

POLIMERIZAÇÃO POR ENXERTIA DE MONÔMEROS VINÍLICOS  
EM ACETATO DE CELULOSE SOLÚVEL EM ÁGUA  
POR SISTEMA REDOX EM EMULSÃO

D I S S E R T A Ç Ã O

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
da Energia, Metalurgia e Materiais — PPGEEMM, como  
parte dos requisitos para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

POR

SANDRA MARIA MAIA

BACHAREL EM QUÍMICA

1 9 8 6

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
DA ENERGIA, METALURGIA E MATERIAIS — PPGEEMM

POLIMERIZAÇÃO POR ENXERTIA DE MONÔMEROS VINÍLICOS  
EM ACETATO DE CELULOSE SOLÚVEL EM ÁGUA POR  
SISTEMA REDOX EM EMULSÃO

POR

SANDRA MARIA MAIA

BACHAREL EM QUÍMICA

Trabalho realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia, Metalurgia e Materiais — PPGEEMM — da mesma Universidade

PORTO ALEGRE — 1986

Orientador: MARCO AURELIO DE ARAUJO

Doutor em Química

Instituto de Química da

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Banca Examinadora:

Prof. ADÃO MAUTONE

Livre Docente

Escola de Engenharia da

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. ANILDO BRISTOTI

Doutor em Física

Instituto de Química da

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. RAQUEL SANTOS MAULER

Doutor em Química

Instituto de Química da

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## AGRADECIMENTOS

- Aos *MEUS PAIS*, pelo apoio que sempre me deram em todos os momentos.
- Ao Prof. Dr. *MARCO AURELIO DE ARAUJO*, pela orientação, interêsse e apoio que sempre me deu na realização deste trabalho.
- Aos meus amigos e colegas *TÂNIA HAAS COSTA*, *TANIA* e *JOSÉ LUIZ RIBEIRO*, *PAULO BRENNER*, pelo incentivo que sempre me deram.
- Aos *INTEGRANTES DO GRUPO DE POLÍMEROS* do Instituto de Química da UFRGS pelo apoio e colaboração.
- Ao *CNPq*, a *CAPES*, a *FINEP*, pelo apoio financeiro.

## LISTA DE SÍMBOLOS EMPREGADOS

n	grau de substituição
CMC	concentração micelar crítica
S	estireno
AN	acrilonitrila
MMA	metacrilato de metila
AcCel	acetato de celulose
DSS	dodecil sulfato de sódio
PS	poli(estireno)
PMMA	poli(metacrilato de metila)
PAN	poli(acrilonitrila)

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 — Estrutura da celulose .....	25
Figura 2.2 — Uma representação esquemática das regiões de uma micela iônica esférica. Os íons contrários (+), os grupos cabeça (·), e as cadeias de hidrocarbo neto (∞) estão esquematicamente indicadas para designar as localizações relativas mas não seu número, distribuição, ou configuração .....	36
Figura 2.3 — Representação simplificada de um sistema de poli merização em emulsão .....	42
Figura 3.1 — Aparelhagem utilizada na reação de enxertia ....	55
a) Frasco de dissolução e desgaseificação do AcCel .....	55
b) Frasco de dissolução sob atmosfera inerte ...	55
c) Suporte para os frascos na reação de enxertia	55
Figura 4.1 — Variação da enxertia (%) em função do tempo de reação (min) para a reação de enxertia de MMA em AcCel (n = 0,66). [Ce(IV)] = 0,05 N; AcCel = 1 g [MMA] = 1 ml; [DSS] = 3% (m/v); temperatura = 40°C; volume total = 50 ml .....	70

Figura 4.2 — Variação da enxertia (%) em função do tempo de reação (min) para a reação de enxertia de AN em AcCel ( $n = 0,66$ ). $[Ce(IV)] = 0,05$ N; AcCel = 1 g; $[AN] = 1$ ml; $[DSS] = 3\%$ (m/v); temperatura = $40^{\circ}C$ ; volume total = 50 ml .....	75
Figura 4.3 — Espectro infra-vermelho do AcCel ( $n = 0,66$ ) obtido em pastilha KBr .....	80
Figura 4.4 — Espectro infra-vermelho do copolímero AcCel - PMMA obtido em pastilha KBr .....	83
Figura 4.5 — Espectro infra-vermelho do copolímero AcCel - PAN obtido em pastilha KBr .....	86

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 4.1– Enxertia do estireno em acetato de celulose (n = 0,66).	62
Tabela 4.2– Enxertia de MMA em acetato de celulose (n = 0,66) .....	67
Tabela 4.3– Enxertia de AN em acetato de celulose (n = 0,66) .....	73

## RESUMO

Acetato de celulose ( $n = 0,66$ ) é obtido por hidrólise ácida de acetato de celulose ( $n = 2,4$ ), e é enxertado com estireno, metacrilato de metila ou acrilonitrila, usando sulfato de cério como iniciador com dodecil sulfato de sódio a 3% (m/v) como emulsificante. A relação emulsificante-mônômero é 1:1,7 (mol) para o estireno, 1:1,8 (mol) para o metacrilato de metila e 1:3 (mol) para a acrilonitrila. A reação é realizada a  $40^{\circ}\text{C}$  e os tempos de reação são 15, 30, 60, 90 e 120 minutos.

O efeito da solubilidade dos monômeros no meio micelar aquoso é investigado. O emulsificante leva os monômeros, substrato celulósico e iniciador situarem-se, devido as suas solubilidades diferentes em água pura e as suas polaridades, em regiões distintas nas micelas. Assim, o substrato e monômeros que são mais solúveis em água devido as suas polaridades, tenderão a situarem-se na superfície micelar onde o iniciador também está localizado porque o íon  $\text{Ce}^{+4}$  apresenta uma forte atração eletrostática com os grupos cabeça polares da superfície, e o monômero menos polar tenderá a estar no centro micelar ou próximo. Este efeito faz com que a AN e

o MMA sejam mais acessíveis ao substrato do que S, verificando-se que a enxertia dos monômeros segue a ordem  $AN > MMA > S$ .

O efeito do tempo de reação é analisado, observando-se que o aumento com o tempo é maior no início da reação e mais tarde uma velocidade mais lenta é observada, levando a um "plateau".

Os rendimentos para enxertia em acetato de celulose em emulsão são maiores do que aqueles para enxertia em água.

## A B S T R A C T

Cellulose acetate ( $n = 0,66$ ) is obtained by acid hydrolysis of cellulose acetate ( $n = 2,4$ ), is grafted with styrene, methyl methacrylate or acrylonitrile using ceric sulfate as initiator with 3% (w/v) sodium dodecyl sulfate as surfactant. The relation surfactant-monomer is 1:1,7 (mol) for styrene, 1:1,8 (mol) for methyl methacrylate and 1:3 (mol) for acrylonitrile. The reaction is carried out at 40°C and the reaction times are 15, 30, 60, 90 and 120 minutes.

The effect of solubility of the monomers in aqueous micellar medium is investigated. The surfactant leads the monomers, cellulosic substrate and initiator to situate, due to their different solubilities in pure water and also to their polarities, in distinct regions in the micelles. Thus the substrate and monomers which are more water-soluble due to their polarities, will tend to situate at the micellar surface where the initiator is also localized because the ceric ion shows a strong electrostatic attraction with the polar head groups on the surface, and the less polar monomer will tend to be at the micellar core or nearby. This effect makes AN and MMA more accessible to

the substrate than S, it is verified that grafting of the monomers follows the order  $AN > MMA > S$ .

The effect of reaction time is analysed, observing that the increase with time is greater in the beginning of the reaction and afterwards a slower rate, leading to a plateau, is observed.

The yields for grafting cellulose acetate in emulsion are greater than those for grafting in water.

## S U M Á R I O

	Página
I — INTRODUÇÃO .....	16
1.1 — Relevância do estudo .....	16
1.2 — Escopo do trabalho .....	17
1.3 — Objetivo .....	18
1.4 — Revisão bibliográfica .....	19
II — PARTE TEÓRICA .....	24
2.1 — Celulose .....	24
2.1.1 — Acetilação de celulose e hidrólise .....	24
2.1.2 — Polimerização por enxertia vinílica em acetato de celulose .....	28
2.1.2.1 — Condições químicas que afetam a enxertia .....	28
2.1.2.2 — Reação de enxertia via radical livre .....	29
2.1.2.2.1 — Iniciação por sistema redox com íon $Ce^{+4}$ .....	30
2.1.2.2.2 — Polimerização via radical livre em emulsão .....	33
2.1.2.2.2.1 — Formação de micelas. Constituição .....	34
2.1.3 — Caracterização de copolímeros de enxerto .....	45
2.1.3.1 — Caracterização pela estrutura química .....	46
2.1.3.1.1 — Precipitação seletiva .....	47
2.1.3.1.2 — Extração .....	47

	Página
III — PARTE EXPERIMENTAL .....	49
3.1 — Obtenção do acetato de celulose solúvel em água .....	49
3.1.1 — Determinação do conteúdo de acetil e grau de substituição do acetato de celulose .....	50
3.2 — Purificação dos monômeros .....	52
3.2.1 — Preparação do estireno .....	53
3.2.2 — Preparação do metacrilato de metila .....	53
3.3 — Reação de enxertia .....	54
3.3.1 — Dissolução do acetato de celulose em dodecil sulfato de sódio .....	54
3.3.2 — Enxertia .....	57
3.3.3 — Prova em branco .....	58
3.3.4 — Extração do homopolímero .....	58
3.3.5 — Secagem .....	59
3.3.6 — Percentagem de enxertia .....	59
IV — RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	60
4.1 — Acetato de celulose solúvel em água .....	60
4.2 — A enxertia dos monômeros vinílicos .....	62
4.2.1 — Enxertia com estireno .....	62
4.2.2 — Enxertia com MMA .....	67
4.2.3 — Enxertia com AN .....	73
4.2.4 — A caracterização dos copolímeros de enxerto por espectroscopia no infra-vermelho .....	78
4.2.4.1 — Caracterização do AcCel (Figura 4.3) .....	79
4.2.4.2 — Caracterização do AcCel-PMMA (Figura 4.4) .....	82
4.2.4.3 — Caracterização do AcCel-PAN (Figura 4.5) .....	85
V — CONCLUSÕES .....	88

	Página
VI — SUGESTÕES .....	92
VII — BIBLIOGRAFIA .....	93

## I — INTRODUÇÃO

### 1.1 — Relevância do estudo

A celulose é um polímero natural abundante e de natureza renovável. Por isso, pode vir a ser, futuramente, o mais provável substituto de materiais poliméricos sintéticos que tem como matéria-prima o petróleo que, com o passar dos anos, se torna cada vez mais escasso mundialmente.

A modificação da celulose através de reação química tal como esterificação, originando acetatos solúveis em diferentes solventes inclusive água, já foi amplamente estudada (1-3).

A copolimerização de enxerto de cadeias de polímeros sintéticos em celulose tem sido feita com sucesso e grande interesse (4).

A grande importância da celulose como matriz polimérica de copolímero de enxerto é devido a propriedades tais como abundância, baixo custo, boa estabilidade térmica e alta reatividade dos grupos hidroxila.

A maioria das reações de copolimerização de enxerto em celulose são de natureza heterogênea, isto é, o componente celulósico não está em solução, e assim a acessibilidade do substrato aos reagentes (iniciador e monômero) é da maior importância <sup>(4)</sup>. A acessibilidade é frequentemente fornecida por inchamento da celulose com um agente apropriado, mais comumente a água.

A transformação da celulose num derivado aquo-solúvel tal como acetato de celulose <sup>(2)</sup> torna a reação de copolimerização de enxerto homogênea e o substrato celulósico mais acessível aos reagentes (iniciador e monômero).

## 1.2 — Escopo do trabalho

Numa reação de copolimerização de enxerto em celulose é necessário que o substrato celulósico seja acessível aos reagentes (iniciador e monômero) <sup>(4)</sup>. Para aumentar esta acessibilidade a celulose pode ser transformada num derivado aquo-solúvel.

Um derivado aquo-solúvel tal como acetato de celulose ( $n = 0,66$ ) é obtido pela hidrólise de acetato de celulose parcialmente acetilado ( $n = 2,4$ ) <sup>(2)</sup>.

Copolímero de enxerto em acetato de celulose solúvel em água pode ser obtido utilizando o íon  $Ce^{+4}$  como iniciador pois este gera radicais livres no substrato celulósico<sup>(4)</sup> e, na presença de monômero vinílico, origina o copolímero de enxerto. Como os monômeros apresentam diferentes solubilidades em água a reação é realizada em emulsão.

Neste trabalho, deseja-se obter copolímeros de enxerto em acetato de celulose solúvel em água com estireno, metacrilato de metila e acrilonitrila e correlacionar a percentagem de enxertia com a solubilidade em água e tempo de reação.

### 1.3 — Objetivo

O objetivo deste estudo é a obtenção de copolímeros de acetato de celulose ( $n = 0,66$ ) enxertados com monômeros vinílicos, em emulsão, usando como iniciador sistema redox  $Ce^{+4/+3}$ . Vai se verificar a influência da solubilidade do monômero em água na percentagem de enxertia, bem como do tempo de reação.

Serão utilizados acetato de celulose solúvel em água, monômeros vinílicos tais como estireno, metacrilato de metila e acrilonitrila, sulfato de cério como iniciador, dodecil sulfato de sódio como emulsificante e água como dispersan

te.

As reações serão realizadas em banho termostático a mesma temperatura, variando-se os tempos de reação.

#### 1.4 — Revisão bibliográfica

As primeiras tentativas registradas para acetilar celulose foram de Schützenberger <sup>(5)</sup> em 1865. Neste trabalho e le aqueceu algodão em tubos fechados com anidrido acético a 130-140°C e obteve um pó amorfo branco solúvel em ácido acético concentrado.

Franchimont <sup>(6)</sup>, em 1879, constatou que a delicada estrutura da celulose não deveria ser sujeita a tratamento drástico e que utilizando um agente desidratante, tal como ácido sulfúrico, a aplicação de calor externo não era necessária.

Lederer <sup>(7)</sup> e Eichengrün e Becker <sup>(8)</sup>, no começo deste século, obtiveram as bases de nossos métodos modernos de produção. Eles obtiveram patentes para a acetilação de celulose modificada ou normal a baixas temperaturas, por tratamento com anidrido acético, ácido acético, e um catalisador adequado, usualmente ácido sulfúrico.

O ano de 1905 foi de grandes mudanças na produção de acetato de celulose com o desenvolvimento de um produto parcialmente acetilado solúvel em acetona. Estes processos foram de

envolvidos, independentemente, por Miles (9) na América e a Companhia Bayer na Alemanha. Eles mostraram que hidrólise ácida branda dos produtos de acetilação primária produzia um acetato insolúvel em clorofórmio mas solúvel em acetona.

Embora o acetato de celulose tivesse sido produzido por mais de 50 anos, as pesquisas continuaram para novas fontes e graus refinados de acetilação de celulose, métodos de acetilação melhorados (10), bem como custo de fabricação reduzido.

Nos métodos de acetilação que se sucederam quase todo acetato de celulose era manufaturado por um processo em solução, e ácido sulfúrico era o catalisador mais comumente utilizado e o produto parcialmente acetilado pela hidrólise de triacetato (1-3,10,11).

Fordyce (12,13) hidrolisou acetato de celulose em solução pela adição de ácido sulfúrico e água sendo a água adicionada gradualmente sob condições para evitar precipitação e degradação até que o conteúdo de acetil foi reduzido a 13-19%, obtendo um produto solúvel em água.

O método descrito por Tanghe e outros (2) parte de um acetato de celulose solúvel em acetona e pela adição de água gradualmente e ácido clorídrico, a uma temperatura constante, obtém acetato de celulose solúvel em água com conteúdo de acetil de 14-19%.

Estes métodos de acetilação são utilizados até os dias atuais.

Em 1943 Ushakov (14) sintetizou alguns ésteres de celulose alílicos e vinílicos os quais tentou copolimerizar com ésteres maleicos. Os produtos insolúveis que ele obteve foram provavelmente os primeiros copolímeros de enxerto de celulose registrados.

Mino e Kaizerman (15) verificaram que certos sais de cério, tais como nitrato e sulfato, formavam sistemas redox na presença de agentes redutores orgânicos tais como álcoois, tióis, glicóis, aldeídos, amins e compostos hidroxilados tais como álcool polivinílico e celulose. Se a oxidação era efetuada na presença de um monômero vinílico, o radical livre produzido na celulose iniciava polimerização produzindo copolímero de enxerto.

O uso do cério tetravalente como iniciador da polimerização de enxerto de monômeros vinílicos em materiais celulósicos ganhou considerável importância comparado a outros sistemas redox pois os radicais são formados no substrato celulósico e, assim, a formação de homopolímero é muito baixa (15-17).

Hebeish e Mehta (18) empregaram sais de cério para polimerizar acrilonitrila em diferentes substratos celulósicos. Neste trabalho eles verificaram que a enxertia aumentou com o aumento da acessibilidade do substrato e isto era provavelmente devido a uma maior disponibilidade do monômero adsorvido fisicamente nos substratos mais acessíveis.

Hebeish e Mehta (19) utilizaram cério tetravalente para polimerizar monômeros vinílicos e suas misturas binárias

em celulose de algodão. Com os resultados obtidos concluíram que as percentagens de enxertia total com as misturas binárias eram pouco maiores do que a soma das percentagens de enxertia obtidas com os monômeros respectivos sozinhos.

Kantouch, Hebeish e Bendak (20) verificaram que o íon  $Ce^{+4}$  era eficaz para iniciar polimerização de metacrilato de metila em fibras de lã pois a lã contém vários grupos funcionais entre os quais grupos hidroxilas capazes de formar sistemas redox com íon  $Ce^{+4}$ .

Hebeish, Kantouch e El-Rafie (21) estudaram o uso do íon  $Ce^{+4}$  na polimerização de monômeros vinílicos em algodão acetilado com diferentes conteúdos de acetil. Verificaram que o mecanismo de enxertia usando o sistema redox  $Ce^{+4}$  - celulose também era seguido pelos acetatos com diferentes conteúdos de acetil.

A maioria dos trabalhos de enxertia em celulose utilizam o método de extração com solvente seletivo (22) para o homopolímero como prova de enxertia pelo aumento de peso.

A polimerização em emulsão foi primeiro empregada em larga escala nos Estados Unidos para a produção de borracha sintética de estireno-butadieno durante os anos de 1940 quando os suprimentos de borracha natural foram cortados durante a II Guerra Mundial (11).

Harkins (23) em 1946 deu uma interpretação qualitativa das principais características de polimerização em emul-

são. Segundo ele nos primeiros estágios da polimerização em emulsão, o principal local de polimerização é nas micelas do emulsificante.

Na teoria de Smith-Ewart <sup>(24)</sup> a polimerização é iniciada na micela e continua dentro da partícula de polímero-mônomo.

Na teoria de Medvedev <sup>(25)</sup> a geração seguinte de radicais livres de polimerização ocorre em uma camada adsorvida de monômero na superfície da partícula.

A teoria de Smith-Ewart recebeu uma maior base de suporte, mas existem desvios maiores com todos monômeros e suporte para a opinião que a polimerização ocorre na superfície da partícula veio de investigações recentes <sup>(26)</sup>.

A polimerização em emulsão está descrita e amplamente discutida nas obras de Odian <sup>(11)</sup> e Jenkins e Ledwith <sup>(26)</sup>.

## II — PARTE TEÓRICA

### 2.1 — Celulose

Celulose é um polissacarídeo composto de unidades de anidroglicose unidas através de uma ligação hemiacetal em longas e lineares moléculas em cadeia mantidas juntas lateralmente por ligações de hidrogênio. A unidade que se repete, constituindo a molécula de celulose, é o dissacarídeo celobiose. A estrutura da celulose está representada na figura 2.1.

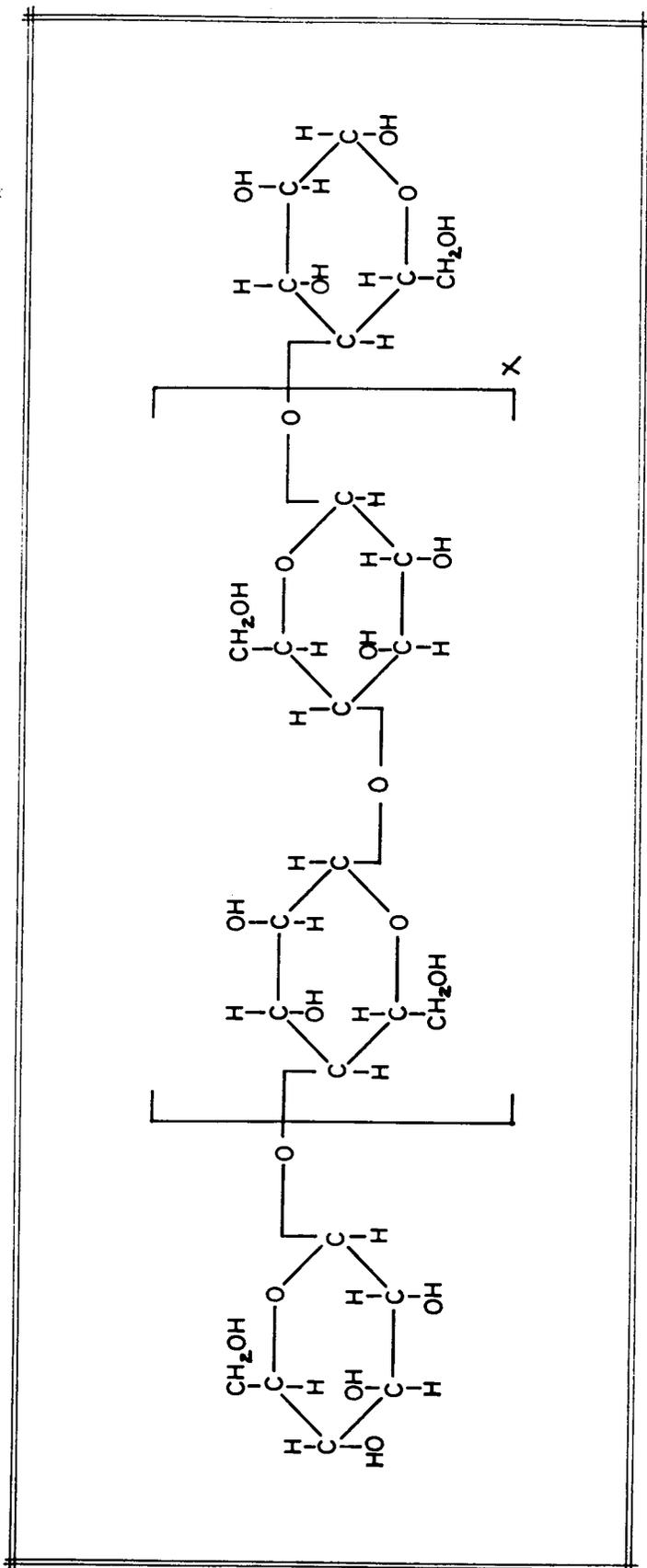
A celulose pode ter sua estrutura química modificada com o intuito, como foi o caso deste estudo, de melhorar sua solubilidade em solventes comuns e desenvolver compostos por enxertia de cadeias de polímeros sintéticos.

Esta modificação pode ser conseguida através de reações com celulose como as referidas a seguir.

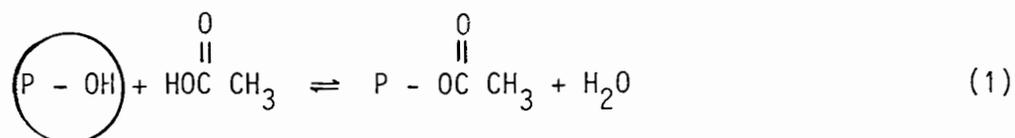
#### 2.1.1— Acetilação de celulose e hidrólise

Acetato de celulose é o mais importante éster derivado da celulose. É produzido pela acetilação de celulose (1-3)

Figura 2.1 — Estrutura da celulose



com ácido acético na presença de um ácido forte conforme equação,



onde o símbolo  $\text{(P - OH)}$  representa a molécula de celulose.

O equilíbrio na equação 1 é dirigido para a direita por remoção de água pela reação com anidrido acético que está incluído na mistura reacional. Obtém-se desta maneira triacetato de celulose.

Celulose parcialmente acetilada é produzida por uma rota indireta pois a síntese direta produz um produto não homogêneo devido a insolubilidade da celulose na mistura de reação. Algumas cadeias de celulose são completamente acetiladas e outras podem não ter reagido. O produto parcialmente acetilado é obtido pela hidrólise controlada do triacetato <sup>(2,3)</sup>. O triacetato é solúvel na mistura reacional, assegurando que o produto final é homogêneo.

O acetato de celulose assim obtido, que foi o produto de partida utilizado, é hidrolisado pela adição de água com controle de temperatura, tempo e quantidade de catalisador, até que o intervalo de conteúdo de acetyl de 14% a 19% <sup>(2)</sup> é alcançado. O produto obtido é o acetato de celulose solúvel em água, que foi a matriz celulósica utilizada neste estudo.

### 2.1.2 — Polimerização por enxertia vinílica em acetato de celulose

A polimerização por enxertia em acetato de celulose consiste na criação de uma ou mais ramificações de um polímero sintético na cadeia celulósica <sup>(4)</sup>. Esta síntese requer a formação de um centro reativo sobre a molécula polimérica na presença de um monômero polimerizável.

#### 2.1.2.1 — Condições químicas que afetam a enxertia

A polimerização por enxertia pode ser efetuada em sistema homogêneo ou heterogêneo dependendo se o polímero a ser enxertado está ou não em solução e o monômero e o iniciador também.

Em nosso estudo, utilizaremos um derivado de celulose aquo-solúvel assim como o iniciador, e monômeros insolúveis como estireno e metacrilato de metila e um monômero solúvel como acrilonitrila. No caso do estireno e metacrilato de metila teremos um sistema heterogêneo e no caso da acrilonitrila um sistema homogêneo.

Independente do tipo de reação envolvida em enxertia, o polímero sintético é geralmente formado na presença de celulose, usualmente com a intenção de ligar as cadeias do polímero sintético à celulose por ligações de valência primárias. Se

ou não uma ligação química é conseguida, o polímero sintético está usualmente tão intimamente associado com a celulose que os componentes não podem ser separados por técnicas de fracionamento usuais. Assim, no método de enxertia convencional, celulose, iniciador, monômero e solvente estão todos presentes. Num sistema complexo como este, várias reações tem lugar simultaneamente e a formação do enxerto depende da influência dos seguintes fatores: (a) dissolução do monômero no solvente e sua difusão da fase de solução para a celulose, (b) adsorção do monômero na celulose, (c) iniciação dos sítios ativos na matriz celulósica, (d) formação e propagação do enxerto na celulose, (e) terminação dos sítios ativos sobre a matriz celulósica, e (f) homopolimerização.

Os quatro primeiros fatores causam um aumento de enxertia e os dois últimos, um decréscimo.

Durante o processo de enxertia duas reações competitivas ocorrem simultaneamente, enxertia e homopolimerização e, uma das maneiras de aumentar a primeira e diminuir a última consiste em permitir a difusão do monômero no substrato primeiro, para aumentar a disponibilidade do monômero para a enxertia.

#### 2.1.2.2 — Reação de enxertia via radical livre

A maioria dos métodos de sintetizar copolímeros de enxerto envolvem o uso de polimerização via radical.

Enxertia de monômero vinílico em celulose é uma típi

ca reação de polimerização via radical livre.

O termo vinílico, precisamente falando, refere-se a um grupo  $\text{CH}_2 = \text{CH}$  ligado a um substituinte. Na linguagem de polímeros o termo monômero vinílico é mais amplo <sup>(11)</sup> pois aplica-se a todos monômeros contendo a liga dupla carbono-carbono do tipo  $\text{CH}_2 = \text{CR}_1\text{R}_2$ . A reatividade de ligações  $\pi$  na liga dupla carbono-carbono os faz suscetíveis a rearranjos se ativados por iniciadores de radical livre <sup>(27)</sup>.

Este tipo de reação envolve três aspectos distintos: iniciação, propagação e terminação, que estão descritos a seguir.

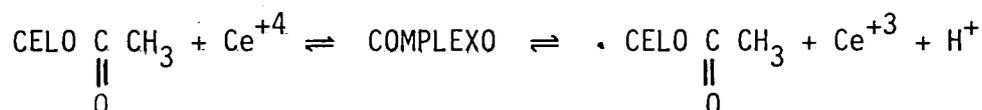
#### 2.1.2.2.1 — Iniciação por sistema redox com íon $\text{Ce}^{+4}$

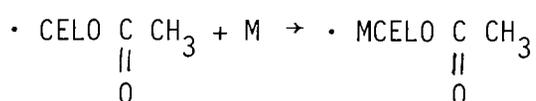
A iniciação por sistema redox com íon  $\text{Ce}^{+4}$  é um método eficiente de iniciar polimerização em celulose. Foi desenvolvido originalmente por Mino and Kaizerman <sup>(15)</sup>.

A mais importante característica da oxidação com íon  $\text{Ce}^{+4}$  é que esta procede via transferência de um elétron com a formação de um radical livre no agente redutor. Assim, se o agente redutor é uma molécula polimérica, que contém grupos hidroxila, e a oxidação é efetuada na presença de um monômero vinílico, o radical livre produzido na molécula polimérica inicia polimerização produzindo um copolímero de enxerto <sup>(17-21)</sup>.

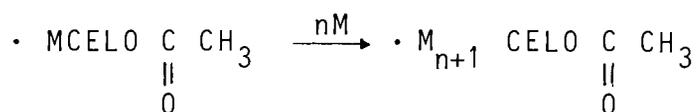
O mecanismo da reação é descrito abaixo

##### a) Iniciação

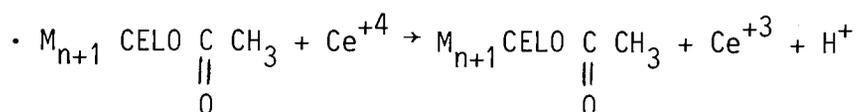




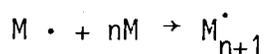
### b) Propagação



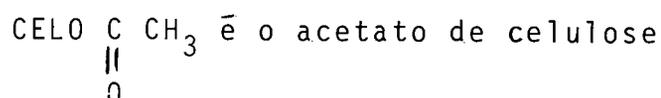
### c) Terminação por transferência de cadeia



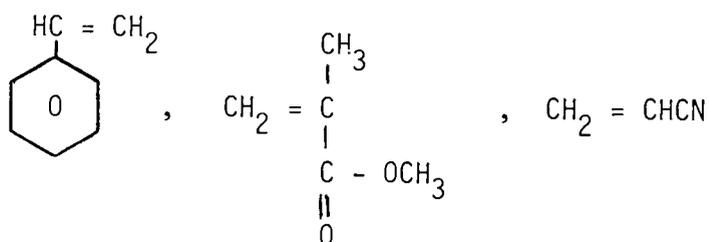
### d) Homopolimerização



onde



M monômeros vinílicos tais como estireno, metacrilato de metila e acrilonitrila com estruturas químicas:



A iniciação consiste de duas etapas. Na primeira etapa o íon  $\text{Ce}^{+4}$  forma um complexo de coordenação entre o oxidante e os grupos hidroxila do substrato celulósico (28). O complexo  $\text{Ce}^{+4}$  — substrato celulósico disproportiona formando um radical livre sobre a cadeia celulósica e íons  $\text{Ce}^{+3}$ . A segunda etapa é a adição de uma molécula do monômero no radical livre celulósico.

A propagação consiste nas adições subseqüentes de moléculas de monômero à cadeia iniciada, formando a ramificação.

A terminação pode ocorrer pela abstração de um íon hidrogênio pelo íon cério do radical polimérico e do radical livre produzido no substrato celulósico.

Como os radicais livres são formados no substrato celulósico pouco homopolímero é formado (16) e sua formação é devido a ativação do monômero pelo íon  $\text{Ce}^{+4}$ .

#### 2.1.2.2.2 — Polimerização via radical livre em emulsão

Uma das características da polimerização via radical está no fato que ela pode ser efetuada em meio aquoso (29) e, devido a isso, um dos métodos que podemos utilizar para polimerização é a polimerização em emulsão.

A maioria das polimerizações em emulsão são iniciadas por radicais livres (26) e apresentam muitas das características de outros sistemas de radical livre, sendo que a principal diferença é que a polimerização ocorre em pequenos elementos de volume com raios entre 15-30 Å (38). Este método de polimerização apresenta importantes vantagens práticas pois a água absorve muito do calor de polimerização e facilita o controle da reação, e o produto é obtido numa forma não muito viscosa e fácil de ser manuseado, e pode ser usado tal como é obtido ou convertido em polímero sólido após coagulação, lavagem e secagem (26).

Os principais componentes da polimerização em emulsão são (11): o monômero(s), dispersante, emulsificante e o iniciador solúvel em água. O dispersante é o líquido, usualmente água, na qual os vários componentes estão dispersos num estado de emulsão por meio do emulsificante. A ação do emulsificante é devido a suas moléculas terem segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos.

### 2.1.2.2.2.1 — Formação de micelas. Constituição.

As localizações dos vários componentes em um sistema de emulsão e a constituição das micelas devem ser consideradas.

As moléculas do emulsificante formam pequenos agregados coloidais denominados micelas quando a concentração do emulsificante excede uma determinada concentração chamada de concentração micelar crítica (CMC) <sup>(11)</sup>. A transformação de uma solução para o estado coloidal ocorre para minimizar a energia livre da solução (calor é liberado) e é acompanhado por uma diminuição da tensão superficial da solução <sup>(11)</sup>.

A formação de micelas é um processo entrópico <sup>(38)</sup>. A agregação das porções hidrofóbicas (cadeias de hidrocarboneto) das moléculas de emulsificante em solução aquosa leva a ganhos em entropia devido a saída de moléculas de água da interface água-hidrocarboneto, este fenômeno é conhecido como efeito hidrofóbico. Devido às forças hidrofóbicas favoráveis, as micelas poderiam teoricamente aumentar seu tamanho infinitamente mas outra força toma parte quando as micelas são formadas. A repulsão eletrostática entre os grupos-cabeça polares agora mais próximos tendem a desestabilizar a estrutura da micela e é este balanço entre estas duas forças que controla a formação (CMC) e o tamanho das micelas.

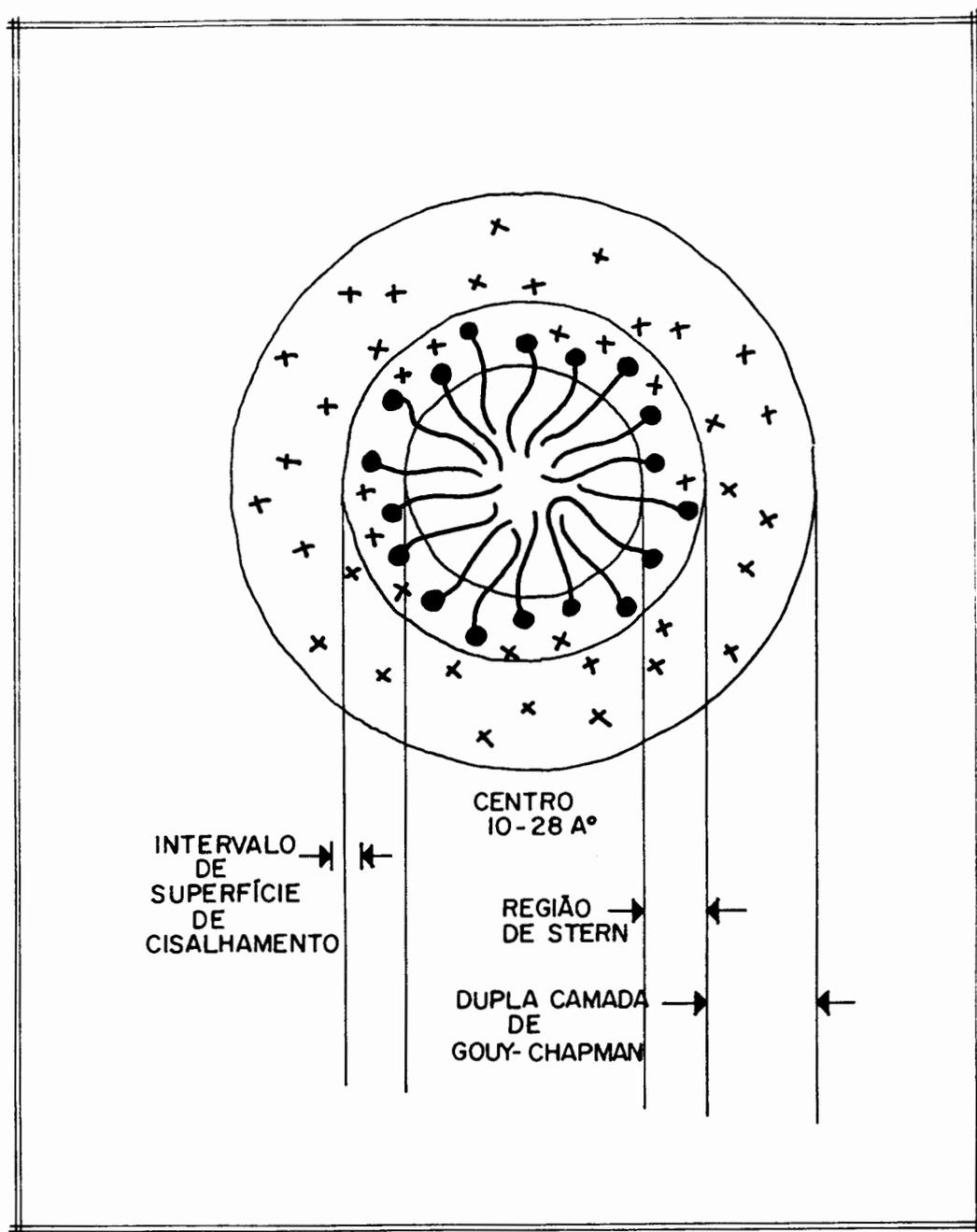
Um número de fatores afetam este balanço de forças, e conseqüentemente afetam a CMC e o tamanho das micelas formadas por um determinado emulsificante. Quanto mais longa a por-

ção hidrofóbica da molécula do emulsificante, mais baixo o valor da CMC e maior a micela. O mesmo efeito sobre ambos, a CMC e o tamanho da micela, pode ser causado, aumentando-se ou a concentração do eletrólito ou o caráter hidrofóbico do íon contrário associado com o grupo-cabeça iônico da molécula do emulsificante.

A forma das micelas depende da concentração do emulsificante (11). A baixas concentrações (1-2%) as micelas são menores e esféricas (20-100 Å), cada micela contendo ao redor de 50-150 moléculas de emulsificante e a metade do número de moléculas de monômeros. A concentrações de emulsificante mais elevadas, micelas são maiores e em forma de bastão, com comprimento de 1000-3000 Å, com diâmetros duas vezes o comprimento de uma molécula de emulsificante. As moléculas de emulsificante estão arranjadas numa micela com sua porção hidrofóbica voltada para o interior da micela e sua porção hidrofílica em direção à água, na superfície. O número de micelas e seu tamanho depende da quantidade de emulsificante usado comparado a quantidade de monômero. Grandes quantidades de emulsificante produzem números maiores de partículas de tamanhos menores, isto é, a área superficial das micelas aumenta com a quantidade de emulsificante. A estrutura da micela está representada na Figura 2.2.

A uma CMC =  $9,0 \cdot 10^{-3} M$  ocorre, no caso do dodecil sulfato de sódio, a formação de micelas esféricas irregulares que possuem um raio de 22-28 Å e uma média de 115 moléculas de emulsificante por micela (38).

Figura 2.2 - Uma representação esquemática das regiões de uma micela iônica esférica. Os íons contrários (+), os grupos cabeça ( $\cdot$ ), e as cadeias de hidrocarb<sub>o</sub>neto ( $\sim$ ) estão esquematicamente indicadas para designar as localizações relativas mas não seu número, distribuição, ou configuração.



A formação de micelas pode ser considerada como sendo similar à formação de uma nova fase, com a CMC como concentração de saturação (38). Entretanto, as micelas resultantes não coalescem em uma fase contínua, mas estão uniformemente distribuídas no meio aquoso, formando uma pseudo fase. A formação de micela realmente possui muitas propriedades características de fase de separação, por exemplo o aumento na solubilidade de certas substâncias em soluções de emulsificante acima da CMC pode ser considerado como similar à dissolução da substância em uma fase separada.

A micela pode ser basicamente dividida em duas regiões: a interior hidrofóbica, denominada centro e a superfície micelar (Figura 2.2). No centro as cadeias de hidrocarboneto do emulsificante parecem ter considerável fluidez. Embora a região característica do hidrocarboneto da fase micelar tem grande importância para a associação de substratos hidrofóbicos com aquela fase, parece provável que a maior parte da ligação de troca e, provavelmente, reações de transferência de elétrons, como por exemplo, as etapas de iniciação e propagação da polimerização, ocorrem na superfície micelar.

A superfície micelar pode ser subdividida, com relação aos íons contrários, em duas regiões (Figura 2.2). Imediatamente adjacente ao centro, existe uma região altamente organizada e carregada, usualmente chamada região de Stern na qual os íons contrários estão firmemente ligados aos grupos cabeça (38). Além desta região está a região de Gouy-Chapman onde os íons contrários estão difusamente distribuídos. Geralmente ao

redor de 60-70% das cargas na superfície micelar são neutralizadas pelos íons contrários na região de Stern.

Apesar da natureza do centro micelar, a superfície micelar é irregular. Conseqüentemente, substratos adsorvidos na superfície podem ter interações hidrofóbicas com a cadeia de hidrocarboneto do emulsificante que se projeta. As micelas irregulares contêm uma considerável quantidade de água, por exemplo, 33-46 vol % nas de DSS (38). A água está localizada não somente na superfície mas também no interior hidrofóbico da micela, o conteúdo diminuindo com a distância do grupo cabeça polar. Em geral pode ser suposto que a superfície micelar é um meio polar diferindo um pouco em propriedades daquelas de água total.

Quando um monômero insolúvel ou levemente solúvel em água é adicionado uma fração muito pequena dissolve e vai para a solução (11). A solubilidade em água de certos monômeros é baixa, embora a difusão seja grande, por exemplo, estireno e metacrilato de metila são solúveis em uma extensão de 0,07 e 16 g/l a temperatura ambiente, respectivamente. Uma maior mas ainda uma porção pequena do monômero entra para parte hidrocarboneto interior das micelas. A maior porção do monômero está dispersada como gotículas de monômero cujo tamanho depende da intensidade da agitação. As gotículas são provavelmente estabilizadas pelas moléculas de emulsificante adsorvidas sobre suas superfícies. O diâmetro das gotículas de monômero, usualmente, não é menor do que 1  $\mu\text{m}$  (10.000 Å). Num sistema de polimerização em emulsão típico, as gotículas de monômero são maiores

que as micelas que contêm monômero. Enquanto a concentração de micelas é tipicamente  $10^{17}$  -  $10^{18}$  por mililitro, existem  $10^{10}$  -  $10^{11}$  gotículas de monômero por mililitro. Uma diferença além entre micelas e gotículas de monômero é que as micelas têm uma área de superfície total muito maior.

A localização de monômeros tais como estireno, metacrilato de metila e acrilonitrila nas micelas está relacionada com a polaridade destes monômeros. O estireno por ser apolar encontra-se, principalmente, no centro da micela. O metacrilato de metila é polar e, por isso, vai estar preferencialmente, na superfície micelar. A acrilonitrila devido a sua alta polaridade encontra-se na superfície micelar.

O iniciador, está presente na fase aquosa (11).

A polimerização tem lugar quase exclusivamente nas micelas (11). As micelas atuam como um lugar de encontro para o monômero orgânico e o iniciador solúvel em água.

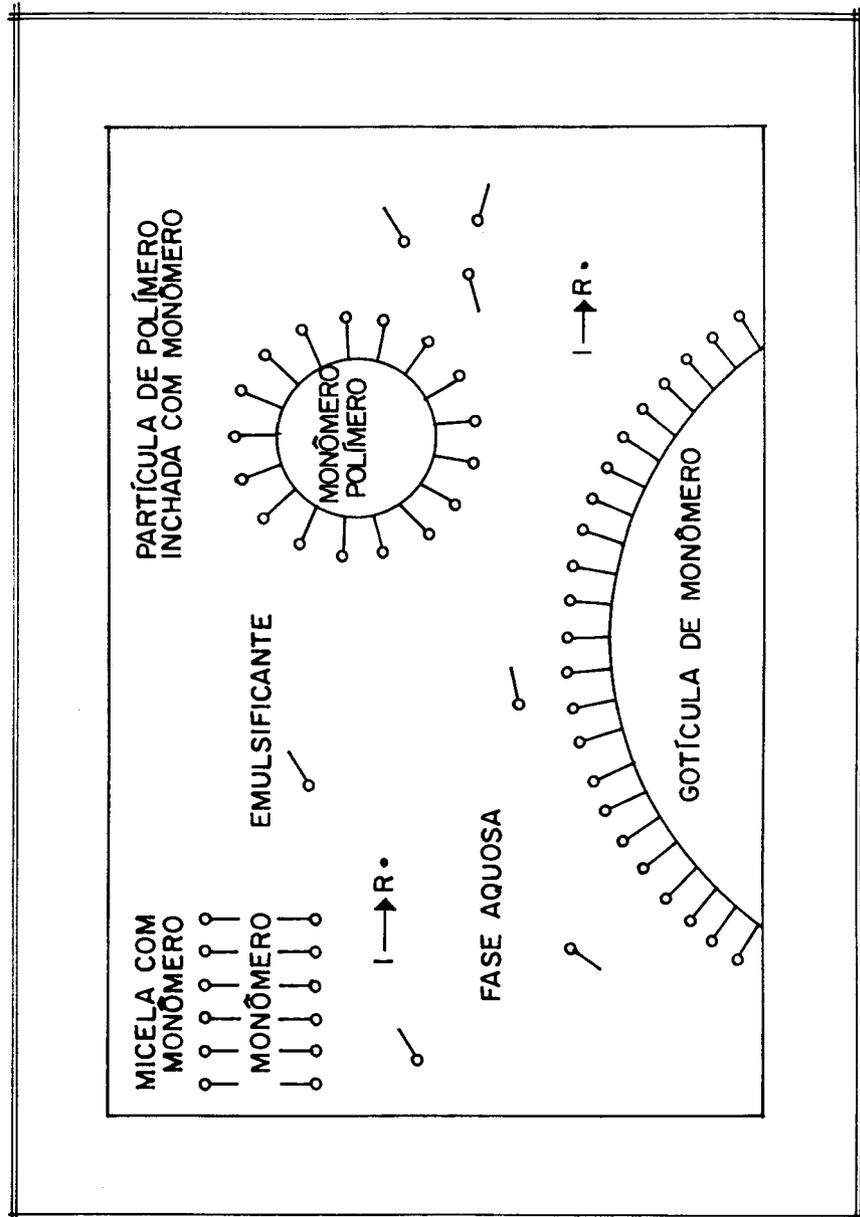
Uma interpretação qualitativa das principais características da polimerização em emulsão foi colocada por Harkins em 1946 (23). Considerava-se que as gotículas de monômero insolúvel em água tinham uma pequena proporção do emulsificante adsorvida na sua superfície. Solubilização dos monômeros ocorria nas micelas do emulsificante na fase aquosa na qual a polimerização era iniciada pela entrada de radicais livres da solução aquosa. Num primeiro estágio na polimerização uma multiplicidade de partículas pequenas de polímero seriam formadas, isoladas umas das outras pela fase aquosa e pela camada de emulsifi

cante adsorvida sobre suas superfícies. O monômero transferiria-se das gotículas para as partículas em crescimento, e durante este período a velocidade permaneceria aproximadamente constante. No estágio final da polimerização, quando todo o monômero foi transferido para as partículas a velocidade diminuiria à medida que sua concentração diminuiria.

Uma representação simplificada esquemática de um sistema de polimerização em emulsão é apresentado na Figura 2.3. O sistema consiste de três tipos de partículas: gotículas de monômero, micelas inativas nas quais a polimerização não ocorre e micelas ativas na qual a polimerização ocorre. As últimas são referidas como partículas de polímero. Uma molécula de emulsificante é mostrada como  $\text{o}-$  para indicar que um final (o) é polar ou iônico e o outro final ( $-$ ) é apolar.

O mecanismo para formação de partículas de polímero é descrito como procedendo por dois processos simultâneos<sup>(11)</sup>: um é a entrada de radicais (primários ou oligoméricos formados por polimerização em solução) da fase aquosa para dentro das micelas denominada nucleação micelar. O outro, nucleação homogênea, envolve radicais oligoméricos polimerizados em solução tornando-se insolúveis e precipitando neles mesmos. As espécies precipitadas tornam-se estabilizadas pela absorção de emulsificante (da solução e gotículas de monômero), e na absorção subsequente de monômero, são o equivalente de partículas de polímero formadas por nucleação micelar. As extensões relativas de nucleação micelar e homogênea variam com a solubilidade em água do monômero e concentração do emulsificante. Alta

Figura 2.3 — Representação simplificada de um sistema de polimerização em emulsão.



solubilidade em água e baixa concentração de emulsificante favorece nucleação homogênea; nucleação micelar é favorecida por baixa solubilidade em água e concentração de emulsificante alta. Nucleação homogênea pode ser o principal mecanismo de formação de partícula para monômeros relativamente solúveis em água tais como metacrilato de metila e acrilonitrila, enquanto nucleação micelar é o mecanismo predominante para monômero altamente insolúvel como o estireno.

Pela teoria de Smith-Ewart <sup>(24)</sup> a polimerização iniciada na micela continua na partícula de polímero e monômero. Um ponto de vista alternativo foi mais tarde proposto por Medvedev <sup>(25)</sup> que difere significativamente pois sugere que a geração posterior de polimerização de radicais livres ocorre numa camada de monômero adsorvida na superfície da partícula.

À medida que a polimerização prossegue as partículas de polímero crescem em tamanho e contêm polímero bem como monômero, elas absorvem mais e mais emulsificante para se manterem estabilizadas, o qual está em solução <sup>(11)</sup>. A concentração do emulsificante em solução é reduzida abaixo da concentração micelar crítica, as micelas inativas tornam-se instáveis e desaparecem. As partículas de polímero aumentam à medida que as gotículas de monômero decrescem. Com o desaparecimento das gotículas de monômero há uma queda na concentração de monômero na partícula e uma queda constante na velocidade de polimerização <sup>(26)</sup>.

Iniciador e emulsificante.

Os iniciadores mais comumente usados são os sistemas redox. Sistemas redox são vantajosos em produzir radicais livres em temperaturas moderadas e baixas (+50 a -50°C). Metais de valência variáveis como ferro, cobre, manganês e cério podem ser usados em sistemas redox.

O sulfato de cério é muito utilizado como agente oxidante juntamente com celulose como agente redutor.

Os emulsificantes podem ser aniônicos, catiônicos e não-aniônicos.

Os aniônicos são os mais utilizados na polimerização em emulsão. Estes incluem sabões de ácidos graxos, sulfatos e sulfonatos. Os sulfatos e sulfonatos são vantajosos para polimerização em meio ácido e, por isso, neste estudo foi utilizado o dodecil sulfato de sódio.

### 2.1.3 — Caracterização de copolímeros de enxerto

Copolímeros de enxerto podem ser o tipo mais difícil de polímero não intercruzado para caracterizar com exatidão<sup>(30)</sup>. Além do problema da contaminação pelo homopolímero, a questão do número de enxertos por molécula e o espaçamento e comprimento médio dos enxertos complicam muito o problema. Além disto, está o fator adicional da polidispersividade dos segmentos en-

xertados bem como do suporte polimérico. Dado que o copolímero de enxerto não é sintetizado numa maneira controlada especificamente é muito difícil determinar experimentalmente estes parâmetros estruturais (22). A caracterização é governada pelo método adotado para síntese. Um copolímero de enxerto preparado por polimerização via radical, devido a sua heterogeneidade composicional acompanhada de homopolimerização, é muito difícil de purificar e caracterizar utilizando meios analíticos convencionais.

Os copolímeros de enxerto podem ser caracterizados pela estrutura química, morfologia e propriedades físicas (31).

### 2.1.3.1 — Caracterização pela estrutura química

A caracterização da estrutura química de copolímeros de enxerto de polissacarídeo tem sido direcionada na determinação se a enxertia ocorreu. Para isso é necessário isolamento do copolímero de enxerto, através da remoção do homopolímero. Os métodos geralmente utilizados baseiam-se na solubilidade dos produtos da reação de enxertia. Podem ser divididos em dois grupos: precipitação seletiva e extração (22).

#### 2.1.3.1.1 — Precipitação seletiva

É efetuada com a intenção de precipitar homopolímero da solução do produto da reação pela adição de um precipitante para o homopolímero. Entretanto, além do precipitante uma estável dispersão é usualmente formada que não pode ser coagulada completamente mesmo por uma centrifugação em altas gravidades. Este método não permite uma purificação completa devido a habilidade emulsificante característica do copolímero de enxerto.

#### 2.1.3.1.2 — Extração

O homopolímero é removido por extração com um solvente seletivo. Este método é relativamente simples e o mais usado.

Para que o método possa ser aplicado é necessário que o solvente selecionado seja um bom solvente para uma cadeia mas um solvente muito ruim para as outras. Se o solvente não apresentar estas características pode ocorrer a dispersibilidade do copolímero de enxerto no solvente. Devido ao fato que na mesma molécula um copolímero de enxerto tem duas seqüências diferentes em seu comportamento de solubilidade, parece possível que o copolímero de enxerto seja disperso no solvente extrator, resultando em formação de micela.

Após extração a presença de polissacarídeo e políme-

ro é considerado como evidência de enxertia. O copolímero pode ser caracterizado pela determinação da quantidade de monômero enxertado considerada como o aumento em peso após extração do homopolímero também denominado percentagem de enxertia, calculada pela fórmula abaixo:

$$\% \text{ enxertia} = \frac{(\text{pêso celulose final}) - (\text{pêso celulose inicial})}{(\text{pêso celulose inicial})} \times 100$$

### III — PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 — Obtenção do acetato de celulose solúvel em água

O acetato de celulose foi obtido conforme o procedimento descrito por Leo J. Tanghe e outros <sup>(2)</sup>.

Um balão de três bocas de 500 ml contendo uma mistura de 150 g de ácido acético glacial p.a. (do Grupo Química) e 54 g de água e equipado com um agitador de haste de vidro foi colocado num banho termostático (MLW tipo U15) controlado a 40°C. Acetato de celulose solúvel em acetona (da Matheson, Coleman e Bell; n = 2,4) foi adicionado lentamente com agitação.

Quando a dissolução estava completa adicionou-se lentamente 4,5 ml de ácido clorídrico concentrado (do Grupo Química) com pipeta. À medida que o acetato hidrolisava, água foi adicionada em intervalos para mantê-lo em solução. Após 8 horas de hidrólise 20 ml de água foi adicionado e após 24 horas mais 40 ml de água. As adições foram feitas lentamente para impedir a precipitação do acetato.

O intervalo solúvel em água foi alcançado em aproximadamente 49 horas de tempo de hidrólise quando um valor de

controle de metil-etil cetona (valor MEK) de 12 foi alcançado. Isto foi feito dissolvendo 5 g da solução de reação em 50 ml de uma mistura 1:1 (m/m) de etanol 95% e água e titulando a solução resultante com metil-etil cetona até que uma turvação permanente foi produzida.

O acetato solúvel em água foi precipitado em 2 l de acetona comercial (da Queel) com agitação vigorosa e gradual adição da solução de reação. Foi obtido um precipitado sob forma de fio. Foram feitas cinco lavagens do produto usando 1 l de acetona para cada lavagem. O líquido de lavagem foi removido por filtração utilizando um funil de vidro sinterizado número 3. O material foi depois picado e a secagem foi feita no evaporador rotatório. O material foi pesado e calculou-se o rendimento de acordo com a equação abaixo apresentada.

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{peso final}}{\text{peso inicial}} \times 100$$

### 3.1.1 — Determinação do conteúdo de acetyl e grau de substituição do acetato de celulose

Esta determinação foi feita segundo o método descrito abaixo (2,32).

A amostra foi moída num moinho Wiley (moinho de laboratório tipo faca). Aproximadamente 1 g da amostra foi seca num frasco de pesagem por 2 h a  $105^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ; o frasco foi fechado e esfriado no dessecador. O frasco foi pesado até o miligrama, a amostra foi transferida para um frasco Erlenmeyer de 250 ml, e

o frasco foi repesado para determinar o p̄eso exato da amostra. 40 ml de etanol 75% foi adicionado a cada amostra e, a prova em branco acompanhou o procedimento.

Os frascos foram aquecidos a 50-60°C por 30 min e depois 40 ml de soluçãõ de hidrõxido de sõdio 0,5063 N foi adicionado, com bureta, a cada um dos frascos que foram aquecidos novamente a 50-60°C por 15 min. Os frascos, bem fechados, permaneceram a temperatura ambiente por 48 horas. O álcali em excesso foi titulado com soluçãõ de ácido clorídrico 0,4928N utilizando fenolftaleína como indicador. Um excesso de 1 ml de ácido foi adicionado, e deixou-se o álcali difundir da celulose regenerada durante a noite. O desaparecimento da cor rosa indicou a neutralizaçãõ completa do álcali. O pequeno excesso de ácido foi titulado com hidrõxido de sõdio 0,5063N atē o ponto final da fenolftaleína com extremo cuidado para localizaçãõ do ponto final exato. Apõs a soluçãõ ter adquirido uma cor rosa fraco o frasco foi fechado e agitado vigorosamente. A cor fica mais fraca por causa do ácido difundindo da celulose. Agita-se magneticamente para verificar se a cor rosa persiste.

Cálculos para o conteũdo de acetil

$$\% \text{ Acetil} = \frac{[[A-B] N_b - (C-D) N_a] \times 4,3}{W}$$

onde

A = ml de soluçãõ de NaOH adicionada a amostra

B = ml de soluçãõ de NaOH adicionada ao branco

N<sub>b</sub> = normalidade da soluçãõ de NaOH

N<sub>a</sub> = normalidade da soluçãõ de HCl

C = ml de solução de HCl adicionada a amostra

D = ml de solução de HCl adicionada ao branco

W = peso da amostra (em g)

4,3 = fator para calcular % acetil, peso equivalente  
43

% acetil = 14,9%.

Cálculo do grau de substituição

A % acetil é 100 vezes o peso de um grupo acetil(43), multiplicado pelo número de tais grupos e dividido pelo peso molecular do mero (33):

$$a = \frac{4300 n}{162 + 42n} \quad (1)$$

onde a = % acetil

n = número de grupos acetil por unidade de anidro-D-glicose

O número médio de grupos acetil por unidade de anidro-D-glicose de celulose, pode ser calculado a partir do conteúdo de acetil (equação 1) como segue (33):

$$n = \frac{3,86 \times \% \text{ acetil}}{102,4 - \% \text{ acetil}}$$

$$n = 0,66$$

### 3.2 — Purificação dos monômeros

A acrilonitrila (da Merck) foi utilizada sem purificação adicional.

O estireno e o metacrilato de metila foram purificados segundo procedimentos descritos a seguir.

### 3.2.1 — Preparação do estireno<sup>(34)</sup>

O inibidor, hidroquinona, foi removido lavando o monômero com uma solução 10% de hidróxido de sódio.

Sulfato de sódio anidro (100 g/l) foi adicionado ao monômero e a secagem estava completa em meia hora.

Adicionou-se 1 g/l de cloreto de cobre como estabilizador ao monômero e destilou-se sob nitrogênio (tipo U da Oxigênio do Brasil) sob pressão reduzida.

Foi armazenado a  $-18^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.2 — Preparação do metacrilato de metila

O inibidor, Topanol, foi removido lavando o monômero com uma solução 5% de ácido clorídrico.

Sulfato de sódio anidro (100 g/l) foi adicionado ao monômero e a secagem estava completa em 2 h.

Adicionou-se 1 g/l de cloreto de cobre como estabilizador ao monômero e destilou-se sob nitrogênio sob pressão reduzida.

Foi armazenado a  $-18^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3 — Reação de enxertia

#### 3.3.1 — Dissolução do acetato de celulose em dodecil sulfato de sódio

Pesou-se 1 g de acetato de celulose para dentro de 5 frascos Erlenmeyer de 100 ml. Passou-se  $N_2$  durante 20 minutos em cada um dos frascos (Figura 3.1).

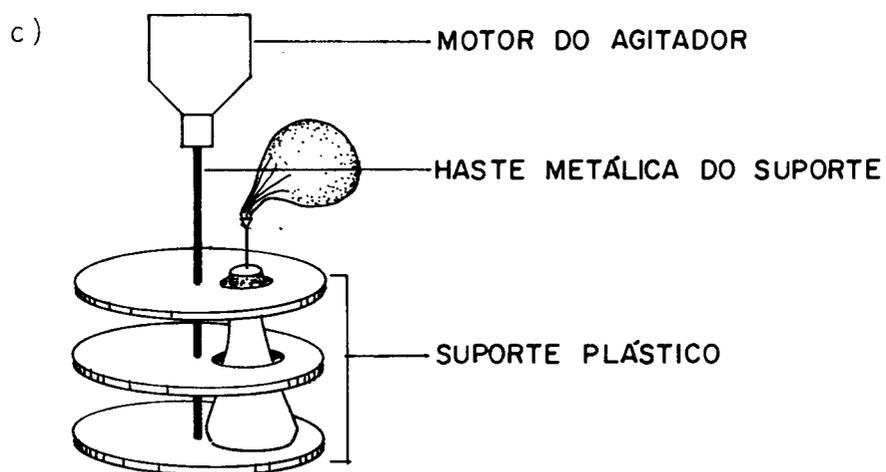
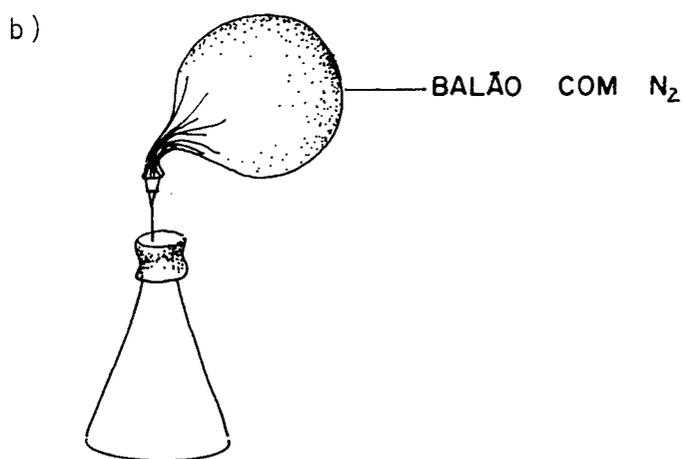
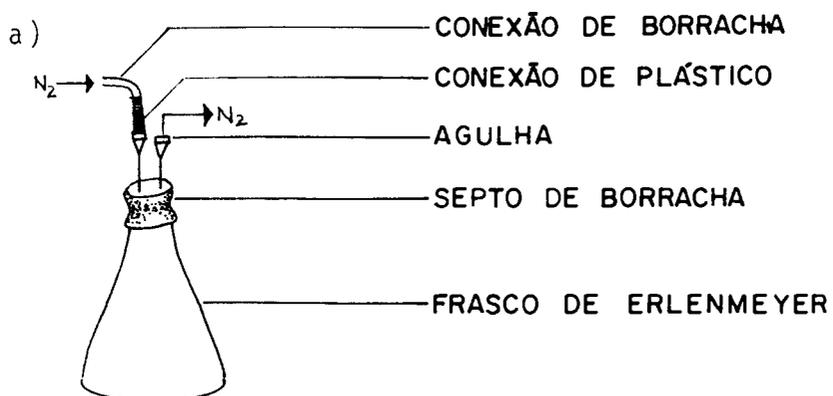
Pesou-se 7,5 g de dodecil sulfato de sódio e colocou-se para dentro de um balão de três bocas de 250 ml. Desgaseificou-se com  $N_2$  durante 20 minutos. Num Erlenmeyer de 250 ml colocou-se água destilada e foi feita a desgaseificação durante 20 minutos. Com uma seringa de vidro de 20 ml foi retirada água deste frasco e adicionada ao balão até que obtivemos uma solução a 6% (m/v) de dodecil sulfato de sódio. Após a solução ter sido desgaseificada durante 20 minutos, foram retirados com uma seringa 25 ml e adicionados a cada um dos frascos contendo o acetato de celulose.

Agitou-se magneticamente até a completa dissolução que levou aproximadamente 24 horas.

Durante este período a atmosfera inerte foi mantida, utilizando-se balões de borracha cheios de  $N_2$  conectados aos frascos.

Figura 3.1– Aparelhagem utilizada na reação de enxertia.

- a) Frasco de dissolução e desgaseificação do AcCel.
- b) Frasco de dissolução sob atmosfera inerte.
- c) Suporte para os frascos na reação de enxertia.



### 3.3.2 — Enxertia

Os frascos foram colocados num banho termostaticado na temperatura de reação até que o equilíbrio térmico foi alcançado (Figura 3.1).

Adicionou-se com seringa plástica 1 ml de monômero. Deixou-se agitar na temperatura de reação durante 10 minutos. Após este período adicionou-se, com seringa de vidro e agulha plástica, 25 ml de solução de sulfato de cério 0,1 N em ácido sulfúrico 0,1 N<sup>(35)</sup> previamente equilibrada à temperatura da reação e desgaseificada com N<sub>2</sub>. Os frascos são agitados durante toda a reação e para manter a atmosfera inerte eles conservaram os balões cheios de N<sub>2</sub> conectados a eles.

As condições de enxertia no meio reacional foram:

[monômero] = 1 ml

Ac Cel = 1 g

[Ce(IV)] = 0,05 N em 50 ml

Solução a 3% (m/v) de dodecil sulfato de sódio em 50 ml.

Tempos de reação: 15, 30, 60, 90 e 120 minutos.

Temperatura de reação: 40°C.

Após os tempos de reação os frascos foram retirados do banho e vertidos num funil de adição. Os produtos foram precipitados gota a gota, sob agitação magnética, em aproximada -

mente 250 ml de etanol comercial. Os precipitados ficaram decantando durante a noite para facilitar a filtração.

Os precipitados foram filtrados em funil de vidro sinterizado número 3 e lavados com pequenas porções de etanol comercial (volume total de 250 ml) para a completa remoção do monômero.

### 3.3.3 — Prova em branco

A lavagem com etanol não removeu o Ce(IV) incorporado ao polímero e nem todo o dodecil sulfato de sódio. Por isso, foi feita uma prova em branco nas mesmas condições da enxertia em 3.3.2 com exceção que o monômero não foi adicionado. Desta maneira, determinou-se o quanto o Ce(IV) e o dodecil sulfato de sódio contribuíam para o peso da amostra.

### 3.3.4 — Extração do homopolímero

O poliestireno foi extraído num extrator Soxhlet por 10 h <sup>(36)</sup> com tolueno p.a. (da Merck).

O polimetacrilato de metila foi extraído num extrator Soxhlet por 10 h <sup>(36)</sup> com acetona p.a. (da Merck).

A extração da acrilonitrila em extrator Soxhlet não foi possível pois solventes para acrilonitrila tais como dimetilformamida e dimetilsulfóxido são também solventes para o acetato de celulose, tornando a extração inviável<sup>(22)</sup>.

O homopolímero foi removido por lavagens sucessivas com água com pouco sabão para remover o polímero frouxamente aderido<sup>(18,21)</sup>.

### 3.3.5 — Secagem

Os produtos foram secos em estufa a vácuo a 220 mm Hg e 30°C, por três dias e pesados em balança analítica até o miligrama.

### 3.3.6 — Percentagem de enxertia

O aumento de peso evidenciado como enxertia pode ser calculado como percentagem de enxertia segundo a fórmula:

$$\% \text{ enxertia} = \frac{(\text{peso acetato final}) - (\text{peso branco})}{(\text{peso branco})} \times 100$$

## IV — RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 — Acetato de celulose solúvel em água

A hidrólise do acetato de celulose solúvel em acetona (grau de substituição 2,4) produziu acetato de celulose solúvel em água (grau de substituição 0,66).

De acordo com dados que constam na literatura, acetato de celulose com grau de substituição no intervalo 0,6 - 0,8 tem a água como solvente (37).

O conteúdo de acetil deste derivado está no intervalo 14-19% (2).

O acetato sintetizado foi devidamente caracterizado pelo seu conteúdo de acetil e pelo grau de substituição, obtendo-se, respectivamente, os valores de 14,9% e 0,66. Os valores obtidos estão em concordância com os que constam na literatura para acetato de celulose solúvel em água.

A hidrólise em meio ácido é a reação inversa da esterificação. A presença de grande quantidade de água tende a deslocar o equilíbrio na direção dos produtos de hidrólise. A água, no caso do acetato de celulose, é adicionada na forma de

ácido acético aquoso para solubilizar o acetato. A solução resultante vai hidrolisando pela remoção de alguns dos grupos acetil. Embora o aumento da percentagem de água tem somente um efeito acelerante leve na hidrólise, existe menos degradação quando uma alta concentração de água está presente na solução de hidrólise. O conteúdo de acetil nesta reação é controlado pelo tempo e temperatura de hidrólise e pela quantidade de catalisador. Segundo Leo J. Tanghe e outros <sup>(2)</sup> o intervalo solúvel em água é alcançado em 48 a 55 horas de hidrólise. Este intervalo refere-se a um acetato de partida de conteúdo de acetil de 39-40%. Neste estudo, partimos de um acetato de conteúdo de acetil de 39% e obtivemos o produto solúvel em água em 49 horas de hidrólise. Quanto mais baixo o conteúdo de acetil do acetato inicial mais rápida é a reação de hidrólise e quanto maior o tempo de hidrólise mais baixo o conteúdo de acetil do acetato final.

O acetato foi obtido na forma de fios curtos e brancos.

A dissolução do acetato de celulose em água é demorada e por isso ele é dissolvido diretamente na solução de DSS. Este comportamento pode ser explicado por ele ter grupamentos acetato ( $\text{CH}_3\text{CO}-$ ) incorporados nas unidades de anidroglicose que o tornam menos polar do que, por exemplo, a celulose que possui apenas grupamentos hidroxila ( $-\text{OH}$ ) polares. Por isso, o acetato quando colocado numa solução de DSS de concentração acima da CMC interage com as micelas e solubiliza mais facilmente, porém localizando-se, devido a certa polaridade que tem,

na superfície micelar e não no centro micelar (Figura 2.2).

#### 4.2 — A enxertia dos monômeros vinílicos

A enxertia do estireno, metacrilato de metila e acrilonitrila em acetato de celulose foi estudada, observando-se o efeito da solubilidade em água dos monômeros na percentagem de enxertia e do tempo de reação.

##### 4.2.1 — Enxertia com estireno

Os resultados da enxertia do estireno em acetato de celulose são encontrados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Enxertia do estireno em acetato de celulose (n = 0,66)

Temperatura (°C)	AcCel (g)	[Ce(IV)] (N)	[Estireno] (ml)	[DSS] (%m/v)	Tempo reação (min)	Enxertia (%)
40	1	0,05	1	3	15	1,68
40	1	0,05	1	3	30	-
40	1	0,05	1	3	60	-
40	1	0,05	1	3	90	-
40	1	0,05	1	3	120	1,76

volume total = 50 ml

Pela análise da tabela 4.1, observa-se que a porcentagem de enxertia com estireno é muito baixa.

Os valores intermediários foram desprezados pois não apresentaram reprodutibilidade, não estando em concordância com o aumento de enxertia, embora pequeno, para os tempos de 30, 60 e 90 minutos verificado em outros trabalhos (16,19). Os valores extremos para 15 e 120 minutos de reação apresentaram um aumento de enxertia com o tempo.

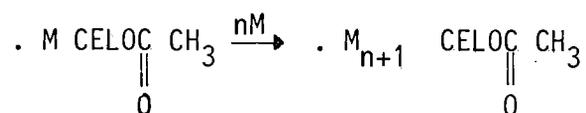
Verificou-se que esta enxertia já ocorre nos 15 minutos iniciais, aumentando muito pouco com o passar do tempo até o final da reação. O valor de PS enxertado corresponde a 1,68% de enxertia aos 15 minutos e 1,76% de enxertia aos 120 minutos. Esta baixa enxertia pode ser devido ao estireno ser altamente insolúvel em água. A solubilidade do estireno em água a 40°C é de 0,032% (39), mas em soluções de emulsificante de 2-5% a solubilidade é grandemente aumentada a um valor na região de 0,5-1,0% (26).

A baixa enxertia do estireno pode ser explicada em função da localização do estireno, acetato de celulose e iniciador na micela.

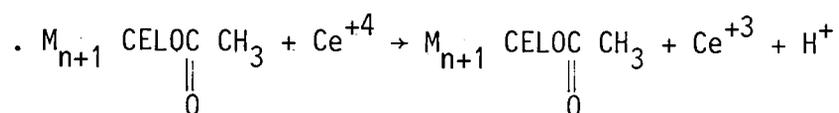
O acetato de celulose, pelo fato da superfície micelar poder ser considerada como uma região polar, vai estar solubilizado nesta região por ter polaridade, localizando-se, principalmente, na região de Gouy-Chapman podendo avançar um pouco até a região de Stern.



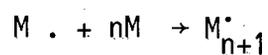
## b) Propagação



## c) Terminação por transferência de cadeia



## d) Homopolimerização



onde  $\text{CELOC } \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$  é acetato de celulose ( $n = 0,66$ )

M é o monômero vinílico

O íon  $Ce^{+4}$  forma um complexo com o substrato celulósico através dos grupos hidroxila. Depois uma transferência de elétrons da molécula do substrato para o íon  $Ce^{+4}$  resultaria na sua redução para  $Ce^{+3}$  e formação de um radical livre. Na presença do estireno inicia a enxertia como é mostrado na etapa a.

Na propagação moléculas de monômero são adicionadas.

A terminação pode ser devido, em parte, à reação do íon cério com o radical polimérico ou à oxidação do substrato celulósico pelo íon cério.

Na enxertia com o estireno observou-se, como foi dito anteriormente, que os valores encontrados para 15 e 120 minutos de reação estão muito próximos, isto é, a variação da enxertia com o tempo foi muito pequena. A explicação para isto pode ser o fato que apenas algumas moléculas do estireno mais próximas à superfície micelar são atraídas pelo radical livre e iniciam a enxertia enquanto a maior parte do estireno está solubilizado no centro da micela, não tendo acessibilidade ao substrato celulósico. Devido a esse impedimento com o passar do tempo a conversão do estireno é muito lenta e a enxertia é baixa pois a etapa de terminação prevalece com o íon  $Ce^{+4}$  reagindo com os radicais livres oxidando o substrato, e com os radicais poliméricos terminando as cadeias ramificadas.

A enxertia do estireno ocorre devido a presença do acetato de celulose. Os radicais formados pela reação de oxida-

ção-redução do íon  $Ce^{+4}$  com o acetato é que induzem a polimerização do estireno. De acordo com o trabalho de Hebeish e Mehta (19) o estireno sozinho na presença do íon  $Ce^{+4}$  não polimeriza a  $20^{\circ}C$ ,  $40^{\circ}C$  e  $60^{\circ}C$  em 180 minutos de reação.

#### 4.2.2 — Enxertia com MMA

Os resultados da enxertia do MMA em acetato de celulose estão na Tabela 4.2.

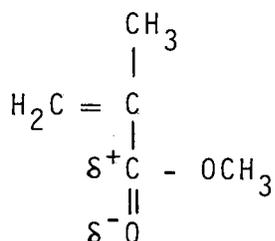
Tabela 4.2— Enxertia do MMA em acetato de celulose ( $n = 0,66$ )

Temperatura ( $^{\circ}C$ )	AcCel (g)	[Ce(IV)] (N)	[MMA] (ml)	[DSS] (%m/v)	Tempo reação (min)	Enxertia (%)
40	1	0,05	1	3	15	14,8 $\pm$ 0,6
40	1	0,05	1	3	30	18,2 $\pm$ 4,2
40	1	0,05	1	3	60	21,1 $\pm$ 1,2
40	1	0,05	1	3	90	23,4 $\pm$ 1,8
40	1	0,05	1	3	120	26,3 $\pm$ 5,1

volume total = 50 ml

A tabela 4.2 mostra que nas mesmas condições de reação o MMA apresentou uma enxertia bem mais elevada que o estireno.

Uma explicação para este aumento pode ser devido ao fato do MMA ter uma maior solubilidade em água por volta de 1,43% a 40°C (39). Por ser polar o MMA tem esta solubilidade. O MMA apresenta a seguinte estrutura química,



tendo um grupo éster que torna o MMA polar. A presença do grupo carbonila, C = O, confere aos ésteres caráter polar. O efeito eletrônico do grupo carbonila exerce-se do seguinte modo: os elétrons  $\pi$ , pouco firmes, da ligação dupla carbono-oxigênio são atraídos fortemente na direção do átomo de oxigênio, eletronegativo; em resultado disto, o carbono carbonílico fica com falta de elétrons ( $\delta^+$ ).

Devido a esta sua polaridade o MMA, na reação de enxertia, quando é adicionado à solução contendo o acetato de celulose e o DSS acima de sua CMC vai estar solubilizado preferencialmente na superfície micelar (Figura 2.2), estando desta maneira mais próximo ao acetato de celulose. O sulfato de cério ao ser adicionado encontra-se na fase aquosa dissociado e o íon  $\text{Ce}^{+4}$  é atraído pelas cargas negativas da superfície micelar. Como as reações de transferência de elétrons ocorrem nesta superfície (38) a iniciação da reação de enxertia, isto é, formação de radicais livres no acetato de celulose, já des-

crita em 4.2.1, ocorre na superfície micelar. O MMA que se encontra nesta região sofre o ataque destes radicais que induzem a enxertia.

A Figura 4.1 mostra a variação da enxertia com o tempo de reação.

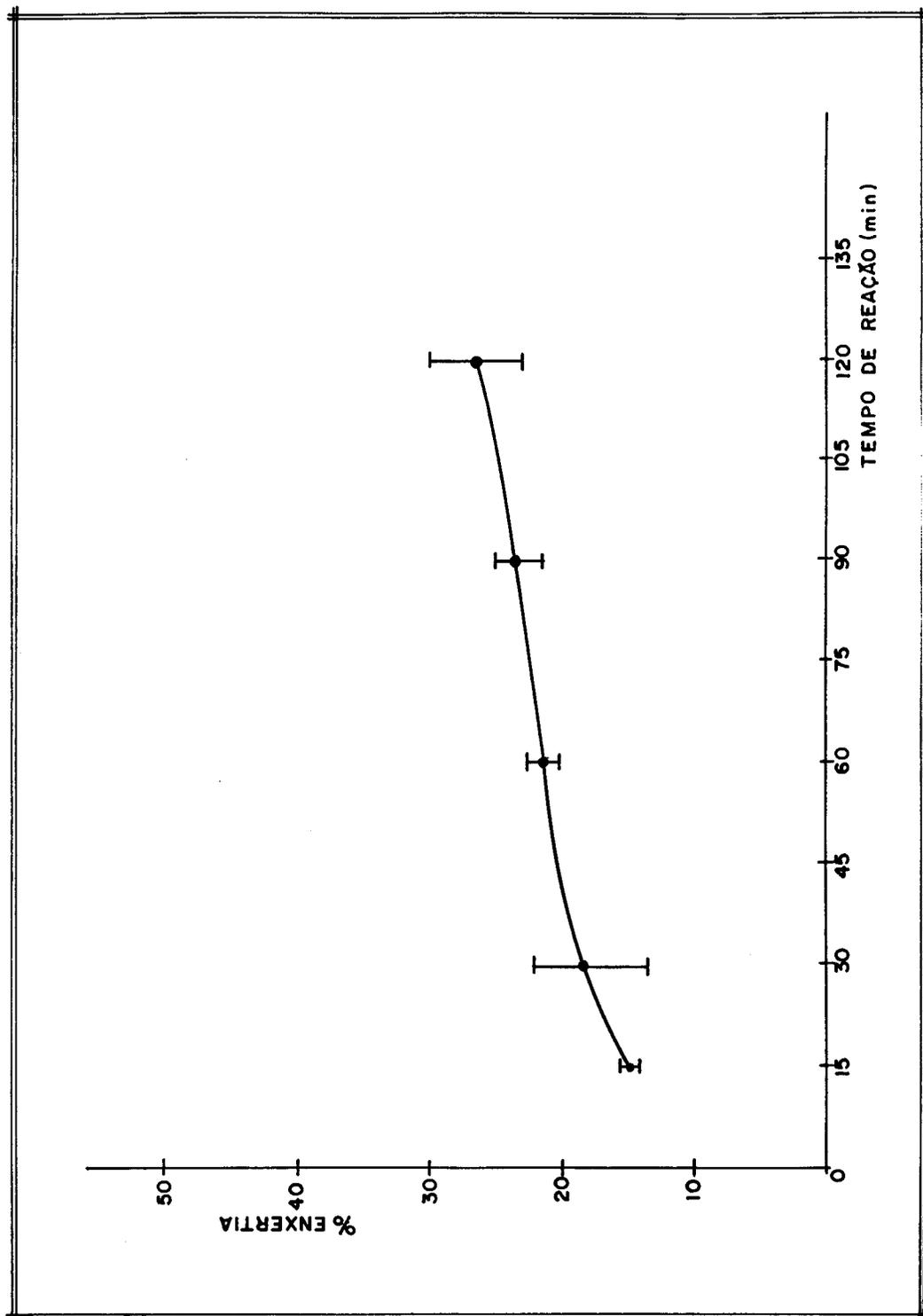
Observa-se que a enxertia aumenta com o tempo, sendo este aumento maior nos primeiros 30 minutos de reação. À medida que a reação prossegue este aumento diminui até que no final aumenta novamente.

A explicação provável é que no início da reação a concentração de MMA na superfície micelar é grande e favorece a iniciação e propagação, e, com o passar do tempo vai diminuindo à medida que o MMA é enxertado e também pela formação de PMMA homopolímero.

Como nem todo o MMA está presente na superfície micelar, uma parte está no centro micelar, um tempo maior de enxertia favorece a difusão do MMA do centro para a superfície aumentando a concentração do MMA e originando este aumento de enxertia aos 120 minutos.

Um outro motivo da diminuição no aumento da enxertia no período dos 30 aos 90 minutos é que à medida que a concentração do MMA disponível diminui os sítios ativos para enxertia também diminuem pois a etapa de terminação prevalece. O íon  $Ce^{+4}$  vai reagir com os radicais poliméricos enxertados no acetato de celulose e com os radicais livres.

Figura 4.1- Variação da enxertia (%) em função do tempo de reação (min) para a reação de enxertia de MMA em AcCel ( $n=0,66$ ).  $[Ce(IV)] = 0,05$  N; AcCel = 1 g;  $[MMA] = 1$  ml;  $[DSS] = 3\%$  (m/v); temperatura =  $40^{\circ}C$ ; volume total = 50 ml.



A polimerização do MMA na ausência do substrato celulósico, segundo Hebeish, Kantouch e Bendak (20) apresenta um período de indução de 90 minutos, isto é, neste período não ocorre polimerização, o monômero está sendo induzido pelo iniciador a formar radicais livres e polimerizar. A partir dos 90 minutos ocorre a polimerização.

O íon  $Ce^{+4}$  é capaz de iniciar polimerização na ausência de substrato celulósico pois seu potencial de oxidação é elevado, -1,44V em  $H_2SO_4$  diluído.

Num estudo feito por Hebeish, Kantouch e El-Rafie (21), eles observaram que a enxertia de MMA num sistema AcCel-MMA-água, utilizando sulfato de cério como iniciador, é muito menor que a enxertia obtida no nosso sistema de emulsão.

Para 15 minutos de enxertia eles obtiveram uma enxertia de 1,5% e de .8% aos 120 minutos.

No sistema em emulsão a solubilidade do MMA é aumentada fazendo com que a acessibilidade ao acetato seja favorecida pois monômero localiza-se mais na superfície micelar aumentando sua concentração nesta região onde o acetato está solubilizado, favorecendo a maior enxertia.

### 4.2.3 — Enxertia com AN

Os resultados da enxertia da AN em acetato de celulose estão na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3—** Enxertia de AN em acetato de celulose (n = 0,66)

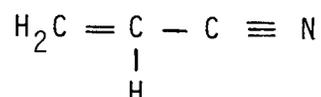
Temperatura (°C)	AcCel (g)	[Ce(IV)] (N)	[AN] (ml)	[DSS] (%m/v)	Tempo reação (min)	Enxertia (%)
40	1	0,05	1	3	15	34,8 ± 1,3
40	1	0,05	1	3	30	38,8 ± 2,8
40	1	0,05	1	3	60	40,5 ± 3,6
40	1	0,05	1	3	90	43,6 ± 3,2
40	1	0,05	1	3	120	46,5 ± 1,5

volume total = 50 ml

Analisando os dados da tabela 4.3, pode-se afirmar que a enxertia da AN é apreciável com valores bem maiores do que os obtidos para o estireno e MMA.

Uma razão para isto é que a AN é bastante solúvel em água, 8,58% a 40°C.

Esta solubilidade em água é porque a AN é bastante polar. Sua estrutura química que é,



apresenta o grupamento  $-C \equiv \ddot{N}$  que é uma base de Lewis pois tem um par de elétrons e, por isso, confere à molécula de AN alta polaridade.

Na presença de água forma pontes de H através do átomo de N e, desta maneira, solubiliza.

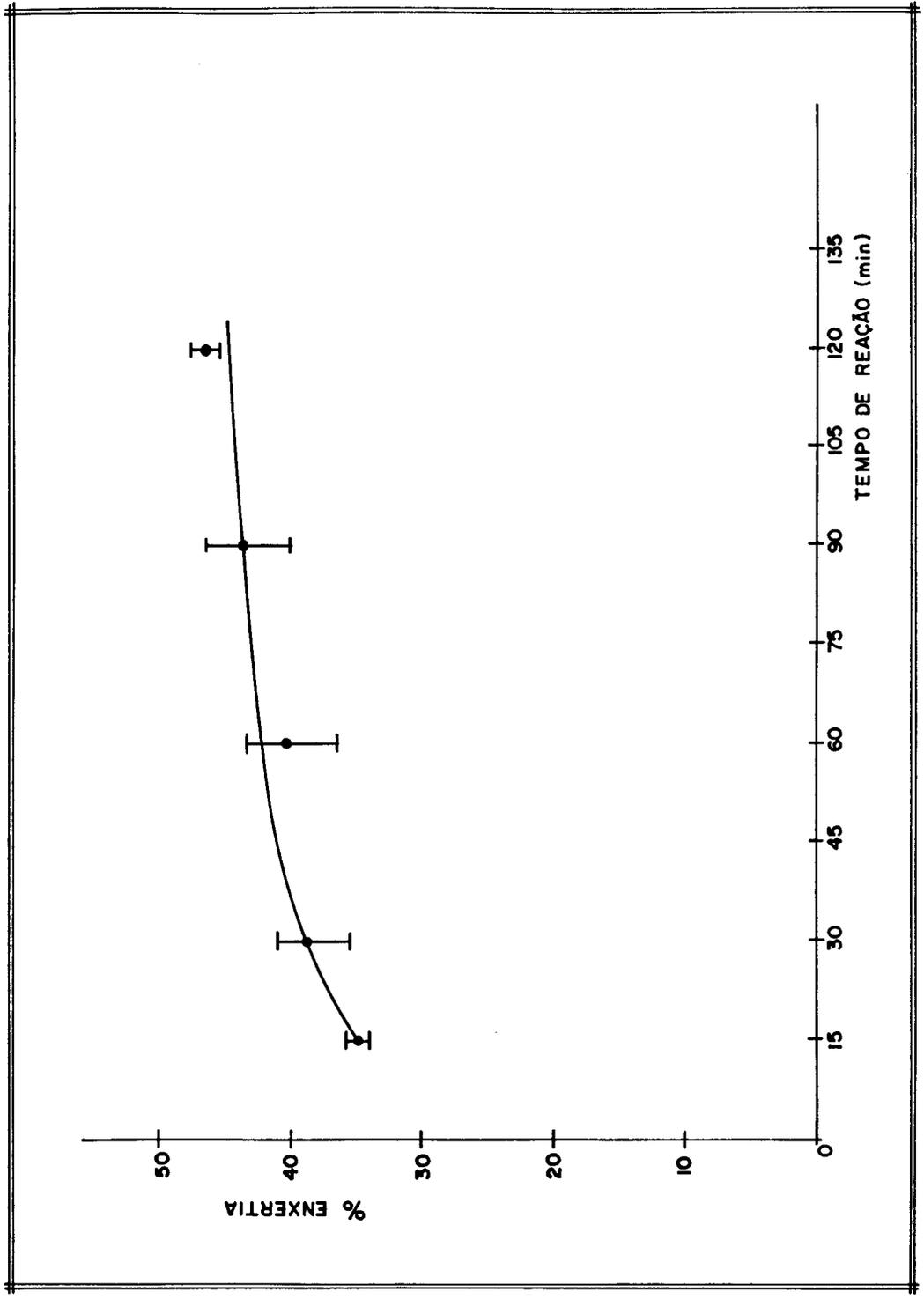
Na reação de enxertia a localização do substrato celulósico, monômero e iniciador pode ser descrita da seguinte maneira: o acetato está solubilizado na superfície micelar, principalmente na região de Gouy-Chapman <sup>(38)</sup>, (Figura 2.2), a AN que também está nesta região por ser bastante polar e o iniciador, o sulfato de cério, que é aquo-solúvel está presente na fase aquosa e encontra-se dissociado. O íon  $Ce^{+4}$  é atraído pelas cargas negativas da superfície e vai para esta região. Na presença do acetato, através da transferência de elétrons, forma radicais livres na cadeia celulósica. Estes radicais atacam a AN e iniciam a enxertia. Estas etapas da iniciação foram discutidas em 4.2.1.

As etapas da enxertia podem ser analisadas através da Figura 4.2 que nos mostra a variação da enxertia com o tempo.

A enxertia nos primeiros 15 e 30 minutos de reação apresentou um aumento maior com o tempo.

Isto se deve ao fato de que no início da reação a concentração de AN é grande e o substrato celulósico é acessível, fazendo com que as etapas de iniciação e propagação prevaleçam (ver 4.2.1).

Figura 4.2 - Variação da enxertia (%) em função do tempo de reação (min) para a reação de enxertia de AN em AcCel ( $n = 0,66$ ).  $[Ce(IV)] = 0,05$  N; AcCel = 1 g;  $[AN] = 1$  ml;  $[DSS] = 3\%$  (m/v); temperatura =  $40^{\circ}C$ ; volume total = 50 ml.



À medida que a reação prossegue o aumento da enxertia com o tempo decresce e atinge um valor constante. A razão para este comportamento é a diminuição da concentração do monômero e um decréscimo dos radicais livres no substrato celulósico. A etapa de terminação prevalece pois como não há monômero disponível os radicais reagem com o íon  $Ce^{+4}$ .

A polimerização da AN ocorre na ausência de substrato celulósico. Segundo Hebeish e Mehta <sup>(19)</sup> apresenta um período de indução de 15 minutos. A conversão de AN para PAN aumenta com o tempo de reação.

Foi feita uma polimerização de AN durante 120 minutos nas mesmas condições da enxertia, obtendo-se uma alta conversão.

Pode-se afirmar que a presença do acetato têm uma influência que torna a reação mais ativa pois na enxertia não existe o período de indução.

Hebeish, Kantouch e El-Rafie <sup>(21)</sup>, enxertaram AN em acetato de celulose com diferentes percentagens de acetil, utilizando sulfato de cério como iniciador, em água. Para acetato de celulose com % acetil igual a 14,9% como é o caso deste trabalho obtiveram valores de enxertia ao redor de 20% para 15 minutos de reação e 22,5% para 60 minutos a 40°C.

A enxertia quando é feita em emulsão é mais elevada. Uma explicação para isto pode ser o fato de que o acetato de celulose por apresentar grupos  $-COCH_3$  ao longo das cadeias ce-

lulósicas tem o seu inchamento em água diminuído, o que torna a difusão do monômero e iniciador dentro da fibra difícil, principalmente nos primeiros estágios da reação. Como resultado uma pequena quantidade de copolímero de enxerto é formado. Em emulsão, o acetato de celulose interage com as micelas solubilizando melhor, conseqüentemente aumentando o inchamento. Como a AN e o AcCel estão localizados na superfície micelar a difusão do monômero e do iniciador que é atraído pelas cargas da superfície é facilitada, aumentando a quantidade de copolímero de enxerto.

#### **4.2.4 — A caracterização dos copolímeros de enxerto por espectroscopia no infra-vermelho**

A espectroscopia no infra-vermelho foi aplicada para investigação da estrutura dos copolímeros de enxerto sintetizados, utilizando um espectrofotômetro Shimadu IR-408.

Foram caracterizados os copolímeros de enxerto AcCel-PMMA, AcCel-PAN e o AcCel sintetizado.

O espectro do copolímero de enxerto AcCel-PS não apresentou nenhuma banda característica do PS, provavelmente, devido a baixa conversão de enxertia ao redor de 1,72% não ter sido detectada.

Através da espectroscopia grupos característicos do polímero enxertado são identificados.

#### 4.2.4.1 — Caracterização do AcCel (Figura 4.3)

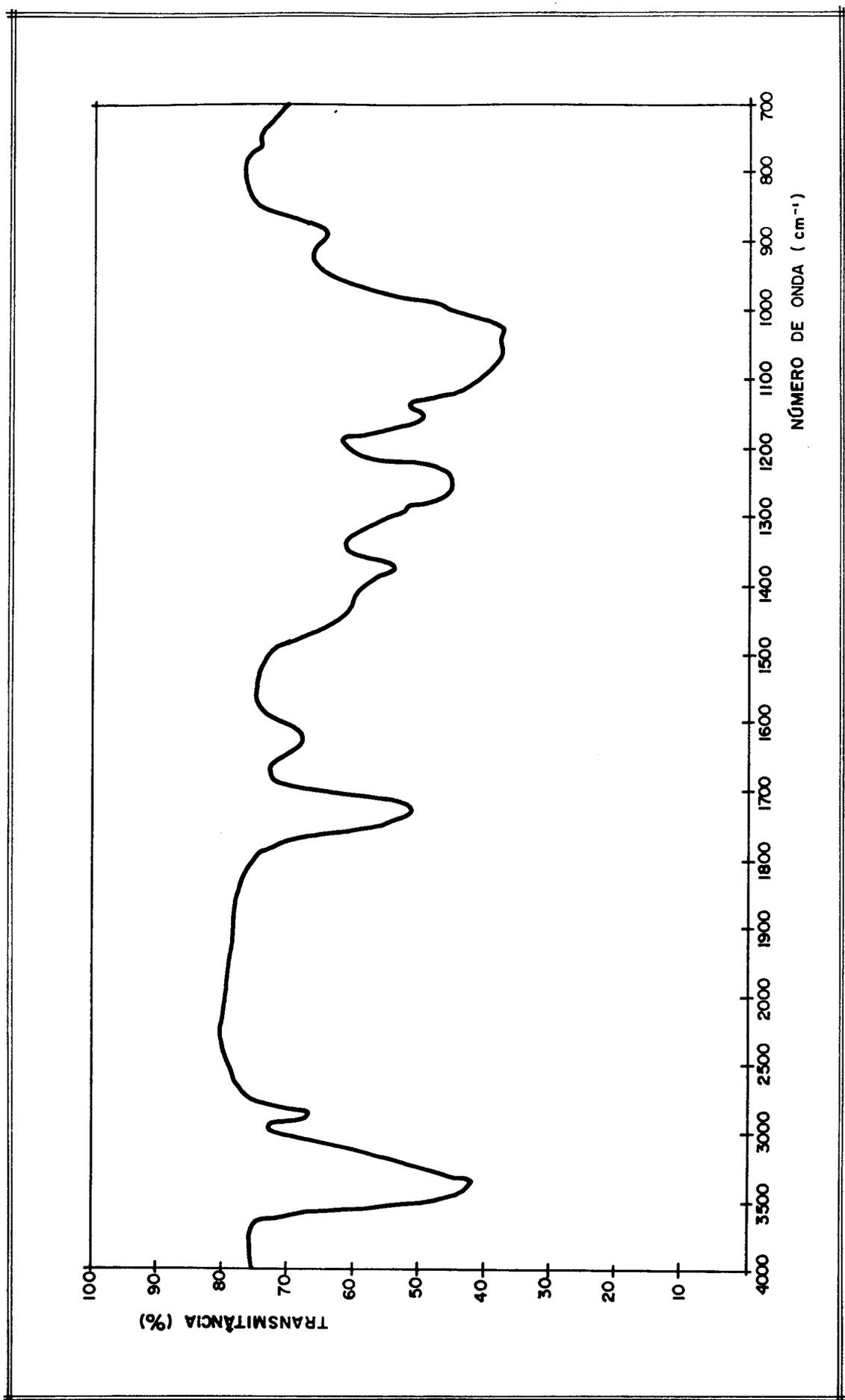
Na literatura<sup>(40)</sup> constam as seguintes bandas características de AcCel: do grupo funcional C-O (estiramento), esta vibração origina uma banda bem caracterizada em  $1240\text{ cm}^{-1}$ ; do grupo metoxi (estiramento) em  $890\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ; do grupo C=O (estiramento) de éster em  $1750\text{ cm}^{-1}$ .

#### Identificação do AcCel sintetizado

Grupo funcional	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
O - H (estiramento)	3375
C = O (estiramento)	1730
C - O (estiramento)	1250
$\text{CH}_3 - \text{C} -$ $\quad \quad \parallel$ $\quad \quad \text{O}$	890

Pode-se considerar que as bandas características estão em acordo com os valores obtidos da literatura.

Figura 4.3- Espectro infra-vermelho do AcCel ( $n = 0,66$ )  
obtido em pastilha KBr.



#### 4.2.4.2 — Caracterização do AcCel-PMMA (Figura 4.4)

Identificação:

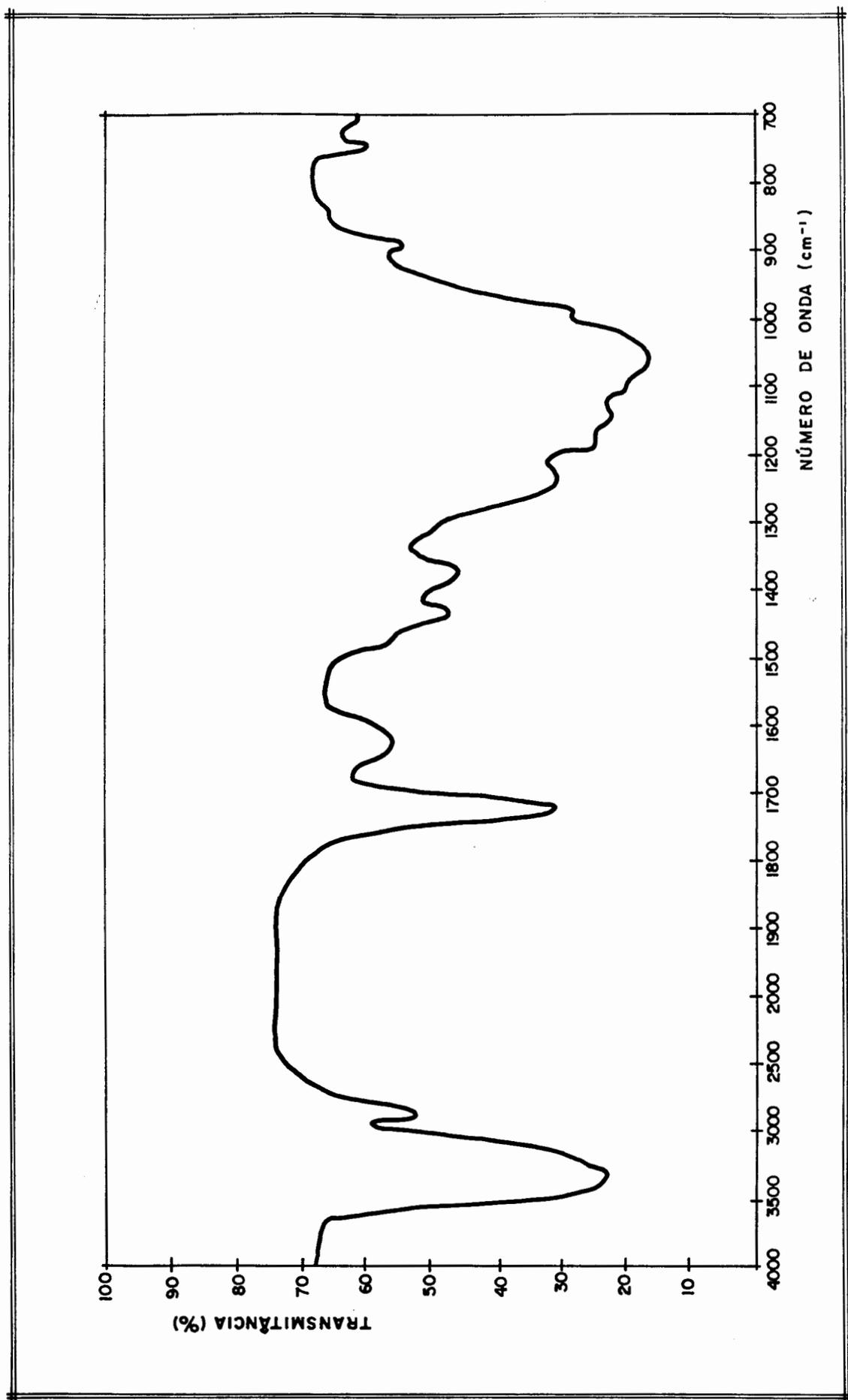
Grupo funcional	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
O - H (estiramento)	3375
C = O (estiramento)	1730
C - O (estiramento)	1250
$\text{CH}_3 - \text{C} -$ $\quad \quad \parallel$ $\quad \quad \text{O}$	890
- CH <sub>2</sub> - (deformação)	750
- CH <sub>3</sub> - (deformação)	1430

O PMMA e o AcCel ambos apresentam o grupo acetato nas suas moléculas e por isso as bandas características desse grupo coincidem.

A presença do PMMA no copolímero é caracterizada pelas bandas que correspondem as deformações dos grupos - CH<sub>2</sub> - e - CH<sub>3</sub>.

A banda de estiramento C-O a  $1250 \text{ cm}^{-1}$  devido ao polímero enxertado aparece deformada e sua posição é mudada para frequências menores.

Figura 4.4– Espectro infra-vermelho do copolímero AcCel-  
PMMA obtido em pastilha KBr.



#### 4.2.4.3 — Caracterização do AcCel-PAN (Figura 4.5)

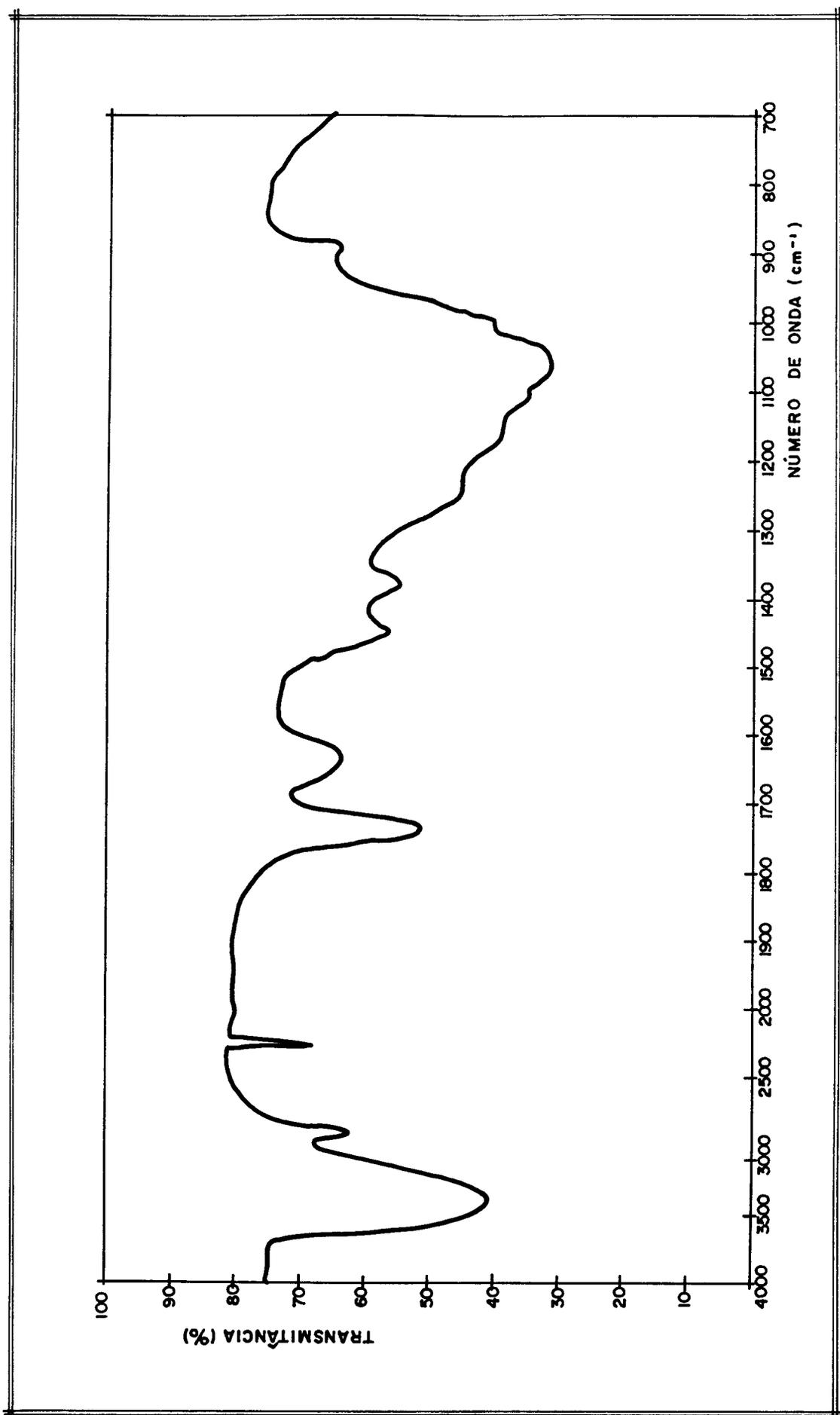
Grupo funcional	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
O - H (estiramento)	3375
C = O (estiramento)	1730
C - O (estiramento)	1250
$\text{CH}_3 - \text{C} -$ $\quad \quad \parallel$ $\quad \quad \text{O}$	890
- CH <sub>2</sub> - (deformação)	1450
- CN (estiramento)	2250

O copolímero de enxerto tem bandas características do AcCel e da PAN. A PAN apresenta as bandas de estiramento de -CN e de deformação de - CH<sub>2</sub> -.

No espectro do copolímero AcCel-PAN a banda de estiramento C-O a  $1250 \text{ cm}^{-1}$  também aparece deformada pelo polímero enxertado e tem sua posição mudada para frequências mais baixas.

Pela análise dos espectros (Figuras 4.4 e 4.5), observa-se que os copolímeros de enxerto têm uma estrutura que é constituída de cadeias de AcCel-PMMA e de cadeias de AcCel-PAN.

Figura 4.5- Espectro infra-vermelho do copolímero AcCel-PAN obtido em pastilha KBr.



## V — CONCLUSÕES

A solubilização do acetato de celulose com grau de substituição  $n = 0,66$  é mais rápida na solução do emulsificante do que em água. A presença de grupos acetato na molécula diminui a formação de pontes de H com a água e conseqüentemente o seu inchamento. Na presença do emulsificante o acetato interage com as micelas solubilizando melhor, aumentando o seu inchamento e o desenovelamento das suas cadeias.

A enxertia de estireno, metacrilato de metila e acrilonitrila em acetato de celulose, utilizando o sulfato de cério como iniciador, em emulsão, aumenta à medida que aumenta a solubilidade dos monômeros em água.

O estireno, por ser apolar, é pouco solúvel em água. Devido a isso, num sistema em emulsão, ele interage fortemente com as micelas e encontra-se solubilizado preferencialmente, na parte hidrofóbica da micela. Isto dificulta muito a sua difusão até o acetato de celulose. Este por ser polar localiza-se na superfície micelar, principalmente na região de Gouy-Chapman e um pouco para dentro da região de Stern. Apenas uma pequena fração do estireno solúvel em água encontra-se na superfície micelar e sofre o ataque dos radicais livres formados

no substrato celulósico pelo íon  $Ce^{+4}$ , iniciando a enxertia. Por esta diferença de solubilidade entre o monômero e substrato existe um grande impedimento à enxertia pois a difusão do monômero não é favorecida. Por isso, observa-se uma enxertia muito baixa com o estireno.

O metacrilato de metila, por ser um éster tem uma polaridade que lhe é conferida pelo grupo carbonila presente na molécula e, por isso, sua solubilidade em água é maior. Num sistema micelar ele não interage tão fortemente com as micelas, localizando-se, principalmente, na superfície micelar. Por este fato ele fica mais próximo ao acetato de celulose que também se encontra nesta região estando mais acessível ao metacrilato de metila. A difusão nas cadeias do substrato onde estão os radicais livres fica facilitada assim como o ataque dos radicais livres que induzem a sua enxertia no substrato celulósico. A diferença de solubilidade entre o monômero e substrato é menor e como os dois se encontram na mesma região micelar o impedimento à enxertia não é tão acentuado. A enxertia com metacrilato de metila é mais elevada.

A acrilonitrila é muito polar devido a presença do grupo  $-C\equiv N$  na sua molécula e solúvel em água pois forma pontes de H com a água através do nitrogênio do grupo nitrila. Por esta sua polaridade, num sistema micelar, encontra-se solubilizada na superfície micelar, preferencialmente na região do Gouy-Chapman. Pelo fato do acetato de celulose também estar localizado nesta região a sua acessibilidade a acrilonitrila é muito grande. Não há impedimento à difusão do monômero no substrato

celulósico e por isso o ataque dos radicais livres formados nas cadeias do acetato de celulose ao monômero fica facilitado e, conseqüentemente, a enxertia é alta.

Assim, pode-se dizer que a ordem de enxertia dos três monômeros é  $AN > MMA > S$ .

Os valores obtidos neste estudo para enxertia com MMA e AN em emulsão são mais elevados que os obtidos por Hebeish e outros <sup>(21)</sup> em água, utilizando acetato de celulose com mesmo valor de  $n$ .

Para o MMA obteve-se valores de enxertia de 14,8% e 26,3% para os tempos de 15 minutos e 120 minutos, respectivamente; enquanto Hebeish e outros <sup>(21)</sup> obtiveram os valores de enxertia de 1,5% e 8% para os tempos de 15 minutos e 60 minutos, respectivamente.

Para a AN obteve-se valores de enxertia de 34,8% e 40,5% para os tempos de 15 minutos e 60 minutos, respectivamente, enquanto Hebeish e outros <sup>(21)</sup> obtiveram os valores de enxertia de 20% e 22,5% para os tempos de enxertia de 15 e 60 minutos, respectivamente.

Em adição ao efeito das micelas sobre a enxertia, conforme discutido acima, deve-se também considerar que a presença dos grupos acetato diminui o inchamento do AcCel em água, diminuindo a sua acessibilidade. Em emulsão, o AcCel solubiliza melhor aumentando o seu inchamento, e, conseqüentemente, sua acessibilidade.

Verifica-se ainda que a enxertia dos monômeros vinílicos varia com o tempo e esta variação diminui com o passar do tempo atingindo um "plateau" no caso da AN.

## VI — SUGESTÕES

Para trabalhos posteriores sugere-se que seja feito um estudo sobre o efeito de outras variáveis na enxertia, tais como:

- concentração do iniciador
- conteúdo do monômero
- temperatura
- determinação do consumo de Íon  $Ce^{+4}$  na enxertia e na oxidação do acetato de celulose
- uso de diferentes emulsificantes, por exemplo, variando-se a parte hidrofóbica como também a natureza do grupo polar.

## VII— BIBLIOGRAFIA

1. YARSLEY, V.E.; FLAVELL, W.; ADAMSON, P.S. and PERKINS, N.G. **Cellulosic Plastics**. London, Iliffe Book Ltd., 1964.
2. WHISTLER, R.L.; FREEN, J.W. and BeMILLER, J.N. (eds). **Cellulose, Methods in Carbohydrate Chemistry**. v.III, Academic Press, New York, 1963.
3. EARLAND, C.; RAVEN, D.J. **Experiments in Textile and Fibre Chemistry**. Butterworths, London, 1971.
4. BIKALES, N.M.; SEGAL, L. (eds). **Cellulose and Cellulose Derivatives**. Part V, 2.ed. Wiley-Interscience, New York, 1970.
5. SCHÜTZENBERGER, P.; C.R. **Acad. Sci. Paris**. 1865, 61, 485.
6. FRANCHIMONT, A. **Rec. Trav. Chim. Pays-Bas**. 1879 [2], 18, 465,472.
7. LEDERER, L. B.P.11, 749/1900; D.-R.PP. 118, 538; 120, 713; 163, 316: U.S.P. 654/988.
8. EICHENGRÜN, A. and BECKER, S. U.S.PP 734, 123; 790, 565; 809, 935: Eichengrün, A. Bayer Co., D.-R.P. 159, 524: Eichengrün, A. B.P. 21, 628/1901.
9. MILES, G.W. U.S.PP. 733, 729/1903; 828, 350/1904; B.P. 18, 330/1905.

10. MALM, C.J. and HIATT, G.D. In: OTT, E.; SPURLIN, H.M. and GRAFFIN, M.W. (eds). **Cellulose and Cellulose Derivatives**. Part II. 2.ed., Interscience, New York, 1954.
11. ODIAN, G.G. **Principles of Polymerization**. 2.ed. 1981.
12. FORDYCE, C.R. U.S. Patent 2, 129, 052, 1938. **Chem. Abstracts**, 32, 8777, 1938.
13. KODAK Limited, British Patent 479, 239, 1938. **Chem Abstracts**, 32, 5200, 2938.
14. USHAKOV, S.N. **Fiz-Mat Nauk (USSR)**, 1, 35, 1943.
15. MINO, G. and KAIZERMANN, S. **Journal of Polymer Science**. V.XXXI, n<sup>o</sup> 122, 1958.
16. SCHWAB, E.; STANNETT, V.; RAKOWITZ, D.H.; MAGRANE, J.K. **Tappi**, v.45, n<sup>o</sup> 5, 1962, p.390-400.
17. DANIEL, Jr., J.H.; MOORE, S.T.; SEGRO, N.R. **Tappi**, January 1962, v.45, n<sup>o</sup> 1.
18. HEBEISH, A.; MEHTA, P.C. **Journal of Applied Polymer Science**, v.12, p.1625-1647, 1968.
19. HEBEISH, A.; MEHTA, P.C. **Cell. Chem. Technol.** 3, p.469-475, 1969.
20. KANTOUCH, A.; HEBEISH, A.; BENDAK, A. **European Polymer Journal**, 1971, v.7. p.156-163.
21. HEBEISH, A.; KANTOUCH, A.; EL-RAFIE, M.H. **Journal of Applied Polym. Sci.**, v.15, p.11-24, 1971.
22. IKADA, Y. **Advances in Polymer Science**, v.29, p.47-84, 1978.

23. HARKINS, W.D. *Journal Chem. Physics*, 13, 381, 1945; 14,47 1946; *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1428, 1947.
24. SMITH, W.V.; EWART, R.H. *J. Chem. Phys.* 16, 592, 1948.
25. MEDVEDEV, S.S. *Int. Symp. Macromol. Chem. Prague, 1957*, p. 147, Pergamon, 1959.
26. JENKINS, A.D.; LEDWITH, A. (eds). *Reactivity, Mechanism in Polymer Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1974.
27. COWIE, J.M.G. *Polymer: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 1973.
28. POTTENGER, C.R.; JOHNSON, D.C. *Journal of Polymer Science. Part A-1*, v.8, p.301-318, 1970.
29. VOLLMERT, B. *Polymer Chemistry*, 1973.
30. NOSHAY, A.; McGRATH, J.E. *Block Copolymers, Overview and Critical Survey*. Academic Press, New York, 1977.
31. PASIKA, W.M. (ed.s). *Advances in Macromolecular Chemistry*. v.2, Academic Press, New York, 1970.
32. INTERLABORATORY Study on Determination of Acetyl in Cellulose Acetate. *Anal. Chem.* 24, 400, 1932.
33. FORDYCE, C.R.; GENUNG, L.B.; PILE, M.A. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 18, 547, 1946.
34. BILLMEYER Jr., F.W.; COLLINS, E.A.; BARES, J. *Experiments in Polymer Science*. Wiley-Interscience, New York, 1973.
35. OHLWEILER, O.A. *Química Analítica Quantitativa*. v.2, 2. ed. 1976.

36. HUQUE, M.M.; HABIBUDDOWLA, M.D.; MAHMOOD, A.J.; JABBARMIAN, A. **Journal of Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.** v.18, p. 1447-1458, 1980.
37. BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H. (eds). **Polymer Handbook**, 2. ed., New York, Wiley-Interscience, 1975.
38. ARAÚJO, M.A. **Redox Reactions in Micellar Systems.** Ph D. Thesis, University of California Santa Cruz, 1980.
39. HUANG, R.Y.M.; CHANDRAMOULI, P. **Journal of Applied Polymer Science.** v.12, p.2549-2562, 1968.
40. BIKALES, N.M.; SEGAL, L. (eds). **Cellulose and Cellulose Derivatives.** Part. IV, Wiley-Interscience, New York, 1971.