dum produto existente.¹²

Tal como já foi referido, uma grande quantidade de acrilonitrilo é usado, presentemente, na produção de fibras sintéticas constituindo a base da indústria das fibras acrílicas.

2. MÉTODOS DE POLIMERIZAÇÃO DO ACRILONITRILO

O acrilonitrilo pode ser polimerizado por qualquer das técnicas convencionais: em massa, em emulsão, em suspensão, em solução e em suspensão pastosa.³

O processo de polimerização pode seguir um mecanismo de radicais livres ou aniónico.

Visto que o polímero produzido é insolúvel no monómero, a polimerização em massa, apresenta um sistema cinético muito complexo, com algumas desvantagens - a reacção é demasiado rápida e exotérmica, e, devido à sua natureza autocatalítica podem ocorrer explosões, a menos que se utilizem condições de arrefecimento muito eficientes.

Quanto à polimerização em emulsão e em suspensão, ambas são

12. BEEVERS, R.B., "The Physical Properties of Polyacrilonitrile and its Copolymers" in Macromolecular Reviews, 3, 113 (1968).

afectadas pela dispersão do monómero em meio aquoso. Usa-se um aditivo para estabilizar a emulsão e mantém-se a suspensão por agitação forte. O mecanismo da polimerização é bastante diferente nos dois casos.

A polimerização em emulsão aquosa é largamente usada na indústria tanto na produção de homopolímeros como de copolímeros, na forma conveniente para futuro processamento. As constantes de velocidade de propagação são muito maiores neste sistema de modo que a polimerização pode ser realizada a temperaturas mais baixas e dar, consequentemente, polímeros de alto peso molecular e pouca ou nenhuma coloração³.

A polimerização em suspensão é, na realidade, uma polimerização em massa, na qual o monómero é subdividido e arrefecido convenientemente. Neste caso, usa-se um iniciador solúvel no monómero. Os radicais são produzidos na fase aquosa, a maioria das vezes por um processo de oxidação-redução.

Este tipo de polimerização produz polímeros na forma conveniente para futuro processamento tecnológico e é usado em grande escala na preparação de borrachas sintéticas.

Pode conseguir-se um polímero cineticamente bem definido por polimerização em solução, adicionando um solvente adequado, normalmente N,N-dimetilformamida (DMF). A iniciação é prontamente realizada a 60°C com azobisisobutironitrilo. A terminação faz-se por combinação de dois radicais poliméricos, originando uma molécula de polímero inactivo.¹³ Supõe-se que a adição sucessiva das moléculas do monómero, se faz cabeça-a-cauda.

Este método de polimerização é de particular interesse na

13. BAMFORD, C.H., A.D. JENKINS, R. JOHNSTON and F.F.F. WHITE, Trans. Faraday Soc. 65, 179,1451 (1959).

manufatura de fibras, visto que em condições favoráveis, a solução do polímero pode ser extrudida directamente, evitando deste modo, o inconveniente do isolamento e redissolução futura do polímero.

Quando o monómero é diluído com uma substância que não é solvente para o polímero, o processo é designado por polimerização em suspensão pastosa. A água é o diluente vulgarmente utilizado.

Todas as técnicas de polimerização comercialmente importantes, empregam um iniciador de radicais livres. Os sistemas de oxidação-redução são particularmente favoráveis na produção desses radicais por operarem a baixas temperaturas e darem, deste modo, polímeros mais brancos que os obtidos a altas temperaturas.

O grau de polimerização do polímero varia com a temperatura de polimerização, bem como com a natureza do iniciador, aumentando com a actividade deste e com a descida da temperatura.

3. PROPRIEDADES FÍSICAS GERAIS DO POLIACRILONITRILÓ

Depois de numerosas pesquisas verificou-se que os solventes do poliacrilonitrilo, são geralmente substâncias polares como a N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfona, ~~dimetil sul~~ X fóxido, carbonato de etileno, carbonato de propileno, nitrofenóis, γ -butirolactona, ou soluções aquosas concentradas de sais muito solúveis, como LiBr, NaCNS, Ca (CNS)₂, ZnCl₂, NaClO₄ e sais quaternários de amónio. O polímero é ainda solúvel em soluções de nitrilos orgânicos (incluindo o acrilonitrilo) em sais quaternários de amónio e em soluções concentradas de HNO₃ e H₂SO₄.

De todos estes solventes para o poliacrilonitrilo, a N,N-dimetilformamida é provavelmente o mais conhecido. Kobayashi interpretou a acção do solvente sobre o polímero por formação de ligações de

hidrogénio de uma ou de outra maneira



No entanto Suzuki provou, foi espectroscopia de Raman, que uma interacção deste tipo não era válida, pois que a N,N-dimetilformamida é fortemente polarizada no estado líquido, e o momento de dipolo observado é muito superior ao calculado a partir das ligações atrás assinaladas. Suzuki atribuiu tal facto ao carácter fortemente polar do grupo amida ($\text{N}^+ = \text{CH} - \text{O}^-$). Será portanto de crer que a interacção entre o solvente e o polímero seja uma interacção de dipolo-dipolo em lugar de formação de ligações de hidrogénio.

Dá-se seguidamente uma tabela das propriedades físicas gerais¹⁴, mais importantes deste polímero.

Propriedade	Valor
Densidade dos flocos, a 25°C	1,17-1,18
Temperatura de cristalização determinada em carbonato de propileno, °C	95-100
Temperatura de decomposição, °C	250-310
Temperatura de dissolução em carbonato de propileno, °C	125-130
Temperatura de transição de vidro, Tg, °C	~ 87,081
Constante dieléctrica, filme 10 ⁶ c	0,033
10 ³ c	0,085
60 c	0,113

14. CHIANG, R., in Polymer Handbook, Ed. J. Brandrup and E.H. Immergut, Interscience Publishers (1966), VI-69.

Propriedade	Valor
Calor de polimerização, kcal/mole de monômero	$17,3 \pm 0,5$
Ponto de fusão, aproximado, °C	319
Índice de refração, n_D^{25}	1,518

4. ESTRUTURA E TATICIDADE DO CRISTAL DE POLIACRILONITRILLO

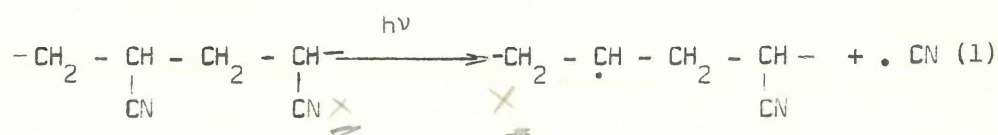
O poliacrilonitrilo pode ser obtido na forma cristalina. Em 1958, Natta e colaboradores atribuíram uma estrutura hexagonal ao polímero sindiotático. Dois anos mais tarde, Mencik, obteve figuras de difração de fraca qualidade que não pode interpretar em termos de estrutura hexagonal. Propôs então, uma célula unitária ortorrômbica, aparentemente de acordo com as reflexões observadas, e a densidade do cristal. A fraca qualidade dos diagramas foi atribuída às irregularidades do arranjo dos grupos nitrilos. Stefani e colaboradores interpretaram algumas das figuras de difração de raios-X do poliacrilonitrilo, como sendo a associação de segmentos cristalinos, alternadamente sindiotáticos e isotáticos, ao longo das cadeias carbonadas. Atribuíram então uma célula unitária ortorrômbica ao polímero sindiotático e uma célula unitária tetraédrica ao isotático. Holland e colaboradores¹⁵, em 1962, não conseguiram confirmar os resultados anteriores, limitando-se a dizer que não está provado se o

15. HOLLAND, V.F., S.B.MITCHELL, W.L.HUNTER, and P.H.LINDENMEYER, J.Polymer Sci., 62, 145 (1962).

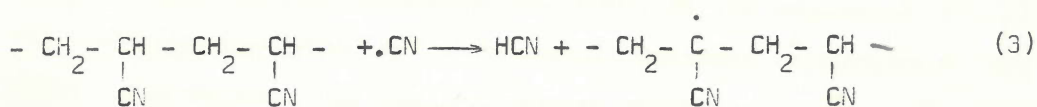
o poliacrilonitrilo é constituído por uma sequência de cadeias sindiotáticas ou isotáticas, ou uma combinação das duas. Embora não tivesse sido provado, Bamford e Eastmond³, supuseram que o polímero preparado pelo processo usual de radicais livres é predominantemente sindiotático.

D. TEORIAS SOBRE A FOTODEGRADAÇÃO DO POLIACRILONITRILLO

Quando o poliacrilonitrilo é submetido à radiação de 2537 Å, no vácuo, Jellinek e Bastien¹⁶ verificaram que se dá simultaneamente reticulação e cisão das cadeias poliméricas. Os trabalhos realizados nesse sentido, em soluções diluídas, levaram a crer que o processo de reticulação bimolecular é anulado em favor da cisão das cadeias. Os mesmos autores mostraram que quando se irradiam soluções de poliacrilonitrilo a 0,2% numa mistura de carbonato de etileno: carbonato de propileno (80:20), a cisão ocorre ao acaso, e apresentaram então, a título puramente especulativo, as seguintes possibilidades de cisão das cadeias



O radical $\cdot\text{CN}$ pode reagir com um átomo de H-α, dando



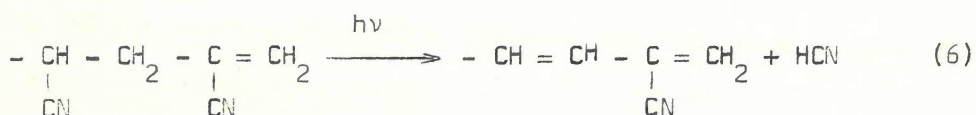
A reacção (3) pode ser seguida de outra cisão da cadeia



16. JELLINEK, H.H.G., and J.J.BASTIEN, Can.J.Chem., 39, 2056 (1961)

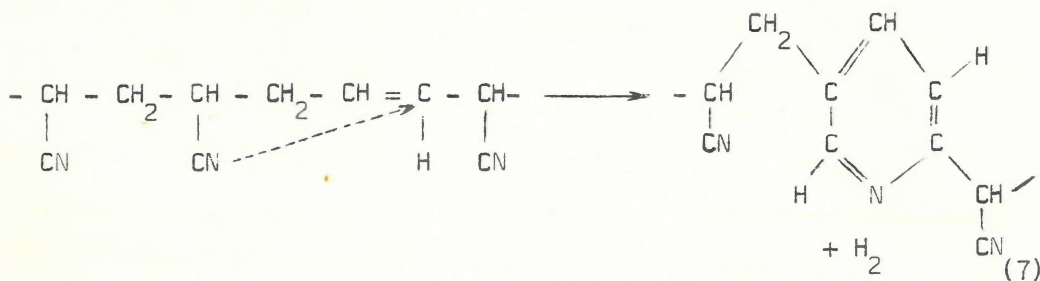
Verificou-se durante a referida irradiação, que a absorção no ultravioleta a 2160 Å e 2950 Å, aumenta. Jellinek e Bastien, sugeriram então que a ligação dupla terminal fosse responsável pelo aumento do máximo de absorção a 2160 Å. No entanto, a absorção em 2950 Å parece não ter nada a ver com a insaturação terminal, pois que o glutaronitrilo absorve dum modo muito semelhante, o que indica que a absorção seja característica do grupo nitrilo.

Podem ocorrer ainda outras reacções que, embora não levando à cisão da cadeia, produzem pequenas moléculas.



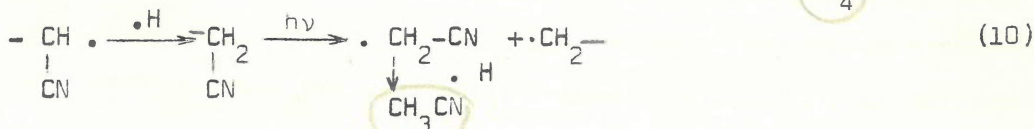
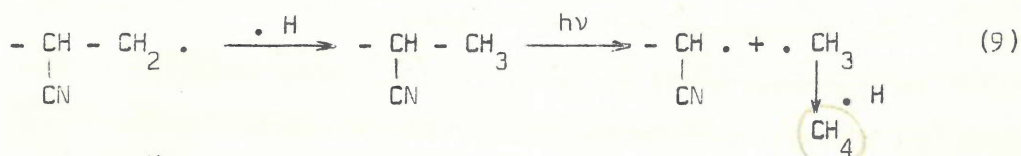
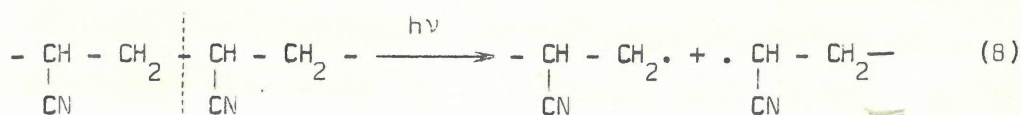
Os sistemas de ligações duplas conjugadas resultantes, podem absorver por volta de 2950 Å e serem, deste modo, responsáveis pelo aumento verificado na absorção.

A reacção (6) já tinha sido postulada por Strauss e Madorski, para a degradação térmica. Eliminando o HCN formado, Kobayashi sugeriu a formação de piridinas dissustituídas que absorvem por volta de 3000 Å.



Também Stephenson e colaboradores^{17,18,19} estudaram a natureza das alterações verificadas em vários polímeros, incluindo o Acrilan, aquando da sua irradiação por luz ultravioleta de 2540 nm. Verificaram então que as fibras adquiriram, depois dum período de exposição relativamente curto, uma cor âmbar. Continuando a irradiação por um período mais longo, notou-se deterioração na tensão de rotura e no alongamento, mas muito menos acentuada que para outros polímeros, incluindo o nailon e o polietileno, também estudados¹⁷. A intensidade da alteração das propriedades mecânico-elásticas foi aproximadamente proporcional ao valor limite da relação probabilidade de cisão/probabilidade de reticulação, também determinada para estes polímeros^{18,20}.

A análise dos produtos gasosos resultantes da decomposição do Acrilan mostrou que são essencialmente constituídos por H₂, CH₄ e CO, com certa evidência de acetonitrilo e apenas vestígios de HCN. Estes resultados levaram Stephenson e colaboradores a apresentar as seguintes reacções de cisão fotolítica das cadeias:



17. STEPHENSON, C.V., B.C. MOSES, and W.S. WILCOX, J. Polymer Sci., 55, 451 (1961).

18. STEPHENSON, C.V., B.C. MOSES, R.E. BURKS, W.C. COBURN, and W.S. WILCOX, J. Polymer Sci., 55, 465 (1961).

19. STEPHENSON, C.V., J.C. LACEY, and W.S. WILCOX, J. Polymer Sci., 55, 477 (1961).

20. CHARLESBY, A., J. Polymer Sci., 11, 513 (1953).

E. OBJECTIVO DO TRABALHO

Como Jellinek e Bastien¹⁶ provaram que ocorre degradação do poliacrilonitrilo em solução de carbonato de etileno: carbonato de propileno (80:20), quando este é irradiado com luz ultravioleta de 2537 Å, no vazio, procurou-se, no presente trabalho, estudar a natureza das alterações sofridas pelo polímero, modificando as condições então utilizadas, para as observadas durante a sua utilização normal.

Expôs-se o poliacrilonitrilo na forma de filmes, com cerca de 20 µ de espessura, na presença de ar, à radiação duma lâmpada de Xenon, numa atmosfera de humidade relativa e temperatura sensivelmente constantes.

Escolheu-se a luz da lâmpada de Xenon por se aproximar, pelas suas características, da luz solar.

Seria lógico no prosseguimento dos estudos já iniciados¹⁶, que a variação das condições experimentais não fosse tão notória. Primeiro, devia-se ter feito a exposição à luz ultravioleta, na presença de ar - certamente que nestas condições, a degradação seria mais pronunciada. Depois de esclarecer qual o efeito da presença do ar, passar-se-ia então, à irradiação pela luz visível.

Há que notar ainda que embora com as mesmas condições é natural que o efeito degradativo seja diferente quando o polímero é irradiado em solução, onde as moléculas e os radicais primários se encontram mais livres, ou quando a irradiação tem lugar na forma de filme rígido.

Como não foi possível fazer a exposição à luz ultravioleta, por não se dispor na altura, das indispensáveis condições de experimentação, procurou-se estudar o efeito produzido pela luz duma lâmpada de Xenon, sobre o poliacrilonitrilo.

II PARTE

A - PARTE EXPERIMENTAL

1. PLANEAMENTO DAS EXPERIÊNCIAS

Expôs-se um número suficiente de filmes de poliacrilonitrilo, à radiação duma lâmpada de descarga de Xenon, em determinadas condições de humidade relativa e temperatura.

Depois da irradiação de cada um dos filmes, em diferentes intervalos de tempo, tiraram-se os espectros de absorção de infravermelho e ultravioleta, que se compararam com os respectivos espectros dum filme não exposto.

Finalmente, cada um dos filmes foi dissolvido em 10 ml de N,N'-dimetilformamida, aquecendo ligeiramente em banho de água, até 40°C, e determinado o respectivo peso molecular médio e grau de polimerização, por viscosimetria. Os valores obtidos foram comparados, em seguida, com os do polímero não exposto.

Faz-se, seguidamente, uma descrição sumária dos métodos utilizados no presente trabalho, a saber: espectroscopia de absorção de infravermelho, espectroscopia de absorção de ultravioleta e viscosimetria.

2. MATERIAIS UTILIZADOS

Não dispondo de amostras de poliacrilonitrilo puro, para a realização das experiências, recorreu-se à polimerização do acrilonitrilo fornecido pela firma E. Merck A.G., de Darmstadt.

Conforme foi referido na I Parte deste trabalho, o acrilonitrilo vem acompanhado duma pequena quantidade de inibidor de polimerização que necessita de ser removido. Com esse objectivo, destilou-se o acrilonitrilo, a pressão reduzida, em atmosfera de nitrogénio.

O método de polimerização utilizado foi essencialmente o indicado por Sorenson e Campbell²¹.

Num balão redondo, com três tubuladuras e de 500 ml, colocou-se um agitador magnético, um condensador de refluxo e um tubo capilar por onde se fez borbulhar nitrogénio e manteve-se num banho estabilizado a 40°C. Deitou-se no balão 300 ml de água, previamente destilada a pressão reduzida, em atmosfera de nitrogénio e 22 g de acrilonitrilo purificado. Agitou-se lentamente durante 15 minutos para que a solução ficasse à temperatura do banho. Adicionou-se então o iniciador: 0,30 g de persulfato de potássio dissolvidos em 10 ml de água e 0,15 g de bissulfito de sódio, também dissolvidos em 10 ml de água. Quase imediatamente o polímero branco começou a precipitar na solução incolor. Permitiu-se que esta precipitação se continuasse durante toda a noite, a fim de que a polimerização fosse o mais extensa possível. Na manhã seguinte o produto sólido foi lavado em grande quantidade de água, com forte agitação, e seco, em vazio, num excicador com cloreto de cálcio anidro, à temperatura ambiente, durante 15-18 dias.

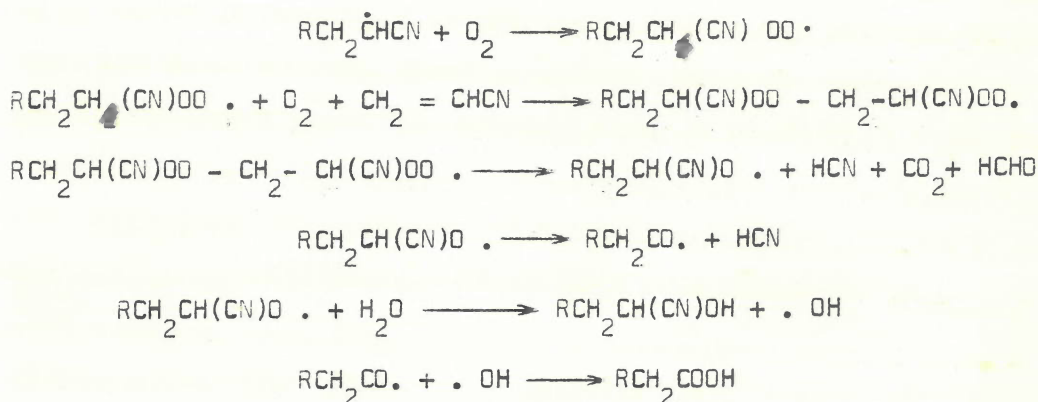
Obtiveram-se 11,31 g de poliacrilonitrilo, ou seja, 51,41% da quantidade teoricamente esperada.

Realizou-se a polimerização em atmosfera de nitrogénio, porque Baxendale, Bacon, Morgan e muitos outros observaram que o oxi-

21. SORENSON, W.H., and T.W. CAMPBELL, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience Publishers, New York, 2nd (1962), p. 168.

gênio molecular é um poderoso inibidor da polimerização aquosa. No caso do acrilonitrilo não se formou nenhuma quantidade visível do polímero enquanto o oxigênio esteve presente no sistema.

A primeira referência foi feita por Smeltz e Dyer que estudaram o efeito inibidor do oxigênio na polimerização aquosa do acrilonitrilo, iniciada por persulfato. A partir de estudos cinéticos, bem como dos produtos isolados da mistura de reação, concluíram que as cadeias do polímero de acrilonitrilo em formação, reagem com o O_2 , produzindo um peróxido oligomérico que rapidamente se decompõe em HCN, CO_2 , HCHO e alguns outros derivados. Com base nisto, sugeriram então os seguintes passos para a reação



A polimerização é iniciada, provavelmente, por uma reação do tipo Haber-Weiss, entre os íons do persulfato e do bissulfito.



Parece que o par oxi-redutor forma primeiro um complexo, que pode incluir o monômero, e que se fragmenta libertando os radicais

iniciadores da reacção de polimerização²².

3. PREPARAÇÃO DOS FILMES DE POLIACRILONITRILÓ

Sobre uma lâmina de vidro com 2,5 cm x 7,5 cm, colocada numa prateleira nivelada numa estufa, e previamente aquecida a 40°C, deitou-se, cuidadosamente, 2 ml duma solução de poliacrilonitrilo em N,N'-dimetilformamida*, com 10 g/l. Deixou-se evaporar o solvente aquecendo até 40°C, e voltou-se a deitar 2 ml da mesma solução do polímero. Depois do solvente se ter evaporado, retirou-se a fina película depositada sobre a lâmina e extraíu-se a N,N'-dimetilformamida com acetona, num soxhlet, 40-60 vezes. Seguidamente, vários filmes preparados nas mesmas condições, foram secos num excicador com pentóxido de fósforo, no vazio, durante oito dias, à temperatura ambiente.

4. IRRADIAÇÃO DOS FILMES DE POLIACRILONITRILÓ

Todos os filmes a irradiar foram colados sobre um suporte metálico, e expostos em diferentes intervalos de tempo, à luz duma lâmpada de Xenon, do aparelho de ensaio de resistência à luz e à intempérie, XENOTEST 150, da Original Hanau**.

O espectro de emissão da lâmpada de Xenon é em parte descontínuo; porém, as suas riscas estão muito próximas umas das outras, de

* - A N,N'-dimetilformamida utilizada em todas as experiências foi previamente purificada por destilação, a pressão reduzida, em atmosfera de nitrogénio.

** - A exposição das diferentes amostras foi feita no Acondicionamento e Laboratório Textil da Covilhã.

22. PALIT, S.R., T.GUHE, R.DAS and R.S.KONAR, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2, 237 (1965).

modo que na região de 200 a 1100 cm^{-1} se pode considerar, praticamente, como uma emissão contínua²³.

Nos dois tipos de aparelhos de Xenoteste, Xenotest 150 e Xenotest 450, a radiação emitida passa através dum cilindro de vidro de paredes duplas, no qual circula água fria, absorvendo o vidro a radiação de comprimento de onda inferior a $295\text{ m}\mu$, que é o limite da radiação solar à superfície da terra.

A Fig. 1 (reproduzida do panfleto publicado pela Quarzlampen GmbH, Hanau) mostra as características espectrais da luz que incide sobre as amostras no Xenoteste, comparada com a luz solar ao nível da água do mar.

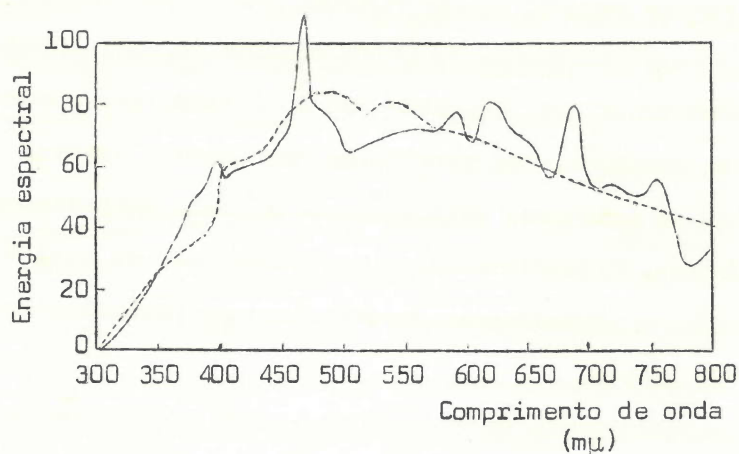


Fig. 1. Distribuição espectral da energia

— radiação no Xenoteste
 - - - radiação solar

Durante a irradiação as amostras encontram-se alternadamente

23. McLAREN, K., The Journal of the Society of Dyers and Colourists, 75, 594, (1959).

à luz e na obscuridade, pretendendo com isto, imitar, embora dum modo aproximado, a sucessão dos dias e das noites. Note-se ainda que a exposição no Xenoteste é de tal modo eficiente que um período controlado de 24 horas ao Xenoteste, corresponde a uma exposição de, aproximadamente, 10 dias ao ar livre.

As condições de temperatura e humidade relativa, utilizadas no laboratório, durante a irradiação dos filmes foram:

- temperatura: 20-23°C
- humidade relativa do ar: 60-65%.

5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO

No fim da segunda Guerra Mundial registou-se rápido desenvolvimento na espectroscopia de infravermelho (i.v.), quando o primeiro aparelho comercial, equipado com amplificadores electrónicos e detectores de radiação, foi construído nos Estados Unidos.

Entre as primeiras aplicações do método, encontram-se estudos de polímeros. Presentemente, a espectroscopia de i.v. é o método mais utilizado na investigação da estrutura de polímeros e análise de grupos funcionais.

A espectroscopia de i.v. baseia-se na interacção da radiação electromagnética i.v. (de comprimento de onda 1-500 μ , isto é, de número de onda 10.000 a 20 cm^{-1}) com a matéria, resultando na absorção de certos comprimentos de onda da radiação, que promovem transições entre vários níveis de energia vibracionais e rotacionais, ou só rotacionais das moléculas ou grupos de átomos dentro das moléculas.

No espectro obtido, marca-se a intensidade da absorção em função do número de onda ou do comprimento de onda da radiação.

Grupos específicos de átomos duma molécula, dão origem a

bandas de absorção características, cujos números de onda caem dentro dum intervalo fixo, que não depende da restante composição da molécula. Esta constância dos números de onda da absorção torna possível a determinação dos grupos funcionais presentes na substância a ser analisada. A partir dos valores exactos dos números de onda nos quais se observa a absorção, podem tirar-se conclusões acerca da influência dos grupos adjacentes na molécula ou das moléculas próximas do grupo em questão.²⁴ Torna-se assim possível determinar pormenores da estrutura provável.

Como a intensidade da absorção está relacionada com a concentração do grupo respectivo, o espectro i.v. pode ser usado em análise quantitativa. Mas além da análise estrutural (qualitativa e quantitativa), a espectroscopia de i.v. pode também dar indicações sobre o peso molecular médio numérico, o grau de ramificação e permitir o estudo do mecanismo das reacções químicas das moléculas dos polímeros. Outra aplicação é a determinação do grau de regularidade do arranjo das macromoléculas.²⁴

A interpretação do espectro i.v. duma molécula poliatômica pode ser feita sob dois pontos de vista diferentes.

O primeiro, é baseado na determinação rigorosa dos níveis vibracionais da molécula, considerada, em primeira aproximação, como um sistema de osciladores harmónicos lineares.²⁵

O segundo método consiste no uso de correlações empíricas, algumas das quais associadas com a presença de grupos ou átomos vibradores.²⁶

24. KÖSSLER, I., "Infrared Absorption Spectroscopy", Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1, 620 (1967).

25. HERZBERG, H., "Molecular Spectra and Molecular Structure" vol. 2, Van Nostrand, New York, 1954.

26. BELLAMY, H., "Molecular Spectra of Complex Molecules", Methuen, London, 1961.

Enquanto o primeiro método pode ser usado apenas quando o polímero é relativamente simples, o último pode dar alguma informação básica quando as cadeias do polímero são tão complexas que impedem a aplicação de qualquer tratamento teórico²⁷.

Mas nem todas as vibrações duma molécula são necessariamente detectadas no espectro i.v.; apenas aquelas que são acompanhadas de mudança no momento de dipolo. O número de bandas de absorção encontradas no espectro diminui com o aumento de simetria da molécula, porque as vibrações formam-se idênticas²⁴.

Seguidamente dá-se uma tabela dos diferentes modos de vibração do grupo $-\text{CH}_2-$, que entra na molécula do poliacrilonitrilo²⁴.

Modo de vibração	Atribuição
	ν_s , alongação simétrica
	ν_a , alongação assimétrica
	δ , deformação simétrica
	w ou γ , deformação fora do plano
	t, torsão
	r, deformação de baloiço

(+ e -) indicam movimentos perpendiculares ao plano do papel

27. ZERBI, G., F. CIAMPELLI and V. ZAMBONI, J. Polymer Sci. C7, 141 (1964).

Com base em trabalhos de Yamadera e colaboradores²⁸, que fizeram a atribuição das bandas, comparando as frequências observadas com as teóricamente calculadas, Chiang¹⁴, apresenta o seguinte espectro i.v. para o poliacrilonitrilo.

Frequência observada (cm ⁻¹)	Aspecto de banda	Frequência calculada (cm ⁻¹)	Atribuição
2950	muito forte	2935	ν_a (CH ₂)
2930	pico	2929	ν (CH)
2870	média	2886	ν_s (CH ₂)
2810	muito fraca	-	-
2237	muito forte	2237	ν (CN)
1447	muito forte	1453	δ (CH ₂)
		1396	δ (CH)-W(CH ₂)
1362	média	1362	δ (CH)
1355	média	1357	W (CH ₂)+ ν_a (CC)
1310	fraca	1309	W (CH ₂)- δ (CH)
1247	forte	1189	W(CH)+W(CH ₂)- ν_a (CC)
1115	pico	1101	ν_s (CC)- δ (CH)
1073	muito forte	{ 1080	ν_s (CC)
		{ 1066	r(CH ₂)- δ (C-C-CN)

28. YAMADERA, R., H. TADOKORO, and S. MURAHASHI, J. Chem. Phys. **41**, 1233 (1964).

Frequências observadas (cm^{-1})	Aspecto de banda	Frequência calculada (cm^{-1})	Atribuição
1015	pico	1018	$W(\text{CH}) + \nu_a(\text{CC})$
		999	$t(\text{CH}_2)$
865	muito fraca	847	$r(\text{CH}_2)$
778	média	{ 796	$\nu(\text{C-CN}) + t(\text{CH}_2)$
		{ 764	$\nu(\text{C-CN}) - r(\text{CH}_2)$
570	pico	551	$\delta(\text{C-C-CN}) - \delta(\text{C-C-N})$
537	média	518	$\delta(\text{C-C-CN}) - \delta(\text{C-C-N})$
520	pico	524	$W(\text{C-C-CN}) - W(\text{C-C-N})$
		357	$\delta(\text{C-C-C})$
260	média	271	$\delta(\text{C-C-N}) + \delta(\text{C-C-CN}) - \delta(\text{C-C-C})$
		246	$\delta(\text{C-C-N}) + \delta(\text{C-C-CN})$
		204	$W(\text{C-C-N}) + W(\text{C-C-CN})$

Muitas vezes são observadas no poliacrilonitrilo, outras bandas de absorção¹⁴.

Frequência (cm^{-1})	Estrutura
1600-1750	impurezas como carbonilos, amidas, etc.
1675	$-\text{C}=\text{N}$
2030	$>\text{C}=\text{C}=\text{N}$
1420	$-\text{CH}_2-\text{CN}$

Os espectros i.v. de todas as amostras, foram obtidos com o "Recording Infrared Spectrophotometer, Model 21", da Perkin Elmer Corporation.

Usaram-se as seguintes condições na obtenção dos espectros

Prisma: NaCl	Ganho: 6
Resolução: 30	Velocidade: 5
Resposta: 1	Supressão: 4
Escala: 1:2	

Tirou-se o espectro do filme de poliacrilonitrilo, não exposto à radiação, extraído com acetona e seco sobre P_2O_5 , Fig. 2, como foi referido, mas ao compará-lo com o espectro apresentado por Chiang¹⁴, verificou-se que não havia uma correspondência total das bandas. Consequiram-se atribuir todas as bandas então referidas, mas no espectro apareciam muitas outras, algumas das quais bastante intensas, em particular a banda por volta dos 1700 cm^{-1} , característica do grupo carbonilo.

Este facto sugeriu então que se tirasse o espectro em pastilha com KBr^* (Fig. 3) e que se comparou com o referido por Yamadera para o polímero puro. A configuração geral do espectro foi essencialmente a mesma da esperada, apenas com pequenas bandas adicionais a 3480 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} , 1226 cm^{-1} e 1180 cm^{-1} que, provavelmente, serão devidas a impurezas.

Este resultado permitiu pôr a hipótese de que possivelmente a DMF não teria sido bem extraída, e que as bandas não identificadas poderiam então, ser atribuídas ao solvente.

* - A pastilha é feita por compressão ($5'$ a 250 kg/cm^2) duma mistura de poliacrilonitrilo em pó (3 mg) com brometo de potássio (300 mg) depois de pulverizados, e homogeneizada esta num almofariz.

No entanto, comparando este espectro com o espectro i.v. da DMF (cartão 1001 do ficheiro de i.v. do centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica da U.C.), não se conseguiu identificar todas as bandas do solvente.

Como tentativa de resolver o problema, preparou-se um filme exactamente nas mesmas condições que os anteriores, mas sem extrair o solvente com acetona, e tirou-se o respectivo espectro i.v. (Fig.4).

Neste espectro foi possível identificar todas as bandas do polímero e todas as bandas da DMF, sendo agora muito mais intensas as correspondentes às do filme previamente extraído. Isto levou a concluir que a extração do solvente não tinha sido completa, e embora não fosse o ideal trabalhar com filmes de poliacrilonitrilo não totalmente puro, não se conseguiu, em curto prazo de tempo arranjar uma técnica suficientemente aperfeiçoada que permitisse a eliminação completa do solvente. Por esse motivo, fizeram-se todas as experiências com filmes não totalmente extraídos, procurando, aquando da espectroscopia de i.v. descontar as bandas que então se atribuíram ao solvente.

6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE ULTRAVIOLETA

Os espectros de absorção duma substância na região visível e ultravioleta (u.v.) estão associados a transições electrónicas das moléculas do estado fundamental, de energia W_1 , para um estado iónico electronicamente excitado, de energia W_2 . Consequentemente, estes espectros de absorção dão importantes informações sobre a estrutura electrónica e propriedades das moléculas em causa.

A diferença de energia dos estados electrónicos envolvidos na transição, está relacionada com a frequência, ν , da radiação absorvida, pela conhecida condição de Bohr.

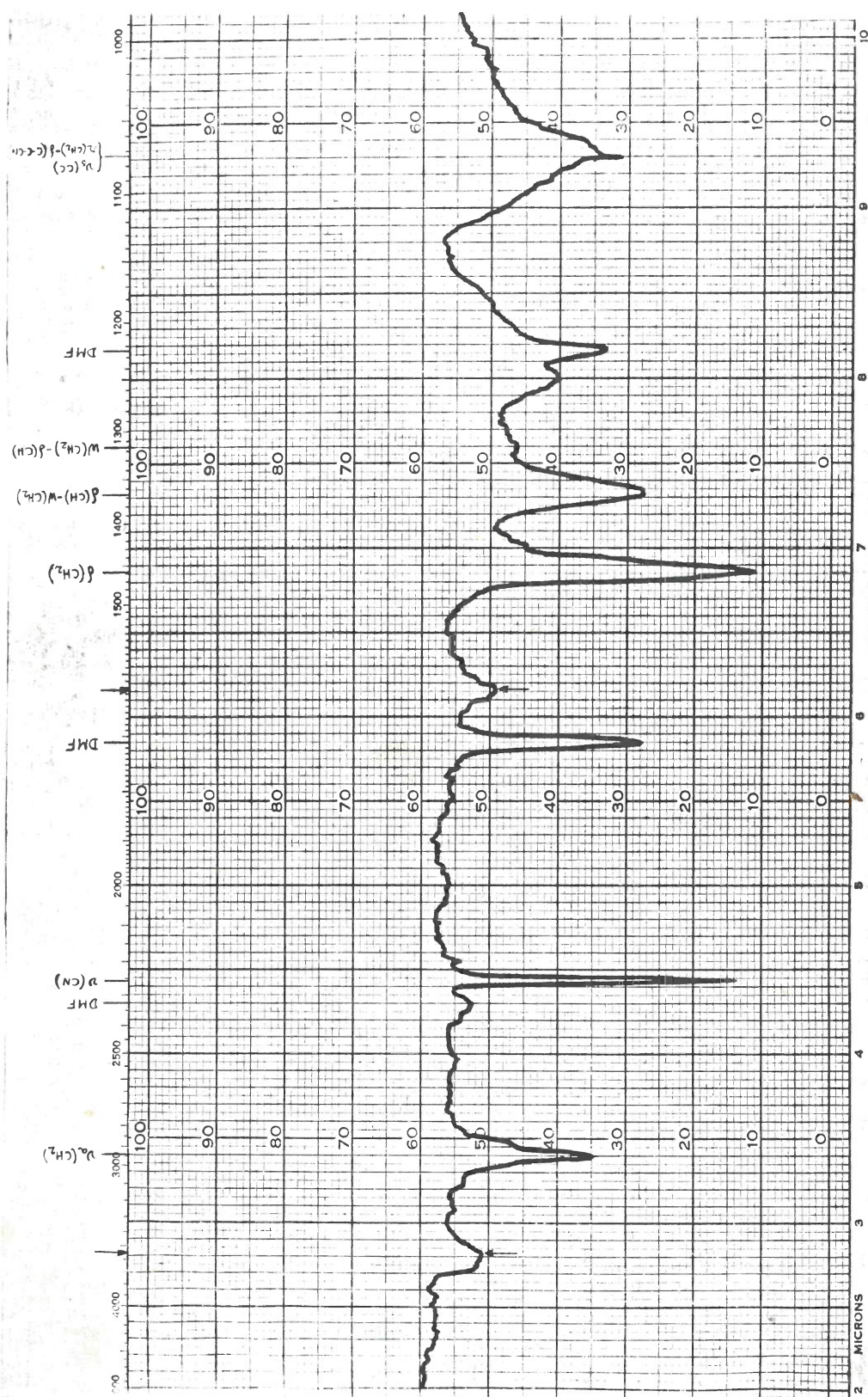


Fig. 2 - Espectro i.v. do filme não exposto

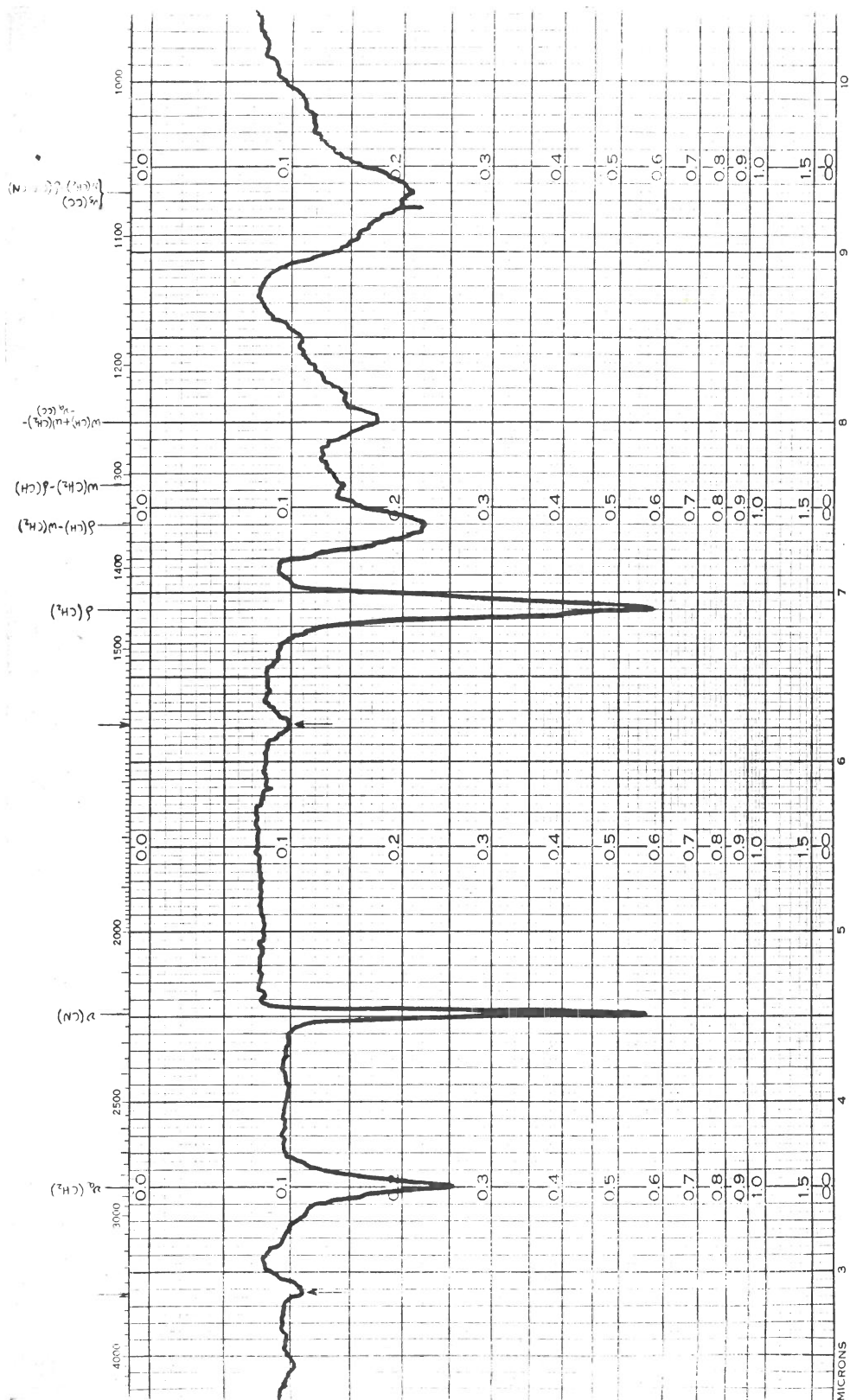


Fig. 3 - Espectro i.v. do poliacrilonitrilo (em pastilha)

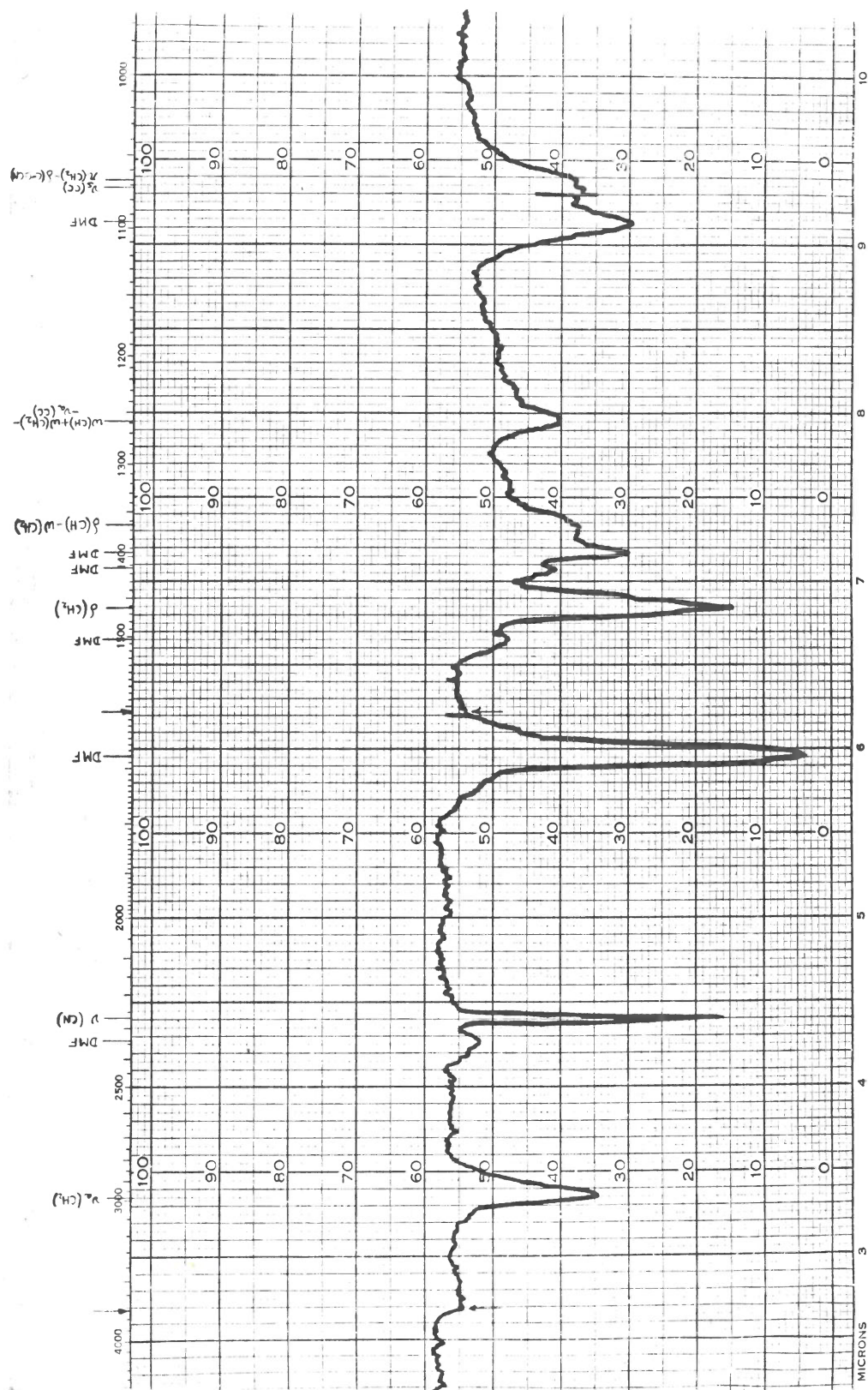


Fig. 4 - Espectro i.v. do filme não extraído

$$\nu = \frac{W_2 - W_1}{h}$$

onde h é a constante de acção de Planck = $6,6242 \times 10^{-27}$ erg.seg.

Pode considerar-se, dum modo aproximado, a transição numa molécula do seu estado electrónico mais baixo, para um estado electrónico mais alto, como a promoção dum ou mais electrões numa orbital molecular ocupada, para uma orbital molecular não ocupada, de energia mais elevada²⁹.

A Fig. 5 mostra, esquemáticamente, os níveis de energia das orbitais moleculares dos diferentes tipos.

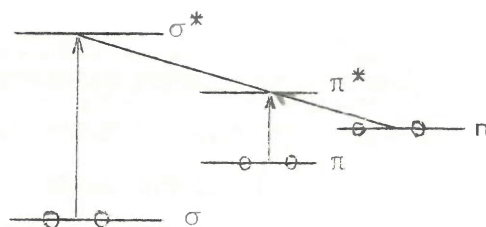


Fig. 5. Várias tipos de transições electrónicas nas moléculas

Em geral as orbitais de ligação π têm energia mais elevada que as orbitais de ligação σ , e as orbitais de antiligação π (orbitais π^*) têm energia mais baixa que as orbitais de antiligação σ (orbitais σ^*). As absorções devidas a transições electrónicas das orbitais de ligação σ para as orbitais de antiligação σ (transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$) ocorrem usualmente na região do u.v. longínquo ($0,01-0,2\mu$), e as absorções devidas a transições electrónicas das orbitais de li-

29. SUZUKI, H., "Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules", Academic Press, New York, London, 1967, p. 4.

ligação π para as orbitais de antiligação π (transições $\pi - \pi^*$) dão-se, vulgarmente, para comprimentos de onda maiores, a maioria na região do u.v. próximo (0,20-0,38 μ) ou mesmo no visível. Em compostos contendo pares de electrões de não ligação, a orbital de não ligação (orbital n) pode ter energia mais elevada que as orbitais de ligação π . As bandas de absorção provenientes das transições electrónicas de orbitais de não ligação para orbitais π de antiligação (transições $n - \pi^*$) ocorrem, de preferência, no u.v. próximo e no visível, enquanto as devidas a transições electrónicas de orbitais de não ligação para orbitais de antiligação σ (transições $n - \sigma^*$) aparecem por volta de 200 m μ ou mesmo para comprimentos de onda menores.

As orbitais σ consideram-se, em primeira aproximação, localizadas nas ligações entre os átomos, de modo que as transições $\sigma - \sigma^*$ são características das ligações envolvidas. Por outro lado, as orbitais π estão deslocalizadas sobre todo o sistema conjugado da molécula, donde as transições electrónicas envolvendo orbitais π , isto é, transições $\pi - \pi^*$ e $n - \pi^*$, são características de todo o sistema conjugado e sensíveis a mudanças na geometria da molécula²⁹.

É de particular interesse, a consideração da ressonância na estabilização de ambos os estados. Não é o valor da energia de ressonância dum composto que determina o comprimento de onda da absorção, mas antes a diferença na estabilização por ressonância, entre o estado excitado e o estado fundamental³⁰. Estruturas que envolvem uma separação de cargas contribuem grandemente para o estado excitado e daí tenderem a estabilizar, por ressonância, mais o estado excitado que o fundamental. Assim, quando o número de ligações duplas

30. FRIEDEL, R.A., and M. ORCHIN, "Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds", John Wiley, Chapman (1951), p. 13.

num sistema conjugado aumenta, o número de estruturas do estado fundamental não aumenta tanto como o número possível de estados excitados e daí diminuir a diferença de energia entre os dois níveis, com consequente deslocamento da absorção para comprimentos de onda maiores.

Jellinek e Schlueter³¹ verificaram que o espectro de absorção de u.v. do poliacrilonitrilo em carbonato de etileno, apresenta um máximo de absorção por volta de 265-275 mμ o que é bastante anormal relativamente ao que é conhecido acerca dos grupos nitrilo, que absorvem para comprimentos de onda inferiores a 220 mμ.

Trieber, Berndt e Toplak³² haviam já suspeitado que este máximo pudesse ser devido a grupos estranhos incorporados no polímero ou a impurezas. Contudo, a reprecipitação e extracção prolongada com solventes não alteraram o espectro. Além disso tal banda não está presente em compostos de nitrilo rigorosamente purificados, nem no poliacrilonitrilo preparado por catalizadores iónicos. *

Schurz e colaboradores³³ polimerizaram o acrilonitrilo sem catalizador e verificaram que ainda apresenta o máximo de absorção. Por esse motivo, Schurz³⁴ procurou interpretar o espectro como se a absorção fosse característica do polímero e pudesse ser devida a uma pequena quantidade de reticulação intercatenar de azometino, a qual seria favorecida pela forte atracção do átomo de Nitrogénio, do grupo cianogénio, sobre o átomo de Hidrogénio terciário das cadeias adjacentes.

31. JELLINEK, H.H.G. and W.A.SCHLUETER, J. Appl. Polymer Sci. 3, 206 (1960).

32. TRIEBER, E., W.BERNDT, and H.TOPLAK, Angew. Chem. 67, 69 (1955).

33. SCHURZ, J., H. BAYSER, and H.STÜBSCHEN, Makromol. Chem. 23, 152 (1957).

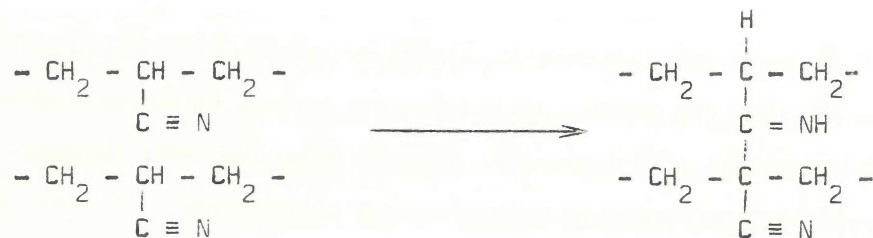
34. SCHURZ, J., J.Polymer Sci., 28, 438 (1958).

* O catalizador é preparado fazendo reagir o tetraetilaluminato de sódio, com uma quantidade estequiométrica de O₂, álcool ou mercaptano,

$$NaAlEt_4 + O_2 \rightarrow [NaAlEt_3O-OEt] NaAlEt_4 \rightarrow 2NaAlEt_3OEt$$

$$NaAlEt_4 + ROH \rightarrow NaAlEt_3OR + C_2H_6$$

$$NaAlEt_4 + RSH \rightarrow NaAlEt_3SR + C_2H_6$$



Posteriormente, Beevers³⁵ preparou polímeros de acrilonitrilo por mecanismos de radicais livres e aniônicos e verificou que ocorre uma absorção no u.v. com um máximo a 270 mμ, mas alguns destes polímeros apresentam uma absorção no i.v. a 2025 cm⁻¹. Como a absorção próxima deste número de onda é geralmente considerada como característica do grupo de cetene-imina (R₂C = C = NR), embora o grupo alênico (R₂C = C = CR₂)⁺ (1940-2000 cm⁻¹) e o grupo imida, presente nas carbodiimidas (RN = C = NR) (2100 cm⁻¹) também absorvam nesta região do espectro, este facto sugeriu a presença dum grupo de cetene-imina na estrutura do polímero.

Brandrup, Kirby e Peebles³⁶ polimerizaram o acrilonitrilo em vários solventes, com vários catalizadores e a várias temperaturas. Todos os polímeros obtidos apresentam uma absorção no u.v. a 265 mμ, que não varia por adição de base (absorção I) ou uma menos intensa a 275 mμ cuja intensidade aumenta após a adição de base (absorção II). À primeira vista, todas as amostras de poliacrilonitrilo feitas em solventes orgânicos com vários catalizadores de radicais livres apresentam uma absorção intensa do tipo I, enquanto todos os polímeros feitos em meio aquoso apresentam uma absorção do tipo II. A absorção I aumenta com o aumento da quantidade de solvente utilizado durante a polimerização, enquanto a absorção II diminui. Este resultado é independente do solvente ou do catalizador usado e só depende da relação solvente-água. Além disso, o acrilonitrilo polimerizado

35. BEEVERS, R.B., J. Phys. Chem. 66, 1271 (1962).

36. BRANDRUP, J., J.R. KIRBY, and L.H. PEEPLES, Macromolecules, 1, 59 (1968).

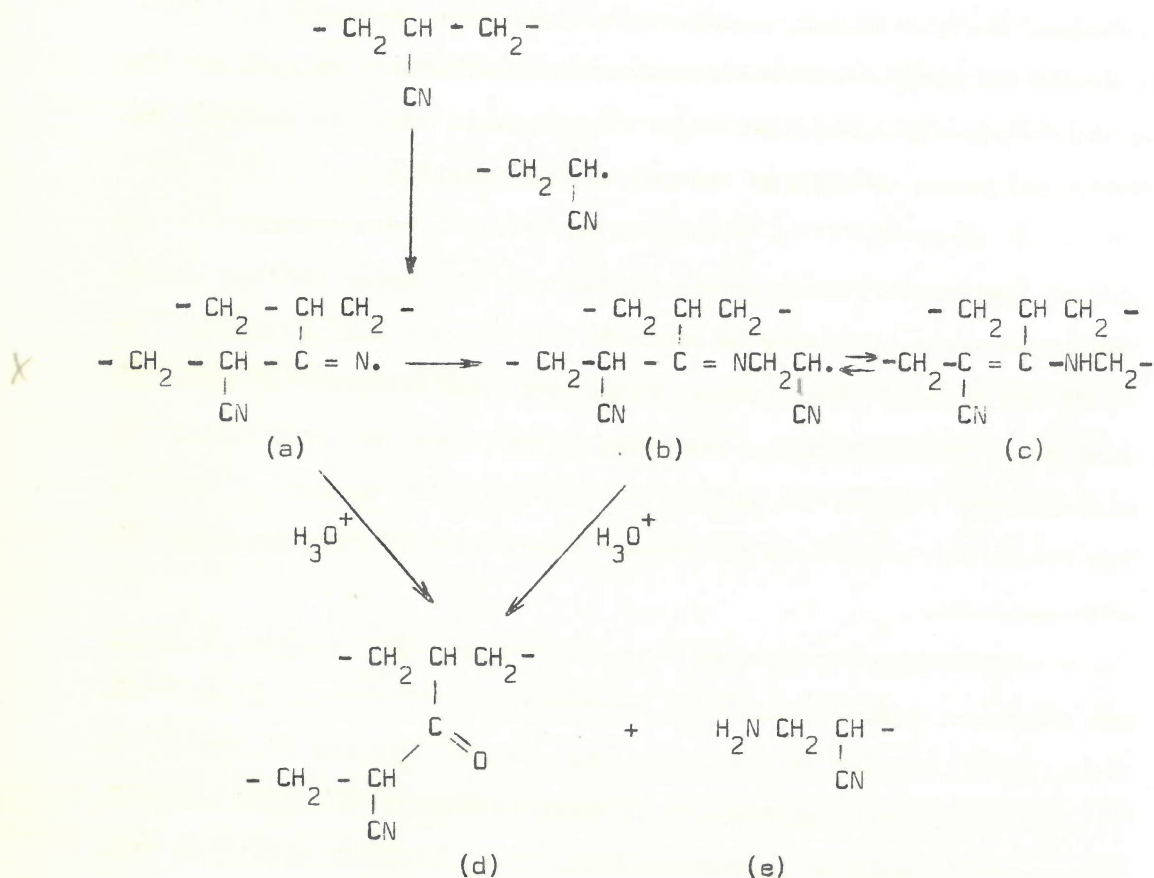
em massa com luz do sol, mostrou ainda uma forte absorção I. Visto que aqui só estão presentes o monômero, o polímero e os radicais livres, é evidente que as entidades responsáveis por esta absorção devem fazer parte do próprio sistema de polimerização.

A absorção II foi atribuída por Kirby e colaboradores³⁷ ao grupo β -cetonitrilo presente no polímero cujo anão enólico absorve fortemente a 275 m μ . No entanto, visto que a polimerização em massa por ação da luz, produz um polímero que apresenta a absorção I, o grupo responsável por tal absorção não pode ser introduzido no polímero por reação com solventes, catalizadores ou outras impurezas presentes, e deve ser, portanto, uma característica inerente da polimerização.

Os radicais livres em formação sofrem, como se sabe, numerosas reações. Além da adição de monômero, isto é, propagação da cadeia, reagem com outros compostos presentes no sistema (monômero, polímero ou solvente) em reações de transferência. Em muitos sistemas, sabe-se que a reação de transferência com o polímero ocorre no átomo de Hidrogênio terciário, produzindo ramificação das cadeias. Um ponto com igual probabilidade de ataque é o grupo cianogênio, que pode polimerizar ionicamente ou por irradiação.

Brandrup e colaboradores³⁶ postularam o seguinte esquema de reações do grupo nitrilo, para explicar a absorção do poliacrilonitrilo, no u.v.

37. KIRBY J.R., J. BRANDRUP and L.H. PEEBLES, *Macromolecules*, 1, 53 (1968).



Com efeito, as enaminas (c), o tautômero estável da imina (b), têm uma forte absorção a 265 m μ e são muito sensíveis à hidrólise. Em meio ligeiramente ácido (condição de muitas polimerizações) este grupo hidroliza-se rapidamente para dar β -cetonitrilo (d). No caso de polimerização continuada do radical tipo imina, depois da hidrólise, o polímero deve conter um grupo amínico primário (e), o que aliás foi confirmado por testes adequados.

A atribuição de todas estas estruturas ao polímero foi verificada com compostos modelo que apresentaram o mesmo tipo de absorção, o que permitiu concluir que as absorções de u.v. observadas no poliacrilonitrilo preparado por catalizadores de radicais livres, são causadas por um grupo de cianoenamina (absorção I) e por um grupo

β -cetonitrilo (absorção II) presente na cadeia. Pode determinar-se o número de grupos cianogênio que participam na polimerização de radicais livres medindo a absorção a 265 m μ , no caso de polímeros feitos em solventes orgânicos ou a diferença na absorção a 275 m, depois da adição de base, para polímeros feitos em meio aquoso.

Os espectros u.v. de todas as amostras foram obtidos com o "CARY Recording Spectrophotometer, Model 14", e a configuração geral do espectro foi essencialmente a esperada: uma banda nítida com máximo de absorção a 270 nm (Fig. 6). No entanto, como a espectroscopia de i.v. havia revelado a presença de vestígios de solvente era natural que este também tivesse interferência no espectro u.v. do polímero.

Tirou-se então o espectro duma solução de DMF em água destilada, com uma concentração de aproximadamente 0,01%, e verificou-se que esta solução começa a absorver fortemente para comprimentos de onda inferiores a 240-230 nm (Fig. 6). Ora o espectro u.v. do polímero, anteriormente referido, apresentava uma banda intensa a partir de 220 nm, que poderia ser atribuída ao solvente. No entanto, como esta banda se apresentava com uma ligeira curvatura por volta de 200-210 nm, isto levou a supor que possivelmente estaria ali outra banda do polímero camuflada por vestígios de solvente. Como tentativa de resolver o problema preparou-se uma série de soluções aquosas de DMF, com concentrações inferiores a 0,01%, que se colocaram nas duas células do espectrofotômetro com vista a obter uma linha de base direita. Com efeito, sendo as duas soluções rigorosamente iguais, não é de esperar qualquer banda de absorção. Deixando uma destas células para branco e substituindo a outra pelo filme a ser analisado, se a concentração da DMF no filme por igual à do branco, anula-se o efeito do solvente no espectro de absorção e deverá aparecer unicamente a banda respeitante ao polímero.

Verificou-se então que para uma concentração de DMF em água de $1,0 \times 10^{-4}\%$ se conseguiu detectar a presença dum outro cromóforo no poli(acrilonitrilo), por volta de 210 nm. O aspecto da banda obtida (Fig. 6), leva a crer que possivelmente a DMF estará presente no filme com uma concentração ligeiramente superior, por a banda não ser ainda muito bem definida, mas não foi possível arranjar uma solução de DMF, conducente a um melhor resultado.

A partir dos resultados obtidos conclui-se que esta banda deve ser a referida por Jellinek e Bastien¹⁶, a 2160 Å, embora posteriormente, nenhum autor a tenha mencionado em estudos sobre o poli(acrilonitrilo).

7. ENSAIOS VISCOSIMÉTRICOS

Por volta de 1930, Staudinger e colaboradores chamaram a atenção para a utilidade das medidas viscosimétricas de soluções diluídas de polímeros como meio de caracterização. Com efeito, as moléculas de altos polímeros possuem a capacidade única de aumentar grandemente a viscosidade do líquido onde estão dissolvidas, mesmo quando presentes em concentrações muito baixas. Além disso, para uma dada série de polímeros homólogos lineares, de diferentes pesos moleculares, em soluções de igual concentração, a solução da amostra de peso molecular mais elevado, apresenta maior viscosidade. Este facto foi de tal modo verificado, que Staudinger formulou uma relação quantitativa entre a capacidade inerente dos polímeros aumentarem a viscosidade dos líquidos onde estão dissolvidos e o respectivo peso molecular, que Kramer traduziu pela fórmula (1)

$$[\eta] = K_m M_w \quad (1)$$

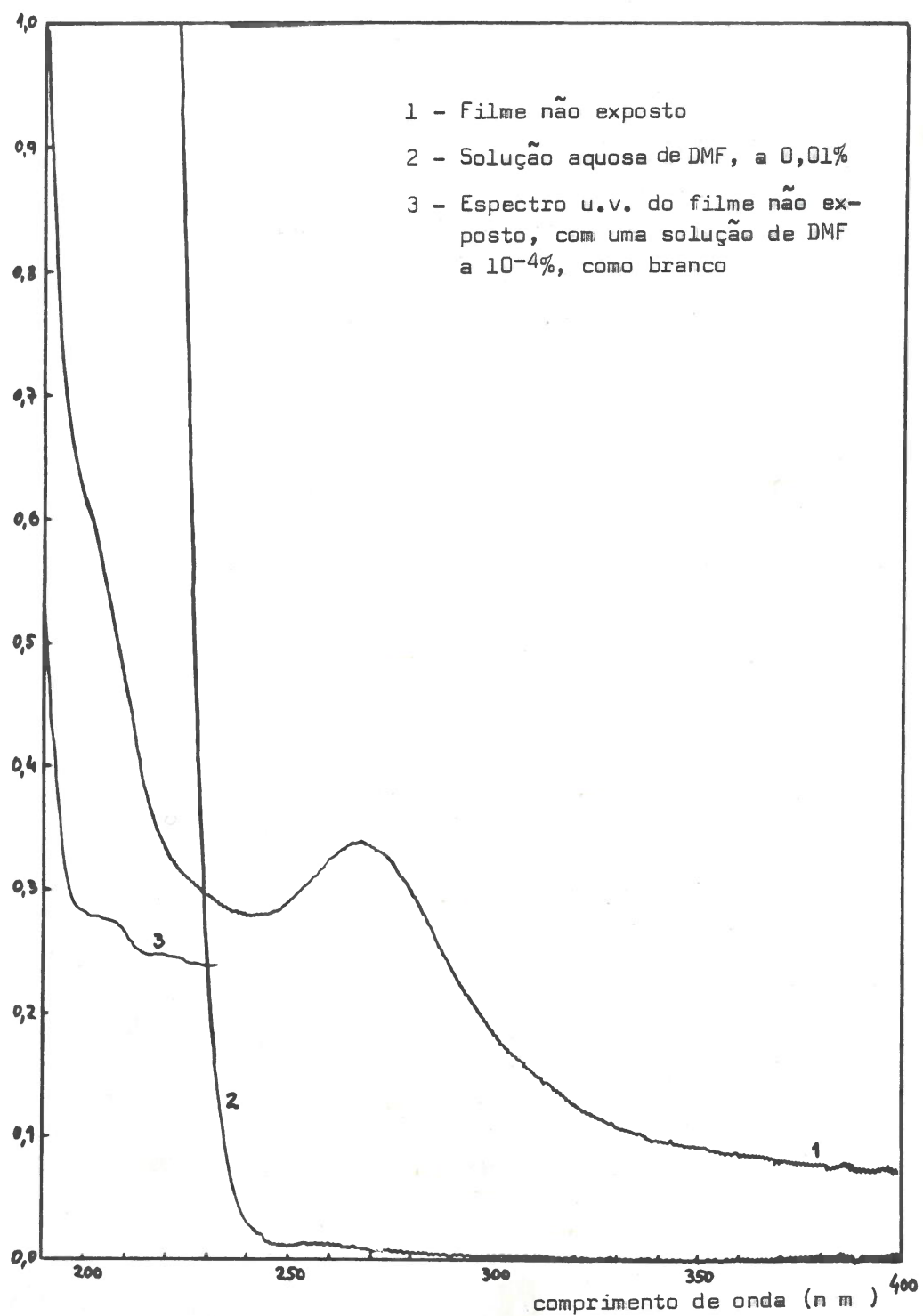


Fig.6 - Espectros de absorção u.v.

onde $[\eta]$ é o número limite de viscosidade (ou viscosidade intrínseca na designação antiga), K_m a constante de Staudinger e M_w o peso molecular médio mássico.

O número limite de viscosidade é calculado através da expressão (2)

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_0) / \eta_0 c \quad (2)$$

e exprime-se em ml/g, sendo c a concentração da solução em g/ml e $(\eta - \eta_0) / \eta_0 c$ o número de viscosidade.

Contudo, por determinações de viscosidade, não se pode derivar um valor absoluto para o peso molecular, e a dependência entre o número limite de viscosidade e o peso molecular pode ser estabelecida, mais ou menos empiricamente, em cada caso particular, por comparação com pesos moleculares determinados por um método absoluto, por exemplo, osmometria.

Como as medidas viscosimétricas são de execução mais simples que qualquer método absoluto, o estabelecimento da correlação entre o número limite de viscosidade e o peso molecular é, quase sempre, o objectivo primário da investigação dos pesos moleculares numa série de polímeros idênticos³⁸.

Posteriormente provou-se³⁹ que a equação (1) é válida apenas para um reduzido número de sistemas soluto-solvente, e deve ser substituída pela equação (3), mais geral, conhecida por relação de

$$[\eta] = K \bar{M}^\alpha \quad (3)$$

Mark - Houwink - Sakurada, onde são necessárias duas constan

38. FLORY, P.J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 6nd (1967).

39. MARK, H., "Encyclopedia of Chemical Technology" (Kirk-Othmer), 16, 247 (1968).

tes, K e α , para converter números limite de viscosidade em pesos moleculares.

Esta relação satisfaz também à condição de, embora o peso molecular médio viscosimétrico não coincida necessariamente com o peso molecular médio numérico, obtém-se relações lineares, dentro dos erros experimentais, quando se marcam logaritmos dos números limite de viscosidade, duma dada série de polímeros homólogos, em função dos logaritmos dos respectivos pesos moleculares médios numéricos, determinados por um método absoluto. K e α são constantes para cada solvente e para cada temperatura, determinadas, respectivamente, a partir do gráfico, pela ordenada na origem e pelo declive da recta atrás referida. Uma vez determinadas as constantes K e α , para um dado sistema polímero-solvente, a temperatura definida, podem calcular-se os pesos moleculares de subseqüentes amostras, a partir do número limite de viscosidade, sem recorrer a métodos absolutos mais laboriosos.

Devido à impossibilidade que houve em determinar pesos moleculares médios numéricos, por não se dispor de um osmómetro de membrana, utilizaram-se os seguintes valores de K e α , determinados por Cleland e Stockmayer⁴⁰, para o poliacrilonitrilo

$$[\eta]_{\text{DMF}}^{25^{\circ}\text{C}} = 2,43 \cdot 10^{-4} \bar{M}^{0,75}$$

expresso em dl/g.

Para se seguirem as convenções da I.U.P.A.C., utilizou-se

$$[\eta]_{\text{DMF}}^{25^{\circ}\text{C}} = 2,43 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{M}^{0,75}$$

expresso em ml/g.

O grau de polimerização médio é dado por

$$\frac{\bar{M}}{\text{peso molecular do acrilonitrilo}}$$

Para as determinações experimentais, utilizou-se o viscosímetro capilar de Ubbelohde, ou de nível suspenso, (Fig.7)

Fig. 7

Viscosímetro
capilar
de
Ubbelohde



Cada um dos filmes previamente exposto, foi pesado e dissolvido em 10 ml de DMF, a 40°C, depois de se ter tirado o respectivo espectro de i.v. e u.v. Dos 10 ml da solução do polímero, retiraram-se 8 ml e juntaram-se mais 2 ml de solvente (DMF). Desta solução, fizeram-se cinco diluições sucessivas, juntando de cada vez, 1 ml de solvente.

Para cada um dos filmes, calcularam-se os tempos de efluxo de seis concentrações diferentes da solução do filme em DMF, e fez-se, tanto para o solvente puro, como para cada uma das soluções, um número de determinações suficientes, do tempo de efluxo, de modo a ob-

ter um valor médio.

$\bar{t}_0$ - tempo de efluxo médio do solvente

$\bar{t}$ - tempo de efluxo médio da solução

Para cada filme construiu-se um gráfico, dos valores $(\bar{t} - \bar{t}_0) / \bar{t}_0 C$ em função de C . O valor $[\eta]$ foi obtido por intersecção da recta definida pelos seis pontos, com o eixo das ordenadas, correspondendo, portanto, a $C = 0$.

As determinações foram feitas para cada um dos filmes expostos à lâmpada de Xenon, em diferentes intervalos de tempo, como segue:

- 1 filme não exposto
- 1 filme exposto 2 h.
- 1 filme exposto 10 h.
- 1 filme exposto 18 h.
- 1 filme exposto 26 h.
- 2 filmes expostos 34 h.
- 2 filmes expostos 42 h.
- 2 filmes expostos 50 h.
- 1 filme exposto 75 h.
- 1 filme exposto 100 h.

B - RESULTADOS

1. ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO

Comparando o espectro i.v. de cada um dos filmes expostos à luz da lâmpada de Xénon, em diferentes intervalos de tempo, como já foi referido, com o espectro do filme não irradiado (Fig. 2), pôde concluir-se que não houve alteração sensível na intensidade ou no comprimento de onda das bandas atribuídas ao polímero. Nota-se no entanto, certa flutuação na intensidade das bandas referentes à DMF, que permite sugerir que possivelmente a extração do solvente com acetona além de não ter sido completa, também não foi uniforme em todos os filmes.

Dá-se seguidamente o espectro do filme exposto à radiação durante 100 horas (Fig. 8), onde não há que registar qualquer modificação significativa, embora tivesse sido este o maior intervalo de exposição.

2. ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE ULTRAVIOLETA

Ao comparar os espectros u.v. dos filmes diferentemente irradiados, (Figs. 9 e 10), verifica-se certa variação na intensidade da banda com máximo de absorção a 270 nm mas como não há a certeza de todos os filmes terem a mesma espessura, e dentro de cada filme esta ser regular, embora tivessem sido preparados nas mesmas condições, pode dar-se o caso dessa variação ser devida apenas à diferente espessura do filme e não a qualquer modificação estrutural ocorrida durante a irradiação. Além disso, a superfície dos filmes não era perfeitamente lisa e isso poderá originar fenómenos de reflexão que vão

afectar, necessariamente, a intensidade das bandas de absorção. No entanto, e porque todos os espectros foram tirados com a mesma fenda no espectrofotómetro, o valor da intensidade de absorção registada ^{em 400 nm} nesse comprimento de onda, nalguns filmes, pode ser atribuído à reflexão da luz, na superfície dos mesmos. Tomando a diferença de intensidades de absorção a 270 e 400 nm, anula-se qualquer variação devida à reflexão. Já o mesmo se não poderá dizer quanto à espessura, pois que se o filme é transparente em 400 nm, esta não terá qualquer influência na absorção aí verificada, mas implicará variação na intensidade da banda a 270 nm.

Por outro lado, regista-se também certa variação no mínimo da banda, por volta de 240 nm, tanto na intensidade como no comprimento de onda. No entanto, visto que a DMF, como já foi referido, absorve fortemente nesta região quando está presente com a concentração de 0,01% apenas, e porque se provou por espectroscopia de i.v. que a extração do solvente não tinha sido completa, nem tão pouco a mesma em todos os filmes a analisar, será de considerar que o deslocamento deste mínimo para comprimentos de onda mais elevados, e com maior intensidade, indicará apenas a presença de maior quantidade de DMF aprisionada no filme.

3. ENSAIOS VISCOSIMÉTRICOS

Com vista à determinação do número limite de viscosidade de cada um dos filmes a analisar, procedeu-se de acordo com o que foi referido na Parte Experimental, pág. 59, traçando-se deste modo as rectas indicadas nos Gráficos 1 e 2.

Utilizou-se na numeração das rectas, a mesma notação que nos espectros de absorção u.v., para facilitar qualquer comparação.

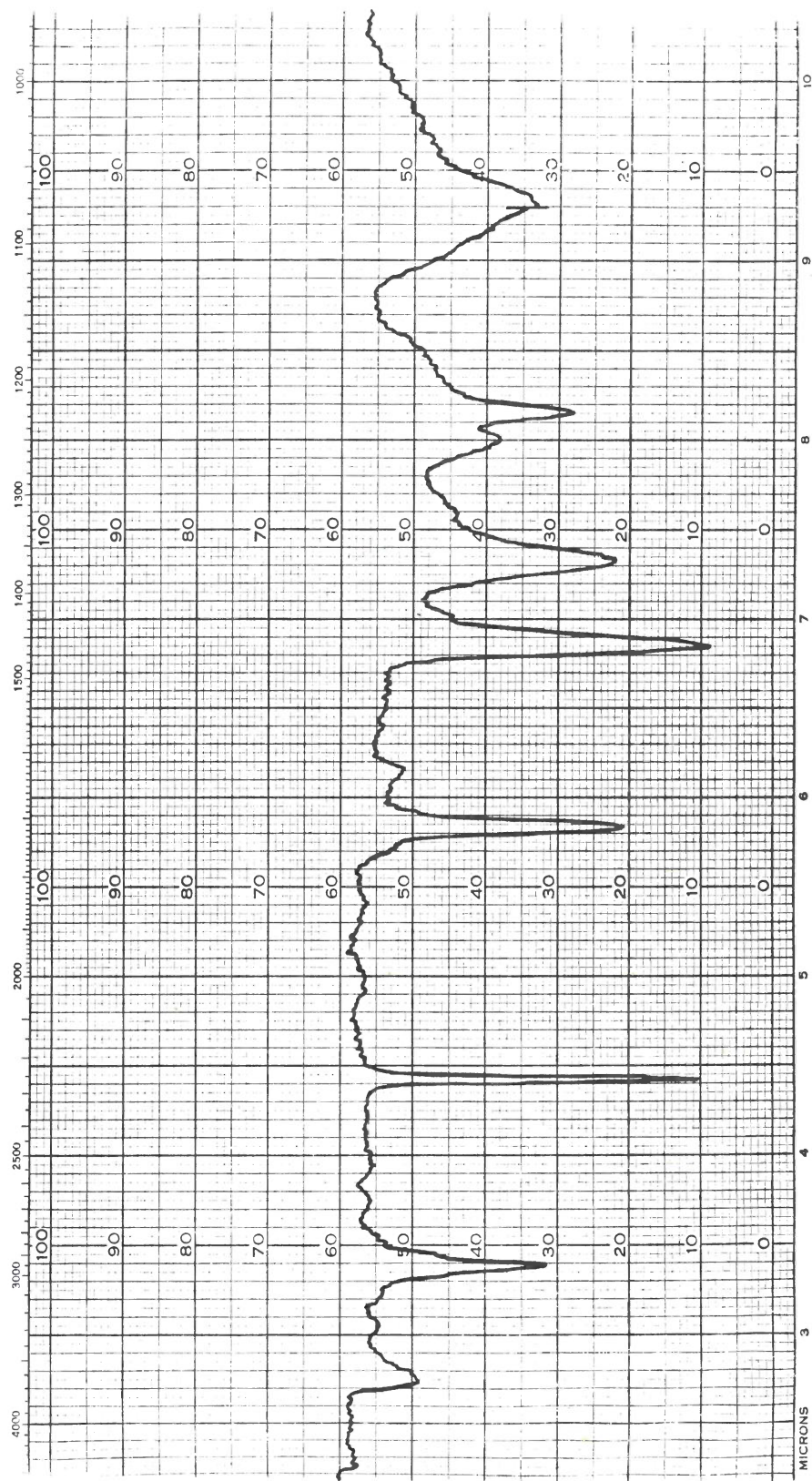


Fig. 8 - Espectro i.v. do filme exposto 100 h.

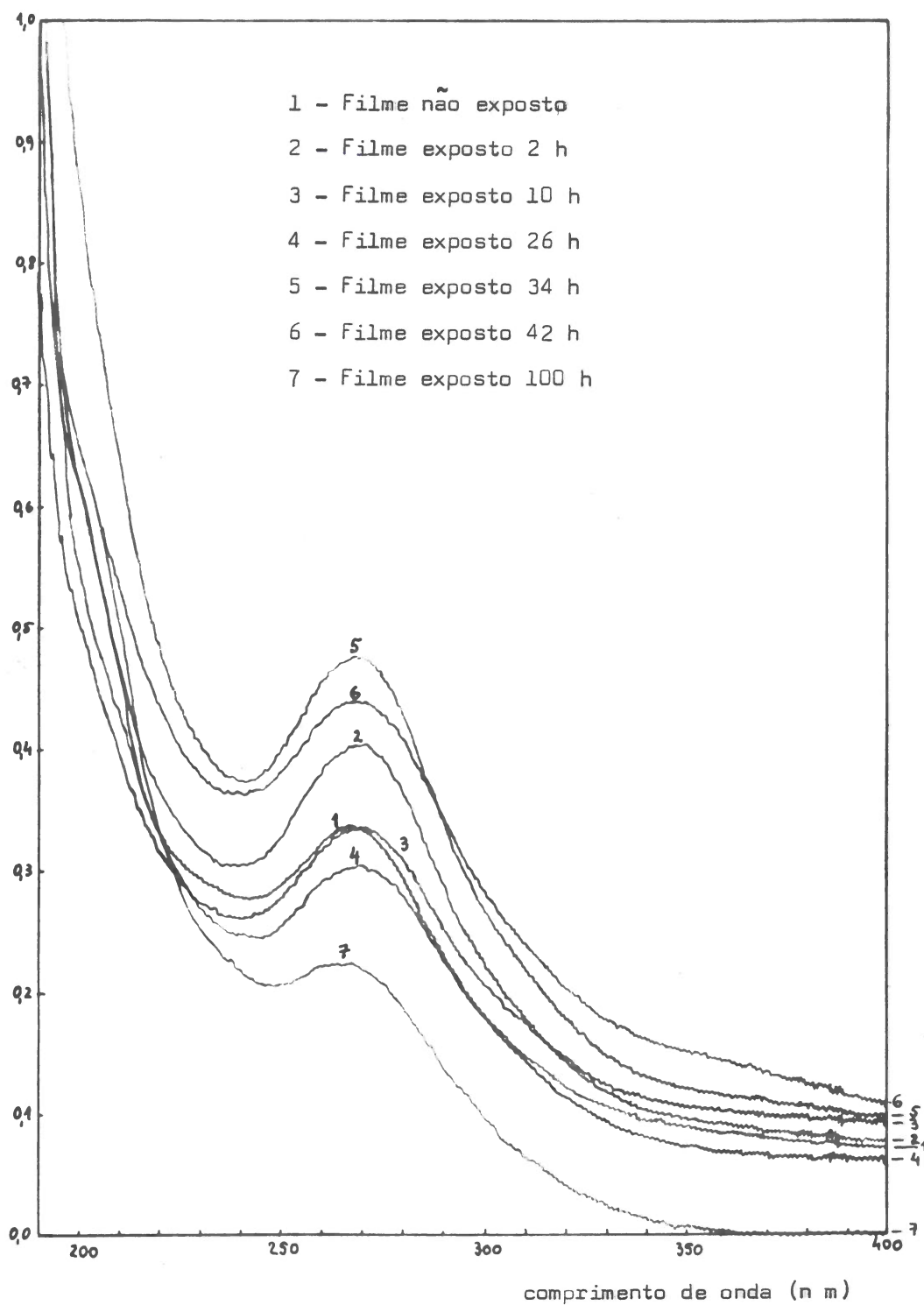


Fig.9 - Espectros u.v. de várias amostras

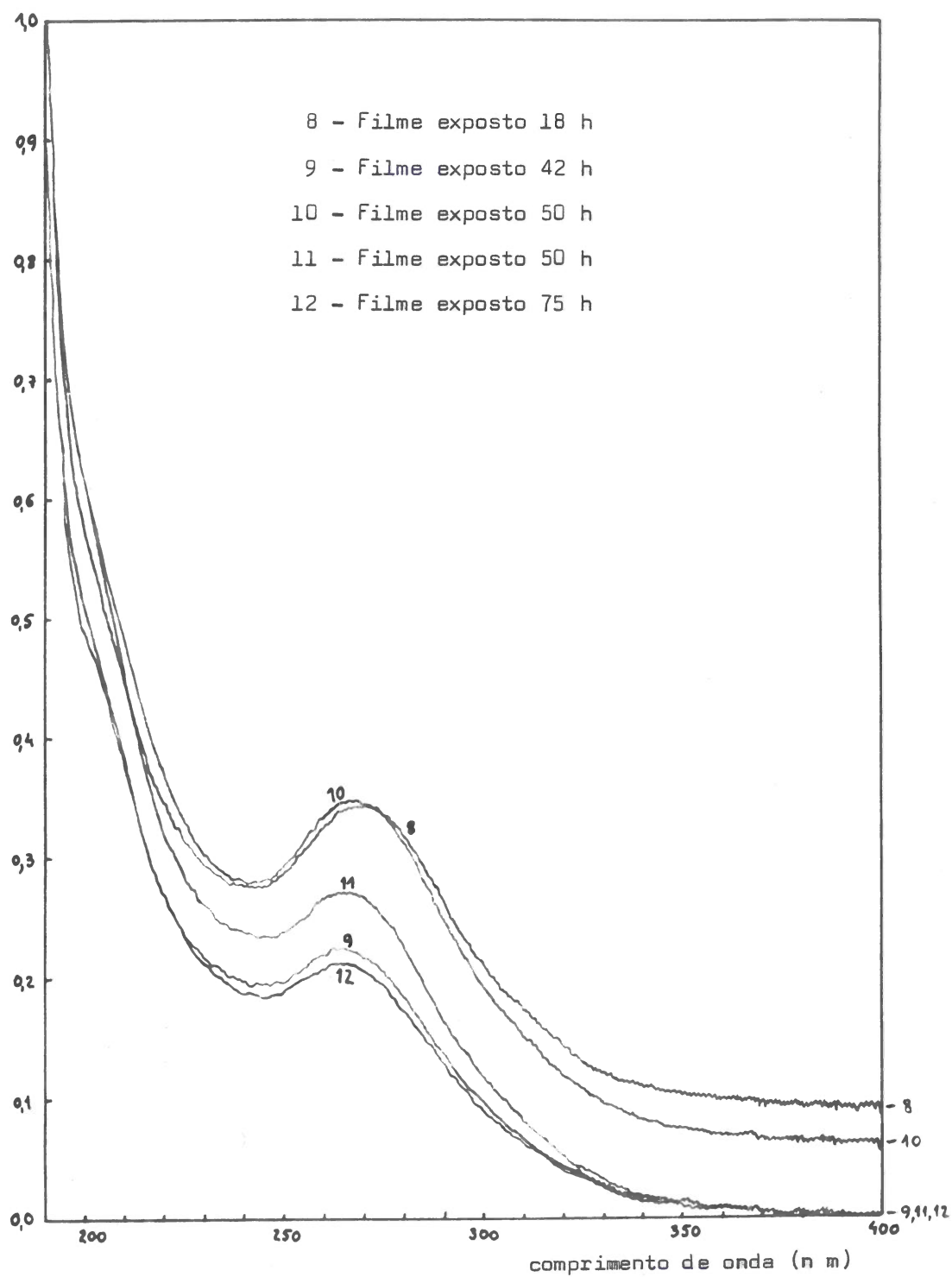


Fig.10 - Espectros u.v. de várias amostras

Assim,

- 1 - filme não exposto
- 2 - filme exposto 2 h.
- 3 - filme exposto 10 h.
- 4 - filme exposto 26 h.
- 5 - filme exposto 34 h.
- 6 - filme exposto 42 h.
- 7 - filme exposto 100 h.
- 8 - filme exposto 18 h.
- 9 - filme exposto 42 h.
- 10 - filme exposto 50 h.
- 11 - filme exposto 50 h.
- 12 - filme exposto 75 h.
- 13 - filme exposto 34 h.

Os valores das amostras n.ºs 5, 10 e 11 são registados em gráfico separado porque tiveram um comportamento anormal, relativamente ao conjunto dos outros valores. Em particular, o comportamento da amostra n.º 11 é bastante semelhante ao da amostra do filme não irradiado. A única explicação aceitável para o facto é de que possivelmente terá havido um erro na exposição, ou o filme teria sofrido qualquer contaminação que o "protegeu" do fenómeno degradativo. Seria necessário repetir várias vezes todos os pontos, para se achar um valor médio para cada um e concluir então se existe qualquer outra justificação para o comportamento anormal destas amostras. Dos filmes irradiados 34 h, 42 h e 50 h, em duplicado, tirou-se a média aritmética dos valores obtidos aquando da discussão dos resultados.

Após a determinação do número limite de viscosidade, procedeu-se ao cálculo do peso molecular médio, dado pela expressão

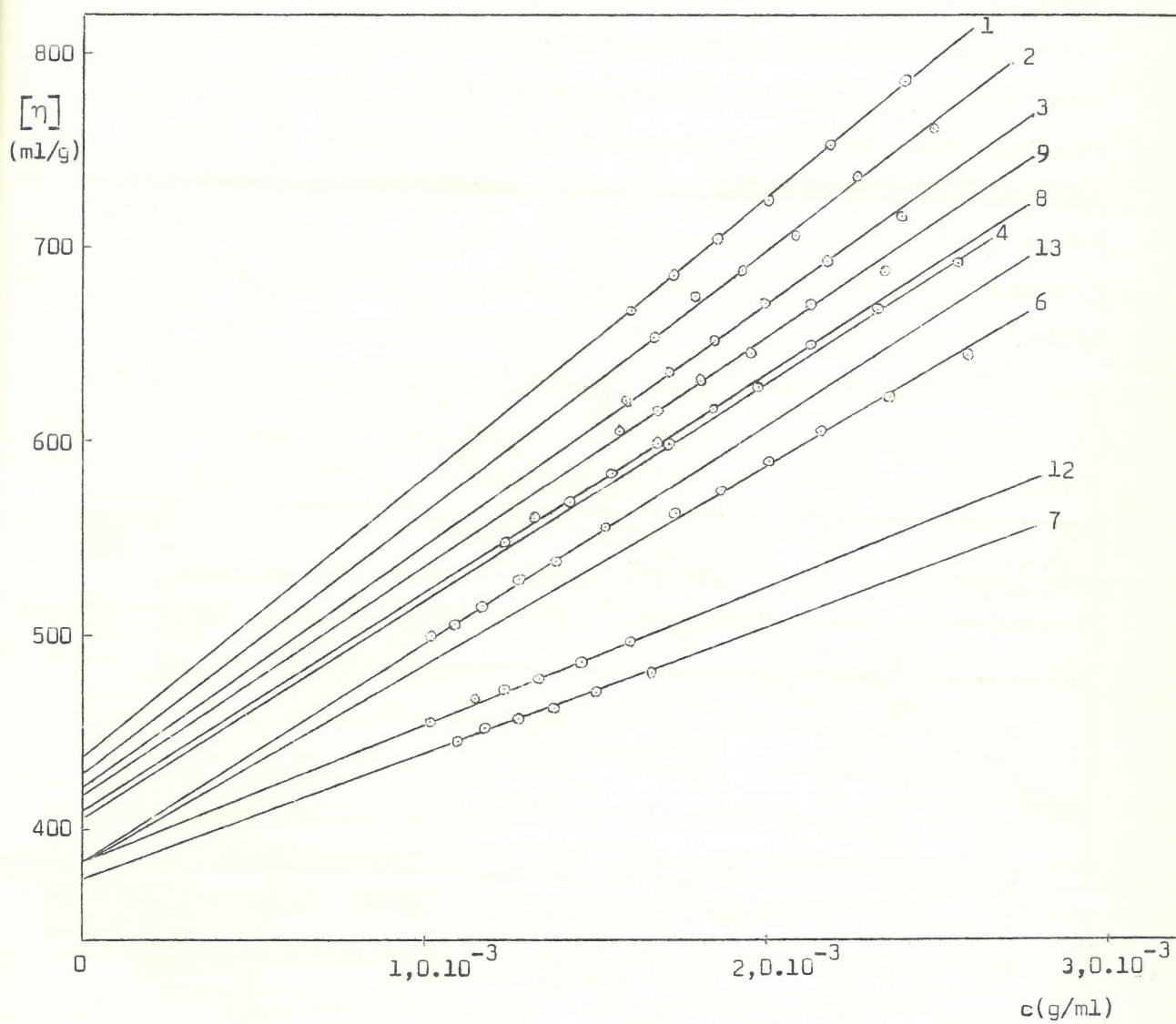
$$[\eta] = 2,43 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{M}^{0,75}$$

e do grau de polimerização médio. Como se verificou uma diminuição do número limite de viscosidade e, conseqüentemente, do peso molecular médio e do grau de polimerização médio, aumentando o tempo de exposição, determinou-se também o número de cisões por molécula original, $S = (M_0 - M_t) / M_t$, onde M_0 é o peso molecular médio inicial e M_t o peso molecular médio após a irradiação de t horas. Determinou-se ainda o grau de degradação α , dado, evidentemente, pelo quociente entre o número de cisões por molécula original e o número de ligações presentes inicialmente na molécula do polímero, $\alpha = S / (N_0 - 1)$, onde N_0 representa o número de unidades de monômero na cadeia inicial do polímero.

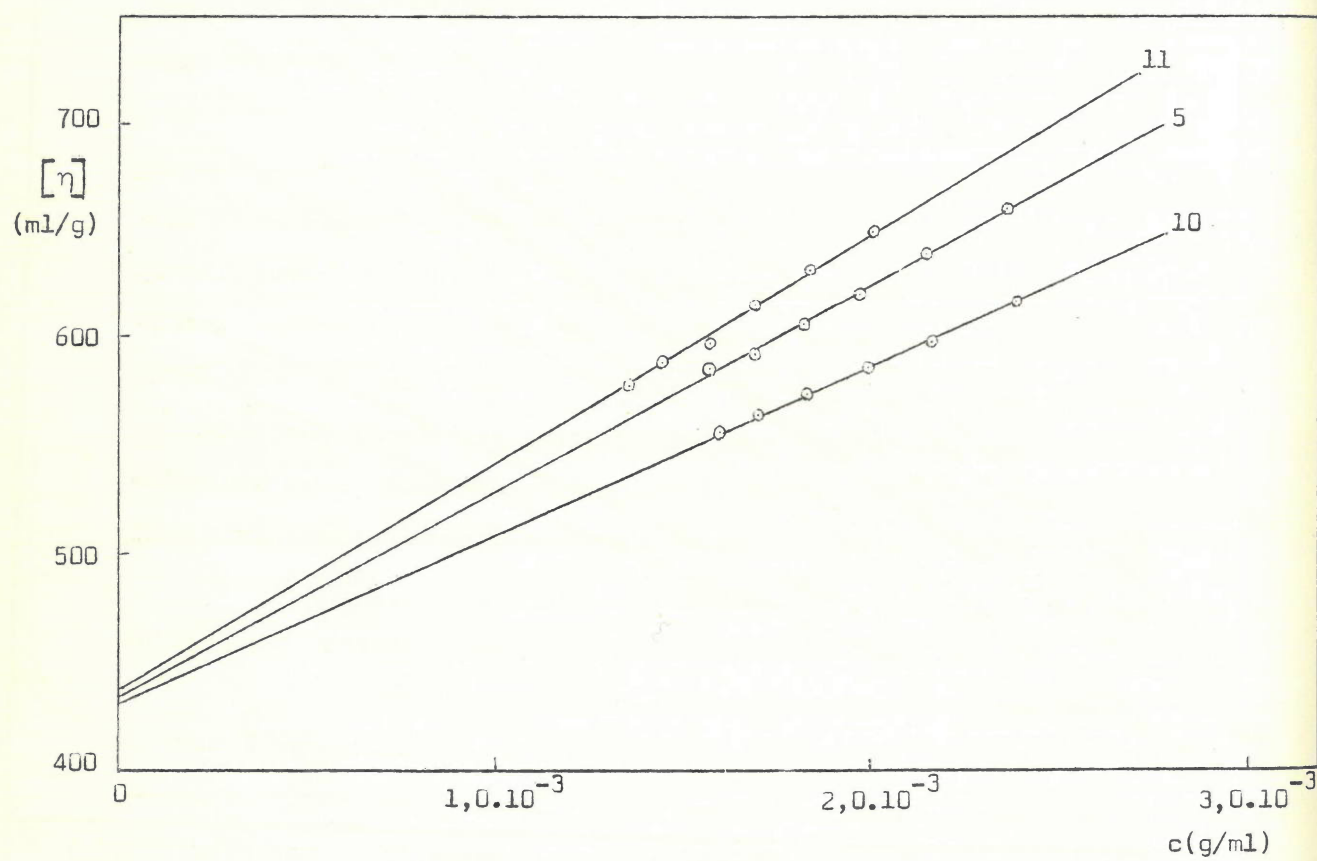
Todos estes valores são resumidos no Quadro 1.

Quadro 1

Tempo de exposição (horas)	$[\eta]$ (ml/g)	Peso molecular médio, M_t	Grau de polimerização	Nº de cisões por molécula original, S	Grau de degradação, α
0	437	$4,712 \cdot 10^5$	8885,54	0	0
2	428	$4,583 \cdot 10^5$	8642,28	0,0274	$3,081 \cdot 10^{-6}$
10	421	$4,483 \cdot 10^5$	8453,71	0,0486	$5,470 \cdot 10^{-6}$
18	409	$4,313 \cdot 10^5$	8133,13	0,0847	$9,531 \cdot 10^{-6}$
26	407	$4,285 \cdot 10^5$	8080,33	0,0906	$10,200 \cdot 10^{-6}$
34	432	$4,640 \cdot 10^5$	8749,76	0,0528	$5,943 \cdot 10^{-6}$
34	383	$3,952 \cdot 10^5$	7452,39	0,1613	$18,154 \cdot 10^{-6}$
42	382	$3,938 \cdot 10^5$	7425,99	0,1643	$18,488 \cdot 10^{-6}$
42	419	$4,455 \cdot 10^5$	8399,96	0,0545	$6,138 \cdot 10^{-6}$
50	430	$4,611 \cdot 10^5$	8695,08	0,0214	$2,413 \cdot 10^{-6}$
50	437	$4,712 \cdot 10^5$	8885,54	0	0
75	384	$3,965 \cdot 10^5$	7476,89	0,1585	$17,843 \cdot 10^{-6}$
100	372	$3,801 \cdot 10^5$	7167,64	0,1933	$21,761 \cdot 10^{-6}$



GRAF. 1



GRAF. 2

C - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Do espectro infravermelho, do filme não exposto, tal como foi referido na parte experimental deste trabalho, foi possível identificar todas as bandas características do polímero, apresentadas por Chiang¹⁴, além de algumas bandas relativas à DMF, não totalmente extraída. No entanto, e como também se fez notar na altura, apareciam pequenas bandas adicionais a 3480 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} , 1226 cm^{-1} e 1180 cm^{-1} , que se atribuíram a impurezas, e das quais se poderá dar agora uma interpretação.

Com efeito, Brandrup e colaboradores³⁶ interpretaram a absorção u.v. do poliacrilonitrilo como característica dos grupos de cianoamina ou β -cetonitrilo, presentes em todos os polímeros preparados por catalizadores de radicais livres, nas mais variadas condições de polimerização. A formação de tais cromóforos foi então interpretada como uma característica intrínseca da própria polimerização e não como resultado da interacção de qualquer outra impureza, catalizador ou solvente presente, já que a banda de absorção ocorre igualmente no polímero fotopolimerizado.

Ora, será de prever, que existindo tais grupos, estes apresentam também uma absorção característica no espectro i.v.

Procurou-se então no ficheiro de i.v. do Centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica, o espectro i.v. duma série de compostos com a ligação $\text{C}=\text{N}$, e verificou-se que todos eles apresentam duas bandas de absorção comuns: uma, entre $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ e outra entre $1600\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$.

Tendo em conta os trabalhos anteriores de vários autores que

41. M.T. PEREIRA DE ARAÚJO, "Acção do Calor sobre Polímeros Acrílicos" (Relatório do trabalho de Seminário de Q. Orgânica Macromolecular), 1970.

sugere a formação de anéis com ligações $C=N$, na degradação do poliacrilonitrilo pelo calor, e sua confirmação⁴¹, e porque também verificaram que uma das características apresentadas pelo espectro i. v. do polímero aquecido, é um aumento na intensidade das bandas de absorção por volta de 1600 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , isto leva a crer que se poderá atribuir as bandas de 1606 cm^{-1} e 3480 cm^{-1} , do espectro obtido, ao grupo $C=N$.

Um resultado que confirma a mesma hipótese é apresentado por Takata e colaboradores⁴², que estudaram a coloração do poliacrilonitrilo provocada pelo calor, utilizando 2,4-diciano-n-pentano, 2,4,6-triciano n-heptano e 2,4,6,8-tetraciano-n-nonano, como compostos modelo. Os resultados obtidos por espectroscopia de i.v., tanto no poliacrilonitrilo como nos modelos, confirmam a opinião de Grassie e colaboradores, sobre a formação de estruturas do tipo de neftipiridinas parcialmente hidrogenadas. Em todos os espectros se observou a formação de bandas de absorção por volta de 3500 cm^{-1} e 1610 cm^{-1} , de intensidade crescente, à medida que aumenta o tempo de aquecimento. Este resultado permite concluir que as bandas presentes no espectro do polímero, em 3480 cm^{-1} e 1606 cm^{-1} poderão ser atribuídas a ligações $C=N$ presentes em estruturas do tipo imina, formadas aquando da polimerização.

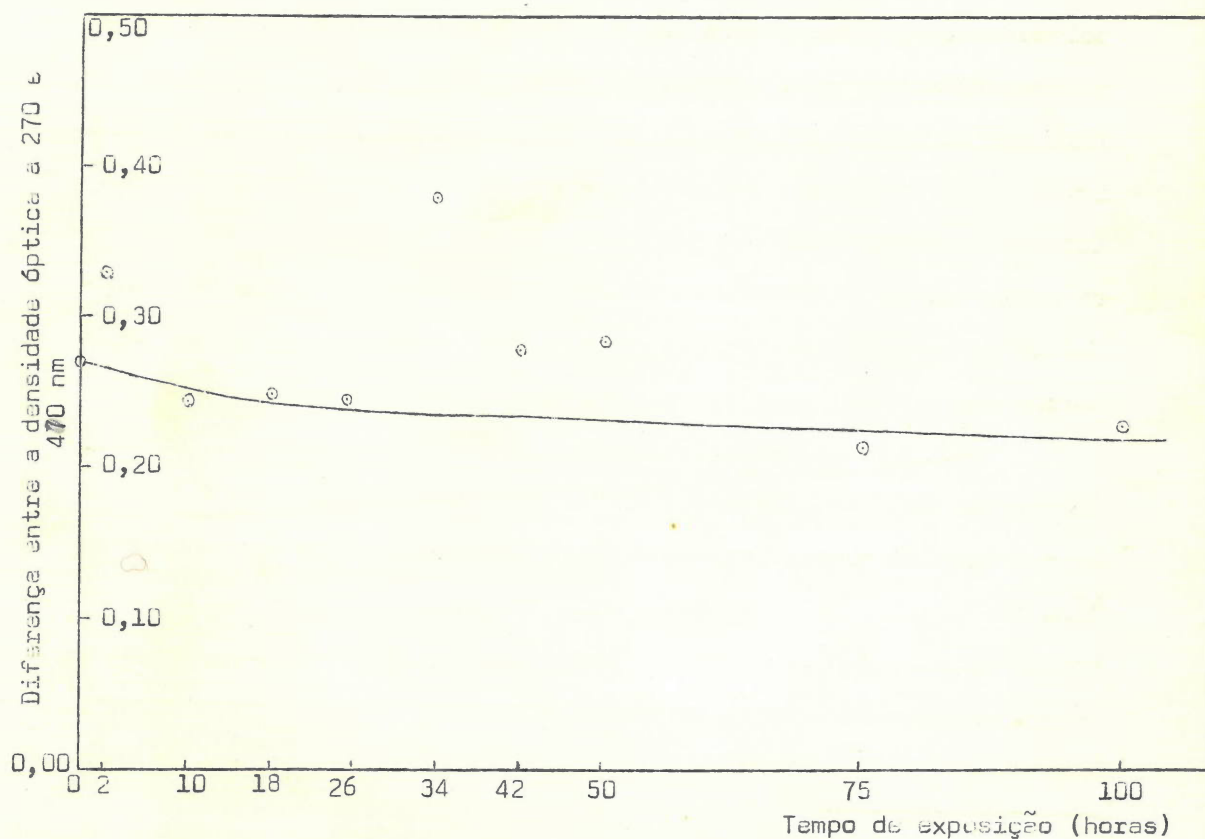
Seria interessante, futuramente, variar as condições de polimerização, aumentando a concentração do catalizador, para verificar se com isso se conseguiria aumentar a intensidade das bandas em questão. Com efeito, se a hipótese agora formulada, da atribuição dessas bandas às ligações $C=N$, que se formam durante a polimerização normal do acrilonitrilo, estiver correcta, é natural que, aumentando o número de radicais presentes, por aumento da concentração do cataliza-

42. TAKATA, T., I. HIROI and M. TANIYAMA, J. Polymes Scr. A-2, 1567 (1964).

dor, se favoreça a sua formação, o que será forçosamente detectado por espectroscopia de i.v.

Como as condições utilizadas nas determinações de espectroscopia de ultravioleta, será impossível postular uma teoria sobre quaisquer modificações ocorridas.

Da análise das Figs. 9 e 10, e atendendo ao que foi dito sobre o solvente utilizado na preparação dos filmes, é de crer que apenas a variação na intensidade da banda de absorção a 270 nm fosse a única a considerar. A determinação da diferença na densidade óptica a 270 e 400 nm, em função do tempo de exposição, permitiu construir o gráfico 3.

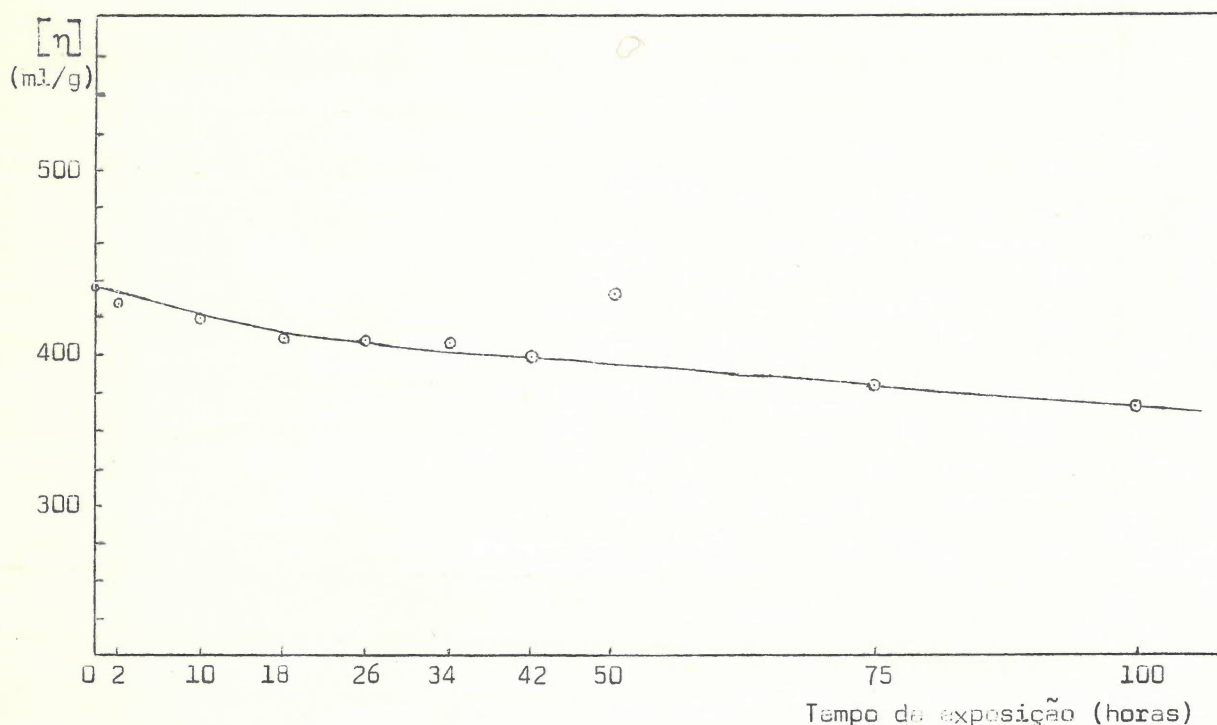


GRAF. 3

A análise deste gráfico indica que a intensidade da banda de absorção a 270 nm parece ter certa tendência a diminuir, à medida que se aumenta o tempo de exposição. Os valores anormais apresentados pelos filmes irradiados 2 h, 34 h, 42 h, e 50 h, poderiam ser explicados por uma maior espessura desses filmes, se esta tivesse sido determinada. No entanto, como isso não foi feito, nada de positivo se pode concluir.

Considere-se agora os resultados dos ensaios viscosimétricos.

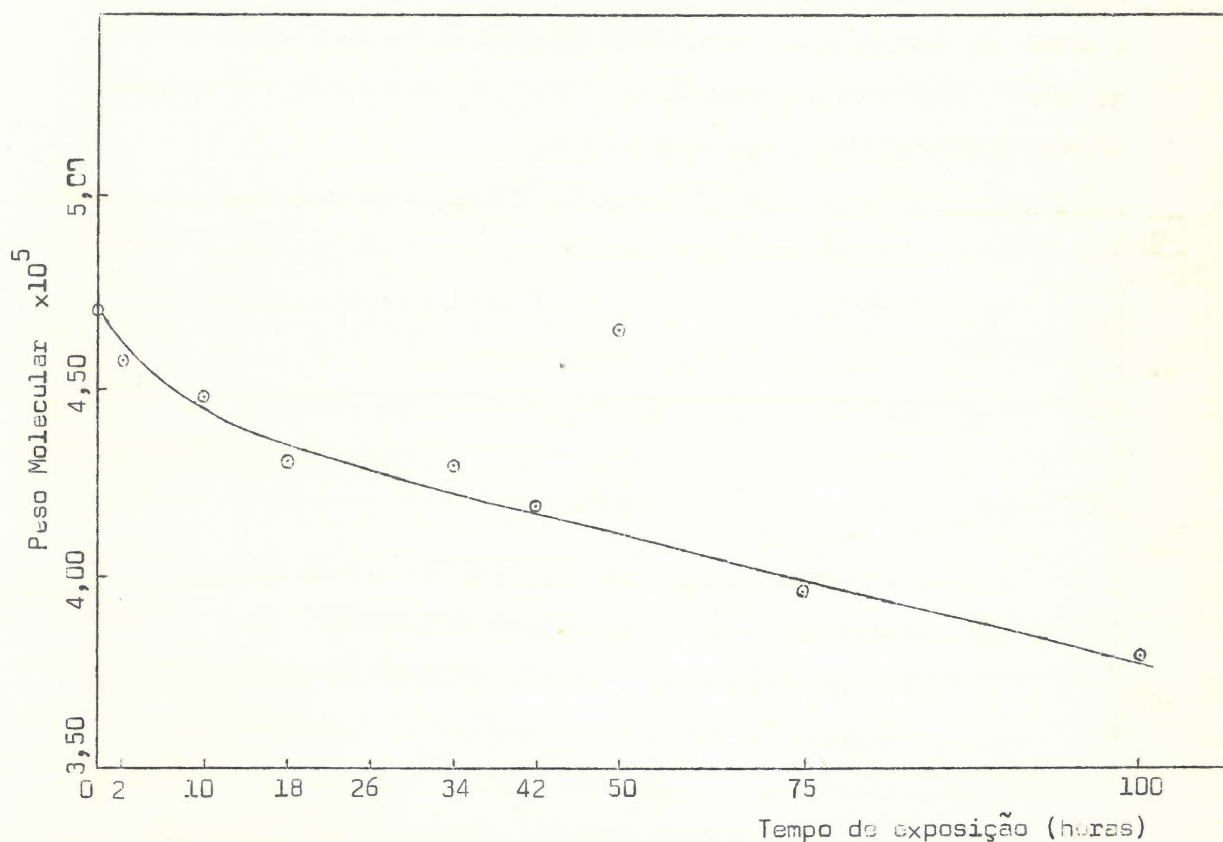
Da análise dos valores indicados no Quadro 1, conclui-se que houve diminuição do número limite de viscosidade e, conseqüentemente, do peso molecular médio e do grau de polimerização médio, aumentando o tempo de exposição do filme à luz da lâmpada de Xenon. A variação do número limite de viscosidade e do peso molecular médio é registrada nos gráficos 4 e 5, respectivamente.



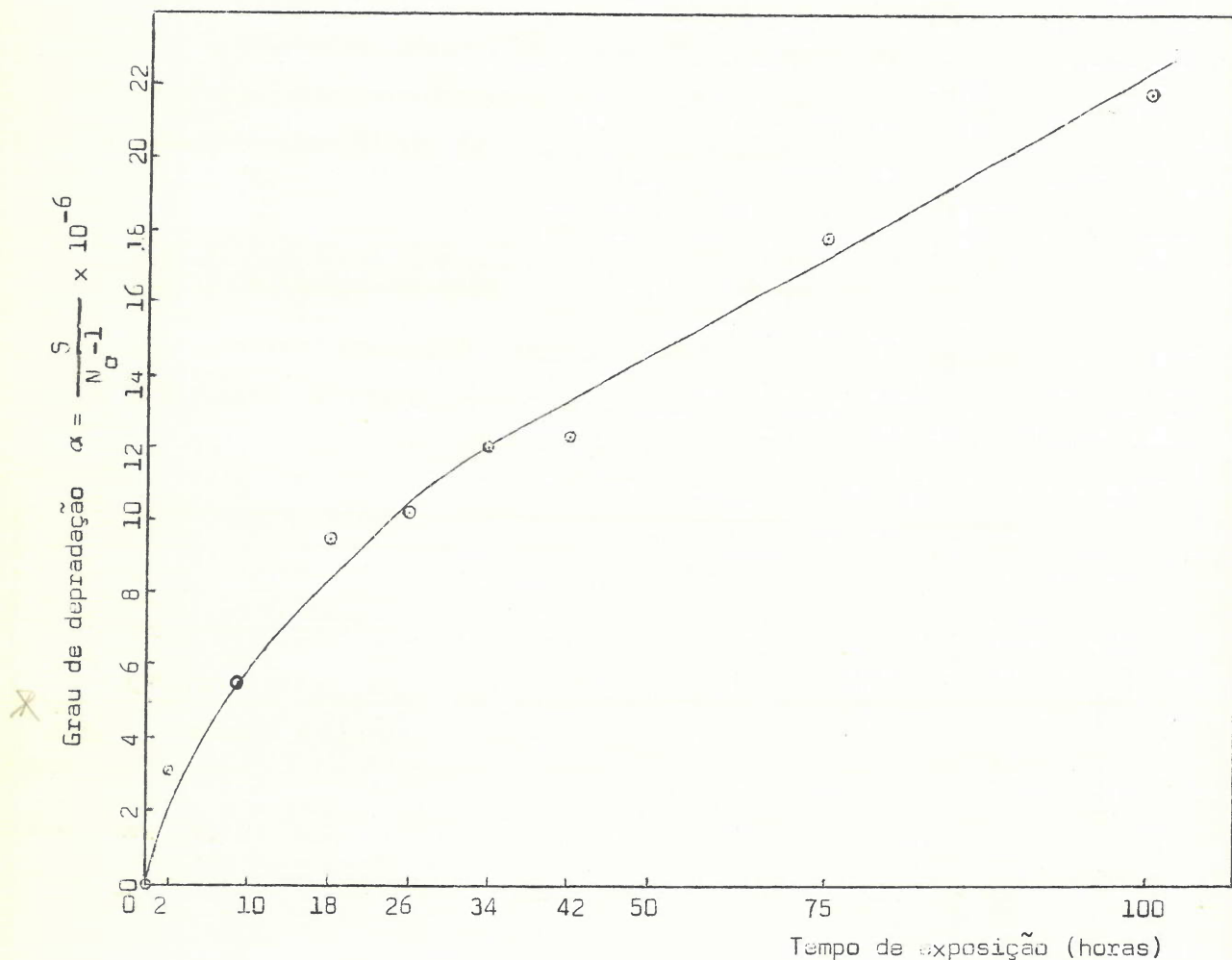
GRAF. 4

O Gráf. 4 permite concluir que há degradação das cadeias poliméricas, por acção da radiação e que, embora a diminuição do número limite de viscosidade seja regular, não é muito pronunciada. A amostra irradiada durante 50 h. tem um comportamento anormal, já referido aquando da espectroscopia de u.v., pelo que não deverá ter-se em conta o seu valor.

A partir dos dados registados na 6ª coluna do Quadro 1, traçou-se o gráfico 6, onde se verifica que o grau de degradação é uma função crescente do tempo, aliás como seria de prever, pelo que foi dito anteriormente, sobre a variação do número limite de viscosidade.



GRAF. 5



GRAF. 6

Fazendo incidir agora a discussão sobre o lado cinético da degradação, há que ter em conta os seguintes pontos:

- Se N_0 for o número de unidades de monómero presentes na cadeia antes da degradação, haverá, em média, $N_0 - 1$ ligações, em cada molécula do polímero. Se no instante t forem cindidas S ligações, restarão apenas $N_0 - 1 - S$, e a velocidade de degradação será dada por

$$\frac{dS}{dt} = K (N_0 - S - 1) \quad (1)$$

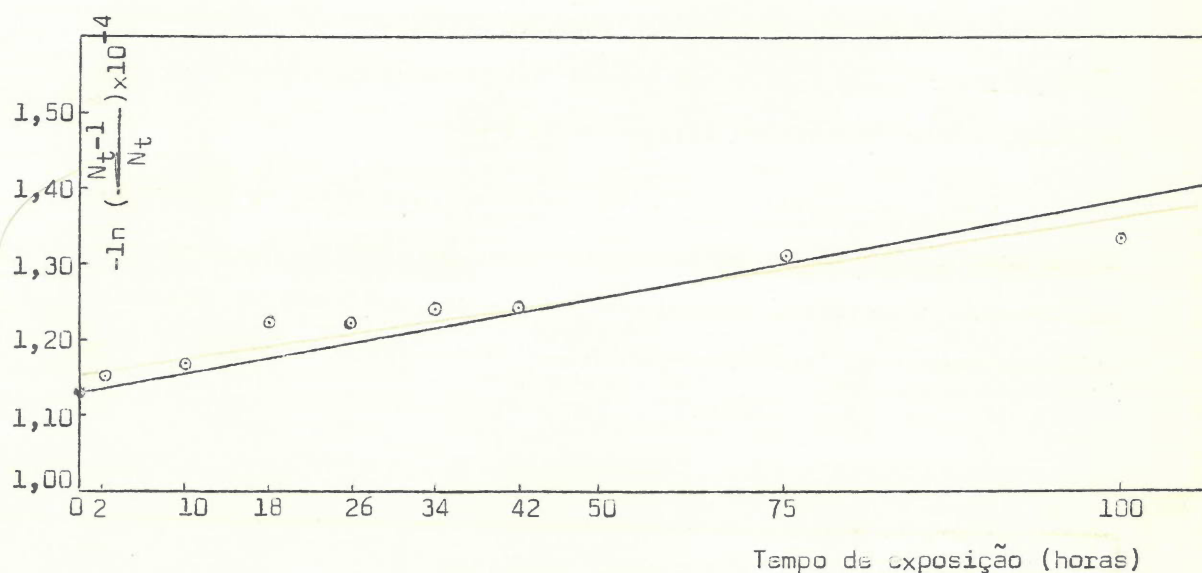
$$- \ln \left(\frac{N_t - 1}{N_t} \right) = - \ln \left(\frac{N_0 - 1}{N_0} \right) + Kt \quad (7)$$

A análise da equação (7), permite concluir que a representação gráfica de $-\ln \left(\frac{N_t - 1}{N_t} \right)$ em função do tempo, deverá ser uma recta de declive K e ordenada na origem $-\ln \left(\frac{N_0 - 1}{N_0} \right)$.

Como é possível a partir dos dados apresentados no Quadro 1, determinar o comprimento médio das cadeias, no instante t, dá-se seguidamente, no Quadro 2, o conjunto de valores que permitem traduzir grãficamente, a variação de $-\ln \left(\frac{N_t - 1}{N_t} \right)$ com o tempo (Graf.7).

Quadro 2

Tempo de exposição (horas)	Comprimento médio das cadeias $N_t = \frac{N_0}{S + 1}$	$-\ln \left(\frac{N_t - 1}{N_t} \right)$
0	8885,54	$1,127 \times 10^{-4}$
2	8648,76	$1,150 \times 10^{-4}$
10	8473,73	$1,173 \times 10^{-4}$
18	8191,88	$1,219 \times 10^{-4}$
26	8147,24	$1,219 \times 10^{-4}$
34	8439,90	$1,173 \times 10^{-4}$
34	7651,44	$1,311 \times 10^{-4}$
42	7631,91	$1,311 \times 10^{-4}$
42	8425,97	$1,173 \times 10^{-4}$
50	8699,08	$1,150 \times 10^{-4}$
50	8885,54	$1,127 \times 10^{-4}$
75	7669,70	$1,311 \times 10^{-4}$
100	7445,97	$1,334 \times 10^{-4}$



GRAF. 7

Visto os valores obtidos se distribuírem segundo uma recta, pode concluir-se que a degradação das cadeias de poliacrilonitrilo presentes nos filmes irradiados pela luz de Xenon foi aleatória.

Faça-se notar que após a irradiação, todos os filmes conservaram o mesmo aspecto, de finas películas transparentes e incolores.

Não foi possível, com as condições utilizadas na realização do presente trabalho, reunir dados em número suficiente, que permitam esclarecer qual o mecanismo provável da degradação do polímero em estudo.

BIBLIOGRAFIA

1. GRAISSE, N., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 4, 647 (1966).
2. MOUREU, C., Bull. Soc. Chim. France, 9 (3), 424 (1893).
3. BAMFORD, C.H., and G.C. EASTMOND, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1, 374 (1964).
4. FUGATE, W.O., Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othner), 1, 338 (1963).
5. ADAMS, R., and V.V. JONES, J. Am. Chem. Soc., 69, 1803 (1947).
6. PLANT, H., and J.J. RITTER, J. Am. Chem. Soc. 73, 4076 (1951).
7. PARRIS, C.L., and R.M. CHRISTENSEN, J. Org. Chem. 25, 1888 (1960).
8. FORD, J.H., S.R. BUC, and J.W. GREFFNER, J. Am. Chem. Soc. 69, 844 (1947).
9. MAGAT, E.E., B. FARIS, J.E. REITHAND, and L.F. SALISBURY, J. Am. Chem. Soc. 73, 1028 (1951).
10. KOCH, P.A., Z. Gesamte Textil Industrie, 71, 763 (1969).
11. CERNIA, E., Man-Made Fibers, Ed. Mark, Atlas and Cernia, Vol. III, p. 135, Interscience Publishers (1968).
12. BEEVERS, R.B., Macromolecular Reviews, 3, 113 (1968).
13. BAMFORD, C.H., A.D. JENKINS, R. JOHNSTON, and E.F.F. WHITE, Trans. Faraday Soc., 65, 179, 1451 (1959).
14. CHIANG, R., in Polymer Handbook, Ed. J. Brandrup and E.H. Immergut Interscience Publishers (1966), VI - 69.

15. HOLLAND, V.F., S.B.MITCHELL, W.L.HUNTER, and P.H. LINDENMEYER, J. Polymer Sci., 62, 145 (1962).
16. JELLINEK, H.H.G., and I.J.BASTIEN, Can. J.Chem., 39, 2056 (1961).
17. STEPHENSON, C.V., B.C. MOSES, and W.S. WILCOX, J. Polymer Sci., 55, 451 (1961).
18. STEPHENSON, C.V., B.C.MOSES, R.E.BURKS, W.C.COBBURN, and W.S. WILCOX, J.Polymer Sci., 55, 465 (1961).
19. STEPHENSON, C.V., J.C.LACEY, and W.S.WILCOX, J.Polymer Sci. 55, 477 (1961).
20. CHARLESBY, A., J. Polymer Sci., 11, 513 (1953).
21. SORENSON, W.H., and T.W.CAMPBELL, Preparative Methods of Polymer Chemistry, Interscience Publishers, New York, 2nd (1962), p. 168.
22. PALIT, S.R., T.GUHE, R. DAS, and R.S. KONAR, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2, 237 (1965).
23. McLAREN, K., The Journal of the Society of Dyers and Colourists, 75, 594 (1959).
24. KÜSSLER, I. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 7, 620 (1967).
25. HERZBERG, H., Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2, Van Nostrand, New York (1954).
26. BELLAMY, H., Molecular Spectra of Complex Molecules, Methuen, London (1961).
27. ZERBI, G., F. CIAMPELLI, and V.ZAMBONI, J.Polymer Sci. 6-7, 141 (1964).
28. YAMADERA, R., H.TADOKORO, and S.MURAHASHI, J.Chem. Phys.41, 1233 (1964).
29. SUZUKI, H., Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, Academic Press, New York, London (1967), p.4.

30. FRIEDEL, R.A. and M. ORCHIN, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, John Wiley. Chapman (1951), p. 13.
 31. JELLINEK, H.H.G., and W.A. SCHLUETER, J. Appl. Polymer Sci. 3, 206 (1960).
 32. TRIEBER, E., W. BERNDT, and H. TOPLAK, Angew. Chem. 67, 69 (1955).
 33. SCHURZ, J., H. BAYSER, and H. STÜBSCHEN, Makromol. Chem., 23, 152 (1957).
 34. SCHURZ, J., J. Polymer Sci., 28, 438 (1958).
 35. BEEVERS, R.B., J. Phys. Chem. 66, 1271 (1962).
 36. BRANDRUP, J., J.R. KIRBY, and L.H. PEEBLES, Macromolecules, 1, 59 (1968).
 37. KIRBY, J.R., J. BRANDRUP, and L.H. PEEBLES, Macromolecules, 1, 53 (1968).
 38. FLORY, P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 6nd (1967).
 39. MARK, H., Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer), 16, 247 (1968).
 40. CLELAND, R.L., and W.H. STOCHMAYER, J. Polymer Sci., 17, 473 (1955).
 41. M.T. PEREIRA DE ARAÚJO, A Ação do Calor sobre Polímeros Acrílicos (Relatório do trabalho de Seminário de O. Org. Macromolecular) 1970.
 42. TAKATA, T., I. HIRDI, and M. TANIYAMA, J. Polymer Sci., A-2, 1567 (1964).
- /