



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

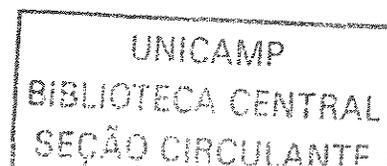
**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**MODELAGEM DA HOMOPOLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL  
LIVRE CONTROLADA EM PRESENÇA DE RADICAIS  
NITRÓXIDO**

**Paola Viviana Rosero Mesa**

**Dezembro de 2003**

**Campinas - SP**



621501.0001



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**MODELAGEM DA HOMOPOLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL  
LIVRE CONTROLADA EM PRESENÇA DE RADICAIS  
NITRÓXIDO**

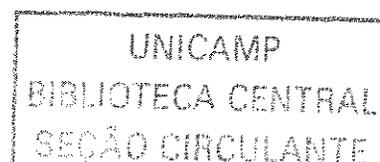
**Paola Viviana Rosero Mesa**

Orientadora: Profa. Dra. Liliâne M. Ferrareso Lona.

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Dezembro de 2003

**Campinas - SP**



UNIDADE	BC
NP CHAMADA	T/UNICAMP
	R728m
V	EX
TOMADO POR	59143
PROC.	16-P. 113/04
	<input type="checkbox"/> C <input checked="" type="checkbox"/> D
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	02/03/04
Nº CPD	

CM00194793-1

bib id 311488

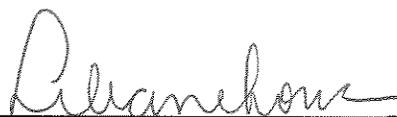
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R728m Rosero Mesa, Paola Viviana  
Modelagem da homopolimerização via radical livre controlada em presença de radicais nitróxido / Paola Viviana Rosero Mesa. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Liliane M. Ferrareso Lona.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polimerização. 2. Reatores químicos. 3. Simulação (Computadores). 4. Radicais (Química). I. Lona, Liliane M. Ferrareso. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Paola Viviana Rosero Mesa e aprovada em 19 de Dezembro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



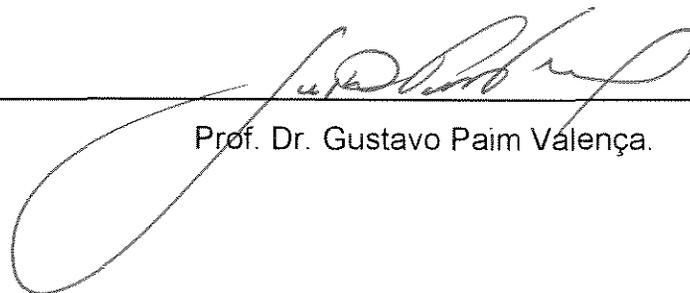
---

Prof. Dr. – Liliane Maria Ferrareso Lona.



---

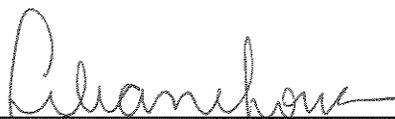
Prof. Dr. Reinaldo Guidici.



---

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Eng. Paola Viviana Rosero Mesa e aprovada pela comissão julgadora em 19 de Dezembro de 2003.



---

Orientador

Pai, não se faça a minha vontade, mas a tua.

(Lucas 22,42)



## Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos os que contribuíram, direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, não somente no aspecto profissional, mas também no plano pessoal, na que destaco a minha família, meus amados esposo, Santiago, e filho, Daniel.

Agradeço de maneira muito especial à pessoa que fez possível o andamento deste trabalho, a professora Liliane, sua excelente orientação, amizade e dedicação durante todo o transcurso do trabalho de tese.

A minha mãe, que me ensinou a trabalhar com disciplina e sabedoria, especialmente em momentos de superação profissional como este.

A Deus, que me ama e que sempre me acompanha, por ser a minha fortaleza, minha paz, minha sabedoria.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado, que possibilitou a dedicação exclusiva do trabalho de tese.

Aos amigos do laboratório LASSPQ, pelos seus conhecimentos adquiridos, sua amizade e companheirismo.

# Tabela de conteúdo

NOMENCLATURA .....	XV
RESUMO .....	XIX
ABSTRACT .....	XX
CAPÍTULO 1 .....	1
INTRODUÇÃO .....	1
1.1. IMPORTÂNCIA E JUSTIFICATIVA .....	1
1.2. OBJETIVO .....	4
1.3. ESTRUTURA DA TESE .....	5
CAPÍTULO 2 .....	7
CONCEITOS BÁSICOS .....	7
2.1. POLIMERIZAÇÃO .....	7
2.1.1. <i>Classificação do polímero</i> .....	7
2.1.1.1. Número de unidades estruturais presentes no polímero.....	7
2.1.1.2. Estrutura molecular do polímero.....	7
2.1.1.3. Mecanismo de crescimento da cadeia polimérica.....	9
2.1.1.4. Tipos de processos de polimerização.....	9
2.1.2. <i>Técnicas de Polimerização</i> .....	9
2.1.2.1. Polimerização em Massa ou “Bulk” .....	9
2.1.2.2. Polimerização em Solução.....	10
2.1.2.3. Polimerização em Emulsão.....	11
2.1.2.4. Polimerização em Suspensão.....	11
2.1.2.5. Polimerização Interfacial.....	11
2.2. POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE .....	12
2.2.1. <i>Polimerização via radical livre (FRP) vs. Polimerização via radical livre controlada (LFRP)</i> .....	12
2.3. PESOS MOLECULARES MÉDIOS DOS POLÍMEROS E A SUA DISTRIBUIÇÃO.....	13
2.3.1. <i>Peso Molecular médio Numérico <math>\overline{M}_n</math></i> .....	14
2.3.2. <i>Peso Molecular Médio Mássico <math>\overline{M}_w</math></i> .....	15
2.3.3. <i>Métodos utilizados para a determinação dos pesos moleculares</i> .....	15
2.3.3.1. Método diferencial ou Instantâneo.....	15
2.3.3.2. Método dos Momentos.....	17
2.4. CONCLUSÃO .....	19
CAPÍTULO 3 .....	20
POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE CONTROLADA: .....	20
O ESTADO DA ARTE .....	20

3.1. POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE CONTROLADA (LFRP).....	20
3.2. MECANISMOS DA POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE CONTROLADA (LFRP) .....	21
3.2.1. Polimerização radical mediante nitróxido (NMRP) .....	21
3.2.2. Polimerização radical por transferência de átomo (ATRP).....	23
3.2.3. Polimerização por transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT).....	25
3.3. RECENTES AVANÇOS NOS PROCESSOS LFRP. ....	28
3.3.1. Mecanismo NMRP.....	28
3.3.1.1. Estudos experimentais.....	28
3.3.1.2. Modelos cinéticos desenvolvidos.....	31
3.3.1.2.1. Modelo de Georges et al.....	31
3.3.1.2.2. Modelo de Fukuda et al.....	35
3.3.1.2.3. Modelo de Greszta e Matjaszewsky.....	36
3.3.1.2.4. Modelo de Boutevin e Bertin.....	37
3.3.1.2.5. Modelo de Butté et al.....	39
3.3.1.2.6. Modelo de Bonilla et al.....	40
3.3.1.2.7. Modelo de Zhang e Ray.....	41
3.3.2. Mecanismo ATRP.....	43
3.3.2.1. Estudos experimentais.....	43
3.3.3. Mecanismo RAFT.....	46
3.3.3.1. Estudos experimentais.....	46
3.4. CINÉTICA QUÍMICA ESCOLHIDA .....	48
3.4.1. Reações de iniciação.....	48
3.4.2. Reações de propagação.....	49
3.4.3. Reações de terminação bi-molecular.....	50
3.4.4. Reações de transferência de cadeia para pequenas moléculas.....	50
3.4.5. Reações de ativação-desativação.....	51
3.5. PROBLEMAS DIFUSIONAIS QUE OCORREM NA POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE. ...	52
3.5.1. A Teoria do volume livre .....	53
3.5.1.1. Efeito gel ( <i>Gel Effect</i> ).....	54
3.5.1.2. Efeito Vítreo ( <i>Glass Effect</i> ).....	55
3.5.1.3. Efeito Gaiola ( <i>Cage Effect</i> ).....	56
3.5.2. Polimerização via radical controlada (LFRP) vs. Efeitos difusionais .....	57
3.6. VARIAÇÃO DO VOLUME NAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO .....	58
3.7. CONCLUSÃO .....	58
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>59</b>
<b>MODELO DA POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE (FRP) .....</b>	<b>59</b>
4.1. INTRODUÇÃO .....	59
4.2. DESENVOLVIMENTO DO MODELO.....	59
4.2.1. Espécies presentes no sistema.....	59
4.2.2. Cinética Química.....	60
4.2.3. Balanço de Massa .....	60
4.2.3.1. Balanços de massa para cada espécie: Processo FRP.....	61
4.2.4. Desenvolvimento do peso molecular.....	65
4.2.4.1 Método diferencial ou instantâneo.....	65
4.2.4.1.1. Determinação do peso molecular instantâneo .....	65
4.2.4.1.2. Determinação do peso molecular médio .....	66

4.2.4.1.3. Determinação da distribuição do peso molecular (MWD) .....	66
4.2.4.2. Método dos momentos.....	67
4.2.4.2.1. Determinação dos pesos moleculares médios .....	68
4.3. RESOLUÇÃO DO MODELO .....	69
4.4. CASOS ESTUDO .....	70
4.4.1. <i>Poliestireno</i> .....	70
4.4.1.1 Polimerização em massa com iniciação térmica.....	70
4.4.1.2. Polimerização em massa com iniciação química.....	75
4.4.1.3. Polimerização em solução com iniciação química.....	78
4.4.2. <i>Poli-metacrilato de metila (PMMA)</i> .....	81
4.4.2.1. Polimerização em massa como iniciador químico .....	81
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	84
4.6. CONCLUSÃO .....	86
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>87</b>
<b>MODELO DA POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE CONTROLADA</b>	
<b>MEDIANTE NITRÓXIDOS (NMRP).....</b>	<b>87</b>
5.1 INTRODUÇÃO .....	87
5.2. DESENVOLVIMENTO DO MODELO.....	88
5.2.1. <i>Espécies presentes no sistema</i> .....	88
5.2.2. <i>Cinética química</i> .....	89
5.2.3. <i>Balanco de massa</i> .....	96
5.2.3.1. Balanços de massa para cada espécie: Processo NMRP.....	96
5.2.4. <i>Desenvolvimento do peso molecular</i> .....	100
5.2.4.1 Método dos momentos.....	101
5.2.4.1.1. Determinação dos pesos moleculares médios .....	101
5.3. RESOLUÇÃO DO MODELO .....	103
5.4. CASOS ESTUDO .....	105
5.4.1. <i>Poliestireno</i> .....	105
5.4.1.1 Polimerização em massa. Processo bimolecular.....	105
5.4.1.2. Polimerização em massa. Processo Monomolecular.....	112
5.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	117
5.5.1. <i>Poliestireno</i> .....	118
5.5.1.1 Polimerização em massa. Processo bimolecular.....	118
5.5.1.2. Polimerização em massa. Processo monomolecular.....	124
4.6. CONCLUSÃO .....	130
<b>CAPÍTULO 6.....</b>	<b>131</b>
<b>ANÁLISES PARAMÉTRICAS DO PROCESSO NMRP.....</b>	<b>131</b>
6.1. INTRODUÇÃO .....	131
6.2. ANÁLISES PARAMÉTRICAS .....	131
6.2.1. <i>Processo Bimolecular</i> .....	132
6.2.1.1. Temperatura do processo.....	132
6.2.1.2. Concentração inicial do radical nitróxido (AT-298) .....	134
6.2.1.3. Concentração inicial do iniciador químico.....	138
6.2.1.4. Energia de ativação da constante de ativação ( $E_{aka}$ ).....	140
6.2.1.5. Tipo de radical nitróxido.....	142

6.2.2. <i>Processo Monomolecular</i> .....	145
6.2.2.1. Temperatura de processo.....	145
6.2.2.2. Concentração inicial do agente iniciador-controlador (Noe-299) ..	148
6.2.2.3. Energia de ativação da constante de ativação $k_a$ ( $E_{ka}$ ) .....	150
6.2.2.4. Tipo de agente iniciador-controlador .....	152
6.3. CONCLUSÕES .....	154
<b>CAPÍTULO 7.....</b>	<b>156</b>
<b>CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>156</b>
7.1. CONCLUSÃO .....	156
7.2. TRABALHOS FUTUROS.....	158
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>159</b>
<b>APÊNDICE 1.....</b>	<b>167</b>
<b>CINÉTICA PROPOSTA POR BONILLA ET AL. (2002).....</b>	<b>167</b>
<b>APÊNDICE 2.....</b>	<b>168</b>
<b>CINÉTICA DO MODELO USANDO OS RADICAIS NITRÓXIDO DE BONILLA A 130°C.....</b>	<b>168</b>
<b>APÊNDICE 3.....</b>	<b>172</b>
<b>CÁLCULOS USADOS PARA OBTER PARÂMETROS CINÉTICOS PARA O PROCESSO NMRP.....</b>	<b>172</b>

## Nomenclatura

A	Constante.
ATRP	Polimerização radical por transferência de átomo ou “Atom transfer radical polymerization”.
B	Constante.
BD	Distribuição das ramificações.
BPO	Iniciador Peróxido de benzoilo.
C	Constante.
C <sub>j</sub>	j-éssimo peso total de uma cadeia polimérica de uma amostra.
CCD	Distribuição da composição do copolímero.
CSLD	Distribuição da longitude seqüência da cadeia.
CSTR	Reator contínuo de mistura perfeita.
[D]	Concentração de dímero.
[D•]	Concentração de radicais diméricos.
DT	Polimerização por transferência degenerativa ou “Degenerative transfer”.
E <sub>a</sub>	Energia de ativação.
f	Eficiência do iniciador.
f <sub>j</sub>	j-éssima fração numérica ou mássica de uma cadeia polimérica de uma amostra.
f <sub>0</sub>	Fator pré-exponencial da eficiência do iniciador.
FRP	Polimerização via radical livre convencional ou “Free-radical polymerization”.
[HNOx]	Concentração da hidroxilamida, subproduto do processo NMRP.
[I]	Concentração do iniciador.
K	Constante cinética ou parâmetro cinético.
K <sub>0</sub>	Pré-exponencial do parâmetro cinético.
K <sub>3L</sub>	Ponto onde a difusão translacional controla a reação de terminação.
K <sub>03L</sub>	Fator pré-exponencial do parâmetro cinético K <sub>3L</sub> .
E <sub>a3L</sub>	Energia de ativação do parâmetro cinético K <sub>3L</sub> .
K <sub>a</sub>	Constante cinética da reação de ativação (processos NMRP e ATRP)

$K_d$	Constante cinética da reação de decomposição do iniciador.
$K_{da}$	Constante cinética da reação de desativação (NMRP, ATRP).
$K_{dim}$	Constante cinética da reação de dimerização.
$K_{ex}$	Constante cinética da transferência de cadeia do agente de transferência, X, no processo RAFT.
$K_{fT}$	Constante cinética da reação de transferência de cadeia de moléculas pequenas.
$K_{h3}$	Constante cinética da reação adicional para formação de radicais díméricos.
$K_{ia}$	Constante cinética de iniciação térmica.
$K_{iaglobal}$	Constante cinética de iniciação térmica (Hamielec&Hui).
$K_p$	Constante cinética da propagação.
$K_{p0}$	Fator pré-exponencial da constante cinética de terminação.
$K_{p''}$	Constante cinética da reação de reiniciação.
$K_t$	Constante cinética da terminação global.
$K_{to}$	Fator pré-exponencial da constante cinética da terminação.
$K_{tc}$	Constante cinética da terminação por combinação.
$K_{td}$	Constante cinética da terminação por desproporcionamento.
LFRP	Polimerização via radical livre controlada ou "Living free-radical polymerization".
$M$	Concentração de monômero.
$M_0$	Concentração de monômero a $t = 0$ .
$m$	Constante.
$[M \bullet]$	Concentração de radicais monoméricos.
MI	Índice de fluidez ou "melt index".
$M_j$	j-ésimo peso molecular de uma cadeia polimérica de uma amostra.
MW	Peso molecular.
$MW_M$	Peso molecular mássico do monômero.
$Mn_{inst}$	Peso molecular numérico instantâneo.
$MW_{inst}$	Peso molecular instantâneo.
$\overline{Mn}$	Peso molecular numérico médio.
$\overline{Mw}$	Peso molecular mássico médio.

M <sub>w</sub> crit	Peso molecular crítico do polímero.
MWD	Distribuição de peso molecular.
n	Momento.
n <sub>j</sub>	j-ésimo tamanho de uma cadeia polimérica de uma amostra.
NMRP	Polimerização radical mediante nitróxidos ou "Nitroxide mediated radical polymerization".
[NO <sub>x</sub> •]	Concentração do radical nitróxido estável.
[P]	Concentração do polímero.
PDI	Índice de polidispersidade.
PMMA	Poli(metilmetacrilato).
PS	Poli(estireno).
PS-TEMPO	Polímero dormente com um peso molecular muito pequeno (< 2000 g/mol) para iniciar o processo monomolecular do NMRP.
PVC	Poli(cloreto de vinila).
R	Constante cinética dos gases.
[R•]	Concentração de radicais ativos ou polímero vivo.
[R <sub>n</sub> •]	Concentração de radicais primários do iniciador.
R <sub>p</sub>	Taxa de polimerização.
R <sub>tc</sub>	Taxa de terminação por combinação.
R <sub>td</sub>	Taxa de terminação por desproporcionamento.
R <sub>f</sub>	Taxa de transferência de cadeia.
RAFT	Polimerização por transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação ou "reversible addition-fragmentation transfer chain".
R-Br	Concentração total das cadeias dormentes no processo ATRP.
R-X	Concentração das cadeias dormentes nos processos DT e RAFT.
[RONx]	Concentração das cadeias dormentes no processo NMRP.
T	Temperatura do sistema.
t	Tempo do processo de polimerização.
[Z•]	Concentração de radicais de moléculas pequenas.
TEMPO	2,2,6,6, tetramethyl-1-piperidinoxyl.
T <sub>g</sub> <sub>i</sub>	Temperatura de transição vítrea de componente i
V <sub>T</sub>	Volume total da molécula polimérica.

$V_{0\text{molécula}}$	Volume ocupado pela molécula.
$V_0$	Volume da mistura monômero-polímero a $t=0$ .
$V$	Volume da mistura monômero-polímero a uma conversão dada.
$V_{\text{free}}$	Volume livre da molécula polimérica.
$V_{\text{free}i}$	Volume livre do componente $i$ .
$V_{\text{fcrit}}$	Volume livre crítico para o efeito gel.
$V_{\text{fcrit}1}$	Volume livre crítico para o efeito vítreo.
$V_{\text{fcrit}2}$	Volume livre crítico para o efeito gaiola.
$W(r)$	Fração mássica de cadeias de longitude $r$ .
$w_j$	$j$ -éssima fração mássica da molécula com peso molecular $M_j$ .
$x$	conversão do monômero.
$X$	Concentração do agente de transferência de cadeia para o processo DT e RAFT.
$x_j$	$j$ -éssima fração numérica da uma cadeia polimérica de uma mostra.
$[Z]$	Concentração de moléculas pequenas (monômero, iniciador, solvente, inibidor, retardador, agente de transferência de cadeia).

### Símbolos

$\lambda$	Polímero vivo.
$\mu$	Polímero morto.
$\delta$	Polímero Dormente.
$\rho_M$	Densidade do monômero.
$\rho_P$	Densidade do monômero.
$\varepsilon$	Fator de contração da mistura monômero-polímero.
$\alpha_i$	Coefficiente de expansão térmica do componente $i$ .
$\phi_i$	Fração volumétrica do componente $i$ .

### Índices

$i$	Monômero, solvente, polímero
$r, s$	Longitude da cadeia polimérica.
$/$	tipo de reação.

## Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo matemático para a polimerização via radical livre controlada em presença de radicais nitróxidos (NMRP), que inclui a obtenção dos pesos moleculares médios e o índice de polidispersidade para polímeros de estrutura linear. Por ser a polimerização via radical livre (FRP) uma das polimerizações mais estudadas, este trabalho contemplou o estudo do processo FRP em sistemas homogêneos como base para a modelagem da polimerização via radical livre controlada (LFRP). A LFRP se destaca por ser capaz de obter polímeros com polidispersidade perto de 1,0 e distribuições de peso molecular estreitas. Existem diferentes mecanismos LFRP, dos quais se destaca o mecanismo NMRP, o qual consegue obter polímero com peso molecular controlado mediante a adição de um radical nitróxido à polimerização via radical livre, gerando uma reação reversível capaz de bloquear as cadeias em crescimento. Para obtenção dos pesos moleculares médios e a distribuição do peso molecular (MWD) no processo FRP, foram utilizados o método instantâneo e o método dos momentos; já no novo processo (NMRP) foi usado o método dos momentos para a obtenção dos pesos moleculares médios e o índice de polidispersidade. O modelo matemático foi baseado nas constantes cinéticas de taxa e na teoria do volume livre para o processo FRP e nas constantes cinéticas no processo NMRP. Os resultados foram comparados com dados experimentais para avaliar o modelo. Como casos estudo foram analisadas as polimerizações de estireno e de metilmetacrilato para o processo FRP e as polimerizações de estireno no processo NMRP.

Os resultados de validação obtidos mostraram que o modelo sugerido é capaz de modelar o processo monomolecular e bimolecular NMRP a diferentes condições de temperatura e concentração de espécies. Os resultados do modelo também mostraram como no processo NMRP, a espécie polimérica morta surge de radicais poliméricos que não conseguem ser capturados no processo. Foi mostrado como radicais nitróxidos menos estáveis geram resultados mais favoráveis em termos de produtividade e qualidade de produto.

## Abstract

A practical methodology for the computer modeling of number- and weight-averages molecular weight and molecular weight distribution of polymer with linear structure obtained from nitroxide mediated radical polymerization (NMRP) has been developed. Since free-radical polymerization (FRP) is one of the most important chain-growth polymerization, this work embraces a free-radical polymerization in homogeneous systems as reference point to model the “living” free-radical polymerization. The “living” free-radical polymerization (LFRP) emphasizes the production of polymers with highly controlled structures, narrows MWD and polydispersity index closed to 1.0. Different mechanisms have been proposed to carry out LFRP, among them, Nitroxide-mediated radical polymerization (NMRP), which attains polymers with controlled molecular weight by mediated nitroxide radicals acting as trapping agent, in which the polymer chain that is growing are reversibly trapped. To obtain number- and weight-averages molecular weight and molecular weight distributions (MWD) for FRP process the instantaneous and moments methods were used. On the other hand, for the process NMRP the method of moments was used to obtain the number- and weight-averages molecular weight and polydispersity index. The mathematical model was based on kinetics constant rates and free-volume theory for FRP and kinetics constant rates for NMRP. Simulations were compared with experimental data to validate the model. Styrene and methylmethacrylate was analyzed as cases studies for FRP process and styrene polymerization for NMRP process.

The model was able to modeling monomolecular and bimolecular NMRP process to different conditions of temperature and species concentrations. It showed the dead polymer chain appear by live polymeric chain not captured by nitroxide radicals in the NMRP process. Then, NMRP can obtain “living” characteristic if exists enough quantity of nitroxide radical. This permits the radicals created to be captured. Nitroxide radicals more unstable generate best results in relation to productivity and product quality.

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1. Importância e Justificativa.

A necessidade de produzir polímeros com macroestruturas mais definidas é hoje o pilar de muitas investigações científicas. Nos dias atuais é bem evidenciado que os processos de polimerização não produzem polímeros uniformes, gerando assim, ao longo do processo, macromoléculas com diferentes comprimentos e pesos. A não uniformidade da amostra polimérica leva a diversos valores de pesos moleculares, causando a produção de polímeros com propriedades não uniformes, o que torna necessário caracterizar o polímero não só a partir de seus pesos moleculares médios (numérico e mássico), mas também através da distribuição de seu peso molecular (MWD). Obtenção de MWD mais estreitas significa que o polímero apresenta uma faixa de peso molecular menor e, portanto o polímero consegue ter uma macroestrutura mais definida.

Até meados dos anos 90's, a polimerização via radical livre (FRP) era um tipo de polimerização que se caracterizava por produzir polímeros com as seguintes características: pesos moleculares médios elevados ( $1 \times 10^5$ - $1 \times 10^6$ ) desde o começo da polimerização, índice de polidispersidade (PDI) maior ou igual a 1,5 e larga distribuição de peso molecular (MWD). Se fosse necessário produzir um polímero com uma estrutura mais definida, normalmente se optava pela polimerização aniônica, que é capaz de produzir polímeros com um peso molecular controlado, PDI próximos de 1,0 (1,1 – 1,2) e MWD estreitas.

A FRP é importante porque é o tipo de polimerização mais aplicado na indústria e seu mecanismo cinético, o qual consta basicamente das reações de iniciação, propagação, terminação e de transferência de cadeia, é o mais estudado. Outra vantagem do processo FRP é que as reações são mais robustas a impurezas. A polimerização aniônica é, entretanto, denominada polimerização controlada ou "living polymerization", porque ela não experimenta terminação ou transferência de cadeia, ou seja, seu mecanismo inclui só as reações de iniciação

e propagação e tem como principal desvantagem a necessidade de ser realizada em um meio com alto grau de pureza, na ausência de inibidores, fazendo da polimerização aniônica um processo altamente custoso e pouco prático industrialmente.

A partir de 1993, na busca de novos processos, Georges et al. criam um novo tipo de polimerização via radical livre, que envolve a adição de um agente (radical nitróxido) capaz de produzir polímeros com pesos moleculares que aumentam linearmente com o tempo, com PDI próximo de 1,0 (menor que 1,5) e MWD estreitas. Com esta descoberta, se cria um novo processo de polimerização via radical livre, que hoje é denominado polimerização via radical livre controlada (LFRP) ou "Living free-radical polymerization".

LFRP pode ser obtido basicamente a partir de três mecanismos: polimerização via radical livre mediante nitróxidos (NMRP), polimerização via radical por transferência de átomo (ATRP) e polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT).

A polimerização via radical livre controlada ou LFRP é um processo de polimerização via radical livre que envolve a adição de um agente capturante, o qual é capaz de produzir uma reação reversível de ativação-desativação, que produz um equilíbrio entre os radicais poliméricos em crescimento e os diferentes tipos de polímeros dormentes. Esta reação é encarregada também de diminuir a concentração de radicais poliméricos, o que faz com que as reações de terminação molecular e de transferência sejam diminuídas, mas não eliminadas do mecanismo. Os processos LFRP combinam as vantagens da química da polimerização via radical livre com as capacidades da polimerização controlada ou "living polymerization". Desta forma, a importância de estudar mecanismos LFRP é evidente, pois são técnicas promissoras na obtenção de polímeros com estrutura macromolecular definida.

Como vemos então, a indústria dos polímeros vem evoluindo e o papel dos cientistas/engenheiros é de acompanhar essas mudanças e de se antecipar

na proposta de soluções. Certamente a modelagem matemática é uma das ferramentas que permitem conhecer melhor nosso processo (Dube et al., 1997) com o objetivo de gerar produtos que possam atingir as necessidades do mercado.

Características desejáveis dos polímeros (p.e. tenacidade ou resistência mecânica) são derivadas do fato que as moléculas têm uma grande massa molar ou peso molecular (Ward, 1983 e Bicerano, 1993). Com base nesta afirmação, poderia ser dito que um aumento grande na massa molecular geraria um aumento na tenacidade e na resistência mecânica. Em princípio isso seria verdade, mas a relação entre propriedade e massa molar não é linear, pois as propriedades mecânicas dos polímeros são função da arquitetura macromolecular, dos aditivos posteriores ao processo, orientação, histórico de processo e histórico térmico; mais muito em especial da arquitetura macromolecular.

O estudo da arquitetura macromolecular (massa molar ou peso molecular, distribuição de peso molecular (MWD), distribuição da composição do copolímero (CCD), distribuição do tamanho de cadeia (CSLD), distribuição das ramificações (BD), esteroirregularidade), a qual depende muito da natureza química do monômero, do mecanismo de polimerização, do estado físico do sistema que reage e da configuração do tipo de reator, nos permite obter uma primeira predição das características finais do polímero (Kiparissides, 1996).

Medições de peso molecular (MW) e distribuição de peso molecular (MWD) nos processos de polimerização podem ser consideradas um grande passo no controle objetivo para a regulação das propriedades de uso final (Rudin, 1982), mas as dificuldades encontradas em prover estas medições são de maior ordem; por isso industrialmente muitas vezes infere-se a medida do peso molecular (MW). Um exemplo da inferência no MW é a chamada medição on-line do índice de fluidez ou "melt index" (MI) relacionando a fluidez ou viscosidade da solução com o MW.

O controle de qualidade do polímero no laboratório pode ser feito a partir de instrumentos que indicam MW e MWD diretamente. A técnica mais comum é a Cromatografia de Permeação de Gel ou "Gel Permeation Chromatography" (GPC), mas a utilização do GPC "on-line" gera diversos problemas operacionais como manutenção, problemas de tomada de amostra, problemas de calibração associada com qualquer processo de aplicação cromatográfica, além do tempo requerido para fazer uma análise (pelo menos 10 minutos para o cálculo de MW e tempo consideravelmente superior para o cálculo da MWD).

A predição do MW e MWD, a qual se fundamenta na modelagem do reator de polimerização, não só dá uma informação mais precisa sobre o polímero, mas também nos dirige a definir a configuração apropriada do reator e políticas operacionais ótimas em problemas de processos altamente exotérmicos, e de alta viscosidade. Os pesos moleculares médios e a sua distribuição podem ser determinados mediante o método instantâneo e o método dos momentos. O primeiro método assume que uma vez formado o polímero, as moléculas do polímero são inertes, portanto, não fazem parte nas reações, não havendo reações de transferência de cadeia para o polímero. O método dos momentos, pelo contrário, é um método que não tem restrição e que pode ser usado para determinar os pesos moleculares médios das distintas espécies poliméricas que podem estar presentes na polimerização, como é o caso da polimerização via radical livre controlada, o qual produz uma nova espécie polimérica: o polímero dormente.

## **1.2. Objetivo**

O objetivo desta pesquisa foi o desenvolvimento de um modelo rigoroso da polimerização via radical livre controlada em presença de radicais nitróxidos (NMRP) em fase homogênea para a produção de polímeros com estrutura controlada e a sua caracterização. Para a compreensão do modelo NMRP, o processo FRP também foi estudado. As modelagens do processo FRP e NMRP foram baseadas, nas constantes cinéticas de taxa e na teoria do volume livre (no caso FRP) e nas constantes cinéticas de taxa (no caso NMRP).

Dentro dos objetivos complementares estão:

1. Fazer a modelagem matemática das reações de polimerização via radical livre (FRP) para homopolímeros lineares incluindo os efeitos difusionais.
2. Fazer o cálculo para o desenvolvimento do MW, PDI e MWD para o processo FRP.
3. Fazer a modelagem matemática das reações de polimerização via radical livre controlada para homopolímeros lineares incluindo a reação de ativação-desativação e as demais reações adicionais.
4. Fazer o cálculo para o desenvolvimento do MW e PDI para o processo LFRP escolhido (NMRP).
5. Validar os modelos com dados experimentais presentes na literatura.
6. Realizar um estudo paramétrico do processo NMRP que sirva de base para futuros trabalhos de otimização e de geração de políticas operacionais.

Como casos estudo foram analisadas as polimerizações de estireno e metilmetacrilato para o processo FRP e polimerizações de estireno para o processo NMRP.

### **1.3. Estrutura da Tese**

A tese é compreendida de 7 capítulos. No Capítulo 1, se explica a importância da polimerização via radical livre controlada hoje, a importância da modelagem deste tipo de processo e a determinação de suas propriedades na procura de materiais com funções específicas. Enunciam-se também os objetivos do trabalho a serem alcançados.

No capítulo 2, se expõe alguns conceitos básicos sobre a polimerização, mostrando o lugar que ocupa a polimerização via radical livre controlada dentro do contexto geral da polimerização, como também as técnicas de polimerização existentes. Explica-se também o conceito do peso molecular e da distribuição do peso molecular junto aos métodos utilizados para sua determinação.

No capítulo 3, realiza-se uma revisão bibliográfica sobre a polimerização via radical livre controlada, seus diferentes mecanismos cinéticos e os principais avanços deste tipo de polimerização. Determinam-se também as limitações difusionais nas reações de polimerização e suas implicações na LFRP e o mecanismo cinético escolhido (NMRP) para o desenvolvimento do modelo na tese.

O desenvolvimento do modelo para os processos FRP e NMRP é mostrado nos capítulos 4 e 5. O mecanismo cinético, as equações de balanço de massa, balanço populacional de espécies poliméricas, o desenvolvimento do peso molecular a partir destes balanços, assim como as equações correspondentes ao método dos momentos são apresentadas nos capítulos 4 e 5. Parâmetros cinéticos necessários para a modelagem também são adicionados. Nestes capítulos, se apresentam os resultados da simulação e a validação do modelo com dados experimentais da literatura.

Um estudo paramétrico do processo NMRP com o objetivo de determinar as principais variáveis e parâmetros influentes neste processo é mostrado no capítulo 6. O estudo paramétrico irá orientar o desenvolvimento de futuros trabalhos de otimização do processo NMRP, que visariam a minimização do tempo de polimerização, mantendo a polidispersidade e a MWD em valores baixos.

Finalizando, o capítulo 7 apresenta as conclusões sobre o trabalho realizado e a proposta de trabalhos futuros.

## Capítulo 2

# Conceitos básicos

### 2.1. Polimerização

A *Polimerização* é um conjunto de reações onde pequenas moléculas chamadas “monômeros” reagem por distintos mecanismos para formar moléculas grandes chamadas “polímeros”. O *polímero* é uma macromolécula com um peso molecular da ordem de  $10^3$  a  $10^6$ , em cuja estrutura se encontram repetidas unidades químicas simples conhecidas como meros. Os processos de polimerização são caracterizados por sua grande complexidade, devido principalmente às reações laterais que ocorrem durante este processo, aos efeitos difusionais presentes e à própria reação principal da polimerização, com suas diversas etapas envolvendo o crescimento das cadeias. Os processos de polimerização não produzem polímeros uniformes, gerando assim macromoléculas com diferentes tamanhos ao longo do processo.

#### 2.1.1. Classificação do polímero

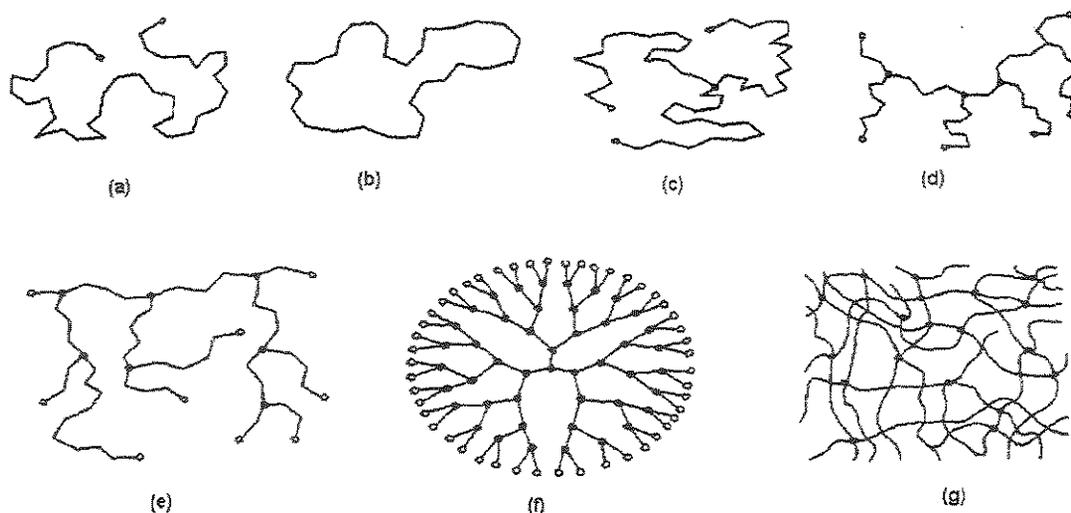
O polímero pode ser classificado de acordo com os seguintes critérios (Kiparissides, 1996):

##### 2.1.1.1. Número de unidades estruturais presentes no polímero.

Por este critério o polímero é classificado como homopolímero e copolímero. *Homopolímero* é o polímero que possui na sua estrutura só uma unidade repetitiva e, portanto é derivado de um monômero só, já o *copolímero* contém unidades estruturais (unidade repetitiva) de dois ou mais precursores diferentes.

##### 2.1.1.2. Estrutura molecular do polímero.

Classifica-se em linear, cíclica, estrela (“star-like”), escova (“comb-like”), ramificada, dendrímica (“dendrimer”) e reticulada ou cruzada (“crosslinking”) (Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Representação esquemática dos polímeros de acordo com sua estrutura molecular. a) cadeia linear, b) macromolécula cíclica, c) macromolécula "star-like", d) cadeia polimérica "comb-like", e) cadeia ramificada aleatoriamente ("graft"), f) "dendrimer", g) rede polimérica ou polímero reticulado. (Kiparissides, 1996).

*Polímero linear* é aquele no qual cada unidade repetitiva é unida somente a outras duas. Poliestireno (PS) e Polimetilmetacrilato (PMMA) são chamados polímeros lineares, no entanto, eles contêm pequenas ramificações as quais são parte da estrutura monomérica. *Polímero ramificado* é aquele no qual as unidades repetitivas não são unidas num arranjo linear em função de que pelo menos um dos monômeros tem funcionalidade (quantidade de grupos funcionais no monômero) maior do que dois (p.e. glicerol) ou quando o processo de polimerização produz pontos ramificados no polímero (quando o acetato de vinila é polimerizado via radical livre, o polímero produzido contém ramificações que não estão presentes no monômero e algumas unidades repetitivas se unem a esses monômeros residuais). *Polímero reticulado* é um polímero ramificado e interconectado entre si. A funcionalidade média da mistura de monômeros é maior do que dois, o que gera estruturas em malha em reações a altas conversões. Os polímeros reticulados podem ser feitos por polímeros lineares ou ramificados interconectados e o processo utilizado para fazer isso é chamado "cross-linking". *Polímeros "dendrimer"* são formados por oligômeros multifuncionais e moléculas poliméricas por adição de cadeia ou por grupos funcionais finais formando

polímeros em rede em 3-D, os pontos “crosslinkados” devem ser pelo menos trifuncionais. *Polímeros “star-like” e “comb-like”*, entretanto, são formados por oligômeros bifuncionais.

#### **2.1.1.3. Mecanismo de crescimento da cadeia polimérica.**

Classifica-se em polimerização por policondensação e por poliadição. A *Policondensação* é o mecanismo pelo qual os polímeros são formados por monômeros bi- ou polifuncionais e a reação envolve a eliminação de pequenas moléculas; na reação não há a distinção entre iniciação, propagação e terminação, e MW elevados ( $1-2 \times 10^4$ ) são obtidos a conversões perto de unidade. A *Poliadição* é o mecanismo formado por reações em cadeia onde são observadas de forma distinta as etapas de iniciação, propagação e terminação com velocidades e mecanismos diferentes. Iniciada a cadeia, seu crescimento é muito rápido e, portanto já a baixas conversões ( $x=0,1$ ), são obtidos elevados MW ( $10^5-10^6$ ). As espécies que reagem possuem centros ativos íons ou radicais. Portanto, o mecanismo pode ser feito por um radical (FRP e LFRP) o por um íon (polimerização aniônica, catiônica, catalisadores por coordenação).

#### **2.1.1.4. Tipos de processos de polimerização.**

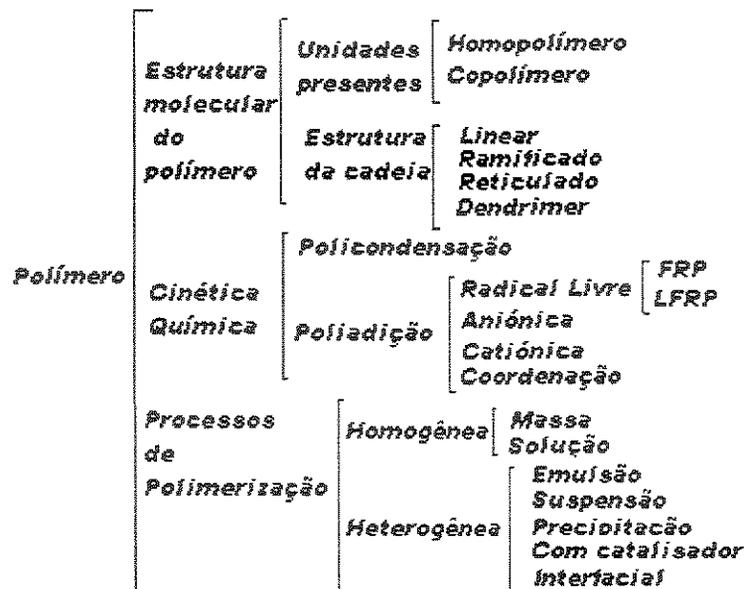
São classificados os processos em fase homogênea e em fase heterogênea. Em fase homogênea compreende as técnicas de polimerização em massa e solução. Em fase heterogênea compreendem-se as técnicas de polimerização em emulsão, suspensão, precipitação, polimerização com catalisador sólido, polimerização interfacial.

Um esquema geral da classificação se observa na Figura 1.2.

### **2.1.2. Técnicas de Polimerização**

#### **2.1.2.1. Polimerização em Massa ou “Bulk”**

Consiste basicamente de monômero, iniciador e agente de transferência de cadeia e a sua iniciação pode ser química, térmica ou por radiação.



**Figura 1.2.** Classificação do polímero.

Nesta polimerização, o solvente do processo é o próprio monômero, e a alta concentração de monômero faz que a reação seja fortemente exotérmica, a viscosidade cresce rapidamente e se dificulta o processo de transferência de calor, causando variações no MW e gerando uma MWD ampla. A MWD é ampla devido a autoaceleração e ao aumento de temperatura a altas conversões (McGreavy, 1994). Técnica ideal para obter polímeros com MW elevados e muito puros. Poliestireno (PS) e polimetilmetacrilato (PMMA) são polímeros solúveis nos seus próprios monômeros. Quando o polímero é insolúvel no monômero, a polimerização em massa se dá em fase heterogênea (p.e. polimerização de PVC).

#### **2.1.2.2. Polimerização em Solução.**

Nesta polimerização, usa-se além do monômero e iniciador químico, um solvente para o monômero ou co-monômeros, que pode ser ou não um solvente para os polímeros. O solvente aumenta o coeficiente de transferência de calor do sistema e diminui a viscosidade do sistema, mas pode agir como agente de transferência de cadeia, diminuindo o peso molecular do polímero (Fernandes, 1999). É adequado para obter MW com valores entre 2000 – 20000, valores menores que os obtidos com a técnica de polimerização em massa. Quando o monômero é solúvel no solvente, mas o polímero não é solúvel na solução monômero-solvente,

tem-se uma polimerização em solução em fase heterogênea. Isto é típico em muitas polimerizações via coordenação (o monômero é inserido entre a molécula em crescimento e o iniciador em presença de catalisadores Ziegler-Natta) de poliolefinas.

#### **2.1.2.3. Polimerização em Emulsão**

Técnica que utiliza iniciador (agente gerador de radicais solúvel em água) e um emulsificante (sistema surfactante 1-3%) em um meio (não solvente), geralmente água. Nesta concentração de surfactante, tende-se a formar micelas, as quais possuem uma parte hidrofóbica (voltada ao interior) e uma parte hidrofílica (voltada ao exterior). Depois disto, é adicionado o monômero, o qual se difunde no interior da micela. A polimerização ocorre nas micelas chegando a  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  mm de diâmetro, e termina quando um segundo agente gerador de radicais adentra a micela.

#### **2.1.2.4. Polimerização em Suspensão**

Uma das formas de remover o calor gerado pela reação na polimerização em massa é quando se faz a suspensão do monômero na forma de gotas (0,01–1,0 mm de diâmetro) em um líquido inerte e não solvente (água). O iniciador deve ser solúvel no monômero, para evitar coalescência das gotículas viscosas do monômero–polímero. Uma suspensão é termodinamicamente instável, precisando-se manter agitação contínua, além de agentes de suspensão.

#### **2.1.2.5. Polimerização Interfacial**

Na polimerização interfacial, o crescimento da macromolécula é feito em fase orgânica, indicando que o composto de hidrogênio ativo, o qual é iniciado na fase orgânica, é a entidade migratória. Ocorre quando a reação é conduzida na interface dos solventes, cada um contendo um dos monômeros. É preciso a remoção contínua do polímero precipitado entre as duas camadas líquidas, a qual é feita por agitação.

## **2.2. Polimerização via radical livre**

A polimerização via radical livre pode ser levada a cabo a partir de dois processos: a polimerização via radical livre convencional (FRP) e a polimerização via radical livre controlada (LFRP).

### **2.2.1. Polimerização via radical livre (FRP) vs. Polimerização via radical livre controlada (LFRP)**

A polimerização via radical livre (FRP) é o processo mais usado na síntese de polímeros. Sua versatilidade cinética faz dele o processo de polimerização mais estudado. Ela consta normalmente de quatro reações básicas: iniciação, propagação, terminação bi-molecular e de transferência de cadeia.

Desde os anos 90s, pesquisas têm sido feitas para fazer deste processo um processo mais qualitativo em termos do produto. A polimerização via radical livre se caracterizou até então, em dar um polímero com uma polidispersidade (relação entre o peso molecular mássico e o peso molecular numérico) maior de 1,5, MW muito variável durante todo o processo de polimerização e larga MWD principalmente quando a cinética é controlada pela difusão. PDI menor e MWD mais estreitas conseguiram ser obtidas em polimerizações iônicas (chamadas também polimerizações controladas ou “living polymerization”) onde era possível conseguir “living conditions” ou seja, era possível gerar um polímero na ausência de reações de terminação bi-molecular e de transferência, assim a cadeia polimérica podia continuar crescendo até o consumo total do monômero. Nas polimerizações iônicas ocorrem segundo uma seqüência de etapas em que radicais iônicos estão presentes em todas as etapas, o que faz o processo muito sensível a impurezas, água, resíduos de inibidores ou oxigênio, tornando complexa sua aplicação em nível industrial.

Na tabela 1.1 mostram-se as principais características dos processos FRP e LFRP. Mais detalhes sobre o LFRP serão apresentados no Capítulo 3.

**Tabela 1.1.** Principais características dos processos FRP e LFRP.

Processo FRP	Processo LFRP
<u>Cinética química</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Iniciação</li> <li>- Propagação</li> <li>- Terminação</li> <li>- Transferência de cadeia</li> </ul>	<u>Cinética química</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Iniciação</li> <li>- Propagação</li> <li>- Terminação</li> <li>- Transferência de cadeia</li> <li>- Reação de ativação-desativação</li> <li>- Reações adicionais</li> </ul>
<u>Propriedades do polímero:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- MW elevados (<math>1 \times 10^5</math>-<math>1 \times 10^6</math>) inclusive desde o começo da polimerização.</li> <li>- MW variável durante todo o processo de polimerização.</li> <li>- PDI maior ou igual a 1,5 para homopolímeros lineares.</li> <li>- Largas MWD.</li> </ul>	<u>Propriedades do polímero:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- MW aumenta linearmente com o tempo em quase toda faixa de conversão.</li> <li>- O valor do MW pode ser conhecido antes do começo da polimerização, sempre e quando se controle a polimerização.</li> <li>- PDI próximos de 1,0 (1,1-1,4) para homopolímeros lineares</li> <li>- Estreitas MWD</li> </ul>
<u>Limitações difusionais:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- A cinética é controlada pelos efeitos difusionais.</li> </ul>	<u>Limitações difusionais:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- A cinética pode ser controlada pelos efeitos difusionais. Não se tem evidencia clara do contrário.</li> </ul>
<u>Impurezas:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- O processo não é muito sensível a impurezas, água, e outros inibidores.</li> </ul>	<u>Impurezas:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>- O processo não é muito sensível a impurezas, água, e outros inibidores.</li> </ul>

### 2.3. Pesos Moleculares médios dos polímeros e a sua distribuição.

A distribuição dos tamanhos das moléculas numa amostra polimérica é usualmente expressa como proporções (tamanhos, pesos, etc.) de uma amostra com determinado peso molecular (Rudin, 1982). Informações mais condensadas (p.e. tendência central da distribuição) permitem dar uma idéia geral da distribuição. Os valores médios destas distribuições (com base no peso ou no tamanho) são baseados na média ponderada.

Para definir a média ponderada de A, assume-se uma unidade de volume de uma amostra de N moléculas poliméricas que compreendem  $n_1$  moléculas de peso molecular  $M_1$ ,  $n_2$  moléculas de peso molecular  $M_2$ , até  $n_j$  moléculas de peso molecular  $M_j$ . A média ponderada do peso molecular A é dada pelo total de uma quantidade medida dividida pelo número total de elementos.

$$A = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots + n_j M_j}{N} = \frac{n_1}{N} M_1 + \frac{n_2}{N} M_2 + \dots + \frac{n_j}{N} M_j \quad (2.1)$$

Onde  $n_1 + n_2 + \dots + n_j = N$ . Se  $\frac{n_j}{N}$  (proporção da amostra com peso molecular  $M_j$ ) é definida como  $f_j$ , a equação (2.2) pode ser escrita como:

$$A = f_1 M_1 + f_2 M_2 + \dots + f_j M_j = \sum_{j=1} f_j M_j \quad (2.2)$$

A equação (2.2) define a média ponderada da distribuição de peso molecular. Os pesos moleculares médios enunciados neste trabalho podem ser definidos por esta equação.

### 2.3.1. Peso Molecular médio Numérico $\overline{Mn}$

Se a proporção da equação (2.2) é definida como número de moléculas de um tamanho específico ou, normalizada, a fração molar numérica, então a somatória das proporções define o Peso Molecular Médio Numérico. Se  $x_j$  é a fração de molécula com peso molecular  $M_j$ , substituindo  $x_j$  por  $f_j$  na equação (2.2) tem-se:

$$A = \sum_j x_j M_j = \overline{Mn} \quad (2.3)$$

Definições equivalentes:

$$x_j = \frac{n_j}{N} = \frac{n_j}{\sum n_j} \quad (2.4)$$

$$\overline{Mn} = \frac{\sum n_j M_j}{\sum n_j} \quad (2.5)$$

Onde  $n_j$  é o número de moléculas poliméricas por unidade de volume da amostra com peso molecular  $M_j$ . Se  $C_j$  é o peso total de  $n_j$  moléculas, cada uma com peso molecular  $M_j$ , então  $w_j$  corresponde à fração.

$$C_j = n_j M_j \quad (2.6)$$

$$w_j = \frac{C_j}{\sum C_j} = \frac{n_j M_j}{\sum n_j M_j} \quad (2.7)$$

Portanto:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum C_j}{\sum \frac{C_j}{M_j}} = \frac{1}{\sum \frac{w_j}{M_j}} \quad (2.8)$$

### 2.3.2. Peso Molecular Médio Mássico $\overline{Mw}$

Se a proporção da equação (2.2) é definida agora como a fração molar mássica, então a somatória das proporções define o Peso Molecular Médio Mássico. Se  $w_j$  é a fração de molécula com peso molecular  $M_j$ , substituindo  $w_j$  por  $f_j$  na equação (2.2) tem-se:

$$A = \sum_j w_j M_j = \overline{Mw} \quad (2.9)$$

Definições equivalentes:

$$\overline{Mw} = \frac{\sum C_j M_j}{\sum C_j} = \frac{\sum M_j^2 n_j}{\sum M_j n_j} \quad (2.10)$$

Um gráfico de  $w_j$  vs.  $M_j$  geraria uma curva de distribuição mássica diferencial, ao passo que  $x_j$  vs.  $M_j$  geraria uma curva de distribuição numérica diferencial.

### 2.3.3. Métodos utilizados para a determinação dos pesos moleculares.

#### 2.3.3.1. Método diferencial ou Instantâneo

Este método assume que uma vez formado o polímero, as moléculas do polímero são inertes, portanto, as reações de transferência de cadeia para o polímero não são consideradas. Esta primeira aproximação foi feita por

Stockmayer (1945), que deriva a distribuição instantânea para polímeros lineares, assumindo que o monômero que se une à cadeia polimérica tem sempre o mesmo peso molecular.

O método instantâneo consegue definir os pesos moleculares médios numérico e mássico e a distribuição do peso molecular instantânea através de números adimensionais  $\tau$  e  $\beta$ . Eles são obtidos a partir do balanço populacional dos radicais até se obter uma equação generalizada dos radicais de tamanho  $r$ . Aplicando a hipótese de estado estacionário (SSH) a esta equação obtemos os números adimensionais.

Para um polímero linear obtido a partir de uma cinética química que inclua reações de iniciação, propagação, terminação e reações de transferência, os números adimensionais  $\tau$  e  $\beta$  são definidos como (Hamielec e Tobika, 1992):

$$\tau = \frac{R_{td} + R_f}{R_p} \quad (2.11)$$

$$\beta = \frac{R_{tc}}{R_p} \quad (2.12)$$

Onde:

$R_{td}$  = Taxa da reação de terminação por desproporcionamento.

$R_f$  = Taxa da reação de transferência de cadeia.

$R_p$  = Taxa da reação de propagação.

$R_{tc}$  = Taxa da reação de terminação por combinação.

No entanto,  $\tau$  e  $\beta$  são definidos de acordo com o mecanismo cinético utilizado. Os pesos moleculares instantâneos são calculados como (Hamielec e Tobika, 1992; Stickler et al., 1984):

$$Mn_{inst} = MW_M \left( \frac{1}{\tau + \beta / 2} \right) \quad (2.13)$$

$$Mw_{inst} = MW_M \left( \frac{2\tau + 3\beta}{(\tau + \beta)^2} \right) \quad (2.14)$$

Onde:

$MW_M$  = Peso molecular do monômero.

Os pesos moleculares médios ou acumulados são dados pelas seguintes equações (Stickler et al., 1984):

$$\overline{Mn} = \frac{(Mw_M)x}{\int_0^x (\tau + \beta/2) dx} = x \int_0^x (Mn_{inst})^{-1} dx \quad (2.15)$$

$$\overline{Mw} = \frac{2(Mw_M)}{x} \int_0^x \frac{(\tau + 3(\beta/2))}{(\tau + \beta)^2} dx = x \int_0^x (Mw_{inst}) dx \quad (2.16)$$

Mediante um balanço populacional de radicais, é possível determinar a distribuição do peso molecular instantânea, a qual é dada pela seguinte equação: (Hamielec et Tobika, 1992; Stickler et al., 1984):

$$w(r) = (\tau(\tau + \beta) + (\beta/2)(\tau + \beta)^2(r)) (r-1) (\exp(-(\tau + \beta)r)) \quad (2.17)$$

E distribuição do peso molecular acumulada é:

$$W(r) = \frac{1}{x} \int_0^x w(r) dx \quad (2.18)$$

### 2.3.3.2. Método dos Momentos

Quando o polímero sofre ramificações, o método instantâneo não pode ser mais usado para a determinação dos pesos moleculares devido às simplificações feitas.

Pelo método dos momentos ficam definidos os momentos das espécies poliméricas presentes na polimerização. No caso da polimerização via radical livre (FRP) as espécies poliméricas presentes são o polímero vivo  $[\lambda_n]$  e o polímero morto  $[\mu_n]$ . Eles são definidos mediante as seguintes equações (Ray, 1972):

$$\lambda_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r \bullet] \quad n = 0, 1, 2 \quad (2.19)$$

$$\mu_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n [P_r] \quad n = 0, 1, 2 \quad (2.20)$$

Já na polimerização via radical livre controlada (LFRP), se propõe uma nova espécie polimérica denominada polímero dormente  $[\delta_n]$ . O polímero dormente surge da reação de ativação-desativação produzida pela introdução do agente capturador, que no caso do processo NMRP é o radical nítróxido (mais detalhes no Capítulo 3).

Os momentos de ordem "n" destas três espécies poliméricas presentes em qualquer mecanismo LFRP são:

$$\lambda_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r \bullet] \quad (2.21)$$

$$\mu_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n [P_r] \quad (2.22)$$

$$\delta_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r ONx] \quad (2.23)$$

- Os pesos moleculares médios ou acumulados numérico e mássico são determinados pela a obtenção dos momentos zero, 1º, 2º de todas espécies poliméricas. Assim, os pesos moleculares baseados nos métodos dos momentos seguem as expressões a seguir.

Para o processo FRP, utilizam-se as seguintes equações:

$$\overline{Mn} = MW_M \left( \frac{\mu_1}{\mu_0} \right) \quad (2.24)$$

$$\overline{Mw} = MW_M \left( \frac{\mu_2}{\mu_1} \right) \quad (2.25)$$

Já no processo LFRP, é necessário usar as seguintes equações:

$$\overline{Mn} = MW_M \left( \frac{\mu_1 + \lambda_1 + \delta_1}{\mu_0 + \lambda_0 + \delta_0} \right) \quad (2.26)$$

$$\overline{Mw} = MW_M \left( \frac{\mu_2 + \lambda_2 + \delta_2}{\mu_1 + \lambda_1 + \delta_1} \right) \quad (2.27)$$

Cabe destacar que com o método dos momentos só se consegue obter os pesos moleculares médios dos polímeros.

Outros métodos menos usuais para o cálculo dos pesos moleculares médios do polímero, tais como técnicas de devolução, fracionamento numérico, balanço populacional discreto, inversão numérica de transformadas-Z e análise de Fourier, os quais podem ser vistos em Verros (2003), não serão utilizados neste trabalho.

## 2.4. Conclusão

Os processos de polimerização via radical livre são processos muito complexos pois envolvem não só a reação de polimerização mas também, uma série de reações laterais, que em conjunto, definem as propriedades do polímero tais como os MW, PDI e a MWD.

Para a obtenção das propriedades do polímero, diferentes métodos têm sido criados, entre os quais se destacam o método instantâneo, método usado para a determinação das propriedades do polímero no processo FRP, e o método dos momentos, que produz resultados muito satisfatórios para polimerizações cujo produto final envolva mais de uma espécie polimérica importante como é o caso do processo NMRP.

## Capítulo 3

# Polimerização via radical livre controlada: o estado da arte

### 3.1. Polimerização via radical livre controlada (LFRP)

A polimerização via radical livre controlada ou “living free-radical polymerization” (LFRP) tem recebido muita atenção por ser uma técnica capaz de produzir polímeros com uma microestrutura altamente controlada, com MWD estreitos e índices de polidispersidades próximos de 1,0 (Butté et al., 2000). A LFRP combina as vantagens da química da polimerização via radical livre e as vantagens da “living polymerization” (Zhang e Ray, 2002). A polimerização via radical livre controlada pode polimerizar uma faixa bem ampla de monômeros e pode ser tolerável a impurezas e água.

A LFRP é uma polimerização via radical livre que inclui no seu mecanismo reações que permitem controlar a microestrutura do polímero, com base na inclusão de um reagente capturador. A idéia principal é conseguir a reversão das cadeias capturadas para cadeias em crescimento a partir da adição de espécies capturantes e assim reduzir a concentração de radicais a um valor tal que previna a terminação bi-molecular. Nesse caso, as cadeias experimentam uma série de freqüentes reações de ativação–desativação propagando no primeiro caso, e tornando-se reversivelmente desativadas (dormentes) no segundo caso. Como resultado, as cadeias são geradas durante um curto período inicial da reação, depois elas crescem homoganeamente ao longo da reação, obtendo assim MWD estreitos. A mesma aproximação pode ser aplicada para copolímeros em bloco, pela seqüência característica na adição dos monômeros em FRP (Georges et al., 1993).

A LFRP envolve o equilíbrio entre as cadeias poliméricas em crescimento (radicais poliméricos) e diferentes tipos de cadeias poliméricas dormentes a partir de reações de ativação-desativação. A concentração de radicais é baixa ( $1 \times 10^{-8}$ - $1 \times 10^{-11}$  mol L<sup>-1</sup> (Bonilla et al., 2002)) devido à passagem de radicais poliméricos a polímeros dormentes, fazendo com que as reações de terminação bi-molecular e de transferência sejam diminuídas, mas não eliminadas.

### **3.2. Mecanismos da polimerização via radical livre controlada (LFRP)**

Diferentes mecanismos têm sido propostos para levar a cabo a LFRP (Butté et al., 2001). Entre eles estão: polimerização radical mediado por nitróxidos (NMRP), polimerização via radical por transferência de átomo (ATRP), polimerização via transferência degenerativa (DT), polimerização via transferência reversível por adição-fragmentação (RAFT).

Apesar de existirem diferenças entre os mecanismos cinéticos, o conceito básico é o mesmo: muitas das cadeias poliméricas são bloqueadas de forma reversível por um "agente capturador". O agente capturador é uma espécie molecular que, de acordo a sua natureza, reage, controla e identifica o mecanismo LFRP. As cadeias capturadas são usualmente chamadas cadeias dormentes, impossibilitadas de propagar mas também de terminar.

#### **3.2.1. Polimerização radical mediante nitróxido (NMRP)**

NMRP ou "nitroxide mediated radical polymerization" é uma polimerização via radical livre controlada que envolve a adição de um radical nitróxido estável (normalmente o 2,2,6,6, tetramethyl-1-piperidinoxyl, denominado como TEMPO) para capturar as cadeias em crescimento ou em propagação (Butté et al., 1999). Foi o primeiro mecanismo LFRP a ser descoberto (Georges et al., 1993) e o mais simples de todos.

A adição do radical nitróxido pode ser realizada por dois processos: processo bimolecular e processo monomolecular (Bonilla et al., 2002). No primeiro processo, a etapa de iniciação é obtida a partir de um iniciador químico (iniciadores convencionais utilizados no processo FRP), o qual é adicionado ao

monômero junto com um radical nitróxido estável no processo para formar espécies alquociaminas dormentes. No segundo processo, a etapa de iniciação é obtida pela ruptura homolítica do iniciador (ou agente iniciador-controlador) o qual decompõe-se em radicais nitróxidos e em centros radicais iniciais. O iniciador ou agente iniciador-controlador do processo monomolecular é chamado por alguns autores como alquociamina (Zhang e Ray, 2002) e por outros como PS-TEMPO (Fukuda et al. 1996). Este iniciador (alquociamina ou PS-TEMPO) é obtido por um processo de pré-polimerização onde é misturado um monômero (neste caso, estireno), um iniciador convencional (BPO ou AIBN), e um radical nitróxido (neste caso, TEMPO) a uma temperatura de 85-95°C (Fukuda et al., 1996).

A reação de ativação-desativação pode ser representada como:



Onde:

$[R \bullet]$  = Concentração de radicais poliméricos vivos.

$[NO_x \bullet]$  = Concentração de radicais nitróxido.

$[RON_x]$  = Concentração de espécies poliméricas dormentes

(alquociaminas dormentes).

$k_{da}$  = Constante de desativação da reação de ativação-desativação.

$k_a$  = Constante de ativação da reação de ativação-desativação.

Esta reação é responsável pelos seguintes efeitos:

- A terminação bi-molecular é mínima;
- A cadeia em crescimento é mantida em períodos alternados como cadeia dormente e cadeia ativa. Quando está como cadeia ativa, ela adiciona monômeros até voltar a ser dormente;
- As cadeias crescem a uma taxa média, permitindo uma uniformidade no comprimento da cadeia.

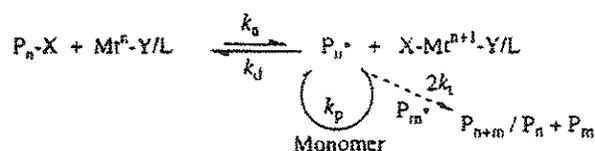
Na tabela 3.1 se observam as principais vantagens e desvantagens do processo NMRP.

**Tabela 3.1.** Principais vantagens e desvantagens do processo NMRP.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>- É o mecanismo de LFRP mais conhecido e o mais desenvolvido.</li> <li>- É o mecanismo de LFRP mais simples.</li> <li>- Não precisa de compostos adicionais além do agente capturador.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Muitos polímeros não podem polimerizar por esta técnica devido à estabilidade do radical nitróxido.</li> <li>- Reação cinética lenta: O tempo de reação é grande, comparado com o processo FRP.</li> <li>- Precisa de temperaturas elevadas.</li> <li>- Somente ocorre em polimerização em massa.</li> <li>- Os polímeros produzidos por NMRP são polímeros dormentes com grupo final alquociamina os quais são difíceis de transformar, ou seja, a reação pela qual o polímero é gerado é muito estável, portanto sua obtenção é lenta.</li> </ul>

### 3.2.2. Polimerização radical por transferência de átomo (ATRP)

ATRP ou "atom transfer radical polymerization" é uma polimerização via radical livre controlada onde o equilíbrio entre as cadeias dormentes e as cadeias crescentes é regulado por uma reação redox, a qual envolve íons metálicos como  $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Ru}^{II}$ ,  $\text{Mo}^0$ ,  $\text{Fe}^{II}$  e um átomo halogênio (Butté et al., 1999). A reação ocorre pela redução do iniciador por um metal (ou complexo metálico) de transição formando um centro radical inicial e um complexo metálico halogenado. O centro radical pode iniciar o monômero e propagar com outro monômero ou abstrair o halogênio do complexo metálico formando assim um alquil-halogênio dormente (espécies poliméricas dormentes). As espécies alquil-halogênio dormentes são ativadas pelo composto metálico e propaga mais uma vez.

**Figura 3.1.** Mecanismo simplificado do processo ATRP.

O mecanismo simplificado do processo de ARTP é apresentado na Figura 3.1, onde:

$P_n-X$  = Iniciador (composto halogenado) usado no processo de ATRP.

$M_r^n - Y / \text{ligante}$  = metal ou complexo metálico com um composto ligante (o composto ligante permite solubilizar o metal no polímero).

$P_n \bullet$  = Radicais poliméricos vivos.

$X - M_r^{n+1} - Y / \text{ligante}$  = Complexo metálico halogenado reduzido (do estado  $M^n$  ao estado  $M^{n+1}$ ).

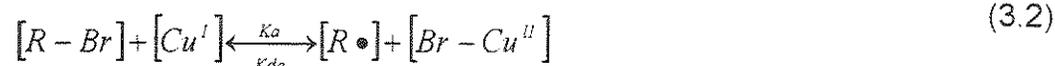
$k_a$  = Constante de ativação da reação de ativação-desativação.

$k_d$  = Constante de desativação da reação de ativação-desativação.

$k_p$  = Constante da reação de propagação.

$k_t$  = Constante da reação de terminação.

A reação de ativação-desativação usando  $Cu^I$  e Br é representada como:



Onde:

$[R-Br]$  = Concentração do iniciador halogenado (espécies alquil-halogênio dormente).

$[Cu^I]$  = Concentração do metal de transição (Cu).

$[R \bullet]$  = Concentração dos radicais poliméricos vivos.

$[Br-Cu^{II}]$  = Concentração do complexo metálico formado. O metal Cu é reduzido do estado  $Cu^I$  para o estado  $Cu^{II}$ .

$k_a$  = Constante de ativação da reação de ativação-desativação.

$k_{da}$  = Constante de desativação da reação de ativação-desativação.

Este tipo de polimerização é caracterizado por:

- A terminação bi-molecular é mínima;
- Dependendo do composto metálico, pode ser usado para uma ampla gama de polímeros;

- A reação precisa de um composto ligante capaz de solubilizar o complexo metálico na fase orgânica. O complexo metálico produz uma cor escura no polímero, sendo preciso a separação do metal ao final do processo.

Na tabela 3.2 se observam as principais vantagens e desvantagens do processo ATRP.

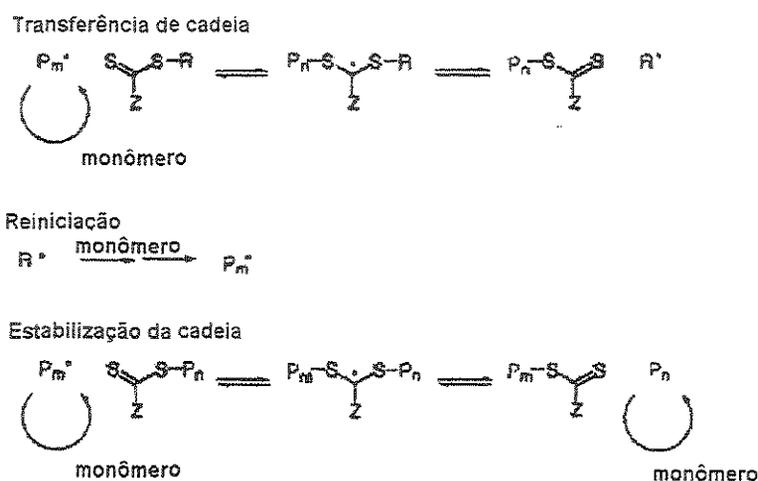
**Tabela 3.2.** Principais vantagens e desvantagens do processo de ATRP.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pode ser usado para vários tipos de monômeros.</li> <li>- Requer para sua realização condições normais a temperatura ambiente.</li> <li>- A reação não é afetada pela presença de O<sub>2</sub> ou outros inibidores.</li> <li>- Os polímeros com grupo final alquil-alógeno (polímero dormente) podem ser facilmente transformados em espécies poliméricas ativas (radicais).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Deve existir um processo posterior à polimerização para a remoção do catalisador (metal de transição) e a recirculação ao processo.</li> <li>- O complexo metálico produz uma cor escura no polímero se ele não é retirado ao final do processo.</li> </ul>

### 3.2.3. Polimerização por transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT)

RAFT ou “reversible addition-fragmentation chain transfer” assim como DT ou “degenerative transfer” são polimerizações via radical livre onde uma reação de transferência constitui o mecanismo de controle para gerar polímero dormente (Butté et al., 2001). Na polimerização RAFT, a etapa de iniciação se realiza incorporando aos radicais poliméricos compostos “ditio”, os quais são compostos de enxofre diatômicos (ver a reação de transferência de cadeia da figura 3.2.). Os compostos “ditio” reagem com o centro radical polimérico (de tamanho “m”) adicionando-o a sua própria estrutura, formando em um primeiro instante, compostos instáveis, para depois se fragmentar e formar um alquil-“ditio” dormente com comprimentos de cadeia de tamanho “m” (espécies poliméricas

dormentes) e um radical inicial. O radical inicial então, pode iniciar o monômero e propagar com outro monômero (até alcançar um tamanho “m”), ou reagir com outra cadeia alquil-“ditio” dormente. A cadeia alquil-“ditio” dormente é então ativada pelo radical, gerando um radical polimérico de tamanho “n”, o qual propaga mais uma vez. Um mecanismo simplificado do processo RAFT é mostrado na Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Mecanismo simplificado do processo RAFT.

Onde:

$P_m^*$  = Radical polimérico com comprimento de cadeia m.

$S(Z)S-R$  = Composto “ditio” inicial.

$P_m-S(Z)S-R$  = Composto instável criado antes de formar o polímero dormente alquil-“dithio” dormente”.

$P_n-S(Z)S$  = Polímero alquil-“ditio” dormente (espécie polimérica dormente).

$R^*$  = Radical polimérico inicial.

$P_n$  = Radical polimérico com comprimento de cadeia n.

Para gerar esta reação é utilizado um agente de transferência, X (por exemplo, para DT foi reportado por o uso C6F13I (Butté et al, 2001)).

A reação de ativação-desativação é representada como:



Onde:

$[R_r \bullet]$  = Concentração dos radicais poliméricos iniciais de tamanho r.

$[R_s - X]$  = Concentração do composto "ditio" (iniciador polimérico com enxofre (diatômico) de tamanho s).

$[R_r - X]$  = Concentração alquil-"ditio" dormente.

$[R_s \bullet]$  = Concentração radical polimérico produzido da reação de transferência.

$K_{ex}$  = Constante da reação de transferência de cadeia para o processo RAFT.

Este tipo de polimerização é caracterizada por:

- A terminação bi-molecular é mínima;
- É o mecanismo de LFRP usado em polimerizações em emulsão e mini-emulsão. Neste caso, a reação de transferência não afeta o número de radicais por partícula, permitindo altas produtividades;
- O MW não aumenta linearmente com o tempo e é independente da concentração de radicais.

Na tabela 3.3 se observam as principais vantagens e desvantagens do processo RAFT.

**Tabela 3.3.** Principais vantagens e desvantagens do processo RAFT.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>- É o mecanismo LFRP com a maior abrangência de monômeros polimerizados.</li> <li>- Quanto maior é a facilidade de poder polimerizar o monômero, maior é a compatibilidade do monômero ao mecanismo RAFT.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Os compostos "ditio" dão ao polímero um aumento na toxicidade, cor e odor. Eles devem ser removidos por processo químicos posteriores.</li> <li>- Os compostos "ditio" são caros e não são comercialmente disponíveis.</li> <li>- Requerem um iniciador o qual pode gerar grupos finais indesejáveis e produzir novas cadeias, aumentando a taxa de terminação bi-molecular.</li> </ul>

### 3.3. Recentes avanços nos processos LFRP.

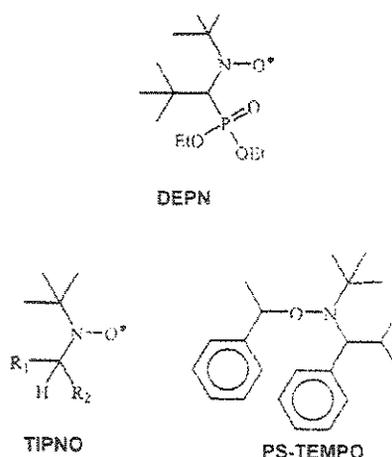
A seguir serão apresentados recentes avanços nos processo LFRP, com maior ênfase no processo NMRP por ser este o objeto deste trabalho.

#### 3.3.1. Mecanismo NMRP

##### 3.3.1.1. Estudos experimentais

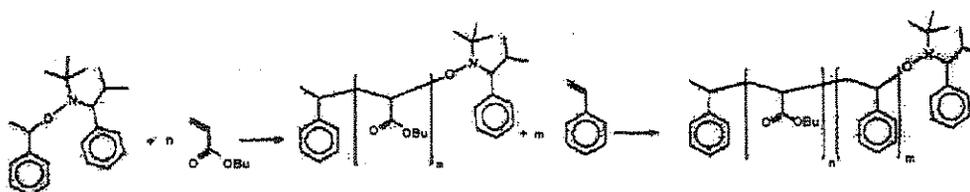
Os trabalhos mais recentes em NMRP têm-se orientado principalmente na síntese de novos radicais nitróxidos, funcionalidade do grupo final da cadeia e na exploração da síntese de blocos co-poliméricos, copolímeros “graft”, e “star-like”. O radical nitróxido mais popular usado em NMRP tem sido o radical nitróxido chamado TEMPO. TEMPO e seus derivados são limitados para uma quantidade de monômeros, os quais são compatíveis com o mecanismo NMRP (as limitações são devido a estabilidade do radical). Recentes descobertas experimentais conseguiram substituir o átomo de carbono ternário da molécula do TEMPO por um átomo de carbono secundário (Beniot et al., 2000; Catalá et al., 2001, Detemblemur et al., 2002, Gray et al., 2003). A mudança na estrutura do radical nitróxido permitiu que a estabilidade ou incapacidade de reagir com o monômero decrescesse, permitindo incrementar a utilização do mecanismo NMRP para mais monômeros, no qual TEMPO não tinha sido efetivo. Ao passo que TEMPO e seus derivados são usados somente para polimerizações de estireno, os novos radicais permitem polimerizar além do estireno, os acrilatos, acrilamidas, 1,3-dienos (butadienos) e acrilonitrilos com um excelente controle do MW e baixos PDI. Outra importante família de nitróxidos que tem mostrado igual sucesso é a família de compostos derivados do fósforo (compostos que têm na sua estrutura um átomo de fósforo (Beniot et al., 2000; Desmazes et al., 2001)). A Figura 3.3 mostra alguns tipos de radicais nitróxidos.

Os polímeros sintetizados pelo processo NMRP têm o problema de poder voltar a gerar radicais poliméricos, os quais podem despolimerizar a temperaturas elevadas. Não obstante, a NMRP é um método excelente para sintetizar estruturas com macromoléculas bem definidas.



**Figura 3.3.** Diferentes tipos de radicais nitróxido. DEPN (N-ter-butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)-N-oxyl; TIPNO (2,2,5-trimethy-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxide; PS-TEMPO (alquociamina do TEMPO).

Blocos co-poliméricos podem ser sintetizados por vários caminhos; entre os trabalhos realizados nesta área, se encontra o trabalho de Bosman et al. (2001) e apresentado por Hawker et al. (2001), no qual se faz reagir um poliéter com um derivado de uma alquociamina clorada para formar um macroiniciador. O macroiniciador então polimeriza com o estireno e produz blocos co-poliméricos com PDI baixos e com peso molecular controlado. Outras co-polimerizações em blocos têm sido feitas combinando o processo NMRP junto a outras técnicas (polimerizações ATRP, polimerizações aniônicas, polimerizações com abertura de anel). Também blocos co-poliméricos podem ser construídos realizando a polimerização de um monômero a cada vez. Isto pode ser realizado devido à natureza controlada do processo NMRP, o qual permite que as cadeias cheguem a 100% da conversão. Por esta técnica, Detemblemur et al. (2002) sintetizaram um bloco co-polimérico de estireno e n-butil acrilato (ver Figura 3.4).



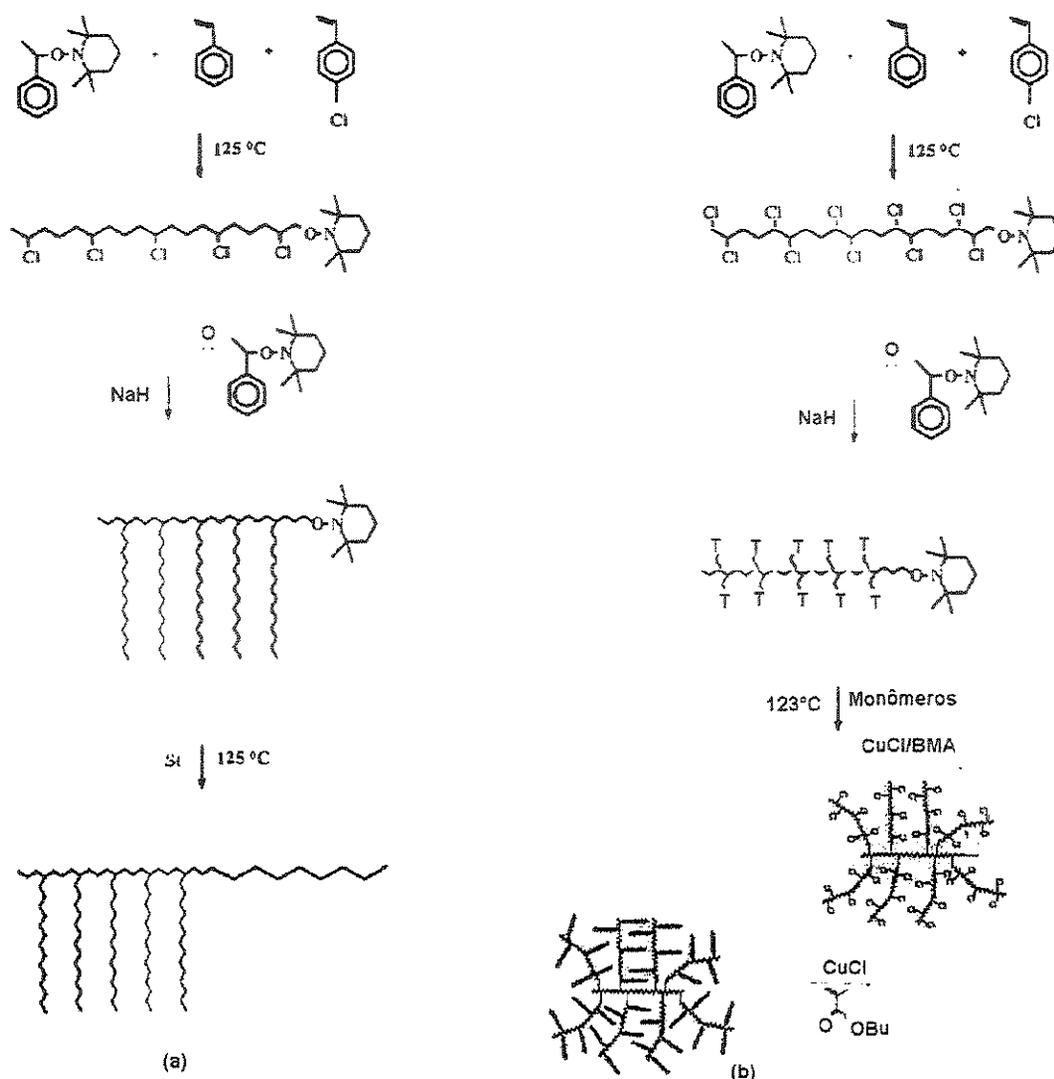
**Figura 3.4.** Síntese de blocos poliméricos a partir de estireno e n-butil acrilato.

A polimerização procede formando primeiro um polímero de n-butil acrilato (macroiniciador de n-butil acrilato) mediante o processo NMRP. Em seguida, este macroiniciador reage com o estireno para formar o bloco-copolimérico.

Como foi mencionado anteriormente, polímeros "graft", "star-like", assim como polímeros "dendrimer" também podem ser obtidos pelo processo NMRP. Hawker et al. (2001) apresentam o trabalho de Grubbs et al. (1997) onde são sintetizados polímeros "graft" pela reação de uma alquociamina com estireno e cloro-metilestireno, como apresentada na Figura 3.5(a). Nesta reação, o halogênio é substituído pelo grupo funcional hidróxilo da alquociamina, o qual pode polimerizar com o monômero formando polímeros "graft".

Este método também foi usado para sintetizar estruturas tipo "dendrimer" (Hawker et al. (2001), Tsoukatos et al. (2000)) como observado na Figura 3.5(b). Para isto, como apresentado em Hawker et al (2001), Grubbs et al (1997) produziram um co-polímero aleatório de estireno e cloro-metilestireno. Depois, os halogênios presentes foram substituídos por grupos funcionais alquociamina e se continuou polimerizando os dois monômeros (estireno e cloro-metilestireno) até conseguir o co-polímero "graft" (co-polímero com grupos pendentes randomicamente). Por último, a ATRP foi usada para polimerizar o alquil-halogênio com o n-butil acrilato para formar uma macromolécula tipo "dendrimer".

Diblocos co-poliméricos podem ser sintetizados pela combinação de processos NMRP e polimerização aniônica. Um exemplo é a co-polimerização de poldimetilsiloxano-b-poliestireno (PDMS-b-PS), como pode ser observado na Figura 3.6. Para isto, primeiro o PDMS (4) é obtido por polimerização aniônica a partir de D3 ("hexamethylcyclotrisiloxane") e um iniciador aniônico ("sec-butyllitium"). Depois o PDMS reage com uma alquociamina difuncional (3) a qual é capaz de reagir com o PDMS (reação de hidrosililação) e polimerizar com estireno mediante o mecanismo NMRP até formar o copolímero PDMS-b-OS. O processo NMRP de estireno é iniciado com o macroiniciador PDMS (PDI =1,22) e dá diblocos co-poliméricos com valores de PDI entre 1,28-1,35. (Morgan et al. 2002).



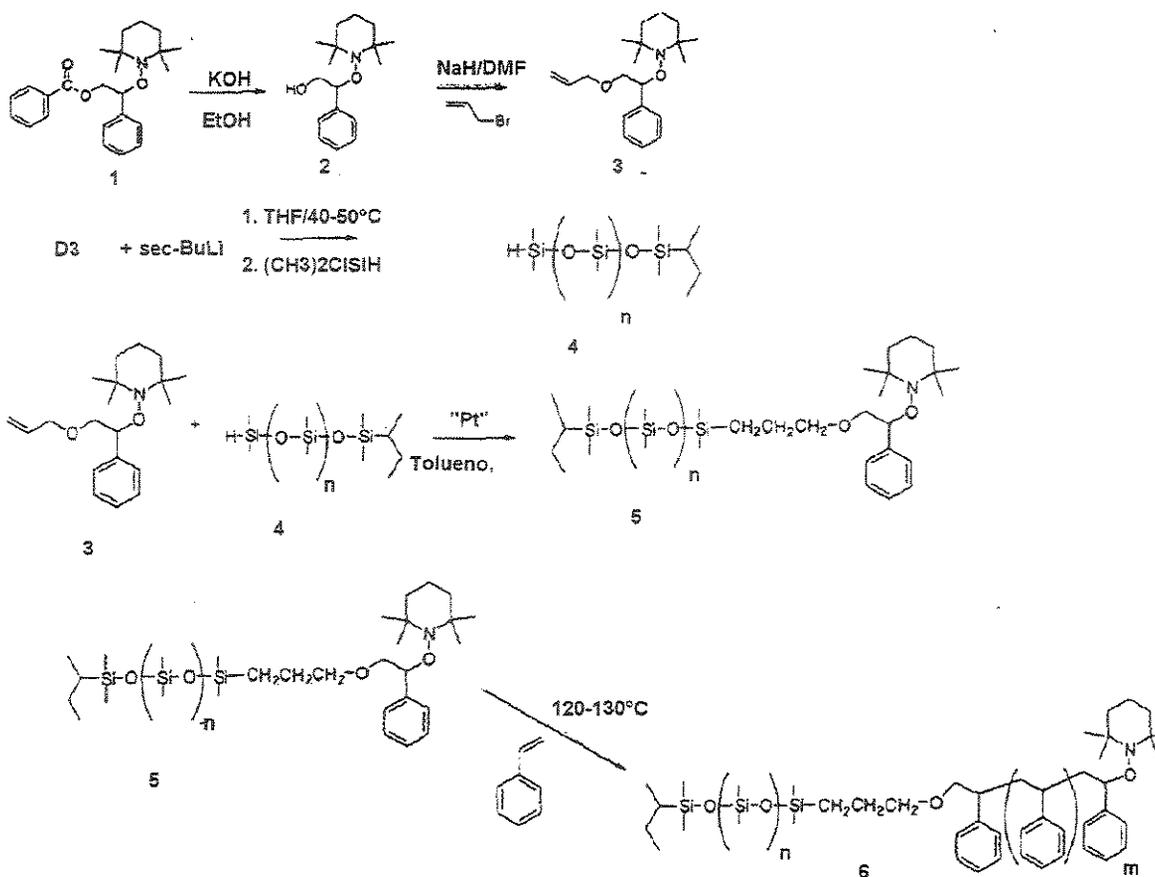
**Figura 3.5.** Síntese de polímeros "graft" (a), e de polímeros tipo "dendrimer" (b) a partir de NMRP.

### 3.3.1.2. Modelos cinéticos desenvolvidos

O uso de NMRP como mecanismo de controle na polimerização via radical livre em sistemas homogêneos tem sido reportado por vários grupos e alguns modelos serão destacados a seguir:

#### 3.3.1.2.1. Modelo de Georges et al.

Georges et al., em 1993, obtiveram o primeiro trabalho experimental realizado com sucesso mediante a adição de um radical estável chamado TEMPO.



**Figura 3.6.** Síntese da co-polimerização de PDMS-b-PS a partir de NMRP.

Esses autores obtiveram resultados satisfatórios para homopolímeros e co-polímeros. Os resultados experimentais mostraram uma polidispersidade baixa desde o início da reação e aumento linear do peso molecular com o tempo. Observou-se que a razão TEMPO/BPO afeta a taxa da reação e a PDI pode ser afetada pela eficiência do iniciador.

Em 1995, Georges e seus colaboradores (Veregin et al., 1995), estudaram o mecanismo cinético do processo NMRP a  $135^\circ\text{C}$  com BPO como iniciador e TEMPO como agente capturador. O mecanismo cinético proposto incluía iniciação química, propagação e a reação de ativação-desativação. O mecanismo é observado na Figura 3.7.

Decomposição do BPO promovida pelo TEMPO (T)  
 Decomposição do iniciador (BPO)  
 Primeira propagação  
 Reação reversível de ativação-desativação  
 Propagação

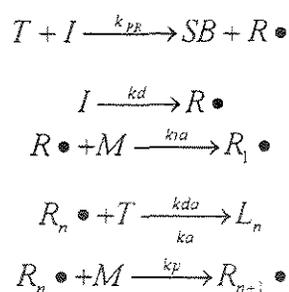


Figura 3.7. Modelo proposto por Georges et al. (1995).

Onde:

I = Iniciador convencional (BPO);

$R \bullet$  = Radicais iniciais, os quais são gerados pela ruptura homolítica do iniciador ou pela reação do radical nitróxido TEMPO e o iniciador;

T = Radical nitróxido, neste mecanismo T representa ao radical nitróxido chamado TEMPO;

SB = Subprodutos. Georges et al. (1993) sugeriu ser um conjunto de um anion benzoato e um cátion não radical do TEMPO. Foi proposto também que estes subprodutos foram produzidos como resultado de uma reação de oxidação-redução entre o TEMPO e o BPO;

M = Monômero;

$R_1 \bullet$  = Radical polimérico com comprimento de cadeia igual a 1;

$R_n \bullet$  = Radical polimérico com comprimento de cadeia igual a n;

$R_{n+1} \bullet$  = Radical polimérico com comprimento de cadeia igual a n+1;

$L_n$  = Espécie polimérica dormente;

$k_d$  = Constante cinética da reação de decomposição do iniciador;

$k_{pp}$  = Constante cinética da reação de decomposição promovida pelo TEMPO e o iniciador;

$k_{ia}$  = Constante cinética da reação de iniciação da propagação;

$k_{da}$  = Constante cinética de desativação da reação ativação-desativação;

$k_a$  = Constante cinética da ativação da reação ativação-desativação;

$k_p$  = Constante cinética da reação de propagação.

Georges et al., propõem que a decomposição do iniciador pode ser obtida por duas reações de decomposição, sendo uma a reação de decomposição térmica e outra a reação de decomposição promovida pela presença do radical nitróxido TEMPO. Esta segunda reação é baseada em prévios trabalhos de decomposição de BPO usando TEMPO em estireno a baixa temperatura (60°C). Portanto, eles sugeriam que esta reação deve ser considerada em polimerizações a temperaturas baixas, mas tem que ser eliminada a temperaturas elevadas (acima de 100°C). Eles observaram que a constante de propagação ( $k_p$ ) não é afetada pela adição de TEMPO e que a terminação bi-molecular é muito baixa e por isso é ignorada no seu mecanismo. Eles concluíram que a primeira aproximação ao valor da constante de desativação pode ser dada pela correlação de Beckwith et al. (1992). Esta correlação é mostrada a seguir, na equação 3.4. Neste estudo, também encontraram que a entalpia da constante de ativação depende da estrutura do nitróxido.

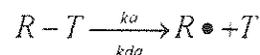
$$k_{da} = 5,03 \times 10^9 \exp(-3772 / RT) \quad (\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}). \quad (3.4)$$

Veregin et al. (1996) estudaram o processo NMRP usando BPO e TEMPO para várias temperaturas e diferentes razões TEMPO/BPO. Observaram que a o logaritmo da conversão em relação ao tempo não se comporta de forma linear ao longo de todo o processo (incremento na taxa de propagação), sendo que a temperaturas mais baixas observa-se um período de indução mais longo. No entanto, mantém-se um MW controlado em quase todo o processo e um PDI mais próximo de 1,0 (menor que 1,4). Concluíram que o valor da taxa da reação de ativação é maior para cadeias poliméricas mais compridas o que pode explicar o período de indução. Também em 1996 Veregin et al. derivaram uma solução geral para encontrar as distribuições dos pesos moleculares como função da conversão. A solução é dependente de  $k_p$ ,  $k_d$  e  $k_a$ . Neste trabalho, eles concluíram que a PDI em NMRP é controlada pelas reações de ativação-desativação entre as cadeias dormentes e as cadeias ativas. A conversões e temperaturas elevadas, observa-se uma taxa de propagação alta, que pode ser causada pelo aumento da autopolimerização e pela terminação bi-molecular irreversível.

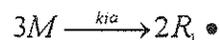
### 3.3.1.2.2. Modelo de Fukuda et al.

Fukuda et al., em 1996, estudaram o mecanismo cinético da polimerização de estireno a 125°C em presença de PS-TEMPO ou iniciador alquociamina e concluíram que a taxa de propagação ( $R_p = -d[M]/dt = k_p[R\bullet][M]$ ) no processo NMRP é independente da concentração de PS-TEMPO (a constante de equilíbrio das reações de ativação-desativação foi estimada em  $K = k_a/k_{da} = 2,1 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ ) e que a decomposição homolítica do PS-TEMPO junto com a iniciação térmica são responsáveis pelas características de uma polimerização controlada. O mecanismo proposto por eles inclui a decomposição homolítica da alquociamina, que é a mesma reação de ativação-desativação, a reação de propagação e de terminação bi-molecular, como observado na Figura 3.8.

Decomposição da alcoxiamida



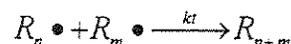
Iniciação térmica



Propagação



Terminação por combinação



**Figura 3.8.** Modelo proposto por Fukuda et al. (1996).

Onde:

R-T = Espécie polimérica dormente (PS-TEMPO);

R• = Radical polimérico;

T = Radical nitróxido, T representa ao radical nitróxido chamado TEMPO.

M = Monômero;

$R_1\bullet$  = Radical polimérico com comprimento de cadeia igual 1;

$R_n\bullet$  = Radical polimérico com comprimento de cadeia igual a n;

$R_{n+1}\bullet, R_m\bullet, R_n\bullet$  = Radicais com comprimento de cadeia n+1, m, n;

$k_a$  = Constante cinética da ativação da reação ativação-desativação;

$k_{da}$  = Constante cinética de desativação da reação ativação-desativação;

$k_{ia}$  = Constante de iniciação térmica;

$k_p$  = Constante cinética da reação de propagação;

$k_t$  = constante cinética da reação de terminação.

### 3.3.1.2.3. Modelo de Greszta e Matjaszewsky.

Greszta e Matjaszewsky, em 1996, propuseram um mecanismo cinético para o processo NMRP a 120°C usando alquociamina (PS-TEMPO) como iniciador. (ver Figura 3.9). Este mecanismo inclui iniciação térmica, decomposição da alquociamina (PS-TEMPO), que é a mesma reação reversível do iniciador PS-TEMPO, propagação, terminação bi-molecular, transferência ao monômero e ao dímero e a decomposição da alquociamina monomérica.

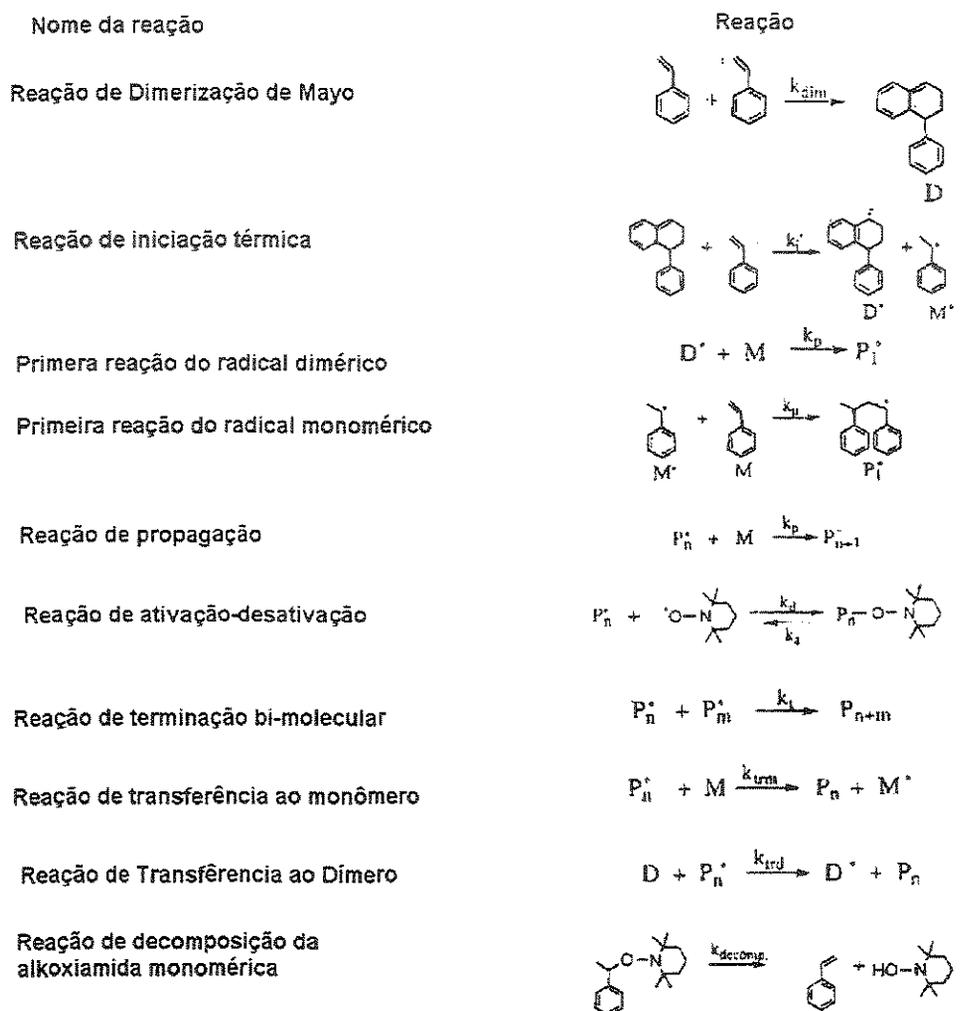


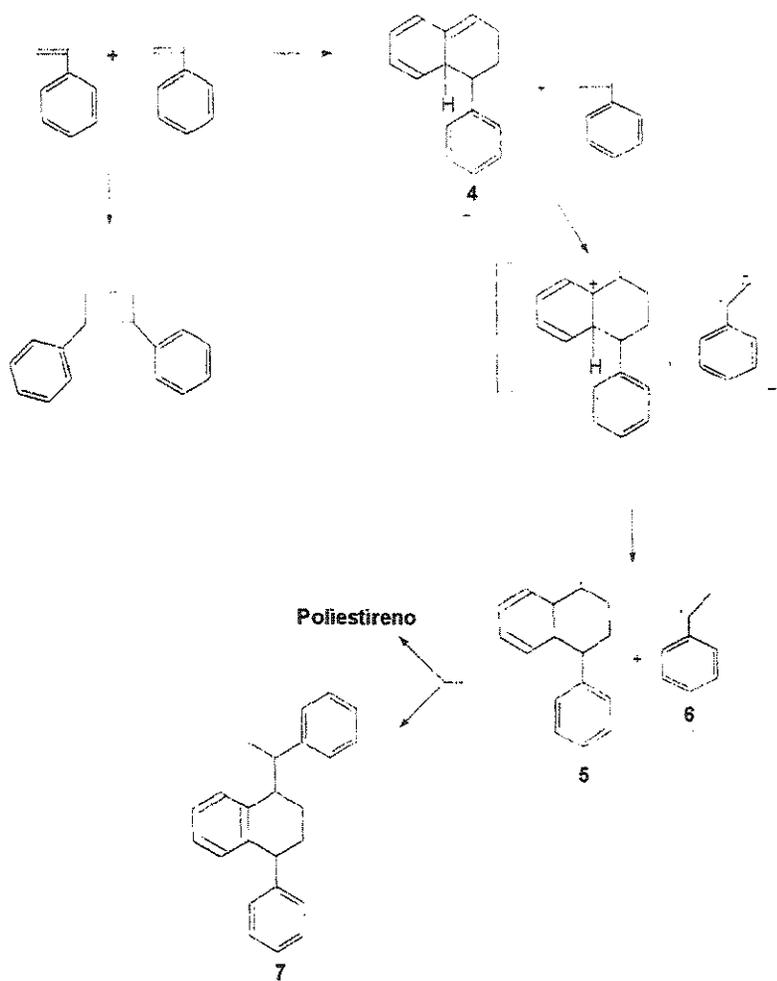
Figura 3.9. Modelo proposto por Greszta et al. (1996).

Eles evidenciaram que no NMRP usando alquociamina, os radicais iniciais são obtidos pela ruptura homolítica reversível da alquociamina e pela iniciação

térmica. Os primeiros são os responsáveis pelo controle do MW e PDI; os segundos são os responsáveis pelo valor da taxa de propagação (os radicais propagados são produzidos principalmente pela iniciação térmica). As constantes de desativação ( $k_d$ ) e de ativação ( $k_a$ ) a  $120^\circ\text{C}$  foram estimadas em  $1 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  respectivamente. A contribuição da terminação bi-molecular é baixa, especialmente porque a concentração de radicais é baixa. A decomposição da alquociamina afeta fortemente a polidispersidade e a cinética a conversões elevadas.

### 3.3.1.2.4. Modelo de Boutevin e Bertin

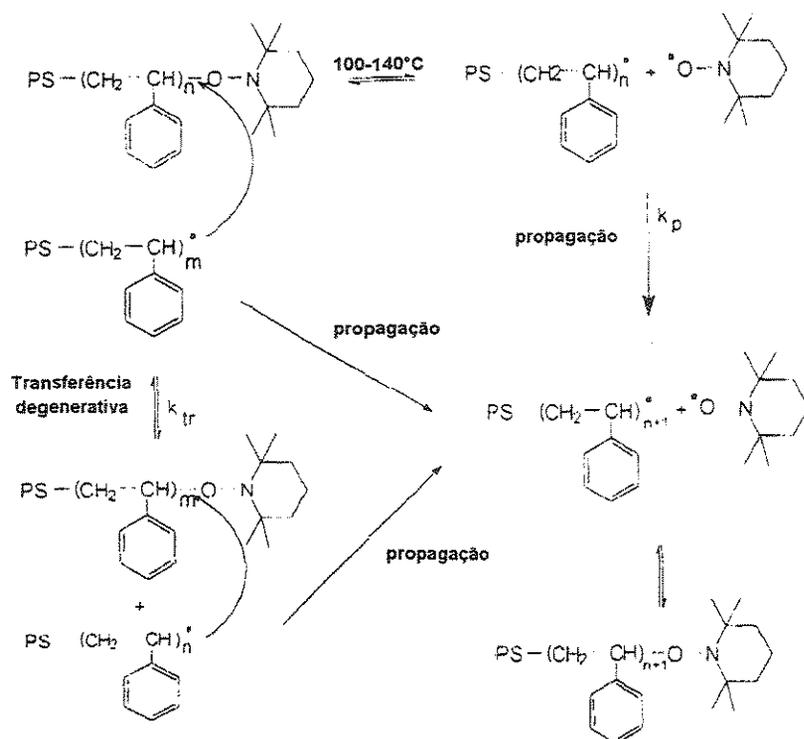
Boutevin e Bertin em 1999 estudaram a polimerização de estireno iniciada termicamente a  $120^\circ\text{C}$  usando TEMPO como agente capturador.



**Figura 3.10.** Mecanismo da polimerização de estireno iniciada termicamente proposto Hamielec e Hui (1972)

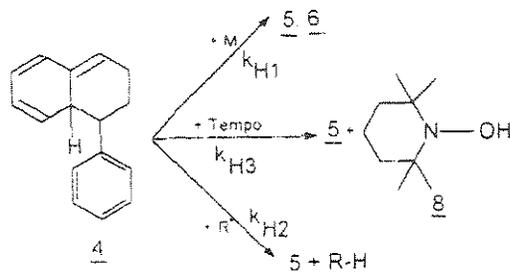
O mecanismo de autopolimerização de estireno proposto por eles reúne o modelo descrito por Mayo (1968) e Hamielec e Hui (1972) citados por Boutevin e Bertini (1999), reações de transferência degenerativa e reações adicionais para a formação de radicais adicionais. O modelo proposto por Mayo (1968) e descrito por Hamielec e Hui (1972) é mostrado na Figura 3.10. Como se observa nesta figura, a iniciação térmica é iniciada pelo aquecimento do monômero (estireno) formando assim uma nova molécula denominada como dímero (4) que reage depois como outra molécula de monômero para produzir dois radicais: radical monomérico (6) e radical dimérico (5). Estes dois radicais reagem com mais duas moléculas de monômero até formar o poliestireno.

O aumento da polidispersidade com a conversão foi muito mais importante para experimentos conduzidos a baixas concentrações de TEMPO podendo ser devido à competição da transferência degenerativa e às reações de terminação bimolecular. O mecanismo de transferência degenerativa proposta por Boutevin et al. (1999) é mostrado na Figura 3.11.



**Figura 3.11.** Transferência degenerativa proposta por Boutevin et al. (1999).

Boutevin et al. sugerem também reações adicionais para a formação de radicais iniciais (radical dimérico, 6) a partir da transferência de elétron do dímero, 4, e a reação do dímero com o radical nitróxido em polimerizações de estireno em presença de radicais nitróxido (ver Figura 3.12).



**Figura 3.12.** Reações adicionais que consomem nitróxido proposto por Boutevin et al. (1999).

Eles concluíram que o processo NMRP iniciado termicamente apresenta características próprias de uma polimerização controlada. Foi confirmado que a concentração de cadeias macromoleculares geradas pela polimerização são maiores que a concentração do TEMPO. A concentração das cadeias macromoleculares aumenta se a temperatura aumenta. Pelo estudo cinético, obteve-se que a maior parte dos radicais térmicos resulta da seguinte reação:



Sendo que o valor obtido da constante desta reação é  $kh3 \cong 10^{-2} \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Cerca de 30% dos macro-radicaís não foram controlados pelo TEMPO e seguiram as reações clássicas de terminação bi-molecular.

### 3.3.1.2.5. Modelo de Butté et al.

Butté et al., em 1999, desenvolveram um modelo matemático geral para os processos NMRP e ATRP baseados nas constantes cinéticas. O modelo inclui iniciação química, iniciação térmica (equação global desenvolvida por Hamielec e Hui (1972)), propagação, reação de ativação-desativação, terminação bi-molecular, transferência de cadeia ao monômero e decomposição da cadeia

dormente. O mecanismo, e as taxas das reações propostas por eles, se mostram na Figura 3.13.

Nome da reação	Reação	Taxa
Iniciação térmica	$3[M] \xrightarrow{k_i} 2[R_0^*]$	$R_{th} = k_i[M]^3$
Decomposição do	$[I_2] \xrightarrow{k_d} 2[R_0^*]$	$R_i = k_d[I_2]$
Propagação	$[R_n^*] + [M] \xrightarrow{k_p} [R_{n+1}^*]$	$R_p = k_p[M]\lambda_0$
Reação de ativação-desativação	$[R_n^*] + [X] \xrightleftharpoons[k_{de}]{k_a} [D_n] + [Y]$	$R_d = k_d[X]\lambda_0$ $R_a = k_a[Y]^2\mu_0$
Terminação por combinação	$[R_n^*] + [R_m^*] \xrightarrow{k_t} [P_{n+m}]$	$R_t = k_t\lambda_0^2$
Transferência ao monômero	$[R_n^*] + [M] \xrightarrow{k_{fm}} [R_0^*] + [P_n]$	$R_{fm} = k_{fm}[M]\lambda_0$
Decomposição das espécies dormentes	$[D_n] + [X] \xrightarrow{k_{dec}} [P_n] + [S]$	$R_{dec} = k_{dec}[X]^2\mu_0$

**Figura 3.13.** Modelo proposto por Butté et al. (1996).

O modelo proposto permite obter propriedades do polímero como pesos moleculares e polidispersidade. Eles concluíram que o modelo reproduz bem os dados experimentais e que para obter melhores previsões é preciso que a constante de terminação bi-molecular não seja considerada somente dependente da temperatura, mas também do MW e da conversão.

### 3.3.1.2.6. Modelo de Bonilla et al.

Bonilla et al., em 2002, desenvolveram um modelo cinético detalhado para os processos NMRP (bimolecular e monomolecular) a 130°C com radicais nitróxidos diferentes ao TEMPO e a alquociamina. O mecanismo inclui iniciação química, decomposição reversível do éter nitróxido, dimerização do monômero, iniciação térmica, propagação, reação reversível de captura de espécies monoméricas e poliméricas (reações de ativação–desativação), decomposição da alquociamina monomérica, reação de taxa adicional, transferência ao monômero e ao dímero, terminação bi-molecular (ver Figura 3.14). O modelo desenvolvido é capaz de reproduzir os dados experimentais em ambos processos e permite determinar a importância da reação de taxa adicional para formação de radicais dímeros no NMRP para a temperatura de 130°C.

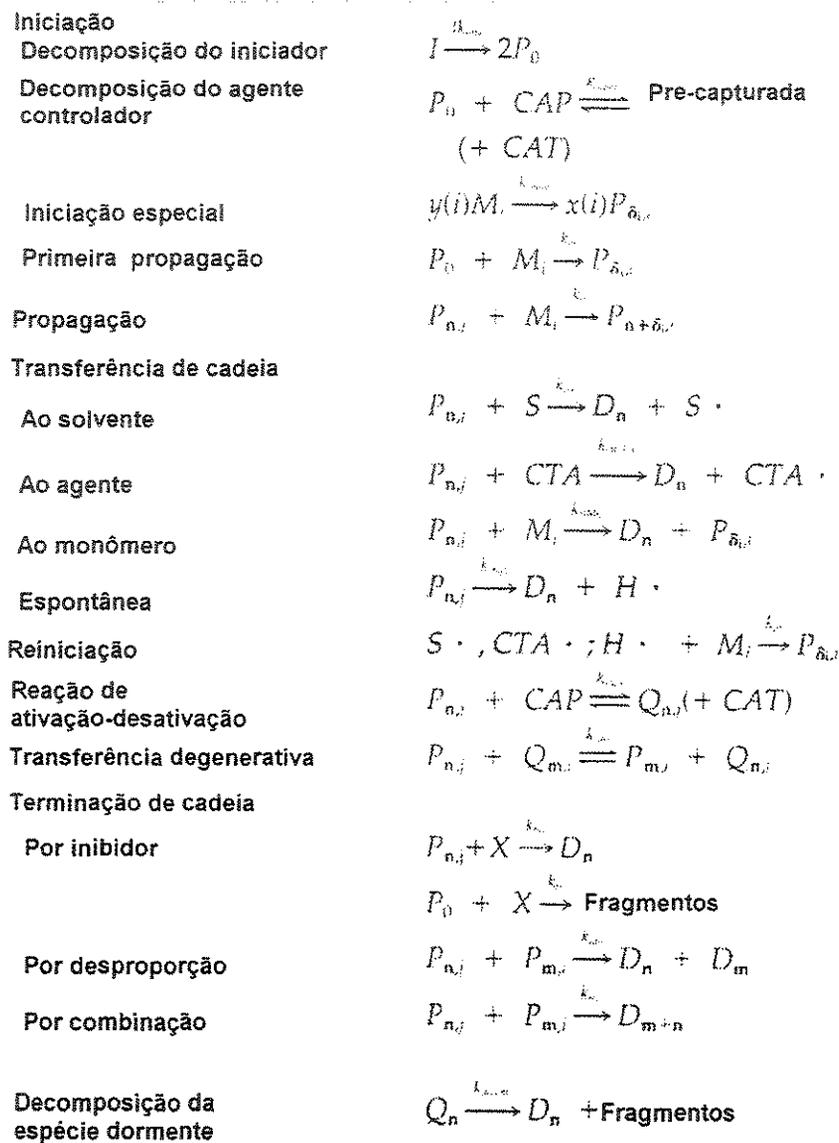
Reação	Etapa
Iniciação Química	$I \xrightarrow{k_i} 2R\bullet$
Decomposição do nitroxil éter	$NOE \xrightleftharpoons[k_{de}]{k_{ca}} R\bullet + NO_2\bullet$
Dimerização de Mayo	$M + M \xrightarrow{k_{dm}} D$
Iniciação Térmica	$D + M \xrightarrow{k_{it}} M\bullet + D\bullet$
Propagação dos Radicais Primários	$R\bullet + M \xrightarrow{k_p} P_1\bullet$
Propagação dos Radicais Monoméricos	$M\bullet + M \xrightarrow{k_p} P_1\bullet$
Propagação dos Radicais Diméricos	$D\bullet + M \xrightarrow{k_p} P_1\bullet$
Propagação	$P_n\bullet + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}\bullet$
Troca dos Radicais Dormentes (monomérica)	$M\bullet + NO_2\bullet \xrightleftharpoons[k_a]{k_d} MON_2$
Troca dos Radicais Dormentes (polimérica)	$P_n\bullet + NO_2\bullet \xrightleftharpoons[k_a]{k_d} P_nON_2$
Decomposição da Alcoxiamina	$MON_2 \xrightarrow{k_{decom}} M + HON_2$
Taxa de Reação de Ganho	$D + NO_2\bullet \xrightarrow{k_{gr}} D\bullet + HON_2$
Terminação por Combinação	$P_n\bullet + P_m\bullet \xrightarrow{k_{tc}} D_{n+m}$
Terminação por Disproporcionamento	$P_n\bullet + P_m\bullet \xrightarrow{k_{td}} D_n + D_m$
Transferência para Monômero	$P_n\bullet + M \xrightarrow{k_{tm}} M\bullet + D_n$
Transferência para Dímero	$P_n\bullet + D \xrightarrow{k_{tdm}} D\bullet + D_n$

Figura 3.14. Modelo proposto por Bonilla et al. (2002).

### 3.3.1.2.7. Modelo de Zhang e Ray.

Zhang e Ray em 2002 desenvolveram um modelo matemático geral para os processos NMRP e ATRP tanto para homopolímeros como para co-polímeros. O mecanismo inclui iniciação química, decomposição da alquociamina, iniciação especial, propagação, transferência de cadeias para moléculas pequenas, reiniciação, reação reversível de ativação-desativação, decomposição das cadeias dormentes, terminação da cadeia por inibidor, terminação por reação degenerativa

das cadeias e transferência de cadeia espontânea e terminação bi-molecular (Figura 3.15).



**Figura 3.15.** Modelo proposto por Zhang e Ray (2002)

O modelo foi testado para reatores em batelada, semibatelada e contínuo. Eles concluíram que o modelo é capaz de prever os dados experimentais tanto para homo como para copolímero. As simulações mostram que o reator em semibatelada obtém resultados mais satisfatórios em termos de produtividade e na qualidade do produto final.

### 3.3.2. Mecanismo ATRP

#### 3.3.2.1. Estudos experimentais

Um dos focos de investigação experimental deste mecanismo é a obtenção de novos tipos de iniciadores para ATRP. Tsuyoshi et al. (1997) sintetizam iniciadores mediante complexos de rutênio para polimerização de metilmetacrilato. Neste estudo, consegue-se obter polímeros com MW controlado e PDI baixos mediante  $\text{CCL}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{COPh}$  e  $\text{H}(\text{MMA})\text{Br}$  como iniciadores ATRP. Outros cientistas (Brandts et al., 1999) têm reportado o uso de complexos de lítio-molibdato(V) para a polimerização de estireno. Recentes investigações experimentais (Watanabe et al., 2001) reportaram o uso do catalisador  $\text{Ru}(\text{Cp})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$  para a polimerização de metilmetacrilato, acrilatos e estireno a partir do mecanismo ATRP.

Uma das vantagens que tem sido explorada no mecanismo ATRP é a incorporação de grupos funcionais no monômero, iniciador e cadeias finais. Mediante esta incorporação, tem sido possível sintetizar blocos segmentados e copolímeros "graft" bem definidos. Em um estudo de Muhlebach et al. (1998), sintetizou-se blocos co-poliméricos pela polimerização de n-butil acrilato por ATRP seguido da adição de 2-trimeltisililoxy acrilato. O grupo álcool foi removido para obter o bloco co-polimérico com comprimento de cadeia bem definida e PDI baixa. Triblocos co-poliméricos foram sintetizados usando o mesmo procedimento com um iniciador difuncional (Figura 3.16).

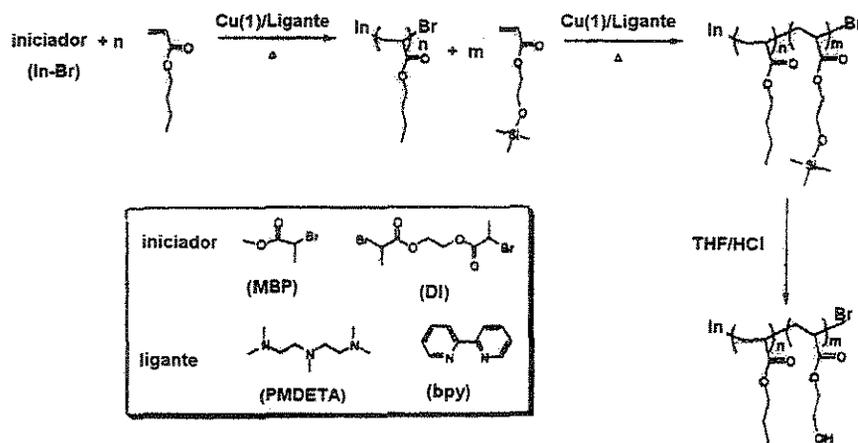
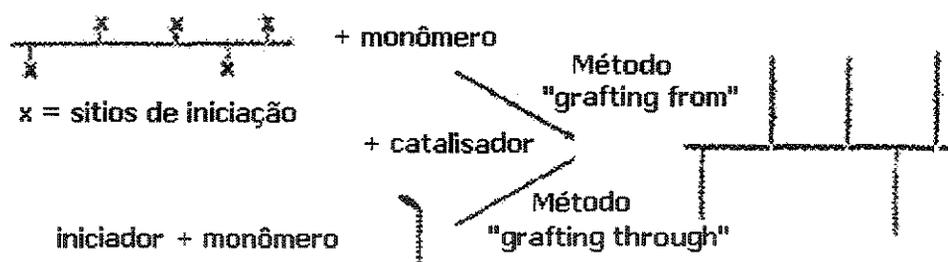


Figura 3.16. Síntese de triblocos co-poliméricos por ATRP.

Pode-se confirmar a obtenção de pesos moleculares controlados e polidispersidades baixas, permitindo a formação de blocos co-poliméricos com crescimento seqüencial do monômero desde a superfície. Este polímero escova ou "brush" pode ser usado para controlar as propriedades da superfície do polímero. Polimerizações seqüenciais de diferentes monômeros ou misturas de monômeros foram obtidas, permitindo blocos co-poliméricos "brush", os quais podem ser usados em aplicações de aparelhos de sensores.

Wang et al. em 2000 estudaram a síntese de blocos co-poliméricos ABA por ATRP usando um oligômero  $\alpha$ -biclouroacetilo como precursores. Estes são obtidos a partir de oligômeros com grupo final hidroxilo (poliéster diol, polieter diol, butadieno hidroxilo) com cloreto de cloroacetil. O oligômero  $\alpha$ -biclouroacetilo foi usado como um macro-iniciador para a polimerização de estireno em presença de CuCl, o qual permite uma série de copolímeros ABA em blocos.

Recentemente, um foco de interesse nesse mecanismo é a síntese de copolímeros "graft". Os co-polímeros "graft" por ATRP podem ser sintetizados mediante dois métodos: "grafting from" e "grafting through".



**Figura 3.17.** Métodos usados para síntese de copolímeros "graft" por ATRP.

O método "grafting from" envolve a cadeia polimérica com sítios de iniciação ao longo da cadeia, o qual pode polimerizar um monômero e formar cadeias pendentes (Figura 3.17). Uma das maiores aplicações é a síntese de copolímeros "bottle-brush" os quais são co-polímeros que contém uma cadeia "graft" em cada unidade repetitiva (Boener et al., 2001). Outra recente aplicação é a síntese de co-polímeros "brush" com ramificações cilíndricas pendentes (Cheng et al., 2001).

O método "grafting through" foi desenvolvido por Matyjaszewsky mediante a polimerização de estireno com um éter clorado vinílico por ATRP (ver Beers et al., 1999). O resultado desta copolimerização foi levado a uma polimerização com n-vinil pirrolidone (NVP). O polímero "graft" resultante é formado por um corpo central (NVP ligado ao éter) com segmentos "graft" hidrofóbicos (poliestireno).

Outra utilidade de ATRP foi a de explorar a síntese de polímeros "star-like" e hiperramificados mediante um processo que alterna grupos funcionais ao redor do iniciador central (Heise et al., 2001). Na Figura 3.18 se ilustra a síntese de um iniciador hexafuncional.

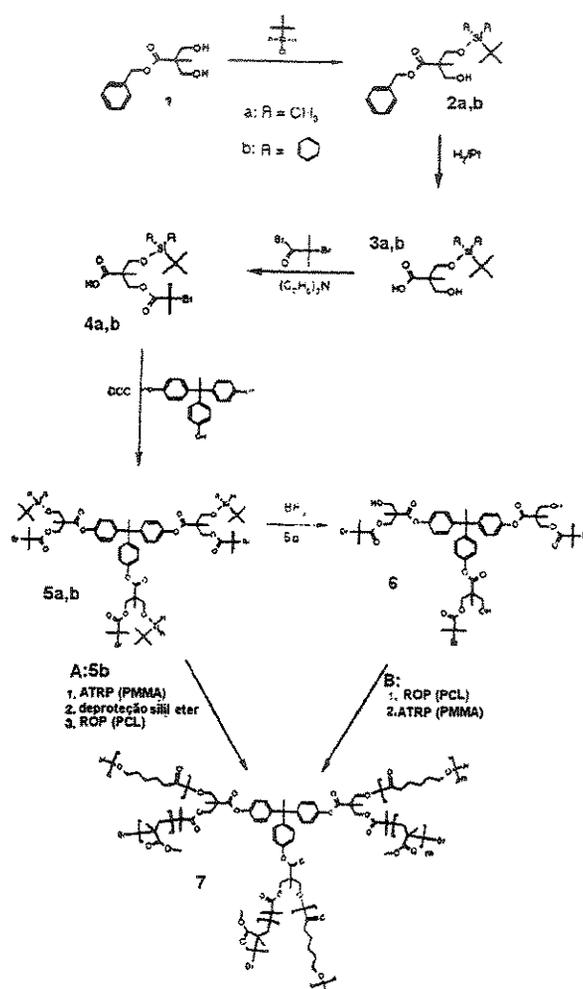


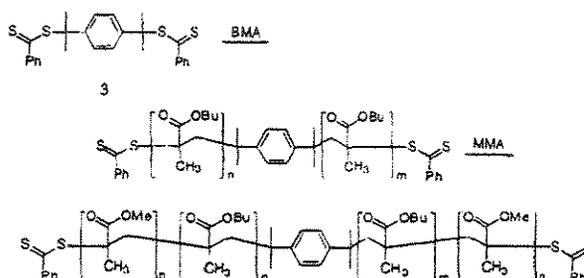
Figura 3.18. Síntese de polímeros "star-like" por ATRP.

O éter pode polimerizar com metacrilato mediante ATRP e o produto, com função álcool, é levado a uma polimerização com abertura de anel ou “ring opening” (ROP) com caprolactana. A polidispersidade dos iniciadores foi muito baixa (1,18 para a síntese mediante ATRP e 1,33 para o ROP). Polímeros hiperramificados podem ser facilmente obtidos por ATRP usando derivados de olefinas alogenadas as quais podem atuar com iniciadores. Dois exemplos estudados são o p-clorometilostireno (Gaynor et al., 1996) e 292-(bromopropionato) etil acrilato (Matyjaszewsky et al., 1997). Depois da polimerização destes monômeros, o polímero hiperramificado é obtido mediante a reação com grupos finais com dupla ligação e grupos finais alogenados.

### 3.3.3. Mecanismo RAFT

#### 3.3.3.1. Estudos experimentais

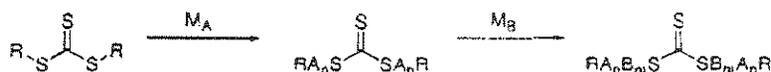
RAFT é de longe o mais jovem dos três mecanismos LFRP (Chong et al. 1999). RAFT é uma excelente técnica para sintetizar blocos co-poliméricos com peso molecular definido. O co-polímero de BMA-MMA foi produzido por Chong et al. (1999) usando um iniciador “ditio” bi-funcional, onde foi feita inicialmente a polimerização do BMA. Depois, o produto desta polimerização reagiu com o MMA obtendo finalmente o co-polímero BMA-MMA (ver Figura 3.19).



**Figura 3.19.** Síntese de blocos co-poliméricos por RAFT

Devido a bi-funcionalidade dos agentes RAFT, triblocos co-poliméricos podem ser obtidos em duas etapas. Agentes RAFT multifuncionais podem formar polímeros “star-like” de poliestireno bem definido.

Depois se explorou o uso de iniciadores “ditio” ou carbonatos com dos átomos de enxofre como agentes RAFT (Mayadunne et al., 2000). Os “ditiocarbonatos” adicionam versatilidade ao processo, porque a polimerização pode propagar em ambos ou apenas um átomo de enxofre, dependendo da estabilidade do grupo, R (figura 3.20). Assim o processo foi usado para sintetizar copolímeros ABA, primeiro pela reação de um monômero, o qual polimeriza em ambos átomos de enxofre igualmente, seguido da polimerização do outro monômero.



**Figura 3.20.** Síntese de copolímeros ABA com “ditiocarbonatos” por RAFT.

Outra vantagem do RAFT sobre os outros mecanismos LFRP é que o processo trabalha bem em meios aquosos. Mitsukami et al. (2001) estudaram o uso de RAFT na síntese de polímeros acrilamidas solúveis em água. ATRP falha na obtenção de acrilamidas com peso molecular controlado e NMRP usualmente é usado em solventes orgânicos com monômeros não iônicos, RAFT é, portanto o único mecanismo válido para sistemas aquosos. Polimerização de estireno (Butté et al., 2001) e co-polímeros fluorados (Apostolo et al., 2002) produzidos por microemulsão são outras das aplicações do mecanismo RAFT.

Dentre todos os mecanismos apresentados, o NMRP tem sido o mecanismo mais amplamente estudado e que possui a maior quantidade de dados experimentais para sua simulação. É um mecanismo que não oferece inconvenientes tanto na geração de processos posteriores quanto na produção de polímeros com características indesejáveis. A quantidade de tipos de monômeros que podem ser sintetizados mediante NMRP está sempre aumentando, permitindo a obtenção de diversas arquiteturas macromoleculares, evidenciando ser este um mecanismo altamente competitivo no futuro.

O modelo cinético escolhido para este trabalho é o modelo de Bonilla et al. (2002), por ser um modelo altamente detalhado e ser o único que mostra claramente os dois processos de adição do radical nitróxido: processo bimolecular e processo monomolecular; além de incluir as reações dos modelos anteriores e utilizar a formação de dímeros para explicar a iniciação térmica.

### 3.4. Cinética Química escolhida

Em geral, a polimerização via radical livre (FRP) consiste de quatro reações básicas que ocorrem simultaneamente durante a polimerização (Hamielec e Tobika, 1992): reações de iniciação, reações de propagação, reações de terminação e reações de transferência de cadeia. No caso da LFRP, ao mecanismo cinético é incluída a reação de equilíbrio entre as cadeias dormentes e as cadeias ativas. Para o mecanismo NMRP, ela é chamada reação de ativação-desativação.

#### 3.4.1. Reações de iniciação

É a encarregada de gerar radicais continuamente durante o processo de polimerização. Os radicais livres podem ser gerados através de *iniciadores químicos* (iniciação química), através de iniciadores radicalares (radicais livres) e por iniciadores iônicos. Os iniciadores radicalares são compostos que possuem ligações covalentes de baixa energia em sua estrutura (peróxidos e azocompostos), gerando radicais livres altamente reativos. Nos iniciadores peróxido, existe uma decomposição acelerada pela presença de um redutor, conseguindo-se assim reações a baixas temperaturas em sistemas emulsionados. Os iniciadores iônicos são compostos que possuem íons aniônicos, catiônicos, catiônicos com catalisadores e co-catalisadores e iônicos com catalisadores por coordenação. Na polimerização via radical livre, a reação de iniciação é representada pelas seguintes equações:



Os radicais também podem ser gerados pela adição de *calor* ao sistema (iniciação térmica), que é uma iniciação própria do estireno e é obtida a uma temperatura da cima de 100°C, na qual existe a decomposição térmica do monômero a radicais livres (bi-radical). A primeira etapa de iniciação térmica é a formação de dímeros, segundo reação de Diels-Alder:



Em seguida, o dímero é capaz de reagir com outro monômero de estireno para produzir os dois monorradicais, que são responsáveis pela iniciação térmica da propagação da cadeia:



Hui e Hamielec (1972) desenvolveram um modelo cinético de terceira ordem para a polimerização térmica de estireno aplicando a hipótese de estado pseudo-estacionário para os radicais  $M \bullet$ ,  $D \bullet$ ,  $R_{in} \bullet$  obtendo:



Por último, os radicais livres também podem ser obtidos por *radiações eletromagnéticas*, as quais podem ser de baixa (calor ou ultravioleta) ou de alta (gama, elétrons) energia para produzir a iniciação homolítica do polímero.

### 3.4.2. Reações de propagação

São responsáveis pelo crescimento da cadeia polimérica pela adição do monômero ao centro radical. É a fase do crescimento da cadeia onde o núcleo reativo formado na iniciação se adiciona a uma molécula de monômero, formando um núcleo reativo de cadeia maior. Ela é representada por:



### 3.4.3. Reações de terminação bi-molecular

São reações de terminação bi-molecular entre dois centros radicais, as quais são responsáveis pelo consumo dos radicais. A teoria clássica enuncia duas formas de terminação da cadeia polimérica: *terminação por combinação*, quando a interrupção do crescimento é causada pela reação de dois radicais livres; e *terminação por desproporcionamento*, quando a interrupção da polimerização é causada pela transferência de um átomo de hidrogênio de outra cadeia em crescimento, saturando-se uma extremidade e criando-se uma dupla ligação no extremo da outra cadeia. Elas são representadas por:



### 3.4.4. Reações de transferência de cadeia para pequenas moléculas

Nas reações de transferência de cadeia o radical em crescimento reage com uma molécula pequena inativa (monômero, iniciador, solvente, inibidor, agente de transferência, retardador, impurezas) produzindo a cessação do radical polimérico e a geração simultânea de pequenos radicais por transferência. Estas reações não afetam a taxa de polimerização ou a taxa de consumo do monômero, se as reações são quimicamente controladas. Entretanto, se as reações são controladas pela difusão, as reações de transferência para pequenas moléculas reduzem o tamanho dos radicais poliméricos e aumenta a taxa de terminação bi-molecular.

As reações de transferência são:



Onde Z pode ser monômero, iniciador, solvente, inibidor, retardador, impureza ou agente de transferência de cadeia. Quando  $k_p''$  é aproximadamente zero, Z é chamado inibidor; mas se  $k_p''$  é menor que a constante de propagação, Z é chamado retardador.

As reações de transferência também podem ocorrer com moléculas maiores (polímeros), onde a molécula em crescimento reage com um sítio instável de um polímero inativo; esta reação envolve a abstração de um átomo interno do polímero gerando um novo centro radical interno. Da mesma forma, o polímero também pode reagir com um centro radical se a cadeia polimérica possui uma dupla ligação terminal ou interna. Estas reações são as responsáveis pelo que comumente chamamos "ramificações" e constituem um conjunto de reações para o estudo do polímero ramificado, que está fora do objetivo do nosso trabalho.

#### 3.4.5. Reações de ativação-desativação

São as reações encarregadas de "adormecer" os centros radicais, gerando polímeros dormentes. Estas reações são possíveis devido à adição de um agente capturador (radical nitróxido) ao processo. Nas reações de ativação-desativação, o radical em crescimento reage com a radical nitróxido ( $\text{NO}_x\bullet$ ) e é mantido em períodos alternados como cadeia dormente e cadeia ativa. Enquanto ela está ativa, existe a incorporação de monômeros na cadeia até se retornar ao estado dormente. É representada pela seguinte equação:



A equação (3.18) é uma reação de equilíbrio entre cadeias dormente e cadeias ativas; ela é particular porque o equilíbrio se encontra direcionado mais para um lado da equação (reação de desativação,  $k_{da}$ ) devido fundamentalmente, ao fato das cadeias dormentes ou cadeias com grupo final alcoxiamida serem muito estáveis, sendo muito difícil de se transformar em radicais ativos. Isto é observável nos valores médios das constantes (p.e.  $k_{da} \cong 1 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_a \cong$

$1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para polimerizações de estireno usando TEMPO ou seus derivados). No entanto, quando se tornam radicais ativos, atuam como eles e propagam.

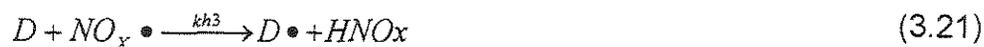
Esta reação é acompanhada de outras reações laterais. Se o agente capturador é capaz de bloquear todos os radicais poliméricos, deve se ter em conta a reação de ativação-desativação para radicais monoméricos (M).



Não obstante, tem se evidenciado que o produto da reação (3.19) participa de uma reação de decomposição (Greszta e Matyjaszewsky, 1996).



Por último, a geração de radicais iniciais adicionais (radicais diméricos,  $D \bullet$ ) e um consumo adicional de radicais nitróxidos, levam uma reação entre o dímero e o radical nitróxido, como foi sugerido por Boutevin e Bertin (1999).



### 3.5. Problemas difusionais que ocorrem na polimerização via radical livre.

Quando foi discutido que a polimerização é representada por várias reações simultâneas, muitos dos parâmetros cinéticos foram referidos como constantes de taxa; mas isso não é bem assim, porque as constante global da taxa variam com a viscosidade do meio.

A formação de polímero é obtida pela reação de terminação dos radicais livres, que é uma reação que ocorre devido a uma colisão bimolecular. Ela pode ser retardada inadvertidamente por limitações difusionais, ou deliberadamente pelo isolamento das cadeias vivas durante o crescimento. O processo de

terminação se divide em três etapas. Inicialmente, dois radicais poliméricos separados no espaço, se movem em direção um ao outro; esta etapa é chamada difusão translacional. Depois, ocorre a segunda etapa, onde as extremidades das cadeias dos dois radicais sofrem um processo de reorientação conformacional, denominada difusão segmental. Por último, ocorre a reação química, onde as moléculas reagem quimicamente e formam uma molécula de polímero morto (Norrish e Smith (1942), Trommsdorff et al. (1947) citados em Meneguelo, 2001).

No início da reação, a baixas conversões, o processo de terminação bimolecular é controlado pela difusão segmental e pela reação química, que pode ocorrer por combinação ou desproporcionamento. Neste momento, os radicais poliméricos existentes possuem mobilidade translacional suficiente para que as reorientações conformacionais e a reação química sejam as etapas determinantes do processo. À medida que a reação continua, os radicais poliméricos vão se tornando mais longos, aumentando a viscosidade do meio reacional e tornando mais lento o processo de difusão translacional. Neste ponto, a etapa de terminação passa a ser controlada pela difusão translacional e, por conseguinte, a taxa de terminação cai por problemas difusionais. Como a concentração de radicais começa a aumentar, isto vai ser refletido também nas taxas de propagação, de transferência e na eficiência do iniciador. Desta forma, os fenômenos de difusão são decisivos para a síntese dos polímeros.

### 3.5.1. A Teoria do volume livre

A teoria da movimentação dos líquidos garante que para uma molécula se movimentar para uma posição diferente deve haver uma vaga adjacente a sua posição original. Esta idéia pode ser aplicada às moléculas de polímero com algumas modificações, pois devido a seu tamanho necessitam um número maior de vagas para se movimentar. Esta quantidade é conhecida como volume livre crítico. Outro aspecto é que as moléculas ocupam mais espaço que seu próprio volume, sendo este espaço a somatória do volume ocupado pela molécula ( $V_{0, \text{molécula}}$ ) mais o volume livre ( $V_{\text{free}}$ ) que elas precisam, definido como:

$$V_{inicial-mol\acute{e}cula} = V_{0-mol\acute{e}cula} + V_{free} \quad (3.19)$$

O volume livre específico é dado pela seguinte equação (Kelly e Bueche (1961)):

$$V_{free} = 0,025 + \alpha_i(T - Tg_i) \quad (3.20)$$

Desta maneira, pode-se afirmar que o volume livre do sistema é dado pela somatória do volume livre de todos os componentes presentes:

$$V_{free} = \sum V_{freei} \phi_i \quad (3.21)$$

### 3.5.1.1. Efeito gel (*Gel Effect*)

Existe um valor de conversão para o qual a taxa de terminação se torna controlada pela difusão, fazendo com que a taxa de terminação global ( $k_t = k_{tc} + k_{td}$ ) diminua com o aumento da taxa de reação e do grau de polimerização instantâneo. Este valor de conversão depende do peso molecular dos radicais e do peso molecular médio acumulado do polímero.

No momento que a reação bi-molecular passa a ser controlada pela difusão translacional, ocorre um fenômeno físico chamado autoaceleração, também conhecido como efeito gel, ou efeito "*Trommsdorff*", causado pela diminuição da taxa de terminação. Isto resulta no aumento da concentração dos radicais livres e, conseqüentemente, no aumento da taxa de propagação e de liberação de calor. A taxa de terminação pode ser representada por:

$$k_t = k_{t0} * gel \quad (3.22)$$

Onde *gel* é uma função que varia a composição do reator e tem seu valor diminuído à medida que ocorre a reação devido a limitações difusionais.

Sabe-se ainda que a modelagem dos efeitos difusionais pode ser baseada na teoria do volume livre. Inúmeros pesquisadores encontraram correlações para calcular "*gel*". Uma das mais utilizadas é a equação de Marten & Hamielec (1982) dada pelas equações 3.23 e 3.24, e que será utilizada neste trabalho:

$$k_t = k_{t0} (Mw_{crit.} / Mw)^m \exp[-A(1/V_{free} - 1/V_{fcrit.})] \quad (3.23)$$

Ou seja:

$$gel = (Mw_{crit.} / Mw)^m \exp[-A(1/V_{free} - 1/V_{fcrit.})] \quad (3.24)$$

### 3.5.1.2. Efeito Vítreo (*Glass Effect*)

Este efeito de difusão passa a comandar a propagação das cadeias quando o volume livre do sistema é menor que o volume livre crítico de propagação  $V_{fcrit.p.}$ . Isto ocorre em polimerizações cuja temperatura do meio reacional esteja abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero ( $Tg_{polimero}$ ). À medida que a conversão aumenta, a temperatura de transição vítrea da mistura (monômero-polímero:  $Tg_{mistura}$ ) também aumenta até um ponto no qual a  $Tg_{mistura}$  será igual à temperatura de polimerização, resultando no estado vítreo. Neste momento, a mobilidade das cadeias da matriz polimérica cessa por completo. Isso faz com que a mobilidade das moléculas de monômero também cesse e que a taxa de propagação caia acentuadamente. Conseqüentemente, as cadeias ainda ativas terminam por difusão reacional, também chamada de terminação residual, onde os centros dos radicais se movem apenas pela adição de moléculas de monômero via propagação.

Resumidamente podemos dizer que com o volume livre reduzido, os radicais não encontram moléculas de monômero para reagir, fazendo com que a taxa de propagação diminua (ocorre em altas conversões). Assim temos a taxa de propagação representada por:

$$k_p = k_{p0} * glass \quad (3.25)$$

Onde *glass* é uma função que diminui à medida que ocorre a reação devido a limitações difusionais e pelo volume livre das cadeias no meio.

Novamente, temos que diversos autores propuseram correlações para o cálculo de "*glass*" ( , dentre os quais estão os mesmos pesquisadores citados para o efeito gel. Neste trabalho, utilizaremos a equação de Marten & Hamielec (1982):

$$k_p = k_{p0} \exp[-B(1/V_{free} - 1/V_{fcrit.})] \quad (3.26)$$

Ou seja:

$$glass = \exp[-B(1/V_{free} - 1/V_{crit1})] \quad (3.27)$$

Com o início do efeito vítreo, "glass" começa a ter valor diferente da unidade ( $glass < 1$ ) e a taxa de polimerização deve ser corrigida pela equação acima ( $k_p = k_{p0} \cdot glass$ ), fazendo com que  $k_p$  diminua, ficando diferente do  $K_p$  do início da reação ( $k_{p0}$ ), quando os efeitos difusionais não existam.

### 3.5.1.3. Efeito Gaiola (*Cage Effect*)

Este efeito está diretamente relacionado à eficiência do iniciador em uma reação de polimerização. Ao se decompor, uma molécula de iniciador se transforma em dois radicais ativos (radicais primários). Por algum instante, antes de se difundirem separadamente, estes radicais encontram-se presos em uma espécie de gaiola, formada pelas moléculas que os envolvem. No interior desta gaiola, os radicais primários podem se recombinar formando novamente a molécula de iniciador ou se decompor em radicais secundários e reagir entre eles, formando uma espécie estável incapaz de iniciar uma nova cadeia polimérica (Hamielec e Tobita (1992)).

Como podemos perceber, este fenômeno difusional controla a eficiência do iniciador e conseqüentemente a etapa de iniciação. Analogamente às outras etapas, temos que a eficiência do iniciador é dada por:

$$f = f_o \cdot cage \quad (3.28)$$

Onde *cage* é uma função que diminui à medida que polimerização ocorre devido a limitações difusionais.

Neste trabalho "cage" foi calculado pela expressão de Marten & Hamielec (1982):

$$f = f_o \exp[-C(1/V_{free} - 1/V_{crit2})] \quad (3.29)$$

Ou seja:

$$cage = \exp[-C(1/V_{free} - 1/V_{frit2})] \quad (3.30)$$

Novamente, é válido lembrar que, assim como para o efeito gel e vítreo, existem outras correlações para modelar o efeito gaiola.

A opção pela correlação de Marten e Hamielec (1982) foi feita neste trabalho em função dos bons resultados obtidos em trabalhos anteriores desenvolvidos por vários integrantes do laboratório LASSPS (Lona, 2002; Meneguelo, 2001; Nogueira, 2001; etc.). Além disto, a correlação é bastante robusta, características essenciais na simulação de processos.

### 3.5.2. Polimerização via radical controlada (LFRP) vs. Efeitos difusionais

Limitações difusionais a conversões elevadas no processo FRP, permitem um decréscimo muito pronunciado na taxa de terminação, resultando na autoaceleração da polimerização.

Quando as cadeias poliméricas se encontram num processo LFRP, estas limitações difusionais ocorrem de forma diferente das do processo FRP. No sistema convencional (FRP), as cadeias poliméricas alcançam valores elevados instantaneamente, ultrapassando o valor onde a difusão translacional começa a afetar a cinética da reação (ao redor de 100 unidades poliméricas (Gennes, 1979)) e o efeito gel começa a ser importante em um sistema onde a massa polimérica é elevada. Em contraste, no processo LFRP, as cadeias poliméricas passam de pequenas para longas mais lentamente e o comprimento das cadeias, na maioria dos casos (dados experimentais coletados na literatura), não ultrapassam o valor onde a difusão afeta a cinética do processo e, portanto, o efeito gel não é considerado importante. No entanto, se as cadeias poliméricas ultrapassam aquele valor e a massa da mistura polimérica for suficientemente grande, o efeito gel então pode afetar o comportamento da polimerização. Se então, o peso molecular numérico da cadeia polimérica é maior a 150 (Zhang e Ray, 2002), a correlação do efeito gel deve ser considerada. Zhang e Ray encontraram que para

os poucos valores experimentais que ultrapassam este valor, o efeito gel foi pouco significativo ou não significativo.

Neste estudo, os efeitos difusionais para o processo NMRP não são levados em conta, no entanto, estes devem ser tidos em conta para um processo FRP. Toma-se esta decisão não só pelas observações feitas por Zhang e Ray (2002), mas também pela falta de dados experimentais que façam possível a validação desta hipótese.

### 3.6. Variação do Volume nas reações de Polimerização

A variação do volume deve ser considerada principalmente na polimerização em massa, porque à medida que ocorre a polimerização, o produto fica mais denso e, portanto o volume diminui. É calculada mediante a seguinte forma:

$$V = V_0(1 + \varepsilon x) \quad (3.31)$$

Onde:

$$\varepsilon = \frac{\rho_M}{\rho_P} - 1 \quad (3.32)$$

$$x = \frac{[M_0]V_0 - [M]V}{[M_0]V_0} \quad (3.33)$$

### 3.7. Conclusão

Neste capítulo foi visto que a LFRP pode ser obtida a partir de três mecanismos: NMRP, ATRP e RAFT. Foram apresentadas as principais características de cada mecanismo, mostrando as suas vantagens e desvantagens. Os mecanismos LFRP são importantes pela sua grande vantagem de formar macroestruturas definidas como foi observado nos estudos experimentais. Para o mecanismo NMRP foram estudados os principais modelos cinéticos e com base neles, foi escolhida a cinética química para o processo NMRP. Por último, foram apresentados os efeitos difusionais que ocorrem nos processos FRP, e sua influência e importância no processo NMRP.

# Capítulo 4

## Modelo da Polimerização via radical livre (FRP)

### 4.1. Introdução

A modelagem da polimerização via radical livre (FRP) em fase homogênea é usada na procura do desenvolvimento do modelo NMRP e como ponto de referência para a compreensão do processo NMRP. A modelagem do processo FRP inclui os reatores em batelada, semibatelada e contínuo. O reator a ser modelado vai operar em condições isotérmicas, ou seja, a temperatura do processo não varia com o tempo. Como casos estudos vão ser analisadas as polimerizações de estireno e metil metacrilato em massa e em solução.

O modelo é representado por um conjunto de expressões matemáticas (equações diferenciais), que descrevem os fenômenos físicos e químicos da polimerização. Os balanços de massa que ocorrem mostram as taxas de acúmulo e desaparecimento das espécies da reação. Os fenômenos físicos são explicados pelos efeitos difusionais que ocorrem dentro do reator.

### 4.2. Desenvolvimento do modelo

#### 4.2.1. Espécies presentes no sistema

As espécies envolvidas no processo FRP vão ser:

- Monômero (M);
- Polímero ( $P_r$ ,  $P_s$ ,  $P_{r+s}$  ou em geral P);
- Iniciador químico (I);
- Solvente (S);
- Agente de transferência de cadeia (CTA);
- Impurezas: retardador (Imp) e/ou inibidor (Inib);

### 4.2.2. Cinética Química

O primeiro passo para qualquer análise na modelagem de reatores de polimerização é postular o mecanismo cinético, o qual permite encontrar equações de balanço de massa para controlar a evolução da concentração do polímero com um dado comprimento de cadeia. As reações que representam o mecanismo cinético para o processo FRP são mostradas na Tabela 4.1. Pode-se observar que além das espécies enunciadas anteriormente, o processo gera diversos radicais (radical do iniciador ( $R_{in}\bullet$ ), radicais polimérico de diversos comprimentos ( $R_r\bullet, R_s\bullet, R_{r+s}\bullet$ ), radical monomérico ( $M\bullet$ ), radical do iniciador estável ( $I\bullet$ ), radical do solvente ( $S\bullet$ ), radical do inibidor ( $Inib\bullet$ ), radical da impureza ( $Imp\bullet$ ), radical do CTA ( $CTA\bullet$ ), e radicais gerados pelas reações de transferência de cadeia que reiniciam as reações ( $Z\bullet$ )).

**Tabela 4.1. Mecanismo Cinético: Polimerização via radical livre (FRP).**

Etapa	Reação
Decomposição do iniciador	$I \xrightarrow{k_d} 2 R_{in} \bullet$
Primeira propagação	$R_{in} \bullet + M \xrightarrow{k_p'} R_1 \bullet$
Iniciação Térmica	$UM \xrightarrow{k_{iaglobal}} 2R_1 \bullet$
Propagação	$R_r \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{r+1} \bullet$
Terminação por combinação	$R_r \bullet + R_s \bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{r+s}$
Terminação por desproporcionamento	$R_r \bullet + R_s \bullet \xrightarrow{k_{td}} P_r + P_s$
Transferência de cadeia ao monômero	$R_r \bullet + M \xrightarrow{k_{fm}} P_r + M \bullet$
Transferência de cadeia ao iniciador	$R_r \bullet + I \xrightarrow{k_{fi}} P_r + I \bullet$
Transferência de cadeia ao solvente	$R_r \bullet + S \xrightarrow{k_{fS}} P_r + S \bullet$
Transferência de cadeia ao inibidor	$R_r \bullet + Inib \xrightarrow{k_{finib}} P_r + Inib \bullet$
Transferência de cadeia a impureza	$R_r \bullet + Imp \xrightarrow{k_{fImp}} P_r + Imp \bullet$
Transferência de cadeia ao CTA	$R_r \bullet + CTA \xrightarrow{k_{fCTA}} P_r + CTA \bullet$
Reiniciação	$Z \bullet + M \xrightarrow{k_{p''}} R_1 \bullet + M \bullet$

### 4.2.3. Balanço de Massa

O Balanço de massa consiste de um conjunto de equações diferenciais que descrevem as taxas de acúmulo e desaparecimento das espécies, permitindo

o cálculo da conversão do monômero, composição e peso molecular do produto. Para derivar as equações cinéticas é necessário considerar as seguintes suposições:

1. As constantes de taxa são independentes do comprimento da cadeia.
2. A cadeia é suficiente longa, então pode-se considerar que o consumo total de monômero provém da reação de propagação (a contribuição da taxa de reiniciação (vide tabela 4.1) é pequena e pode se desprezada).
3. Os radicais gerados por reações de transferência de cadeia propagam rapidamente com o monômero e não afetam a taxa de polimerização.
4. Hipótese de estado estacionário (SSH) para a concentração total de radicais.

Com a SSH se assume que ambas taxas, a taxa de geração dos radicais e a taxa de consumo dos radicais são muitas maiores que a taxa de mudança da concentração de radicais com respeito ao tempo. Para enunciar o balanço de cada uma das espécies é preciso definir a concentração total de radicais:

$$[R\bullet] = \sum_{r=1}^{\infty} [R_r\bullet] \quad (4.5)$$

No caso de reatores em batelada, não existe entrada e saída de fluxos dentro do reator, portanto os termos de fluxo desaparecem e a quantidade de polímero formada pode ser obtida do balanço do monômero diretamente, pela consideração que todo monômero vai ser convertido em polímero.

#### 4.2.3.1. Balanços de massa para cada espécie: Processo FRP

- Monômero

$$\frac{d(V[M])}{dt} = F_M^{in} - F_M^{out} - k_p' [R_n\bullet][M]V - 2kiaglobal[M]^pV - k_p[M] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r\bullet]V - k_t[M] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r\bullet]$$

Como se assume que a cadeia polimérica é suficiente longa, a reação da primeira propagação (denominada assim, pois é encarregada de propagar cadeias

até máximo 5 unidades repetitivas) pode ser desprezada se comparada com a reação de propagação. Usando isso, e a definição da concentração de radicais (equação 4.5), a equação do balanço do monômero geral pode ser expressa como:

$$\frac{d(V[M])}{dt} = F_M^{in} - F_M^{out} - 2kiaglobal[M]^p V - kfM[M][R\bullet] - kp[M][R\bullet] \quad (4.6)$$

- Iniciador

$$\frac{d(V[I])}{dt} = F_I^{in} - F_I^{out} - kd[I] \quad (4.7)$$

- Solvente

$$\frac{d(V[S])}{dt} = F_S^{in} - F_S^{out} - kfS[S] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] V$$

Usando a equação (4.5), a equação do balanço do solvente geral é:

$$\frac{d(V[S])}{dt} = F_S^{in} - F_S^{out} - kfS[S][R\bullet] V \quad (4.8)$$

- Inibidor

$$\frac{d(V[Inib])}{dt} = F_{Inib}^{in} - F_{Inib}^{out} - kfInib[Inib] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] V$$

Usando a equação (4.5), a equação do balanço do inibidor geral é:

$$\frac{d(V[Inib])}{dt} = F_{Inib}^{in} - F_{Inib}^{out} - kfInib[Inib][R\bullet] V \quad (4.9)$$

- Retardador

$$\frac{d(V[Im p])}{dt} = F_{Im p}^{in} - F_{Im p}^{out} - kf Im p [Im p] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] V$$

Usando a equação (4.5), a equação do balanço do retardador geral e:

$$\frac{d(V[Im p])}{dt} = F_{Im p}^{in} - F_{Im p}^{out} - kf Im p [Im p][R\bullet] V \quad (4.10)$$

- Agente de transferência de cadeia (CTA)

$$\frac{d(V[CTA])}{dt} = F_{CTA}^{in} - F_{CTA}^{out} - kfCTA[CTA] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] V$$

Usando a equação (4.5), a equação do balanço pode ser expressa como:

$$\frac{d(V[CTA])}{dt} = F_{CTA}^{in} - F_{CTA}^{out} - kfCTA[CTA][R \bullet] V \quad (4.11)$$

- Polímero Morto

A equação de balanço de massa para as cadeias poliméricas mortas com comprimento de cadeia  $r$ , é dada por:

Quando  $r = 1$ :

$$\begin{aligned} \frac{d(V[P_1])}{dt} = & -F_{P_1}^{out} + kfZ[Z] \sum_{r=2}^{\infty} [R_r \bullet] V + kfInib[Inib] \sum_{r=2}^{\infty} [R_r \bullet] V \\ & + \frac{1}{2} ktc [R_1 \bullet] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] V + ktd [R_1] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] V \end{aligned} \quad (4.12)$$

Quando  $r \geq 2$ :

$$\begin{aligned} \frac{d(V[P_r])}{dt} = & -F_{P_r}^{out} + kfZ[R_r \bullet][Z] V + kfInib[R_r \bullet][Inib] V \\ & + \frac{1}{2} ktd [R_r] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] + \frac{1}{2} ktc \sum_{s=1}^{r-1} [R_r \bullet][R_{r-s} \bullet] \end{aligned} \quad (4.13)$$

E a concentração total de cadeias poliméricas mortas de comprimento  $r = 1$  até  $r$  é:

$$\begin{aligned} \frac{d(V[P])}{dt} = & \sum_{r=1}^{\infty} \frac{d(V[P_r \bullet])}{dt} = -F_P^{out} + kfZ \sum_{r=2}^{\infty} [R_r \bullet][Z] V + kfInib \sum_{r=2}^{\infty} [R_r \bullet][Inib] V \\ & - (kct + ktd) \left( \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] \right)^2 V \\ \frac{d(V[P])}{dt} = & \sum_{r=1}^{\infty} \frac{d(V[P_r])}{dt} \cong -F_P^{out} + kfZ[R \bullet][Z] V + kfInib[R \bullet][Inib] V \\ & - (kct + ktd)[R \bullet]^2 V \end{aligned} \quad (4.14)$$

- Radicais poliméricos

A equação de balanço de massa para radicais poliméricos com comprimento de cadeia  $r$ , é dada por:

Quando  $r = 1$ :

$$\frac{d(V[R_1 \bullet])}{dt} = -F_{R_1}^{out} + R_1 + kfM[M] \sum_{r=2}^{\infty} [R_r \bullet] + kp^n [Z \bullet][M] - kfZ[R_1 \bullet][Z] - kp[R_1 \bullet][M] - (k_{tc} + k_{td})[R_1 \bullet]^2 V - kfInib[Inib][R_1 \bullet] V \quad (4.15)$$

Quando  $r \geq 2$ :

$$\frac{d(V[R_r \bullet])}{dt} = -F_{R_r}^{out} + kp[R_{r-1} \bullet][M] - kp[R_r \bullet][M] - kfM[R_r \bullet][M] - kfZ[R_r \bullet][Z] - (k_{tc} + k_{td})[R_r \bullet] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] V - kfInib[Inib][R_r \bullet] V \quad (4.16)$$

Definindo a taxa de iniciação dos radicais do iniciador e da iniciação térmica como:

$$R_{I-iniciador} = 2fk_d[I] \quad (4.17)$$

$$R_{I-termica} = 2ki_{aglobal}[M]^2 \quad (4.18)$$

A taxa de iniciação total de radicais é:

$$R_i = 2fk_d[I] + 2ki_{aglobal}[M]^2 \quad (4.19)$$

Do mecanismo cinético sabemos que a concentração do radical de transferência,  $[Z \bullet]$  é dado por:

$$\frac{d(V[Z \bullet])}{dt} = kfZ[Z] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] V - kp^n [Z \bullet][M] \quad (4.20)$$

Assim, se eles são rapidamente consumidos, pode-se aplicar a SSH para eles:

$$kfZ[Z] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] V = kp^n [Z \bullet][M] \quad (4.21)$$

$$kfZ[Z][R \bullet] V = kp^n [Z \bullet][M] \quad (4.22)$$

Isso é válido para o solvente, retardador e CTA. Para o inibidor, o  $kp^n$  é quase zero, portanto isto não é válido. Então pode se enunciar a concentração total de radicais de  $r = 1$  até  $r$  como sendo:

$$\begin{aligned}
\frac{d(V[R\bullet])}{dt} &= \sum_{r=1}^{\infty} \frac{d(V[R_r\bullet])}{dt} = -F_{R\bullet}^{out} + R_i + kp''[Z\bullet][M] - kfZ \sum_{r=1}^{\infty} [R_r\bullet][Z] \\
&\quad - (k_{tc} + k_{td})(\sum_{r=1}^{\infty} [R_r\bullet])^2 V - kfInib[Inib] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r\bullet] V \\
\frac{d(V[R\bullet])}{dt} &= \sum_{r=1}^{\infty} \frac{d(V[R_r\bullet])}{dt} = -F_{R\bullet}^{out} + R_i - (k_{tc} + k_{td})(\sum_{r=1}^{\infty} [R_r\bullet])^2 V - kfInib[Inib] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r\bullet] V \\
\frac{d(V[R\bullet])}{dt} &= -F_{R\bullet}^{out} + R_i - (k_{tc} + k_{td})([R\bullet])^2 V - kfInib[Inib][R\bullet] V \\
\frac{d(V[R\bullet])}{dt} &= -F_{R\bullet}^{out} + 2fk_d[I] + 2kiaglobal[M]^p - (k_{tc} + k_{td})([R\bullet])^2 V - kfInib[Inib][R\bullet] V
\end{aligned} \tag{4.23}$$

#### 4.2.4. Desenvolvimento do peso molecular

##### 4.2.4.1 Método diferencial ou instantâneo

###### 4.2.4.1.1. Determinação do peso molecular instantâneo

O método instantâneo consegue definir os pesos moleculares numéricos e mássicos instantâneos através de números adimensionais  $\tau$  e  $\beta$ . De acordo a nosso mecanismo e reações propostas para o processo FRP, eles ficam da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\tau &= \frac{R_{td} + R_f}{R_p} = \frac{k_{td}[R\bullet] + kfM[M] + kfS[S] + kfIm p[Im p] + kfCTA[CTA]}{kp[M]} \\
\tau &= \frac{k_{td}[R\bullet]}{kp[M]} + \frac{kfM[M]}{kp[M]} + \frac{kfS[S]}{kp[M]} + \frac{kfIm p[Im p]}{kp[M]} + \frac{kfCTA[CTA]}{kp[M]}
\end{aligned} \tag{4.24}$$

$$\beta = \frac{R_{tc}}{R_p} = \frac{k_{tc}[R\bullet]}{kp[M]} \tag{4.25}$$

Onde:

$$R_p = kp[M][R\bullet] \tag{4.26}$$

$$R_{td} = k_{td}[R\bullet]^2 \tag{4.27}$$

$$R_{tc} = k_{tc}[R\bullet]^2 \tag{4.28}$$

$$R_f = kfM[R\bullet] + kfS[S] + kfIm p[Im p] + kfCTA[CTA] \tag{4.29}$$

Portanto, os pesos moleculares instantâneos ficam calculados como:

$$Mn_{inst} = MW_M \left( \frac{1}{\tau + \beta/2} \right) \quad (4.30)$$

$$Mw_{inst} = MW_M \left( \frac{2\tau + 3\beta}{(\tau + \beta)^2} \right) \quad (4.31)$$

Onde:

$MW_M$  = peso molecular do monômero.

#### 4.2.4.1.2. Determinação do peso molecular médio

Os pesos moleculares médios ou acumulados são dados pelas seguintes equações:

$$\overline{Mn} = \frac{(MW_M)x}{\int_0^x (\tau + \beta/2) dx} = x \int_0^x (Mn_{inst})^{-1} dx \quad (4.32)$$

$$\overline{Mw} = \frac{2(MW_M)}{x} \int_0^x \frac{(\tau + 3(\beta/2))}{(\tau + \beta)^2} dx = x \int_0^x (Mw_{inst}) dx \quad (4.33)$$

#### 4.2.4.1.3. Determinação da distribuição do peso molecular (MWD)

Mediante o balanço populacional de radicais é possível determinar a distribuição de peso molecular instantânea ( $W(r)$ ). Aplicando SSH para os radicais poliméricos com comprimento de cadeia  $r$  (equações 4.15 e 4.16) e aplicando as definições de  $\tau$ ,  $\beta$ ,  $R_p$ ,  $R_{tc}$ ,  $R_{td}$ ,  $R_f$  (equações 4.24-4.29) temos que:

$$[R_1 \bullet] = \frac{\tau + \beta}{1 + \tau + \beta} [R \bullet] \quad (4.34)$$

$$[R_r \bullet] = \frac{1}{1 + \tau + \beta} [R_{r-1} \bullet] \quad (4.35)$$

Desta forma:

$$[R_r \bullet] = [R \bullet] (\tau + \beta) \Phi^r \quad (4.36)$$

$$\Phi = \frac{1}{1 + \tau + \beta} \quad (4.37)$$

Substituindo  $[R, \bullet]$  na equação 4.14 (taxa de produção de cadeias poliméricas mortas com comprimento de cadeia  $r$ :  $R_{FP}$ ):

$$R_{FP}(r) = K_p[M][R, \bullet](\tau + \beta) \left\{ \tau + \frac{\beta}{2}(\tau + \beta)(r - 1) \right\} \Phi^r \quad (4.38)$$

Lembrando que a distribuição em peso do comprimento da cadeia é:

$$W(r) = \frac{rR_{FP}(r)}{\sum_{r=1}^{\infty} rR_{FP}(r)} \quad (4.39)$$

Este desenvolvimento nos permite obter a distribuição em peso do comprimento de cadeia como sendo uma função discreta. Algumas vezes é mais conveniente descrever esta distribuição sendo uma função contínua do que uma função discreta, e isto pode ser freqüentemente feito com erro pequeno porque  $r$  é geralmente muito grande. Portanto, a aproximação para a distribuição em peso do comprimento de cadeia como uma função contínua é dada pela seguinte equação:

$$w(r) = (\tau(\tau + \beta) + (\beta/2)(\tau + \beta)^2(r - 1)) \cdot r \cdot \exp(-(\tau + \beta)r) \quad (4.40)$$

E a distribuição de peso molecular acumulada é:

$$W(r) = \frac{1}{x} \int_0^x w(r) dx \quad (4.41)$$

#### 4.2.4.2. Método dos momentos

Pelo método dos momentos, ficam definidos os momentos as espécies poliméricas presentes: polímero vivo  $[\lambda_n^*]$  e polímero morto  $[\mu_n]$ .

$$\lambda_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R, \bullet] \quad (4.42)$$

$$\mu_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n [P_r] \quad (4.43)$$

Onde:

$r$  = comprimento de cadeia;

[R] = concentração de radicais poliméricos;

[Pr] = Concentração de polímero morto;

n = momento (n= 0,1,2)

Os pesos moleculares médios, numérico e mássico, são obtidos pelos momentos zero, um e 2 dos polímeros vivos e dos polímeros mortos.

#### 4.2.4.2.1. Determinação dos pesos moleculares médios

Os pesos moleculares baseados nos métodos dos momentos seguem as seguintes expressões:

$$Mn_{inst} = MW_M \left( \frac{\mu_1}{\mu_0} \right) \quad (4.44)$$

$$Mw_{inst} = MW_M \left( \frac{\mu_2}{\mu_1} \right) \quad (4.45)$$

Onde:

$MW_M$  = peso molecular do monômero;

$\mu_1$  = primeiro momento do polímero morto;

$\mu_0$  = momento zero do polímero morto;

$\mu_2$  = segundo momento do polímero morto.

As expressões dos momentos zero, 1 e 2, para as espécies presente no processo FRP tomando como base a cinética química proposta são:

Momento zero do Polímero vivo ( $\lambda_0$ )

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_0)}{dt} = -F_{\lambda_0}^{out} + 2fk_d[I]V + 2ki_{aglobal}[M]^{\sigma}V - kt[\lambda_0]^2V - kfI_{inib}[\lambda_0][I_{inib}]V \quad (4.46)$$

Primeiro Momento do polímero vivo ( $\lambda_1$ )

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_1)}{dt} = -F_{\lambda_1}^{out} + 2fk_d[I]V + 2ki_{aglobal}[M]^p V - kt[\lambda_0][\lambda_1]V - kfinib[\lambda_1][Inib]V + kp[M][\lambda_1]V + kfT[T][\lambda_0] - [\lambda_1]V \quad (4.47)$$

Segundo momento do polímero vivo ( $\lambda_2$ )

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_2)}{dt} = -F_{\lambda_2}^{out} + 2fk_d[I]V + 2ki_{aglobal}[M]^p V - kt[\lambda_0][\lambda_2]V - kfinib[\lambda_2][Inib]V + kp[M]2[\lambda_1] - [\lambda_0]V + kfT[T][\lambda_0] - [\lambda_2]V \quad (4.48)$$

Momento zero do Polímero morto ( $\mu_0$ )

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_0)}{dt} = -F_{\mu_0}^{out} + \frac{1}{2}k_{tc}[\lambda_0]^2 V + k_{td}[\lambda_0]V + kfT[\lambda_0][T]V + kfinib[\lambda_0][Inib]V \quad (4.49)$$

Primeiro momento do Polímero morto ( $\mu_1$ )

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_1)}{dt} = -F_{\mu_1}^{out} + k_{tc}[\lambda_0][\lambda_1]V + k_{td}[\lambda_0][\lambda_1]V + kfT[\lambda_1][T]V + kfinib[\lambda_1][Inib]V \quad (4.50)$$

Segundo momento do Polímero morto ( $\mu_2$ )

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_2)}{dt} = -F_{\mu_2}^{out} + k_{tc}([\lambda_0][\lambda_2] + [\lambda_1]^2)V + k_{td}[\lambda_0][\lambda_2]V + kfT[\lambda_2][T]V + kfinib[\lambda_2][Inib]V \quad (4.51)$$

### 4.3. Resolução do Modelo

A resolução do problema foi obtida de forma numérica. Portanto, para realizar a modelagem e simulação do reator polimérico foi desenvolvido um programa em Fortran com uso da sub-rotina DIVPRK, da biblioteca IMSL do Fortran, para a integração das equações diferenciais, a qual é baseada no método de Runge-Kutta de Quarta ordem. Para a obtenção dos pesos moleculares médios e a MWD foi necessário achar os pesos moleculares instantâneos, depois integrá-los pelo método trapezoidal, obtendo assim os pesos médios e a distribuição do peso molecular acumulado, o qual varia ao longo do tempo.

Na Figura 4.1 apresenta-se um diagrama simplificado do algoritmo desenvolvido neste trabalho.

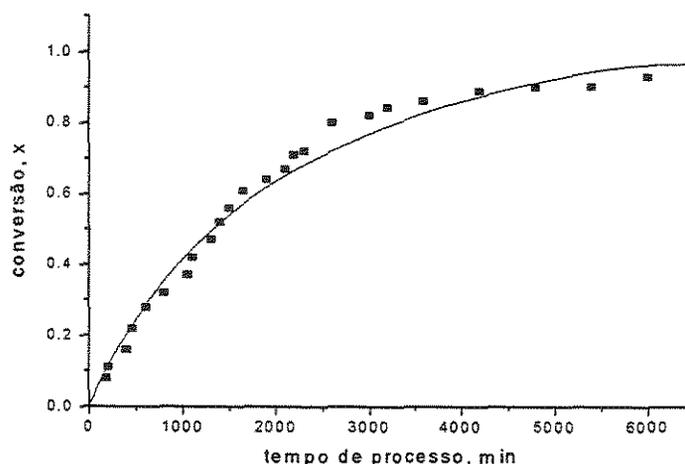
#### 4.4. Casos estudo

Como caso estudo foi estudada a polimerização de estireno e de metilmetacrilato em regime batelada. Muitos casos estudo têm sido feitos para avaliar a teoria de volume livre quando a cinética química é controlada pela difusão usando polímeros lineares (Hamielec et al. (1984), Hamielec et Marten (1982), Gao e Penlidis (1996)). O objetivo deste estudo será o de avaliar o resultado do modelo proposto, reproduzindo os dados experimentais na literatura.

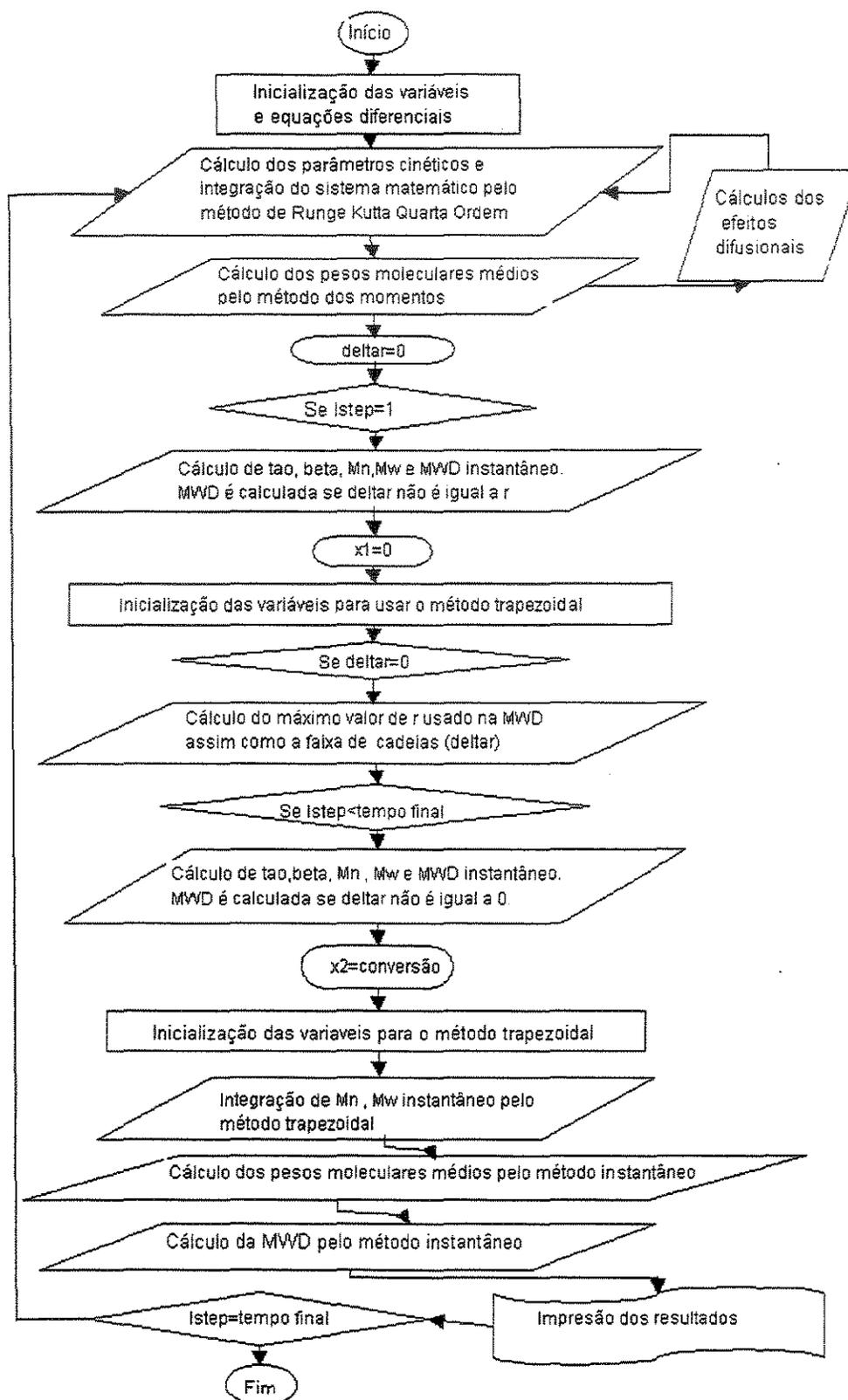
##### 4.4.1. Poliestireno

###### 4.4.1.1 Polimerização em massa com iniciação térmica

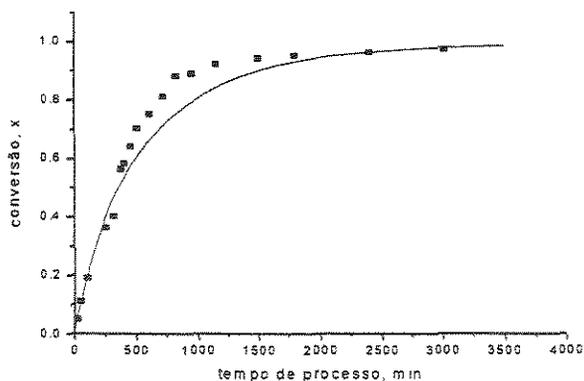
Um estudo experimental realizado por Arai et al. (1986) e apresentado por Gao e Penlidis (1996) para a polimerização em massa de estireno iniciada termicamente a diferentes temperaturas, foi avaliado. Nas Figuras 4.2-4.4 pode-se observar a comparação da predição da conversão vs. tempo para as temperaturas 100.1°C, 120.4°C e 140.2° C com os dados experimentais.



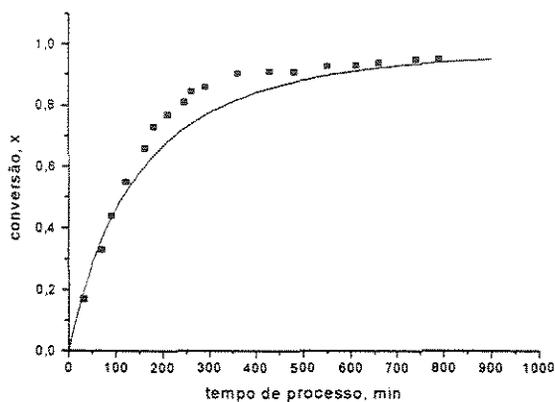
**Figura 4.2.** Polimerização em massa de estireno iniciada termicamente a 100,1°C. Dados de Arai et al. (1986) publicados por Gao e Penlidis (1996).



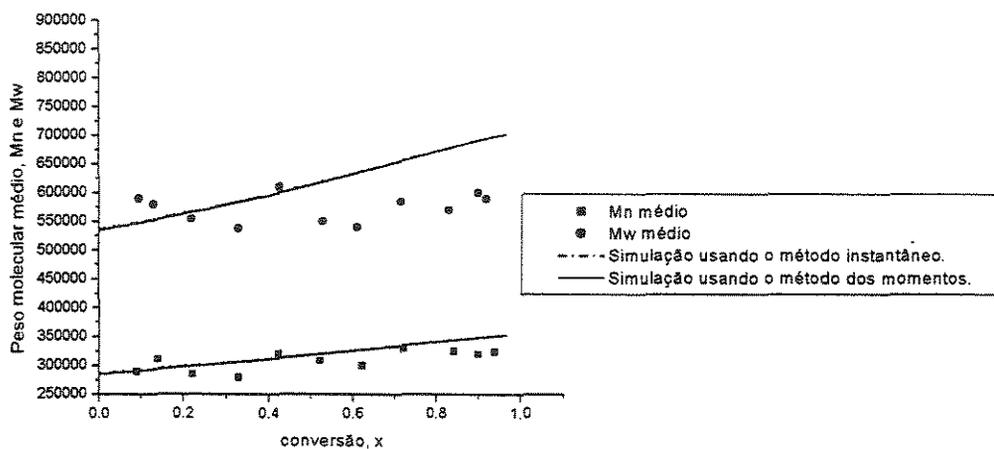
**Figura 4.1.** Diagrama de blocos simplificado do algoritmo para resolução do modelo diferencial da polimerização via radical livre (FRP).



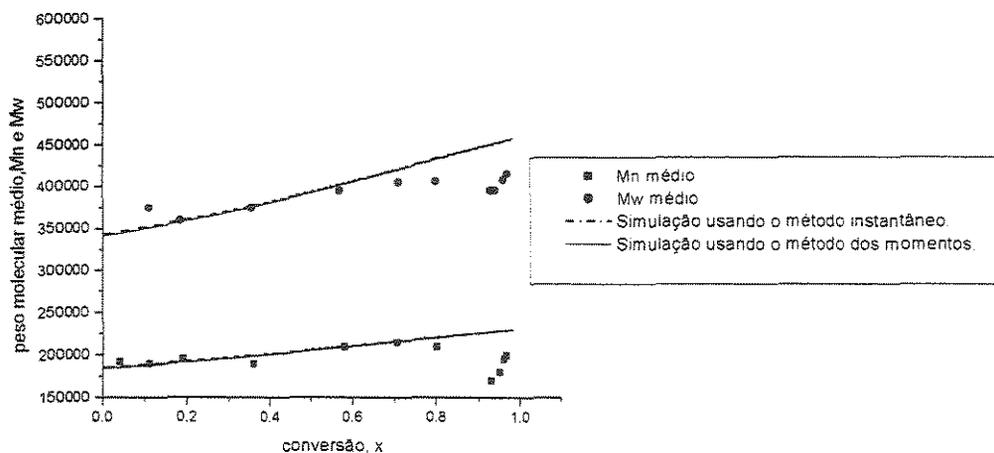
**Figura 4.3.** Polimerização em massa de estireno iniciada termicamente a 120.4°C. Dados de Arai et al. (1986) publicados por Gao e Penlidis (1996).



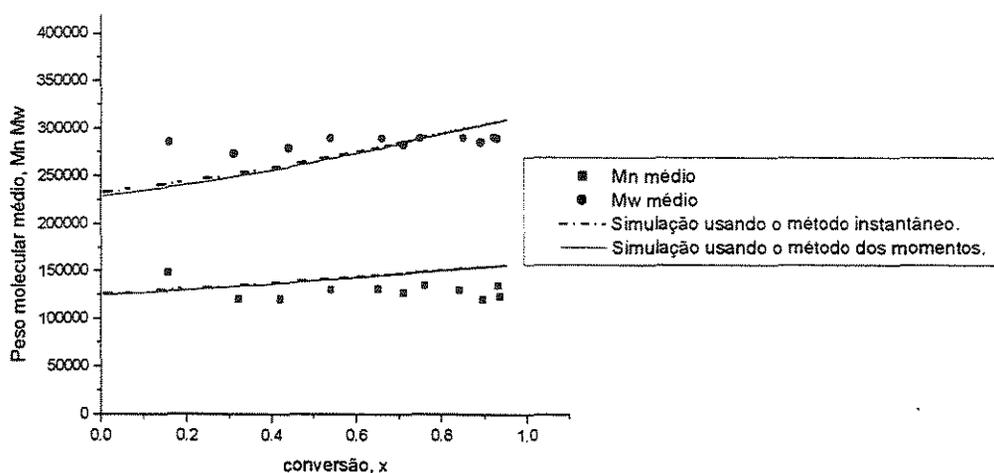
**Figura 4.4.** Polimerização em massa de estireno iniciada termicamente a 140.2°C. Dados de Arai et al. (1986) publicados por Gao e Penlidis (1996).



**Figura 4.5.** Peso molecular médio da polimerização em massa de estireno iniciada termicamente a 100.1°C. Dados de Arai et al. (1986) publicados por Gao e Penlidis (1996).



**Figura 4.6.** Peso molecular médio da polimerização em massa de estireno iniciada termicamente a 120.4°C. Dados de Arai et al. (1986) publicados por Gao e Penlidis (1996).

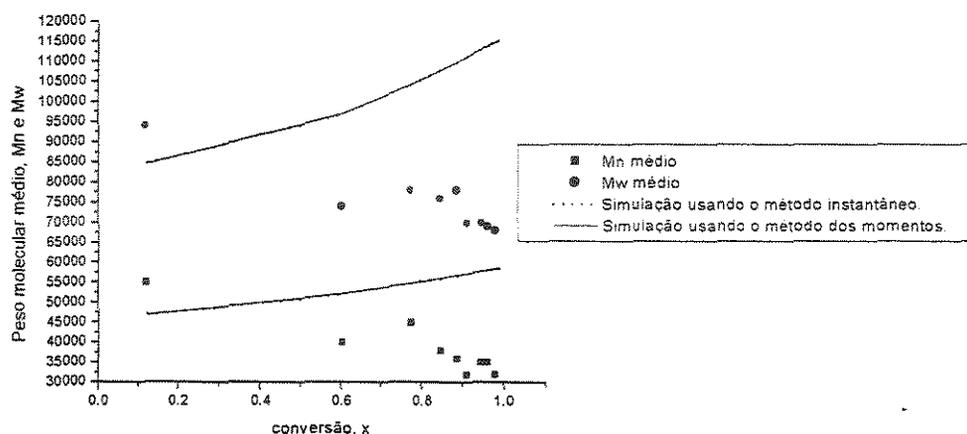


**Figura 4.7.** Peso molecular médio da polimerização em massa de estireno iniciada termicamente a 140.2°C. Dados de Arai et al. (1986) publicados por Gao e Penlidis (1996).

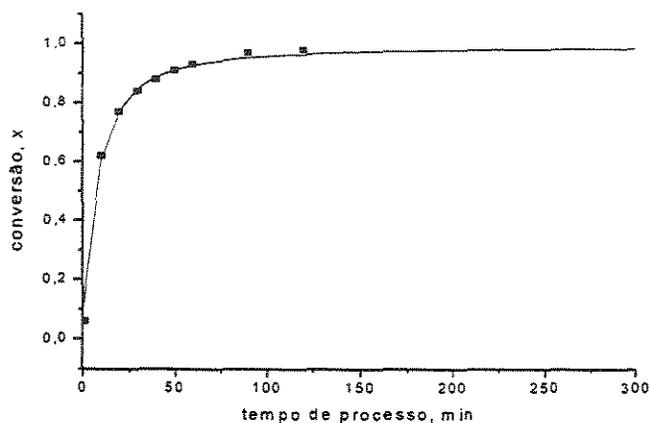
Nas Figuras 4.5-4.7 o comportamento dos pesos moleculares médios obtidos em relação à conversão também é avaliado. Como pode-se observar, os resultados obtidos com o método dos momentos coincidem com os obtidos do método instantâneo. Já as previsões dos pesos moleculares para a polimerização em massa iniciada termicamente a 200°C (Figura 4.8) estão um pouco

superestimados, no entanto, a predição da conversão vs. tempo está em concordância com os dados experimentais (Figura 4.9).

Esta discordância na predição dos pesos moleculares pode ser explicada por um efeito chamado depropagação, que pode ocorrer quando um polímero é submetido a temperaturas elevadas. O modelo não leva em conta este efeito de depropagação e por isso o peso molecular cresce sempre com o tempo.



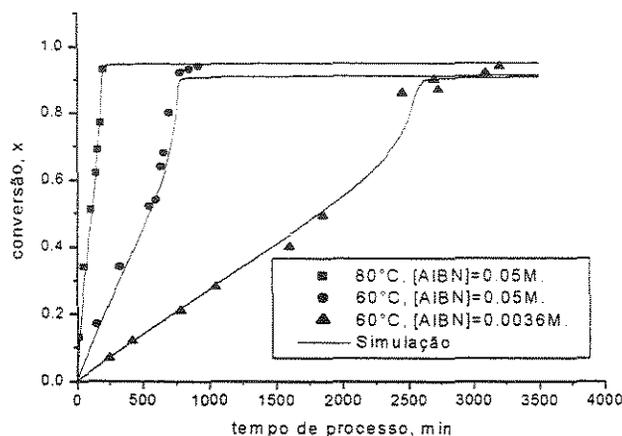
**Figura 4.8.** Peso molecular médio da polimerização em massa de estireno iniciada termicamente a 200°C. Dados de Arai et al. (1986) publicados por Gao e Penlidis (1996).



**Figura 4.9.** Polimerização em massa de estireno iniciado termicamente a 200°C. Dados de Arai et al. (1986) publicados por Gao e Penlidis (1996).

#### 4.4.1.2. Polimerização em massa com iniciação química.

Estudos experimentais publicados no trabalho de Gao e Penlidis (1996) servem como referência para a validação do modelo.

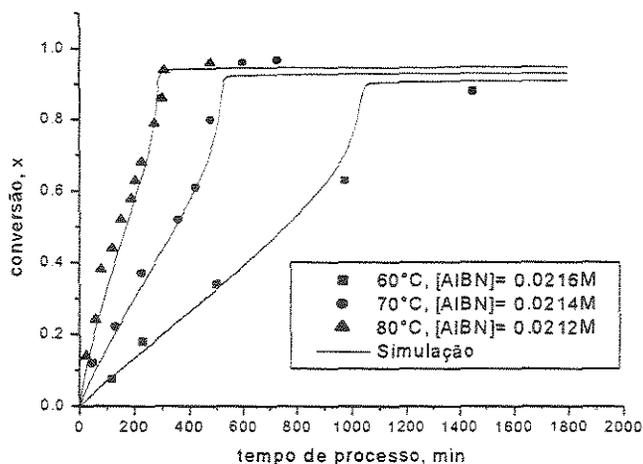


**Figura 4.10.** Polimerização em massa de estireno com AIBN como iniciador a diferentes temperaturas e concentrações de iniciador. Dados de Nishimura (1966) publicados por Gao e Penlidis (1996).

Um estudo experimental para a polimerização em massa com AIBN como iniciador a diferentes temperaturas e diferentes concentrações de iniciador foi realizado por Nishimura (1996). Eles trabalham a 60°C e 70°C e com duas concentrações iniciais de iniciador (0,05 e 0,0036M), podendo-se observar o efeito destas variáveis na conversão do monômero. Observamos na Figura 4.10 que existe uma grande concordância entre o modelo e os dados experimentais.

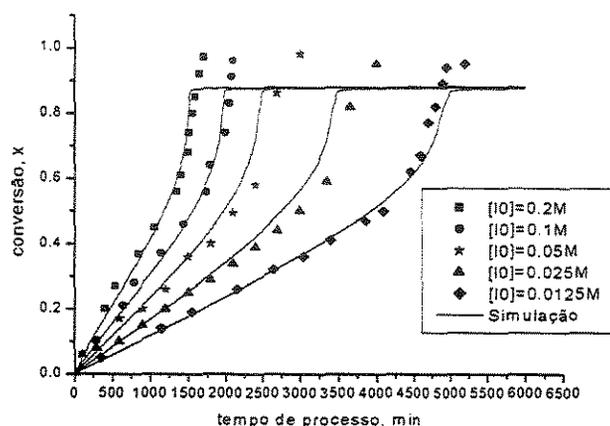
Tobosky (1958) e Tobosky et al. (1960) proveram dados experimentais de conversão vs. tempo da polimerização em massa a diferentes temperaturas (60°C, 70°C, 80°C). Na Figura 4.11 se observa como o modelo é capaz de prever satisfatoriamente estes dados experimentais.

O estudo experimental de Husain e Hamielec (1978) da polimerização em massa a 45°C com diferentes concentrações de AIBN é mostrado na Figura 4.12. O efeito da variação da concentração de iniciador é predito pelo modelo.



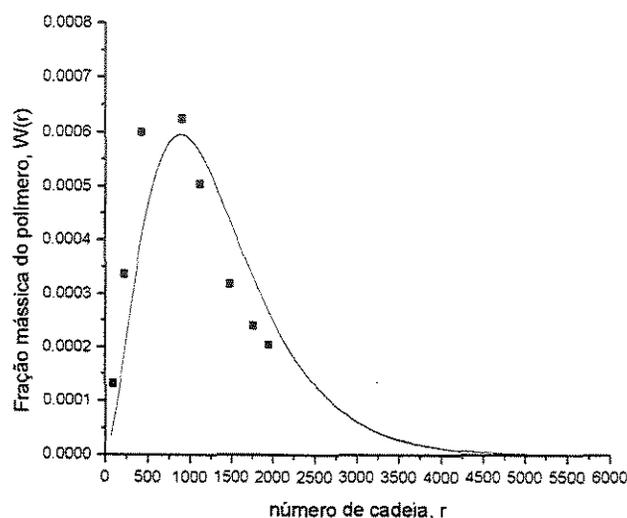
**Figura 4.11.** Polimerização em massa de estireno com AIBN como iniciador a diferentes temperaturas. Dados de Husain e Hamielec (1978) publicados por Gao e Penlidis (1996).

Pode-se observar claramente que existe uma desigualdade entre o modelo e os dados experimentais ao final da polimerização com valores de conversão perto da unidade. Marten e Hamielec (1982) explicam que isto pode ser devido ao fato de que a temperatura poderia não ter se mantido constante nas diversas corridas experimentais. Uma maior temperatura aumenta a mobilidade de propagação dos radicais livres, excedendo àquela referente a uma menor temperatura.



**Figura 4.12.** Polimerização em massa de estireno a 45°C com AIBN como iniciador e a diferentes concentrações de AIBN. Dados de Husain e Hamielec (1978) publicados por Gao e Penlidis (1996).

A vantagem do método instantâneo é que ele possibilita a obtenção da distribuição do peso molecular para polímeros lineares. Dados experimentais de MWD obtidos por Hamielec et al. (1967) publicados por Gao e Penlidis (1996) são um dos poucos reportados em literatura. Dados da polimerização em massa de estireno a 65°C com 0,3wt% de AIBN reportados por Hamielec et al. (1967) são comparados com os preditos pelo modelo na Figura 4.13. Nesta figura observa-se que o modelo reflete razoavelmente o comportamento dos dados experimentais. O método instantâneo é o único método completamente determinístico capaz de obter MWD. Existem outros métodos, mas eles são baseados na estatística.

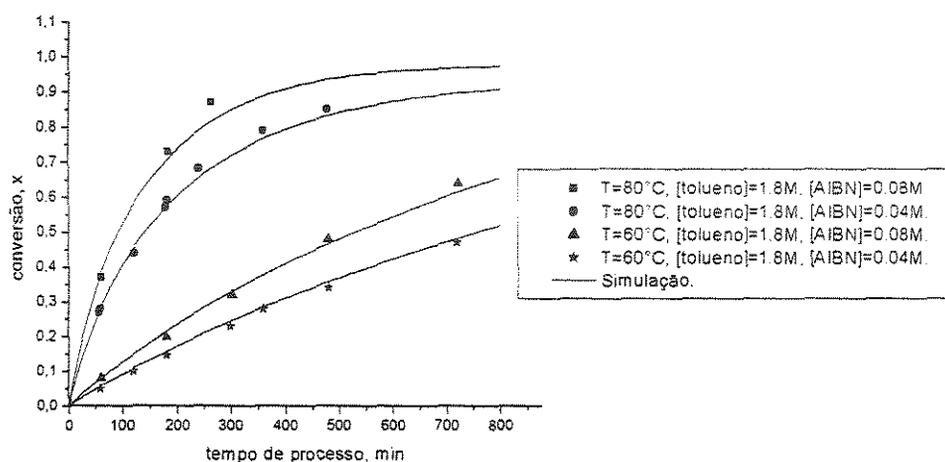


**Figura 4.13.** Distribuição do peso molecular da polimerização em massa de estireno a 65°C com AIBN como iniciador.  $[AIBN_0]=0,3wt\%$ , tempo= 60 min. Dados de Hamielec et al (1967) publicados por Gao e Penlidis (1996).

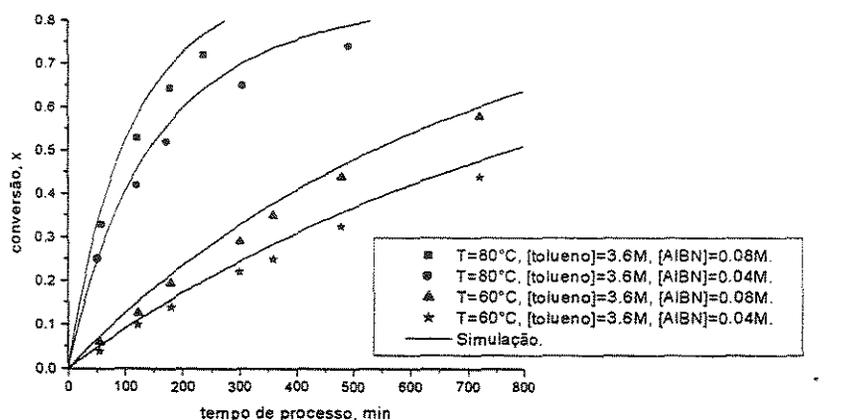
A obtenção do MWD permite conhecer melhor como está distribuído o polímero em relação com o número de cadeias, ou seja, não só o valor médio numérico e mássico mas também visualizar outras faixas de peso molecular importantes com que faz com que o polímero se comporte de forma distinta à média numérica e mássica do MWD.

#### 4.4.1.3. Polimerização em solução com iniciação química

Dados da polimerização em solução de estireno com AIBN como iniciador químico foram reportados por Marten e Hamielec e publicados por Gao e Penlidis (1996). O estudo mostra gráficos de conversão vs. tempo para diferentes concentrações de iniciador (0,04M e 0,08M), diferentes temperaturas (60°C e 70°C) e para diferentes concentrações de tolueno como solvente (1,8M e 3,6 M). O modelo aplicou estes dados e os resultados são mostrados nas Figuras 4.14-4.15.

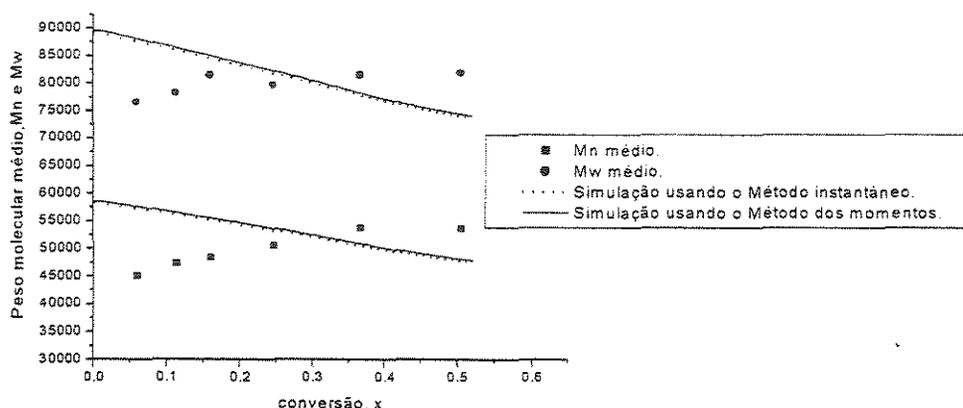


**Figura 4.14.** Polimerização via radical livre de estireno em solução a diferentes temperaturas e concentrações de iniciador com AIBN como iniciador e tolueno como solvente. Dados de Marten e Hamielec (1982).

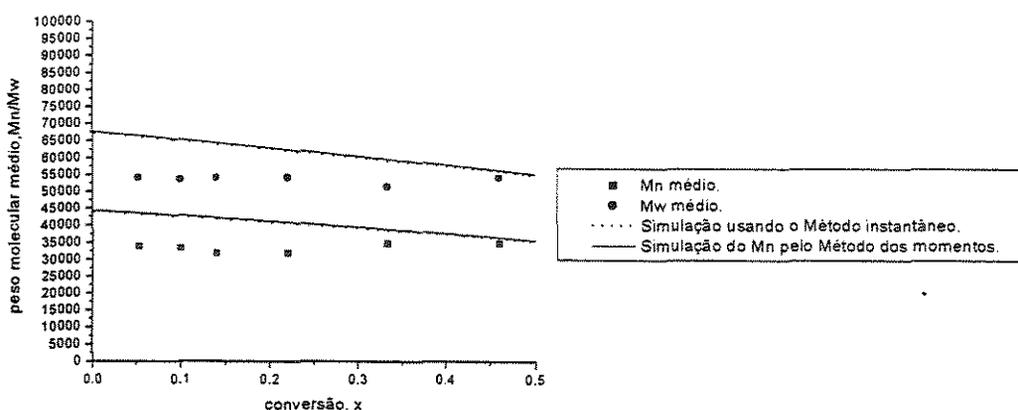


**Figura 4.15.** Polimerização via radical livre de estireno em solução a diferentes temperaturas e concentrações de iniciador com AIBN como iniciador e tolueno como solvente. Dados de Marten e Hamielec (1982).

Pode-se observar uma boa concordância dos resultados do modelo com os dados experimentais para dados de conversão vs. tempo. Nas predições de peso molecular médio, no entanto, (Figuras 4.16-4.17) observa-se que existe variação com os dados experimentais, na medida que a concentração de tolueno aumenta. Esta variação é também observada em outras simulações como as de Gao Penlidis (1996) e de Marten e Hamielec (1982).



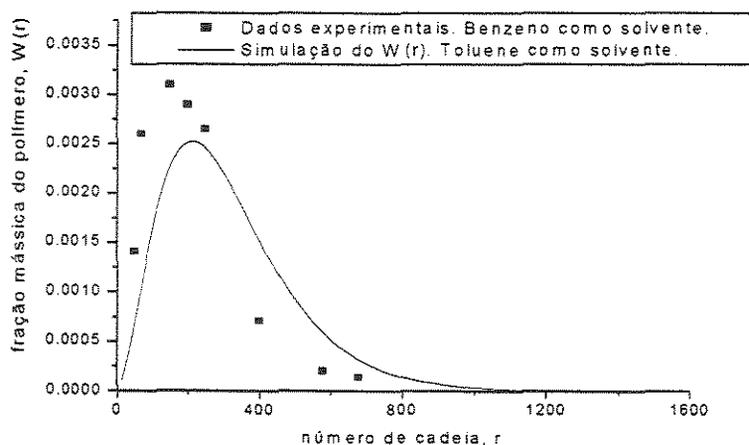
**Figura 4.16.** Peso molecular médio da polimerização de estireno a 60°C em solução com AIBN como iniciador e tolueno como solvente.  $[AIBN_0]=0,04M$ ,  $[Tolueno_0]=1,8M$ . Dados de Marten e Hamielec (1982).



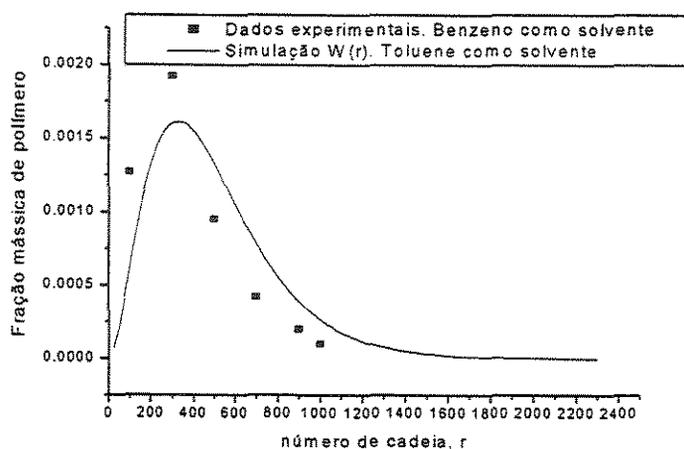
**Figura 4.17.** Peso molecular médio da polimerização de estireno a 60°C em solução com AIBN como iniciador e tolueno como solvente.  $[AIBN_0]=0,04M$ ,  $[Tolueno_0]=3,6M$ . Dados de Marten e Hamielec (1982).

Gao e Penlidis (1996) publicaram dados experimentais de Hamielec et al. (1967) sobre a fração mássica do polímero vs. número de cadeia na polimerização de estireno em solução com AIBN como iniciador e benzeno como solvente a

diferentes concentrações de iniciador e de solvente. As Figuras 4.18-4.19 mostram uma comparação entre estes dados experimentais e a simulação da polimerização em solução de estireno com AIBN como iniciador e tolueno como solvente. Isto foi feito porque não se conseguiram os parâmetros de tolueno e se queria validar o comportamento da MWD em tempos diferentes. Apesar do modelo não considerar o mesmo solvente usado na experimentação, observa-se que existem semelhanças nos dois casos.



**Figura 4.18.** Distribuição do peso molecular da polimerização em solução de estireno a 50°C com AIBN como iniciador  $[AIBN_0]=2wt\%$ ,  $[Tolueno_0]=68wt\%$ ,  $t=60$  min. Dados de Hamielec et al (1967) publicados por Gao e Penlidis (1996).



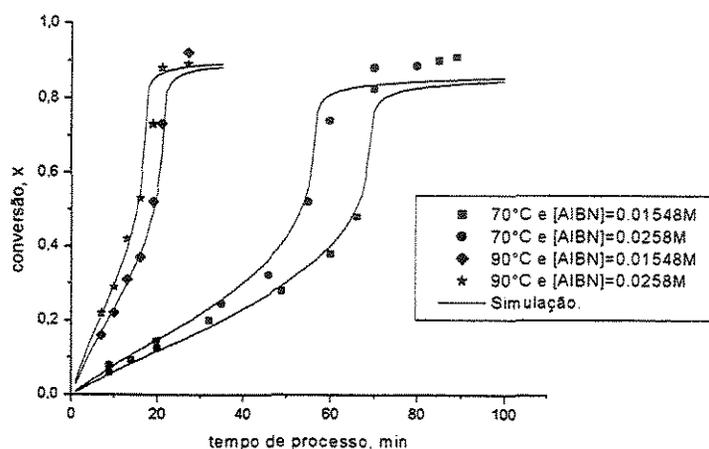
**Figura 4.19.** Distribuição do peso molecular da polimerização em solução de estireno a 50°C com AIBN como iniciador  $[AIBN_0]=0,1wt\%$ ,  $[M_0]=30wt\%$ ,  $t=210$  min. Dados de Hamielec et al (1967) publicados por Gao e Penlidis (1996).

#### 4.4.2. Poli-metacrilato de metila (PMMA)

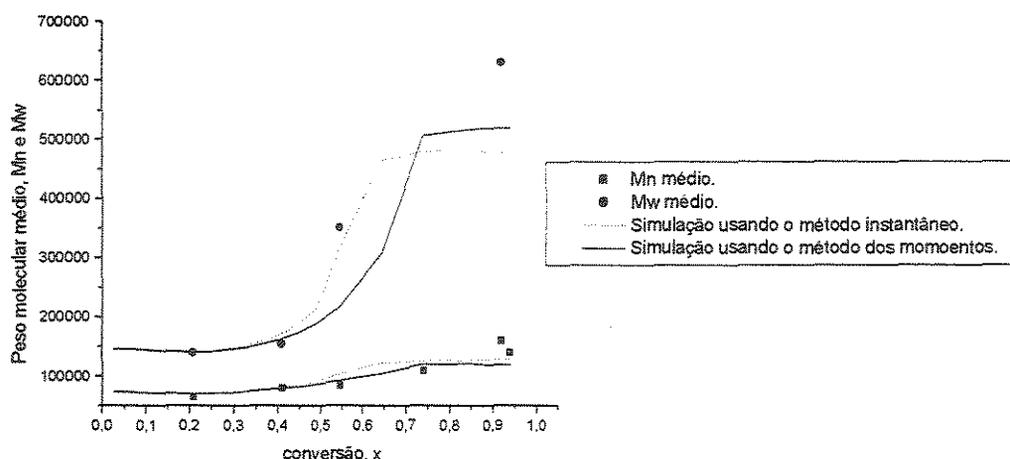
##### 4.4.2.1. Polimerização em massa como iniciador químico

O metacrilato de metila (MMA) se diferencia do estireno, pois é um monômero que não é capaz de iniciar sua polimerização termicamente, necessitando de um iniciador químico. Eles se diferenciam também em relação a forma de terminação das cadeias poliméricas. Na polimerização de estireno estão presentes somente as reações de terminação por combinação, já na polimerização de metacrilato de metila as tanto as reações de terminação por combinação quanto as reações por desproporcionamento se encontram presentes. No entanto, ambos geram polímeros lineares. Pela quantidade de parâmetros cinéticos foi possível só validar a polimerização MMA em massa com AIBN como iniciador químico.

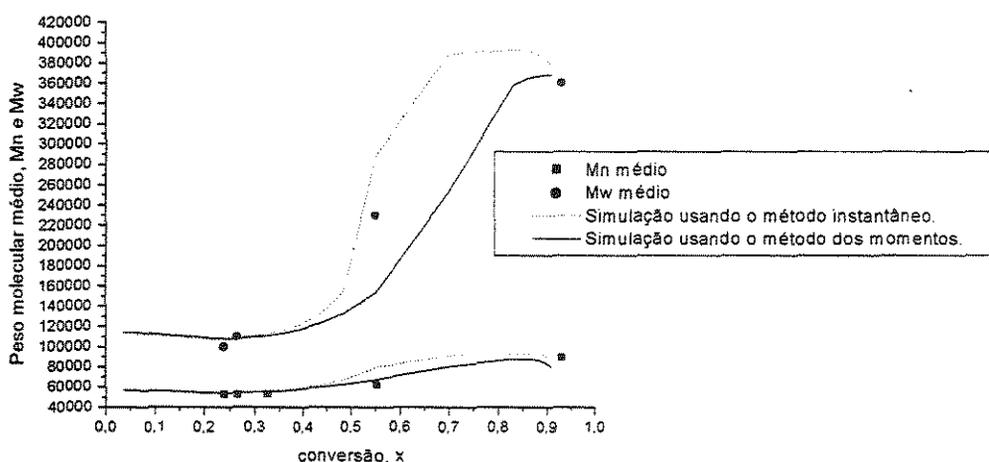
O estudo experimental de Kumar e Gupta (1991) da polimerização de MMA com AIBN como iniciador químico a diferentes temperaturas (70°C e 90°C) e diferentes concentrações de iniciador (0,01548M e 0,0258M) foi considerado. Na Figura 4.20 pode-se observar que o modelo é capaz de prever bem os valores de conversão vs tempo. Observa-se também nas Figuras 4.21-4.24 que tanto os dados do modelo pelo método instantâneo como pelo método dos momentos acompanham os dados experimentais em toda a faixa de conversão.



**Figura 4.20.** Polimerização em massa de PMMA com AIBN como iniciador químico a diferentes temperaturas e concentrações de iniciador. Dados de Kumar e Gupta (1991) publicados por Gao e Penlidis (1996).

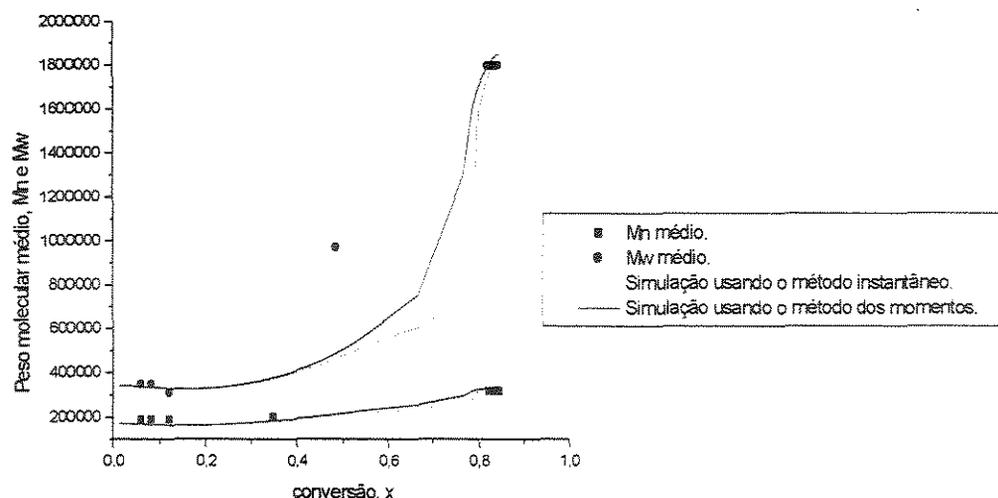


**Figura 4.21.** Simulação do Mn e Mw médios da polimerização em massa de PMMA a 90°C com AIBN como iniciador químico.  $[AIBN_0] = 0,01548M$ . Dados de Kumar e Gupta (1991) publicados por Gao e Penlidis (1996).

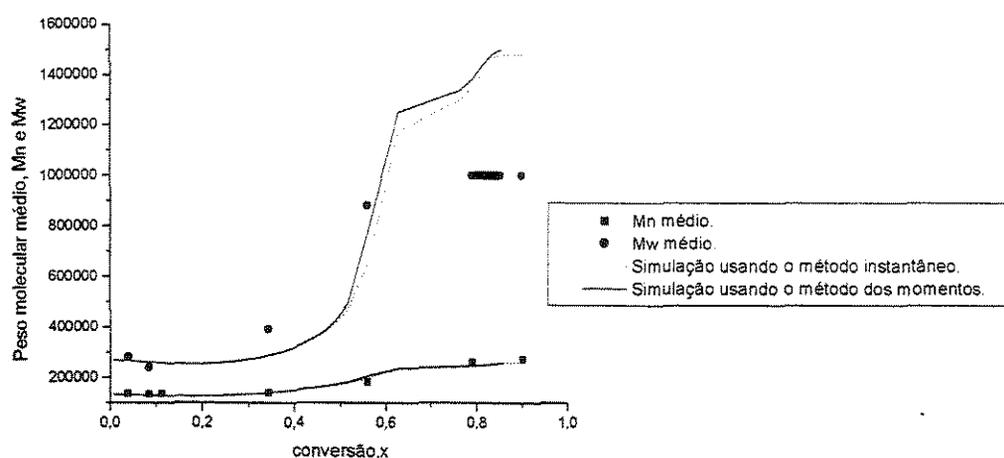


**Figura 4.22.** Simulação do Mn e Mw médios da polimerização em massa de PMMA a 90°C com AIBN como iniciador químico.  $[AIBN_0] = 0,0258M$ . Dados de Kumar e Gupta (1991) publicados por Gao e Penlidis (1996).

O trabalho de Ito (1975) provê dados de conversões vs tempo da polimerização em massa de MMA a 45°C com AIBN como iniciador químico a diferentes concentrações de iniciador (0,1M-0,00625M), que são mostradas na Figura 4.25 juntamente com os resultados da simulação. O modelo gerou excelentes resultados.

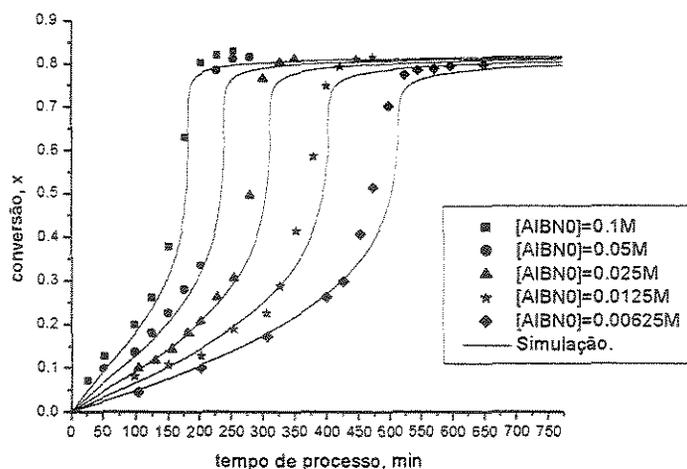


**Figura 4.23.** Simulação do Mn e Mw médios da polimerização em massa de PMMA a 70°C com AIBN como iniciador químico.  $[AIBN_0] = 0,01548M$ . Dados de Kumar e Gupta (1991) publicados por Gao e Penlidis (1996).

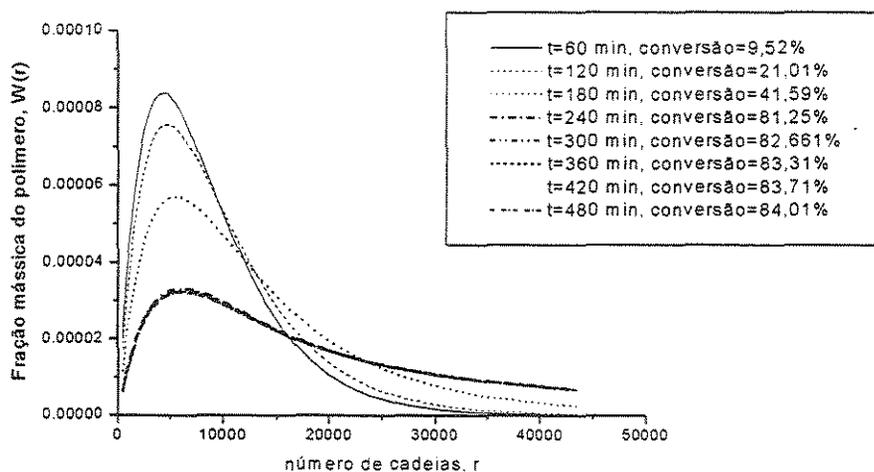


**Figura 4.24.** Simulação do Mn e Mw da polimerização em massa de PMMA a 45°C com AIBN como iniciador químico a diferentes concentrações de iniciador. Dados de Ito (1975) publicados por Gao e Penlidis (1996).

Na Figura 4.26 observa-se a simulação da distribuição do peso molecular a diferentes tempos da polimerização em massa de MMA a 60°C com AIBN como iniciador a uma concentração inicial de iniciador de 0,0058M. Pode-se observar como a MWD varia com o tempo, partindo de distribuições estreitas (60 min) até chegar a distribuições largas (240min-480min).



**Figura 4.25.** Polimerização em massa de MMA a 45°C com AIBN como iniciador químico a diversas concentrações de iniciador. Dados de Ito (1975) publicados por Gao e Penlidis (1996).



**Figura 4.26.** Simulação da distribuição do peso molecular da polimerização em massa de MMA a 60°C como AIBN como iniciador químico.  $[AIBN_0]=0,0056M$ .

#### 4.5 Resultados e discussões

Mediante a validação do modelo, se observou a influência da concentração do iniciador, da concentração do solvente e da temperatura nos pesos moleculares médios e na conversão. Notou-se que a conversão aumenta rapidamente com o aumento da concentração do iniciador e com o aumento da

temperatura, entretanto, os pesos moleculares médios diminuem com o aumento destas variáveis (tanto para polimerizações de estireno quanto para polimerizações de metacrilato de metila). Como era de se esperar, o solvente não afetou significativamente a conversão, mas consegue afetar os pesos moleculares e a polidispersidade.

Mediante as diferentes simulações realizadas, observou-se que a polimerização em massa gera polímeros com pesos moleculares maiores que a polimerização em solução. Os pesos moleculares médios numéricos das polimerizações em massa de estireno iniciados termicamente a várias temperaturas (100°C, 120°C, 140°C) variaram entre uma faixa de  $350000 > M_n > 110000$ , entretanto, para a polimerização em solução com iniciador químico a 60°C foi obtido um polímero com peso molecular numérico médio entre uma faixa de  $55000 > M_n > 30000$ .

Verificou-se que o tempo de processo varia com a concentração de iniciador. Assim, para polimerizações de estireno iniciadas termicamente (sem iniciador químico) a diferentes temperaturas (100°C, 120°C, 140°C) obteve-se 80% da conversão a 2500 min, 800 min e 260 min respectivamente. Já para as polimerizações em massa de estireno com iniciador químico a 60°C e dependendo da concentração do iniciador (0,02M e 0,05) o tempo requerido para chegar a uma conversão de 80% esteve entre uma faixa de 1000 min a 600 min.

Por outro lado, o índice de polidispersidade para polimerizações de estireno em massa iniciadas termicamente a diferentes temperaturas (100°C, 120°C, 140°C) esteve entre uma faixa de  $1,9 > PDI > 1,7$ . Para polimerizações em solução de estireno, se encontrou PDI menores que as obtidos em massa (PDI=1,6).

A diferença mais significativa que deve ser ressaltada entre as polimerizações de MMA e de PS é o comportamento do índice de polidispersidade. Para polimerizações de estireno, o valor obtido do índice de polidispersidade foi relativamente constante durante todo o processo. Já para o

PMMA, o índice de polidispersidade varia significativamente ao longo do processo. Polimerizações de MMA a 90 °C com iniciador químico alcançam  $PDI = 2,0$  até uma conversão de 40%. A partir deste ponto, a polidispersidade aumenta até chegar a  $PDI=4,9$  a uma conversão de 90%. Esta mudança nas propriedades poliméricas é devido aos efeitos difusionais presentes na polimerização de metacrilato de metila. O modelo descrito aqui foi capaz de mostrar também o comportamento da distribuição do peso molecular ao longo do tempo. Conseguiu-se confirmar que com o aumento do tempo, a MWD varia, obtendo-se MWD mais largas.

#### 4.6. Conclusão

Os resultados obtidos com este modelo geraram valores satisfatórios com respeito à conversão do monômero e predição das propriedades dos polímeros lineares ( $M_n$  e  $M_w$  médios, MWD). O modelo foi capaz de prever dados experimentais a diferentes condições operacionais em condições isotérmicas, tanto para a polimerização em massa quanto para a polimerização em solução, procurando-se dados experimentais de diversos autores. Como foi observado, tanto o método instantâneo quanto o método dos momentos geraram resultados iguais ou muito similares em quase todas as simulações.

A MWD foi obtida através do método instantâneo permitindo observar claramente que o polímero é um conjunto de cadeias poliméricas de diferentes tamanhos e isso o leva a ter diferentes características mecânicas. Medições em GPC para dados de MWD são muito dispendiosas e demoradas; a obtenção da MWD a partir de simulações é um avanço importante na modelagem já que permite visualizar o polímero como um todo e suas modificações no tempo; algo que era só observado na prática experimental. É necessário conhecer a MWD especialmente para polímeros com índices de polidispersidade elevados, porque isso significa o quanto as cadeias poliméricas são diferentes, gerando assim, diferentes comportamentos das características mecânicas, ópticas e físicas do polímero.

## Capítulo 5

# Modelo da Polimerização via radical livre controlada mediante nitróxidos (NMRP)

### 5.1 Introdução

A teoria do volume livre e o método instantâneo têm-se mostrado consistentes para descrever o comportamento da polimerização via radical livre para polímeros lineares. Essas teorias, no entanto, não servem para explicar o processo NMRP, pois elas assumem primeiro, que todo o polímero termina por reações de terminação bimolecular e segundo, que depois de formado o polímero, as moléculas poliméricas são consideradas inertes. O objetivo deste capítulo é o desenvolvimento de um novo modelo capaz de explicar a polimerização via radical livre controlada mediante nitróxidos.

No Capítulo 4 conseguiu-se observar, que a partir da validação do modelo FRP, o modelo FRP é consistente em comparação com os dados experimentais. Entretanto, o modelo FRP, como é proposto, não conseguiria explicar o processo NMRP pelas suas considerações. Entre as considerações do modelo FRP, se encontra que todo polímero produzido termina por reações de terminação molecular, e, apesar de ter se evidenciado a existência de reações de terminação bimolecular no processo NMRP, estas reações não são as únicas reações que terminam o polímero, ou seja, nem todo o polímero termina por reações de terminação bimolecular, já que o polímero pode parar a polimerização por reações de ativação-desativação. Além disso, em polimerizações controladas, as reações de terminação bimolecular têm uma porcentagem de participação muito pequena dentro do processo. Se a participação das reações de terminação bimolecular é pequena, os efeitos difusionais também vão ser mínimos. Têm-se então muito mais facilidade para as moléculas poliméricas se movimentarem, não sendo assim controladas pela difusão.

Dentro das considerações do método instantâneo, também se inclui a suposição de que depois que o polímero é formado, as moléculas do polímero são

inerte; isto também não é válido no processo NMRP, já que o polímero entra numa etapa de adormecimento na qual não pode polimerizar, mas depois é de novo ativado e novamente polimeriza. Stockmayer (1945) se refere a esta aproximação como sendo válida para polímeros lineares e não para polímeros ramificados. Nesse momento, não se tinha conhecimento da LFRP e sua limitação era só esperada para os polímeros ramificados. Com estes novos mecanismos como a NMRP, a aproximação de Stockmayer deve ser inválida também para os polímeros lineares controlados.

O modelo a ser desenvolvido vai se basear primeiramente no modelo proposto por Bonilla et al. (2002). Bonilla dá ênfase na importância da iniciação térmica no processo NMRP e como a obtenção desta última é importante na concentração de radicais. Bonilla et al. (2002) propõem, no seu modelo, um mecanismo diferente do proposto no modelo FRP para a iniciação térmica, e inclui as reações de ativação-desativação para polímeros dormentes, tanto para cadeias poliméricas quanto para radicais monoméricos. Para obter os pesos moleculares médios, Bonilla et al. (2002) utilizaram o método dos momentos. Nos polímeros controlados por radicais nitróxidos, é muito mais plausível a obtenção das propriedades do polímero a partir do método dos momentos, portanto o desenvolvimento do novo modelo será baseado neste método. O modelo de Bonilla tem uma limitação, pois é proposto para uma temperatura fixa (130°C). O novo modelo a ser desenvolvido neste trabalho será capaz de simular o comportamento a várias temperaturas para determinar, entre outras, a influência da temperatura no processo. A modelagem do processo NMRP inclui os reatores batelada, semibatelada e contínuo. O reator a ser modelado vai trabalhar em condições isotérmicas. Como caso estudo vai ser analisada a polimerização de estireno.

## **5.2. Desenvolvimento do modelo**

### **5.2.1. Espécies presentes no sistema**

Para os processos NMRP as espécies envolvidas são:

- Monômero;
- Polímero;

- Iniciador químico;
- Agente controlador do processo bi-molecular: radical nitróxido ( $NO_x \bullet$ );
- Agente controlador do processo monomolecular: éter nitróxido ( $NO_E$ ).

### 5.2.2. Cinética química

No processo NMRP a polimerização é controlada por um agente capturador (radical nitróxido) levando, desde o começo da reação, as cadeias vivas a um estado dormente, para depois voltar a ativar as cadeias e polimerizar em curtos períodos de tempo, podendo assim controlar o peso molecular e obter MWD estreitas.

**Tabela 5.1.** Mecanismo Cinético: Polimerização via radical livre mediante radicais nitróxidos (NMRP).

Etapa	Reação
Decomposição do iniciador	$I \xrightarrow{k_d} 2R_{in} \bullet$
Decomposição do éter nitróxido	$NO_E \xrightleftharpoons[k_{da}]{k_{a2}} R \bullet + NO_x \bullet$
Reação de dimerização de Mayo	$M + M \xrightarrow{k_{ia}} D$
Iniciação Térmica	$M + D \xrightarrow{k_{dim}} D \bullet + M \bullet$
Primeira propagação (radical iniciador)	$R \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1 \bullet$
Primeira propagação (radical monomérico)	$M \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1 \bullet$
Primeira propagação (radical dimérico)	$D \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1 \bullet$
Propagação	$R_r \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{r+1} \bullet$
Troca do radical monomérico-dormente	$M \bullet + NO_x \bullet \xrightleftharpoons[k_a]{k_{da}} MON_x$
Troca de cadeias dormentes-vivas	$R_r \bullet + NO_x \bullet \xrightleftharpoons[k_a]{k_{da}} R_r ON_x$
Decomposição de Alquociamina-monomérica	$MON_x \xrightarrow{k_{decomp}} M + HON_x$
Reação adicional para formação de radical dimérico.	$D + NO_x \bullet \xrightarrow{k_{h3}} D \bullet + HON_x$
Terminação por combinação	$R_r \bullet + R_s \bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{r+s}$
Terminação por desproporcionamento	$R_r \bullet + R_s \bullet \xrightarrow{k_{td}} P_r + P_s$
Transferência ao monômero	$R_r \bullet + M \xrightarrow{k_{fM}} P_r + M \bullet$
Transferência ao dímero	$R_r \bullet + D \xrightarrow{k_{fD}} P_r + D \bullet$

As reações que representam o mecanismo cinético para o processo NMRP são mostradas na Tabela 5.1. Como podemos observar, Bonilla et al. propõem no mecanismo a iniciação térmica como um conjunto de quatro reações: reação de dimerização de Mayo, iniciação térmica e primeira propagação dos radicais monoméricos e diméricos. No modelo de Bonilla, o conjunto de reações que representam a iniciação química inclui a decomposição do iniciador (para o processo bimolecular), a decomposição do éter nitróxido (para o processo monomolecular) e a primeira propagação do radical iniciador. O processo bimolecular utiliza um iniciador convencional do processo FRP. No entanto, o processo monomolecular utiliza um iniciador capaz de gerar não só radicais que iniciem as polimerizações, mas também radicais nitróxidos que controlam a propagação (Bonilla chama este iniciador de éter nitróxido e o simboliza como NOe-299). As reações de ativação-desativação se encontram presentes no mecanismo de Bonilla, adormecendo tanto a cadeia polimérica (troca de cadeias dormentes-vivas) como o radical monomérico (troca do radical monomérico-dormente). A decomposição da alquociamidn monomérica (a alquociamina monomérica é um polímero dormente de tamanho  $r=1$ ) foi evidenciada nos estudos experimentais de Gretsza et Matyjaszewski (1995) e por isso essa reação está incluída no modelo. Tem-se observado em diferentes estudos experimentais o desaparecimento de radicais nitróxidos por reações diferentes às reações de ativação-desativação; para explicar este desaparecimento, alguns investigadores (Boutevin e Bertin, 1999) usaram uma reação adicional para a formação de radicais diméricos. Portanto essa reação também é proposta no modelo. Por último, as reações de propagação, terminação e de transferência do modelo FRP foram inclusas no modelo NMRP.

Dentro das desvantagens do modelo proposto por Bonilla et al. (2002), se encontram primeiro, que são propostos parâmetros cinéticos para uma temperatura só (130°C) e segundo, que não se especifica a estrutura molecular do radical nitróxido. Para a obtenção dos parâmetros cinéticos, Bonilla et al. (2002) utilizaram alguns valores publicados na literatura a 130°C ou muito próximo a esta temperatura (110-130°C). Para os parâmetros cinéticos não publicados, Bonilla et al. (2002) fizeram um ajuste adimensional. Os valores dos parâmetros cinéticos

obtidos por Bonilla et al. (2002) são mostrados no Apêndice 1. Acreditamos que alguns parâmetros ajustados por Bonilla têm uma incoerência teórica tais como  $k_t$ ,  $k_{dim}$ ,  $k_{ia}$ ,  $k_{h3}$ , pois seus valores variam de um processo para outro a uma mesma temperatura, apesar de serem característicos de um mesmo monômero (estireno). Estes parâmetros, como é sabido, são fortemente dependentes da temperatura, e para distintos processos, a uma mesma temperatura, não deveriam variar. Os valores dos parâmetros  $k_t$ ,  $k_{dim}$ ,  $k_{ia}$ ,  $k_{h3}$  foram então corrigidos para ambos processos (bimolecular e monomolecular). Para isso, foram adotados inicialmente os valores dos parâmetros  $k_{dim}$ ,  $k_{ia}$ ,  $k_p$ ,  $k_t$ ,  $k_{fM}$ ,  $k_{fD}$  do processo bimolecular, tanto para o processo bimolecular quanto para o processo monomolecular. Isso foi realizado já que estes valores foram tomados diretamente da literatura por Bonilla et al. (2002) e porque estes parâmetros são característicos do monômero e não devem variar de um processo para outro. Os valores dos outros parâmetros ( $k_{a2}$ ,  $k_{d2}$ ,  $k_{da}$ ,  $k_a$ ,  $k_{decomp}$ ,  $k_{h3}$ ) por serem fortemente característicos do radical nitróxido, são deixados com o mesmo valor proposto por Bonilla et al. (2002). O valor da eficiência do iniciador ( $f$ ) foi mudado de 0,7 a 0,63 com objetivo de conseguir ajustar o modelo com os dados experimentais no começo da polimerização bimolecular. Depois disso, foram feitas simulações com este conjunto de parâmetros às condições dos estudos experimentais de Bonilla et al. (2002). Os resultados destas simulações foram coerentes com os dados experimentais e são mostrados no Apêndice 2. Como os resultados obtidos foram coerentes com os dados experimentais, tomou-se a decisão de trabalhar com parâmetros cinéticos baseados na correlação de Arrhenius, a fim de levar em conta sua variação com a temperatura. Para isto foi necessário recorrer a diversas fontes (Zhang et Ray (2003), Butté et al. (1999), Gretza et Matjaszewsky (1996)) para obter os diferentes parâmetros. Alguns parâmetros não foram encontrados em função da temperatura, como foi o caso de  $k_{dim}$ ,  $k_{ia}$ ,  $k_{h3}$ . Os valores dos parâmetros cinéticos em função da temperatura encontrados são mostrados no Apêndice 3.

No estudo experimental realizado por Veregin et al. (1995), onde foi estudado o processo NMRP usando dos radicais nitróxidos de estrutura específica, foram realizados estudos de ressonância eletromagnética para

determinar a cinética química. Dentro dos radicais estão o radical nitróxido chamado TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy) e o chamado 3-carboxy-PROXYL (3-carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy). Veregin et al. (1995) concluíram que o valor da energia de ativação da constante  $k_a$  ( $E_{aka}$ ) dos radicais nitróxidos depende da estrutura molecular de cada radical nitróxido, sendo esta constante ( $E_{aka}$ ) a principal característica que diferencia um radical nitróxido de outro. Como não se tinha conhecimento da estrutura do radical nitróxido usado por Bonilla et al. (2002), foram tomados como base inicial os parâmetros publicados por Zhang e Ray (2002) (os parâmetros  $k_a$  e  $k_{da}$  publicados por eles correspondem ao radical nitróxido chamado TEMPO). Com base na conclusão das investigações de Veregin et al. (1995), o parâmetro energia de ativação de  $k_a$  ( $E_{aka}$ ) era o principal parâmetro a ser modificado, por quanto Bonilla et al. (2002) trabalharam com um radical nitróxido diferente ao de Zhang e Ray (2002). Então, por um lado, a constante de desativação ( $k_d$ ) proposta Beckwith et al. (1992), e citada por Zhang e Ray (2002), foi utilizada como constante de desativação para os radicais nitróxidos usados por Bonilla et al. (2002). Entretanto, o valor da energia de ativação de  $k_a$  ( $E_{aka}$ ) para os radicais utilizados por Bonilla et al. (2002) devia ser procurado. O melhor valor de  $E_{aka}$  foi encontrado foi de 29083 cal mol<sup>-1</sup> (este valor foi obtido mediante várias simulações). Como se tinham os outros valores dos parâmetros, se realizavam simulações com distintos valores de  $E_{aka}$  e os resultados eram comparados com os valores experimentais de Bonilla et al. (2002) a 130 °C. O ponto de partida foi o valor publicado por Zhang e Ray (2002) para o radical TEMPO, o qual foi de 29863 cal mol<sup>-1</sup>.

Para obter as constantes  $k_{dim}$  e  $k_{ia}$  em função da temperatura do processo NMRP, recorreu-se a dados experimentais obtidos por Veregin et al. (1996) e Fukuda et al. (1996). Veregin et al. (2002) trabalharam com um processo NMRP com TEMPO como radical nitróxido, BPO com iniciador no processo bimolecular a 115 °C, 125°C e 135°C. Fukuda, entretanto, utilizou alquociamina como iniciador a 120°C para o processo monomolecular. Os valores das constantes de  $k_{dim}$  e  $k_{ia}$  que obtiveram os melhores ajustes em comparação com dados experimentais de Veregin et al. (1995), Fukuda et al. (1996) e Bonilla et al. (2002) são apresentados no Apêndice 3. Estes parâmetros ( $k_{dim}$  e  $k_{ia}$ ) foram os

últimos a serem obtidos em função da temperatura, depois que os todos os outros parâmetros foram revisados e corrigidos. Estes parâmetros deviam ser ajustados ao final porque o modelo tomado de base (mecanismo cinético e parâmetros cinéticos de Bonilla et al. (2002)) foi proposto só para uma temperatura (130°C). A obtenção dos valores de  $k_{dim}$  e  $k_{ia}$  a distintas temperaturas (115°C, 120°C, 125°C, 130°C, 135°C) possibilitou a obtenção de uma correlação de Arrhenius de  $k_{dim}$  e  $k_{ia}$  em função da temperatura. Quando foi realizada a obtenção de  $k_{dim}$  e  $k_{ia}$  a diferentes temperaturas, notou-se que o parâmetro  $k_{h3}$  variava também de um radical nitróxido para outro. Para o radical nitróxido de Bonilla et al. (2002), o valor de  $K_{h3}$  foi de 0,01 (este valor foi proposto por ele), entretanto, o valor de  $K_{h3}$  para o valor de TEMPO foi de 0,001 (este valor não variou no faixa de temperatura 115°C-135°C).

Nos Apêndices 1-3 apresentam-se os valores dos parâmetros cinéticos do modelo para o processo NMRP proposto. Uma compilação destes valores é apresentada nas Tabelas 5.2 e 5.3, que representam os valores dos parâmetros encontrados tanto para o radical nitróxido de Bonilla quanto para o radical nitróxido TEMPO para os processo bimolecular e monomolecular.

Como é observado nas Tabelas 5.2 e 5.3, os parâmetros cinéticos do monômero são os mesmos tanto para um processo quanto para o outro. A diferença entre as duas tabelas são os parâmetros dos nitróxidos ( $k_{da}$ ,  $k_a$ ,  $k_{a2}$ ,  $k_{d2}$  e  $k_{h3}$ ), sendo estes parâmetros, os parâmetros representativos de um radical nitróxidos. É de se destacar que estamos assumindo que os iniciadores do processo monomolecular procedem de um radical nitróxido do processo bimolecular (o iniciador monomolecular é obtido por um processo de pré-polimerização onde são misturados um iniciador, um radical nitróxido e um monômero até obter o iniciador do processo monomolecular) assim como a alcoxiamida de TEMPO provêm do TEMPO. Bonilla et al. (2002) propõe valores diferentes tanto para  $k_a$  e  $k_{a2}$  como para  $k_{da}$  e  $k_{d2}$ . Pode-se observar que nosso modelo consegue trabalhar muito bem com a mesma correlação para  $k_a$  e  $k_{a2}$  assim como para  $k_{d2}$  e  $k_{da}$ .

**Tabela 5.2.** Valores numéricos dos parâmetros usados no modelo NMRP utilizando os radicais nitróxidos de Bonilla et al (2002).

Parâm. cinético	Reação	Unidade	Processo bimolecular de estireno	Processo monomolecular de estireno
kd(BPO)	Decomp. do iniciador	s <sup>-1</sup>	$1,7 \times 10^7 \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right)$	-
f <sub>0</sub>	Eficiência do iniciador	s <sup>-1</sup>	0,63	-
kdim	Dimer. de Mayo	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$188,97 \exp\left(-\frac{16185,1}{RT}\right)$	$188,97 \exp\left(-\frac{16185,1}{RT}\right)$
kia	Iniciação térmica	L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	$6,359 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{36598,55}{RT}\right)$	$6,359 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{36598,55}{RT}\right)$
kp <sub>0</sub>	Propagação	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$4,266 \times 10^7 \exp\left(-\frac{7769,17}{RT}\right)$	$4,266 \times 10^7 \exp\left(-\frac{7769,17}{RT}\right)$
kt <sub>0</sub>	Terminação	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$2,002 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{308184}{RT}\right)$	$2,002 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{308184}{RT}\right)$
ktd/Kt <sub>0</sub>	Relação Ktd/Kt	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0,0	0,0
kfM	Transf. ao monômero	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$9,376 \times 10^6 \exp\left(-\frac{13372}{RT}\right)$	$9,376 \times 10^6 \exp\left(-\frac{13372}{RT}\right)$
kfD	Transf. ao dímero	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	50	50
ka2	Ativação do NOe-299	s <sup>-1</sup>	0,0	$2,0 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{29083}{RT}\right)$
kd2	Desativação do NOe-299	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0,0	$5,03 \times 10^9 \exp\left(-\frac{3722}{RT}\right)$
kda	Desativação	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$5,03 \times 10^9 \exp\left(-\frac{3722}{RT}\right)$	$5,03 \times 10^9 \exp\left(-\frac{3722}{RT}\right)$
ka	Ativação	s <sup>-1</sup>	$2,0 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{29083}{RT}\right)$	$2,0 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{29083}{RT}\right)$
kdecomp	Decomp. alquociamina	s <sup>-1</sup>	$5,17 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{36639,6}{RT}\right)$	$5,17 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{36639,6}{RT}\right)$
kh3	Reação adicional	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0,01	0,01
ρ <sub>M</sub>	Densidade do monômero	Kg L <sup>-1</sup>	$0,924 - 0,000918(T - 273,15)$	$0,924 - 0,000918(T - 273,15)$
ρ <sub>P</sub>	Densidade do monômero	Kg L <sup>-1</sup> L	$1,084 - 0,000605(T - 273,15)$	$1,084 - 0,000605(T - 273,15)$
MW <sub>M</sub>	Peso mol. do monômero	g gmol <sup>-1</sup>	104,12	104,12
MW <sub>init</sub>	Peso mol. do monômero	g gmol <sup>-1</sup>	242,23	242,23
Tg <sub>M</sub>	Tg do monômero	K	185,0	185,0
Tg <sub>P</sub>	Tg do polímero	K	378,0	378,0

**Tabela 5.3.** Valores numéricos dos parâmetros cinéticos do modelo NMRP utilizando TEMPO e alquociamina como radicais nitróxidos.

Param. cinético	Reação	Unidade	Processo bimolecular de estireno	Processo monomolecular de estireno
kd(BPO)	Decomp. Do iniciador	s <sup>-1</sup>	$1,7 \times 10^7 \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right)$	-
f <sub>0</sub>	Eficiência do iniciador	s <sup>-1</sup>	0,54	-
kdim	Dimer. de Mayo	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$188,97 \exp\left(-\frac{16185,1}{RT}\right)$	$188,97 \exp\left(-\frac{16185,1}{RT}\right)$
kia	Iniciação térmica	L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	$6,359 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{36598,55}{RT}\right)$	$6,359 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{36598,55}{RT}\right)$
kp <sub>0</sub>	Propagação	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$4,266 \times 10^7 \exp\left(-\frac{7769,17}{RT}\right)$	$4,266 \times 10^7 \exp\left(-\frac{7769,17}{RT}\right)$
kt <sub>0</sub>	Terminação	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$2,002 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{308184}{RT}\right)$	$2,002 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{308184}{RT}\right)$
ktd/kt <sub>0</sub>	Relação Ktd/Kt	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0,0	0,0
kfM	Transf. ao monômero	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$9,376 \times 10^6 \exp\left(-\frac{13372}{RT}\right)$	$9,376 \times 10^6 \exp\left(-\frac{13372}{RT}\right)$
kfD	Transf. ao dímero	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	50	50
ka <sub>2</sub>	Ativação do NOe-299	s <sup>-1</sup>	0,0	$2,0 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{29683}{RT}\right)$
kd <sub>2</sub>	Desativação do NOe-299	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0,0	$5,03 \times 10^9 \exp\left(-\frac{3722}{RT}\right)$
kda	Desativação	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$5,03 \times 10^9 \exp\left(-\frac{3722}{RT}\right)$	$5,03 \times 10^9 \exp\left(-\frac{3722}{RT}\right)$
ka	Ativação	s <sup>-1</sup>	$2,0 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{29683}{RT}\right)$	$2,0 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{29683}{RT}\right)$
kdecomp	Decomp. alquociamina	s <sup>-1</sup>	$5,17 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{36639,6}{RT}\right)$	$5,17 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{36639,6}{RT}\right)$
Kh <sub>3</sub>	Reação adicional	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0,001	0,001
ρ <sub>M</sub>	Densidade do monômero	Kg L <sup>-1</sup>	$0,924 - 0,000918(T - 273,15)$	$0,924 - 0,000918(T - 273,15)$
ρ <sub>P</sub>	Densidade do monômero	Kg L <sup>-1</sup>	$1,084 - 0,000605(T - 273,15)$	$1,084 - 0,000605(T - 273,15)$
MW <sub>M</sub>	Peso mol. do monômero	g gmol <sup>-1</sup>	104,12	104,12
MW <sub>init</sub>	Peso mol. do monômero	g gmol <sup>-1</sup>	242,23	242,23
Tg <sub>M</sub>	Tg do monômero	K	185,0	185,0
Tg <sub>P</sub>	Tg do polímero	K	378,0	378,0

### 5.2.3. Balanço de massa

No processo NMRP vão ser utilizadas as mesmas considerações feitas para os balanços de massa do processo FRP, a exceção da hipótese de estado estacionário (SSH) para os radicais poliméricos. A SSH para os polímeros dormentes não pode ser assumida, pois estes polímeros estão variando ao longo do processo. A concentração dos radicais poliméricos é influenciada diretamente pela espécie dormente, comprometendo o balanço total de radicais. Assim, a taxa de mudança da concentração de polímeros dormentes em comparação com a taxa de geração e de consumo de polímeros dormentes é importante, e isso é refletido no balanço total de radicais.

Cabe destacar que o mecanismo proposto considera a existência de radicais monoméricos, diméricos e os obtidos pelo iniciador, sendo que isto não é avaliado por um processo FRP, portanto, balanços de massa para estas populações de radicais têm que ser apresentados. As espécies poliméricas presentes no processo NMRP não vão ser representadas só pelos radicais poliméricos e pelo polímero morto mas também pelo polímero dormente, o que será apresentado também nos balanços de massa.

#### 5.2.3.1. Balanços de massa para cada espécie: Processo NMRP

- Monômero

$$\frac{d(V[M])}{dt} = F_M^{in} - F_M^{out} - 2k_{dim}[M]^2V - k_{ia}[M][D]V - k_p[M]([D\bullet] + [M\bullet] + [R_n\bullet])V - k_p[M]\sum_{r=1}^{\infty}[R_r\bullet]V - k_tM[M]\sum_{r=1}^{\infty}[R_r\bullet]V + k_{decomp}[MON_x]V \quad (5.1)$$

- Iniciador

$$\frac{d(V[I])}{dt} = F_I^{in} - F_I^{out} - kd[I] \quad (5.2)$$

- Agente controlador do processo Monomolecular ( $NO_E$ )

$$\frac{d(V[NO_E])}{dt} = F_{NO_E}^{in} - F_{NO_E}^{out} - ka2[NO_E]V + kd2[NOx \bullet][R_n \bullet]V \quad (5.3)$$

- Agente controlador do processo bi-molecular ( $NOx \bullet$ )

$$\begin{aligned} \frac{d(V[NOx \bullet])}{dt} = & F_{NOx \bullet}^{in} - F_{NOx \bullet}^{out} - kda[NOx \bullet] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet]V + ka \sum_{r=1}^{\infty} [R_r ONx]V \\ & + ka2 \frac{d}{dt} [NO_E]V - kda[NOx \bullet][M \bullet]V + ka[M \bullet]V - kd2[NOx \bullet][R_n \bullet]V \\ & - kh3[D][NOx \bullet]V \end{aligned} \quad (5.4)$$

- Subproduto polimérico (MONx)

$$\frac{d(V[MONx])}{dt} = F_{MONx}^{in} - F_{MONx}^{out} + kda[NOx \bullet][M \bullet]V - ka[MNOx]V - kdecamp[MONx]V \quad (5.5)$$

- Subproduto não polimérico (HONx)

$$\frac{d(V[HONx])}{dt} = F_{HONx}^{in} - F_{HONx}^{out} + kh3[NOx \bullet][D]V + kdecamp[MONx]V \quad (5.6)$$

- Radicais dos iniciadores e radicais térmicos

- Radicais dos iniciadores

$$\frac{d(V[R_{in} \bullet])}{dt} = -F_{R_{in} \bullet}^{out} + 2fk d[I]V - Kp[M][R_{in} \bullet]V + ka[NO_E]V - kd2[NOx \bullet][R_{in} \bullet]V \quad (5.7)$$

- Radicais Monoméricos

$$\begin{aligned} \frac{d(V[M \bullet])}{dt} = & -F_{M \bullet}^{out} + kia[M][D]V + kp[M][M \bullet]V - kda[NOx \bullet][M \bullet]V \\ & + ka[MONx]V + kfM[M] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet]V \end{aligned} \quad (5.8)$$

$$\frac{d(V[M \bullet])}{dt} = -F_{M \bullet}^{out} + kia[M][D]V + kp[M][M \bullet]V - kda[NOx \bullet][M \bullet]V + ka[MONx]V + kfM[M][R \bullet]V$$

○ Radicais Diméricos

$$\begin{aligned} \frac{d(V[D\bullet])}{dt} &= -F_{D\bullet}^{out} + kia[M][D]V - kp[M][D\bullet]V + kh3[NOx\bullet][D]V \\ &+ kfM[M]\sum_{r=1}^{\infty}[R_r\bullet]V \\ \frac{d(V[D\bullet])}{dt} &= -F_{D\bullet}^{out} + kia[M][D]V - kp[M][D\bullet]V + kh3[NOx\bullet][D]V \\ &+ kfM[M][R\bullet]V \end{aligned} \quad (5.9)$$

● Polímero Morto

A equação de balanço de massa para as cadeias poliméricas mortas com comprimento de cadeia  $r$ , é dado por:

Quando  $r=1$ :

$$\begin{aligned} \frac{d(V[P_1])}{dt} &= -F_{P_1}^{out} + kfM[M]\sum_{r=2}^{\infty}[R_r\bullet]V + kfD[D]\sum_{r=2}^{\infty}[R_r\bullet]V + \frac{1}{2}kic[R_1\bullet]\sum_{r=1}^{\infty}[R_r\bullet]V \\ &+ ktd[R_1]\sum_{r=1}^{\infty}[R_r\bullet]V \end{aligned} \quad (5.10)$$

Quando  $r \geq 2$ :

$$\begin{aligned} \frac{d(V[P_r])}{dt} &= -F_{P_r}^{out} + kfM[R_r\bullet][M]V + kfD[R_r\bullet][D]V + \frac{1}{2}ktd[R_r]\sum_{r=1}^{\infty}[R_r\bullet] \\ &+ \frac{1}{2}kic\sum_{s=1}^{r-1}[R_r\bullet][R_{r-s}\bullet] \end{aligned} \quad (5.11)$$

E a concentração total de cadeias poliméricas mortas de comprimento  $r = 1$  até  $r$  é:

$$\begin{aligned} \frac{d(V[P])}{dt} &= \sum_{r=1}^{\infty} \frac{d(V[P_r\bullet])}{dt} = -F_p^{out} + kfM\sum_{r=2}^{\infty}[R_r\bullet][M]V + kfD\sum_{r=2}^{\infty}[R_r\bullet][D]V \\ &- (kic + ktd)\left(\sum_{r=1}^{\infty}[R_r\bullet]\right)^2V \\ \frac{d(V[P])}{dt} &= \sum_{r=1}^{\infty} \frac{d(V[P_r])}{dt} = -F_p^{out} + kfM[R\bullet][M]V + kfD[R\bullet][D]V - kt[R\bullet]^2V \end{aligned} \quad (5.12)$$

● Polímero Dormente

A equação de balanço de massa para as cadeias poliméricas dormentes com comprimento de cadeia  $r$ , é dado por:

Quando  $r = 1$ :

$$\frac{d(V[R_1ONx])}{dt} = -F_{R_1ONx}^{out} + kda[NOx \bullet][R_1 \bullet] - ka[R_1ONx] \quad (5.13)$$

Quando  $r \geq 2$ :

$$\frac{d(V[R_rONx])}{dt} = -F_{R_rONx}^{out} + kda[NOx \bullet][R_r \bullet] - ka[R_rONx] \quad (5.14)$$

E a concentração total de cadeias poliméricas dormentes de comprimento  $r = 1$  até  $r$  é:

$$\begin{aligned} \frac{d(V[RONx])}{dt} &= \sum_{r=1}^{\infty} \frac{d(V[R_rONx])}{dt} = -F_{RONx}^{out} + kda[NOx \bullet] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet]V + ka \sum_{r=1}^{\infty} [R_rONx]V \\ \frac{d(V[RONx])}{dt} &= \sum_{r=1}^{\infty} \frac{d(V[R_rONx])}{dt} = -F_{RONx}^{out} + kda[NOx \bullet][R \bullet]V + ka[RONx]V \end{aligned} \quad (5.15)$$

- Radicais poliméricos

A equação de balanço para radicais poliméricos com comprimento de cadeia  $r$ , é dado por:

Quando  $r = 1$ :

$$\begin{aligned} \frac{d(V[R_1 \bullet])}{dt} &= -F_{R_1 \bullet}^{out} + R_f + kfM[M] \sum_{r=2}^{\infty} [R_r \bullet]V + kfD[D] \sum_{r=2}^{\infty} [R_r \bullet]V - kp[R_1 \bullet][M]V \\ &\quad - (k_{tc} + k_{td})[R_1 \bullet]V - kda[NOx \bullet][R_1 \bullet]V + ka[R_1ONx]V \end{aligned} \quad (5.16)$$

Quando  $r \geq 2$ :

$$\begin{aligned} \frac{d(V[R_r \bullet])}{dt} &= -F_{R_r \bullet}^{out} + kp[R_{r-1} \bullet][M]V - kp[R_r \bullet][M]V - kfM[R_r \bullet][M]V \\ &\quad - kfD[R_r \bullet][D]V - (k_{tc} + k_{td})[R_r \bullet] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet]V - kda[NOx \bullet][R_r \bullet]V + ka[R_rONx]V \end{aligned} \quad (5.17)$$

Definindo a taxa de iniciação de radicais do iniciador e da iniciação térmica como:

$$R_{I-iniciador} = kp[R_{in} \bullet] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] \quad (5.18)$$

$$R_{T-termeica} = kp[M \bullet] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] + kp[D \bullet] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] \quad (5.19)$$

A taxa de iniciação total de radicais é:

$$R_i = kp \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] ([R_m \bullet] + [M \bullet] + [D \bullet]) \quad (5.20)$$

Então se pode enunciar a concentração total de radicais de  $r = 1$  até  $r$  sendo definido como:

$$\begin{aligned} \frac{d(V[R \bullet])}{dt} &= \sum_{r=1}^{\infty} \frac{d(V[R_r \bullet])}{dt} = -F_{R \bullet}^{out} + R_i - (k_{tc} + k_{td}) \left( \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] \right)^2 V - k_{da} [NOx \bullet] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r \bullet] \\ &\quad + k_a \sum_{r=1}^{\infty} [R_r ONX] \\ \frac{d(V[R \bullet])}{dt} &= -F_{R \bullet}^{out} + R_i - (K_{tc} + K_{td}) ([R \bullet])^2 V - K_{da} [NOx \bullet] [R \bullet] V + K_a [R ONx] V \\ \frac{d(V[R \bullet])}{dt} &= -F_{R \bullet}^{out} + kp[M] ([M \bullet] + [D \bullet] + [R_m \bullet]) V - (k_{tc} + k_{td}) ([R \bullet])^2 V \\ &\quad - k_{da} [NOx \bullet] [R \bullet] V + k_a [RONx] V \end{aligned} \quad (5.21)$$

#### 5.2.4. Desenvolvimento do peso molecular

A determinação dos pesos moleculares médios, numérica e mássica, foi obtida a partir do método dos momentos. Na introdução deste capítulo foram apresentadas duas razões pelas quais não podia ser usado o método instantâneo. A estas razões pode-se adicionar o fato que, a cadeia polimérica no processo FRP, consegue terminar rapidamente (por desproporção ou por combinação) gerando polímero nos primeiros minutos após iniciada a polimerização. Como se obtém polímero desde o começo da reação, pesos moleculares instantâneos podem ser calculados, assim como pesos moleculares médios. Já no processo NMRP, as cadeias poliméricas experimentam reações de ativação-desativação onde primeiro o polímero termina ou é desativado pela reação de desativação num instante "t" e depois este mesmo polímero é utilizado por outra reação (reação de ativação) para ser convertido em radical polimérico. Ou seja, num instante é polímero dormente em outro é polímero vivo. Além disso, o polímero que é considerado num instante "t" como dormente e logo num outro instante "t" como

vivo, vai experimentar este processo de desativação-ativação não só uma vez, mas muitas vezes durante todo o processo de polimerização; então o peso molecular do polímero crescerá em função da conversão.

Por outro lado, o método dos momentos determina o valor dos pesos moleculares médios do polímero obtido, tendo em conta todas as espécies poliméricas. Como no processo NMRP a espécie dormente é muito mais influente na determinação do peso molecular médio, ela tem e deve ser considerada para a determinação dos pesos moleculares médios. No modelo FRP, o método dos momentos foi aplicado considerando só polímero morto, pois a quantidade de polímero vivo é tão pequena que pode ser desprezada (em ordem de  $1 \times 10^{-6}$  M). Já no processo NMRP, esta consideração não pode ser feita para o polímero dormente.

Como é observado no balanço de massa, o processo NMRP gera três espécies poliméricas: polímero morto, polímero vivo e polímero dormente; e todas devem ser consideradas para a determinação das propriedades do polímero.

#### 5.2.4.1 Método dos momentos

##### 5.2.4.1.1. Determinação dos pesos moleculares médios

Os pesos moleculares médios baseados nos métodos dos momentos seguem a seguintes expressões:

$$\overline{Mn} = MW_M \left( \frac{\mu_1 + \lambda_1 + \delta_1}{\mu_0 + \lambda_0 + \delta_0} \right) \quad (5.22)$$

$$\overline{Mw} = MW_M \left( \frac{\mu_2 + \lambda_2 + \delta_2}{\mu_1 + \lambda_1 + \delta_1} \right) \quad (5.23)$$

Onde:

$MW_M$  = peso molecular do monômero;

$\mu_1$  = primeiro momento do polímero morto;

$\mu_0$  = momento zero do polímero morto;

$\mu_2$  = segundo momento do polímero morto;

$\lambda_1$  = primeiro momento do polímero vivo;

$\lambda_0$  = momento zero do polímero vivo;

$\lambda_2$  = segundo momento do polímero vivo;

$\delta_1$  = primeiro momento do polímero dormente;

$\delta_0$  = momento zero do polímero dormente;

$\delta_2$  = segundo momento do polímero dormente.

As expressões dos momentos zero, 1 e 2, para as espécies presentes no processo NMRP, tomando como base a cinética química proposta, são:

Momento zero do polímero vivo ( $\lambda_0$ )

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_0)}{dt} = -F_{\lambda_0}^{out} + k_p[M]([M \bullet] + [D \bullet] + [R_{in} \bullet])V - kt[\lambda_0]^2V - k_f M[\lambda_0][M]V - k_f D[\lambda_0][D]V - k_d a[NOx \bullet][\lambda_0]V + ka[\delta_0]V \quad (5.24)$$

Primeiro Momento do polímero vivo ( $\lambda_1$ )

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_1)}{dt} = -F_{\lambda_1}^{out} + k_p[M]([M \bullet] + [D \bullet] + [R_{in} \bullet])V + k_p[M][\lambda_0]V - kt[\lambda_0][\lambda_1]V - k_f M[\lambda_1][M]V - k_f D[\lambda_1][D]V - k_d a[NOx \bullet][\lambda_1]V + ka[\delta_1]V \quad (5.25)$$

Segundo momento do polímero vivo ( $\lambda_2$ )

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_2)}{dt} = -F_{\lambda_2}^{out} + k_p[M]([M \bullet] + [D \bullet] + [R_{in} \bullet] + [\lambda_0] + 2[\lambda_1])V - kt[\lambda_0][\lambda_2]V - k_f M[\lambda_2][M]V - k_f D[\lambda_2][D]V - k_d a[NOx \bullet][\lambda_2]V + ka[\delta_2]V \quad (5.26)$$

Momento zero do polímero morto ( $\mu_0$ )

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_0)}{dt} = -F_{\mu_0}^{out} + \frac{1}{2} k_t c[\lambda_0]^2V + k_t d[\lambda_0]^2V + k_f M[\lambda_0][M]V + k_f D[\lambda_0][D]V \quad (5.27)$$

Primeiro momento do polímero morto ( $\mu_1$ )

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_1)}{dt} = -F_{\mu_1}^{out} + ktc[\lambda_0 \mathbf{I} \lambda_1] V + ktd[\lambda_0 \mathbf{I} \lambda_1] V + k_f M[\lambda_1 \mathbf{I} M] V + k_f D[\lambda_1 \mathbf{I} D] V \quad (5.28)$$

Segundo momento do polímero morto ( $\mu_2$ )

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_2)}{dt} = -F_{\mu_2}^{out} + ktc([\lambda_0 \mathbf{I} \lambda_2] + [\lambda_1 \mathbf{I} \lambda_1]) V + ktd[\lambda_0 \mathbf{I} \lambda_2] V + k_f M[\lambda_2 \mathbf{I} M] V + k_f D[\lambda_2 \mathbf{I} D] V \quad (5.29)$$

Momento zero do polímero dormente ( $\delta_0$ )

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\delta_0)}{dt} = -F_{\delta_0}^{out} + kda[NOx \bullet \mathbf{I} \lambda_0] V - ka[\delta_0] V \quad (5.30)$$

Primeiro Momento do polímero dormente ( $\lambda_1$ )

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\delta_1)}{dt} = -F_{\delta_1}^{out} + kda[NOx \bullet \mathbf{I} \lambda_1] V - ka[\delta_1] V \quad (5.3)$$

Segundo momento do polímero dormente ( $\lambda_2$ )

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\delta_2)}{dt} = -F_{\delta_2}^{out} + kda[NOx \bullet \mathbf{I} \lambda_2] V - ka[\delta_2] V \quad (5.32)$$

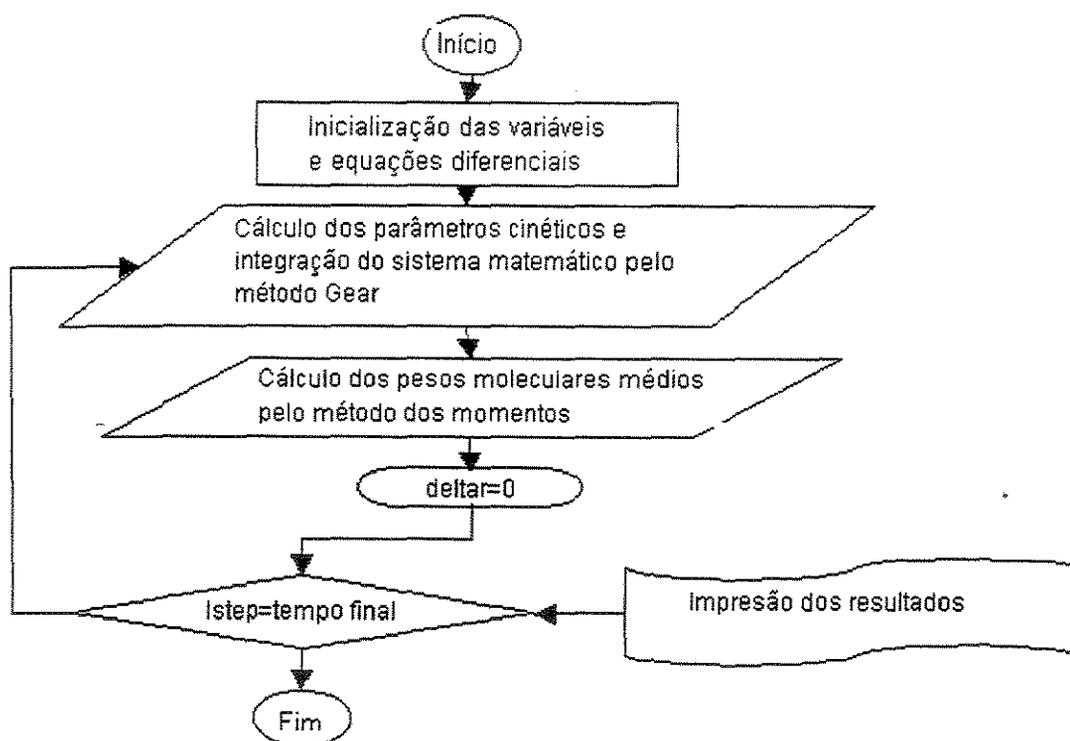
A diferença com o processo FRP é que a microestrutura da cadeia e a MWD do polímero obtido pelo processo NMRP são fortemente dependentes do mecanismo controlador, podendo-se prever desde o início da reação, qual será o peso molecular alcançado em qualquer ponto da conversão.

### 5.3. Resolução do Modelo

O problema foi resolvido de forma numérica. Portanto, para realizar a modelagem do reator polimérico controlado mediante radicais nítróxidos, foi desenvolvido um programa em Fortran usado-se a sub-rotina DIVPAG de sua biblioteca IMSL. Inicialmente foi testada a sub-rotina DIVPRK, mas não se conseguiu obter nenhum resultado, devido a problemas de rigidez ou "stiff". O

problema de rigidez com a sub-rotina DIVPRK pode ser causado pelo conjunto de reações de iniciação térmica e de iniciação química escolhidos, já que este conjunto de reações conduziu a geração de mais tipos de populações de radicais (radicais monoméricos, diméricos, do iniciador) que explicam a taxa de geração de radicais poliméricos ( $R_i$ ), os quais precisam ser determinados para encontrar o valor da taxa de geração de radicais. No processo FRP isto é mais simples e a sub-rotina DIVPRK foi capaz de resolver o problema. No processo NMRP, a sub-rotina DIVPAG consegue obter taxa de geração de radicais poliméricos ( $R_i$ ) calculando os valores dos radicais monoméricos, diméricos, do iniciador.

Na figura 5.1 é mostrado um diagrama simplificado do algoritmo desenvolvido neste trabalho.



**Figura 5.1.** Diagrama de blocos simplificado do algoritmo para resolução do modelo diferencial da polimerização via radical livre controlada em presença de radicais nitróxidos (NMRP).

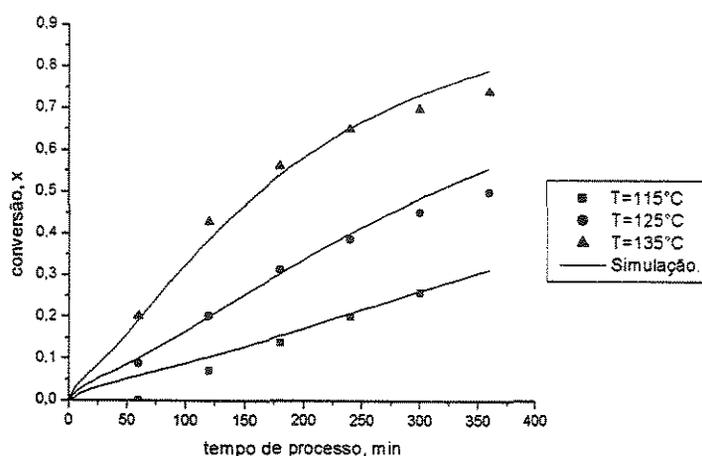
## 5.4. Casos estudo

Como caso estudo foi escolhida a polimerização de estireno em regime batelada. A polimerização via radical livre controlada mediante nitróxidos, como foi explicado no Capítulo 3, pode ser aplicada inicialmente a estireno, mas ultimamente tem-se viabilizado a acrilatos e dienos (isoprenos e butadienos) (Benoit et al., 2000). O trabalho realizado por Zhang e Ray (2002) fornece dados para a polimerização de estireno no processo NMRP para várias temperaturas com TEMPO como radical nitróxido. Neste trabalho, nosso modelo proposto é capaz de avaliar um processo NMRP de estireno utilizando um radical nitróxido diferente ao TEMPO, ajudando assim, a contribuir com outras conclusões. Sobre o processo estudado, alguns modelos foram propostos para avaliar o processo NMRP (Butté et al. (1999), Bonilla et al. (2002), Zhang et al. (2002)), os quais são baseados em dados experimentais diferentes da literatura. O objetivo deste estudo foi o de avaliar o resultado do modelo proposto com os dados experimentais de literatura de forma mais ampla.

### 5.4.1. Poliestireno

#### 5.4.1.1 Polimerização em massa. Processo bimolecular

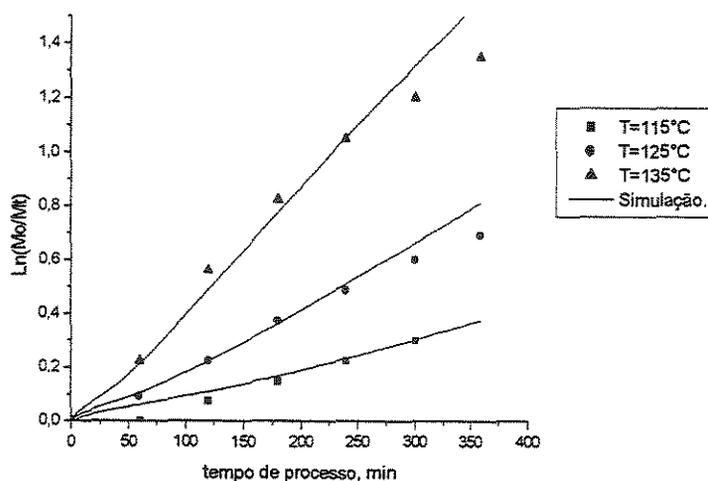
Um estudo experimental realizado por Veregin et al. (1996) para a polimerização em massa de estireno controlada mediante nitróxidos com TEMPO



**Figura 5.2.** Polimerização de estireno via radical livre controlada mediante nitróxidos (NMRP) com TEMPO como nitróxido.  $[No_{x_0}] = 0,036M$ ,  $[NO_{x_0}]/[BPO_0] = 1,1$ . Processo bimolecular. Dados de Veregin et al. (1996).

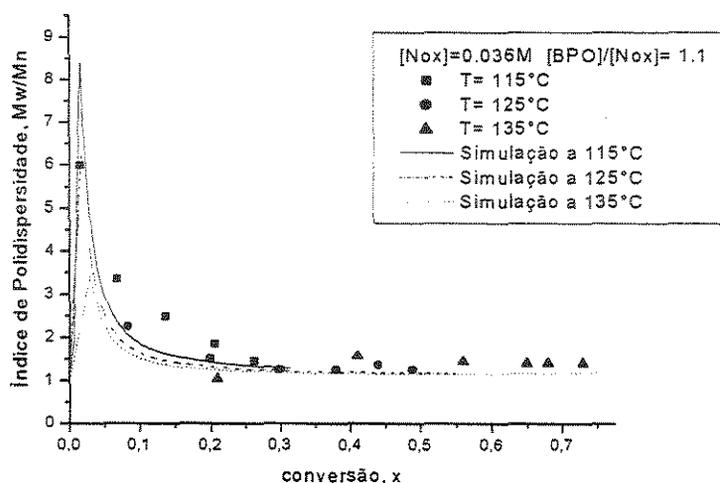
como radical nitróxido e BPO como iniciador, a diferentes temperaturas, foi usado para validação do modelo. Nas Figuras 5.2-5.3 pode-se observar a comparação dos dados experimentais com os resultados do modelo para a conversão e  $\ln(M_0/M_f)$  vs. tempo a 115°C, 125°C e 135°C.  $\ln(M_0/M_f)$  é outra forma de apresentar os valores de conversão, na busca de encontrar uma relação linear deste valor com o tempo. Para  $\ln(M_0/M_f)$ ,  $M_0$  é o valor da concentração inicial do monômero e  $M_f$  a concentração do monômero no instante  $t=f$ . Para estas simulações foi preciso achar o valor da eficiência do iniciador. O valor da eficiência do iniciador proposta por Veregin et al. (1996) para este processo esteve entre a faixa de  $0,5 < f < 0,6$ ; os valores usados por Zhang e Ray (2002) para as temperaturas 115°C, 125°C e 135°C foram de 0,54, 0,55 e 0,63 respectivamente.

Para o modelo NMRP proposto, o valor da eficiência usado foi de 0,55 para a faixa de temperatura compreendida entre 115°C-135°C. Na Figura 5.4 os comportamentos do índice de polidispersidade obtidos em relação à conversão também são avaliados. Como pode ser observado, o modelo prediz de forma muito satisfatória os dados experimentais, não só para a conversão vs. tempo mais também para o índice de polidispersidade.



**Figura 5.3.** Polimerização de estireno via radical livre controlada mediante nitróxidos (NMRP) com TEMPO como nitróxido.  $[Nox_0]=0,036M$   $[Nox_0]/[BPO_0]=1,1$  Processo bimolecular. Dados de Veregin et al. (1996).

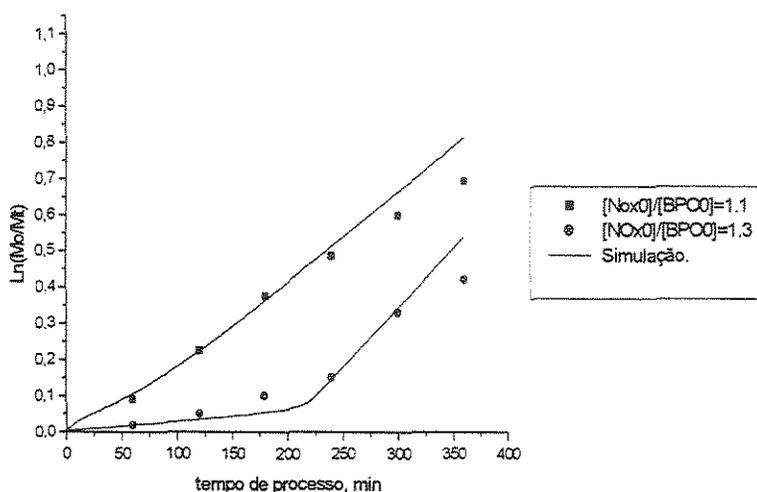
Observa-se que o índice de polidispersidade é mantido quase constante depois de 40% de conversão. No processo bimolecular usando TEMPO percebe-se que o índice de polidispersidade, a poucos minutos chega a valores elevados ( $3,0 < PDI < 8,0$ ), mas depois, ele consegue se estabilizar em um valor constante. O pico observado é menor a medida que se aumenta a temperatura e isso é também observado nos dados experimentais. Depois de 40% da conversão, se observa experimentalmente um pequeno aumento da polidispersidade a medida que a temperatura aumenta, mas o modelo não gera uma diferença tão marcante.



**Figura 5.4.** Índice de polidispersidade da polimerização vai radical livre controlada mediante nitróxidos (NMRP) de estireno com TEMPO como nitróxido.  $[NO_{x0}] = 0,036M$ ,  $[BPO_0]/[NO_{x0}] = 1,1$ . Processo bimolecular. Dados de Veregin et al. (1996).

Veregin et al. (1996) fizeram outro estudo experimental com diferentes relações de TEMPO/BPO (1,1 e 1,3) para uma temperatura de 125°C. Uma comparação dos dados do modelo com os dados experimentais de conversão vs. tempo, peso molecular médio e índice de polidispersidade é mostrada nas Figuras 5.5-5.6. Alguns autores como Veregin mostram os valores de conversão na forma  $\ln(M_0/M_t)$ , na busca de uma relação linear desta variável em função do tempo, mas como pode ser observado, isto não ocorre para todos os casos. A Figura 5.5 é um exemplo disto, pois quando a relação TEMPO/BPO é igual a 1,3, a conversão não consegue se comportar de forma linear com o tempo. Isto pode ser

devido à existência de uma maior quantidade de radicais nitróxidos em comparação com os radicais poliméricos iniciais existentes, produzindo um atraso na reação de polimerização até que exista uma igual quantidade de radicais poliméricos e radicais nitróxidos em torno do 5% (da conversão). O responsável pela geração de radicais iniciais adicionais vai ser a iniciação térmica. Zhang e Ray (2002) explicam este fenômeno a partir da eficiência do iniciador; a qual tende a ser aumentada quando é aumentada a relação TEMPO/BPO, ou quando é aumentada a quantidade de TEMPO. No entanto, um aumento na eficiência do iniciador para 0,63 (como eles propõem) aumenta a velocidade de conversão e a polidispersidade também varia.

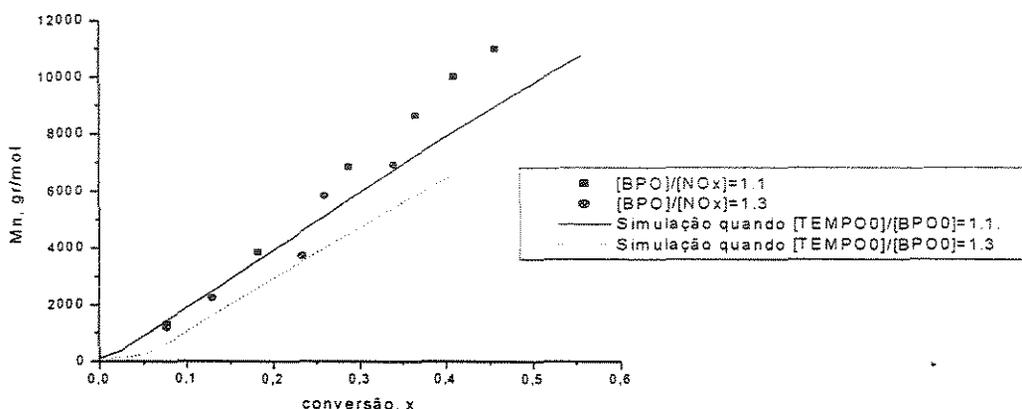


**Figura 5.5.** Polimerização via radical livre controlada mediante nitróxidos (NMRP) de estireno a 125°C com TEMPO como nitróxido.  $[M_0]=8,7M$ ,  $[NOx_0]=0,036M$ . Processo bimolecular. Dados de Veregin et al (1996).

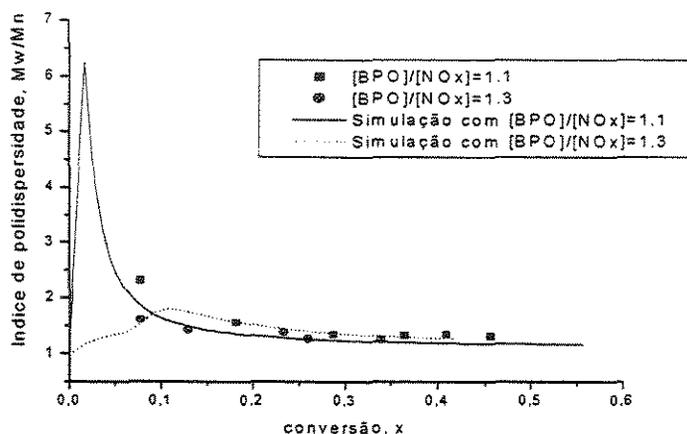
Na figura 5.6 observa-se o comportamento do peso molecular numérico médio para duas quantidades de relação TEMPO/BPO. Pode-se observar que nos dados experimentais não existe um padrão muito definido entre as duas condições. Pode-se observar como o comportamento do peso molecular numérico médio está sendo dependente da conversão. Assim, como foi observado na Figura 5.5, da mesma forma que a conversão foi detida quando uma maior quantidade de radicais nitróxido é adicionada ao processo de polimerização, o peso molecular numérico deixa de aumentar significativamente quando é adicionada uma maior

quantidade de radicais nitróxido. Assim, para a condição TEMPO/BPO=1,3, foram adicionados 30% de concentração de radicais nitróxidos a mais em comparação com a concentração de iniciador, entretanto para condição TEMPO/BPO=1,1 foi só adicionado 10% a mais. Portanto, o peso molecular só consegue aumentar significativamente depois de 5% da conversão.

Na Figura 5.7 pode-se observar o comportamento do índice de polidispersidade e vemos claramente como o modelo é capaz de prever os dados experimentais.



**Figura 5.6.** Peso molecular médio da polimerização NMRP de estireno a 125 °C com TEMPO como nitróxido  $[NOx_0]=0,036M$ . Processo Bimolecular. Dados de Veregin et al. (1996).

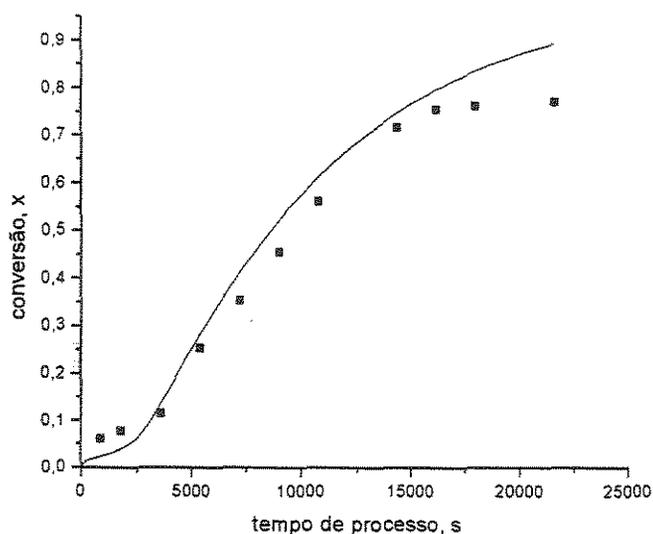


**Figura 5.7.** Índice de polidispersidade do processo bimolecular NMRP de estireno a 125 °C com TEMPO como nitróxido.  $[NOx_0]=0,036M$ . Processo Bimolecular. Dados de Veregin et al (1996).

À medida que a relação TEMPO/BPO é aumentada, o índice de polidispersidade é diminuído, isto é mais perceptível ao começo da polimerização, onde se encontram os valores mais elevados de conversão.

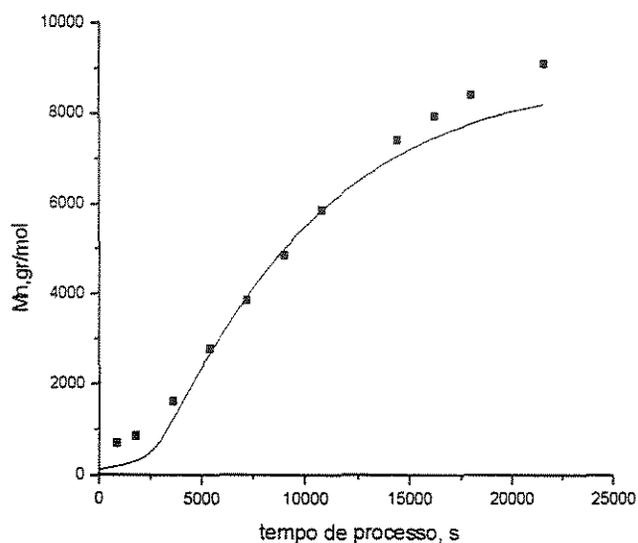
Bonilla et al. (2002) fizeram um estudo experimental a 130°C do processo NMRP com radicais nitróxido onde eles não especificaram a estrutura química do radical nitróxido. A única informação fornecida pelo provedor destes radicais (a empresa CIBA) é que o radical nitróxido do processo bimolecular se comporta de forma similar ao radical nitróxido TEMPO e o agente do processo monomolecular é um radical éter nitróxido, o qual ao se decompor é capaz de gerar radicais que iniciam a polimerização e radicais que controlam o peso molecular do polímero formado. Os nomes dados para os radicais do processo bimolecular e monomolecular são respectivamente AT-298 e NOe-299.

Uma comparação dos dados experimentais e os resultados do modelo para o processo bimolecular usando AT-298 como radical nitróxido é apresentada nas Figuras 5.8-5.10.



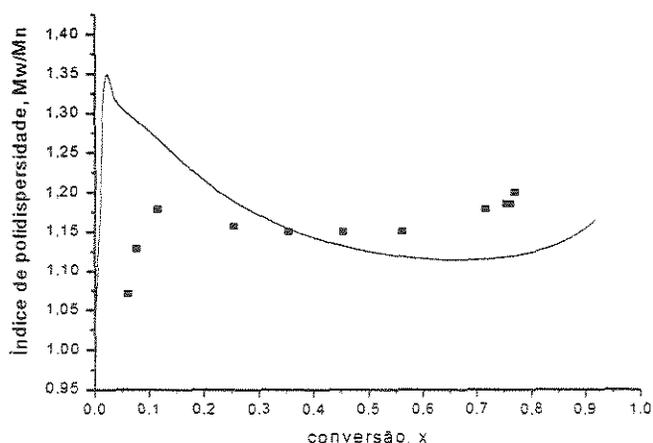
**Figura 5.8.** Polimerização via radical livre de estirero a 130°C controlada mediante nitróxidos com AT-298 como radical nitróxido e BPO como iniciador.  $[M_0]=8,7M$ ,  $[AT-298_0]=0,087M$ ,  $[AT-298_0]/[BPO_0]=1,3$ . Processo bimolecular. Dados de Bonilla et al. (2002).

Pode-se observar que para dados de conversão, peso molecular numérico médio e índice de polidispersidade, o modelo consegue acompanhar os dados experimentais. Os perfis de conversão, peso molecular e polidispersidade são melhores que os primeiros resultados obtidos a uma só temperatura (ver Apêndice 2). Observa-se também que o comportamento da conversão (Figura 5.8) e do peso molecular numérico médio (Figura 5.9) guardam uma similaridade, e isso é percebido tanto experimentalmente como pelo o modelo.



**Figura 5.9.** Simulação do peso molecular médio da polimerização via radical livre de estireno a 130°C controlada mediante nitróxidos com AT-298 como radical nitróxido e BPO como iniciador.  $[M_0]=8,7M$ ,  $[AT-298_0]=0,87M$ ,  $[AT-298_0]/[BPO_0]=1,3$ . Processo bimolecular. Dados de Bonilla et al. (2002).

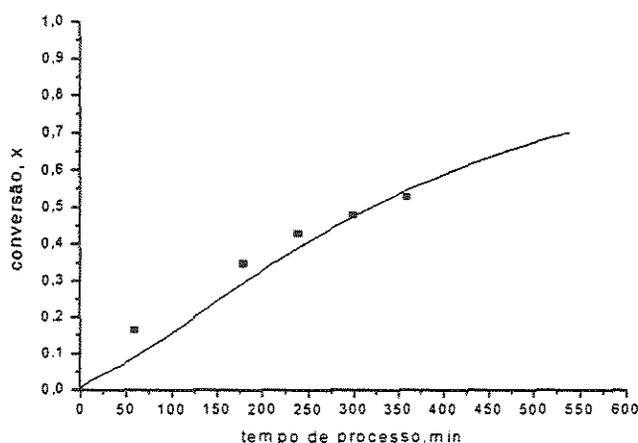
Essas semelhanças no comportamento podem ser devido à existência de uma influência muito forte da conversão na obtenção do peso molecular. É importante observar que no processo FRP existe uma relação entre o peso molecular e a conversão, mas no processo NMRP esta relação é muito mais significativa e independente do tipo de radical nitróxido.



**Figura 5.10.** Simulação da polidispersidade da polimerização via radical livre de estireno a 130°C controlada mediante nitróxidos com AT-298 como radical nitróxido e BPO como iniciador.  $[M_0]=8,7M$ ,  $[AT-298_0]=0,087M$ ,  $[AT-298_0]/[BPO_0]=1,3$ . Processo bimolecular. Dados de Bonilla et al. (2002).

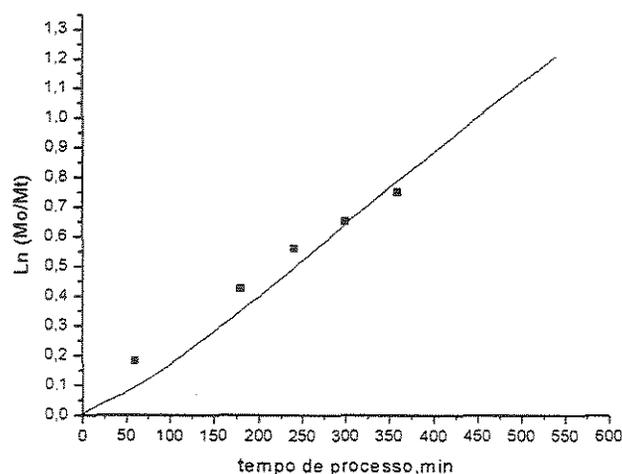
#### 5.4.1.2. Polimerização em massa. Processo Monomolecular

Fukuda et al. (1996) realizaram um estudo experimental da polimerização via radical livre de estireno a 120°C controlada com alquociamina proveniente do radical TEMPO ((PS-TEMPO) como agente iniciador-controlador) para o processo monomolecular.

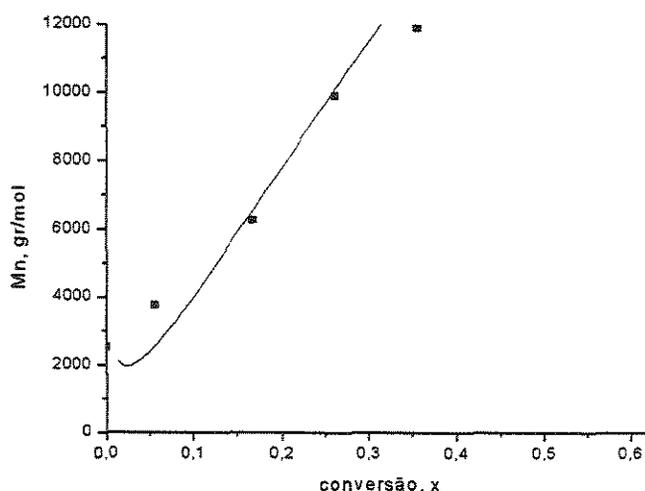


**Figura 5.11.** Polimerização via radical livre controlada mediante nitroxido (NMRP) de estireno a 120°C com alquociamina como radical nitróxido.  $[M_0]=8,7M$ ,  $[NOe-299]=0,02M$ . Processo monomolecular. Dados de Fukuda et al (1996).

Uma comparação dos resultados do modelo com os dados experimentais publicados por Fukuda et al. (1996), de conversão, peso molecular numérico e índice de polidispersidade é mostrada nas Figuras 5.11-5.14. As Figuras 5.11 e 5.12 mostram a relação da conversão vs. tempo e como foi observado no processo bimolecular, percebe-se uma tendência linear da conversão e peso molecular numérico médio com relação ao tempo, a qual é predita pelo modelo.

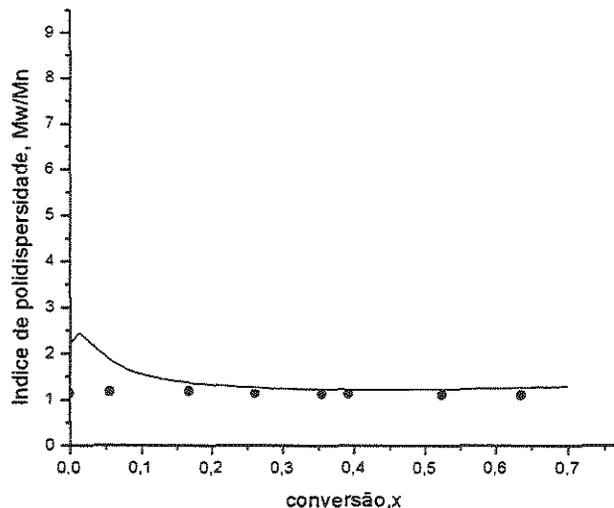


**Figura 5.12.** Polimerização via radical livre controlada mediante nitroxido (NMRP) de estireno a 125°C como alquociamina como radical nitróxido.  $[M_0]=8,7M$ ,  $[NOe-299_0]=0,02M$ . Processo monomolecular. Dados de Fukuda et al. (1996).



**Figura 5.13.** Peso molecular médio da polimerização de estireno a 120°C controlada por nitróxidos como alquociamina como radical nitróxido.  $[M_0]=8,7M$ ,  $[NOe-299_0]=0,02M$ . Processo monomolecular. Dados de Fukuda et al. (1996).

Pode-se notar para os radicais nitróxidos avaliados para o processo monomolecular (alquociamina e Noe-299) os gráficos de conversão vs. tempo e  $M_n$  médio vs. tempo guardam similiaridade. Ou seja, independente do nitróxido, o peso molecular numérico é fortemente dependente da conversão. O comportamento do índice de polidispersidade para o processo monomolecular, entretanto, não possui um pico tão elevado no início da conversão, como ocorre no processo bimolecular. Isso ocorre, pois no processo bimolecular a iniciação é gerada principalmente por radicais do iniciador, que são muito reativos, e logo são capturados pelo agente capturador (radical nitróxido). Já no processo monomolecular, a reação de polimerização é iniciada por radicais poliméricos que provêm do agente Alquociamina. É por isso que o peso molecular numérico médio do modelo NMRP para o processo monomolecular começa com valores  $M_n$  maiores que 2000 para depois cair. A Alquociamina é produzida por um processo de pré-polimerização usando um iniciador, monômero e o radical nitróxido TEMPO com o objetivo de fazer o acoplamento entre os radicais nitróxidos e os radicais poliméricos por um período de tempo.

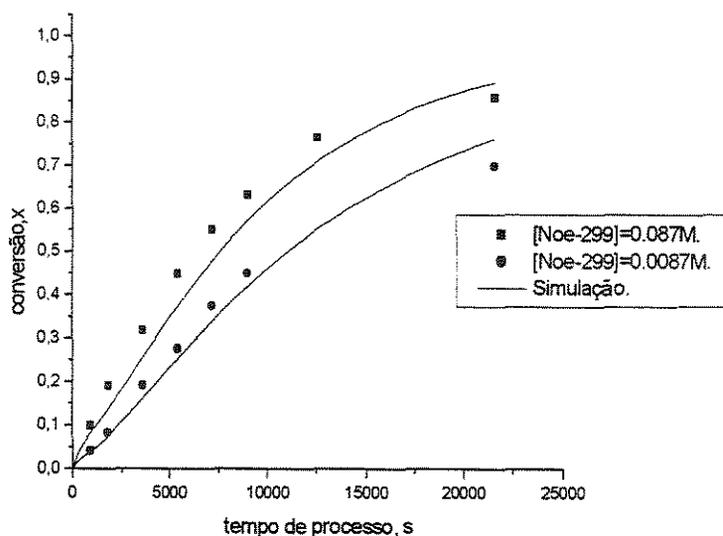


**Figura 5.14.** Índice de polidispersidade da polimerização de estireno a 120°C controlada mediante nitróxidos com Alquociamina agente controlador.  $[M_0]=8,7M$ ,  $[NOe-299_0]=0,02M$ . Processo monomolecular. Dados de Fukuda et al (1996).

O produto desta pré-polimerização é o agente iniciador-controlador, com peso molecular e índice de polidispersidade específicos. Estes valores iniciais são

calculados pelo programa, com a finalidade de obter os perfis de conversão, peso molecular e polidispersidade do processo monomolecular. No trabalho de Bonilla et al. (2002) também foi estudado o processo monomolecular da polimerização via radical livre mediante nitróxidos de estireno a 130°C. Bonilla fez o estudo variando a concentração do iniciador NOe-299.

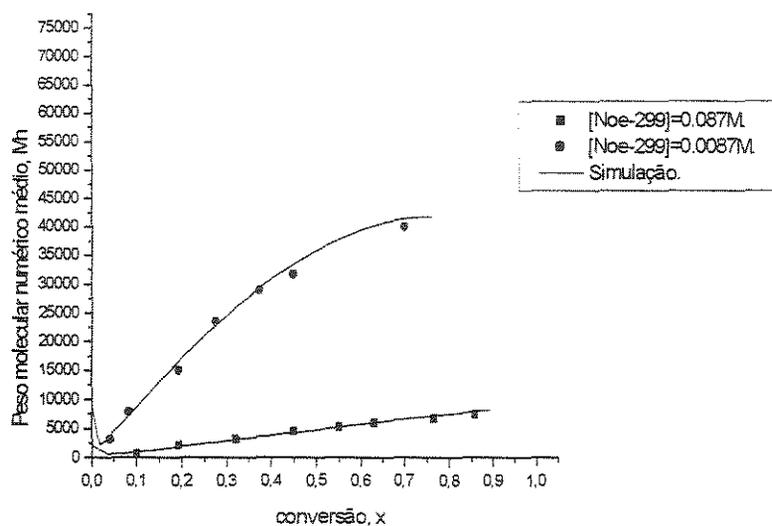
Uma comparação dos resultados do modelo e os dados experimentais de conversão do monômero, peso molecular e índice de polidispersidade é apresentada nas Figuras 5.15-5.17. Em todas as figuras vemos como o modelo acompanha os dados experimentais realizando uma boa predição. Nota-se que na medida que é diminuído o iniciador NOe-299 a conversão diminui. Isto pode ser claramente explicado porque a uma menor concentração do agente NOe-299, existe menor quantidade de radicais que iniciem a reação de polimerização e portanto a conversão vai ser afetada.



**Figura 5.15.** Polimerização via radical livre de estireno a 130°C controlada mediante nitroxídeos com NOe-299 como radical nitróxido.  $[M_0]=8,7M$ . Processo monomolecular. Dados de Bonilla et al. (2002).

O comportamento do peso molecular mostrado na Figura 5.16 é diferente do comportamento da conversão, já que na medida que a concentração do agente

NOe-299 diminui, o peso molecular aumenta. A razão deste comportamento pode ser explicada em função da concentração de radicais que iniciam a polimerização.

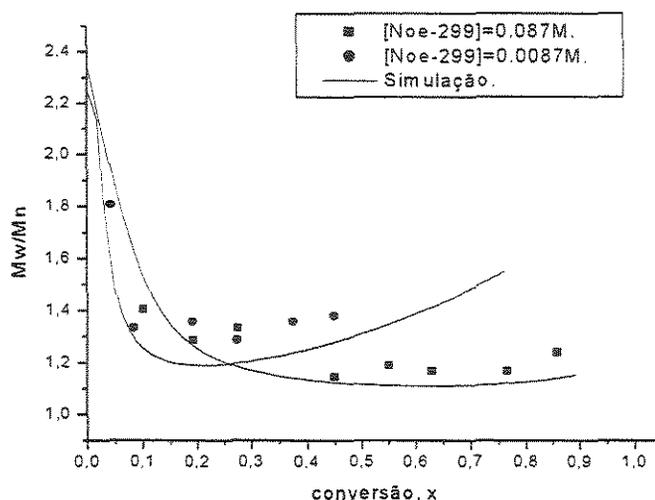


**Figura 5.16.** Simulação do peso molecular médio da polimerização via radical livre de estireno a 130°C controlada mediante nitróxidos.  $[M_0] = 8,7M$ . Processo monomolecular. Dados de Bonilla et al (2002).

Uma menor quantidade de radicais que iniciem a polimerização vão gerar cadeias poliméricas maiores e, portanto, um polímero com maior peso molecular, pois existe uma maior quantidade de monômero para ser adicionada nas cadeias poliméricas.

Mas, como se observa na Figura 5.17, a diminuição da concentração do iniciador NOe-299 faz com que o índice de polidispersidade não consiga ser controlado, pois a quantidade de radical nitróxido gerado pelo iniciador NOe-299 não consegue controlar todos os radicais gerados pela iniciação térmica, a qual vai ser maior na medida que a temperatura aumenta (como observado no Capítulo 3, as polimerizações iniciadas termicamente a diferentes temperaturas (110°C, 120°C e 140°C) mostram dados de conversão mais elevados na medida que se aumenta a temperatura, e por exemplo, a uma temperatura de 140°C se atinge uma conversão de 90% aos 300 minutos de iniciada a polimerização).

Por último, pode-se dizer que, a diferença entre os comportamentos dos dois processos NMRP (bimolecular e monomolecular) pode ser percebida quando é variada a concentração do agente controlador, já que uma diminuição na concentração do agente NOe-299, para o processo monomolecular, implica não só na diminuição do radical nitróxido, mas também na dos radicais iniciais.



**Figura 5.17.** Simulação da polidispersidade da polimerização via radical livre estireno a 130°C controlada mediante nitroxidos como NOe-299 como radical nitróxido.  $[M_0] = 8,7M$ . Processo monomolecular. Dados de Bonilla et al. (2002).

Para o processo bimolecular, entretanto, uma diminuição na concentração do AT-298 implica numa diminuição só do radical nitróxido. Assim, no processo bimolecular é possível variar a concentração do iniciador ou da concentração do radical nitróxido independentemente, conseguindo assim resultados diferentes.

## 5.5. Resultados e Discussões

Na validação foram discutidos alguns resultados do modelo nas diferentes condições experimentais, mas os resultados experimentais não permitem ver o comportamento de todas as espécies que fazem parte no processo NMRP. Na próxima seção esta análise será feita para os dois processos NMRP.

### 5.5.1. Poliestireno

#### 5.5.1.1 Polimerização em massa. Processo bimolecular

Tomando como base as condições operacionais usadas por Bonilla et al. (2002) que são mostradas na Tabela 5.4, o modelo simulou o comportamento de todas as espécies que fazem parte deste processo NMRP. Os resultados do processo NMRP com AT-298 como nitroxido e BPO como iniciador são apresentados nas figuras 5.18-5.21.

**Tabela 5.4.** Condições operacionais usadas para simular o processo Bimolecular (Bonilla et al. 2002).

Condições operacionais	Valor
1. Tipo de Processo:	Processo Bimolecular
2. Monômero utilizado:	Estireno
3. Iniciador Utilizado:	BPO
4. Radical nitroxido utilizado:	AT-298
5. Temperatura do processo (T):	130°C
6. Concentração inicial do monômero ( $[M_0]$ ):	8,7M
7. Concentração inicial do radical nitroxido ( $[R_{Nox}^*]_0$ ):	0,087M
8. Relação $[Nox^*]_0/[I_0]$ :	1,3
9. Concentração inicial do iniciador $[I_0]$ :	0,0669M
10. Tempo da batelada:	6 horas

Na Figura 5.18(a) o comportamento dinâmico do monômero, iniciador, radical nitroxido, que são as espécies que entram no reator. Estas espécies que são consumidas no processo NMRP têm um perfil decrescente como é de se esperar. O iniciador é consumido completamente já nos primeiros minutos da reação, entretanto o radical nitroxido é consumido completamente depois de 50 minutos do início da reação de polimerização. No mesmo instante em que a concentração de radical nitroxido chega a seu nível mais baixo (50 minutos), a concentração do monômero começa um perfil decrescente mais pronunciado. Este comportamento pode indicar que a reação de decomposição do iniciador, a reação de dimerização e a reação de iniciação térmica conseguem ser realizadas de tal forma que o radical nitroxido atua sobre os radicais do iniciador (principalmente) e os radicais obtidos termicamente (monoméricos e diméricos, já formados), adormecendo-os.

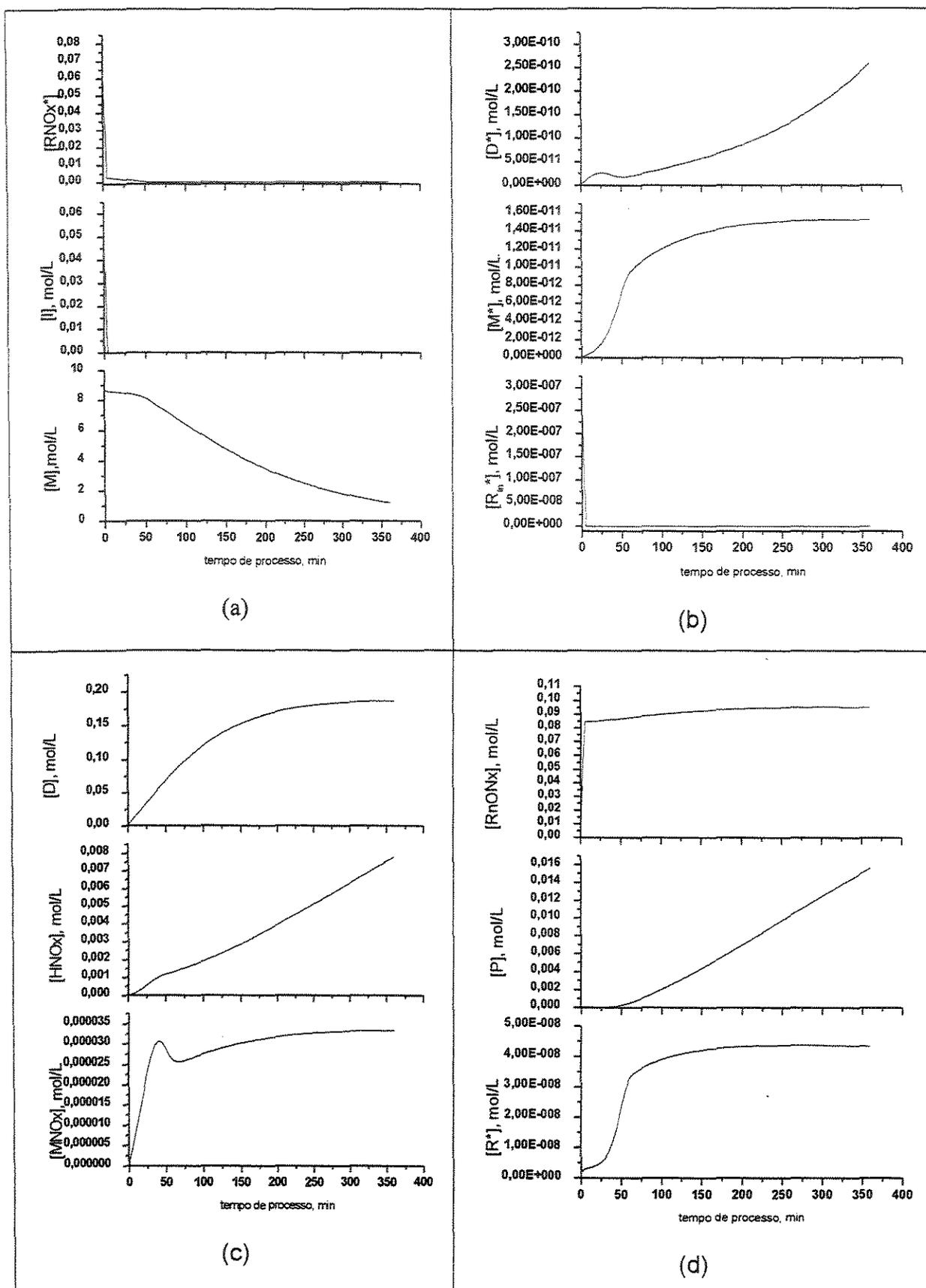


Figura 5.18 Comportamento das espécies presentes no processo bimolecular NMRP.

Isso pode explicar o baixo consumo de monômero antes dos primeiros 50 minutos. Depois que a totalidade dos radicais nítróxido reagiram com os radicais formados, os radicais experimentam uma série de freqüentes reações de ativação-desativação, conseguindo propagar quando se encontram como radicais ativos. Neste instante, o consumo de monômero é maior, explicando assim o maior decréscimo no perfil da concentração do monômero.

Na Figura 5.18(b) observa-se o perfil dos radicais gerados pela iniciação térmica e iniciação química (radicais monoméricos ( $[M^*]$ ), diméricos ( $[D^*]$ ) e do iniciador ( $[Rin^*]$ ). Observamos que os radicais do iniciador são consumidos nos primeiros minutos. Já os radicais monoméricos e diméricos apresentam um comportamento diferente, já que estes radicais são produzidos sempre durante toda a reação. Os radicais monoméricos produzidos geram uma alkoxiamida monomérica (MONx), que depois se decompõe em hidroxilamida (HNOx) e monômero. Portanto, os radicais monoméricos são consumidos mais por esta reação do que à produção de polímeros dormentes. Não ocorre o mesmo com os radicais diméricos, os quais são, dos radicais gerados pela reação de iniciação térmica, os responsáveis por reagir com os radicais nítróxidos para produzir polímeros dormentes. Isto pode ser observado no perfil da concentração de radicais diméricos. A concentração de radicais diméricos nos primeiros 50 minutos começa em zero, tem um leve aumento, mas depois cai até o minuto 50, onde começa a aumentar na medida que transcorre a reação.

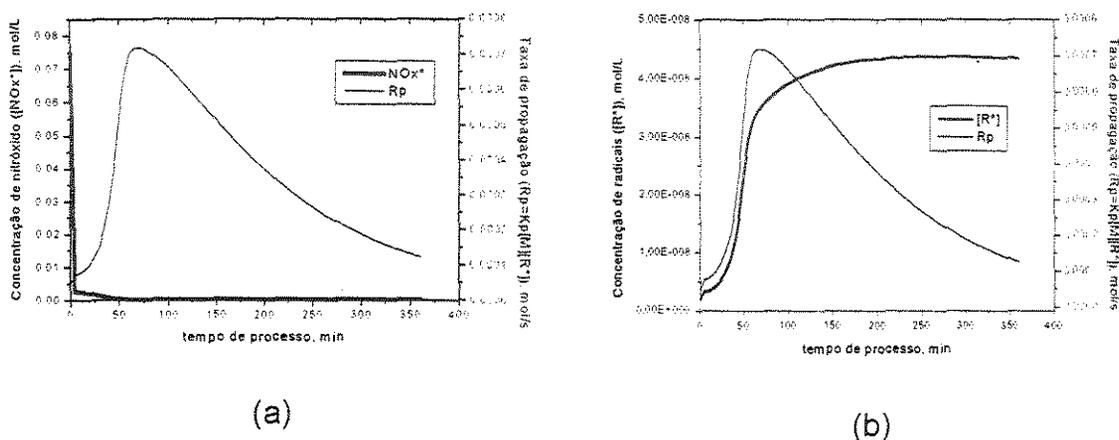
Na Figura 5.18(c) podemos observar os perfis dos subprodutos: alkoxiamida monomérica (MONx), hidroxilamida (HONx) e dímero (D). Observa-se que o dímero é um subproduto utilizado na reação de polimerização e sua quantidade é significativa em comparação com os demais subprodutos. A concentração do dímero alcança um valor com uma ordem de grandeza de  $1 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>, entretanto, as concentrações de MNOx e HONx alcançam valores com ordens de grandeza de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e  $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> respectivamente.

Os resultados obtidos com este modelo se mostraram interessantes com respeito às espécies poliméricas presentes no processo, onde observa-se

claramente a existência de polímero morto (Figura 5.18(d)). A concentração da espécie polimérica morta é pequena comparada com a concentração da espécie polimérica dormente, representando aproximadamente 10% da concentração da espécie polimérica dormente. A espécie polimérica morta aparece depois que os radicais nitróxidos são consumidos, o que indica que o polímero morto aparece quando radicais gerados termicamente não conseguem ser mais adormecidos por radicais nitróxidos. Os radicais nitróxidos são consumidos totalmente após os primeiros 50 minutos e nesse mesmo instante o polímero morto aparece tendo desde esse momento um perfil crescente até o final do processo. O perfil da concentração da espécie polimérica dormente é diferente, já que ela aparece desde o começo da polimerização, e a poucos minutos de iniciado o processo NMRP, alcança valores elevados de concentração de polímero dormente. Apesar de chegar rapidamente a valores elevados, a concentração de polímero dormente não chega a um estado estacionário, como ocorre com a espécie polimérica viva. Comparando os valores das concentrações das espécies poliméricas, podemos constatar que a espécie polimérica dormente é a espécie de maior concentração. Portanto, a espécie polimérica dormente é a espécie mais influente nas propriedades finais do polímero produzido e, portanto, nos valores dos pesos moleculares médios. Também pode-se constatar pela figura 5.18(d) que a concentração de espécies poliméricas vivas (radicais poliméricos) chega a um ponto estacionário ( $[R^*] = 4.0 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ ).

Na Figura 5.19 é apresentado o perfil da taxa de propagação em comparação tanto com a concentração de radicais nitróxidos (Figura 5.19(a)) quanto com a concentração de radicais poliméricos (Figura 5.19(b)). O comportamento da taxa e propagação definida como  $R_p = K_p[M][R^*]$ , é influenciada pela concentração de radicais, com era de se esperar, mas também, é fortemente influenciada pela concentração de radicais nitróxidos, onde se percebe claramente que o maior valor obtido na taxa de polimerização é no mesmo instante quando se esgota a quantidade de radical nitróxido (ver Figura 5.19 (a)). Já depois deste ponto, a taxa de propagação cai até o final do processo. Então, ainda que a taxa de propagação não se encontre determinada explicitamente pela concentração de radicais nitróxido, ela é determinada de forma

implícita pela concentração de radicais nitróxidos, porque a concentração de radical nitróxido influi na concentração dos radicais. É importante destacar que quando a concentração de radicais nitróxido chega a zero (neste ponto, a taxa de propagação chega a seu valor mais elevado), a reação de ativação-desativação começa a influir no processo, e desta maneira, a concentração da espécie polimérica dormente aparece. O valor médio da taxa e propagação pode ser calculado como o valor médio de todos os valores obtidos, sendo então:  $R_{p\text{médio}}=0.00035 \text{ mol s}^{-1}$  ( $(0,0007 \text{ mol s}^{-1})/2$ ). Esta é, então, a velocidade média de propagação no processo bimolecular NMRP.

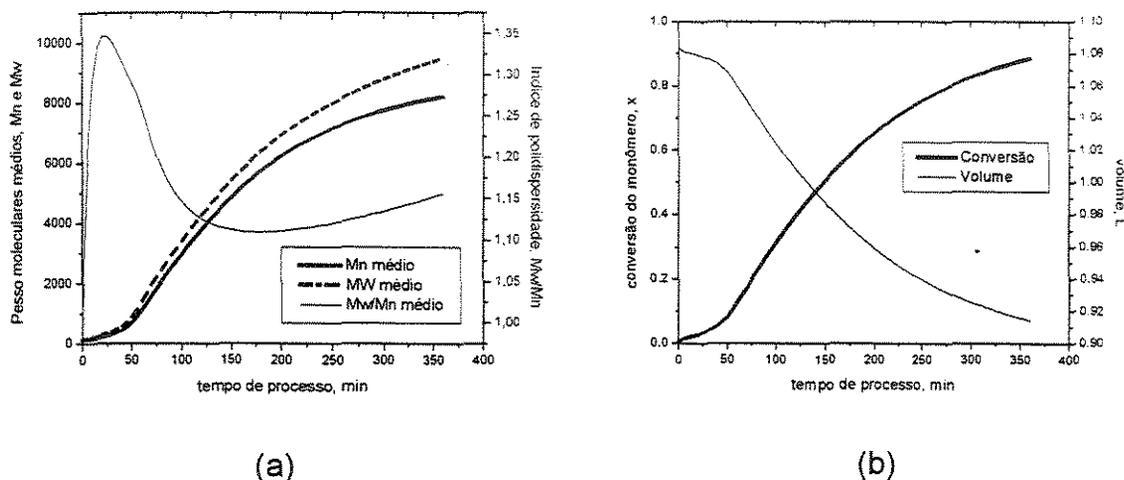


**Figura 5.19.** Perfil da taxa de propagação no processo bimolecular NMRP

É importante destacar também que no perfil de concentração de radicais no processo NMRP não se observa pontos máximos. O que se observa, é que a concentração de radicais chega a um ponto estacionário. É muito comum observar em polimerizações em massa de processo FRP pontos máximos nos perfis de concentração, devido a problemas difusionais observados nestes processos. A obtenção do perfil de concentração de radicais observado na Figura 5.19(b) mostra que a polimerização em massa do processo NMRP não tem problemas difusionais as condições operacionais estudadas, isto é, o processo não precisa ser corrigido pelas equações dos efeitos difusionais.

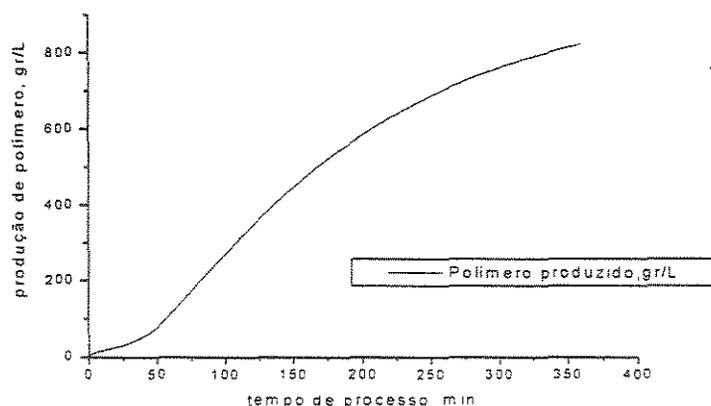
Na Figura 5.20 observa-se o comportamento dos pesos moleculares médios e a polidispersidade (Figura 5.20(a)) e o comportamento da conversão e

do volume (Figura 5.20(b)). Como explicou-se anteriormente, o peso molecular antes do 50 minutos é mínimo, já depois do 50 minutos, o peso molecular aumenta devido ao polímero dormente experimentar reações de propagação quando se encontra como radical ativo. O índice de polidispersidade obtido ao final da batelada é de  $PDI=1,15$ ; um valor muito baixo comparado com polidispersidades obtidas em processo FRP ( $PDI \geq 2,0$  ou maior). Na Figura 5.20(b) observa-se o perfil da conversão e do volume. Os perfis da conversão e do peso molecular numérico são semelhantes, o que indica a forte relação do peso molecular numérico com a conversão. Por outro lado, o perfil de volume mostra claramente como o volume se contrai em processos de polimerização, o que é observado tanto nos processos NMRP quanto nos processos FRP.



**Figura 5.20.** Comportamento das propriedades do polímero (Mn, Mw, PDI), da conversão e do volume no processo bimolecular NMRP.

Por último, na Figura 5.21 é apresentado o perfil da produção de polímero em,  $\text{gr L}^{-1}$ . A quantidade de polímero produzido foi o resultado de assumir que toda a quantidade de monômero consumida é transformada em polímero subtraindo só a quantidade de monômero que é consumido para produzir dímero, que não está sendo transformada em polímero, já que como se observa na Figura 5.18(b) é uma quantidade significativa. Pode-se observar também que este perfil é semelhante ao perfil da conversão.



**Figura 5.21.** Perfil da produção de polímero produzido no processo bimolecular NMRP.

#### 5.5.1.2. Polimerização em massa. Processo monomolecular

As condições operacionais utilizadas para simular o comportamento de todas as espécies que fazem parte do processo monomolecular NMRP são mostradas na Tabela 5.5. Os resultados do processo NMRP utilizando NOe-299 como agente iniciador-controlador são mostrados nas Figuras 5.22-525.

**Tabela 5.5.** Condições operacionais usados para simular o processo monomolecular (Bonilla et al. 2002).

Condições operacionais	Valor
1. Tipo de Processo:	Processo monomolecular
2. Monômero utilizado:	Estireno
3. Agente iniciador-controlador utilizado:	NOe-299
4. Temperatura do processo (T):	130°C
5. Concentração inicial do monômero ( $[M_0]$ ):	8,7M
6. Concentração inicial do agente iniciador-controlador ( $[NOe-299_0]$ ):	0,087M
7. Relação $[M_0]/[NOe-299_0]$ :	100
8. Tempo de batelada:	6 horas

Na Figura 5.22(a) é mostrado o comportamento do agente iniciador-controlador ( $[NOe-299]$ ) e do monômero ( $[M]$ ), que são as espécies que entram no

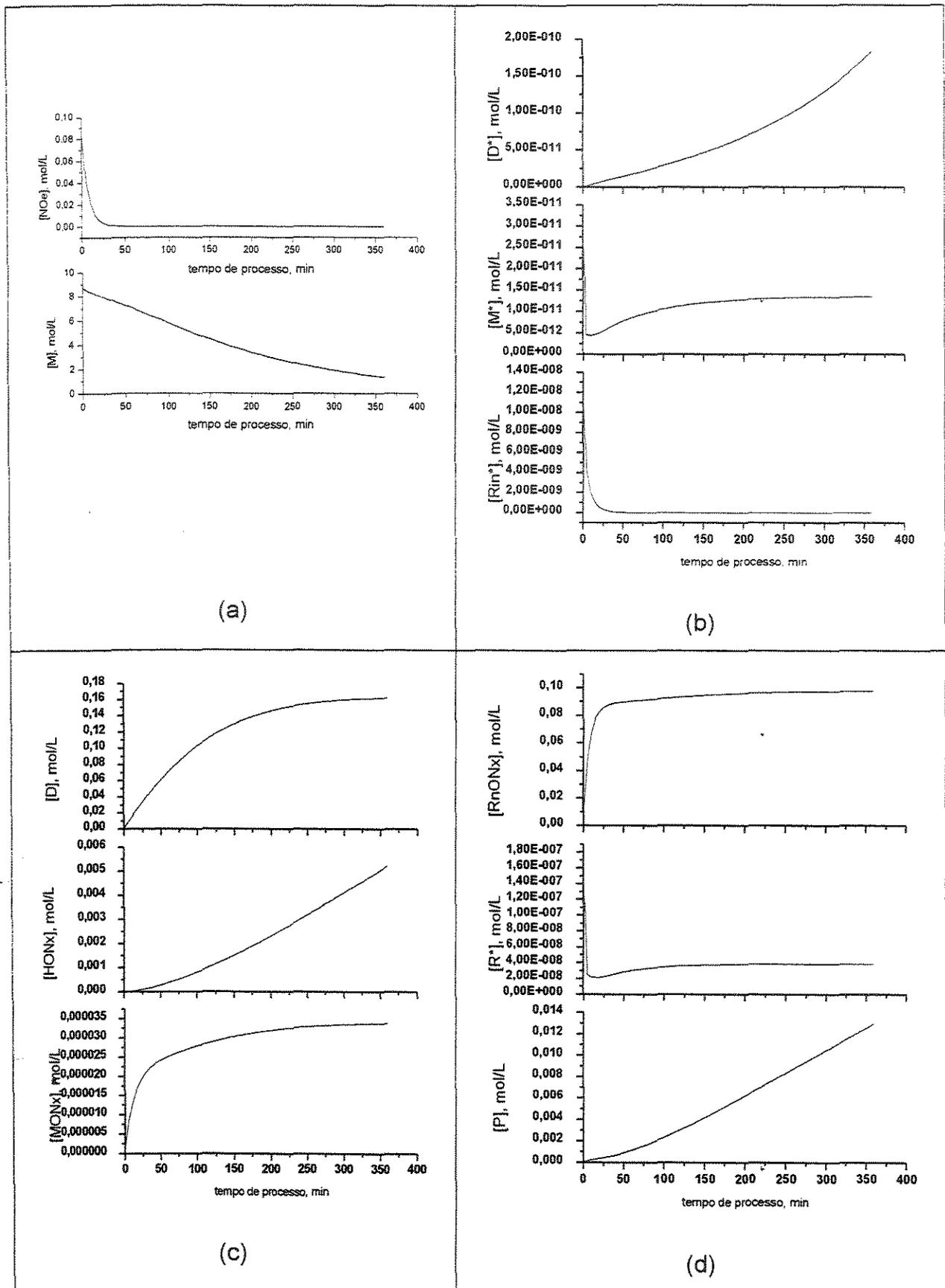


Figura 5.22. Comportamento das espécies presentes no processo monomolecular NMRP.

reator. No processo monomolecular o agente iniciador-controlador, NOe-299, apresenta na sua decomposição, quantidades estequiométricas iguais de radicais nitróxido e radicais, que podem iniciar o processo de polimerização. Portanto, é de se esperar que no instante que se inicia o processo NMRP, se inicie a decomposição do agente iniciador-controlador, assim como também o consumo de monômero. A não existência de radicais nitróxidos adicionais, como pode ocorrer no processo bimolecular, permite que não exista um "período de indução", chamando "período de indução" ao período no qual a quantidade de radicais nitróxidos adicionais, adicionados ao começo da polimerização, reagem com uma quantidade igual de radicais gerados termicamente antes de ocorrer as reações de ativação-desativação (no processo bimolecular simulado anteriormente se utilizou uma relação  $[Nox^*_0]/[I_0]=1,3$ , ou seja, 30% de radicais nitróxidos adicionais. Este período foi de aprox. 50 minutos para uma temperatura de 130°C).

Na Figura 5.22(b) observa-se o comportamento dos radicais gerados do agente Noe-299 e dos gerados termicamente (radicais monoméricos e diméricos). A partir desta figura, pode-se mostrar que o perfil dos radicais de iniciação que gerou o agente NOe-299 é igual ao perfil do agente NOe-299. Por outro lado, o comportamento dos radicais monoméricos e diméricos é diferente do processo bimolecular. Os radicais monoméricos gerados termicamente são consumidos tanto pela reação de ativação-desativação quanto pela reação de decomposição da alkoxiamida monomérico (MONx). Isto é observado porque o aparecimento do MONx se faz inicialmente a grande velocidade, mas depois o perfil declina um pouco (a velocidade diminui) no mesmo instante que a hidroxilamida começa a ser formada (Figura 5.22(c)). Já a concentração do radical dimérico apresenta um perfil crescente, o que é de se esperar devido ao fato que não existem radicais nitróxidos adicionais que precisem de radicais gerados termicamente. Isto pode ser confirmado pela não existência de um "período de indução" no processo monomolecular.

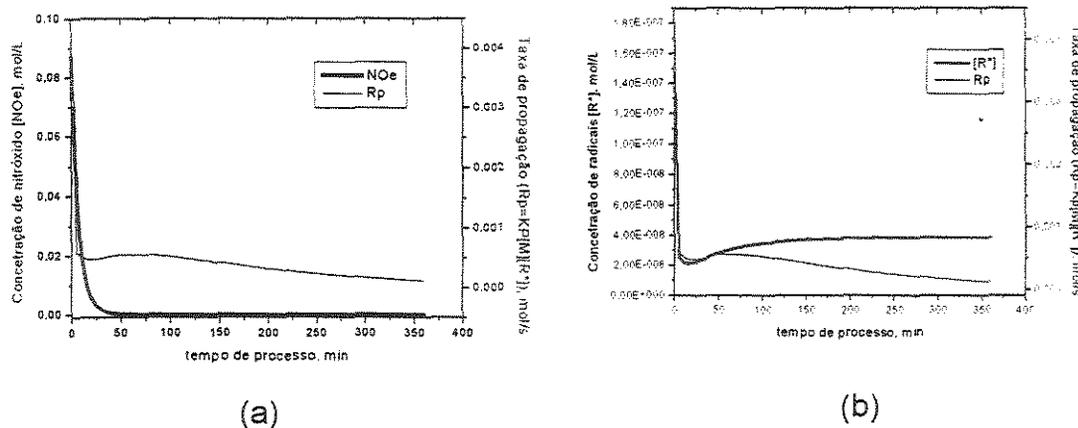
Os perfis das espécies poliméricas do processo monomolecular são também um pouco diferentes dos observados no processo bimolecular. Se por um lado a espécie dormente se comporta de forma similar ao processo bimolecular,

as espécies mortas e vivas não. No processo monomolecular as espécies mortas aparecem desde o início do processo NMRP. Ao não existir período de indução, todos os radicais gerados termicamente podem terminar por reações de terminação bi-molecular desde o começo do processo NMRP. Por outro lado, o comportamento da concentração das espécies poliméricas vivas (radicais poliméricos) é caracterizado por ter nos primeiros minutos um comportamento decrescente até chegar a seu valor mínimo, onde imediatamente aumenta até chegar a um ponto estacionário ( $[R^*] = 4,0 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ ).

Comparando-se o perfil da concentração dos radicais poliméricos vivos (Figura 5.22(d)) com o perfil da concentração de radicais monoméricos (Figura 5.22(b)) pode-se observar uma semelhança no comportamento dinâmico, e se esta mesma comparação se faz no processo bimolecular (Figuras 5.18(d) e 5.18(b)) pode-se concluir que a concentração de radicais poliméricos vivos está fortemente influenciada pela concentração de radicais monoméricos. Se a concentração de radicais monoméricos é influenciada pela reação de decomposição de alcoxiamida monomérica (MNOx), então a reação de decomposição da alcoxiamida monomérica é importante dentro do mecanismo cinético dos processo NMRP. Também podemos concluir que, como se explicou no processo bimolecular, a espécie polimérica dormente é a espécie polimérica mais abundante, portanto, a espécie polimérica dormente é a espécie mais influente nas propriedades finais do polímero produzido e, portanto, nos valores dos pesos moleculares médios.

Na Figura 5.23 se observa o comportamento da taxa de propagação no processo monomolecular NMRP sendo comparada com a concentração do agente NOe-299 (Figura 5.23(a)) e com a concentração de radicais poliméricos (Figura 5.23(b)). Da mesma forma como se observou no processo bimolecular, a concentração do agente NOe-299, o qual é o responsável por gerar os radicais nítróxidos, determina de forma implícita a taxa de propagação. Desta maneira, como no processo bimolecular, a concentração de radicais poliméricos está fortemente influenciada pela concentração do agente NOe-299. Quando a concentração do agente NOe-299 chega a zero, a taxa de propagação chega a

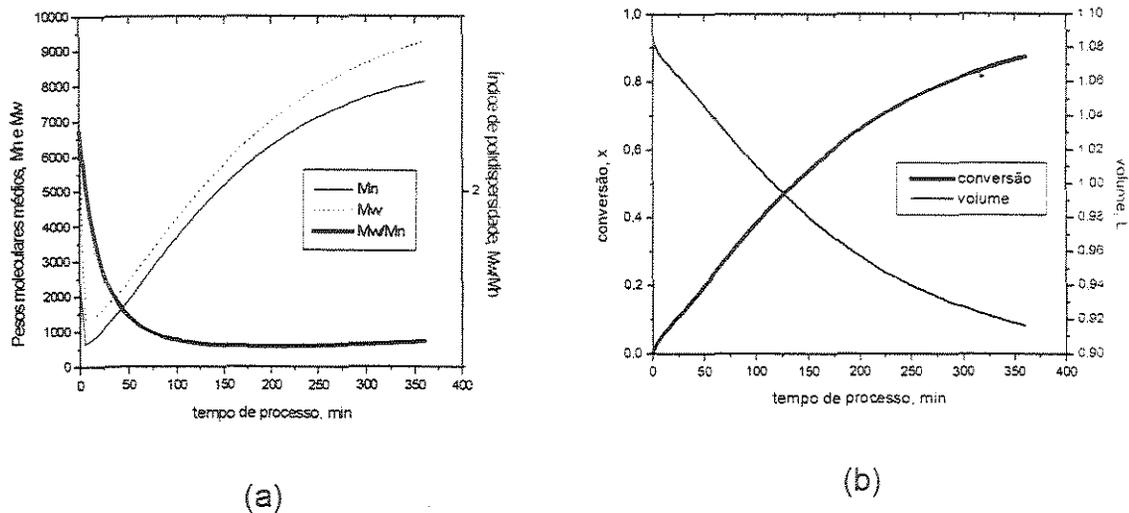
seu valor mais elevado, mas também, a reação de ativação-desativação começa a influir no processo, aparecendo assim a concentração da espécie polimérica dormente. O valor médio da taxa de propagação pode ser calculado como o valor médio de todos os valores obtidos, sendo então:  $R_{p\text{médio}}=0,00030 \text{ mol s}^{-1}$  ( $(0,0006 \text{ mol s}^{-1})/2$ ). Esta é então a velocidade media de propagação no processo monomolecular NMRP.



**Figura 5.23.** Perfil da taxa de propagação no processo monomolecular NMRP.

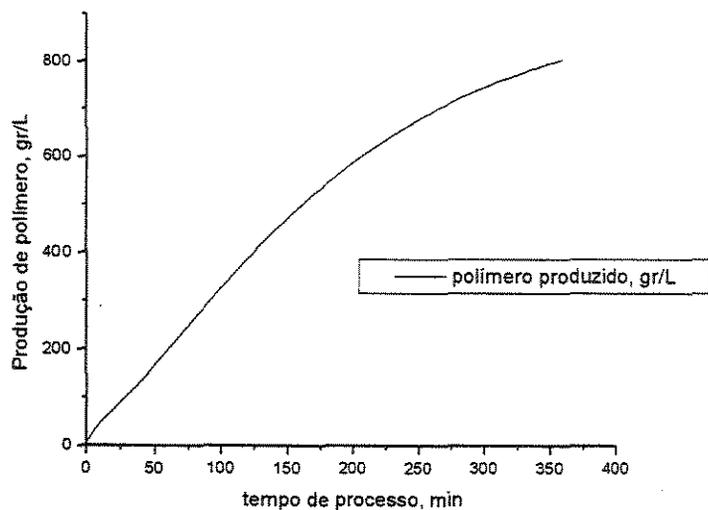
Na Figura 5.24(a) é apresentado o comportamento dos pesos moleculares médios (numérico e mássico) e do índice de polidispersidade, e na Figura 5.24(b) os perfis de conversão e volume. Como não existe um “período de indução”, os pesos moleculares têm um comportamento crescente desde o começo do processo NMRP. Nota-se também que os pesos moleculares médios, numérico e mássico, são diferentes desde o início do processo, isto pode ser devido ao polímero morto começar a aparecer também desde o início do processo, podendo ser o polímero morto o que causa a diferença dos valores de  $M_n$  e  $M_w$  médios. Isto também ocorre no processo bimolecular (Figura 5.19(a)). Por outro lado, a polidispersidade oferece um perfil decrescente, chegando a um valor de  $PDI=1,15$  ao final do tempo da batelada (6 horas). O comportamento dinâmico da conversão e do peso molecular numérico médio são semelhantes, podendo-se observar que claramente deve existir uma forte relação entre ambas variáveis. O comportamento do volume é decrescente, em função da diferença de densidade

entre o monômero e o polímero. Isto ocorre tanto em processo FRP quanto em processo NMRP.



**Figura 5.24.** Comportamento das propriedades do polímero ( $M_n$ ,  $M_w$ , PDI), da conversão e do volume no processo monomolecular NMRP.

A figura 5.25 mostra a produção de polímero no processo monomolecular NMRP. A produção de polímero obteve-se assumindo a mesma hipótese utilizada no processo bimolecular.



**Figura 5.25.** Perfil da produção de polímero produzido no processo monomolecular NMRP.

#### 4.6. Conclusão

O modelo proposto para processo NMRP representou de forma satisfatória, valores experimentais de conversão, peso molecular numérico médio, peso molecular mássico médio e índice de polidispersidade presentes na literatura.

Observou-se que o período de indução, característico do processo bimolecular, é causado pela concentração adicional de radical nitróxido introduzida inicialmente ao processo, em comparação com concentração inicial do iniciador e a concentração de radicais gerados termicamente. Ao existir essa quantidade adicional, impossibilita-se o aparecimento de polímero morto. Portanto, a concentração de polímero morto, tanto no processo bimolecular quanto no processo monomolecular, é produzida por radicais gerados termicamente não capturados pelo radical nitróxido.

Determinou-se também que os valores dos parâmetros  $E_{ka}$  e  $Kh_3$  são os parâmetros cinéticos que diferenciam um radical nitróxido de outro com diferente estrutura.

## Capítulo 6

# Análises Paramétricas do processo NMRP

### 6.1. Introdução

Análises paramétricas são realizadas como um estudo preliminar de trabalhos de otimização de processo, permitindo ter uma primeira percepção da influência das principais variáveis e parâmetros do sistema. O objetivo deste capítulo, portanto, é o de conhecer o grau de significância das principais variáveis observadas tanto para o processo bimolecular quanto para o processo monomolecular NMRP.

### 6.2. Análises paramétricas

Para o estudo paramétrico foram analisados 2 parâmetros do modelo (energia de ativação da constante de ativação ( $E_a/K_a$ ) e tipo de radical nitróxido utilizado. Foram estudadas 3 condições operacionais (temperatura do processo (T), concentração inicial do radical nitróxido (AT-298) e concentração inicial do iniciador químico (BPO)) para o processo bimolecular e 2 condições operacionais (temperatura do processo (T) e concentração do agente controlador (Noe-299)) para o processo monomolecular. As análises paramétricas foram feitas considerando as mesmas condições operacionais utilizadas no capítulo 5, mas realizando uma variação de 15% para acima e para baixo do parâmetro/condição operacional analisada. Foi escolhida essa porcentagem, pois com este valor foram conseguidos resultados significativos para cada variável e/ou parâmetro. Estes parâmetros foram escolhidos por serem conhecidos como grandes modificadores das condições do reator e pela importância do radical nitróxido, especialmente do parâmetro  $E_a/K_a$ , no controle da polimerização. As condições operacionais foram escolhidas, pois uma otimização do reator consistiria principalmente na manipulação de alguma destas variáveis. O conhecimento prévio da influência destas condições possibilita o desenvolvimento de uma futura política operacional.

## 6.2.1. Processo Bimolecular.

### 6.2.1.1. Temperatura do processo.

Um das mais importantes condições operacionais estudadas foi a temperatura de processo. O aumento da temperatura permitiu conseguir um aumento significativo na taxa de propagação (Figura 6.1 (h)) e na conversão do monômero (Figura 6.1(a)). Isto pode ser explicado porque o aumento da temperatura de processo não vai influenciar só de forma significativa a constante de propagação, mas também a constante de ativação. Assim, a medida que a temperatura aumenta, o valor da constante de ativação vai aumentar, fazendo com que mais polímeros dormentes sejam ativados (convertidos em radicais poliméricos) e permitindo assim, que mais radicais consigam propagar. Pode-se observar também que o peso molecular numérico médio esta fortemente influenciado pelo valor da conversão para o processo NMRP (Figura 6.1(c)), refletido isto, na produção do polímero (Figura 6.1(b)).

O índice de polidispersidade é fortemente influenciado pela temperatura, assim quando o valor da temperatura é incrementado, o pico característico do perfil de polidispersidade do processo bimolecular é menos pronunciado. Quando a temperatura é diminuída e a polidispersidade teve alcançado o pico ela diminui, mas depois segue uma tendência ascendente a medida que o tempo transcorre (Figura 6.1(d)). Isto pode ser explicado devido que a medida que a temperatura aumenta, mais radicais gerados termicamente são produzidos, aumentando a quantidade de radicais poliméricos não capturados, que podem terminar por reações de terminação bimolecular. Por esse mesmo fato a concentração total de radicais é aumentada a medida que a temperatura aumenta (Figura 6.1(f)).

Podemos observar também, que a concentração de polímero dormente tem um leve decréscimo quando se aumenta a temperatura do processo. No entanto, a uma temperatura maior, a concentração de polímero dormente tem um perfil descendente a medida que transcorre o tempo (Figura 6.1(g)). Isso pode ser explicado, pois polímeros dormentes, os quais são transformados em radicais poliméricos vivos pela reação de ativação, podem conseguir terminar por reações

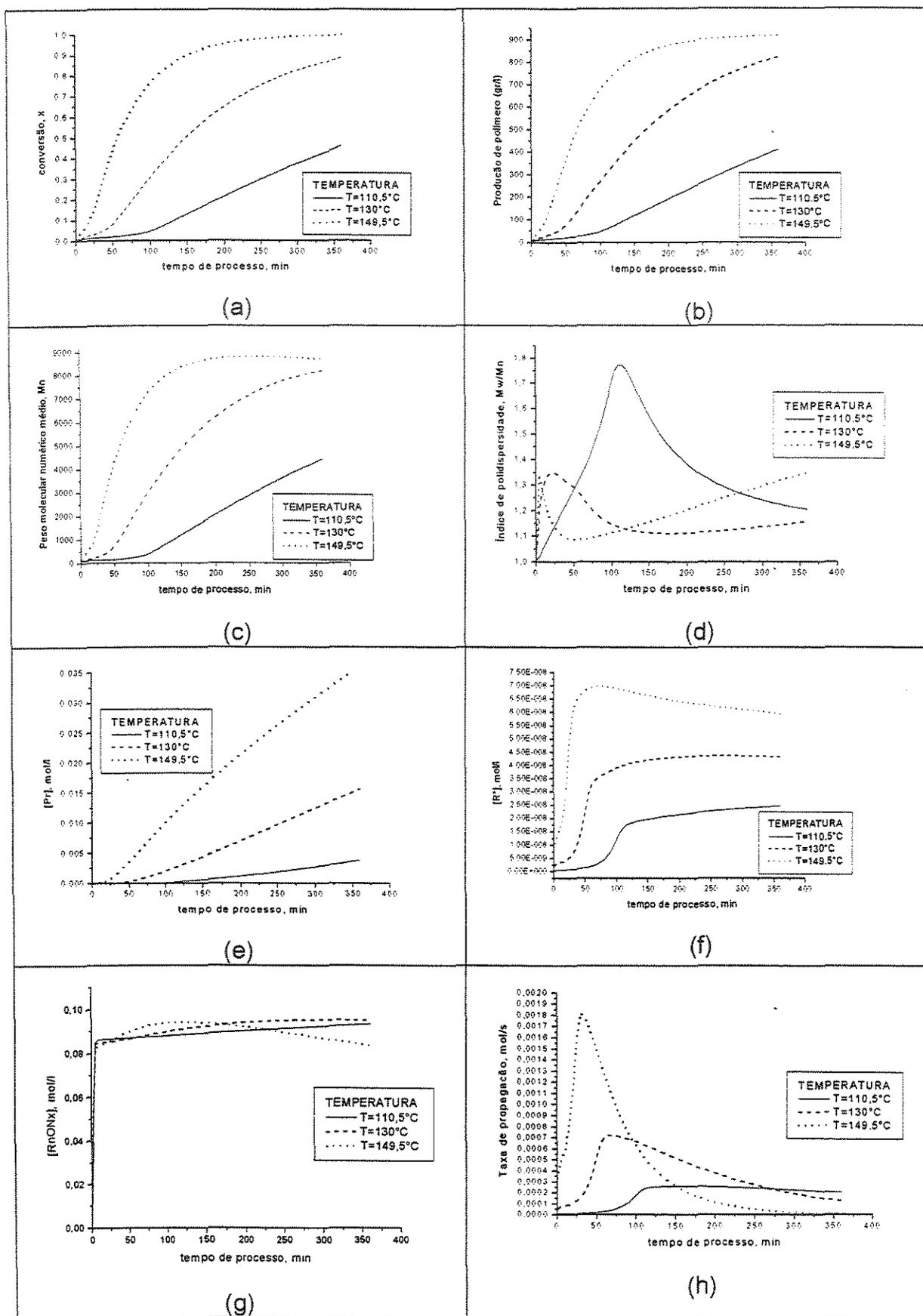


Figura 6.1. Influência da temperatura de processo no processo bimolecular.

de terminação bi-molecular, gerando assim mais quantidade de polímero morto (Figura 6.1(e)).

A Tabela 6.1 mostra percentualmente a influência da temperatura de processo na conversão, quantidade de polímero produzido, peso molecular numérico mássico (Mn), índice de polidispersidade (PDI), concentração de espécies poliméricas (morta ( $[Pr]$ ), viva ( $[R^*]$ ), e dormente ( $[RnONx]$ ) e taxa de propagação ( $R_p$ ) no processo bimolecular.

**Tabela. 6.1.** Influência da temperatura do processo no processo bimolecular.

Variável resposta	-15% T=110,5°C		T= 130°C Cond. operacionai Capítulo 5	+15% T=149,5°C	
	Valor	%		Valor	%
Conversão	0,46	-47,73	0,88	0,99	12,50
Produção de polímero, g/l.	411,95	-46,14	820,62	915,56	11,57
Mn médio.	4416,56	-46,12	8196,33	8690,38	6,03
Polidispersidade	1,20	4,35	1,15	1,35	17,39
$[Pr]$ , mol/l.	$3,80 \times 10^{-3}$	-75,64	$1,56 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-2}$	130,77
$[R^*]$ , mol/l.	$2,46 \times 10^{-8}$	-46,32	$4,34 \times 10^{-8}$	$5,96 \times 10^{-8}$	37,33
$[RnONx]$ , mol/l.	$9,36 \times 10^{-2}$	-1,68	$9,52 \times 10^{-2}$	$8,38 \times 10^{-2}$	-11,97
$R_p$ , mol/s.	$2,01 \times 10^{-4}$	62,10	$1,24 \times 10^{-4}$	$8,00 \times 10^{-6}$	-93,55

### 6.2.1.2. Concentração inicial do radical nitróxido (AT-298)

O estudo do efeito da concentração inicial do radical nitróxido foi feito, pois esta é uma variável muito estudada experimentalmente para conseguir determinar a relação  $[Nox^*_0]/[I_0]$  ótima para o processo bimolecular NMRP.

Um das principais funções do radical nitróxido é a de conseguir capturar as cadeias em crescimento para um estado dormente, com objetivo de conseguir polímeros com peso molecular controlado. Na figura 6.2(a) podemos observar que, uma menor quantidade de concentração inicial de radical nitróxido é refletido

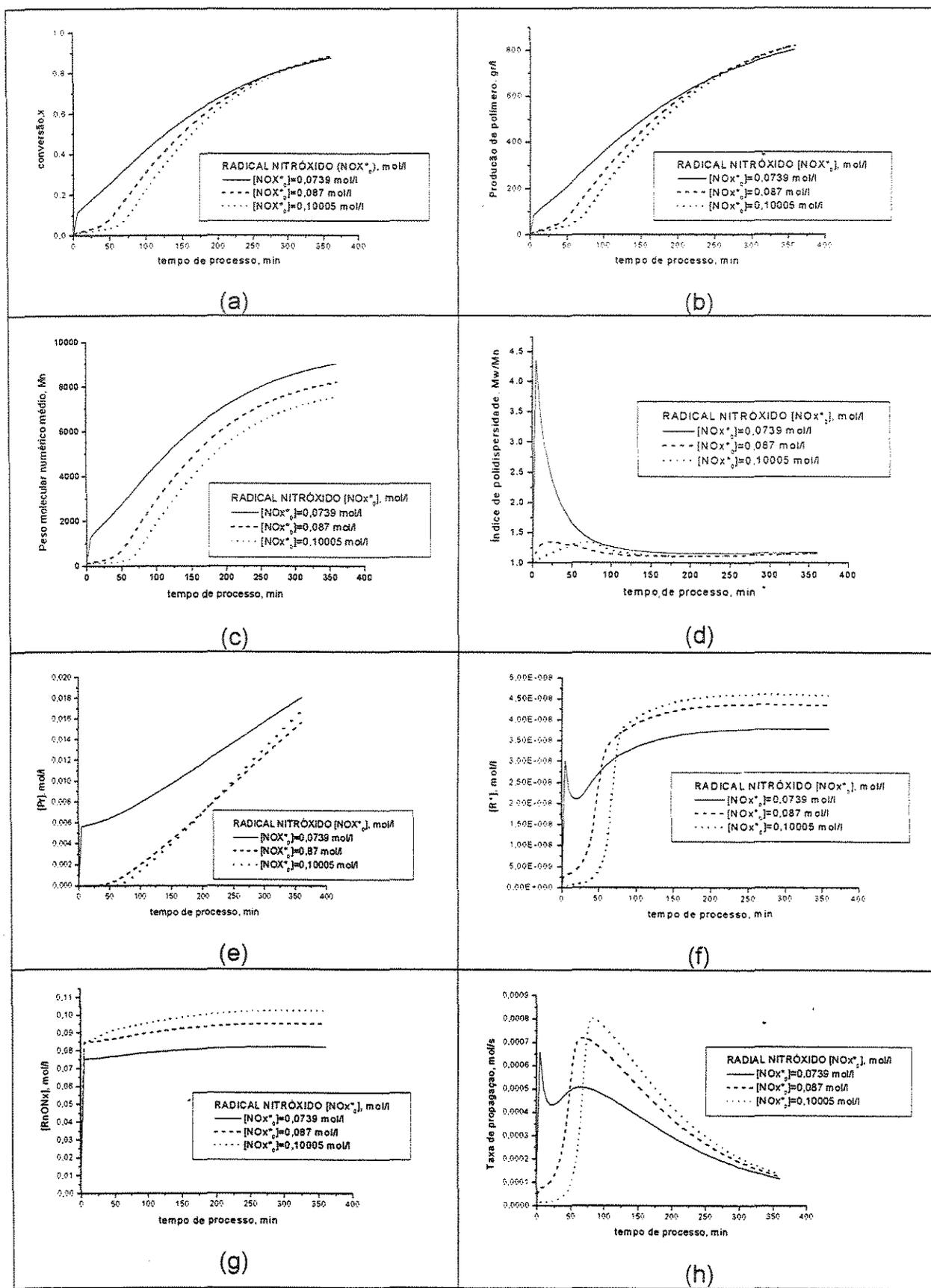


Figura 6.2. Influência da concentração inicial do radical nitroxido no processo bimolecular.

num maior valor conversão, da mesma forma observa-se um maior tempo de indução no processo bimolecular se mais quantidade de radical nitróxido inicial é adicionado. No entanto, isso não significa que se atinga ao final do processo bimolecular uma maior ou menor conversão. Assim, uma variação na concentração inicial de radical nitróxido não vai afetar o valor final da conversão para um tempo de batelada de 6 horas. Observamos que tanto a conversão quanto a produção de polímero produzido, mantêm um comportamento similar em relação à variação na concentração de radical nitróxido (Figuras 6.2(a) e (b)).

Ao contrário dos resultados da análise do efeito da temperatura, onde o perfil do peso molecular numérico médio era semelhante ao da conversão, uma variação na concentração inicial do radical nitróxido gera perfis de peso molecular diferentes dos perfis de conversão (Figuras 6.2(a) e 6.2(c)), observando-se esta diferença no valor atingido ao final da batelada. Portanto, quanto menor for a quantidade de radical nitróxido, maior será o peso molecular obtido e vice-versa em todo o percurso da reação. Isso pode ser explicado pelo fato de que uma menor quantidade inicial de radical nitróxido gera uma maior quantidade de polímero morto (Figura 6.2(e)). Ao existir mais polímero morto no processo, o peso molecular médio vai deixar de ter uma relação forte com a conversão, porque menos quantidade de polímero com peso molecular controlado irá ser produzido.

Por outro lado, o índice de polidispersidade vai também ser afetado pela variação da concentração inicial do radical nitróxido (Figura 6.2(d)). No entanto, o valor da polidispersidade ao final da batelada vai atingir um valor constante ao redor de 1,15 para as condições estudadas. A maior diferença vai ser observada no pico característico do processo bimolecular. Para uma diminuição de 15% da concentração do radical nitróxido, é alcançado um valor de  $PDI = 4,4$  para cair depois a um valor de 1,15.

Portanto, um aumento na concentração inicial de radical nitróxido afeta inversamente a concentração de polímero morto e diretamente a concentração de polímero dormente (Figura 6.2(g)). Ao existirem uma menor quantidade de radicais nitróxido, maior quantidade de radicais gerados termicamente vão terminar por

reações de terminação bimolecular, aumentando não só a quantidade de concentração de polímeros vivos (Figura 6.2(f)) mas também, a concentração de polímeros mortos (Figura 6.2(e)), permitindo assim, o aparecimento de problemas difusionais. Portanto, uma inadequada (deficiente) quantidade de radical nitróxido para uma determinada temperatura de processo, leva a que o processo NMRP apresente efeitos difusionais e, portanto, a concentração de polímeros dormentes seja menor. Efeitos difusionais presentes no FRP podem ser percebidos por existirem picos nos perfis de concentração total de radicais. No processo NMRP, isto também foi notado para a menor concentração inicial de radical nitróxido ( $[NO_x^*]=0,0739$  mol/l a  $130^\circ C$ ). O mesmo efeito foi observado no perfil da taxa de propagação (Figura 6.2(h)).

Uma comparação percentual da influência da variação da concentração inicial do radical nitróxido em cada uma das variáveis respostas utilizadas para realizar a análise é mostrada na Tabela 6.2.

**Tabela. 6.2.** Influência da concentração inicial do radical nitróxido no processo bimolecular.

Variável resposta	-15% [NO <sub>x0</sub> ]=0,0739 M		[NO <sub>x0</sub> ]=0,087 M Cond. operacionais Capítulo 5	+15% [NO <sub>x0</sub> ]=0,10005 M	
	Valor	%		Valor	%
Conversão	0,87	-1,14	0,88	0,88	0,00
Produção de polímero, g/l.	803,01	-2,15	820,62	822,13	0,18
Mn médio.	9053,27	10,46	8193,33	7541,32	-7,99
Polidispersidade	1,18	2,61	1,15	1,16	0,87
[Pr], mol/l.	$1,82 \times 10^{-2}$	16,67	$1,56 \times 10^{-2}$	$1,67 \times 10^{-2}$	7,05
[R*], mol/l.	$3,77 \times 10^{-8}$	-13,13	$4,34 \times 10^{-8}$	$4,58 \times 10^{-8}$	5,53
[RnONx], mol/l.	$8,20 \times 10^{-2}$	-13,87	$9,52 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-1}$	7,14
Rp, mol/s.	$1,15 \times 10^{-4}$	-7,26	$1,24 \times 10^{-4}$	$1,33 \times 10^{-4}$	7,26

### 6.2.1.3. Concentração inicial do iniciador químico.

O efeito da variação da concentração inicial do iniciador químico foi inverso ao efeito da variação da concentração inicial do radical nítróxido. Portanto, um aumento na concentração inicial do iniciador químico produz o mesmo efeito que uma diminuição na concentração inicial do radical nítróxido. O aumento da concentração do iniciador químico faz com que o período de indução seja cada vez menor, atingindo-se o mesmo valor de conversão para as três concentrações de iniciador ao final de 6 horas de processo (Figura 6.3(a)). Este aumento, também gera o mesmo comportamento para a produção do polímero produzido (Figura 6.3(b)).

Gráficos de polidispersidade, concentração de polímero morto, concentração total de radicais, taxa de propagação e concentração de polímero dormente mostram um efeito inverso ao efeito da concentração do radical nítróxido, ou seja, um maior valor do pico característico observado no perfil de polidispersidade será observado quando a concentração de iniciador é menor, mas atingindo para todas as condições, o mesmo valor de polidispersidade ao final de 6 horas (Figura 6.3(d)). Na medida que a concentração de iniciador é aumentada, a concentração de polímero morto aumenta (Figura 6.3(e)), gerando assim problemas difusionais provocados pela maior quantidade de radicais poliméricos no sistema ao início da polimerização (Figura 6.3(f)). O aumento na concentração do iniciador provoca também uma maior quantidade de polímero dormente (Figura 6.3(g)), portanto existe maior número de radicais iniciais que podem reagir com os radicais nítróxidos e gerar cadeias poliméricas dormentes. Entretanto, um aumento na concentração inicial do iniciador químico provoca perfis de taxa de propagação mais achatada e taxas de propagação médias menores (Figura 6.3(h)). No entanto, se é adicionado um valor de concentração de iniciador químico tal que ocorram efeitos difusionais, serão gerados curvas bimodais de taxa de propagação e de concentração total de radicais. A Tabela 6.3 mostra percentualmente a influencia da variação da concentração inicial do iniciador químico nas variáveis respostas no processo bimolecular.

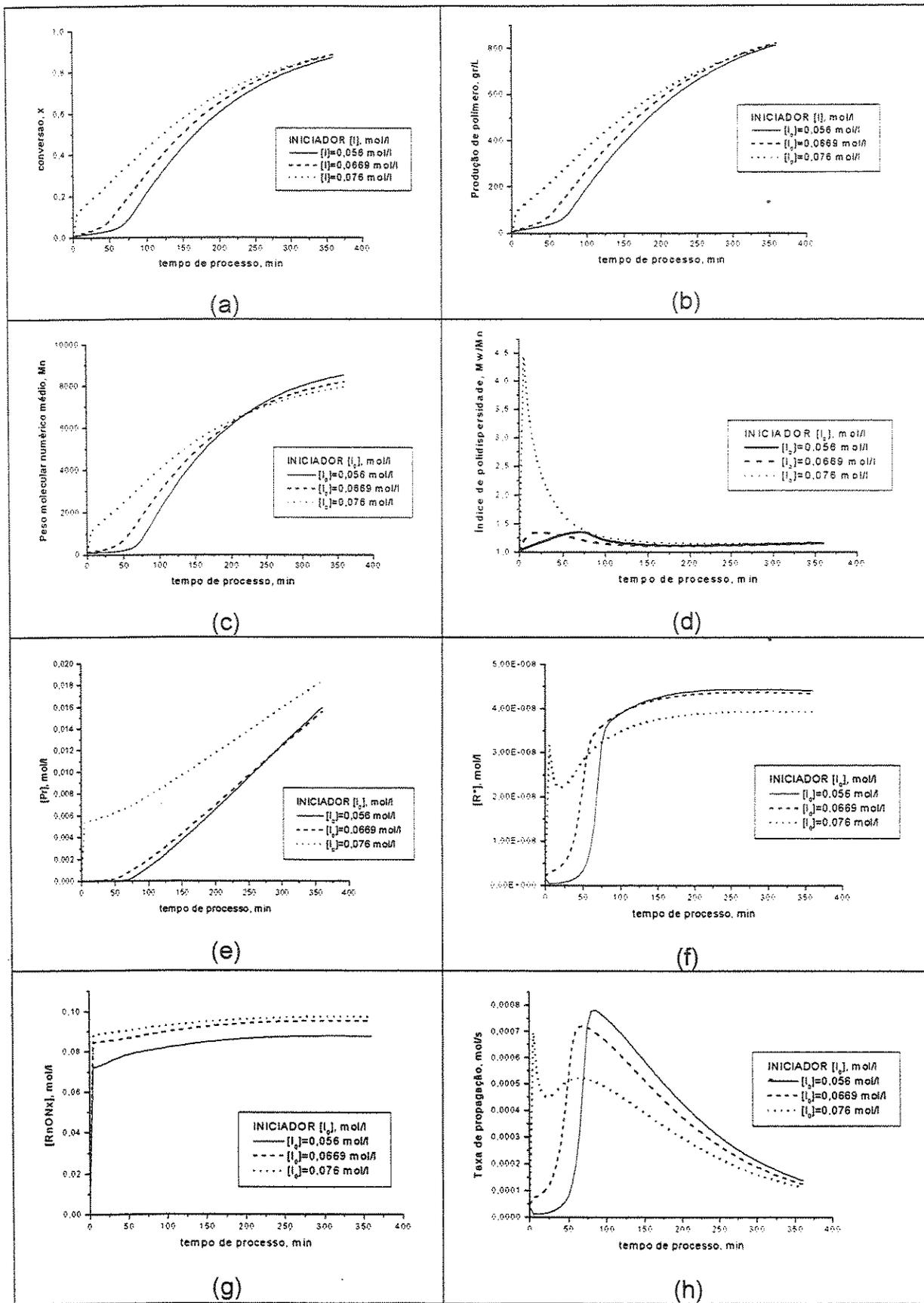


Figura 6.3. Influência da concentração inicial do iniciador químico no processo bimolecular.

**Tabela. 6.3.** Influência da concentração inicial do iniciador químico no processo bimolecular.

Variável resposta	-15% [I <sub>0</sub> ] = 0,056M		[I <sub>0</sub> ] = 0,0669M	+15% [I <sub>0</sub> ] = 0,076M	
	Valor	%	Cond. operacionais Capítulo 5	Valor	%
Conversão	0,87	-1,14	0,88	0,88	0,00
Produção de polímero, g/l.	813,01	-0,93	820,62	811,98	-1,05
Mn médio.	8537,99	4,17	8193,33	7955,52	-2,94
Polidispersidade	1,17	1,74	1,15	1,17	1,74
[Pr], mol/l.	1,57x10 <sup>-2</sup>	0,64	1,56x10 <sup>-2</sup>	1,82x10 <sup>-2</sup>	16,67
[R*], mol/l.	4,40x10 <sup>-8</sup>	1,38	4,34x10 <sup>-8</sup>	3,93x10 <sup>-8</sup>	-9,45
[RnONx], mol/l.	8,70x10 <sup>-2</sup>	-8,61	9,52x10 <sup>-2</sup>	9,70x10 <sup>-2</sup>	1,89
Rp, mol/s.	1,38x10 <sup>-4</sup>	11,29	1,24x10 <sup>-4</sup>	1,10x10 <sup>-4</sup>	-11,29

#### 6.2.1.4. Energia de ativação da constante de ativação (E<sub>ka</sub>).

Este parâmetro cinético foi estudado devido a grande importância que este representa na diferenciação de um radical para outro. A energia de ativação da constante de ativação é estudada também, porque no processo NMRP, a reação reversível de ativação-desativação tem um papel fundamental para controlar a polimerização, sendo a reação de ativação a encarregada de ativar os radicais poliméricos para que estes possam polimerizar. Quanto maior a taxa de ativação, mais rapidamente os radicais poliméricos poderão ficar ativos e propagar, e, portanto a conversão do monômero irá se dar de forma mais rápida. Quanto maior a energia de ativação da k<sub>a</sub>, maior será a dificuldade de ocorrer esta reação, portanto, um radical nítróido com um valor de energia de ativação maior do que outro significará que este radical é mais estável em comparação com o de menor E<sub>ka</sub>. Portanto, um aumento no valor da E<sub>ka</sub> leva a diminuição do perfil de conversão. Observamos na figura 6.4(a), como este parâmetro é bastante

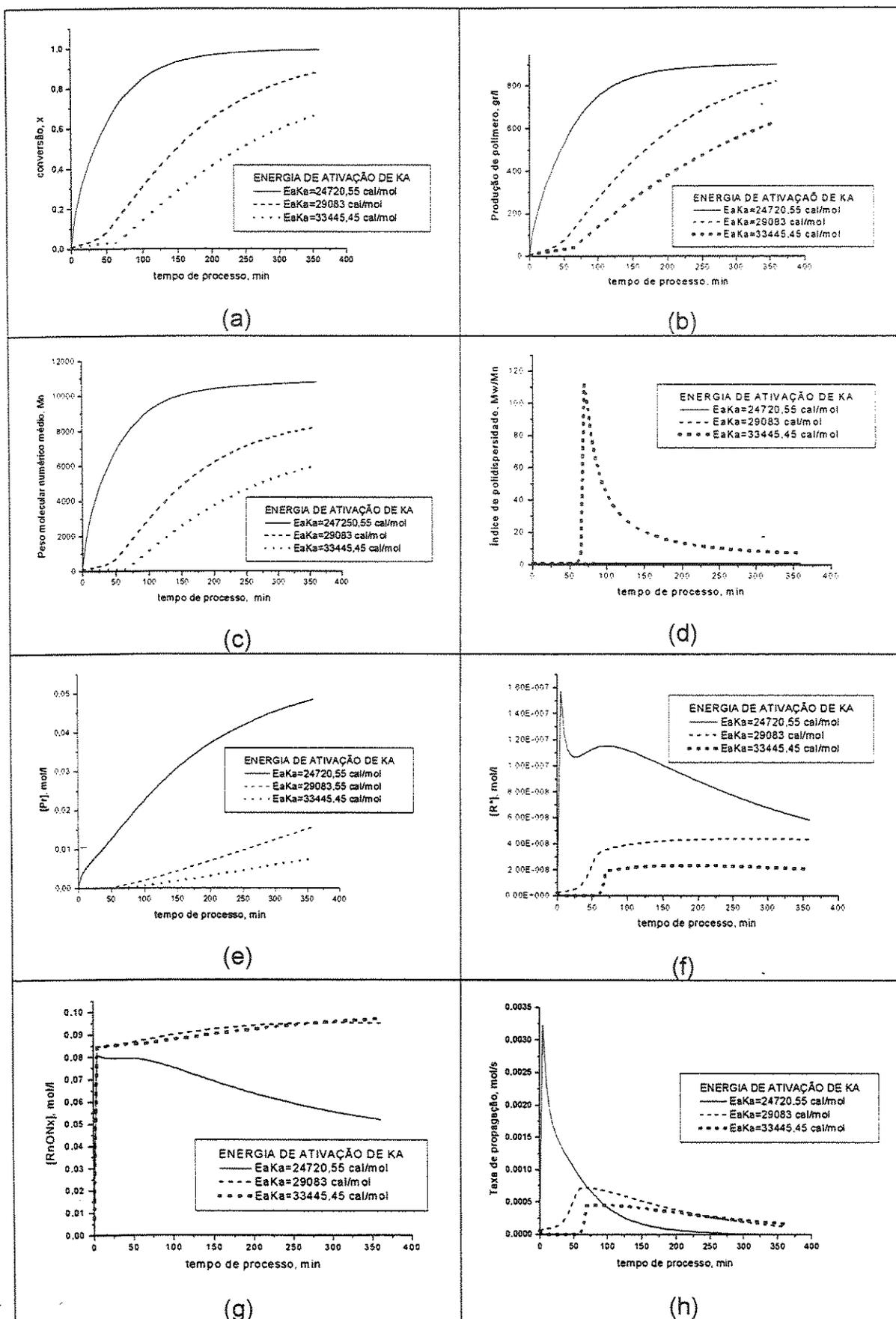


Figura 6.4. Influência da energia de ativação de ka no processo bimolecular.

significativo em termos de conversão. O mesmo comportamento é observado no perfil de produção de polímero (Figura 6.4(b)) e no perfil de peso molecular numérico médio (Figura 6.4(c)). Aumento na  $E_{ka}$  gera também mudanças no perfil de índice de polidispersidade, percebendo-se valores de PDI mais elevados na medida que  $E_{ka}$  é incrementada (Figura 6.4(d)). Já a concentração de polímeros mortos tem um efeito contrário ao observado no índice de polidispersidade, pois um aumento no parâmetro  $E_{ka}$ , leva a uma diminuição da concentração de polímeros mortos (Figura 6.4(e)). Isto faz com que a concentração total de radicais poliméricos chegue a atingir um valor estacionário ao final do processo (Figura 6.15(f)). Por outro lado, ao diminuir o valor de  $E_{ka}$  se faz com que a concentração de polímero morto aumente significativamente (Figura 6.4(e)), pois essa diminuição do valor de  $E_{ka}$ , faz com que exista uma maior facilidade de produzir radicais poliméricos (Figura 6.4(f)), os quais podem polimerizar, e terminar por reações de terminação bimolecular fazendo ao mesmo tempo com que a concentração de polímero dormente diminua (Figura 6.4(g)). Efeitos difusionais poderão também aparecer e, portanto as características de polimerização controlada irão se diminuir na medida que o valor da  $E_{ka}$  seja diminuído. Na prática, mudar de valor de energia de ativação é mudar do tipo de radical nitróxido, ou seja, de molécula capturante. Portanto, ao mudar de molécula, a  $E_{ka}$  é afetada e com isso a entalpia e a entropia não são afetadas pelo efeito de compensação.

Na Tabela 6.4 é mostrado percentualmente a influência da variação do valor da energia de ativação de  $k_a$  na conversão, quantidade de polímero produzido, peso molecular numérico mássico ( $M_n$ ), índice de polidispersidade (PDI), concentração de espécies poliméricas e taxa de propagação ( $R_p$ ).

#### **6.2.1.5. Tipo de radical nitróxido.**

O estudo do efeito do tipo de radical nitróxido foi realizado com o propósito de comparar o efeito de trabalhar com dois tipos (estruturas) de radicais nitróxidos (TEMPO e AT-298), já que foi possível determinar os parâmetros cinéticos de cada radical nitróxido.

**Tabela. 6.4.** Influência da energia de ativação da ka no processo bimolecular.

Variável resposta	-15%		Eaka=29083 cal/mol Cond. operacionais Capítulo 5	+15%	
	Eaka=24720 cal/mol			Eaka=33445 cal/mol	
	Valor	%		Valor	%
Conversão	0,99	12,50	0,88	0,67	-23,86
Produção de polímero, g/l.	901,39	9,84	820,62	624,16	-23,94
Mn médio.	10803,10	31,80	8193,33	6004,81	-26,74
Polidispersidade.	1,39	20,87	1,15	7,38	541,74
[Pr], mol/l.	$4,84 \times 10^{-2}$	210,26	$1,56 \times 10^{-2}$	$7,50 \times 10^{-3}$	-51,92
[R*], mol/l.	$5,81 \times 10^{-8}$	33,87	$4,34 \times 10^{-8}$	$2,05 \times 10^{-8}$	-52,76
[RnONx], mol/l.	$5,20 \times 10^{-2}$	-45,38	$9,52 \times 10^{-2}$	$9,73 \times 10^{-2}$	2,21
Rp, mol/s.	$7,00 \times 10^{-6}$	-94,35	$1,24 \times 10^{-4}$	$1,66 \times 10^{-4}$	33,87

Na figura 6.5(a), vemos como o radical AT-298 consegue obter um maior grau de conversão do monômero se comparado com o radical TEMPO. Perfis de produção de polímero (Figura 6.5(b)) e peso molecular numérico médio (Figura 6.5(c)) seguem o mesmo comportamento da conversão. É também observado que, para as condições operacionais em estudo, pode-se obter índice de polidispersidade mais baixos para o radical AT-298 do que para o TEMPO (Figura 6.5(d)). Maior quantidade de polímero morto e concentração total de radicais poliméricos são conseguidos usando o radical nitróxido AT-298 (Figura 6.5(e) e (f)). A concentração de polímero dormente não varia de forma significativa se a concentração inicial de radical nitróxido utilizada é a mesma (Figura 6.5(g)). Por último, pode-se observar que é possível conseguir taxas de propagação maiores (Figura 6.5(h)) pois é possível conseguir maiores valores de concentração total de radicais poliméricos (Figura 6.5(f)). Os resultados anteriores mostram claramente que o radical TEMPO é um radical nitróxido mais estável do que o radical AT-298. TEMPO foi o primeiro radical nitróxido a ser desenvolvido para processo LFRP. Muitas investigações têm sido feitas desde então, portanto é de se esperar que o radical AT-298 da CIBA, tenha uma melhor a estrutura, fazendo-o menos estável e

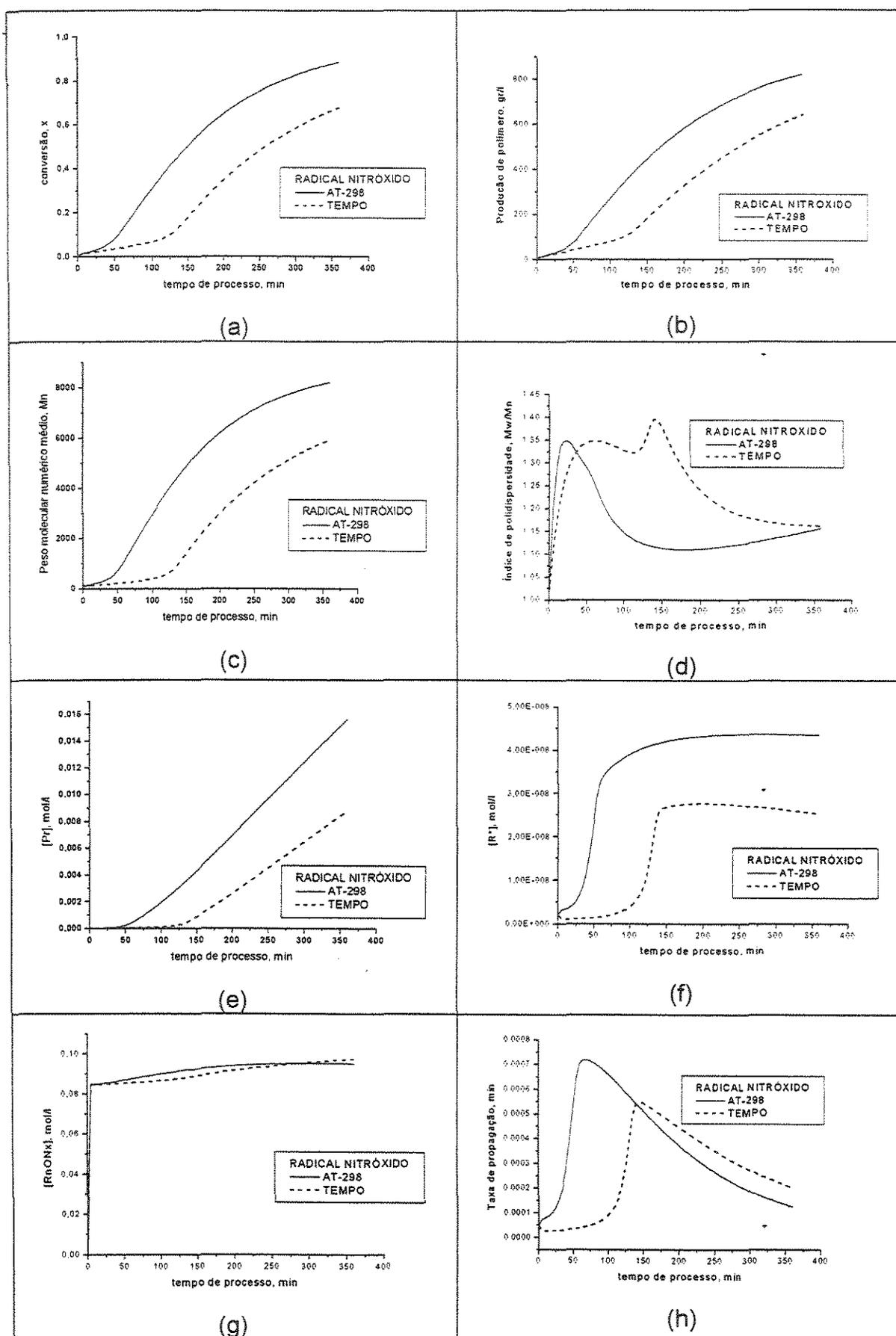


Figura 6.5. Influência do tipo de radical nitroxido no processo bimolecular.

melhorando resultados de conversão e de propriedades do polímero.

Uma comparação percentual da influência do tipo de radical nitróxido em cada uma das variáveis respostas utilizadas para realizar a análise é mostrada na Tabela 6.5.

**Tabela. 6.5.** Influência do tipo de radical nitróxido no processo bimolecular.

Variável resposta	Radical AT-298 Cond. operacionais Capítulo 5	Radical TEMPO	
		Valor	%
Conversão	0,88	0,67	-23,86
Produção de polímero, g/l.	820,62	639,52	-22,07
Mn médio.	8193,33	5906,98	-27,93
Polidispersidade.	1,15	1,16	0,87
[Pr], mol/l.	$1,56 \times 10^{-2}$	$8,70 \times 10^{-3}$	-44,23
[R*], mol/l.	$4,34 \times 10^{-8}$	$1,60 \times 10^{-9}$	-96,31
[RnONx], mol/l.	$9,52 \times 10^{-2}$	$9,70 \times 10^{-2}$	1,89
Rp, mol/s.	$1,24 \times 10^{-4}$	$2,02 \times 10^{-4}$	62,90

## 6.2.2. Processo Monomolecular

### 6.2.2.1. Temperatura de processo.

O aumento da temperatura no processo monomolecular .NMRP atua significativamente no perfil de conversão (Figura 6.6(a)), isso é observado também no processo bimolecular, portanto a temperatura do processo afeta significativamente nos processos NMRP. Aumentando a conversão, a produção do polímero e seu peso molecular médio aumentam (Figura 6.6(b) e (c)), sendo estes últimos, dependentes da conversão. Por outro lado, o índice de polidispersidade mostra um perfil descendente no processo monomolecular, porém, não se conseguem valores de PDI maiores a 2,4 (Figura 6.6(d)).

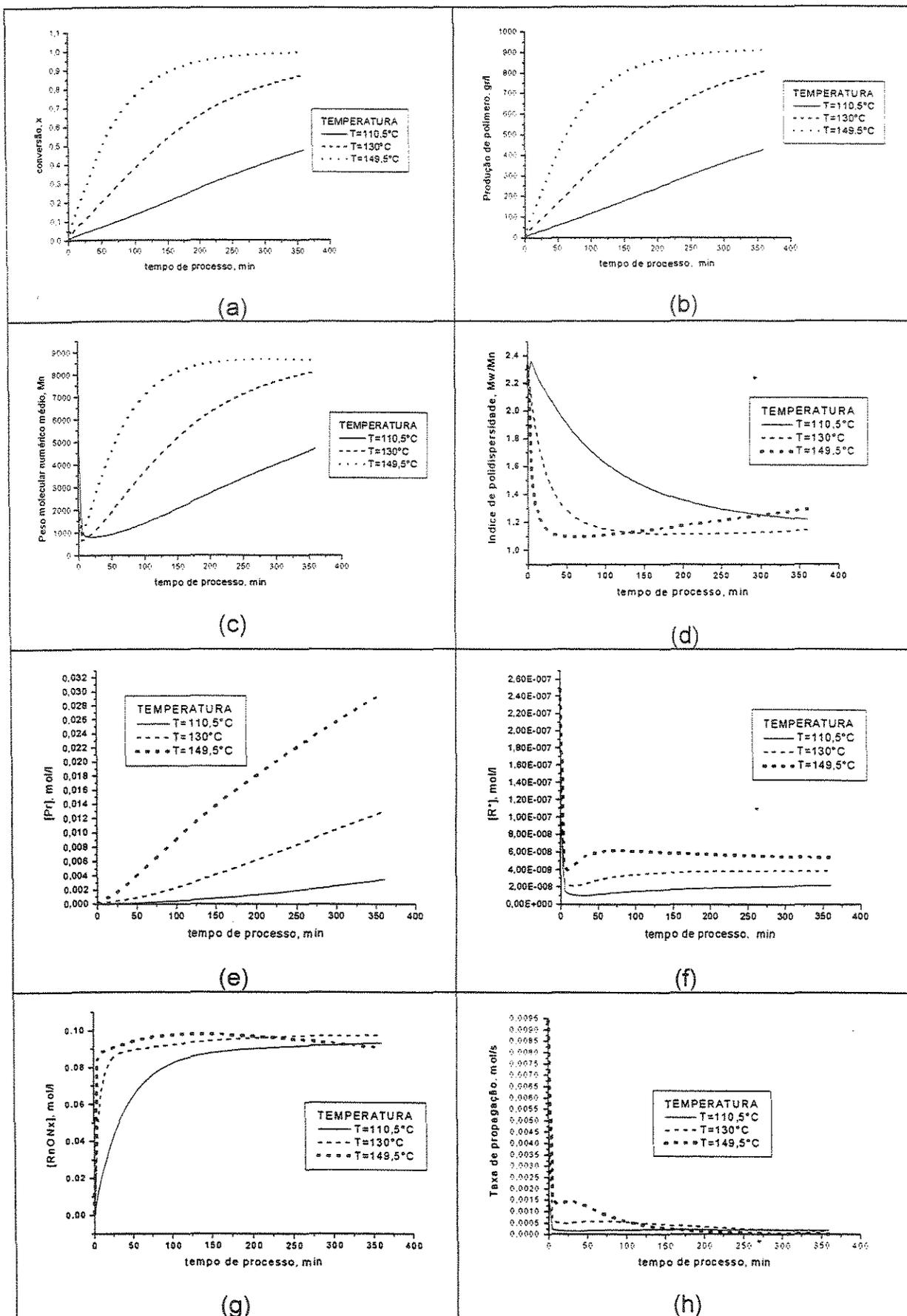


Figura 6.6. Influência da temperatura de processo no processo monomolecular.

A medida que aumenta a temperatura, o índice de polidispersidade diminui, mas esta diferença é mais perceptível ao começo da polimerização, já ao final da polimerização (360 minutos), foram obtidos valores de índice de polidispersidade muitos parecidos, entre a faixa de  $(1,1 < PDI < 1,3)$ . Pelo gráfico pode-se perceber que com a temperatura de  $130^{\circ}\text{C}$  consegue-se manter o índice de polidispersidade constante em quase todo o transcurso da polimerização. Como no processo bimolecular, no processo monomolecular se observa que a concentração de polímero morto aumenta na medida que a temperatura é aumentada (Figura 6.6(f)). Por outro lado, a concentração de radicais aumenta na medida que se aumenta a temperatura (Figura 6.6(e)), o que faz sentido porque a uma maior temperatura é gerada e uma maior quantidade de radicais térmicos. Também se pode observar que quanto maior a temperatura, maior a concentração de polímero dormente é obtida, assim como um maior valor de taxa de polimerização (Figura 6.6 (g) e (h)). Na Tabela 6.6 são mostrados os resultados percentuais obtidos pela variação da temperatura de processo nas diferentes variáveis respostas para o processo monomolecular.

**Tabela. 6.6.** Influência da temperatura de processo no processo monomolecular.

Variável resposta	-15%		T = $130^{\circ}\text{C}$ Cond. operacionais Capítulo 5	+15%	
	T = $110,5^{\circ}\text{C}$			T = $149,5^{\circ}\text{C}$	
	Valor	%	Valor	%	
Conversão	0,48	-44,83	0,87	0,99	13,79
Produção de polímero, g/l.	427,67	-46,74	802,98	908,61	13,15
Mn médio.	4707,55	-42,16	8139,24	8666,77	6,48
Polidispersidade.	1,22	7,02	1,14	1,29	13,16
[Pr], mol/l.	$3,44 \times 10^{-3}$	-73,33	$1,29 \times 10^{-2}$	$2,98 \times 10^{-2}$	131,01
[R*], mol/l.	$2,18 \times 10^{-8}$	-43,38	$3,85 \times 10^{-8}$	$5,38 \times 10^{-8}$	39,74
[RnONx], mol/l.	$9,34 \times 10^{-2}$	-4,21	$9,75 \times 10^{-2}$	$9,07 \times 10^{-2}$	-6,97
Rp, mol/s.	$1,71 \times 10^{-4}$	41,32	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-5}$	-90,08

#### 6.2.2.2. Concentração inicial do agente iniciador-controlador (Noe-299).

O agente NOe-299, por ser capaz de se decompor homoliticamente em radicais nitróxidos e centro radicais iniciais, adiciona ao sistema quantidades estequiometricamente iguais destes dois tipos de radicais, percebendo-se que a polimerização é controlada desde o começo da reação. O aumento na concentração inicial de Noe-299 aumenta o valor da conversão, a quantidade de polímero produzido, mais diminui o valor o peso molecular numérico médio (Figura 6.7(a)-(c)). Este comportamento ocorre pois a medida que é aumentada a concentração do NOe-299, não só é aumentada a concentração de radicais nitróxidos ao sistema, mas também de centros radicais iniciais, conseguindo-se a conversão de mais monômero. A geração de uma maior quantidade de cadeias poliméricas com a mesma quantidade de monômero provoca conseqüentemente cadeias mais curtas. Isto foi percebido mais claramente nos dados experimentais de Bonilla et al. (2002), os quais se encontram no capítulo 5 (Figuras (5.15-5.17)).

Quando existe uma maior quantidade de radicais iniciais no sistema, possibilita-se uma maior aparição de polímero morto, mas também a formação de polímero dormente (Figura 6.7 (e) e (f)).

Por outro lado, o perfil de polidispersidade se mantém quase constante para as três condições estudadas, percebendo um leve decrescimento do valor de PDI na medida que se aumenta a concentração inicial de NOe-299 (Figura 6.26(d)). Esta mesma tendência é observada nos gráficos de concentração total de radicais e taxa de propagação (Figura 6.7(f) e (h)).

Uma comparação percentual da influência da concentração do agente iniciador-controlador nas variáveis respostas utilizadas para realizar a análise é mostrada na Tabela 6.7.

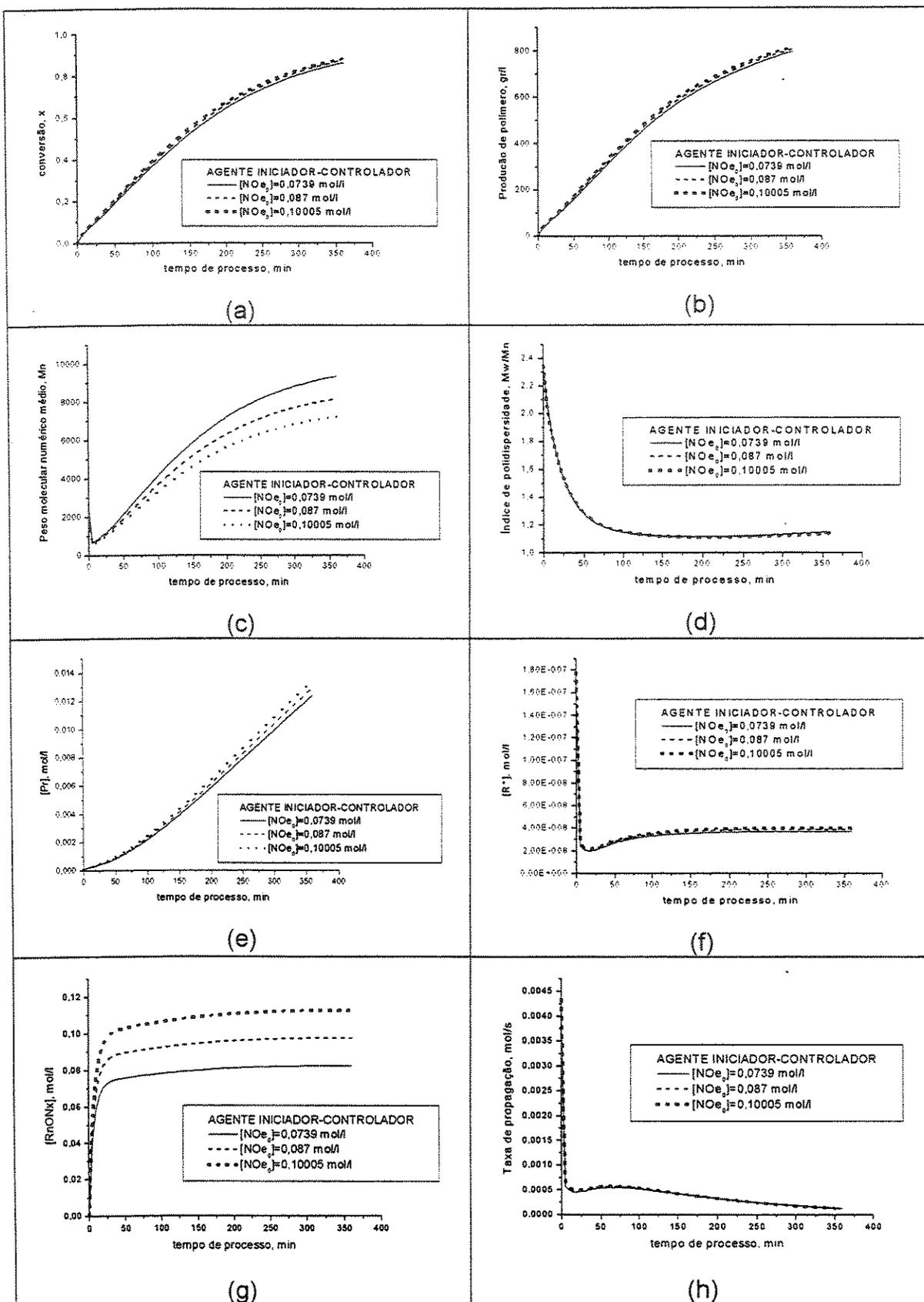


Figura 6.7. Influência da concentração inicial do agente NOe-299 no processo monomolecular.

**Tabela. 6.7.** Influência da concentração inicial de NOe-299 no processo monomolecular.

Variável resposta	-15%		[Noe-299 <sub>0</sub> ] = 0,087M Cond. operacionais Capítulo 5	+15%	
	[Noe-299 <sub>0</sub> ] = 0,073M			[Noe-299 <sub>0</sub> ] = 0,1000M	
	Valor	%	Valor	%	
Conversão	0,86	-1,15	0,87	0,88	1,15
Produção de polímero, g/l.	793,63	-1,16	802,98	810,76	0,97
Mn médio.	9338,66	14,74	8139,24	7223,16	11,26
Polidispersidade,	1,15	0,88	1,14	1,13	0,88
[Pr], mol/l.	$1,23 \times 10^{-3}$	-90,47	$1,29 \times 10^{-2}$	$1,34 \times 10^{-2}$	3,88
[R*], mol/l.	$3,70 \times 10^{-8}$	-3,90	$3,85 \times 10^{-8}$	$3,98 \times 10^{-8}$	3,38
[RnONx], mol/l.	$8,23 \times 10^{-2}$	-15,59	$9,75 \times 10^{-2}$	$1,12 \times 10^{-1}$	-88,51
Rp, mol/s.	$1,26 \times 10^{-4}$	4,13	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^{-4}$	-3,31

### 6.2.2.3. Energia de ativação da constante de ativação $k_a$ ( $E_{ka}$ ).

Para o processo monomolecular, um aumento no valor do parâmetro cinético característico do radical nítróxido,  $k_a$ , aumenta de forma significativa a conversão e a produção de polímero produzido; no entanto, um aumento no valor da constante  $k_a$  pode ser conseguido pela diminuição da energia de ativação de  $k_a$  (Figura 6.8(a) e (b)). No entanto, como se pode ver na figura 6.8(c), o valor máximo de peso molecular numérico médio alcançado para estas condições não supera o valor de 20000. A figura 6.8(d) mostra que um aumento no valor de  $E_{ka}$ , gera valores de polidispersidade não desejados para estes processos ( $2,5PDI < 2,0$ ). Também é percebido que a medida que se aumenta o valor de  $E_{ka}$  a quantidade de polímero morto e a concentração total de radicais diminui, reduzindo também a quantidade de polímero dormente (Figura 6.8(e)-(g)). Como foi afirmado no processo bimolecular, deve-se aclarar que na prática, mudar de valor de energia de ativação é mudar de molécula capturante para que a entalpia e a entropia não são afetadas pelo efeito de compensação. Uma comparação percentual da influência da energia de ativação de  $k_a$  nas variáveis respostas utilizadas para realizar a análise é mostrada na Tabela 6.8.

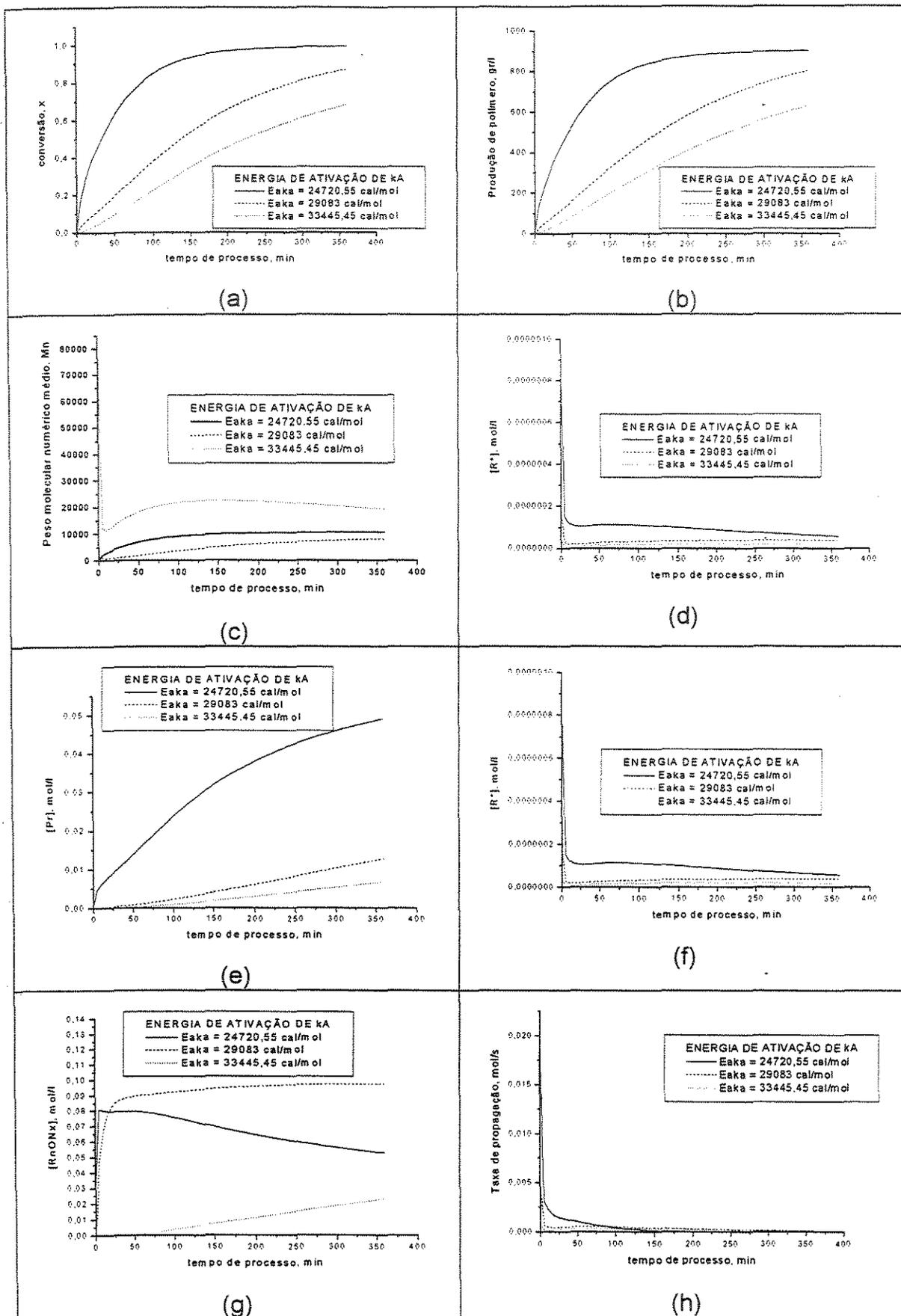


Figura 6.8. Influência da energia de ativação de  $k_a$  no processo monomolecular.

**Tabela. 6.8.** Influência da energia de ativação da ka no processo monomolecular.

Variável resposta	-15%		EaKa = 29083 cal/mol Cond. operacionais Capítulo 5	+15%	
	EaKa = 24720cal/mol			EaKa = 33445cal/mol	
	Valor	%		Valor	%
Conversão	0,99	13,79	0,87	0,68	-21,84
Produção de polímero, g/l.	901,29	12,24	802,98	632,51	-21,48
Mn médio.	10662,80	31,00	8139,24	19303,17	137,16
Polidispersidade.	1,40	22,81	1,14	2,13	86,84
[Pr], mol/l.	$4,90 \times 10^{-2}$	279,84	$1,29 \times 10^{-2}$	$6,8 \times 10^{-3}$	-47,29
[R*], mol/l.	$5,74 \times 10^{-8}$	49,09	$3,83 \times 10^{-8}$	$1,91 \times 10^{-8}$	-50,39
[RnONx], mol/l.	$5,27 \times 10^{-2}$	-45,95	$9,75 \times 10^{-2}$	$2,60 \times 10^{-2}$	-73,33
Rp, mol/s	$7,00 \times 10^{-6}$	-94,21	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-4}$	23,97

#### 6.2.2.4. Tipo de agente iniciador-controlador

A fim de comparação, dois tipos de agentes, NOe-299 e alquociamina (PS-TEMPO), foram utilizados para mostrar seu efeito no processo monomolecular. O agente alquociamina provocou uma menor conversão do monômero (Figura 6.9(a)), uma menor produção de monômero (Figura 6.9(b)), com um menor peso molecular médio (Figura 6.9(c)), maiores índices de polidispersidade (Figura 6.9(d)) e menores valores de concentração total de radicais (Figura 6.9(e)) que fazem com que a taxa de propagação seja menor (Figura 6.9(h)). Mostrou-se assim, que o agente alquociamina é um agente mais estável que o radical NOe-299.

Este mesmo resultado foi observado no processo bimolecular ao se comparar os radicais AT-298 e TEMPO, portanto os radicais AT-298 e Noe-299 mostraram melhor desempenho que o TEMPO e a alquociamina (PS-TEMPO).

A tabela 6.9. mostra a influência percentual do tipo de agente iniciador-controlador nas variáveis de operação.

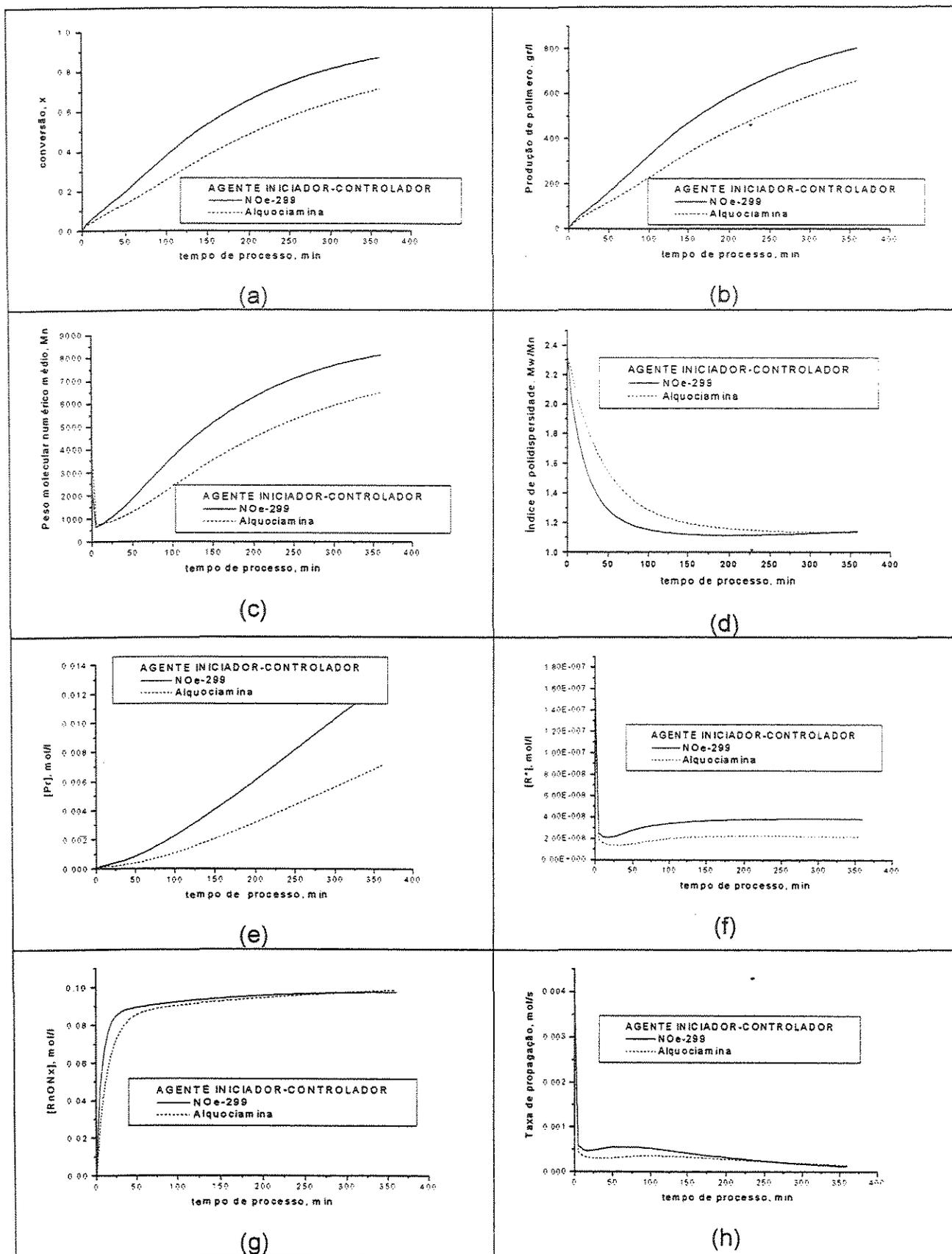


Figura 6.9. Influência do tipo de agente iniciador-controlador no processo monomolecular.

**Tabela. 6.9.** Influência do tipo de agente iniciador-controlador no processo monomolecular.

Variável resposta	NOe-299 Cond. operacionais Capítulo 5	Alquociamina	
		Valor	%
Conversão	0,87	0,71	-18,39
Produção de polímero, g/l.	802,98	656,85	-18,20
Mn médio.	8139,24	6495,19	-20,20
Polidispersidade.	1,14	1,13	-0,88.
[Pr], mol/l.	$1,29 \times 10^{-2}$	$7,14 \times 10^{-3}$	-44,65
[R*], mol/l.	$3,83 \times 10^{-8}$	$2,15 \times 10^{-8}$	-44,16
[RnONx], mol/l.	$9,75 \times 10^{-2}$	$9,88 \times 10^{-2}$	1,33
Rp, mol/s.	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,92 \times 10^{-4}$	58,68

### 6.3. Conclusões

Para o processo bimolecular, a análise paramétrica mostrou que o aumento de temperatura favorece a conversão do monômero e maior produção de polímero, aumentando o valor do peso molecular numérico. Por outro lado, o aumento na concentração no radical nitróxido não favorece uma maior conversão de monômero, provocando um produto com menor peso molecular médio, no entanto, favorecendo a obtenção de polimerizações em massa em ausência de efeitos difusionais. Já o aumento na concentração do iniciador químico oferece um comportamento inverso ao aumento na concentração do radical nitróxido. É mostrado também análises do efeito da energia de ativação de  $k_a$  (E<sub>ka</sub>) que é um parâmetro fundamental no processo NMRP para fim de conseguir processo NMRP com menores tempos de polimerização e maiores valores de concentração total de radicais. Mostrou-se também comparativamente que radicais nitróxidos mais estáveis, como o TEMPO, geram resultados menos satisfatórios de conversão, produção de polímero, peso molecular e índice de polidispersidade,

mostrando assim com esta comparação que se tem realizado um avanço positivo na obtenção de novos radicais nitróxidos.

No processo monomolecular observou-se, assim como no processo bimolecular, que a temperatura do processo é uma variável fundamental para otimizar o processo NMRP. Percebe-se assim, que o aumento da temperatura de processo favorece a conversão, produção de polímero e peso molecular numérico médio, mas deve se encontrar uma temperatura ótima que não permita que o índice de polidispersidade aumente, pois um aumento de temperatura gera maior quantidade de radicais térmicos. Com respeito ao efeito da concentração do agente iniciador-controlador, consegue-se observar que com uma maior concentração de agente NOe-299, percebe-se um aumento na conversão, produção de polímero, no entanto, o valor de peso molecular do polímero produzido cai, pois é adicionado ao sistema uma menor quantidade de centros radicais iniciais.

Por outro lado, assim como ocorreu no processo bimolecular, o aumento de  $E_{aka}$  não favorece a conversão do monômero, a produção do polímero, o índice de polidispersidade e a concentração total de radicais. Observou-se também que o agente alquociamina, a qual é proveniente do TEMPO ofereceu valores de conversão, produção do polímero, peso molecular numérico médio, índice de polidispersidade e concentração total de radicais menores do que o agente NOe-299. Assim o agente alquociamina é um radical nitróxido mais estável que o agente Noe-299. Deve-se ressaltar que na prática, mudar de valor de energia de ativação é mudar do tipo de radical nitróxido, ou seja, de molécula capturante. Portanto, ao mudar de molécula, a  $E_{aka}$  é afetada e com isso a entalpia e a entropia não são afetadas pelo efeito de compensação. Isto é dado porque as constantes  $k_a$  e  $k_{da}$  estão ligadas pela entalpia da constante global de equilíbrio ( $K=k_{da}/k_a$ ). Ao ser afetada a entropia, deve ser proposto que o fator pré-exponencial seja mudado também.

## Capítulo 7

# Conclusão e Trabalhos Futuros

### 7.1. Conclusão

De forma a conhecer melhor os processos de polimerização via radical livre controlado, um modelo rigoroso para a polimerização via radical livre controlada em presença de radicais nitróxidos (NMRP) foi desenvolvido. O modelo inclui a obtenção de características do polímero tais como pesos moleculares médios e índice de polidispersidade.

As duas grandes contribuições deste modelo são que primeiro, ele é capaz de simular tanto o processo monomolecular como o processo bimolecular NMRP a diferentes temperaturas, gerando resultados satisfatórios de conversão, pesos moleculares médios e índice de polidispersidade em comparação com dados tomados da literatura. O período de indução observado nas simulações do processo bimolecular é devido a concentração de radical nitróxido adicional em comparação com a concentração do iniciador químico mais a concentração de radicais gerados termicamente. Portanto, a concentração de polímero morto é produzida por radicais térmicos não capturados pelo radical nitróxido. A segunda contribuição é que o modelo é capaz de simular resultados para um radical nitróxido que não se tinha conhecimento específico de sua estrutura, permitindo determinar os parâmetros cinéticos dos radicais nitróxidos e observar quais parâmetros diferenciam um radical de outro. Eles são  $E_{\text{aka}}$  e  $K_{\text{h3}}$ .

O modelo NMRP desenvolvido foi baseado no modelo FRP, portanto este modelo representava o modelo base para a construção do novo modelo NMRP. Assim, foi feito um modelo FRP que levou em conta os efeitos difusionais presentes no processo FRP para polímeros lineares em fase homogênea. Este modelo foi validado para diversas condições experimentais tomadas da literatura de valores de conversão, pesos moleculares médios numéricos e mássicos ( $M_n$  e  $M_w$  médios) e MWD gerando resultados muito satisfatórios.

Por outro lado, o modelo cinético NMRP utilizado, levou em conta as principais contribuições dos grupos que tem estudado o processo NMRP. O modelo NMRP desenvolvido não levou em conta a hipótese de estado estacionário, portanto a concentração total de radicais é uma variável diferencial (com respeito ao tempo) do modelo. O modelo possibilita a simulação das diferentes espécies poliméricas presentes no modelo NMRP, importante na avaliação do comportamento dos pesos moleculares.

O estudo paramétrico realizado para o processo NMRP mostra de que maneira variáveis operacionais não só modificam perfis de conversão, mas também as características do polímero produzido, obtendo não só informação de produtividade do processo, mas também, informação de qualidade do produto. Para os dois processos NMRP observou-se que o aumento da temperatura favorece a conversão e a produção do polímero com pesos moleculares maiores. Para o processo monomolecular deve ser determinada a temperatura ótima, a fim de conseguir PDI estáveis. Já no processo bimolecular deve ser determinada uma concentração de radical nitróxido ótimo, pois uma diminuição do radical nitróxido favorece a produção de polímeros com pesos moleculares maiores, que possibilita o aparecimento de efeitos difusionais no processo NMRP. Pelo estudo paramétrico, pode-se perceber que de acordo com determinadas condições operacionais se obtém certas propriedades do polímero. Apesar de ser possível modificar algumas características do polímero com processos posteriores ao processo de polimerização, é necessário ressaltar que a arquitetura macromolecular é grandemente definida nos processos de polimerização.

Assim, devido ao fato de que este modelo é capaz de determinar tanto o comportamento das espécies quanto as características do polímero, ele pode ser considerado uma poderosa ferramenta para otimização do reator, permitindo a definição das condições operacionais ótimas ao mesmo tempo em que se verificam as características do polímero a ser produzido.

## 7.2. Trabalhos Futuros

Propõe-se, como trabalho futuro a ser realizado, uma primeira etapa que corresponderia à inclusão das equações dos efeitos difusionais ao processo NMRP, porque por resultados obtidos nas análises paramétricas, se observaram que a certas condições, quando a polimerização não é controlada, os efeitos difusionais começam a ser importantes. Isto não foi feito neste trabalho porque os dados experimentais tomados na literatura não mostraram o aparecimento de efeitos difusionais, portanto, a validação sem ter em conta estes efeitos gerou excelentes resultados. Como segunda etapa propõe-se realizar o trabalho de otimização do processo NMRP visando a minimizar o tempo de processo, mantendo PDI baixos ( $1,1 < \text{PDI} < 1,5$ ), pesos moleculares controlado e MWD estreita. Por último, propõe-se uma etapa de geração de políticas operacionais para reatores em semibatelada, já que este tipo de reator oferece os melhores resultados em relação às propriedades do polímero no processo NMRP (Zhang e Ray (2002)).

Outro trabalho futuro a ser desenvolvido seria o do desenvolvimento da distribuição do peso molecular para o processo NMRP, o qual pode ser feito pelo método de colocação ortogonal o pelo método do balanço populacional discreto. Deste último método já existe um artigo publicado (Butté et al. 1999).

Mediante o estudo dos mecanismos LFRP mostrados no capítulo 3, se observou que a grande vantagem dos mecanismos LFRP é a de poder gerar polímeros com macroestruturas bem definidas. Assim a co-polimerização, é uma das ferramentas para conseguir estas macroestruturas. Outro trabalho futuro visando conhecer estas macroestruturas do processo NMRP seria a de realizar a modelagem da copolimerização de estireno e acrilatos. Trabalhos como o de Zhang e Ray (2002) fornecem os parâmetros cinéticos e as equações necessárias para levar a cabo este projeto. Em fim, com base no modelo NMRP, pode-se partir para outro mecanismo LFRP, propondo, em especial o mecanismo RAFT, por ser o mecanismo capaz de polimerizar a maior quantidade de monômeros e ser o único mecanismo com trabalhos publicados em processos de emulsão e micro-emulsão.

## Referências Bibliográficas

**ANDO, T.; KAMIGAITO, M.; SAWAMOTO, M.**, Desing of initiators for Living radical polymerization of methyl methacrylate mediated by Ruthenium (II) complex. *Tetrahedrom*, Vol. 53, No 45, p. 15445-15457, 1997.

**APOSTOLO, M.; ARCELLA, V.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M.**, Free radical controlled polymerization of fluorinated copolymers produced in microemulsion. *Macromolecules*, Vol. 35, p. 6154-6166, 2002.

**BECKWITH, A. L.; BOWRY, V. W.; INGOLD, K. H.**, Kinetics of nitroxide radical trapping. 1. Solvent effects. *Journal of American Chemical Society*, Vol. 114, p. 4983-4992, 1992.

**BEERS, K. L.; BOO, S.; GAYNOR, S. G.; MATYJASZEWSKI, K.**, Atom transfer polymerization of 2-hidroxyethyl methacrylate. *Macromolecules*, Vol. 32, p. 5777-5776, 1999.

**BENIOT, D.; CHAPLINSKI, V.; BRASLAU R.; HAWKER, C. J.**, Development of a universal alkoxyamine for "living" free radical polymerizations. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 121, p. 3904-3920, 1999.

**BENIOT, D.; GRIMALDI, S.; ROBIN S.; FINET J. P. TORDO, P.; GNANOU, Y.**, Kinetics and mechanism of controlled free-radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate in the presence of an acyclic b-phosphonylated nitroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, p. 5929-5939, 2000.

**BICERANO, J.**, Prediction of polymers properties. Marcel Dekker. New York. 1993.

**BOENER, H. G.; BEERS, K.; MATYJASZEWSKI, K.**, Synthesis of molecular brushes with block copolymer side chains using atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, Vol. 34, p. 4375-4383, 2001.

**BONILLA, J.; SALDIVAR, E.; FLORES, A.; VIVALDO L. E.; PFAENDNER, R.; TICARENO, L.**, Detailed modeling, simulation and parameter estimation of nitroxide mediated living free radical polymerization of styrene. *Polymer Reaction Engineering*, Vol. 10, No. 4, p. 227-263, 2002.

**BOUTEVIN, B.; BERTIN, D.**, Controlled free radical polymerization of styrene in the presence of nitroxide radicals. *European Polymer Journal*, Vol. 35, p. 815-825, 1999.

**BRANDS J. A.; GEIJN, P.; FAASSEN E. E.; BOERSMA, J.; KOTEN, G.** Controlled radical polymerization of styrene in presence of lithium molybdate(V) complexes and benzylic halides. *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 584, p. 246-253, 1999.

**BUTTE, A.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M.**, Kinetics of "living free radical polymerizations. *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, p. 3225-3231, 1999.

**BUTTÉ, A.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M.**, Calculation of molecular weight distribution in free-radical polymerization with chain branching. *Macromol. Theory Simulation*, Vol. 8 (5), p. 498-512, 1999.

**BUTTE, A.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M.**, Notes. Miniemulsion Living Free-Radical Polymerization of Styrene. *Macromolecules*, Vol. 33, p. 3485-3487, 2000.

**BUTTE, A.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M.**, Miniemulsion Living Free Radical Polymerization by RAFT. *Macromolecules*, Vol. 34, p. 5885-5896, 2001.

**CATALA, J. M.; JOUSSET, S.; LAMPS, J. P.**, Living controlled radical polymerization of styrene mediated by nitroso compound: Kinetic and ESR studies. *Macromolecules*, Vol. 34, p. 8654-8656, 2001.

**CHENG, G.; BOKER, A.; ZHANG, M.; MULLER, A. H.**, Amphiphilic cylindrical core-shell brushes via a "grafting from" process using ATRP. *Macromolecules*, Vol. 34, p. 6883-6888, 2001.

**CHONG, Y. K.; LE, T. P.; MOAD, E. R.; THANG, S. H.**, A more versatile route to block copolymers and others polymers of complex architecture by living radical polymerization: The RAFT process. *Macromolecules*, Vol. 32, p. 2071-2074, 1999.

**DESMAZES, P.; LUTZ, J. F.; CHAUVIN, F.; SEVERAC, R.; BOUTEVIN, B.**, Living radical polymerization: use of an excess of nitroxide as a rate moderator. *Macromolecules*, Vol. 34, p. 8866-8871, 2001.

**DETREMBEUR, C.; SCIANNAMEA, V.; KOULIC, C.; CLAES, M.; HOEBEKE, M.; JÉRÔME, R.**, Controlled nitroxide-mediated radical polymerization of styrene, styrene/acrylonitrile mixtures, and dienes using a nitron. *Macromolecules*, Vol. 35, p. 7214-7223, 2002.

**DUBE, M.; SOARES, J.; HAMIELEC, A.**, Mathematical model of Multicomponent chain growth polymerization in batch, semibatch, and continuous reactors. A review. *Ind. Eng. Res*, Vol. 36, p. 966-1015, 1997.

**FERNANDES, F.**, Modelagem e simulação de reatores de leito fluidizado para a produção de polímeros. Campinas. Faculdade de Engenharia Química. Unicamp. 1999. 188 p. Tese (Mestrado).

**FUKUDA, T.; TERAUCHI, T.; GOTO, A.; OHNO, K.; TSUJII, Y.; MIYAMOTO, T.**, Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 6393-6398, 1996.

**GAO, J.; PENLIDIS, A.**, A comprehensive simulator/database package for reviewing free-radical homopolymerization. *J.M.S. – Rev. Macromolecular Chemistry and Physics*, C 36(2), p. 199-404, 1996.

**GAYNOR, S. G.; EDELMAN, S.; MATYJASZEWSKY, K.**, Synthesis of branched nad hyperbranched polystyrenes. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 1079-1081, 1996.

**GENNES, P. G.**, Scaling Concepts in Polymer Physic. Cornell University Press: Ithaca NY. 1979.

**GEORGES, M. K.; VEREGIN, R. P.; KASMAIER, P. M.; HAMER, G. K.** Narrow Molecular weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules*, Vol. 26, p. 2987-2988, 1993.

**GRAY, K. M.; ZHOU, H.; NGUYEN, S. T.; TORKELSON, J.M.**, Limitations on the synthesis of high molecular weight polymers via nitroxide-mediated controlled radical polymerization: Experimental studies. *Macromolecules*, Vol. 36, p. 5792-5797, 2003.

**GRESZTA, D.; MATYJASZEWSKY, K.**, Mechanism of Controlled/Living Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxyl Radicals. Kinetics and Simulations. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 7661-7670, 1996.

**HAMIELEC, A. E.; TOBIKA, H.**, Polymerization Process. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 21, p. 305 –429, 1992.

**HAWKER, C. J.; BOSMAN, A. W.; HARTH, E.**, New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerization. *Chem Review*, Vol. 101, p. 3661-3688, 2001.

**HEISE, A.; Trollsas, M.; MAGBITANG, T.; HEDRICK, J. L.; CURTIS, F. W.; MILLER, R. D.** Star polymers with alternating arms from miktofuntional u-iniators using consecutive atom transfer radical polymerization and ring-opening polymerization. *Macromolecules*, Vol. 34, p. 2798-2804, 2001.

**HUSSEMAN, M.; MALMSTROM E. E.; McNAMARA, M.; MATE,M.; MECERREYES, D.; BENOIT, D.; HEDRICK, J.; MANSKY, P.; HUANG, E.**

**RUSSELL, T. P.; HAWKER, C.**, Controlled synthesis of polymer brushes by "Living free radical polymerization techniques. *Macromolecules*, Vol. 32, p. 1424-1431, 1999.

**KIPARISSIDES, C.** Polymerization reactor modeling. A review of recent developments and future directions. *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, No 10, p. 1637-1659, 1996.

**MARTEN, F. L.; HAMIELEC A. E.**, High-conversion diffusion-controlled polymerization of styrene I. *Journal of Applied of Polymer Science*, Vol. 27, p. 489-505, 1982.

**MATYJASZEWSKY, K.; GAYNOR, S. G.; KULFAN, A.**, Preparation of hyperbranched polyacrylates by atom transfer radical polymerization. 1. Acrylic AB monomers in "living" radical polymerizations. *Macromolecules*, Vol. 30, p. 5192-5194, 1997.

**MAYADUNNE, R.T.; RIZZARDO, E.; CHIEFARI, J.; KRISTINA, J.; MOAD, G.; POSTMA, A.; THANG, S. A.**, Living polymers by the use of trithiocarbonates as reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents: ABA Triblock copolymers by radical polymerization in two steps. *Macromolecules*, Vol. 33, p. 243-245, 2000.

**MCGREAVY, C.** Polymer Reaction Engineering. 1<sup>st</sup> edition. VCH Publishers, p. 236. 1994.

**MENEGUELO, A. P.**, Modelagem e simulação de reatores de polimerização em regime semibatelada. Campinas. Faculdade de Engenharia Química. Unicamp. 2001.170 p. Tese (Mestrado).

**MITSUKAMI,Y.; DONAVON, M. S.; LOWE, A. B. McCORMICK, C. L.**, Water-soluble polymers. 81. Direct synthesis of hydrophilic styrenic-based homopolymers

and block copolymers in aqueous solution via RAFT. *Macromolecules*, Vol. 34, p. 2248-2256, 2001.

**MORGAN M. A.; POLLAK, K. S. BESHAK, K.** Synthesis and Multidimensional NMR characterization of PDMS -b-PS prepared by combined anionic ring-opening and nitroxide-mediated radical polymerization. *Macromolecules*, Vol. 32, p. 4238-4246, 2002.

**MUHLEBACH, A.; GAYNOR, S. G.; MATYJASZEWSKY, K.** Synthesis of amphiphilic block copolymers by atom transfers radical polymerization (ATRP). *Macromolecules*, Vol. 31, p. 6046-6052, 1998.

**RAY, H.**, On the mathematical modeling of polymerization reactors. *Journal of macromolecular science-Reviews in Macromolecular Chemistry*, Vol. C8 (1), 1-56, 1972.

**RUDIN A.**, The Elements of polymer science and engineering. An Introductory text for engineering and chemists. USA. Academic Press Inc. 1982. 485 p.

**STICKLER M.; PANKE, D.; HAMIELEC, A. E.**, Polymerization of methyl Methacrylate up to high degrees of conversion: Experimental investigation of the diffusion-controlled polymerization. *Journal of Polymer Science: polymer Chemistry edition*, Vol. 22 , p. 2243-2253, 1984.

**STOCKMAYER W. H.**, Distribution of chain lengths and compositions in copolymers. *The Journal of Chemical Physics*, Vol13, No 6, p. 1999.

**TSUYOSHI, A.; KAMIGAITO, M.; SAWAMOTO, M.**, Design of initiators for living radical polymerization of methyl methacrylate mediated by Ruthenium (II) complex *Tetrahedron*, Vol. 53, p. 15445-15457, 1997.

**TSOUKATOS, T.; PISPAS, S.; HADJICHRITIDIS, N.**, Complex macromolecular architectures by combining TEMPO living free radical polymerization *Macromolecules*, Vol. 33, p. 9504, 2000.

**VEREGIN, R. P.; GEORGES, M. K.; KAZMAIER, P. M.; HAMER, G. K.**, Free radical Polymerization for Narrow Polydispersity Resins: Electron Spin Resonance Studies of the Kinetics and Mechanism. *Macromolecules*, Vol. 26, p. 5316-5320, 1993.

**VEREGIN, R. P.; GEORGES, M. K.; HAMER, G. K.; KAZMAIER, P. M.**, Mechanism of Living Free Radical polymerizations with Narrow Polydispersity: Electron Spin Resonance and Kinetic Studies. *Macromolecules*, Vol. 28, p. 4391-4398, 1995.

**VEREGIN, R. P.; ODELL, P. G.; MICHALAK, L. M.; GEORGES, M. K.**, The Pivotal role of Excess Nitroxide Radical in living Free Radical Polymerization with Narrow Polydispersity. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 2746-2754, 1996.

**VEREGIN, R. P.; ODELL, P. G.; MICHALAK, L. M.; GEORGES, M. K.**, Molecular Weight Distribution in Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization: Kinetics of the slow Equilibrium between Growing and Dormant Chains. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 3346-3352, 1996.

**VERROS, G. D.**, Calculation of molecular weight distribution in non-linear free radical copolymerization. *Polymer*, Vol.44, p. 7021-7032, 2003.

**WARD, I. M.**, Mechanical properties of solid polymers. 2<sup>a</sup> edition. Wiley-Interscience. London. 1983

**WANG, X.; LUO, N.; YING, S.; LIU, Q.**, The synthesis of ABA block copolymers by means of "living"/controlled radical polymerization using hydroxyl-terminated oligomers as precursor. *European Polymer Journal*, Vol. 36, p. 149-156, 2000.

**WATANABE, Y.; ANDO, T.; KAMIGAITO, M. SAWAMOTO, M.** Ru(Cp\*)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: a versatile catalyst for living radical polymerization of methacrylates, acrylates and styrene. *Macromolecules*, Vol. 34, p.4370-4374, 2001.

**ZHANG, M.; RAY, H.**, Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization Processes I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, p. 1630-1662, 2002.

## Apêndice 1

### Cinética proposta por Bonilla et al. (2002)

Os parâmetros cinéticos propostos por Bonilla et al. (2002) para o processo NMRP a uma temperatura de 130°C são mostrados a na Tabela A1.1.

Este conjunto de parâmetros cinéticos foi usado por Bonilla et al. sendo que os resultados de simulação apresentaram concordância com os dados experimentais.

**Tabela A1.1.** Valores numéricos dos parâmetros cinéticos propostos por Bonilla et al. (2002) para o processo NMRP.

Constante de taxa	Unidade	Processo bimolecular de estireno	Processo monomolecular de estireno
kd(BPO)	s <sup>-1</sup>	0.00926	-
f	s <sup>-1</sup>	0,7	-
kdim	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	3,5x10 <sup>-7</sup>	4,42x10 <sup>-7</sup>
kia	L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	1,0x10 <sup>-7</sup>	6,44x10 <sup>-7</sup>
kp	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	2,0x10 <sup>3</sup>	2,0x10 <sup>3</sup>
kt	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	8,0x10 <sup>8</sup>	1,023x10 <sup>9</sup>
ktd/kt <sub>0</sub>	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0,0	0,0
kfM	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0,0	0,0
kfD	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0,0	0,0
ka2	s <sup>-1</sup>	0,0	9,14x10 <sup>-3</sup>
kd2	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0,0	2,04x10 <sup>8</sup>
kda	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	1,0x10 <sup>8</sup>	4,37x10 <sup>9</sup>
ka	s <sup>-1</sup>	8,0x10 <sup>-3</sup>	3,76x10 <sup>-3</sup>
kdecomp	s <sup>-1</sup>	1,5x10 <sup>-5</sup>	1,29x10 <sup>-5</sup>
kh3	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	1,0x10 <sup>-2</sup>	1.04x10 <sup>1</sup>

## Apêndice 2

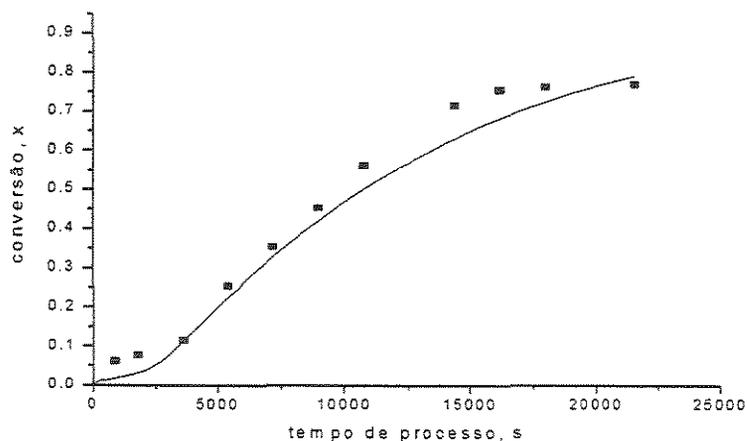
### Cinética do modelo usando os radicais nitróxido de Bonilla a 130°C

Aparentemente os parâmetros cinéticos propostos por Bonilla et al. (2002) apresentaram incoerências, pois alguns parâmetros ( $k_{dim}$ ,  $k_{ia}$ ,  $k_p$ ,  $k_t$ ) não deveriam mudar de um processo para outro se os experimentos fossem realizados a uma mesma temperatura. Por isso, os valores destes parâmetros (os quais foram obtidos por Bonilla da literatura, e foram utilizados no processo bimolecular) são usados para os dois processos (bimolecular e monomolecular). Os valores dos outros parâmetros, a exceção da eficiência do iniciador ( $f$ ), são considerados os mesmos de Bonilla et al. (2002). O valor da eficiência foi ajustado com objetivo de obter o comportamento dos primeiros minutos do processo NMRP. O valor que gerou o melhor ajuste foi 0,63. O conjunto de valores dos parâmetros propostos para o processo NMRP a uma temperatura de 130°C para simular os dados experimentais de Bonilla et al. (2002) se encontram na Tabela A2.1.

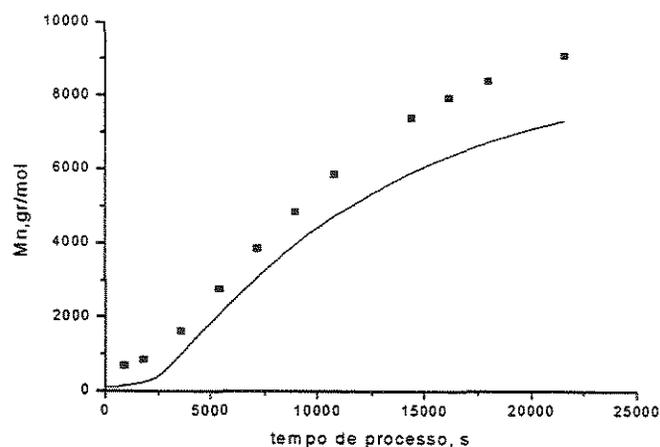
**Tabela A2.1.** Valores numéricos propostos dos parâmetros cinéticos para simular os dados experimentais do processo NMRP de Bonilla et al. (2002) a 130°C.

Constante de taxa	Unidade	Processo bimolecular de estireno	Processo monomolecular de estireno
$k_d(\text{BPO})$	$s^{-1}$	0,00926	-
$f$	$s^{-1}$	0,63	-
$k_{dim}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$3,5 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-7}$
$k_{ia}$	$L^2 \text{ mol}^{-2} s^{-1}$	$6,0 \times 10^{-7}$	$6,0 \times 10^{-7}$
$k_p$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$2,0 \times 10^3$	$2,0 \times 10^3$
$k_t$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$8,0 \times 10^8$	$8,0 \times 10^8$
$k_{td}/k_{t0}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	0,0	0,0
$k_{fM}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	0,0	0,0
$k_{fD}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	0,0	0,0
$k_{a2}$	$s^{-1}$	0,0	$9,14 \times 10^{-3}$
$k_{d2}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	0,0	$2,04 \times 10^8$
$k_{da}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$1,0 \times 10^8$	$4,37 \times 10^9$
$k_a$	$s^{-1}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$3,76 \times 10^{-3}$
$k_{decomp}$	$s^{-1}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$
$k_{h3}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,04 \times 10^1$

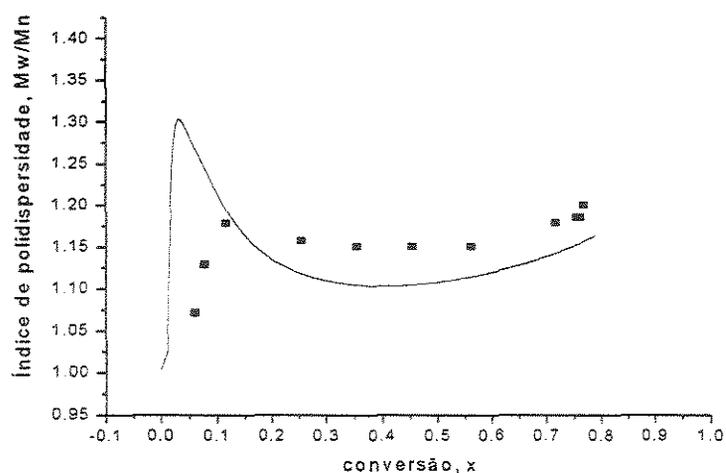
Este conjunto de parâmetros cinéticos foi validado com os dados experimentados oferecidos por Bonilla et al. (2002). A comparação dos resultados do modelo com dados experimentais de conversão, peso molecular numérico médio e índice de polidispersidade são mostrados nas Figuras A2.1-A2.6. Pode-se observar que o modelo apresenta boa concordância com os dados experimentais.



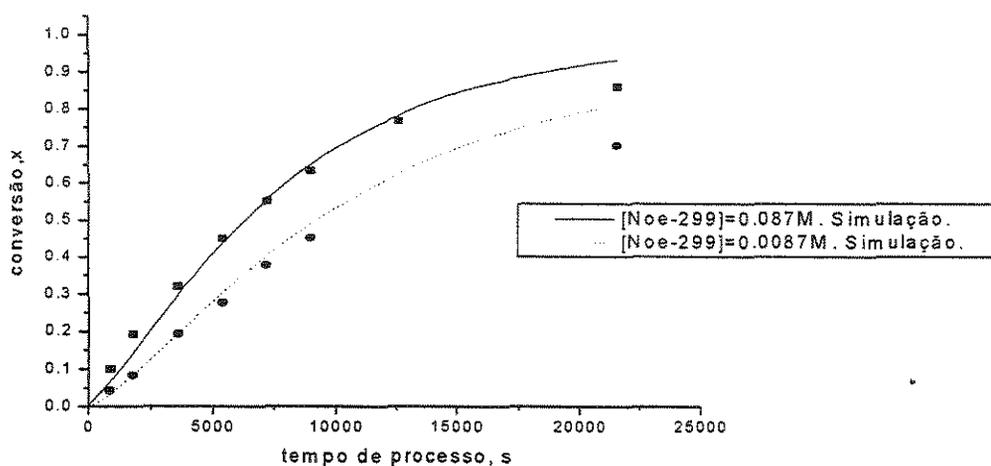
**Figura A2.1.** Polimerização via radical livre de estireno a 130°C controlada com radicais nitróxidos.  $[M_0]=8.7M$ ,  $[AT-298_0]=0.087M$ ,  $[AT-298_0]/[BPO_0]=1.3$ . Processo bimolecular. Dados de Bonilla et al. (2002).



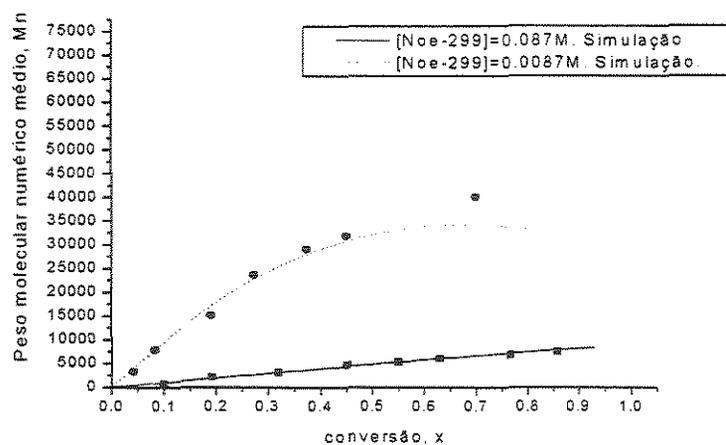
**Figura A2.2.** Simulação do peso molecular médio da polimerização via radical livre de estireno a 130°C controlada com radicais nitróxidos.  $[M_0]=8.7M$ ,  $[AT-298_0]=0.087M$ ,  $[AT-298_0]/[BPO_0]=1.3$ . Processo bimolecular. Dados de Bonilla et al. (2002).



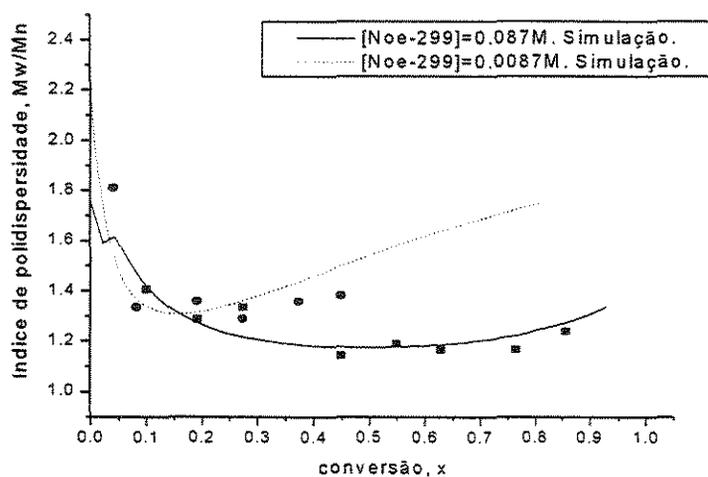
**Figura A2.3.** Simulação da polidispersidade da polimerização via radical livre de estireno a 130°C controlada por radicais nitróxidos.  $[M_0]=8,7M$ ,  $[AT-298_0]=0,087M$ ,  $[AT-298_0]/[BPO_0]=1,3$ . Processo bimolecular. Dados de Bonilla et al. (2002).



**Figura A2.4.** Polimerização via radical livre de estireno a 130°C controlada mediante nitróxidos.  $[M_0] = 8,7M$ . Processo monomolecular. Dados de Bonilla et al. (2002).



**Figura A2.5.** Simulação do peso molecular médio da polimerização via radical livre de estireno a 130°C controlada mediante nitróxidos.  $[M_0] = 8,7M$ . Processo monomolecular. Dados de Bonilla et al (2002)



**Figura A2.6.** Simulação da polidispersidade da polimerização via radical livre de estireno a 130 C controlada mediante nitróxidos.  $[M_0] = 8.7M$ . Processo monomolecular. Dados de Bonilla (2002).

## Apêndice 3

### Cálculos usados para obter parâmetros cinéticos para o processo NMRP

Os parâmetros cinéticos propostos por Zhang e Ray (2002), Butte et al. (1999) e Gretza e Matjaszewsky (1996) usados no modelo do processo NMRP são mostrados na tabela A3.1. Deve se perceber que nesta tabela as constantes do agente controlador ( $k_a$  e  $k_d$ ) correspondem ao nitróxido TEMPO.

**Tabela A3.1.** Parâmetros propostos diversos autores para o processo NMRP.

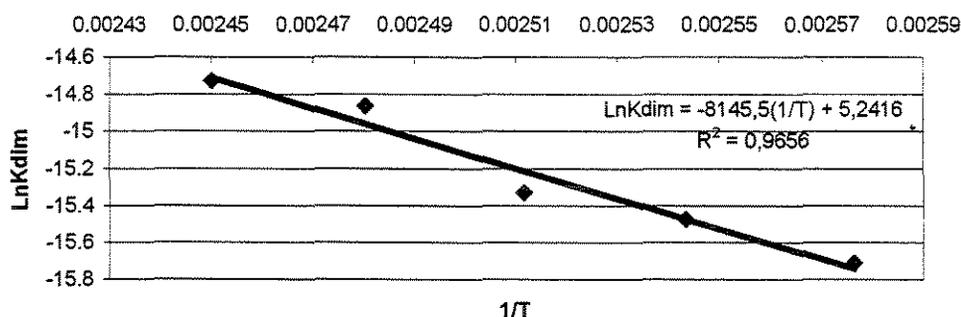
Constante de taxa	Unidade	Processo bimolecular de estireno	Processo monomolecular de estireno
$k_d(\text{BPO})$	$\text{s}^{-1}$	$1,7 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right)$	-
$k_p$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$4,266 \times 10^7 \exp\left(-\frac{7769,17}{RT}\right)$	$4,266 \times 10^7 \exp\left(-\frac{7769,17}{RT}\right)$
$k_t$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$2,002 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{3081,84}{RT}\right)$	$2,002 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{3081,84}{RT}\right)$
$k_{td}/k_{t_0}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0,0	0,0
$k_{fM}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$9,376 \times 10^6 \exp\left(-\frac{13372}{RT}\right)$	$9,376 \times 10^6 \exp\left(-\frac{13372}{RT}\right)$
$k_{fD}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	50	50
$k_{da}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$5,03 \times 10^9 \exp\left(-\frac{3722}{RT}\right)$	$5,03 \times 10^9 \exp\left(-\frac{3722}{RT}\right)$
$k_a$	$\text{s}^{-1}$	$2,0 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{29683}{RT}\right)$	$2,0 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{29683}{RT}\right)$
$k_{decomp}$	$\text{s}^{-1}$	$5,17 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{36639,6}{RT}\right)$	$5,17 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{36639,6}{RT}\right)$

$k_{dim}$ ,  $k_{ia}$  foram encontrados para temperaturas de 115°C, 120°C, 125°C, 130°C e 135°C usando o modelo. Partindo do valor numérico de  $k_{ia}$  e  $k_{dim}$  proposto por Bonilla e com os dados experimentais a 115°C, 120°C, 125°C, 130°C se procuraram os melhores ajustes para conversão, peso molecular e polidispersidade. Os parâmetros ajustados se encontram na tabela A3.2.

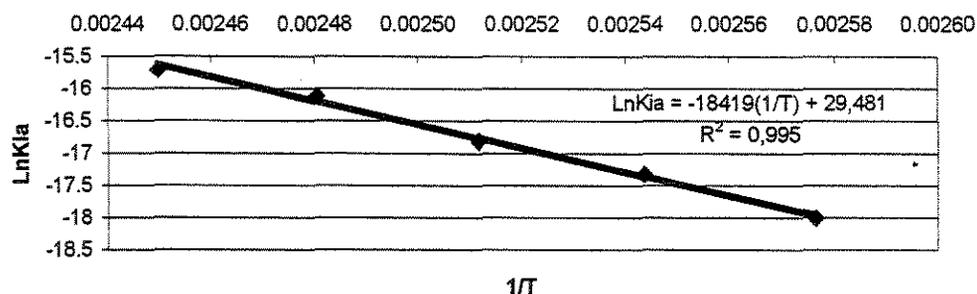
**Tabela A3.2.** Constantes cinéticas de  $k_{dim}$  e  $k_{ia}$  em função da temperatura ajustadas neste trabalho.

Constante cinética	Temperatura			
	115°C	125°C	130°C	135°C
$k_{dim}$	$1,5 \times 10^{-7}$	$2,2 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-7}$
$k_{ia}$	$1,5 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-7}$

Correlações lineares de  $\ln(K_{dim})$  e  $\ln(K_{ia})$  vs. o inverso da temperatura são mostradas nas Figuras A3.1. e A3.2. Por meio destes gráficos pode-se encontrar os valores da constante pré-exponencial ( $k_{dim_0}$  e  $k_{ia_0}$ ) e a energia de ativação ( $E_{akdim}$  e  $E_{akia}$ ) das constantes avaliadas. Os parâmetros cinéticos se encontram na tabela A3.3.



**Figura A3.1.** Constante logarítmica de  $K_{dim}$  em função da temperatura



**Figura A3.2.** Constante logarítmica de  $K_{ia}$  em função da temperatura.

Tendo em conta que as constantes seguem a comportamento da correlação de Arrhenius pode-se dizer que:

Para a equação da Figura A3.1:

$$\left(\frac{E_{ak\ dim}}{R}\right) = 8145,5 = E_{ak\ dim} = 16185,1$$

$$\ln(k\ dim_0) = \ln(5,2416) = k\ dim_0 = 188,97$$

Para a equação da Figura A3.2:

$$\left(\frac{E_{akia}}{R}\right) = 18419 = E_{ak\ dim} = 36598,55$$

$$\ln(kia_0) = \ln(29,481) = kia_0 = 6,3596 \times 10^{12}$$

**Tabela A3.3.** Parâmetros cinéticos da reação de dimerização e da iniciação térmica em função da temperatura ajustados neste trabalho

Parâmetro cinético	Valor numérico
$kdim_0$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	188,97
$E_{akdim}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	16185,1
$kia_0$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$6,3596 \times 10^{12}$
$E_{akia}$ (cal mol <sup>-1</sup> )	36598,55