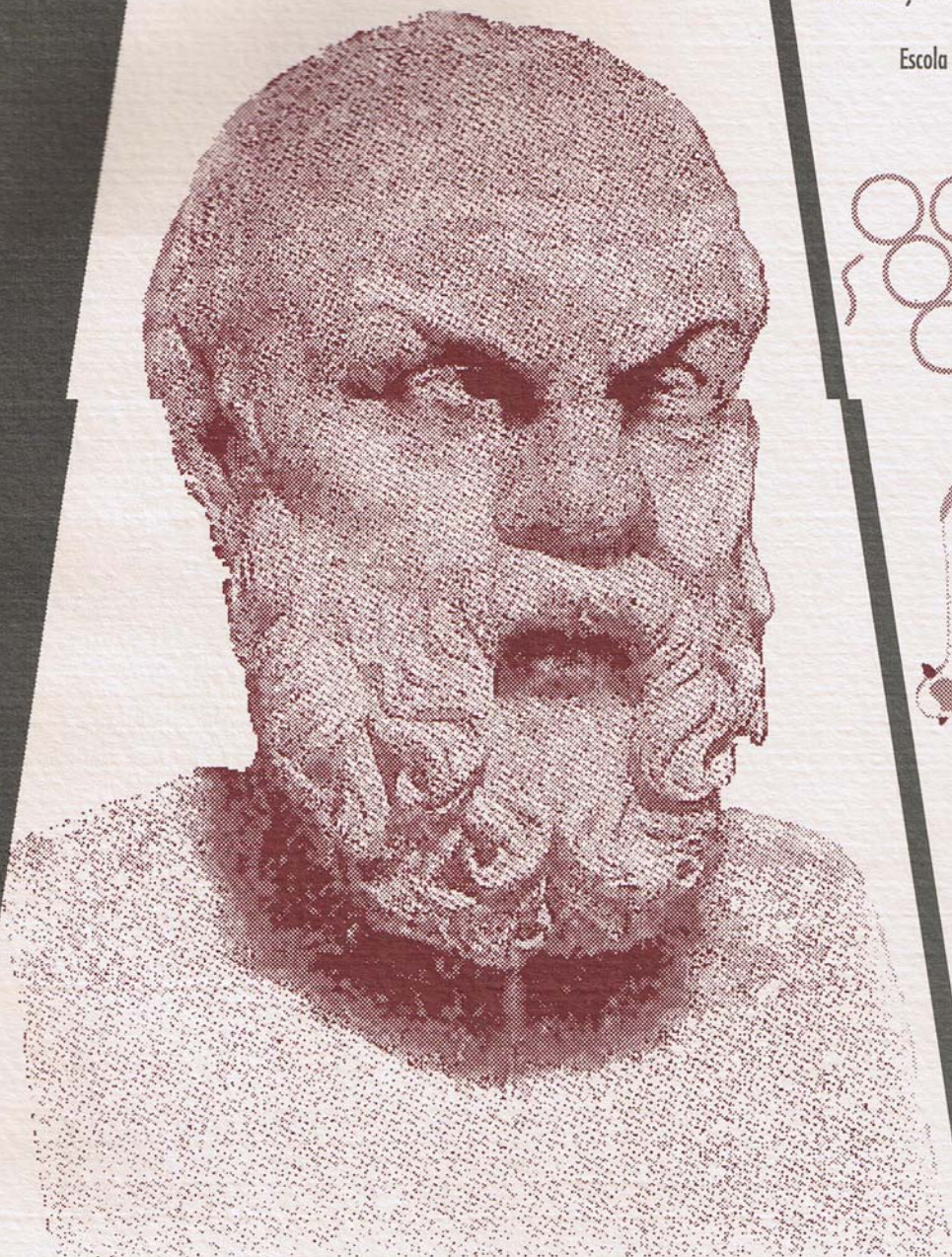


MILLENÍUM

Revista do Instituto Superior Politécnico de Viseu - Outubro de 1996 - Nº 4 - Trimestral

EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Escola Superior Agrária de Viseu



PERSPECTIVAS

VIDA ACADÉMICA



Sócrates

EDUCAÇÃO SEM FRONTEIRAS

POLIMERIZAÇÃO DE RESINAS COM ALQUILALUMÍNIOS

RAQUEL P. F. GUINÉ*
JOSÉ ALMIRO A. M. CASTRO**

Resumo

Com o presente trabalho pretende-se dar uma contribuição para o estudo das reacções de polimerização dos terpenos, em particular do β -pineno catalisado por Alquilalumínios.

O trabalho envolve a realização de alguns ensaios sob diferentes condições operatórias, por variação da temperatura de polimerização, tendo-se utilizado como catalizador o diCloroEtilAlumínio, $C_2H_5AlCl_2$.

Foi possível tirar algumas conclusões de natureza geral quanto à evolução do peso molecular com o decorrer da reacção e quanto à influência da temperatura sobre algumas das propriedades finais da resina, em particular do ponto de amolecimento e da cor.

1 - Introdução

Portugal é de entre os países europeus aquele cujo clima e natureza do solo mais favorecem a implantação da floresta.

Com uma área total de cerca de 89 mil km², dos quais cerca de 31 mil estão cobertos de floresta, e 55 mil são potencialmente florestáveis, Portugal é um país cuja exploração dos produtos florestais representa um importante contributo para a sua economia. Em 1994 Portugal exportou cerca de 100 milhões de contos de produtos derivados da floresta, o que representa 10% do total de exportações.

De entre os recursos florestais nacionais, é sem dúvida a sua extensa mancha de pinhal o que assume maior importância. O pinhal representa cerca de 40% da área total coberta com floresta e está implantado sobretudo na região centro.

De entre as riquezas que o pinhal potencia, as resinas naturais representam apenas uma pequena fatia das exportações de produtos florestais. Para esta

situação contribui o facto de Portugal se limitar a produzir aguarrás, sem desenvolver esforços no sentido de obter as resinas, seus derivados, cujo valor acrescentado é bastante superior. Em 1994 Portugal exportou 1,2 milhões de contos de produtos resinosos.

Em Portugal a aguarrás é obtida por destilação da seiva do pinheiro. Esta, a que vulgarmente se dá o nome impróprio de resina, é constituída por terpenos, sendo os de maior importância o α -pineno (65%) e o β -pineno (30%). Na maioria dos casos a única transformação a que é sujeita é a destilação fraccionada para obtenção do β -pineno que é vendido separadamente, sendo o resto vendido como aguarrás reconstituída.

Mas aquilo que tem sido encarado como produto final, os terpenos, é de facto matéria prima para produtos de maior dimensão económica, as resinas politerpénicas, com um leque de aplicações muito extenso no domínio das indústrias de tintas, vernizes, adesivos e revestimentos.

* Assistente 1º Triénio-E.S.A.V.;

** Dep. Eng. Química, FCTUC

A produção industrial de resinas politerpénicas é, ainda hoje, em grande escala dominada pela utilização de técnicas empíricas, pelo que se justifica uma investigação de apoio a este tipo de indústria.

2 - Resinas Politerpénicas

Resinas politerpénicas são polímeros de baixo peso molecular obtidos por polimerização catiónica de certos terpenos. São termoplásticos pastosos que podem ser desde líquidos viscosos a materiais duros. São estáveis ao calor e radiação UV.

As resinas terpénicas combinam com os elastómeros para dar os adesivos. No entanto, nem todas as resinas exibem as propriedades desejáveis uma vez que estas variam com o peso molecular médio do polímero. Assim, as resinas aplicáveis correspondem a polímeros com temperatura de amolecimento até 135 °C.

Por serem materiais estáveis, com uma grande inércia química, não irritantes e não tóxicos, são muito utilizados no fabrico de embalagens para alimentos.

Das resinas terpénicas a mais importante é a que resulta da polimerização do β -pineno, embora sejam por vezes utilizadas também as resinas de α -pineno e dipenteno.

Estas podem ser preparadas com vários catalisadores, sendo o mais utilizado o Cloreto de Alumínio, mas recentemente têm vindo a desenvolver-se estudos no sentido de estender o domínio de aplicabilidade a outras substâncias como os Cloretos de Alquilalumínio.

3 - Polimerização do β -pineno

A polimerização do β -pineno é muito rápida e de termicidade muito violenta, mesmo para valores da concentração de catalisador inferiores a 1%.

O catalisador da reacção é um complexo protónico, H^+G^- , que se forma por interacção do ácido de Lewis

com a água residual do meio reaccional. Há, no entanto, que manter sob controlo o nível de humidade do meio por forma a evitar que haja desactivação do catalisador por hidrólise.

O ião hidrogénio formado ataca a ligação dupla do β -pineno dando origem a um ião carbónio. Este sofre um rearranjo na sua estrutura, de elevada energia devido ao anel de 4 átomos, para dar um anel de 6 átomos, muito mais estável do ponto de vista energético.

A carga do ião desloca-se então para fora do anel e é este isómero que ataca uma nova molécula de monómero para, por etapas sucessivas, formar o polímero de β -pineno.

A terminação da cadeia dá-se por rearranjo da última unidade com passagem a um sistema [2:2:1] biciclo, que por perda de um protão origina um grupo canférico.

Quando a polimerização decorre na presença de um solvente aromático tem relativa importância o fenómeno de transferência para o solvente, que consiste na combinação do ião em crescimento com o solvente para, por eliminação de um protão, formar um grupo terminal neutro. Este fenómeno pode ser mais ou menos importante conforme se pretendam polímeros de baixo ou elevado peso molecular, podendo eventualmente ajudar a controlar o peso molecular final da resina.

Numa operação descontínua a distribuição mássica molecular varia à medida que se adiciona o monómero por variarem as propriedades do meio: viscosidade, concentração do monómero e homogeneidade. Por este motivo a produção a nível industrial é levada a efeito em regime contínuo.

A polimerização pode fazer-se por dois métodos: indirecto¹ e directo². Este último permite um melhor

¹O catalisador é gradualmente adicionado à mistura solvente/monómero.

²O monómero é a pouco e pouco adicionado à mistura catalisador/solvente.

controlo do calor libertado na reacção, por variação do caudal de monómero, sendo por isso frequentemente utilizado nas reacções de polimerização do β -pineno, de termicidade muito mais violenta do que as do α -pineno.

A reacção é terminada por adição de uma grande quantidade de água que desactiva o catalisador. A fase orgânica resultante (polímero+solvente) é lavada para remoção do catalisador e posteriormente destilada para eliminação do solvente.

4 - Polimerização com Cloretos de Alquilalumínio

Os compostos organometálicos, em particular de di-triorganoalumínio, são importantes para a polimerização de olefinas e diolefinas visto conduzirem à produção de polímeros de alto peso molecular a temperaturas relativamente elevadas³.

Ácidos de Friedel-Crafts fortes como $AlCl_3$ e $EtAlCl_2$ dão origem a iniciações espontâneas em sistemas não completamente secos, pois as concentrações de impurezas e humidade são suficientes para cocatalisar a iniciação.

Há, no entanto, que distinguir sistemas em que há impurezas em quantidade demasiadamente elevada. Em sistemas catalisados por $AlCl_3$, as impurezas do meio actuam como cocatalisadores se, e só se, a sua concentração não for excessiva. O $EtAlCl_2$, por ser insensível às impurezas, é catalisado por elas seja em que quantidade for, dando origem a um processo de iniciação rápido, eficiente e facilmente controlável.

Ácidos mais fracos como Et_2AlCl ou Et_3Al requerem, no entanto, a presença de uma quantidade ainda que pequena de um coiniciador: HCl ou Cl_2 , para

se tornarem iniciadores tão eficientes quanto os ácidos fortes.

Existem, no entanto, algumas desvantagens associadas à utilização dos Cloretos de Alquilalumínio. Estes compostos encontram-se sob a forma de cristais à temperatura ambiente, o que dificulta o seu manuseamento. Por outro lado, o trabalho com estes compostos envolve um certo risco devido ao facto de terem ignição espontânea quando em contacto com o ar e de darem origem a reacções violentas quando em contacto com água ou agentes oxidantes fortes.

5 - Procedimento experimental

O procedimento experimental é muito vasto e compreende os seguintes grupos:

Preparação de reagentes: Faz-se a análise, filtração e secagem em peneiro molecular do "monómero" que contém aproximadamente 90% de β -pineno.

A preparação do catalisador envolve um procedimento especial. Este vem embalado em botijas de 100 g pressurizadas com azoto e seladas. A pesagem é feita dentro de uma câmara fechada e com atmosfera inerte de Azoto. Antes da pesagem é contudo necessário aquecer a botija de catalisador para fundir os cristais, uma vez que este se encontra na forma cristalina quando a temperaturas inferiores a 30 °C.

Reacção química: Esta fase é de entre todas a mais morosa, 4 horas só para o decorrer da reacção, e também a mais complexa pois envolve o trabalho com uma grande quantidade de equipamento para manter todas as variáveis do processo sob controlo.

Antes de dar início à reacção, é necessário preparar a instalação laboratorial e ligar o sistema de

³Enquanto que com o $AlCl_3$ a gama de temperaturas de polimerização favorável à produção de cadeias longas se situa entre -50°C e -10°C, com os Cloretos de Alquilalumínio essa gama situa-se entre +10°C e +50°C, o que corresponde a temperaturas mais vantajosas em termos de operacionabilidade.

arrefecimento para que este atinja a temperatura desejada.

O reactor é então carregado com o solvente e o catalisador, e o sistema de aquisição de dados é activado. A torneira de admissão de Azoto ao reactor é aberta e a reacção tem início quando se começa a abrir a válvula de adição de monómero. Este é adicionado de forma contínua, com caudal variável, de modo a manter a temperatura dentro do reactor constante.

No decorrer da reacção são retiradas 12 a 15 amostras que são imediatamente colocadas em balões de diluição com água destilada para paragem instantânea da reacção. São depois colocadas em ampolas de decantação para separação das fases orgânica e aquosa, e secas em peneiro molecular para posterior análise por GPC⁴.

⁴Cromatografia de Permeação em Gel.

Desde a sua descoberta, em 1961, que a técnica de permeação em gel tem vindo a ser muito utilizada para a determinação da distribuição de pesos moleculares de polímeros, contribuindo para a sua caracterização.

O G.P.C. pode ser aplicado para uma grande quantidade de solventes e polímeros, e para uma gama larga de moléculas, i.e., desde moléculas com peso molecular muito baixo a moléculas com peso molecular muito elevado. Esta flexibilidade está associada à escolha do gel utilizado.

Esta técnica de análise consiste em fazer passar uma solução diluída do polímero através de uma coluna por arrastamento numa corrente de solvente. A coluna onde se dá a separação consiste num leito de esferas de um gel rígido, com poros de dimensões aproximadas às das moléculas de polímero. Esse gel é na verdade também um polímero de rede tridimensional, sendo o poliestireno dos preferidos para o efeito.

À medida que a solução de polímero atravessa o leito de gel há uma difusão selectiva das moléculas para o interior da estrutura do leito, de acordo com o tamanho das mesmas e a porosidade do gel. Assim, moléculas maiores não penetram no interior dos poros do gel, atravessando a coluna muito mais rapidamente, enquanto que as moléculas mais pequenas difundem para o interior do gel, sendo retidas por mais tempo na coluna.

À saída da coluna vão surgindo camadas sucessivas de moléculas de tamanhos diferentes, as maiores primeiro e as mais pequenas por último, sendo possível desta forma estabelecer a distribuição de pesos moleculares da amostra.

A informação recolhida à saída da coluna por um detector é proporcional à concentração das moléculas em cada instante e é transmitida a um integrador de sinal, que elabora o cromatograma.

Depois de adicionada a quantidade pretendida de monómero, que demora cerca de 2 horas, deixa-se que a reacção prossiga por mais 90 minutos. A paragem faz-se por adição de uma grande quantidade de água que desactiva o catalisador.

A mistura é então descarregada para ampolas de decantação de 1 litro onde é deixada a repousar.

Extracção e lavagem: No dia seguinte ao ensaio, o conteúdo das ampolas encontra-se perfeitamente decantado: uma fase aquosa por baixo e uma fase orgânica por cima.

A fase aquosa é rejeitada e à fase orgânica é adicionada uma solução de *HCl* 0,6% para lavagem da resina. O conteúdo das ampolas é agitado para uma lavagem mais eficiente e deixado novamente em repouso para decantação. Após umas horas faz-se nova lavagem com uma solução de *NaOH* 1% e ácido cítrico 2% a 70°C. Fazem-se ainda duas lavagens com água destilada a 50 °C e, depois de separadas as fases, recolhe-se toda a fase orgânica para um balão de 4 litros onde é deixada em peneiro molecular para secar.

Durante todas as operações de lavagem é injectado Azoto nas ampolas para evitar o contacto da resina com o Oxigénio atmosférico.

Filtração: Antes de destilar, a resina é submetida a filtração com terra de diatomáceas tantas vezes quanto necessário para que o seu aspecto seja perfeitamente límpido. Cada filtração demora de 4 a 6 horas, sendo por vezes necessário repetir a operação 4 vezes. Para que a filtração seja mais rápida, recorre-se à utilização de vácuo, e também durante este processo se faz passar Azoto pela resina.

Destilação: A resina obtida é dividida em 2 partes iguais para destilar, segundo o mesmo processo, com e sem lodo.

A destilação é realizada sob atmosfera de Azoto, com aquecimento gradual até à temperatura final desejada (200°C), e com injeção de vapor entre os 140 °C e os 180 °C.

A resina é colocada no balão à temperatura ambiente e aquecida numa manta até entrar em ebulição por volta dos 110 °C, que corresponde ao ponto de ebulição do solvente. Começa então a recolher-se o destilado: tolueno com alguma água.

A elevação da temperatura dá-se então mais lentamente pelo que são necessários 60 minutos para que se chegue aos 140°C. Injecta-se então o vapor durante cerca de 20 minutos e deixa-se prosseguir a destilação até aos 200°C. Globalmente esta operação demora cerca de 2 horas.

Se a destilação é feita com lodo, este é pesado sob a forma cristalina, dissolvido em 10 ml de tolueno e adicionado à resina no início da destilação.

Depois de destilada, a resina é colocada em pequenos pratos metálicos e deixada a arrefecer ao ar.

Análise e caracterização da resina: As resinas obtidas são analisadas em G.P.C., bem como todas as amostras recolhidas ao longo do ensaio. Para cada análise obtém-se um cromatograma, que depois de processado dá origem a uma curva de distribuição de pesos moleculares.

Das análises às amostras e à resina sólida pôde observar-se a evolução da distribuição de pesos moleculares ao longo do tempo e determinar qual o peso molecular médio final.

São calculados ainda o rendimento global do processo e os rendimentos parciais das destilações e da filtração.

Para completar a caracterização das resinas é analisado o seu ponto de amolecimento⁵ e a sua cor Gardner⁶.

6 - Apresentação e discussão de resultados

É apresentado à frente um quadro que resume as condições de operação e os principais resultados obtidos nos quatro ensaios de polimerização efectuados. Todos os ensaios foram realizados usando o mesmo monómero, o mesmo solvente e o mesmo catalisador (em quantidade que se tentou manter constante), tendo sido variada apenas a temperatura de polimerização.

Em todos os casos a temperatura foi mantida constante ao longo do curso da reacção, sendo controlada por actuação na válvula de regulação do monómero em virtude da elevada termicidade da reacção.

A temperatura escolhida para o primeiro ensaio foi de 10°C. Neste ensaio, por volta dos 200 minutos observou-se uma elevação da temperatura dentro do reactor provocada pela paragem da reacção. De facto, ao adicionar a água de paragem, que se encontra a uma temperatura mais elevada, provoca-se uma reacção algo violenta dentro do reactor fazendo com que a temperatura suba momentaneamente.

⁵ O ponto de amolecimento "Ring and Ball" mede a temperatura a que o polímero passa de rígido a viscoso. Experimentalmente essa medição é feita por colocação de um anel de polímero numa solução de glicerina a 25°C, sendo colocada por cima uma bola de metal. Por elevação gradual da temperatura o polímero vai amolecendo e a esfera pressiona-o até este cair. O ponto de amolecimento corresponde à temperatura a que o polímero toca a base do copo.

⁶ O índice de cor Gardner é uma das muitas tabelas padronizadas para a cor. Essa tabela compreende 18 cores, desde incolor (1) a castanho (18), passando por vários tons de amarelo. O polímero a analisar é dissolvido em tolueno, 50% de solvente, e colocado num tubo que é inserido no aparelho. Por um óculo observam-se a solução e o disco que contém os padrões e por comparação escolhe-se a cor que mais se assemelha à da solução.

Ao longo da reacção retirou-se um total de 19 amostras que foram posteriormente analisadas em G.P.C., para determinação das correspondentes curvas de distribuição de pesos moleculares.

Da análise desses cromatogramas verificou-se que parece existir um tempo ao fim do qual já não se favorece o crescimento do peso molecular.

A resina produzida neste ensaio tem um ponto de amolecimento bastante alto, cerca de 130°C (que reflecte um elevado peso molecular) e depois de destilada apresenta uma cor bastante clara, índice de Gardner 1-2.

A resina obtida no ensaio realizado a 20 °C tem peso molecular médio relativamente elevado (≈ 1000), ponto de amolecimento também elevado (cerca de 120°C) e um índice de cor Gardner de 4 que, apesar de não ser muito elevado, já se afasta do ideal.

No ensaio realizado a 30°C, a formação de moléculas maiores ocorreu apenas na fase inicial, tendo-se desde cedo verificado a tendência para a formação de grandes quantidades de dímero.

Quadro resumo das condições operatórias e de resultados

Temperatura de polimerização (°C)	10		20		30		50	
Quantidade de monómero (g)	607,11		607,11		607,11		607,11	
% de α -pineno no monómero	1,2		1,1		2,9		1,1	
% de β -pineno no monómero	90,3		90,2		89,5		90,4	
Quantidade de catalisador (g) $[C_2H_5AlCl_2]$	≈ 20		≈ 20		≈ 24		≈ 21	
Quantidade de solvente (ml) [tolueno]	700		700		700		700	
Nº de lavagens da resina	4		4		1		4	
Nº de filtrações da resina	2		3		1		3	
Massa final obtida (g)	784		761		685		743	
Rendimento global do processo (%)	65		51		22		44	
Código da resina	R1a	R1b	R2a	R2b	R3	R4a	R4b	
Tipo de destilação (com vapor e/ou com Iodo)	vapor	vapor Iodo	vapor	vapor Iodo	vapor	vapor	vapor Iodo	
Temperatura de destilação (°C)	200	200	200	200	200	200	200	
Rendimento da destilação (%)	52	50	36	46	26	36	35	
Índice de cor Gardner	1→2	2→1	4	4	2 ⁺	4	4	
Temperatura de amolecimento (°C)	130,5	131	119	120	92,5	118	118,5	
Peso molecular médio \overline{M}_n	2432	1500	1128	997	466	882	880	

A resina final apresenta um peso molecular médio baixo, 466, e um ponto de amolecimento também baixo, de 92.5°C. Estes resultados são consequência da pequena quantidade de catalisador activo presente no meio reaccional. De facto, a quantidade de catalisador pesada foi sensivelmente igual à do ensaio anterior mas aquando do início da reacção este aglomerou-se, formando uma "bola" que assim permaneceu durante todo o ensaio. Para evitar futuras ocorrências desta anomalia em ensaios posteriores, aumentou-se substancialmente a velocidade de agitação na fase inicial.

Relativamente à cor, a resina produzida é satisfatória, apresentando um índice de Gardner de 2⁺. É no entanto importante referir que, por falta de Azoto, nalgumas operações houve um inevitável contacto com o oxigénio atmosférico, que pode ter levado à degradação da cor.

A resina obtida a 50 °C tem peso molecular médio relativamente elevado, cerca de 880, ponto de amolecimento que ronda os 118°C e índice de cor Gardner 4.

A degradação verificada na cor não deve ser somente atribuída à elevada temperatura de polimerização, uma vez que, por falta de Azoto, houve um certo contacto com o ar durante todos os procedimentos de lavagem, filtração e destilação.

Fazendo uma apreciação global dos resultados, e tendo em conta que para 30°C os baixos valores de peso molecular e ponto de amolecimento são consequência directa da menor quantidade de catalisador utilizada, pode ver-se que o peso molecular decresce com o aumento da temperatura de polimerização. Analogamente se conclui que o ponto de amolecimento diminui com o aumento da temperatura.

Quanto à cor, as conclusões não são fáceis de tirar pois parece, à primeira vista, que não há uma relação directa entre esta e a temperatura. De facto, esta

propriedade é influenciada por múltiplos factores, desde os cuidados nas lavagens e filtrações até às condições da destilação.

Os resultados de 10, 30 e 50°C parecem levar a concluir que o aumento da temperatura degrada a cor. Porém, o resultado do ensaio a 20°C vem, à primeira vista, contrariar um pouco essa hipótese. No entanto, esse resultado pode ser explicado com base nas condições de tratamento da resina, em particular durante a destilação.

Em todos os ensaios foi preocupação prioritária manter constantes os procedimentos experimentais, por forma a minimizar a influência de outras variáveis na cor final. Sempre que possível, utilizou-se Azoto e promoveu-se uma boa injeção de vapor aquando da destilação, visto estes serem factores que se suspeita terem uma forte influência sobre a cor.

De facto, e apesar de todas as precauções tomadas, no segundo ensaio a injeção de vapor foi realizada com alguma dificuldade em virtude da elevada viscosidade da resina e da reduzida quantidade de solvente presente. A deficiente injeção de vapor e sua má distribuição pela resina podem ser os responsáveis pela degradação desta propriedade.

7 - Conclusões

O trabalho efectuado, mais do que permitir tirar conclusões definitivas e inequívocas, permite formular hipóteses e levantar algumas questões até porque as experiências realizadas foram em número reduzido.

Assim, as conclusões que o presente trabalho permitiu tirar são as seguintes:

- O aumento da temperatura provoca abaixamento do peso molecular;
- O aumento da temperatura provoca abaixamento do ponto de amolecimento;

- O aumento da temperatura leva à degradação da cor da resina;

- O rendimento global do processo diminui com o aumento da temperatura;

- Dos ensaios realizados pode concluir-se que a gama de temperaturas mais aconselhável é a compreendida entre os 10 e os 30°C;

- Todas as operações devem ser acompanhadas de cuidados especiais para evitar a degradação das propriedades da resina. É de particular importância o uso sistemático de Azoto, pois a sua influência na cor é uma vez mais comprovada, principalmente em comparação com os resultados de experiências anteriores;

- No que diz respeito à destilação, o uso de lodo não aparenta melhorar substancialmente a cor da resina;

- Uma boa injeção e distribuição de vapor na destilação conduzem a uma clarificação significativa;

- Todos os procedimentos experimentais devem ser cuidados e levados a cabo de uma forma sistemática para que os resultados finais sejam reprodutíveis;

- Pode afirmar-se que de facto o diCloroEtílalumínio é um catalisador eficiente para este tipo de reacções.

- O incidente ocorrido no terceiro ensaio, que levou a que a quantidade efectiva de catalisador activo fosse inferior ao pretendido, permite concluir que a sua concentração influencia o crescimento das cadeias. Pôde observar-se que uma diminuição na concentração conduz a resinas de menor peso molecular e a pontos de amolecimento mais baixos.

Os resultados conseguidos com o presente trabalho permitem encarar com algum optimismo a possível aplicação industrial deste tipo de catalisador.

A confirmarem-se as observações, será talvez conveniente substituir a nível industrial o "tradicional" $AlCl_3$ por este tipo de catalisadores, uma vez que conduzem a resultados satisfatórios mesmo a temperaturas elevadas e próximas da temperatura

ambiente. A operação a estas temperaturas é economicamente mais viável pois não envolve os enormes custos associados à operação a temperaturas negativas.

Uma outra vantagem significativa que este tipo de catalisador apresenta é a sua imunidade ao teor de impurezas e nível de humidade do meio.

Referências Bibliográficas

- BILLMEYER, F. W. Jr. (1984) *"Textbook of Polymer Science"*, 3rd Edition, John Wiley and Sons, New York.
- GOZENBACH, C. T.; JORDAN, M. A. & YUNIC, R. P. (1974) *"Terpene Resins"* in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol 13, 575-596.
- KENNEDY, J. P. & MARÉCHAL, E. (1981) *"Chemistry of Initiation in Carbocationic Polymerization"* in Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews, John Wiley and Sons, New York, vol 16, 123-198
- KENNEDY, J. P. & RENGACHARY, S. *"Correlation Between Cationic Model and Polymerization Reactions of Olefins"*
- KENNEDY, J. P. & SIRAVAM, S. (1973) *"Olefin Polymerization and Copolymerization with Alkylaluminium-Initiator Systems. VIII. Initiation by Electrophilic Halogens"* in J. Macromol. Sci-Chem, **A7(4)**, 969-989
- ROBERTS, W. J. & DAY, A. D. (1950) *"A Study of Polymerization of α and β pinene with Friedel-Crafts Type Catalysts"*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1226-1230.
- RUCKEL, E. R. & ARTL, H. G. (1984) *"Polyterpene Resin in 1983 Hot Melt - Part 1"*, Naval Stores Review, March/April, 4-9.