

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

USO DE MODELOS DE PREDIÇÃO PARA ÍNDICE DE REFRAÇÃO, TEMPERATURA
DE TRANSIÇÃO VÍTREA, COMPRIMENTO E DENSIDADE DE RETICULAÇÃO EM
COPOLÍMEROS FOTOCURÁVEIS.

Autor : JOSÉ LUIZ LINO TROCHMANN

Orientador : EDISON BITTENCOURT

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

JUNHO / 2000

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIVERSIDADE FE
CHAMADA T/UNICAMP
T741u
EX
NÚMERO BC/ 49629
COC 16.837102
D+
PREÇO R\$ 11,00
DATA 14/06/02
Nº CPD

CMD00169273-7

IB ID 245758

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

Trochmann, José Luiz Lino

T741u

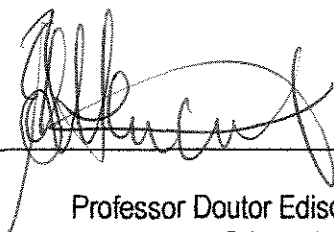
Uso de modelos de predição para índice de refração,
temperatura de transição vítrea, comprimento e densidade de
reticulação em copolímeros fotocuráveis / José Luiz Lino Trochmann, –
Campinas, SP:[s.n.], 2000

Orientador: Edison Bittencourt

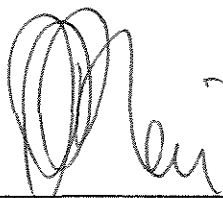
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Química.

1. Estimativa de parâmetro. 2. Matéria – Propriedades. 3.
Fotoquímica. 4. Polímeros de vinil. 5. Polimerização. 6. Policarbonatos. 7.
Monômeros. I. Bittencourt, Edison. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

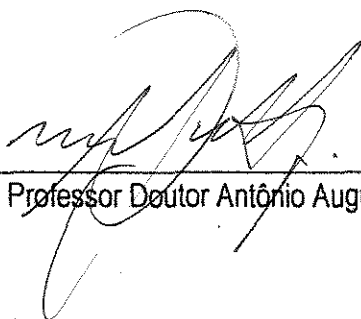
Esta dissertação foi defendida e aprovada em 26 de Junho de 2000, pela banca examinadora constituída pelos seguintes Professores Doutores:



Professor Doutor Edison Bittencourt
Orientador



Professora Doutora Lúcia Helena Innocentini Mei



Professor Doutor Antônio Augusto Ulson Souza

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por
José Luiz Lino Trochmann e aprovada pela banca examinadora em 26 de Junho de 2000.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Edison Bittencourt', is positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Edison Bittencourt

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Edison Bittencourt por sua valiosa orientação, estímulo, confiança, liberdade de ação e seu compromisso com a ciência.

Ao Departamento de Tecnologia dos Polímeros

À diretoria e funcionários da Empresa MacPrado pelos desafios constantes e suporte, em especial ao Sr. Leonel Soares.

À Professora Doutora Leila Peres por sua orientação, estímulo e sensibilidade.

Aos meus filhos Bruno e Laura Trochmann pelos momentos preciosos que me alimentaram para seguir em frente.

SUMÁRIO

RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	XIII
INTRODUÇÃO.....	1
1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
– 1.1 - Tecnologia Fotoquímica.....	5
– 1.2 – Fotoiniciadores.....	15
– 1.3 - Cinética Química.....	18
– 1.4 - Características Energéticas	31
– 1.5 - Auto – Aceleração, Gelificação.....	38
– 1.6 – Copolimerização.....	44
– 1.7 - Módulo de Cisalhamento de um Polímero Reticulado, em Função da Concentração e Comprimento de Reticulação.....	62
– 1.8 -. Teoria das Redes Reticuladas com Efeito de Ponto de Gel, na Polimerização dos Monômeros Di- Alílicos.....	75
– 1.9 - Predição de Volume Molar, Índice de Refração, Temperatura de Transição Vítrea e Módulo de Cisalhamento, por Aditividade dos Grupos de Contribuição.....	81
2 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	105
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	119
4 - CONCLUSÃO.....	135
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141

RESUMO

Existem fortes demandas por novos materiais poliméricos para lentes oftálmicas, com melhores propriedades físicas e menores custos. As resinas de policarbonatos são de longe as mais utilizadas comercialmente, porém apresentam baixo índice de refração, resistência ao calor e ao impacto. Alternativas aos policarbonatos são necessárias. A compatibilização das especificações de resistência ao calor e de resistência ao impacto é um dos maiores desafios na obtenção destas resinas.

Neste trabalho investigou-se o uso de modelos de predição de propriedades físicas, como ferramenta no desenvolvimento de resinas ópticas. Foram estudadas as copolimerizações alternada e em bloco do estireno com di – metacrilatos do etileno glicol. Fazendo uso de modelos e com as especificações de: massa específica ρ , índice de refração n^{20}_D , temperatura de transição vítrea T_g , módulo de cisalhamento G , resistência ao calor e ao impacto foram selecionados os agentes de reticulação, que atendiam a todas especificações ao mesmo tempo. Foram estimadas as frações de alimentação dos agentes de reticulação da mistura reacional.

O processo de cura escolhido foi o fotoquímico, por ser mais rápido e de menor custo que os processos de cura termoquímica convencionais. Diversos tipos e concentrações de fotoiniciadores foram testados. Os índices de refração foram medidos em refratômetro de Abbe e comparados com os valores previstos pelo modelo de Lorentz – Lorenz. As temperaturas de transição vítrea foram medidas por análise termo e foto calorimétrica, DPC \ DSC, para as resinas curadas e comparadas com os valores previstos pelo modelo de van Krevelen, de grupos de contribuição aditivos. Os módulos de cisalhamento das resinas curadas foram medidos por análise dinâmico mecânica, DMA, e comparados com os valores previstos pelo modelo de Treloar - Smith, para as respectivas densidades e comprimentos de reticulação. As formulações selecionadas com auxílio destes modelos, foram colocadas em moldes, submetidas a períodos de luz UV e de escuro em uma câmara de irradiação à temperatura constante e retiradas à intervalos pré-definidos para as medidas de: grau de conversão, dureza Shore “D”, índice de refração, temperatura de transição vítrea, módulo de cisalhamento e inspeção visual de defeitos.

Os valores de massa específica calculados apresentaram um desvio com relação aos valores medidos da ordem de $\pm 1,5\%$, o que pode ser considerada uma boa aproximação. O erro entre os valores medidos e os previstos de índice de refração molar foram da ordem de $\pm 0,4\%$ e portanto, dentro dos erros experimentais, o modelo de predição de índice de refração por adição de grupos de contribuição apresenta-se como um modelo adequado. Para a temperatura de transição vítrea os erros foram da ordem de $\pm 5\%$. Levando-se em conta que sua determinação é altamente dependente do método de análise, o modelo de predição por adição de grupos de contribuição, dentro dos erros experimentais, produz valores adequados. Para o módulo de cisalhamento, os desvios foram da ordem de ± 10 a 20% para composições molares de agente de reticulação $0,33 \leq F \leq 0,5$. Para as composições mais ricas em agente de reticulação, o modelo de predição apresentou um desvio muito grande em relação ao valor medido, pois o modelo não leva em conta a elasticidade entrópica, associada à movimentação térmica dos segmentos entre reticulações sendo o módulo dependente do valor da função de alongação. O método descrito por Smith, propicia uma ferramenta adequada para a determinação experimental da funcionalidade média do ponto de reticulação elasticamente efetivo. Resistência ao calor e ao impacto podem ser compatíveis, dependendo da ordem de grandeza de cada uma delas, no caso dos polímeros com propriedades ópticas. Isto é possível com a escolha apropriada de um ou mais agentes de reticulação, cujas cadeias possam conferir flexibilidade interna à rede reticulada. As medidas de rigidez em função da composição, para cada um dos elementos da série de di – metacrilato de etileno glicol, mostraram que a flexibilidade interna é tanto maior na rede reticulada, quanto maior o tamanho da cadeia do agente de reticulação derivado do etileno glicol. Assim quanto maior o tamanho da molécula do agente de reticulação, menor a rigidez e quanto maior o grau de reticulação maior a temperatura de transição vítrea e portanto é possível uma vez identificados os comonômeros, otimizar a menor rigidez, associada à resistência ao impacto, com a maior temperatura de transição vítrea, associada à resistência ao calor.

As medidas de rigidez em função da composição para cada um dos elementos da série de di – metacrilato do δ - etileno glicol mostraram que a flexibilidade interna é

tanto maior na rede reticulada quanto maior o tamanho da cadeia do agente de reticulação derivado do etileno glicol assim quanto maior o valor de δ menor a rigidez e quanto maior o grau de reticulação maior a temperatura de transição vítrea e portanto é possível uma vez identificados os comonômeros otimizar a menor rigidez, associada à resistência ao impacto, com a maior temperatura de transição vítrea, associada à resistência ao calor.

Palavras – chave: modelos de predição, temperatura de transição vítrea, índice de refração, densidade de reticulação, comprimento de reticulação, módulo de cisalhamento, resistência ao calor, resistência ao impacto, fotoquímica, resinas ópticas, copolimerização, policarbonatos, agentes de reticulação flexibilizantes.

ABSTRACT

There is a large demand form new polymeric material for use in ophthalmic lens with improved physical properties and lower costs. The polycarbonates resins are by far the most used in the industry. To meet the heat and strength resistance specifications at the same time is one of the most challenges in the development of those resins.

The present investigation work uses models for physical properties prediction, of thermoset copolymers, as a tool in developing optical resins. Block and alternated copolymerizations were studied for the styrene with the di- methacrylates of ethylene glycol. Using prediction models and starting from the cured resins specifications for: density ρ , refractive index n^{20}_D , glass transition temperature T_g , heat resistance, strength resistance and shear modulus G ; crosslinking agents were that meet all the specifications at same time, were selected. The crosslinking agent feed fraction in the reactant mixture was also estimated.

The photochemical process was elected due to the simplicity and general lower costs compared with the conventional thermochemical process. Several different photoinitiators and concentrations were tested. The refractive index of comonomers separately, cured and uncured resins were measured in an Abbe's refratometer and compared with the data from the Lorentz – Lorenz prediction model. The glass transition temperature of cured resins were measured using the thermo – calorimetric techniques analyses, DSC-DPC, and compared with data from the van Krevelen's prediction model, for additive contribution groups. The shear moduli of cured resins were measured with DMA and compared with data from Treloar – Smith's prediction model, for the respective crosslinking density and length. The formulations selected by using the models, were casting and UV – irradiated with several different UV-light and dark period ratios at constant temperature. Samples were take at predefined curing times for analysis of: conversion, Shore "D" hardness, refractive index, glass transition temperature, shear modulus, softening temperature, strength resistance, heat resistance and visual inspection for defects.

The deviation between the predicted density data and measured values was about $\pm 1,5\%$, that can be considered a good approximation; for the refractive index deviation was about $\pm 0,4\%$ that is an excellent approximation; the glass transition temperature deviations were around $\pm 5\%$, that is also excellent approximation considering the nature of this physical property and finally for the shear modulus deviation were between ± 10 a 20% for the less rich in di- methacrylates, $0,33$ till $0,5$. Above those values the model showed a much larger deviation due to the entropy elasticity associated to the thermal movements of the bridged segments of the crosslinking agents in the network

Key words: prediction models, glass transition temperature, refractive index, crosslinking density and length, shear modulus, heat and strength resistance, photochemical, optical resins, copolymerization, styrene, softening crosslinking agents.

INTRODUÇÃO

Existem fortes demandas por novos materiais poliméricos para lentes oftálmicas, com melhores propriedades físicas e menores custos. As resinas de policarbonatos são de longe as mais utilizadas comercialmente. A compatibilização das especificações de resistência ao calor e da resistência ao impacto constitui-se num dos maiores desafios na obtenção destas resinas.

As resinas de di – carbonato de di – alila do etileno glicol, DADC, conhecidas por seus nomes comerciais de “Nouryset” e “CR-39”, são as mais utilizadas comercialmente na produção de lentes oftálmicas em molde. São homopolímeros sem cor, com alta resistência à abrasão, que oferecem vantagens sobre os plásticos acrílicos para aplicações ópticas, com relação à abrasão, peso específico e índice de refração, pois quando curados possuem excelente resistência térmica, boa capacidade de tingimento, bom comportamento no pós – processamento, corte e polimento, estabilidade dimensional e resistência química superior. São líquidos lípidos e fluidos que na presença de um iniciador térmico, e.g., peróxidos orgânicos ou percarbonatos, formam uma rede reticulada tridimensional insolúvel. Possuem no entanto um baixo índice de refração, 1,45.

Esta resina base, DADC, poderia ser associada a outros monômeros, ou oligômeros para aumentar o índice de refração, porém os di – alílicos tendem a formar homopolímeros, visto que a segunda insaturação possui menor reatividade. O estireno, que possui um baixo volume molar, alto valor de função de contribuição para rigidez molar, alto valor de função de contribuição para a temperatura de transição vítrea e um alto valor de função para índice de refração molar, além de possuir reatividade relativa compatível com a grande maioria dos agentes de reticulação, apresenta-se como uma alternativa interessante a ser investigada.

O monômero, DADC, ou uma mistura deste com outros monômeros ou oligômeros vinílicos, é misturado com termoiniciadores à baixa temperatura até a completa homogeneização. A mistura em seguida é filtrada, degaseificada, sendo então introduzida em moldes, que são levados para curar em estufas de ar quente ou banhos térmicos, por longos períodos, seguindo um ciclo de polimerização pré – estabelecido.

Apesar de suas excelentes qualidades, estes sistemas produzem polímeros reticulados termofixos relativamente quebradiços. Duas propriedades, aparentemente contraditórias, são requeridas ao mesmo tempo: de um lado a resistência ao impacto e de outro a resistência ao calor. A resistência ao impacto se traduz na maior flexibilidade interna do material, de tal forma que possa absorver impactos sem se quebrar ou romper. A resistência ao calor se traduz na menor flexibilidade interna do material de forma que ao ser submetido a operações de corte, perfuração e polimento, não amoleça perdendo sua estabilidade dimensional.

A grande maioria, se não todos, os homopolímeros ou copolímeros para dispositivos ópticos, usam termoiniciação, e são sujeitos a longos ciclos de polimerização em massa dentro de moldes. A fotoiniciação foi investigada neste trabalho como uma alternativa atrativa, por ser relativamente simples de usar, com potencial de baixo investimento inicial, redução dos tempos de processo, aumento de produtividade e redução dos custos com energia, de inventário de moldes, matéria-prima e produto final, devido a redução dos ciclos de processo.

A tarefa de encontrarem-se, via tentativa e erro, os comonômeros adequados para que se produzam copolímeros com alta resistência ao impacto e ao mesmo tempo alta resistência ao calor, nem sempre é tarefa simples, demandando muito tempo e recursos cada vez mais raros. A identificação e aperfeiçoamento de modelos de predição de propriedades físicas, que possam auxiliar este trabalho de pesquisa e desenvolvimento, reduzindo de forma significativa o universo de possibilidades de produção de copolímeros com as propriedades desejadas, e desta maneira aumentando as chances de acerto nas etapas experimentais do desenvolvimento, também pela realimentação do conhecimento gerado, é de grande valia para a economia do processo, constituindo-se uma das principais contribuições esperadas deste trabalho.

O objetivo deste trabalho foi tornar o processo de desenvolvimento de resinas, mais preciso e ágil, através do uso de modelos de predição e de uma metodologia adequada. Foram estudadas as copolimerizações em bloco e alternada do estireno, como agente de reticulação de di- metacrilato de etileno glicol , selecionados com o auxílio dos modelos de predição de propriedades físicas disponíveis na literatura.

Modelos de predição de : volume molar, índice de refração molar, temperatura de transição vítrea, módulo de cisalhamento em equilíbrio, de concentração e comprimento de reticulação, foram utilizados na seleção de agentes de reticulação para a copolimerização fotoquímica do estireno, de forma a compatibilizar a alta resistência ao calor e a alta resistência ao impacto, especificadas para dispositivos ópticos.

Grupos funcionais com reatividade relativa compatíveis com o estireno e com as especificações de massa específica, índice de refração molar, temperatura de transição vítrea e rigidez, foram selecionados com o auxílio dos modelos de Fedor (1974), Lorentz – Lorenz (1880), de van Krevelen (1990) e de Hartmann (1975), respectivamente. Grupos estruturais, capazes de formar cadeias, com características internas adequadas de flexibilidade, foram selecionados utilizando o modelo de Treloar (1954) – Smith (1974), para polímeros altamente reticulados.

As possíveis combinações de grupos funcionais e estruturais foram então estabelecidas, definindo-se um conjunto de agentes de reticulação. A composição destes agentes de reticulação no copolímero, foram então estimadas e calculadas as frações de alimentação iniciais correspondentes, com o auxílio dos modelos de Smith e da equação da composição de alimentação, em função do progresso da reação de Meyer (1967) na forma integrada .

Palavras – chave: modelos de predição, temperatura de transição vítrea, índice de refração, densidade de reticulação, comprimento de reticulação, módulo de cisalhamento, resistência ao calor, resistência ao impacto, fotoquímica, resinas ópticas, copolímeros de estireno , agentes de reticulação flexibilizantes.

1.- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1- Tecnologia Fotoquímica

Fotoquímica tem sido o campo de pesquisa e desenvolvimento dos mais proeminentes dentro do Departamento de Ciência e Tecnologia dos Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Os dispositivos ópticos orgânicos são em geral polemizados em moldes relativamente pouco espessos e transparentes. A indústria deste tipo de lentes sofre atualmente grande pressão de redução de custos e por processos mais simples e limpos. A fotoquímica pode deste ponto de vista trazer contribuições significativas no desenvolvimento de resinas fotocuráveis com propriedades óptica. Foi com isto em mente que se optou pelo uso de fotoiniciação neste trabalho de investigação científica.

1.1.1 - Fontes De Radiação.^{1,2}

Fontes de radiação para síntese fotoquímica devem ter as seguintes características: alta intensidade de emissão na banda de espectro de trabalho, estabilidade de emissão, tempo de vida prolongado, facilidade de operação, geometria adequada e mínimo de equipamentos auxiliares. As quais são preenchidas de modo excepcional pelas lâmpadas de vapor de mercúrio. Ao se aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos o vapor de mercúrio este é ionizado, gerando radiações de vários comprimentos de onda. Sua intensidade e comprimento de onda são função, da natureza do gás, da pressão no tubo, da diferença de potencial aplicado, e do diâmetro do arco formado. As lâmpadas de vapor de mercúrio tem em sua distribuição espectral altas doses de radiação ultravioleta, UV. Lâmpadas de vapor de mercúrio são classificadas quanto a sua pressão em lâmpadas de baixa pressão, entre 10^{-3} e 10 mm Hg, lâmpadas de média pressão entre 10 e 10^3 e lâmpadas de alta pressão entre 10^3 e 8×10^4 mm Hg. O tempo de vida em operação é de cerca de 2000 a 6000 horas no caso de lâmpadas de baixa e de 1000 a 3000 horas no caso de lâmpadas de média pressão. Ao se aumentar a pressão das lâmpadas de mercúrio existe um tendência para a formação de um espectro contínuo em decorrência do alargamento das linhas do espectro de emissão, Tabela 1.1.1

Tabela 1.1.1 – Principais raias de emissão de Lâmpadas de Vapor de Mercúrio ² .			
Comprimento de Onda λ , nm	Pressão de Mercúrio, mm Hg	Classificação quanto a Pressão	Tempo de Vida Operacional, h
184,9	$\sim 10^{-3}$ a 10	Baixa	2000 a 6000
194,2	$\sim 10^{-3}$ a 10	Baixa	2000 a 6000
253,7	$\sim 10^{-3}$ a 10	Média – Baixa	2000 a 6000
265,2	$\sim 10^3$	Média	1000 a 3000
265,4	$\sim 10^3$	Média	1000 a 3000
280,4	$\sim 10^3$	Média	1000 a 3000
296,7	$\sim 10^3$	Média	1000 a 3000
302,1	$\sim 10^3$	Média	1000 a 3000
312,6	$\sim 10^3$	Média	1000 a 3000
313,1	$\sim 10^3$	Média	1000 a 3000
334,1	$\sim 10^3$	Média	1000 a 3000
365,0	$\sim 8 \times 10^4$	Média – Alta	1000 a 3000
366,3	$\sim 8 \times 10^4$	Média – Alta	1000 a 3000
404,6	$\sim 8 \times 10^4$	Média – Alta	1000 a 3000
407,8	$\sim 8 \times 10^4$	Média – Alta	1000 a 3000
435,8	$\sim 8 \times 10^4$	Média – Alta	1000 a 3000
546,1	$\sim 8 \times 10^4$	Média – Alta	1000 a 3000
577,0	$\sim 8 \times 10^4$	Média – Alta	1000 a 3000
579,1	$\sim 8 \times 10^4$	Média – Alta	1000 a 3000

A seleção da lâmpada deve ser feita tendo em conta três critérios básicos: frequência de emissão da lâmpada versus frequência de absorção do fotoiniciador, intensidade de irradiação versus tempo de exposição e geometria do reator / molde e configuração da lâmpada.

As substâncias fotosensíveis possuem frequências de absorção características nas quais a taxa de geração de radicais livres é maior, assim a escolha das lâmpadas deve sobre cair naquelas lâmpadas com frequências de emissão tão perto quanto possível da frequência de absorção dos fotoiniciadores utilizados e ao mesmo tempo tão longe quanto possível da frequência de absorção dos produtos de reação, desta forma maximizando a produção de radicais livres e minimizando a fotólise.

A quantidade de fótons emitida pela lâmpada é definida pela sua potência elétrica, assim para uma certa concentração de reagentes pode-se selecionar uma potência adequada para um tempo de irradiação adequado ao processo. A dosagem pode

ser controlada através de dispositivos obturadores do feixe de luz ou expondo a amostra a períodos de claro e escuro, ainda através de filtros de varias densidades ópticas, ou pela variação da espessura e/ou concentração de uma substância colocada entre a fonte de e a amostra.

A geometria do dispositivo, reator convencional ou molde de polimerização determina a escolha do formato da lâmpada, porem mais comum é ocorrer o oposto pelo alto custo de formas não convencionais de lâmpadas, as mais utilizadas, são as de média pressão com potências da ordem de 10^2 a 6×10^3 W.

Para uma fonte fixa, composta de uma ou mais lâmpadas, a área da amostra vista pela fonte fica definida pela pelo formado do reator ou molde, pela sua distancia até a fonte e o angulo formado entre o ponto focal e a normal a superfície de irradiação do reator ou molde. No caso de amostras discretas, como moldes, é recomendado que esta possa ser varrida pelo cone de luz em toda sua extensão, garantindo assim uma distribuição mais uniforme de toda a extensão do cone de luz sobre a superfície das amostras.

1.1.2- Reator Fotoquímico / Molde De Polimerização^{1,3}.

Na especificação e projeto de um reator fotoquímico quatro critérios básicos devem ser considerados: material de construção no que diz respeito a transparência aos comprimentos de onda a serem utilizados no processo, a presença de traços de íons metálicos polivalentes que podem desviar substancialmente a fotoreação, geometria do reator em função da mistura reacional, controle de temperatura da lâmpada e do meio reacional, controle da dosagem de irradiação dispensada pela fonte e medidas relativas a segurança pessoal, de processo e relativas ao controle do processo e qualidade produto final.

A homogeneização do meio reacional é de vital importância para uma adequada transferência de massa e calor, nos sistemas fotoquímicos isto é especialmente importante devido ao mudança constante da intensidade do fluxo fotônico transmitido, devido a mudança constante na densidade óptica do meio com o progresso da polimerização, no tempo e ao longo do eixo de irradiação, conforme o modelo de Lambert – Beer:

$$\frac{I}{I_0} = 1 - e^{-A} \quad 1.1.1$$

Onde:

I_i : fluxo fotônico incidente, Nº fótons/unidade de tempo–volume

I_a : fluxo fotônico absorvido, Nº fótons/unidade de tempo–área

A : absorvância ou densidade óptica

$$A = \varepsilon C x \quad 1.1.2$$

C : concentração da espécie absorvedora, moles/litros

ε : coeficiente de absorção molar ou absorvidade molar da espécie no comprimento de onda de irradiação, litros/moles - cm

x : distância normal à superfície de irradiação percorrida pela luz, cm

O fluxo fotônico incidente I_i , é a energia de um mole de fótons incidente por unidade de tempo e por unidade de área para cada comprimento de onda absorvido, ou seja, é a potência do fluxo fotônico incidente por unidade de área.

A taxa de iniciação de fotoiniciadores, R_i , que formarão radicais livres que efetivamente serão capazes de dar início a etapa de propagação dependente de fluxo fotônico absorvida, I_a como indicado pela Equação 1.1.3.

$$R_i = I_a F f \quad 1.1.3$$

Onde:

R_i : Taxa de iniciação, moles/unidade de tempo

F : Fração de fotoiniciadores convertida em radicais livres

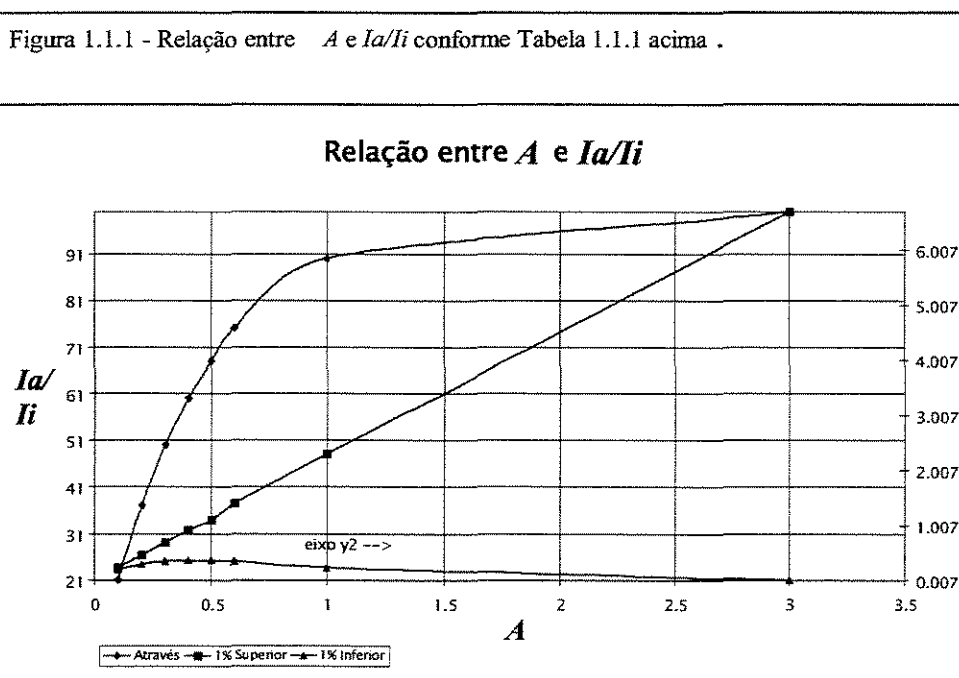
f : Fração de radicais livres capazes de iniciar a etapa de propagação

a distribuição uniforme através do sistema reacional. Caso isto não aconteça podem ocorrer de gradientes de grau de reticulação dentro da amostra levando à formação de gradientes de tensão interna, causando problemas de aderência ao substrato, formação de bolhas de baixa pressão e fissuras no interior do molde¹. Enquanto R_i diretamente proporcional a I_i , o aumento da concentração de fotoiniciador c reduz de

forma exponencial R_i ao longo da distância medida normalmente a partir da superfície exposta a radiação¹.

Calculando-se a quantidade relativa I_a/I_T através de toda a espessura de uma amostra de uma amostra plana de espessura ℓ no intervalo de $0,00\ell \leq x \leq 0,01\ell$ e por outro lado $0,99\ell \leq x \leq 1,00$, observa-se claramente que mesmo baixos valores de absorvâncias A , nos primeiros 1% de profundidade da amostra a relação I_a/I_T é bastante não uniforme que aumenta com A , e mais ainda que existe um máximo da relação I_a/I_T dentro do intervalo 99% a 100% de ℓ para o valor de A próximo a 0,43

1,4,5



Este efeito de máxima absorção pelo fotoiniciador em 0,43, é corroborado na prática, onde em vários sistemas se observou a existencial de um resposta espectral ótima para valores ao redor deste valor⁴. Na prática utiliza-se como ponto de partida o valor de A em torno de 0,3 na banda de maior absorção, para se determinar a concentração ótima de fotoiniciador. Por exemplo para uma lâmpada de 50 W/cm no comprimento de onda de 250 – 550 nm normalmente usada em fotocura³ Identificamos que o comprimento de onda no qual esta lâmpada apresenta maior banda de emissão como na Tabela 1.1.2. Supondo que se possa encontrar um fotoiniciador com absorvidade molar de $\epsilon = 2001$ litros/ moles–

cm a 366 nm, onde a lâmpada apresenta maior banda de emissão, tomando-se amostras de espessuras 5, 50 e 500 μm , temos as seguintes concentrações do fotoiniciador, vide Tabela 1.1.3

Tabela 1.1.2 - Distribuição de energia e Intensidade Relativas para uma lâmpada de média pressão (50 W, 250 – 550 nm) ²		
Comprimento de Onda, nm	Energia Relativa, %	Intensidade Relativa, %
240 – 260	17	12
260 – 280	15	11
280 – 300	17	14
303	24	20
313	50	42
334	9	8
366	100	100
405	42	46
436	78	91
546	93	140

Claro que este fotoiniciador não é adequado para o uma numa amostra de 5 μm mais razoável seria por exemplo um fotoiniciador com $\mathcal{E}$ =200 litros/moles-cm a 366 nm, que no caso da amostra de 5 μm por exemplo requeria uma concentração de fotoiniciador de razoáveis 6% , vide Tabela 1.1.3. Assim a escolha do fotoiniciador depende da lâmpada sendo utilizada e sua respectiva distribuição de energia e intensidade com o comprimento de onda emitido, cujo máximo ira definir a emissividade molar aquele comprimento de onda, e da espessura da amostra a ser irradiada. Estas predições estão comprovadas em experimentalmente em estudos de fração de gel e por fotocalorimetria⁶

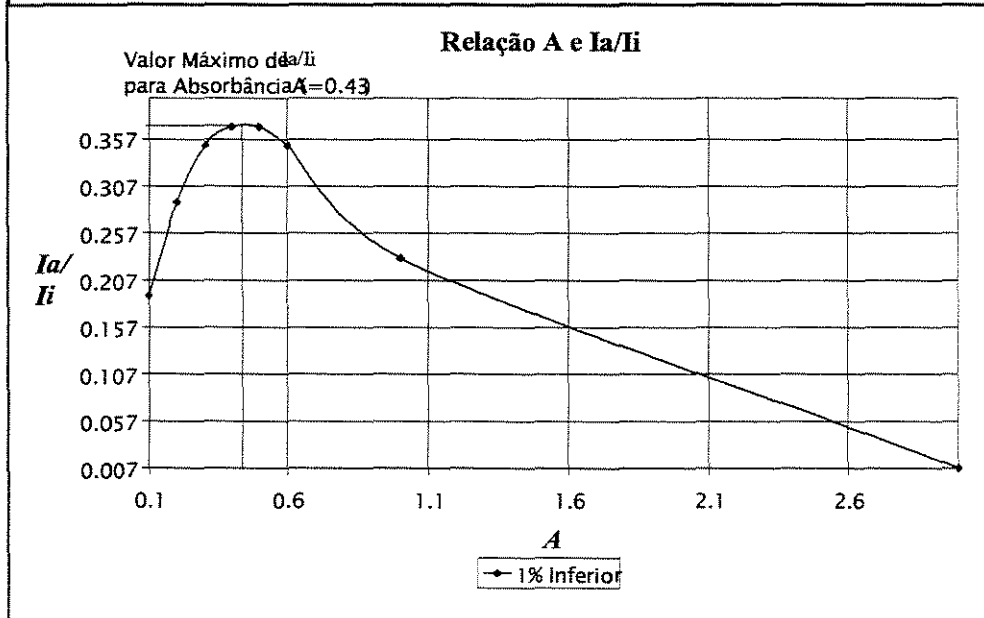
Tabela 1.1.3 - Influência da Espessura da Amostra na Concentração de Fotoiniciador com $\mathcal{E}=2000$ litros/moles-cm a 366 nm]], $PM=200$ e Densidade do Sistema $\rho=1$	
Espessura da Amostra, μm	Concentração do Fotoiniciador, %
5	6,0
50	0,6
500	0,06

Obviamente outra alternativa prática seria utilizar uma lâmpada mais potente o que reduz a concentração de fotoiniciador necessário, o que é conveniente considerando-se o custo relativamente baixo da lâmpada comparado com o custo do fotoiniciador. Além do uso de uma lâmpada de maior intensidade a intensidade de luz absorvida pode ser otimizada tomando-se alguns cuidados de ordem técnica, com relação aos dispositivos de irradiação, nomeadamente com um refletor adequadamente focado e limpo, utilizando-se varias lâmpadas em serie, calibração adequada em função da distancia a lâmpada tempo de exposição e abertura do obturador.

Outra forma de minimizar este efeito seria através da técnica de se dissolver o fotoiniciador num solvente inerte apropriado e irradiar, somente esta solução, ao invés de toda a amostra, e então promover a mistura desta solução irradiada com o restante do sistema num reator escuro.

No caso de moldes para dispositivos ópticos são normalmente utilizadas fôrmas positivas e negativas de vidro com alto índice de refração, n_D^{20} entre 5 e 6, sendo portanto viável a irradiação de ambos os lados do molde através de uma bateria de lâmpadas verticalmente posicionadas num corredor através do qual os moldes seriam transportados, minimizando desta forma o efeito da concentração de fotoiniciador e espessura da amostra a ser irradiada.

Figura 1.1.2 - Relação entre A e I_a/I_i , detalhe para 1% Inferior do filme da figura 1.1.2. acima apresentando valor máximo de I_a/I_i para A igual a 0,43



Um ponto de ordem técnica a ser considerado é no processo de "scale – up", uma vez que se está determinando em laboratório o valor ótimo da concentração de fotoiniciador tendo em conta uma intensidade de radiação bem específica, e portando deve ser respeitada quando do projeto de manufatura em escala industrial ou que um novo ótimo seja encontrado em função da fonte real de radiação a ser usada na prática, assim como sua verificação periódica quanto ao envelhecimento da lâmpada e conseqüente redução de intensidade o que poderá requerer ajustes de concentração de fotoiniciador com o tempo o que irá determinar um ponto de ruptura para a troca das lâmpadas.

Plotando-se $(1+(I_a/I_i)d)$ versus A pode-se ver claramente o efeito do decaimento do fluxo fotônico com a espessura da amostra irradiada, tendo como parâmetros duas concentrações iniciais de fotoiniciadores; $c_1=0,001$ e $c_2=0,1$ moles/litros. Figura 1.1.3.

1.1.3. Inibição Por Oxigênio^{1,7,8}

A inibição por oxigênio é especialmente importante nas aplicações onde as propriedades de superfície são importantes pois é principalmente na interface ar – amostra que ocorrem as maiores concentrações de oxigênio e portanto redução da taxa global de polimerização podendo apresentar regiões de heterogeneidade trazendo formação de tensões diferenciais internas junto a superfície da amostra. O oxigênio do ar pode reagir com o fotoiniciador em seu estado excitado trazendo-o para seu estado anterior assim reduzindo temporariamente a formação de radicais livres.

O radical $FI^\bullet$ pode reagir com O_2 formando um radical peróxido $FIO_2^\bullet$, de baixa eficiência como iniciador de polimerização. Pode ainda reagir com o radical livre da cadeia em crescimento, reduzindo o eficiência da etapa de propagação.



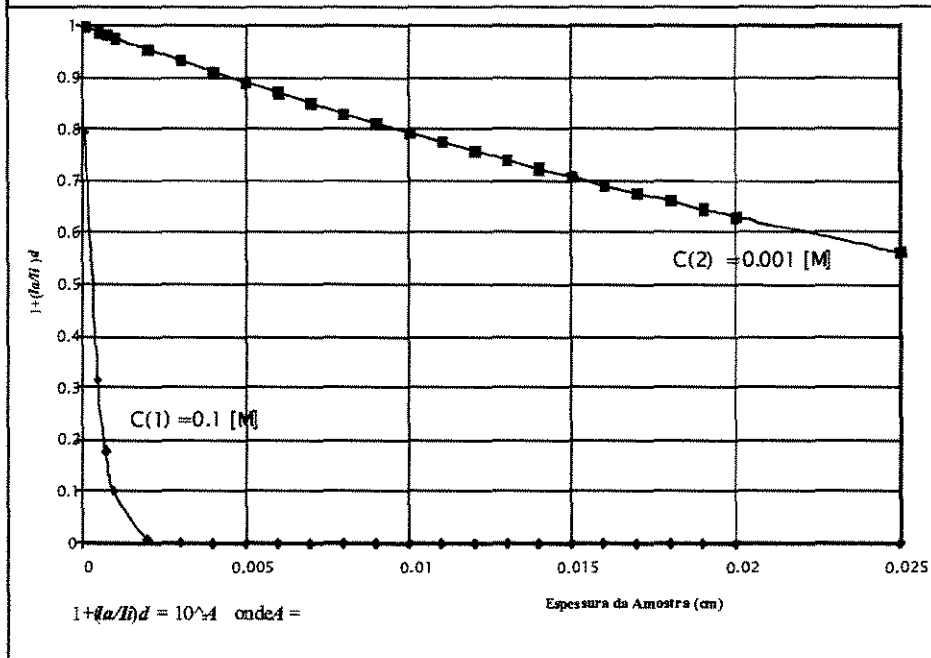
Enquanto as Equação 1.1.5 e 1.1.6 reduzem F (fração de FI que resultam em radicais livres), a Equação 1.1.7 é mais devastadora pois reduz f (fração de radicais livres que efetivamente dão início a propagação polimérica), reduzindo portanto a taxa de iniciação R_i (vide Equação 1.1.5), para uma mesma intensidade de radiação absorvida I_a , portanto uma parcela é consumida nas reações das Equação 1.1.5, 1.1.6 e 1.1.7, no que diz respeito ao O_2 dissolvido na superfície da amostra com também o O_2 que se dissolve por difusão. Assim para se manter uma mesma taxa de iniciação seria necessária uma maior intensidade de radiação I_i e uma maior concentração de fotoiniciador inicial para compensar estas reações secundárias devido ao oxigênio.

O contato com oxigênio deve ser evitado ou minimizado, com a utilização de reatores com colchão de nitrogênio ou outro gás inerte, ou pelo uso de filmes plásticos transparentes a radiação ultra violeta. Devido a diferença de solubilidade de oxigênio em nitrogênio, concentração de O_2 no ar, e água quando compatível com o sistema um filme de água pode ser usado como barreira.

Tabela 1.1.4 - Comparativo da Ordem de Grandeza da Solubilidade de Oxigênio em vários meios.

Concentração de O ₂ , Molar	Meio
10 ⁻²	Interface
10 ⁻³	meio orgânico
10 ⁻⁴	Meio aquoso

Figura 1.1.3 Relação entre I_a/I_i e a Espessura do Filme para c_1 e c_2 com $\mathcal{E} = 10^4$, litros/moles-cm



Outra forma de se lidar com o problema é selecionando fotoiniciadores com bandas de absorção em duas regiões distintas da zona espectral, uma atuando num alta $\mathcal{E}$ alta absorção e outro numa baixa $\mathcal{E}$ baixa absorção.

1.2 – Fotoiniciadores^{1,7,9}

A escolha do fotoiniciador adequado a um determinado sistema de polimerização pode ser a diferença entre o sucesso e o fracasso de uma polimerização fotoquímica. Assim o conhecimento de como os iniciadores funcionam e como interferem no processo de cura deve ser levado em conta.

Em geral o processo de obtenção de radicais livres por fotogeração ocorre basicamente de duas maneiras:

a) homólise da ligação na própria molécula do fotoiniciador, denominada homólise intra - molecular, onde apenas a molécula do iniciador está envolvida no processo portanto uni - molecular, (FI_1), que é característica das cetonas arílicas - alquídicas²⁶⁻²⁸, como por exemplo:

Irgacure® 184 o 1- hidroxi – ciclohexila - fenila cetona;

Irgacure® 651(Ciba), 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona;

Darocure® 1173(Ciba), 2- hidroxi-2-metil 1-fenil-propanona;

Vicure® 55(Akzo Nobel), metila – fenila - glioxilato.

Trigonal® 14(Akzo Nobel) , 2-butoxi-2-fenil-acetofenona

No caso do FI_1 a ligação deve ter uma energia suficientemente baixa comparada com a energia do estado excitado mas suficientemente alta para ter estabilidade térmica adequada ao processo. Deve-se ter uma alta taxa de homólise , evidenciada por um baixo tempo de vida média da espécie excitada, que possa competir com as velocidades de reação bi - moleculares, alto F_i , e ainda mais serem eficientes na iniciação do processo de propagação, alto f_i .

b) Abstração de um hidrogênio de um doador de hidrogênio denominada homólise inter - molecular, onde duas moléculas estão envolvidas no processo, portanto bi - molecular, FI_2 , característica das cetonas di - arílicas derivadas de aminas terciárias.

Os fotoiniciadores do tipo FI_1 são menos susceptíveis ao aumento de viscosidade do meio reacional, especificamente nas reações onde ocorrem reticulações, pois envolvem somente uma molécula, e portanto são mais eficientes do que os fotoiniciadores do tipo

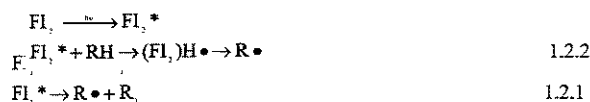
FI₂, onde duas moléculas estão envolvidas, sendo uma delas um doador de hidrogênio 1,8,10

c) Um terceiro tipo de fotoiniciador **FI₃** é aquele que permite a um composto denominado de co - iniciador, foto estável, a formação de um complexo de transferência de carga, permitindo a homólise .

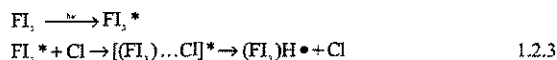
Mecanismos de geração de Radicais Livres por Fotólise:

Homólise Intra- molecular:

Abstração de Hidrogênio Inter - molecular:



Complexação de Transferência de Carga:



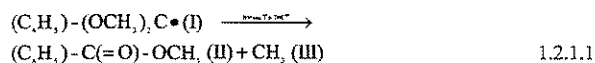
1.2.1. Fotoiniciador do Tipo **FI₁**

Caso I

O Irgacure® 651 da Ciba, que é o 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona(DMPA) é largamente empregado como fotoiniciador devido a sua eficiência e estabilidade térmica⁹. Estudos dos produtos de fotólise do Irgacure® 651, mostraram que esta é homolítica^{9,11} conforme representado na Equação 1.2.1.1. A espécie (I) 1,1-dimetoxi de benzila quando submetida a uma maior dosagem de radiação ou a temperaturas superiores a 70 °C, pode dar origem ao radical livre metila, espécie (III) e ao 1-metoxi benzila espécie (II), inativa.

O radical livre benzoila espécie (II) tem uma vida média da ordem de 10⁻⁸ segundos, e o radical livre 1,1-dimetoxi benzila espécie (I) da ordem de 10⁻⁵ segundos portanto mais estável, tendo então o radical benzoila uma participação determinante no processo de fotoiniciação, assim como o radical livre metila por sua maior mobilidade.

Por outro lado o radical 1,1-dimetoxi benzila tem uma participação mais determinante nas etapas de terminação.

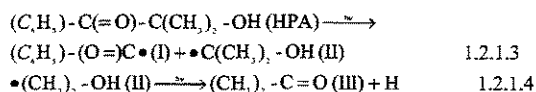


O Trigonal® 14, da Akzo Nobel, que é o 2-butoxi-2- fenila- acetofenona também atua de forma semelhante, porém com a formação de um radical 1-butoxi benzila com maior impedimento espacial, que o 2,2 - di- metoxila de benzila, e quando submetido a maior dose de radiação produz um radical livre butila, com menos mobilidade que o metila do Irgacure® 651.

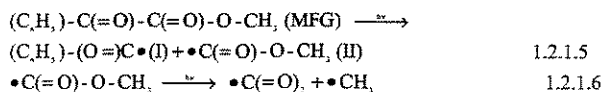


Caso II.

Ainda dentro dos iniciadores do tipo FI₁ outro composto fotoiniciador relevante é o Darocure® 1173 da Ciba, que é o 2-hidroxi-propil-2-fenil-cetona (HPA) cuja reação de fotólise é dada pelas Equação 1.2.1.3 e 1.2.1.4 abaixo¹²



De forma similar o Vicure® 55 da Akzo Nobel, que é o metila - fenila - glioxilato (MFG) tem sua fotólise dada pelas Equação 1.2.1.5 e 1.2.1.6 abaixo.



1.3 Cinética Química

Para entendimento do processo de polimerização é essencial o estudo dos mecanismos de reação e da medida de seu progresso, para entender como as propriedades físicas dependem da conversão dos monômeros em cadeias poliméricas. Estabelecer as simplificações necessárias e suas implicações no tratamento matemático, e determinar cinética química que dará as informações necessárias para o balanço de massa do sistema.

1.3.1 Taxa de Iniciação R_i

A taxa de fotoiniciação depende da fração da intensidade de radiação incidente sobre a amostra, I_i , que é absorvida pelo fotoiniciador, da fração de moléculas de fotoiniciadores que absorvendo a radiação são excitadas e conseguem gerar radicais livres, F_i , suficientemente estáveis para serem formados, mas não tão estáveis que não possam dar seguimento à propagação, da fração de radicais livres que se formam e que efetivamente iniciam a etapa de propagação da reação de crescimento de cadeias poliméricas, f_i , sendo suficientemente mais reativos com os monômeros do que com outras espécies. Concorrentes para um menor f_i as reações de terminação, como a reação entre os próprios radicais livres originários da fotólise, a reação entre o radical livre original e uma cadeia em propagação, ou ainda a reação entre o radical livre original, com inibidores como o oxigênio e alguns solventes.

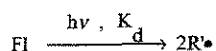
1.3.2 Cinética da Adição por Radicais Livres^{7,8} via Fotoquímica

1.3.2.1 Sequência de Eventos

A cinética da polimerização em cadeia por radicais livres, tem três etapas gerais - iniciação, propagação, e terminação.

Iniciação: envolve na verdade duas reações distintas.

Fotoiniciação: Em que o fotoiniciador é dissociado sob a ação da radiação UV, gerando radicais livres.



1.3.2.1.a

A grandeza k_d é a constante da taxa de reação de fotólise homolítica do fotoiniciador **FI**.

Iniciação propriamente dita: Em que os radicais livres reagem com as moléculas de monômeros. Onde K_i é a constante da taxa de reação dos radicais livres com os monômeros.



Propagação: Que consiste no crescimento do radical livre $M_1 \bullet$, através de adição sucessiva de monômeros. Cada nova adição cria um novo radical livre que terá a mesma identidade de seu predecessor, porém com um maior número de unidades monoméricas, (vide Equação 1.3.2.2). k_p é a constante da taxa de reação de propagação, entre os radicais livres em crescimento e os monômeros, cuja ordem de grandeza é de 10^2 a 10^4 l/mol-s^7 .

Terminação: A certa altura da reação a cadeia polimérica em propagação $M_{n+1} \bullet$, pára de crescer e é terminada. A aniquilação dos centros de radicais livres



acontece através de uma reação bi - molecular entre radicais $M_{n+1} \bullet$ e $M_{m+1} \bullet$. Esta terminação pode se dar de duas formas:

Por Combinação: Em que dois radicais em propagação reagem dando uma única molécula morta, incapaz de propagar.



Por Desproporção: Em que dois radicais livres em propagação reagem dando origem da duas moléculas mortas, incapazes de se propagarem.



$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad 1.3.2.5$$

As grandezas k_{tc} e k_{td} são respectivamente as constantes das taxas de reação da terminação por combinação e por desproporção. Agrupando ambos os modos de terminação temos a constante global de terminação.

A ordem de grandeza de k_t é de 10^6 a 10^8 l/mol-s maior que a ordem de grandeza das constantes das taxas de reações de propagação, porém o que faz com que a polimerização em cadeia por radicais livres seja viável, é o fato de que as concentrações de espécies de radicais livres são muito baixas em relação à concentração de monômeros, além do fato da taxa de propagação depender somente da raiz quadrada da constante da taxa de terminação, mas ser diretamente proporcional a constante da taxa de propagação.

1.3.2.2 Equação da Taxa de Reação.

Embora o tamanho da cadeia em propagação com o centro ativo, afete a sua reatividade, tem-se larga evidência experimental de que o efeito de tal dependência praticamente desaparece após 5 ou 6 unidades monoméricas,⁷ e assim k_p e k_t podem ser tomados como praticamente independentes do tamanho do centro ativo em propagação. Para altos graus de conversão de polímeros reticulados, muito além da região de gel, a taxa de reação passa a ser controlada por difusão e portanto, independe de tamanho de cadeia do centro ativo em propagação. A taxa de desaparecimento de monômeros que é sinônimo da taxa de reação é dada por:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad 1.3.2.6$$

Como o número de moléculas de monômero que reagem na etapa de iniciação é muito menor que o número de moléculas de monômero reagindo na etapa de propagação,

para produzir polímeros, então $R_p \gg R_i$, e portanto a taxa de desaparecimento de monômeros, $-d[M] / dt$, é muito próxima da taxa de reação de propagação R_p e portanto:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_p \quad 1.3.2.7$$

Como a equação geral de propagação é dada por:



A taxa de reação de propagação é então dada por:

$$R_p = k_p [M \cdot] [M] \quad 1.3.2.9$$

Onde $[M \cdot]$ é a concentração molar de centros ativos em propagação e $[M]$ a concentração de monômeros. A ordem de grandeza de $[M \cdot]$ é de 10^{-3} mol/l e portanto difícil de ser medida na prática, porém assumindo-se **estado estacionário**, a taxa de geração e consumo de centros ativos em propagação são iguais e portanto $R_t = R_i$, como R_i é dado por:

$$R_i = k_i [R \cdot] [R' \cdot] = 2k_i [M \cdot]^2 \quad 1.3.2.10$$

Onde tomamos $[R \cdot] = [R' \cdot] = [M \cdot]$

A validade experimental do estado estacionário está largamente documentada¹³, após alguns segundos depois da iniciação e tempo de indução, o estado estacionário já está estabelecido.

Substituindo $[M \cdot]$ na equação 1.3.2.1 com 1.3.2.2

Temos que a taxa de propagação e portanto a taxa de polimerização em cadeia por radicais livres é diretamente proporcional a concentração de monômeros $[M]$, mas depende da taxa de iniciação R_i elevada a $\frac{1}{2}$ assim quando se dobra a concentração de

fotoiniciador a taxa de iniciação é dobrada porém a taxa de terminação também é dobrada; após o tempo de indução a taxa de polimerização só é aumentada 1,41 vezes, o que é característico da terminação bi-molecular entre radicais.

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad 1.3.2.11$$

1.3.2.3 Cinética de Iniciação e Polimerização.

A iniciação é composta de duas etapas:



A taxa de reação de iniciação é dada por:

$$R_i = 2fk_d[FI] \quad 1.3.2.12$$

Conforme mostrado pelas equações 1.3.2.1 e 1.3.2.2 as reações de iniciação acontecem em duas etapas distintas, porém a etapa de fotólise é a etapa determinante do processo, pois a adição do radical livre original ao primeiro monômero é muito mais rápida que a etapa de formação destes. De forma que $R_d \gg R_i$ assim:

$$\begin{array}{l} R_i = 2fk_d[FI] \\ R_p = k_p[M] \left(\frac{fk_d[FI]}{k_t} \right)^{1/2} \end{array} \quad 1.3.2.13$$

1.3.2.4 Dependência da taxa de propagação do fotoiniciador.

O modo de terminação da reação pode afetar o grau de dependência da taxa de propagação R_p com a concentração de $[FI]$, podendo ser menor que $\frac{1}{2}$ quando o radical original reage com o centro ativo em crescimento, conforme a equação:



Ou pode ser maior que $\frac{1}{2}$ comportamento observado na chamada região de Trommsdorff⁷, efeito gel ou auto - aceleração, onde a terminação é reduzida dramaticamente e a propagação portanto é acelerada.

1.3.2.5. Dependência da taxa de Propagação com o Monômero

A dependência de R_p com $[M]$ é em geral de primeira ordem, porém há casos em que esta dependência pode ser de $3/2$, quando a iniciação depende da presença do monômero, o que equivale a ter a segunda etapa da iniciação, não mais como a etapa mais rápida, mas sim tendo ambas as etapas controlando o processo. Isto é observado em alguns sistemas onde a ordem de dependência da taxa de propagação com o monômero, depende da sua ordem de grandeza, diminuindo do grau com a redução da concentração de monômeros. Se o monômero induz a formação de radicais livres originais pode-se escrever então que:



sendo então a taxa de iniciação dada por:

A Equação 1.3.2.9 passa então a apresentar a dependência de $3/2$ ordem com relação a concentração de monômeros nesta etapa:

$$R_i = k_i [M][FI] \quad 1.3.2.16$$

$$R_p = k_p [M]^{3/2} \left(\frac{f_i k_i [FI]}{2 k_t} \right)^{1/2} \quad 1.3.2.17$$

A probabilidade de formação de radicais livres originais a partir de um fotoiniciador FI_1 é dada pela relação entre a taxa de reação de formação de radicais livres originais e a taxa de reação de formação de radicais livre mais a taxa de desaparecimento de FI_1 pela inibição de formação de radicais.

A ordem de reação de $3/2$ é também o caso de monômeros bi – funcionais onde a reatividade relativa do primeiro grupo funcional é maior que a do segundo, quando já faz parte de uma cadeia polimérica com grupos funcionais pendentes.

1.3.2.6 Equação da Taxa Integrada com e sem Irradiação

A taxa de geração líquida de radicais é igual a taxa de geração efetiva de radicais menos a taxa de desaparecimento por terminação. Assumindo-se uma reação de terminação de 2^o ordem temos a seguinte equação:

$$\frac{d[R\bullet]}{dt} = R_i - R_t = R_i - k_t [R\bullet]^2 \quad 1.3.2.18$$

Suponhamos ainda de estamos utilizando um fotoiniciador, assim no instante $t_0=0$ a concentração de radicais livres na mistura reacional será $[R\bullet] = 0$. A irradiação é então iniciada e com o progresso da reação a taxa de geração de radicais livres R_i aumenta com o tempo assim como a taxa de terminação R_t , porém nos estágios iniciais $R_i > R_t$ pois a concentração de radicais livres $[R\bullet]$ é ainda muito pequena, mas R_i e R_t aproximam-se de forma assintótica tomando-se virtualmente iguais após o tempo suficientemente longo, de tal forma que qualquer aumento na concentração de radicais $[R\bullet]$ é imediatamente acompanhado de uma redução na taxa de reação $d[R\bullet]/dt$ até tornar-se constante no tempo adequado. Assim integrando-se a Equação 1.3.2.18 teremos:

$$[R\bullet] = (R_i / k_t)^{1/2} \tanh(R_i k_t)^{1/2} t \quad 1.3.2.19$$

que para a condição de $d[R\bullet]/dt = 0$ temos que $[R\bullet] = (R_i / k_t)^{1/2}$ como mostra a Figura 1.3.2.19 abaixo, onde os valores de $R_i = 10^{-8} \text{ mol/dm}^3\cdot\text{s}$ e $k_t = 10^7 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ foram usados para o exemplo.

Ao se interromper a irradiação a taxa de geração de radicais livres imediatamente vai a zero mas a taxa de terminação R_t ainda continua e $[R\bullet]$ começa portanto a cair de início relativamente rápido e depois de um certo tempo aproxima-se de

$$\begin{aligned} \text{FI}^* &\xrightarrow{-h\nu} R\bullet + R'\bullet \\ \text{FI}^* + M &\xrightarrow{-h\nu} \text{FI} + M \\ \alpha &= \frac{k_i [\text{FI}^*]}{(k_t [\text{FI}^*] + k_{\text{tm}} [\text{M}])} = \frac{k_i}{(k_t + k_{\text{tm}} [\text{M}])} \end{aligned}$$

1.3.2.17

$$[R\bullet] = 1/[(k_t/R_{f\text{-ef}})^{1/2} + k_t t] \quad 1.3.2.20$$

forma assintótica de zero. Assim integrando-se a Equação 1.3.2.2.1 para $R=0$ temos que:

que se encontra também representada na Figura 1.3.1 acima.

1.3.2.7. Fotoiniciação Monômero Puro

O monômero irradiado, pela absorção de um quanta de radiação passa ao estado excitado $(M)^*$ que posteriormente sofre a homólise gerando os radicais livres originais:

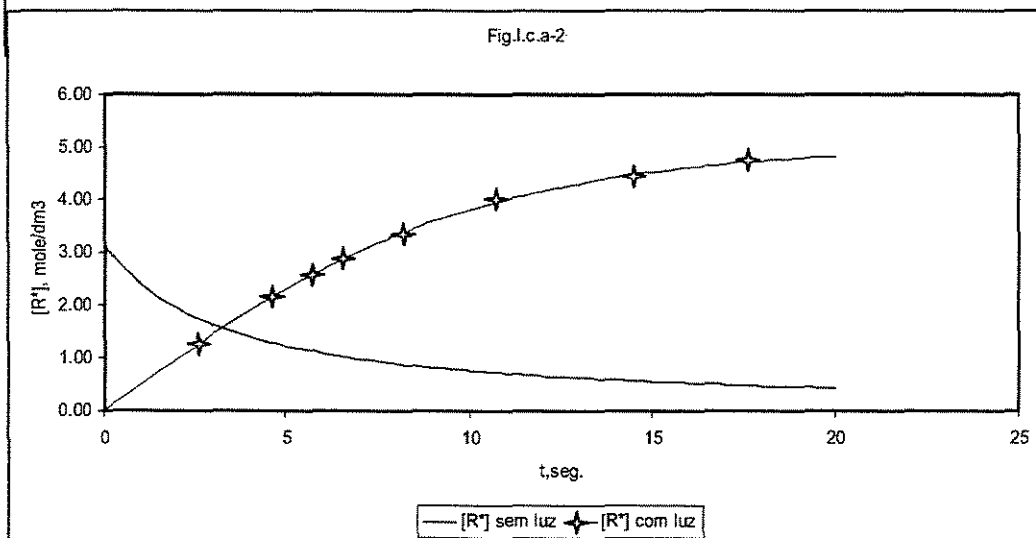


Isto ocorre por exemplo com os monômeros vinílicos de estireno, metacrilato de metila, e acrilonitrila quando absorvem radiação na banda de 250 *nm*. Impurezas e complexos entre os monômeros e o oxigênio também são passíveis de fotólise direta. A taxa de iniciação fotoquímica é dada por:

$$R_i = 2 f_i I_a = 2 \Phi_i I_a = 2 \Phi_i (\epsilon_a I_i [M]) \quad 1.3.2.22$$

Onde f_i é redefinido como o Nº de pares de radicais livres originais produzidos por quanta de radiação incidente e simbolizado por Φ_i ; sendo chamado de rendimento quântico para produção de radicais livres originais. Ainda a intensidade de radiação absorvida I_a é dada pelo produto da absorvidade molar do monômero, neste caso, ϵ_a , pela intensidade de radiação incidente sobre a amostra I_i e pela concentração molar de monômeros $[M]$.

Figura 1.3.1- Variação da concentração de Radicais Livres com o tempo com e sem luz



A taxa de reação de polimerização iniciada por via fotoquímica é então dada por:

$$R_p = k_p [M]^{1/2} (\Phi, I, I_0 / k_t)^{1/2} \quad 1.3.2.23$$

Para levar em conta a perda de intensidade de radiação pela passagem desta através de um meio, usa-se o modelo de Lambert – Beer expresso por:

$$I_a = I_0 \left(1 - e^{-\epsilon [M] x_a} \right) \quad 1.3.2.24$$

Onde:

x_a : é a espessura do reator ou do molde sobre o qual a radiação incide para atingir a amostra a ser irradiada em seu interior.

$\mathcal{E}_a$: é a absorvidade molar do material da parede do referido reator ou molde.

A taxa de reação de propagação R_p , pode então ser escrita como:

$$R_p = k_p [M]^{1/2} \left(\Phi_e I_0 (1 - e^{-\epsilon_a [M] x_a}) / k_t \right)^{1/2} \quad 1.3.2.25$$

Esta última expressão é útil por permitir a medição da intensidade de radiação incidente através do uso de actinômetros ao se medir a intensidade de radiação no reator ou molde, com e sem a mistura reacional $I_i - I = I_a$. É possível também medir a diferença de intensidade entre a mistura reacional e uma solução padrão de ácido oxálico ou de ácido cloro acético, e posterior titulação do ácido não decomposto.⁷

1.3.2.8 Fotoiniciação por Dissociação de Iniciadores

Em geral termoiniciadores homolíticos também são bons fotoiniciadores produzindo os mesmos tipos de radicais livres, porém o processo de iniciação térmica é muito menos específico que o fotoquímico em função da ordem de grandeza das energias envolvidas. O processo termoquímico gera assim um amplo espectro de radicais diferentes, não presentes no processo fotoquímico. São comuns os compostos carbonílicos como as cetonas, benzoinas, haletos de alquila e outros como os organometálicos.

De forma muito semelhante a iniciação fotoquímica por monômeros puros as taxas de reação de iniciação Equação 1.3.2.18 e de propagação 1.3.2.19 e 1.3.2.20 são respectivamente para o processo fotoquímico de iniciadores dadas por:

$$R_i = 2 \Phi_e \epsilon_i [Z_i] \quad 1.3.2.26$$

$$R_p = k_p [M] \left(\Phi_e \epsilon_i [Z_i] / k_t \right)^{1/2} \quad 1.3.2.27$$

$$R_p = k_p [M] \left(\Phi_e I_0 (1 - e^{-\epsilon_a [Z_i] x_a}) / k_t \right)^{1/2} \quad 1.3.2.28$$

1.3.2.9 Fotoiniciação por Dissociação de Fotosensibilizadores

Alguns iniciadores, ou mesmo monômeros não são capazes de sofrer fotoiniciação eles mesmos à determinadas frequências de radiação e precisam do auxílio de outras substâncias que sejam capazes de atingir estados de excitação àquelas frequências, de tal forma que:



Onde Z_i é excitado e transfere sua energia ao iniciadores (C_i) formando o iniciador no estado excitado (C_i)^{*} e regenerando Z_i . (C_i)^{*} por sua vez dá origem aos radicais livres originais. Exemplos clássicos de fotosensibilizadores são as benzofenonas, alguns corantes como a fluoresceína e a eosina.

Fotosensibilizadores, mesmo quando em quantidades muito pequenas, são em geral os responsáveis pelo processo de degradação de resinas e plásticos expostos à radiação solar prolongada, limitando o tempo de vida destes no uso ao ar livre. Semelhantemente compostos vinílicos estão sujeitos à polimerização quando expostos à luz solar, devido à presença de traços de compostos fotosensibilizadores.

As expressões da taxa de iniciação e de propagação serão dadas por:

$$\begin{array}{ll} R_i = 2 \Phi_i \epsilon_i I_0 [Z_i] & 1.3.2.32 \\ R_p = k_p [M] (\Phi_i \epsilon_i I_0 [Z_i] / k_i)^{1/2} & 1.3.2.33 \\ R_p = k_p [M] (\Phi_i I_0 (1 - e^{-\alpha_0 l}) / k_i)^{1/2} & 1.3.2.34 \end{array}$$

Caso haja dependência da concentração de monômeros, o que pode ocorrer quando sua concentração é muito baixa ou com Φ_i muito baixos, as expressões da taxa de reação de propagação têm sua dependência da concentração de monômeros $[M]$ de ordem 3/2.

1.3.2.10. Comentários Finais

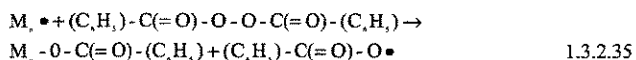
As equações desenvolvidas para a polimerização em cadeia fotoquímica indicam que a taxa de polimerização depende da intensidade de radiação com $^{1/2}$ em qualquer dos casos. Porém a dependência da concentração de monômeros $[M]$ é depende do modo de iniciação em particular.

1.3.2.11 Eficiência do Iniciador

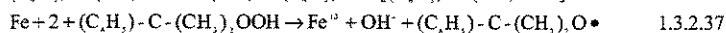
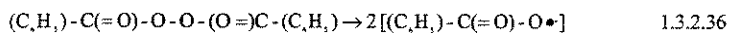
A quantidade de fotoiniciador que se decompõem é maior do que a quantidade de iniciador consumida na iniciação da polimerização, devido à decomposição induzida do fotoiniciador e por reações paralelas envolvendo os radicais livres, gerados na decomposição do fotoiniciador.

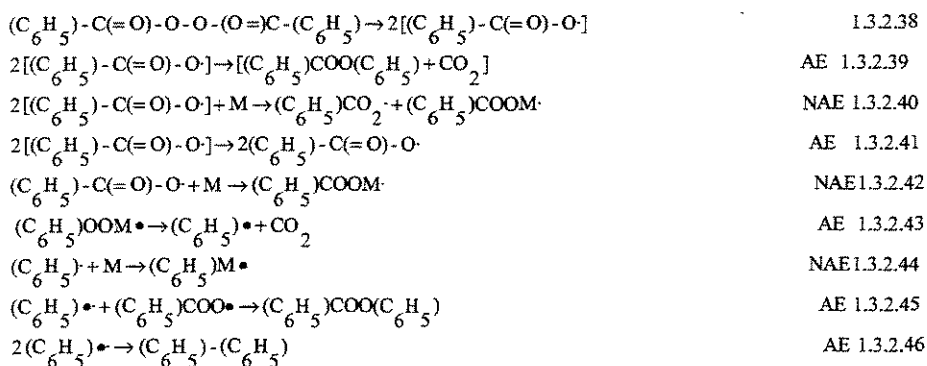
Decomposição Induzida: onde a cadeia com centro ativo em propagação ataca o fotoiniciador, que é uma transferência de cadeia para o fotoiniciador. Embora a concentração de radical livre não seja alterada, pois um novo radical é formado e.g.,

$(C_6H_5)-C(=O)-O\cdot$, existe a perda de um radical livre dos dois que seriam formados normalmente, e uma molécula de fotoiniciador é decomposta sem que ocorra a conversão de monômero em polímero.



Reação paralela: onde um dos radicais livres formados na decomposição do fotoiniciador reage e.g., com um íon de ferro formando uma molécula neutra ao invés de iniciar uma polimerização. Assim f_i que é a fração de radicais formados na etapa de decomposição do fotoiniciador, que efetivamente iniciam uma polimerização, diminui. A eficiência de um fotoiniciador será menor que 1 pois as seguintes possibilidades de reação existem após a decomposição do fotoiniciador:





nota: AE = afeta a eficiência, NAE = não afeta a eficiência

Os colchetes representam o radical que está preso pelo solvente por um certo período de tempo antes que possa sair por difusão, e que pode se recombinar como em 1.3.2.35 ou reagirem entre si para dar os produtos de 1.3.2.36, reagir com um monômero como em 1.3.2.37 ou se difundirem saindo da influência do solvente como em 1.3.2.37. Uma vez livre das moléculas de solventes, o radical livre pode reagir com um monômero como em 1.3.2.39 dando origem a um centro ativo e se propagar, ou ainda se decompor formado um radical livre como em 1.3.2.40, este radical pode então reagir com um monômero e dar origem a um centro ativo e iniciar propagação como em 1.3.2.41, ou ainda reagir com um outro radical livre como em 1.3.2.42 ou 1.3.2.43

As reações dos radicais livres quando ainda aprisionados por solventes são as que mais contribuem para a queda de eficiência de um fotoiniciador pois o tempo de vida média dos radicais é da ordem 10^{-10} a 10^{-9} s. Como a taxa de reação entre radicais é da ordem de 10^7 **ℓ/mol-s** e a concentração destes radicais aprisionados é de 10 **mol/ℓ** existe uma razoável chance de que a sua decomposição ocorra como em 1.3.2.36. Por sua vez a reação 1.3.2.37 é menos provável de ocorrer uma vez que a taxa de reação de um radical livre com um monômero é da ordem de 10 a 10^5 **ℓ/mol-s**. Assim a fonte primaria de queda na eficiência do fotoiniciador é seu aprisionamento pelas moléculas de solvente, efeito de engaiolamento, e independente da concentração de monômeros. A viscosidade do meio pode também afetar a eficiência do fotoiniciador devido ao maior tempo de vida média dos radicais livres aprisionados.

1.4 Características Energéticas do Processo de Polimerização

De forma semelhante às considerações tecidas com relação ao estudo da cinética química da polimerização em cadeia por fotoiniciação, também o entendimento das características energéticas do processo dará as informações necessárias para o balanço de energia e a compreensão da dependência do progresso da reação com a temperatura e da viabilidade termodinâmica de polimerização do sistema escolhido e das condições críticas de processo.

1.4.1 Energia de Ativação e Fator de Frequência

Aumentando-se a temperatura de reação a taxa de polimerização em cadeia aumenta e diminui-se o peso molecular. O efeito da temperatura sobre a taxa de propagação R_p e o grau de polimerização - numérico $\overline{X}_n$ depende das constantes da taxa k_d , k_p e k_t , sendo que cada uma delas pode ser representada pela relação de Arrhenius:

$$k = A_e e^{-E_a/RT}$$

1.4.1

onde:

A_e :fator de frequência de colisão,

E_a : energia de ativação.

Quando se comparam dois monômeros, se a diferença entre os valores de A_e destes monômeros for muito maior que a diferença entre os valores de E_a , isto indica que o impedimento estérico para a reação tem papel determinante.

A Tabela 1.4.1 mostra parâmetros cinéticos para vários monômeros. Por exemplo: o metacrilato de metila tem maior impedimento estérico que o acrilato de metila.

Tabela 1.4.1 Parâmetros Cinéticos						
Monômero	$k_p \times 10^{-3}$	E_{ap}	$A_{ap} \times 10^{-7}$	$k_t \times 10^{-7}$	E_{at}	$A_{at} \times 10^{-9}$
Cloreto de vinila	12,3	3,7	0,33	2,3	4,2	600
Acetato de vinila	2,30	6,3	3,2	2,9	3,2	3,7
Acrilonitrila	1,96	3,9	-	78,2	3,7	-
Acrilato de metila	2,09	7,1	10	0,95	5,3	15
Metacrilato de metila	0,705	4,7	0,087	2,55	1,2	0,11
Estireno	0,145	7,3	0,45	2,9	1,9	0,058
1,3 butadieno	0,100	9,3	12	-	-	-

A taxa de propagação é dada por:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 1.4.2$$

assim esta depende da combinação de três constantes da taxa $k_p(k_d/k_t)^{1/2}$ e a equação de Arrhenius é também a combinação de três equações separadas de forma que:

$$\ln \left(k_p (k_d/k_t)^{\frac{1}{2}} \right) = \ln (A_{ap} (A_{ad}/A_{at})^{\frac{1}{2}}) - (E_{ap} + E_{ad}/2 - E_{at}/2) / RT \quad 1.4.3$$

como $E_{at} = (E_{ap} + E_{ad}/2 - E_{at}/2)$ pode-se escrever que

$$\ln R_p = \ln (A_{ap} (A_{ad}/A_{at})^{\frac{1}{2}}) + \ln ([M] f k_d [I]^{\frac{1}{2}}) - E_{ap}/RT \quad 1.4.4$$

onde E_{at} e $A_{ap} (A_{ad}/A_{at})^{\frac{1}{2}}$ podem ser encontrados no gráfico de Arrhenius.

Na polimerização fotoquímica a etapa de iniciação não depende da temperatura e portanto $E_{ad} = 0$, pois a energia é suprida pela radiação Assim $E_{at} = E_{ap} - E_{ad}/2$. Como para a maioria dos monômeros E_{ap} é da ordem de 5 – 10 Kcal/mol e E_{at} da ordem de 2 a

5 *Kcal/mol* então E_a é da ordem de 6 *Kcal/mol*, enquanto na polimerização térmica E_a é da ordem de 20 – 50 *Kcal/mol*, pois E_d é da ordem de 30 – 40 *Kcal/mol*. Porém isto é verdade somente se o fotoiniciador não sofrer decomposição térmica, o que ocorre com muitos fotoiniciadores especialmente à altas temperaturas. Assim nestas situações deve-se levar em conta ambos os modos de iniciação.

1.4.2. Grau de Polimerização

O grau de polimerização é proporcional à relação entre a constante da taxa de propagação pela raiz quadrada das constantes da taxa de terminação e de decomposição $k_p / (k_d k_t)^{1/2}$ pela equação de Arrhenius:

$$\ln (k_p / (k_d k_t)^{1/2}) = \ln (A_p / (A_d A_t)^{1/2}) ([E_d - E_d/2 - E_t/2]/RT) \quad 1.4.5$$

onde $(E_d - E_d/2 - E_t/2) = \bar{E}_\infty$ e como

$$\frac{k_p [M]^2}{2 k_t R_p} = \frac{k_p [M]}{2 (k_d k_t \Phi I_a [FI])^{1/2}} e$$

$$\bar{X}_n = 2v$$

então rearranjando temos que :

$$\ln \bar{X}_n = \ln \left(\frac{A_p}{(A_d A_t)^{1/2}} \right) + \ln \left(\frac{[M]}{(f I_a)^{1/2}} \right) - \frac{\bar{E}_\infty}{RT} \quad 1.4.6$$

$\bar{E}_{Xn}$ é da ordem de -15 *Kcal/mol* para termopolimerização, como $E_d = 0$ para o caso de fotopolimerização, $\bar{E}_{Xn}$ é da ordem de + 5 Kcal/mole assim aumentando-se a temperatura o $\bar{X}_n$ aumenta no caso da fotopolimerização, embora moderadamente, ao passo que na termopolimerização o grau de polimerização diminui com o aumento de temperatura.

1.4.3 Termodinâmica da Polimerização

Se a variação de entalpia, ΔH , de polimerização é conhecida pode-se obter a taxa de polimerização R_p e o grau de polimerização $\bar{X}_n$ através do controle térmico do processo. As variações de entalpia, energia livre de Gibbs e entropia referem-se à

diferença entre o monômero e a unidade repetitiva do polímero, e uma vez que a maior parcela do processo refere-se à etapa de propagação, a iniciação e terminação ocorrem uma só vez para cada processo em questão.

Na polimerização em cadeia $\Delta H < 0$, pois envolve a quebra de uma ligação π no monômero para a formação de uma ligação σ no polímero, o $\Delta S > 0$, pois o processo envolve uma maior ordem no sistema, com redução do grau de liberdade em relação aos monômeros. Assim a polimerização é favorável do ponto de vista de entalpia mas não do ponto de vista de entropia. Na polimerização em cadeia os valores de ΔS , ficam uma faixa bastante estreita entre $- 25 - 30 \text{ cal/K-mol}$, de forma que $\Delta G < 0$ pois $\Delta H > T\Delta S$, mostrando ser a polimerização termodinamicamente viável. Porém a viabilidade cinética de polimerização varia apreciavelmente entre monômeros, e com o modo de iniciação.

1.4.4. Efeito da Estrutura do Monômero

O ΔH entre a ligação π e a ligação σ é de cerca de $20 - 22 \text{ Kcal/mol}$, que é próxima do ΔH , de polimerização do monômero de etileno, o que indica que a variação no valor de ΔH , de outros monômeros está ligada à existência de substituintes no etileno e está ligada a um ou mais dos seguintes motivos: diferença de estabilização por ressonância entre monômero e polímero, deformação estérica devido à deformação em ângulos de ligação, encurtamento de ligações e interações entre átomos não ligados, diferenças entre ligações de hidrogênio ou interações entre dipólos.

Muitos substituintes estabilizam os monômeros mas não o polímero, pois não existe ressonância no polímero, somente nos monômeros. A hiper- conjugação de $C=C$ nos alquenos diminui o ΔH de polimerização para o propileno e 1- buteno, da mesma forma a conjugação de $C=C$ com substituintes também reduz o ΔH de polimerização no caso de substituintes tais como o estireno e o α – metil estireno, ácido acrílico, acrilato de metila e metacrilato de metila, e para a acrilonitrila.

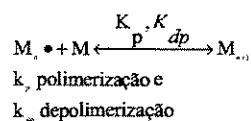
O efeito de 1,3 di - substituintes sobre o valor de ΔH é bastante significativo no caso do α - metil estireno e metacrilato de metila.

O ΔS de polimerização vem principalmente da perda de mobilidade de translação pois as perdas de liberdade de rotação e vibração são mais ou menos compensadas pelas rotação e vibração adquirida no polímero, assim ΔS é basicamente independente da estrutura do polímero, pois o movimento de translação do polímero é relativamente independente de sua estrutura.

1.4.5. Efeito da Temperatura e Temperatura de Teto,

Polimerização – De - polimerização

Tipicamente existe uma temperatura na qual as polimerizações em cadeia atingem um equilíbrio na etapa de propagação:



Ao se aumentar a temperatura, inicialmente há um aumento na taxa de polimerização do monômero, com o aumento de k_p . Prosseguindo-se o aumento de temperatura, k_{dp} inicialmente igual a zero torna-se significativa e finalmente a uma certa temperatura T_c , temperatura de teto, as taxas de propagação e de - propagação são igualadas, e um aumento subsequente de temperatura não tem mais efeito sobre polimerização, sendo o efeito líquido a paralisação do processo de polimerização.

No equilíbrio entre a polimerização e a de - polimerização a uma temperatura T_c , temos que a variação da energia livre de Gibbs para uma reação isotérmica é também aplicável à análise da polimerização - de - polimerização

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K$$

1.4.7

Onde:

$K = K_p/k_{dp}$: constante de equilíbrio

ΔG^0 : a energia livre do monômero no estado padrão.

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p = -RT \ln K \quad 1.4.8$$

$$K = \frac{[M_n \bullet]}{[M_n \bullet][M]} = \frac{1}{[M]} \quad 1.4.9$$

$$T_c = \frac{\Delta H_p}{(\Delta S_p + R \ln [M]_c)} \quad 1.4.10$$

$$\ln [M]_c = \frac{\Delta H_p}{RT_c} - \frac{\Delta S_p}{R} \quad 1.4.11$$

Como no equilíbrio $\Delta G = 0$ então com $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ temos:

onde:

$[M]_c$: concentração de equilíbrio do monômero correspondente a temperatura de teto T_c .

Como $\Delta H < 0$ significa que a medida que a temperatura aumenta, também aumenta a concentração de monômero no equilíbrio $[M]_c$. Para cada concentração de monômero $[M]_c$ existe uma temperatura T_c para a qual a polimerização não ocorre, ou seja a polimerização de um monômero em particular, numa temperatura em particular prossegue até que o equilíbrio seja atingido. A concentração de monômero cai até atingir o valor $[M]_c$ correspondente à temperatura T_c . Assim maiores concentrações de monômero são necessárias com o aumento da temperatura de forma a que se possa observar produção de polímero. Existirá uma temperatura teto, T_c a partir da qual não ocorrerá polimerização, mesmo com o monômero puro.

Tabela 1.4.2 - <i>Equilíbrio entre Polimerização e De- polimerização</i>		
Monômero	$[M]_c$ @ 25 °C	$T_c [M]=1$ [°C]
Acrilato de metila	1×10^{-9}	-
Estireno	1×10^{-6}	310
Metacrilato de metila	1×10^{-3}	220
α metil estireno	2,2	61

Como exemplificado na Tabela 1.4.2, o α - metil estireno puro não irá polimerizar à 61 °C, e à 25 °C não polimerizará abaixo de 2,2 **Molar**, o metacrilato de metila irá polimerizar abaixo de 220 °C mas sua conversão será incompleta, e.g., a 110 °C $[M]_c$ é 0,139 **Molar**.

1.5. Auto – aceleração, Geleificação^{1,8}.

A compreensão das alterações sofridas pelo sistema polimérico com o progresso da reação é especialmente importante para os polímeros reticulados, devido à mudança do mecanismo dominante de controle da taxa de reação e portanto da velocidade com que suas propriedades físicas irão variar, nomeadamente na geleificação.

1.5.1 Curso da polimerização

A medida que a polimerização prossegue a viscosidade do meio aumenta e com ela a taxa de terminação R_t torna-se cada vez menor. Embora a propagação também seja afetada o efeito é bem menor pois $k_p = (10^{-4} \text{ a } 10^{-5}) k_t$. A terminação envolve a reação de duas moléculas grandes enquanto a propagação envolve a reação entre uma molécula grande, centro ativo em propagação e um monômero.

Como

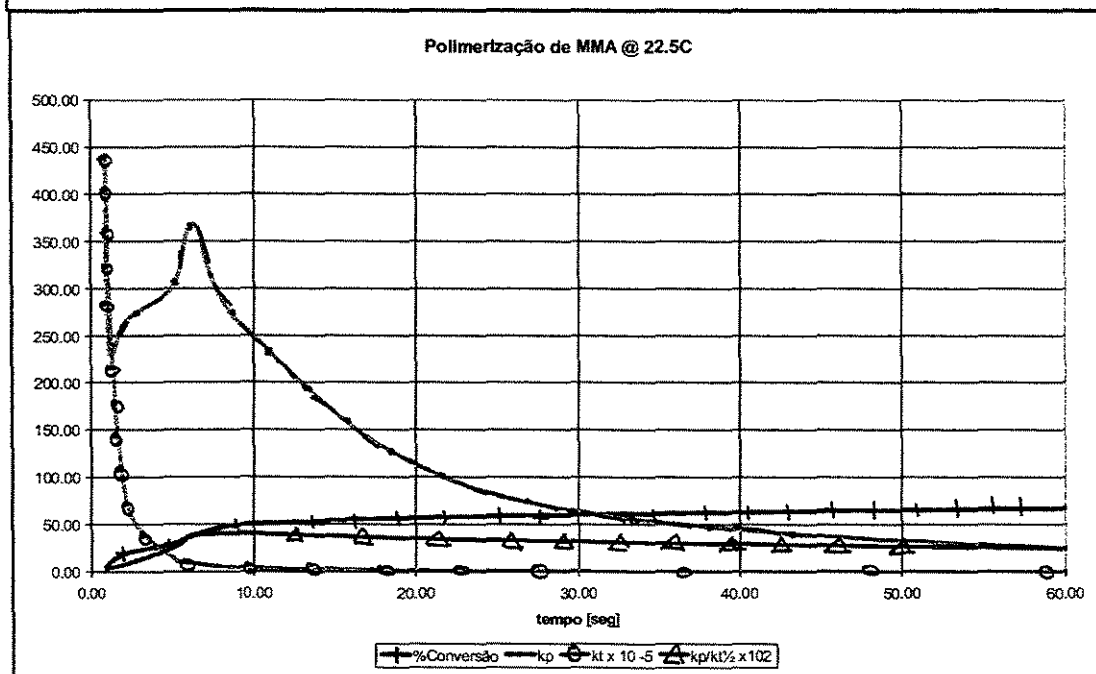
$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] \left(\frac{R_i}{2} \right)^{1/2} \quad 1.5.1$$

com k_t reduzindo-se muito, haverá um aumento na taxa de conversão R_p .

A Tabela 1.5.1 mostra para o metacrilato de metila como os parâmetros cinéticos variam com a conversão indicando o efeito de auto - aceleração, que é mostrado também em forma de gráfico nas curvas da Figura 1.5.1.

Tabela 1.5.1 - Efeito de Auto - aceleração no metacrilato de metila					
% Conversão	R_p , 100/ h	Tempo ,s	k_p	$k_t \times 10^{-5}$	$k_p/k_t^{1/2} \times 10^2$
0	3,5	0,89	384	442	5,78
10	2,7	1,14	234	273	4,58
20	6	2,21	267	72,6	8,81
30	15,4	5	303	14,2	25,5
40	23,4	6,3	368	8,93	38,9
50	24,5	9,4	258	4,03	40,6
60	20,0	26,7	74	0,498	33,2
70	13,1	79,3	16	0,0564	21,3
80	2,8	216	1	0,0076	3,59

Figura 1.5.1 – Efeito Gel no metacrilato de metila @ 22,5°C



1.5.2 Terminação controlada por Difusão

O ponto de gel é com frequência descrito como o ponto a partir do qual a etapa de terminação passa a ser controlada por difusão.

Etapas da Terminação:

Difusão de translação de dois centros ativos em crescimento até que estejam próximos o suficiente um do outro.

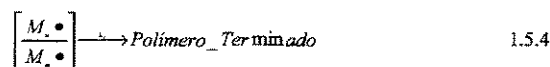


Onde a espécie do lado direito é **X**

Rearranjo das cadeias poliméricas para permitir que as extremidades onde se localizam os centros ativos se aproximem o suficiente para reagir, através de difusão dos segmentos das cadeia, movimento de partes da cadeia e não dela como um todo.



Onde a espécie do lado direito é **XI**



$$R_t = \frac{k_1 k_3 [M\cdot]^2}{k_2 + k_4} \quad 1.5.5$$

Finalmente a reação química entre as duas extremidades

No caso comum a Equação 1.5.4 é muito rápida, pois $k_c \gg k_4$, e assumindo estado estacionário entre as espécies **X** e **XI**, portanto a taxa de terminação é dada por:

Casos Limites:

Caso I: A etapa de controle é a de difusão de translação onde $k_3 \gg k_2$ e portanto:

$$R_t = k_1 [M\cdot]^2 \quad 1.5.6$$

Caso II: A etapa de controle é a de difusão de segmentos onde $k_2 \gg k_3$ e portanto:

$$R_p = k_t k_p [M^\bullet]^2 / k_2$$

1.5.7

Assim a determinação experimental de k_t corresponde à determinação de k_1 e da quantidade $k_1 k_3 / k_2$ respectivamente. Ao aumentar-se a viscosidade do meio reacional de vários metacrilatos pela adição de um acetato de sucrose do isobutirato e ftalato de di - isooctila de alta viscosidade observou-se a queda da quantidade k_t / k_p , com o aumento da concentração do solvente. Estudos posteriores indicaram que a etapa controladora do processo é a de difusão segmental.

1.5.3 Efeito das Condições de Reação

O grau de conversão no qual se observa a auto - aceleração, ponto de gel, depende das condições da reação e da precisão dos procedimentos experimentais usados.

O peso molecular do polímero pode afetar o ponto de gel, assim como a extensão em que ocorre. Assim polímeros de baixo peso molecular, tem um efeito de gel modesto, devido a relativamente baixa viscosidade do meio reacional.

A temperatura, afetando a viscosidade, também afeta o efeito de gel, assim altas temperaturas reduzem a viscosidade, retardando o efeito de gel, ou diminuindo sua intensidade ou mesmo evitando que possa ser observado.

A presença de substâncias que reduzam a viscosidade do meio, com o solvente por exemplo, ou agentes de transferência de cadeia que abaixam o peso molecular do polímero, afetam a observação do efeito de gel. Solventes que dissolvem preferencialmente o monômero e não o polímero, como metanol para o poliestireno, ou hexana para o poli(metacrilato de metila), atuam de modo inverso, acelerando a taxa de polimerização. Alguns polímeros são pouco solúveis nos seus monômeros de origem, como a acrilonitrila por exemplo e têm também o efeito contrário dos solventes universais, aumentando a taxa de polimerização e portanto apresentando um efeito de gel dramático.

A auto - aceleração observada em polimerização em fases heterogêneas, é de mesma origem que o efeito de gel, pois ocorre uma redução de k_t relativamente a k_p , de forma que o polímero em crescimento torna-se enovelado por ser insolúvel no meio, devido a um solvente preferencial ao monômero ou a seu próprio monômero.

1.5.4 Dependência da Taxa de Polimerização do Iniciador

A ocorrência do efeito gel quer em sistemas de polimerização heterogêneo(suspensão, emulsão) quer em sistema homogêneos (massa, solução) é devido à dependência da taxa de propagação R_p da concentração do iniciador $[I]^{1/2}$. É comum observa-se esta dependência entre $1/2^a$ e 1^a potência da concentração de iniciador, o que sugere que a terminação possa ocorrer pelo processo de 2^a ordem e pelo processo de 1^a ordem com relação ao radical livre. Esta terminação de 1^a ordem torna-se progressivamente mais importante a medida que a polimerização aumenta e a dependência global de R_p sobre R_i torna-se progressivamente maior do que a $1/2^a$ ordem. Ao mesmo tempo em que o grau de polimerização apresentará uma dependência de R_i com a potência $-1/2$ ou -1 . Em alguns sistemas heterogêneos as molécula poliméricas ficam tão enoveladas e engaioladas do meio reacional que se tornam praticamente inacessíveis para a terminação, o que é observado em alguns sistemas de fotopolimerização, onde se observa atividade mesmo após dias depois da fonte de irradiação ter sido removida.

Outro modo de terminação que pode ocorrer é entre o centro ativo em crescimento e o radical livre primário.



1.5.7

Neste caso R_p depende da 2^a potência com relação a concentração de monômero e 0^a potência com relação a concentração de iniciador. É o caso da polimerização do estireno na presença de poliestireno, usado para aumentar a viscosidade do meio. Polimerização em sistemas de alta viscosidade apresentam dependência de 2^a potência com relação à concentração de monômero e $0,3^a$ potência com relação ao iniciador.

1.6 Copolimerização em Cadeia^{7,8}

A compatibilização das especificações de resistência ao impacto e resistência ao calor necessárias às aplicações dos polímeros com propriedades ópticas é possível através da copolimerização, ao se escolherem agentes de reticulação adequados que possam atribuir certo grau de flexibilidade interna, ao mesmo tempo em que se forma uma rede altamente reticulada.

1.6.1 Tipos de Copolímeros

Dois ou mais monômeros entram simultaneamente numa cadeia polimérica de forma mais ou menos aleatória, dependendo das concentrações relativas dos monômeros e de suas reatividade relativas.

Copolímero Aleatório: Os monômeros entram na cadeia de forma aleatória.

Copolímero Alternado: Os monômeros entram na cadeia de forma alternada e equimolar.

Copolímero em Bloco: Os monômeros entram na cadeia com longas seqüências de um dos monômeros seguida de longas seqüências do outro monômero

Copolímeros Enxertados: Ao contrario dos anteriores não tem cadeia linear, mas forma longas ramificações de um dos monômeros numa longa cadeia do outro monômero.

Os copolímeros aleatórios, e os alternados são formados pela polimerização simultânea dos monômeros envolvidos, ao passo que os copolímeros enxertados e os em bloco não são obtidos por monômeros polimerizados simultaneamente. E em geral um homopolímero é obtido e então os outros monômeros são adicionados numa ordem adequada.

1.6.2 Composição dos Copolímeros

1.6.2.1 Equações de Copolimerização; Reatividade Relativa de Monômeros

A composição de um copolímero é, em geral, diferente da proporção de alimentação dos comonômeros, pois diferentes monômeros têm diferentes tendências em se copolimerizarem, e também não dependem de sua tendência em formarem homopolímeros, tanto que alguns monômeros são mais reativos na copolimerização do que o são na homopolimerização. E em casos extremos, monômeros que não reagem para formar homopolímeros são excepcionalmente reativos ao formarem copolímeros.

A composição do copolímero depende portanto da reatividade do monômero em relação ao centro ativo em crescimento, sem importar no entanto a composição precedente de sua cadeia, mas tão somente da unidade monomérica presente na extremidade ativa da cadeia em propagação.

A propagação da copolimerização dos monômeros M_1 e M_2 é dada por:



a taxa de desaparecimento do monômero M_1 é dada pelas equação 1.6.1 e 1.6.3 ao passo que a taxa de desaparecimento do monômero M_2 é dada pelas Equações 1.6.2 e 1.6.4 como segue:

$$-d[M_1]/dt = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad 1.6.5$$

$$-d[M_2]/dt = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad 1.6.6$$

dividindo as Equação 1.6.5 e 1.6.6 teremos a relação das taxas em que os monômeros entram no copolímero ou seja sua composição:

$$\frac{-d[M_1]/dt = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{12}[M_2^*][M_1]}{-d[M_2]/dt = k_{21}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad 1.6.7$$

Assumindo o estado estacionário temos que as concentrações das espécies M_1^* e M_2^* serão constantes, o que significa dizer que as suas taxas de inter-conversão são iguais ou seja que:

$$k_{11}[M_1^*][M_1] = k_{12}[M_2^*][M_1] \quad 1.6.8$$

assim substituindo a Equação 1.6.8 na 1.6.7 e dividindo em cima e embaixo por $k_{21}[M_2^*][M_2]$ temos que:

$$\frac{-d[M_1]/dt = [M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{-d[M_2]/dt = [M_2](r_1[M_1] + [M_2])} \quad 1.6.9$$

onde r_1 e r_2 são as reatividades relativas definidas por:

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad 1.6.10$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Assim a composição dos monômeros no copolímeros depende tão somente das concentrações destes monômeros e de suas reatividades relativas, que são as relações entre a constante da taxa reação de um monômero com outro da mesma espécie e a constante da taxa de reação com a outra espécie.

O valor de r_1 está entre 0 e 1 de forma que:

se $r_1 > 1$ significa que M_1^* prefere reagir com M_1 , ao invés de com M_2

se $r_1 < 1$ significa que M_1^* prefere reagir com M_2 ,

se $r_1 = 0$ significa que não é capaz de formar um homopolímero.

Escrevendo a Equação 1.6.9 em termos de frações molares temos que:

$$F_1 = (r_1 f_{10} + f_1 f_2) / (r_1 f_{10} + 2 f_1 f_2 + r_2 f_{10}) \quad 1.6.11$$

onde :

$$f_1 = [M_1] / ([M_1] + [M_2]) = 1 - f_2$$

é a fração molar do monômero M_1 na alimentação de monômeros

$$1.6.12$$

$$F_1 = d [M_1] / (d [M_1] + d [M_2]) = 1 - F_2$$

é a fração molar do monômero M_1 na composição dos monômeros no copolímero

$$1.6.13$$

1.6.2.2 Aplicabilidade das Equações de copolimerização

As equações de composição de copolímeros são aplicáveis à polimerização em cadeia por radicais livres, e iônica, porém os valores das reatividades relativas podem variar amplamente dependendo do modo de iniciação. Assim o sistema estireno M_1 - metacrilato de metila M_2 apresenta ao seguinte quadro:

Tabela 1.6.1 - *Comparativo Reatividade Relativa para Vários Tipos de Iniciação*

Tipo de iniciação	r_1	r_2
Catiônica	0,1	6
Radicalar	0,52	6
Aniônica	10	0,1

Como se sabe a iniciação iônica é muito mais seletiva que a por radicais livres, assim para uma alimentação equimolar, por exemplo, de estireno : metacrilato de metila, temos que: pela iniciação aniônica o copolímero é mais rico em metacrilato de metila, pela iniciação catiônica o copolímero é mais rico em estireno, e pela iniciação por radicais a composição do copolímero é quase equimolar. A alta seletividade das iniciações iônica portanto limitam o seu uso em copolimerização, pois somente uma pequena faixa de composições será possível.

A equação da composição é independente do tipo de iniciação, para um mesmo iniciador, é independente das taxas de iniciação e terminação, assim como da presença de agentes de transferência de cadeia ou inibidores. É também independente, para uma ampla faixa de condições, do grau de polimerização. Sendo possível obter-se por exemplo para uma iniciação por radiais livres a mesma composição quer esta se de por termoiniciação, fotoiniciação, ou redoxiniciação.

1.6.2...3 Tipos de comportamento em copolimerização

Vários tipos de comportamento dos copolímeros são observados em função dos valores relativos das reatividades relativas.

Caso I : Copolimerização Ideal,

$$r_1 r_2 = 1 \quad k_{21} / k_{11} = k_{12} / k_{22} \quad 1.6.14$$

Onde tanto uma espécie quanto a outra tem a mesma tendência de se adicionar, dentro da mesma espécie ou fora dela, assim as taxas relativas de incorporação não dependem da identidade da espécie na extremidade do centro ativo em propagação, de forma que a Equação 1.6.9 se reduz a:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 [M_1]}{[M_2]} \quad 1.6.15$$

ou em forma de frações molares

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{(r_1 f_1 + f_2)} \quad 1.6.16$$

onde tanto para o caso de $r_1 > 1$ e $r_2 < 1$ ou para $r_1 < 1$ e $r_2 > 1$ um dos monômeros estará em maior proporção que o outro no copolímero, formando longos blocos de um ou de outro, de forma aleatória.

Caso II.: Copolimerização Ideal com $r_1 = r_2$

Neste caso particular de copolimerização ideal, os monômeros têm reatividades relativas iguais a 1, e a composição do copolímero será dada por:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad 1.6.17$$

assim a composição do copolímero é igual à composição da alimentação de comonômeros, que se adicionam à cadeia de forma aleatória.

Caso III. Copolímeros Alternados com $r_1 = r_2 = r_1 r_2 = 0$, de forma que cada uma das espécies prefere se adicionar à outra espécie, de forma que a Equação 1.6.9 se reduz a:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \quad 1.6.18$$

ou

$$F_1 = F_2 = 0,5 \quad 1.6.19$$

onde a cadeia composição da cadeia é formada por longas seqüências de comonômeros alternados, sendo independente da composição da alimentação de comonômeros.

A maioria das copolimerizações apresentam um comportamento intermediário entre os Casos I e III., assim a medida que o produto da reatividade relativa tende a zero aumenta a tendência ao copolímero alternado e a medida que o produto tende a 1 aumenta a tendência de copolímero em blocos.

Caso IV: Para o ponto em que $F_1=f_1$ tem-se o ponto de copolimerização azeotrópica, no qual a composição do copolímero é independente da alimentação dos comonômeros. Esta condição é dada igualando-se as Equação 1.6.12 e 1.6.13 dando:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{(r_1 - 1)}{(r_1 - 1)} \quad 1.6.20$$

$$f_1 = \frac{(1 - r_2)}{(2 - r_1 - r_2)} \quad 1.6.21$$

Caso V: Quando uma das reatividades relativas é muito maior que a outra $r_1 \gg r_2$ ou seja $r_1 \gg 1$ e $r_2 \ll 1$, onde ambas as espécies em propagação preferem adicionar o monômero M_1 , dando origem a uma mistura de homopolímeros. Assim o homopolímero do monômero M_1 é formado até que seja totalmente consumido, então o homopolímero do monômero M_2 passa a ser formado.

Caso VI: Copolimerização em Bloco, $r_1 > 1$ e $r_2 > 1$ onde ambas as reatividades relativas são maiores que 1, produz copolímeros em bloco.

Caso VII: Homopolimerização Simultânea, $r_1 \gg 1$ e $r_2 \gg 1$ onde ambas as reatividades relativas são muito maiores que 1, neste caso ambos os homopolímeros crescem simultaneamente e independentemente.

1.6.3 Variação da Composição do Copolímero com a Conversão

As Equações 1.6.11 e 1.6.12 dão a composição instantânea do copolímero para uma dada composição de alimentação de comonômeros, válida para pequenas conversões, pois a medida que a copolimerização progride a composição inicial de

comonômeros se modifica com a entrada dos mais reativos na cadeia polimérica, enriquecendo a mistura reacional de comonômeros menos reativos, assim a composição instantânea do copolímero se altera com o aumento da conversão. Portanto é preciso usar a forma integrada das Equações 1.6.11 e 1.6.12 para se ter a composição instantânea do copolímero, em função do grau de conversão.

Integração da Equação 1.6.11:

Sendo $M = M_1 + M_2$ e $F_1 > f_1$ ou seja o copolímero formado tem maior quantidade de M1 do que a concentração de M1 na alimentação de comonômeros.

Assim quando dM moles de monômeros entram no copolímero este terá uma composição de F_1 (dM) do monômero M_1 e portanto a concentração do monômero M_1 na mistura reacional terá diminuído de $M-dM$ e será portanto igual a $(M-dM)$ (f_1-df_1). Pelo balanço de massa no monômero M_1 teremos que a redução de monômeros M1 na mistura reacional deverá ser igual ao aumento do comonômero M_1 no copolímero a qualquer instante, de forma que:

$$M f_1 - (M - dM) (f_1 - df_1) = F_1 dM \quad 1.6.23$$

$$\int_{M_0}^M dM/M = \ln(M/M_0) = \int_{(f_1)_0}^{f_1} df_1 / (F_1 - f_1) \quad 1.6.24$$

onde M_0 e $(f_1)_0$ são os valores nas condições iniciais de copolimerização. Com o auxílio da Equação 1.6.12, o valor de f_1 é calculado para dispares de valores r_1 e r_2 e usado com a Equação 1.6.22 para a integração no intervalo $(f_1)_0$ e f_1 .

Uma forma aproximada desta equação integrada é dada por:

$$M / M_0 = 1 = [f_1 / (f_1)_0]^{\alpha} [f_2 / (f_2)_0]^{\beta} [(f_1)_0 - \delta_1] / (f_1 - \delta_1)^{\gamma} \quad 1.6.25$$

$$\alpha = r_1 / (1 - r_1) \quad \beta = r_2 / (1 - r_2) \\ \gamma = (1 - r_1 r_2) / (1 - r_1) (1 - r_2) \quad \delta_1 = (1 - r_2) / (2 - r_1 - r_2) \quad 1.6.26$$

1.6.4 Microestrutura de Copolímeros¹⁴⁻¹⁸

As equações de copolimerização descrevem a composição em escala macroscópica média. Do ponto de vista microscópico verifica-se que em geral a copolimerização tem uma natureza microscópica aleatória, sendo os polímeros em bloco somente obtidos em condições muito especiais e os copolímeros alternados só obtidos quando o produto $r_1 r_2 \rightarrow 0$. A distribuição de composição destes copolímeros segue, devido às flutuações estatísticas do processo, uma distribuição gaussiana bastante nítida. Por exemplo, para uma copolimerização ideal contendo em média 50% de cada comonômero, somente 12% das moléculas de copolímeros terão menos que 40% de um dos monômeros para um grau de polimerização de 100, enquanto para um grau de polimerização de 10.000 somente 12% das moléculas de copolímeros terão menos que 50% de monômeros.

1.6.5 Copolimerização por Radicais Livres

1.6.5.1 Efeito das Condições de Reação

Além da independência das etapas de iniciação e de terminação, a reatividade relativa dos comonômeros também é independente do meio de reação, ou seja a composição do copolímero não depende se a reação é pelo processo em massa, em solução, em suspensão ou em emulsão, sendo também independente do solvente utilizado no meio, quanto a sua constante dielétrica. Assim do ponto de vista prático, na determinação da composição do copolímero por radicais livres são as reatividades relativas o fator realmente determinante.

A temperatura afeta muito pouco as reatividades relativas dos comonômeros assim, por exemplo para o sistema estireno – metila metacrilato temos que:

Tabela 1.6.2 - Comparativo Efeito da Temperatura na Reatividade Relativa

Temperatura, °C	r_1	r_2
60	0,52	0,46
130	0,59	0,54

Uma vez que r é a relação entre duas constantes de taxa de reação, sua variação com a temperatura irá depender da diferença entre a energia de ativação das duas taxas de reação. Este efeito não é muito grande pois as energias de ativação da etapa de propagação por radicais livres é em geral muito pequena. Quanto mais próxima de 1 forem as reatividades relativas dos comonômeros, menor será a seletividade desta copolimerização. Maiores efeitos de temperatura são sentidos a medida que as diferenças das reatividades relativas são maiores.

O efeito da pressão é na mesma direção ao da temperatura na copolimerização por radicais livres ocorre uma redução da seletividade com o aumento da pressão, pois alteram-se os valores de r na direção da copolimerização ideal. Para o sistema metacrilato de metila – acrilonitrila por exemplo, temos os seguintes valores:

Tabela 1.6.3 - Efeito da Pressão na Reatividade Relativa

Pressão, atm.	r_1 r_2
1	0,16
1.000	0,54

1.6.6 Reatividade

A reatividade relativa dá a medida da taxa de reação que um comonômero reage com o outro comonômero, $r_1 = k_{11}/k_{12}$ e $r_2 = k_{22}/k_{21}$, assim a reatividade de um radical livre com seu monômero de origem será dada pelo inverso da reatividade relativa do comonômero correspondente:

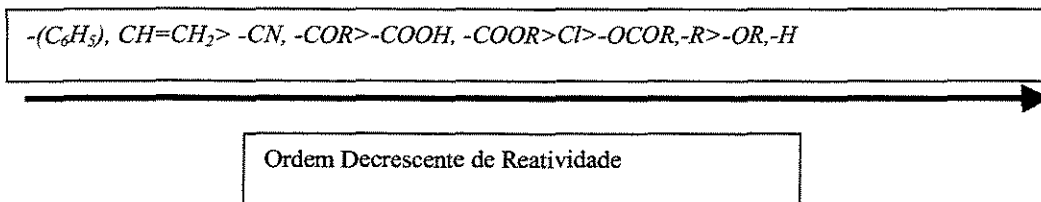
reatividade do radical M_1^* com o monômero M_1 é $1/r_1 = k_{12}/k_{11}$, e a reatividade de M_2^* com seu monômero M_2 é $1/r_2 = k_{21}/k_{22}$

Tabela 1.6.4 - Comparativo das Reatividades Relativas

r_1, r_2	Éter Vinílico	Butadieno	Estireno	Acetato de Vinila	Cloreto de Vinila	MMA	Cloreto de Vinilideno	Metila Vinila Cetono	AN	Fumarato de Dietila	Anidrido Maleico
Éter Vinílico	-1,3										
Butadieno		-1,05									
Estireno		0,98	-0,8								
Acetato de Vinila			0,55	-0,22							
Cloreto de Vinila		0,31	0,34	0,39	-0,2						
MMA		0,19	0,24	0,3	1	0,4					
Cloreto de Vinilideno		0,1	0,16	0,6	0,96	0,61	0,360,99				
Metila Vinila Cetono			0,1	0,35	0,83		0,34	0,68			
AN	0,0004	0,006	0,0016	0,21	0,11	0,18	0,56	1,1	1,2		
Fumarato de Dietila	0		0,021	0,0056	0,056					1,25	
Anidrido Maleico	0,002		0,006	0,0024	0,0024	0,11					2,25

1.6.6.1 Efeitos de Ressonância

Abaixo estão colocados os comonômeros em ordem decrescente de reatividade com seu radical livre, as exceções ocorrem onde existe uma forte tendência à ressonância entre comonômero e radical livre. A reatividade de um comonômero ao ataque de um radical aumenta conforme a seguinte escala de substituintes presentes no comonômero:



que está na ordem do aumento de ressonância, que aumenta a estabilidade do radical do monômero em questão. Substituintes com ligações insaturadas são mais efetivos em estabilizar os radicais livres devido aos elétrons π soltos, disponíveis para estabilização por ressonância. Substituintes como os halogêneos, acetoxis e éteres são respectivamente mais inefectivos na estabilização dos radicais, pois somente um elétron não ligado está disponível para interação com o radical livre. A presença de um segundo grupo substituinte no carbono α é aproximadamente aditivo

Usando-se Tabelas 1.6.5 e 1.6.6 pode-se obter uma terceira a Tabela 1.6.7 onde as colunas dão a ordem de reatividade de cada um dos comonômeros em relação ao radical livre do mesmo monômero e do comonômero, $[(1/r k_{11}) = k_{12}]$.

Tabela 1.6.5 - Comparativo Reatividade Relativa entre Radical Livre e o Monômero							
1/r	Radicais						
Monômeros	Butadieno	Estireno	MMA	AN	Acrilato de Metila	Cloreto de Vinila	Acetato de Vinila
Butadieno		1,7	4	50	20	29	
Estireno	0,7		22	25	6,7	50	100
MMA	1,3	1,9		6,7	2	10	67
AN	3,3	25	0,82		1,2	10	20
Acrilato de Metila	1,3	1,4	0,52	0,67		25	10
Cloreto de Vinila	0,11	0,069	0,1	0,37	0,25	17	4,4
Acetato de Vinila		0,019	0,05	0,24	0,11		
Metila Vinila Cetona		3,4		1,7			20
Cloreto de Vinilideno		0,54	0,39	1,1		0,59	10
nota: Comparação Somente na Vertical dentre de cada Coluna, não comparar entre duas Colunas							

Tabela 1.6.6 - Parâmetros Cinéticos da Polimerização em Cadeia por Radicais Livres						
Monômeros	$K_p \cdot 10^{-3}$	E_p	$A_p \cdot 10^{-7}$	$K_t \cdot 10^{-7}$	E_t	$A_t \cdot 10^{-9}$
Butadieno	0,1	93	12			
Estireno	0,14	73	0,45	2,9	1,9	0,05
MMA	0,705	4,7	0,087	2,55	1,2	0,11
Acrilato de Metila	2,09	7,1	10	0,95	5,3	15
AN	1,96	3,9		78,2	3,7	
Cloreto de Vinila	12,3	3,7	0,33	2,3	4,2	600
Acetato de Vinila	2,3	6,3	3,2	2,9	3,2	3,7
nota: Valores extraídos da tabela 3.97 Odian Cap. 3 pg. 242.						

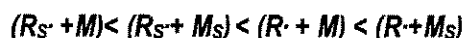
Tabela 1.6.7 - Ordem de Reatividade Relativa de Cada Monômero com seu Radical Livre e com Comonômero 1/ r $k_{11} = k_{12}$							
Monômeros	Butadieno	Estireno	MMA	AN	Acrilato de Metila	Cloreto de Vinila	Acetato de Vinila
Butadieno	100	247	2,82	98	41,8	1	356,7
Estireno	70	145	1,55	49	14	230	615
MMA	130	276	705	13,13	4,18	154,1	123
Acrilato de Metila	330	363	578	1,96	2,5	46	123
AN	130	203	367	1,31	2,09	23	307
Cloreto de Vinila	11	9	71	725	523	10,12	209,1
Acetato de Vinila		3	35	470	230	2,3	12,3
nota: ordem de grandeza de reatividade do monômero M com o radical livre $M\bullet$							

Onde se observa que o aumento da reatividade do radical livre é na direção oposta do aumento da reatividade do monômero. A reatividade do radical livre permanece praticamente inalterada com relação ao monômero usado como referência. A ultima Tabela também mostra que o efeito do substituinte na reatividade do radical livre é maior que seu efeito sobre a reatividade do monômero, por exemplo ao se comparar o radical do acetato de vinila com o radical do estireno, colunas, e o monômero do acetato de vinila e o monômero do estireno, linhas, onde a diferença de reatividade entre os radicais é de 100 a 1000 vezes maior que a reatividade entre os monômeros que é somente de 50 a 100 vezes maior. Analisando as mudanças de energia potencial com o andamento da reação entre radicais e monômeros em função da distância entre os átomos formando a nova ligação. Quatro reações entre radicais e monômeros são possíveis:



onde M_s indica um monômero capaz de ser estabilizado por ressonância, e R_s um radical capaz de ser estabilizado por ressonância. São dois tipos básicos de curvas: curvas da variação da energia potencial relativa a aproximação entre os monômeros e os radicais livres, Curvas de Aproximação, e curvas de variação de energia potencial relativa a estabilização da ligação sendo formada. Curvas de Estabilização, a interseção entre as duas curva, é o ponto onde as espécies ligadas e as não ligadas tem a mesma energia potencial, é um estado de transição as diferenças de energia entre as Curvas de

Estabilização são muito maiores que a das Curvas de Aproximação, pois a existência de Grupos Substituintes é muito mais efetiva em reduzir a reatividade dos Radicais livres do que em aumentar a reatividade dos Monômeros. A figura também indica a ordem de grandeza relativa entre as constantes das taxas das reações entre que é a oposta a da energia de ativação



Assim um monômero sem substituinte de estabilização irá propagar-se muito mais rápido que outro com substituinte. A copolimerização por outro lado será: inicialmente entre dois M, monômeros sem substituintes de estabilização ou entre dois M_s , monômeros com substituintes de estabilização. A combinação entre M e M_s resulta num sistema onde serão necessárias as reações $(R + M_s)$ e $(R_s + M)$ ocorrerem, porém esta última é muito lenta o que inviabiliza esta possibilidade.

1.6.6.2 Efeitos Estéreos

O efeito de impedimento estérico nas taxas de reação entre radicais livres e monômeros pode ser verificada ao se comparar a constante da taxa de reação entre um monômero di- vinílico mono- substituído com um mono- vinílico mono- substituído com um di- vinílico di- substituído, como na Tabela 1.6.8 abaixo

Tabela 1.6.8 - Constante da Taxa de Reação entre Radical e Monômero k_{12}			
Monômero	Radical Polimérico		
	Acetato de Vinila	Estireno	Acrilonitrila
Cloreto de Vinila	10.100	8,7	720
Cloreto de Di- Vinilideno	23.000	78	2.200
cis- 1,2- Di- Cloreto de Di- Vinilideno	370	0,60	-
trans- 1,2- Di- Cloreto de Di- Vinilideno	2.300	3,9	-
Tri- Cloreto de Etileno	3.450	8,6	29
Tetra- Cloreto de Etileno	460	0,70	4,1

Desta tabela temos as seguintes conclusões gerais: os monômeros trans são mais reativos que os cis devido a sua menor interferência estéreo, os monômeros di-vinílicos mono- substituídos são mais reativos que os monômeros mono- substituídos mono- substituídos devido a sua duas ligações insaturadas $C=C$, os monômeros mono- substituídos são mais reativos que o monômeros di- substituídos devido ao aumento do impedimento estéreo do segundo substituinte. Os monômeros tri- substituídos são mais reativos que os tetra- substituídos porém menos reativos que os di- vinílicos di- substituídos, o caso da alta reatividade do tetra- flúor etileno se deve ao volume do átomo de flúor ser pequeno o suficiente para que o efeito líquido seja ainda favorável.

1.6.6.3 Efeito da Polaridade

A reatividade de um monômero não pode ser considerada independentemente da reatividade do radical e vice versa. Pode-se observar o aumento da reatividade de certos pares de monômeros numa serie de reatividades crescentes, este efeito corresponde a tendência que o par de comonômeros tem à alternância, a qual é medida pela tendência do produto $r_1 r_2$ para um certo par de monômeros em se desviar de 1 aproximando-se de zero, esta tendência se observa ser tanto maior quanto maior for a diferença de polaridade entre os referidos monômeros. Como pode ser observado pela Tabela abaixo, onde os monômeros estão dispostos em ordem do mais doadores para os mais receptores de elétrons.

1.6.6.4 Esquema Q- e

Na tentativa de se prever a reatividade relativa de monômeros que ainda não foram copolimerizados a seguinte equação:

$$k_{12} P_1 Q_2 e^{(-e_1 e_2)} \quad 1.6.29$$

onde :

P_1 : é uma medida da reatividade do radical,

Q_2 : é uma medida da reatividade geral do monômero,

e : é uma medida da polaridade do radical, e

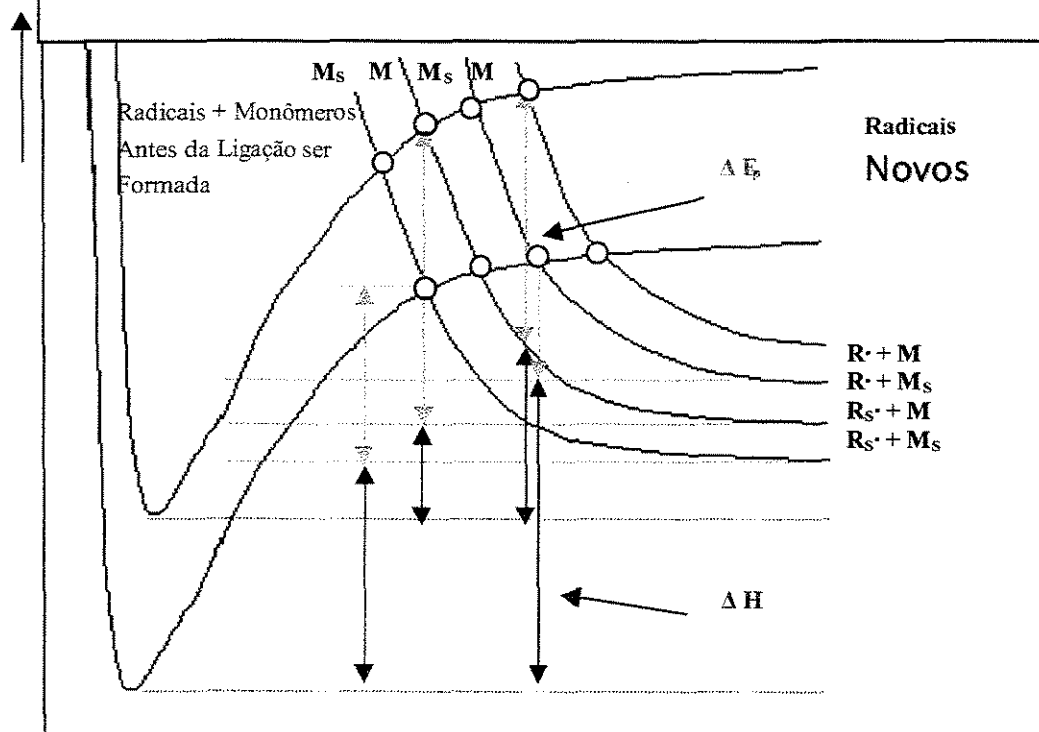
e_1 : é uma medida da polaridade do monômero.

As grandezas P e Q levam em conta o efeito de ressonância do radical e do monômero respectivamente. Assumindo que a grandeza e , possa representar o efeito da polaridade do monômero assim como o do correspondente radical, pode-se escrever para cada uma das reatividades relativas expressões análogas a da Equação 1.6.29 com segue:

Assumindo-se valores arbitrários de referência para os valores de Q_e e para uma série de monômeros pode ser calculada e são mostrados na Tabela abaixo.

Embora tenha limitações, este esquema tem-se demonstrado ser útil do ponto de vista qualitativo e até mesmo semi- quantitativo, ao se trabalhar com monômeros que ainda não foram copolimerizados anteriormente.

Figura 1.6.1 - Diagrama de Energia Potencial entre Monômeros e Radicais



Aumento da distância entre Radical Livre e a dupla ligação C=C



Figura 1.6.9 - Reatividades Relativas pelo Esquema Qe

Valores de k12 Tabela 1.6.4										
Comentários	Monômeros M2	Radicais M1*						Q1	e1	
		Butadieno	Estireno	MMA	NA	MA	AV			
Altos Q1 e	Butadieno	100	246.5	2820	98000	41800	1	356700	2.39	-1.05
Altas reatividades	Estireno	70	145	1551	49000	14003	230000	615000	1	-0.8
Aumento das reatividades do Butadieno e Estireno com relação a MMA, NA e MA pela diferença de e1	MMA	130	275.5	705	13132	4180	154100	123000	0.74	0.4
	NA	330	362.5	578.1	1960	2508	46000	123000	0.6	1.2
	MA	130	203	366.6	1313.2	2090	23000	307500	0.42	0.6
	CV		2.755	35.25	470.4	229.9	2300	123000	0.026	-0.22
Baixos Q1 e altas reatividades	AV	11	8.55	70.5	725.2	522.5	10120	209100	0.044	0.2
Comentários		k12 aumenta com e1 mais afetados pela polaridade e menos pela ressonância		k12 aumenta com Q1 mais afetados pelo efeito de ressonância e menos pela polaridade						

1.7. Módulo de Cisalhamento de Um Polímero Reticulado em Função da Concentração e Comprimento das Cadeias¹⁸.

A medida do módulo de cisalhamento de sistemas isotrópicos pode dar importantes informações sobre a fração de reticulações existente numa determinada rede e sobre o comprimento desta reticulação. Então se é possível se controlar a fração de um determinado agente de reticulação pela sua reatividade relativa e sua fração de alimentação, é possível controlar-se o módulo de cisalhamento deste polímero. Se a cadeia do agente de reticulação selecionado puder então conferir flexibilidade interna ao copolímero reticulado, será possível controlar-se a flexibilidade da rede reticulada.

Thor L. Smith¹⁹ do Laboratório de Pesquisa da IBM em San Jose, California, publicou em 1974, no J. Polymer Sci trabalho sobre como a concentração de cadeias poliméricas reticuladas e o comprimento destas cadeias se relacionam com o módulo de cisalhamento para polímeros altamente reticulados, tendo como base a teoria molecular da elasticidade da borracha de Tobolsky²⁰, 1960 em "Properties and Structure of Polymers" e de Treloar 1958, em "The Physics of Rubber Elasticity".

A seguir foi feita uma revisão do referido trabalho, tendo em vista a necessidade de se estudar a contribuição de vários agentes de reticulação com diferentes flexibilidade de cadeia, em função de sua concentração na matriz polimérica reticulada. Ao se definir um certo módulo de cisalhamento desejado, pode-se para um dado agente de reticulação de cadeia flexível, determinar a concentração requerida daquele agente de reticulação.

1.7.1 Introdução

Para um polímero reticulado aleatoriamente a expressão para o módulo de cisalhamento G é dado por:

$$G = \Phi_{sh} \nu_{sh} R T \quad 1.7.1$$

onde:

Φ_{sh} : fator não muito diferente de 1,

v_{sh} : número de moles de cadeias por unidade de volume

RT : constante dos gases perfeitos e temperatura absoluta.

A avaliação do valor do fator Φ_{sh} é difícil pois depende do: número pontos de reticulação, números de cadeias elasticamente ativas e número de cadeias elasticamente inativas.

No sentido de se determinar o valor de Φ e sua possível dependência da concentração de cadeias v e da estrutura destas cadeias, Tobolsky¹⁹ estudou várias séries de polímeros reticulados, tendo encontrado que: para $G < 10^8 \text{ dina/cm}^2$, Φ difere da unidade por um fator não maior que 2 dentro dos erros experimentais e para $G > 10^8 \text{ dina/cm}^2$ o polímero reticulado não é aleatório, mas a relação $G/v_{sh} RT$ aumenta rapidamente com o aumento de v_{sh} .

Foram estudados os seguintes copolímeros do acrilato de etila (EA): etileno – glicol di-metacrilato (EGDM), tri- metileno – glicol di-metacrilato (TrEGDM) e tetra - metileno – glicol di-metacrilato (TEGDM). A concentração de di - metacrilato (DM) incorporada à cadeia do polímero reticulado era estimada e o valor do módulo de cisalhamento de equilíbrio à 153 °C estava na faixa de $2,16 \times 10^7 - 4,7 \times 10^9 \text{ dina/cm}^2$.

Aplicando-se a Equação 1.7.1 e tomado $\Phi_{sh}=1$ temos que v está entre $60,05 - 0,12 \text{ mol/cm}^3$, o equivalente ao volume de $13 \times 10^{-24} - 0,06 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ o que não é um volume realista $13 \text{ \AA}^3$.

A seguir serão apresentadas equações que relacionam o módulo de cisalhamento de um polímero reticulado, com a concentração de cadeias e o número médio de pontos de reticulação por cadeia.

1.7.2 Propriedades do copolímero reticulado Acrilato de Etila - Di- Metacrilato de Etileno Glicol (EA-EGDM)

O módulo de cisalhamento com tempo de relaxação de 10 s versus a temperatura é mostrado na Figura 1.7.1 para o copolímero EA-EGDM. Os copolímeros com menos de 20 mol% de EGDM apresentam uma clara região borrachosa, um platô que aumenta sua extensão com o aumento da temperatura. Os copolímeros com mais de 20 mol% também tem uma região de platô, porém menos

bem definida. O homopolímero de EGDM não apresenta o platô e se comporta de modo parecido com o copolímero altamente reticulado de melamina- formaldeído, que se apresenta muito vítreo em todas as temperaturas até sua degradação térmica.

Curvas semelhantes a estas são também encontradas para os copolímeros de EA- TrEGDM e EA- TEGDM e em outros polímeros altamente reticulados.^{14,15,21} A Tabela 1.7.1 mostra o módulo de cisalhamento G de equilíbrio à 153 °C, a massa específica à 25 °C g/cm^3 , a fração molar de DM F , a eficiência de reticulação $\epsilon_{sh} = c_{sh}' / c_{sh}$, onde c_{sh} é o número de moles de DM $/cm^3$ no polímero reticulado e c_{sh}' é o número de moles incorporados por ambas as duplas ligações.

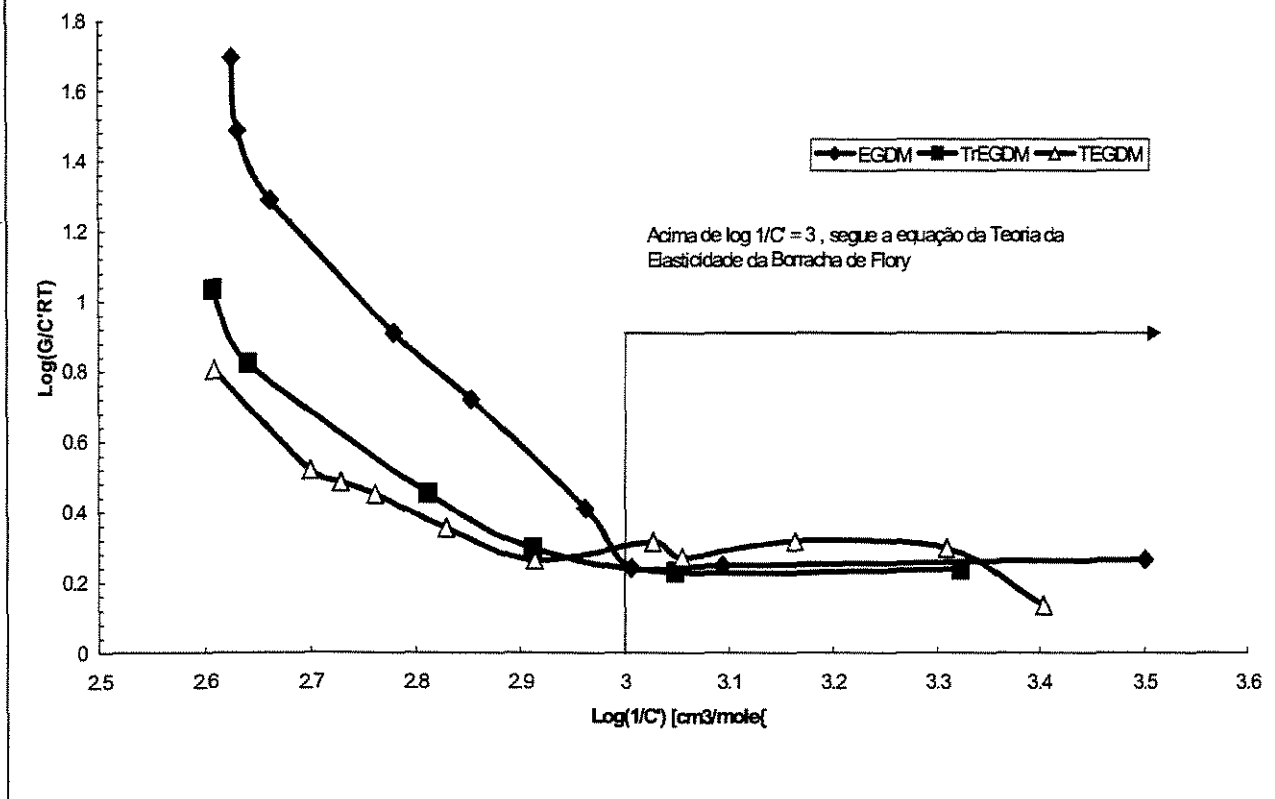
O valor de ϵ é avaliado através da massa específica do polímero reticulado pelo método de S. Loshack e T. G. Fox 1953, (J. Amer. Chem. Soc. 75, 3544.) citado por Smith¹⁸.

Tabela 1.7.1 Dados sobre Cadeias Reticuladas de Acrilato de Etila – Di – metacrilato ^a

DM	P [g/cm ³]	F (DM)	ϵ_{sh}	$C_{sh}^* \times 10^3$ [mole/cm ³]	$G \times 10^{-8}$ [dynas/cm ²]	ρ_{DM} / ρ_{DM-EA}	ρ_{DM}	$1/\lambda_{shM}$	$\Gamma(\lambda_{shM})$	G_{calc}/G_{exp}^b Equação 19	G_{calc}/G_{exp}^b Equação 24
EGDM	1,1453	0,0498	0,68	0,316	0,234	0,229	18,7	0,48	1,42	0,99	0,96
	1,1601	0,1077	0,76	0,806	0,572	0,53	10,7	0,64	2,12	1,56	1,41
	1,1679	0,1313	0,73	0,987	0,690	0,612	9,71	0,67	2,40	1,78	1,59
	1,1722	0,1507	0,71	1,093	1,13	0,677	9,08	0,69	2,85	1,33	1,17
	1,1828	0,2001	0,71	1,405	2,96	0,871	7,68	0,76	3,69	0,91	0,76
	1,1929	0,2500	0,70	1,677	5,43	1,04	6,81	0,80	5,19	0,83	0,68
	1,2155	0,4039	0,62	2,181	17,0	1,40	5,59	0,88	13,6	0,91	1,06
	1,2237	0,5002	0,57	2,341	28,7	1,55	5,22	0,92	24,2	1,03	-9,6
	1,2296	0,6004	0,51	2,370	47,0	1,64	5,03	0,93	37,2	0,98	-0,6
	1,1504	0,0698	0,67	0,476	0,330	0,581	18,7	0,44	1,33	0,85	0,86
TrEGDM	1,1662	0,1312	0,73	0,894	0,610	1,14	11,9	0,55	1,65	1,08	1,06
	1,1790	0,1805	0,77	1,227	0,977	1,59	9,56	0,62	1,98	1,11	1,07
	1,1912	0,2496	0,76	1,544	1,760	2,07	8,00	0,68	2,46	0,96	0,90
	1,2252	0,5979	0,66	2,287	6,110	3,68	5,46	0,82	6,12	1,02	0,90
	1,2333	0,7485	0,64	2,470	10,7	4,21	4,99	0,86	9,25	0,95	0,93
	1,1472	0,0546	0,71	0,395	0,216	0,597	22,6	0,39	1,00	1,00	1,12
	1,1505	0,0710	0,70	0,491	0,390	0,758	19,3	0,42	0,72	0,72	0,80
	1,1593	0,1017	0,72	0,688	0,574	1,09	15,1	0,48	0,75	0,75	0,83
	1,1680	0,1339	0,74	0,881	0,660	1,44	12,5	0,52	0,91	0,91	1,00
	1,1691	0,1510	0,75	0,940	0,780	1,63	11,6	0,54	0,86	0,86	0,94
TEGDM	1,1781	0,1813	0,81	1,221	0,899	2,05	9,92	0,59	1,09	1,09	1,17
	1,1856	0,2229	0,85	1,485	1,35	2,55	8,58	0,63	1,01	1,01	1,07
	1,1961	0,3041	0,81	1,733	1,96	3,16	7,43	0,68	0,97	0,97	1,01
	1,2026	0,3518	0,8	1,871	2,29	3,51	6,92	0,7	1,00	1,00	1,03
	1,2066	0,4157	0,78	2,000	2,65	3,92	6,44	0,73	1,06	1,06	1,07
	1,2252	0,6760	0,76	2,465	6,30	5,43	5,18	0,81	0,99	0,99	1,00

^a As primeiras 5 colunas são de Katz e Tobolsky²²; G é o módulo de cisalhamento de equilíbrio à 153°C, ϵ é a eficiência de reticulação, e C' é a concentração de DM na rede reticulada em ambos os

os. ^b Valores de G_{calc} obtidos com as equações 17 e 24 tomando os valores efetivos de ϕ_{el} e C_{el} dados na Tabela II. Reproduzida de Smith T. L., J. Polymer Sci: Symposium NO. 46, 97-114(1974)

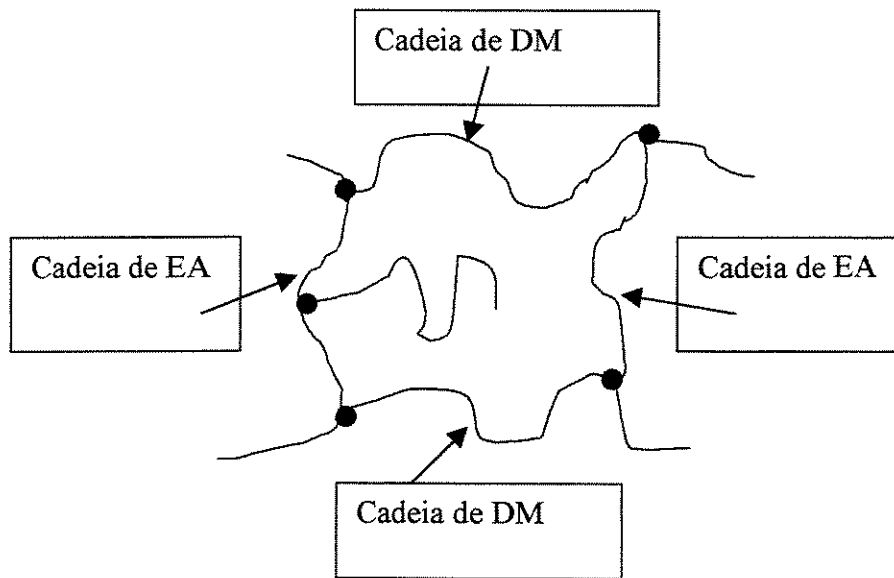


A Figura 1.7. 1 mostra o desvio existente entre a previsão dada pela Equação 1.7.1 e os dados experimentais da Tabela 1.7.1, através do $\ln G/c_{sh}' RT$ versus $\ln 1/c_{sh}'$ como c_{sh}' é uma medida da densidade de reticulação o parâmetro $G/c_{sh}' RT$ não deveria variar com c_{sh}' , pela teoria da elasticidade da borracha.

Embora pareça ser válida para $\ln 1/c_{sh}' > 3$ $c_{sh}' < 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, parece pouco provável que o polímero reticulado seja aleatório e portanto que estes dados possam ser representados pela Equação 1.7.1, pois a para valores de $c_{sh}' > 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ para o caso do copolímero EA-EGDM existe uma diferença de até 28 vezes o valor da parte horizontal da curva.

A Figura 1.7.2 representa uma porção do polímero reticulado com cadeias de EA e DM interligadas entre si. Dois tipos de cadeias podem existir, na parte a direita uma cadeia de EA interliga duas cadeias de DM, ao longo da polimerização cadeias de DM são incorporadas a rede por apenas um dos lados, formando cadeias terminais, como a indicada na parte esquerda da figura.

Figura 1.7.2 - Esquema ilustrativo dos tipos de cadeias numa rede de DM e EA



A funcionalidade dos pontos de reticulação permitira determinar o número médio de cadeias elasticamente ativas.

O número de cadeias de DM n_{DM} será dado pela Equação 1.7.2:

$$n_{DM} = 4 + 3\delta \quad 1.7.2$$

Onde:

δ : número de segmentos de EG nos monômeros EGDM, TrEGDM e TEGDM sendo $\delta = 1, 3$, e 4 respectivamente, assim $n_{DM} = 7, 13$, e 16 respectivamente.

Como existem 2 EA para cada cadeia de DM a densidade de cadeia de EA

$v_{sh EA} = 2 c_{sh}'$, a concentração de duplas ligações nas cadeias de EA será dada por:

$$v_{sh EA} \bar{n}_{sh EA} = 4c_{sh}' + 2(c_{sh} - c_{sh}') + 2c_{sh EA} \quad 1.7.3$$

Onde:

- cada molécula de DM contribui com 4 ligações, $4c_{sh}$
- cada molécula de EA contribui com 2 ligações, $2C_{sh EA}$ e
- cada molécula de DM que produz um cadeia terminal contribui com 2 ligações $2(c_{sh} - c_{sh}')$.

Onde:

- cada molécula de DM contribui com 4 ligações, $4C_{sh}$
- cada molécula de EA contribui com 2 ligações, $2C_{sh EA}$ e
- cada molécula de DM que produz um cadeia terminal contribui com 2 ligações $2(C_{sh} - C_{sh})$.

Substituindo as Equações 1.7. 4 e 5 em 3 temos que:

$$C_{sh, \infty} = (1/F-1)C_{sh}^*/C_{sh}^* \quad 1.74$$

$$C_{sh}^* = (1/\varepsilon_{sh} - 1)C_{sh}^* \quad 1.75$$

Da Tabela 1.7.11 nota-se que para cada uma das series EGDM, TrEGDM, e TEGDM, os primeiros valores da relação $n_{sh DM} / n_{sh barra-EA} < 1$ para os mais apertado, e os últimos, mais soltos, são $n_{sh DM} / n_{sh barra-EA} > 1$

Embora a funcionalidade do ponto de reticulação seja igual a 4, a funcionalidade efetiva será igual a 3, pelos desperdícios nas cadeias terminais, assim:

$$\bar{n}_{sh, \infty} = 1 + 1/F\varepsilon_{sh} \quad 1.76$$

portanto

$$\bar{n}_{sh, \infty} / \bar{n}_{sh, \infty} = \frac{4 + 3\delta}{1 + 1/F\varepsilon_{sh}} \quad 1.77$$

A média geométrica será tomada para avaliar o número de ligações por cadeia, assim temos que:

$$v_{sh} = 3C_{sh}^* \quad 1.7.8$$

Da Tabela 1.7. 1 vemos que $n_{sh barra}$ está entre 5 – 23.

1.7.3 Teoria da Rede reticulada de cadeias livremente orientadas.

A força média necessária para se manter separadas as duas extremidades de uma cadeia, formada de n_{sh} e segmentos de cadeia, de comprimento ℓ_e será dada aproximadamente por:

$$\bar{n}_{sh} = (\bar{n}_{sh DM} \bar{n}_{sh EA}^2)^{1/3} \quad 1.7.9$$

Onde:

- $r_m = n_{sh} \text{ e } \ell_e$ a maior separação entre extremidades, cadeia totalmente esticada.

- β_{sh} é a função de Langevin de argumento (r/r_m)

Quando a relação $r/r_m \ll 1/4$ a força média aumenta diretamente com a distancia r , como um polímero reticulado aleatoriamente. A medida que a relação $r/r_m \rightarrow 1$ a função de Langevin aumenta rapidamente tomando-se infinita quando a relação $r/r_m = 1$.

A equação 10 é valida para n_e grandes, para baixos valores não é valida.

$$f = \frac{kT}{\ell_e} \beta_{sh}(r/r_m) = \frac{3kTr}{n_{sh} \ell_e^2} \left[1 + \frac{3}{5} \left(\frac{r}{r_m} \right)^2 + \frac{99}{175} \left(\frac{r}{r_m} \right)^4 + \dots \right] \quad 1.7.10$$

Adotando-se o modelo de deformação de um cubo regular de 3 cadeias reticuladas derivada por Treloar 1958, temos que:

$$\sigma_{sh} = \nu_{sh} RT / 3 \Gamma / l_e [\beta_{sh}(\Gamma \lambda_{sh} / \Gamma_{sh}) - \lambda_{sh}^{-2} \beta_{sh}(\Gamma_{sh} X Q \Gamma_{sh} \lambda_{sh}^{-1})] \quad 1.7.11$$

Onde:

- σ_{sh} é a força de tensão nominal por unidade de área da seção transversal da amostra sem deformação

- r_l é a distancia entre extremidades de cadeia de um polímero reticulado isotrópico.

- λ_{sh} é a razão entre o comprimento da amostra com deformação e sem deformação

O fator Φ_{sh} será agora definido como:

$$\Phi_{\infty} = \bar{r}^2 / \bar{r}^2 - 0^2$$

Onde:

- $\bar{r}^2$ é a distância média quadrática entre extremidades de cadeia sem as restrições impostas pela reticulação, i.e., uma cadeia livremente orientada.

Tomando $1/\lambda_m$ como a fração de alongação das cadeias num polímero reticulado, $\lambda_{shm} = r_m / r_i$ que é a fração de alongação de uma cadeia totalmente distendida, e como n_i

$$\sigma_{\infty} = (\Phi_{\infty} v_{\infty} RT / \lambda_{\infty}) [\beta_{\infty} (\lambda_{\infty} / \lambda_{\infty}) - \lambda_{\infty}^{-2} \beta_{\infty} (1 / \lambda_{\infty} \lambda_{\infty})] \quad 1.7.12$$

/ $\sigma_e = \Phi_{sh} \lambda_{shm}$ da Equação 1.7.11 temos que:

Onde:

- para uma rede reticulada de cadeias livremente orientadas:

$$\lambda_{\infty} = r_{\infty} / r_i = (n_i / \Phi_{\infty})^2 \quad 1.7.13$$

A derivada da tensão σ_{sh} **relativa** a alongação λ_{sh} na parte inicial da curva tensão versus alongação dá o módulo de Young, assumindo-se que a rede é incompressível nesta região, o que é válido comparando-se o valor de E nesta região com o valor de E total de toda a curva, e lembrando que $G = E/3$ para um meio isotrópico temos que:

$$1/3 \frac{d\sigma_{\infty}}{d\lambda_{\infty}} = G = \Phi_{\infty} v_{\infty} RT (\lambda_{\infty}) \quad 1.7.14$$

Onde:

- $\Gamma(\lambda_{shm})$ é dada por:

$$\Gamma(\lambda_{\infty}) = [\beta_{\infty} (1 / \lambda_{\infty}) + \lambda_{\infty} \beta_{\infty} (1 / \lambda_{\infty})] / 6 \quad 1.7.14-a$$

ou

$$\Gamma(\lambda_{\infty}) = 1 + 6/5 \lambda_{\infty}^2 + 297/175 \lambda_{\infty}^4 + \dots \quad 1.7.14-b$$

Para frações de alongação pequenas i.e., $1/\lambda_{shm} \ll 1$ $\Gamma(\lambda_{shm}) = 1$ e a Equação 1.7.14 reduz-se a Equação 1.7.1

Quando $\lambda_{shm} = 4$ a série da Equação 1.7.10 reduz-se a 1,05 e da Equação $\Gamma(4)=1,08$. Assim temos que: a força numa única cadeia é 5% maior que em um polímero reticulado aleatoriamente e o módulo de cisalhamento é 8% maior que em um polímero reticulado aleatoriamente.

1.7.4 Rede Reticulada de Cadeia Real

Usando a Equação 1.7.14, e tomando o alongamento médio $\lambda_{sh\ barra-m}$ que deverá ser relacionado com outras características das cadeias reais.

Para uma cadeia livremente orientada, contendo n ligações de comprimento ℓ temos que:

$$\overline{r_s^2} = C_{shm} n \ell^2 \quad 1.7.15$$

e

$$r_s = q_{sh} n \ell \quad 1.7.16$$

onde q_{sh} é uma fator adimensional que depende do valor dos ângulos e do comprimento das ligações, ligação C-C simples $q_{sh}=0,83$, C_{shm} é função de n para valores pequenos.

As Equações 1.7.15 e 1.7.16 mais a definição de Φ_{sh} e a média geométrica de $\lambda_{sh\ m}$ temos que:

Para o caso do EA-DM $n_{sh\ barra}$ é dado pela Equação 9 e $C_{sh\ barra-n}$ é dado por:

$$\overline{\lambda_{sh}} = \left(\frac{\overline{q_{sh}^2}}{\Phi_{sh} C_{sh}} \right)^{1/2} \equiv K_{sh} n_{sh}^{1/2} \quad 1.7.17$$

Assim temos que para cadeias curtas de redes reticuladas reais:

$$\overline{C_{sh}} = \Phi_{sh} v_{sh} RTT(\lambda_{sh}) \quad 1.7.18$$

$$G = \Phi_{sh} v_{sh} RTT(\lambda_{sh}) \quad 1.7.19$$

A função inversa de Langevin pode ser obtida de:

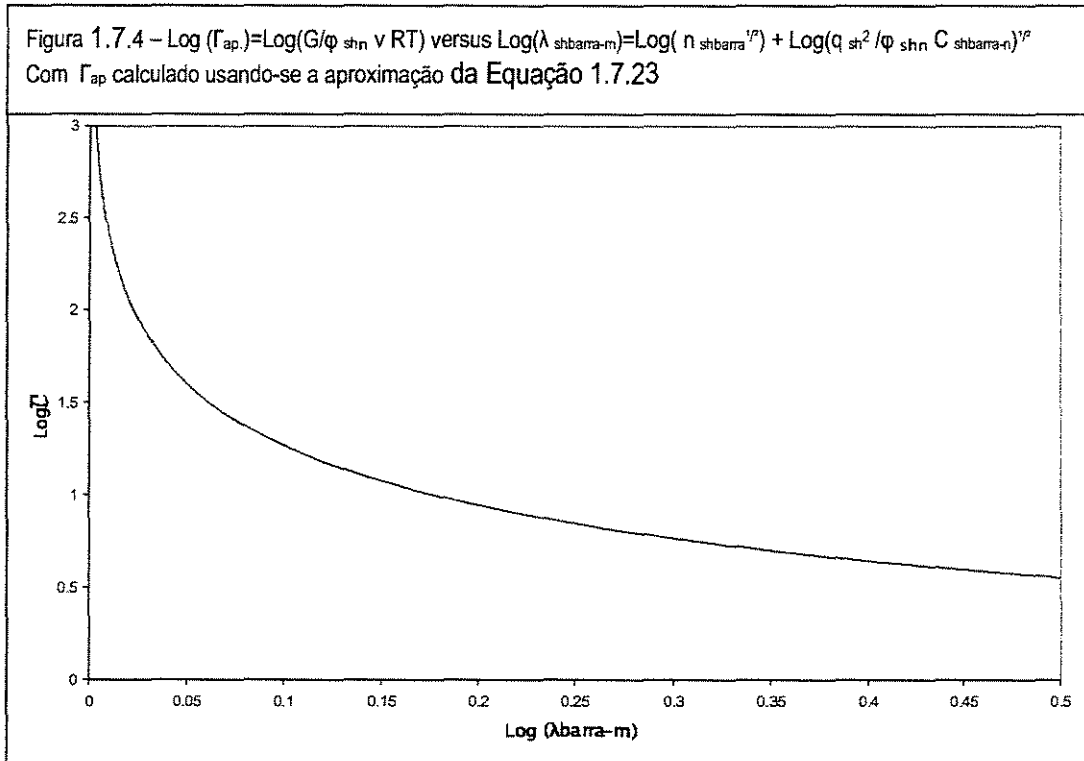
para o intervalo de $1/\lambda_{shm}$ entre 0 e 0,88 temos que:

$$\beta_{\infty}(x) = 3x/(1 - 0,6x^2 - 0,2x^4 - 0,2x^6) \quad 1.7.20$$

$$\Gamma_{ap} = 1/(1 - 6/5 \overline{\lambda_{\infty}^{-1}}) = r \overline{\lambda_{\infty}^{-1}} - 6 \quad 1.7.21$$

Comparando os primeiros dois termos da Equação 1.7. 21 com a 1.7.14b vemos que são idênticos e portanto substituindo 1.7.21 em 1.7.19 e trocando $\lambda_{shbarra-m}$ pela 1.7.17 temos que:

$$\frac{v_{\infty} RT}{G} = \left(\frac{1}{\Phi_{\infty}} - 6/5 \frac{\overline{C_{\infty}}}{q_{\infty}^2 n_{\infty}} \right) \quad 1.7.22$$



1.7..5 Análise dos Dados

O módulo de cisalhamento dos polímeros de EA-DM reticulados podem ser relacionados com v_{sh} e $n_{shbarra}$ através das Equação 1.7.19 e 1.7.22 acima. Estas Equações podem ser testadas simplesmente substituindo Φ_{shn} e C_{shn} por valores efetivos

Φ_{shf} e C_{shf} que não dependem do valor de n mas dependem do tipo de DM que compõe o polímero reticulado.

1.7.6 Determinação dos valores de Φ_{shf} e C_{shf}

Para cada uma das series de copolímeros EA-DM um gráfico de $\ln (G/v_{sh} RT)$ versus $\ln (n_{sh})$ foi preparado.

O valor de v foi tomado como $3 C_{sh}$.

Solução Gráfica

Cada curva foi superposta com a curva continua da Figura 1.7.4, $[\ln(G/v_{sh} RT)\ln(\Phi_{sh})=\ln(\Gamma)]$ versus $[\ln(\lambda_{shbarra-n})=\ln(n_{shbarra}^{1/2}) + \ln(q_{sh}^2 / \Phi_{sh} C_{shbarra-n})^{1/2}]$, de forma a obter o melhor conjunto de dados que se acomodasse a curva teórica. As distancias entre a curva teórica e o gráfico na direção das ordenadas representa o valor de $\ln (\Phi_{shf})$ e na direção das abscissas ao valor de $\ln (q_{sh}^2 / \Phi_{shf} C_{shf})^{1/2}$.

Tomando $q_{sh}=0,83$ (para o poli(oxietileno $q_{sh}=0,82$ e para uma ligação C-C simples $q_{sh}=0,83$) pode-se então calcular o valor de C_{shf} pois Φ_{shf} já foi obtido.

Assim para um dado conjunto de monômeros é possível conhecer os valores de Φ_{shf} , C_{shf} e v medindo-se o valor do módulo de cisalhamento para varias concentrações de monômeros na copolimerização

A Fig. 1.7. 5 mostra como os dados se adaptam a Equação 1.7.19, a curva é a Equação 1.7.14a e as coordenadas são os valores calculados pelo procedimento acima, para Φ_{shf} e C_{shf} que estão relatados na Tabela 1.7.11 De forma geral os dados experimentais se adaptam bem a relação teórica para a maioria dos DM.

As Figura 1.7. 6 e 1.7.7 mostram que os dados também se acomodam relativamente bem a Equação 1.7.24, os valores de Φ_{shf} e C_{shf} foram obtidos da dos coeficientes angular e linear e incluídos da Tabela 1.7.11.

Com os valores de Φ_{shf} e C_{shf} e $n_{shbarra}$ os valores de $\lambda_{shbarra-m}$ e $\Gamma (\lambda_{shbarra-m})$ são obtidos e estão apresentados na Tabela 1.7.1

Os valores de G para cada um dos polímeros reticulados foram calculados a partir dos valores de $\Gamma(\lambda_{shbarra-m})$, Φ_{shf} e v_{sh} .

A razão G_{calc} / G_{abs} é obtida da Equação 1.7.24 utilizando os valores de Φ_{shf} e C_{shf} tirados das Figura de 1.7.6 a 1.7.8.

1.7.7 Consideração sobre Φ_{shn} e C_{shn}

Para uma cadeia livre C_{shn} diminui rapidamente com a redução do número de cadeias n_{sh} . Esta redução não é devido ao efeito das cadeias terminais, mas ocorre para uma sequência de ligações dentro de uma cadeia. Para uma cadeia reticulada pequena C_{shn} irá depender de seu comprimento.

O valor de C_{shn} para o poli(metileno) (PM) mostrado na Figura 1.7. 9 do Cap. V e Figura 8 Cap. VII de Flory⁸ pode ser representa aproximadamente por:

$$C_{shn} = n_{sh}^{-1} \text{ para } n_{sh} \leq 20 \quad 1.7.23$$

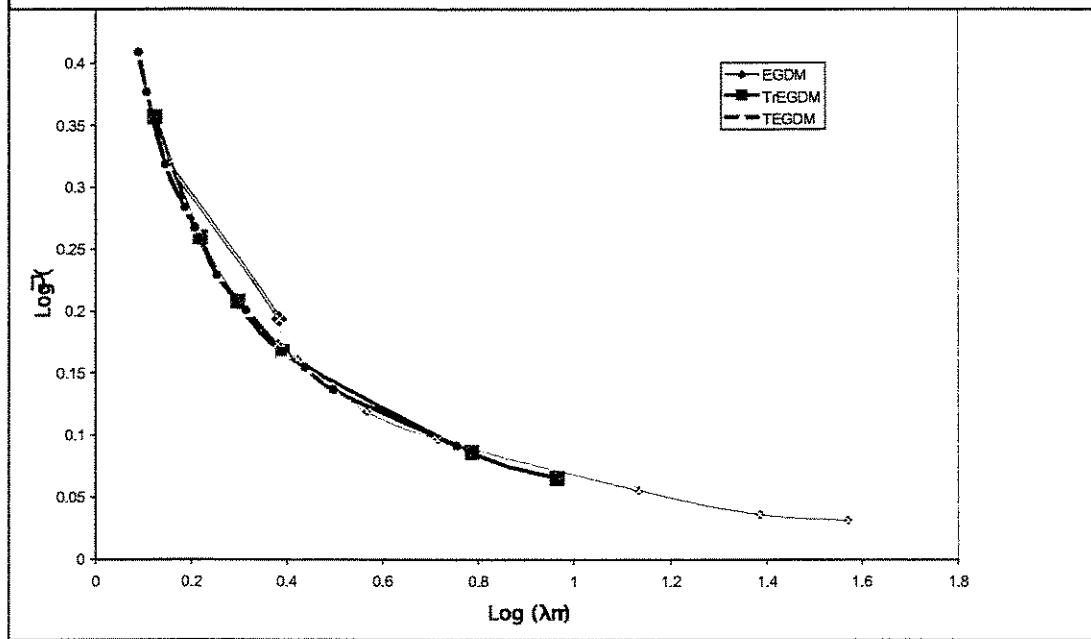
Assim pela Equação 1.7. 23 $C_{sh20}=5,52$ e $C_{sh5} = 2,50$

1.7. 8 Discussão

O alto valor de G para um polímero altamente reticulado sem duvida resulta, principalmente, do fato de a força necessária para alongar uma cadeia reticulada curta é maior do que seria para separar diretamente as extremidades de uma cadeia.

Assim o módulo G de um polímero reticulado é maior do que o módulo de uma cadeia aleatória.

Figura 1.7. 5 Acordo entre a curva teórica e a experimental



1.8. Teoria das Redes Reticuladas com Efeito de Ponto de Gel ²³

Conforme salientado no capítulo de revisão bibliográfica sobre auto – aceleração / geleificação: A compreensão das alterações sofridas pelo sistema polimérico com o progresso da reação é especialmente importante para os polímeros reticulados devido as mudança dos mecanismo dominante de controle da taxa de reação e portanto da velocidade com que suas propriedades físicas iram variar, nomeadamente a geleificação. Especificamente interessa conhecer os valores críticos na região de gel para monômeros alílicos e di- vinílicos.

1.8.1 Equação Do Ponto De Gel Para Polimerização De Monômeros Vinílicos e Di – Vinílicos E Para Monômeros Alílicos

1.8.1.1 Polimerização de Monômeros Vinílicos e Di – vinílicos

α_n – fração de **C=C** inicialmente presentes que reagiram e que pertencem a uma unidade de ponte

β_n – fração de **C=C** inicialmente presentes que reagiram

A_n – concentração de monômeros monovinílicos

B_n – concentração de monômeros divinílicos

ρ_n – fração de **C=C** de divinílicos presente inicialmente

c_n – fração de monômeros divinílicos que reagiram

a_n – fração de incorporação de monovinílicos

$$\rho_c = \frac{2B_n}{A_n + 2B_n} \quad 1.8.1$$

$$a_c = A_c / A_n \quad 1.8.2$$

$$b_c = B_c / B_n \quad 1.8.3$$

Taxa de incorporação dos monômeros no polímero

$$\frac{da_s}{dt} = -kRa_s \quad 1.8.4$$

$$\frac{db_s}{dt} = -2kRb_s \quad 1.8.5$$

$-R$ é a concentração de centros ativos em crescimento, onde o número 2 dá conta de que nos di-vinílicos 2 ligações $C=C$ estão presentes.

$-k$ em ambas as equações significa que as reatividades relativas são iguais.

A fração de monômeros que formaram pontes é igual ao total de monômeros di-vinílicos, menos a fração de di-vinílicos incorporados a cadeia, menos a fração de di-vinílicos que formaram pontes, assim a taxa de formação de pontes será dada por:

$$\frac{da_s}{a_s} = 1/2 \frac{db_s}{b_s} \quad \ln a_s = 1/2 \ln b_s \quad \text{ou} \quad a_s^{-1} = b_s \quad 1.8.6$$

$$\frac{dc_s}{dt} = k(1 - b_s + c_s)R \quad 1.8.7$$

$$\frac{dc_s}{1 - b_s - c_s} = -1/2 \frac{db_s}{b_s} \quad 1.8.8$$

Para a condição inicial de quando todos os monômeros di-vinílicos forem incorporados na cadeia a concentração de monômeros formando as pontes será zero ou seja; $c_n = 0$ quando $b_n = 1$, na Equação 1.8.8 na Equação 1.8.9 abaixo:

$$c_s = (1 - b_s^{-1/2})^2 \quad 1.8.9$$

A fração de todas as ligações $C=C$ será dada pela Equação 1.8.10

$$\beta_s = \frac{(1 - a_s)A_m + (1 - b_s)B_m + c_s B_m}{A_m + 2B_m} \quad 1.8.10$$

que com as Equações 1.8.6 e 1.8.9 produzem a Equação 1.8.11:

$$\beta_c = \frac{(1-a_c)A_{\infty} + (1-b_c + 1-2a_c + b_c)B_{\infty}}{A_{\infty} + 2B_{\infty}} = 1-a_c \quad 1.8.11$$

juntando ainda as Equações 1.8.3, 10, e 12 temos que:

$$\alpha_c = \rho_c(1-b_c^{1/2}) = \rho_c(1-a_c) \quad 1.8.12$$

e que substituindo na Equação 1.8.2 obtemos para o valor critico :

$$\beta_c = 1-a_c = \frac{1}{\rho_c}(\bar{X}_n - 1) \quad 1.8.13$$

que é fração de ligações **C=C** inicialmente que reagiram no ponto de gel.

1.8.1.2 Polimerização de Monômeros di - alílicos

As moléculas de monômeros di - alílicos tem uma tendência de que suas duas ligações **C=C** se liguem numa mesma molécula polimérica. Esta tendência causa um atraso na ocorrência do ponto de gel.

Se r é a fração de monômeros que reagem normalmente, e supondo que a esta fração seja independente do progresso da reação, especialmente no início até o ponto de gel, como fica comprovado pela Tabela 1.8.1, r não varia de forma apreciável sendo $r_{\text{barra}}=0,574$.

Tabela 1.8.1 Resultados Analíticos com DAP				
Conversão monômeros, %	6,7	15,6	22,2	Média
r_{barra}	0,569	0,575	0,577	0,574
DP _n das cadeias	13,6	14	14,2	13,9

O tratamento aplicado por Simpson at. al. rebaixa a conversão crítica de $C=C$ em cerca de 40%. β_0 . A taxa relativa de entrada de monômeros vinílicos e di- vinílicos na molécula polimerizada muda com o progresso da reação como pode ser visto pela Equação 1.8.14 :

$$\frac{d \ln a_n}{d \ln b_n} = 1/2$$

ou

$$a_n^2 = b_n \quad 1.8.14$$

ao passo que a taxa de incorporação de monômeros alílicos na cadeia polimérica permanece constante ao longo da reação.

Para os grupos vinílicos a fração de $C=C$ penderes da cadeia ($c/\beta=1-a$) é igual a fração de $C=C$ que já reagiram, mas no caso dos monômeros alílicos esta igualdade não é válida. A fração total de ligações $C=C$ reagidas, β_n , é formada por muitas ligações $C=C$ que reagiram entre si, ao passo que no caso dos grupos vinílicos penderes uma vez formados não podem reagir entre si.

Assim relativamente poucas ligações $C=C$ reagiram para formar reticulação e o

$$\alpha_n = \frac{c_n}{\beta_n} \quad 1.8.15$$

ponto de gel verdadeiro ocorre tardiamente, e mais tarde do que previsto por Simpson at. al.²³ Modificando as Equação acima para contemplar a presença de monômeros alílicos.

Na Equação 1.8.14, teremos que $\rho_n = 1$ e substituindo β_n por β'_n , a fração de todas as ligações $C=C$ que reagiram normalmente, assim todos os monômeros que tiveram sua segunda ligação $C=C$ reagida anormalmente tem esta segunda ligação descontada.

Como $\beta'_n = (1 - b_n + c_n) / 2$ temos pela Equação 1.8.16 que:

$$\alpha_n = \frac{2c_n}{1 - b_n + c_n} \quad 1.8.16$$

A Equação 1.8.9 deve ser modificada para contemplar as unidades que reagiram anormalmente assim temos a Equação 1.1.17:

$$\frac{dc}{dt} = k(r_c(1-b_c)-c_c)R \quad 1.8.17$$

que junto com a Equação 1.8.7 acima temos a Equação 1.8.18 dada por:

$$\frac{dc}{db} = -\frac{(r_c(1-b_c)-c_c)}{2b_c} \quad 1.8.18$$

para as mesmas condições iniciais da Equação 1.8.8 de que quando todos os monômeros di - vinílicos forem incorporados na cadeia a concentração de monômeros formando as pontes será zero ou seja; $c_n = 0$ quando $b_n=1$, resulta que Equação 1.8.19:

$$c_c = r(1-b_c)^{1/2} \quad 1.8.19$$

que quando comparada com a Equação 1.8.9 acima sugere que c foi corrigido pelo fator r para uma reação anormal.

Combinado as Equação (1.1.)-15 e 18 temos uma solução análoga a obtida para a Equação 1.8.12 que escrita para b é dada pela Equação 1.8.20 a seguir:

$$b_c = \left(\frac{2r - \alpha_c(1+r)}{2r + \alpha_c(1-r)} \right)^2 \quad 1.8.20$$

Para o para o caso crítico de $b = b_c$ e $\alpha = \alpha_c$ substituídos na Equação 1+8+2 temos pela Equação 1.8.21 que:

$$b_c = \left(\frac{r_c(2\bar{X}_c - 3) - 1}{r_c(2\bar{X}_c - 3) + 1} \right)^2 \quad 1.8.21$$

Comparando-se as Equação 1.8.20 e 1.8.12 vemos que são iguais se, e somente se $\rho_n = r_n = 1$, que funciona com um critério de verificação de quando não há adição de monômeros mono - vinílicos e nem de alílicos por reação anormal.

A fração total de ligações $C=C$ (quer normais ou anormais) é dada pela Equação 1.8.22 como segue:

$$\beta = 1 - b - r(b^{1/2} - b) \quad 1.8.22$$

De onde o valor crítico de β , β_0 pode ser calculado com a ajuda da Equação

1.8.21

Calculado-se o valor crítico da conversão ($1-b_{nc}$) para o DAP temos que:

Tabela 1.8.2 Ponto de Gel do DAP				
Conversão Crítica ($1-b_c$)		Equação 1.8.2	Equação 1.8.21	Valor Experimental
	Cadeias Uniformes $X_w = X_n$	0,18	0,25	0,25
	Cadeias Aleatórias $\overline{X_w} = 2\overline{X_{n-1}}$	0,09	0,13	

Segundo Simpson et al. O ponto de gel experimental 25% como seria de se esperar está entre os valores calculados para $\overline{X_w} = \overline{X_n}$ e $\overline{X_w} = 2\overline{X_{n-1}}$ valores limites de cadeias totalmente uniformes e totalmente desordenadas.

1.9 Predição de Propriedade Físicas pelo uso de Funções de Aditividade dos Grupos de Contribuição²⁴.

A predição de propriedades físicas como o índice de refração e a temperatura de transição vítrea, foram de extrema importância, no sentido de permitir escolher estruturas químicas e grupos funcionais, que formando um polímero pudessem apresentar as propriedades desejadas, de índice de refração adequados à aplicações ópticas assim como equilibrar a resistência ao impacto com a resistência ao calor, requeridas no pós - processamento de dispositivos ópticos poliméricos.

Desta forma os métodos desenvolvidos e discutidos por Van Krevelen²⁴.em "Properties of Polymer Their Correlatio With Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions" foi a principal fonte de consulta na predição daquela propriedades físicas especificadas, tonando-se uma poderosa ferramenta de arquitetura de polímeros.

1.9.1 Predição de Índice de Refração n_D^{20} Aditividade dos Grupos de Contribuição²⁴.

O índice de refração e o incremento do índice de refração específico podem ser estimados através de propriedades molares aditivas. A absorção de luz por outro lado, não apresenta aditividade, sendo uma propriedade tipicamente constitutiva. A reflexão de luz, como outras propriedades por sua vez são dependentes tanto da refração como da absorção.

Revisão Geral das Propriedades Ópticas.

A interação da luz, radiação eletromagnética, com a matéria é controlada por três propriedades básicas: a condutividade específica σ_{el} , capacidade elétrica indutiva ϵ e capacidade magnética indutiva μ . Estas grandezas estão diretamente relacionadas com o índice de refração e o índice de extinção do meio. Para meios não dissipativos, i.e. não condutores $\sigma_{el}=0$, a velocidade de propagação de uma onda eletromagnética é proporcional a $(\mu\epsilon)^{1/2}$, semelhante a velocidade do som que é proporcional a raiz quadrada da compressibilidade do meio.

Refração, absorção e reflexão são propriedades determinadas pelas propriedades ópticas médias do meio, ao passo que o espalhamento é determinada por flutuações locais das propriedades ópticas com o meio.

A luz muda de fase ao atravessar um meio, alguma luz por ser perdida do feixe de transmissão por extinção. Ambos os fenômenos podem ser descritos pelo índice de refração complexo por:

$$\bar{n} = n' - in'' \quad 1.9.1$$

Um harmônico plano simples viajando na direção z pode ser descrito como uma perturbação complexa com a amplitude:

$$U = U_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad 1.9.2$$

onde

U_0 é uma variável do tempo e proporcional a exponencial de $(i\omega t)$

$k =$ número de onda $(2\pi/\lambda = 2\pi \bar{n} / \lambda_0)$

$\lambda_0 =$ comprimento de onda no espaço livre

substituindo:

$$k = k_0 \bar{n} = k_0 (n' - in'') \quad 1.9.3$$

e

$$U = U_0 e^{i(2\pi/\lambda_0)z} e^{-i\omega t} \quad 1.9.4$$

Esta equação descreve uma onda harmônica que tem sua amplitude diminuída de forma exponencial a média que viaja no meio, onde n' descreve o lapso de fase

causado pelo meio enquanto que n'' descreve a atenuação da onda, i.e. sua extinção. A intensidade de tal onda é obtida de modulo ao quadrado de U, e é dada por:

$$I = I_0 e^{-(2\pi/\lambda_0)n''z} = I_0 e^{-k''z} \quad 1.9.5$$

Esta expressão é a Lei de *Lambert – Beer*. A atenuação ou coeficiente de extinção $E_e = 2 k_0 n''$ é composta das contribuições de espalhamento (ou turbidez) e absorção

onde

E_e = coeficiente de atenuação (ou *extinção*)

σ_e = coeficiente de espalhamento (ou *turbidez*)

K_a = coeficiente de absorção (ou *absorvidade*)

Reflexão: é a parte da luz que ao incidir sobre uma superfície é reemitida por ela.

Transmitância: é a fração de luz incidente que é capaz de atravessar o meio, e esta determinada pela reflexão, a absorção e o espalhamento produzido pelo meio

Um meio é dito:

Transparente quando os termos de absorção e espalhamento de um meio são grandezas desprezáveis.

Opaco quando a transmitância é praticamente zero devido ao alto valor de espalhamento do meio.

Translúcido quando a absorção pelo meio é desprezível mas a transmitância é apreciavelmente maior que zero mas ainda menor que 90%.

Os materiais possuem vibrações internas, quando uma radiação de determinada frequência entra em ressonância com estas vibrações internas estas frequências são chamadas de frequências críticas. A estas frequências tais meios absorvem considerável parte da radiação em ambos os lados da frequência crítica. Esta absorção é chamada de absorção característica do meio.

O que foi dito até aqui é válido para os meios isotrópicos, ou quase homogêneos.

Meios heterogêneos apresentam variação do índice de refração de um ponto para outro medido no material, não é possível no entanto fazer-se uma distinção drástica entre o que é um meio homogêneo e um heterogêneo, é mais uma questão de grau de escala de heterogeneidade. Na prática um material é classificado como heterogêneo quando a escala de heterogeneidade se torna comparável com o comprimento de onda óptico; então n apresenta um aumento significativo.

Soluções poliméricas e polímeros sólidos semi – cristalinos com pequena esfericidade dos cristalitos apresentam espalhamento com ângulos pequenos.

Anisotropia é quando o índice de refração complexo depende do estado de polarização da luz utilizada. Quando a anisotropia é devido a n' é chamada de birefringência (ou refração dupla), e quando a anisotropia é devido a n'' di – croísmo (ou pleo – croísmo).

A anisotropia pode é chamada de linear quando o índice de refração depende da direção da luz polarizada. Os polímeros sólidos sobre tensão ou líquidos viscosos durante escoamento, apresentam anisotropia linear.

Quando o índice de refração depende da dureza da luz polarizada é dito que o material possui anisotropia circular ou elíptica. A chamada "atividade óptica" é na verdade birefringência circular e sua extinção.

Refração da Luz

Lei de *Snellius* – *Descartes*

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} \quad 1.9.7$$

onde

n é o índice de refração,

i é o ângulo da luz incidente, e

r é o ângulo da luz refratada.

Quando n é medido com um comprimento de onda padrão a relação $(n - 1) \rho$ é pouco dependente da temperatura e é uma característica "constante" para líquidos orgânicos tal que:

Lei de *Gladstone* - *Dale*

$$M/\rho (n - 1) = R_\omega = \sum R_{GD,i} \quad 1.9.8$$

onde

$R_{GD,i}$ é a função refração molar de *Gladstone* – *Dale*

Segundo *Schoorl*, a onda óptica de *Huygens – Fresnel* leva a conclusão de que o índice de refração é o relação entre a velocidade de propagação da luz em dois meios de transmissão (portanto também a relação entre os respectivos comprimentos de onda) assim:

$$n = \sin i / \sin r = v_1 / v_2 = \lambda_2 / \lambda_1 \quad 1.9.9$$

Sendo o meio 1 o vácuo $v_1 = v_0$ e 2 de um meio transparente, $v_2 = v$, então:

$$\Delta v / v = v_0 / v - 1 = n - 1 \quad 1.9.10$$

onde

$n - 1$ = é a refração relativa, e

$(n - 1) / \rho$ = é a refração específica.

Segundo Maxwell a constante dielétrica do meio ϵ_e é dada por

$$\epsilon_e = n^2 \quad 1.9.11$$

e por *Lorentz – Lorenz*

$$\epsilon_e - 1 / \epsilon_e + 2 M / \rho = 4 \pi / 3 N_A \alpha_e = P = R_u = n^2 / n^2 + 2 M / \rho \quad 1.9.12$$

onde

α_e = é a capacidade molar de polarização, e

P = é a polarização molar

Esta expressão tem larga comprovação experimental, em especial quanto ao seu caráter aditivo.

A expressão formulada por *Vogel*, é restrita a temperatura constante:

$$M n = R_u = \sum R_{u,i} \quad 1.9.13$$

Assim a literatura tem proposto varias correlações entre índice de refração e a estrutura química de materiais eletricamente isolados.

Correlações

Autores	Expressão	Natureza
Lorentz – Lorenz	$R_{LL} = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) (M/\rho)$ $= (n^2 - 1)/(n^2 + 2) V$	teoria eletromagnética
Gladstone - Dale	$R_{GD} = (n - 1) (M/\rho) = (n - 1) V$	combinação empírica
Vogel	$R_v = n M$	combinação empírica
Looyenga	$R_L = (n^{72} - 1)(M/\rho)$ $= (n^{72} - 1) V$	aproximação da expressão de Lorentz - Lorenz

Vários investigadores calcularam as contribuições, atômicas, de grupos e de ligações para a refração molar, entre eles;

Eisenhohr, Schoorl, Wibaut et al., Young e Finn, Vogel e Huggins e Goedhart, este ultimo elaborou uma extensiva análise de regressão de centena de compostos orgânicos líquidos contendo 43 grupos funcionais diferentes, gerando grupos de contribuição que podem ser usados para a previsão de $(n-1)$ com 1% de desvio padrão ou seja 0.4% de desvio padrão para n .

Observou-se nesta análise de regressão que o anel benzenico apresenta uma forte influencia sobre os demais grupos funcionais, tendo portanto sido feita uma distinção entre os grupos diretamente ligados aos anéis benzenicos daqueles contendo anéis benzenicos ligados mas separados por pelo menos um carbono. Assim a contribuição de anéis benzenicos com mais de um substituinte são obtidos a se subtrair um número equivalente de contribuições H_{AR} de grupos fenil ou fenileno.

Um fator de contribuição incremental é devido ao impedimento estéreo, tendo sido introduzido para compensar o problema causado por múltiplos substituintes em carbonos adjacentes. Por exemplo se um grupo como CH_3 , Cl ou OH estão adjacentes, este efeito estéreo deve ser tomado em conta.

O quadro 10.4 (van Krevelen²⁴ Contribuição de grupos para refração molar @ $\lambda = 589 \text{ nm}$), apresenta para vários grupos as contribuições para a previsão dos índices de refração molar n , R_{LL} , R_{GD} , e R_v . Onde é interessante notar-se que os valores de contribuição de grupos dados por R_v , Vogel (1948-1954) produzem resultados surpreendentemente bons com desvio padrão muito próximos, se comparados com os

valores de contribuição dados por R_{LL} , Lorentz - Lorenz e R_{GD} Gladstone - Dale muito melhor fundamentadas teoricamente e de derivação mais complexas.

As partes amorfas dos polímeros apresentam sempre um índice de refração médio maior do que os as partes cristalinas. No entanto como a densidade das partes cristalinas dos polímeros é maior, os índices de refração dados por R_{LL} e R_{GD} permanecem praticamente invariáveis. No caso do R_V este não é aplicável aos polímeros cristalinos, uma vez que não tomam sua densidade em conta.

As relações R_{LL}/V , R_{GD}/V , e R_V/M são constantes características do "poder" de refração do polímero. Assim também é característico dos grupos estruturais. Por exemplo pode-se observar que os grupos aromáticos possuem maior "poder" de refração do que os grupos alquílicos e os grupos contendo átomos de Flúor possuem um "poder" de refração muito baixo.

As seguintes expressões derivadas das expressões de Vogel, Lorentz - Lorenz, e Gladstone - Dale são utilizadas para a predição dos índices de refração molar de polímeros:

$$\begin{aligned} n &= R_{LL}/M \\ n &= ((1 + 2(R_{LL}/V))/(1 - (R_{LL}/V)))^{1/2} \\ n &= 1 + (R_{GD}/V) \end{aligned} \quad 1.9.14$$

O quadro 10.5 (van Krevelen²⁴) apresenta os índices de refração molar calculados a partir das expressões acima e valores medidos demonstram a boa aproximação produzida por tais expressões de predição de índices de refração moleculares aqueles polímeros.

Por exemplo calculado o índice de refração molar do metacrilato de metila, cuja estrutura é dada por:



Assim calculando R_{LL} , temos:

Grupo Estrutural	R_{LL}	V_g	V_c
1x(-CH ₂ -)	4,649	16,37	14,68
2x(-CH ₃)	6,237	32,74	29,36
1x(-COO-)	6,237	20,5	18,4
1x(=C=)	2,580	27,0	24,3
Σ	24,754	96,61	68,34
$V, \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	0,865	0,96513	0,68271

$n = 1,484$ do quadro 10.5²⁴ tem-se $n_D = 1,490$ ou seja um desvio de apenas 0,403%, portanto em boa concordância com os dados experimentais.

O volume molar também é calculado por grupos de contribuição por:

$$V_g = \sum V_g i$$

onde:

R_{LL} é dado pelos grupos de contribuição contidos na Tabela 10.4²⁴ pag. 293, 294 van Krevelen (1990)

f_{DADC} é a fração massica de DADC na composição da resina

n_{DADC} é o índice de refração do DADC

n_{XL} é o índice de refração do agente de reticulação

$V_g i$ é dado pelos grupos de contribuição contidos na Tabela 4.9²⁴ pag. 87 van Krevelen (1990)

1.9.2 Predição de Volume Molar V por Aditividade dos Grupos de Contribuição²⁴.

A aditividade do índice de refração molar também é válida para misturas de monômeros e polímeros e portanto para copolímeros assim:

$$n_{\text{mista}} = \sum n_i / V_i = \sum n_i M_i (L_i) - 15$$

Os valores de índices de refração molares para as várias formulações utilizadas foram primeiramente previstos utilizando-se a expressão da regra da mistura acima, e posteriormente medidos em refratômetro óptico de *Abbe*, na resina formulada, antes da cura, (líquido) e após a cura, (sólido).

1.9.1 Predição de Temperatura de Transição Vítea, T_g por Aditividade dos Grupos de Contribuição²⁴.

O entendimento das propriedades dos polímeros não é possível, sem o conhecimentos das temperaturas onde ocorrem mudanças drásticas destas propriedades, principalmente a temperatura de transição vítea, T_g e a temperatura de fusão cristalina, T_m .

Existem outras temperaturas de transição secundárias, porem existe uma grande confusão devido a falta de uniformidade de nomenclatura.

Existem pelo menos três temperaturas de transição abaixo da T_g , na faixa de $0,5 T_g$ até $0,8 T_g$ e de $0,35 T_g$ até $0,5 T_g$ e depois a baixíssimas temperatura 4 a 40K. Entre T_g e T_m , pode ocorrer transição em materiais borrachosos na estado amorfo e no estado cristalino. Mesmo em líquidos a T_g pode ser observada, e.g. no caso da fusão de "cristal líquido".

As temperaturas de transição são dependentes da estrutura, devido em parte aos efeitos estéreis e em parte pelas interações intra e inter moleculares.

Os grupos estruturais podem ser divididos em dois tipos principais para fins de clareza:

Grupos estruturais não funcionais, que são na verdade os blocos de constituição dos polímeros, que podem ir desde o $-\text{CH}_2-$ até o $-\text{C}_6\text{H}_4-$, com átomos de hidrogênio podendo ser substituídos por outros elementos ou outros grupos.

Grupos estruturais funcionais, originados das reações dos grupos funcionais dos monômeros, como o $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COCl}$, etc. . Estes grupos é que irão dar os

nomes caraterísticos as famílias de polímeros, como os poli(óxidos), poli(sulfatos), poli(carbonatos), poli(ésteres), poli(amidas), poli(uretanas) etc..

Existem vários métodos de previsão de T_g todos partem do princípio de que as unidades estruturais não funcionais dão uma contribuição à T_g que é aditiva, e no caso ideal é independente da natureza dos grupos adjacentes, o que em geral pode ser aproximado pela escolha apropriada dos grupos estruturais.

$$T_g \sum S_i = \sum S_i T_{gi} \quad 1.9.16$$

De forma que

$$T_g = \sum S_i T_{gi} / \sum S_i \quad 1.9.17$$

Onde

T_{gi} – é a contribuição específica para a T_g do grupo estruturais i , e S_i é a fator de contribuição atribuído ao grupo estrutural i .

Função de Aditividade Molar²⁴

Do trabalho de Van Krevelen e Hoftyzer, o produto $T_g \cdot M$ se comporta em geral como uma função aditiva, que é chamada de função molar de temperatura de transição vítrea.

$$Y_i = \sum Y_{gi} = T_g \cdot M \quad 1.9.18$$

E portanto

$$T_g = Y_i / M = \sum Y_{gi} / M \quad 1.9.19$$

Como seria de se esperar alguns grupos não tem um valor de Y_{gi} independente dos grupos adjacentes a ele. Van Krevelen aplicou a correlação acima a

cerca de 600 polímeros obtendo os valores de Y_g , os quais são sumariados na Tabela 6.1²⁴, do em $K*Kg/mol$, divididos da seguinte forma:

Grupos não conjugados

Grupos com potencial para conjugação mutua

n- cadeias alifáticas isoladas, não conjugadas

c – cadeias conjugadas por um dos lados por um anel aromático

cc – cadeias conjugadas por ambos os lados entre dois anéis aromáticos

Grupos heterociclicos

Incremento da contribuição de grupos pela conjugação de anéis aromáticos.

Derivação das Contribuições de Grupos para Y_g

Cadeias poliméricas sem ramificações de poli(metileno)

Segundo Boyer, 1973, 1975, o valor de T_g para uma cadeia ideal linear de poli(metileno), 195-10k. Assim como o grupo básico de contribuição é o $-CH_2-$ temos que $Y_g(-CH_2-)=194*14,03=2736\pm 140 K*Kg/mol \approx 2,7 K*Kg/mol$

Cadeias poliméricas com pequenas ramificações laterais poli(metileno) substituído.

Como no caso dos poli(vinís) que possuem grupos de contribuição do tipo $-CHX-$ e $-CH_2-$ como mostrado na Tabela 6.1²⁴

Cadeias poliméricas alifáticas com longas cadeias parafínicas laterais, do tipo $(CH_2-T((CH_2)_N-E))_p$

Onde

T – grupo estrutural trivalente

E – grupo estrutural monovalente do tipo:

Metila, iso-butíla, terc-butíla, neo-pentíla, etc..

Onde no caso de $N=0$ temos *T* e *E* diretamente ligados e o valor de contribuição de tal grupo pode ser calculado pela parte D da Tabela 6.1²⁴

Onde no caso de $N \neq 0$

$$N = 9 \quad Y_g \approx 0,2M9 = Y_{g0}$$

$$N < 9 \quad Y_g \approx Y_{g0} + N/9 (Y_{g0} - Y_{g0})$$

$$N > 9 \quad Y_g \approx Y_{g0} + 7,5(N - 9)$$

1.9.20

A tabela 6.2²⁴ apresenta os valores de Y_{g0} e Y_{g9} para os grupos T mais comuns

Polímeros de condensação não ramificados contendo grupos $-\text{CH}_2-$ e um único anel aromático.

Nestes tipos de polímeros temos dois casos distintos:

polímeros com grupos sem ligação de hidrogênio

polímeros com grupos com ligações de hidrogênio

nota-se que o valor de Y_g aumenta com o número de grupos $-\text{CH}_2-$ no primeiro caso à razão de 2,7 e no segundo caso à razão de 4,3 pelo efeito da ligação de hidrogênio, são exceções as poli(amidas), poli(uretanas) e poli(uréias). A Figura 6.2²⁴ mostra curvas para vários polímeros dos dois casos de Y_g em função do número de grupos estruturais $-\text{CH}_2-$, retas de inclinação 2,7 no caso a- acima e 4,7 no caso b-, o coeficiente linear das retas é o valor de Y_{g0} para cada um dos polímeros.

Além dos efeitos de ligações de hidrogênio inter molecular existem outros dois tipos de interações inter moleculares, que aumentam o valor de Y_g

elétrons π conjugados

impedimento estérico de grupos volumosos

Polímeros aromáticos de condensação com estruturas especiais

OS casos mais representativos são as poli(amidas) totalmente aromáticas "aramidas" e os poli(ésteres) totalmente aromáticos os "arilatos" onde os valores de Y_g são aumentados devido a interação intra molecular dos elétrons- π entre os grupos aromáticos e inter molecular entre os grupos CNOH- que dobram o valor de Y_g

Polímeros de Condensação Heterocíclicos

Embora os dados em literatura sobre esta classe de polímeros seja algo limitada, a Tabela 6.1²⁴ apresenta valores tentativos de incrementos para Y_g

A Tabela 6.4²⁴ apresenta valores comparativos entre T_g calculada pelo método de contribuições e valores medidos, em acordo satisfatório.

Fatores que Influenciam T_g

Dependência da Pressão

Segundo Zoller (1982, 1989) a dependência da T_g com a pressão é uma função linear dada por:

$$T_g(p) = T_g(0) + S_g \cdot p \quad 1.9.21$$

Zoller encontrou que para polímeros aromáticos semi-rígidos como poli(carbonatos), poli(sulfonas), poli(arilatos) e poli(eter-cetonas) $S_g \simeq 0,55 \text{ K/Mpa}$, e para polímeros alifáticos flexíveis é bem mais baixo $S_g \simeq 0,2 \text{ K/Mpa}$.

Influência do Peso Molecular

Esta influência é dada por correlações do tipo:

$$T_g = T_g(\infty) - A/\overline{M} \quad 1.9.22$$

Onde

$T_g(\infty)$ é o valor de T_g para altos pesos moleculares, (Fox e Flory, 1950), porém de acordo com Cowie, 1968, a T_g apresenta um aumento se o peso molecular está acima de um certo valor crítico, que corresponde aproximadamente ao valor de peso molecular encontrado através de medidas de viscosidade em estado fundido.

Influência da Tacticidade

Karasz e Mac Knight 1968, observaram que para polímeros vinílicos a T_g é influenciada pelo efeito estéreo somente no caso dos substituintes laterais do carbono α são diferentes e nenhum deles é hidrogênio. Com base na teoria da transição vítrea de Gibbs-Di Marzio, 1958 é possível se derivar que para uma série de poli(alquilas metacrilatos):

$$T_g(\text{sindiotático}) - T_g(\text{isotático}) = \text{constante} \simeq 112\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Valores de T_g para poli(alquilas metacrilato) são apresentados na Tabela 6.5²⁴

Influência da Reticulação

A reticulação aumenta a T_g de um polímeros, e esta depende do grau de reticulação.

Nielsen, 1969, estudou o efeito da reticulação na propriedade físicas dos polímeros. À baixos graus de reticulação a mudança na T_g é muito baixa mas aumenta muito à altos graus de reticulação. À medida que mais agente de reticulação é incorporado à estrutura polimérica muda gradualmente e o agente de reticulação pode ser visto como uma unidade de copolimerização.

A mudança da T_g é devido a dois efeitos distintos:

o efeito real de reticulação, que sempre aumenta o valor de T_g e é fortemente independente da composição química do polímero e do agente de reticulação

o efeito da copolimerização que pode aumentar ou diminuir a T_g , dependendo da natureza do agente de reticulação, efeito este difícil de ser predito.

O grau de reticulação definido por:

$$X_{crl} = \text{numero de reticulações} / \text{numero de átomos na cadeia principal}$$

Numa cadeia reticulada em " X " são contadas duplamente se comparadas com as cadeias em " T ".

O valor de x_{crl} é aproximadamente inversamente proporcional à:

$$\bar{n}_{crl} \text{ numero médio de cadeia principais entre pontos de reticulação}$$

$\overline{M}_{crl}$ peso molecular médio entre pontos de reticulação

Se a estrutura é conhecida e os grupos funcionais são conhecidos, os valores acima podem ser derivados.

Duas correlações empíricas mencionadas por Nielsen são:

$$\begin{aligned} T_{x_{cr}} - T_g &= 3,910^4 / \overline{M}_{cr} \\ T_{x_{cr}} - T_g &= 788 / \overline{n}_{cr} \end{aligned} \quad 1.9.23$$

Nielsen também cita um trabalho não publicado de DiBenedetto:

$$T_{x_{cr}} - T_g = 1,2 T_g x_{cr} / (1 - x_{cr}) \quad 1.9.24$$

As três correlações tem a mesma estrutura geral, T_g tende a valores mais altos quando x_{cr} tende a 1 ou quando $\overline{M}_{crl}$ ou $\overline{n}_{crl}$ tendem a valores pequenos.

Dados analisados por Loshaek, 1955 para poli(metilmetacrilato) reticulado com glicol di- metacrilato indicam que as correlações acima são uma boa previsão para T_g , de forma semelhante Fox e Loshek, 1955 para poli(estireno) reticulado com di- vinil benzeno, e Kreibich e Batzer , 1979 para resinas epoxi reticuladas com anidridos – di- ácidos. As equações podem ser usadas para graus de reticulação baixos e moderados, com resultados razoáveis.

Termodinâmica da Temperatura de Transição Vítea

Em contradição ao ponto de fusão, a temperatura de transição vítrea não é uma temperatura termodinâmica verdadeira. Apresentando alguma semelhança à temperaturas de transição termodinâmicas de segunda ordem. Se T_g fosse uma temperatura termodinâmica verdadeira, as seguintes relações derivadas por Ehrenfest, 1933 poderiam ser aplicada:

$$\begin{aligned} \frac{dT_g}{dp} &= \frac{T_g V(T_g) \Delta \alpha}{\Delta C_p} \\ \text{ou} \\ \Delta C_p \Delta \kappa &= T_g V(T_g) (\Delta \alpha)^2 \end{aligned}$$

onde

T_g – é a temperatura de transição vítrea

P – é a pressão

$V(T_g)$ – é o volume molar à T_g

$\Delta \alpha$ – é $\alpha_l - \alpha_g$ = diferença entre o coeficiente de expansão térmica à T_g

Δk – é $k_l - k_g$ = diferença de compressibilidade à T_g

ΔC_p – é $C_p^l(T_g) - C_p^s(T_g)$ = diferença de capacidade calorífica molar à T_g

Staverman, 1966 e Breuer e Rehage, 1967, discutiram de forma extensiva a termodinâmica da transição vítrea- borrachosa, concluindo que não se trata de uma temperatura de transição de segunda ordem, principalmente porque o estado vítreo não fica completamente definido por variáveis de estado normais como p , T , e V .

Natureza da Temperatura de Transição Vítrea

O estado vítreo é um fenômeno largamente encontrado. Além dos polímeros, também líquidos orgânicos, bio – materiais, materiais inorgânicos fundidos, e alguns elementos metálicos e ligas podem existir no estado vítreo. Simon, 1930 indicou que o estado vítreo poderia ser pensado como um processo de congelamento, medindo calores específicos e entropias do glicerol em estado líquido, cristalino e vítreo, abaixo da T_g o valor da entropia não podia ser medido, só estimado, a extrapolação linear levava a valores negativos de entropia o que contraria a teoria de Nemst, assim uma transição de segunda ordem poderia explicar a mudança de inclinação da curva de entropia.

Isto foi o ponto de partida para a teoria de Gibbs e Di-Marcio, 1958, que sugeriram uma natureza cinética para a T_g , fato bem conhecido é o de que o valor da T_g é dependente da velocidade de aquecimento ou resfriamento aplicada, apresentando o fenômeno de histerese.

1.9.4 Predição de Módulo de Cisalhamento G por Aditividade dos Grupos de Contribuição²⁴.

As propriedades mecânicas dos polímeros são controladas pelos chamados *parâmetros elásticos*: os três módulos e a relação de Poisson; estes parâmetros estão interrelacionados teoricamente. Assim se dois são conhecidos os outros dois podem ser calculados. Os módulos estão também relacionados com as diferentes velocidades do som, como a velocidade do som está relacionada com funções aditivas molares, função molar da velocidade da onda elástica, a porção elástica das propriedades mecânicas pode ser predita por meio do método de aditividade de grupos de contribuição.

Existem também relações empíricas que relacionam o módulo de cisalhamento e as temperaturas de transição, a porção visco – elástica também pode ser estimada se a temperatura de transição é conhecida.

Parâmetros elásticos

Os módulos são as mais importantes das características mecânicas e são definidas como a relação entre a força aplicada e a correspondente deformação. A natureza da deformação depende da natureza da força aplicada.

Módulo de Compressão –

$$K = p / (\Delta V/V_0) \quad 1.9.25$$

Módulo de Cisalhamento

$$G = \tau / \tan \gamma = \tau / \gamma \text{ quando } \gamma \text{ muito pequeno} \quad 1.9.26$$

Módulo de Young – Extensão uniaxial

$$E = \sigma / \ln(L/L_0) = \sigma' / \epsilon = \sigma / \Delta L / L_0 \quad 1.9.27$$

Relação de Poisson

$$\nu = y / x \quad 1.9.28$$

onde y deformação lateral e x deformação axial

Rigidez Flexual

$$F \approx E d^4 \quad 1.9.29$$

Rigidez Torcional

$$T = G d^4 \quad 1.9.30$$

Inter-relacionamento Teórico

$$E = 2G(1 + \nu) = 3K(1 - 2\nu) = 3G / (1 + (G/3K)) \quad 1.9.31$$

Medida de Módulos

O valor do módulo depende do método de medida devido a: a) geração de calor, b) comportamento visco – elástico. Assim os métodos mais adiabáticos e os de alta frequência não permite que o equilíbrio seja atingido e medem mais a componente elástica e menos a componente viscosa do material.

O módulo de elasticidade medido em um processo adiabático é diferente do medido em um processo isotérmico, os demais módulos por serem medidos à volume constante são iguais nos dois processos.

$$K_{\text{adiabático}} / K_{\text{isotérmico}} = C_p / C_v \quad 1.9.32$$

Relação Teórica entre os parâmetros elásticos e a velocidade de propagação de ondas sonoras nos materiais.

Nos sólidos isotrópicos ondas longitudinais e ondas de cisalhamento podem ser distinguidas, quando a dimensão lateral é muito menor que o comprimento de onda uma onda extencional irá se propagar.

$$u_l = ((K + 4G/3) / \rho)^{1/2} \quad 1.9.33$$

$$u_s = (G / \rho)^{1/2} \quad 1.9.34$$

$$u_{\omega} = (E / \rho)^{1/2} \quad 1.9.35$$

$$\text{para os líquidos } E = 0 \text{ e } G = 0 \text{ e portanto } u_s = (K / \rho)^{1/2} \quad 1.9.36$$

Função Molar de Onda Elástica

$$U = V u_l^2 \quad 1.9.37$$

$$\text{Função de Rao } U_R = V u_s^2 \quad 1.9.38$$

$$\text{Função de Harman - } U_H = V u_{\omega}^2 \quad 1.9.39$$

Assim se o grupo de contribuição aditiva destas funções molares são conhecidos os módulos podem ser calculados:

$$G = \rho (U_s / V)^2 \quad 1.9.40$$

$$K = \rho (U_l / V)^2 \quad 1.9.41$$

onde os módulos são dados em 10^{-10} G Pa.

Relações Empíricas aplicáveis à polímeros em seus respectivos estados

Regra de Grüneisen (1910, 1926)

Para substâncias sólidas cristalinas relaciona o coeficiente de expansão térmica, o calor específico e a compressibilidade.

$$\alpha v / C_v \kappa \quad 1.9.42$$

Regra de Grüneisen – Tobolsky (1960)

Para cristais moleculares simples

$$K \approx 8,04 E_{sub} / V \quad 1.9.43$$

onde E_{sub} é o calor de sublimação

Regra de McGowan (1967)

Para líquidos a tensão superficial e a compressibilidade estão relacionadas por

$$\kappa \gamma^{2/3} = \text{const} \quad 1.9.44$$

Regra de van Krevelen para polímeros isotrópicos (1970)

$$G = G_c + x_c^2 (G_i - G_c) \text{ à } 25^\circ \text{C} \quad 1.9.45$$

onde:

x_c^2 grau de cristalinidade,

G_g módulo de cisalhamento do polímero totalmente

G_c módulo de cisalhamento do polímero totalmente cristalino

$$G_i = T_m / 298 / 100 \text{ G Pa} \quad 1.9.46$$

$$G_c = 3 / (1 + (600 / T_m)) \text{ G Pa} \quad 1.9.47$$

$$\text{para } T_m < 289 \text{ K } G_c \approx 0$$

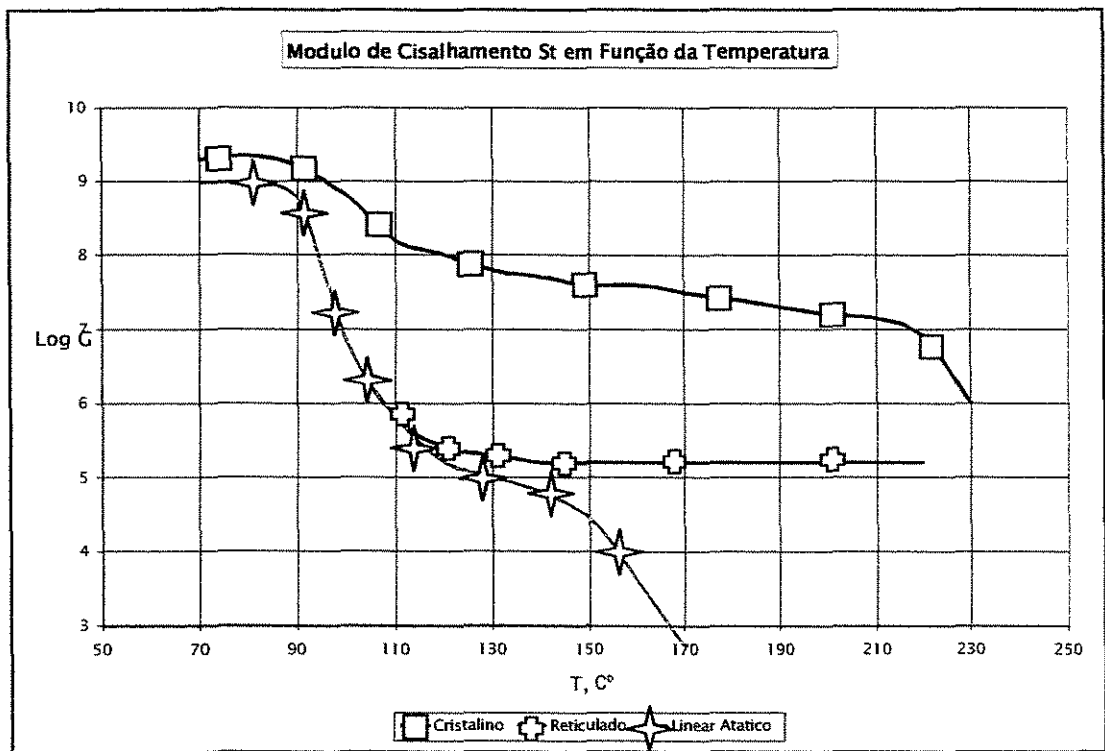
Sumario Relações

$$K = \rho (U_s / V)^3 = (M / V) (U_s / V)^3 \quad 1.9.48$$

$$K \approx C_v / \alpha v = C_v / E_c = (C_v / C_p) (C_p / E) \quad 1.9.49$$

$$K \approx 8,04 E_{sub} / V \approx 8 (E_{sub} + x_c \Delta H_m) / V \quad 1.9.50$$

Variação de G com a Temperatura – Mudança de Fases



Regra do Platô borrachoso para Polímeros amorfos de van Krevelen

Rigidez em função da temperatura

$$G_r \approx \rho R T_g / \overline{M}_c \quad 1.9.51$$

$$\Delta T \approx 100 \Delta \log \overline{M}_c / \overline{M}_w \quad 1.9.52$$

$$T_B - T_A = 100 \log (\overline{M}_{w0} / \overline{M}_{w\infty}) \quad 1.9.53$$

Para $T < T_g$

$$G_r(T)/G_r(T_g) \approx E_r(T)/E_r(T_g) = T_g/(T_g + 2)(T_g/T_g + 2 T/T_g) \quad 1.9.54$$

Para $T > T_g - 100$

$$G_r(T)/G_r(T_g) \approx E_r(T)/E_r(T_g) = \exp(-2,65(T_g/T_g - T_g/T)/(T_g/T_g - 1)) \quad 1.9.55$$

$$G_w = G_r + x_r^{-1} (G_r - G_r) \quad 1.9.56$$

onde T_r temperatura de referência

Para polímeros semi-cristalinos com $T_g \ll T_R$

$$-\log G_r(T)/G_r(T_g) \approx -\log E_r(T)/E_r(T_g) = 1,15(T_g/T_g - T_g/T)/(T_g/T_g - 1) \quad 1.9.57$$

Teoria da Elasticidade da Borracha

Os polímeros reticulados comportam-se de forma diferente pois dificilmente possuem comportamento fluido.

A teoria da elasticidade da borracha Kuhn (1936 – 1942), Guth, James e Mark (1946), Flory (1944 – 1946), Gee (1946) e Treloar (1958) diz que para pequenas deformações o módulo de Young é dado por:

$$E = 3 R T \rho / \overline{M}_c = 3 Z_{cr} R T / V = 3 C_o \quad 1.9.57$$

onde:

R: constante dos gases = 8,314 J/mol-K

$\overline{M}_{cr}$: peso molecular médio numérico do polímero entre pontos de reticulação

ρ : densidade

z_{cr} : numero médio de reticulação por unidade estrutural = $M / \overline{M}_{cr}$

V: volume molar da unidade estrutural

C_o : $z_{cr} R T / V$

O módulo de Young para polímeros reticulados depende da temperatura, em contraste com os não reticulados, este comportamento está relacionado com a elasticidade

entrópica, em contraste com a elasticidade energética dos não reticulados, pois o aumento da temperatura aumenta o movimento Browniano das moléculas que traciona os segmentos que traciona os pontos de reticulação fazendo com que os segmentos procurem assumir a forma helicoidal mais provável.

Para pequenas deformações temos que:

$$G = (3RT\rho / \bar{M}_c \tan \gamma) / \lambda \approx (3RT\rho / \bar{M}_c) (1 - (1/\lambda^2)) \quad 1.9.58$$

Para deformações maiores a Equação empírica de Mooney-Rivlin (1940, 1948) é dada por:

$$G = C_1 (1 - (1/\lambda^2)) = (C_1 + C_2 / \lambda) (1 - (1/\lambda^2)) \quad 1.9.59$$

onde:

C₁ e **C₂** são constantes empíricas

Do modelo de Blokland (1968) pode-se derivar a seguinte Equação:

$$G = C_1 (1 - C_3 (\lambda)) (1 - (1/\lambda^2)) = (C_1 + C_2) (C_3 - C_3 / \lambda) (1 - (1/\lambda^2)) \quad \text{onde:} \quad 1.9.60$$

C₃ função de correção ($\Gamma(\lambda)$ descrita por Smith¹⁸)

$$G = (C_1 + C_2) (1 - C_3 / (C_1 + C_2)) (1 - (1/\lambda^2)) \quad 1.9.61$$

$$G = C_1 (1 - 0,4 (1 - (1/\lambda))) (1 - (1/\lambda^2)) \quad 1.9.62$$

$$C_1 \approx C_1 + C_2 \approx E_r/3 \approx G_r \quad 1.9.63$$

1.9.5 Predição de Volume Molar **V** por Aditividade dos Grupos de Contribuição²⁴.

Raio de van der Waals é determinado pela camada do elétron mais externo de um átomo, assim a menor distancia entre dois átomos, sem reagir, é dada pela soma dos raios de van der Waals e de forma semelhante para dias moléculas próximas. Se ocorre reação o volume atômico se reduz significativamente, ou seja o raio de covalência é menor que o raio de van der Waals.

Se a formula elementar da unidade repetitiva de um polímero é conhecida o peso molecular da unidade estrutural pode ser calculado dos pesos atômicos, assim o peso molecular da unidade repetitiva pode ser também calculado do peso molecular dos grupos de contribuição.

O volume de van der Waals de uma molécula é o espaço ocupado pela molécula que não é penetrado por outras moléculas à temperaturas ordinárias. Assim com uma primeira aproximação o volume de van der Waals será assumido como estando limitado pela superfície externa de um numero de esferas interpenetradas. Os raios destas esferas são assumidos como constante, sendo o raio dos elementos envolvidos e as distancias entre os centros das esferas serão as distancias de ligação também constantes.

Assim a contribuição de um átomo A qualquer de raio R ao volume de van der Waals é dado por:

$$V_{w,A} = N_A (4/3 \pi R^3 - \sum \pi h_i^3 (R - h_i / 3)) \quad 1.9.64$$

$$h_i = R (1, / 2) (R^2 / 2 l_i^2) + (r_i^2 / 2 l_i^2) \quad 1.9.65$$

onde:

N_A : numero de Avogadro.

r_i : raio de átomo i, ligado covalentemente com o átomo A

l_i : distancia de ligação entre os átomos A e i

Assim o valor de $V_{w,A}$ como definido não é constante mas depende da sua vizinhança, portanto o volume de um grupo de contribuição por já ter intrinsecamente a informação dos vizinhos pode ser usado para calcular o volume da unidade estrutural composta pelos grupos de contribuição.

Volume molar no Zero Absoluto

O volume molar extrapolado para o zero absoluto Timmermanns (1913) e Mathews (1916), Sugden (1927) e Blitz (1934) está relacionado com o volume de van der Waals segundo Bondi (1968a) pela expressão:

$$V^*(0) / V_w = V_c(0) / V_w = 1,3 \quad 1.9.66$$

Volume Molar de Polímeros Borrachosos Amorfo à 25 °C

Este estado morfológico é o que tem maior correspondência com o estado liquido de compostos orgânicos assim é esperado que o volume molar seja dado por:

$$V_c = \sum V_i = V_w * 1,6 (\pm 0,035) \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ onde a } T_c < 25 \text{ °C} \quad 1.9.67$$

Volume Molar de Polímeros Vítreos Amorfo à 25 °C

$$V_g = \sum V_i = V_w * 1,6 (\pm 0,045) \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ onde a } T_g > 25^\circ\text{C} \quad 1.9.68$$

Volume Molar de Polímeros Cristalinos à 25 °C

$$V_c = \sum V_i = V_w * 1,435 (\pm 0,045) \text{ cm}^3/\text{mol} \quad 1.9.69$$

Volume Molar de Polímeros Semi - Cristalinos à 25 °C

$$V_s = x_c V_c + (1 - x_c) V_g = x_c 1,435 V_w + (1 - x_c) 1,60 V_w \quad 1.9.70$$

2 - MATERIAIS & MÉTODOS

2.1- Reagentes

2.1.1 - Fotoiniciadores:

Foram usados tal qual fornecidos comercialmente: Irgacure® 184^{25,26} 1-Hidroxi ciclo- (Hexila) Fenila Cetona, Irgacure® 819^{25,26} 2,4,6, metila – di- fenila – cetona – fenila - oxi- fosfina, Darocure® 1173^{25,26} 2- Hidroxila 2- Metila 1- Fenila Propano, Trinogal® 14^{27,28} Di- Fenila Butila Éter e Vicure® 55^{27,28} Metila Fenila Glioxilato.

2.1.2 - Monômeros:

Estireno (St), di – metacrilato do etileno glicol ($\delta=1$ para EGDM), di – metacrilato do tri – etileno glicol ($\delta=3$ para TrEGDM), di – metacrilato do tetraetilen glicol ($\delta=4$ para TEGDM), metacrilato de metila (MMA), acrilato de etila (EA)

A remoção dos inibidores de fotoiniciação HQ e MEHQ foi removidos através, da passagem dos reagentes por uma coluna de enchimento com absorvedor de HQ e MEHQ, fornecidos pela Aldrich para este fim específico.

2.1.3 - Solventes: hexana PA , benzeno PA, metanol PA e acetona PA.

2.2 - Instrumentos e Equipamentos

Fonte de Radiação Ultra Violeta: Lâmpada Philips de vapor de Mercúrio, de 400 e 1000 W, 320 a 390 nm.

Câmara de Irradiação: Sistema refletor parabólico, com correia de velocidades ajustáveis, e movimento periódico, com exaustão, de propriedade do Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Tecnologia dos Polímeros da Faculdade de Engenharia Química,

Medidor de Radiação Ultra Violeta: Radiômetro, da International light Inc. 17 Graf Road Newburyport Massachusetts 01950-4092. modelo IL390B LIGHT BUG SER.:2927 CAL.:8/96 max. irradiance 10w/CM², MAX DOSE 20000 Mj/CM² , tomado por empréstimo do Laboratório de Medidas de Radiação do CENEN,

Moldes para Corpos de Prova: Laminas de Vidro polido de índice de refração 3,75, com gaxetas de EVA, tomados por empréstimo da empresa MacPrado Ind. e Com. Ltda.

Medidor de Dureza – Escala Shore “D”: Instrumento manual fabricado pela empresa Microteste Ltda. , com mesa de inércia e contrapesos, segundo norma ASTM D2240-95. tomados por empréstimo da empresa MacPrado Ind. e Com. Ltda.

Medidor de Índice de Refração: Refratômetro de Abbe, modificado para medir sólidos prismáticos, com fonte de luz de sódio (D), medidas entre 20 e 24, de propriedade do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), Laboratório de Óptica Linear, segundo norma ASTM D 542-95.

Instrumentos de Análises Termo – Mecânicas: Instrumentos de fabricação da Thermal Analysis Instruments, (TA) de propriedade do Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Tecnologia dos Polímeros da Faculdade de Engenharia Química, segundo norma ASTM E 1356-91, ASTM E 1640-94, ASTM E 1545-95a, ASTM E 1363-90, e ASTM D 5279-95, Calorímetro Diferencial de Varredura DSC³², Fotocalorímetro Diferencial de Varredura DPC³² e Análise Mecânica – Dinâmica DMA³³

Instrumento de Medição de Resistência ao Impacto de Plásticos³⁴: Instrumento tipo pendular, de fabricação da Equipamentos e Sistemas de Ensaios Ltda. (EMIC) Modelos AIC-1, AIC-2, e AIC-3 de propriedade do Laboratório de Graduação do Departamento de Tecnologia dos Polímeros da Faculdade de Engenharia Química, segundos as normas ASTM D-256/198.

Estufa Elétrica: Convecção Natural de 30 a 120 °C do Laboratório FOMAT de propriedade do Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Tecnologia dos Polímeros da Faculdade de Engenharia Química.

Banho Térmostático: Esteira de velocidade variável, de 2,8 a 12,8 m/min, com micro – chave de reversão de sentido, para irradiação de amostras.

Balança de Precisão: Marca “AND” Modelo “HR120” max.120g d-0,1mg

Ar condicionado: de 7500 BTUs, Marca “Elgin”, Modelo “EPF7500” para refrigeração do ar da câmara de irradiação à 15°C.

2.3 - Metodologia

2.3.1 - Pesquisa Exploratória

2.3.1.1 - Seleção preliminar dos agentes de reticulação.

Foram levantadas especificações gerais^{2,4,12} de dureza Shore "D", resistência ao calor temperatura de amolecimento T_m' , temperatura de transição vítrea, resistência ao impacto E_i , módulo de cisalhamento G , densidade e índice de refração n_D^{20} , para os materiais de uso na indústria de dispositivos ópticos poliméricos.

Na seleção dos agentes de reticulação, foram usados modelos de previsão de funções aditivas de grupos de contribuição¹⁶ para a predição de volume molar V pela função de Fedor V_i , de índice de refração molar, n_D^{20} pela função de Lorentz – Lorenz R_{LL} , temperatura de transição vítrea T_g pela função Y_g , e módulo de cisalhamento G pela função de Hartmann U_H . O modelo de Treolar – Smith³⁴ que relaciona o módulo de cisalhamento de uma rede altamente reticulada com a densidade de cadeia foi utilizado para o cálculo da eficiência de reticulação elasticamente efetiva ϵ_{sh} , a funcionalidade do ponto de reticulação elasticamente afetivo e a densidade média de cadeia reticulada ν_{sh} . Os agentes de reticulação foram verificados quanto a sua compatibilidade com o monômero de estireno^{2,4,15}, comparando-se as reatividades relativas⁴⁶ e excluindo-se aqueles que pudessem dar origem a homopolímeros simultâneos ou independentes²².

2.3.1.2 - Seleção dos agentes de reticulação mais promissores.

Os fotoiniciadores mais utilizados comercialmente foram selecionados e com base em suas principais bandas de absorção que definiram o tipo de lâmpada de UV⁴² a ser usada e sua potência. Foram selecionados moldes com dimensões intermediárias às mais utilizadas na indústria de lentes oftálmicas. As várias composições de comonômeros selecionadas foram testadas quanto: a concentração e tipo de iniciador, a distância da fonte ao objeto, a temperatura da câmara de irradiação para permitir remoção adequada de calor dos moldes, devido a reação e irradiação infravermelho, a relação entre os períodos de luz UV e escuro e o número total de ciclos à que cada das formulação deveria ser submetida para curar.

Os fotoinibidores foram removidos através do sistema de absorção de MEHQ e HQ fornecido pelo laboratório fabricante dos agentes de reticulação⁴⁴, e armazenados por no máximo sete dias em frascos âmbar e mantidos à 4 °C. As amostras eram preparadas, pesadas e armazenadas em frascos âmbar à 4 °C em geladeira, para uso no mesmo dia, para prevenir, polimerização indesejada pela ação da luz ou temperatura. Os sistemas de refrigeração e irradiação eram ligados 15 min. antes para estabilização, antes de se iniciar irradiação das amostras. O sistema de irradiação foi calibrado, por dosimetria de radiação para várias distâncias entre a fonte e o objeto, tempo de exposição da amostra para três diferentes dimensões obturadores. As amostras a serem irradiadas eram removidas da geladeira e injetadas nos moldes de vidro com o auxílio de uma seringa hipodérmica de grosso calibre, sendo os moldes imediatamente levados ao sistema de irradiação.

A vários tempos de irradiação as amostras eram removidas e colocadas em estufa à 35 °C para aclimação até que todas as amostras tivessem sido irradiadas. As gaxetas e os vidros dos moldes eram então removidos para expor a amostra para teste de dureza, flexibilidade e inspeção de defeitos de formação. Após testes de reprodutibilidade as composições e suas condições de irradiação foram levadas à próxima etapa da investigação.

2.3.2 - Segunda Etapa - Pesquisa Investigativa:

2.3.2.1 - Parte experimental

Das composições mais promissoras selecionadas na primeira etapa da pesquisa, exploratória, para várias doses de radiação, cada uma das misturas reacionais era irradiada em molde na câmara de irradiação, sendo desmoldada e uma alíquota submetida a um abaixamento brusco de temperatura à 4 °C, numa grande quantidade de hexana. Após o "queching" e secagem as amostras de resina semi polimerizadas eram cortadas em partes iguais para análise em triplicata de: dureza Shore "D", índice de refração, temperatura de transição vítrea, resistência ao impacto, e módulo de cisalhamento.

Grau de Conversão: o grau de conversão máximo de cada uma das amostras estudadas foi determinado através da medida do índice de refração em função do tempo de irradiação a que aquela

resina foi submetida, uma vez definidos os tempos de irradiação amostras eram irradiadas e preparadas e divididas em 4 partes iguais para as medidas de:

Índice de Refração: os corpos de prova em triplicata eram então lapidados para medida de índice de refração em refratômetro de Abbe, à temperatura de 20 °C e umidade relativa entre 50 a 70%. O refratômetro de Abbe para líquidos era invertido para que seu prisma ficasse na posição horizontal e com a face para cima. O corpo de prova era então colocado sobre o prisma com o auxílio de um filme líquido de bromo - nafteno, $n_D^{20}=1,66$, para permitir um contato uniforme entre as superfícies do prisma e do corpo de prova. A fonte de luz, lâmpada de sódio da banda D, era então ajustada para incidir sobre a face vertical do corpo de prova. Três leituras eram feitas para cada uma dos corpos de prova.

Temperatura de transição vítrea: corpos de prova em triplicata eram moídos em mortal de porcelana e pesados em partes de aproximadamente 16 mg e submetidas a análise térmocalorimétrica em DSC³² para determinação da temperatura de transição vítrea, T_g , com uma taxa de aquecimento de 20 °C por minuto tomando como base as recomendações da norma ASTM E 1356-91³².

Modulo de cisalhamento: corpos de prova em triplicata eram submetidos a análise dinâmico – mecânica em DMA para determinação do modulo de cisalhamento G , segundo as recomendações contidas na norma ASTM D 5026-95⁴⁹.

Resistência ao impacto: corpos de prova em triplicata eram submetidos medidas de resistência ao Impacto, σ_s , com aparelho de determinação de resistência ao impacto de plásticos segundo método izoide descrito na norma ASTM F659-92⁵⁰.

2.3.2.2 -Cálculo com os modelos de predição

O sistema de equações é dado por:

$$U_{ii} = \sum_i (U_{u_i}) \sum_i (F_i u_{u_i}) = (G / \rho)^{1/n} V$$

$$M = \sum_i (M_{u_i}) \sum_i (F_i u_{u_i})$$

$$V = \sum_i (V_j) \sum_i (F_i v_{u_i}) = M / \rho$$

$$M = \sum_i (M_{u_i}) \sum_i (F_i v_{u_i})$$

$$R_{ii} = \sum_i (R_{u_i}) \sum_i (F_i r_{u_i}) = (n^2 + 1) / (n^2 + 2)$$

$$M = \sum_i (M_{u_i}) \sum_i (F_i r_{u_i})$$

$$T_g = \sum_i (R_{u_i}) \sum_i (F_i y_{u_i}) = \frac{T_g^* * 100}{M}$$

$$M = \sum_i (M_{u_i}) \sum_i (F_i y_{u_i})$$

onde são conhecidos :

$U_{ij}, M_{ij}, V, M_{ij}, R_{ij}, M_{ij}, Y_{ij}, M_{ij}, n, \rho, T_g$ e G

e queremos conhecer :

$F_i, u_{ij}, v_{ij}, r_{ij}$ e y_{ij} os coeficientes

conhecidos os valores de X_{ij} são identificados os grupos de contribuição que satisfazem as especificações de n^{20}_D, T_g, ρ e G ao mesmo tempo; com a composição F_i são identificados os monômeros que fazem parte da estrutura do copolímero desejado. No caso geral serão necessárias algumas simplificações e o uso de regressão linear múltipla.

2.3.2.2.1 - Determinação dos Grupos de Contribuição mais Prováveis

As seguintes restrições adicionais às especificações que devem ser satisfeitas ao mesmo tempo: a) temos apenas 2 monômeros, b) os monômeros são vinílicos e fotocuráveis, c) um deles será di – funcional , agente de reticulação, e) o agente de reticulação deve ter grupos estruturais que possam conferir flexibilidade interna ao copolímero.

Examinando os grupos de contribuição de cada uma das propriedades, logo se obtém um conjunto possível de grupos de contribuição relativamente restrito. Comonômero da cadeia "principal" mais comuns são: a) os derivados do estireno, b) os carbonatos, c) os acrilatos e metacrilatos, d) acrilonitrila, e) vinil acetato. Comonômeros de reticulação di – funcionais mais comuns são: a) os carbonatos b) os acrilatos e metacrilatos derivados do etileno glicol que são possíveis de serem montados com os seguintes grupos de contribuição mostrados na Tabela 2.1 - Determinação dos Grupos de Contribuição mais Prováveis dadas as Restrições.

Tabela 2.1 - Determinação dos Grupos de Contribuição mais Prováveis dadas as Restrições

n_D^{20}	V	T_g	G
$-\text{CH}_3$	—	—	$-\text{CH}_3$
$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$
—	—	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-$
$>\text{CH}-$	—	—	$>\text{CH}-$
$-\text{COO}-$	$-\text{COO}-$	$-\text{COO}-$	$-\text{COO}-$
$-\text{OCOO}-$	$-\text{OCOO}-$	$-\text{OCOO}-$	$-\text{OCOO}-$
$-\text{O}-$	$-\text{O}-$	$-\text{O}-$	$-\text{O}-$
$(\text{C}_6\text{H}_5)-$	—	—	$(\text{C}_6\text{H}_5)-$
—	$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$
$-(\text{C}_6\text{H}_4)-$	$-(\text{C}_6\text{H}_4)-$	$-(\text{C}_6\text{H}_4)-$	$-(\text{C}_6\text{H}_4)-$
$-\text{C}\equiv\text{N}-$	—	—	—
—	$-\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})-$	$-\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})-$	—

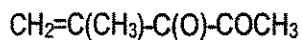
nota: referencia das Tabelas 4.9, 6.1, 10.4 e 14.2, respectivamente volume molar, temperatura de transição vítrea e modulo de cisalhamento, van Krevelen (1990)¹⁶

2.3.2.2.2 – Calculo Direto das Propriedades Físicas

O calculo direto das propriedades físicas é quando se conhece a estrutura do polímero desejado e portanto os grupos de contribuição.

2.3.2.2.2.1- Índice de Refração Molar - exemplo

Metacrilato de metila cuja estrutura é dada por:



decompondo em grupos estruturais de tabulados de R_{LL} , V_{gi} , V_{ci} e M_i calculando R_{LL} , temos:

Tabela 2.2 – Matriz de Grupos de Contribuição, Funções de Aditividade de Lorentz-Lorenz e Fedor e Ne Estruturas								
Grupo Estrutural	R_{LLi}	r_{ij}	V_{gi}	v_{ij}	V_{ci}	v_{ij}	M_i	$m_{(r_{ij}=v_{ij})}$
—CH ₂ —	4,649	1	16,37	1	14,68	1	14	1
—CH ₃	5,644	2	—	—	—	—	15	2
—CH(CH ₃)—	—	—	32,74	1	29,35	1		
—COO—	6,237	1	20,5	1	18,4	1	44	1
>C<	2,580	1	27,0	1	24,3	1	12	1
$\sum X_i \cdot x_{ij} =$	24.754		96.61		86.75		100.1	
Propriedades	$n_{D}^{20}=1.484$		$\rho_g = 0.965$		$\rho_c = 0.8666$			

valor medido em refratômetro de Abbe é de $n = 1.490$ ou seja um desvio de apenas 0,403%, portanto em boa concordância com os dados experimentais.

2.3.2.2.2- Temperatura de transição Vítrea – exemplo

Continuando com o metacrilato de metila, decompondo em grupos estruturais de tabulados de Y_{gi} e M_i calculando Y_g e M temos:

Tabela 2.3 – Matriz de Grupos de Contribuição, Funções de Aditividade de van Krevelen e No Estruturas				
Grupo Estrutural	Y_{gi}	y_{ij}	M_i	$m_{(y_{ij})}$
$\text{—CH}_2\text{—}$	2.7	1	14	1
$\text{—C(CH}_3\text{)(COOCH}_3\text{)—}$	35.1	1	86.1	1
$\sum X_i \cdot x_{ij} =$	37.8		100.1	
Propriedades	$T_g = 377.6\text{ K}$			

valor medido por termocalorimetria em DSC³² é de $T_g \approx 266 \sim 399 \text{ K}$ ou seja um desvio de apenas 1.3%, portanto em boa concordância com os dados experimentais, especialmente para T_g .

2.3.2.2.2.3– Modulo de Cisalhamento- exemplo

Continuando com o metacrilato de metila, decompondo em grupos estruturais de tabulados de U_{Hi} , V_i , M_i calculando U_H , V e M temos:

Tabela 2.3 – Matriz de Grupos de Contribuição, Funções de Aditividade de Hartmann e Fedor e No Estruturas								
Grupo Estrutural	U_{Hi}	h_{ij}	V_{gi}	v_{ij}	V_{ci}	v_{ij}	M_i	$m_{(r_{ij}=v_{ij})}$
$-\text{CH}_2-$	675	1	16,37	1	14,68	1	14	1
$-\text{CH}_3$	1130	1	21.97	1	21.05	1	15	1
$-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	1650	1	32.74	1	29,35	1	28.05	1
$-\text{COO}-$	900	1	20,5	1	18,4	1	44	1
$\sum X_i \cdot x_{ij} =$	4355		96.61		86.75		100.1	
Propriedades	—		$G = 0.869 \text{ G Pa}$		$G = 1.85 \text{ G Pa}$			

o valor experimental de G para o MMA amorfo é de $1.0 \sim 1.5 \text{ G Pa}$, e portanto dentro do valor médio entre G_g e G_c calculados acima.

Em todos os exemplos acima calcula-se a massa molecular média da unidade repetitiva como modo de verificação dos grupos estruturais usados.

2.3.2.2.3 – Calculo Inverso das Propriedades Físicas

Aqui são conhecidas as propriedades físicas e deseja-se identificar os grupos de contribuição que formam a estrutura dos polímeros que atendem a todas as propriedades ao mesmo tempo. Para a copolimerização existem basicamente dois complicadores que são: a) nos copolímeros aleatórios ou em bloco a fração molar em que cada comonômero entra no copolímero e b) nos copolímeros reticulados a identificação da unidade repetitiva média efetiva.

Partindo as especificações de algumas propriedades físicas desejadas, de restrições de reatividade relativa de copolimerização, mecanismo de reação e método de iniciação o uso do sistemas de equações acima fornecem pistas valiosas para agilizar o processo de identificação de monômeros e eventualmente participação na composição do polímero desejado.

Os coeficientes lineares da expressão geral abaixo foram obtidos por regressão linear múltipla (RLM) com o auxílio da função "LINEST" do programa Microsoft® Excel® versão em inglês 97 do MicroSoft® Office® juntamente com o "add-in" Delisoft Equations™ for Microsoft® Excel®

$$Y_k = \sum_j (X_{k,j} \sum_i (F_i x_{i,j})) \quad 2.2$$

onde os subscritos referem-se a: a) k a cada uma das propriedades físicas e a massa molecular média associada os grupos de contribuição no modelo de predição por aditividade b) i a cada um dos comonômeros e c) j a cada um dos grupos de contribuição.

Os valores tentativos de F_i verificados através do da medida dos módulos de cisalhamento de corpos de prova obtidos de amostras de copolímeros, curados, com varias composições molares e calculando-se a eficiência de reticulação elasticamente efetiva $\varepsilon = c' / c$ pelo método empregado por Loshaek e Fox⁵¹ e plotando G medido versus n_{DM}/n_{St} obtendo o valor de F correspondente mudança brusca de rigidez que identifica a funcionalidade média do ponto de reticulação elasticamente ativo com

evidenciado no trabalho de Smith³⁴ (vide Figura 2.2 – Variação da Rigidez G com o Nº Médio de DM no Copolímero St-DM.)

2.3.2.2.4– Reatividade relativa

Do conjunto de agentes de reticulação obtido com os critérios de índice de refração e de temperatura de transição vítrea eram selecionados aqueles com reatividades relativas tais que pudesse ocorrer copolimerização, ou de outra forma excluídos aquele que pudessem formar homopolímeros, $r_{ar} \gg r_{cp}$ ou $r_{cp} \gg r_{ar}$. As reatividades relativas foram obtidas de substâncias com características semelhantes⁴²

Como trabalhamos com o processo de polimerização em massa por batelada a composição final do copolímero depende da concentração instantânea de comonômeros alimentados à concentração inicial f_1 e f_2 respectivamente para o St e DM, para calcular a composição do copolímero utilizou-se a forma integrada por Meiyer citada por Odian²² da equação:

$$\int_0^X dM/M = \ln(M/M_0) = \int_{f_1}^{f_2} df / (F_1 - f_1)$$

$$X = 1 - [f_1 / (f_1)_0]^{\alpha} [f_2 / (f_2)_0]^{\beta} [((f_1)_0 - \delta_1) / (f_1 - \delta_1)]^{\gamma}$$

onde:

$$\alpha_1 = r_1 / (1 - r_1), \quad \beta_1 = r_2 / (1 - r_1), \quad \delta_1 = (1 - r_1 r_2) / (1 - r_1)(1 - r_2) \text{ e}$$

$$\gamma_1 = (1 - r_2) / (2 - r_1 - r_2) \quad 2.3$$

A Tabela 2.4 mostra um exemplo do calculo ponto a ponto $\Delta \approx 0.01$ para a concentração inicial de St = 0.8 e DM = 0.2 $r_{St}=0.53$ $r_{DM}=0.56$ mostrado também na Figura 2.1

Tabela 2.4 – Variação da Composição do Copolímero com o Progresso

St	DM					
r_1	r_2	α_n	β_n	γ_n	δ_n	
0.53	0.56	1.272727	1.12766	0.658315	0.48351648	
$(f_1)_o$	$(f_2)_o$					
0.8	0.2					
f_1	f_2	X	F_1	F_2	M_1 médio	M_2 médio
0.801	0.199	0.006121	0.733378	0.266622	0.73337826	0.26662174
0.802	0.198	0.012227	0.734364	0.265636	0.73387134	0.26612866
0.803	0.197	0.01832	0.735353	0.264647	0.73436554	0.26563446
0.804	0.196	0.0244	0.736344	0.263656	0.73486089	0.26513911
0.805	0.195	0.030466	0.737336	0.262664	0.73535738	0.26464262
0.806	0.194	0.036518	0.738332	0.261668	0.73585502	0.26414498
0.807	0.193	0.042557	0.739329	0.260671	0.73635383	0.26364617
0.808	0.192	0.048583	0.740329	0.259671	0.7368538	0.2631462
0.809	0.191	0.054596	0.741332	0.258668	0.73735494	0.26264506
0.81	0.19	0.060596	0.742336	0.257664	0.73785727	0.26214273
0.811	0.189	0.066583	0.743343	0.256657	0.73836079	0.26163921
0.812	0.188	0.072558	0.744353	0.255647	0.7388655	0.2611345
nota: tabela incompleta só como exemplo do calculo utilizado						
0.989	0.011	0.963448	0.979737	0.020263	0.85655756	0.14344244
0.99	0.01	0.967173	0.981539	0.018461	0.8574588	0.1425412
0.991	0.009	0.970851	0.98335	0.01665	0.85836392	0.14163608
0.992	0.008	0.974477	0.985168	0.014832	0.85927294	0.14072706
0.993	0.007	0.978045	0.986994	0.013006	0.86018589	0.13981411
0.994	0.006	0.981548	0.988827	0.011173	0.8611028	0.1388972
0.995	0.005	0.984977	0.990669	0.009331	0.8620237	0.1379763
0.996	0.004	0.98832	0.992519	0.007481	0.86294862	0.13705138
0.997	0.003	0.991556	0.994377	0.005623	0.86387759	0.13612241
0.998	0.002	0.994654	0.996243	0.003757	0.86481065	0.13518935
0.999	0.001	0.997554	0.998117	0.001883	0.86574782	0.13425218

Figura 2.1 - Composição Média de St no Copolímero com o Progresso da Reação

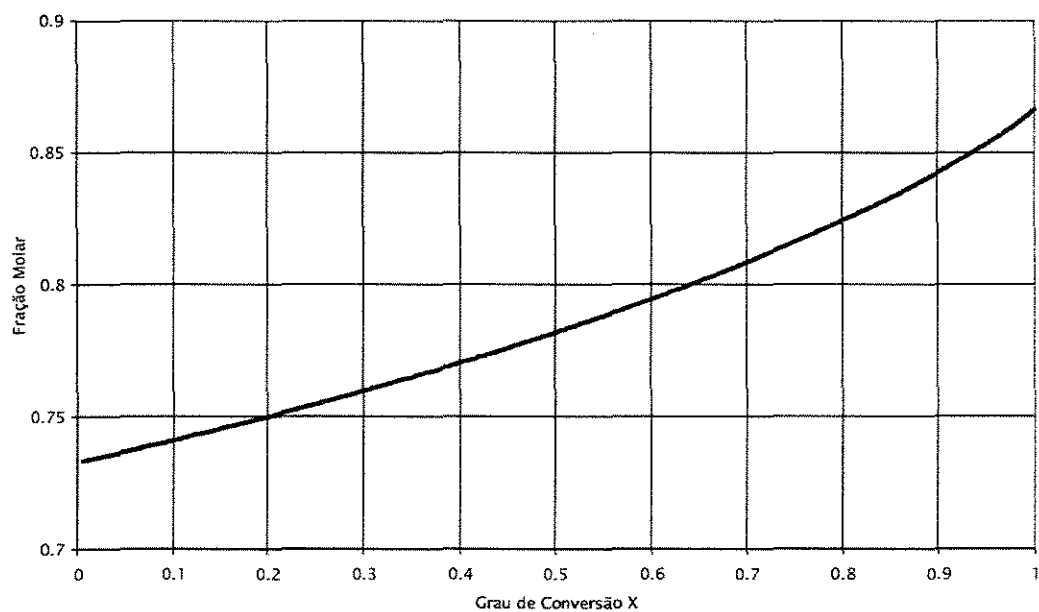
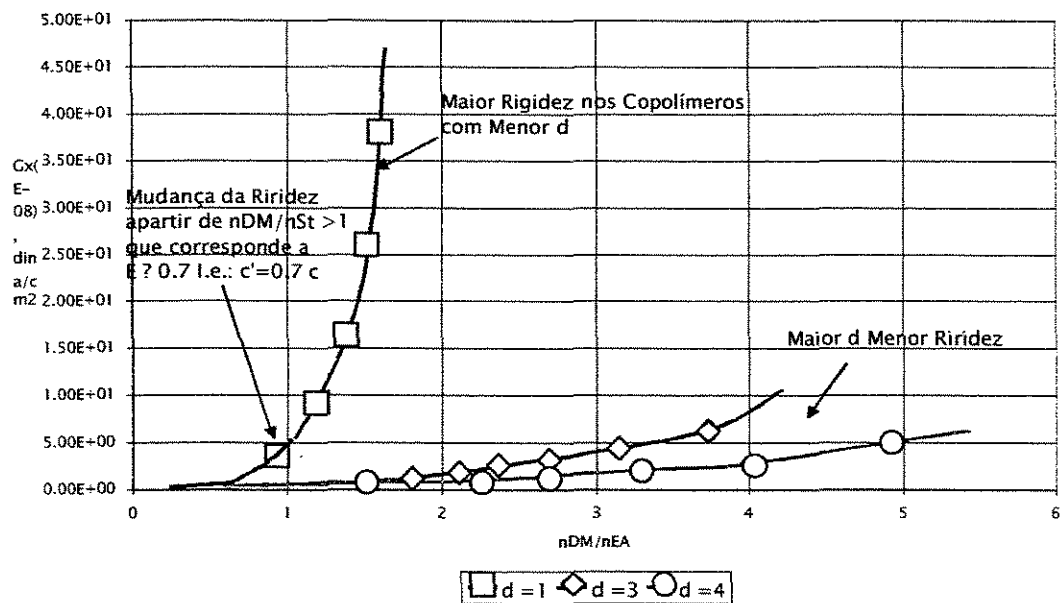


Figura 2.2 - Comparativo entre o Modulo de Cisalhamento @ 153 ° para Copolímeros de St com EGDM (d=1), TrEGDM (d=3) e TEGDM (d=4) em Função do N° Médio de Ligações por Cadeia Polimérica



3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Considerações Gerais

No presente trabalho investigou-se a aplicabilidade de modelos de predição de propriedades físicas aditivas^{16,17} na obtenção de copolímeros tri – dimensionais, (redes reticuladas), como ferramenta auxiliar à engenharia de termofixos com aplicações ópticas.

Tendo-se optado pelo mecanismo de polimerização em cadeia, especificamente por fotoiniciação, ficam definidos dois grandes grupos de monômeros: os vinílicos em geral e os alílicos, mais especificamente.

Inicialmente os modelos de predição foram verificados quanto a sua aplicabilidade na predição das propriedades de polímeros lineares e ramificados, (vide Tabela 3.1 – Comparativo entre os Valores Preditos e Valores Medidos - Homopolímeros). E em seguida foram verificados quanto a sua aplicabilidade em copolímeros altamente reticulados, além do ponto de gel, (vide Tabela 3.2 – Comparativo entre Valores Preditos e Valores Medidos – Copolímeros St – DM).

Um estudo da funcionalidade média dos pontos de reticulações¹⁸ elasticamente efetivas, foi usado para estabelecer a composição média do copolímero reticulado e portanto a estrutura da unidade repetitiva média a ser usada nos modelos de predição de propriedades físicas aditivas, (vide Tabela 3.3 – Estudo de Funcionalidade Média nos Pontos de Reticulações Elasticamente Efetivas).

Utilizando-se das correlações de previsão de índice de refração, volume molar, temperatura de transição vítrea e módulo de cisalhamento à temperatura de equilíbrio^{16,17}, os grupos funcionais dos comonômeros e agentes de reticulação puderam ser selecionados, em função das especificações, (vide Tabela 3.4 – Especificação de Lentes Orgânicas – Valores Desejados). A reatividade relativa³¹ dos sistemas de polimerização selecionados, foi então usada para verificar a possibilidade de formação de copolímeros, que não produzissem homopolimerização simultânea ou sequenciada^{22,46}.

A Tabela 3.2 mostra o sumário dos valores estimados e medidos de massa específica, índice de refração molar, temperatura de transição vítrea e módulo de cisalhamento dos copolímeros do estireno (St) como cadeia “principal” e com os agentes de reticulação do di - metacrilato: de etileno glicol (EGDM), de trietileno glicol (TrEGDM) e

de tetraetileno Glicol (TEGDM) para várias composições e seus respectivos desvios absolutos e relativos aos valores medidos.

3.2 - Modelos de Predição de Propriedades Físicas

Para o uso dos modelos de predição com base nos grupos de contribuição é necessário conhecer-se a estrutura da unidade repetitiva do polímero, para o qual se deseja fazer a predição de propriedades. No caso de homopolímeros lineares e ramificados isto não constitui um problema, pois a sua composição está definida pelo grupo funcional (mono - funcional) e estrutural dos monômeros utilizados; já no caso de homopolímeros de monômeros poli - funcionais, homopolímeros reticulados e de copolimerização, a unidade repetitiva não é tão óbvia.

A funcionalidade média efetiva de um copolímero é o ponto de amarração para identificar a unidade repetitiva média e determinar a estrutura média do copolímero. A eficiência de um ponto de reticulação elasticamente efetivo é máxima, quando todas as cadeias de agentes de reticulação ligadas a ele estão ligadas a outras cadeias que fazem parte da rede reticulada, sendo mínima quando todas as extremidades de cadeias ligadas ao ponto de reticulação estão soltas. Entre estes limites existe uma distribuição e portanto um valor médio. Variando-se a composição de St e dos agentes de reticulação da série δ do DM e medindo-se o módulo de cisalhamento de equilíbrio, G observa-se uma composição na qual ocorre uma mudança brusca de rigidez, que é próxima à composição média do ponto de reticulação elasticamente efetivo como indicado por Smith¹⁸, (vide Tabela 3.3 – Estudo da Funcionalidade Média do Ponto de Reticulação Elasticamente Efetivo e Figura 3.1- Mudança brusca da rigidez com a composição de DM no copolímero).

Esta composição média será usada para determinar a estrutura da unidade repetitiva e portanto os valores das funções aditivas de cada uma das propriedades físicas.

Com base na morfologia dos comonômeros, é possível se fazer o balanço do número médio de ligações por cadeia e calcular o número de ligações por cadeia de St e de DM, a razão entre estes será correlacionada com a região onde o copolímero torna-se bruscamente mais rígido, permitindo encontrar o valor da funcionalidade média da rede reticulada.

A Tabela 3.3 mostra o estudo de funcionalidade média no ponto de reticulação elasticamente efetivo, onde os valores de G foram medidos para várias composições

St : DM, para cada um dos elementos da série δ . Próximo ao valor de $\epsilon_{sh} \approx 0,7$ a $0,8$ observa-se uma mudança acentuada no valor de G , indicando ser a composição F correspondente ao valor médio do ponto de reticulação elasticamente efetivo. Assim a densidade de cadeias elasticamente efetivas $v_{sh} = 3c_{sh}'$, ou seja a funcionalidade média do ponto de reticulação elasticamente efetivo é 3, o que define a estrutura média da unidade repetitiva.

3.2.1 - Volume Molar e Massa Específica (V e ρ): Função aditiva de Fedor V_f

A massa específica foi calculada a partir do valor de volume molar predito pelo método de grupos de contribuição, relativo à uma unidade repetitiva média, com base na funcionalidade média efetiva de um ponto de reticulação e o respectivo peso molecular médio.

O valor da função de Fedor V_f depende do estado morfológico do polímero, assim é necessário saber-se se este é por exemplo altamente cristalino V_c , borrachoso V_r , vítreo V_g ou semi – cristalino V_{sc} . Além disto a função aditiva de Fedor está referida à temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. O volume molar é usado no cálculo do índice de refração molar, cuja função de Lorentz – Lorenz R_{LL} é referenciada à temperatura padrão de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, e também no cálculo do módulo de cisalhamento, cuja função de Hartmann U_H é independente da morfologia do polímero e da temperatura, mas o valor de G depende do volume molar.

Os valores de massa específica assim calculados apresentaram um desvio com relação aos valores medidos da ordem de $\mp 1,5\%$, o que pode ser considerada uma boa aproximação.

A Figura 3.2 mostra um comparativo entre os valores medidos e os valores previstos de densidade em função da composição molar de DM, para cada comonômero da série. A massa específica aumenta monotonicamente com o aumento da concentração molar de DM no copolímero, sendo tanto maior quanto maior o valor de δ , número de grupos etileno glicol do agente de reticulação.

3.2.2 - Índice de Refração (n^{20}_D): Função aditiva de Lorentz – Lorenz R_{LL}

As Tabelas 3.1 e 3.2 mostram os valores de índice de refração molar medidos, comparados com os valores de literatura e dos modelos de predição. Os erros entre os valores medidos e os previstos foram da ordem de $\mp 0,4\%$ e portanto, estão dentro dos erros experimentais de medida de índice de refração molar. O modelo de predição de índice de refração por adição de grupos de contribuição apresenta-se como um modelo adequado à predição de índice de refração de homopolímeros e copolímeros lineares e como uma primeira aproximação para os reticulados. Porém como já salientado deve-se ser cauteloso na estimativa do volume molar, pois um desvio de 5% no valor de volume molar pode significar um desvio de 9% no valor do índice de refração molar.

A Figura 3.3 mostra um comparativo entre os valores medidos e previstos de índice de refração molar $n_{D,20}^{20}$ em função da composição molar de DM, para cada comonômero da série. O índice de refração molar aumenta monotonicamente com o aumento da concentração molar de DM no copolímero, sendo tanto maior quanto maior for o número de grupos etileno glicol do agente de reticulação, δ .

3.2.3 - Temperatura de Transição Vítea (T_g): Função aditiva Y_g

Para a T_g , os erros foram da ordem de $\pm 5\%$. Levando-se em conta que a determinação da T_g é altamente dependente do método de análise¹⁷ a ordem de grandeza dos erros permite concluir que o modelo de predição por adição de grupos de contribuição, dentro dos erros experimentais, produz valores adequados. Obviamente os valores de T_g para séries, como os DM estudados, apresentam valores sobrepostos devido à incerteza da própria medida de T_g e da pequena diferença de peso molecular entre os elementos da série.

A Figura 3.4 mostra o comparativo entre os valores medidos e previstos de temperatura de transição vítea, T_g para os copolímeros de St, com cada elemento da série de DM, em função da composição molar F ; a T_g diminui com o aumento da participação de agente de reticulação no copolímero reticulado, sendo tanto menor quanto maior o valor de δ .

3.2.4 – Módulo de Cisalhamento à Temperatura de Equilíbrio G : Função aditiva de Hartmann U_H .

Como mencionado anteriormente o valor de G juntamente com a relação n_{shDM} / n_{shSt} e ϵ_{sh} indicará o valor da funcionalidade média no ponto de reticulação elasticamente efetivo. A Tabela 3.3 mostra o estudo onde os valores de G foram medidos para várias composições St : DM de cada um dos elementos da série δ . Para $\epsilon_{sh} \approx 0,7 - 0,8$ observa-se uma mudança acentuada do valor de G , que corresponde a composição F relativa ao valor médio do ponto de reticulação elasticamente efetivo. Assim a densidade de cadeias elasticamente efetivas é $v_{sh} = 3c_{sh}'$, onde c_{sh}' é a concentração de cadeias de DM elasticamente efetivas.

Para G , os desvios foram da ordem de ± 10 a 20% para composições molares de agente de reticulação $0,33 \leq F \leq 0,5$. Para as composições mais ricas em agente de reticulação o modelo de predição apresentou um desvio muito grande com relação ao valor medido. Não é provável este desvio estar associado à função Hartmann, uma vez que independe da forma do polímero e da temperatura. Os valores de volume molar e densidade utilizados no cálculo do módulo apresentaram desvios da ordem de $\pm 1\%$ não afetando significativamente o valor de G . Os valores de G medidos para os copolímeros de St, com cada um dos elementos da série δ DM, em função do número médio de ligações por cadeia n , é da mesma ordem de grandeza que os encontrados por Tobolsky³⁵ e Smith³⁴, para copolímeros do acrilato de etila.

Assumindo-se uma eficiência de reticulação média $\epsilon_{sh}' \approx 0,65^{34}$ calculou-se o número médio de ligações por cadeia de reticulação para cada uma das composições molares F , de cada uma das séries de agentes de reticulação $\delta=1$, $\delta=3$ e $\delta=4$ e com o valor medido da deformação relativa média λ_{shm} o valor do produto $(\phi_{shf} * C_{shf})$ pôde ser calculado. Utilizando-se a função $\Gamma(\lambda_{shm})$ de Langevin descrita por Smith e os valores de módulo de cisalhamento medidos e assumindo um valor médio de $C_{shf} \approx 6,5^{34}$ calculou-se os respectivos valores de densidade de cadeia. A Figura 3.1 mostra valores medidos do módulo de cisalhamento G , em função da composição molar do agente de reticulação DM com o St, onde se observa um descolamento dos valores de G em torno de

0,7 - 0,8, bastante semelhante ao valor encontrado por Smith³⁴, medidos com relação aos valores estimados, assim assumindo a funcionalidade efetiva de um ponto de reticulação como 3, é possível se calcular a concentração de reticulações elasticamente efetivas, do polímero reticulado. (vide Tabela 3.3)

A predição dos valores de G , está baseada na função de Hartmann $U_H = V u_{sh}^{1/3}$ onde u_{sh} é a velocidade do som no material em questão, U_H não depende da temperatura, nem do estado morfológico do material, G no entanto depende da temperatura, através de volume molar V , e do peso molecular médio do polímero M . O valor de V é estimado à 25 °C enquanto o valor de G é medido à temperatura de equilíbrio (153 °C), o que introduz um desvio entre os valores preditos e medidos.

A Figura 3.5 mostra o comparativo entre os valores medidos e previstos de módulo de cisalhamento G , para os copolímeros de St com cada um dos elementos da série δ de DM, como função da composição molar F . Quando a participação de agentes de reticulação é baixa, $F \leq 0,5$ os valores preditos e medidos apresentam desvios relativamente baixos. Acima deste valor e notadamente para $F=0,66$ ocorre um descolamento brusco entre os valores previstos e medidos. Este descolamento se deve ao fato de que o modelo de predição do módulo de cisalhamento não leva em conta se a fração molar de DM usada no cálculo de G é elasticamente efetiva. Assim o uso do modelo aditivo de U_H para a predição de G não é adequado para polímeros reticulados. Por outro lado conhecendo a funcionalidade média elasticamente efetiva do ponto de reticulação, é possível estimar-se o valor de G com o auxílio da função de Langevin $f(\lambda_{shm})$, assumindo valores de C_{shef} e Φ_{shef} como primeira aproximação.

3.3 - A Resistência ao Impacto³⁴ e a Resistência ao Calor³²

A compatibilização destas duas grandezas não é tão somente um problema de otimização pois estão inversamente relacionadas (vide Figuras 3.4 T_g e 3.5 G versus F). Enquanto numa matriz polimérica reticulada quanto menor for o grau de reticulação e a flexibilidade relativa entre dois ramos principais maior será a resistência ao impacto, menor será a resistência ao calor. A rigidez entre os dois ramos principais pode ser diminuída, sem grande comprometimento da rigidez da matriz como um todo, pela utilização de agentes de reticulação bi – ou tri – funcionais capazes de conferir alguma flexibilidade à

matriz polimérica^{3,6}. Os agentes de reticulação derivados do etileno glicol conferem aos copolímeros reticulados flexibilidade interna devido a suas ligações (–C–O–), assim dependendo do comonômero escolhido para a cadeia “principal” e.g. St, é possível diminuir-se a rigidez sem uma redução significativa da T_g ao se colher um δ adequado.

Assim no caso de polímeros com propriedades ópticas escolhendo-se os copolímeros com base nas especificações de Tm' , n^{20}_D , ρ e nas reatividades relativas³¹, determinou-se uma faixa de composições molares capaz de satisfazer adequadamente aquelas especificações, amostras do copolímero foram preparadas com aquelas composições e o valor de G determinado experimentalmente, permitindo assim definir a composição molar St : DM mais equilibrada entre T_g e G , compatibilizando resistência ao calor com resistência ao impacto.

3.4 - Escolha dos Comonômeros

O estireno^{29,30} foi escolhido para formar a “cadeia principal” por apresentar um alto índice de refração molar n^{20}_D aliado ao baixo volume molar V e alto valor da função de Hartmann U_H , o que o faz um bom candidato à reticulação com um agente de reticulação de cadeia flexível como os di – metacrilatos do etileno glicol, apresentam índice de refração médio aliado a um alto volume molar e baixo valor da função de Hartmann. Para este sistema polimérico foi estudada a influência no tamanho de cadeia do agente de reticulação além do ponto de gel^{18,19}: a) no índice de refração molar, b) no módulo de cisalhamento e na densidade de cadeia, à luz da teoria da elasticidade da borracha modificada²¹, c) na temperatura de transição vítrea, d) na resistência ao impacto e da dureza em função da temperatura, do polímero formado.

3.5 - Matsumoto⁵⁻¹⁰ versus Smith¹⁸

Matsumoto investigou os mecanismos de formação de polímeros de rede reticulada, a partir de pré-polímeros de DAP, e o uso de agentes de reticulação de cadeia longa, derivados de monômeros alílicos do etileno – glicol com diversos tamanhos de cadeia, para determinar a influência da densidade de cadeia na formação de redes reticuladas tridimensionais flexíveis. Matsumoto utilizou ftalato de di- alila de derivados do etileno – glicol com vários comprimentos de cadeia δ . Matsumoto também utilizou agentes de reticulação vinílicos de cadeia longa, derivados do metacrilato de cadeias alquílicas, como fonte de compostos menos polares, que os de cadeias derivadas dos metileno e

etileno –glicóis, ao investigar a copolimerização micro-heterogênea. Matsumoto investigando a influência da densidade de cadeia, calculada através da equação da elasticidade da borracha modificada por Smith³⁴, partindo da medida do módulo de cisalhamento da amostra, na determinação da flexibilidade de cadeia, obteve excelente correlação entre o tamanho de cadeia cinética dos ftalatos de bis- alila com longas cadeias de derivados do etileno – glicol, para um mesmo agente de reticulação. À medida que a concentração de DAP no copolímero era reduzida, a densidade de cadeia, (ν , mol /cm³) aumentava, tanto mais rapidamente quando maior era o tamanho da cadeia do agente de reticulação sendo usado, para uma mesma concentração de DAP, ν_{sh} era tanto maior quanto menor o tamanho de cadeia. Para verificar se a densidade de cadeia era fator determinante da flexibilidade do copolímero, Matsumoto utilizou como comonômero do DAP o benzoato de alila, que por possuir alta densidade de cadeia, esperava-se que aumentasse a flexibilidade do copolímero, porém o copolímero produzido apresentou-se muito quebradiço, não sendo ao menos possível medir sua resistência ao impacto. Disto concluiu Matsumoto que a densidade de cadeia na reticulação não é o único fator relevante, e sugeriu a existência de um mecanismo de formação de micro-géis que seriam então reticulados por agentes de reticulação flexíveis, formando um macro-gel flexível. A densidade de cadeia, ao nosso ver não é o único fator determinante da formação de redes reticuladas homogêneas, mas é um fator determinante. Este é exatamente o caso pois ao utilizar o benzoato de alila Matsumoto não só introduziu um grupo pendente a cadeia principal de pequeno volume molar mas também um grupo extremamente rígido, (C_6H_5), alto valor da função de Hartmann U_H tomando sua contribuição ao modulo de cisalhamento muito alto:

$$G = \sum (U_H/V)^6 \rho = \sum U_H^6 V^5 M$$

ainda mais o benzoato de alila não forma reticulação mas simplesmente um grupo pendente, assim acreditamos ser precipitada a conclusão de Matsumoto, embora seja uma conclusão válida, mas não pela evidência apresentada.

Tabela 3.1– Comparativo entre os Valores Preditos e Valores Medidos e respectivos desvios com relação ao valor medido - Homopolímeros

Propriedades unidades	<i>n</i> _{20,D}			<i>V</i> , cm ³ /mol			<i>T_g</i> , K			<i>G</i> , G Pa		
	Predito	Medido	Desvio	Predito	Medido	Desvio	Predito	Medido	Desvio	Predito	Medido	Desvio
Série di - metacrilato de δ- etileno glicol												
δ			%			%			%			%
1	1.4514	1.4520	0.04	139.2	138.9	-0.23	227	229	0.75	4.4	4.0	-11.19
2	1.5003	1.5009	0.04	163.5	163.0	-0.28	225	223	-0.81	5.6	5.0	-11.55
3	1.5378	1.5400	0.15	187.7	188.0	0.16	223	220	-1.41	6.6	7.0	6.18
4	1.5674	1.5700	0.17	211.9	210.0	-0.92	222	220	-0.84	7.4	7.7	3.51
9	1.6547	1.6498	-0.30	333.1	330.0	-0.95	219	220	0.65	10.4	10.0	-4.00
Outros vinílicos												
Estireno	1.6065	1.5910	-0.97	97	99	2.02	373	373	-0.15	1.2	1.2	4.17
EA	1.4870	1.4690	-1.23	89.528	89.4	-0.14	260	251	-3.79	0.6	0.7	14.29
MMA	1.4840	1.4900	0.40	86.5	84.8	-2.00	378	332.5	-13.68	1.8	1.9	3.46

Tabela 3.2 – Comparativo dos Valores Previstos e Medidos para Densidade, Índice de Refração, Temperatura de Transição Vítrea e Modulo de Cisalhamento para várias Composições Molares de Agentes de Reticulação com Estireno para varias composições.

		Valores Preditos					Valores Medidos				Desvio [Prev-Med]				Desvio % [(Prev-Med)/Med]			
		g/mol		K	g/cm ³	G Pa		K	g/cm ³	G Pa	g/cm ³							
δ	F	M	n _{20,D}	T _g	ρ	G	n _{20,D}	T _g	ρ	G	n _{20,D}	T _g	ρ	G	n _{20,D}	T _g	ρ	G
1	0.09	1240	1.5854	356	1.116	1.64	1.585	350	1.117	1.5	0.0004	5.9103	-0.0015	0.1440	0.0%	1.7%	-0.1%	9.6%
1	0.10	1136	1.5858	354	1.124	1.71	1.58	345	1.122	2	0.0058	9.3390	0.0016	-0.2933	0.4%	2.7%	0.1%	-14.7%
1	0.11	1032	1.5863	352	1.133	1.79	1.584	350	1.13	2	0.0023	2.4511	0.0034	-0.2141	0.1%	0.7%	0.3%	-10.7%
1	0.13	928	1.5868	350	1.146	1.89	1.589	345	1.143	2	-0.0022	5.1401	0.0027	-0.1108	-0.1%	1.5%	0.2%	-5.5%
1	0.14	824	1.5876	347	1.161	2.03	1.5857	340	1.159	2.5	0.0019	7.2458	0.0024	-0.4708	0.1%	2.1%	0.2%	-18.8%
1	0.17	720	1.5886	344	1.182	2.23	1.585	338	1.179	2.2	0.0036	5.5157	0.0033	0.0291	0.2%	1.6%	0.3%	1.3%
1	0.20	616	1.5900	339	1.212	2.54	1.585	334	1.216	2.8	0.0050	4.5265	-0.0044	-0.2640	0.3%	1.4%	-0.4%	-9.4%
1	0.25	512	1.5921	332	1.255	3.06	1.5908	330	1.249	3.2	0.0013	1.5111	0.0062	-0.1390	0.1%	0.5%	0.5%	-4.3%
1	0.33	408	1.5955	321	1.327	4.13	1.591	327	1.325	4.4	0.0045	-6.0789	0.0023	-0.2667	0.3%	-1.9%	0.2%	-6.1%
1	0.50	304	1.6024	303	1.469	7.21	1.6054	295	1.47	8	-0.0030	8.0901	-0.0005	-0.7908	-0.2%	2.7%	0.0%	-9.9%
1	0.67	252	1.6091	289	1.609	11.95	1.6118	276	1.61	20	-0.0027	12.6598	-0.0010	-8.0493	-0.2%	4.6%	-0.1%	-40.2%
1	0.71	242	1.6110	285	1.648	13.69	1.605	280	1.66	25	0.0060	5.0289	-0.0116	-11.3053	0.4%	1.8%	-0.7%	-45.2%
1	0.77	231	1.6132	281	1.694	15.96	1.6138	284.4	1.72	40	-0.0006	-3.3283	-0.0265	-24.0405	0.0%	-1.2%	-1.5%	-60.1%
1	0.83	221	1.6157	277	1.746	18.98	1.62	275	1.74	60	-0.0043	1.7421	0.0058	-41.0220	-0.3%	0.6%	0.3%	-68.4%
1	0.91	211	1.6187	272	1.807	23.13	1.621	271	1.83	80	-0.0023	0.9848	-0.0228	-56.8721	-0.1%	0.4%	-1.2%	-71.1%
3	0.09	1328	1.5828	346	1.145	1.85	1.58	340	1.14	2	0.0028	6.4840	0.0047	-0.1481	0.2%	1.9%	0.4%	-7.4%
3	0.13	1224	1.5829	344	1.155	1.94	1.578	335	1.15	2	0.0049	9.2248	0.0052	-0.0605	0.3%	2.8%	0.5%	-3.0%
3	0.11	1120	1.5830	342	1.168	2.05	1.582	335	1.16	2	0.0010	6.5462	0.0078	0.0501	0.1%	2.0%	0.7%	2.5%
3	0.13	1016	1.5832	338	1.183	2.19	1.58	335	1.179	2	0.0032	3.3192	0.0045	0.1941	0.2%	1.0%	0.4%	9.7%
3	0.14	912	1.5834	334	1.203	2.39	1.578	334.1	1.2	2.4	0.0054	0.2565	0.0032	-0.0115	0.3%	0.1%	0.3%	-0.5%
3	0.17	808	1.5837	329	1.229	2.66	1.585	320	1.22	2.9	-0.0013	9.3739	0.0090	-0.2356	-0.1%	2.9%	0.7%	-8.1%
3	0.20	704	1.5841	323	1.264	3.08	1.5849	320	1.26	3.2	-0.0008	2.9196	0.0041	-0.1168	-0.1%	0.9%	0.3%	-3.7%
3	0.25	600	1.5846	314	1.315	3.78	1.5821	318.6	1.31	4	0.0025	-4.3714	0.0046	-0.2154	0.2%	-1.4%	0.4%	-5.4%
3	0.33	496	1.5855	302	1.394	5.15	1.588	295	1.4	6	-0.0025	6.8944	-0.0063	-0.8453	-0.2%	2.3%	-0.4%	-14.1%
3	0.50	392	1.5871	283	1.535	8.67	1.586	277	1.5	18	0.0011	6.0189	0.0351	-9.3313	0.1%	2.2%	2.3%	-51.8%

continuação - Tabela 3.2 – Comparativo dos Valores Previstos e Medidos para Densidade, Índice de Refração, Temperatura de Transição Vítrea e Modulo de Cisalhamento para várias Composições Molares de Agentes de Reticulação com Estireno para varias composições.

			Valores Preditos				Valores Medidos				Desvio [Prev-Med]				Desvio % [(Prev-Med)/Med]			
		g/mol	K		g/cm ³	G Pa		K	g/cm ³	G Pa			g/cm ³				g/cm ³	
δ	F	M	n20,D	Tg	ρ	G	n20,D	Tg	ρ	G	n20,D	Tg	ρ	G	n20,D	Tg	ρ	G
3	0.67	340	1.5884	269	1.658	13.21	1.59	260	1.67	30	-0.0016	9.2534	-0.0123	-16.7908	-0.1%	3.6%	-0.7%	-56.0%
3	0.71	330	1.5888	266	1.690	14.69	1.5907	272.6	1.75	60	-0.0019	-6.6206	-0.0602	-45.3113	-0.1%	-2.4%	-3.4%	-75.5%
3	0.77	319	1.5892	262	1.725	16.49	1.5915	260	1.756	80	-0.0023	2.4922	-0.0306	-63.5076	-0.1%	1.0%	-1.7%	-79.4%
3	0.83	309	1.5896	259	1.765	18.72	1.5851	255	1.77	120	0.0045	3.7702	-0.0050	-101.2765	0.3%	1.5%	-0.3%	-84.4%
3	0.91	299	1.5901	255	1.810	21.53	1.596	246	1.8	170	-0.0059	8.7890	0.0096	-148.4709	-0.4%	3.6%	0.5%	-87.3%
4	0.09	1372	1.5815	342	1.158	1.96	1.58	340	1.149	2	0.0015	2.2242	0.0095	-0.0431	0.1%	0.7%	0.8%	-2.2%
4	0.10	1268	1.5815	340	1.170	2.06	1.5833	340	1.17	2	-0.0018	-0.3059	0.0000	0.0570	-0.1%	-0.1%	0.0%	2.9%
4	0.11	1164	1.5815	337	1.184	2.18	1.58	335	1.2	2.3	0.0015	1.7119	-0.0162	-0.1167	0.1%	0.5%	-1.3%	-5.1%
4	0.13	1060	1.5815	333	1.201	2.35	1.579	330	1.2	2.5	0.0025	3.1447	0.0008	-0.1526	0.2%	1.0%	0.1%	-6.1%
4	0.14	956	1.5815	329	1.222	2.57	1.58	320	1.25	2.4	0.0015	8.8015	-0.0278	0.1685	0.1%	2.8%	-2.2%	7.0%
4	0.17	852	1.5815	323	1.250	2.88	1.577	315	1.25	3	0.0045	8.3983	-0.0002	-0.1190	0.3%	2.7%	0.0%	-4.0%
4	0.20	748	1.5815	316	1.287	3.35	1.579	315	1.3	3.6	0.0025	1.4929	-0.0129	-0.2476	0.2%	0.5%	-1.0%	-6.9%
4	0.25	644	1.5815	307	1.340	4.13	1.584	300	1.32	4.5	-0.0025	7.3580	0.0199	-0.3670	-0.2%	2.5%	1.5%	-8.2%
4	0.33	540	1.5815	295	1.421	5.62	1.5839	290	1.39	6	-0.0024	4.7057	0.0306	-0.3752	-0.2%	1.6%	2.2%	-6.3%
4	0.50	436	1.5814	276	1.559	9.27	1.582	277	1.58	18	-0.0006	-0.9798	-0.0206	-8.7314	0.0%	-0.4%	-1.3%	-48.5%
4	0.67	384	1.5814	263	1.674	13.66	1.5768	265	1.7	30	0.0046	-2.1161	-0.0257	-16.3366	0.3%	-0.8%	-1.5%	-54.5%
4	0.71	374	1.5814	260	1.704	15.03	1.5825	266	1.7	70	-0.0011	-6.1819	0.0036	-54.9664	-0.1%	-2.3%	0.2%	-78.5%
4	0.77	363	1.5814	257	1.736	16.67	1.579	250	1.7	89	0.0024	6.5768	0.0358	-72.3313	0.2%	2.6%	2.1%	-81.3%
4	0.83	353	1.5814	253	1.771	18.64	1.581	250	1.8	150	0.0004	3.1445	-0.0289	-131.3575	0.0%	1.3%	-1.6%	-87.6%
4	0.91	343	1.5814	250	1.810	21.06	1.582	245	1.8	210	-0.0006	4.5038	0.0103	-188.9443	0.0%	1.8%	0.6%	-90.0%

Tabela 3.3 – Estudo de Funcionalidade Média do Ponto de Reticulação Elasticamente Efetiva e Cálculo do Comprimento(v) e Densidade de Reticulação Efetiva (c_{sh}) com $\epsilon_{sh} \approx 0,65$ e $C_{shf} \approx 5,5$

δ	G	G	F	ϵ_{sh}	n_{sh} barra	λ barra	ϕ_{ef} Cef barra	Γ (λ_{shm} barra)	ϕ_{shf} barra	V_{shf} barra	c'_{sh}	c_{sh}
	G Pa	G Pa				cm				cm ³ /mol	cm ³ /mol	cm ³ /mol
1	1.64	1	0.091	0.65	16.93426204	11.05	4.642	1.010	25.531	0.011	0.004	0.002
1	1.71	2	0.1	0.65	16.19116568	10.85	4.479	1.010	24.634	0.023	0.008	0.005
1	1.79	2	0.111	0.65	15.41228281	10.63	4.307	1.011	23.690	0.024	0.008	0.005
1	1.89	2	0.125	0.65	14.59188394	10.21	4.160	1.012	22.881	0.024	0.008	0.005
1	2.03	2.5	0.143	0.65	13.722525	9.86	3.981	1.013	21.896	0.032	0.011	0.007
1	2.23	2.2	0.167	0.65	12.79422947	9.68	3.746	1.013	20.603	0.030	0.010	0.006
1	2.54	2.8	0.2	0.65	11.79308794	9.26	3.531	1.014	19.422	0.040	0.013	0.009
1	3.06	3.2	0.25	0.65	10.69866994	8.71	3.303	1.016	18.167	0.049	0.016	0.011
1	4.13	4.4	0.333	0.65	9.478721108	8.26	3.004	1.018	16.522	0.074	0.025	0.016
1	7.21	8	0.5	0.65	8.076556768	7.73	2.647	1.021	14.560	0.152	0.051	0.033
1	11.95	20	0.667	0.65	7.274824872	7.30	2.453	1.023	13.491	0.409	0.136	0.089
1	13.69	25	0.714	0.65	7.103628542	7.25	2.404	1.023	13.224	0.521	0.174	0.113
1	15.96	40	0.769	0.65	6.92820323	6.98	2.389	1.025	13.141	0.838	0.279	0.182
1	18.98	60	0.833	0.65	6.748219138	6.94	2.333	1.026	12.832	1.287	0.429	0.279
3	1.85	2	0.091	0.65	16.93426204	12.93	4.290	1.007	23.597	0.024	0.008	0.005
3	1.94	2	0.1	0.65	52.62128847	22.79	10.041	1.002	55.226	0.010	0.003	0.002
3	2.05	2	0.111	0.65	50.08991915	22.24	9.677	1.002	53.222	0.011	0.004	0.002
3	2.19	2	0.125	0.65	47.42362281	21.64	9.288	1.003	51.082	0.011	0.004	0.002
3	2.39	2.4	0.143	0.65	44.59820624	20.99	8.870	1.003	48.782	0.014	0.005	0.003
3	2.66	2.9	0.167	0.65	41.58124577	20.26	8.416	1.003	46.286	0.018	0.006	0.004
3	3.08	3.2	0.2	0.65	38.32753579	19.45	7.917	1.003	43.542	0.021	0.007	0.004
3	3.78	4	0.25	0.65	34.7706773	18.53	7.359	1.004	40.475	0.028	0.009	0.006
3	5.15	6	0.333	0.65	30.8058436	17.44	6.720	1.004	36.962	0.046	0.015	0.010
3	8.67	18	0.5	0.65	26.2488095	16.10	5.960	1.005	32.780	0.154	0.051	0.033
3	13.21	30	0.667	0.65	23.64318084	15.28	5.511	1.005	30.308	0.278	0.093	0.060
3	14.69	60	0.714	0.65	23.08679276	15.10	5.413	1.005	29.771	0.566	0.189	0.123

Tabela 3.3 – Estudo de Funcionalidade Média do Ponto de Reticulação Elasticamente Efetiva e Calculo do Comprimento(v) e Densidade de Reticulação Efetiva (C_{sh}) com $\epsilon_{sh} \approx 0,65$ e $C_{sh\ ef} \approx 5,5$

δ	G G Pa	G G Pa	F	ϵ_{sh}	$n_{sh\ barra}$	$\lambda_{sh\ mbarra}$ cm	$\phi_{ef\ Cef\ barra}$	$\Gamma(\lambda_{sh\ m\ barra})$	$\phi_{sh\ ef\ barra}$	$V_{sh\ ef\ barra}$ cm ³ /mol	C_{sh}' cm ³ /mol	C_{sh} cm ³ /mol
4	1.96	2	0.091	0.65	16.93426204	12.47	4.369	1.008	24.027	0.023	0.008	0.005
4	2.06	2	0.1	0.65	64.76466273	24.39	11.947	1.002	65.710	0.009	0.003	0.002
4	2.18	2.3	0.111	0.65	61.64913126	23.80	11.514	1.002	63.325	0.010	0.003	0.002
4	2.35	2.5	0.125	0.65	58.36753576	23.15	11.051	1.002	60.779	0.012	0.004	0.003
4	2.57	2.4	0.143	0.65	54.89009999	22.45	10.553	1.002	58.043	0.012	0.004	0.003
4	2.88	3	0.167	0.65	51.17691787	21.68	10.013	1.003	55.072	0.015	0.005	0.003
4	3.35	3.6	0.2	0.65	47.17235175	20.82	9.420	1.003	51.808	0.020	0.007	0.004
4	4.13	4.5	0.25	0.65	42.79467976	19.83	8.756	1.003	48.158	0.026	0.009	0.006
4	5.62	6	0.333	0.65	37.91488443	18.66	7.996	1.003	43.978	0.038	0.013	0.008
4	9.27	18	0.5	0.65	32.30622707	17.23	7.091	1.004	39.003	0.130	0.043	0.028
4	13.66	30	0.667	0.65	29.09929949	16.35	6.557	1.005	36.061	0.234	0.078	0.051
4	15.03	70	0.714	0.65	28.41451417	16.16	6.441	1.005	35.423	0.555	0.185	0.120
4	16.67	89	0.769	0.65	27.71281292	15.95	6.321	1.005	34.765	0.719	0.240	0.156
4	18.64	150	0.833	0.65	26.99287655	15.75	6.197	1.005	34.085	1.236	0.412	0.268
	$T=426.15$ $R=8.31E+07$	K dina-cm/mol-K										

Tabela 3.4 – Especificações de Lentes Orgânicas - Valores Desejados			
	Símbolo	Unidade	Valores
Índice de Refração Molar	$n_{20,D}$	-	1.5 a 1.55
Temperatura de Transição Vítrea	T_g	K	358
Modulo de Cisalhamento de Equilíbrio	G	G Pa	1.5 a 2.5
Temperatura de Amolecimento	T_m'	K	388
Energia de Impacto	E_i	J	2 a 2.5

Tabela 3.1 - Mudança brusca da rigidez com a composição de DM do copolímero

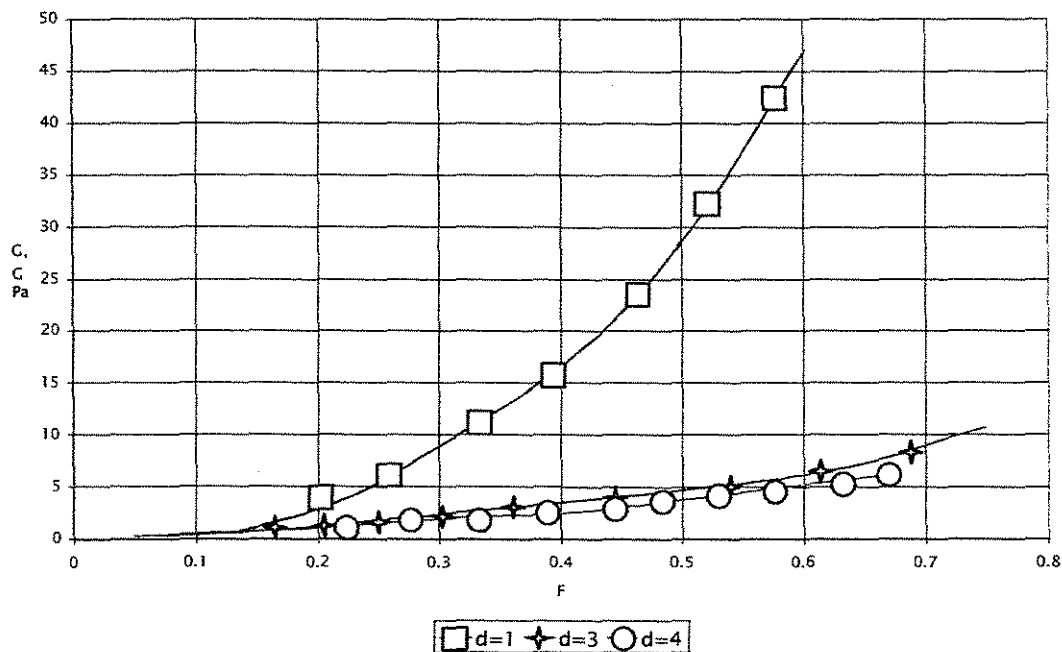


Figura 3.2 -Comparativo entre os valores medidos e previstos de densidade para os copolímeros de estireno com: di - metacrilato do etileno (d=1), trietileno(d=3) e tetraetileno(d=4) glicol como função composição molar(F).

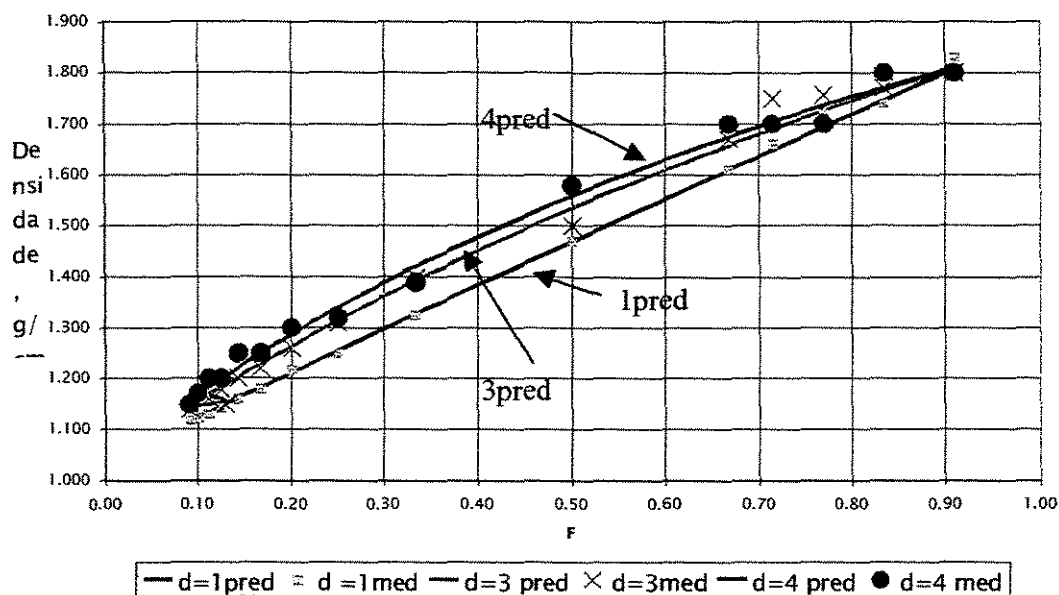


Figura 3.3- Comparativo entre os valores medidos e previstos de índice de refração molar ($n_{20,D}$) para os copolímeros de estireno com: di - metacrilato do etileno ($d=1$), trietileno($d=3$) e tetraetileno($d=4$) glicol como função composição molar(F).

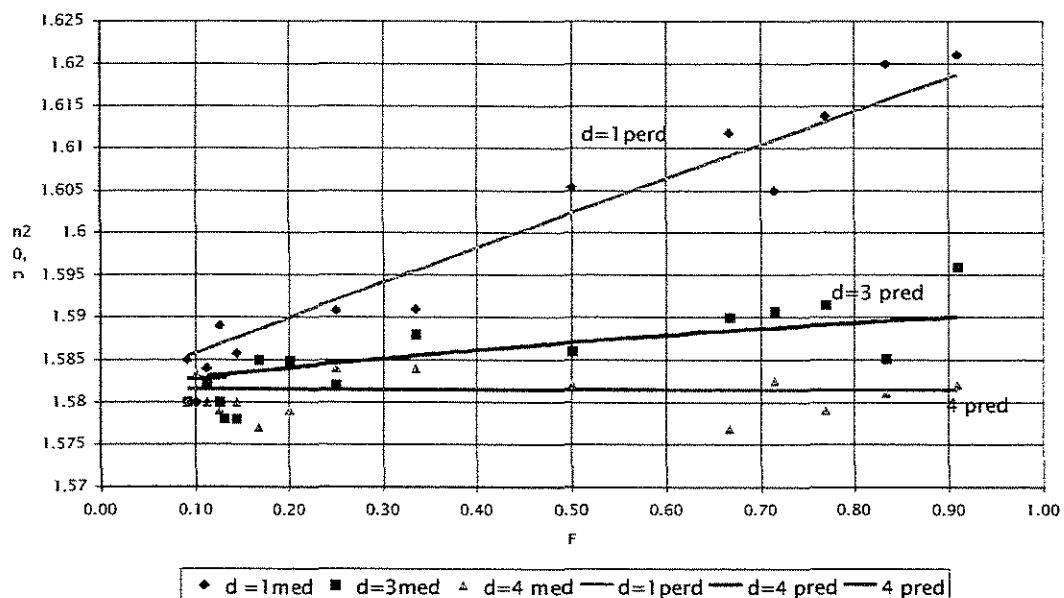


Figura 3.4- Comparativo entre os valores medidos e previstos de temperatura de transição vítrea (T_g) para os copolímeros de estireno com: di - metacrilato do etileno ($d=1$), trietileno($d=3$) e tetraetileno($d=4$) glicol como função composição molar(F).

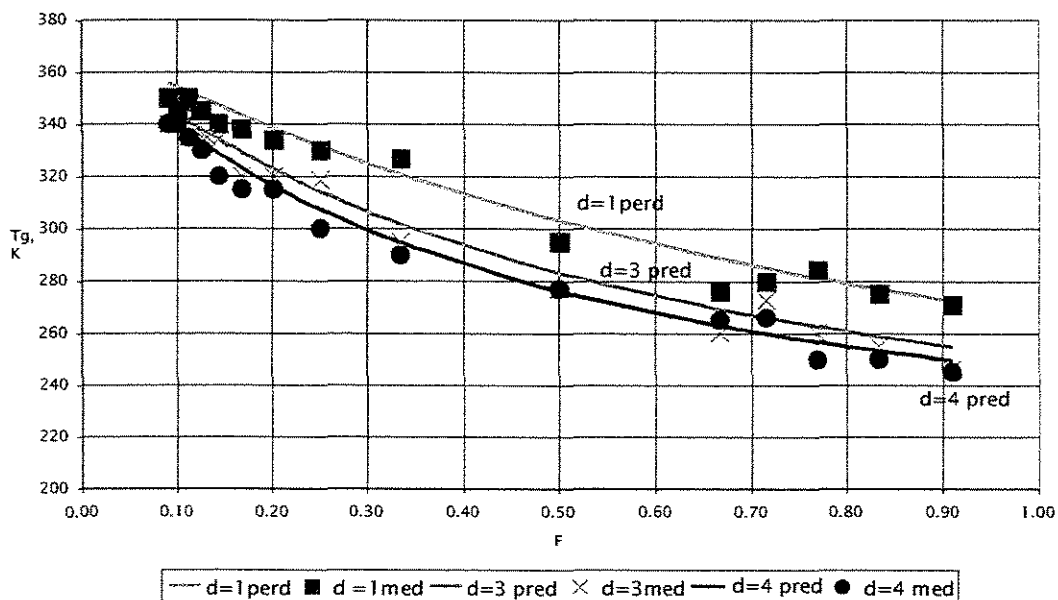


Figura 3.5- Comparativo entre os valores medidos e previstos de modulo de cisalhamento (G) para os copolímeros de estireno com: di - metacrilato do etileno (d=1), trietileno(d=3) e tetraetileno(d=4) glicol como função composição molar(F).

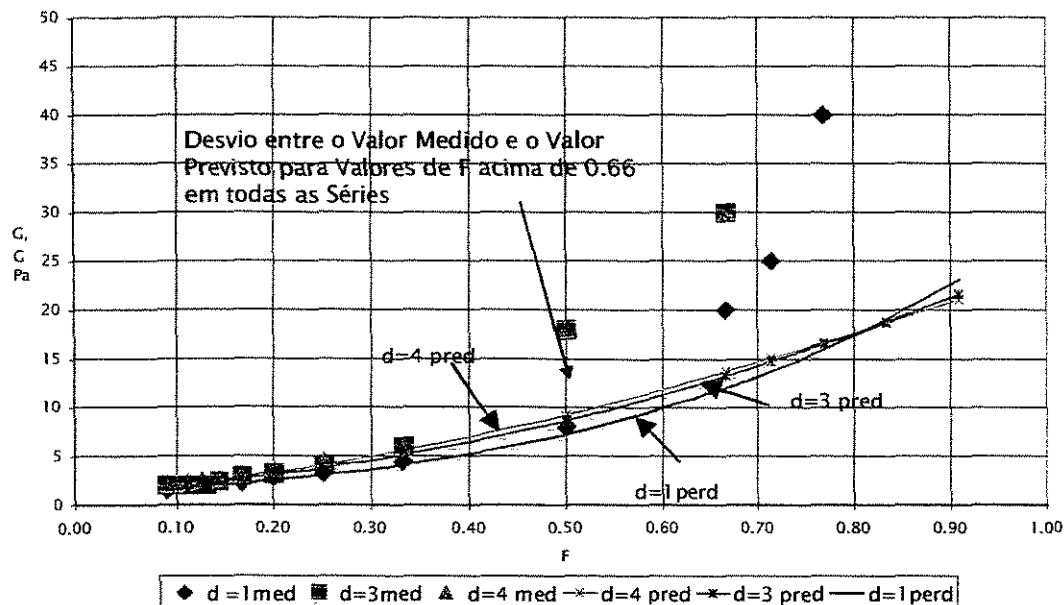
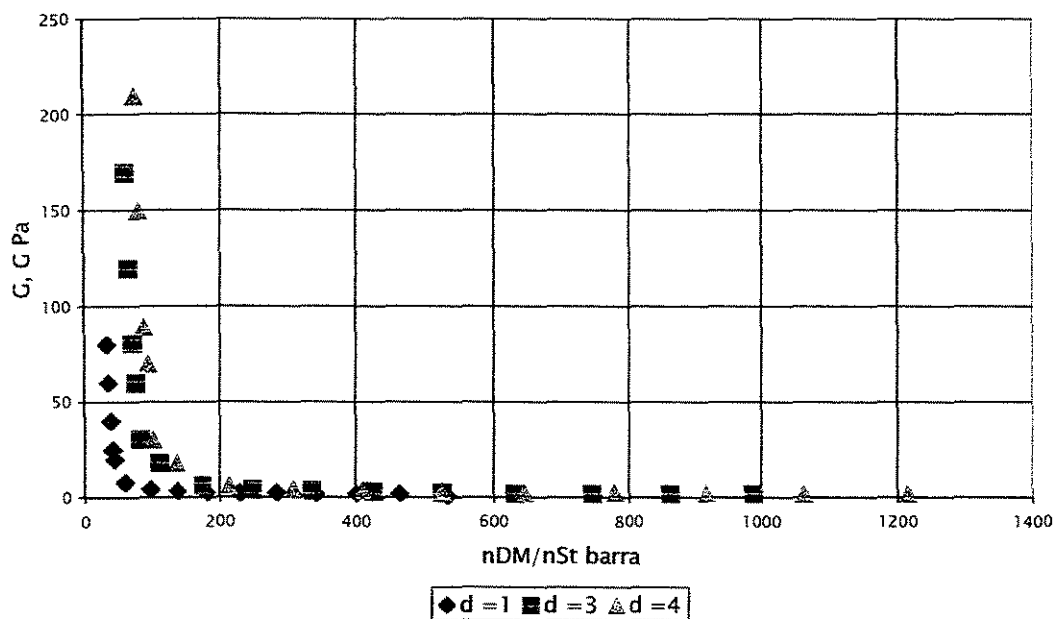


Figura 3.6- Modulo de Cisalhamento Medido em Função da Relação entre o N° de Médio Ligações por Cadeia Calculada pelo Método de Smith



4 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

4.1 – Modelos de Predição de Propriedades Físicas por Aditividade de Funções

Os modelos apresentam grande facilidade na identificação dos grupos de contribuição que compõe o polímero desejado, principalmente para homopolímeros lineares e ramificados. Para os copolímeros não reticulados a dificuldade adicional de identificar a unidade repetitiva pode ser superada com certa facilidade com o conhecimento das reatividades relativas dos comonomeros. No caso dos homopolímeros reticulados a identificação da unidade repetitiva não é uma tarefa tão óbvia como nos homopolímeros não reticulados mas pode em geral ser resolvida com o uso da teoria da elasticidade da borracha modificada de Smith¹⁸, medindo-se os valores do modulo de cisalhamento, no caso de um polímero isotrópico, e correlacionando com a eficiência de reticulação e o numero médio de ligações por cadeia. Nos copolímeros reticulados a situação é praticamente a mesma acrescido da necessidade do conhecimento dos reatividades relativas dos comonomeros.

O caminho inverso de se identificar os monômeros de partida tendo-se em mãos as propriedades físicas, necessita de informações adicionais restritivas aos tipos de grupos estruturais que se pode ou que se deseja ter presentes no polímero cujas propriedades são conhecidas, reduzindo assim o numero de graus de liberdade do sistema e simplificando sua solução. Há também a necessidade de identificação da unidade repetitiva média, o que pode em principio ser obtida com auxilio da teoria da elasticidade da borracha modificada de Smith¹⁸, supondo que seja possível medir-se o modulo de cisalhamento e que o polímero seja isotrópico.

O numero de equações do sistema pode ser menor que o numero de incógnitas presentes pois os grupos de contribuição relativos a uma determinada função podem não ser os mesmos para outra função dependendo do grupo estrutural que se tenha, esta é uma dificuldade adicional que pode ser remediada com um trabalho de normalização dos grupos de contribuição para um determinado conjunto de propriedades físicas.

Além das informações acima mencionadas no caso específico do volume molar, função aditiva de Fedor²⁴, como o volume molar depende fortemente da morfologia do polímero é necessário saber se este está no estado cristalino, borrachoso, amorfo ou vítreo, pois existem diferentes valores para a função aditiva de Fedor para cada um dos estados acima. Tenha-se em mente que a predição dos valores de índice de refração molar pela função de Lorents-Lorenz²⁴ e do módulo de cisalhamento dependem da predição do valor do volume molar.

As temperaturas de referência à que as funções aditivas estão tabeladas²⁴ em função dos grupos de contribuição, estruturais, nem sempre são compatíveis entre si, e.g.; para o índice de refração molar n_{20D}^0 a função aditiva R_{LL} é referenciada à temperatura de 20 °C, mas a função aditiva do volume molar V_f está referenciada à temperatura de 25 °C.

4.3 – Volume Molar V – Função Aditiva de Fedor V_f

Os valores de densidade assim calculados apresentaram um desvio com relação aos valores medidos da ordem de $\pm 1,5\%$, o que pode ser considerada uma boa aproximação.

4.4 – Índice de Refração Molar n_{20D}^0 – Função Aditiva de Lorentz-Lorenz R_{LL}

O erro entre os valores medidos e os previstos foram da ordem de $\pm 0,4\%$ e portanto, dentro dos erros experimentais de medida de índice de refração molar, o modelo de predição de índice de refração por adição de grupos de contribuição apresenta-se como um modelo adequado à predição de índice de refração de homopolímeros e copolímeros lineares e como uma primeira aproximação para os reticulados. Porém como já salientado deve-se ser cauteloso na estimativa do volume molar pois um desvio de 5% no valor de volume molar pode significar um desvio de 9% no valor do índice de refração molar.

4.5 – Temperatura de Transição Vítrea T_g – Função Aditiva de van Krevelen Y_g .

Para a T_g , os erros foram da ordem de $\pm 5\%$, levando em conta que a determinação da T_g é altamente dependente do método de análise²⁴ a ordem de grandeza dos erros permite concluir que o modelo de predição por adição de grupos de contribuição, dentro dos erros experimentais produz valores adequadas. Obviamente os valores de T_g para séries como os DM estudados apresentam valores sobrepostos devido a incerteza da própria medida de T_g e da pequena diferença de peso molecular entre os elementos da série.

4.6 – Modulo de Cisalhamento G – Função Aditiva de Hartmann U_H .

Para G , os desvios foram da ordem de ± 10 a 20% para composições molares de agente de reticulação $F \leq 0,33 - 0,5$. Para as composições mais ricas em agente de reticulação o modelo de predição apresentou um desvio muito grande com relação ao valor medido. Este desvio está associado ao fato de que a função de Hartmann não toma em conta a elasticidade entrópica associada a movimentação térmica dos segmentos entre dois de reticulação. Desta forma G depende não só da velocidade de propagação da onda elástica no polímero reticulado do volume molar e do peso molecular médio da unidade repetitiva mas também do valor da função de alongação λ_{sh} . Isto parece estar de acordo com o fato de que na região onde existe aderência entre valores medidos e previstos para G os valores medidos à baixas frequências de aplicação de tensão foram praticamente os mesmos que os obtidos com altas frequências ao passo que na região de descolamento os valores de G só puderam ser medidos à baixas frequências de forma que o equilíbrio pudesse ser atingido, assim a dependência de λ_{sh} é maior para $F \geq 0,33 - 0,5$. Os valores de G medidos para os copolímeros de St com cada um dos elementos da série δ DM em função do número médio de ligações por cadeia n_{sh} é da mesma ordem de grandeza que os encontrados por Tobolsky¹⁹ e Smith¹⁸, para copolímeros do acrilato de etila.

4.7 – Teoria da Elasticidade da Borracha Modificada para Polímeros Altamente reticulados.

O método descrito por Smith¹⁸ propicia uma ferramenta adequada para a determinação experimental da funcionalidade média do ponto de reticulação elasticamente efetivo, que permite o cálculo da densidade de cadeia reticulada. O uso desta funcionalidade para a identificação da unidade repetitiva média para a predição das propriedades físicas embora tenha apresentado um pequeno desvio com relação ao valor medido, para o índice de refração molar, volume molar e temperatura de transição vítrea, no caso do módulo de cisalhamento no equilíbrio apresentou desvios significativos para altos valores de composição molar de agente de reticulação e número médio de ligações por cadeia. Este desvio se supõe esteja relacionado a maior dependência da rigidez da composição média do copolímero reticulado e da relativamente baixa eficiência de reticulação elasticamente efetiva que ocorre na reticulação do estireno com os elementos da série do di- metacrilato do δ – etileno glicol, que também é verificado com a mesma série e o copolímero do acrilato de etila^{18,19}.

4.8 Compatibilidade entre Resistência ao Calor e Resistência ao Impacto.

Estas duas propriedades podem ser compatíveis dependendo da ordem de grandeza de cada uma delas no caso dos polímeros com propriedades ópticas isto é possível com a escolha apropriada de um ou mais agentes de reticulação cujas cadeias possam conferir uma flexibilidade interna à rede reticulada. As medidas de rigidez em função da composição para cada um dos elementos da série de di – metacrilato do δ - etileno glicol mostraram que a flexibilidade interna é tanto maior na rede reticulada quanto maior o tamanho da cadeia do agente de reticulação derivado do etileno glicol assim quanto maior o valor de δ menor a rigidez e quanto maior o grau de reticulação maior a temperatura de transição vítrea e portanto é possível uma vez identificados os comonômeros otimizar a menor rigidez, associada à resistência ao impacto, com a maior temperatura de transição vítrea, associada à resistência ao calor.

4.9 Sugestões para Trabalhos Futuros

4.9.1 Fotoiniciação em Moldes.

A etapa de exploração e o levantamento de dados em escala laboratório da polimerização fotoiniciada em moldes para a preparação de lentes oftálmicas poderia ter sido acelerada se um modelo de polimerização estivesse disponível para se identificar os ciclos de fotopolimerização em função da potência da lâmpada, períodos de exposição dos moldes com resina à luz e períodos de escuro, dimensões dos moldes e temperatura do ambiente em torno dos moldes, assim como da concentração de fotoiniciador de uma forma integrada.

A taxa de remoção de calor dos moldes com resina fotoiniciada é o fator limitante para a obtenção de lentes oftálmicas de boa qualidade sem trincas e bolhas no interior da rede reticulada assim como para a polimerização uniforme da lente ao longo do eixo de irradiação. Durante o processo de reticulação devido a formação de gradientes de grau de polimerização que provocam gradientes de volume molar levam a formação de gradientes de tensão interna que precisam ser adequadamente aliviadas, assim a taxa de relaxamento das tensões internas que ocorre nos períodos de escuro são o segundo fator limitante da taxa de polimerização.

Assim um modelo integrado levaria a obtenção das condições de processo mais adequadas, tanto na pesquisa e desenvolvimento quanto na indústria de lentes oftálmicas orgânicas, onde é freqüente a necessidade de otimização e determinação de condições de processo para a grande gama de diferentes tipos de lentes requerida por esta indústria.

Mesmo assim foram obtidas lentes oftálmicas de excelente qualidade através do processo fotoquímico, com tempos de processo muito inferiores aos processos normalmente utilizados na indústria de lentes oftálmicas orgânicas (70 a 90%).

4.9.2 Normalização dos Grupos de Contribuição para as Diversas Funções Aditivas de Predição de Propriedades Físicas.

Uma dificuldade que poderia ser com algum esforço e paciência grandemente reduzido ou até eliminado seria a tarefa de normalização dos grupos estruturais de contribuição, de forma a tornar as tabela de grupos de contribuição bi – unívocas, assim a cada grupo de contribuição corresponderia a um determinado valor de uma determinada função de aditividade e a cada determinado valor de determinada função um único grupo de contribuição.

4.9.3 Temperatura de Transição Vítrea versus Temperatura de Amolecimento

A temperatura de transição vítrea for escolhida para o estudo associando-a a resistência ao calor por ser uma temperatura característica de um determinado polímero, além de poder ser mais facilmente determinada por termocalorimetria especificamente por fotocalorimetria do que o do que por um método termo mecânico para a determinação da temperatura de amolecimento em função da taxa de penetração de uma sonda à uma determinada taxa de aquecimento, porem esta aproximação embora não seja quantitativamente transportável a qualquer sistema de polimerização apresentou-se adequada a um tratamento qualitativo ou até mesmo semi – quantitativo. Assim para trabalhos futuros mais generalizados o uso de uma montagem experimental em fotocalorímetro que permitisse a determinação em tempo real da temperatura de amolecimento traria resultados mais diretos e precisos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) S. P. PAPPAS, ed.. **Radiation Curing – Science and Technology**. Plenum Press, New York, 1992.
- 2) PHILIPS LIGHTING PRODUCT Information Catalog. **"UV Mercury Vapor Discharge Lamps"** HOK 120+80/cm, HTQ, HPR" p.1-69, 1993.
- 3) R. PHILLIPS. **UV Curing: Science and Technology**, Vol. II, S. P. PAPPAS ed., Technology Marketing Corp., Norwalk, Conn., 1985.
- 4) G. A. THOMAS and V. J. WEBERS, *J. Imaging Sci.*, 29, 112, 1989.
- 5) A. R. GUTIERREZ and R. J. COX, *Polym. Photochem.*, 7, 517, 1986.
- 6) R. W. BUSH, A. D. KETLEY, C. R. MORGAM, and D. G. WHITT, *J. Radiat. Curing* 7 (2), 20, 1980.
- 7) G. ODIAN –**Principles of Polymerization** , McGraw-Hill, 1970
- 8) P. J. FLORY, *J. Am. Chem. Soc.*, 69:2893, 1947.
- 9) FISCHER et al., *J. of Chemistry Physics*, 78, p.267, 1980.
- 10) S. P. PAPPAS, **Comprehensive Polymer Science** (G. C. EASTMOND, A. LEDWITH, S. RUSSO, AND P. SIGWALT, eds. vol.4, PartIII. pp. 337-355, Pergamon Press Elmsford, N.Y., 1989.
- 11) SANDLER, R. S. .**Polymer Syntheses A Series of Monographs**, vol. 299-III, cap. 8, **Polymerization of Allyl Esteres**.p. 248-294
- 12) EICHEILER et al., *J. Photochemistry*, 12, p.222, 1980
- 13) H. MARK, D. OTHMER, C. G. OVERBERGER, G. T. SEABORG (eds.), **Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology** . 3rd ed. Wiley – Interscience Publication, vol. 17, p. 540-558, 1982.
- 14) MATSUMOTO, A. et. al. *J. Polym. Sci. Polym. Chem Ed.* vol. 21, p. 3493, 1983.
- 15) MATSUMOTO, A. et. al *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* vol. 21, p. 771, 1983.
- 16) MATSUMOTO, A. et. al. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* vol. 21, p. 837, 1983.
- 17) MATSUMOTO, A. et. al. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* vol. 15, p. 127, 1977.
- 18) MATSUMOTO, A. et. al. *M. Polym. Prep. Jpn*, vol. 32, p. 1647, 1983.

- 19) SMITH L. THOR, Modulus of Tightly Crosslinked Polymers Related to Concentration and Length of Chains. **J. Polymer Sci. Symposium No. 46**, 97 – 114, 1974.
- 20) TOBOLSKY, A. V. **Properties and Structure of Polymers**. Wiley, New York, 1960.
- 21) MATSUMOTO, A. Allyl Glycol Bis(Allyl Phthalates) as Cocross-linkers for Diallyl Phthalate Resins. **Reactive Oligomers, American Chemical Society**, cap. 19 p. 255 – 235, 1985.
- 22) KATZ, D. E TOBOLSKY, A. V. **J. Polymer Sci.**, A2 1595, 1964.
- 23) GORDON, M.. Network Theory of Gel Point and the "Incestuous" Polymerization of Diallyl Phthalate. **J. Chem Phys.** vol.22, n.4 April, 1954.
- 24) VAN KREVELEN, D. W. **Properties of Polymers (Their Correlations with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Groups Contribution)**, Thermophysical properties of polymers, 3 Ed. Elsevier Sci. Publ. (1990).
- 25) CIBA SPECIALTY CHEMICALS. **Additives Imaging and Coating Additives Product Catalog**. BU-ICA Basle 03.04.1997, Darocur®1173 p. 1 – 4.
- 26) CIBA SPECIALTY CHEMICALS. **Additives Imaging and Coating Additives Product Catalog** BU-ICA Basle 03.04.1997, Irgacure®184 p. 1 – 3.
- 27) AKZO NOBEL POLYMER CHEMICALS, **Product Information Catalog Curing Agents for Thermoset Resins**. G 36501.02/0196 Trigonal® 14.
- 28) AKZO NOBEL POLYMER CHEMICALS, **Product Information Catalog" Curing Agents for Thermoset Resins High Purity Photoinitiator for UV Curable Systems** TG 36501.02/0196, Vicure® 55
- 29) MATSUDA, M et. al. Ophthalmic Lens Material Prepared by Unsaturated Nitrile-Polyfunctional Methacrylate – Styrenic Monomer Copolymerization. **J.of Applied Polym. Sci.** vol. 68, p. 1227-1235, 1998.
- 30) Matsuda, M et. al. Optical Material Having High Refractive Index, Low Specific Gravity, and Excellent Impact Resistance Prepared by Unsaturated Nitrile-Polyfunctional Methacrylate – Styrenic Monomer Copolymerization **J. of Applied Polym. Sci.** vol. 65, p. 2247-2255, 1997.
- 31) J. BRANDUP AND E. H. IMMERGUT (eds.). **Polymer Handbook**,. Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1966.

- 32) **ASTM E 1356-91. Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry or Differential Thermal Analysis, (03-1991), vol.14.02**
- 33) **ASTM D 5026-95. Measuring the dynamic Mechanical Properties of Plastics Using Tension.**
- 34) **ASTM F659-92. Resistência ao Impacto.**
- 35) **ASTM D2240-95 Dureza Escala - Shore "D".**
- 36) **A.M.NERTH, et. al. ibid., A1:1311 (1963); Trans. Faraday Soc.,57:859, 1961, 60:690 1964.**
- 37) **BARTLETT, P. D., e ALTSCHUL, R. J. Am. Chem. Soc., vol.67, p.812-816, 1945.**
- 38) **C. H. BAMFORD, C. F. H. TIPPER- "Comprehensive Chemical Kinetics.", Elsevier Scientific Publishing Co. , Amsterdam, Netherlands, 1976, vol. 14A, p1-50/232-240/421-440.**
- 39) **ASTM 5023-95 " Measuring the dynamic Mechanical Properties of Plastics Using Three Point Bending"**
- 40) **ASTM 5024-95a " Measuring the dynamic Mechanical Properties of Plastics Using Compression"**
- 41) **ASTM D 1505-85 " Density of Plastics by Deensity – Gradient Technique" (01-86), vol. 08.01**
- 42) **ASTM D 3363-92a " Test Method for Film Hardness by Pencil Test"**
- 43) **ASTM D 3732-82 " Reporting Cure Times of UV-Cured Coatings" (01-1993), vol. 06.02**
- 44) **ASTM D 4065-95 " Determiming and Reporting Dynamic Mechanical Properties of Plastics"**
- 45) **ASTM D 4092 " Standard Terminology Relating to Dynamic Mechanical Analysis on Plastics"**
- 46) **ASTM D 5279-95 " Measuring the dynamic Mechanical Properties of Plastics Using Torsion"**
- 47) **ASTM D 5418-95 " Measuring the dynamic Mechanical Properties of Plastics Using Dual Cantilever Bean"**
- 48) **ASTM D 792-91 " Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement" (09-1991), vol. 08.01**

- 49) **ASTM E 1363-90 "Temperature Calibration of Thermomechanical Analyzers", (02-1991), vol. 14.02**
- 50) **ASTM E 1545-95a "Assignment of the Glass Transition Temperature by Thermomechanical Analysis", vol. 14.02**
- 51) **ASTM E 234-90 "Total Bromine Number of Unsaturated Aliphatic Chemicals", (09-1990), vol. 15.05**
- 52) **ASTM E 473 "Standard Terminology Relating to Thermal Analysis"**