

Síntese de poli(2,3-dicloro-1,3-butadieno) bromado**Synthesis of bromated poly (2,3-dichlor-1,3-butylene)**

DOI:10.34117/bjdv5n11-120

Recebimento dos originais: 10/10/2019

Aceitação para publicação: 12/11/2019

João Guilherme Rocha Poço

Doutor em Engenharia Química

Centro Universitário FEI

Endereço: Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972. Assunção – CEP 09850-901 -
São Bernardo do Campo, SP

E-mail: jgrpoco@fei.edu.br

Silas Derenzo

Doutor em Engenharia Química

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.

Endereço: Av. Prof. Almeida Prado, 532 – Butantã - SP – CEP 05508-901

E-mail: derenzo@ipt.br

Amilton Medeiros Silva

Administrador de Empresas

Dalton Dynamics Química Industrial Ltda

Endereço: Claudina Procopio, 55, Polvilho, Cajamar, SP, CEP 07770-000

E-mail: amilton@chemitac.com.br

RESUMO

O presente trabalho apresenta uma revisão sobre o processo de obtenção do poli(2,3-dicloro-1,3-butadieno) bromado, empregado na fabricação de adesivos. Também são apresentados resultados de ensaios exploratórios de polimerização e de bromação realizados com o intuito de avaliar algumas rotas de sua obtenção.

Palavras-chave: poli (2,3-dicloro-1,3-butadieno) bromado, bromação, adesivos.

ABSTRACT

In this work presents a revision on the process of obtaining of brominated poly(2,3-dichloro-1,3-butadiene), which is used as in the production of metal rubber adhesives. Results of exploratory experiments of polymerization and bromination are also presented accomplished with the intention of evaluating some routes of its obtaining.

Keywords: bromination, poly (2,3-dichloro-1,3-butadiene), adhesives

1 INTRODUÇÃO

Poli (2,3-dicloro-1,3-butadieno) bromado é um produto obtido a partir da bromação do polidiclorobutadieno, resultante da polimerização do 2,3-dicloro-1,3-butadieno. Este composto tem sido empregado como constituinte de adesivos para o sistema metal-borracha desde 1955 [01].

Coleman Jr. & Astald [02] estudaram e patentearam o emprego deste composto em adesivos e apresentaram diversos exemplos onde se compara o uso de poli(2,3-dicloro-1,3-butadieno) submetido a bromação e a cloração, concluindo que o composto bromado tem melhor desempenho nas formulações de adesivos [53]. Uma possibilidade para explicar essa melhor adesão, reside no fato de que no processo de cura existe a remoção do átomo do halogênio com rearranjo da dupla ligação [03], e o bromo mostra, possivelmente, maior labilidade que o cloro. A adesão em aço, segundo Voskanyan & Melkonyan [04], depende do peso molecular do polímero, que deve estar compreendido entre 50.000 e 100.000 para policloroprenos e do teor de bromo que deve estar entre 18 e 25%.

O processo de obtenção envolve duas etapas, a polimerização e a bromação. Assim o assunto será analisado separadamente.

Polimerização de 2,3-dicloro-1,3-butadieno e dados sobre o monômero

As primeiras sínteses de polidiclorobutadieno descritas na literatura foram realizadas por Carothers & Berchet [05], que disseram obter produtos similares à borracha. Desde então diversas patentes e artigos [01,06,07,08,09,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24] tratam da síntese de polidiclorobutadieno.

O processo de polimerização pode ser realizado em solução, por precipitação a partir de soluções metanólicas ou ainda em emulsão aquosa. No primeiro caso o processo de iniciação pode ser via radical livre, onde são utilizados peróxidos ou diazocompostos, ou via iônica, onde ácidos ou bases de Lewis como, por exemplo, cloretos metálicos e substâncias organometálicas (butillítio, dicloreto de etil alumínio, catalisadores do tipo Ziegler etc), são empregados como iniciadores. Os outros dois processos utilizam radicais livres, sendo que no terceiro o iniciador é um peróxido inorgânico solúvel em água (persulfato de potássio).

Os polímeros obtidos possuem algumas características diferentes dependendo do tipo de processo empregado, embora os espectros de infravermelho sejam semelhantes. Nos processos de polimerização via radical livre, obtém-se polímeros de configuração trans 1,4 [25, 26] com um maior teor da configuração 1,2 do que na polimerização iônica [23]. O teor da estrutura 1,2 independe de o processo de polimerização (via radical livre) ser realizado em solução ou emulsão [26, 54, 55] e parece depender da temperatura de polimerização, assim como o ponto de fusão [24].

A análise do teor da configuração 1,2 na estrutura do polímero é feita por espectrofotometria no infravermelho [23, 27, 28], ou ainda por ozonólise [25]. A configuração cis não é encontrada nesse polímero [26, 27].

Para aumentar o tempo de armazenamento do polímero ("shelf-life") é necessário o emprego de estabilizantes e antioxidantes [16]. Quanto ao monômero, destaca-se o fato de ser bastante reativo e facilmente degradável por oligomerização (polimerização), ou oxidação [29]. O contato com metais pode causar sua polimerização. Assim, uma maneira de evitá-la e facilitar a limpeza é o tratamento das superfícies dos tanques de estocagem e reatores com silicato de sódio na proporção $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ entre 2.2 e 3.9 [30]. O monômero por vezes necessita ser estabilizado contra os efeitos da luz [31, 32] e do calor [33, 34] para a prevenção de polimerização indesejável [34,35,36,37,38].

Outros dados físico-químicos são necessários para estudos com esse monômero 2,3-dicloro-1,3-butadieno, tais como limite inferior de explosividade [39] e curvas de equilíbrio de destilação em misturas com metanol [40, 41] e metanol/água [42].

Bromação do poli(2,3-dicloro-1,3-butadieno)

Quando o composto 2,3-dicloro-1,3-butadieno é polimerizado, os produtos obtidos são insolúveis e não termoplásticos [01]. O processo de bromação torna o polímero solúvel e com propriedades elastoméricas desejáveis para a adesão. O teor de bromo final na molécula do produto precisa estar entre 16% a 27% segundo Reynolds [01] ou entre 18% a 25% segundo Voskanyan [04].

A bromação tem carácter alílico, isto é, o bromo substitui hidrogênio nos grupos $-\text{CH}_x$ em vez de se adicionar na dupla ligação [52], formando HBr que é um composto gasoso nas condições da reação. A bromação do poli (2,3-dicloro-1,3-butadieno) pode ser conduzida na presença de solventes utilizando somente bromo em conjunto com compostos inorgânicos que reagem com o HBr formado na reação. Em vez de bromo, pode ser usado N-bromosuccimida [01,43]. A bromação pode ser conduzida na presença de luz, calor ou catalisadores do tipo radical livre tais como peróxidos orgânicos.

Outra forma de solubilizar o polímero é realizar um tratamento com catalisadores do tipo radical livre [44] como o composto azo-bis-isobutironitrila ou peróxido de cumila. O mecanismo de reação não é bem conhecido, mas existem hipóteses de se tratar de rompimento de moléculas, ou inserção de moléculas do solvente na molécula do polímero [43]. É possível que os radicais livres reajam com a molécula em posições ocupadas por carbonos terciários [44], isto é, nas ramificações da molécula como, por exemplo, nas ramificações da estrutura tipo 1,2. Este tipo de

tratamento dispensaria ou economizaria o bromo necessário para aumentar a solubilidade do polímero.

A bromação pode ainda ser conduzida em suspensão aquosa [45, 46, 47] onde o HBr liberado é recuperado pela sua dissolução na água e transformado novamente em bromo por meio de peróxido de hidrogênio.

2 METODOLOGIA

Polimerização de 2,3-dicloro-1,3-butadieno

Dentre os diferentes processos de polimerização do diclorobutadieno, foi testado em caráter preliminar um processo descrito por Jurgeleit [48], que emprega polimerização por radicais livres em um meio reacional, que favorece a precipitação do polímero à medida em que se forma. Foram realizados dois ensaios visando testar o processo e obter material para os testes de bromação.

A mistura reagente inicial consiste de:

200 g de diclorobutadieno (50% em percloroetileno)

200 g de percloroetileno

600 g de metanol

O iniciador utilizado foi o azobisisobutironitrila denominado comercialmente por Vazo 64[®]. No primeiro ensaio de polimerização, denominado EP1, foram utilizados 0,5 g e no segundo ensaio, denominado EP2, 2,0 g desse iniciador.

Os ensaios foram conduzidos em um balão com 2 litros de capacidade, munido de termômetro, agitador de teflon com haste de vidro e condensador de refluxo. Este balão foi colocado num banho termostatzado. A temperatura utilizada nos ensaios foi a de refluxo de metanol (aproximadamente 62,5 °C). A conversão do monômero foi acompanhada por cromatografia gasosa. O tempo máximo do ensaio foi de 22 horas, ao final do qual o conteúdo do reator foi filtrado, separando-se o polímero do restante da solução. O polímero foi então lavado com metanol e seco à 50 °C em estufa aerada.

Bromação do poli(2,3-dicloro-1,3-butadieno)

Foram realizados 7 testes de bromação, onde foi verificado o efeito da presença de catalisador do tipo radical livre antes da adição do bromo, como utilizado por Jäger [43], ou depois da adição de bromo, a exemplo de Reynolds [01]. A temperatura de bromação foi de 77 °C. Para os testes de bromação foram empregadas misturas contendo:

25 g de mistura de polidiclorobutadienos sintetizados (EP1 + EP2)

75 g de percloroetileno

No primeiro ensaio de bromação, denominado EB1, a mistura foi tratada com 1,3 g de Vazo 64 por 16 horas na temperatura da bromação. Depois foram acrescentadas 11 g de bromo, quantidade suficiente para obter um átomo de bromo para cada 4 meros, e a mistura foi mantida aquecida por mais 3 horas em frasco fechado. No segundo ensaio de bromação (EB2), o Vazo 64[®] e o bromo foram adicionados sem qualquer tratamento intermediário e a mistura foi mantida aquecida por 3 horas em frasco fechado.

No terceiro e no quarto ensaios (EB3, EB4), variou-se o polímero inicial (EP1 e EP2 respectivamente). Não foi utilizado catalisador e após a adição do bromo, as amostras foram mantidas aquecidas em frasco parcialmente fechado por 20 horas. No quinto ensaio (EB5), o tempo de bromação foi de 40 horas.

No sexto ensaio (EB6), após a adição de bromo a amostra foi aquecida a 98 °C em frasco aberto e mantida nessa temperatura por 16 horas. No sétimo ensaio (EB7), após a adição de bromo a amostra foi mantida na temperatura ambiente, em frasco fechado. As amostras EB3, EB4 e EB7 foram testadas na formulação de adesivo, em ensaios realizados a cargo da empresa. Um adesivo formulado com a amostra EB3 teve seu desempenho testado com diferentes tipos de borracha.

Bromação do Neopreno tipo WRT

Uma mistura de Neopreno tipo WRT foi preparada com a seguinte composição:

100 g de Neopreno

400 g de percloroetileno

2,5 g de Vazo 64[®]

A mistura, denominada WRT0, foi mantida à 70 °C por 4 horas, à temperatura ambiente por 16 horas e em seguida a 70 °C por 4 horas. A partir do produto obtido (22.7% sólidos) foram realizados 4 ensaios com teores variáveis de bromo, de acordo com as condições mostradas na Tabela 1. O bromo utilizado foi diluído em percloroetileno, para diminuir sua volatilidade [45]:

Tabela 1 - Condições de bromação do Neopreno WRT

Ensaio	WRT1	WRT2	WRT3	WRT4
WRT0 (g)	90	90	90	90
Bromo -(g)	10,8	21,5	32,3	42,4
Percloroetileno (mL)	10	20	30	40

As amostras WRT (1, 2 e 3) foram testadas em formulação de adesivo, em ensaios de desempenho real.

Caracterizações de uma amostra comercial e da amostra do ensaio EB3

Uma amostra recebida como padrão comercial do produto foi caracterizada quanto a sua composição química. Esta amostra de referência, bem como a amostra EB3 foram analisadas quanto à distribuição de peso molecular (GPC) e à espectrofotometria no infravermelho.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio de polimerização

O resultado do acompanhamento da conversão do monômero é mostrado na Figura 1. O aumento da velocidade inicial de polimerização não foi proporcional ao aumento da quantidade de iniciador.

Após 22 horas o ensaio EP1 apresentou conversão por volta de 80%. Assim sendo, depois da filtração foi adicionado mais iniciador para terminar a polimerização. A conversão foi total na amostra EP2.

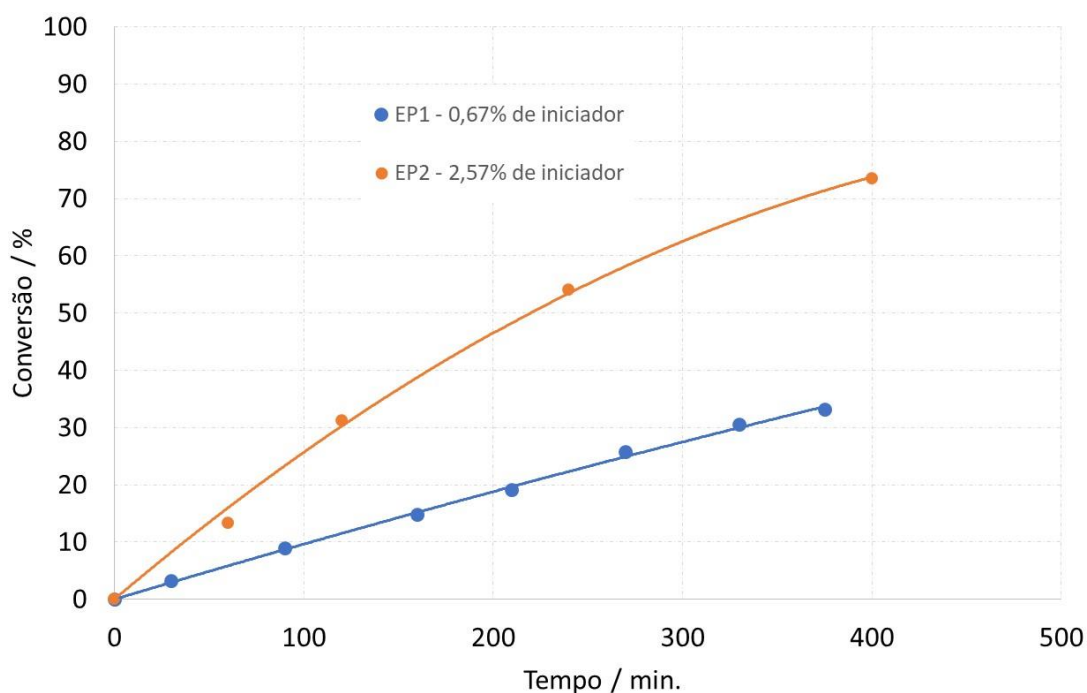


Figura 1 - Efeito do iniciador sobre a conversão do monômero.

A polimerização, usando metanol como precipitante do polímero não apresentou inconvenientes, como mudança de viscosidade e exotermia, mostrando ser uma maneira segura de realizar a polimerização. Entretanto, será necessário estudá-la quanto à otimização do tempo e das características do polímero.

Ensaio de bromação do poli(2,3-dicloro-1,3-butadieno)

Os ensaios de bromação foram avaliados comparando-se as amostras obtidas (EB1 a EB7) com uma amostra comercial utilizada como referência. Os aspectos comparados foram cor, odor, aspecto visual de viscosidade, solubilidade do polímero e plasticidade após a evaporação do solvente.

A amostra EB1, após o tratamento com o Vazo 64[®] apresentou um aumento de solubilidade do polímero, como citado pela literatura [43]. Com a adição do bromo, houve uma grande liberação de HBr, indicando que uma bromação do tipo alílica estava ocorrendo. Ao final da bromação o produto se apresentava como uma pasta, mostrando baixa solubilidade. Resultado semelhante foi obtido na amostra EB2, onde o catalisador foi adicionado juntamente com o bromo neste ensaio. Esses resultados indicaram que a bromação conduzida na presença de catalisadores do tipo radical livre não foi satisfatória.

Os ensaios EB3 e EB4, submetidos à bromação por 20 horas produziram amostras com aspectos semelhantes aos da amostra comercial, exceto pela viscosidade que era mais baixa. Nos testes de desempenho realizados por empresas o adesivo obtido apresentou alguma adesão para um determinado tipo de borracha. A amostra EB5 submetida à bromação por 40 horas gelificou, ou seja, iniciou a vulcanização, indicando que o tempo de bromação necessita ser melhor estudado.

A amostra EB6, apesar de mostrar aumento de solubilidade, apresentava uma cor mais clara do que aquela da de referência, indicando uma possível perda de bromo durante o tratamento.

A amostra EB7, obtida por bromação na temperatura ambiente, não apresentou aumento de solubilidade. Em ensaio de adesão realizado por empresas, utilizando um teor de sólidos mais baixo para compensar a menor solubilidade, não apresentou bons resultados.

Ensaio de bromação do Neopreno tipo WRT

A bromação mostrou ser da forma alílica, havendo grande liberação de HBr, que ocorre em curto espaço de tempo. As amostras WRT1, WRT2 e WRT3 apresentaram viscosidade crescente e a amostra WRT4 tornou-se sólida em função da bromação. Os adesivos obtidos gelificaram em grau crescente com o teor de bromo. Este fato já havia sido apontado na literatura como sendo causado pela incompatibilidade do p-dinitrosobenzeno da formulação do adesivo com o policloropreno (WRT) bromado [49, 50]. Esse problema poderia ser contornado pela substituição

do p-dinitrosobenzeno por p-benzoquinonadioxima e um oxidante (p.ex. um óxido metálico [51]). A adesão foi decrescente com o teor de bromo.

Caracterização da amostra comercial e da EB3

Os resultados das análises de composição química quantitativa do produto comercial é apresentado na Tabela 2. A partir dos espectros de infravermelho apresentados na Figura 1, é possível se verificar que a amostra comercial e a EB3 possuem espectros muito parecidos, sendo todos os picos são coincidentes na faixa de 600-3500 cm^{-1} . A única diferença pronunciada é a intensidade do pico por volta de 1750 cm^{-1} , mais intenso na amostra preparada. Este pico, normalmente não encontrado [23, 27] em poli (2,3-dicloro-1,3-butadieno), pode estar relacionado à presença de carbonilas ($-\text{C}=\text{O}$), que podem ter surgido por oxidação no processo de bromação ou por exposição ao ar e calor. No caso da amostra EB3 ele pode indicar a incorporação do solvente usado na polimerização (metanol) pelas moléculas durante a etapa de terminação.

Tabela 2 - Composição do produto comercial

1	Elementos	Teor (%)
C		33.3
H		2.8
N		(-)
Cl		34.1
Br		20,0

Tabela 3 - Resultados da cromatografia (GPC)

	M_w⁽¹⁾	M_n⁽²⁾	I.P.⁽³⁾
EB3	26323	11435	2,30
Comercial	141430	50641	2,79

⁽¹⁾ massa molecular ponderal média

⁽²⁾ massa molecular numérica média

⁽³⁾ índice de polidispersão

Os parâmetros obtidos na avaliação do peso molecular por cromatografia de permeação em gel (GPC), constantes na Tabela 3, indicam que a amostra EB3 possui peso molecular menor que o da amostra comercial por um fator de aproximadamente quatro. Como a viscosidade intrínseca do polímero é função do peso molecular, isto explica porque a viscosidade da amostra EB3 foi menor que a da amostra comercial.

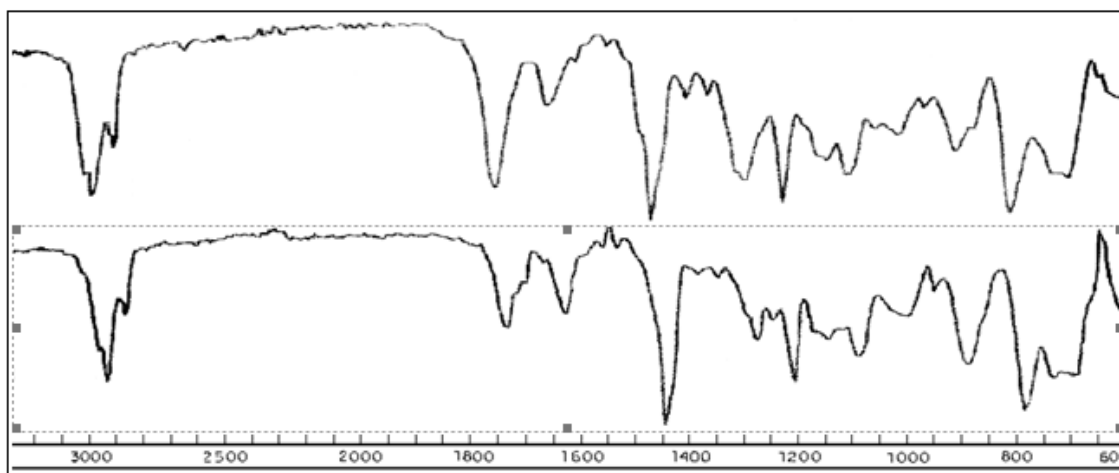


Figura 1 - Espectros de IR do produto (EB3, superior.) e de uma amostra comercial (inferior).

4 CONCLUSÕES

O levantamento bibliográfico e os ensaios preliminares revelaram algumas possíveis rotas para se produzir o poli(2,3-dicloro-1,3-butadieno) bromado. A partir da análise das informações obtidas foram realizados ensaios exploratórios visando avaliar algumas dessas possibilidades.

A polimerização do 2,3-dicloro-1,3-butadieno é viável de ser realizada usando-se catalisadores do tipo radical livre. Essa polimerização em solução metanólica é uma alternativa que permite a precipitação do polímero durante a polimerização, evitando-se a ocorrência de situações não desejadas, como, por exemplo, o aumento de viscosidade que diminui a capacidade de troca térmica do reator, com possível exotermia.

Entretanto, é necessário estudar se tais fatores indesejáveis são introduzidos no polímero devido à etapa de terminação nesse solvente. A temperatura de polimerização e a quantidade de iniciador, fatores que regulam a temperatura de fusão, solubilidade, o peso molecular médio e a viscosidade, necessitam ser estudados e otimizados em função das características de adesão desejáveis no produto final.

A bromação ocorre na ausência e na presença catalisador do tipo radical livre. Embora acelere a reação, a presença de catalisador introduz características indesejáveis no produto bromado e, portanto, deve ser evitada.

A temperatura e o tempo de bromação são variáveis que necessitam ser estudadas e otimizadas, visto que têm efeito significativo nas características do produto.

REFERÊNCIAS

- [01] REYNOLDS, R.J. Elastomeric Polymers. U.S. Pat. 2.725.373, Nov. 29, 1955.
- [02] COLEMAN Jr., E.W. & ALSTALD, D.M. Bonding rubber to metal. U.S. Pat. 2.900.292, Aug. 18, 1959.
- [03] AVANESOVA, S.S., KABALYAN, Y.K., EMYAN, E.Z., ZACKHAROV, N.D. DTA and thermogravimetric study of thermal transformation of halogen-containing polydienes. Kauch. Rezina (60, 13-16, 1986. (apud C.A. 105:98981e).
- [04] VOSKANYAN, E.S. & MELKONYAN, N.K. Effect of the degree of bromination and molecular weight on adhesion properties of brominated polychloroprene. Kauch. Rezina (8), 4-6, 1982 (apud C.A. 97:146064y).
- [05] CAROTHERS, W.H. & BERCHET, G.J. U.S. Pat. 1.965.369, July 03, 1934. (apud Chemical Abstracts 28:5716²)
- [06] I.G.FABERNIND A.G. Polymerization products. Brit. Pat. 418.469 Oct. 25, 1934. (apud C.A. 29:2264⁶)
- [07] I.G.FABERNIND A.G. Diolefin polymerization products. Fr. Pat. 772.189 Oct. 24, 1934.(apud C.A. 29:1541⁷)
- [08] KLEBANSKII, A.L., VOLKENSTEIN, A.S., ORLOVA, A.P. Synthesis of alfa,beta-dichlorobutadiene and its polymerization. J. Prakt. Chem. 145, 1-17, 1936.(apud C.A. 30:4147⁹)
- [09] KLEBANSKII, A.L., VOLKENSTEIN, A.S., ORLOVA, A.P. Synthesis of alfa,beta-dichlorobutadiene and its polymerization. J. Gen. Chem.(U.R.S.S.) 5, 1255-67, 1935. (apud C.A. 30:1025⁴).
- [10] CURANDI, M.M., CANTZLER, A., DANIEL, W. Polimerization products. Ger. Pat. 662.157 July 9, 1938. (apud C.A. 32:7168⁸)
- [11] REYNOLDS, J.R. Soluble elastomers derived from 2,3-dichloro-1,3-butadiene. U.S. Pat. 2.752.329 June 26, 1956. (apud C.A. 50:17519d).
- [12] BRITISH CELLOPHANE LTD. 2,3-dichlorobutadiene. Fr. Pat. 1.349.547 Jan 17, 1964.(apud 60:11895e).
- [13] BRITISH CELLOPHANE LTD. Polymerization of 2,3-dichlorobutadiene. Fr. Pat. 1.368.651 July 31, 1964. (apud C.A. 62:6589f).
- [14] ROSE, R.A & GIBBS, H.N. 2,3 Dichlorobutadiene and its polymerization. Brit. Pat.

987.070, Mar. 3, 1965. (apud C.A. 62:16406d).

[15] ERUSALIMSKII, B.L., KRASNOSEL'SKAYA, I.G., LISHANSKII, I.S. Polymerization of 2,3-dichlorobutadiene by organo-metallic compounds. Vysokomol. Soedin., Ser. B 9(1), 6, 1967. (apud C.A. 66:76807b)

[16] E.I. DUPONT DE NEMOURS & CO. Stabilized poly(2,3-dichloro-1,3-butadiene). Brit. Pat. 805.519 Dec. 10, 1958. (apud C.A. 53:6681).

[17] ERUSSALIMSKY, B., MAZUREK, V., KRASNOSELSKAYA, I., GHASSAN-ZADE, V. Anionic polymerization of unsaturated chlorine-containing monomers. Journal of Polymer Science: Part C, 23, 215-222 (1968).

[18] JAEGER, F., NITZSCHE, C.H. Carbonyl compound catalysts for the polymerization of 2,3-dichloro-1,3-butadiene. Ger. Offen 2.006.944 Sep. 02, 1971. (apud C.A. 76:15578n)

[19] HRIVIK, A. & SIMEK, I. Polymerization of 2,3-dichloro-1,3-butadiene. I. Optimization of polymerization conditions. Zb. Pr. Chemickotechnol. Fak. SVST 1971, 217-24, 1972. (apud C.A. 79:5642b).

[20] GUZMAN, I.S., DOLGOPLOSK, B.A., ZAVADOVSKAYA, E.N., TINYAKOVA, E.I. CHIGIR, N.N., SHARAEV, O.K., YAKOVLEVA, O.N. Chlorine-containing polymers. U.S.S.R. Pat. 504.795 Feb 28, 1976. (apud C.A. 84:165608b).

[21] CHUKHADZHYAN, G.A., ABRAMYAN, Z.I., MATOSYAN, V.A. Polymerization of halogen-containing 1,3 dienes. Arm. Khim.Zh. 29(8) 713-16, 1976. (apud C.A. 86:5896g)

[22] GUZMAN, I.S., ZAVADOVSKAYA, E.N., CHIGIR, N.N., SHARAEV, O.K., TINYAKOVA, E.I., DOLGOPLOSK, B.A. Polymerization of chlorine-containing monomers in the presence of organic compounds of transition metals. Vizokomol. Soedin., Ser A 19(12), 2793-9, 1977.(apud C.A. 88:90086b).

[23] GAYLORD, G. & MATYSKA, B. Polymerization of 2,3-dichloro-1,3-butadiene. J. Polymer Science., Part B 5(2), 131-5, 1967.

[24] KUHN, L.B. Crystalline and oriented polymers and copolymers of 2,3-dichloro-1,3-butadiene. U.S. Pat. 2.514.195 July 04, 1950.

[25] KLEBANSKII, A.L. & CHEVYCLALOVA, K.K. The structure of polymers of 2,3-dichloro-1,3-butadiene and 1,2,3-trichloro-1,3-butadiene. Journal General Chemistry of the U.S.S.R. 20, 1143-7, 1950.(apud C.A. 44:9189i)

[26] RYBNIKAR, F., HOFFMANN, J., MALDEK, M., Structure and morphology of poly(2,3-dichlorobutadiene). Polymer 20(1), 94-8, 1979.

[27] PETCAVICH, R.J. & COLEMAN, M.M. Vibrational spectra and normal coordinate

analysis of trans-1,4-poly-2,3-dichlorobutadiene. J. Macromol. Sci. - Phys. B18(1), 47-71, 1980.

[28] ORDUKHANYAN, K.A., TONoyAN, V.D., PETROSYAN, R.A., BAGDASARYAN, R.V. Study of the structure of chloro-substituted dienes and polymers based on them by an IR absorption spectral method. Zh. Prikl. Spektrosk. 30(6), 1111, 1979.(apud C.A. 91:92137e)

[29] HRIVIK, A., SPIRK, E., HRIVIKOVA, J. Study of the oxidative thermal stability of 2,3-dichloro-1,3-butadiene. Zb. Pr. Chemikotechnol. Fak. SVST. 1975-1976, 195-201, 1978. (apud C. A. 90:87898d).

[30] O'DONNELL, R.T. 2,3-dichloro- 1,3-butadiene. U.S. Pat. 2.459.760 Jan. 18, 1949.(apud C.A. 43:7035g).

[31] STEFL, E. P. & BENTZ, L.O. Stabilization of dichlorobutadiene resins. U.S. Pat. 2.514.216 July 4, 1950. (apud C.A. 44:9725i).

[32] STEFL, E.P. & BENTZ, L.O. Light stabilization of dichlorobutadiene polymers. U.S. Pat. 2.537.639 Jan. 9, 1951. (apud C.A. 45:3196c).

[33] BARNEY, A. L. Heat stabilized polymeric 2,3-dichloro-1,3-butadiene. U.S. Pat. 2.516.945 Aug. 1, 1950. (apud C.A. 6431f).

[34] KADOWAKI, T., IWASAKI, T., MATSUMURA, H. Stabilizing 2,3-dichloro-1,3-butadiene to prevent polymerization at elevated temperatures. Japan Pat. 7403966 Jan. 29, 1974. (apud C.A. 81:151505).

[35] Anon. Polymerization inhibitor for 2,3-dichloro-1,3-butadiene. Res. Discl. 317, 722, 1990. (apud C.A. 114:144054r).

[36] SHIMIZU, A. & HAYASHI, T. Stabilization of 2,3-dichloro-1,3-butadiene. Germ. Offen. 2.301.158 July 18, 1974. (apud C.A. 81:137400x).

[37] KISAKI, H. TSUZUKI, K. SHIMIZU, S. Stabilizing 2,3 dichloro-1,3-butadiene. Japan Pat. 7535048 Nov. 13, 1975. (apud C.A. 84:150176k).

[38] TOYO SODA MFG CO. LTD. Storage stabilization of 2,3-dichloro-1,3-butadiene. Japan Pat. 84164735 Sep. 17, 1984. (apud C.A. 102:25203f).

[39] GRIESBAUM, K. & HONICKE, D. Determination of the lower explosion limit of chlorohydrocarbons. Chem. Ing. Tech., 53(10), 798-9, 1981. (apud C.A. 96:54777j).

[40] WILLERT, W.H. Distillation of 2,3-dichloro-1,3-butadiene. U. S. Pat. 2.445.738 July 20, 1948.(apud C.A. 42:8208b).

[41] CIHOVA, M., VOJTKO, J., HRUSOVSKY, M. Liquid-vapor equilibrium of the methanol-2,3-dichloro-1,3-butadiene system. Chem. Zvesti. 22(8), 599-604, 1968. (apud C.A.

70:6966m).

[42] VOJTKO, J., HRUSOVSKY, M., KANALA, A. Liquid-liquid equilibriums in the system 2,3 dichloro-1,3-butadiene-methanol-water. Chem. Zvesti 21(6), 443-8 (1967).(apud C.A. 68:6827a).

[43] JÄGER, F. & CURT-HEINZ, N. Verfahren zum Modifizieren von Dichlorbutadien-polymerisaten. Deutsches Pat. 1.817.562, July 09, 1970.

[44] GIUDICI, R., Prof. Dr., Comunicação Pessoal. 1994.

[45] PETROV, A.A. Bromination of chloroprene. J. Gen. Chem.(URSS) 13, 108-12, 1943. (apud C.A. 38:330³).

[46] MAFFEI, F.J. & OUTA, M. Reaction of bromine with rubber in aqueous suspension and its analytical use. Rubber Chem. & Technology. 23, 457-60, 1950. (apud C. A. 45:2700h).

[47] NUETZEL, K., HOHMANN, G., HEIN, H., HARTMAYER, A. Bromination of polydichlorobutadiene. Ger. Offen. 2.616.994 Nov. 03, 1977. (apud C.A. 88:7703g).

[48] JURGELEIT, W. Polymerization of 2,3-dichloro-1,3-butadiene. (Patente alemã) Ger. 1.251.538, Out 05, 1967.(apud Chemical Abstracts 67:109470n)

[49] BORG-WARNER CORP. Bonding rubber to metals. Brit. Pat. 873.358 Oct. 06, 1958. (apud C.A. 56:6146i)

[50] BORG-WARNER CORP. Rubber bonding agents. Brit. Pat. 877.035, Sept. 13, 1961 (apud C.A. 56:2390h).

[51] GEBHARD, M., NITZSCHE, C.H., PFEFFER, S. Adhesive compositions. Ger. Offen. 2.041.769 Mar. 02, 1972. (apud C.A. 77:21260q).

[52] PETROV, A.A., BABAYAN, V.O. Orientation of addition of chlorine, bromine, and iodine chloride to chloroprene. Zhurnal Obshchei Khimii 1(3), 421-8, 1965 (apud CA 63:9727).

[53] ZHANG, J.; CAI, M.; HUANG, K. Adhesive for rubber-metal bonding of vehicle parts. Xiangjiao Gongye, V44, N4, P217-219, 1997. (apud CA 127:308174).

[54] HARADA, Y.; SUNADA, K.; MASHIKO, Y.; KAMINOYAMA, M.; NISHI, K.; MISUMI, R. Influence of mixing conditions on properties of powder composed of a polymer prepared by 2,3-dichloro-1,3-butadiene suspension polymerization. Journal of Chemical Engineering of Japan, V42, N1, P1-5, 2009 (apud CA151:571825).