



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**LABORATÓRIO DE ANÁLISE, SIMULAÇÃO E SÍNTESE DE PROCESSOS
QUÍMICOS -LASSPQ**

**PESQUISA EXPERIMENTAL SOBRE A POLIMERIZAÇÃO VIA
RADICAL LIVRE COM INICIADORES MONO E
DIFUNCIONAL**

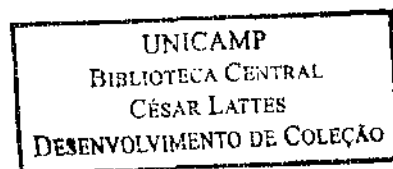
Cilene Meinberg Franco

Orientadora: Prof^a. Dra. Liliane Maria 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.**

Campinas-São Paulo

Setembro de 2006



UNIDADE BC
 Nº CHAMADA T/UNICAMP
 V EX
 TOMBO BC/ 70715
 PROC. 16.00023.00
 C B
 PREÇO 11.00
 DATA 22/11/06
 BIB-ID 391986

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

F848p Franco, Cilene Meinberg
 Pesquisa experimental sobre a polimerização via radical
 livre com iniciadores mono e difuncional / Cilene Meinberg
 Franco.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.

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

1. Polimerização. 2. Polímeros. 3. Peso molecular. 4.
 Estireno. 5. Acetato de vinila. I. Lona, Liliane Maria
 Ferrareso. II. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Experimental investigation of free polymerization using mono and bi-
 functional initiators

Palavras-chave em Inglês: Polymerizations, Polymers, Molecular weights, Styrene,
 Vinyl acetate

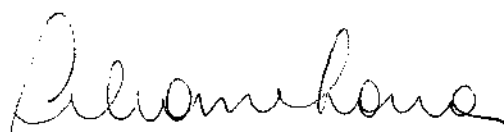
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

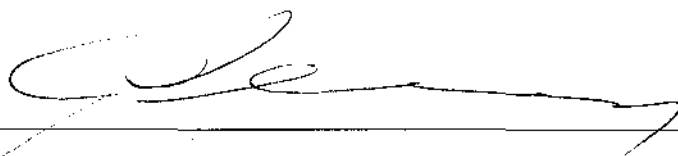
Banca examinadora: Pedro Carlos de Oliveira e Aline Carvalho da Costa

Data da defesa: 15/09/2006

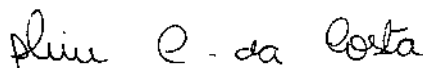
Dissertação de Mestrado defendida por Cilene Meinberg Franco e aprovada em 15 de Setembro de 2006 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.^a. Dr.^a. – Liliame Maria Ferrareso Lona.



Prof. Dr. – Pedro Carlos de Oliveira.



Prof.^a. Dr.^a. – Aline Carvalho da Costa.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Eng. Cilene Meinberg Franco e aprovada pela comissão julgadora em 15 de Setembro de 2006.

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'Liliane', is written above a horizontal line. To the right of the signature, there is a small, separate handwritten mark that looks like a checkmark or a stylized '1'.

Orientador

**Dedico este trabalho a todo amor e união de
minha família (mãe, Fer e Ci), que foram
fundamentais para a conclusão desta tese.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por mais esta oportunidade de ampliar meus estudos e conhecimentos, e também por ter colocado em meu caminho pessoas maravilhosas que contribuíram de alguma forma para a conclusão deste trabalho, sendo algumas imprescindíveis de serem lembradas neste relato.

À minha mãe, Graça, eu agradeço imensamente pela confiança, educação e amor depositados em mim dia a dia. Aos meus irmãos, Fernando e Cibele, por todo apoio, carinho e forte presença em mais este momento da minha vida. Ao meu pai (*in memoriam*) pela constante presença em meu coração e pela luz de cada dia.

À Prof Liliane, minha eterna gratidão, pela confiança depositada em mim desde o primeiro momento, pela paciência e dedicação que conduziu com maestria este projeto científico.

Às minhas avós, Antonieta e Iolanda, agradeço pelas palavras de conforto quando necessárias e, principalmente pelas constantes orações enviadas a mim.

A todos da minha família, em especial, as minhas tias Bia, Cida e Cristina, pela amizade, força e vibração positiva.

Aos amigos que dividiram comigo todos os momentos que passei durante a realização deste trabalho, longe ou perto, sempre me dando força e apoio para enfrentar os obstáculos. Aos companheiros do LASSPQ, meu enorme obrigada, por todos momentos de descontração e discussão dos trabalhos envolvidos. Também agradeço ao meu cunhado e amigo, Humberto, pelos conselhos pessoais e profissionais. Às minhas grandes amigas da FAENQUIL (e do coração!), que apesar da distância, de alguma forma estão presentes em minha vida, contribuindo com palavras e boas risadas, em especial à Cecília, pelo carinho e companheirismo dedicados ao longo destes anos.

Agradeço também aos professores que aceitaram participar da Banca Examinadora desta Tese, e aos professores e funcionários da UNICAMP, em especial ao pessoal da secretaria da Pós Graduação da FEQ.

Por fim, agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro concedido para a realização deste trabalho científico.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável (...), para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”

(Albert Einstein)

RESUMO

Iniciadores monofuncionais são largamente utilizados em polimerizações via radical livre. Muitas vezes, na busca de maiores produtividades, utilizam-se temperaturas de operação mais elevadas e/ou maiores concentrações iniciais de iniciador, que por consequência, geram polímeros com pesos moleculares mais baixos. O uso de iniciadores difuncionais permite o aumento da produtividade sem a redução no peso molecular do produto final, o que pode ser uma característica desejável. A pesquisa com iniciadores difuncionais é atual e de grande interesse industrial. O objetivo deste trabalho é analisar o efeito da funcionalidade do iniciador, no caso mono e difuncional, sobre a polimerização via radical livre, considerando como caso estudo um polímero linear, o poliestireno, e um ramificado, o poli (acetato de vinila). Para isso, foram feitas, experimentalmente, reações de polimerização em ampolas de vidro (polimerização em massa), com o iniciador monofuncional (Luperox TBEC) e o difuncional (Luperox 531). Foram analisados também o efeito da temperatura de polimerização e a concentração de iniciador. Também neste trabalho é apresentado um estudo estatístico através de um *Planejamento Fatorial*, a fim de analisar o efeito das variáveis temperatura e concentração de iniciador na polimerização do estireno com iniciador difuncional. Observou-se, tanto para o estireno como para o acetato de vinila, que quando utilizado o iniciador difuncional é possível obter conversões maiores, sem alterar o peso molecular médio mássico e numérico, sendo que em alguns casos pode-se até obter um aumento no peso molecular. O uso de iniciador difuncional é também mais viável economicamente, pois apresenta melhores resultados frente ao monofuncional, mesmo quando utilizado em concentrações ou temperaturas menores do que as utilizadas com o iniciador monofuncional. É importante salientar o caráter inovador desta pesquisa, já que não foram encontrados, em literatura aberta, dados experimentais da polimerização do acetato de vinila (ou outro monômero que produza ramificações de cadeia longa) utilizando iniciadores difuncionais.

Palavras-chave: polimerização, iniciador difuncional, iniciador monofuncional, polímero linear, polímero ramificado.

ABSTRACT

Monofunctional initiators are extensively utilized in free radical polymerization. In order to increase productivity, higher temperature or higher initial initiator concentration are used, therefore polymers with lower molecular weights are obtained. Bifunctional initiators increase the polymerization rate without decreasing the average molecular weight and this can be desirable. They are an important issue to be investigated and are of great interest to industries. The objective of this work is to analyze the effect of the functionality of the initiator, by using mono and bifunctional, in free radical polymerization, for linear polymer (poly styrene) and branched polymer (poly(vinyl acetate)). Polymerizations were experimentally performed in glass ampoules (bulk polymerization) using both mono- (Luperox TBEC) and bi- (Luperox 531) functional initiators. The effects of temperature and initiator concentration were also analyzed for various polymerization conditions. This work includes a statistical study using the factorial design to analyze the effect of temperature and initiator concentration in styrene polymerization with bifunctional initiator. It is observed in this study, that high conversions with no effect in the molecular weight of the dead polymer can be achieved using bifunctional initiators in the polymerization of styrene and vinyl acetate. In many cases, it is possible to obtain higher molecular weights. Bifunctional initiator can also be used to provide reduction costs to initiators. They showed better results than the monofunctional initiator when lower concentration or temperature lower were utilized.

Keywords: polymerization, bifunctional initiator, monofunctional initiator, linear polymer, branched polymer

NOMENCLATURA

Latinas

A	Constante de Arrhenius, m^3/s
CTA	Molécula de agente de transferência de cadeia
[CTA]	Concentração de CTA, $kmol/m^3$
E	Energia de ativação da dissociação do iniciador, $kJ/kmol$
f	Eficiência do iniciador, adimensional
I	Molécula de iniciador
[I]	Concentração de iniciador, $kmol/m^3$
k_{ia}	Constante da taxa da iniciação térmica, $m^6/kmol^2.s$
k_{i0}	Constante para o cálculo da constante da taxa da iniciação térmica, $m^6/kmol^2.s$
k_1	Constante da taxa de geração de radical primário advindo do radical inicial convencional (regular), $m^3/kmol.s$
k_2	Constante da taxa de geração de radical primário advindo do radical inicial com uma dupla ligação de oxigênio (radical não decomposto), $m^3/kmol.s$
k_d	Constante da taxa de decomposição do peróxido monofuncional, s^{-1}
k_{d1}	Constante da taxa de decomposição do peróxido difuncional original, s^{-1}
k_{d2}	Constante da taxa de decomposição do radical com peróxido não decomposto, s^{-1}
k_{fr}	Constante da taxa de transferência de cadeia para molécula pequena “T” (T pode ser, S, M, CTA, Z), $m^3/kmol.s$
k_p	Constante da taxa de propagação (efeito difusional), $m^3/kmol.s$
k_{p0}	Constante da taxa de propagação (efeito químico), $m^3/kmol.s$

k_{fp}	Constante da taxa de transferência de cadeia para polímero, $m^3/kmol.s$
k_p^*	Constante da taxa de reações com produção de LCB trifuncional, $m^3/kmol.s$
k_p^{**}	Constante da taxa de reações com produção de LCB tetrafuncional, $m^3/kmol.s$
k_t	Constante da taxa de terminação (efeito difusional), $m^3/kmol.s$
k_{tc}	Constante da taxa de terminação por combinação, $m^3/kmol.s$
k_{td}	Constante da taxa de terminação por desproporcionamento, $m^3/kmol.s$
$[M]_0$	Massa inicial de Monômero, $kmol/m^3$
M	Molécula de monômero
M_w	Peso molecular, $kg/kmol$
$\overline{M}_w$	Peso molecular médio mássico, $kg/kmol$
$\overline{M}_n$	Peso molecular médio numérico, $kg/kmol$
P_r	Molécula de polímero morto
$\tilde{P}_r$	Molécula de polímero morto com um peróxido não decomposto
$\tilde{\tilde{P}}_r$	Molécula de polímero morto com dois peróxidos não decompostos
$[P]$	Massa de polímero formado
R_p	Taxa de polimerização, $kmol/s.m^3$
R_i	Taxa de iniciação sem o peróxido não-decomposto, $kmol/s.m^3$
R_m^*	Radical inicial
$\tilde{R}_m^*$	Radical inicial com um peróxido não decomposto
R_r^*	Radical regular (convencional), $r \geq 1$
$\tilde{R}_r^*$	Macrorradical com um peróxido não decomposto ($r \geq 1$)
R_s^*	Radical regular (convencional), $s \geq 1$

$\tilde{R}_s^{\bullet}$	Macrorradical com um peróxido não decomposto ($s \geq 1$)
t	Tempo, s
T	Temperatura de reação, K
T*	Radical de uma molécula pequena, pode ser S, M, CTA, Z
X	Conversão de monômero, adimensional

Subscritos

in	inicial
I	Iniciador
M	Monômero
P	Polímero
r	Comprimento da cadeia
s	Comprimento da cadeia
T	T pode ser S, M, CTA, Z

Abreviações

BPO	Iniciador monofuncional; Peróxido de Benzoíla
CTA	Agente de Transferência de Cadeia
D162	Iniciador difuncional D-162 (TBPCC); 1,4-di (t-butil-peroxicarbo) ciclohexano~
L-118	Iniciador difuncional Luperox 118; (2,5-dimetil-2,5-bis(benzoil peróxido)
L256	Iniciador difuncional Luperox 256; 2,5-dimetil-2,5-di (etil hexanoil peroxi) hexano
L331	Iniciador difuncional Luperox 331; 1,1 di- (t-butilperoxi) ciclohexano

L53I	Iniciador difuncional Luperox 531; 1,4-bi(t-butil-carboperóxido)ciclohexano
GL	Graus de Liberdade
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
MQ	Média Quadrática
MQ_{faj}	Média Quadrática devido à falta de ajuste
MQ_R	Média Quadrática devido à regressão
MQ_r	Média Quadrática devido aos resíduos
MWD	Distribuição do Peso Molecular
PDI	Polidispersidade
QSS	Estado Pseudo-Estacionário
SQ	Soma Quadrática
SQ_{faj}	Soma Quadrática devido à falta de ajuste
SQ_R	Soma Quadrática devido à regressão
SQ_r	Soma Quadrática devido aos resíduos
TBEC	Iniciador monofuncional; Tert-butilperóxido-2-etihexil carbonato

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1. Importância e Justificativa	1
2. Conceitos Gerais sobre Polímeros	5
2.1. Polímeros	5
2.1.1. Peso Molecular	5
2.1.2. Arquitetura Molecular	7
2.2. Polimerização	8
2.2.1. Introdução	8
2.2.2. Iniciação	9
2.2.3. Propagação	10
2.2.4. Terminação	12
2.3. Cadeias Ramificadas	13
2.3.1. Introdução	13
2.3.2. Reações que Formam Polímeros com Duplas Ligações	14
2.3.3. Reações que Produzem Ramificações	15
2.4. Reações de Transferência de Cadeia	18
2.5. Efeito Difusional	19
2.5.1. Introdução	19
2.5.2. Controle Difusional	19
3. Iniciadores Difuncionais – Conceitos Gerais e Revisão Bibliográfica	23
3.1. Conceito Geral	23
3.2. Polimerização Via Radical Livre com Iniciadores Difuncionais – Mecanismo	25

3.3.Revisão Bibliográfica	29
3.3.1. Polímeros Lineares	30
3.3.2. Polímeros Ramificados	35
4. Materiais e Métodos	37
4.1.Materiais	37
4.1.1. Reagentes	37
4.1.2. Equipamentos	38
4.2.Metodologia	38
4.2.1. Purificação do Monômero	38
4.2.2. Polimerização	40
4.3.Caracterização do Polímero Obtido	42
4.3.1. Análise Gravimétrica	42
4.3.2. Cromatografia de Permeação em Gel	43
4.4.Escolha das Condições Operacionais para a Polimerização	44
5. Resultados e Discussão	47
5.1.Polímero Linear	47
5.1.1. Efeito do Tipo de iniciador	48
5.1.2. Efeito da Temperatura de Polimerização	55
5.1.3. Efeito da Concentração de Iniciador	58
5.2.Polímero Ramificado	62
5.2.1. Efeito do Tipo de Iniciador	62
5.2.2. Efeito da Temperatura de Polimerização	66
5.2.3. Efeito da Concentração de Iniciador	69
6. Planejamento Experimental	73

6.1.Considerações iniciais	73
6.2.Caso Estudo	74
6.2.1. Análise dos Resultados Obtidos através do Planejamento Fatorial	75
6.2.2. Análise de Superfícies de Respostas e Curvas de Nível	83
 7. Conclusões e Considerações Finais	 87
 Referências Bibliográficas	 89

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Importância e Justificativa

A polimerização via radical livre utilizando iniciadores químicos é muito utilizada em indústrias poliméricas. Para conseguir um aumento da produtividade, empregam-se comumente estratégias operacionais, como o aumento da temperatura e/ou a adição de uma quantidade maior de iniciador. Essas rotas levam à redução do peso molecular do polímero formado, já que ambas estratégias propiciam um aumento na taxa de iniciação, gerando um aumento na quantidade de radicais que vão competir com a mesma quantidade de monômero na etapa de propagação, o que leva à formação de um número maior de cadeias poliméricas, só que de menor comprimento.

Os iniciadores monofuncionais possuem possibilidades limitadas no aumento da taxa de polimerização através do aumento da taxa de iniciação e, assim, há a necessidade de otimizar a concentração de iniciador para manter a distribuição de peso molecular desejada.

Na década passada, a descoberta dos conceitos sobre essas limitações trouxe a introdução comercial de um composto diperóxido, para ser usado como iniciador difuncional em polimerização via radical livre, tomando-se uma alternativa para aumentar a produtividade de alguns processos de polimerização.

Uma importante característica dos iniciadores difuncionais é que, nas polimerizações via radical livre, estes iniciadores sofrem uma sequência de decomposições que geram continuamente radicais com grupos funcionais não decompostos, permitindo várias iniciações e reiniciações, o que leva a um aumento da velocidade da reação sem a redução do peso molecular do polímero formado. As vantagens práticas de utilizar-se os iniciadores difuncionais na indústria polimérica são, por exemplo, a produção de polímeros com peso molecular significativamente elevado, distribuição de peso molecular estreita e altas conversões. Além dessas vantagens, o tempo de reação pode ser reduzido sem necessitar a modificação no projeto do reator. Estas características são as principais

motivações que levaram instituições de pesquisa e indústrias à investigarem o comportamento destes diperoxídeos.

Pesquisas na área de peróxidos difuncionais foram feitas por diversos pesquisadores tais como Dumitriu et al. (1983), Onen e Yagci (1990), Pirma e Chou (1979) e Simionescu et al. (1990). Em particular, Suyama et al. (1992), Drumright et al. (1993a, 1993b) e Dais et al. (1993) fizeram um trabalho detalhado da decomposição do iniciador difuncional 1-1-di-(t-butilperóxido) ciclohexano, para polimerização de estireno.

Embora tenham sido obtidos resultados promissores com as pesquisas para o estireno, nenhuma generalização pode ser feita sem um estudo mais detalhado com outros tipos de monômeros. O mecanismo da reação de polimerização está diretamente relacionado ao efeito que o iniciador terá na taxa de reação e no peso molecular do produto final, assim como na estrutura polimérica, em termos de ramificações das cadeias. Não foram encontradas pesquisas sobre iniciadores difuncionais para polimerização de monômeros que apresentem reações de transferência de cadeia para o polímero (que iriam gerar ramificações de cadeia longa), como é o caso do acetato de vinila, por exemplo, e diversos outros homo e copolímeros.

Vários estudos têm mostrado diferentes maneiras de obter um melhoramento da produtividade, baseando-se nos iniciadores difuncionais. González et al. (1996) retratam um estudo da polimerização em massa do estireno com misturas de iniciadores mono e difuncionais, e mostram seu efeito na taxa de polimerização e no peso molecular médio. Pesquisas também apresentam a polimerização via radical livre do estireno com iniciadores multifuncionais, que além de aumentar a produtividade são capazes de gerar ramificações nas moléculas dos polímeros, graças à estrutura do fragmento do iniciador gerado, como reportado em Fityani-Trimmi et al (2003).

O objetivo deste trabalho é analisar o efeito da funcionalidade do iniciador, através de um estudo que abordará experimentalmente a polimerização via radical do estireno (que gera um polímero linear) e do acetato de vinila (que gera um polímero ramificado) usando iniciadores mono (no caso, o iniciador Luperox TBEC - Tert-butilperóxido-2-etihexil carbonato) e difuncional (Luperox L531 - 1,4-bi(t-butil-carboperóxido)ciclohexano). Não foram encontrados em literatura estudos que envolvam o acetato de vinila com iniciadores

difuncionais, portanto, esta pesquisa contribuirá para o entendimento dos efeitos deste tipo de iniciador em polímeros ramificados.

Também será apresentada uma análise estatística, utilizando um planejamento fatorial, tendo como caso estudo, a polimerização do estireno com o iniciador L 531 (difuncional). Assim, será possível analisar o efeito das variáveis, temperatura de polimerização e concentração de iniciador, sobre as seguintes respostas: tempo, pesos moleculares médios mássico e numérico, sendo essas respostas referentes ao ponto onde obteve conversão 71%.

CAPÍTULO 2

CONCEITOS GERAIS SOBRE POLÍMEROS

2.1. Polímeros

Atualmente no mercado há uma enorme variedade de tipos de polímeros, derivados de diferentes compostos químicos. Existe várias aplicações para os polímeros, sendo cada polímero mais indicado para uma ou mais aplicações dependendo de suas propriedades físicas, mecânicas, elétricas, óticas, etc. Os tipos de polímeros mais consumidos atualmente são os polietilenos, poliestirenos, polipropilenos, poliéster, poliuretanos e poliacetatos. A cadeia de polímero é gerada através da polimerização de um composto químico. Este composto é definido como *Monômero*. O polímero pode ser um *Homopolímero* se contiver um único tipo de monômero em sua estrutura ou um *Copolímero* se contiver dois ou mais. Para se calcular o tamanho da cadeia polimérica utiliza-se o *Grau de Polimerização*, *DP* (*Degree of Polymerization*). Ele consiste no número de unidades monoméricas presentes na molécula do polímero e é dado por:

$$DP = M_{W \text{ pol}} / M_{W \text{ mon}} \quad (2.1)$$

Onde,

M_W é o peso molecular.

2.1.1. Peso Molecular

Durante a polimerização, uma grande quantidade de monômeros vai se adicionando e formando cadeias de diferentes comprimentos. A *Distribuição de Pesos Moleculares* possibilita calcular pesos moleculares médios já que tem-se vários tamanhos de cadeia, não sendo possível calcular um valor único e definido.

O valor para o peso molecular médio deve ser calculado baseado numa média de pesos moleculares da distribuição (Figura2.1).

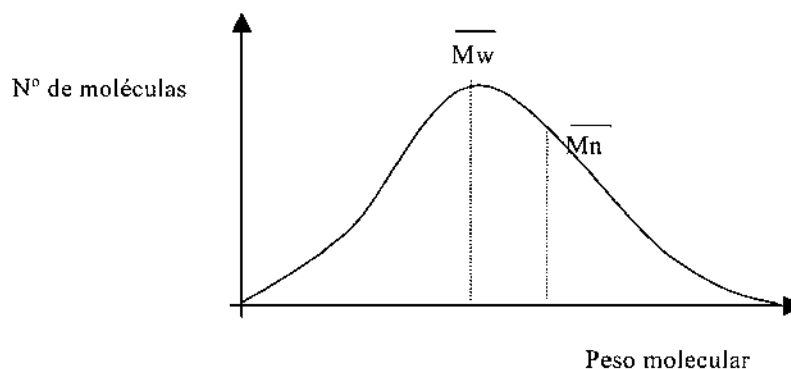


Figura 2.1. Distribuição de pesos moleculares e representação dos pesos moleculares médios (Fernandes e Lona, 2002)

Abaixo, seguem os cálculos das medidas principais e mais utilizadas:

$\overline{M}_n$ – *Peso Molecular Médio Numérico:*

$$\overline{M}_n = \frac{\text{Peso Total do Polímero}}{\text{nº Total de Moléculas de Polímero}} \quad (2.2)$$

$\overline{M}_w$ – *Peso Molecular Médio Ponderal ou Médio Mássico:*

$$\overline{M}_w = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\text{Peso Total}} = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \sum w_i M_i \quad (2.3)$$

Onde,

c_i é o peso total das moléculas de comprimento de cadeia i

M_i é o peso do polímero de comprimento de cadeia i

w_i é a fração mássica das moléculas de comprimento i

Z – *Polidispersidade do Polímero:*

$$Z = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.4)$$

Onde,

Z caracteriza a amplitude da distribuição dos pesos moleculares.

As propriedades mecânicas e o comportamento do polímero são altamente dependentes do tamanho médio e da distribuição de comprimentos das cadeias. Embora a estrutura química do polímero seja igual, pesos moleculares diferentes podem mudar completamente as suas propriedades, sejam elas físicas, químicas, mecânicas, térmicas, reológicas, de processo ou outras. Por isso, os polímeros são caracterizados principalmente por seu peso molecular. Tanto o peso molecular quanto a sua distribuição são determinados pelas condições operacionais da reação, isto é, diferentes condições operacionais produzirão polímeros com diferentes pesos moleculares médios.

Pode-se concluir, então, que para inovar e competir no mercado, as indústrias devem ter conhecimento de como o peso molecular influencia as propriedades finais do polímero e ter tecnologia para controlar o peso molecular do polímero durante o processo de polimerização.

2.1.2. Arquitetura Molecular

Assim como o peso molecular médio, a arquitetura molecular do polímero e sua conformação vão influenciar as propriedades dos polímeros. Existem três tipos principais de arranjos: linear, ramificado e rede.

Os polímeros lineares possuem monômeros ligados a somente dois outros monômeros. Podem existir ramificações pequenas, que são parte da própria estrutura do monômero. Como exemplo, tem-se o poliestireno e o polimetilmetacrilato.

Os polímeros ramificados possuem monômeros que podem se ligar em mais de dois monômeros. As ramificações não são da estrutura do monômero. Como exemplo, tem-se o poliacetato de vinila e polietileno.

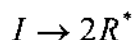
Os polímeros em rede (*crosslinked*) possuem ramificações que se interconectam formando um polímero com peso molecular infinito (quando o seu valor é maior que o valor máximo de um equipamento de análise).

2.2. Polimerização

2.2.1. Introdução

O ciclo de vida dos polímeros resume-se em três estágio: iniciação, propagação e terminação.

Na iniciação, uma molécula de iniciador se decompõe formando dois (ou mais) radicais livres. Nas fórmulas, o símbolo $\cdot$ representa um elétron.



Onde,

I : iniciador

R : radical livre

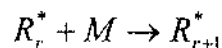
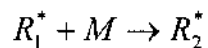
Estes radicais livres, por sua vez, irão reagir com as moléculas de monômero presentes no meio reacional.



Onde,

M : monômero

Os radicais contendo moléculas de monômeros em suas estruturas continuam a reagir com outras moléculas de monômeros, fazendo com que a cadeia de radical livre cresça.

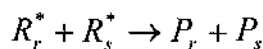
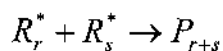


Onde,

R_1 é o radical livre com comprimento de cadeia = 1

R_r é o radical livre com comprimento de cadeia = r

A propagação da cadeia do radical livre continua até que dois radicais se encontrem e reajam entre si, terminando com o crescimento das duas cadeias de radicais livres (terminação) e formando uma ou duas moléculas de polímero.



Onde,

P_r polímero com comprimento de cadeia = r

Estas são as etapas básicas pelas quais os polímeros passam, porém outras reações podem ocorrer entre os radicais livres e os outros elementos presentes no meio reacional (monômeros, solvente, agentes de transferência de cadeia, polímeros, impurezas), como será abordado em seguida.

2.2.2. Iniciação

Nesta etapa ocorre a formação dos radicais livres que irão crescer e se tornar moléculas de polímero. Portanto é uma etapa muito importante do processo, pois, será determinante no número de moléculas de polímero que será formado e também refletirá no peso molecular médio do polímero.

Quanto maior a taxa de iniciação, maior a quantidade de radicais livres presentes no meio reacional, o que significa uma maior taxa de polimerização, pois haverá um maior número de radicais consumindo monômero. Se existe uma grande quantidade de radicais competindo por monômero, então as moléculas de monômero disponíveis serão divididas entre um maior número de radicais e conseqüentemente, o peso molecular do polímero será menor.

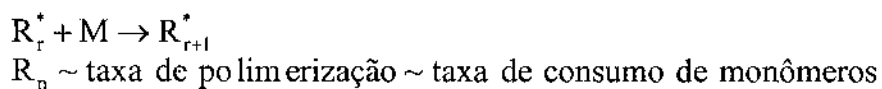
Existem três tipos de iniciação: química, térmica e por radiação. Na iniciação química, uma molécula de iniciador se decompõe formando dois ou mais radicais livres. Na iniciação térmica, quando em altas temperaturas, os monômeros reagem entre si para formar radicais livres. Na iniciação por radiação, o meio reacional é exposto a raios UV, raios gamma ou raios elétricos que fornecerão energia suficiente para um iniciador ou monômero se excitar a ponto de formar um radical livre.

Os fatores que influenciam na taxa de iniciação são: tipo de iniciação (química, térmica ou radiativa), concentração de iniciador ou intensidade de radiação e temperatura.

2:2.3. Propagação

Na etapa de propagação, os radicais reagem com as moléculas de monômero fazendo com que o comprimento da cadeia do radical livre aumente.

A taxa de propagação será proporcional à taxa de consumo de monômero e proporcional à taxa de produção de polímero.



A reação de propagação consiste da reação de um monômero com um radical livre e, portanto, dependerá da concentração destes dois elementos no meio reacional.

$$R_p = +k_p[M].[R^*] \quad (2.5)$$

Onde,

k_p constante de propagação

R_p taxa de polimerização

$[M]$ concentração de monômero

$[R^*]$ concentração de radicais livres

Os radicais livres são criados pela reação de iniciação e desaparecem devido à reação de terminação. A taxa de propagação não altera o número de radicais livres. Assim o balanço de radicais no sistema será dado pela equação:

$$\frac{1}{V} \frac{d[R^*]}{dt} = R_i - R_t \quad (2.6)$$

Onde,

R_i : taxa de iniciação

R_t : taxa de terminação

V: volume do reator

T: tempo

Se o QSS (estado quasi-estacionário) for aplicado aos radicais, assume-se que não haverá acúmulo de radicais livres no sistema e as taxas de iniciação e terminação serão iguais. A taxa de iniciação para um sistema usando iniciadores químicos é dada pela taxa de decomposição do iniciador, que se decompõe formando dois radicais livres (no caso de iniciadores monofuncionais); e a taxa de terminação é dada pela taxa pela qual os radicais reagem formando moléculas de polímero:

$$R_i = 2.f.k_d.[I] \quad (2.7)$$

$$R_t = k_t.[R^*]^2 \quad (2.8)$$

Onde,

f = eficiência do iniciador

k_d = constante de decomposição do iniciador

k_t = constante de terminação

[I] = concentração de iniciador

Se o QSS é assumido, as taxas de iniciação e terminação podem ser igualadas e a concentração total de radicais presentes no sistema pode ser isolada:

$$[R^*] = \left(\frac{2.f.k_d.[I]}{k_t} \right)^{0.5} \quad (2.9)$$

Substituindo a equação da concentração total de radicais na taxa de propagação, obtemos uma nova equação para a taxa de propagação:

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{2.f.k_d.[I]}{k_t} \right)^{0.5} \quad (2.10)$$

A equação acima mostra que a taxa de propagação não é apenas dependente da constante de propagação e da concentração de monômero, mas também da quantidade de iniciador e da taxa de decomposição do iniciador e da taxa de terminação.

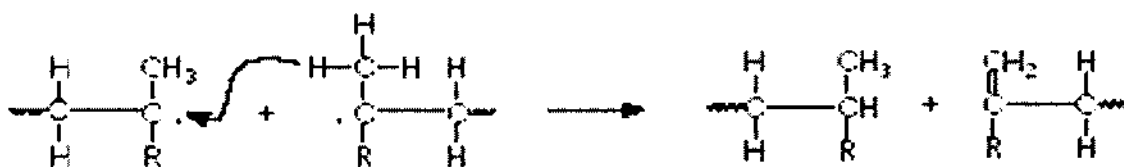
A eficiência do iniciador (f) é um parâmetro usado na modelagem de sistemas de polimerização, que indica qual a fração de radicais gerados pelo iniciador que irão participar do crescimento de cadeias de polímeros. É necessário considerar este parâmetro, pois alguns radicais gerados pela decomposição do iniciador se recombinam e não formam cadeias de polímero. O valor da eficiência varia de 0 a 1.

2.2.4. Terminação

A forma mais simples de terminação nas reações de polimerização é a terminação bimolecular, onde dois radicais se encontram e reagem formando uma ou duas moléculas de polímero.

Na terminação por combinação, dois radicais reagem formando uma ligação simples nas posições onde se encontravam os radicais. Como resultado da reação haverá a formação de uma única molécula de polímero. A terminação por combinação é uma reação típica dos estirênicos.

Na terminação por desproporcionamento, um dos radicais captura um dos hidrogênios do segundo radical. O hidrogênio transferido irá formar uma ligação simples no primeiro radical, enquanto que o segundo radical livre ficará temporariamente com dois radicais na molécula que se tornam uma ligação dupla terminal. A terminação por desproporcionamento é uma reação típica dos acrilatos.



A constante global de terminação será a soma das constantes de terminação por combinação e por desproporcionamento. Temperaturas mais altas favorecem a terminação por desproporcionamento, pois a liberação de um átomo de hidrogênio de uma molécula para outra é facilitada.

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (2.11)$$

Onde,

k_{tc} = constante de terminação por combinação

k_{td} = constante de terminação por desproporcionamento

A constante de terminação é altamente dependente do tamanho da cadeia do radical. Conforme a conversão de monômero aumenta, maior será a quantidade de moléculas de polímero presente no meio reacional. Esta maior concentração de polímero na mistura diminui o espaço disponível para a movimentação dos radicais, dificultando o encontro de dois radicais para haver a terminação. Consequentemente, a taxa de terminação diminui em muitas ordens de grandeza (entre 10^5 e 10^8 vezes).

Se a taxa de terminação diminui, o número de radicais presentes no meio reacional irá aumentar consideravelmente (entre 100 a 10000 vezes, vide eq. 2.9 e 2.10). O maior número de radicais no meio irá aumentar o consumo de monômero e consequentemente a taxa de propagação irá aumentar. Este efeito é conhecido como *autoaceleração*.

Em geral, pode-se dizer que uma polimerização é mais rápida do que a outra quando:

$$\left(\frac{k_p}{k_t^{0,5}} \right)^I > \left(\frac{k_p}{k_t^{0,5}} \right)^{II} \quad (2.12)$$

Finalmente, se a análise resultar em valores entre 1,3 a 1,8 então a terminação ocorre em parte por combinação e em parte por desproporcionamento.

2.3. Cadeias Ramificadas

2.3.1. Introdução

A ramificação da cadeia ocorre quando um radical livre reage com um polímero já terminado ou quando dois radicais internos reagem entre si.

A reação de um radical livre com um polímero ocorre ou com uma dupla ligação

da cadeia do polímero, ou pela abstração de um hidrogênio menos estável presente na cadeia do polímero. Muitas vezes a reação ocorre com polímeros que têm uma dupla ligação (terminal ou interna), pois estas são menos estáveis do que as ligações simples, e portanto há uma maior facilidade de um radical reagir com um polímero que tem uma dupla ligação quebrando esta ligação.

Uma ramificação é considerada longa se ela tem comprimento suficiente para afetar as propriedades reológicas do polímero. Em geral este comprimento é de 180 carbonos.

2.3.2. Reações que Formam Polímeros com Duplas Ligações

Reações de Transferência de Cadeia para Monômero:

Quando uma molécula de monômero reage com um radical livre, haverá a formação de uma molécula de polímero e um radical monomérico que contém uma dupla ligação. Este radical monomérico irá se propagar e ao ser terminado irá gerar uma molécula de polímero com uma dupla ligação terminal (Figura 2.2).

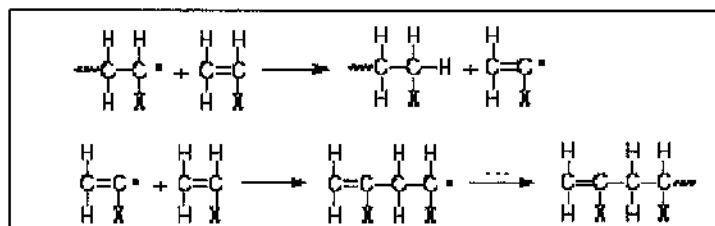


Figura 2.2. Reação de transferência de cadeia para monômero (Fernandes e Lona, 2002)

Reações de Terminação por Desproporcionamento:

Quando dois radicais terminam por desproporcionamento, haverá a formação de um polímero com uma dupla ligação terminal e um polímero sem dupla ligação terminal (Figura 2.3).

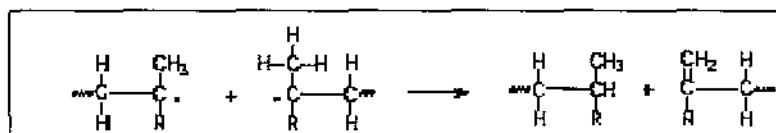


Figura 2.3: Reação de terminação por desproporcionamento (Fernandes e Lona, 2002)

2.3.3. Reações que Produzem Ramificações:

As reações que produzem ramificações, em geral, ocorrem no final da polimerização quando a concentração de monômero diminui e a concentração de polímero aumenta e consequentemente, as ligações duplas dos polímeros começam a competir pelos radicais livres no meio reacional. As reações que formam ramificações são favorecidas por altas temperaturas e altas concentrações de polímero.

Transferência de Cadeia para o Polímero:

O radical livre pode abstrair uma molécula de hidrogênio de um polímero produzindo uma nova molécula de polímero e um novo radical livre que tem um centro ativo interno, localizado no ponto onde o átomo de hidrogênio foi abstraído. A propagação deste radical irá gerar uma ramificação longa trifuncional (Figura 2.4).

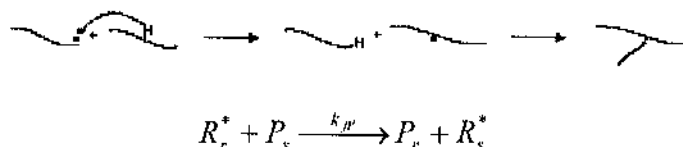


Figura 2.4: Reação de transferência de cadeia para o polímero (Fernandes e Lona, 2002)

Reação com uma Ligação Dupla Terminal do Polímero:

O radical livre pode reagir com uma dupla ligação terminal de um polímero produzindo um novo radical livre que tem um centro ativo interno localizado no ponto onde havia a ligação dupla. A propagação do radical irá gerar uma ramificação longa trifuncional (Figura 2.5).

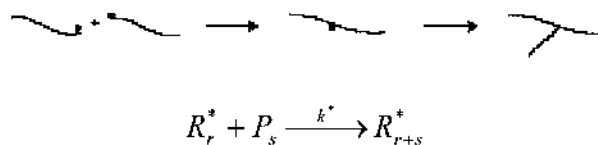


Figura 2.5: Reação com uma ligação dupla terminal do polímero (Fernandes e Lona, 2002).

A taxa de reação com ligações dupla terminais é, em geral, maior em conversões baixas e moderadas e diminui quando a conversão aumenta. Isto ocorre porque em altas conversões as cadeias de polímeros ficam mais enroladas e o encontro entre o radical e a dupla ligação terminal fica mais difícil.

Reação com uma Dupla Ligação Interna do Polímero:

O radical livre pode reagir com uma dupla ligação interna de um polímero produzindo um radical livre com um centro ativo localizado no ponto onde havia a dupla ligação interna. A propagação deste radical irá gerar uma ramificação longa tetrafuncional (Figura 2.6).

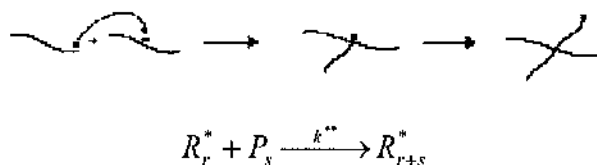


Figura 2.6: Reação com uma dupla ligação interna do polímero (Fernandes e Lona, 2002).

Reação entre dois Radicais Internos:

Dois radicais livres com centros ativos internos podem terminar por combinação para formar um polímero com um *crosslink* tetrafuncional (Figura 2.7).



Figura 2.7: Reação entre dois radicais livres com centros ativos internos (Fernandes e Lona, 2002)

Formação de Redes:

Dois radicais livres trifuncionais podem terminar por combinação e gerar um polímero na forma de rede. Se este polímero contiver duplas ligações internas ou terminais, ele poderá continuar reagindo aumentando o número de ramos (Figura 2.8).

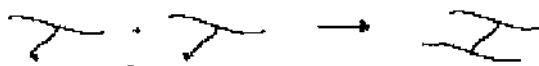


Figura 2.8: Reação entre dois radicais livres com centros ativos internos (Fernandes e Lona, 2002)

A formação de rede aumenta significativamente o peso molecular do polímero, aumentando consequentemente a viscosidade da mistura.

Efeito das Reações no Peso Molecular:

As reações de transferência de cadeia para o polímero, reação com dupla ligação terminal e reação com dupla ligação interna não afetam o número de radicais livres presentes na mistura reacional, porém aumentam o peso molecular do polímero e a dispersão da distribuição de pesos moleculares (Figura 2.9, Fernandes e Lona, 2002).

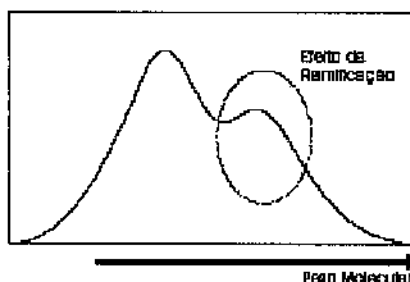
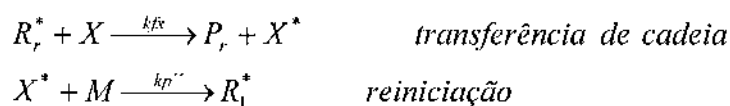


Fig. 2.9: Efeito da transferência de cadeia para o polímero na distribuição de pesos moleculares

2.4. Reações de Transferência de Cadeia

Reações de transferência de cadeia afetam o peso molecular do polímero. A transferência de cadeia ocorre quando o radical abstrai um hidrogênio instável de uma molécula pequena presente no meio reacional. Esta reação de transferência termina com o crescimento da cadeia e transfere o centro ativo (radical) para a molécula que teve seu hidrogênio abstraído. Este novo centro ativo pode propagar formando uma nova molécula de polímero.



Onde,

X: molécula pequena

k_{fx} : constante de transferência de cadeia para X

k_p'' : constante de reiniciação

Exemplos de moléculas pequenas "X" são: monômeros, solventes, CTA (agente de transferência de cadeia).

O CTA não tem nenhum efeito na taxa de polimerização, mas tem o poder de diminuir o peso molecular sendo que sua adição no meio reacional é usada para controlar o peso molecular do polímero.

Alguns CTAs utilizados são: hidrogênio, tetracloreto de carbono, tetrabrometo de carbono.

Alguns monômeros agem como seus próprios agentes de transferência, como é o caso do acetato de vinila.

2.5. Efeito Difusional

2.5.1. Introdução

Antes que dois radicais livres reajam, terminando o crescimento da cadeia, os dois radicais terão que passar por duas etapas: primeiro os dois radicais devem se difundir um para perto do outro e depois eles devem alinhar seus centros ativos para que a reação possa ocorrer. A primeira etapa é denominada de difusão translacional e a segunda etapa é denominada difusão segmental.

Quando a concentração de polímero é pequena, as cadeias de radicais se movem facilmente pelo meio reacional e portanto o processo de terminação é controlado pela difusão segmental. Pode-se então dizer que existe um controle químico da reação.

Conforme a concentração de polímero aumenta, as cadeias de radicais terão uma maior dificuldade de se movimentar por entre as outras cadeias de polímero até encontrar um radical com quem possa reagir, e a difusão translacional irá começar a controlar o processo. Portanto o encontro e conseqüente terminação de radicais se torna mais difícil e a taxa de terminação diminui.

No final da polimerização, quando a conversão é ainda mais alta, o espaço livre para a movimentação do monômero fica muito limitado e a taxa de propagação diminui devido à dificuldade do monômero chegar até o centro ativo do radical.

2.5.2. Controle Difusional

A reação de polimerização pode começar a ser controlada pela difusão dos radicais logo no início da polimerização (10-15% de conversão), quando os radicais começam a sentir dificuldade em se movimentar por entre as macromoléculas presentes no meio reacional. A reação de terminação irá diminuir sensivelmente, e uma vez que a taxa de reação é inversamente proporcional à taxa de terminação (vide equação 2.10), ela irá aumentar rapidamente, causando uma grande autoaceleração da polimerização. Quando a

propagação se torna controlada pela difusão, a taxa de propagação diminui podendo chegar a zero próximo da conversão limite.

Em reações ocorrendo a temperaturas menores do que a temperatura de transição vítrea do polímero (T_g), uma transição para o estado vítreo irá ocorrer com o monômero atuando como um plastificante, levando a taxa de propagação a zero (efeito vítreo). Neste caso, uma conversão limite é atingida num patamar abaixo de 100% de conversão do monômero.

A taxa de reação é dependente das taxas de iniciação e de terminação. As taxas de iniciação e propagação permanecem razoavelmente constantes durante toda a reação e como a taxa de terminação cai, a quantidade de radicais livres no meio reacional irá aumentar, aumentando a taxa de reação.

Efeito do Controle Difusional no Peso Molecular:

A variação nas taxas de terminação (principalmente) e propagação irá afetar o peso molecular do polímero sendo produzido no transcorrer da reação. Sabe-se que a diminuição na taxa de terminação irá aumentar o comprimento de cadeia do polímero e consequentemente haverá a produção de polímeros com pesos moleculares maiores. Quando a taxa de propagação diminui no final da polimerização haverá uma pequena diminuição no peso molecular do polímero sendo formado naquele momento

Efeito do Controle Difusional na Distribuição do Peso Molecular:

A variação do peso molecular no decorrer da polimerização alarga a distribuição de pesos moleculares e a deixa bimodal, devido à produção de um peso molecular baixo no início da reação e de um peso molecular alto no final da reação. A Figura. 2.10 (Fernandes e Lona, 2002) mostra a variação na distribuição de pesos moleculares no decorrer da polimerização.

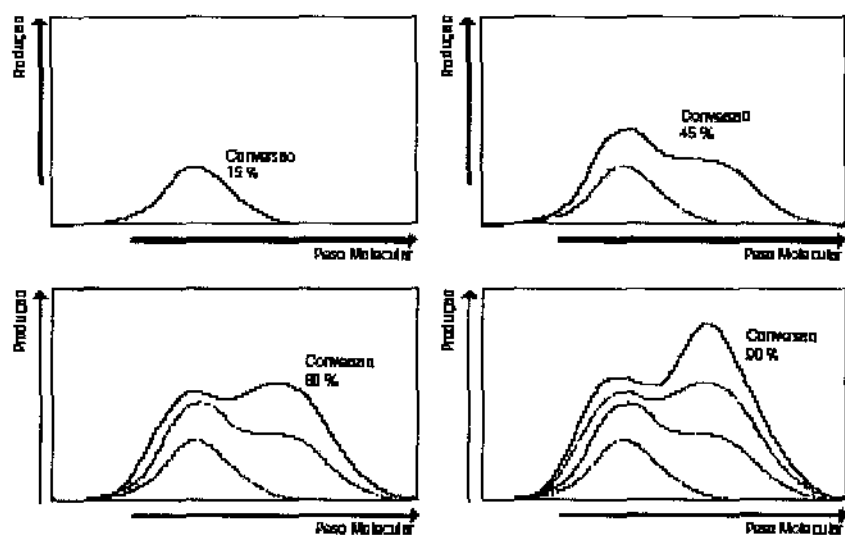


Figura. 2.10. Desenvolvimento da distribuição de pesos moleculares ao longo da reação

No próximo capítulo, também serão vistos alguns conceitos importantes para a compreensão deste trabalho, relativos a peróxidos com funcionalidade superior a um.

CAPÍTULO 3

INICIADORES DIFUNCIONAIS – CONCEITOS GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Conceito Geral

Organo-peróxidos são classificados em três grupos principais: monoperóxido-carbonatos, peroxiésteres e peroxicetais. Por exemplo, a empresa Elf Atochem já desenvolveu mais de 50 diferentes peróxidos em mais de 100 formulações para o uso de indústrias de plásticos (Dhib et al., 2000). Eles são encontrados em diferentes estruturas químicas e se decompõem a diferentes taxas. Monoperóxido-carbonatos são peróxidos monofuncionais, mas a maioria dos peroxiésteres e peroxicetais são peróxidos difuncionais.

Peroxiésteres: Existem cerca de cinco subclasses de peroxiésteres. Esteres di-t-alquil de ácido diperoxidicarboxílico oferecem duas duplas ligações de oxigênio e têm a estrutura representada na Figura 3.1:

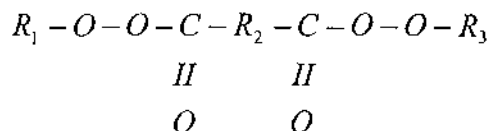


Figura 3.1: Estrutura de um tipo de iniciador peroxiéster

Quando aquecidos, as ligações de oxigênio se quebram em fragmentos de radicais livres. As cinéticas dessas classes de peróxidos estão desenvolvidas e discutidas em Prisyazhnyuk e Ivanchev (1970).

Peroxícetais: Dentre os peroxicetais, os peróxidos t-amil são uma nova família de peróxidos orgânicos recentemente desenvolvida. Devido a sua alta atividade química quando aquecidos, eles são candidatos potenciais para iniciar uma larga gama de

polimerizações. Eles podem gerar polímeros com propriedades desejáveis tais como linearidade de cadeia e estreitamento da distribuição do peso molecular. Para LDPE (polietileno de baixa densidade), os t-amil peróxidos são muito solúveis a altas pressões e oferecem rápida reatividade. Estas duas características são importantes para processos de LDPE. A figura abaixo representa a estrutura dessa classe de peróxidos.

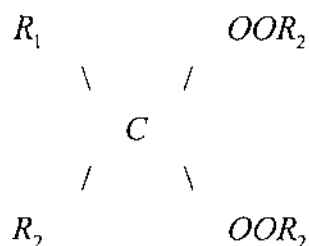


Figura 3.2: Estrutura dos peróxidos de peroxicetal

A Tabela 3.1 apresenta as características dos iniciadores mono e difuncional utilizados neste trabalho. As duas últimas colunas mostram as temperaturas de meia vida para tempo 1 e 10 horas respectivamente.

Tabela 3.1: Iniciadores utilizados neste trabalho

Iniciador (código comercial e nome)	Funcionalidade	Grupo Funcional	Peso Molecular (g/mol)	1 hora $T_{1/2}$ (°C)	10 horas $T_{1/2}$ (°C)
Luperox TBEC:	Mono	Monoperóxido - carbonato	246,343	121	100
Luperox 531:	Di	Peroxicetal	288,423	112	93

As Figuras de 3.3 e 3.4 mostram respectivamente as estruturas dos iniciadores mono (TBEC) e di (Luperox 531) funcional.

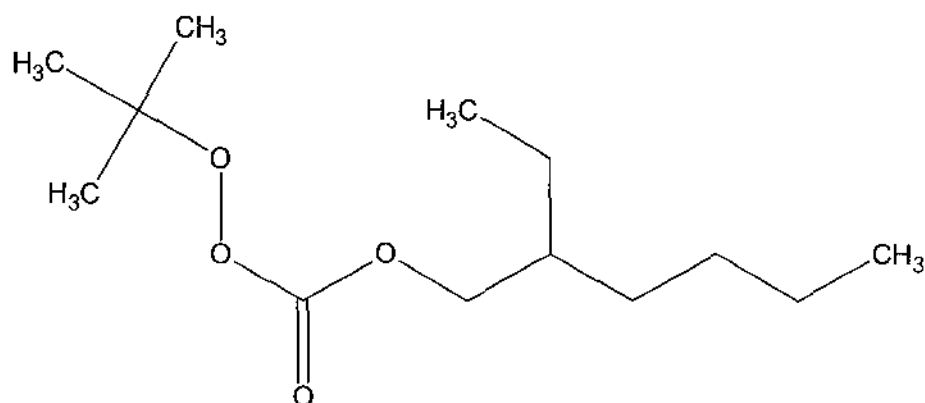


Figura 3.3: Estrutura do iniciador monofuncional TBEC

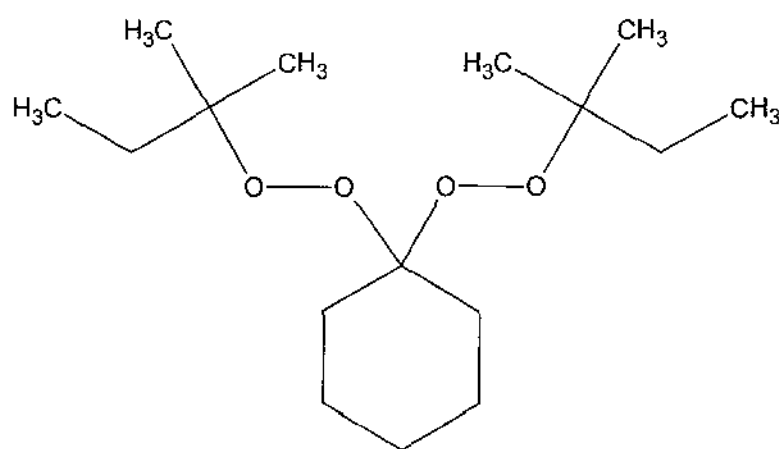


Figura 3.4: Estrutura do iniciador difuncional Luperox 531

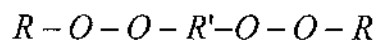
3.2. Polimerização Via Radical Livre com Iniciadores Difuncionais - Mecanismo

Devido à natureza da polimerização via radical livre, não é possível obter taxas de polimerização altas e simultaneamente peso molecular elevado. Uma alternativa para solucionar este problema é utilizar iniciadores com funcionalidade maior que um e controlar a taxa de decomposição dos grupos peróxidos (ligações O-O). Estes iniciadores exibem uma variedade de propriedades que os tornam muito úteis em aplicações de polimerização e copolimerização. Uma importante característica é que na polimerização via radical livre estes iniciadores sofrem seguidas decomposições, que geram continuamente radicais de iniciadores, e portanto permite repetidas iniciações e reiniciações.

Será apresentado um mecanismo cinético simplificado para uma melhor compreensão de como iniciadores difuncionais atuam na polimerização via radical livre,

considerando como caso estudo os monômeros acetato de vinila e estireno e um iniciador difuncional. Baseou-se no mecanismo apresentado por Villalobos et al. (1991).

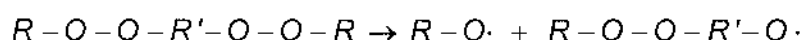
Considere-se a seguinte estrutura química para um iniciador difuncional simétrico:



onde R e R' são grupos de hidrocarbonetos, e $O-O$ são grupos peróxidos.

Os grupos peróxidos da molécula diperoxido podem sofrer ruptura homolítica da ligação $O-O$ com o aumento da energia do sistema, através da temperatura, radiação, etc.

A equação a seguir mostra a homólise primária para uma molécula diperoxido:



A tabela 3.2 representa a nomenclatura que será usada no mecanismo cinético de reação de polimerização.

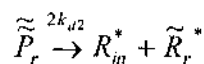
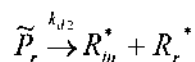
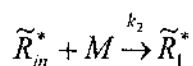
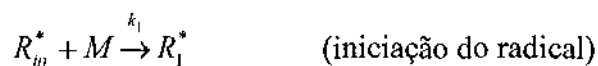
Tabela 3.2.: Espécies Presentes em Polimerizações com iniciadores difuncionais.

Espécies	Estrutura
Iniciador Difuncional	$R-O-O-R'-O-O-R$
R^* (radical)	$R-O-$
P (polímero)	$R-O-\sim\sim\sim-O-R$
$\tilde{R}^*$ (radical com um grupo peróxido não decomposto)	$R-O-O-R'-O-$
$\tilde{P}$ (polímero com um grupo peróxido não decomposto)	$R-O-O-R'-O-\sim\sim\sim-O-R$
$\tilde{\tilde{P}}$ (polímero com dois grupos peróxidos não decompostos)	$R-O-O-R'-O-\sim\sim\sim-O-R'-O-O-R$
Radical com crescimento de cadeia nas duas extremidades	$\sim\sim\sim-O-R'-O-\sim\sim\sim$

Segue o mecanismo cinético:

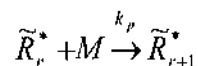
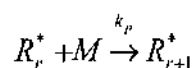
Iniciação:

Pode-se observar que nesta etapa serão gerados dois radicais, sendo que um deles possui um outro grupo peróxido não decomposto ($\tilde{R}^*$), que é o responsável por novas reiniciações.



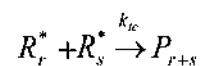
Propagação:

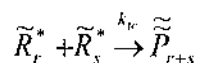
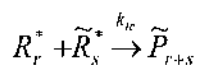
Nesta etapa ocorrerá o crescimento do polímero.



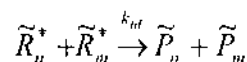
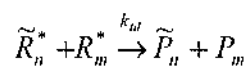
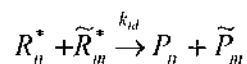
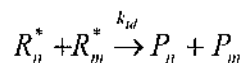
Terminação:

A terminação química pode ocorrer por combinação e desproporcionamento. Para o poli (estireno) tem-se apenas terminação por combinação:



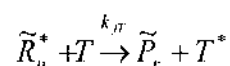
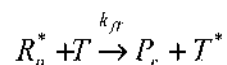


Para o poliacetato de vinila, além da terminação por combinação, haverá também a terminação por desproporcionamento:

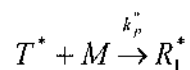


Transferência de Cadeia por Moléculas Pequenas

Escrevendo a reação de uma forma genérica e considerando T como uma molécula pequena (por exemplo monômero, iniciador, solvente, CTA, inibidor ou impureza), tem-se:

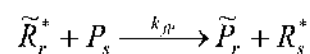
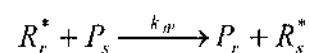


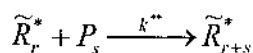
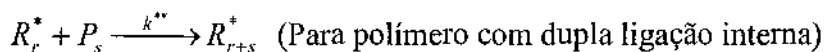
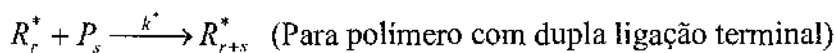
Onde T^* é o radical gerado dessa reação. Ele pode reiniciar uma nova cadeia e propagar.



Transferência de Cadeia para Polímeros

Esta etapa é apenas considerada na polimerização do *acetato de vinila*.





3.3. Revisão Bibliográfica

Nesta seção, será apresentada uma abordagem sucinta de trabalhos de alguns pesquisadores que estudaram a utilização de iniciadores difuncionais na polimerização via radical livre.

Muitos estudos encontrados em literatura mostram o uso de iniciadores difuncionais na produção de polímeros lineares, sendo a maioria deles para o poliestireno. Este polímero tem sido muito estudado já que sua aplicação vem aumentando significativamente nos últimos anos, sendo utilizado em diversas áreas, desde o campo da eletrônica até em embalagens alimentícias.

Para o estireno, foram encontrados alguns trabalhos abordando modelos computacionais a fim de compreender a cinética envolvida nestes sistemas, porém a modelagem determinística não está estritamente ligada ao enfoque dessa pesquisa.

É importante salientar que não foi encontrado em literatura pesquisas experimentais para a polimerização via radical livre para o acetato de vinila com iniciadores difuncionais. Um estudo recente (Machado, 2004) apresentou a modelagem para este tipo de sistema, sendo que este modelo poderá agora ser validado a partir de dados experimentais obtidos neste presente trabalho. Também Krallis et al. (1996), estudaram a polimerização via radical livre em suspensão para o poli(cloreto de vinila) – PVC- (que é um polímero ramificado) com iniciadores difuncionais.

Desta forma, optou-se em fazer um breve resumo dos artigos encontrados que descrevem modelos cinéticos, mas será dada maior ênfase aos trabalhos que abordam experimentalmente a polimerização via radical livre com iniciadores difuncionais, por ser este o foco desta pesquisa.

3.3.1. Polímeros lineares

Villalobos et al. (1991):

Este trabalho mostra um estudo experimental em várias condições de polimerização do estireno com três diferentes iniciadores disponíveis comercialmente. Com isso, analisou-se o efeito da taxa de polimerização sobre o peso molecular e a distribuição de peso molecular.

Altos pesos moleculares, altas taxas de reação, e estreita distribuição de peso molecular foram simultaneamente obtidos utilizando os iniciadores difuncionais. A comparação entre sistemas iniciados monofuncionalmente e sistemas com iniciadores difuncionais mostrou que reações com uma redução no tempo de polimerização de mais de 75% pode ser obtida com iniciadores difuncionais para uma larga faixa de condições sem afetar, significativamente, o peso molecular e a distribuição do peso molecular do produto final.

Também foi desenvolvido um modelo que descreve a cinética da polimerização em massa do estireno com estes iniciadores difuncionais.

Villalobos et al. (1991) utilizaram ampolas de vidro para a polimerização via radical livre do estireno. Utilizou-se como iniciador monofuncional o BPO (Peróxido de benzoila), e os iniciadores difuncionais: D162 (1,4-di (t-butil-peroxicarbo) ciclohexano, Lupersol 256 (2,5-dimetil-2,5-di (ctil hexanoil peroxi) hexano); Lupersol 331 (1,1 di- (t-butilperoxi) ciclohexano).

Determinou-se a conversão por gravimetria e a distribuição do peso molecular foi obtida através de análise em Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC),

Os experimentos foram feitos para os diferentes iniciadores em uma larga faixa de condições como mostra a tabela a seguir:

Tabela 3.3: Condições dos experimentos

Iniciador	Concentração (mol/litro)	Temperatura (°C)
BPO	0,010	90
		105
		120
D-162	0,005	90
	0,010	105
		120
L-256	0,005	80
	0,010	90
		100
L-331	0,005	100
	0,010	115
		130

Primeiramente, foi mostrada uma análise do efeito da temperatura na taxa de polimerização e na distribuição do peso molecular para a polimerização do estireno via radical livre com iniciador monofuncional, no caso o BPO. Com os resultados obtidos, foi possível verificar que para estes iniciadores, ciclos curtos de polimerização não podem ser atingidos com um aumento da temperatura sem afetar a distribuição do peso molecular do produto final, devido à estreita faixa de aplicabilidade desses iniciadores. Como já se sabe, altas taxas de polimerização podem ser alcançadas com o aumento da concentração do iniciador, mas baixos pesos moleculares também são obtidos.

O efeito da temperatura na conversão de monômero e no peso molecular para polimerizações em massa do estireno difuncionalmente iniciadas mostra que o iniciador D-162 apresenta-se como o melhor substituto do BPO. O iniciador D-162 mostrou-se eficiente em uma faixa de temperatura moderada de polimerização (90 à 105°C), já o iniciador L-256 apresentou uma estreita faixa de aplicabilidade por volta de 90 °C, e o L-331 é eficiente para altas temperaturas de polimerização (100 – 130°C).

Com os resultados, foi possível concluir que distribuições estreitas de pesos moleculares podem ser obtidas com iniciadores difuncionais quando as condições da polimerização são devidamente selecionadas para alcançar altas taxas de decomposição do iniciador e, portanto altas taxas de polimerização.

Utilizando-se como referência a síntese do poliestireno com iniciador monofuncional BPO à $[I] = 0,01 \text{ mol/l}$ e 90°C , foi demonstrado que o tempo do ciclo de polimerização pode ser reduzido de 20 a 75% através do uso de iniciadores difuncionais na mesma ou em menor concentração na temperatura adequada de polimerização. Sob estas condições, taxa de polimerização alta, peso molecular alto e estreitas distribuições de peso molecular podem ser alcançadas simultaneamente, para obter produtos finais com o mesmo peso molecular e distribuições até mais estreitas que os sistemas iniciados com monofuncionais.

Yoon e Choi (1992):

Este trabalho mostra a utilização de dois iniciadores bifuncionais simétricos, ou seja, iniciadores que têm energias iguais de ativação dos dois grupos ativos presentes na molécula. O estudo foi realizado em polimerizações em massa em ampolas. Foram estudados os iniciadores difuncionais L-118 (2,5-dimetil-2,5-bis(benzoil peróxido) hexano e L-256 (2,5-dimetil-2,5-bis(2-etil hexanoil peróxido) hexano. Foi assumido que cada grupo peróxido apresenta idêntica energia de decomposição, e que esta é constante ao longo do processo de polimerização. Verificou-se que o L-256 sozinho apresenta altas taxas de polimerização e baixo peso molecular. O L-118 apresenta lenta taxa de polimerização e altos pesos moleculares. Também analisou-se o efeito da mistura destes dois iniciadores e obteve-se bons resultados, pois o L-256 atua na primeira parte da reação, e à medida que a conversão aumenta, o L-118 passa a comandar a reação, impedindo a ocorrência de *dead-end* (esgotamento de iniciador). Também concluiu-se que um sistema de polimerização com dois iniciadores bifuncionais simétricos tem comportamento análogo a um sistema iniciado por um iniciador assimétrico.

Gonzáles et al. (1996)

Este trabalho mostra um estudo da polimerização em massa não isotérmica do estireno usando coquetéis de iniciadores mono e difuncionais. Os efeitos da concentração de iniciador e da natureza dos coquetéis de iniciadores sobre a taxa de polimerização e os pesos moleculares foram analisados teoricamente e experimentalmente. Um modelo matemático da literatura foi adaptado para admitir coquetel de iniciadores e aplicação de

perfis de temperatura. Quando comparado o uso de iniciadores monofuncionais padrão com o uso de coquetéis que possuem iniciadores difuncionais, observou-se que estes coquetéis apresentam a vantagem de reduzir o tempo de polimerização sem afetar na qualidade do polímero final.

Cavin et al. (2000):

Este trabalho trata de um estudo cinético da polimerização via radical livre do estireno com o iniciador difuncional L256. A cinética de decomposição foi investigada por medidas de DSC (Differential Scanning Calorimeter) em temperaturas entre 80 e 110°C e para concentração inicial de iniciador de 0,115 até 0,46 % mol. A conversão e a taxa de reação obtidas experimentalmente foram comparadas com resultados de simulação, obtidos de um modelo determinístico proposto pelos autores. O modelo conseguiu descrever o peso molecular numérico, mas a polidispersidade foi subestimada para conversões maiores que 70%.

Dhib et al. (2000):

Este trabalho apresenta um estudo da polimerização em massa do estireno com vários iniciadores mono e difuncionais. Também é apresentada uma boa revisão bibliográfica sobre iniciadores difuncionais e um modelo matemático é proposto para vários desses iniciadores, o qual é validado com dados experimentais da literatura.

A pesquisa de Dhib et al. (2000) auxiliará na comparação dos resultado obtidos experimentalmente da polimerização de estireno com o iniciador TBEC.

Benbachir e Benjelloun (2001):

Este trabalho reporta uma investigação experimental e um modelo cinético detalhado da polimerização via radical livre do estireno com iniciador diperóxido. Estes iniciadores levam à formação de polímeros com alto peso molecular e estreita distribuição de peso molecular em relação aos polímeros obtidos através de iniciadores monofuncionais. Esta investigação também retrata que altas conversões de monômero e alto peso molecular podem ser obtidos simultaneamente com uma redução do período de tempo da reação.

Benbachir e Benjalloun (2001) realizaram experimentos até conversão total em ampolas de vidro. Estes foram analisados em diferentes temperaturas e concentração de iniciador. As temperaturas utilizadas nos experimentos foram 70, 90 e 100°C e as concentrações iniciais utilizadas de iniciador diperoxido foram $I_0 = 0,015$, 0,025 e 0,050 mol/L. A concentração inicial de monômero M_0 foi de 8,74 mol/L.

As conversões foram medidas por gravimetria e os pesos moleculares médios foram determinados por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

Foram utilizados dois tipos de iniciadores monofuncionais de diferentes características de decomposição térmica, $I_{m,f}$ (um iniciador rápido ou iniciador de baixa temperatura) e $I_{m,s}$ (iniciador lento ou de alta temperatura), estes foram comparados com um iniciador difuncional I .

Analisou-se o efeito da temperatura de polimerização na conversão do monômero e notou-se que para o iniciador monofuncional $I_{m,f}$ há uma estagnação da conversão em 60% e isto se deve à decomposição prematura deste iniciador, sendo que neste momento, tem-se uma grande quantidade de monômero não reagido e não há mais iniciador para se decompor. Entretanto, quando se utiliza o iniciador difuncional I , em altas temperaturas, a conversão do monômero aumenta continuamente mesmo com a conversão de iniciador também alta. Este comportamento ocorre devido à presença de radicais com um grupo peróxido que ainda não foi decomposto, responsável pelas novas iniciações, propagações e terminações. Além disso, é visto que iniciadores diperoxiester podem ser utilizados em uma maior faixa de temperatura de polimerização em relação aos iniciadores monofuncionais.

Benbachir e Benjelloun (2001) concluem que diferentes características de decomposição térmica do grupo de ligação (O-O) dos iniciadores diperoxiester levam à formação de polímeros com peso molecular alto e distribuição de peso molecular estreita em relação aos sistemas com iniciadores convencionais. Ambos, conversão de monômero alta e peso molecular alto, podem ser obtidos simultaneamente com uma redução no período de tempo da reação utilizando iniciadores difuncionais. O efeito destes iniciadores é mais pronunciado a altas temperaturas.

Asteasuain et al. (2004):

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um modelo matemático para prever a distribuição do peso molecular (MWD) do poliestireno obtido utilizando-se iniciadores difuncionais assimétricos. Isto foi feito através do melhoramento de um modelo já existente, capaz de prever conversões e peso moleculares médios. Estes iniciadores permitem sintetizar polímeros com pesos moleculares altos em altas temperaturas juntamente com uma redução do tempo de reação. Para a validação do modelo, foram utilizados dados de pesos moleculares disponíveis em literatura. O modelo proposto apresentou boa concordância com os resultados experimentais. A utilidade do modelo foi demonstrada num estudo sobre o efeito de diferentes condições de operação na distribuição do peso molecular do produto final. O modelo permitiu analisar, por exemplo, a MWD, em relação ao tempo assim como, fornecer uma resposta no caso de mudanças na temperatura e concentração de iniciador, proporcionando um maior entendimento sobre o processo.

3.3.2. Polímero Ramificado**Krallis et al. (1996):**

Krallis et al. desenvolveram um modelo cinético para a polimerização via radical livre em suspensão para o cloreto de vinila iniciado com uma mistura de iniciadores mono e difuncionais. O modelo prediz a concentração total de monômero, a taxa de polimerização, pesos moleculares médio mássico e numérico. Compararam-se os valores preditos pelo modelo com dados experimentais. Assim, foi possível verificar que altos pesos moleculares e altas taxas de polimerização podem ser obtidas com a mistura de iniciadores mono e difuncionais. Além disso, o uso de iniciadores difuncionais leva a uma significativa redução da taxa de polimerização sem afetar nas propriedades finais, como o peso molecular, do polímero formado. Concluiu-se a partir dos resultados de simulação, que o uso de iniciadores difuncionais pode resultar na diminuição do tempo de polimerização e abaixo do limite de capacidade de resfriamento do reator. Também notou-se que o iniciador difuncional melhora significativamente o controle da temperatura de polimerização favorecendo na segurança do processo da polimerização em suspensão do PVC.

O trabalho de Krallis et al. (1996) foi o único trabalho encontrado, que relata a utilização de iniciador com funcionalidade maior que um na produção de polímero

ramificado. Entretanto, o trabalho de Krallis et al, tem um caráter mais de modelagem e simulação, e considera reator em suspensão diferentemente do que ocorre neste projeto.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, serão obtidos dados experimentais da polimerização via radical livre para o estireno e para o acetato de vinila com iniciador monofuncional, no caso o TBEC, e com o iniciador difuncional L-531.

O procedimento experimental para a polimerização via radical livre é o mesmo para os dois monômeros, mudando apenas algumas condições operacionais, por exemplo, na destilação e na polimerização, como será discutido nos itens seguintes.

O polímero será então caracterizado, através da análise de seus pesos moleculares médios e de suas distribuições em GPC (Cromatografia de Permeação em Gel) e através de suas conversões pelo método gravimétrico. Essas duas técnicas serão descritas com mais detalhes a seguir.

4.1 Materiais

4.1.1 Reagentes

- Estireno - $C_6H_5CHCH_2$ - Rhodia Poliamida e especialidades LTDA
- Acetato de Vinila – $C_4H_6O_2$ - Dow Brasil S/A
- Tert-butilperóxido-2-etihexil carbonato - (nome comercial: TBEC) - ATOFINA Chemicals (95%)
- (1,4-bi(t-butil-carboperóxido)ciclohexano) – (nome comercial: L531) - ATOFINA Chemicals (80%)
- Hidróxido de Sódio - NaOH – ECIBRA (P.A.)
- Cloreto de Cálcio - $CaCl_2$ – ECIBRA (P.A.)
- Cloreto de Metileno – CH_2Cl_2 – ECIBRA (P.A.)

- Etanol – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – ECIBRA (99,5%)
- Acetona – $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ – ECIBRA (P.A.)
- Tetrahidrofurano/THF HPLC – TEDIA BRASIL

4.1.2) Equipamentos

- Evaporador rotativo vertical FISATOM
- Bomba de vácuo EDWARDS RV3
- Bomba de vácuo TECNAL
- Balança analítica TECNAL 210A ($\pm 0,0001$ g)
- Banho de óleo aquecido com agitação CINTEC CT-268H
- Banho de refrigeração TECNAL TE-184 (contendo água mais etileno-glicol, 50%)
- Secadora (ou estufa) a vácuo TECNAL TE-395
- Deionizador e Destilador de água PERMUTION
- Cromatógrafo de permeação em gel (vide seção 4.3.2)

4.2) Metodologia

Os iniciadores TBEC e L531 foram usados conforme recebidos, sem purificação. Os monômeros, estireno e acetato de vinila foram purificados para retirar o inibidor adicionado pelo fabricante (para garantir transporte e estocagem seguros). Esta etapa de purificação do monômero foi feita em duas fases, lavagem e destilação, como mostradas no item 4.1.1 a seguir. Depois de purificado o monômero, foi feita a preparação da mistura em ampolas para posterior polimerização, como explicado no item 4.1.2.

4.2.1) Purificação do monômero

1º etapa: Lavagem do monômero

Primeiramente o monômero é retirado do refrigerador para atingir temperatura ambiente.

Uma solução 10% em peso de NaOH em água deionizada é preparada em balão volumétrico. Foram dissolvidos 10 g de NaOH em pellets em 100 ml de água deionizada. O balão volumétrico (100 ml) é preenchido até a metade com água deionizada e o NaOH é adicionado vagarosamente no frasco. Para evitar o aquecimento do frasco, já que o NaOH é higroscópico, este deverá ser colocado em um banho de gelo e agitado continuamente. Quando as pellets são dissolvidas, o frasco é preenchido com água deionizada e agitado para garantir a homogeneidade da solução.

A quantidade utilizada de solução de NaOH é aproximadamente 1/10 da quantidade de monômero adicionada no funil de separação. Então, adiciona-se 250ml de monômero no funil de separação juntamente com aproximadamente 25ml de solução de NaOH. A solução de NaOH é utilizada para remover o inibidor, geralmente a quinona, do monômero. Depois de colocado o NaOH junto com o monômero, o funil é vigorosamente agitado por 2 a 3 minutos. Em seguida deixa-o em repouso até que haja a separação da fase orgânica e da fase aquosa. A fase aquosa é drenada para um bécker e descartada.

Esta etapa de lavagem do monômero com NaOH é repetida 3 vezes. Depois de completar este ciclo, o monômero é lavado novamente por 3 vezes com água deionizada da mesma maneira descrita acima. Na terceira lavagem deste ciclo com água deionizada, é necessário deixar as fases em repouso por um período de tempo maior, pois a água tende a aderir nas paredes do funil.

Depois da lavagem completa do monômero, este é transferido para um erlenmeyer onde será adicionado cloreto de cálcio peletizado, que é um agente secante. A quantidade adicionada de CaCl_2 dependerá da quantidade de água que tem no monômero. O CaCl_2 é adicionado até que visualmente haja pellets livres flutuando. Caso não existam pellets flutuando, adicionar mais CaCl_2 e deixar o monômero na capela por 2 a 3 horas. Depois deste tempo, o monômero 'seco' é colocado no refrigerador e este está pronto para ser destilado.

2º etapa: Destilação do monômero

Esta etapa consiste na destilação do monômero, através do evaporador rotativo vertical equipado com bomba de vácuo EDWARDS e banho aquecido. Também há

instalado um “trap” entre o condensador e a bomba de vácuo para evitar que vapores de monômeros entrem em contato com a bomba.

Todas as vidrarias do evaporador rotativo são devidamente rinsadas com acetona e secas para posteriormente serem utilizadas. O banho de resfriamento é ligado, e inicia a circulação da mistura água e etileno-glicol (50%) para o condensador, o aquecimento do banho é ligado a uma temperatura na faixa de 19° a 24° C. Coloca-se nitrogênio líquido no trap. Prende-se o frasco receptor junto ao destilador. O monômero é transferido para o frasco de evaporação e este é preso de tal forma que fique dentro da água do banho. O vácuo é ligado e lentamente a válvula do destilador é aberta até que o monômero começa a ser destilado. As quantidades iniciais de destilado são descartadas, pois são consideradas impurezas voláteis.

A Tabela 4.1 mostra as condições utilizadas nesta etapa para os monômeros, estireno e acetato de vinila.

Depois de terminada a destilação, todos os equipamentos são devidamente desligados e o frasco de evaporação é retirado do banho. O monômero destilado é transferido para um erlenmeyer limpo, este posteriormente será polimerizado.

Caso este monômero não seja utilizado logo após a destilação, deve-se selar o erlenmeyer e colocá-lo no refrigerador. A polimerização do monômero deverá ocorrer dentro das próximas 24 a 48 horas após a destilação.

Tabela 4.1: Condições operacionais para a destilação dos monômeros

Monômero	Temperatura da água de resfriamento (°C)	Pressão (mmHg)	Rotação (ppm)
Acetato de Vinila	-5	-10	100
Estireno	2	-3	0

4.2.2. Polimerização

O iniciador, e monômero se necessário, são retirados do refrigerador para que atinjam temperatura ambiente antes de serem utilizados.

Quantidades desejadas de monômeros e iniciadores são pesadas em balança analítica e adicionadas em um becker.

Aproximadamente 2 mL da mistura monômero/iniciador são pipetados em cada ampola (10 ampolas por corrida), que são conectadas em um painel suporte, a fim de mantê-las dentro de recipiente com nitrogênio líquido e permitir sistema de exaustão usando bomba à vácuo.

Após congelamento da solução, liga-se o vácuo e o mantém em torno de 0,45 mmHg por 3-4 minutos, para a remoção de oxigênio, que age como inibidor. As válvulas são então fechadas e as ampolas são retiradas do nitrogênio e lavadas com etanol para total descongelamento. Durante o descongelamento observa-se liberação de bolhas. Repete-se este ciclo até que não haja mais evidências de escape de gás quando a mistura estiver descongelada. Cada ampola é então selada usando uma tocha com fogo que é obtida com um maçarico de GLP/O₂.

Após a selagem das ampolas, faz-se a polimerização, que deve ocorrer a uma temperatura constante (sistema isotérmico), conforme condições pré-estabelecidas. Para este trabalho as condições utilizadas estão representadas nas tabelas 4.3 e 4.4.

Mergulham-se todas as ampolas em banho – maria, com agitação constante, a uma determinada temperatura e aciona-se o cronômetro. A temperatura do banho ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) é monitorada para garantir condições constantes de reação. As ampolas são retiradas em diversos intervalos de tempo pré-estabelecidos. Depois estas são colocadas em banhos de gelo e em seguida, nitrogênio líquido para parar a reação. As ampolas são secas e pesadas em balança analítica. Após pesagem, a mistura é retirada das ampolas e a conversão pode ser calculada por gravimetria como será visto no item 4.3.1.

O conteúdo polímero/monômero de cada ampola é retirado usando um solvente apropriado e transferido para beckers já identificados. Tanto para o estireno como para o acetato de vinila utiliza-se o cloreto de metileno para dissolver o polímero que foi produzido durante a polimerização. As ampolas são limpas também com solvente. Caso o conteúdo esteja muito viscoso, é necessário quebrar as ampolas e colocá-las submersas no mesmo frasco contendo o solvente.

Depois que as ampolas estiverem totalmente limpas e secas, são feitas as pesagens (ampola/mistura) e os valores são anotados, pois depois serão utilizados no cálculo da conversão por gravimetria.

Quando a mistura polímero /monômero é completamente dissolvida, adiciona-se ao becker etanol que é utilizado para precipitar o polímero. Em seguida, os beckers são deixados na capela com circulação forçada para evaporação dos solventes. Depois, secam-se as amostras em secadora a vácuo (40 ° C e -711 mmHg) conectada à uma bomba de vácuo TECNAL, para total remoção de monômero e solvente. Depois de secas, as amostras são pesadas novamente (beckers/polímero) para posterior cálculo de conversão através do método gravimétrico. As amostras secas são então transferidas para vials para posterior análise em GPC.

4.3. Caracterização do Polímero Obtido

As amostras serão caracterizadas quanto à conversão de monômero e também quanto ao peso molecular do polímero formado, para isso foram utilizadas respectivamente duas técnicas analíticas: gravimetria e cromatografia de permeação em gel, que são apresentadas a seguir.

4.3.1. Análise Gravimétrica

Esta técnica consiste em um cálculo da conversão utilizando a massa inicial de monômero e a massa de polímero formado, como mostra a equação 4.1:

$$X(\%) = \frac{[P]}{[M]_0} \times 100 \quad (4.1)$$

onde:

[P] = massa de polímero formado

[M]₀ = massa inicial de monômero

X = conversão

Cálculo da massa de polímero formado:

Para este cálculo, primeiramente utiliza-se o peso do frasco (bécker), no qual o polímero gerado foi adicionado. Esta medida é referente ao frasco ainda vazio. São feitas duas medidas e tira-se a média, a fim de minimizar os erros de medidas. Outra medida necessária é o peso do frasco com o polímero precipitado e seco (após evaporação total do solvente). Com isso tem-se:

$$[P] = (\text{peso do frasco com polímero}) - (\text{peso do frasco}) \quad (4.2)$$

Cálculo da massa inicial de monômero:

Utiliza-se o peso da ampola com a mistura (monômero não reagido + polímero formado), que foi retirada do banho – maria. Foram feitas duas medidas e tirou-se a média. Como já citado no procedimento experimental, item 4.1, para retirar o polímero formado do interior das ampolas é necessário cortá-las em vários pedaços e quando necessário estes são colocados dentro de seus respectivos frascos, adicionando-se em seguida cloreto de metileno para a total dissolução do polímero. Em seguida, os pedaços das ampolas são retirados com o auxílio de uma pinça. Depois de secos são pesados para serem utilizados no cálculo a seguir:

$$[M]_0 = (\text{peso da ampola} + \text{mistura}) - (\text{peso dos pedaços da ampola}) \quad (4.3)$$

4.3.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As amostras de polímeros obtidas foram caracterizadas através de seus pesos moleculares e de suas distribuições via Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). O equipamento utilizado é composto por:

- Bomba de vácuo WATERS 510
- Degaseificador VISCOTEK VE7510
- Injetor RHEODYNE 7725i
- Triplo detector VISCOTEK TDA 302, com refractômetro, viscosímetro e espalhamento de luz (light scattering);

- 3 colunas + 1 pré-coluna de 300x7,5mm (comprimento x diâmetro interno), 10 μ m (tamanho de partícula) e tamanho de poros (10^6 , 10^4 e 10^3 Å, cada uma das colunas respectivamente),

Para este tipo de detectores não é necessária a curva de calibração. A calibração foi feita com um padrão de poliestireno 70,6k Da, da POLYMERLABS.

Os dados foram tratados através do software OmniSEC versão 4.1.0.224 VISCOTEK. Em vials, dissolveu-se as amostras de polímeros em THF (fase móvel), que foi previamente filtrado em filtros 0,45 μ m. Para o poliestireno, trabalhou-se numa concentração de polímero em solvente de 2 mg/ml e para o poli(acetato de vinila), preparou-se 4 mg/ml de polímero em THF. Uma vez dissolvidas, as soluções poliméricas foram filtradas com filtros de 0,45 μ m. O solvente THF usado no GPC foi preparado, através de filtração em filtros com membranas e em seguida através do uso de aparelho de ultra-som..

A condição de operação foi: taxa de bombeamento de 1ml/min, temperatura de 40°C (recomendada quando utilizado o solvente THF) e volume de injeção de 200 μ L.

4.4. Escolha das Condições Operacionais para a Polimerização

Primeiramente iniciou-se o trabalho com a polimerização do estireno, que é um monômero mais conhecido. A primeira condição usada para a polimerização do estireno, foi para o iniciador monofuncional (TBEC) com $T=115^{\circ}\text{C}$ e $[I]= 0,0029 \text{ mol/l}$. Esta condição foi baseada em Dhib et al. (2000), a fim de validar o procedimento experimental. A partir desta condição, desenvolveu-se um planejamento experimental, em que se optou em definir os níveis superiores para temperatura 125°C e $[I]= 0,0029 \text{ mol/l}$, e os níveis inferiores para concentração igual à metade da inicial ($0,00145 \text{ mol/l}$) e $T=115^{\circ}\text{C}$. Utilizou-se as mesmas condições para os dois iniciadores em todas as combinações possíveis, como mostrado na Tabela 4.2. A temperatura de trabalho utilizada está dentro ou muito próxima da faixa de temperatura recomendada para os iniciadores, como pode ser visto na Tabela 4.3.

Tabela 4.2: Condições operacionais para a polimerização do Estireno

Corrida Experimental	Iniciador	Temperatura de Polimerização (°C)	Concentração de Iniciador (mol/l)
1	TBEC	115	0,0029
2	TBEC	125	0,0029
3	L531	115	0,0029
4	L531	125	0,0029
5	L531	115	0,00145
6	L531	125	0,00145
7	TBEC	115	0,00145
8	TBEC	125	0,00145

Tabela 4.3: Faixa de temperatura de trabalho para os iniciadores

Iniciador	Faixa de temperatura (°C)
TBEC	125 - 155
L531	120 - 150

Conforme será visto no Capítulo 6, foi analisado um planejamento experimental 2^2 para o sistema estireno e iniciador difuncional (L 531), mantendo os níveis superiores e inferiores citados acima.

Para o caso do acetato de vinila, vários testes foram feitos até se conseguir as condições ideais para a operação do processo. Como este monômero é mais volátil que o estireno, foram necessários alguns ajustes no processo, principalmente na etapa da destilação (como por exemplo, na temperatura da água de resfriamento para a condensação do monômero destilado, vácuo ideal durante a destilação, mudança de solvente para a precipitação do polímero, etc). Utilizou-se, em vários momentos, banho de gelo para que, durante a preparação das ampolas, não houvesse a evaporação do monômero e assim alterasse a concentração inicial de monômero. Com isso, muitos testes foram descartados.

Também ocorreu a perda de muitas amostras e corridas experimentais, decorrente de estouros das ampolas. Não se sabe o motivo que leva aos estouros durante as etapas de descongelamento das ampolas, sendo que o procedimento foi realizado da mesma forma quando utilizado o estireno. Sendo assim, por motivos de segurança e custos, fez-se apenas as corridas nas condições julgadas importantes e fundamentais para a discussão dos resultados para o polímero ramificado, como será visto no Capítulo 5. É importante ressaltar que os estouros das ampolas também ocorreram em experimentos realizados na Universidade de Waterloo, quando se usou o acetato de vinila.

A escolha das condições de polimerização para o acetato de vinila foi baseada em Machado (2004), já que não foi encontrado em literatura nenhum estudo experimental deste monômero com os iniciadores TBEC e L531. Manteve-se a mesma faixa de temperatura usada para o estireno, já que são os mesmos iniciadores. A Tabela 4.4 mostra as condições utilizadas na polimerização do acetato de vinila.

Tabela 4.4: Condições operacionais para a polimerização do Acetato de Vinila

Corrida Experimental	Iniciador	Temperatura de Polimerização (°C)	Concentração de Iniciador (mol/l)
9	TBEC	115	0,0005
10	L531	115	0,0005
11	TBEC	125	0,0005
12	L531	125	0,0005
13	L531	115	0,00025

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos para a polimerização via radical livre utilizando os iniciadores mono e difuncionais, para polímeros lineares, no caso o poliestireno, como será visto na seção 5.1 e para polímeros ramificados, poli (acetato de vinila) como será mostrado no item 5.2.

5.1. Polímero Linear

Investigou-se a polimerização via radical livre para o estireno e assim foi possível analisar o efeito de três variáveis (temperatura de polimerização, concentração de iniciador e tipo de iniciador) sobre as propriedades finais do polímero como será abordado nos itens seguintes.

Primeiramente fez-se a polimerização do estireno a 115°C com o iniciador monofuncional TBEC a uma concentração de 0,0029mol/l. Essas condições foram escolhidas tomando como base o trabalho de Dhib et al. (2000), que apresentaram dados experimentais nesta condição, o que possibilitou a comparação dos resultados e validação do aparato experimental montado e do procedimento experimental adotado. Com isso foi possível obter-se a Figura 5.1, que mostra os resultados experimentais obtidos neste trabalho e os reportados em Dhib et al. (2000). Observa-se boa concordância nos resultados, sugerindo que o procedimento experimental adotado está correto e os resultados obtidos são confiáveis.

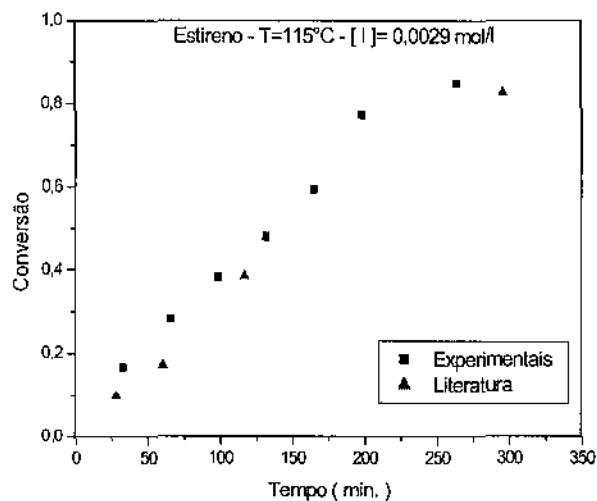


Figura 5.1: Perfil da conversão x tempo para o estireno com iniciador monofuncional

Com isso, inicia-se a análise do efeito das variáveis na conversão e nas propriedades dos polímeros formados.

5.1.1. Efeito do Tipo de Iniciador

Foram feitos experimentos com o estireno utilizando os dois tipos de iniciador: difuncional (L531) e monofuncional (TBEC), a duas temperaturas diferentes (115°C e 125°C) e duas concentrações de iniciador diferentes, $[I] = 0,0029 \text{ mol/l}$ e $[I] = 0,00145 \text{ mol/l}$. Primeiramente analisou-se o comportamento das constantes de dissociação (k_d) dos dois iniciadores, em função da temperatura como mostra a Figura 5.2. A Tabela 5.1 mostra, segundo Dhib et al. (2000), os valores da Constante de Arrhenius (A) e Energia de Ativação (cal/mol) para os dois iniciadores utilizados.

Tabela 5.1: Parâmetros cinéticos dos iniciadores para polimerização do estireno

Iniciador	A (l/min.)	E (cal/mol)
L531 (difuncional)	4,8473E17	34580,0
TBEC (monofuncional)	3,3890E15	31494,0

Com a Figura 5.2, pode-se verificar que o iniciador difuncional L531 apresenta uma maior velocidade de dissociação da primeira ligação O-O quando comparado com a velocidade de dissociação da ligação O-O do iniciador monofuncional TBEC.

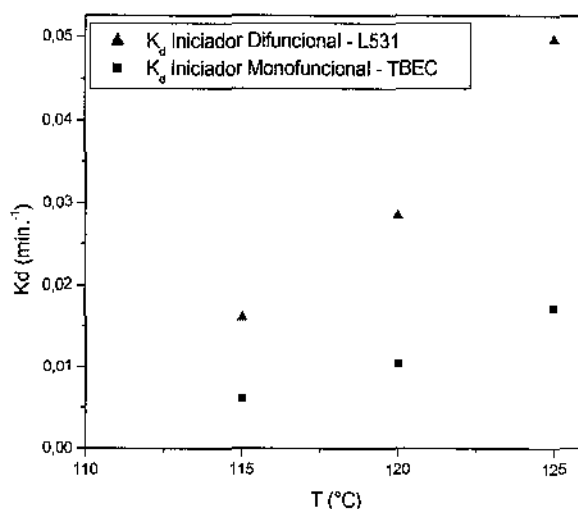
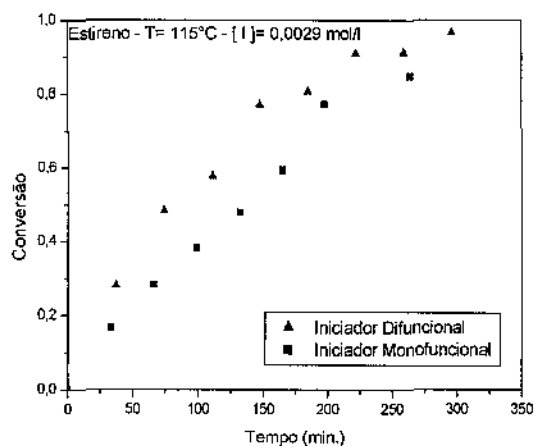


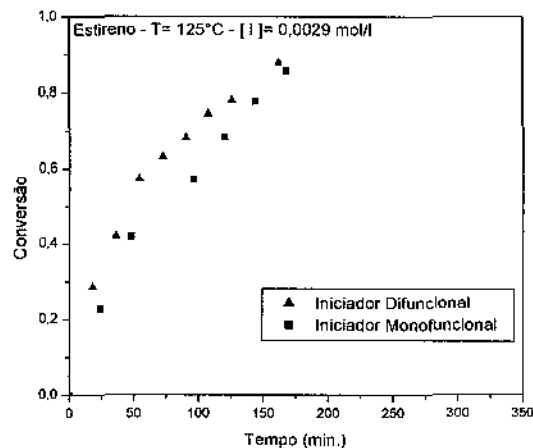
Figura 5.2: Constante de dissociação do iniciador vs temperatura

Como pode ser visto na Figura 5.2, a uma dada temperatura, a primeira ligação O-O do iniciador difuncional é mais rapidamente rompida, fazendo com que haja uma geração mais rápida de radicais. Os dois radicais que se formam são um radical típico obtido da ruptura homolítica de um iniciador monofuncional e um outro radical que apresenta um peróxido não decomposto. O iniciador difuncional L531 possui as duas constantes de dissociação das ligações O-O iguais ($k_{d1}=k_{d2}$).

As Figuras 5.3 e 5.4 mostra o comportamento do perfil de conversão para os dois iniciadores nas condições estudadas.

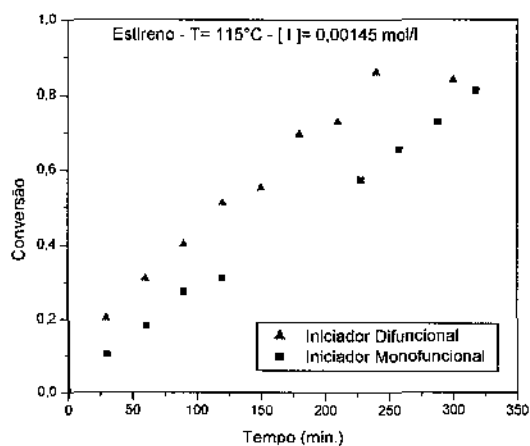


(a)

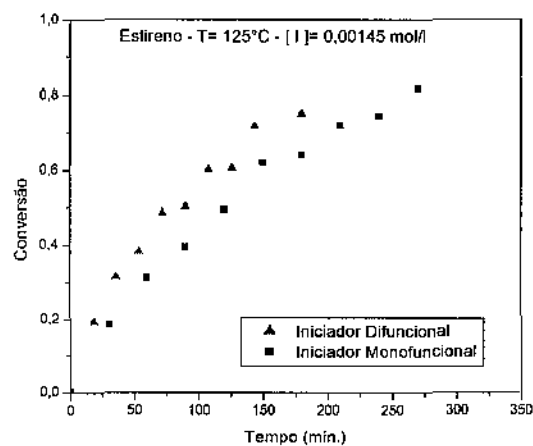


(b)

Figura 5.3: Perfil de conversão x tempo para $[I] = 0,0029 \text{ mol/l}$ – (a): Para $T = 115^\circ\text{C}$; (b): Para $T = 125^\circ\text{C}$



(a)

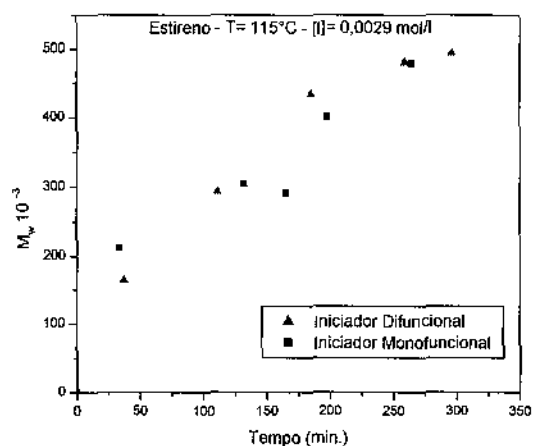


(b)

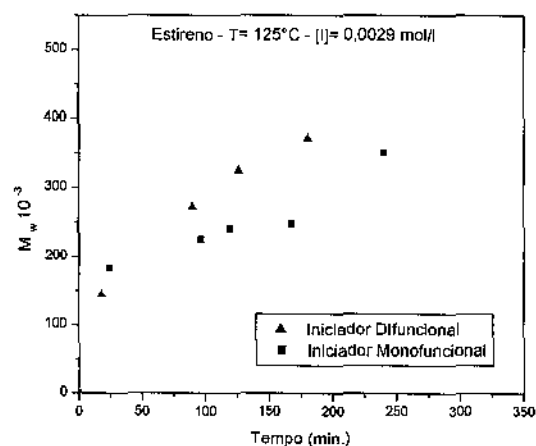
Figura 5.4: Perfil de conversão x tempo para $[I] = 0,00145 \text{ mol/l}$ – (a): Para $T = 115^\circ\text{C}$; (b): Para $T = 125^\circ\text{C}$

Verifica-se que o uso dos iniciadores difuncionais promoveu uma maior velocidade de polimerização, para todas as situações analisadas (duas diferentes temperaturas e duas diferentes concentrações de iniciador). Isso se deve em função da maior liberação de radicais iniciais no meio reacional (vide Figura 5.2) quando se usa iniciadores difuncionais.

Verifica-se também que este aumento na velocidade da reação não faz com que exista uma redução no peso molecular do polímero formado, como pode ser observado nas Figuras 5.5 e 5.6.

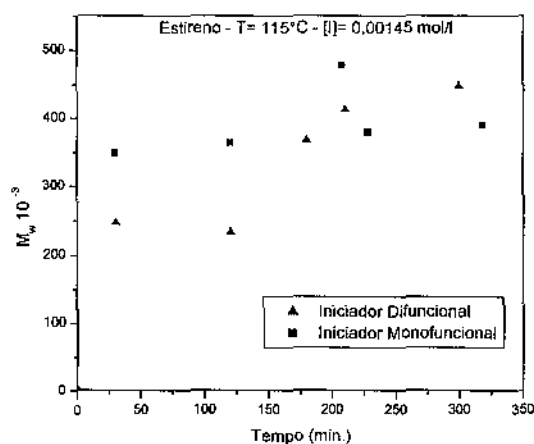


(a)

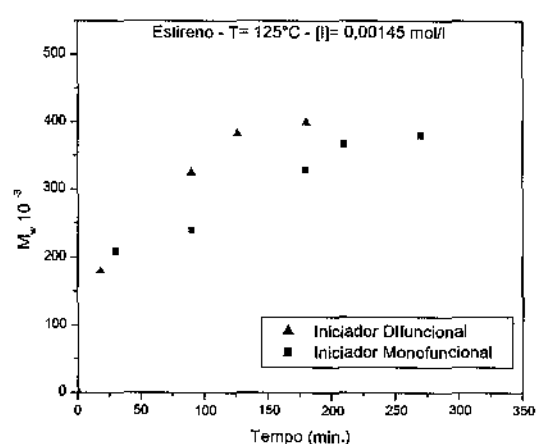


(b)

Figura 5.5: Peso Molecular Médio Mássico x tempo para $[I] = 0,0029 \text{ mol/l}$ – (a): Para $T = 115^\circ\text{C}$; (b) Para $T = 125^\circ\text{C}$



(a)



(b)

Figura 5.6: Peso Molecular Médio Mássico x tempo para $[I] = 0,00145$ – (a): Para $T = 115^\circ\text{C}$; (b) Para $T = 125^\circ\text{C}$

Sabe-se que o iniciador TBEC (monofuncional) tem uma ligação O-O que é quebrada durante a etapa de iniciação e que o iniciador L531 (difuncional) apresenta duas ligações O-O. Sabe-se também que a quebra da primeira ligação O-O dos iniciadores difuncionais ocorre mais facilmente do que a segunda. Segundo Dhib et al. (2000), nas polimerizações com iniciadores difuncionais dificilmente existe a formação de dirradicais, que são extremamente instáveis. Portanto, nos casos estudados, possivelmente a quebra da segunda ligação O-O só tenha ocorrido após a terminação da cadeia em crescimento com peróxido não decomposto. Se por um lado houve uma maior geração de radicais iniciais quando o iniciador difuncional foi usado (vide Figura 5.2 que mostra o maior k_d para o L531), o que acarretaria uma redução do peso molecular, por outro lado o radical em crescimento que apresenta o peróxido não decomposto certamente apresenta uma cadeia mais longa (crescimento em ambos os lados da cadeia), o que acarretaria um aumento no peso molecular. Estes dois efeitos combinados levam a um valor de peso molecular para o polímero gerado com iniciador difuncional praticamente igual ao peso molecular gerado quando se utiliza iniciador monofuncional.

A Figura 5.7 e 5.8 mostra o efeito do tipo de iniciador no comportamento do Peso Molecular Médio Numérico, para os dois iniciadores.

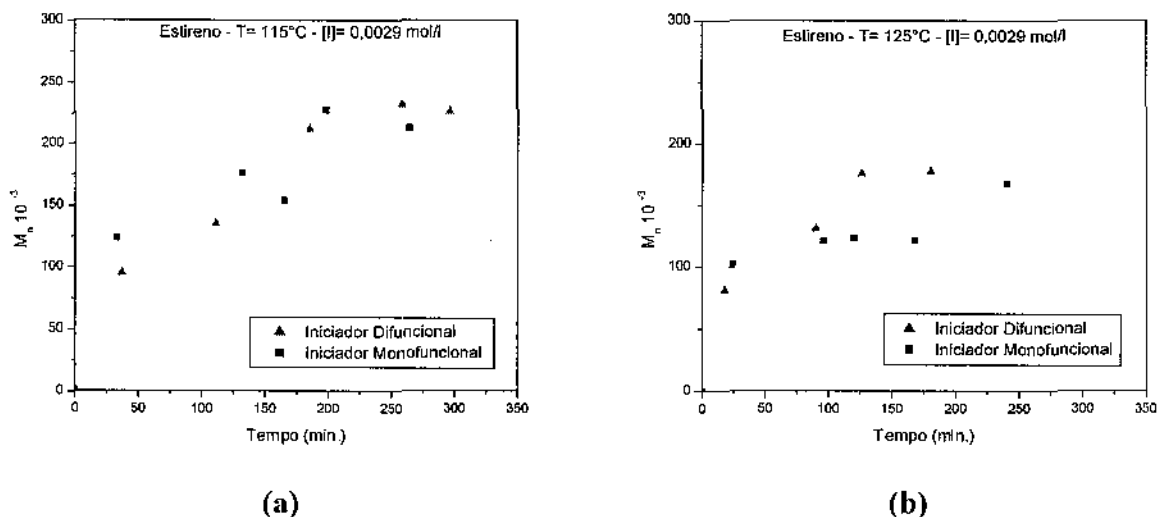
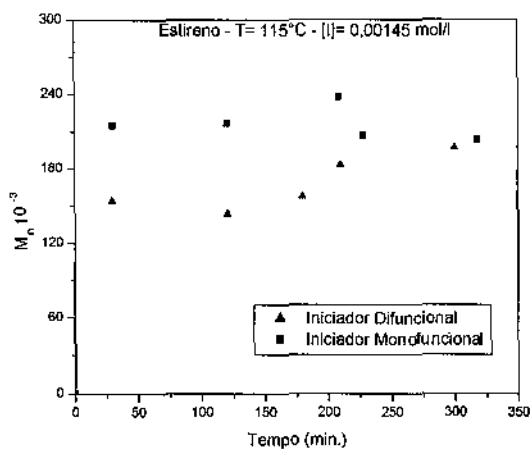
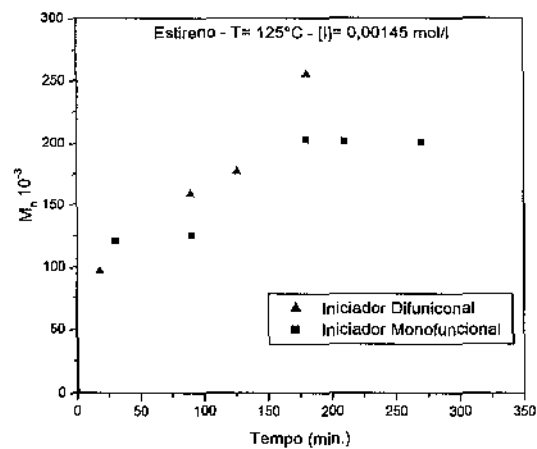


Figura 5.7: Peso Molecular Médio Numérico x tempo para [I]= 0,0029 mol/l – (a): Para T= 115°C; (b) Para T=125°C



(a)

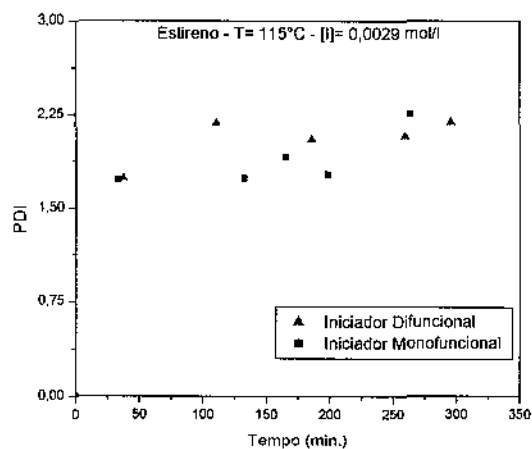


(b)

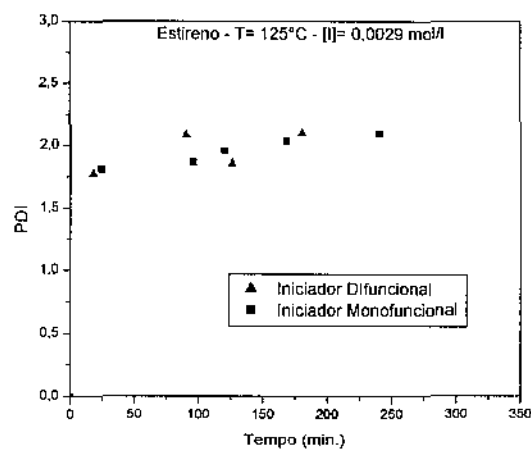
Figura 5.8: Peso Molecular Médio Numérico x tempo para [I] = 0,00145 mol/l – (a): Para T = 115°C; (b) Para T = 125°C

Observa-se também que o peso molecular numérico praticamente não se alterou ao comparar o efeito dos iniciadores em cada temperatura. A observação de que o aumento na temperatura de reação causa um aumento na velocidade de reação e redução nos pesos moleculares é válida tanto para os iniciadores mono como também para os difuncionais.

Também é possível analisar a polidispersidade para os dois iniciadores, como pode ser visto nas Figuras 5.9 e 5.10.

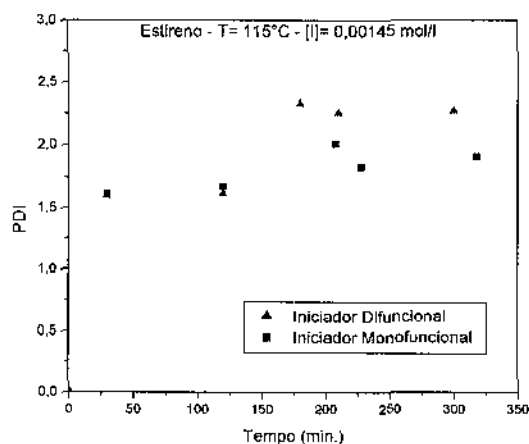


(a)

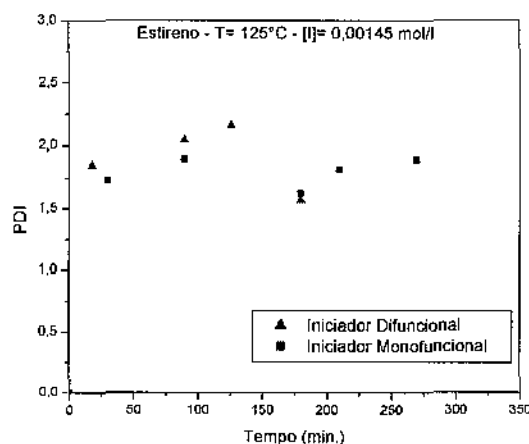


(b)

Figura 5.9: Polidispersidade x tempo para $[I] = 0,0029 \text{ mol/l}$ – (a): Para $T = 115^\circ\text{C}$; (b) Para $T = 125^\circ\text{C}$



(a)



(b)

Figura 5.10: Polidispersidade x tempo para $[I] = 0,00145 \text{ mol/l}$ – (a): Para $T = 115^\circ\text{C}$; (b) Para $T = 125^\circ\text{C}$

Com as Figuras 5.9 e 5.10, pode-se notar que a polidispersidade praticamente não é alterada quando se utiliza o iniciador difuncional, desta forma, com o uso deste iniciador, é possível acelerar as reações de polimerização (vide Figuras 5.3 e 5.4), sem alterar as propriedades dos polímeros formados.

5.1.2. Efeito da Temperatura de Polimerização

Neste item, será apresentado o efeito da temperatura na polimerização do estireno quando utilizam-se iniciadores mono e difuncionais.

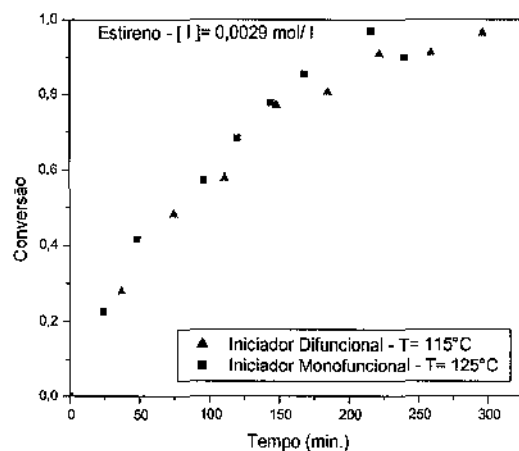
Comparando as Figuras 5.3 (a) com (b) e 5.4 (a) com (b), pode-se notar que quando se utilizam temperaturas maiores de polimerização, consegue-se um aumento mais rápido da conversão. Isso era esperado, pois o aumento da temperatura favorece o aumento da velocidade de dissociação do iniciador, pois quanto maior a temperatura maior será a constante de dissociação do iniciador (como visto na Figura 5.2). Com isso, há um consumo mais rápido de iniciador, promovendo a formação de uma maior quantidade de radicais iniciais e conseqüentemente, há um aumento na conversão de monômero (já que monômeros começam a se ligar ao radicais iniciais formando cadeias).

Pode-se verificar nos gráficos obtidos de peso molecular mássico, Figuras 5.5 e 5.6, que o peso molecular mássico diminui com o aumento da temperatura de polimerização. O aumento da temperatura favorece o aumento de radicais gerados. Quanto maior o número de radicais no meio, maior o número de cadeias e, portanto, a competição pelo monômero aumenta entre radicais iniciais e radicais que estão crescendo. Então se tem cadeias com comprimento menor e, portanto um peso molecular médio mássico menor.

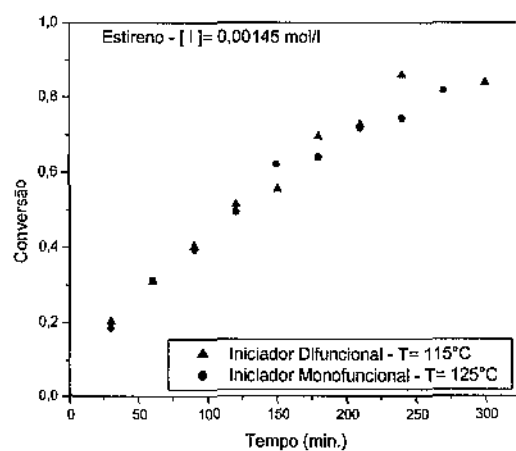
As Figuras 5.7 e 5.8 comparam o peso molecular médio numérico nas duas temperaturas estudadas. Para o peso molecular médio numérico, também verificou-se um decréscimo com o aumento da temperatura de polimerização, o que já era esperado. Como o peso molecular médio numérico é dado pela relação entre o peso total do polímero e o número de cadeias, quanto maior o número de cadeias, menor o peso molecular médio numérico.

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram que a polidispersidade praticamente não é alterada com o aumento da temperatura, já que esta é a relação entre M_w e M_n , e estes dois valores se apresentaram menores com o aumento da temperatura.

Em seguida, analisou-se uma condição em que se utiliza o iniciador monofuncional (que gera uma menor quantidade de radicais quando comparado com o difuncional) em uma temperatura maior do que a utilizada com o iniciador difuncional. A Figura 5.11 apresenta o perfil de conversão para os iniciadores nesta condição de temperatura em duas concentrações, $[I] = 0,0029 \text{ mol/l}$ e $[I] = 0,00145 \text{ mol/l}$.



(a)

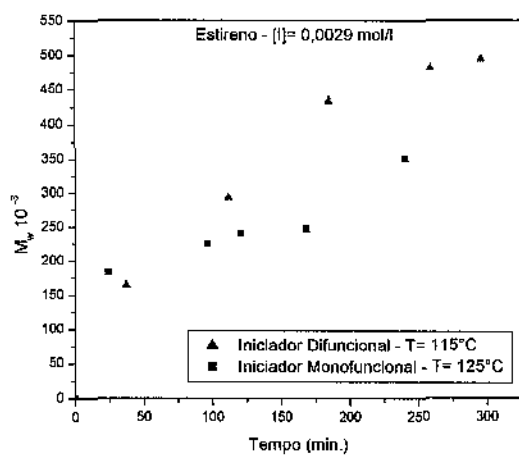


(b)

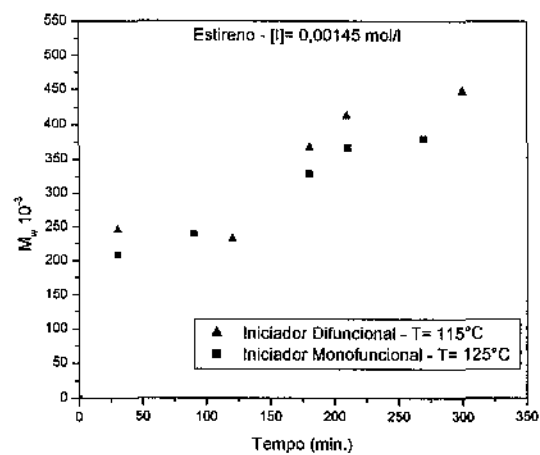
Figura 5.11: Perfil de conversão vs tempo para os iniciadores em diferentes temperaturas – (a): Para $[I] = 0,0029 \text{ mol/l}$ – (b): Para $[I] = 0,00145 \text{ mol/l}$

Obteve-se um comportamento semelhante no perfil de conversão quando se utiliza o iniciador difuncional em uma temperatura 10°C menor do que a utilizada com o iniciador monofuncional. Assim, uma vantagem econômica a ser destacada quanto à utilização dos iniciadores difuncionais é a possibilidade de se poder operar o reator em temperaturas menores, o que representa menos custos de operação.

As Figuras 5.12 a 5.14 mostram as propriedades de peso molecular e polidispersidade nestas mesmas condições.

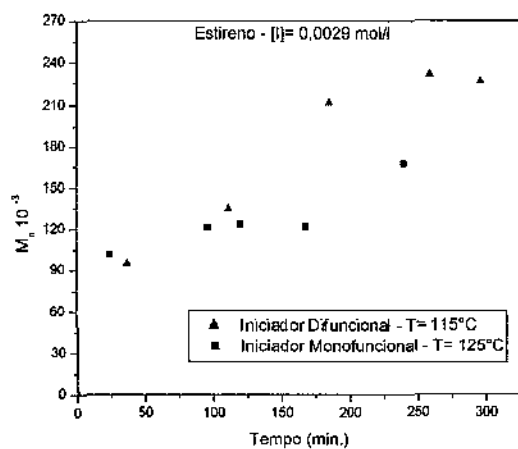


(a)

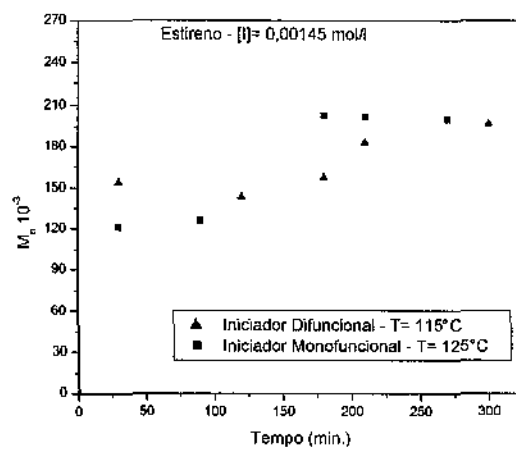


(b)

Figura 5.12: Peso Molecular Médio Mássico para os dois iniciadores em diferentes temperaturas -- (a) Para $[I] = 0,0029 \text{ mol/l}$; (b) Para $[I] = 0,00145 \text{ mol/l}$



(a)



(b)

Figura 5.13: Peso Molecular Médio Numérico para os dois iniciadores em diferentes temperaturas -- (a): Para $[I] = 0,0029 \text{ mol/l}$; (b) Para $[I] = 0,00145 \text{ mol/l}$

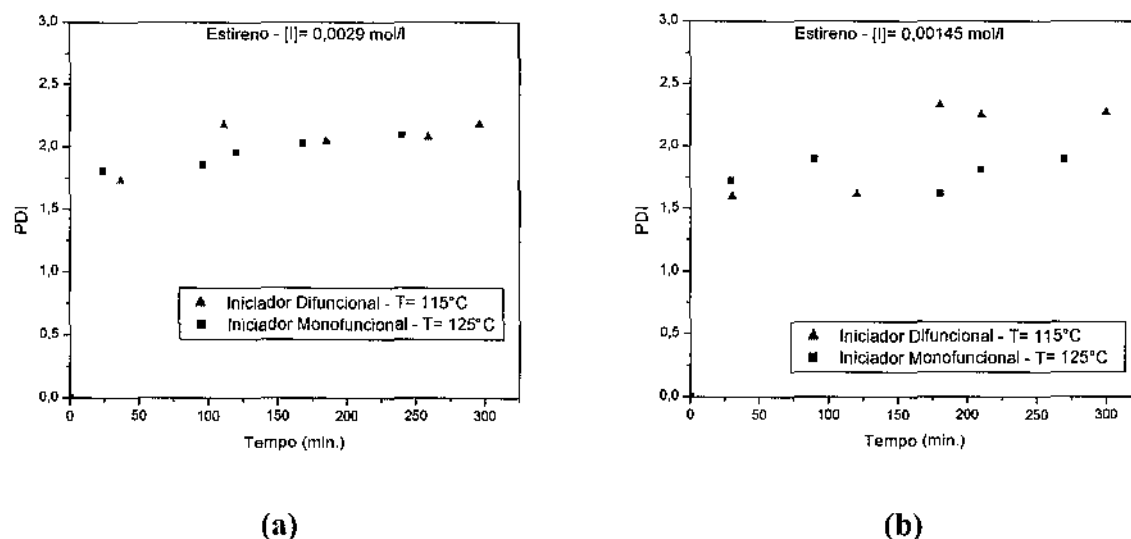


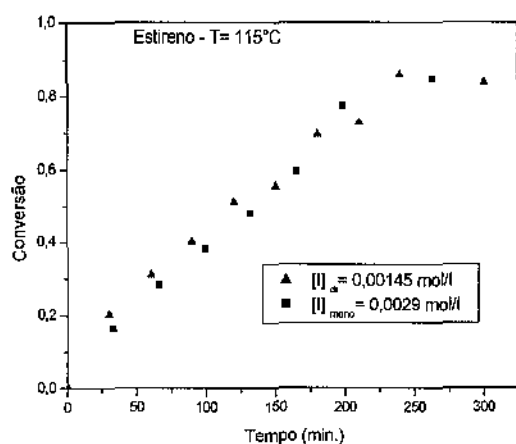
Figura 5.14: Polidispersidade para os dois iniciadores em diferentes temperaturas – (a): Para $[I] = 0,0029 \text{ mol/l}$; (b) Para $[I] = 0,00145 \text{ mol/l}$

Observa-se que quando se utiliza o iniciador difuncional na polimerização do estireno a uma temperatura menor do que a utilizada com o iniciador monofuncional, além de se obter conversões próximas, ainda é possível obter, através do iniciador difuncional, um polímero com peso molecular um pouco maior do que o conseguido com o iniciador monofuncional (Figuras 5.12 e 5.13). Isto indica que a quantidade de radicais gerados pelo iniciador difuncional, neste caso, compensa a redução de radicais gerados pelo iniciador quando utilizado em temperaturas menores.

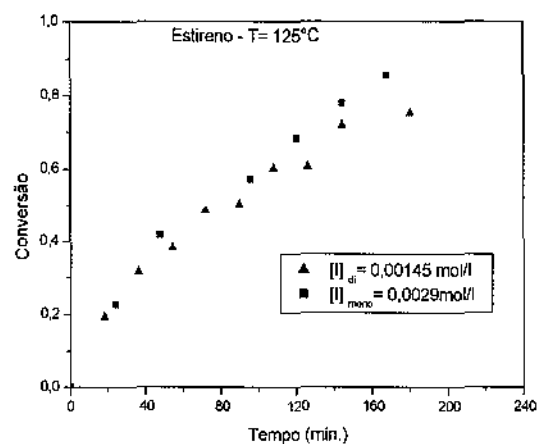
Pela Figura 5.14 observa-se que a polidispersidade para os dois iniciadores, nestas condições, praticamente não é alterada.

5.1.3. Efeito da Concentração de Iniciador

Verificou-se a eficiência do iniciador difuncional frente ao monofuncional quando se tem uma concentração de iniciador monofuncional equivalente ao dobro da concentração de iniciador difuncional. Isto foi feito uma vez que a quantidade de radicais gerados com o iniciador difuncional é, teoricamente, duas vezes o número de radicais gerados com o monofuncional (4 contra 2). A Figura 5.15 mostra o comportamento dos iniciadores para esta condição em duas temperaturas de polimerização.



(a)

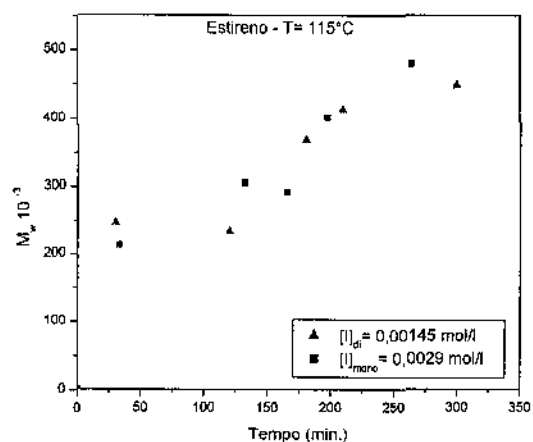


(b)

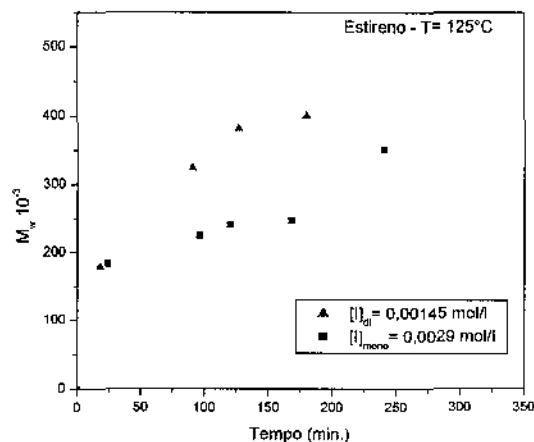
Figura 5.15: Efeito da concentração de iniciador no perfil de conversão para iniciadores mono e difuncionais - (a): T= 115°C – (b): T=125°C

Analisando a Figura 5.15, nota-se um comportamento similar para os iniciadores nestas condições, o que é coerente, já que existe a mesma quantidade de radicais livres sendo gerada pelos iniciadores. Desta forma, pode-se utilizar metade da concentração de iniciador quando se usam iniciadores difuncionais, o que representa uma economia no processo.

As Figuras 5.16 a 5.18 são referentes ao peso molecular médio mássico e numérico e a polidispersidade do polímero formado, nestas mesmas condições operacionais.

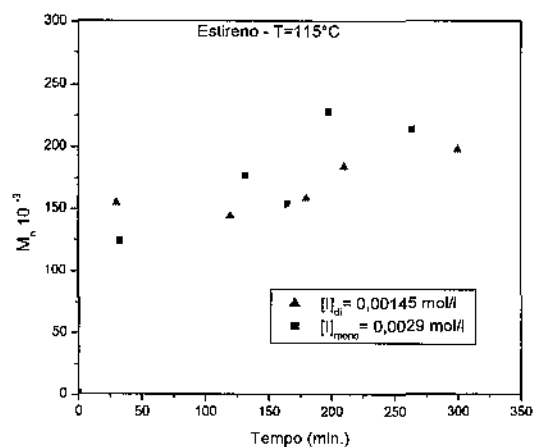


(a)

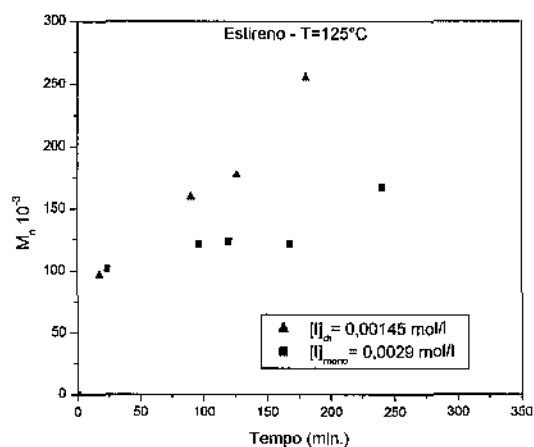


(b)

Figura 5.16: Efeito da concentração de iniciador no Peso Molecular Médio Mássico do polímero – (a): T=115°C – (b): T= 125°C



(a)



(b)

Figura 5.17: Efeito da concentração de iniciador no Peso Molecular Médio Numérico do polímero (a): T=115°C – (b): T= 125°C

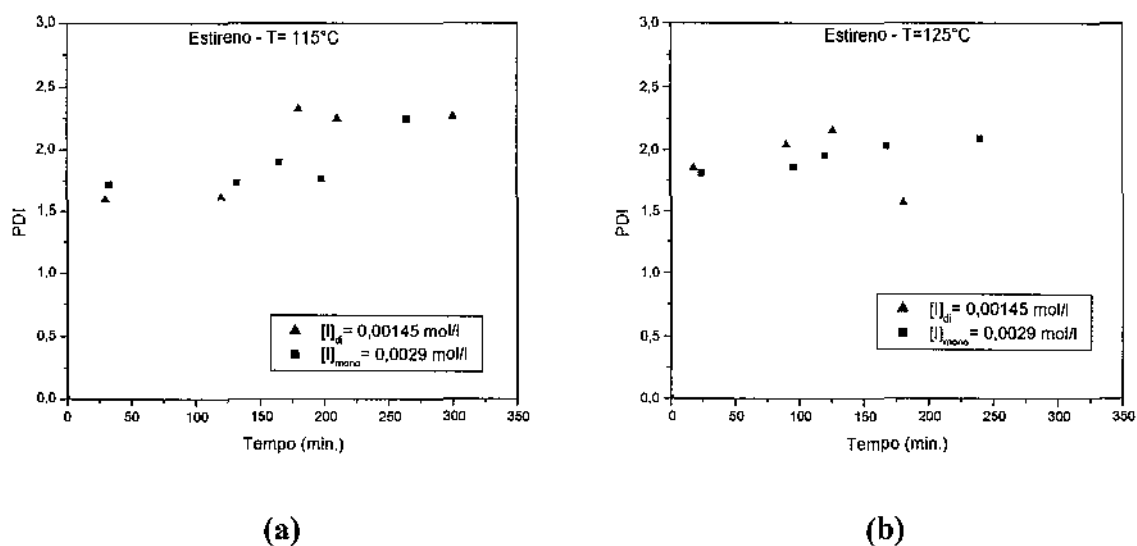


Figura 5.18: Efeito da concentração de iniciador na Polidispersidade do polímero – (a): $T=115^{\circ}\text{C}$ – (b): $T= 125^{\circ}\text{C}$

Tendo em vista que nas polimerizações utilizando-se iniciadores difuncionais dificilmente existe a formação de dirradicais, a quebra da segunda ligação O-O do polímero com um grupo peróxido não decomposto deve ser mais efetiva quando todas as primeiras ligações O-O foram quebradas. Desta forma, quando se utilizam menores concentrações de iniciador difuncional, mais rapidamente os segundos peróxidos serão decompostos, potencializando o efeito dos iniciadores difuncionais. Isto pode explicar o fato do peso molecular obtido com a metade da concentração de iniciador difuncional ser um pouco maior que o obtido com o iniciador monofuncional. Isto é mais evidente em temperaturas maiores, que potencializam a quebra da segunda ligação O-O.

Em outras palavras, imagina-se que quando se trabalha com excesso de iniciador difuncional, praticamente, somente o primeiro peróxido do iniciador difuncional será decomposto, o que faz com que o iniciador difuncional se comporte basicamente como um iniciador monofuncional.

Com os resultados apresentados, pode-se notar que, para as condições estudadas, a utilização do iniciador difuncional pode ser uma nova alternativa para aumentar a conversão das reações de polimerização para monômeros que geram polímeros lineares,

como o estireno. Em seguida, serão apresentados os resultados obtidos para um polímero ramificado.

5.2. Polímero Ramificado

Devido aos problemas já explicados na seção 4.4 para o acetato de vinila, foram feitas, neste caso, as polimerizações julgadas mais importantes e necessárias para discutir as vantagens em utilizar o iniciador difuncional.

Sabe-se que no caso do polímero ramificado, poli (acetato de vinila), no início da reação, assim como no caso do poliestireno (polímero linear), as mesmas espécies estarão presentes: iniciador, os radicais (gerados pela quebra das ligações do iniciador) e monômeros, entretanto na polimerização do acetato de vinila ocorrerão também reações de transferência de cadeia para monômero e para polímero, que são significativas e responsáveis pela ramificação do polímero formado. Outra diferença em relação ao polímero linear é em relação à terminação, que para o caso do poli (acetato de vinila) ocorre por combinação e também por desproporcionamento. As reações de transferência de cadeia para o polímero não afetam o número de radicais livres presentes na mistura reacional, porém aumentam o peso molecular do polímero e a dispersão da distribuição de pesos moleculares.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos com os iniciadores mono e difuncional para a polimerização do acetato de vinila.

5.2.1. Efeito do Tipo de Iniciador

Primeiramente analisou-se o efeito do tipo de iniciador na polimerização do acetato de vinila, como mostra a Figura 5.19.

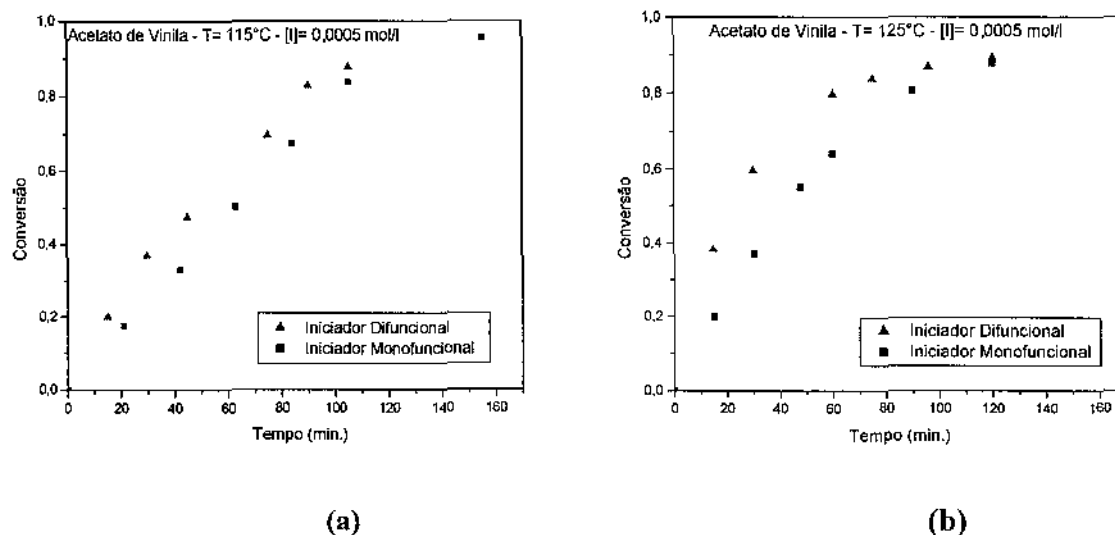
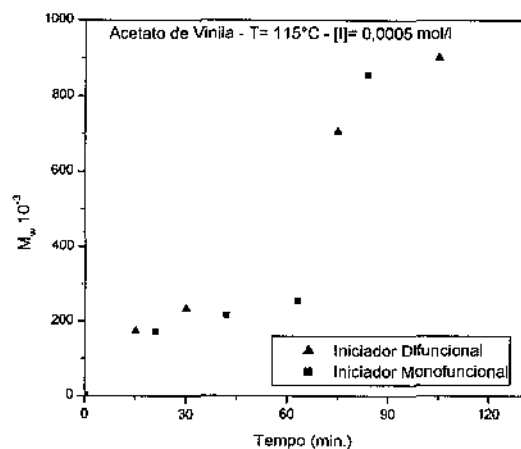
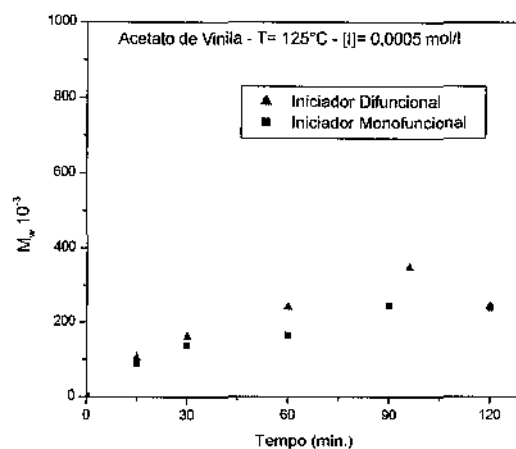


Figura 5.19: Perfil de conversão para o acetato de vinila com iniciador mono e difuncional para $[I] = 0,0005 \text{ mol/l}$ – (a): $T = 115^\circ\text{C}$ – (b): $T = 125^\circ\text{C}$

Pode-se notar que para o acetato de vinila também há uma melhor eficiência do iniciador difuncional frente ao monofuncional nas duas condições analisadas. Com esses iniciadores é possível atingir conversões maiores em um dado tempo. Nota-se também que o efeito do iniciador difuncional é mais pronunciado quando se utiliza a temperatura de 125°C . Isto pode ser explicado pelo fato de que para esta temperatura os dois iniciadores estão dentro da faixa de temperatura de trabalho dos iniciadores (Tabela 4.3). Diferente de quando se utilizou a temperatura de 115°C , em que os dois iniciadores estão um pouco fora desta faixa de trabalho. A seguir, serão mostrados os resultados obtidos de peso molecular médio mássico e numérico e polidispersidade, como pode ser visto nas Figuras 5.20 a 5.22.

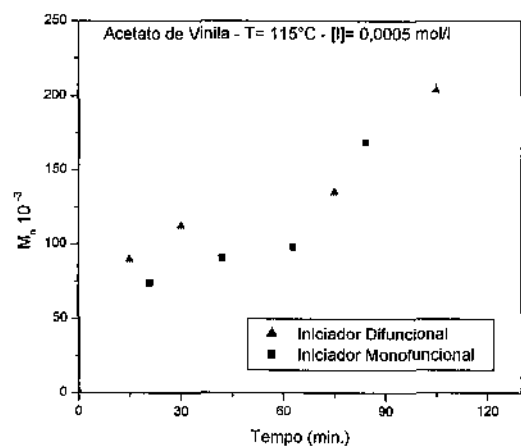


(a)

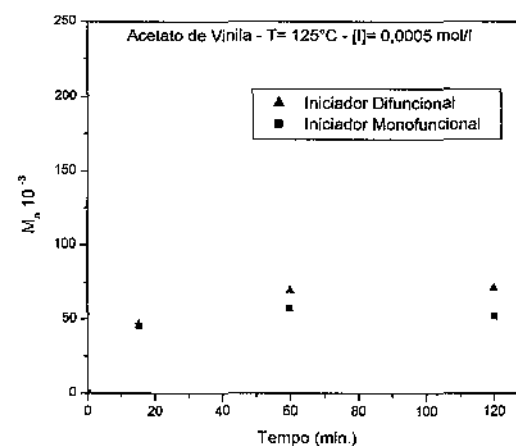


(b)

5.20: Efeito do tipo de iniciador no peso molecular médio mássico para o acetato de vinila com $[I] = 0,0005 \text{ mol/l}$ – (a): $T = 115^\circ\text{C}$ e (b): $T = 125^\circ\text{C}$

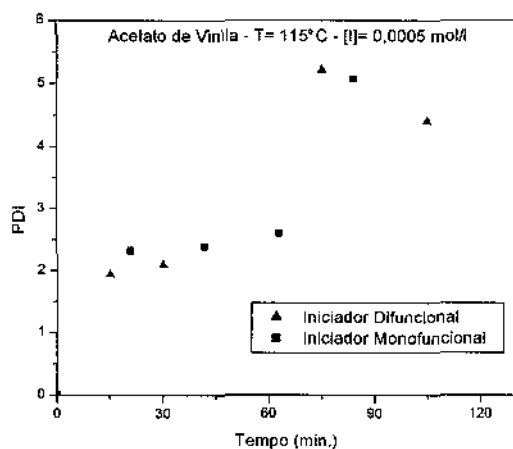


(a)

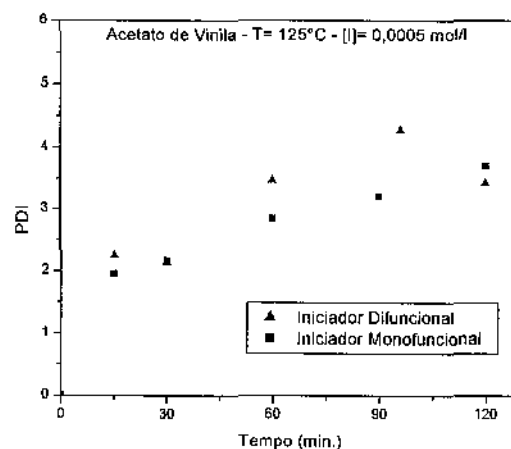


(b)

5.21: Efeito do tipo de iniciador no peso molecular médio numérico para o acetato de vinila com $[I] = 0,0005 \text{ mol/l}$ – (a): $T = 115^\circ\text{C}$ e (b): $T = 125^\circ\text{C}$



(a)



(b)

5.22: Efeito do tipo de iniciador na polidispersidade para o acetato de vinila com $[I] = 0,0005 \text{ mol/l}$ – (a): $T = 115^\circ\text{C}$ e (b): $T = 125^\circ\text{C}$

As Figuras 5.20 e 5.21 mostram que os pesos moleculares médio mássico e numérico praticamente não se alteram quando compara-se o iniciador difuncional com o iniciador monofuncional, analogamente ao que ocorre com o poliestireno.

O efeito do tipo de iniciador na polidispersidade do polímero formado não é muito pronunciado, como pode ser visto nas Figuras 5.22 (a) e (b).

Além das análises apresentadas acima, é possível verificar também o efeito do tipo de iniciador sobre o número de ramificações, como mostrado na figura a seguir.

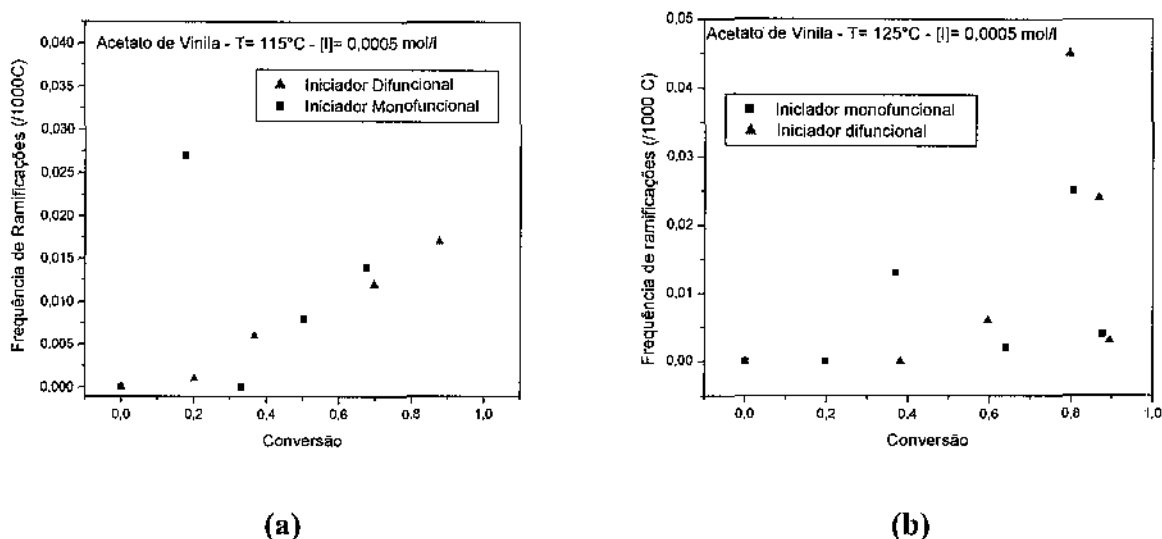


Figura 5.23: Efeito do tipo de iniciador sobre a frequência de ramificações (/1000°C) para o acetato de vinila – (a): Para T = 115°C; (b): Para T=125°C

Analisando a Figura 5.23, nota-se que quando se utiliza o iniciador difuncional, não há alterações quanto ao número de ramificações quando comparado ao iniciador monofuncional. Isto pode ser explicado, já que o iniciador difuncional não apresenta uma estrutura que seja mais propícia para gerar ramificações, ou seja, há o crescimento da cadeia apenas nos dois lados, diferente, talvez, de como seria no caso do iniciador tetrafuncional. Observando os gráficos da Figura 5.23, observa-se uma oscilação entre os pontos obtidos para o iniciador monofuncional e para o difuncional em conversões maiores, o que pode ser decorrentes da heterogeneidade das amostras.

5.2.2: Efeito da Temperatura de Polimerização

Comparando as Figuras 5.19 (a) com (b), nota-se que tanto para o iniciador di como para o monofuncional, há um efeito da temperatura sobre o perfil de conversão. E como já era esperado, para a polimerização do acetato de vinila assim como para a do estireno, com ambos iniciadores, há um aumento da conversão com o aumento da temperatura. Entretanto, o aumento da temperatura causa uma diminuição nos pesos moleculares médio mássico e numérico (vide Figuras 5.20 (a) e (b), 5.21 (a) e (b), respectivamente), como já explicado, devido ao aumento no número de cadeias.

Foram feitas polimerizações em duas condições para analisar uma vantagem econômica visando a utilização do iniciador difuncional. Do mesmo modo que para o estireno, utilizou-se o iniciador difuncional em uma temperatura 10 °C menor do que a utilizada na polimerização com o iniciador monofuncional, como pode ser visto na Figura 5.24.

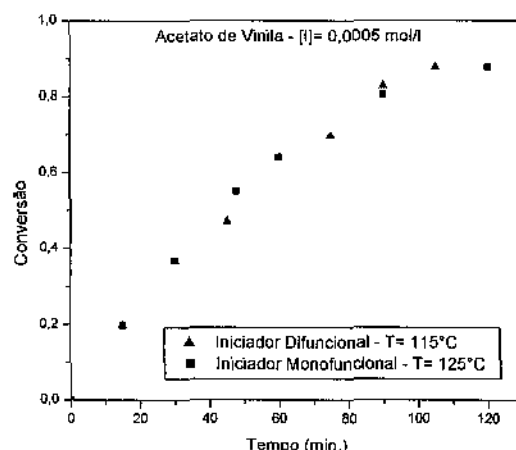


Figura 5.24: Perfil de conversão vs tempo para os iniciadores em diferentes temperaturas com $[I] = 0,0005 \text{ mol/l}$

A Figura 5.24 mostra que é possível obter perfil de conversão semelhante quando se utiliza o iniciador difuncional numa temperatura 10°C menor do que a utilizada com o iniciador monofuncional.

Também foram analisadas as propriedades como peso molecular médio numérico e mássico, e polidispersidade (vide Figuras 5.25, 5.26 e 5.27, respectivamente).

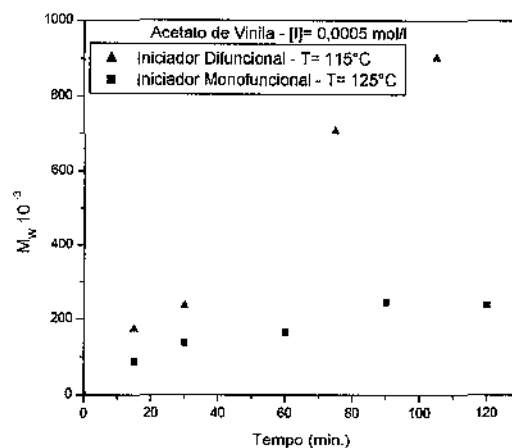


Figura 5.25: Peso Molecular Médio Mássico vs tempo para os iniciadores em diferentes temperaturas com $[I] = 0,0005 \text{ mol/l}$

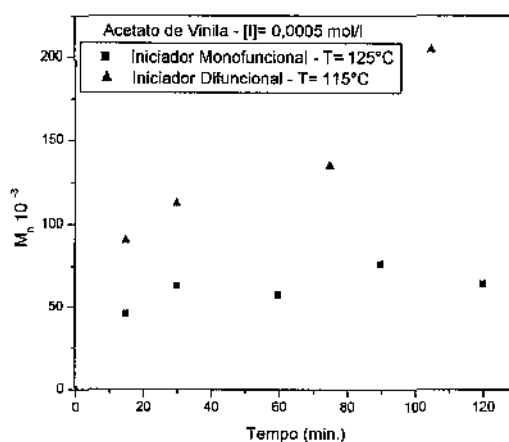


Figura 5.26: Peso Molecular Médio Numérico vs tempo para os iniciadores em diferentes temperaturas com $[I] = 0,0005 \text{ mol/l}$

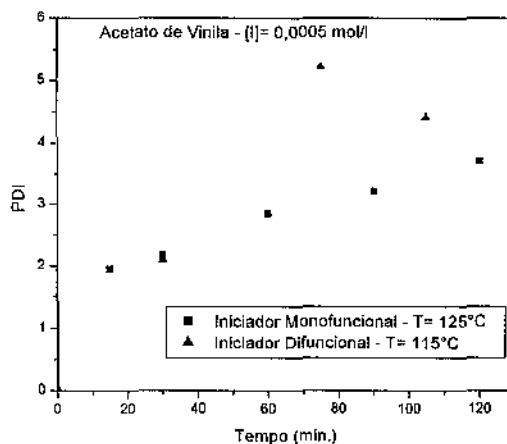


Figura 5.27: Polidispersidade vs tempo para os iniciadores em diferentes temperaturas com $[I] = 0,0005 \text{ mol/l}$

Pelos gráficos de peso molecular médio mássico (Figura 5.25), nota-se que com o iniciador difuncional em uma temperatura menor que o iniciador monofuncional, além de se conseguir um perfil de conversão semelhante, também obtém-se polímeros com pesos moleculares maiores, ou seja, também para o acetato de vinila, o iniciador difuncional por gerar mais radicais compensa o efeito da temperatura.

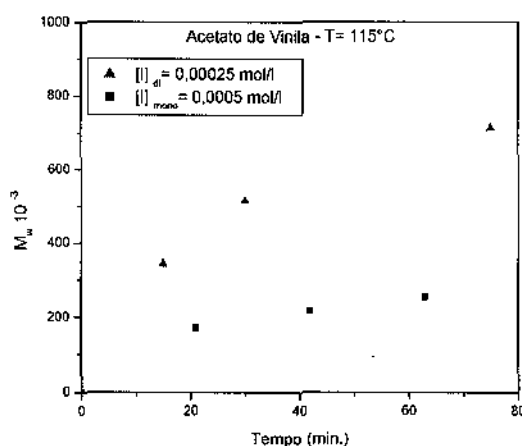
O peso molecular médio numérico também aumenta, o que pode estar acontecendo é que, como está sendo usada uma temperatura menor, a quebra da ligação O-O do grupo peróxido não decomposto talvez ainda não tenha ocorrido, portanto não terá um aumento no número de cadeias no meio reacional, mas em contrapartida essas cadeias serão maiores, aumentando o peso total do polímero, e conseqüentemente aumentando o peso molecular médio numérico.

5.2.3: Efeito da Concentração de Iniciador

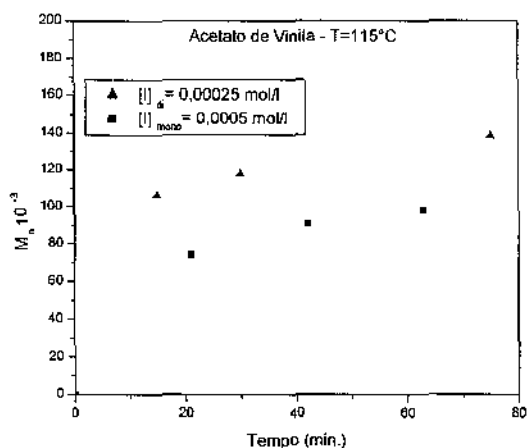
Optou-se em fazer uma análise, da mesma forma em que foi feito para o estireno, analisando uma possibilidade de economia em relação à concentração de iniciador, para isso foram feitas duas reações de polimerização, sendo uma com iniciador monofuncional com $[I] = 0,0005 \text{ mol/l}$, e a outra com iniciador difuncional com uma concentração igual à metade da concentração utilizada com o iniciador monofuncional, $[I] = 0,00025 \text{ mol/l}$.

Acredita-se que, o perfil de conversão obtido para essa condição não deverá ser diferente para os iniciadores mesmo utilizando uma concentração menor de iniciador difuncional, como foi apresentado para o estireno (vide Figura 5.15). Entretanto, devido às dificuldades encontradas na preparação das amostras para o acetato de vinila, como já explicado anteriormente, serão apresentados apenas os resultados de peso moleculares médios numérico e mássico, e polidispersidade para esta análise. Como pode ser visto nas Figuras 5.28 a 5.30.

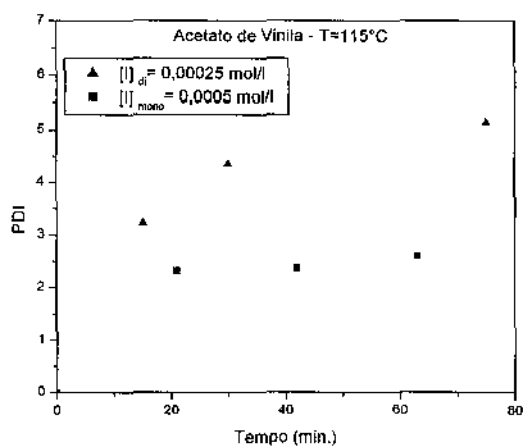
Nesta condição, teoricamente, os dois iniciadores geram a mesma quantidade de radicais, já que foi usado o dobro da concentração de iniciador monofuncional



5.28: Efeito da concentração de iniciador no peso molecular médio mássico vs tempo para $T=115^{\circ}\text{C}$



5.29: Efeito da concentração de iniciador no peso molecular médio numérico vs tempo para T= 115°C



5.30: Efeito da concentração de iniciador na polidispersidade vs tempo para T= 115°C

Analisando os gráficos de peso molecular médio mássico e numérico pode-se verificar que o iniciador difuncional apresenta-se mais eficiente frente ao monofuncional, mesmo quando utilizado o iniciador difuncional com uma concentração igual à metade da concentração utilizada com o monofuncional, obtendo pesos moleculares médios mássico e numéricos maiores do que os obtidos com o iniciador monofuncional.

CAPÍTULO 6

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

6.1.Considerações iniciais

Nesta seção mostraremos um estudo estatístico para a polimerização via radical livre do estireno com o iniciador difuncional L531.

Primeiramente, foram definidos quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. Os *fatores* são as variáveis controladas pelo experimentador, podendo ser qualitativos ou quantitativos e as *respostas* são as variáveis de saída que podem ser mais de uma resposta de interesse (Barros Neto et al., 1995)

A Figura 6.1 mostra quais os fatores e as respostas definidos para o presente estudo.

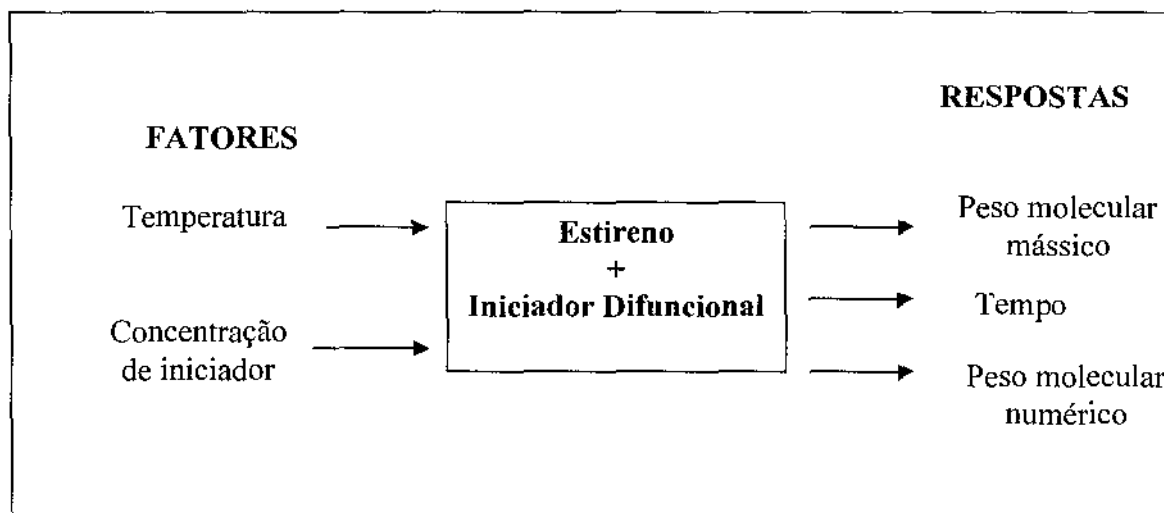


Figura 6.1: Esquema do sistema a ser estudado para a polimerização via radical livre para o estireno

Considerou-se para as respostas (tempo, M_w e M_n) o ponto em que atingiu-se conversão em torno de 71%. Este ponto escolhido está abaixo, para todas as corridas experimentais, do ponto em que a conversão se torna constante ao longo do tempo.

O planejamento para este sistema será do tipo *Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central*, como se tem dois fatores a serem examinados em dois níveis será necessário à realização de quatro experimentos, e optou-se em fazer uma replicata do ponto central, totalizando seis corridas experimentais. Técnicas deste tipo são de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta. São planejamentos muito simples de executar e podem ser ampliados para gerar um planejamento mais sofisticado, que é necessário quando se deseja conhecer melhor a relação funcional existente entre a resposta e os fatores.

6.2. Caso Estudo

Com este caso estudo, tem-se como objetivo analisar os efeitos dos fatores sobre as respostas em uma faixa de condições para a polimerização via radical livre do estireno com o iniciador L 531

Definiram-se os seguintes níveis para os fatores:

		(-1)	(+1)
Fatores:	T (Temperatura, °C)	115	125
	C (Concentração de Iniciador, mol/l)	0,00145	0,0029

A Tabela 6.1 mostra os ensaios realizados nas possíveis combinações dos fatores com níveis inferior (-1) e superior (+1), e para a replicata no ponto central.

A análise para este planejamento foi realizada através do programa computacional software *Statistica for Windows 7.0*.

Tabela 6.1: Matriz de planejamento fatorial 2^2 para a polimerização via radical livre do estireno com o iniciador L531

Ensaio	T (Temperatura, °C)	C (Concentração de Iniciador, mol/l)	Tempo (min.)	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
1	-	-	201	171,765	394,894
2	-	+	144	182,637	379,729
3	+	-	153	229,197	406,320
4	+	+	101	145,618	289,489
5	0	0	151	162,997	331,142
6	0	0	149	166,552	355,883

6.2.1 Análise dos Resultados Obtidos através do Planejamento Fatorial

Utilizou-se uma análise proposta pela técnica de planejamento fatorial em que os erros seguem uma distribuição normal, dentro de um intervalo de confiança de $\pm 95\%$.

As Tabelas 6.2, 6.3 e 6.4 apresentam os resultados dos efeitos principais e de interação para as respostas tempo, polidispersidade e peso molecular médio mássico do processo estudado.

Tabela 6.2: Estimativa dos efeitos sobre a resposta *Tempo* no processo de polimerização via radical livre do estireno

Fator	Efeito	Erro Padrão do Efeito	t(1)	Intervalos de confiança	
				-95%	+95%
Média	149,8333*	0,577350	259,5189	142,4974	157,1693
(1) Temperatura (°C)	-45,5000*	1,414214	-32,1734	-63,4693	-27,5307
(2) Concentração de iniciador (mol/l)	-54,5000*	1,414214	-38,5373	-72,4693	-36,5307
Interação 1 com 2	2,5000	1,414214	1,7678	-15,4693	20,4693

Tabela 6.3: Estimativa dos efeitos sobre a resposta *Peso Molecular Médio Numérico* no processo de polimerização via radical livre do estireno

Fator	Efeito	Erro Padrão do Efeito	t(1)	Intervalos de confiança	
				-95%	+95%
Média	176,4610*	1,026240	171,9490	176,4610	1,026240
(1) Temperatura (°C)	10,2065	2,513765	4,0602	10,2065	2,513765
(2) Concentração de iniciador (mol/l)	-36,3535*	2,513765	-14,4618	-36,3535	2,513765
Interação 1 com 2	-47,2255*	2,513765	-18,7868	-47,2255	2,513765

Tabela 6.4: Estimativa dos efeitos sobre a resposta *Peso Molecular Médio Mássico* no processo de polimerização via radical livre do estireno

Fator	Efeito	Erro Padrão do Efeito	t(1)	Intervalos de confiança	
				-95%	+95%
Média	359,5762*	7,14211	50,34592	268,827	450,3253
(1) Temperatura (°C)	-39,4070	17,49453	-2,25253	-261,696	182,8821
(2) Concentração de iniciador (mol/l)	-65,9980	17,49453	-3,77249	-288,287	156,2911
Interação 1 com 2	-50,8330	17,49453	-2,90565	-273,122	171,4561

Os efeitos significativos são aqueles cujas estimativas (obtidas através dos experimentos) são superiores em valor absoluto ao produto do erro padrão pelo ponto da distribuição de Student (valor de t), porque só assim o intervalo de confiança não incluirá o valor zero, para isso, é necessário que se tenha:

$$t_{\text{estimado}} > t_{\text{tabelado}}$$

Para este caso, t_{tabelado} é referente ao ponto da distribuição de Student para 95% de confiança e grau de liberdade igual a um (neste caso em que se tem apenas uma replicata no ponto central), sendo $t_{\text{tabelado}} = 12,706$.

Uma outra consideração que também pode ser feita é que quando ambos os intervalos de confiança são de mesmos sinais, pode-se dizer que o fator em questão é estatisticamente significativo. Já quando os limites do intervalo de confiança têm sinais opostos, há probabilidade de que o verdadeiro valor do efeito seja zero, e com isso pode-se dizer que não há evidência suficiente para manter o fator em questão no modelo, neste caso

o fator não é estatisticamente significativo. Nas tabelas acima os efeitos significativos estão assinalados com *.

Analisando a Tabela 6.2, verifica-se que para a resposta tempo todos os fatores são estatisticamente significativos e que a interação entre a temperatura e a concentração de iniciador não é estatisticamente significativa. Para o peso molecular médio numérico (Tabela 6.3), verificou-se que a concentração de iniciador e a interação entre os dois fatores são estatisticamente significativas, sendo que a temperatura não influencia nesta resposta. Para o peso molecular médio mássico, nota-se que nenhum efeito é significativo, apenas a média, o que significa que nenhum desses efeitos influencia nesta resposta, portanto para esta resposta não haverá um modelo.

Observando os efeitos significativos apresentados, propõe-se um modelo que relaciona cada resposta com os fatores estudados. Têm-se correlações para o *Tempo*, representada pela equação 6.4, e para o *Peso Molar Médio Numérico* visto na equação 6.5, que foram as respostas que apresentaram efeitos significativos.

$$\hat{t} = 149,83 - 22,75 x_1 - 27,25 x_2 \quad (6.4)$$

$$\hat{m} = 176,461 - 18,177 x_2 - 23,612 x_1 x_2 \quad (6.5)$$

onde:

$\hat{t}$ = tempo descrito pelo modelo

$\hat{m}$ = peso molecular médio numérico descrito pelo modelo

x_1 = valor codificado para a variável temperatura

x_2 = valor codificado para a variável concentração de iniciador

Os valores codificados de temperatura e concentração de iniciador, x_1 e x_2 respectivamente, podem ser calculados a partir das equações 6.6 e 6.7.

$$x_1 = \frac{T - 120}{5} \quad (6.6)$$

$$x_2 = \frac{C - 0,0022}{0,0007} \quad (6.7)$$

Para avaliar se os modelos são confiáveis ou não, observa-se a relação entre os valores preditos através dos modelos e os valores das respostas obtidos experimentalmente, como pode ser visto nas Figuras 6.2 e 6.3.

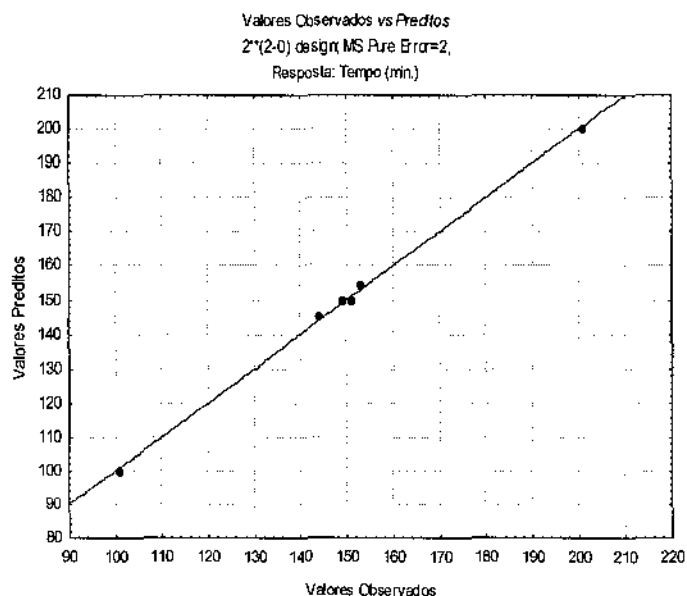


Figura 6.2: Valores preditos vs valores observados para a resposta *Tempo* na polimerização via radical livre do estireno

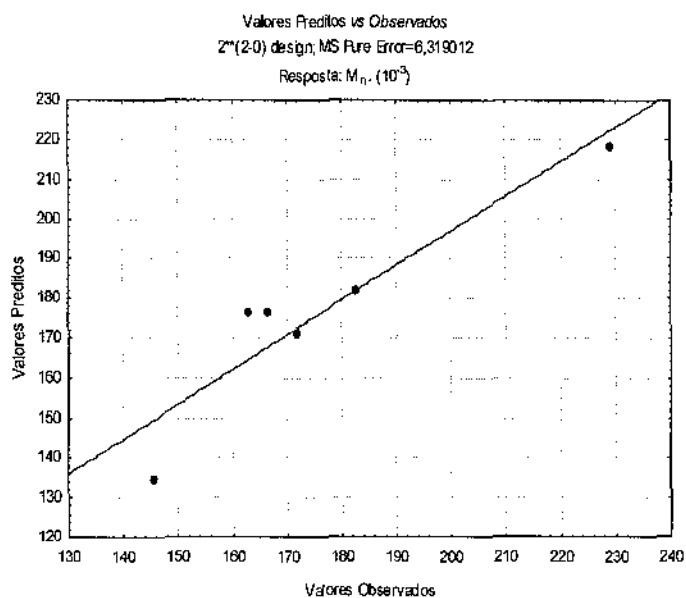


Figura 6.3: Valores preditos vs valores observados para a resposta *Peso Molecular Médio Numérico* na polimerização via radical livre do estireno

O exame dos resíduos deixados pelo modelo é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixaria resíduo algum: todas as suas previsões (ou predições, como se diz na estatística) coincidiriam com os resultados observados (Barros Neto et al.,1995).

A reta de coeficiente unitário representa a igualdade entre os valores, enquanto os pontos representam os valores observados. Para a resposta *tempo*, observa-se uma boa concordância entre os valores preditos e os observados, já para a resposta *Peso Molecular Médio Numérico*, alguns pontos estão um pouco dispersos em torno da reta. Porém, conclusões sobre a validade do modelo só podem ser tomadas a partir da análise das variâncias dos resultados. As Tabelas 6.5 e 6.6 apresentam a análise da variância (ANOVA) dos ensaios para a polimerização via radical livre do estireno com o iniciador L 531.

Tabela 6.5: Análise de Variância (ANOVA) referente à resposta *Tempo* dos ensaios para a polimerização via radical livre do estireno

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)
Regressão (R)	5040,5	2	2520,25
Resíduos (r)	8,333	3	2,778
Falta de ajuste	6,333	2	3,167
Erro puro	2,000	1	2,000
Total (SQ)	5048,833	5	
% de variação explicada= 99,83			
% máxima de variação explicável= 99,96			

Nota-se que para o modelo que descreve o *Tempo* tem-se que 99,83% da variação total em torno da média é explicada pela regressão, ficando apenas 0,13% com os resíduos.

Tabela 6.6: Análise de Variância (ANOVA) referente à resposta *Peso Molar Numérico Médio* dos ensaios para a polimerização via radical livre do estireno

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)
Regressão (R)	3551,825	2	1775,913
Resíduos (r)	520,214	3	173,405
Falta de ajuste	513,895	2	256,948
Erro puro	6,319	1	6,319
Total (SQ)	4072,039	5	
% de variação explicada= 87,20			
% máxima de variação explicável= 99,84			

Para a resposta referente ao *Peso Molecular Numérico Médio*, obteve-se um valor mais baixo da porcentagem de variação explicada, sendo que a contribuição explicada pela regressão é de 87,20% sendo 12,64% devido aos resíduos.

A significância estatística da regressão é um parâmetro importante na análise de variância (ANOVA). Se a razão entre a média quadrática devido à regressão (MQ_R) e a média quadrática devido aos resíduos (MQ_r) for superior à distribuição estatística F, no intervalo de confiança desejado, a possibilidade de que o fator estudo seja nulo deve ser descartada. Com as tabelas 6.5 e 6.6 obtém-se as razões que são comparadas com os valores tabelados de F, referente aos graus de liberdade para MQ_R e MQ_r (F v1, v2) e assim obtém-se as seguintes conclusões:

Resposta *Tempo*:

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} = 907,22$$

$$F_{2,3} = 9,55 \quad \therefore \frac{MQ_R}{MQ_r} >> F_{2,3}$$

Resposta *Peso Molar Médio Numérico*:

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} = 10,24$$

$$F_{2,3} = 9,55 \quad \therefore \frac{MQ_R}{MQ_r} > F_{2,3}$$

Observa-se que a regressão é estatisticamente significativa para ambas respostas. Entretanto para que uma regressão seja não apenas significativa do ponto de vista do teste F mas também útil para fins preditivos, o valor da razão MQ_R/MQ_r deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor de F_{v_1, v_2} (Box e Wetz, 1973). Com isso, nota-se que para o planejamento experimental em questão, a resposta *Tempo* se enquadra nessa condição, ou seja, a equação do modelo apresentada (Equação 6.4) é altamente significativa, ao contrário do observado para o modelo que representa o *Peso Molecular Médio Numérico* (Equação 6.5), que tem o valor $\frac{MQ_R}{MQ_r}$ muito próximo do valor de F. Portanto, o modelo apresenta algumas limitações quanto a ser um modelo preditivo.

Outra análise que pode ser feita pela tabela ANOVA é a evidência ou não de falta de ajuste entre os valores preditos e os observados. Isto é feito verificando a relação entre a média quadrática devido à falta de ajuste e a média quadrática devido ao erro puro (MQ_{FAJ}/MQ_{EP}). Quanto maior for esta razão, em relação à distribuição F num intervalo de confiança especificado, maior a tendência do modelo proposto não ajustar bem os valores observados.

Resposta *Tempo*:

$$\frac{MQ_{FAJ}}{MQ_{EP}} = 1,584$$

Resposta *Peso Molar Médio Numérico*:

$$\frac{MQ_{FAJ}}{MQ_{EP}} = 40,66$$

Na distribuição estatística F, considerando dois como o grau de liberdade para MQ_{FAJ} e um para o de MQ_{EP} , num intervalo de confiança de 95%, encontra-se $F_{2,1} = 199,5$.

Neste caso, para os modelos das duas respostas, Tempo e Peso Molecular Médio Numérico,

$$\frac{MQ_{FAJ}}{MQ_{EP}} < F, \text{ ou seja não há evidência de falta de ajuste para os modelos obtidos.}$$

Os modelos propostos passaram pelos dois testes referentes à significância estatística.

6.2.2. Análise de Superfícies de Respostas e Curvas de Nível

A metodologia de superfície de resposta (ou RSM, Response Surface Methodology) é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais muito utilizada na modelagem de diversos processos industriais.

As Figuras 6.4 e 6.6 representam as superfícies de respostas para o *Tempo* e *Peso Molecular Médio Numérico*, respectivamente.

Analisando as Figuras 6.4 e 6.5, nota-se que para a resposta *Tempo*, é possível obter a condição ótima de operação (tempo reduzido), para o sistema estireno e iniciador difuncional, quando se trabalha com níveis altos de temperatura e concentração de iniciador, no caso $T = 125^{\circ}\text{C}$ e $[I] = 0,0029 \text{ mol/l}$. Este resultado está de acordo com a teoria, já que ambos fatores quando em condições elevadas favorecem a geração de uma maior quantidade de radicais levando a um aumento da conversão.

As Figuras 6.6 e 6.7 representam o comportamento do modelo para o *Peso Molecular Médio Numérico*. Através da análise da curva de resposta é possível verificar que para obter M_n alto é necessário trabalhar com uma concentração baixa de iniciador, para o nosso caso $[I] = 0,00145 \text{ mol/l}$. Nota-se que a temperatura tem pouca influência nesta resposta.

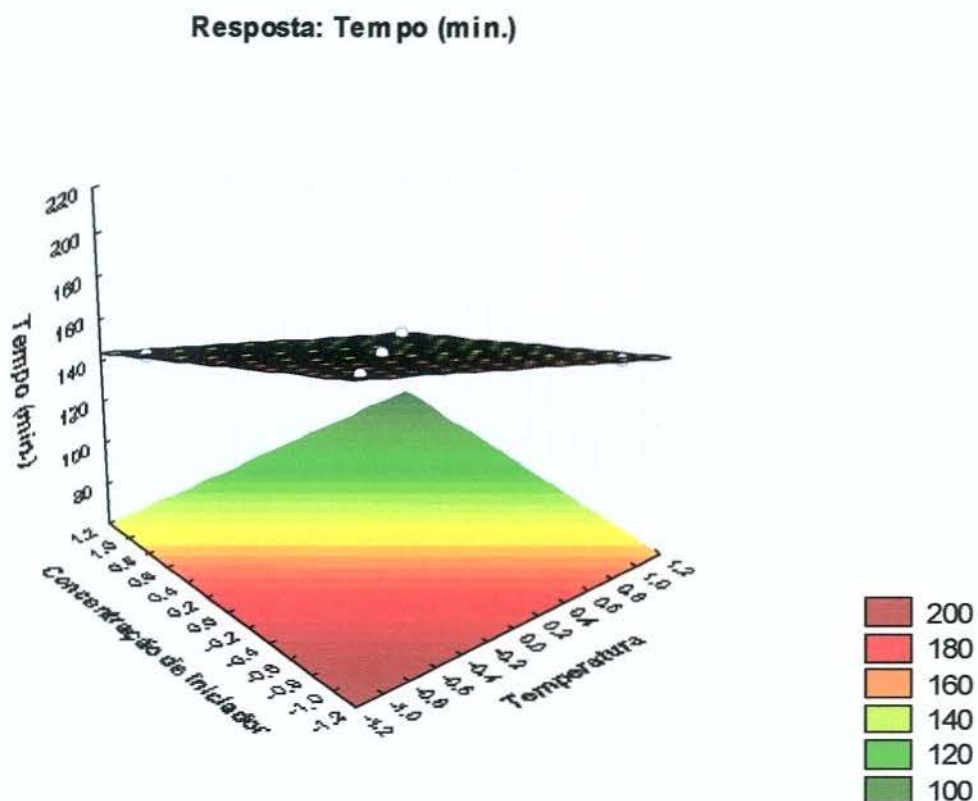


Figura 6.4: Superfície de resposta para o *Tempo* em função da concentração de iniciador e da temperatura

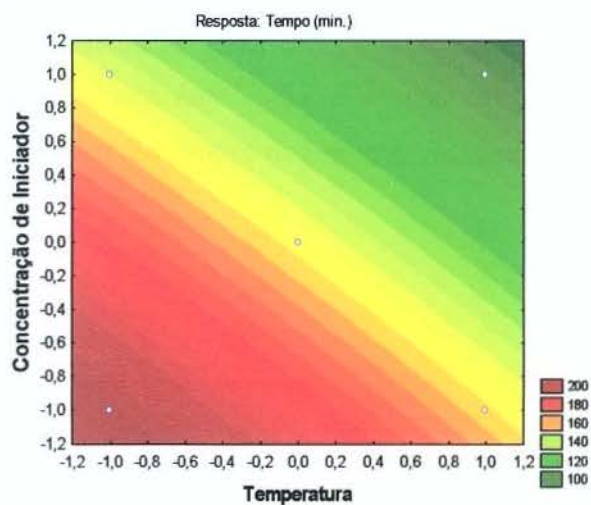


Figura 6.5: Análise bidimensional para o *Tempo* em função da concentração de iniciador e da temperatura

Resposta: $M_n 10^{-3}$

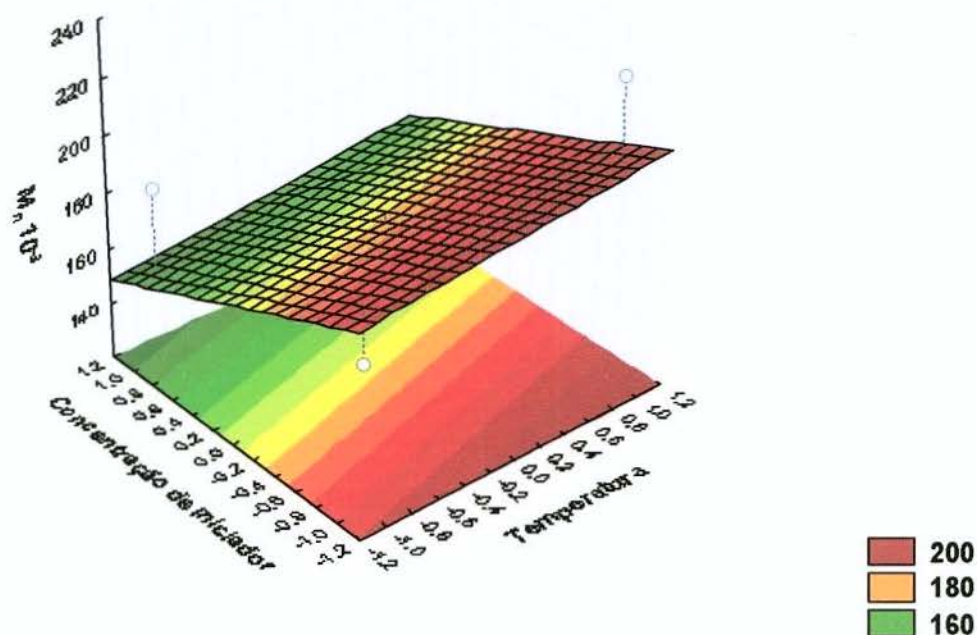


Figura 6.6: Superfície de resposta para o *Peso Molecular Médio Numérico* em função da concentração de iniciador e da temperatura

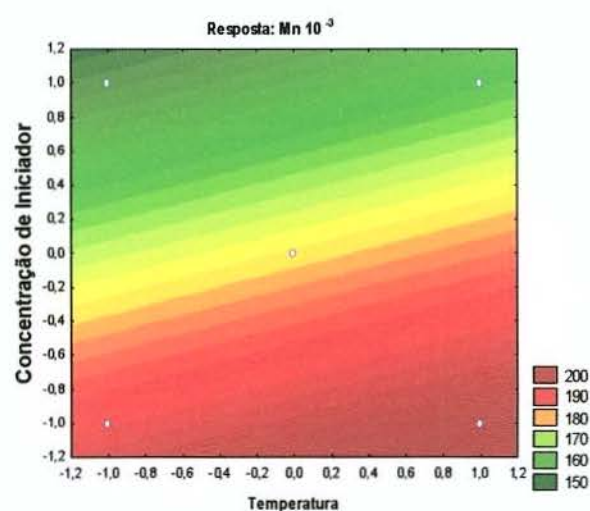


Figura 6.7: Análise bidimensional para o *Peso Molecular Médio Numérico* em função da concentração de iniciador e da temperatura

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS:

Este trabalho possui um forte caráter inovador, já que existem poucos trabalhos em literatura aberta que abordam experimentalmente a polimerização via radical livre do estireno com iniciadores difuncionais. Não foi encontrado nenhum trabalho, que tenha a comparação entre os iniciadores mono (TBEC) e difuncional (L531). Além disso, a investigação experimental da polimerização via radical livre do acetato de vinila é totalmente atual e também não se encontrou em literatura nenhum trabalho experimental envolvendo este monômero com iniciadores difuncionais. Também, foi apresentada uma análise de planejamento fatorial para o estireno com o iniciador difuncional. A utilização dessa ferramenta estatística foi bem interessante, pois este trabalho poderá guiar outros projetos futuros envolvendo o iniciador L531 (difuncional).

Analisando os resultados apresentados no Capítulo 5, pode-se tirar as seguintes conclusões:

- Verificou-se que o iniciador difuncional tem um melhor desempenho quando comparado com o iniciador monofuncional. Esta eficiência envolve uma redução no tempo de polimerização para ambos monômeros estudado.
- Para o poliestireno, notou-se que não houve mudanças significativas no peso molecular médio mássico e numérico quando utilizado o iniciador difuncional nas condições analisadas. Isso indica ser interessante o uso do iniciador difuncional em polimerizações do estireno, pois há um aumento da conversão sem alterar as propriedades do polímero obtido.
- Para o Poli (acetato de vinila) também se obteve um aumento da conversão de monômero, nas condições analisadas, quando utilizado o iniciador difuncional. Os pesos moleculares médios mássico e numérico não apresentaram alterações significativas, sendo os resultados similares para o caso do polímero linear. Observa-se também que o iniciador difuncional não interfere no grau de ramificações das cadeias poliméricas.

- Para a polimerização dos dois monômeros verificou-se algumas vantagens econômicas para o uso de iniciador difuncional. É possível reduzir 10°C na temperatura de operação quando iniciadores difuncionais são usados, e obter polímeros com mesmas propriedades finais num tempo de polimerização igual ao obtido na polimerização com iniciador monofuncional, numa temperatura de polimerização 10°C maior. O iniciador difuncional também foi eficiente quando utilizado numa concentração igual à metade da concentração do iniciador monofuncional.

Sugerem-se alguns pontos para a continuação deste trabalho ou para projetos futuros, como os listados abaixo:

- Um estudo com outros iniciadores difuncionais diferentes dos encontrados em literatura e com funcionalidade maior superior a dois;
- Usar os dados experimentais obtidos neste trabalho para validar e ajustar parâmetros do modelo desenvolvido por Machado (2004);
- Utilizar o planejamento experimental, em um sistema com os dois iniciadores (mono e difuncional) para o mesmo monômero, e obter um modelo que minimize o tempo de reação para polímeros com pesos moleculares significativamente altos;
- A partir do planejamento experimental apresentado neste trabalho, propor um novo planejamento deslocando os experimentos na direção da condição ótima, com o objetivo de obter uma condição operacional ainda mais otimizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Asteasuain, M, Brandolin, A., Sarmoria, C., “Molecular Weight Distributions in Styrene Polymerization With Asymmetric Bifunctional Initiators”, *Polymer* 45, p. 321-335, 2004.

Barros, B. N.; Scarminio, I. E.; Bruns, R.E., “Planejamento Experimental e Otimização de Experimentos”, 3ª ed., UNICAMP, 1995.

Benbachir, M., Benjelloun, D., “Investigation of free radical polymerization using diperoxyesters as bifunctional initiators”, *Polymer* 42, p. 7727-7738, 2001.

Box, G. E. P., e Wetz, J., Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function. University of Wisconsin Technical Report. 9, 1973.

Canevarolo S. V., “Técnicas de Caracterização de Polímeros”, *Artliber*, p. 117-147, 2003.

Cavin L., Rouge A., Meyer T., Renken A., “Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimethyl – 2,5-bis-(2-ethyl hexanoyl peroxy) hexane”, *Polymer* 41, p. 3925-3935, 2000.

Dais, V.A., Drumright, R.E., Ellington, E., KastL, P.E., Priddy, D.B., “Cycloalkane Perketal Initiators for Styrene Polymerization 3, *Macromolecules*”, 26, p. 2259-2263, 1993.

Dhib, R., Gao, J., Penlidis, A., “Simulation of free radical bulk/solution homopolymerization using mono-and bifunctional initiators”, *Polymer Reaction Engineering*, 8(4), p. 299-464, 2000.

Drumright, R.E., Ellington, E., Kastl, P.E., Priddy, D.B., "Cycloalkane Perketal Initiators for Styrene Polymerization 1", *Macromolecules*, 26, 2246-2252, 1993a.

Drumright, R.E., Ellington, E., Kastl, P.E., Priddy, D.B., "Cycloalkane Perketal Initiators for Styrene Polymerization 2", *Macromolecules*, 26, 2253-2258, 1993b.

Dumitriu, S., Chaikh, A.S., Comanita, E., Simionescu, C., "Bifunctional Initiators, V. Synthesis and Characterization of 4,4-azobis(4-cyanovalery)-bis(m-chlorobenzoyl)-and Disacetyl diperoxides", *Eur. Polymer J.*, 19(3), 263-266, 1983.

Fernandes, F.A. N.; Lona L.M.F., "Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização", 1ª ed, 2002.

Fityani-Trimmm, S.; Dhib, R.; Penlidis, A., "Free Radical Polymerization of Styrene with a New Tetrafunctional Peroxide Initiator", *Macromol. Chem. Phys.*, 204, 436-442, 2003.

Gonzalez, I.M.; Meira, G.R.; Oliva, H.M., "Synthesis of Polysterene with Mixture of Mono- and Bifunctional Initiators", *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1015-1026, 1996.

Krallis, A.; Kotoulas C.; Papadopoulos, S.; Kiparissides, C.; Bousquet, J.; Bonardi, C., "A Comprehensive Kinetic Model for the Free Radical Polymerization of Vinyl Chloride in the Presence of Monofunctional and Bifunctional Initiators", *Ind. Eng. Chem. Research*, 43, n 20, 6382-6399, 2004.

Machado, P. (2004), "Polimerização via Radical Livre para Polímeros Lineares e Ramificados usando Iniciadores Monofuncionais e Difuncionais", Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, 2004.

Onen, Y., Yagci, Y., "Bifunctional Initiators Synthesis, Characterization and Initiator Properties of Azo-Benzoin Initiators", J. Macromol. Sci.-Chem., A27 (6), 743-753, 1990.

Pirma, I., Chou, L.P.L., "Block Copolymer obtained by free-radical mechanism. I. Methyl Methacrylate and Styrene", J. Appl. Polym. Sci., 24, 2051-70, 1979.

Prisyazhnyuk, A. I., Ivanchev, S.S., "Diperoxides with Differing Thermal Stabilities of the Peroxide Groups as Initiators of Radical Polymerization and Block Copolymerization", Polym. Sci., 12(2), 514-524, 1970.

Suyama, S., Sugihara, Y., Watanabe, Y., Nakamura, T., "Initiation Mechanism for Polymerization of Styrene and Methacrylate with 1,1-Bis(t-butylidioxy)cyclohexane", Polymer Journal, 24(9), 971-977, 1992.

Villalobos, M.A, A. E. Hamielec and P.E. Wood, "Kinetic Model for Short-Cycle Bulk Styrene Polymerization through Bifunctional Initiators" , J. Appl. Polym. Sci., 42, 629-641, 1991.

Yoom, W. J., K. Y. Choi, "Free radical polymerization of styrene with a binary mixture of symmetrical bifunctional initiators", J. Appl. Polym. Sci., 46, 1353-1367, 1992.