

Maria Luiza Ambros von Holleben, Carmen Iara Walter Calcagno e Raquel Santos Mauler
 Instituto de Química - UFRGS - Av. Bento Gonçalves 9500 - 91501-970 - Porto Alegre - RS

Recebido em 8/8/97; aceito em 20/4/98

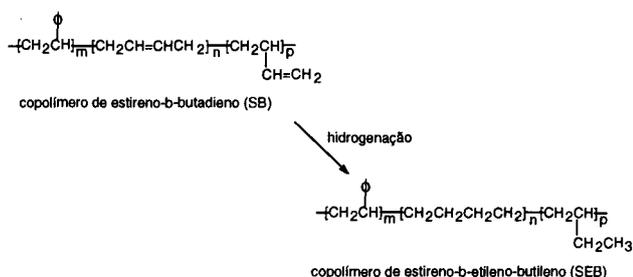
HIDROGENATION METHODS OF POLYDIENES. The broad variety of hydrogenation methods of polydienes is presented. Homogeneous and heterogeneous catalysis are reviewed emphasizing also hydrogen transfer from donor compounds.

Keywords: hydrogenation; polymer; polybutadiene; polyisoprene.

INTRODUÇÃO

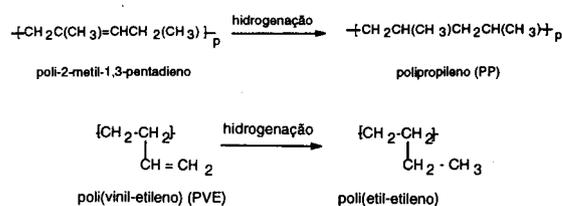
A insaturação etilênica residual em polidienos se constitui em um sítio quimicamente reativo, que os torna suscetíveis a degradação térmica, oxidativa e fotoquímica¹. A redução do grau de insaturação nesses polímeros, além de modificar suas propriedades químicas, gera significativas mudanças nas suas propriedades físicas. Essas modificações podem ser exemplificadas com copolímeros do butadieno e estireno, cuja estabilidade térmica, resistência a intempéries e ao ozônio são melhoradas após a hidrogenação das ligações olefínicas². Contudo, se a hidrogenação dos copolímeros ocorrer no anel aromático, nenhuma melhoria nas propriedades acima citadas ocorre, podendo até apresentar efeitos negativos como a perda das propriedades elastoméricas e da habilidade à moldagem^{1,2}.

A hidrogenação seletiva de unidades olefínicas na presença de unidades aromáticas tem sido empregada na obtenção de materiais heterofásicos, que podem ser utilizados como emulsificantes, como ocorre com o copolímero dibloco estireno-butadieno (SB). Esse polímero, hidrogenado seletivamente na ligação olefínica, dá origem a um copolímero de estireno-etileno-buteno (SEB), usado como surfactante em blends de poliestireno-polietileno³⁻⁵.

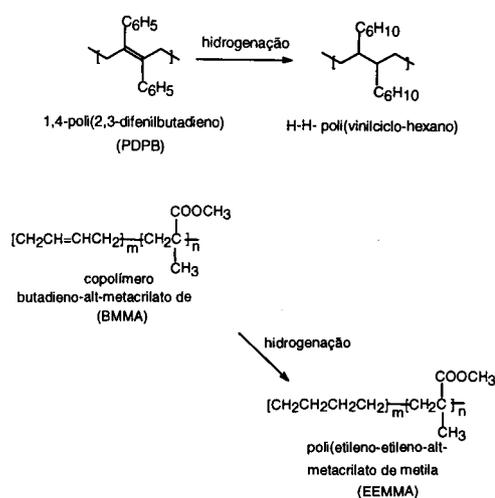


Outra aplicação da hidrogenação total de polímeros, tem sido na obtenção de padrões para o estudo da estrutura e morfologia, das propriedades reológicas, das propriedades em solução, das dimensões da cadeia e da termodinâmica de copolímeros em bloco^{6,7,8}. A redução de polidienos de arquitetura e peso molecular controlados, obtidos por polimerização aniônica, torna possível a obtenção de poliolefinas, como polietileno (PE) e polipropileno (PP), sem as inconveniências constatadas na sua síntese direta^{3,9-12}. Desta maneira, o polipropileno atático pode ser obtido através da hidrogenação completa do poli(2-metil-1,3-pentadieno), com

exclusiva polimerização 1,4-, e o poli(etil-etileno) através da redução completa do poli(vinil-etileno) (PVE)^{10,13}.



Outros exemplos de estruturas que podem ser construídas pela hidrogenação total de um polímero insaturado são o poli(etileno-etileno-metacrilato de metila) (EEMMA), um copolímero alternado seqüencial ordenado 2:1, obtido a partir do copolímero alternado butadieno-metacrilato de metila (BMMA)^{14,15}; os isômeros cabeça-cabeça (H-H) e o isômero atático do poli(vinilciclo-hexano) obtidos, respectivamente, a partir hidrogenação do 1,4-poli(2,3-difenilbutadieno) (1,4-PDPB) e do poliestireno (PS) atático¹⁶; e o copolímero dibloco do poli(etileno-propileno)-poli(etil-etileno) proveniente do copolímero dibloco *cis*-1,4-poliisopreno-1,2-polibutadieno¹⁷.



Modificações físicas interessantes são produzidas pela hidrogenação do elastômero polibutadieno (PB), com alto percentual de unidades 1,4-. Este é transformado em um polímero semi-cristalino similar ao PE. A hidrogenação do PB,

com quantidades moderadas de unidades 1,2-, resulta em um elastômero comparável ao poli(etileno-buteno)¹⁸. A baixa temperatura de transição vítrea e alta cristalinidade fazem dos polímeros saturados materiais adequados para uma ampla gama de aplicações⁷.

A hidrogenação parcial de polímeros também é importante, pois produz modificações em sua arquitetura e estabilidade química. Polímeros hidrogenados parcialmente possuem ampla aplicação, pois as ligações duplas remanescentes são sítios para posterior funcionalização ou para vulcanização¹⁹.

MÉTODOS DE HIDROGENAÇÃO

Os métodos usuais de hidrogenação dos polímeros consistem em processos catalíticos, que podem ser heterogêneo ou homogêneo, ou não catalítico como a reação com diimida. A maioria dos trabalhos sobre este assunto tem enfocado esses métodos como meio para a obtenção de polímeros saturados ou parcialmente saturados e/ou para a caracterização desses materiais em termos de estrutura química, propriedade da cadeia e testes físicos. Recentemente, foram publicados dois artigos de revisão sobre modificações e funcionalização de polímeros por métodos catalíticos que abordam a hidrogenação de polidienos^{18,20}.

Este trabalho consiste em uma revisão específica sobre os métodos usuais de hidrogenação de ligações olefínicas de polidienos, com enfoque nas condições reacionais que influenciam no grau de redução do polímero.

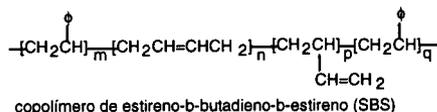
Hidrogenação Catalítica Heterogênea

A catálise heterogênea tem sido aplicada a polímeros desde o início do século, sendo que até o final da década de 70, o metal mais utilizado para promover a reação tinha sido o Ni, na forma de Ni Raney; Ni/Sílica ou como NiCO₃^{19,21,22}. Mais recentemente, têm sido utilizados Ru, Rh, Pt e Pd, sobre diferentes suportes como: Al₂O₃, SiO₂, CaCO₃, BaSO₄ e carvão^{2,16,22-24}. A Pt também tem sido utilizada na forma finamente dividida^{14,15}.

Após um estudo sistemático realizado por Rachapudy²², em 1979, a catálise com Pd/CaCO₃ passou a ser muito utilizada na obtenção de modelos para estudo morfológico e elucidação estrutural. Esse autor, para hidrogenar totalmente o polibutadieno (PB) com Pd/CaCO₃, realizou a reação à 70°C sob pressão de 34 atm. Entretanto, quando usou Ni/Sílica como catalisador, para alcançar o mesmo objetivo, foram necessárias temperatura de 160°C e pressão de 48 atm.

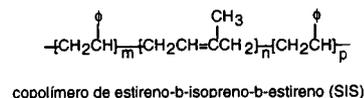
Temperatura, pressão e catalisador

A eficiência dos catalisadores heterogêneos na hidrogenação de ligações insaturadas está relacionada com a natureza e a quantidade do metal e/ou o tipo de suporte utilizado. Por exemplo, na redução do copolímero tribloco estireno-butadieno-estireno (SBS), Rh/C e Rh/Al₂O₃ apresentaram a mesma eficiência, enquanto que, com o catalisador Ru/Al₂O₃ não ocorreu hidrogenação².

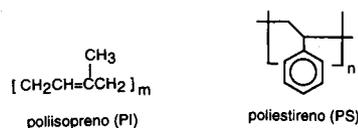


O suporte catalítico tem importância especial na eficiência do catalisador para a hidrogenação, pois apresenta um efeito de sinergismo além de facilitar a sua separação. A dimensão de partícula do suporte utilizado é muito importante. É relatado na literatura que a eficiência na hidrogenação do SBS e do

SBR é otimizada quando suportes com tamanho de partícula superior à 45nm são utilizados^{1,2}. Testes catalíticos realizados com o copolímero em bloco de estireno-isopreno-estireno (SIS) mostraram que, quando foram usados suportes fora dessa especificação, os percentuais de redução foram baixos, por exemplo inferiores a 7% quando sílica foi empregada como suporte¹.



A natureza do suporte também pode afetar a eficiência da redução de diferentes tipos de ligações duplas. Gehlsen e Bates⁷ observaram que os homopolímeros poliisopreno (PI) e poliestireno (PS) foram completamente hidrogenados quando Pd/CaCO₃ foi utilizado. No entanto, com o copolímero em bloco de isopreno-estireno a hidrogenação total somente foi obtida quando BaSO₄ foi empregado como suporte para o paládio. Para explicar este comportamento os autores sugerem que, quando o suporte é CaCO₃, uma forte adsorção do bloco aromático na superfície do catalisador exclui o bloco de isopreno da superfície, desativando o metal, o que não ocorre quando Pd/BaSO₄ é usado. Os resultados são interpretados como consequência de um balanço das energias de adsorção e dessorção entre a cadeia e o sítio catalítico, que pode ser alterado pela natureza do suporte⁷.



A quantidade de catalisador também tem influência sobre o grau de redução. Níveis superiores de hidrogenação são alcançados em menor tempo quando maiores quantidades de catalisador são utilizados¹⁹. A baixa concentração de catalisador tem sido apontada como causa das dificuldades registradas na obtenção da hidrogenação completa do PI^{13,25}.

A desativação do catalisador heterogêneo é um fator muito importante e também tem merecido atenção de vários autores. Tem sido observada a diminuição da velocidade de reação durante a hidrogenação^{19,21,25}. Algumas justificativas foram elaboradas para esse tipo de comportamento. Schulz e col.²⁵, interpretando os resultados observados na hidrogenação do PI, atribuíram a diminuição da velocidade da reação à formação de centros oxidados no polímero, responsáveis pelo envenenamento dos sítios catalíticos. Alguns autores declararam que o envenenamento do catalisador não é o único fator de inibição da reação. Essa inibição também pode resultar de mudanças estruturais do polímero, quando parte de suas ligações insaturadas são hidrogenadas²⁴.

A remoção do catalisador é uma etapa fundamental no processo de hidrogenação, uma vez que o resíduo catalítico prejudica a resistência do polímero às intempéries e ao calor². Rachapudy e col.²² consideram que polímeros completamente hidrogenados, obtidos via catálise heterogênea, apresentam maior clareza ótica devido à ausência da incorporação de fragmentos do catalisador ou do reagente, como acontece quando a catálise é homogênea ou a hidrogenação é realizada pelo método da diimida. Usualmente, os catalisadores heterogêneos são separados do meio reacional por processos físicos como decantação ou filtração. Contudo, tem sido observada, na hidrogenação parcial, uma baixa eficiência desses métodos de separação^{24,25}. Schulz e col.²⁵ verificaram que em hidrogenações incompletas do PI, usando Pd/CaCO₃, o catalisador permanece

em suspensão, produzindo um polímero de coloração escura. Esse resultado foi atribuído a uma forte adsorção das ligações olefínicas remanescentes na superfície do catalisador, o que dificultaria a sua separação.

As reações com catalisadores heterogêneos são lentas e, geralmente, exigem condições de alta temperatura e pressão para que sejam atingidos altos níveis de hidrogenação em velocidades razoáveis^{2,7}. A temperaturas baixas, as cadeias poliméricas permanecem adsorvidas na superfície do metal. O processo de rearranjo e dessorção é lento, causando a desativação do catalisador e como consequência, diminuindo a velocidade da hidrogenação. Com a elevação da temperatura essas barreiras são minimizadas. O polímero é adsorvido, reage e é dessorvido mais facilmente. Isso permite que outras ligações tenham interação com a superfície catalítica, alcançando assim, mais rapidamente, teores de hidrogenação mais altos⁷. Além disso, temperaturas mais elevadas permitem boa eficiência na hidrogenação com menores quantidades de catalisador^{2,19}. Esse comportamento pode ser exemplificado por uma reação que a 260°C forneceu um maior grau de hidrogenação do que quando conduzida a 177°C, embora nessa temperatura tenha sido utilizada uma quantidade oito vezes maior de catalisador.

A hidrogenação em altas temperaturas e pressões de hidrogênio dá origem a processos de degradação e/ou formação de ligações cruzadas na cadeia polimérica². Testes realizados nas condições reacionais de uma hidrogenação, mas substituindo o hidrogênio por nitrogênio, mostraram que a degradação do polímero é resultado da ação térmica e mecânica e não do processo de hidrogenação²¹.

Estrutura e peso molecular do polímero

A velocidade de hidrogenação do polímero pode ser influenciada pela difusão do substrato na solução. O aumento do peso molecular diminui a mobilidade do polímero, dificultando a coordenação da ligação dupla ao sítio catalítico (imóvel). De um modo geral, tem sido constatado que, à medida que o peso molecular do polímero diminui, maiores níveis de hidrogenação são obtidos, devido a uma facilidade crescente na coordenação da ligação dupla com o catalisador. Isso não exclui que produtos poliméricos de alto peso molecular completamente hidrogenados possam ser obtidos. Esses resultados, porém, não foram facilmente reproduzíveis^{3,25}.

A estrutura e peso molecular do polímero influem na viscosidade das soluções poliméricas e, conseqüentemente, na separação do catalisador ao final da reação^{2,24}.

Seletividade

A hidrogenação catalítica heterogênea de polímeros insaturados funcionalizados apresenta problemas específicos. Grupos funcionais presentes na sua estrutura podem ser hidrogenados simultaneamente com a ligação C=C, ou podem se coordenar ao metal de transição, atuando como um veneno, retardando ou até impedindo a redução das ligações olefínicas²⁶.

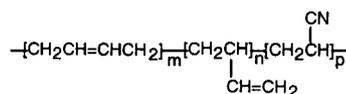
A hidrogenação total, incluindo a redução de ligações olefínicas, anéis aromáticos, e até mesmo a redução de outros grupos funcionais, como carbonila e nitrila, tem sido observada. Por exemplo, a hidrogenação do copolímero em bloco estireno-isopreno-estireno (SIS) com Pd/C a 230°C e 80 atm, após 20 h de reação, resultou em produto completamente saturado. Alguma seletividade na hidrogenação desse copolímero ocorreu quando foram utilizados catalisadores de Pd e Rh suportados em terras diatomáceas, a 75°C e 51 atm. Nessas condições foram obtidos 90-100% de redução das ligações olefínicas e cerca de 7% de redução dos anéis aromáticos. Quando foi utilizado Rh/Al₂O₃, a seletividade foi mais baixa, resultando em 91% de hidrogenação na parte olefínica e 25% na parte aromática¹.

Na hidrogenação do copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS), o Rh/C apresentou excelente seletividade para as ligações olefínicas, quando a temperatura reacional ficou na faixa 70-100°C. Essa seletividade não foi observada em temperaturas superiores a 120°C². O uso de Ru/Al₂O₃ a 140°C, promove a hidrogenação lenta e não seletiva desse polímero². Quando apenas a hidrogenação da ligação olefínica terminal é desejada, a temperatura deve ser inferior a 45°C, porém, embora a seletividade seja mais alta, menores taxas de redução são obtidas².

Para a completa hidrogenação dos anéis aromáticos de PS com Pd/C (10%) e com velocidades razoáveis foi necessário conduzir a reação a 190°C e 143 atm. Mesmo assim, a hidrogenação quantitativa não foi obtida com reprodutibilidade¹⁶. A hidrogenação total dos anéis aromáticos de PS somente foi conseguida quando a reação foi realizada a 140°C e 34,5 atm, utilizando 4 mol% Pd/C=C por 12h⁷.

A seletividade dos catalisadores heterogêneos pode ser melhorada pela adição de venenos, que diminuem a sua atividade. Todavia esse procedimento pode causar prejuízos nas propriedades físicas do polímero¹.

Nos casos onde ocorre o envenenamento do catalisador, maiores quantidades do mesmo são requeridas para uma melhor eficiência na redução. Esse fato pode ser exemplificado pela hidrogenação do poli(silil-substituído-1,3-butadieno) a 110°C por 90 h, que necessitou 100% (em peso) de Pd/C, devido ao envenenamento causado pelos grupos silila existentes no polímero³.



copolímero de acrilonitrila-butadieno (NBR)

A hidrogenação do copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR) por Yokota e col.²⁷ não foi bem sucedida, apesar de utilizar 200% em peso do catalisador, 8 atm de hidrogênio à temperatura ambiente. A reação foi muito lenta e atingiu apenas 25% de hidrogenação em dez dias. Nesse caso, o insucesso foi causado pela forte adsorção dos grupos ciano na superfície catalítica.

Mecanismo

Nenhuma proposta mecanística para a hidrogenação catalítica heterogênea de polímeros foi encontrada na literatura consultada. Supõe-se que o mecanismo ocorra por um caminho semelhante ao proposto para olefinas de baixo peso molecular, onde o hidrogênio, adicionado oxidativamente ao metal na superfície do catalisador, forma a espécie hidreto metálico, que transfere o hidrogênio para o carbono olefínico²⁸. Esta espécie semi-hidrogenada recebendo outro hidrogênio do hidreto, gera o produto saturado.

Rosedale e Bates¹⁰ observaram que amostras de PVE, parcialmente hidrogenadas, eram constituídas por moléculas não reduzidas e por moléculas 85% hidrogenadas, mostrando que a hidrogenação não ocorre de forma aleatória. Os autores sugerem que o processo de hidrogenação envolve uma única etapa de adsorção, onde inicialmente as moléculas de PVE são fortemente adsorvidas ao metal (Pd) por interação entre as ligações duplas olefínicas e a superfície do catalisador. O segmento hidrogenado reduz a interação do polímero com a superfície catalítica, mas a molécula sofre um rearranjo conformacional, continuando adsorvida, e permitindo que outras ligações duplas sejam hidrogenadas. Em média, a molécula de PVE dessorve após serem hidrogenadas 85% das unidades olefínicas. Segundo esses autores, adsorções sucessivas podem resultar em hidrogenação completa se forem usadas quantidades suficientes de catalisador.

Tem sido sugerido que amostras parcialmente hidrogenadas são o resultado de uma competição entre o polímero ainda não hidrogenado e o polímero parcialmente hidrogenado pela adsorção na superfície do metal. Essa competição é influenciada pela concentração dessas espécies e pela velocidade do rearranjo conformacional. Esse rearranjo é necessário para a adsorção dos grupos olefínicos remanescentes na superfície catalítica.

Generalidades

Para aumentar a eficiência da hidrogenação catalítica heterogênea é importante realizar um pré-tratamento do polímero. A solubilização da amostra, filtração e posterior precipitação em um solvente no qual seja insolúvel é um tratamento usual para a retirada de géis e estabilizantes³. Outros processos citados são a utilização de peneira molecular⁸, tratamento com sais organo-metálicos²⁹ e secagem sob vácuo ou atmosfera inerte¹⁹.

Hidrogenação Catalítica Homogênea

A utilização de catalisadores homogêneos na hidrogenação de polímeros é mais recente que o uso de catalisadores heterogêneos. Para a redução de ligações duplas têm sido utilizados os catalisadores do tipo Ziegler, à base de sais de Co ou Ni ativados por compostos organo-metálicos dos grupos I, II ou IIIA da tabela periódica (co-catalisadores)³⁰⁻⁴⁰, os complexos de Ru, Ir e Rh⁴¹⁻⁵² e os complexos de Pd⁵³⁻⁵⁵. Também há referências quanto à utilização de complexos metalocênicos⁵⁶, óxido de Ni³⁶ e boranos⁵⁷.

À semelhança da catálise heterogênea, quando um sistema catalítico homogêneo é utilizado para hidrogenar diferentes substratos, uma adequação das condições reacionais, em cada caso, é requerida para que o processo de redução seja bem sucedido.

Catalisadores do tipo Ziegler

Em sistemas do tipo Ziegler, sais de Co ou Ni são utilizados em presença de um co-catalisador. Testes utilizando octanoato de Ni, de Co e de Fe, assim como talato, estearato, naftenato, acetato e formiato de Ni mostraram que os catalisadores de Co, seguidos pelos de Ni, são os mais ativos e, sendo o melhor deles o que tem como ligante o radical octanoato³⁰. O co-catalisador desempenha importantes funções como: alquilação e redução do metal de transição, dinâmica de reações de troca entre o metal de transição e os ligantes do co-catalisador, adsorção no centro ativo e atividade captadora para impurezas presentes no meio de reação⁵⁸. Entre os co-catalisadores mais frequentemente utilizados estão os organo-metálicos à base de Al ou Li em que os ligantes são grupamentos alquilas³². A importância do metal alquilado pode ser avaliada na hidrogenação do *cis*-1,4-PB que na ausência deste, mesmo a temperaturas mais altas de reação (acima de 130°C), resultou em baixos níveis de redução³⁶.

Há uma razão mínima entre co-catalisador e catalisador para que ocorra a redução do metal de transição ao estado de oxidação no qual ele é ativo. A adsorção do co-catalisador é reversível. O excesso desta espécie ocasiona uma diminuição da velocidade de reação⁵⁸. Em razões co-catalisador/catalisador muito baixas a redução do metal de transição ao estado ativo é incompleta, resultando em baixa eficiência da hidrogenação.

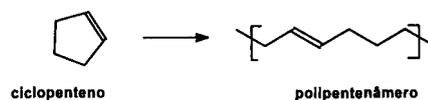
Temperatura, pressão, catalisador e seletividade

A influência da temperatura, da pressão de H₂ e da concentração de catalisador na catálise homogênea é semelhante àquela observada na catálise heterogênea, há uma dependência direta da eficiência da hidrogenação com esses parâmetros.

Falk³², quando usou 2-etil-hexanoato de Co/n-BuLi, observou

o aumento progressivo do grau de hidrogenação para temperaturas até 50°C e obteve, a partir deste valor, uma menor eficiência na redução. Vários autores têm observado que, para amostras parcialmente hidrogenadas, maiores tempos reacionais não resultam em aumento no grau de hidrogenação^{31,32,34}.

Em geral, as quantidades do catalisador homogêneo necessárias para realizar a hidrogenação de determinado tipo de ligação olefínica são inferiores às utilizadas na catálise heterogênea. A reatividade dos diversos tipos de ligações olefínicas é variável. Verificou-se que maiores quantidades de catalisador são necessárias para se hidrogenar olefinas mais substituídas^{31,32,34}. A redução total das ligações duplas de PI e do poli(2,3-dimetil-1,3-butadieno) somente foi alcançada quando se utilizou, respectivamente, 3 e 30 mol% do catalisador, sob as mesmas condições reacionais. Para a redução total do PB e polibutadieno hidroxilado (PBLH), de baixo peso molecular, que possuem apenas unidades mono e dissustituídas, somente 0,3 mol% de catalisador foi necessário^{8,31,34}. Contudo, Zukas e col³⁵, na hidrogenação do polipentênâmero, um polímero com ligações duplas dissustituídas, precisaram empregar condições mais enérgicas (31,2 mol% de catalisador, 27,2 atm de H₂, 85°C e 19 h 30 min) para alcançar altos níveis de hidrogenação.



Esses catalisadores têm sido utilizados em condições de reação mais suaves, por exemplo, o copolímero em bloco poli(1,2-1,4-1,2-butadieno) a 50°C e 2,5 atm com 2-etil-hexanoato de Co como catalisador e triisobutilalumínio como co-catalisador foi completamente hidrogenado em 30 min³⁸; o bloco de PI, no copolímero poli(*t*-butil-estireno-isopreno-divinilbenzeno) foi seletivamente hidrogenado⁴ a 50°C sob 3,4 atm em 24 h com octanoato de Ni e Et₃Al; e a completa redução³² do 1,4-PB foi obtida à 3,4atm e 50°C, em 20 min, com 0,3mol% de 2-etil-hexanoato de Co e *n*-butil-lítio como co-catalisador.

Falk³² constatou que a velocidade de hidrogenação do 1,4-PB usando o sistema *n*-BuLi/2-etil-hexanoato de Co (Li/Co = 3) à 50°C, 3,4 atm. e 0,3 mol % Co/C=C, aumenta com o aumento da concentração do catalisador e que, a redução completa das ligações duplas do PI, quando submetido a iguais condições reacionais, somente foi obtida quando um aumento de 10 vezes na quantidade de catalisador foi usada.

Também aqui, à semelhança da catálise heterogênea, condições de reação com mais altas temperaturas e pressões são necessárias para que ocorra a hidrogenação do anel aromático. Isso pode ser exemplificado pela hidrogenação do PS com *n*-BuLi e 2-etil-hexanoato de Co (0,2 mol% Co/C=C), onde pressões superiores a 200 atm e temperaturas de 300°C foram necessárias para a hidrogenação completa dos anéis aromáticos, num tempo de reação de 2 a 3 h. Com pressões superiores a 68 atm foi obtido um percentual de hidrogenação de 97%, enquanto que com 34 atm, mesmo após 4 horas de reação, conseguiu-se apenas 9% de hidrogenação. Uma diminuição da eficiência foi observada em temperaturas mais baixas. O produto^{29,30} desta redução à 250°C apresentou 81% de hidrogenação e à 100°C, somente 8%.

A razão co-catalisador/catalisador influi na seletividade da hidrogenação^{31,32}, como pode ser exemplificado na redução do copolímero 1,4-PI-1,4-PB, utilizando o sistema catalítico trietilalumínio/2-etil-hexanoato de Co, com 0,3 mol% de Co/C=C, a 50°C e 3,4 atm. A completa e seletiva hidrogenação do bloco butadieno foi obtida em 60min quando a razão entre o Al e o Co estava entre 3,4 e 3,5. Para mais altas concentrações do co-catalisador foi observada uma acentuada diminuição na atividade para a hidrogenação³¹. Experiências realizadas nessas mesmas condições

com o PS mostraram que o anel aromático não é reduzido. Comportamento semelhante foi observado, quando co-catalisadores à base de Li foram usados, embora estes tenham se mostrado menos reativos na hidrogenação do copolímero poli(isopreno-butadieno) (PIB)^{31,33}. Co-catalisadores com grupos etila, n-butila, sec-butila ou fenila ligados ao lítio não apresentaram atividade³².

Falk³² observou que, quando o sistema 2-etil-hexanoato de Co/alquil Li é utilizado, a ligação dupla 1,2- do PB sofre hidrogenação mais rapidamente do que a 1,4-, enquanto que para o PI as velocidades de hidrogenação dessas ligações são semelhantes.

Catalisadores de Ru, Ir e Rh

A partir de 1986, catalisadores homogêneos com os metais Ru, Ir e Rh têm sido usados com maior frequência. Entre esses, o mais estudado é o catalisador de Wilkinson, RhCl(PPh₃)₃.

Temperatura, pressão, catalisador e seletividade

Na hidrogenação com o catalisador de Wilkinson foi observada uma seletividade parcial para os diferentes tipos de ligação olefínica, mono e dissubstituídas^{41,44,45,47}. Na hidrogenação⁴⁷ do *cis*-1,4-PB e do *trans*-1,4-PB, este catalisador apresentou maior atividade para a ligação dupla *cis*. Doi e col⁴¹ observaram que com 0,21 mol% de RhCl(PPh₃)₃, a 100°C e 50 atm., as ligações vinílicas do PB foram hidrogenadas em 15 min, enquanto que para as ligações *cis*- e *trans*-1,4, a redução ocorreu após 30 min e 24 h, respectivamente. Para a hidrogenação completa do PB, menores pressões de hidrogênio foram suficientes, quando maiores quantidades de catalisador foram utilizadas. Guo e col.⁴⁷ conseguiram a hidrogenação quantitativa de *cis*-1,4-PB, em apenas 1 h, usando 0,5 mol% de RhCl(PPh₃)₃ e de *trans*-1,4-PB, em 2 h, quando usaram 1,0 mol% desse catalisador, a 125°C e sob pressões de hidrogênio que variam de 0,4 a 1 atm.

Para polímeros funcionalizados é importante que a hidrogenação ocorra somente nas duplas ligações olefínicas, sem alterar os demais grupos funcionais. Na hidrogenação do PB telequérico com grupos hidroxila, com 0,04 mol% de RhCl(PPh₃)₃, à 40°C sob 2 atm por 24 h, foi observada uma eliminação parcial (hidrogenólise) dos grupos hidroxila⁴². A hidrogenólise desses grupos não foi significativa quando o percentual de hidrogenação foi de 50%, no entanto tornou-se significativa quando percentuais mais elevados foram obtidos. Bouchal e col.⁴⁴ propuseram que a minimização da hidrogenólise pode ser conseguida com a diminuição da quantidade de catalisador, da pressão de H₂ e da temperatura.

Na hidrogenação de NBR carboxilada usando RhCl(PPh₃)₃, Bhattacharjee e col⁵¹ observaram a alta eficiência desse catalisador na redução das ligações olefínicas, contudo observaram também descarboxilação do polímero. A baixas concentrações de catalisador, o aumento da temperatura favoreceu a hidrogenação da ligação olefínica, mas ocasionou uma perda maior da funcionalidade. Assim, a 55 atm e 0,6 mol % de Rh/C=C, foi observada uma redução de 15% das unidades olefínicas acompanhada de 38% de descarboxilação a 60°C e 1 h de reação e, com o aumento da temperatura para 100°C, o nível de redução foi de 93%, com 53% de descarboxilação, em 11 h de reação. Total hidrogenação e descarboxilação foram observadas, além da hidrogenação parcial do grupo -CN, quando 6 mol% de Rh/C=C e 100°C foram utilizados.

Estrutura e peso molecular do polímero

Ao contrário do que acontece na hidrogenação catalítica heterogênea, o peso molecular do polímero parece não afetar o progresso da hidrogenação no processo homogêneo. Isso pode ser atribuído à mobilidade dos catalisadores homogêneos, que possibilita o acesso aos sítios a serem reduzidos, independente

do volume da cadeia do polímero, o que não ocorre na catálise heterogênea. Nesse tipo de catálise, o sítio catalítico é imóvel e exige uma orientação adequada da cadeia polimérica, que é influenciada pelo volume hidrodinâmico do polímero⁴³.

Para concentrações muito altas de polímero, foi observada uma diminuição da velocidade de hidrogenação⁴⁷. Esse comportamento é inesperado, pois o aumento da concentração de ligações duplas deveria melhorar a eficiência da hidrogenação. Esse resultado pode ser atribuído ao aumento da viscosidade da solução com o aumento da concentração do polímero.

A influência do estereopimpimento pode ser observada na hidrogenação de SB em comparação com a hidrogenação de SBS. Este último necessita de condições mais drásticas de reação para que o bloco de polibutadieno seja totalmente hidrogenado. Esse comportamento foi atribuído ao maior estereopimpimento provocado pelos dois blocos de poliestireno no SBS⁵⁰.

Solvente

A compatibilidade do polímero com o solvente e a viscosidade das soluções são parâmetros que têm influência sobre a eficiência da reação. Por exemplo, na hidrogenação dos copolímeros SB e SBS, pode-se utilizar soluções mais concentradas do polímero em tolueno sem perda na eficiência da hidrogenação, como ocorre quando o polímero é o *cis*-1,4-PB⁵⁰. A melhor solubilização dos copolímeros em solventes aromáticos, favorecida pela presença do anel aromático na estrutura polimérica, resulta em soluções menos viscosas.

A escolha do solvente, ou de uma mistura de solventes, é importante devido à variação das características de solubilidade do polímero durante a hidrogenação. Assim, na hidrogenação do copolímero SB foi necessário o uso de uma mistura de butanona e hexano em uma razão 8:5, para evitar a precipitação do polímero hidrogenado durante o período reacional⁴⁸.

Mohammadi e col⁴² observaram a dependência da seletividade com o solvente na hidrogenação de NBR com RhCl(PPh₃)₃, à 40°C e 1 atm. Nessas condições, quando a reação foi realizada em 2-butanona ou acetato de etila, não foi observada seletividade, mas em clorobenzeno as ligações vinílicas foram reduzidas seletivamente. Neste solvente foi necessário elevar a temperatura de reação para 80°C para conseguir a redução quantitativa dessas ligações em tempo comparável ao requerido para a reação em 2-butanona.

Gilliom⁴³, em 1989, apresentou um método de hidrogenação para polímeros sem a presença de solvente. O 1,2-PB *syndiotático* e o copolímero em bloco SBS foram hidrogenados seguindo esse método, com o catalisador de Wilkinson, RhCl(PPh₃)₃, e o catalisador de Crabtree, [Ir(COD)(PMePh₂)PF₆], com 1% molar do metal em relação a ligação C=C, a 60°C sob 2,7 atm. Foram alcançados níveis de redução superiores a 80% em 70 h. O consumo inicial de H₂ foi mais rápido com o catalisador de Crabtree, mas o grau de hidrogenação foi maior com o catalisador de Wilkinson. Uma dependência de 1ª ordem em relação à concentração de irídio e uma dependência inversa em relação a concentração de ródio foram observadas. Este comportamento foi explicado pela cristalização do catalisador de ródio, que ocorre quando a sua concentração é alta. Essa cristalização ocasiona uma má distribuição do metal, o que limita a área de superfície exposta do catalisador e diminui a eficiência da hidrogenação.

Mecanismo

Foram realizados estudos cinéticos com o catalisador de Wilkinson na hidrogenação de NBR e de PB^{42,45}. A hidrogenação de PB⁴⁵, sob baixas pressões, foi de 1ª ordem em relação à concentração de ligações duplas, [C=C], de Ródio, [Rh] e de hidrogênio, [H₂]. Em relação à concentração de fosfina, [PPh₃], foi observada uma dependência inversa.

Na hidrogenação de NBR, a reação foi de 1ª ordem em relação à concentração de Ródio, [Rh] e de hidrogênio, [H₂]. Nesse caso foi observada uma dependência inversa com relação à concentração do polímero, refletindo uma inibição causada pelo aumento da concentração de grupamentos -CN⁴².

Com base nesses dados, foi feita uma proposta mecanística para a hidrogenação de polímeros com RhCl(PPh₃)₃. Os autores propuseram que este catalisador reage com o hidrogênio fornecendo o complexo RhClH₂(PPh₃)₃, cuja presença é confirmada espectroscopicamente⁴². Este complexo, sob atmosfera de hidrogênio, se dissocia fornecendo o intermediário RhClH₂(PPh₃)₂, que pode se coordenar com as insaturações -C=C- ou com os grupamentos -CN, no caso da NBR. Esta coordenação em sistemas poliméricos é mais difícil do que em moléculas pequenas, devido ao volume da cadeia e conseqüente impedimento estérico⁴². Estudos cinéticos realizados com vários solventes mostraram que os mesmos não têm influência sobre a formação desse complexo^{45,47}.

Catalisadores de Pd

Catalisadores de Pd têm sido utilizados em catálise homogênea, principalmente, na hidrogenação das ligações olefínicas da NBR^{51,53-55}, embora também sejam usados com outros polímeros⁵⁹⁻⁶¹. Os catalisadores mais empregados são o acetato de paládio e o complexo ciclopaldato de 2-benzoilpiridina.

Temperatura, pressão e catalisador

Um acréscimo no grau de hidrogenação de NBR e de SIS com acetato de paládio é observado com o aumento do tempo reacional, temperatura, pressão de H₂ e concentração do catalisador^{55,59}. O grau de redução é controlado, principalmente, pela razão catalisador/C=C, crescendo exponencialmente com o aumento desse parâmetro^{51,54,55}.

Na fase inicial da hidrogenação de NBR é observada uma influência significativa da pressão, no entanto, após 1 h de reação é alcançada uma conversão próxima a 70% tanto sob 7 atm como sob 27 atm de H₂⁵⁵.

Um estudo da influência da temperatura reacional mostrou que para a hidrogenação de NBR com acetato de paládio, que ocorre mesmo a temperatura ambiente, é observado um aumento no grau de hidrogenação com o aumento da temperatura. É atingido um máximo de 80% a 60°C. Esta reação é muito rápida a temperatura ambiente, significando que a barreira da energia de ativação é superada a esta temperatura. A hidrogenação de 96% das unidades de NBR com acetato de paládio foi conseguida com maiores quantidades de catalisador⁵⁵. No entanto, na hidrogenação de NBR carboxilada, o acetato de paládio e o complexo ciclopaldato não apresentaram atividade à temperatura ambiente. Isso foi atribuído à desativação do catalisador ocasionada pela complexação do metal com os grupos carboxila presentes no polímero funcionalizado⁵¹. Esta inibição não foi observada quando o complexo ciclopaldato de 2-benzoilpiridina foi usado à 60°C. A NBR carboxilada foi parcialmente hidrogenada sem ocorrência de decarboxilação, reação lateral indesejada, que foi constatada quando o catalisador de Wilkinson foi utilizado⁵¹.

Bhattacharjee e col^{51,53}, em 1990, observaram que o grau de hidrogenação da NBR com o complexo ciclopaldato, em um determinado tempo e temperatura reacional, era independente do teor de acrilonitrila do copolímero NBR. Em hidrogenação comparativa entre NBR líquida carboxilada e PB, ambos com aproximadamente igual quantidade de ligações duplas, foi observado desempenho idêntico. Esse resultado confirmou a independência do teor de hidrogenação com o teor de grupos -CN presentes⁵³. Em 1992, estudos realizados por esses mesmos autores em amostras de NBR líquida carboxilada, com iguais quantidades de -CN, mas com diferentes teores de

COOH, mostraram igual desempenho na hidrogenação, mostrando que o teor de grupos -COOH no polímero não têm influência sobre o grau de hidrogenação⁵⁴.

A hidrogenação preferencial de ligações olefínicas terminais em copolímeros contendo acrilonitrila foi observada quando o complexo ciclopaldato de 2-benzoilpiridina foi utilizado como catalisador^{51,53,54,62}. Nenhuma seletividade foi observada quando acetato de paládio foi utilizado na hidrogenação desses polímeros⁵⁵. Kando e col⁶² verificaram que as unidades 1,4-PB adjacentes ao grupo nitrila são hidrogenadas preferencialmente. O comportamento preferencial para ligações menos impedidas também é observado quando polímeros do isopreno são hidrogenados⁵⁹⁻⁶¹.

Solvente

A influência do solvente na hidrogenação de ligações olefínicas em polímeros tem sido observada quando acetato de paládio é o catalisador^{51,55}. Quando acetato de etila e acetona foram utilizados como solventes, foram obtidos 41% e 60% de hidrogenação na NBR, enquanto que nenhuma redução ocorreu em clorofórmio e em clorobenzeno⁵⁵. Na hidrogenação do copolímero SIS, usando 1 mol % de acetato de paládio à 60°C, sob 14 atm por 1 h, foi atingida uma conversão de 26, 23 e 72% quando os solventes foram, respectivamente, acetato de etila, clorofórmio e etil-metil-cetona⁵⁹. O melhor resultado (90%) foi conseguido quando uma mistura clorofórmio/acetona foi o solvente da reação. Este resultado pode ser explicado, pelo fato que o acetato de paládio apresenta-se como um complexo formado por três unidades de acetato de paládio(trímero) e que, quando em solução se dissocia na forma monomérica, liberando a espécie catalítica ativa⁵⁵. Se o solvente contém átomos doadores de elétrons, a dissociação é facilitada e o solvente ocupa o sítio de coordenação vazio no átomo metálico. A acetona é melhor doador de elétrons que o acetato de etila, promovendo um melhor resultado na hidrogenação da NBR. Entretanto, a acetona pura não dissolve o copolímero SIS, isso é contornado pelo uso de uma mistura clorofórmio/acetona que possibilita um melhor desempenho na hidrogenação. Na hidrogenação da NBR líquida carboxilada com o complexo ciclopaldato de 2-benzoilpiridina, resultados semelhantes foram obtidos com acetona e com clorofórmio⁵¹.

Mecanismo

Um estudo cinético da hidrogenação da NBR e da NBR líquida carboxilada mostrou que a reação é de primeira ordem em relação à concentração de ligações duplas^{54,55}. Uma diminuição da velocidade de reação foi observada com aumento da quantidade de grupos -CN e/ou -COOH na molécula⁵⁴.

O mecanismo de reação proposto por Bhattacharjee e col⁵³ se inicia pela reação do catalisador, no caso o complexo ciclopaldato de 2-benzoilpiridina, com o H₂, formando um hidreto metálico. Na etapa seguinte esse hidreto transfere hidrogênio para a ligação C=C. Os autores^{60,61} também realizaram a hidrogenação da borracha natural 50% epoxidada (EBN), com acetato de paládio a 60°C e 27 atm e obtiveram 75% de redução das unidades olefínicas sem a destruição da função epóxi. Neste trabalho, foi observado que em borrachas com percentuais de epoxidação mais altos o grau de hidrogenação diminui⁶¹. Nesse caso, deve ser levada em consideração a competição entre a ligação C=C e o átomo de oxigênio do epóxido na coordenação com o centro metálico.

Seletividade

Com catalisadores homogêneos de Pd a hidrogenação de NBR é seletiva para a ligação olefínica. O grupo nitrila não é reduzido^{51,53-55,62}.

Generalidades

A maioria dos trabalhos publicados sobre a hidrogenação de polímeros por catálise homogênea relatam que não há alteração no peso molecular das amostras estudadas³³⁻³⁵. Porém, Gan e col.⁵⁸ comentam que na redução da borracha natural com catalisadores do tipo Ziegler, em concentrações de alquilalumínio acima de 0,04mol/dm³ ocorre a formação de géis, o que afeta bastante a velocidade de reação.

Na catálise homogênea com metais Ru, Rh e Ir, reações laterais são pouco freqüentes^{41,45,47,50}. No entanto, na hidrogenação da NBR foi observado um aumento de peso molecular, com a formação de polímeros insolúveis, particularmente quando catalisadores de Ru foram empregados. Isso pode ser minimizado pela adição de uma amina ao meio reacional⁴⁹. A variação do peso molecular nas hidrogenações com catalisadores homogêneos de paládio não foi observada^{51,55,59}.

Com catalisadores do tipo Ziegler ocorre a isomerização de ligações duplas, conforme foi observado na reação do PB com o sistema Et₃Al/ octanoato de Ni que, utilizado numa razão 3:1, causou a isomerização da ligação vinílica para ligação interna, antes do início da hidrogenação. Quando butil-lítio foi usado como co-catalisador, a hidrogenação e a isomerização ocorreram simultaneamente³⁰.

Os maiores problemas apresentados no uso de catalisadores homogêneos estão relacionados à remoção do catalisador⁴⁰. Essa operação é difícil, permanecem na amostra traços do catalisador, que prejudicam as propriedades do produto final.

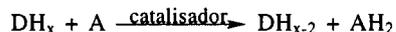
Hidrogenação por transferência de hidrogênio

A hidrogenação por transferência se inclui numa classe mais ampla de reações designadas pelo termo geral "reações de transferência de hidrogênio". Essas reações são definidas como processos onde hidrogênios ligados covalentemente mudam seu sítio de ligação inter- ou intramolecularmente. Essas reações, citadas de forma sistemática na literatura por Braude e Linstead⁶³, em 1954, podem ser classificadas em três categorias:

- migração de hidrogênio: quando a transferência ocorre dentro de uma mesma molécula;
- desproporcionamento de hidrogênio: quando a transferência ocorre entre unidades moleculares do mesmo tipo - doador e acceptor;
- hidrogenação por transferência: quando a transferência ocorre entre unidades moleculares de tipos diferentes - doador e acceptor -;

Cada uma dessas reações de transferência pode ser realizada por meio térmico, catalítico, fotoquímico ou por processos biológicos⁶³.

As reações de hidrogenação por transferência podem ser generalizadas pela equação geral:



Onde: DH_x = molécula doadora de hidrogênio

A = molécula acceptora de hidrogênio

DH_{x-2} = molécula doadora oxidada

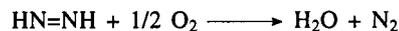
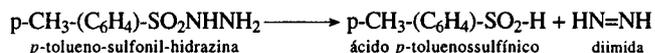
AH₂ = molécula acceptora reduzida

Nessa classe de reações pode ser incluída a hidrogenação com *p*-tolueno-sulfonil-hidrazina, onde a diimida, gerada termicamente *in situ*, atua como doadora de hidrogênio, transferindo seus hidrogênios, ligados covalentemente ao nitrogênio, a uma molécula acceptora insaturada.

Hidrogenação com Diimida

A hidrogenação utilizando a diimida, [HN=NH], como agente redutor foi aplicada na redução de ligações olefínicas de compostos de baixo peso molecular pela primeira vez, em 1961,

por Dewey e col⁶⁴. A técnica envolve a geração "in situ" da diimida, usualmente pelo aquecimento da *p*-tolueno-sulfonil-hidrazina (*p*-TSH) em um solvente de alto ponto de ebulição, como o xileno, sob atmosfera inerte, que é necessária para evitar que a diimida formada reaja com o oxigênio do ar formando H₂O e N₂⁶⁵.



Outros precursores da diimida, como o antraceno-9,10-diimina e o azocarboxilato de potássio, utilizados com êxito na redução de olefinas de baixo peso molecular^{29,66} foram testados em sistemas poliméricos e descartados por ineficiência ou por inconveniência, sem que os autores citassem os problemas encontrados⁶⁷.

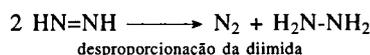
O primeiro trabalho que utiliza a diimida para hidrogenar polímeros foi publicado por Nakagawa e col.⁶⁸, em 1968, para a redução das ligações duplas residuais do poli(cloreto de vinila) (PVC).

Harwood⁶⁷ e Mango⁶⁹, em 1973, publicaram, simultaneamente, um estudo sobre o uso da diimida na hidrogenação de vários polímeros do butadieno.

O método tem se mostrado eficiente na hidrogenação de diversos polímeros, inclusive para aqueles onde o método catalítico falha, como ocorre na hidrogenação de copolímeros com metacrilatos, que é difícil e lenta pelo método catalítico, mas fornece bons resultados via diimida⁷⁰⁻⁷⁶.

A hidrogenação completa de SBS, SBR e de *cis*-PB, utilizando a razão 2:1 *p*-TSH/C=C, foi conseguida por Hahn⁷⁶ quando usou tri-*n*-propilamina. O'gara⁷⁷ observou que para polímeros de baixo peso molecular, um único tratamento com *p*-TSH era suficiente, enquanto que para polímeros de mais alto peso molecular era necessário repetir o tratamento mais uma ou duas vezes.

A influência da concentração das ligações olefínicas foi estudada por Hahn⁶⁵, Mango⁶⁹ e por Harwood^{67,78}. Hahn⁶⁵ verificou na hidrogenação de PB, PI, SBS e de SIS que para concentrações de polímero superiores a 2%, o percentual de redução diminui. Esse comportamento foi atribuído a um aumento da concentração de *p*-TSH no meio e conseqüente aumento na desproporcionamento da diimida. Esse autor também constatou que, em concentrações de polímero superiores a 5%, são formadas espécies de alto peso molecular.



A concentrações constantes de polímero, a velocidade de hidrogenação aumenta proporcionalmente com a concentração de *p*-TSH, até uma razão *p*-TSH/C=C igual a 3. Para razões de *p*-TSH superiores a 3, os graus de hidrogenação atingidos são menores^{76,78}. O aumento da concentração de *p*-TSH no meio resulta num aumento da concentração de diimida e um favorecimento da sua desproporcionamento frente a reação de hidrogenação, uma vez que a primeira é de 2ª ordem com relação a concentração da diimida⁷⁰. Por esse motivo, maior eficiência pode ser alcançada se a *p*-TSH for adicionada lentamente ao meio reacional⁶⁷.

Seletividade

A reatividade para diferentes ligações olefínicas é variável, à semelhança do que ocorre no processo catalítico. Amostras de PB, SBS, SBR e *cis*-PI, com ligações olefínicas mono-, di- e trissubstituídas, apresentaram conversões superiores a 90% quando a razão 2:1 de *p*-TSH/C=C foi usada. Entretanto, para polímeros mais substituídos, como o poli-2,3-dimetil-butadieno e o poli-2,5-dimetil-2,4-hexadieno, os níveis de hidrogenação foram

abaixo de 65%. O decréscimo da reatividade é aparentemente causado por impedimento estérico, onde o volume em torno da ligação dupla dificulta a formação do estado de transição, resultando em uma hidrogenação mais lenta⁶⁹.

Hsieh e col⁷⁵, utilizando uma razão 2:1 de *p*-TSH/C=C e 50]C, observaram a seguinte ordem de reatividade na hidrogenação dos polidienos: *cis*-PB > *cis*-PI >> *trans*-2,4-hexadieno > *cis*-2,3-dimetil-butadieno > *trans*-2,3-dimetil-butadieno, sendo que para os três últimos, além de longos tempos, reações sucessivas são necessárias para que sejam alcançados altos níveis de saturação. Foi verificado que a composição do polímero também influencia na eficiência da hidrogenação. Assim, o copolímero SBS contendo 27% de unidades vinílicas teve conversão significativamente maior do que SBS com 44% de unidades vinílicas⁶⁵.

A seletividade parcial para a ligação olefínica também foi observada por outros autores^{67,69,75,79-82}. Parker⁸² mostrou que as velocidades relativas de hidrogenação para ligações olefínicas mono-, di-, tri- e tetrassubstituídas são 2000:100:10:1, respectivamente. Mango⁶⁹ realizou estudo da velocidade de hidrogenação de unidades *cis/trans* e vinílicas, usando tolueno como solvente. Esse autor verificou que as ligações 1,2- sofrem hidrogenação mais rapidamente que as ligações *cis*- e *trans*-1,4, que apresentam velocidades de reação semelhantes. Sanui e col⁸³ constataram que a hidrogenação na olefina *cis* ocorre mais rapidamente que na *trans*.

Solvente

A solubilização simultânea do polímero de partida e do produto de reação tem sido considerada um importante fator neste método de hidrogenação. Os resultados de um estudo sobre o efeito de solventes na redução do poli(ciclo-hexadieno) mostraram que em tolueno e em tolueno/diglima foram obtidas conversões, respectivamente, de 78 e 48%. A baixa eficiência foi atribuída à dificuldade de solubilização do produto de reação nos solventes usados. A hidrogenação completa somente foi conseguida em xileno ou em mesitileno, onde os polímeros, saturados e insaturados, são completamente solúveis⁶⁷. Já na hidrogenação de poli(2,3-dimetil-butadieno) e poli(2,5-dimetil-2,4-hexadieno), é necessário uma mistura xileno/tetralina (35% em tetralina) para a formação de um sistema homogêneo.

O solvente da reação pode acelerar a velocidade de desproporcionamento da diimida, prejudicando a hidrogenação das ligações olefínicas⁶⁹. Nakagawa e col⁶⁸ observaram que o uso de solventes polares, como hexametilfosfotriamida, acelera a decomposição de *p*-TSH, devido à maior polarização do estado de transição. Com isso a concentração de diimida aumenta e consequentemente a sua desproporcionamento, o que é desvantajoso para a reação de redução do polímero.

Segundo alguns autores o rápido desaparecimento da ligação vinílica pode também estar relacionado à reação com fragmentos da decomposição da *p*-TSH^{69,81}. A incorporação de espécies contendo enxofre é um inconveniente bastante grave encontrado na hidrogenação com a diimida e tem sido frequentemente observada^{67,69,78,83,84}.

Reações laterais

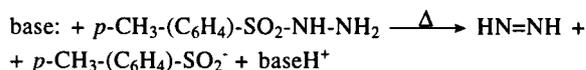
Durante o processo de hidrogenação é observada uma reação concorrente, a desproporcionamento do agente redutor, que consiste na auto-hidrogenação da diimida.

Esta reação paralela tem influência sobre a estequiometria da reação, como foi observado na hidrogenação do *cis*-1,4-PB e *trans*-1,4-PB. Foram necessários excessos de 5:1 e 6:1 da *p*-TSH em relação às ligações olefínicas para a redução completa das unidades insaturadas. Embora razões de 1,5 à 2:1 de *p*-TSH/C=C tenham sido as mais utilizadas, reações sucessivas são necessárias para a produção de amostras totalmente hidrogenadas^{69,70-73,75,77,85}.

Mais recentemente, Parker^{82,86-88} patenteou uma variação do método da diimida. O autor utilizou esse método na redução dos copolímeros SBR e NBR, ambos na forma de latex, onde a desproporcionamento da diimida é minimizada. Neste método, a diimida, na forma *cis*, é gerada lentamente em fase aquosa, pela reação de hidrazina e H₂O₂ em presença de cobre e um surfactante aniônico que mantém o polímero num ambiente micelar. A baixa concentração da diimida evita que a desproporcionamento ocorra.

Outra reação lateral indesejável neste método é a incorporação de contaminantes à estrutura do polímero, de natureza ainda não definida, mas que se suspeita serem resultantes da adição eletrofílica de ácido *p*-toluenossulfínico ou do ataque de dissulfeto de *bis-p*-toluila e radicais tioenila provenientes de várias reações de desproporcionamento deste ácido, às ligações vinílicas^{65,76,81}.

A incorporação é mais pronunciada quando razões mais baixas de *p*-TSH/C=C são utilizadas^{69,76,80,81}, a hidrogenação é parcial, havendo assim ligações duplas disponíveis para a adição eletrofílica do ácido *p*-toluenossulfínico. Neste caso, foi observado que, quanto maior o tempo de reação maior é o grau de incorporação da impureza^{69,81,84}. Sendo a adição do ácido *p*-toluenossulfínico à olefina é mais lenta que a hidrogenação, quando concentrações maiores de -C=C- e *p*-TSH são utilizadas essa reação lateral é minimizada, pois maiores níveis de hidrogenação são alcançados rapidamente^{65,84}. Essa inconveniência também pode ser minimizada pela adição de amins, antioxidantes ou pelo uso de solventes básicos^{65,67,69,75,76,78,85}. A base no meio reacional atua como um aceptor de prótons, evitando a protonação do sítio olefínico e subsequente ataque nucleofílico do ânion sulfonato^{65,76}. A degradação térmica da *p*-TSH tem sido atribuída à presença de base no meio reacional⁶⁵.



Segundo Hahn⁶⁵, além de evitar a protonação do sítio olefínico, a base adicionada ao meio pode aumentar a velocidade de reação pela participação na desprotonação da *p*-TSH. Esse pesquisador usou tri-*n*-propilamina na hidrogenação do *cis*-PB e do PI, e obteve produtos sem a incorporação de espécies com enxofre. No entanto, na hidrogenação do PI foi observada a formação de polímeros de pesos moleculares mais altos.

A formação de radicais de sulfeto de arila, que reagem com a ligação dupla originando radicais de carbono é evitada pelo uso de antioxidantes. Usualmente é utilizado o Irganox 1010, um fenol que atua como captador de radicais livres^{75,85,89}.

Hsieh⁷⁵ e Podesva⁸⁵ obtiveram na hidrogenação de polímeros com unidades isoprênicas, realizada em condições reacionais semelhantes, produtos sem a incorporação de espécies contendo enxofre e sem o alargamento da distribuição de peso molecular, ao contrário do que foi observado por Hahn⁶⁵.

A aceleração da decomposição térmica e a ciclização do *cis*-1,4-PI foram observadas quando xileno ou diclorobenzeno foram utilizados como solventes. Este comportamento foi explicado pela rápida produção da diimida no meio reacional, que gera simultaneamente ácido *p*-toluenossulfínico em alta concentração, favorecendo a reação de adição deste à ligação dupla. Ocorrem também outras reações laterais provocadas pela protonação da olefina. Essas reações são minimizadas pelo uso de piridina. Estudos sobre o efeito da concentração de piridina no grau de hidrogenação mostraram que o aumento da quantidade de piridina, na mistura solvente xileno/piridina, resulta em diminuição do nível de redução e na ciclização do PI, o que não acontece quando somente piridina é usada como solvente. Além disso, o uso do solvente básico permite maiores tempos de reação, sem grandes alterações no peso molecular⁷⁸.

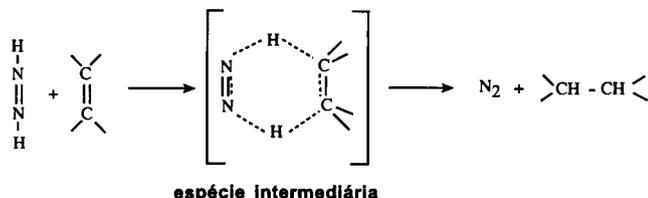
A hidrogenação com diimida em ausência de solvente foi realizada com o *cis*-PI à 140°C. Embora grande quantidade de

p-TSH tenha sido utilizada, um produto com apenas 11,7% de redução foi obtido em 60min de reação⁷⁸. Neste caso, também foi observada a ciclização do polímero.

Também tem sido apontada a ocorrência de isomerização da ligação olefínica na hidrogenação com a diimida^{75,79,80}. Um estudo realizado por Poshyachinda e col⁸⁰ apresenta evidências de isomerização da dupla ligação, pela identificação de ligações *trans* em amostras de *cis*-PB parcialmente hidrogenadas.

Mecanismo

A diimida na forma *cis* parece ser a espécie doadora efetiva. O mecanismo de reação envolve um estado de transição cíclico, onde ocorre a adição *sin* dos hidrogênios à olefina^{29,65,66,75,80}.



Em 1977, Chen⁷⁹ considerava que não havia evidências sobre a isomerização como parte do mecanismo de hidrogenação. Mais recentemente, Poshyachinda e col⁸⁰ sugeriram que a isomerização ocorria em uma espécie intermediária, pela rotação da ligação dupla, enfraquecida. Essa espécie intermediária seria capaz de reverter aos produtos de partida, produzindo assim a configuração *trans*, termodinamicamente favorecida. A adição de hidrogênio tanto à ligação dupla *cis* quanto à *trans* leva à formação de espécies idênticas.

Generalidades

A presença de grupos funcionais como ácidos carboxílicos, álcoois, aminas, amidas, nitrilas e anéis aromáticos, não tem influência sobre a eficiência da redução da ligação olefínica. Além disso, não é observada a redução dessas funções com a diimida^{65,82}.

Na hidrogenação de polímeros contendo cloro, foi observada a desidro-halogenação, além de um baixo nível de redução, como no caso do poli(2-clorobutadieno) (cloropreno), onde 11% de hidrogenação foi obtido^{67,68}.



Na presença de polímeros clorados a hidrazina, proveniente da desproporção da diimida, provoca a desidro-halogenação do polímero fornecendo uma ligação dupla⁶⁸.

Na hidrogenação de polímeros do PB e PI foi constatada apenas a variação de peso molecular^{67,69,76,78}, enquanto que na hidrogenação do 1,4-*cis*-PI foram observadas a despolimerização e a ciclização⁷⁸. A diminuição de peso molecular foi atribuída às condições reacionais utilizadas para a obtenção da diimida, uma vez que testes com o *cis*-PB em xileno indicaram ocorrência de degradação térmica⁶⁷. Entretanto, outros autores não observaram essa degradação sob condições reacionais semelhantes^{69,75,83,84}. Para razões *p*-TSH/C=C menores que 1,5 foi observada a formação de um produto reticulado, que pode estar relacionada à formação de ligações cruzadas causadas pelas ligações olefínicas remanescentes^{65,69}. A protonação do sítio olefínico resulta em uma variedade de reações iônicas que incluem a clivagem da cadeia, reações de acoplamento e ciclização, assim como a adição de ácido *p*-toluenossulfínico, já relatada. A presença de componentes de alto peso molecular pode ainda estar relacionada com a quantidade de unidades

1,2- presentes na molécula, mais suscetíveis a iniciação térmica de radicais livres, resultando em reações de acoplamento⁶⁵.

Hidrogenação catalítica por transferência de hidrogênio

A hidrogenação por transferência de hidrogênio também pode ocorrer por ação de um catalisador, homogêneo ou heterogêneo, denominada de hidrogenação catalítica por transferência (HCT). Após a publicação de Braude e Linstead⁶³, esse método foi objeto de revisões realizadas por Brieger⁹⁰, Johnstone⁹¹ e mais recentemente por Holleben⁹².

A HCT dispensa o uso de hidrogênio molecular e requer apenas agitação vigorosa da mistura formada pelo composto insaturado (aceptor), o catalisador e o composto doador, que atua como fonte de hidrogênio. A reação pode ser realizada na presença ou não de um solvente, uma vez que o doador de hidrogênio pode também ser o solvente da reação. Essa reação não necessita de aparelhagem especial, pois não utiliza pressão e, dependendo do doador utilizado, a reação ocorre em meio neutro.

A primeira aplicação dessa técnica para a redução de ligações olefínicas em polímeros foi feita por Agnelli⁹³ em 1983. Esse autor obteve 50% de hidrogenação de PBLH após 50 h de reação, utilizando limoneno como doador de hidrogênio e Pd/C (10%) como catalisador. Em 1994, Holleben e col⁹⁴, utilizando o mesmo doador de hidrogênio e o mesmo catalisador obtiveram a redução seletiva de 70% das unidades olefínicas da SBR em 2h 30min sob ebulição. Nessas mesmas condições de reação, esses pesquisadores⁹⁵ obtiveram 65% de redução do PBLH, em 2h 30min, melhorando os resultados obtidos anteriormente por Agnelli⁹³. Como em ambas as reações as mesmas condições reacionais foram utilizadas, os diferentes resultados obtidos despertaram nossa curiosidade e motivaram a pesquisa sobre esse método.

Mecanismo

Informações sobre a estereoquímica da reação, recentemente estudada por Holleben e col.⁹⁶, mostraram que a HCT apresenta comportamento idêntico ao da hidrogenação clássica. Esse comportamento sugere a presença da espécie hidreto de paládio, formado pela transferência de hidrogênio do doador para o paládio. O hidreto de paládio doa o hidrogênio para a ligação olefínica, também adsorvida na superfície do catalisador, gerando uma espécie semi-hidrogenada que, recebendo hidrogênio de outro PdH, forma o produto saturado⁹⁶. Essa idéia está de acordo com a constatação de Brieger⁹⁰ de que nesta hidrogenação não ocorre uma junção simultânea entre doador, acceptor e catalisador.

CONCLUSÕES

Conforme pôde ser constatado nas publicações sobre a hidrogenação catalítica heterogênea com hidrogênio molecular esta, embora apresente a vantagem da facilidade de separação do catalisador, requer altas temperaturas e pressões para a obtenção de altos níveis de hidrogenação em velocidades razoáveis, além de necessitar de equipamentos especiais para gases.

Com a hidrogenação catalítica homogênea é possível obter altos teores de hidrogenação de polímeros a mais baixas temperaturas e pressões de hidrogênio do que aquelas necessárias no método heterogêneo. Contudo apresenta a dificuldade de separação do catalisador, que pode se incorporar ao polímero, e o uso de equipamentos especiais para gases.

Por outro lado, o método que utiliza a diimida como agente redutor, embora permita trabalhar a pressões atmosféricas em aparelhagem simples, utiliza meio ácido ou básico para realizar a hidrogenação, que é responsável pela ocorrência de reações indesejáveis tais como a incorporação de fragmentos ao polímero e aumento de seu peso molecular.

Esses fatos mostram a conveniência de se desenvolver um processo para a hidrogenação de polímeros que não necessite da utilização de pressão, dispense o uso de hidrogênio molecular, não exija reator especial e não incorpore fragmentos de reagentes e/ou do catalisador no polímero. Deve também apresentar facilidade na separação do catalisador, ocorrer em meio neutro, e ser realizado a temperatura controlada.

A redução catalítica heterogênea por transferência de hidrogênio de moléculas doadoras, que tem sido utilizada por Holleben e col.^{94,95,97,98} para a redução da SBR e do PBLH, apresenta essas vantagens. Esse método dispensa o uso de reagentes caros e sofisticados, como aqueles utilizados na catálise homogênea, e ocorre na ausência de meio ácido ou básico, como acontece com a diimida. A reação ocorre à pressão atmosférica e na temperatura de ebulição do solvente, o que permite que esta seja selecionada pela escolha do doador de hidrogênio, se este for o solvente de reação ou, de um solvente adequado. Este método apresenta ainda a vantagem de não utilizar o hidrogênio molecular, que por ser de baixo peso molecular e alta difusibilidade, oferece grandes riscos de explosão, particularmente quando usado em grande escala.

Essas vantagens tornam esse método uma interessante alternativa para a hidrogenação de polímeros. A ausência de trabalhos sobre a sua aplicação nesta classe de moléculas, tem estimulado o nosso interesse sobre esse assunto⁹⁹.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem o suporte financeiro a FAPERGS, CNPq e PADCT. Agradecem também ao Prof. Dr. Ailton de Souza Gomes pelo estímulo para realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- Hucul, D. A.; *European Patent Application* **1990**, 0 378 104.
- Fukawa, I.; Morita, H.; Oshima, S.; *Institut National de la Propriété Industrielle* **1981**, 2 468 618.
- Takenaka, K.; Kato, K.; Hattori, T.; Hirao, A.; Nakahama, S.; *Macromolecules* **1990**, 23, 3619.
- Hoover, J. M.; Ward, T. C.; McGrath, J. E.; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc.; Div. Polym. Chem.)* **1985**, 26, 253.
- Fayt, R.; Hadjiandreou, P.; Teyssie, P. H.; *J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.* **1985**, 23, 337.
- Shahab, Y. A.; Basheer, R. A.; *J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.* **1979**, 17, 919.
- Gehlsen, M. D.; Bates, F. S.; *Macromolecules* **1993**, 26, 4122.
- Cambelin, Y.; Golé, J.; Pascault, J. P.; *Makromol. Chem.* **1979**, 180, 2309.
- Krigas, T. M.; Carella, J. M.; Struglinski, M. J.; Crist, B.; Graessley, W. W.; *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.* **1985**, 23, 509.
- Rosedale, J. H.; Bates, F. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3542.
- Howard, P. R.; Crist, B.; *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys.* **1989**, 27, 2269.
- Bergbreter, D. E.; Blanton, J. R.; Chadran, R.; Hein, M. D.; Huang, K.-J.; Treadwell, D. R.; Walker, S. A.; *J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem.* **1989**, 27, 4205.
- Zhongde, X.; Mays, J.; Xuexin, C.; Hadjichristidis, N.; Schilling, F. C.; Bair, H.E.; Pearson, D. S.; Fetters, L. J.; *Macromolecules* **1985**, 18, 2560.
- Yokota, K.; Hirabayashi, T.; *Polymer J.* **1981**, 13, 813.
- Yokota, K.; Hirabayashi, T.; *Macromolecules* **1981**, 14, 1613.
- Helbig, M.; Inoue, H.; Vogl, O.; *J. Polymer Sci.: Polymer Symp.* **1978**, 63, 329.
- Bates, F. S.; Rosedale, J. H.; Bair, H. E.; Russell, T. P.; *Macromolecules* **1989**, 22, 2557.
- McManus, N. T.; Rempel, G. L.; *J. M. S. - Review Macromol. Chem. Phys.* **1995**, C35, 239.
- Jones, R. V.; Moberly, C. W.; *United States Patent Office* **1958**, 2,864,809.
- McGrath, M. P.; Sall, E. D.; Tremont, S. J.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 381.
- Elias, H.-G.; Etter, O.; *J. Macromol. Sci. (Chem.)* **1967**, A1, 943.
- Rachapudy, H.; Smith, G.; Raju, V. R.; Graessley, W. W.; *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.* **1979**, 17, 1211.
- Zotteri, L.; Giuliani, G. P.; *Polymer* **1978**, 19, 476.
- Shahab, Y. A.; Basheer, R. A.; *J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.* **1978**, 16, 2667.
- Schulz, G.; Worsfold, D. J.; *Polymer Commun.* **1984**, 25, 206.
- Schulz, D. N.; Turner, S. R.; *Rubber Chem. Technol.* **1980**, 55, 809.
- Yokota, K.; Miwa, M.; Hirabayashi, T.; Inai, Y.; *Macromolecules* **1992**, 25, 5821.
- Rylander, P.; *Catalytic hydrogenation in Organic Synthesis*, New York: Academic Press, Inc. 1979.
- Hahn, S. F.; *J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem.* **1992**, 30, 397.
- Witt, D. R.; Hogan, J. P.; *J. Polymer Sci.: Part A-1* **1970**, 8, 2689.
- Falk, J. C.; *J. Polymer Sci.: Part A-1* **1971**, 9, 2617.
- Falk, J. C.; *Makromol. Chem.* **1972**, 160, 291.
- Laramée, A.; Goursot, P.; Prud'Homme, J.; *Makromol. Chem.* **1975**, 176, 3079.
- Khlok, D.; Deslandes, Y.; Prud'Homme, J.; *Macromolecules* **1976**, 9, 809.
- Zukas, W. X.; Macknight, W. J.; Lenz, R. W.; *Polym. Bull.* **1980**, 2, 263.
- Pittman, C. U. Jr.; Lewis, E. H.; Habib, M.; *J. Macromol. Sci. Chem.* **1981**, A15, 897.
- Camberlin, Y.; Pascault, J. P.; Razzouk, H.; Cheradame, H.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, 2, 323.
- Xie, H.; Ma, L.; *J. Macromol. Sci. - Chem.* **1985**, A22, 1333.
- Cohen, R. E.; Cheng, P. -L.; Douzinas, K.; Kofinas, P.; Berney, C. V.; *Macromolecules* **1990**, 23, 324.
- Velichkova, R.; Toncheva, V.; Antonov, C.; Alexandrov, V.; Pavlova, S.; Dubrovina, L.; Gladkova, E.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 3083.
- Doi, Y.; Yano, A.; Soga, K.; Burfield, D. R.; *Macromolecules* **1986**, 19, 2409.
- Mohammadi, N. A.; Rempel, G. L.; *Macromolecules* **1987**, 20, 2362.
- Gilliom, L. R.; *Macromolecules* **1989**, 22, 662.
- Bouchal, K.; Ilavsky, M.; Zurková, E.; *Die Angew. Makromol. Chem.* **1989**, 165.
- Mohammadi, N. A.; Rempel, G. L.; *J. Mol. Catal.* **1989**, 50, 259.
- Krouse, S. A.; Schrock R. R.; *Macromolecules* **1989**, 22, 2569.
- Guo, X.; Rempel, G. L.; *J. Mol. Catal.* **1990**, 63, 279.
- Robson, S. F.; Mark, N. E.; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc.; Div. Polym. Chem.)* **1991**, 32, 186.
- Rempel, G. L.; McManus, N. T.; *United States Patent* **1991**, 5,075,388.
- Guo, X.; Scott, P. J.; Rempel, G. L.; *J. Mol. Catal.* **1992**, 72, 193.
- Bhattacharjee, S.; Bhowmick, A. K.; Avasthi, B. N.; *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 659.
- Gilliom, L. R.; Honnell, K. G.; *Macromolecules* **1992**, 25, 6066.
- Bhattacharjee, S.; Bhowmick, A. K.; Avasthi, B. N.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 41, 1357.
- Bhattacharjee, S.; Bhowmick, A. K.; Avasthi, B. N.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1992**, 30, 1961.

55. Bhattacharjee, S.; Bhowmick, A. K.; Avasthi, B. N.; *J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 471.
56. Parellada, M. D.; Barrio, J. A.; Delgado, J. A.; *Revista Real Academia Ciencias Exatas* **1993**, *87*, 127.
57. Ramp, F. L.; DeWitt, E. J.; Trapasso, L. E.; *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4368.
58. Gan, S.N.; Subramaniam, N.; Yahya, R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *59*, 63.
59. Bhattacharjee, S.; Rajagopalan, P.; Bhowmick, A. K.; Avasthi, B. N.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *49*, 1971.
60. Roy, S.; Bhattacharjee, S.; Gupta, B. R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *49*, 375.
61. Bhattacharjee, S.; Bhowmick, A. K.; Avasthi, B. A.; *Polymer* **1993**, *34*, 5168.
62. Kondo, A.; Ohtani, H.; Kogusi, Y.; Tsuge, S.; Kubo, Y.; Asada, N.; Inaki H.; Yoshioka, A.; *Macromolecules* **1988**, *21*, 2918.
63. Braude, E. A.; Linstead, R. P.; *J. Chem. Soc.* **1954**, 3544.
64. Dewey, R. S.; Tamelen, E. E. van.; *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3729.
65. Miller, C. E.; *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 254.
66. Squillacote, M.; Felippis, J.; Lai, Y. L.; *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4137.
67. Harwood, H. J.; Russell, D. B.; Verthe, J. J. A.; Zymonas, J.; *Makromol. Chem.* **1973**, *163*, 1.
68. Nakagawa, T.; Okawara, M.; *J. Polym. Sci. Part A-1* **1968**, *6*, 1795.
69. Mango; Lenz, R. W.; *Makromol. Chem.* **1973**, *163*, 13.
70. Rährig, D.; MacKnight, W. J.; Lenz, R. W.; *Macromolecules* **1979**, *12*, 195.
71. Suzuki, T.; Tsuji, Y.; Watanabe, Y.; Takegami, Y.; *Macromolecules* **1980**, *13*, 849.
72. Mohajer, Y.; Wilkes, G. L.; Wang, I. C.; McGrath, J. E.; *Polymer* **1982**, *23*, 1523.
73. Yokota, K.; Kougo, T.; Hirabayashi, T.; *Polymer J.* **1983**, *15*, 349.
74. Forte, M. M. C.; Gomes, A. S.; Quijada, R.; *J. Polymer Sci.: Polymer Lett. Ed.* **1984**, *22*, 25.
75. Hsieh, H. L.; Yeh, H. C.; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc.; Div. Polym. Chem.)* **1985**, *26*, 25.
76. Hahn, S. F.; *Polymer Prepr. (Am. Chem. Soc.; Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33*, 207.
77. O'Gara, J. E.; Wagener, K.B.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 657.
78. Nang, T. D.; Katabe, Y.; Minoura, Y.; *Polymer* **1976**, *17*, 117.
79. Chen, H. Y.; *J. Polymer Sci.: Polymer Lett. Ed.* **1977**, *15*, 271.
80. Poshyachinda, S.; Kanitthanon, V.; *Spectrochimica Acta* **1994**, *50A*, 2011.
81. Edwards, H. G. M.; Farwell, D. W.; Johnson, A. F.; Lewis, I. R.; Ward, N. J.; Webb, N.; *Macromolecules* **1992**, *25*, 525.
82. Parker, D. K.; *Annu. Meet. Proc. Int. Inst. Synth. Rubber Prod.*, 35th **1994**, TS51-TS67.
83. Sanui, K.; MacKnight, W. J.; Lenz, R. W.; *J. Polymer Sci.: Polymer Lett. Ed.* **1973**, *11*, 427.
84. Sanui, K.; Lenz, R. W.; MacKnight, W. J.; *J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.* **1974**, *12*, 1965.
85. Podesva, J.; Spacek, P.; Konak, C.; *J. Appl. Polymer Sci.* **1992**, *44*, 527.
86. Parker, D. K.; *Rubber World* **1995**, *213*, 33.
87. Parker, D. K.; Roberts, R. F.; Schiessi, H. W.; *Rubber Chem. & Tech.* **1992**, *65*, 245.
88. Parker, D. K.; Ruthenburg, D. M.; *United States Patent* **1995**, 5,424,356.
89. Stabilization of adhesives and sealants, Ciba-Geigy - Additives Division - Marketing Center Stars - october 1993.
90. Brieger, G.; Nestricks, T. J.; *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 567.
91. Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129.
92. Zini, C. A.; Holleben, M. L. A. von; *Quím. Nova* **1992**, *15*, 40.
93. Agnelli, J. A. M., *Tese de Doutorado*, Instituto de Macromoléculas, UFRJ, 1983, Rio de Janeiro.
94. Holleben, M. L. A. von; Silva, S. M.; Mauler, R. S.; *Polymer Bull.* **1994**, *33*, 253.
95. Holleben, M. L. A. von; Calcagno, C. I. W.; Zucolotto, M.; Mauler, R. S.; IN: 2^o *Simpósio Íbero Americano de Polímeros; 4^o Simpósio Latino Americano de Polímeros; VI International Macromolecular Colloquium*, [Anais....] Gramado, RS, **1994**, P517.
96. Zucolotto, M.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, UFRGS, 1994. Porto Alegre, RS.
97. Holleben, M. L. A. von; Calcagno, C. I. W.; Zucolotto, Mauler, R. S. - *Livro de Resumos (QO-039). 19^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química -1996*, Poços de Caldas, MG.
98. Holleben, M. L. A. von; Calcagno, C. I. W.; Zucolotto, Mauler, R. S.. *Resumo publicado no Livro de Resumos (pag.7) do VII International Macromolecular Colloquium*, 1996, Gramado, RS.
99. Calcagno, C. I. W.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, UFRGS, 1997, Porto Alegre, RS.