

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

**GERMAN GIOVANNY CHAPARRO MONTEZUMA**

**INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DA POLIMERIZAÇÃO DO  
ESTIRENO MEDIADA POR TEMPO (2,2,6,6-TETRAMETIL-1-  
PIPERIDINILOXI) EM EMULSÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre em Engenharia Química na área de Desenvolvimento de Processos Químicos

**PROFA. DRA. LILIANE MARIA FERRARESO LONA  
ORIENTADORA**

**CAMPINAS, 2011**

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

C365i Chaparro Montezuma, German Giovanni  
Investigação experimental da polimerização do  
estireno mediada por TEMPO (2,2,6,6-Tetrametil-1-  
Piperidiniloxil) em emulsão / German Giovanni  
Chaparro Montezuma. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

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

1. Polimerização em emulsão. 2. Poliestireno. 3.  
Baixas temperaturas. 4. Polidispersão. 5. Peso  
molecular. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Experimental investigation of polymerization of styrene  
mediated by TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-  
oxyl) in emulsion

Palavras-chave em Inglês: Emulsion polymerization, Polystyrene, Low  
temperatures, Polydispersity, Molecular weight

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

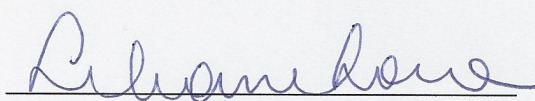
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Reinaldo Giudici , Paula Sbaite Duarte dos Santos

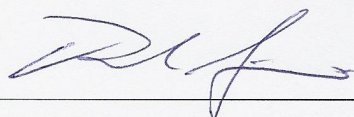
Data da defesa: 12-12-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

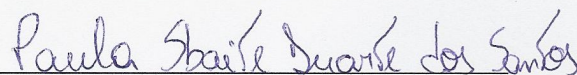
Dissertação de Mestrado defendida por German Giovanni Chaparro Montezuma e aprovada em 12 De Dezembro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona  
(Orientadora)

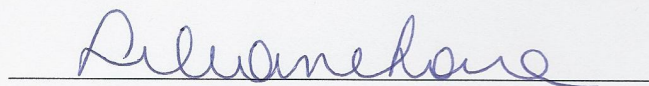


Prof. Dr. Reinaldo Giudici  
(Titular)



Dra. Paula Sbaite Duarte dos Santos  
(Titular)

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação de mestrado em Engenharia Química, defendida por German Giovanni Chaparro Montezuma e orientada pela Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona.

A handwritten signature in blue ink, reading "Liliane Maria Ferrareso Lona", is written over a horizontal line.

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona (Orientadora)

FEQ/UNICAMP

À minha família pelo amor, apoio e companhia que desde o começo me brindaram e, em especial, à minha mãe por me ensinar que tudo que eu propusera pode ser alcançado com esforço e dedicação.

Ao meu amor, Ivonne, por ter estado me acompanhando em todo este longo caminho, me brindando o seu amor e companhia e estar ao meu lado nos momentos difíceis.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar sempre ao meu lado, me dando a força, a iluminação e a sabedoria necessária para poder culminar com êxito esta etapa na minha vida e me servir de apoio em todos os momentos difíceis.

À professora Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona por me ter dado a oportunidade de realizar este sonho, pela sua orientação, conselhos e apoio em todos os momentos da realização deste mestrado.

A minha mãe Martha E. Montezuma por todo o seu amor, ajuda, compreensão, tranquilidade, apoio e alegria que sinto cada vez que escuto sua voz. Por me ensinar os valores da vida e as ferramentas para lutar e conseguir os objetivos traçados.

Aos meus irmãos e meu pai, que sempre estão perto de mim me aconselhando, me brindando apoio e motivação para poder atingir as metas planejadas.

Ao meu amor, Ivonne, pelo amor, apoio, compreensão, felicidade, alegria e companhia que me brindou em todo este tempo e por ser parte da minha vida ao longo deste caminho com grandes momentos felizes e etapas difíceis.

À Dra. Sheila Contant por chegar ao melhor momento, me co-orientar, me ensinar tudo sobre este projeto e fazer que os este projeto seja uma realidade.

Aos colegas do laboratório LASSPQ, pelo apoio amizade e atenção dispensada na realização desta tese.

Agradeço à FAPESP pelo apoio financeiro concedido.

Agradeço à FEQ e Unicamp por permitir o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

A Polimerização radicalar mediada por nitróxido (NMRP) é uma técnica da polimerização controlada com a habilidade de produzir polímeros com um alto controle da sua microestrutura, estreita distribuição de massa molar e baixos valores de polidispersidade (muito próximos a um). As características do polímero obtidas na polimerização controlada têm aumentado o interesse de levar essa técnica para um nível industrial, no entanto a polimerização controlada ainda apresenta desafios como, por exemplo, desenvolver com sucesso a NMRP em emulsão, a baixas temperaturas e usando nitróxidos de baixo custo e disponíveis comercialmente, como 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO). A NMRP em emulsão de estireno a temperaturas inferiores a 100 °C foi realizada com sucesso neste trabalho. TEMPO foi utilizado como agente controlador ainda que este nitróxido normalmente opere a temperaturas acima de 120 °C, sendo demonstrado o controle da massa molar e da polidispersidade, juntamente com uma rápida taxa de polimerização em um sistema de emulsão.

## ABSTRACT

Nitroxide-mediated radical polymerization (NMRP) is a controlled polymerization technique with the ability to produce polymers with a highly controlled microstructure, narrow molecular weight distribution and low polydispersity values (very close to one). The polymer characteristics obtained in controlled radical polymerization have increased the interest of bringing this technique to an industrial level, however there are still some challenges to be faced, like, successfully develop NMRP in emulsion at low temperatures (lower than 100 °C) with inexpensive nitroxides commercially available, as 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO). In this work NMRP of styrene in emulsion at temperatures below to 100 °C was carried out successfully. TEMPO was used as controller agent although this nitroxide usually works at temperatures above 120 °C. It was demonstrated an optimal control of molecular weights and polydispersities, together with a fast polymerization rate in an emulsion system.



# SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XV</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>XVI</b>
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Importância e justificativa da escolha do tema do projeto. ....	1
1.2 Objetivos.....	4
1.3 Estrutura da dissertação .....	4
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>6</b>
<b>2. CONCEITOS GERAIS SOBRE POLÍMEROS .....</b>	<b>6</b>
2.1. Conceitos primários.....	6
2.2. Massa molar .....	6
2.3. Polimerização via radical livre.....	8
2.3.1. Mecanismo da polimerização via radical livre.....	9
2.4. Polimerização controlada via radical livre .....	12
2.5. Polimerização controlada mediada por nitróxido .....	14
2.6. Polimerização em emulsão .....	16
2.6.1. Componentes da polimerização em emulsão .....	17
2.6.2. Mecanismos de formação do polímero.....	19
<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>21</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA POLIMERIZAÇÃO CONTROLADA MEDIADA POR NITRÓXIDO.....</b>	<b>21</b>
3.1. Polimerização controlada mediada por nitróxido .....	21
3.1.1. Técnicas para aumentar a taxa de polimerização em NMRP.....	21
3.1.2. Técnicas para diminuir a temperatura de polimerização em NMRP.....	25

3.2. Polimerização mediada por nitróxido (NMRP) em sistemas heterogêneos .....	27
3.2.1. Polimerização mediada por nitróxido (NMRP) em emulsão .....	27
3.2.2. Polimerização mediada por nitróxido (NMRP) em miniemulsão .....	30
<b>CAPÍTULO IV .....</b>	<b>32</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
4.1. Materiais .....	32
4.1.1. Reagentes .....	32
4.1.2. Equipamentos utilizados .....	33
4.2. Descrição do procedimento experimental .....	33
4.2.1. Purificação do monômero .....	33
4.2.2. Síntese do poliestireno .....	35
4.2.3. Caracterização do poliestireno .....	36
4.2.3.1. Cálculo da conversão por gravimetria .....	36
4.2.3.2. Análise de GPC .....	37
4.2.3.3. Diâmetro de partícula.....	39
4.2.3.4. Caracterização por espectroscopia de absorção no infravermelho .....	39
<b>CAPÍTULO V .....</b>	<b>40</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>40</b>
5.1. Validação do procedimento experimental .....	40
5.2. Polimerização convencional de estireno em emulsão em presença de bicarbonato de sódio (NaHCO <sub>3</sub> ) a 95 °C .....	42
5.3. Polimerização controlada em emulsão de estireno em presença de bicarbonato de sódio (NaHCO <sub>3</sub> ) a 95 °C .....	45
5.4. Comparação entre a polimerização convencional e a polimerização controlada ambas em presença de bicarbonato de sódio (NaHCO <sub>3</sub> ) a 95 °C.....	50
5.5. Polimerização controlada em emulsão de estireno em presença de bicarbonato de sódio (NaHCO <sub>3</sub> ) a 90 °C .....	53
5.6. Comparação entre a polimerização controlada em presença de bicarbonato de sódio (NaHCO <sub>3</sub> ) a 95 °C e a 90 °C .....	56
5.7. Polimerização controlada em emulsão de estireno com variação da concentração de bicarbonato de sódio (NaHCO <sub>3</sub> ) a 90 °C .....	58

5.8. Diâmetro de partícula .....	63
5.9. Análises de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT - IR) .....	65
<b>CAPÍTULO VI.....</b>	<b>70</b>
<b>6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>70</b>
6.1. Conclusões .....	70
6.2- Trabalhos futuros .....	71
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>72</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Equilíbrio dinâmico entre os radicais em propagação e as espécies dormentes (Fonte: Müller e Matyjaszewski, 2009). .....	13
Figura 2.2: Comparação entre uma FRP e uma LFRP ilustrando o comprimento da cadeia e o número de centros em crescimento nas três etapas da reação (Fonte: Prescott, 2003). ....	13
Figura 2.3: Fórmula estrutural do TEMPO (2,2,6,6, tetrametil-1-piperidiniloxi). .....	15
Figura 2.4: Estrutura do agente controlador SG1 (Fonte: Farcet et al., 2000). .....	16
Figura 2.5: Estrutura do surfactante (Baseado: Chern, 2006). .....	18
Figura 2.6: Micelas formadas pelo surfactante (Baseado: Chern, 2006). .....	20
Figura 5.1: Perfis de conversão <i>versus</i> tempo da polimerização convencional em emulsão de estireno a 60 °C. ....	41
Figura 5.2: Perfis de conversão <i>versus</i> tempo da polimerização convencional em emulsão de estireno a 95 °C em presença de NaHCO <sub>3</sub> e sem NaHCO <sub>3</sub> . ....	43
Figura 5.3: Perfil da massa molar numérica média <i>versus</i> conversão da polimerização convencional em emulsão de estireno a 95 °C na presença de NaHCO <sub>3</sub> e sem NaHCO <sub>3</sub> . ..	44
Figura 5.4: Perfil da polidispersidade <i>versus</i> conversão da polimerização convencional em emulsão de estireno a 95 °C na presença de NaHCO <sub>3</sub> e sem NaHCO <sub>3</sub> . .....	44
Figura 5.5: Perfil de conversão <i>versus</i> tempo da polimerização controlada com TEMPO em emulsão de estireno a 110 °C e uma razão [controlador]/[iniciador] = 1,2 sem adição de NaHCO <sub>3</sub> . .....	45

Figura 5.6: Perfil de conversão <i>versus</i> tempo da polimerização controlada com TEMPO em emulsão de estireno a 95 °C e uma razão [controlador]/[iniciador] = 0,6 sem adição de NaHCO <sub>3</sub> . .....	46
Figura 5.7: Perfis de conversão <i>versus</i> tempo da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 95 °C na presença de NaHCO <sub>3</sub> . .....	47
Figura 5.8: Equilíbrio dinâmico entre as cadeias ativas e as cadeias dormentes. (Adaptado do Ma et al., 2003a). .....	48
Figura 5.9: Perfil da massa molar numérica média <i>versus</i> conversão da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 95 °C na presença de NaHCO <sub>3</sub> . .....	49
Figura 5.10: Perfil da polidispersidade <i>versus</i> conversão da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 95 °C na presença de NaHCO <sub>3</sub> . .....	50
Figura 5.12: Efeito do TEMPO na massa molar numérica da polimerização em emulsão de estireno a 95 °C na presença de NaHCO <sub>3</sub> . .....	52
Figura 5.13: Efeito do TEMPO na polidispersidade da polimerização em emulsão de estireno a 95 °C na presença de NaHCO <sub>3</sub> . .....	53
Figura 5.14: Perfis de conversão <i>versus</i> tempo da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 90 °C na presença de NaHCO <sub>3</sub> . .....	54
Figura 5.15: Perfil da massa molar numérica média <i>versus</i> conversão da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 90 °C na presença de NaHCO <sub>3</sub> . .....	55
Figura 5.16: Perfil da polidispersidade <i>versus</i> conversão da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 90 °C na presença de NaHCO <sub>3</sub> . .....	55
Figura 5.17: Efeito da temperatura na conversão da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno na presença de NaHCO <sub>3</sub> . .....	57
Figura 5.18: Efeito da temperatura na massa molar numérica média polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno na presença de NaHCO <sub>3</sub> . .....	57

Figura 5.19: Efeito da temperatura no índice de polidispersidade da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno na presença de NaHCO <sub>3</sub> . .....	58
Figura 5.20: Efeito do NaHCO <sub>3</sub> na conversão da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 90 °C. ....	59
Figura 5.21: Efeito da NaHCO <sub>3</sub> na massa molar numérica média da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 90 °C. ....	62
Figura 5.22: Efeito da NaHCO <sub>3</sub> índice de polidispersidade da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 90 °C.....	62
Figura 5.23: Diâmetro de partícula para as polimerizações convencionais de estireno em emulsão na presença de NaHCO <sub>3</sub> a 90 e 95°C. ....	63
Figura 5.24: Diâmetro de partícula para a polimerização de estireno controlada por TEMPO em emulsão na presença de NaHCO <sub>3</sub> a 90 °C realizada por triplicata. ....	64
Figura 5.25: Diâmetro de partícula para as polimerizações de estireno controladas por TEMPO em emulsão com variação de NaHCO <sub>3</sub> a 90 °C. ....	65
Figura 5.26. Espectro FT-IR para padrão comercial Polymer Laboratories. ....	66
Figura 5.27. Estrutura do poliestireno com suas ligações. ....	67
Figura 5.28. Espectro FT-IR para a amostra de poliestireno obtida a 90 °C. ....	68
Figura 5.29. Espectro FT-IR para a amostra de poliestireno obtida a 95 °C. ....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Reagentes utilizados. ....	32
Tabela 5.1: Condições Operacionais Empregadas na Polimerização Convencional em Emulsão do Estireno. ....	41
Tabela 5.2: Condições Operacionais Empregadas na Polimerização Convencional em Emulsão do Estireno a 95 °C em presença de NaHCO <sub>3</sub> . ....	42
Tabela 5.3: Condições Operacionais Empregadas na Polimerização Controlada em Emulsão do Estireno a 95 °C. ....	47
Tabela 5.4: Condições Operacionais Empregadas na Polimerização Controlada em Emulsão do Estireno a 90 °C. ....	53
Tabela 5.5: Condições Operacionais Empregadas na Polimerização Controlada em Emulsão do Estireno a 90 °C variando a quantidade de bicarbonato de sódio (NaHCO <sub>3</sub> ). ....	59
Tabela 5.6: Principais bandas de absorção no FT – IR do poliestireno. ....	67
Tabela 5.7 Bandas de absorção no FT – IR das amostras de poliestireno. ....	69

## NOMENCLATURA

### LATINAS

$\alpha$	Constante.
$c_i$	Massa correspondente às moléculas de comprimento de cadeia i.
$C$	Agente controlador.
$[C]$	Concentração do agente controlador.
$f$	Fator de eficiência do iniciador.
$I$	Iniciador.
$[I]$	Concentração do iniciador.
$k_a$	Taxa de ativação.
$K_d$	Constante de decomposição do iniciador.
$k_{da}$	Taxa de desativação.
$K_p$	Constante de propagação.
$K_t$	Constante de terminação.
$K_{tc}$	Constante de terminação por combinação.
$K_{td}$	Constante de terminação por decomposição.
$M$	Monômero.
$[M]$	Concentração do monômero.
$M_i$	Massa molar das moléculas de comprimento de cadeia i.
$\overline{M}_n$	Massa molar numérica média.
$\overline{M}_v$	Massa molar viscosimétrica média.
$\overline{M}_w$	Massa molar mássica média.
$N_i$	Número de moléculas com massa $M_i$ .
$P_j$	Polímero formado com comprimento j.
$P_k$	Polímero formado com comprimento k.
$P_{j+k}$	Polímero formado com comprimento j+k.



$P_n^*$	Espécie ativa.
$P_n-X$	Espécie dormente.
$R_i^\bullet$	Radical livre com comprimento de cadeia i.
$[R^\bullet]$	Concentração de radicais livres.
$R-C$	Cadeias dormentes ou inativas.
$[R-C]$	Concentração de cadeias dormentes ou inativas.
$R_{i+1}^\bullet$	Radical livre com comprimento de cadeia i+1.
$R_{i+2}^\bullet$	Radical livre com comprimento de cadeia i+2.
$R_i$	Taxa de iniciação.
$R_j^\bullet$	Cadeia crescente de comprimento j.
$R_k^\bullet$	Cadeia crescente de comprimento k.
$R_p$	Taxa de propagação.
$R_t$	Taxa de terminação.
$w_i$	Fração mássica das moléculas de comprimento i.
$X$	Agente controlador.

## ABREVIações

ABS	Copolímero de acrilonitrila-estireno-butadieno.
Ac <sub>2</sub> O	Anidrido acético.
APS	Persulfato de amônio.
ATEMPO	4-Acetoxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi.
ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomo ou “Atom transfer radical polymerization”.
AIBN	2,2'-azo-bis- <i>iso</i> -butironitrila.
BESN	N-tert-butil-N-(1-tert-butil-2-etilsulfinil)-propil nitroxido.
BPO	Peróxido de benzoíla.
BTEMPO	4-Benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi

CMC	Concentração crítica micelar.
CSA	Ácido canforsulfônico.
DCP	Peróxido de dicumila.
DDPO	2,5-dimetil-2,5-difenolpirrolidin-1-oxil.
DEPN	N-tert-butil-N- (1-dietilfosfeno-2,2-dimetilpropil.
DLS	Técnica de espalhamento de luz dinâmico ou “ <i>Dynamic Laser Scattering</i> ”.
Dp	Diâmetro de partícula.
DPAA	Ácido difenil-acético.
DT	Polimerização via transferência degenerativa.
GPC	Cromatografia de permeação em gel ou “Gel permeation chromatography”.
FMPTS	2-fluoro-1-metilpiridinium p-toluenesulfonato.
FRP	Polimerização radical livre ou “Free Radical Polymerization”
FT - IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier “Fourier transform infrared spectroscopy”.
KPS	Persulfato de potássio.
LFRP	Polimerização via radical livre controlada ou “Living free radical polymerization”.
Mn	Malononitrilo.
NMRP	Polimerização via radical livre mediada por nitróxidos ou “Nitroxide mediated radical polymerization”.
NTOPS	Macroiniciador terminado em nitróxido.
OH-TEMPO	4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi.
PDI	Polidispersidade.
PVC	Poli(cloreto de vinila).
RAFT	Polimerização via transferência reversível por adição-fragmentação ou “Reversible addition-fragmentation transfer chain”.
SG1	N-tert-butil-N- (1-dietilfosfeno-2,2-dimetilpropil.
SBR	Estireno-butadieno.
SDBS	Dodecilbenzeno sulfonato de sódio.

SEM	“Scanning Electron Microscope”.
SPS	Persulfato de sódio.
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi.
TTOPS	Macroiniciador terminado em TEMPO.

# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Importância e justificativa da escolha do tema do projeto.

O desenvolvimento da polimerização controlada via radical livre (do inglês “Living Free Radical Polymerization”, LFRP) ampliou o campo da pesquisa no mundo dos polímeros. Isto se vê refletido em todas as publicações, que desde o descobrimento desta técnica, podem ser encontradas. A LFRP tem muito potencial na aplicação de produtos comerciais, já que é capaz de produzir polímeros com microestrutura altamente controlada, controlar a massa molar dos polímeros e produzir copolímeros em bloco puros (isto é, sem a contaminação do homopolímero), que é impossível de ser realizada com a polimerização via radical livre convencional.

A polimerização controlada via radical livre abrange um conjunto de técnicas, das quais as mais importantes são polimerização por transferência reversível de cadeia de adição-fragmentação (RAFT), polimerização radicalar por transferência de átomo catalisada por metal (ATRP) e polimerização mediada por nitróxido (NMRP). Estas técnicas oferecem vantagens e desvantagens dependendo da aplicação e dos objetivos esperados. Por exemplo, do ponto de vista industrial, a técnica NMRP apresenta vantagens como simplicidade da cinética e a não utilização de complexos de metais, empregados principalmente na polimerização ATRP, nem compostos tiocarbonílicos (como, por exemplo, ditioésteres, tritioarbonatos) utilizados na polimerização RAFT, que afetam o látex final obtido e geram características como coloração e odor, sendo necessários processos adicionais de purificação do látex, que são industrialmente indesejáveis.

Ultimamente tem havido um maior interesse em adaptar a polimerização controlada em sistemas heterogêneos, que empregam água como fase dispersa, o que seria importante para realizar processos em grande escala, devido às razões econômicas e ambientais. Polimerização em emulsão, polimerização em solução e polimerização em miniemulsão são os principais processos heterogêneos estudados.

Dos sistemas heterogêneos, o que tem sido amplamente estudado e é a rota mais promissora para conduzir processos industriais é a emulsão. Este sistema, além de ser econômico e poder ser aplicado com poucas alterações das atuais instalações industriais que realizam polimerização via radical livre, fornece numerosas vantagens como a eficiente transferência térmica, facilidade de mistura, flexibilidade no processo industrial e o fácil transporte e tratamento do látex produzido, devido à baixa viscosidade com que trabalha o sistema (porque as partículas são suspensas em água). Além disso, a emulsão apresenta vantagens em relação aos outros sistemas, pois o processo em solução utiliza solventes orgânicos, que além de não ser ideal sob o ponto de vista ambiental e da saúde, necessita de uma operação unitária a mais para a retirada do solvente no final da reação; e o processo em miniemulsão apesar de usar água como meio de reação, necessita de um estágio de homogeneização para a redução do tamanho das gotas de monômero antes da alimentação no reator.

Pelo mencionado anteriormente, a polimerização em emulsão é uma das melhores alternativas para a produção de polímeros em grande escala. Por outro lado, a técnica NMRP seria uma ótima alternativa para a produção em nível industrial de polímeros controlados, em função da simplicidade da sua técnica, entretanto atualmente a aplicação industrial desta técnica é limitada, devido a alguns desafios que devem ser solucionados.

A polimerização NMRP geralmente utiliza agentes controladores como, por exemplo, o TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil), que é um nitróxido que requer o emprego de altas temperaturas (ao redor de 120 °C ou maiores) para seu desenvolvimento. A temperaturas elevadas, como as superiores à temperatura de ebulição da água, um sistema em emulsão pode se tornar instável trazendo problemas durante a polimerização. Por outro lado as altas temperaturas favoreceriam a iniciação térmica em alguns monômeros, como o estireno, ação que pode iniciar a polimerização nas gotas do

monômero e à conseqüente instabilidade do látex. Além disso, trabalhar a altas temperaturas acarretaria um maior custo de energia e faria necessário um sistema pressurizado para evitar a evaporação da fase aquosa. O uso de sistemas pressurizados com o controlador TEMPO também não seria uma solução ideal, pois a pressurização do reator também aumentaria o custo geral de operação em larga escala.

Existem trabalhos promissores nesta área, que buscam a criação de novos controladores, que permitiam a operação do sistema a temperaturas inferiores a 100 °C: o DEPN ou SG1 (N-tert-butil-N- (1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil)) é um deles. Entretanto, atualmente este nitróxido é pouco comercializado e apresenta altos preços, o que encareceria muito o processo industrial.

Aos problemas da temperatura são adicionados os longos tempos de reação, que são obtidos na polimerização controlada e em emulsão, fazendo esta técnica inviável em nível industrial. Apesar destas dificuldades, na literatura é possível encontrar trabalhos que mostram a polimerização mediada por nitróxido acontecendo em sistemas heterogêneos (Bom et al., 1997; Marestin et al., 1998; Cao et al., 2001; Cunningham et al., 2006), como será detalhado no capítulo 3.

Na literatura muitos aditivos foram usados com o objetivo de aumentar a velocidade de reação e de melhorar a estabilidade do sistema, entretanto, não existe trabalho em literatura que mostrou ser possível (mesmo com a adição de diversos tipos diferentes de aditivos) a polimerização controlada por TEMPO e em emulsão a temperatura inferior a 100 °C.

Neste estudo, é proposta uma metodologia que permite obter poliestireno com características controladas, como baixo valor de polidispersidade e um crescimento linear da massa molar com a conversão, mediante uma polimerização em emulsão a temperatura inferior a 100 °C utilizando como controlador TEMPO num reator não pressurizado. Sendo assim, essa dissertação é um trabalho inédito e um aporte muito importante para a indústria dos polímeros, tanto no país como no mundo, já que mudaria a idéia de que a polimerização controlada por TEMPO não acontece com sucesso a temperaturas menores que 120 °C e

com condições operacionais similares a uma polimerização convencional, que é o processo industrial mais usado atualmente.

## **1.2 Objetivos**

O objetivo deste trabalho é o estudo em nível experimental da polimerização via radical livre controlada do estireno através da polimerização radicalar mediada por nitróxido (NMRP) a temperaturas inferiores a 100 °C. É utilizado como controlador o TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi) e o persulfato de potássio (KPS) como iniciador. Os resultados são analisados em termos de conversão e propriedades do polímero como massa molar média, polidispersidade, tamanho da partícula e distribuição de tamanho da partícula.

## **1.3 Estrutura da dissertação**

A estrutura desta dissertação foi organizada da seguinte forma:

No capítulo 1 é apresentada uma introdução sobre o assunto, mostrando a importância e a justificativa da escolha do tema do projeto. Os objetivos principais desta pesquisa também são apresentados neste capítulo.

No capítulo 2 apresenta-se um breve resumo sobre os conceitos gerais do projeto. Temas como polimerização, massas molares, polimerização controlada e polimerização em emulsão são definidos e explicados neste capítulo.

No capítulo 3 é mostrada uma revisão bibliográfica dando ênfase aos resultados obtidos na polimerização controlada por nitróxido e aplicada em emulsão e miniemulsão, com o objetivo de obter curtos tempos de reação e a baixas temperaturas de reação.

Os materiais, equipamentos e métodos utilizados bem como uma pequena descrição de cada procedimento experimental realizado são apresentados no capítulo 4.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos da polimerização controlada por TEMPO de estireno em emulsão a baixas temperaturas e das técnicas analíticas como: GPC (Cromatografia de Permeação em Gel) e análises de espectroscopia de absorção no infravermelho (FT - IR).

Finalmente, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões obtidas em cada capítulo e as sugestões para trabalhos futuros.



## CAPÍTULO II

### 2. CONCEITOS GERAIS SOBRE POLÍMEROS

Neste capítulo, serão abordados alguns conceitos básicos sobre polímeros, que auxiliarão na compreensão deste trabalho.

#### 2.1. Conceitos primários

Os *polímeros* são cadeias de moléculas formadas pela união de um grande número de unidades repetitivas, denominadas *monômeros*. Nas *reações de polimerização* os monômeros se combinam entre si pela ação de um agente externo (iniciador, temperatura, etc.) para obter cadeias de polímero que podem conter centenas, milhares ou dezenas de milhares de moléculas de monômeros. As massas molares médias das cadeias poliméricas são elevadas, na ordem de  $10^3$  a  $10^7$  g/mol (Odian, 2004).

O número de unidades repetitivas de uma molécula do polímero é definido como *grau de polimerização*. Esta definição somente é utilizada para polímeros que têm unidades de repetição regularmente identificáveis (Rudin, 1999).

#### 2.2. Massa molar

Como ao final de cada polimerização são obtidas cadeias de comprimentos diferentes, já que é o resultado da adição de monômeros às cadeias geradas na etapa da iniciação, pode-se encontrar uma distribuição de comprimentos de cadeia com o que se

poderá definir uma distribuição de massas molares do polímero formado. As principais medidas da massa molar média do polímero são:

$\overline{M}_n$  – Massa Molar Numérica Média

$$\overline{M}_n = \frac{\text{Massa total de polímero}}{\text{Número total de mols de moléculas de Polímero}} \quad (1)$$

$\overline{M}_w$  – Massa Molar Mássica ou Ponderal Média

$$\overline{M}_w = \frac{\sum(c_i * M_i)}{\text{Massa Total}} = \sum(w_i * M_i) \quad (2)$$

No qual:

$c_i$ : Massa correspondente às moléculas de comprimento de cadeia  $i$

$M_i$ : Massa molar das moléculas de comprimento de cadeia  $i$

$w_i$ : Fração mássica das moléculas de comprimento  $i$

$\overline{M}_v$  – Massa Molar Média Viscosimétrica

$$\overline{M}_v = [\sum(w_i * M_i^\alpha)]^{\frac{1}{\alpha}} = \left[ \frac{\sum N_i * M_i^{\alpha+1}}{N_i * M_i} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (3)$$

No qual: “ $\alpha$ ” é uma constante que depende do volume hidrodinâmico do polímero, do volume efetivo da molécula, do polímero dissolvido em solução e varia de acordo com o polímero, o solvente e a temperatura. Quando a constante  $\alpha$  é igual a 1, são iguais a massa

molar viscosimétrica média ( $\overline{M}_v$ ) e a massa molar mássica média ( $\overline{M}_w$ ). Para a maioria dos polímeros  $\alpha$  está na faixa de 0,5 - 0,9, o que torna  $\overline{M}_v$  inferior a  $\overline{M}_w$  ( $\overline{M}_v < \overline{M}_w$ ).

A relação das massas molares  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  é útil como uma medida da polidispersidade de um polímero. A razão  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1$  indica um polímero perfeitamente monodisperso.

### 2.3. Polimerização via radical livre

Um dos processos mais importantes comercialmente para produzir polímeros de alta massa molar é a polimerização via radical livre (do inglês *Free Radical Polymerization*, FRP). Este é um processo relativamente fácil de executar em uma planta industrial, podendo ser aplicado a quase todos os monômeros sob condições moderadas de reação, além de permitir o trabalho em uma ampla faixa de temperatura, ser tolerante às impurezas e à água (Zetterlund et al., 2008). Outra vantagem da FRP é a possibilidade utilizá-la em processos de copolimerização, em função da FRP poder sintetizar uma grande variedade de monômeros.

A polimerização via radical livre trabalha similarmente a um mecanismo de crescimento em cadeia, no qual ocorre uma adição sequencial de monômeros a um centro ativo, também chamado radical livre. Quando é iniciada uma cadeia de polímero, o radical aumenta seu tamanho rapidamente e a cadeia polimérica cresce à medida que a reação avança.

A polimerização via radical livre tem como limitação ou desvantagem principal o fato de existir um controle muito limitado das propriedades finais do polímero, já que é difícil controlar a taxa global de polimerização, e conseqüentemente, as massas molares, a arquitetura molecular e a produção de copolímeros de dois ou três blocos (Matyjaszewski e Spanswick, 2005).

### 2.3.1. Mecanismo da polimerização via radical livre

A polimerização via radical livre tem um mecanismo que pertence à classe de reações em cadeia. As reações em cadeia são caracterizadas pela rápida adição de monômeros a um centro ativo no final da cadeia. A concentração dos centros ativos presentes no sistema é muito baixa ( $10^{-5}$  -  $10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup>), a taxa de adição é muito alta ( $10^3$  -  $10^4$  unidades por segundo) e o tempo de crescimento da cadeia (tempo entre o início e a terminação de uma cadeia) é bastante curto (0,1 - 10 s), em relação ao tempo total de reação, que pode ser da ordem de várias horas (Van Herk, 2005).

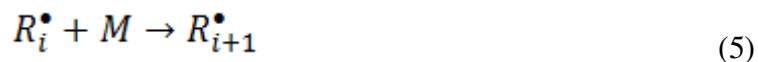
Durante a FRP ocorre uma série de eventos dos quais resulta a formação de uma cadeia de polímero morto. São os principais: iniciação, propagação e rescisão ou terminação.

A iniciação é uma consequência direta da geração de uma espécie altamente ativa,  $R_i^\bullet$ , sob a influência de calor, luz, radiação, etc. Nesta etapa, o iniciador se decompõe formando dois (ou mais) radicais livres:



No qual: I é o iniciador,  $R_i^\bullet$  é o radical livre gerado e  $k_d$  é a constante cinética da taxa de decomposição do iniciador.

O radical livre gerado na equação 4,  $R_i^\bullet$ , é adicionado a uma molécula do monômero vinílico, M, abrindo sua ligação e simultaneamente gerando um novo centro reativo,  $R_{i+1}^\bullet$ , de maior tamanho e do mesmo tipo:



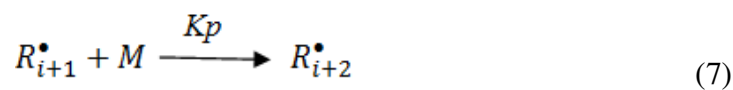
A taxa de iniciação é expressa da seguinte forma:

$$R_i = 2 * f * k_d * [I] \quad (6)$$

No qual:  $f$  é um fator de eficiência do iniciador,  $k_d$  é a constante da taxa de decomposição do iniciador e  $[I]$  é a concentração do iniciador.

Quanto maior é a taxa de iniciação, maior é o número de moléculas de polímero formado. Se a taxa de iniciação é elevada, o sistema reacional vai conter uma boa quantidade de radicais livres, os quais vão reagir com as moléculas de monômero que serão divididas entre um maior número de radicais, gerando um polímero com menor massa molar (Gonçalvez, 2006).

Na propagação, ao novo centro reativo  $R_{i+1}^*$  se adicionam outras moléculas do monômero, M. O processo é repetido ao longo da reação, sendo deslocado o centro reativo ao final da cadeia em crescimento em cada adição.



A taxa de propagação é expressa da seguinte forma:

$$R_p = k_p * [M] * [R_{i+1}^*] \quad (8)$$

Onde:  $k_p$  é a constante da taxa de propagação,  $[M]$  é a concentração do monômero e  $R_{i+1}^*$  é a concentração total de radicais livres.

Na terminação o centro reativo desaparece e o crescimento da cadeia é interrompido. A terminação da cadeia reativa é produzida por algum mecanismo que depende do tipo do centro reativo (radical, cátion, ou ânion), da natureza do monômero e das condições da polimerização (Chanda, 2006).

A terminação pode ocorrer por meio de dois tipos de reações:

(a) Por combinação, no qual dois radicais dão forma a uma nova ligação, conectando duas cadeias em crescimento para formar uma cadeia morta, sem centro ativo, com um comprimento igual à soma dos comprimentos das cadeias ligadas.



No qual:  $R_j^\bullet$  e  $R_k^\bullet$  são cadeias crescentes de comprimento j e k respectivamente, e  $P_{j+k}$  é o polímero formado com comprimento j+k.

(b) Por desproporcionamento, no qual um radical abstrai um elétron desemparelhado da extremidade de uma cadeia em crescimento, convertendo-as em cadeias mortas, uma com uma dupla ligação e uma com uma extremidade da cadeia saturada.



No qual:  $R_j^\bullet$  e  $R_k^\bullet$  são cadeias crescentes de comprimento j e k respectivamente, e  $P_j$  e  $P_k$  são polímeros formado com comprimento j e k respectivamente.

A taxa global de terminação,  $R_t$  é a soma das taxa reações anteriores, sendo  $k_t = k_{tc} + k_{td}$

$$R_t = k_t * [R^\bullet]^2 \quad (11)$$

Onde:  $k_t$  é a constante da taxa de terminação e  $[R^\bullet]$  é a concentração de radicais livres (Van Herk, 2005).

## 2.4. Polimerização controlada via radical livre

A polimerização controlada via radical livre (do inglês *Living Free Radical Polymerization*, LFRP) tem recebido cada vez mais atenção como uma técnica para produção de polímeros com microestrutura altamente controlada. Com a LFRP, polímeros com distribuições de massas molares estreitas podem ser obtidos, com polidispersidade muito próxima de 1, diferentes arquiteturas macromoleculares e copolímeros em bloco. No caso dos copolímeros em bloco, quando o primeiro monômero é agregado ao sistema, entra em contato com o agente controlador, convertendo-se numa espécie dormente capaz de voltar a sua atividade. Desta forma quando o segundo monômero é adicionado, e devido ao lento crescimento que levam as cadeias, vai se produzir o copolímero (Prescott, 2003).

Para realizar uma polimerização controlada é preciso manter uma baixa concentração dos radicais em crescimento no sistema reacional. Este requisito é obtido devido aos radicais se encontrarem envolvidos em um processo de ativação/desativação denominado Equilíbrio Dinâmico (Gretza et al., 1994; Müller e Matyjaszewski, 2009). O princípio fundamental de todos os sistemas LFRP é um equilíbrio dinâmico entre os radicais em propagação ( $--Pn^*$ ) e as espécies dormentes ( $---Pn-X$ ), ver Figura 2.1 (Goto e Fukuda, 2004). Os radicais gerados são rapidamente envoltos em um processo de desativação (com uma taxa de desativação,  $k_{da}$ ) por um agente X (que pode ser um radical estável, por exemplo, um radical nítróximo) e desta forma a captura das cadeias em crescimento por parte do agente reduz a concentração de radicais a tal ponto que a terminação por combinação e por transferência de cadeia sejam mínimas. As espécies dormentes ou desativadas são posteriormente ativadas (com uma taxa de ativação) e voltam a formar os centros de crescimento das cadeias poliméricas. Os radicais podem ser propagados pela adição de monômero (com uma taxa  $k_p$ ) ou também podem ser terminados (com uma taxa  $k_t$ ) (Braunecker e Matyjaszewski, 2007).

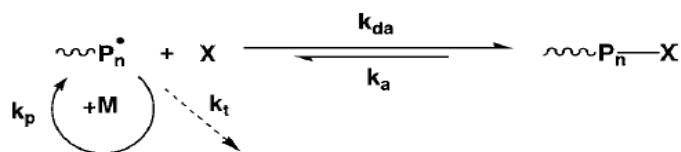


Figura 2.1: Equilíbrio dinâmico entre os radicais em propagação e as espécies dormentes (Fonte: Müller e Matyjaszewski, 2009).

Como resultado, são produzidas cadeias de uma forma mais uniforme que na reação convencional de radicais livres, como é ilustrado na Figura 2.2. Desta forma as cadeias crescem de forma homogênea durante a reação, obtendo uma distribuição de massas molares estreita

Para determinar a polimerização controlada é comum utilizar um gráfico de massa molar numérica ( $M_n$ ) vs Conversão. O resultado deste gráfico deve ser uma linha reta demonstrando o aumento linear a partir da origem da massa molar com a conversão.

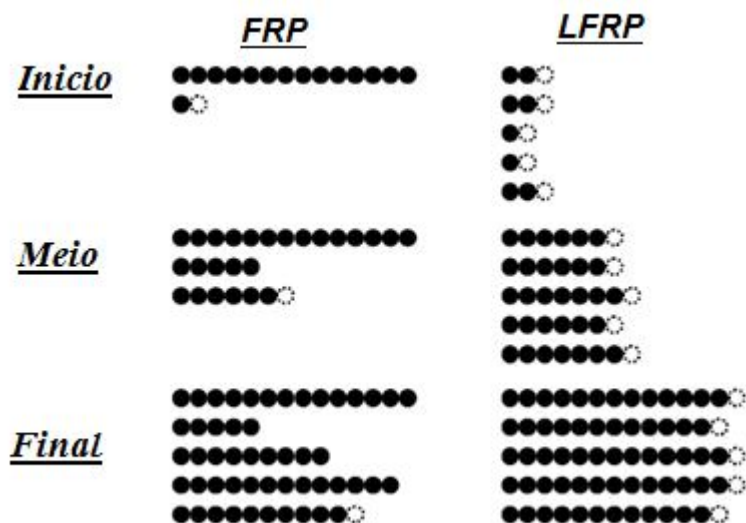


Figura 2.2: Comparação entre uma FRP e uma LFRP ilustrando o comprimento da cadeia e o número de centros em crescimento nas três etapas da reação (Fonte: Prescott, 2003).



Em LFRP há diferentes mecanismos que utilizam diferentes agentes capturadores de radicais livres, formando diferentes processos como: polimerização radicalar mediada por nitróxido (NMRP), polimerização radicalar por transferência de átomo de metal catalisado (ATRP), polimerização via transferência degenerativa (DT) e polimerização por transferência de cadeia reversível de adição-fragmentação (RAFT). A diferença entre os processos NMRP, ATRP e RAFT se deve ao mecanismo e à química do processo de equilíbrio entre as espécies dormentes e às espécies radicalares em crescimento (Matyjaszewski, 2000).

## 2.5. Polimerização controlada mediada por nitróxido

A polimerização controlada via radical livre mediada por nitróxido (NMRP) é a mais antiga técnica e um dos mais efetivos e versáteis processos de polimerização controlada (Zetterlund e Okubo, 2007). O princípio básico desse processo consiste em introduzir no sistema reacional um radical nitróxido (conhecido também como, radical persistente ou agente controlador), capaz de transformar as cadeias em crescimento em espécies que se propagam de maneira reversível, como é mostrado na equação 12.



No qual:  $R^*$  representa as cadeias em propagação (ativas),  $C$  representa o agente controlador,  $R-C$  representa a concentração de cadeias dormentes, ou seja, que estão temporariamente inativas.

A reação anterior conduz a dois efeitos: (i) reduz-se de forma significativa a concentração de cadeias ativas, fazendo com que a terminação seja quase negligenciável e (ii) cada cadeia cresce em períodos alternantes regulares, nos quais as cadeias são ora ativas e ora dormentes. Durante os períodos ativos, as cadeias têm a possibilidade de adicionar somente um número limitado de monômero antes de se tornarem novamente reversivelmente inativas. Como resultado, todas as cadeias crescem em uma mesma taxa

durante toda a duração do processo de polimerização, levando a um comprimento de cadeia muito uniforme no final da polimerização. Além disso, é possível um controle do grupo final da cadeia e também a obtenção de copolímeros em bloco sintetizados na forma pura, isto é, sem a contaminação dos respectivos homopolímeros.

Um dos radicais nitróxido mais utilizados em NMRP é o agente TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi), por ter estabilidade, baixo custo e por ser disponível em quantidades comerciais. A Figura 2.3 mostra a fórmula estrutural do TEMPO.

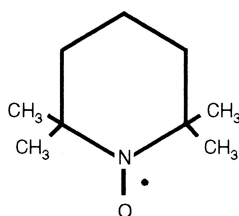


Figura 2.3: Fórmula estrutural do TEMPO (2,2,6,6, tetrametil-1-piperidiniloxi).

O agente TEMPO, no entanto, apresenta a desvantagem de requerer o emprego de altas temperaturas (superiores a 100 °C), para que a polimerização aconteça de forma controlada. Em temperaturas mais baixas, os agentes controladores como o TEMPO têm sido empregados como inibidores da polimerização via radical livre convencional (por exemplo, na polimerização do estireno, metacrilato de metila e acrilonitrila a 60 °C com iniciadores AIBN (2,2'-azo-bis-*iso*-butironitrila) e BPO (peróxido de benzoíla) (Bevington et al., 2003). Outra desvantagem do agente TEMPO é que ele não é adequado para a polimerização de muitos tipos de monômero, já que somente é eficiente para polimerizações e copolimerizações de estireno e não tem sido usado com sucesso nas polimerizações de metacrilatos e outros monômeros polares (Fukuda et al., 1996 e Hawker et al., 1996). Recentemente se tem buscado alternativas para solucionar esse problema, exemplos são vistos nos artigos de Georges et al., (2004), e Debuigne et al., (2006), que mostram a polimerização do acrilato de butila com TEMPO na presença de aditivos.

Um novo agente controlador denominado SG1 e/ou DEP, N-tert-butil-N- (1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil) também tem sido utilizado ultimamente como radical nitróxido em NMRP. Esse agente controlador, ao contrário do TEMPO, permite a operação em temperaturas inferiores a 100 °C e é adequado para a polimerização de outros monômeros além do estireno. A operação em temperaturas abaixo de 100 °C é interessante em polimerizações que empregam sistemas aquosos como emulsão e miniemulsão e, além de evitar a instabilidade do látex, implica em uma redução de custo do processo. A fórmula estrutural do SG1 é mostrada na Figura 2.4.

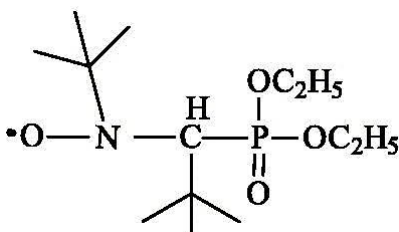


Figura 2.4: Estrutura do agente controlador SG1 (Fonte: Farcet et al., 2000).

Entre tanto este tipo e controladores ainda é muito caro e não está disponível em quantidades comerciais.

## 2.6. Polimerização em emulsão

A LFRP tem sido desenvolvida amplamente em sistemas homogêneos como, por exemplo, a polimerização em massa e a polimerização em solução, mas ambas técnicas têm a desvantagem de não ocorrer em meio aquoso, o que seria muito favorável para aplicações industriais, em função do menor impacto ambiental, do menor custo no processo e das boas considerações técnicas como, por exemplo, maior facilidade na troca de calor e facilidade na mistura. Estas vantagens podem ser vistas nos sistemas heterogêneos, tais como, a emulsão, miniemulsão, suspensão, dispersão e micro-emulsão.

A polimerização em emulsão é uma técnica de grande importância para a produção comercial de vários polímeros. Atualmente, a maioria das borrachas sintéticas, por exemplo, as borrachas de estireno-butadieno (SBR) e borrachas de poli(cloropreno), uma grande parte dos plásticos como o copolímero de acrilonitrila-estireno-butadieno (ABS), poli(cloreto de vinila) (PVC), politetrafluoretileno (Teflon) e todos os revestimentos à base de água como as tintas vinílicas e acrílicas, os revestimentos para papel, adesivos, etc., são produzidos via polimerização em emulsão (Guyot et al., 2002).

O produto da polimerização em emulsão, conhecido como látex, em muitos casos pode ser usado diretamente sem precisar de separações ou outros tratamentos de purificação, por exemplo, em aplicações como adesivos e tintas (Save et al., 2006).

### **2.6.1. Componentes da polimerização em emulsão**

Quatro são os componentes principais utilizados em uma polimerização em emulsão: monômero(s) hidrofóbico ou de baixa solubilidade em água, água como meio disperso, surfactante ou emulsificante e iniciador solúvel em água (Qiu et al., 2001).

O meio disperso é a fase contínua do sistema e embora seja inerte, atua para manter uma baixa viscosidade e permite uma boa transferência de calor, além de ser o meio de troca dinâmica de tensoativo entre as fases envolvidas. A água também atua como meio de transferência do monômero das gotas às micelas, lugar de decomposição do iniciador e formação do polímero (Lovell e El-Aasser, 1997). A qualidade da água utilizada na polimerização em emulsão é importante. Água deionizada deve ser utilizada, pois a presença de íons estranhos ou concentrações descontroladas de íons podem interferir com o processo de iniciação e ação do emulsificante (Odian, 2004).

O surfactante (também chamado emulsificante) é uma substância que tem um papel fundamental na polimerização, já que estabiliza as gotas de monômero em forma de emulsão, serve como local para a nucleação das partículas e formação das micelas,

solubiliza o monômero dentro das micelas formadas e estabiliza as partículas de látex formado (Lovell e El-Aasser, 1997). O surfactante possui dois segmentos, um segmento hidrofílico (que tem afinidade com a água) e outro hidrofóbico (que não tem afinidade com a água), representado na Figura 2.5. Surfactantes aniônicos (como o dodecil sulfato de sódio), surfactantes catiônicos (como o brometo de cetiltrimetilamônio) e surfactantes não iônicos têm sido utilizados no laboratório e na indústria para realizar emulsões. Diferentes tipos de surfactantes podem ser utilizados no mesmo processo para prover uma melhor estabilidade (Anderson e Daniels, 2003).

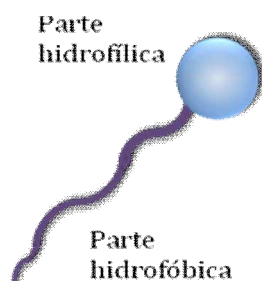


Figura 2.5: Estrutura do surfactante (Baseado: Chern, 2006).

O iniciador tem a função da nucleação das partículas e de proporcionar um fluxo contínuo de radicais ao longo da reação. Os iniciadores mais comuns utilizados e solúveis em água são os sais inorgânicos do ácido persulfúrico como persulfato de potássio ou KPS ( $K_2S_2O_8$ ), persulfato de sódio ou SPS ( $Na_2S_2O_8$ ) e persulfato de amônio ou APS ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ), que se dissociam em dois ânions radicais de sulfato que podem iniciar a polimerização. O iniciador redox, que geralmente é uma mistura de um agente oxidante e um agente redutor cujas reações geram radicais (como persulfato-bissulfito), é útil para a polimerização em baixas temperaturas. Iniciadores solúveis em óleo são usados também na polimerização em emulsão, a fim de controlar a morfologia das partículas e reações dentro das partículas, e para reduzir o monômero residual no final da polimerização (Lovell e El-Aasser, 1997).

O monômero mais comumente utilizado no estudo da polimerização em emulsão é o estireno. Quando um monômero pouco solúvel em água, como o estireno, é adicionado a um reator contendo água e emulsificante, vai se dissolver na fase aquosa e se dispersar em forma de gotas de monômero, sendo que essas gotas são estabilizadas por moléculas de emulsificante adsorvidas em sua superfície. O diâmetro das gotas de monômero está na faixa de 1000 a 10000 nm, que é um tamanho maior que as micelas formadas. Por outro lado, a concentração das micelas está em torno de  $10^{17}$  a  $10^{18}$  micelas/mL e para as gotas de monômero tem-se  $10^{10}$  a  $10^{11}$  gotas/mL, o que torna a área total das micelas maior por mais de duas ordens de magnitude do que a área das gotas de monômero.

### **2.6.2. Mecanismos de formação do polímero**

A polimerização em emulsão pode ser dividida em três intervalos:

- Intervalo I - Nucleação de Partícula: As partículas são formadas por um ou uma combinação dos seguintes mecanismos: nucleação micelar, nucleação homogênea, nucleação coagulativa e nucleação nas gotas de monômero (Penlidis, 1999). Esses mecanismos dependem da natureza dos ingredientes (solubilidade em água dos monômeros) e níveis dos componentes (como emulsificante) empregados, os quais serão brevemente descritos a seguir. No caso do sistema no qual o monômero é estireno, que é pouco solúvel na água, e trabalhando com concentração do emulsificante acima da concentração micelar crítica (CMC), a nucleação micelar é o processo que vai prevalecer neste primeiro intervalo.

A nucleação micelar é uma teoria proposta por Harkins em 1947 e consiste na polimerização acontecendo no interior das micelas, que funcionam como local de encontro do monômero orgânico e o iniciador solúvel em água. A nucleação micelar pode ser dividida em três estágios. Na primeira etapa, qualquer surfactante adicionado após a CMC irá se associar em agregados chamados micelas. Os núcleos das micelas são hidrofóbicos (Figura 2.6). Por outro lado, os radicais gerados a partir do iniciador crescem, reagindo com

o monômero, até adquirirem certa propriedade tensoativa que lhes permita entrar nas micelas com monômero, inchando-as e formando partículas de polímero. À medida que a polimerização avança, mais e mais emulsificante é requerido para manter as partículas de polímero estáveis no meio, sendo que a primeira fase termina com a desintegração das micelas. Esta etapa define o número de partículas.

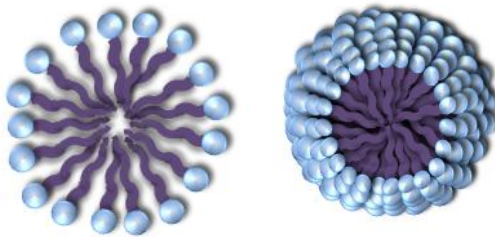


Figura 2.6: Micelas formadas pelo surfactante (Baseado: Chern, 2006).

- Intervalo II - Crescimento da Partícula após o Término da Nucleação: no qual as sementes produzidas irão crescer pela adição de ingredientes como monômero, emulsificante, agentes de transferência de cadeia, etc., por meio de reação. O intervalo II termina quando todas as gotas de monômero são consumidas.
- Intervalo III – Consumo do monômero no interior das Partículas: Devido à contínua redução na concentração de monômeros no interior das partículas, a velocidade de polimerização diminui nesta última fase. A polimerização se completa quando todo o monômero restante na partícula é consumido ou quando certa conversão é atingida. A conversão que marca o desaparecimento das gotas de monômero é denominada conversão crítica.

## **CAPÍTULO III**

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA POLIMERIZAÇÃO CONTROLADA MEDIADA POR NITRÓXIDO**

#### **3.1. Polimerização controlada mediada por nitróxido**

Desde a aparição da NMRP, quando foi utilizado um nitróxido como radical livre estável para reagir com uma cadeia polimérica em crescimento (Solomon et al., 1986), têm sido aplicadas diversas e numerosas variações da técnica com o objetivo de melhorar as condições e limitações que impedem sua satisfatória aplicação industrial. Altas temperaturas de reação, grandes tempos de reação e uma aplicação limitada a estireno e acrilatos são os principais desafios que têm sido estudados para fazer da polimerização mediada por nitróxido uma técnica viável e comercialmente disponível (Destarac, 2010).

##### **3.1.1. Técnicas para aumentar a taxa de polimerização em NMRP**

Observa-se na literatura que os tempos de reação obtidos para uma polimerização de estireno utilizando TEMPO como agente controlador e BPO como iniciador foram da ordem de 70 h para uma relação TEMPO/BPO=1,2 (Georges et al., 1993). Conversão de 90%, polidispersidades de 1,2 e um crescimento linear da massa molar com a conversão foram as características do polímero obtido. Longos tempos de reação para uma polimerização comercial não são economicamente atrativos. Desta forma, um objetivo dos pesquisadores que atuam na área da NMRP foi diminuir os tempos de reação ou melhorar a taxa de polimerização. A literatura mostra que a adição de aditivos à reação de polimerização apresentou bons resultados na diminuição dos tempos de reação. Um dos



primeiros aditivos utilizados foi o ácido canforsulfônico (CSA) (Georges et al., 1994) adicionado a um sistema composto por estireno, BPO e TEMPO a 135 °C. Naquele trabalho observou-se que adicionando uma solução 0,027 M de CSA atinge-se, num tempo de reação de 5,5 h, uma conversão de 92% e uma polidispersidade de 1,38. Além disso, se observou um comportamento diretamente proporcional da concentração de CSA com a massa molar, a conversão e a polidispersidade. Resultados similares foram obtidos no ano 2005 quando foi utilizado o CSA para a polimerização de estireno em massa e em dispersão (Oh et al., 2005).

Em 1995, foi publicado um estudo sobre a adição de CSA e de um novo aditivo chamado 2-fluoro-1-metilpiridinium p-toluenesulfonato (FMPTS) (Odell et al., 1995). Polimerizações em massa de estireno a 125 °C iniciadas por BPO em presença de CSA e de FMPTS foram realizadas para ver o efeito que os aditivos têm sobre a taxa de reação. Adicionando-se a mesma concentração dos aditivos, foi obtida uma maior taxa de polimerização com FMPTS, sem um aumento na polidispersidade do polímero. A razão principal deste resultado foi que o FMPTS, similar ao CSA, diminui a concentração do TEMPO devido ao fato do tempo de meia vida do TEMPO diminuir na presença do aditivo. O efeito da temperatura também foi estudado, concluindo-se que quanto maiores a temperatura utilizada, maiores taxas de reação foram obtidas.

A literatura também mostra que a utilização de peróxido de dicumila (DCP) como iniciador para melhorar a taxa de polimerização do estireno a 120 °C também foi estudada (Greszta e Matyjaszewski, 1997). O DCP é um iniciador disponível comercialmente que tem um tempo longo de meia vida, o que vai fazer com que o iniciador seja dissociado lentamente, consumindo o TEMPO em excesso presente no sistema. Tempos de conversão de até 8 h, crescimento linear da massa molar com a conversão e valores de polidispersidades menores a 1,5 foram as principais características da reação. Variações ao procedimento foram aplicadas como a adição de outros iniciadores como fonte de radicais disponíveis para reagir com o TEMPO. O AIBN (2,2'-azo-bis-iso-butironitrila) e o BPO foram adicionados com e sem DCP. Com o sistema BPO/DCP foram obtidos melhores valores de polidispersidade (menores que 1,3).

O anidrido acético ((CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O ou Ac<sub>2</sub>O) também foi utilizado em trabalhos da literatura como aditivo para diminuir o tempo da polimerização controlada do estireno mediada por nitróxido a 125 °C (Malmström et al., 1997). As relações molares de Ac<sub>2</sub>O/iniciador utilizadas foram 0,1, 1, 2, 5,1, 10,2 e 20,4. Observa-se que uma conversão maior que 80% foi atingida depois de 5 horas de reação quando uma relação molar de 1 foi utilizada. Não foi observada uma maior aceleração com a adição de Ac<sub>2</sub>O acima de uma relação molar de 1, mas uma forte diminuição da taxa de polimerização foi observada quando a relação baixou a 0,1. Além disso, observou-se que um aumento da quantidade de Ac<sub>2</sub>O não afeta o valor de polidispersidade.

Outro aditivo utilizado para aumentar o valor da taxa de polimerização é o malononitrilo (Mn) (Jianying et al., 2005). Foram utilizados diferentes tipos de aditivos para a polimerização do estireno com TEMPO (como agente controlador) e BPO (como iniciador), mas com o aditivo Mn obtiveram-se os melhores resultados. Com este aditivo se observou que em todas as relações molares Mn/TEMPO a taxa de reação foi acelerada, mas com um valor da relação Mn/TEMPO de 4,0 a reação apresentou as melhores características, já que em apenas 1 h de reação, e a 125 °C, foram atingidas uma conversão de 71% e uma polidispersidade de 1,26. O efeito da temperatura foi estudado e se determinou que um aumento de temperatura favorece a aceleração da taxa de reação. A polimerização mediada por TEMPO foi testada a uma temperatura menor (110 °C), mas uma conversão de 49% e uma polidispersidade de 1,45 foram obtidas, o que não se mostrou um bom resultado, mas demonstrou a possibilidade de ocorrência da polimerização de estireno com TEMPO a uma temperatura menor a 125 °C.

No ano 2009 foi publicado que, além do CSA e o Mn, os ácidos orgânicos também atuam como aceleradores da taxa de reação para uma polimerização de estireno mediada por TEMPO e iniciada com BPO (Hong et al., 2009). Entre os ácidos estudados, o ácido difenil-acético (DPAA) se mostrou um aditivo que possibilitou as melhores características da reação. Para uma reação a 125 °C, usando uma relação de concentração [Ácido]/[TEMPO] = 1,5, se atingiu uma conversão de 83,2% e uma polidispersidade de 1,5 em um tempo de reação de 5 h. Também foi variada a quantidade de DPAA adicionado e se

demonstrou que aumentando a relação de 1,0 a 1,5 diminuíram os valores de conversão e polidispersidade.

Mediante as técnicas mencionadas anteriormente de adição de aditivos e de utilização de dois iniciadores com diferente tempo de meia vida, o aumento da taxa de polimerização foi atingido em trabalhos da literatura devido à diminuição da concentração inicial de TEMPO pelas reações irreversíveis que ocorrem entre os aditivos e o nitróxido e as ligações reversíveis com as novas cadeias de polímero em crescimento (Díaz-Camacho et al., 2004).

Uma das primeiras técnicas para aumentar a taxa de polimerização sem a adição de nenhum aditivo foi proposta em um trabalho realizado com uma parte experimental e uma parte de simulação mediante um programa computacional (He et al., 2000). A utilização de um processo em semi-batelada com uma adição inicial do iniciador e uma adição contínua do iniciador restante ao sistema deu maiores valores de conversão do monômero comparado com uma adição total do iniciador desde o começo da reação. Além de acelerar a reação, valores similares de massas molares e sua distribuição foram obtidos. A polimerização de estireno com AIBN como iniciador e OH-TEMPO (4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi) como nitróxido foi desenvolvida a uma temperatura de 115 °C. O estireno, o nitróxido e 4/5 partes do iniciador total foram adicionados no começo da reação. O iniciador restante (1/5 do iniciador total) é dissolvido em estireno e adicionado lentamente por meio de um capilar ao sistema inicial. Uma conversão de 76% foi atingida em 16 h de conversão com um valor de polidispersidade de 1,42.

Outra técnica utilizada para acelerar a taxa de reação da polimerização com TEMPO foi demonstrada em 2004 com uma polimerização de estireno em massa a 120 °C. Os autores iniciaram o sistema reacional (monômero, controlador e iniciador) com uma quantidade de 8 mg de iniciador AIBN e uma relação molar TEMPO/AIBN de 1,3. Durante a reação é adicionada uma solução de 4 mg de AIBN dissolvido em 0,5 mL de tolueno em 5 volumes iguais. Os intervalos de tempo entre cada adição foram 30, 50, 60, 75 e 120 minutos. A relação TEMPO/AIBN ao final da adição do AIBN em excesso foi de 0,87. Os melhores resultados foram obtidos com um regime de adição a cada 60 minutos, no qual em

7 horas foi atingida uma conversão de 94% e uma polidispersidade de 1,27 (Díaz-Camacho et al., 2004).

### 3.1.2. Técnicas para diminuir a temperatura de polimerização em NMRP

Com o objetivo de desenvolver a NMRP a baixas temperaturas, uma grande quantidade de pesquisas tem sido feita. A maioria dos casos está focada na criação de novos nitróxidos como agentes de controle da polimerização.

O 2,5-dimetil-2,5-difenolpirrolidin-1-oxil (DDPO) é um nitróxido diferente do TEMPO e é também utilizado para realizar a polimerização controlada de estireno (Puts e Sogah, 1996). Polimerizações em massa de estireno a diferentes temperaturas foram realizadas com DDPO e TEMPO como nitróxidos, utilizando BPO como iniciador. Realizando a reação a 130 °C e mantendo uma relação de [nitróxido]/[BPO]=1,3 se observaram melhores resultados utilizando o DDPO no lugar do TEMPO. Com o DDPO atingiu-se 84% de conversão e uma polidispersidade de 1,21 em 11 h de reação, no entanto, utilizando TEMPO atingiu-se 58% de conversão e uma polidispersidade de 1,16 em 13 h. Também foram realizadas corridas a 100 e 90 °C para observar o comportamento da polimerização de estireno a baixas temperaturas. A 100 °C atingiu-se 36% de conversão e 2,17 de polidispersidade em 13 h, e a 90 °C atingiu-se um 32% de conversão e 1,95 de polidispersidade depois de 12 h de reação.

A aparição de um novo nitróxido N-tert-butil-N-[1-dietilfosfono-(2,2-dimetilpropil)]-nitróxido (DEPN ou SG1) foi capaz de polimerizar estireno e derivados e outros tipos monômeros (Nicolas et al., 2004), além de poder conduzir a polimerização controlada de estireno a 90°C (Farcet et al., 2000). Foi relatada em Farcet et al., 2000 a polimerização de estireno em miniemulsão a baixas temperaturas. Foi utilizado estireno, SG1, SDS (Sódio dodecil sulfato) como surfactante, hexadecano como solvente hidrófobo, um sistema redox  $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$  como iniciador e  $NaHCO_3$  e  $K_2CO_3$  como tampões. Variações na quantidade de iniciador, no valor da relação estireno/água e no tipo de tampão

foram verificadas, sendo concluído que a maior relação de estireno/água produz uma distribuição de massa molar mais estreita.

No ano 2001 três novos compostos foram criados e testados para realizar a polimerização controlada de estireno em massa a baixas temperaturas. Nitróxidos cíclicos com estrutura “spiro” foram estudados para desenvolver a polimerização na faixa de temperatura de 70 – 110 °C. 7-aza-15-oxodispiro [5.1.5.3]-hexadecano-7-iloxil (**1**), 7-aza-15-hidroxispiro[5.1.5.3] hexadecano-7-iloxil (**2**), e 1-aza-2,2-dimetil-4-hidroxispiro[5.6] dodecano-1-iloxil (**3**) são os nomes dos compostos utilizados (Miura et al., 2001). A reação mostrou um crescimento linear da massa molar com relação à conversão e valores de polidispersidade menores que 1,3. Com o composto (**1**) depois de 240 h de reação foi atingida uma conversão de 24, 59 e 88% a 70, 80 e 90 °C, respectivamente. Os pesquisadores adicionaram ácido ascórbico (CSA) para acelerar a taxa de polimerização e assim diminuir os tempos de reação. Observaram nas reações com o composto (**1**), que adicionando 3,25 e 6,5 mM de CSA às polimerizações a 80 e 90 °C respectivamente as taxas de polimerização foram 1,8 (80 °C) e 2,8 (90 °C) vezes maiores que na ausência de CSA e as polidispersidades foram menores a 1,42.

Outro nitróxido utilizado para realizar a polimerização em massa de estireno a baixas temperaturas foi o N-tert-butil-N-(1-tert-butil-2-etilsulfinil)-propil nitróxido (BESN) e sua alcoxiamina 2-fenil-2-(N-tert-butil-N-(1-tert-butil-2-etilsulfinil)-propil nitróxido) etano (Drockenmuller e Catala, 2002). Utilizando esta alcoxiamina foi realizada a reação a três temperaturas: 90, 100, e 110 °C. Um comportamento linear da massa molar com a conversão e valores de polidispersidade menores de 1,4 demonstram que a polimerização aconteceu de uma maneira controlada.

Como apresentado, não há nada em literatura que preveja a utilização do TEMPO como controlador em reações de polimerização a temperaturas inferiores a 100°C. Ainda que os principais desafios da NMRP estejam solucionados, esta técnica não tem as características necessárias para ser uma escolha viável na produção em grande escala. Problemas como a purificação do produto final caso haja a utilização de aditivos e altos preços dos reagentes utilizados quando TEMPO não pode ser utilizado são os problemas

que persistem na polimerização mediada por nitróxido, e ainda são um desafio para futuras pesquisas a serem desenvolvidas nesta área.

### **3.2. Polimerização mediada por nitróxido (NMRP) em sistemas heterogêneos**

Os sistemas heterogêneos têm sido de grande interesse nas últimas décadas devido às vantagens técnicas e ambientais que estes meios podem fornecer aos sistemas de polimerização controlada. Ainda que uma ampla quantidade de pesquisa tenha sido realizada em NMRP em meios heterogêneos, grandes vazios e limitações são encontrados atualmente, os quais impedem sua aplicação industrial. Problemas como a transferência de massa entre as fases e iniciação e nucleação antecipada de partículas fazem que o processo seja complicado.

Os principais sistemas heterogêneos estudados e que têm uma maior importância industrial são a polimerização em miniemulsão e a polimerização em emulsão. Nas próximas duas subseções serão apresentados os esforços feitos em emulsão e em miniemulsão, para desenvolver com sucesso a polimerização controlada mediada por nitróxido.

#### **3.2.1. Polimerização mediada por nitróxido (NMRP) em emulsão**

A primeira pesquisa de polimerização de estireno mediada por nitróxido em emulsão foi publicada em 1997. Foi realizada uma polimerização semeada de estireno utilizando como iniciador a alcoxiamina 1-tert-butoxi-2-fenil-2-(1-oxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)etano a uma temperatura de 125 °C. Em um tempo de reação de 36 horas, foi atingida uma conversão maior que 99% e uma distribuição de massas molares ampla a baixos valores de massa molar, sendo estes menores que os valores teóricos calculados. Isso foi atribuído à alta quantidade de reações de terminação de cadeia

produzidas pela heterogeneidade do sistema, que surgem da partição e compartimentalização e um possível aumento do fluxo de radicais (originado por outra fonte de radicais que é diferente à dissociação da alcoxiamina como a auto-polimerização) (Bon et al., 1997).

Em 1998 foi publicado o primeiro trabalho sobre polimerização de estireno “ab initio” (onde todos os reagentes são adicionados desde o início da reação). Cinco tipos de nitróxidos foram utilizados: TEMPO, Hidroxi-TEMPO, Tert-Butoxi-TEMPO, Carboxi-TEMPO e Amino-TEMPO. O nitróxido que apresentou os melhores resultados foi o Amino-TEMPO, que proporcionou uma estabilidade adicional e um ótimo equilíbrio entre o caráter hidrofílico e o caráter hidrofóbico. Eles também reportaram que a presença de hexadecanol melhora a estabilidade da emulsão. Polimerização de estireno em presença de Amino-TEMPO, dodecil sulfato de sódio ou SDS (como surfactante) e hexadecanol apresentou os melhores resultados, atingindo 69 % de conversão em 55 horas com uma polidispersidade de 1,7 e uma massa molar de  $6,0 \times 10^3$  (Marestin et al., 1998).

A polimerização em emulsão do estireno em presença de diferentes tipos de derivados de nitróxido TEMPO foi publicada no ano 2001. Quatro nitróxidos foram utilizados: TEMPO, OH-TEMPO (4-Hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi), ATEMPO (4-Acetoxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi) e BTEMPO (4-Benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi); como iniciador foi empregado persulfato de potássio (KPS) e sódio-lauril-sulfato utilizado como surfactante. A reação foi conduzida a uma temperatura de 120 °C. Com o nitróxido BTEMPO a taxa de reação foi alta, já que altos valores de conversão (93,9%) foram conseguidos em 9 horas de reação, mas altos valores de polidispersidade (maiores que 2) também foram obtidos com este agente controlador. No entanto, em presença de ATEMPO, baixos valores de polidispersidade foram atingidos (menores a 1,33) e um valor de 81,4% de conversão em 12 horas de reação. Com os nitróxidos TEMPO e OH-TEMPO a taxa de reação foi menor e a polidispersidade ficou entre os valores obtidos com ATEMPO e BTEMPO. Os autores concluíram que a solubilidade do nitróxido em água é um fator importante para o desenvolvimento da polimerização controlada. Baixas solubilidades resultam em polimerizações descontroladas enquanto que altos valores de solubilidade apresentaram uma lenta iniciação na fase aquosa, que vai diminuir a taxa de reação (Cao et al., 2001).

No ano 2008, foi realizado um estudo para identificar a natureza do problema da estabilidade coloidal e demonstrar a viabilidade de uma polimerização “ab initio” em emulsão mediada por TEMPO (Maehata et al., 2008). A polimerização de estireno a 135 °C iniciada por persulfato de potássio foi realizada utilizando dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) como surfactante e TEMPO e 4-estearoil-TEMPO (sintetizado a partir do 4-Hidroxi-TEMPO) como nitróxidos. Em presença de TEMPO, uma conversão de 50,1 % é atingida depois de 5 horas de reação com uma polidispersidade final de 1,19. Nesta reação é detectado coágulo no látex final mediante uma micrografia SEM (do inglês “Scanning Electron Microscope”). Utilizando o 4-estearoil-TEMPO valores altos de conversão foram obtidos (82,1% em 3 horas de reação), mas um valor final de polidispersidade de 3,1 foi obtido, o que demonstra um descontrole da reação. Utilizando os dois nitróxidos, resultados similares aos obtidos com o agente TEMPO foram obtidos (50,7% de conversão em 5 horas e 1,16 de polidispersidade), mas não foi encontrado nenhum tipo de coágulo no látex final.

A polimerização de estireno em emulsão controlada pelo nitróxido SG1 (N-tert-butil-N-[1-dietilfosfono-(2,2-dimetilpropil)]-nitroxido) e iniciada por persulfato de potássio foi desenvolvida a 90 °C (Simms et al., 2008). Conversões maiores que 80% em um tempo de reação de 9 horas, um crescimento linear da massa molar com a conversão e uma polidispersidade maior que 1,5 (1,77) foram os resultados finais. Foi concluído que o pH tem um forte efeito no desenvolvimento da polimerização. À reação foi adicionado K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, como um agente tampão, para controlar o pH e foi demonstrado que a valores próximos de 6 a polimerização acontece de uma maneira controlada.



### 3.2.2. Polimerização mediada por nitróxido (NMRP) em miniemulsão

Em miniemulsão também foi desenvolvida pesquisa sobre a polimerização mediada por nitróxido procurando melhorar as condições de operação e assim poder viabilizar sua aplicação industrial.

No final da década de noventa foram reportadas as primeiras polimerizações de estireno mediadas por nitróxido em miniemulsão. Prodpran et al. utilizaram BPO, TEMPO, ácido canforsulfônico (CSA), DOWFAX 8390 (utilizado como surfactante) e hexadecano (utilizado como coestabilizante) a uma temperatura de 125 °C sob um ambiente pressurizado (Prodpran et al., 2000). Depois de 12 horas foi obtido um látex estável com uma conversão maior que 90%, uma massa molar numérica de aproximadamente 40000 e valores de polidispersidade em torno de 1,3 a 1,6.

No ano 2004 foi publicada a polimerização de estireno em miniemulsão utilizando um macroiniciador terminado em nitróxido (NTOPS) e, como surfactante, o sódio dodecil benzeno-sulfonato (SDBS). Sem utilizar hexadecano e a uma temperatura de 135 °C foi atingida uma conversão maior que 95% em um tempo de 2 horas e uma polidispersidade do polímero menor que 1,3. Foi observado que aumentando a quantidade de surfactante a conversão melhora. Os investigadores também adicionaram continuamente (ao longo da reação) uma quantidade de uma solução de ácido ascórbico com uma concentração de 0,05 M e observaram que a taxa de polimerização foi aumentada (Lin et al., 2004).

Em outros trabalhos da literatura (Cunningham et al., 2005 e Cunningham et al., 2006) foi pesquisada a polimerização de estireno em miniemulsão com a adição de ácido ascórbico e a baixas temperaturas. Inicialmente foi sintetizado o TTOPS (um macroiniciador terminado em TEMPO) para desenvolver a polimerização. Quando foi utilizada uma solução aquosa 0,05 M de ácido ascórbico adicionada continuamente ao sistema com uma vazão de 10 mL/h, foi observada uma aceleração da taxa de polimerização, atingindo praticamente conversão total em 2 ou 3 horas. Um crescimento linear da massa molar com a conversão e polidispersidades menores a 1,2 foram as características do polímero obtido. Para realizar a reação a 100 °C foi utilizado o iniciador

VA-085. Quanto maior a concentração de VA-085 maior é a taxa de polimerização, mas a reação aconteceu de uma maneira descontrolada. Com uma concentração de iniciador de 0,001 M (a menor testada) observou-se que no começo da reação valores de polidispersidade maiores que 2 foram obtidos e a medida que a conversão aumenta a polidispersidade diminui a 1,4 (em 80%).

Como pode ser visto, apesar de existirem trabalhos em literatura que estudam a polimerização controlada NMRP utilizando TEMPO, a maioria deles foi feita mediante polimerização em ampolas ou em massa, seguido pela polimerização em emulsão e em miniemulsão. Por outro lado, são poucos os trabalhos nos quais é descrita a polimerização realizada a temperaturas menores que 100 °C, e a maioria foi realizada utilizando a polimerização em miniemulsão. Em resumo, não foi encontrado na literatura um trabalho que descreva uma polimerização controlada por TEMPO em emulsão e a baixas temperaturas, portanto um trabalho que consiga realizar esta técnica é um grande aporte na área dos polímeros com vista a ser aplicado industrialmente, sendo esse o principal foco dessa dissertação.

## CAPÍTULO IV

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Serão descritos, neste capítulo, as técnicas experimentais, materiais e equipamentos utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa.

#### 4.1. Materiais

##### 4.1.1. Reagentes

Tabela 4.1: Reagentes utilizados.

Reagentes	Empresa e Código	Função
2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) 98%	Acros Organics	Agente controlador
Bicarbonato de Sódio	SigmaUltra Sigma-Aldrich (código S6297)	Agente tampão
Água Deionizada		Meio dispersante
Cloreto de Cálcio Puro Granulado	Ecibra	Retirar umidade do estireno armazenado
Dodecil Sulfato de Sódio	Fluka (código 71728)	Surfactante
Estireno 99%	Sigma-Aldrich (código S4972, contém 10-15 ppm de tert-butilcatecol como inibidor) e Rhodia	Monômero
Hidroquinona 99%	Sigma-Aldrich (código H17902)	Inibidor da polimerização
Hidróxido de Sódio P. A.	Synth	Lavagem do monômero
N <sub>2</sub> Gasoso 4.6 T	White Martins	Realizar a purga do reator para eliminar o oxigênio presente no meio
Persulfato de Potássio 99+%, Grau ACS	Sigma-Aldrich	Iniciador da polymerização

#### **4.1.2. Equipamentos utilizados**

- Balança Analítica, Tecnal 210a, Precisão 0,00001
- Reator Polyclave Büchiglasuster, 1 L
- Banho controlador de Temperatura Julabo
- Estufa a vácuo, TECNAL TE-395
- Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC), vide seção 4.2.3.2.
- Medidor de pH 300 M, ANALYSER
- Zetasizer. Serie nano de Malvern.

#### **4.2. Descrição do procedimento experimental**

##### **4.2.1. Purificação do monômero**

O monômero (neste caso o estireno, adquirido comercialmente) deve ser purificado para retirada de qualquer tipo de inibidor que esteja presente no mesmo seguindo os seguintes passos:

1. O monômero deve ser retirado do refrigerador, a fim de que atinja a temperatura ambiente antes de ser utilizado, para evitar que substâncias presentes no ar condensem dentro do recipiente que contém o monômero;
2. O recipiente que receberá o monômero purificado deve ser lavado previamente com acetona e depois seco antes de receber o monômero;

3. A quantidade de monômero que se quer purificar é medida e transferida para um separador do tipo funil;
4. Preparar uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) em água deionizada em torno de 10% em massa (100 g de NaOH dissolvidos em um litro de água deionizada);
5. Adicionar a solução de NaOH ao separador do tipo funil que contém o monômero. O volume a agregar equivale a um décimo (1/10) do volume do monômero (para cada 100 mL de monômero, adicionar 10 mL da solução de NaOH). O NaOH é utilizado para remover o inibidor, usualmente um tipo de quinona;
6. Após adicionar a solução de NaOH ao monômero, o funil deve ser vigorosamente agitado por um período de 3 minutos. A válvula do funil deve ser aberta ao final desta agitação, para aliviar a pressão formada dentro do recipiente;
7. Após esta agitação, o funil é deixado em repouso até que as fases orgânica e aquosa se separem. Abrir a tampa superior do funil, e abrir a válvula permitindo que a fase aquosa seja drenada para um recipiente de descarte;
8. A lavagem do monômero com solução de NaOH é repetida por 3 vezes. Na terceira lavagem, deve-se esperar mais do que 3 minutos para que as fases, aquosa e orgânica, se separem, pois a água tende a se aderir nas paredes do funil;
9. Após a lavagem com a solução de NaOH, o monômero é lavado com água deionizada e o procedimento de lavagem com água é o mesmo do exposto para a solução de NaOH;
10. Monômero purificado é estocado em um recipiente limpo e peletes de cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ) são adicionados com a finalidade de absorver possível água remanescente no estireno lavado. Estes peletes são adicionados até que existam peletes livres no meio. Por último, vedar a tampa do recipiente com filme de parafina com a finalidade de prevenir introdução de qualquer substância ao monômero. O monômero purificado deve ser armazenado no refrigerador.

#### 4.2.2. Síntese do poliestireno

1. O monômero e o agente de controle são removidos do refrigerador. Somente quando a temperatura ambiente for atingida, os recipientes podem ser abertos, a fim de se evitar a condensação de componentes atmosféricos;
2. O monômero (estireno), o agente de controle (TEMPO), o emulsificante (SDS), a água deionizada, o iniciador (KPS), o agente tampão ( $\text{NaHCO}_3$ ) são pesados separadamente em recipientes limpos;
3. São pesados e numerados os béqueres (de aproximadamente 50 mL) e os frascos (de aproximadamente 25 mL) nos quais se tomam as amostras num tempo determinado previamente, que vão servir para calcular a conversão (béquer) e para realizar as análises de caracterização do polímero (frascos);
4. Adicionar água, que foi previamente pesada, aos recipientes que contém o emulsificante, o iniciador e o tampão e agitar até atingir a dissolução de cada reagente. Igualmente adicionar o TEMPO ao estireno e agitar até dissolver;
5. Adicionar ao reator a água restante e as soluções de emulsificante e tampão e ligar a agitação, o aquecimento e o controle da temperatura do reator para atingir a temperatura desejada;
6. Abrir a válvula de entrada de nitrogênio gasoso ao reator e deixar borbulhar para eliminar o oxigênio presente na mistura adicionada, que pode afetar a reação, atuando como inibidor;
7. Durante o tempo de aquecimento do reator, borbulhar com nitrogênio a solução de iniciador que foi previamente dissolvida para eliminar o oxigênio presente;
8. Preparar uma solução aquosa em torno de 1% em massa de hidroquinona (para cada 99g de água deionizada utilizar 1g de hidroquinona). Colocar em cada béquer e frasco, pesado anteriormente, 0,4 mL da solução aquosa de hidroquinona que vai

atuar como inibidor e vai parar a polimerização nas amostras de látex coletadas no tempo de sua colheita;

9. Preparar um banho de gelo no qual são colocados os béqueres e os frascos com o látex coletado;
10. Atingida a temperatura desejada de reação, adicionar a solução de iniciador ao reator e ligar simultaneamente o cronômetro para marcar o tempo da reação;
11. A válvula da entrada de nitrogênio ao reator continua aberta e borbulhando continuamente  $N_2$  durante a reação. Abrir levemente a válvula de saída da purga para evitar que o sistema seja pressurizado;
12. Retirar uma quantidade de amostra em cada béquer e frasco (aproximadamente 10 ou 15 mL de látex) em um tempo determinado previamente (por exemplo, cada 20 minutos de reação) agitá-los e colocá-los no banho de gelo por um instante para diminuir a temperatura e assim garantir que a reação não continue acontecendo e pesar o béquer contendo o látex.

### **4.2.3. Caracterização do poliestireno**

#### **4.2.3.1. Cálculo da conversão por gravimetria**

1. As amostras do látex coletadas e pesadas anteriormente são colocadas na capela a temperatura ambiente e são deixadas até evaporar a fase aquosa e monômero residual e diminuir uma parte do seu volume durante 5 ou 7 dias;
2. Colocar os béqueres na estufa a vácuo a uma temperatura de  $45^\circ\text{C}$  aproximadamente por 5 dias, pesando-os em cada dia até atingir massa constante dos béqueres;

3. A conversão é calculada mediante análise gravimétrica. Com o valor da massa do polímero seco é calculada a porcentagem de sólidos (%sólidos)

$$\%sólidos = \frac{(massa\ do\ polímero\ seco + frasco) - (massa\ do\ frasco\ vazio)}{(massa\ do\ látex + frasco) - (massa\ do\ frasco\ vazio)} \quad (1)$$

Com %sólidos é calculado a conversão

$$Conversão = \frac{\%sólido - (w.KPS) - (w.SDS) - (w.TEMPO) - (w.NaHCO_3)}{(w.monômero)} \quad (2)$$

No qual w é a fração mássica do componente mencionado e é calculado da seguinte forma:

$$w. componente\ i = \frac{massa\ componente\ i}{Soma\ das\ massas\ de\ todos\ os\ componentes} \quad (3)$$

#### 4.2.3.2. Análise de GPC

A análise de GPC (Cromatografia de Permeação em Gel) é um método com que podemos obter um cromatograma qualitativo relacionado à distribuição de massa molar de macromoléculas. O princípio da técnica GPC envolve a separação do polímero a ser analisado num número grande de frações com diferentes massas molares. Esta separação ocorre quando uma solução do polímero é bombeada por meio de uma coluna recheada com um gel poroso. Este gel, normalmente uma solução de esferas de poliestireno copolimerizado com vinil-benzeno e com ligações cruzadas, possui uma porosidade de dimensões conhecidas, permitindo às cadeias poliméricas entrarem nos poros, excluindo as cadeias maiores que então contornam as partículas. Ao penetrarem nestes poros, as cadeias menores percorrem um caminho maior que as cadeias maiores, atrasando-se em relação a



estas. Ao final da coluna de separação, cadeias de massa molecular maior serão excluídas primeiro, sendo seguidas pelas cadeias menores. Com a escolha correta do tamanho e da distribuição dos poros do gel consegue-se uma separação contínua da amostra polimérica com diferentes massas molares. O GPC vai gerar como resultados a massa molar numérica ( $M_n$ ), a massa molar mássica ( $M_w$ ) e o índice de polidispersidade ( $M_w/M_n$ ).

As amostras que vão ser levadas ao GPC têm que ser tratadas previamente.

1. Pesar aproximadamente 3 mg de polímero seco e dissolvê-lo em aproximadamente 3 mL de tetrahidrofurano, de tal forma que a solução resultante tenha uma concentração de 1 ppm (1 mg/mL). Deixar o polímero dissolver durante um dia;
2. As soluções são passadas por filtros de 0,45  $\mu\text{m}$  em seringas de 1 mL e colocadas em pequenos frascos de aproximadamente 3 mL e são levadas ao equipamento para serem injetados.

O equipamento utilizado é composto dos seguintes componentes:

- ❖ Bomba de vácuo WATERS 510;
- ❖ Degaseificador VISCOTEK VE7510;
- ❖ Injetor RHEODYNE 7725i;
- ❖ Triplo detector VISCOTEK TDA 302, com refractômetro, viscosímetro e espalhamento de luz (light scattering) 90° (RALS);
- ❖ 2 colunas Viscogel I-MBHMW-30783 de 300x7,8 mm (comprimento x diâmetro interno) com um tamanho de partícula 10  $\mu\text{m}$  + 1 pré-coluna Viscogel da Viscotek.

#### 4.2.3.3. Diâmetro de partícula

O diâmetro de partícula foi medido mediante a técnica de espalhamento de luz dinâmico ou “*Dynamic Laser Scattering*” (DLS). O DLS mede o tamanho das partículas utilizando a iluminação de um laser na amostra coloidal. No momento em que as partículas coloidais são atingidas pelo laser ocorre um espalhamento de luz. A intensidade da luz espalhada é coletada por um detector que então analisa o comprimento médio da luz espalhada e calcula o diâmetro da partícula.

O equipamento utilizado foi o Zetasizer Nano (Malvern, MPT-2 Multi Purpose Tirator, United Kingdom). A análise foi realizada com os seguintes parâmetros do equipamento: Aproximação de Smoluchowski  $\zeta = u (\eta / \epsilon)$ , no qual  $u$  = (mobilidade eletroforética);  $\eta = 0,8872$  cP (viscosidade),  $\epsilon = 78,5$  (constante dielétrica),  $RI = 1,330$  (índice de refração),  $f(ka) = 1,50$  (função de Henry), temperatura ambiente (25°C). Os resultados foram fornecidos em um software Zetasizer v6.20.

As amostras de látex foram diluídas. Para todas as amostras foi utilizado 1 mL de látex em 50 mL de água deionizada. Para a medição adicionou-se 1,5 mL do látex diluído em uma cubeta de poliestireno (Malvern, modelo DTS0012O, UK).

#### 4.2.3.4. Caracterização por espectroscopia de absorção no infravermelho

Foram realizadas análises de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT - IR) na região de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$ , no qual se utilizou pastilhas prensadas de amostra mais KBr e equipamento Spectrum One FT - IR Spectrometer (Perkin - Elmer).

## CAPÍTULO V

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fim de validar a metodologia e o procedimento experimental a utilizar, inicialmente foi realizada uma reação de polimerização convencional a 60 °C em duplicata. Posteriormente, foram realizadas duas polimerizações em emulsão convencionais a 95 °C (com e sem bicarbonato de sódio, NaHCO<sub>3</sub>), para observar a ação do NaHCO<sub>3</sub> na polimerização de estireno (seção 5.2). Polimerizações controladas de estireno a 95 °C e 90 °C com a adição do NaHCO<sub>3</sub> foram feitas e apresentadas na seção 5.3. Análises de GPC, infravermelho e tamanho de partícula também foram realizadas.

#### 5.1. Validação do procedimento experimental

A fim de validar o procedimento experimental implantado no laboratório, foram realizadas duas corridas de polimerização via radical livre convencional a 60 °C em emulsão, usando KPS como iniciador e estireno como monômero. As condições operacionais utilizadas foram baseadas nas condições reportadas em Massebeuf et al. (2003) e modificadas devido que o volume de nosso reator é menor. Os valores das condições experimentais são apresentados na Tabela 5.1. As quantidades de água e estireno foram diminuídas proporcionalmente em relação às utilizadas em Massebeuf et al. (2003), assim como as quantidades de iniciador e emulsificante. Essas duas corridas de polimerização convencional em emulsão foram realizadas para validação da técnica, uma vez que a polimerização via radical livre controlada é experimentalmente feita da mesma forma.

Na Figura 5.1 podem-se observar os valores de conversão obtidos para as duas corridas realizadas.

Tabela 5.1: Condições Operacionais Empregadas na Polimerização Convencional em Emulsão do Estireno.

Variável	Valor		
	Massebeuf et al. (2003)	Experimento 1	Experimento 2
Temperatura	60 °C	60 °C	60 °C
Estireno	200 g	134,04 g	134,07 g
Água	800 g	536,00 g	536,02 g
Iniciador (persulfato de potássio, KPS)	1 g/l <sub>água</sub>	0,5322 g	0,5358 g
Emulsificante (dodecilsulfato de sódio, SDS)	6,5 g/l <sub>água</sub>	3,4837 g	3,484 g
Tampão (Bicarbonato de Sódio)	Não	Não	Não
Tempo (min)	180 min	60 min	60 min

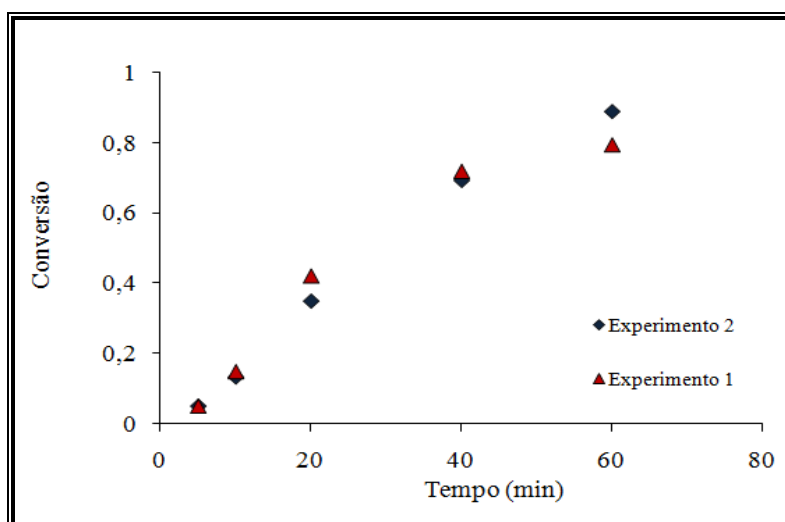


Figura 5.1: Perfis de conversão *versus* tempo da polimerização convencional em emulsão de estireno a 60 °C.

A reprodutibilidade dos resultados foi feita utilizando-se duas condições operacionais, conforme mostrado na Figura 5.1. Comparando-se as corridas, percebe-se que

os resultados obtidos para os perfis de conversão versus tempo de reação são bastante próximos, o que demonstra a reprodutibilidade dos resultados e valida o procedimento experimental adotado.

## 5.2. Polimerização convencional de estireno em emulsão em presença de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) a 95 °C

Uma vez que a metodologia desenvolvida mostrou-se adequada para a realização das reações de polimerização convencional em emulsão, se realizou da mesma forma a polimerização convencional a 95 °C usando o bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>), com o objetivo de observar o seu efeito na polimerização convencional de estireno. As condições operacionais utilizadas nas duas reações realizadas são mostradas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Condições Operacionais Empregadas na Polimerização Convencional em Emulsão do Estireno a 95 °C em presença de NaHCO<sub>3</sub>.

Variável	Valor	Valor
Nome da reação	Convencional	Conv. +NaHCO <sub>3</sub>
Temperatura	95 °C	95 °C
Estireno	134,15 g	134,1 g
Água	536,5 g	536,06 g
Iniciador (persulfato de potássio, KPS)	2,6792 g	2,6806 g
Emulsificante (dodecilsulfato de sódio, SDS)	3,4855 g	3,4976 g
Tampão (Bicarbonato de Sódio)	0 g	1,0013 g
Tempo (min)	40 min	40 min

Os resultados de conversão das polimerizações convencionais de estireno a 95°C são mostrados na Figura 5.2. Como se pode observar a adição do bicarbonato de sódio ao sistema inicial vai atuar como um agente acelerador da taxa de polimerização. No tempo de 40 minutos a conversão atingida na polimerização sem a adição do NaHCO<sub>3</sub> foi de 88,96%, enquanto que com a adição do NaHCO<sub>3</sub> foi de 98,86%. A adição do NaHCO<sub>3</sub> ao sistema de reação vai proporcionar uma maior quantidade de eletrólitos, que vai manter as partículas afastadas umas de outras, devido ao efeito da repulsão eletrostática das cargas, fornecendo

uma maior estabilidade ao sistema, já que impede a aglomeração de partículas e posterior separação de fases no látex, favorecendo a formação de micelas, pelo surfactante, e a migração do monômero dentro delas. O pH é outra das variáveis afetadas pela adição do bicarbonato. Sem a adição do bicarbonato de sódio o pH final do látex esteve na faixa de 2 a 3, devido, principalmente, à dissociação do persulfato de potássio (como será visto na seção 5.6). No entanto, com a adição do  $\text{NaHCO}_3$  o pH final esteve entre 7 e 7,4 pela ação do agente tampão. A variação do pH pode favorecer reações secundárias que afetam o desenvolvimento da polimerização de estireno como, por exemplo, a decomposição do iniciador (Johnson et al., 2008).

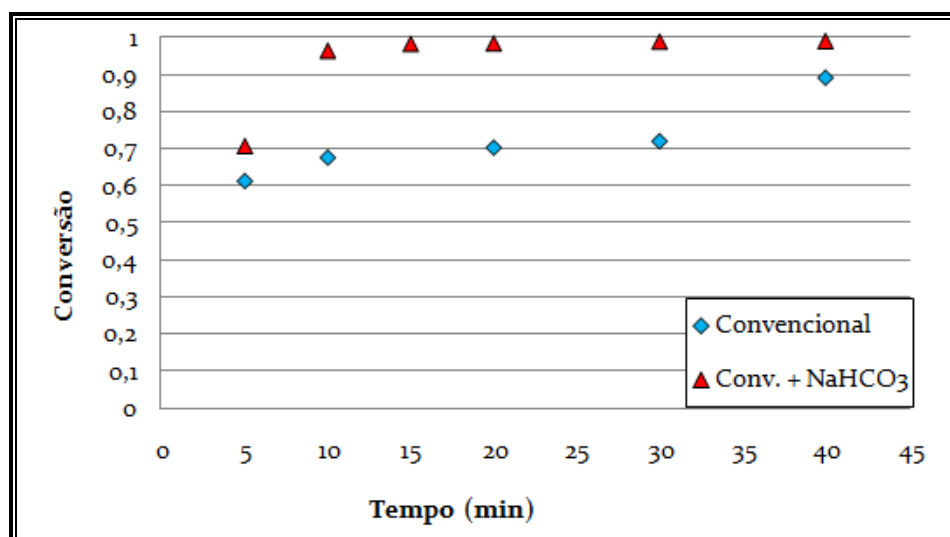


Figura 5.2: Perfis de conversão versus tempo da polimerização convencional em emulsão de estireno a 95 °C em presença de  $\text{NaHCO}_3$  e sem  $\text{NaHCO}_3$ .

Foi obtido mediante a técnica GPC (Cromatografia de permeação em gel) o perfil de massa molar numérica média ( $M_n$ ) versus conversão, que é mostrado na Figura 5.3. Pode-se observar inicialmente que o perfil de massa molar com a conversão de uma polimerização convencional não tem uma tendência linear devido à alta velocidade de reação e à desordem com que o crescimento de cadeias acontece. Com a polimerização convencional sem a adição do bicarbonato de sódio foram obtidos valores de  $M_n$  um pouco maiores que os valores produzidos pela polimerização convencional com a adição do bicarbonato de sódio.

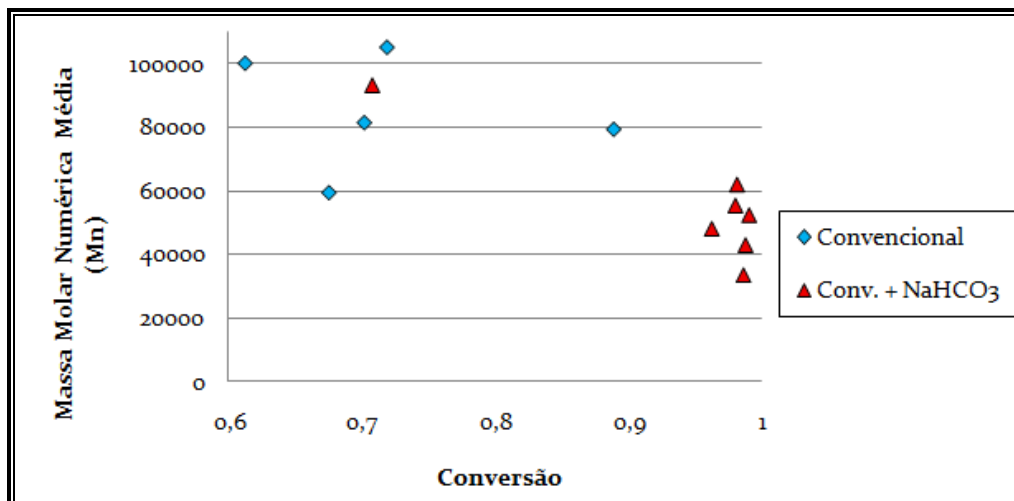


Figura 5.3: Perfil da massa molar numérica média *versus* conversão da polimerização convencional em emulsão de estireno a 95 °C na presença de NaHCO<sub>3</sub> e sem NaHCO<sub>3</sub>.

O perfil de polidispersidade (PDI) *versus* conversão é mostrado na Figura 5.4. Os valores da polidispersidade com a adição do NaHCO<sub>3</sub> ficaram numa faixa similar comparado com o valores obtidos pela polimerização convencional sem a adição do NaHCO<sub>3</sub>. Em ambos os casos PDI maiores que 1,5 são obtidas, mostrando claramente que somente a adição de NaHCO<sub>3</sub> ao sistema não é capaz de tornar o processo controlado.

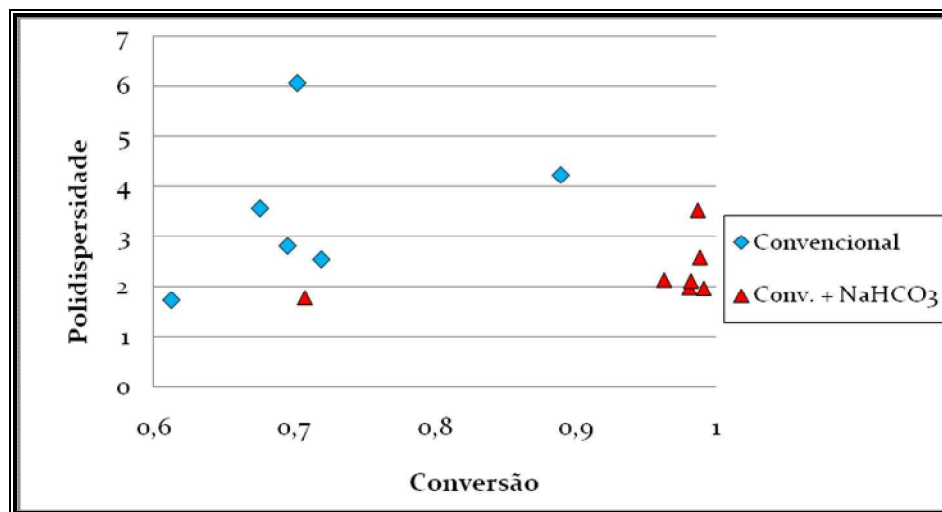


Figura 5.4: Perfil da polidispersidade *versus* conversão da polimerização convencional em emulsão de estireno a 95 °C na presença de NaHCO<sub>3</sub> e sem NaHCO<sub>3</sub>.

### 5.3. Polimerização controlada em emulsão de estireno em presença de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) a $95\text{ }^\circ\text{C}$

O objetivo principal destes experimentos foi verificar se a polimerização controlada de estireno com TEMPO e em emulsão poderia acontecer a temperaturas menores que  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , o que na literatura não foi possível encontrar.

Primeiramente foi realizada uma série de polimerizações controladas com TEMPO em emulsão a temperaturas menores que  $120\text{ }^\circ\text{C}$  sem adição do bicarbonato de sódio para verificar a informação encontrada na literatura. O primeiro experimento realizado foi uma polimerização controlada a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  e uma razão  $[\text{controlador}]/[\text{iniciador}]$  de 1,2, sendo verificado que a reação acontece lentamente atingindo uma conversão de 5% em 3 horas de reação, como é mostrado na Figura 5.5. Isso ocorre porque com a adição do TEMPO as cadeias em crescimento passam por vários ciclos de ativação-desativação, sendo que quando estão desativadas são impossibilitadas de propagar, o que tem como consequência uma diminuição na taxa de polimerização.

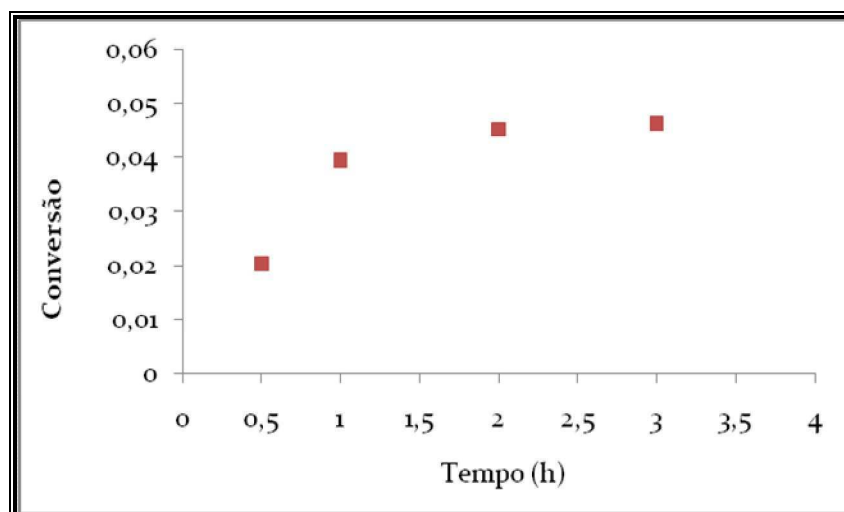


Figura 5.5: Perfil de conversão *versus* tempo da polimerização controlada com TEMPO em emulsão de estireno a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  e uma razão  $[\text{controlador}]/[\text{iniciador}] = 1,2$  sem adição de  $\text{NaHCO}_3$ .



Devido à baixa conversão obtida com uma razão  $[\text{controlador}]/[\text{iniciador}] = 1,2$  se realizou uma polimerização controlada diminuindo a razão  $[\text{controlador}]/[\text{iniciador}]$  a 0,9 e trabalhando a uma temperatura de 95 °C, para ver se a velocidade da reação aumentaria. Entretanto, uma conversão menor que 2% em um tempo de 5 horas foram os resultados obtidos com as anteriores considerações. Por último se diminuiu, ainda mais, a razão  $[\text{controlador}]/[\text{iniciador}]$  a 0,6, com o objetivo de acelerar a reação a uma temperatura de 95 °C, mas a conversão e a taxa de polimerização foram mantidas baixas, como se pode observar na Figura 5.6.

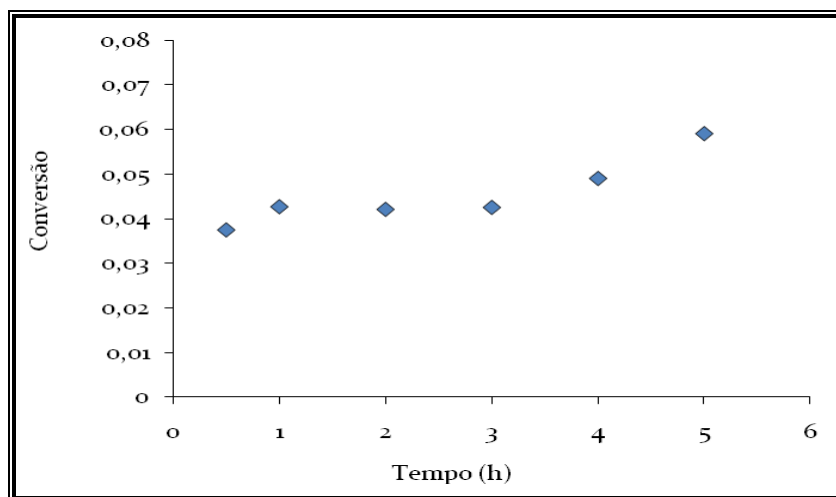


Figura 5.6: Perfil de conversão *versus* tempo da polimerização controlada com TEMPO em emulsão de estireno a 95 °C e uma razão  $[\text{controlador}]/[\text{iniciador}] = 0,6$  sem adição de  $\text{NaHCO}_3$ .

Na polimerização convencional em emulsão com bicarbonato de sódio, realizada anteriormente, foi encontrado que o  $\text{NaHCO}_3$  melhora as características da reação aumentando a taxa de reação e, conseqüentemente, diminuindo o tempo de reação. Em função disto, foram realizadas três polimerizações de estireno em emulsão em presença de TEMPO e  $\text{NaHCO}_3$  a 95 °C. As condições operacionais usadas nas reações são mostradas na Tabela 5.3. Observa-se que o experimento foi feito em triplicata, para se ter maior confiabilidade nos resultados.

Tabela 5.3: Condições Operacionais Empregadas na Polimerização Controlada em Emulsão do Estireno a 95 °C.

Variável	Valor	Valor	Valor
Nome da reação	95°C (Repli-1)	95°C (Repli-2)	95°C (Repli-3)
Estireno	134,63 g	134,39 g	134,23 g
Água	536,41 g	536,07 g	536,28 g
Iniciador (persulfato de potássio, KPS)	2,6791 g	2,6805 g	2,6802 g
Emulsificante (dodecilsulfato de sódio, SDS)	3,4956 g	3,4921 g	3,5020 g
Tampão (Bicarbonato de Sódio)	1,0053 g	1,0436 g	1,0334 g
TEMPO	1,869 g	1,8586 g	1,8597 g
Razão Controlador/Iniciador	1,2	1,2	1,2
Tempo (min)	120 min	60 min	60 min

Os resultados de conversão dos três experimentos são mostrados na Figura 5.7. Observa-se que as três reações de polimerização apresentam resultados muito semelhantes e que em apenas 1 hora de reação obteve-se altas taxas de conversão.

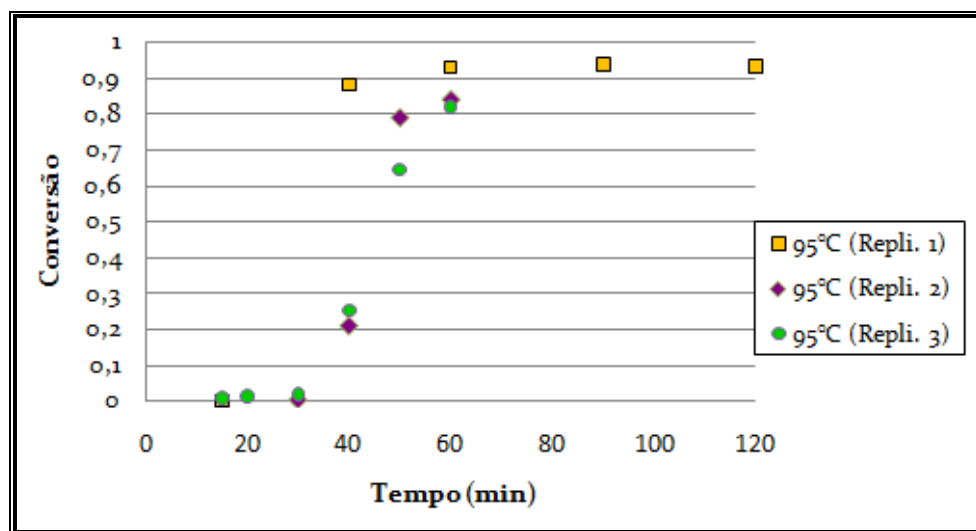


Figura 5.7: Perfis de conversão *versus* tempo da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 95 °C na presença de NaHCO<sub>3</sub>.

Inicialmente, se pode observar nas três polimerizações de estireno realizadas, um período de indução ou de inatividade de aproximadamente 30 minutos, o que não é visto nas polimerizações convencionais. Como é sabido, na polimerização controlada por nitróxido vai acontecer um equilíbrio reversível entre as cadeias ativas e as espécies dormentes, apresentado na Figura 5.8. No início da polimerização, o TEMPO vai estar em excesso, o que vai favorecer que o equilíbrio seja deslocado para o lado direito, aumentando assim a concentração das espécies dormentes (Ma et al., 2003b) e diminuindo a velocidade de terminação e de polimerização. O aumento de radicais gerados pela contínua decomposição do iniciador e pela auto-iniciação térmica do estireno (que a 95 °C não é relevante, mas existe) fazem que a quantidade de TEMPO livre no meio seja consumida e, desta forma, a polimerização seja iniciada.

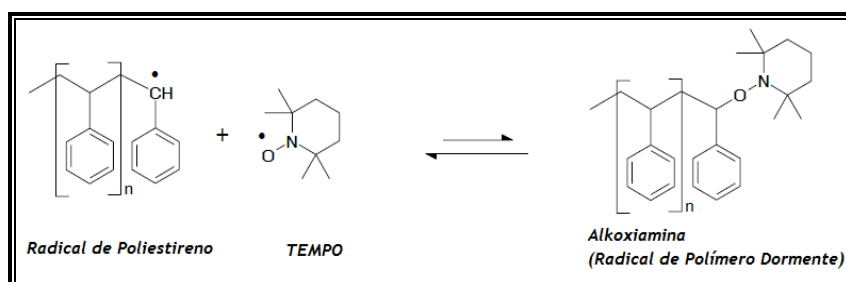


Figura 5.8: Equilíbrio dinâmico entre as cadeias ativas e as cadeias dormentes. (Adaptado do Ma et al., 2003a).

Depois do período de indução, uma rápida polimerização é observada, o que demonstra que a quantidade de TEMPO foi diminuída. Altos valores de conversão, maiores que 80%, foram atingidos nas reações a 95 °C o que demonstra que a polimerização com o NaHCO<sub>3</sub> apresenta uma alta taxa de reação. O mencionado anteriormente também se viu representado no curto tempo em que a reação atingiu os altos valores de conversão apresentados. O tempo de reação foi curto comparado com um sistema controlado com TEMPO a altas temperaturas, no qual são requeridos maiores tempos, e foi próximo ao tempo de um sistema convencional, já que para se atingir uma conversão maior a 80% foi requerido um tempo entre 30 e 40 minutos depois do período de indução.

Os perfis da massa molar numérica média ( $M_n$ ) versus conversão são mostrados na Figura 5.9. Observa-se que as massas molares, para os três experimentos realizados, têm a tendência de aumentar linearmente com a conversão. Isso se explica pelo fato de que o iniciador é dissociado no começo da polimerização e o nitróxido começa capturá-lo iniciando um processo de ativação-desativação. Quando os radicais em crescimento estão ativos propagam-se e, assim, a massa molar começa a aumentar de uma forma organizada durante a polimerização.

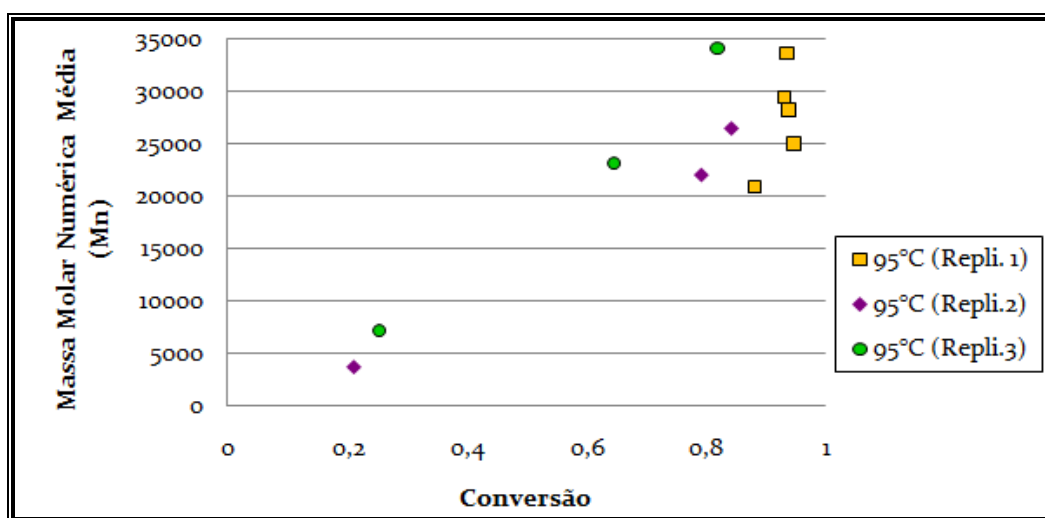


Figura 5.9: Perfil da massa molar numérica média *versus* conversão da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 95 °C na presença de  $\text{NaHCO}_3$ .

Na Figura 5.10 observa-se o perfil da polidispersidade (PDI) versus a conversão para os três experimentos realizados. Os valores da PDI do polímero obtido foram menores a 1,5, o que é o limite aceitável para considerar uma polimerização controlada. Na verdade, a grande maioria dos pontos da Figura 5.10 apresentam  $\text{PDI} < 1,3$ . Os resultados obtidos são muito importantes devido a que pelo geral um melhoramento de uma propriedade vai produzir um pioramento de outra propriedade. Por exemplo, um aumento na velocidade de reação ocasionada pela adição de ácido ascórbico em uma polimerização controlada de estireno por TEMPO vai ocasionar um aumento nos valores finais de polidispersidade

(Georges et al., 1994; Oh et al., 2005). Também é conhecido que uma diminuição no valor da temperatura de reação vai ocasionar uma diminuição na velocidade de reação. Pelo anterior, o resultado obtido de diminuir a temperatura de reação e, ao mesmo tempo, obter baixos valores de polidispersidade é um resultado muito significativo no campo da polimerização controlada.

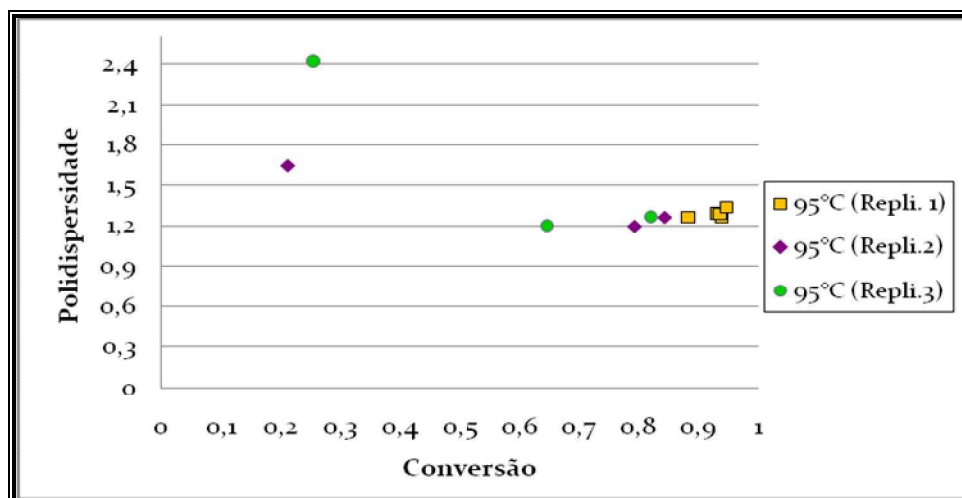


Figura 5.10: Perfil da polidispersidade *versus* conversão da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 95 °C na presença de NaHCO<sub>3</sub>.

Com os resultados apresentados nesta seção 5.3 conclui-se que a polimerização de estireno em emulsão controlada com TEMPO a temperaturas menores que 120 °C é uma realidade, o que era um grande desafio para a polimerização NMRP com TEMPO.

#### 5.4. Comparação entre a polimerização convencional e a polimerização controlada ambas em presença de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) a 95 °C

Foi realizada uma média dos dados obtidos pelas três polimerizações controladas por TEMPO a 95 °C com adição de NaHCO<sub>3</sub>, e esta média foi comparada com os valores

obtidos da polimerização convencional com adição de  $\text{NaHCO}_3$  a  $95^\circ\text{C}$ , para assim poder observar e analisar o efeito do TEMPO na polimerização controlada.

Na Figura 5.11 são comparados os perfis médios de conversão com TEMPO e o convencional. Com a adição do TEMPO é observado o surgimento de um tempo de indução, consequência da utilização do controlador e da sua quantidade em excesso no início da reação. Neste período é desenvolvido um equilíbrio de ativação - desativação (mostrado anteriormente na Figura 5.8) entre as espécies ativas e as espécies dormentes. Além disso, pode-se notar uma velocidade de reação maior na polimerização convencional que na polimerização com adição do TEMPO. Isto também acontece pela reação de equilíbrio, que faz crescer as cadeias de polímero lentamente, pela desativação que sofre com o TEMPO, ficando impossibilitadas de se propagar, o que tem como consequência uma diminuição na taxa de polimerização.

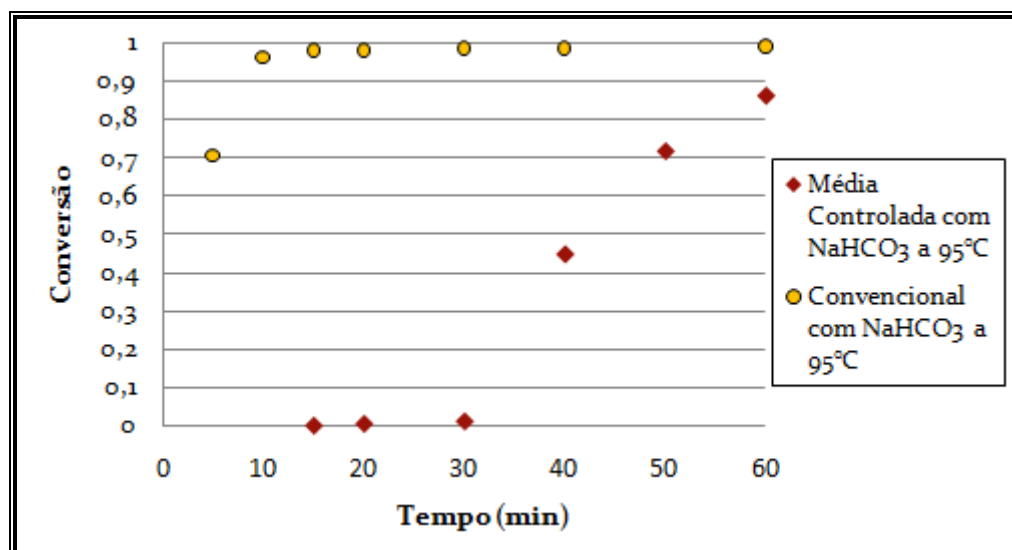


Figura 5.11: Efeito do TEMPO na conversão da polimerização em emulsão de estireno a  $95^\circ\text{C}$  na presença de  $\text{NaHCO}_3$ .

Apesar da menor velocidade de reação quando o TEMPO é adicionado ao sistema, a polimerização controlada com TEMPO na presença de  $\text{NaHCO}_3$  atinge conversões bastante elevadas em apenas 1 hora de reação.

Pela figura 5.12 percebe-se que para a polimerização controlada os valores da massa molar numérica aumentam de uma forma mais controlada e são um pouco menores do que os valores das massas molares obtidas por meio da polimerização convencional. Tal fato ocorre porque na polimerização controlada as cadeias poderão ficar por um longo tempo como cadeias dormentes, impossibilitadas de propagar, fazendo com que as cadeias se formem de forma organizada e mais lentamente.

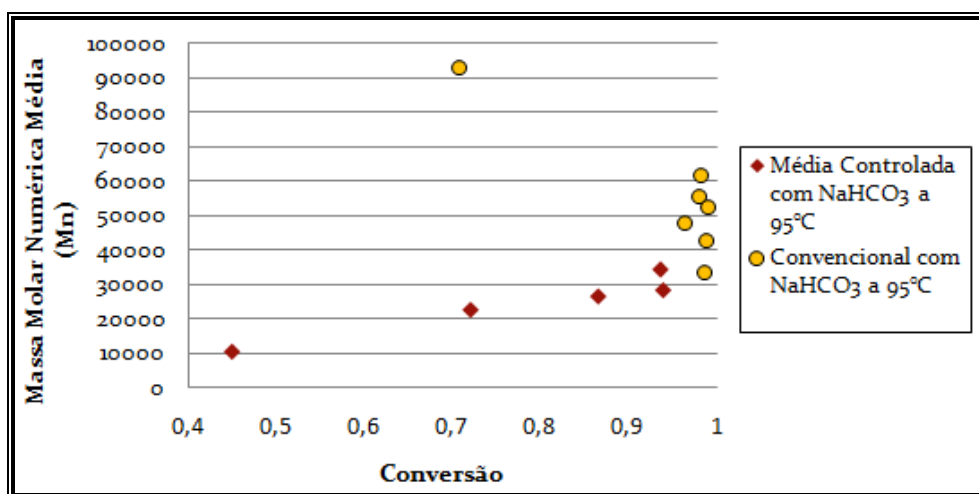


Figura 5.12: Efeito do TEMPO na massa molar numérica da polimerização em emulsão de estireno a 95 °C na presença de NaHCO<sub>3</sub>.

Na figura 5.13 nota-se que as polidispersidades obtidas pela polimerização controlada são menores do que aquelas obtidas na polimerização convencional, que ao final da reação apresentam valores maiores que 2. Valores menores que 1,5 demonstram que a polimerização aconteceu de uma forma controlada e na Figura 5.13 observam-se valores de PDI < 1,3 para a polimerização controlada. Isso ocorre porque na polimerização controlada é reduzida a concentração de cadeias ativas, o que acarreta uma menor terminação de cadeia a uma mesma conversão.

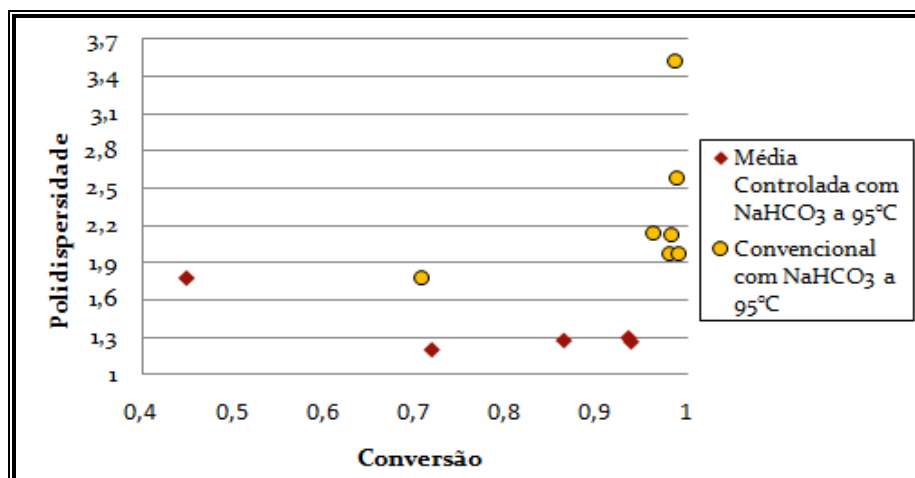


Figura 5.13: Efeito do TEMPO na polidispersidade da polimerização em emulsão de estireno a 95 °C na presença de NaHCO<sub>3</sub>.

### 5.5. Polimerização controlada em emulsão de estireno em presença de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) a 90 °C

Com o objetivo de observar o comportamento da polimerização de estireno a uma menor temperatura, foram realizadas triplicatas da polimerização controlada de estireno mediante TEMPO, como controlador, e KPS, como iniciador, a 90 °C em presença de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>). As condições operacionais usadas para estes experimentos são mostradas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Condições Operacionais Empregadas na Polimerização Controlada em Emulsão do Estireno a 90 °C.

Variável	Valor	Valor	Valor
Nome da reação	90°C (Repli-1)	90°C (Repli-2)	90°C (Repli-3)
Temperatura	90 °C	90 °C	90 °C
Estireno	134,04 g	134,08 g	134,07 g
Água	536,05 g	536,06 g	536,1 g
Iniciador (persulfato de potássio, KPS)	2,6713 g	2,6803 g	2,679 g
Emulsificante (dodecilsulfato de sódio, SDS)	3,5019 g	3,4971 g	3,4954 g
Tampão (bicarbonato de Sódio)	1,0026 g	0,9999 g	1,0004 g
TEMPO	1,8656 g	1,8606 g	1,8612 g
Razão Controlador/Iniciador	1,2	1,2	1,2
Tempo (min)	90 min	120 min	120 min



Na Figura 5.14 podem ser observados os perfis de conversão das polimerizações controladas por TEMPO a uma temperatura de 90 °C com adição de NaHCO<sub>3</sub>. Da mesma forma que na polimerização realizada a 95 °C, observa-se um período de indução, mas nesta temperatura, sua duração é maior (aproximadamente 60 minutos). A uma menor temperatura, a polimerização controlada vai ter uma diminuição no valor da taxa de decomposição do iniciador e uma menor iniciação térmica, fazendo com que a geração de radicais ao início da polimerização seja menor. Com uma menor quantidade de radicais, o equilíbrio da Figura 5.8 entre o nitróxido em excesso e os radicais vai durar um tempo maior, representando assim um maior tempo de inatividade no começo da reação. Terminado o período de indução, observa-se uma alta taxa de polimerização, já que num tempo de 15 minutos após o período de indução (de 75 min a 90 min) atingiu-se valores de conversão maiores que 80%.

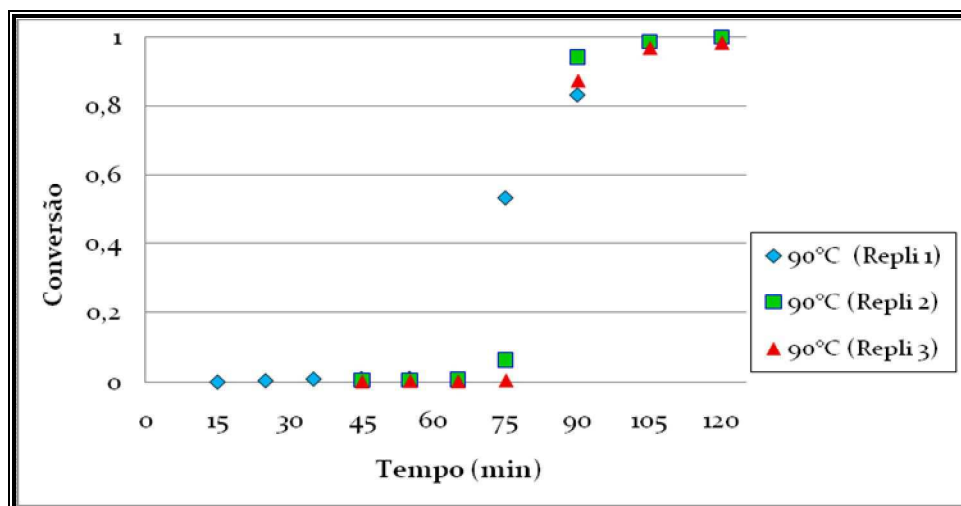


Figura 5.14: Perfis de conversão *versus* tempo da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 90 °C na presença de NaHCO<sub>3</sub>.

Os perfis de massa molar numérica média (M<sub>n</sub>) versus conversão e polidispersidade (PDI) versus conversão são apresentados nas Figuras 5.15 e 5.16 para as reações realizadas a 90°C. Nota-se que há um aumento da M<sub>n</sub> com a conversão com uma tendência linear,

além de baixos valores de polidispersidade, na faixa de 1.0-1.24, o que demonstram o bom controle da polimerização a 90 °C.

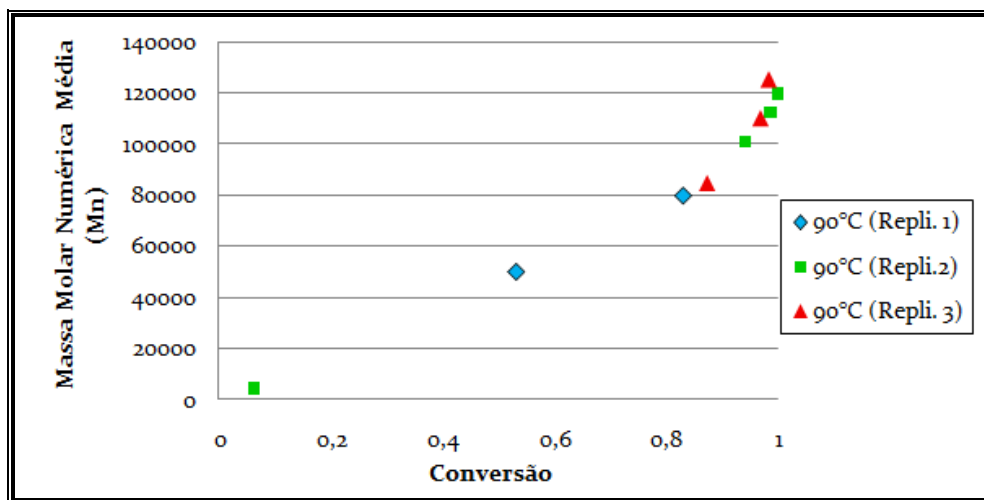


Figura 5.15: Perfil da massa molar numérica média *versus* conversão da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 90 °C na presença de NaHCO<sub>3</sub>.

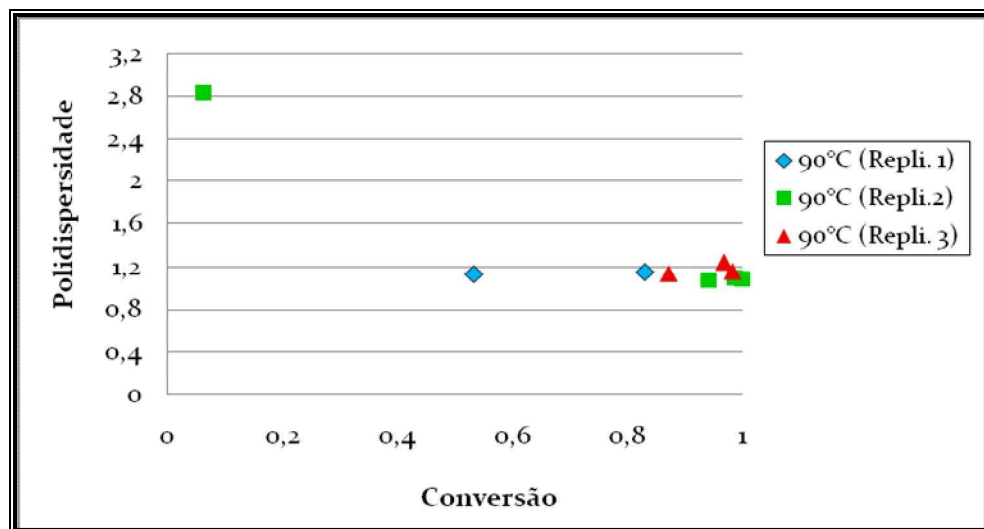


Figura 5.16: Perfil da polidispersidade *versus* conversão da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 90 °C na presença de NaHCO<sub>3</sub>.

De fato, quando se utilizou temperaturas menores (90 °C), o controle da polimerização foi ainda maior se comparado com os resultados obtidos a 95 °C, como será apresentado na próxima seção.

#### **5.6. Comparação entre a polimerização controlada em presença de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) a 95 °C e a 90 °C**

Para essa comparação foram realizadas médias das triplicatas dos experimentos realizados nas duas temperaturas e seus resultados foram comparados entre si, para poder observar o efeito desta variável na polimerização controlada de estireno com NaHCO<sub>3</sub>. Na Figura 5.17 são graficados os perfis da conversão vs. tempo e pode-se observar que utilizando uma menor temperatura de polimerização o período de indução é bem maior e os valores de conversão obtidos são menores num mesmo tempo de reação. Isto pode ser explicado, inicialmente, porque um aumento da temperatura de reação vai provocar um aumento da taxa de decomposição do iniciador, que vai gerar uma maior quantidade de radicais. Desta forma, as cadeias que estão no sistema vão passar por menos ciclos do equilíbrio de ativação-desativação, ficando ativas por mais tempo, podendo crescer mais e, desta forma, aumentar a taxa de reação. Por outro lado, aumentando a temperatura, também aumenta a constante de ativação, fazendo com que as cadeias dormentes sejam ativadas (convertidas em cadeias em crescimento) e permitindo assim, que mais radicais consigam propagar, aumentando a conversão do monômero e aumentando a taxa de polimerização.

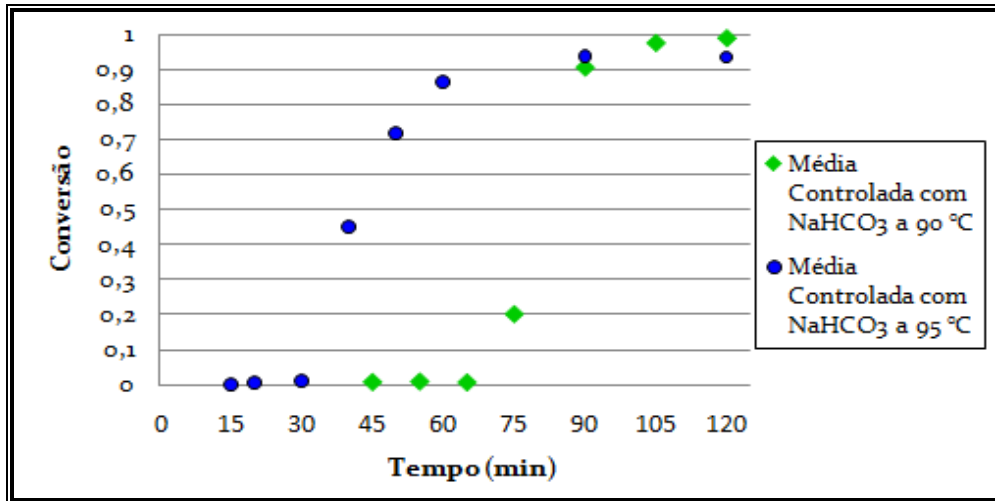


Figura 5.17: Efeito da temperatura na conversão da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno na presença de NaHCO<sub>3</sub>.

Pela Figura 5.18 observa-se que a temperatura tem um efeito no perfil da massa molar média numérica. Nota-se que um aumento na temperatura provocou uma diminuição na massa molar média numérica. Conforme a temperatura aumenta, a quantidade de radicais gerados pela iniciação térmica e química também aumenta, sendo assim, aumentará a competição de monômero por radicais iniciais, e como consequência, o tamanho do polímero formado será menor.

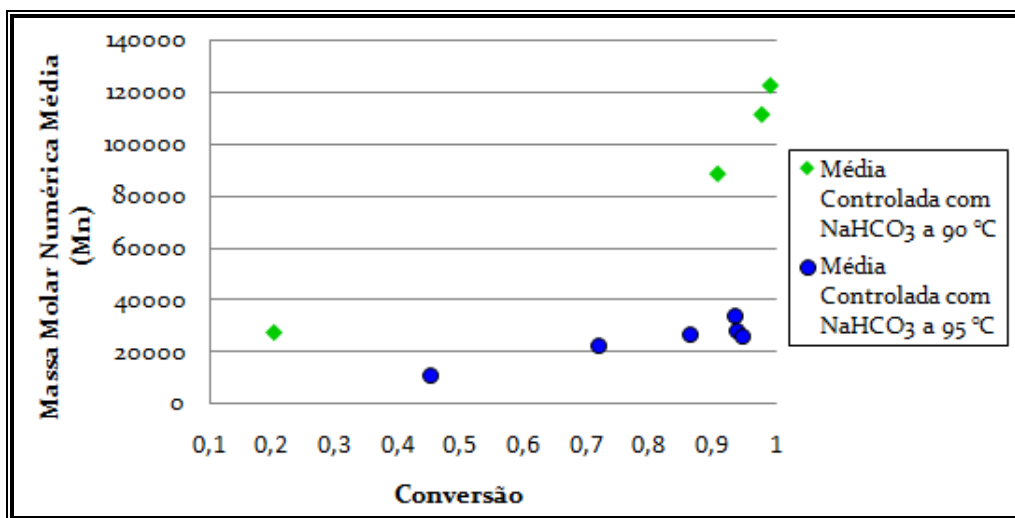


Figura 5.18: Efeito da temperatura na massa molar numérica média polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno na presença de NaHCO<sub>3</sub>.

O efeito da temperatura sobre o índice de polidispersidade é importante. Na Figura 5.19 pode-se observar que a 95 °C obtém-se polidispersidades maiores que a 90 °C, mas todos os valores foram menores ao limite de polidispersidade de uma polimerização controlada, que é 1,5. Como foi observado, um aumento na temperatura ocasiona um aumento na taxa de polimerização (diretamente relacionada com a conversão) e uma redução na massa molar (em função da conversão), desta forma, a polidispersidade vai diminuir, pois é uma função das massas molares.

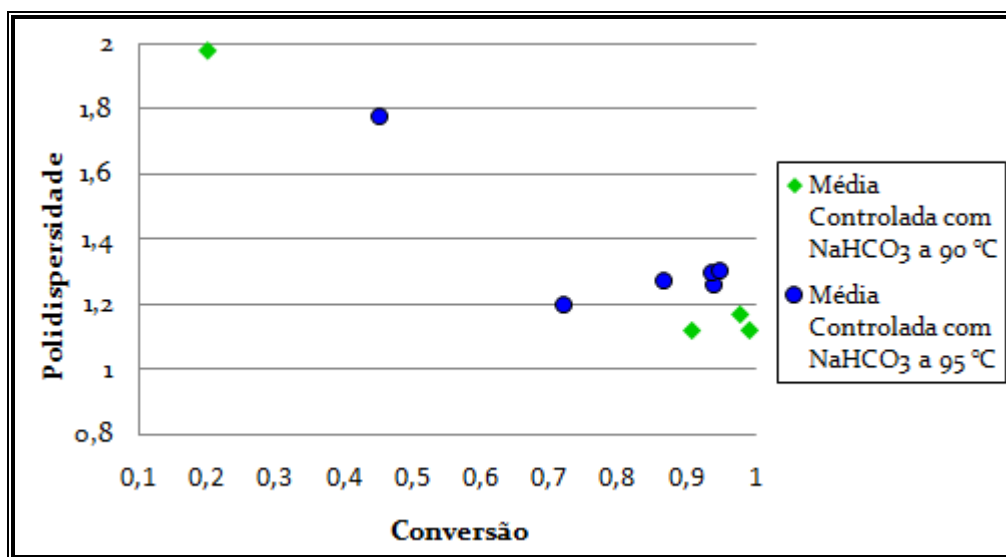


Figura 5.19: Efeito da temperatura no índice de polidispersidade da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno na presença de NaHCO<sub>3</sub>.

### 5.7. Polimerização controlada em emulsão de estireno com variação da concentração de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) a 90 °C

Com o objetivo de observar o comportamento da polimerização controlada de estireno a 90 °C variando-se a quantidade do bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>), o componente responsável pela polimerização a baixas temperaturas, foram realizadas duas corridas a 90 °C aumentando-se e diminuindo-se a quantidade de bicarbonato de sódio

utilizado. As condições operacionais utilizadas nas reações realizadas são mostradas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Condições Operacionais Empregadas na Polimerização Controlada em Emulsão do Estireno a 90 °C variando a quantidade de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ).

Variável	Valor	Valor
Estireno	134,13 g	134,05 g
Água	536,06 g	536,06 g
Iniciador (persulfato de potássio, KPS)	2,6792 g	2,6798 g
Emulsificante (dodecilsulfato de sódio, SDS)	3,4957 g	3,4957 g
Tampão (Bicarbonato de Sódio)	0,5000 g	2,0006 g
TEMPO	1,8596 g	1,8601 g
Razão Controlador/Iniciador	1,2	1,2
Tempo (min)	105 min	105 min

Na Figura 5.20 são graficados os perfis da conversão com diferentes quantidades de bicarbonato de sódio. Pode-se observar que nos três experimentos realizados existe um período de indução e que sua duração varia com a quantidade de bicarbonato de sódio adicionado ao sistema.

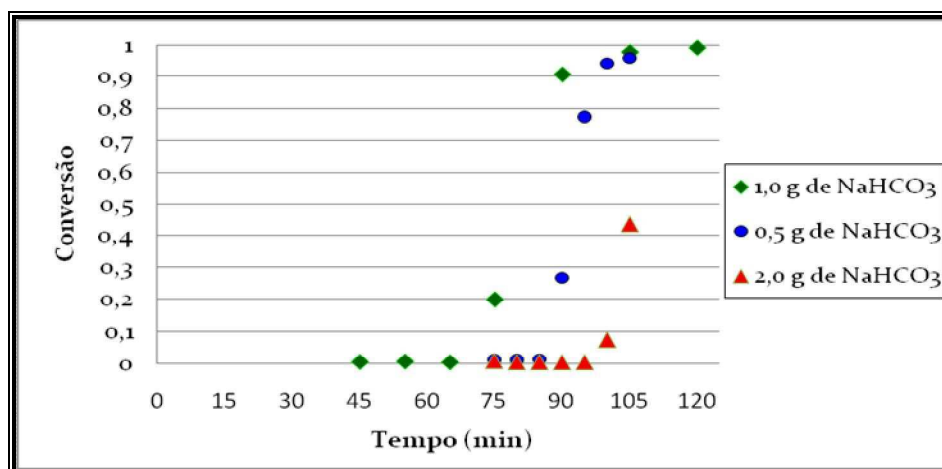
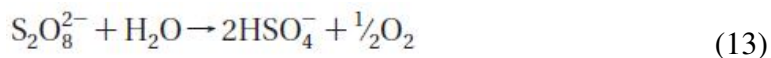


Figura 5.20: Efeito do  $\text{NaHCO}_3$  na conversão da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 90 °C.

Nota-se que para os três valores de bicarbonato de sódio adicionado, o valor do período de indução vai variar. Para 1 g de NaHCO<sub>3</sub>, o período de indução foi de aproximadamente 70 minutos, para 2 g de NaHCO<sub>3</sub> adicionado, o período teve uma duração de aproximadamente 100 minutos e para 0,5 g de NaHCO<sub>3</sub> adicionado o período de indução foi aproximadamente 85 minutos. Por outro lado, os valores de conversão obtidos foram similares para as reações com 1 e 0,5 g de NaHCO<sub>3</sub>. Ainda que com 0,5 g de NaHCO<sub>3</sub> o tempo de indução seja maior, foi observado uma velocidade de reação maior. E por último, adicionando-se 2 g de NaHCO<sub>3</sub>, a velocidade de polimerização vai ser menor, obtendo-se assim valores de conversão menores em maiores tempos de reação.

Pelo exposto, não se pode definir uma relação direta da conversão com a quantidade de bicarbonato de sódio adicionada, mas se pode dizer que variando a quantidade de NaHCO<sub>3</sub> o pH do meio de reação será afetado, o que pode ter alguma influência na velocidade de polimerização. Ao se adicionar 0,5 g de NaHCO<sub>3</sub>, o pH final do látex foi de 5, com 1,0 g de NaHCO<sub>3</sub> o pH esteve na faixa de 6,5 a 7 e com 2,0 g de NaHCO<sub>3</sub> o pH final obtido esteve na faixa de 8 a 9. O pH é uma variável importante para os sistemas de polimerização em meios aquosos, pois afeta as reações primárias e secundárias que vão acontecer durante a polimerização (Farcet et al., 2000). Inicialmente a decomposição do iniciador persulfato de potássio vai variar dependendo do pH. Sabe-se que em meio aquoso e num pH neutro o íon persulfato vai se decompor seguindo a equação 13 (Johnson et al., 2008).

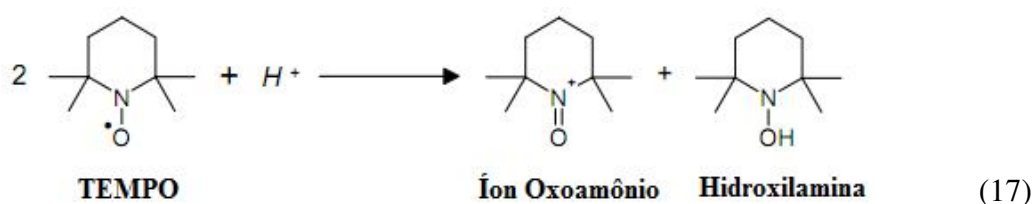


A decomposição é iniciada pela dissociação do íon persulfato pela ação do calor ou da luz (eq. 14) levando à aparição dos íons radicais sulfato, quem são os responsáveis de iniciar a polimerização, mas também irão realizar a oxidação da água para produzir bissulfato ou íon sulfato ácido e íons hidroxil (eq. 15). Por último, acontece uma desproporção dos radicais hidroxil, resultando em di-oxigênio (eq. 16) (Johnson et al., 2008).





Pode-se dizer que a presença do íon radical sulfato ácido ( $\text{HSO}_4^{\bullet-}$ ) gerado na decomposição do iniciador vai atuar como um ácido adicionado ao sistema, com o objetivo de melhorar as características da polimerização. Como foi mencionado na revisão bibliográfica, a adição de ácidos, tais como ácido ascórbico (Odell et al., 1995) ou ácido canforsulfônico (OH et al., 2005), ao sistema de polimerização em presença de TEMPO vão consumir o excesso de radicais nitróxido presentes, melhorando a taxa de reação da polimerização controlada. O mecanismo proposto para reduzir a concentração de nitróxido livre é a reação favorecida pela presença do  $\text{HSO}_4^{\bullet-}$  no sistema de polimerização. Nesta reação, duas moléculas de TEMPO reagem em presença de um ácido forte para formar uma hidroxilamina e um íon de oxoamônio (eq. 17) (Ma et al., 2003b). A diminuição da quantidade do TEMPO na fase aquosa vai fazer com que o TEMPO presente no interior da fase orgânica (ou das micelas) migre para a fase aquosa para assim manter o equilíbrio de TEMPO e, desta forma, favorecer o crescimento das partículas de polímero.



Nas Figuras 5.21 e 5.22 são apresentados os perfis de massa molar numérica versus conversão e polidispersidade versus conversão, respectivamente. Diferentes valores de massa molar numérica foram obtidos variando a quantidade de bicarbonato de sódio, mas em todos os casos é mantida a tendência de crescimento linear de  $M_n$  com a conversão, o que sugere que as reações foram realizadas com um grau de controle.



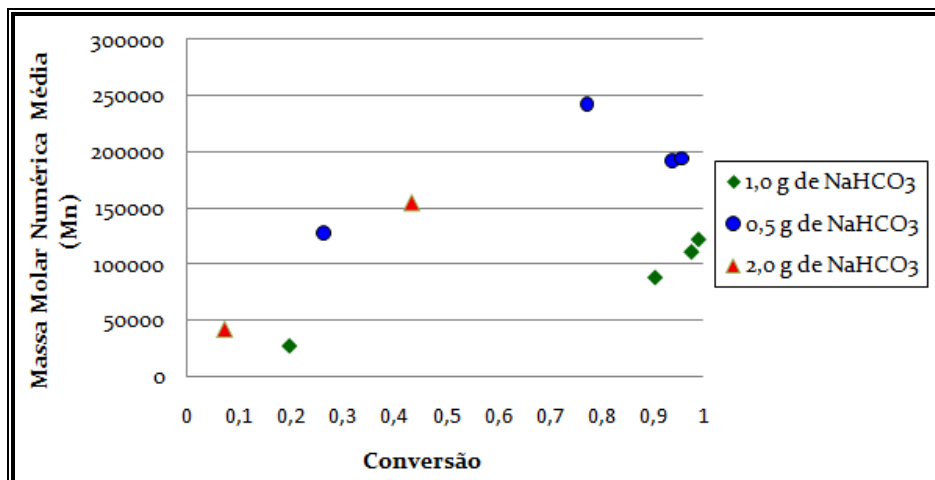


Figura 5.21: Efeito da NaHCO<sub>3</sub> na massa molar numérica média da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 90 °C.

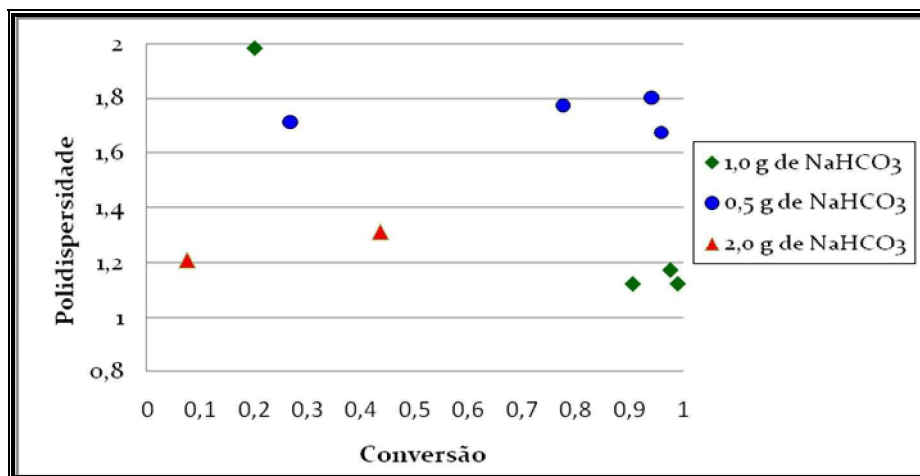


Figura 5.22: Efeito da NaHCO<sub>3</sub> índice de polidispersidade da polimerização controlada por TEMPO em emulsão de estireno a 90 °C.

Entretanto, quando se observa os perfis de polidispersidade, nota-se que valores de PDI superiores ao do limite de uma polimerização controlada (1,5) foram obtidos com a adição de 0,5 g de NaHCO<sub>3</sub>, o que pode sugerir que um pH menor não favorece o bom desenvolvimento do processo controlado da polimerização. Com o aumento de NaHCO<sub>3</sub> para 2 g, obteve-se valores de PDI próximos a 1,2, similar aos obtidos com 1,0 g de bicarbonato de sódio, o que poderia confirmar que a polimerização foi levada de uma forma controlada.

Pelo anterior, o valor ótimo de massa de bicarbonato de sódio a utilizar é 1 g já que assim o pH do meio de reação seria mantido num valor neutro (ao redor de 7).

## 5.8. Diâmetro de partícula

As análises de diâmetro de partícula ( $D_p$ ) dos látices de poliestireno obtidos com bicarbonato de sódio em emulsão foram realizadas usando-se o aparelho Zetasizer Nano. Para a obtenção dos gráficos de distribuição de diâmetro de partícula foi utilizada a amostra de maior conversão.

Na Figura 5.23 são mostrados os diâmetros de partícula das polimerizações de estireno convencionais realizadas a duas temperaturas (90 e 95 °C) com adição de  $\text{NaHCO}_3$ . Pode-se observar que a uma temperatura de 95 °C o diâmetro médio de partícula foi de 50,93 nm e a uma temperatura menor, 90 °C, o  $D_p$  foi de 55,52 nm. Isto pode ser explicado, pois a uma maior temperatura o iniciador vai ter uma maior decomposição, o que vai gerar uma maior quantidade de centros ativos. Portanto, o sistema terá um número maior de radicais livres em crescimento e o tamanho do polímero formado será menor (BAIGES OLIVAN, 2005).

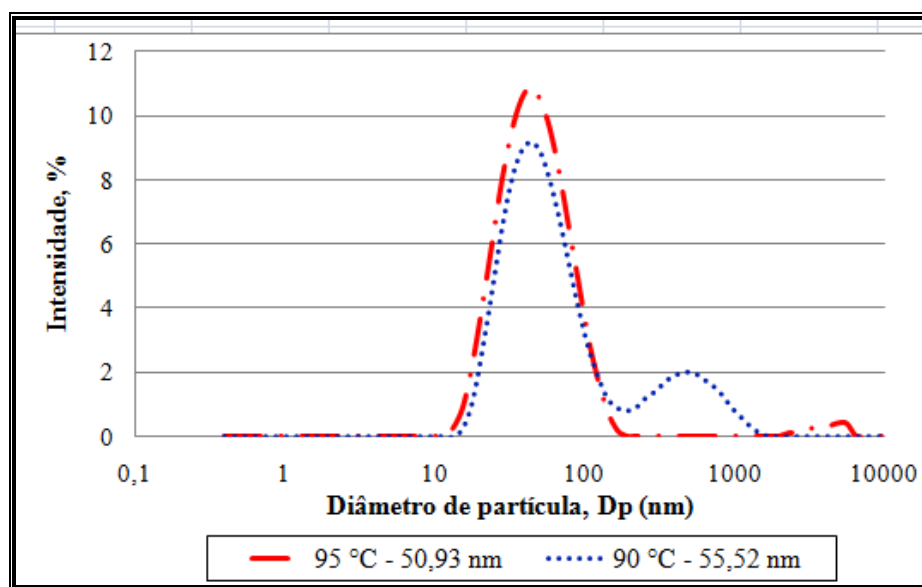


Figura 5.23: Diâmetro de partícula para as polimerizações convencionais de estireno em emulsão na presença de  $\text{NaHCO}_3$  a 90 e 95°C.

Na Figura 5.24 apresenta-se os diâmetros de partícula para as polimerização de estireno controlado por TEMPO em emulsão e com adição de  $\text{NaHCO}_3$  a uma temperatura de  $90\text{ }^\circ\text{C}$  realizado em triplicata. Observa-se que o diâmetro médio das partículas do polímero obtido é similar nas três corridas realizadas: 29,99 nm, 30,76 nm e 29,71 nm. Nota-se que o valor de diâmetro de partícula das polimerizações controladas é menor que o valor obtido para as polimerizações convencionais, à mesma temperatura. Isto ocorre pois o agente de controle vai capturar os radicais livres, impedindo o rápido crescimento dos mesmos e, por conseguinte, diminuindo a velocidade de polimerização da reação, fazendo que o tamanho da partícula seja menor ao final da polimerização.

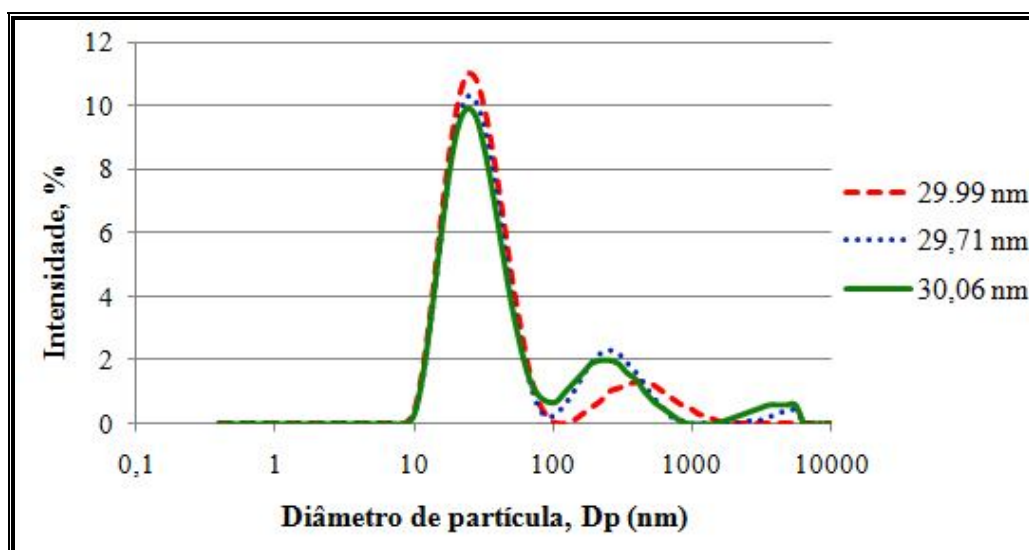


Figura 5.24: Diâmetro de partícula para a polimerização de estireno controlada por TEMPO em emulsão na presença de  $\text{NaHCO}_3$  a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  realizada por triplicata.

Na Figura 5.25 são comparados os diâmetros médios de partícula das três polimerizações controladas de estireno a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  adicionando diferente quantidade de  $\text{NaHCO}_3$ . Como na seção 5.6, não existe uma relação direta entre a quantidade de bicarbonato de sódio adicionada e o diâmetro de partícula, o que nos leva a dizer que o tamanho de partícula também varia com o pH do meio no qual é realizada a reação. Ao adicionar 0,5 g de  $\text{NaHCO}_3$ , o pH final do látex foi de 5. Com um valor de pH baixo favorece-se a formação de partículas grandes por coalescência, pois as partículas tornam-se

instáveis pela alta intensidade dos íons. O aumento do pH favorece a diminuição do efeito da sedimentação (Yao et al., 2011). Em nossas corridas, aumentando a quantidade de bicarbonato de sódio, o pH final ficou entre 6,5 e 7 (com 1 g de  $\text{NaHCO}_3$ ), e com 2,0 g de  $\text{NaHCO}_3$  o pH final obtido esteve na faixa de 8 a 9. Portanto, o diâmetro de partícula final obtido foi menor com maior quantidade de  $\text{NaHCO}_3$  do que com 0,5 g de bicarbonato de sódio.

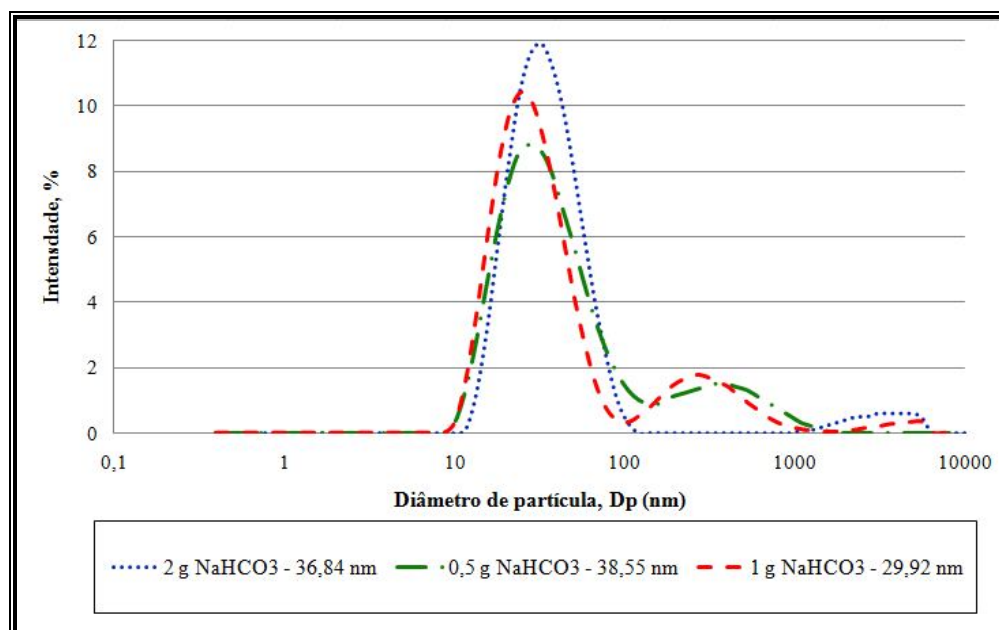


Figura 5.25: Diâmetro de partícula para as polimerizações de estireno controladas por TEMPO em emulsão com variação de  $\text{NaHCO}_3$  a 90 °C.

### 5.9. Análises de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT - IR)

As análises de FT-IR de duas amostras obtidas pela metodologia desenvolvida foram realizadas e comparadas com uma análise feita a um padrão de poliestireno comercial (Polymer Laboratories) para que por meio da avaliação dos seus espectros fosse possível verificar se o método realizado foi eficiente para obtenção de um poliestireno similar ao de um padrão comercial, além de verificar se com a adição do bicarbonato de sódio ocorrem reações secundárias e, pelo tanto, novos produtos de reação.

Na Figura 5.26 é apresentado o espectro de absorção no infravermelho para uma amostra comercial de poliestireno, a qual vai ser o padrão para comparar com o espectro FT-IR de nossas amostras obtidas no laboratório.

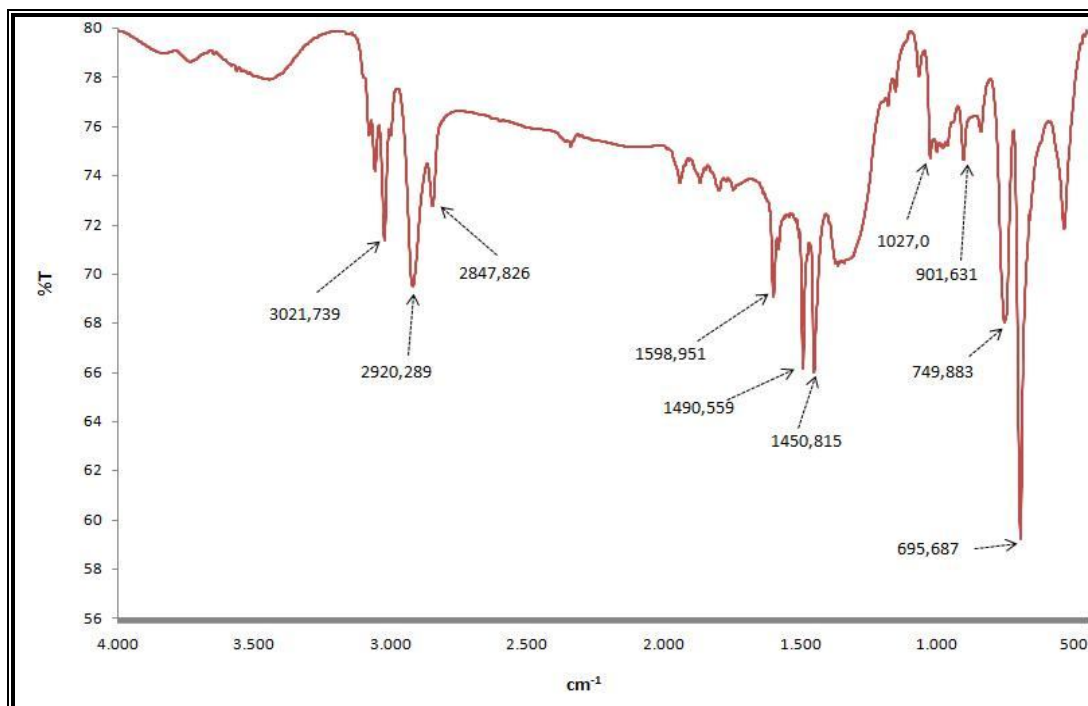


Figura 5.26. Espectro FT-IR para padrão comercial Polymer Laboratories.

Analisando o espectro do poliestireno comercial podemos destacar as principais frequências de absorção que uma amostra de poliestireno vai gerar. A primeira frequência observada é a  $3021\text{ cm}^{-1}$ , a qual corresponde à vibração “stretching” das ligações  $\text{-C-H-}$  aromáticas. As frequências de absorção a  $2920$  e  $2847\text{ cm}^{-1}$  são produzidas pela vibração assimétrica e simétrica, respectivamente, “stretching” do  $\text{-C-H-}$  nas ligações  $\text{CH}_2$  da cadeia central do poliestireno. A um número de onda de  $1598$  e  $1490\text{ cm}^{-1}$  pode-se observar a frequência de absorção “stretching” da ligação  $\text{-C=C-}$  do anel aromático. As vibrações “stretching” e “bending” das ligações  $\text{-C-H-}$  do anel aromático correspondem às frequências  $1450$  e  $1027\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente as vibrações “bending” das ligações  $\text{-C-H-}$  do anel aromático correspondem às frequências  $901$ ,  $749$  e  $695\text{ cm}^{-1}$ . Na Tabela 5.6 pode-se resumir as frequências de absorção encontradas para os principais grupos funcionais do

poliestireno comercial e na Figura 5.27 apresenta-se uma porção de uma molécula de poliestireno com suas respectivas ligações.

Tabela 5.6: Principais bandas de absorção no FT – IR do poliestireno.

Número de frequência	Frequência de absorção (cm <sup>-1</sup> )	Identificação
1	3021	Vibração “stretching” das ligações –C–H– aromáticas
2	2920	Vibração assimétrica “stretching” –C–H– das ligações CH <sub>2</sub> da cadeia central do poliestireno
3	2847	Vibração simétrica “stretching” –C–H– das ligações CH <sub>2</sub> da cadeia central do poliestireno
4	1601	Vibração “stretching” da ligação –C=C– do anel aromático
5	1492	Vibração “stretching” da ligação –C=C– do anel aromático
6	1451	Vibração “stretching” da ligação –C–H– do anel aromático
7	1027	Vibração “bending” da ligação –C–H– do anel aromático
8	906	Vibração “bending” da ligação –C–H– do anel aromático fora do plano
9	747	Vibração “bending” da ligação –C–H– do anel aromático fora do plano
10	694	Vibração “bending” da ligação –C–H– do anel aromático fora do plano

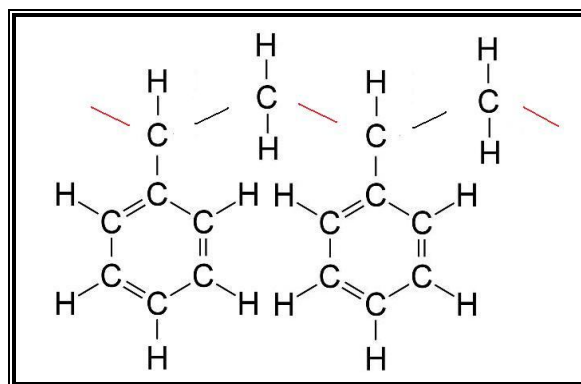


Figura 5.27. Estrutura do poliestireno com suas ligações.

Nas Figuras 5.28 e 5.29 são apresentados os espectros de absorção no infravermelho para as amostras de polímero obtidas a diferentes temperaturas.

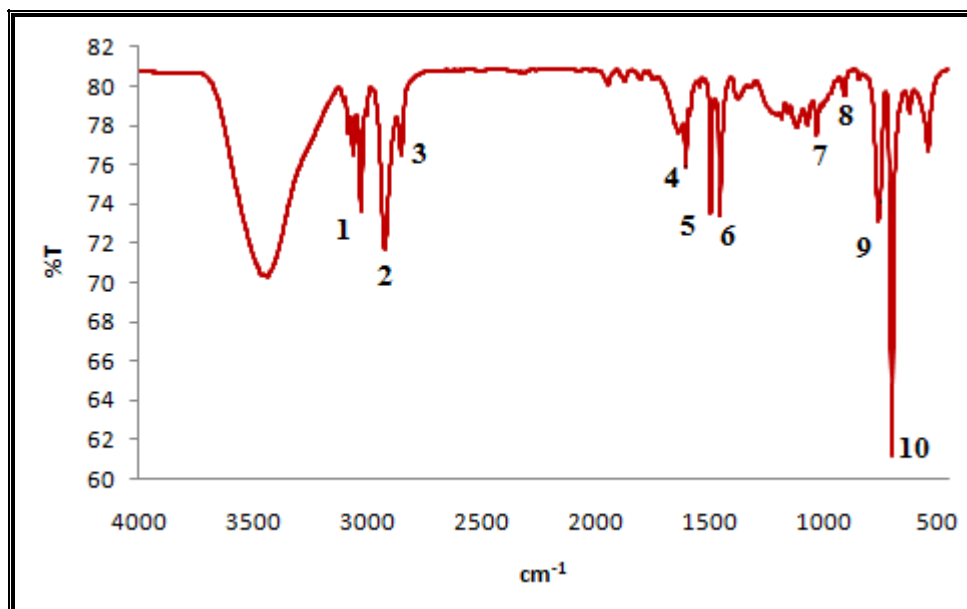


Figura 5.28. Espectro FT-IR para a amostra de poliestireno obtida a 90 °C.

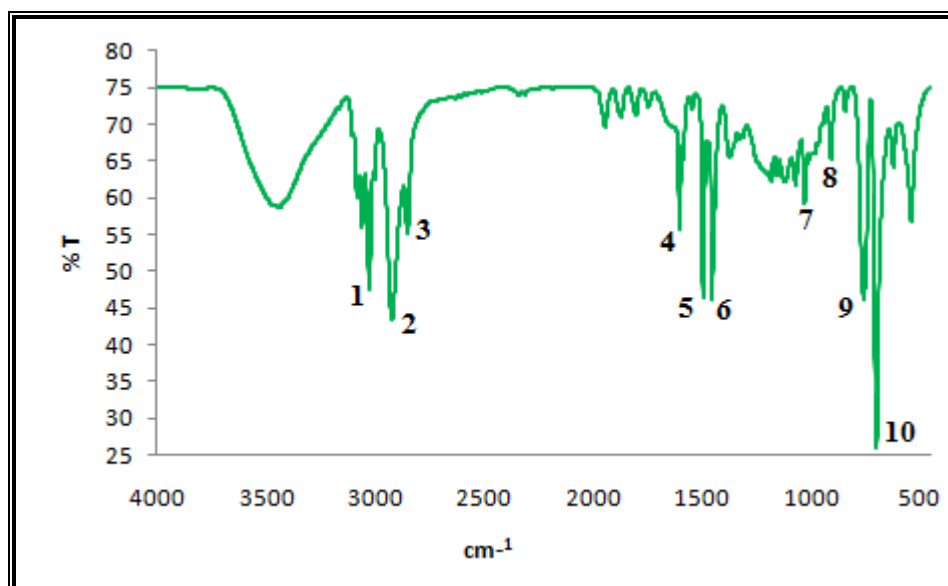


Figura 5.29. Espectro FT-IR para a amostra de poliestireno obtida a 95 °C.

Na Tabela 5.7 são amostrados os valores das bandas nos espectros das amostras obtidas a 95 °C e 90 °C e são comparados com os valores das bandas no espectro da amostra comercial.

Tabela 5.7 Bandas de absorção no FT – IR das amostras de poliestireno.

<b>Número de frequência</b>	<b>Amostra Comercial cm<sup>-1</sup></b>	<b>Amostra obtida a 95 °C cm<sup>-1</sup></b>	<b>Amostra obtida a 90 °C cm<sup>-1</sup></b>
1	3021	3021	3021
2	2920	2920	2920
3	2847	2847	2847
4	1601	1598	1598
5	1492	1490	1494
6	1451	1450	1450
7	1027	1024	1028
8	906	901	905
9	747	753	753
10	694	695	695

Pelo exposto anteriormente pode-se observar que as amostras analisadas apresentam perfis muito similares, como também os valores obtidos para cada uma das bandas de absorção das amostras analisadas, nos quais se verifica que as estruturas do poliestireno obtido a diferentes temperaturas possuem a mesma estrutura do poliestireno comercial. Existe uma banda nas amostras obtidas no laboratório, ao redor de 3500 cm<sup>-1</sup>, que corresponde à presença de água (H<sub>2</sub>O). Quando as amostras são deixadas na estufa a vácuo por um tempo maior, esta banda desaparece, se igualando ao comportamento do padrão comercial.

Estes resultados de FT-IR também são importantes, pois revelam que aparentemente não houve reações secundárias adicionais com a incorporação do NaHCO<sub>3</sub> ao sistema reacional.



## CAPÍTULO VI

### 6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

#### 6.1. Conclusões

Podemos concluir que a polimerização controlada de estireno com TEMPO a temperaturas menores que 100 °C pode ser realizada com sucesso, se houver a adição de bicarbonato de sódio. Uma polimerização controlada de estireno a baixas temperaturas, com altos valores de conversão, obtidos em tempos de reação relativamente curtos é uma rota inédita e potencialmente aplicável em um processo industrial. Além de ser uma polimerização controlada, poder conduzir este tipo de reação em um meio aquoso traz consigo vantagens que poderão ser aproveitadas em um processo industrial.

O bicarbonato de sódio empregado em uma polimerização convencional em emulsão (polimerização sem a presença de um agente controlador, nosso caso TEMPO) atuou como um acelerador da taxa de reação, além de atuar como regulador do pH do sistema, já que foi mantido entre valores de 6 a 8 durante a reação.

Na polimerização controlada com bicarbonato de sódio foi observado um período de inatividade cujo valor varia com a temperatura empregada na polimerização. A uma temperatura de 95 °C o tempo de indução foi de 30 minutos e a 90 °C foi de 65 minutos. Conclui-se, portanto, que quanto menor a temperatura, maior é o período de indução.

De acordo com os perfis de conversão versus tempo, pode se observar que a polimerização controlada acontece rapidamente atingindo valores altos de conversão em um curto período de tempo depois do período de inatividade. O tempo de polimerização controlada para as duas temperaturas (após o período de indução) resultou ser similar e igual a um valor de 30 minutos.

Nas polimerizações controladas efetuadas nas duas temperaturas foi observado que a massa molar aumenta com a conversão com uma tendência linear, o que é uma característica de uma polimerização controlada.

A polidispersidade do polímero obtido variou dependendo da temperatura. Valores em torno de 1,2-1,35 foram obtidos a 95 °C e valores na faixa de 1,0-1,24 foram obtidos a 90 °C. Em ambos os casos obteve-se um polímero controlado.

## 6.2- Trabalhos futuros

A realização deste trabalho abre novas linhas de pesquisa e a seguir são apresentadas algumas sugestões de trabalhos futuros:

- Realizar a polimerização de estireno controlada por TEMPO em massa e com a adição do bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), já que assim seria possível verificar o comportamento da reação, sem o efeito do meio aquoso e do surfactante, sendo possível fazer um estudo cinético;
- Encontrar condições de operação ótimas para a polimerização controlada com TEMPO e bicarbonato de sódio, modificando razões de  $[\text{monômero}]/[\text{água}]$  e  $[\text{monômero}]/[\text{surfactante}]$ , capazes de gerar polímeros com valores de polidispersidade o mais próximo possível de 1;
- Realizar corridas utilizando, além do bicarbonato de sódio, algum aditivo mencionado na literatura para melhorar as condições operacionais como, por exemplo, o ácido ascórbico que tem a capacidade de acelerar a velocidade de reação da polimerização controlada com TEMPO.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, C. D., DANIELS, E. S. Emulsion Polymerization and Latex Applications. *Rapra Review Reports* 14, 4, 2003.

BAIGES OLIVAN, G. Síntese de uma resina acrílica para tintas. Dissertação de mestrado. Universidade Técnica da Catalunha. Junho de 2005.

BEVINGTON, J. C., HUNT, B. J., WARBURTON, J. Effects of Stabilized Radicals upon Polymerizations Initiated by Benzoyl Peroxide. *Polymer* 44: 3469-3475, 2003.

BON, S. A. F., BOSVELD, M., KLUMPERMAN, B., GERMAN, A. L. Controlled Radical Polymerization in Emulsion. *Macromolecules*, 30: 324-326, 1997.

BRAUNECKER, W. A., MATYJASZEWSKI, K. Controlled/living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives. *Progress in Polymer Science*, 32, 1: 93-146, 2007.

CAO, J., HE, J., LI, CH., YANG, Y. Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene in Emulsion. *Polymer Journal*, 33, 1: 75 – 80, 2001.

CHANDA, Manas. Introduction to Polymer Science and Chemistry A Problem Solving Approach. Taylor & Francis. 2006.

CHERN, C. S. Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics. *Progress in Polymer Science* 31, 5: 443–486, 2006.

CUNNINGHAM, M., LIN, M., BURAGINA, C., MILTON, S., NG, D., KEOSHKERIAN, B. Maximizing polymer livingness in nitroxide-mediated miniemulsion polymerizations. *Polymer* 46: 1025-1032, 2005.

CUNNINGHAM, M., NG, D. C., MILTON, S. G., KEOSHKERIAN, B. Low Temperature TEMPO-Mediated Styrene Polymerization in Miniemulsion. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 44: 232-242, 2006.

DEBUIGNE, A., RADHAKRISHNAN, T., GEORGES, M. K. Stable Free Radical Polymerization of Acrylates Promoted by  $\alpha$ -Hydroxycarbonyl Compounds. *Macromolecules*, 39: 5359-5363, 2006.

DESTARAC, M. Controlled Radical Polymerization: Industrial Stakes, Obstacles and Achievements. *Macromolecular Reaction Engineering*, 4: 165–179, 2010.

DIAZ-CAMACHO, F., LOPEZ-MORALES, S., VIVALDO-LIMA, E., SALDIVAR-GUERRA, R., VERA-GRAZIANO, R., ALEXANDROVA, L. Effect of Regime of Addition of Initiator on TEMPO-Mediated Polymerization of Styrene. *Polymer Bulletin*, 52: 333-347, 2004.

DROCKENMULLER, E., CATALA, J. M. Synthesis of a New Stable  $\hat{\alpha}$ -Sulfinyl Nitroxide and the Corresponding Alkoxyamine for Living/Controlled Radical Polymerization of Styrene: Kinetic and ESR Studies. *Macromolecules*, 35: 2461-2466, 2002.

FARCET, C., LANSALOT, M., CHARLEUX, B., PIRRI, R., VAIRON, J. P. Mechanistic Aspects of Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization of Styrene in Miniemulsion, Using a Water-Soluble Radical Initiator. *Macromolecules* 33: 8559-8570, 2000.

FUKUDA, T., TERAUCHI, T. Mechanism of “living” radical polymerization mediated by stable nitroxyl radicals, *Chemistry Letters*, 4: 293-294, 1996.

GEORGES, M. K, VERGIN, R. P. N., KAZMAIER, P. M., HAMMER, G. K. Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules* 26: 2987-2988, 1993.

GEORGES, M. K., VERGIN, R. P. N., KAZMAIER, P. M., HAMMER, G. K., SABAN, M. Narrow Polydispersity Polystyrene by a Free-Radical Polymerization Process—Rate Enhancement. *Macromolecules* 27: 7228-7229, 1994.

GEORGES, M. K., LUKKARILA, J. L., SZKURHAN, A. R. TEMPO-Mediated n-Butyl Acrylate Polymerizations. *Macromolecules* 37: 1297-1303, 2004.

GONÇALVEZ, M. C. “Estudo da Polimerização Via Radical Livre Controlada em Presença de Radicais Nitróxidos”; Dissertação de mestrado. Setembro de 2006; UNICAMP.

GOTO, A., FUKUDA, T. Kinetics of Living Radical Polymerization Progress in Polymer Science 29, 4: 329-385, 2004.

GRESZTA, D., MARDARE, D., MATYJASZEWSKI, K. Living Radical Polymerization. I. Possibilities and Limitations. *Macromolecules*, 27: 638, 1994.

GRESZTA, D., MATYJASZEWSKI, K. TEMPO-Mediated Polymerization of Styrene: Rate Enhancement with Dicumyl Peroxide. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 35: 1857–1861, 1997.

GUYOT, A., CHU, F., SCHNEIDER, M., GRAILLAT, C., McKENNA, T. F. High Solid Content Latexes. *Progress in Polymer Science*, 27: 1573-1615, 2002.

HAWKER, C.J., BARCLAY, G.G., ORELLANA, A., DAO, J., DEVONPORT, W., Initiating Systems for Nitroxide-Mediated “Living” Free Radical Polymerizations: Synthesis and Evaluation, *Macromolecules*, 29: 5245–5254, 1996.

HE, J., CHEN, J., LI, L., PAN, J., LI, CH., CAO, J., TAO, Y., HUA, F., YANG, Y., McKEE, G. E., BRINKMANN, S. Rate enhancement of nitroxide-mediated living free-radical polymerization by continuous addition of initiator. *Polymer* 41: 4573 – 4577, 2000.

HONG, S. H., JANG, H. S., SHIM, S. E. Rate-acceleration of TEMPO-mediated Polymerization of Styrene in the Presence of Various Acids. *Macromolecular Research*, 17: 14-18, 2009.

JIANYING, H., JIAN, L., MINGHUA, L., QIANG, L., LIZONG, D., YOUSU, Z. Some Novel Accelerating Agents for Nitroxide-Mediated Living Free-Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 43: 5246–5256, 2005.

JOHNSON, R. L., TRATNYEK, P. G., JOHNSON, R. O. Persulfate Persistence under Thermal Activation Conditions. *Environmental Science and Technology*, 42: 9350-9356, 2008.

LIN, M., CUNNINGHAM, M. F., KEOSHKERIAN, B. Achieving High Conversions in Nitroxide-Mediated Living Styrene Miniemulsion Polymerization. *Macromolecular Symposia* 206: 263-274, 2004.

LOVELL, P. EL-AASSER, M. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. John Wiley And Sons, 1997.

MA, J.W., CUNNINGHAM, M. F., McAULEY, K.B., KEOSHKERIAN, B., GEORGES, M. K. Model Studies of Nitroxide-Mediated Styrene Miniemulsion Polymerization - Opportunities For Process Improvement. *Macromolecular Theory and Simulations* 12, 1: 72–85, 2003a.

MA, J.W., CUNNINGHAM, M. F., McAULEY, K.B., KEOSHKERIAN, B., GEORGES, M. K. Nitroxide mediated living radical polymerization of styrene in miniemulsion—modelling persulfate-initiated systems. *Chemical Engineering Science* 58: 1177 – 1190, 2003b.

MAEHATA, H., LIU, X., CUNNINGHAM, M., KEOSHKERIAN, B. TEMPO-Mediated Emulsion Polymerization. *Macromolecular Rapid Communication*, 29: 479–484, 2008.

MALMSTRÖM, E., MILLER, R. D., HAWKER, C. J. Development Of A New Class Of Rate-Accelerating Additives For Nitroxide-Mediated ‘Living’ Free Radical Polymerization. *Tetrahedron* 53: 15225-15236, 1997.

MARESTIN, C., NOEL, C., GUYOT, A., CLAVERIE, J. Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization of Styrene in Emulsion, *Macromolecules*, 31: 4041-4044, 1998.

MASSEBEUF, S., FONTEIX, C., HOPPE, S., PLA, F. Development of New Concepts for Control of Polymerization Process: Multiobjective Optimization and Decision Engineering. I. Application to Emulsion Homopolymerization of Styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 87: 2383-2396, 2003.

MATYJASZEWSKI, K. Comparison and Classification of Controlled/Living Radical Polymerizations. In: *Controlled/Living Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; ACS Symposium Series, 768: 2-26, 2000.

MATYJASZEWSKI, K., SPANSWICK, J. Controlled/living Radical Polymerization. *Materials Today* 8: 26-33, 2005.

MIURA, Y., NAKAMURA, N., TANIGUCHI, I. Low-Temperature “Living” Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxides with Spiro Structures. *Macromolecules*, 34: 447-455, 2001.

MÜLLER, A., MATYJASZEWSKI, K. Controlled and Living Polymerization. Wiley-VCH. 2009.

NICOLAS, J., CHARLEUX, B., GUERRET, O., MAGNET, S. Novel SG1-Based Water-Soluble Alkoxyamine for Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate in Miniemulsion. *Macromolecules*, 37: 4453-4463, 2004.

ODELL, P. G., VEREGIN, R. P. N., MICHALAK, L. M., BROUSMICHE, D., GEORGES, M. K. Rate Enhancement of Living Free-Radical Polymerizations by an Organic Acid Salt. *Macromolecules*, 28: 8453-8455, 1995.

ODIAN, George. Principles Of Polymerization. Fourth Edition. Wiley Interscience, 2004.

OH, S., KIM, K., LEE, B. H., SHIM, S. E., CHOE, S. TEMPO-Mediated Dispersion Polymerization Of Styrene In The Presence Of Camphorsulfonic Acid. *Macromolecular Research*, 13: 187-193, 2005.

PENLIDIS, A. Chapter on Emulsion Polymerization, Industrial Intensive Short Course Notes, 1999.

PRESCOTT, S. W. RAFT in Emulsion Polymerization. Ph.D. Thesis, Chemistry, The University of Sydney, 2003.

PRODPRAN, T., DIMONIE, V. L., SUDOL, E. D., EL-AASSER, M. S. Nitroxide-Mediated Living Free Radical Miniemulsion Polymerization of Styrene. *Macromolecular Symposia*, 155: 1-14, 2000.

PUTS, D. R., SOGAH, D. Y. Control of Living Free-Radical Polymerization by a New Chiral Nitroxide and Implications For The Polymerization Mechanism. *Macromolecules*, 29: 3323-3325, 1996.



QIU, J., CHARLEUX, B., MATYJASZEWSKI, K. Controlled/living Radical Polymerization in Aqueous Media: Homogeneous and Heterogeneous Systems. *Progress in Polymer Science* 26: 2083–2134, 2001.

RUDIN, A. *The Elements Of Polymer Science and Engineering*. Second Edition. Academic Press, 1999.

SAVE, M., GUILLANEUF, Y., GILBERT, R. G. Controlled Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Media. *Australian Journal of Chemistry*, 59: 693–711, 2006.

SIMMS, R. W., HOIDAS, M. D., CUNNINGHAM, M. F. Nitroxide-Mediated Styrene Surfactant-Free Emulsion Polymerization. *Macromolecules*, 41: 1076-1079, 2008.

SOLOMON, D. H., RIZZARDO, E., CACIOLI. Polymerization Process and Polymers Produced Thereby. P.U.S. Patent 4,581,429, 1986.

VAN HERK. A. M. *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization*. Blackwell Publishing, 2005.

YAO, Z., CHEN, H., QIN, Y., CAO, K. Effect of pH Value on the Aqueous Precipitation Copolymerization of Acrylonitrile and Vinyl Acetate. *Journal of Applied Polymer Science*, 119: 1486–1491, 2011.

ZETTERLUND, P. B., KAGAWA, Y., OKUBO, M. Controlled/Living Radical Polymerization in Dispersed Systems. *Chemical Review*, 108: 3747– 3794, 2008.

ZETTERLUND, P. B., OKUBO, M. Compartmentalization in TEMPO-Mediated Radical Polymerization in Dispersed Systems: Effects of Macroinitiator Concentration. *Macromolecular Theory and Simulations: Communication*, 16: 221-226, 2007.