UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

- FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA -

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

POLIMERIZAÇÃO FOTOQUÍMICA DE ACRILONITRILA EM SUSPENSÃO AQUOSA, COM AUTORA: LI SHU CHING 100 = Lei, Shu Crimy /n/20612 ORIENTADOR: Prof. Dr. EDISON Dem-

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

Setembro/1994

Campinas - SP

ొ	Contraction of the second s
and a second second	UNIDADE
PILIN STREET	N.º CHAMADA:
	t Unicamp
and the state	L 612p 1
1	7 Ex.
÷	T. 2456 BC/23614
ł	HOG <u>433/95</u>
-	n 1 1 p 📈
i	P. R. 811,00
1	08/02/95
	Gran Gran

CM-00065484-1

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PÉLA ~ BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Li, Shu Ching 1611p – Polimeriza

Polimerizadao fotoquimida de adrilonítrila em suspensao 2quosa, com o uso da radiadao ultravioleta-visivel / Li Shu Ching. - - Campinas, SP : [s.n.], 1994.

Drientador : Edison Bittencourt. Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.

folimerizadado. 2. Polimeros. 3. Adrilonitrila.
 Resinas adrilidas. 5. Fibras adrilidas. 6. Fotoquímica.
 Bittencourt, Edison. II. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Química. III. Título. 4

 $k_{\rm c}$

Same Section

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Mestrado, defendida pela Eng^a Li Shu Ching, e aprovada pela Comissão Julgadora em 27/09/94.

Orientador Prof. Dr. Edison Bittencourt

Tese defendida e aprovada, em 27 de setembro de 1994, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Edison Bittencourt

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan

c < cDr. Luiz Carlos M. Carrera Prof

AGRADECIMENTOS

Quero expressar a minha gratidão:

À Rhodia, pelo suporte técnico e material na confecção deste trabalho;

À Ciba-Geigy, pelas amostras de fotoiniciadores;

À Sanidro, pelo reator e pelos rotores;

A CNPq, pelo bolsa auxílio;

Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt, pela orientação;

Ao Prof. Dr. Pereira, ao Prof. Dr. Carrera, à Prof. Leila pela assistência e solicitude;

Ao Prof. Dr. Marco Aurélio di Paoli, pela realização das análises de DSC;

Ao Eng. José Maria F. Marlet, da Rhodia, pela assistência e atenção;

Ao Sr. Maurício Costa, da Rhodia, pelas análises de GPC;

À minha companheira de laboratório, Gisélia, pelo auxílio e apoio;

A Freddy, Roberto e aos colegas que direta ou indiretamente colaboraram no trabalho;

À minha família e ao Luiz Fernando, pelo incentivo e carinho.

SUMÁRIO

SIMBOLOGIA

TERMINOLOGIA

RESUMO

ABSTRACT

INTRODUÇÃO

I.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	01
	INTRODUÇÃO	02
I.A.	TECNOLOGIA FOTOQUÍMICA	06
I.B.	FOTOINICIADORES	13
I.C.	CINÉTICA CLÁSSICA DA FOTOPOLIMERIZAÇÃO RADICALA	١R
	EM CADEIA	19
I.D.	POLIMERIZAÇÃO FOTOQUÍMICA - FATORES DE INFLUÊNC	IA.24
I.E.	CINÉTICA DA POLIMERIZAÇÃO DE ACRILONITRILA	31
I.F.	POLIMERIZAÇÃO DE ACRILONITRILA EM SUSPENSÃO	42
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
п.	MATERIAIS E METODOS	46
Π.A.	FOUIPAMENTOS E DISPOSITIVOS EMPREGADOS	47
П.В.	REAGENTES E MATERIAIS EMPREGADOS	
II.C.	MONTAGEM EXPERIMENTAL	59
II.D.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	64
П.Е.	TÉCNICAS DE ANÁLISE	68
II.F.	ENSAIOS REALIZADOS	83
Ш.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
TTT A		87
	Ο ΑΡΑΟΤΕΡΊςΤΙΟ Ας ΤΟ ΡΟΙ ΊΜΕΡΟ	117
111 5	- x - MATE MATE AND A STATE	

PÁG.

IV.	CONCLUSÃO	
v.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	
APÊI	NDICES	134
ANE	XOS	
Anex	o 01 - Tabela de Classificação Internacional de Radiação	139
Anex	0 02 - Características da Poliacrilonitrila	140
Anex	o 03 - Ficha Técnica de Acrilonitrila	
Anex	o 04 - Fichas Técnicas dos Fotoiniciadores	
Anex	o 05 - Tabela de Resistência dos Materiais	149
Anex	o 06 - Fórmulas para Cálculo de Pesos Moleculares Médios	150
REF	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

PÁG.

DIDI IOCDATIA	CONSTITUTADA	4	55
DIDLIUGRAFIA	CONSULIADA	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	55

LISTA DE TABELAS

PÁG.

٠.

TABELA I - Principais raias de emissão das lâmpadas de vapor de mercúrio07
TABELA II - Limite de transmissão para diferentes materiais ópticos09
TABELA III - Especificação do Esterilizador de Água
TABELA IV - Distribuição de Potência da Lâmpada (em W)54
TABELA V - Faixas Típicas de $\overline{Mw} / \overline{Mn}$ para Polímeros Sintéticos
TABELA VI - Resumo dos ensaios realizados
TABELA VII - Dados cinéticos dos ensaios realizados (1 a 9)
TABELA VIII - Dados cinéticos dos ensaios realizados (10 e 11) 111
TABELA IX - Resultados da análise por GPC (sem correção) 115
TABELA X - Resultados da análise por GPC (com correção)115
TABELA XI - Efeitos da concentração mássica do fotoiniciador no peso
molecular médio e no índice de dispersão do polímero 116
TABELA XII - Efeitos da concentração molar do fotoiniciador no peso
molecular médio e no índice de dispersão do polímero 117
TABELA XIII - Influência da temperatura de polimerização no peso molecular
do polímero
TABELA XIV - Variação da temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero
com a concentração do fotoiniciador [FI] % 125

LISTA DE FIGURAS

Fig. 01 - Número relativo de fótons transmitidos em função da distância l11
Fig. 02 - Reator Anular - Corte perpendicular ao plano do eixo
Fig. 03 - Reação de Fotólise de DMPA
Fig. 04 - Reação de Fotólise de HPA
Fig. 05 - Curva Cinética da Reação Rápida a 60 °C, após a remoção da luz a uma
conversão de aproximadamente 20 %
Fig. 06 - Taxas do Efeito Pós-Irradiação, medidas a 20 °C, da polimerização de
acrilonitrila iniciada por radiação γ (3,1 rads/s) a 19 °C
Fig. 07 - Taxa de polimerização de AN como uma função exponencial da
concentração de peróxido de benzoila (iniciador térmico)40
Fig. 08 - Esterilizador de água (à esquerda, painel de controle)
Fig. 09 - Esquema do esterilizador de água
Fig. 10 - Vista explodida do esterilizador de água
Fig. 11 - Esquema elétrico do painel de controle
Fig. 12 - Desenho simplificado da lâmpada de mercúrio
Fig. 13 - Espectro de emissão da lâmpada
Fig. 14 - Reator de polimerização (RP)
Fig. 15 - Modificações no esterilizador de água
Fig. 16 - Esquema hidráulico da montagem experimental
Fig. 17 - Dispositivo para separação de vapores orgânicos tóxicos (cold trap)63
Fig. 18 - Ponto de coleta de amostras de suspensão de AN/Água para análises
de cromatografia gasosa
Fig. 19 - Esquema de um cromatógrafo a gás
Fig. 20 - Tipos de coluna para cromatografia gasosa
Fig. 21 - Esquema de um detector de ionização de chama
Fig. 22 - Cromatograma fornecido pelo registrador
Fig. 23 - Perfil de distribuição de peso molecular obtido por GPC
Fig. 24 - Perfis de distribuição de peso molecular
Fig. 24A - Curva esquemática representando a concentração de radicais livres
em função do tempo
Fig. 24B - Curva esquemática da variação da taxa de polimerização com o
tempo, a partir da iniciação
Fig. 25 - [M] x t, mostrando o efeito da concentração do fotoiniciador na
cinética da polimerização de Acrilonitrila em suspensão aquosa95
Fig. 26 - Conversão x t, mostrando o efeito da concentração do fotoiniciador
na cinética da polimerização de Acrilonitrila em suspensão aquosa96

Fig.	27 -	Variação da Taxa de Reação com o Tempo, mostrando o efeito da concentração de Darocur 1173	97
Fio	28 -	Variação da Taxa de Reação com o Tempo mostrando o efeito da	
9.	20	concentração de Irgacure 651	98
Fig	29 -	Taxa de Reacão (Rp) x [M] para três fotoiniciadores	.99
Fig.	30 -	Dependência Linear entre $\ln([M]/[M]_{\circ}) e t$	100
Fig	31 -	MI x t comparando o desempenho dos fotoiniciadores a uma dada	
0.	-	concentração	104
Fig.	32 -	Conversão x t. comparando o desempenho dos fotoiniciadores a uma	~ • •
8.		dada concentração	105
Fig.	33 -	R _D x t. comparação das curvas de decrescimento das Taxas de Reaçã	0
0-		com o Tempo	106
Fig.	34 -	$\ln([M]/[M]_0) \times t$, comparação das curvas cinéticas para três	
U		fotoiniciadores a 3,00 % em massa	107
Fig.	35 -	$\ln([M]/[M]_0) \times t$, comparação das curvas cinéticas para três	
0		fotoiniciadores a 2,00 % em massa	108
Fig.	36 -	$\ln([M]/[M]_0) x t$, comparação das curvas cinéticas para três	
-		fotoiniciadores a 0,21 % molar	109
Fig.	37 -	[M] x t, para polimerização de Acrilonitrila em	
Ũ		suspensão aquosa (1:5)	111
Fig.	38 -	Perfis de Distribuição de Peso Molecular de Poliacrilonitrila para	
-	·	ensaios realizados a 3,00 % em massa de fotoiniciador	120
Fig.	39 -	Perfil de Distribuição de Peso Molecular de Poliacrilonitrila para	
-		ensaio realizado com Irgacure 651 a 3,00 % em massa	121
Fig.	40 -	Perfis de Distribuição de Peso Molecular de Poliacrilonitrila para	
-		ensaios realizados a 2,00 % em massa de fotoiniciador	122
Fig.	41 -	Perfis de distribuição de Peso Molecular de PAN para dois ensaios	
_		realizados nas mesmas condições com 0,21 % molar de	
		fotoiniciador	123
Fig.	42 -	Efeito da Temperatura na Distribuição de Peso Molecular	124
Fig.	43 -	Efeito da distribuição do Tempo de Residência em um reator	
		batelada ideal e em um reator contínuo	133
Fig.	44 -	Efeito da segregação na polimerização em cadeia	133

SIMBOLOGIA

AN: Acrilonitrila BD: Bomba Dosadora CG (GC): Cromatografia Gasosa D: Grau Médio de Polimerização DMPA: 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona DPPH: Difenilpicrihidrazil DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura D₀: Grau de Polimerização na Ausência de Reações de Transferência de Cadeia E: Energia de Ativação Total (kcal.mol⁻¹) Ei: Energia de Ativação de Iniciação (kcal.mol⁻¹) Ep: Energia de Ativação de Propagação (kcal.mol⁻¹) Et: Energia de Ativação de Terminação (kcal.mol⁻¹) Etérmico: Energia de Ativação Total com Iniciação Térmica (kcal.mol-1) E.S.R.: Ressonância de Spin de Elétron FI: Fotoiniciador [FI]: Concentração do Fotoiniciador GPC: Cromatografia de Permeação a Gel HPA: hidroxi-2-propil-fenil-cetona I: Intensidade da Luz Transmitida (moles de quantum de luz.l-1.s-1) Ia: Intensidade da Luz Absorvida (moles de quantum de luz.l⁻¹·s⁻¹) Io: Intensidade da Luz Incidente (moles de quantum de luz.l⁻¹.s⁻¹) K: Constante da Equação de Mark-Houwink-Sakurada para um dado polímero Kd: Razão entre o volume acessível às espécies e o volume total dos poros Kr: Constante da Taxa de Formação de Radicais Ki: Constante da Taxa de Iniciação Kp: Constante Cinética de Propagação Ko: Constante da Taxa de Desativação de Moléculas Excitadas Kr: Constante da Taxa de Recombinação Kt: Constante Cinética de Terminação Kt_c: Constante Cinética de Terminação por Combinação Kt_d: Constante Cinética de Terminação por Desproporcionamento Ktr: Constante da Taxa de Transferência M: Monômero [M]: Concentração do Monômero Mw: Peso Molecular Ponderal Médio Mn: Peso Molecular Numérico Médio M_7 : Peso Molecular Z Médio PAN: Poliacrilonitrila Pn: Polímero (terminado ou "morto")

PVP: Poli(vinil-pirrolidona)
Ri: Taxa de Iniciação (unidade usual: mol/l.s)
Rp: Taxa de Propagação
RP: Reator de Polimerização
RPP: Reator de Pré-Polimerização
R•: Radical Livre
RM•: Radical Livre
RMn•: Macroradical Livre
[1]: Concentração do Agente Transferidor de Cadeia
TA: Tanque de Alimentação
TSI: Tanque de Solução Inibidora
Vi: Volume Interno dos Poros do Gel (volume da fase estacionária)
Vo: Volume Intersticial
Vr: Volume de Retenção
Z: Fotosensibilizador

- α: Probabilidade Para Formação de Radicais
- ε: Absortividade Molar ou Coeficiente de Extinção (unidade usual:l/mol.cm)
- λ : Comprimento de Onda (nm)
- U: Frequência da Radiação (s-1)
- Φ: Rendimento Quântico para a Produção de Radicais
- [n]: Viscosidade Intrínseca

a: Expoente da Equação de Mark-Houwink-Sakurada para um dado polímero

- 1: Espessura da Cela
- c: Concentração
- e: Número de Euler
- h: Constante de Planck (6,6256.10⁻³⁴. J.s.fóton⁻¹)
- t: Tempo

TERMINOLOGIA

Actinometria: Técnica que permite medir a intensidade da luz incidente em um sistema com uma geometria específica em uma faixa espectral definida. O meio reacional é substituído por uma substância química com rendimento quântico conhecido.

Comprimento de Onda de Corte: Valor limite do comprimento de onda abaixo do qual um material não transmite. É uma característica do material em questão.

Einstein: Um einstein representa N fótons de mesmo comprimento de onda, onde N é o Número de Avogadro (6,03 x 10^{23}).

Fóton: Um quantum de radiação com massa "zero", e energia igual ao produto da frequência da radiação com a Constante de Planck.

Polimerização Heterogênea: polimerização em que o radical crescente passa de uma fase para outra durante o seu crescimento.

Processo em Batelada: Neste tipo de processo, toda carga de reagentes é introduzida antes do início da polimerização.

Radicais Livres: São moléculas com elétrons desemparelhados.

Rendimento Quântico (\Phi): É a razão entre o número de moléculas que reagem por unidade de tempo no processo fotoquímico considerado e a quantidade de fótons absorvidos por unidade de tempo para um dado comprimento de onda.

Temperatura de Transição Vítrea (Tg): É a temperatura em que o polímero amorfo ou semi-cristalino passa do estado vítreo para borrachoso.

Transferência de Cadela: Processo em que o crescimento de uma cadeia polimérica é terminado pela abstração de um hidrogênio ou de um outro átomo do monômero, polímero, iniciador ou outra espécie presente no sistema. A reação termina o crescimento de uma cadeia enquanto gera simultaneamente um novo radical capaz de iniciar uma nova cadeia.

Volume Hidrodinâmico: É o tamanho efetivo da molécula em solução.

RESUMO

Este trabalho teve por finalidade sintetizar, em batelada, poliacrilonitrila (PAN) através da polimerização fotoquímica radicalar de acrilonitrila (AN) em suspensão aquosa, com a geração de radicais livres a partir de fotoiniciadores sensíveis à ação da luz ultravioleta/visível. A etapa de iniciação foi realizada em um reator cilíndrico anular, com uma lâmpada de mercúrio de média pressão, coaxial à carcaça. A seguir, a carga de pré-polímero foi transferido para um reator de vidro com agitação constante, onde a polimerização prosseguiu em condições isotérmicas. Foram testados vários fotoiniciadores, cuja aplicação usual tem sido em artes gráficas, filmes e revestimentos. As sínteses foram monitoradas e analisadas através das técnicas de cromatografia gasosa (avaliação da concentração residual do monômero), GPC - cromatografia de permeação a gel (determinação dos pesos moleculares médios e da distribuição de pesos moleculares) e DSC - calorimetria diferencial de varredura (determinação da temperatura de transição vítrea do polímero).

Palavras-Chave: Polímero, Polimerização, Fotoquímica, Acrilonitrila, Resinas Acrílicas, Fibras Acrílicas.

ABSTRACT

The free-radical photochemical polymerization of acrylonitrile (AN) in aqueous suspension was investigated in an experimental batch system. The process consisted of two stages. In the first stage, the polymerization of AN was initiated in an annular cylindric reactor containing a mercury lamp of medium pressure (inside a quartz tube) in its axis. Then, the "seeds" of polymer (pre-polymer) were transfered to a continually stirred glass reactor, where the polymerization was completed in isothermal conditions. Three photoinitiators commonly used in radiation curing industry were tested: Irgacure 651, Irgacure 184 and Darocur 1173. During the experiments, samples of the suspension were collected and their residual monomer concentrations were analyzed through the Gas Chromatography technique. Data were also obtained through the analyses of the resulting polymers in DSC (Differential Scanning Calorimetry) and in GPC (Gel Permeation Cromotography), performed to evaluate the molecular weight averages, the molecular weight distribution (MWD) and the glass transition temperature (Tg).

Key-words: Polymer, Polymerization, Photochemistry, Acrylonitrile, Acrylic Resins, Acrylic Fibers.

INTRODUÇÃO

A polimerização fotoquímica radicalar de monômeros vinílicos tem sido extensivamente estudada nos últimos 50 anos, porém, apenas com os recentes avanços na tecnologia fotoquímica, tornou-se viável a sua aplicação industrial. Atualmente, seu emprego está limitado aos processos fotográficos, à microeletrônica, aos produtos fotocuráveis para artes gráficas, revestimentos e filmes, mas também possui um grande potencial a ser explorado na síntese industrial de polímeros.

A polimerização fotoinduzida é importante sob diversos pontos de vista.

Do ponto de vista científico, representa o meio mais preciso de obtenção das constantes cinéticas de polimerização: Kp (constante da taxa de propagação) e Kt (constante da taxa de terminação).

Do ponto de vista econômico, a fotoiniciação é vantajosa em relação à iniciação térmica pela economia no consumo de energia, uma vez que pode ser feita em condições mais brandas e temperaturas mais baixas. Possibilita ainda a obtenção de produtos que seriam inacessíveis por via térmica, em consequência de equilíbrios desfavoráveis ou de ocorrência de reações paralelas. Enquanto na fotoiniciação, a velocidade de geração de radicais livres pode ser controlada instantaneamente com muita precisão através do ajuste da intensidade da luz incidente; na iniciação térmica, isso não é possível de ser feito com rapidez, devido à capacidade calorífica do sistema. Como a cisão térmica ocorre em temperaturas muito elevadas, há, geralmente, produção de uma grande variedade de radicais, visto que as ligações são quebradas aleatoriamente. Logo, há maior seletividade na fotólise.

Sob o ponto de vista ecológico, é relevante por prevenir a poluição térmica local e os problemas decorrentes da volatilização de produtos tóxicos (prejudiciais à saúde e à natureza). A polimerização fotoinduzida está sendo cada vez mais pesquisada, com interesse crescente na sua aplicação industrial, seguindo a atual tendência mundial de preservação do meio-ambiente ("desenvolvimento sustentado", movimento ECO 92). Esta é a principal razão de interesse pelo estudo do tema em questão.

Portanto, além de ser um processo mais "limpo", rápido, versátil e econômico em termos energéticos, com maior facilidade de controle, possibilita a obtenção de um polímero com alto grau de pureza.

O objetivo deste trabalho foi a síntese em batelada de poliacrilonitrila (PAN) em suspensão aquosa de acrilonitrila (AN), utilizando fotoiniciadores sensíveis à radiação U.V./visível.

É importante ressaltar que a utilização da luz U.V., radiação de baixa penetração, tem sido restrita ao tratamento de superficies (revestimentos, filmes e artes gráficas); ao passo que neste trabalho foi aplicada a um sistema volumétrico, onde a fase monomérica não é contínua (monômero em suspensão aquosa).

Apesar da acrilonitrila ser sensível à radiação U.V./visível, houve a necessidade do uso de fotoiniciadores para aumentar a taxa de iniciação, que de outra forma seria insuficiente para ter algum interesse industrial.

Os fotoiniciadores utilizados foram cetonas aromáticas que sofrem fotólise: Irgacure 651, Darocur 1173, Irgacure 184, usualmente empregados em filmes e artes gráficas.

A polimerização foi realizada em suspensão aquosa por ser este o processo industrial mais utilizado na produção de polímeros e copolímeros de acrilonitrila. A água atua como um meio conveniente de transferência de calor e resfriamento durante a reação, e o polímero pode ser facilmente separado por filtração ou centrifugação.

O sistema experimental utilizado foi constituído pelos seguintes equipamentos:

- reator de pré-polimerização (esterilizador de água adaptado);
- tanque de alimentação;
- bomba de alimentação;
- reator de polimerização termostatizado, com agitação mecânica;
- tanque de solução inibidora.

Esse sistema serviu de base para a obtenção de alguns parâmetros do processo de polimerização fotoquímica de acrilonitrila em suspensão aquosa.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

INTRODUÇÃO

POLÍMEROS E COPOLÍMEROS DE ACRILONITRILA

A primeira aplicação em grande escala de acrilonitrila foi no campo de borrachas sintéticas, sendo desenvolvido primeiro pela empresa alemã I.G. Farbenindustrie A.G.

A produção de acrilonitrila em grande escala, nos E.U.A., foi iniciada por American Cyanamid Co. em 1940. Praticamente, toda a acrilonitrila produzida durante a Segunda Guerra Mundial era utilizada na produção de elastômeros sintéticos, em geral, copolímero com butadieno, resultando, por exemplo, no conhecido Buna-N.

As borrachas contendo grupos nitrila foram originariamente desenvolvidas por suas boas propriedades de resistência a óleo, superiores às da borracha natural ou dos copolímeros butadieno-estireno, podendo ser utilizadas até 120 °C em ambiente aerado, e acima de 140 °C na ausência de oxigênio.

Outras propriedades importantes podem ser mencionadas

- resistência a solventes,
- resistência a luz solar,
- resistência ao envelhecimento,
- resistência à abrasão,
- resistência ao calor, umidade e microorganismos,
- isolamento acústico e elétrico,
- impermeabilidade à água,
- boa elongação,
- baixa compressão e
- boas propriedades dielétricas

Adesivos foram desenvolvidos a partir destas borrachas.

Atualmente, mais de 70 % do consumo de acrilonitrila está na indústria de fibras sintéticas (fabricação de fibras acrílicas e modacrílicas). Os copolímeros com alto conteúdo de nitrila são excelentes para a produção de fibras, apresentando propriedades atraentes, tais como: boa resistência ao estiramento, ao calor, aos microorganismos, aos insetos e a muitos produtos químicos; boa estabilidade após lavagem e limpeza; baixa absorção de umidade; flexibilidade. Estas e outras características permitiram a competição das fibras acrílicas com a lã tradicional. Podem ser citadas as utilidades mais variadas: carpetes, tapetes, cobertores, camisas, agasalhos, roupas íntimas, estofados, cortinas, filtros comerciais, etc...

Outra aplicação da acrilonitrila é na produção de ABS (copolimero de acrilonitrila, butadieno e estireno), um material termoplástico versátil e muito utilizado em painéis para decoração, peças para eletrodomésticos, estojos, etc... Apresenta excelentes propriedades como: boa estabilidade à luz e ao calor, alta resistência ao impacto e à tração, boa resistência a solventes, boas propriedades dielétricas, alta temperatura de amolecimento.

Existem ainda muitos outros copolímeros de acrilonitrila utilizados comercialmente, que são responsáveis, no total, por não mais que 5 % do consumo de acrilonitrila.

BREVE HISTÓRICO (01)

A capacidade da luz para iniciar a polimerização de monômeros vinílicos é conhecida há mais de um século. Em 1845, Blyth e Hoffman (02) obtiveram um produto claro e vítreo a partir da exposição do estireno à luz solar. Berthelot e Gaudechon (02), em 1910, foram os primeiros a obter polietileno na forma sólida a partir da irradiação de etileno com luz ultravioleta. Em 1912, o conceito de reação em cadeia como mecanismo de polimerização de monômeros vinílicos surgiu dos experimentos fotoquímicos com poli(brometo de vinila) de Ostromislensky (02). Porém, a maior parte dos trabalhos realizados ocorreu após 1940, quando as fontes de radiação tornaram-se instrumentos práticos de interesse industrial. Nos últimos quarenta anos, a fotopolimerização provou ser de imenso valor no entendimento da natureza exata dos processos de polimerização, além de auxiliar a elucidar o caráter radicalar de muitos processos fotoquímicos.

A fotopolimerização tem muitas aplicações práticas além da produção de imagens fotográficas. Uma vez que a incidência da luz pode ser facilmente controlada, esta técnica pode ser utilizada, por exemplo, na produção de fibras vinílicas ou na formação de géis com porosidade controlada. Possui, não apenas a vantagem de fácil controle espacial e temporal, mas também a de poder ser executada a baixas temperaturas, possibilitando a polimerização de monômeros que não podem ser polimerizados a altas temperaturas.

Dentre os inúmeros trabalhos realizados, podemos citar:

- Em 1948, Magat e equipe (01), fizeram a polimerização em massa e em solução de monômeros vinílicos, induzida por radiação X e/ou γ;
- Em 1952, Dainton e Collinson (01), estudaram a polimerização de acrilonitrila induzida por radiação X ou γ em solução aquosa;
- Em 1953-1956, Bamford e Jenkins (01) estudaram a polimerização induzida por luz ultravioleta;
- Em 1956-1958, Bensasson e Prevot-Bernas (01) investigaram o "pós-efeito", também conhecido como "reação no escuro".

Infelizmente, muitos dos primeiros trabalhos experimentais tinham pouco valor científico, pois eram realizados em condições insatisfatórias, tanto do ponto de vista rádio-químico (campos de radiação não homogêneos) como do ponto de vista de química dos polímeros (03).

Muitos estudos cinéticos de polimerização de acrilonitrila foram realizados com radiação γ, inclusive em sistemas heterogêneos. Apesar disso, muitos aspectos de sua cinética ainda não foram completamente elucidados devido à complexidade do sistema (por exemplo, dificuldades no equacionamento das interações, da variação do grau de solubilidade das espécies químicas e da variação da taxa de difusão ao longo da reação, nas várias interfaces; alta complexidade matemática do problema; limitações da infra-estrutura de pesquisa). O comportamento deste monômero na polimerização é muito peculiar, principalmente no meio aquoso, devido ao seguinte conjunto de características: relativamente alta solubilidade em água, insolubilidade do seu polímero no próprio monômero e no meio aquoso. Consequentemente, a polimerização ocorre com precipitação e oclusão dos radicais.

Atualmente, na literatura, o que existe publicado sobre a polimerização de acrilonitrila em suspensão aquosa é pouco mais do que já se sabia na década de 60, em parte por causa do grande número de patentes requeridas na área (02) e em parte decorrente da reduzida publicação sobre as inovações tecnológicas na indústria.

Recentemente, no Departamento de Tecnologia dos Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas (UNICAMP), encontram-se em desenvolvimento vários trabalhos na área de reticulação e modificação de polímeros com o uso de radiação, por L.C. Carrera e E. Bittencourt (50).

I.A. Tecnologia Fotoquímica

A realização de uma síntese fotoquímica exige um estudo preliminar para a escolha dos dois componentes essenciais da aparelhagem fotoquímica:

- fonte luminosa

- reator

A escolha da aparelhagem, por sua vez, depende da reação fotoquímica em questão.

I.A.1. FONTES DE LUZ (02-05)

Uma lâmpada utilizada como fonte luminosa em um reator fotoquímico deve ter as seguintes características: alta intensidade na região espectral desejada, vida longa, estabilidade_ na emissão, facilidade de operação, dimensões físicas apropriadas para o processo em questão, necessidade de uma quantidade mínima de equipamento auxiliar e geometria adequada para o reator utilizado. As lâmpadas de mercúrio preenchem bem esses requisitos.

Quando uma corrente elétrica passa entre 2 eletrodos que são separados por um gás ou vapor, uma radiação de vários comprimentos de onda é gerada. A intensidade e o comprimento de onda da luz dependem da natureza do gás, de sua pressão, da corrente aplicada e do diâmetro do arcotubo. A distribuição espectral de um arco de mercúrio é rica em radiação UV. É designado como arco de alta, média ou baixa pressão.

O tempo de vida para as lâmpadas de mercúrio de baixa pressão é de 2.000 a 6.000 h, e para as de média pressão é de 1.000 a 3.000 h. Quando a pressão de mercúrio se eleva, há o alargamento das linhas do espectro de emissão, podendo ocorrer a formação de um espectro contínuo.

Para lâmpadas de baixa pressão, o resfriamento natural é suficiente; enquanto que para as de alta pressão, há necessidade de refrigeração com água.

λ	Pressão de Mercúrio	Tipo de Lâmpada
[nm]	[mmHg]	
184,9	-	X .
194,2	~10 ⁻³ - 10	baixa pressão
253,7		
265,2		
265,4		
280,4		
296,7		\backslash
302,1	~ 10 ³	> média pressão
312,6		
313,1		
	*	
365,0		
366,3		
404,6		-
407,8	~8 x 10 ⁴	Salta pressão
435,8		
546,1		
577,0		
579.1		

Tabela I - Principais raias de emissão das lâmpadas de vapor de mercúrio (05)

NOTA: A lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão emite a 253,7 nm (mais de 80 % da potência radiante) e a 184,9 nm, mas sua emissão é considerada praticamente monocromática por razões tecnológicas; uma vez que a radiação a 184,9 nm é rapidamente absorvida pelo oxigênio, pela água ou por outros materiais transparentes, inclusive o quartzo usual. Somente quartzos especiais (exemplo: qualidade Suprasil) permitem a passagem da radiação a 184,9 nm (vide tabela II).

Deve-se selecionar a lâmpada que melhor se adapta à reação fotoquímica considerada, ou seja, a escolha será ditada pelos espectros de absorção e de ativação do meio reativo. As frequências de emissão devem corresponder o máximo possível às frequências de absorção dos produtos de partida da fotoreação, mas não devem conter o espectro de absorção dos produtos formados, para evitar sua fotólise.

Um segundo critério importante na escolha é a potência elétrica, que condiciona o fluxo energético (quantidade de fótons emitidos) e por conseguinte, a geração de radicais livres por unidade de tempo. A escolha da potência pode ser feita em função da quantidade do composto a ser reagido por unidade de tempo.

As lâmpadas mais utilizadas na síntese fotoquímica têm potências elétricas variando entre 10 e 60.000 watts.

Um terceiro critério importante é a sua geometria, escolhida de acordo com o formato e as dimensões do reator.

Fundamentos Teóricos

I.A.2. REATOR FOTOQUÍMICO (02-05)

Quanto ao aspecto fotoquímico da construção de um reator, quatro pontos importantes devem ser considerados:

- a escolha dos materiais de construção: materiais transparentes aos comprimentos de onda utilizados e materiais refletores para evitar perdas de radiação;
- determinação da geometria do reator em função da reação fotoquímica a ser realizada;
- um sistema de controle térmico da fonte luminosa e do meio de reação; e
- previsão das medidas de segurança e das dificuldades na limpeza do reator.

Material	Espessira (mm)	Comprimento de
iviacci iai	Lspessura (IIIII)	
		Onda de Corte (nm)
Vidro sódico, Padrão	1	307
	3	314
	10	330
Pyrex (Corning 774)	1	280
-	2	297
	4	310
Quartzo, cristal	10	186
Quartzo, Clear-fused	10	172
(General Electric)		
Poli(metacrilato	2.5	297
de metila)	5	311
	10	326
Quartzo Suprasil	10	166
(Engelhard)		
Água destilada	20	185
-	40	186
	80	188

Tabela II - Limite de transmissão para diferentes materiais ópticos (02)

Na construção de um reator fotoquímico, os materiais não-metálicos são preferidos, pois traços de íons metálicos polivalentes podem alterar consideravelmente a direção da fotoreação.

As bombas são outra possível fonte de contaminação. Deve-se certificar que todas as partes em contato com o produto a ser bombeado sejam de materiais adequados.

Um dos problemas mais difíceis de serem superados na tecnologia de reatores fotoquímicos é a homogeneização do meio reativo.

Segundo a Lei de Lambert-Beer:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{N}{N_0} = 10^{-\varepsilon.c.l} = e^{-2,303\cdot\varepsilon.c\cdot l} = e^{-\varepsilon.c\cdot l} = T$$
(1)

Onde:

- I (ou N):	fluxo fotônico (ou número de fótons transmitidos)
- I ₀ (ou N ₀):	fluxo fotônico incidente
- I _a (ou Na):	fluxo fotônico absorvido
- c:	concentração da espécie absorvedora (moles.l-1)
- ε:	coeficiente de absorção molar da espécie no
	comprimento de onda de irradiação (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
-1:	espessura do material ou da solução atravessada pela luz
	(cm)
- A:	absorbância ou densidade ótica ou extinção
- T:	transmitância (A = $-\log T = \epsilon.c.l$)

Assim, considerando os seguintes valores usuais para filmes,

 $c = 10^{-1} \text{ moles/l}$ $\varepsilon = 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ $l = 2.10^{-3} \text{ cm}$

Tem-se:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{N}{N_0} = 10^{-2} \implies N = 0,01 \cdot N_0$$
 ou $I = 0,01 \cdot I_0$

$$I_a = I_0 - I = I_0 \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}) \Longrightarrow I_a = 0,99 \cdot I_0$$

A absorção pode ser considerada completa a apenas uma distância de $2,0x10^{-3}$ cm da fonte luminosa, já que o fluxo fotônico local é apenas um centésimo do fluxo fotônico incidente (vide Fig. 1). Nessas condições, a distribuição de moléculas eletronicamente excitadas e de espécies intermediárias dentro do reator é extremamente heterogênea.

Uma homogeneização eficaz (macromixing e micromixing) desta distribuição é dificil de realizar com os meios convencionais de agitação¹. Em consequência, as reações intermediárias não são transferidas rapidamente dentro de uma zona menos irradiada, o que acarreta a formação de produtos secundários em quantidades maiores. A parede fortemente irradiada do reator cobre-se progressivamente de um depósito que provoca a interrupção da reação fotoquímica. Para um melhor funcionamento do reator, é preferível que a densidade óptica do meio reacional seja relativamente fraca; mas uma grande diluição é proibitiva para uma síntese em escala industrial.



- Fig. 1 Número relativo de fótons transmitidos em função da distância l (Lei de Lambert-Beer):
 - ε do meio no comprimento de onda da irradiação: 10⁴(1.mol⁻¹.cm⁻¹)
 concentração do meio: * 1: c = 10⁻³ mol.1⁻¹
 * 2: c = 10⁻¹ mol.1⁻¹

Segundo Rabek (04), a absorbância ótima para a máxima absorção no fundo do sistema absorvedor é $\sim 0,43$.

Um dos modelos de reatores fotoquímicos mais utilizados é o reator anular, que é constituído por dois tubos cilíndricos coaxiais, em cujo eixo encontrase a fonte luminosa linear. O tubo interno é de quartzo, um material que permite a passagem da luz ultravioleta/visível.

¹Para a maioria dos fotoiniciadores, a absorção da luz não é pequena, e Ia irá variar dentro do reator, mesmo que sua concentração seja mantida uniforme através de uma agitação eficiente. Esta é uma diferença em relação à iniciação térmica, onde a taxa de produção de radicais é uniforme no meio reativo.



Fig. 2 - Reator Anular - Corte perpendicular ao plano do eixo

Supondo que os feixes de luz sejam exatamente radiais, tem-se (05):

$$I_R = \frac{r_i}{r_R} \cdot I_i \cdot 10^{-s.c.l_R} \tag{2}$$

Onde:

 I_R = intensidade da luz a uma distância r_R da fonte luminosa

 I_i = intensidade da luz a uma distância r_i da fonte luminosa

 r_i = raio do tubo interno do reator

 r_R = raio do tubo externo do reator

$$l_R = r_R - r_i$$

Numerosos trabalhos de modelagem de reatores anulares têm sido publicados (05-08).

I.B. Fotoiniciadores (09-14)

Para iniciar a polimerização com velocidades aplicáveis a nível industrial, há necessidade de adicionarmos um (ou mais) fotoiniciador capaz de absorver grande parte da radiação incidente e de decompor rapidamente, gerando espécies fortemente reativas com o monômero.

Os numerosos fotoiniciadores desenvolvidos nos últimos anos que respondem bem aos critérios acima são, em geral, cetonas aromáticas. Podem ser separados em três categorias a depender do mecanismo de geração de radicais livres:

a) por clivagem intramolecular:

 $FI \xrightarrow{h \cdot v} FI *$ $FI * \longrightarrow R \bullet + R' \bullet$

Onde FI é uma molécula do fotoiniciador.

b) por abstração intermolecular de hidrogênio.

$$FI \xrightarrow{h \cdot v} FI *$$

$$FI * + RH \longrightarrow (FI)H \bullet + R \bullet$$

Onde RH é uma molécula doadora de hidrogênio.

c) por formação intermolecular de "complexos de transferência de carga":

$$FI \xrightarrow{h \cdot v} FI *$$

$$FI * + AH \longrightarrow [(FI) \dots A] * \longrightarrow (FI) H \bullet + A \bullet$$
(complexo)

Onde AH é um coiniciador (ativador), um composto que não absorve a radiação.

I.B.1. Cetais de Benzila

São exemplos clássicos da categoria (a), em particular 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona (DMPA), que é conhecido comercialmente como Irgacure 651.

São fotoiniciadores eficazes dentro das mais variadas aplicações, além de apresentarem uma grande eficiência de iniciação e uma grande estabilidade térmica (09).

Estudos dos produtos de fotólise da DMPA efetuados por SANDNER e OSBORN (10), e mais recentemente por FISCHER e equipe (09) mostraram que a irradiação deste fotoiniciador dentro de um grande número de solventes e na ausência do monômero conduz a uma ruptura homolítica, tal como é apresentado na Figura 3, resultando em dois radicais que podem iniciar a polimerização.

FOUASSIER e sua equipe (11,12) mostraram que o radical benzoíla (I) é caracterizado por uma vida relativamente curta ($\tau \sim 10^{-8}$ s), enquanto o radical α, α -dimetóxi benzila (II) apresenta uma duração de vida (τ) igual a 10⁻⁵ s. Isso explica a importante participação do radical (I) dentro do processo de iniciação, enquanto o radical (II) tem um papel muito mais importante nas reações de terminação.



Fig. 3 - Reação de Fotólise de DMPA

O radical (III), devido ao seu pequeno tamanho e sua extrema mobilidade, aumenta a eficácia do processo de iniciação.

Fundamentos Teóricos

I.B.2. Derivados de Hidroxi-Alquil-Acetofenona

São outros exemplos clássicos de fotoiniciadores que sofrem fotólise por clivagem homolítica. O exemplo mais comum é DAROCUR 1173, nome comercial de hidroxi-2-propil-2-fenil-cetona (HPA).

A fotoquímica de HPA (Fig. 4) foi estudada recentemente por EICHEILER e seus colaboradores (13).





I.B.3. Eficiência da Fotoiniciação

A eficiência da fotoiniciação depende:

(i) da fração da luz incidente que é absorvida pelo fotoiniciador,

(ii) da fração de moléculas excitadas que geram radicais livres;

(iii) da fração de radicais que inicia o processo de polimerização (vide nota);

(iv) da reatividade dos radicais primários com o monômero, em relação à sua reatividade com outras espécies, inclusive com outros radicais primários (uma iniciação eficiente ocorre somente quando o radical primário é mais reativo com o monômero que com outras espécies).

NOTA: Os principais processos concorrentes neste caso são:

a) recombinação dos radicais primários;

b) terminação do radical por um macroradical;

c) reações dos radicais com o oxigênio ou com o solvente.

Tanto a taxa de polimerização como o peso molecular são governados pela competição entre as taxas de propagação e terminação; e, portanto, pela reatividade com o monômero e com outros radicais. A fotoiniciação ocorre em duas etapas:

a) Formação de radicais livres a partir do fotoiniciador (FI).

$$FI \xrightarrow{h \cdot v} R \bullet + R' \bullet$$

Onde K_f é a constante da taxa de formação de radicais (1.mol⁻¹.s⁻¹).

b) Adição da primeira molécula de monômero (M) ao radical do iniciador (R•):

$$R \bullet + M \xrightarrow{K_i} RM \bullet$$

Onde K_i é a constante da taxa de iniciação de cadeia (1.mol⁻¹.s⁻¹).

A reação acima não tem nenhuma influência na cinética de iniciação da polimerização radicalar, já que ocorre muito mais rapidamente que a decomposição do fotoiniciador ($K_i >> K_f$).

Na prática, a cinética da fotoiniciação é muito mais complicada, pois:

 Vários monômeros são capazes de desativar o estado excitado da molécula do fotoiniciador, reduzindo a quantidade de radicais livres (R•) formados:

 $FI^* + M \xrightarrow{K_Q}$ produtos não-radicalares e produtos radicalares incapazes de iniciar a polimerização

Onde K_Q é a constante da taxa de desativação ou "quenching" (l.mol⁻¹.s⁻¹).

 Radicais diferentes formados na fotólise têm reatividades diferentes com o monômero; Fundamentos Teóricos

 $R \bullet + R \bullet \xrightarrow{K_r} R - R$

 Se o iniciador utilizado possuir alta reatividade na transferência de cadeia para o iniciador, ou se uma parte dos radicais preferencialmente participa da terminação por radicais primários, um polímero com dois fragmentos do iniciador pode ser obtido:

$$R-R'+nM\longrightarrow R(M)_n-R'$$

Este tipo de iniciador é conhecido como INIFERTER (iniciador - agente de transferência - terminador).

A taxa de produção de radicais pode ser medida por terminação com nitróxido, utilizando espectroscopia ESR.

A probabilidade (α) para a formação de radicais a partir de um fotoiniciador que sofre clivagem intramolecular é dada por:

$$FI* \xrightarrow{K_f} R \bullet + R' \bullet$$

$$FI* + M \xrightarrow{K_Q} FI + M \text{ (produtos não-radicalares)}$$

$$\alpha = \frac{K_f}{K_f + K_Q \cdot [M]} \qquad (3)$$

Fundamentos Teóricos

I.C. Cinética Clássica da Fotopolimerização Radicalar em Cadeia (14-19)

A cinética clássica assume:

- taxa de formação de radicais livres primários é igual à taxa de consumo dos mesmos (estado estacionário);
- a reatividade do radical é independente do comprimento da cadeia, isto é, apenas um Kp, K_{tc} e K_{td}; (Obs.: Esta suposição é razoável, uma vez que a reatividade do radical é determinada pela estrutura molecular na vizinhança do elétron desemparelhado; e na homopolimerização, todos os radicais em crescimento têm a mesma estrutura, diferindo apenas no comprimento da cadeia. Além disso, as equações cinéticas decorrentes da aplicação desta suposição são normalmente adequadas para os resultados experimentais.)
- a taxa de produção de radicais poliméricos é igual à taxa de terminação dos mesmos:

$$\frac{d[RM_n\bullet]}{dt} = 0$$

- a taxa de polimerização é igual à taxa de propagação (Rp), isto é, o monômero consumido na iniciação ($R \bullet + M \xrightarrow{K_i} RM \bullet$) é insignificante em relação ao que é consumido na propagação ($RM_{n-1} \bullet + M \xrightarrow{K_p} RM_n \bullet$):

$$-\frac{d[M]}{dt} \cong Rp \tag{4}$$

- a terminação envolvendo radicais primários é negligenciável;
- a ausência de reações de inibição e transferência.

Os radicais livres podem ser produzidos por radiação ultravioleta incidente sobre o monômero puro ou sobre o monômero contendo um iniciador ou um fotosensibilizador.
1° CASO: Monômero Puro

A incidência da radiação no monômero causa a formação do estado excitado M^* pela absorção da luz)

$$M \xrightarrow{h \cdot \upsilon} M^*$$

onde,

h = constante de Planck (6,6256 x 10^{-34} J.s.föton⁻¹) v = frequência da radiação (s⁻¹)

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{d[M^*]}{dt} = \text{Ia}$$
(5)

A molécula excitada sofre homólise, originando dois radicais livres:

 $M* \longrightarrow R \bullet + R' \bullet$

Como a taxa de decomposição das moléculas excitadas é diretamente proporcional à intensidade da luz absorvida, e cada molécula que sofre fotólise dá origem a dois radicais livres, a taxa de iniciação fotoquímica é dada por:

$$Ri = 2 \cdot \Phi \cdot Ia \tag{6}$$

onde,

- Ia = intensidade de luz absorvida em moles (chamado "einsteins" em Fotoquímica) de quantum de luz/l.s
- Φ = rendimento quântico para produção de radicais = fator de eficiência de uma reação fotoquímica

Da cinética clássica de polimerização radicalar em cadeia, que assume estado estacionário², tem-se:

$$Rp = Kp.[M].(Ri/2.Kt)^{1/2}$$
(7)

 $^{^{2}}$ Ri = Rt, onde Rt é a taxa de terminação

onde,

Rp = taxa de propagação

Substituindo a equação (6) em (7), obtém-se:

$$Rp = K_P \cdot [M] \cdot (\Phi \cdot \operatorname{Ia} / K_t)^{1/2}$$
(8)

Da Lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon [M] \cdot l} \tag{9}$$

onde,

- I_0 = intensidade da luz incidente sobre o monômero (moles de quantum de luz/l.s)
- ε = absortividade molar (ou coeficiente de extinção) do monômero para o comprimento de onda da radiação absorvida (l.mol⁻¹.cm⁻¹)

I = intensidade da luz transmitida em uma distância l

- *l* = espessura da cela = espessura da solução atravessada pela radiação (cm)
- [M] = concentração da espécie que absorve a radiação (mol/l), neste caso, o monômero

A intensidade da luz absorvida é, então, dada por3:

$$I_a = I_0 \cdot \left\{ 1 - e^{-\varepsilon [M] \cdot l} \right\} \tag{10}$$

Substituindo a equação acima na equação (8), obtém-se:

$$R_p = K_p \cdot [M] \cdot \left\{ \Phi \cdot I_0 \cdot \left[1 - e^{-\varepsilon [M] \cdot l} \right] / K_t \right\}^{1/2}$$
(11)

$$Ia \cong Io.\epsilon.l.[M] \tag{12}$$

$$Ia \cong 2,303.\epsilon$$
 [M].1.Io (13)

ou

³Quando o valor de ε .[M].l é menor que a unidade (uma condição que pode ser obtida com baixo valor de [M]), la pode ser aproximada por (20):

O valor de I_0 pode ser obtido utilizando-se a técnica de actinometria ou radiometria.

NOTA: Muitos monômeros vinílicos, tais como metacrilato de metila, estireno e acrilonitrila, podem polimerizar via radical livre quando expostos à radiação UV (no caso de AN, a um comprimento de onda menor que 290 nm). Os radicais podem ser formados por fotólise direta dos monômeros ou das impurezas, ou mesmo dos complexos entre o monômero e o oxigênio. Entretanto, a maioria deles, inclusive acrilonitrila, requer fotoiniciadores para alcançar uma taxa razoável de polimerização.

2º CASO: Dissociação Fotolítica de Iniciadores

A taxa de iniciação neste caso será dada por:

$$I = 2 \cdot \Phi \cdot I_0 \left\{ 1 - e^{-s \cdot [FI] \cdot l} \right\}$$
(14)

Onde:

[FT] = concentração do fotoiniciador (mol/l)

E a taxa de propagação:

$$R_{p} = K_{p} \cdot [M] \cdot \left\{ \Phi \cdot I_{0} \cdot \left[1 - e^{-s[FI] \cdot l} \right] / K_{t} \right\}^{1/2} \quad (15)$$

3° CASO: Uso de Fotosensibilizadores

Uma forma de iniciação fotoquímica envolve o uso de outra fotosensibilizadores para causar a decomposição de um monômero ou iniciador que não é suficientemente excitado nas frequências disponíveis de luz. Frequentemente, uma quantidade "traço" de algum sensibilizador não identificado pode estar presente e ser responsável pela ação da luz nos plásticos. De fato, esta é a causa mais comum do limitado tempo de vida dos plásticos e resinas de uso externo, especialmente em locais sujeitos à exposição prolongada à luz solar. Da mesma forma, a polimerização espontânea de monômeros vinílicos, quando expostos à luz solar ou ambiente, é na maioria dos casos causada pela presença de algum fotosensibilizador a nível de traços.

 $Z \xrightarrow{h \cdot \upsilon} Z^*$

Onde Z representa o fotosensibilizador.

 $Z^{*} + M \longrightarrow Z + M^{*}$ (transferência de energia para o composto M)

 $M \ast \longrightarrow R \bullet + R' \bullet$

As equações são iguais a (14) e (15), com [FI] redefinida como concentração do fotosensibilizador. A baixas concentrações do monômero ou baixos rendimentos quânticos, pode haver dependência de Ri em [M]. Isto levaria a equações diferentes de (6).

NOTA: Se mais de uma substância absorve a radiação dentro do meio de reação, a Lei de Lambert-Beer pode ser escrita como:

$$I = Io.e^{-(\varepsilon_1 \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot c_2 + \ldots) \cdot l}$$
(16)

e a fração absorvida pela j-ésima espécie é:

$$\frac{Ia_{(j)}}{Io} = \frac{\varepsilon_j \cdot c_j}{\sum\limits_i \varepsilon_i \cdot c_i} \cdot (1 - e^{-\sum \varepsilon_i \cdot c_i \cdot l})$$
(17)

onde,

c = concentração de uma dada substância

Em outras palavras, a densidade óptica é uma propriedade aditiva (21).

I.D. Polimerização Fotoquímica - Fatores de Influência

A princípio, uma reação fotoquímica tem como objetivos:

- a. maior produção;
- b. maior rendimento;
- c. menor tempo de reação;
- d. menor quantidade de subprodutos.

Geralmente, é muito difícil alcançar simultaneamente todos estes objetivos. Por esta razão, o processo da reação tem de ser examinado e otimizado com relação a diferentes aspectos. Os mais importantes são discutidos a seguir:

 Dependência da absorção dos produtos iniciais (monômero, iniciador)

Reações fotoquímicas somente podem ocorrer quando os reagentes absorvem fótons. Portanto, é preciso saber o espectro de absorção do meio reacional para encontrar um comprimento de onda ótimo de irradiação. Além do mais, é necessário conhecer os espectros de absorção dos intermediários ou produtos finais; pois, caso contrário, uma má escolha dos comprimentos de onda de irradiação pode causar degradação ou reações paralelas indesejáveis (daí, a necessidade de usar filtros em certos casos).

. <u>Seleção do solvente</u>

O solvente deve ser transparente ao comprimento de onda de irradiação. Além disso, quaisquer produtos adicionais formados pelas reações entre o solvente e os produtos iniciais ou finais, bem como os intermediários, precisam ser evitados. Uma vez que os caminhos da reação podem depender da polaridade do solvente, a escolha tem que ser cuidadosa.

. Seleção da fonte de luz

O espectro de emissão da fonte deve conter o espectro de absorção do fotoiniciador. Em geral, são utilizadas lâmpadas de imersão. A irradiação não precisa ser monocromática, uma vez que na solução é desnecessário selecionar um único comprimento de onda do contínuo. A interação entre o solvente e o soluto causará largas bandas de absorção. Se as lâmpadas de arco forem utilizadas, as diferentes linhas podem ser selecionadas pelo uso de filtro líquido ou de vidro. Para evitar efeitos térmicos, as lâmpadas são frequentemente envoltas por um segundo cilindro de vidro com uma solução refrigerante.

. Seleção do fotoiniciador e de sua concentração

Um fotoiniciador ideal deveria:

- a) Ser estável e não iniciar a polimerização espontaneamente quando dissolvido em monômeros reativos;
- b) Quando irradiado, sofrer fotólise com alta eficiência quântica, sem liberar subprodutos que inibissem a polimerização ou degradassem a qualidade do produto final;
- c) Apresentar baixa toxicidade;
- d) Ter baixo custo;
- e) Ter radicais altamente reativos com o monômero e os oligômeros;
- f) Não atuar como agentes transferidores de cadeia na polimerização (isto é válido, também, para seus produtos de fotólise);
- g) Ter alta estabilidade térmica e oxidativa;
- h) Ter alta solubilidade no meio de reação.

O fotoiniciador deve ser cuidadosamente selecionado, pois pode apresentar efeito adverso na coloração do polímero obtido. Da mesma forma, a definição da concentração deve ser bastante criteriosa. Se a concentração for muito baixa, somente uma parte da luz incidente vai ser absorvida. O restante é perdido. Por outro lado, se a concentração escolhida for muito alta, a luz pode ser totalmente absorvida numa camada muito fina próxima à fonte de luz, e o vidro da lâmpada de imersão pode ficar recoberto por produtos da polimerização, causando, inclusive, reações indesejáveis. Além do problema de recobrimento da fonte de luz, o uso de uma concentração elevada acarreta a obtenção de polímeros de baixo peso molecular e a redução da taxa de polimerização.

. Procedimento de reação

Para evitar a falta de homogeneidade local no meio de reação, é necessária uma agitação efetiva; caso contrário, a concentração local de radicais livres pode tornar-se muito elevada, levando à formação de polímeros com pesos moleculares muito abaixo do desejado e uma grande polidispersividade.

O grau de agitação é especialmente importante em sistemas heterogêneos. Há dependência entre as características da partícula (tamanho, morfologia, porosidade) e o tipo/grau de agitação, que também pode ser requerido para melhorar as taxas de transferência de calor.

Os seguintes pontos também devem ser considerados:

- o reator deve ser termicamente controlado para evitar o superaquecimento.
- deve-se parar a irradiação antes da conversão total para evitar a cobertura da fonte de luz e a formação de subprodutos (se as moléculas tenderem a se fotodegradar ou a se reticular).

. Temperatura de reação (03, 21)

A temperatura de reação tem uma influência profunda no curso da polimerização. Afeta o grau e a taxa de polimerização, a reatividade dos radicais, a atividade dos agentes de transferência de cadeia, o grau de ramificação e a coloração do polímero produzido, a viscosidade do sistema, e, consequentemente, as taxas de difusão e as propriedades de transferência de calor do sistema.

Em geral, quanto maior a temperatura de reação, mais intensos são a coloração e o grau de ramificação do polímero produzido. Logo, a escolha da temperatura de polimerização deve ser criteriosa, respeitando o compromisso entre maior taxa de polimerização e os requisitos do polímero desejado.

Uma vez que na polimerização fotoinduzida a taxa de iniciação é independente da temperatura, a energia de ativação total (E) é reduzida aos termos de propagação e terminação:

$$E = E_p - \frac{1}{2} \cdot E_t \qquad (18)$$

Enquanto na polimerização química ou termicamente induzida, o termo E_i é levado em conta:

$$E_{t\acute{e}rmica} = \frac{1}{2} \cdot E_i + E_p - \frac{1}{2} \cdot E_t \quad (19)$$

 $E_p - \frac{1}{2} \cdot E_t$ é somente 6 - 7 kcal/mol para a maioria dos monômeros

usuais, enquanto E_i na iniciação térmica é 25 - 30 kcal/mol. Em consequência, a energia total de ativação é muito menor na polimerização induzida por radiação que na térmica, ou seja, polimerizações iniciadas por radiação são muito mais fáceis de controlar que as reações iniciadas por via térmica.

Ao contrário da iniciação térmica, na fotopolimerização, o peso molecular do polímero obtido aumenta com a elevação da temperatura (03, 22, 23), decorrente do aumento da frequência de colisões no meio reativo, sem a elevação da taxa de geração de radicais livres. Nesse tipo de iniciação, a taxa de geração de radicais é independente da temperatura, isto é, a energia de ativação para a produção de radicais livres é nula.

. Efeito da Pressão

O aumento da pressão eleva consideravelmente o grau e a taxa de polimerização, uma vez que aumenta o número de colisões entre os centros ativos e os monômeros. O aumento da pressão possibilita a utilização de uma temperatura mais baixa de polimerização, e, portanto, a obtenção de um polímero menos ramificado.

. Concentração dos agentes de transferência de cadeia (24)

Muitos compostos podem reduzir o peso molecular médio do polímero produzido através de um mecanismo de transferência de cadeia. Os solventes podem agir como agentes de transferência, embora a sua atividade seja geralmente baixa. Os agentes mais utilizados são as mercaptanas, especialmente as de peso molecular elevado. A atividade destes agentes é uma função da temperatura de reação, da concentração e do tipo de monômero.

$$RM_n \bullet + T \xrightarrow{K_t} P_n + T \bullet$$

Qualitativamente, as reações de transferência podem ter dois efeitos: diminuição do grau de polimerização (o valor da redução depende da reatividade relativa do monômero e do agente de transferência com a cadeia em crescimento) e variação da taxa de polimerização (dependência da habilidade dos radicais T• de reiniciar a polimerização, isto é, da reatividade relativa de RM_n• e T• com o monômero). Quantitativamente, o efeito das reações de transferência no grau numérico médio de polimerização (\overline{D}) pode ser expresso pela equação:

$$\frac{1}{\overline{D}} = \sum \frac{K_{tr}}{K_P} \cdot \frac{[T]}{[M]} + \frac{1}{\overline{D_0}}$$
(20)

onde D_0 é o grau médio de polimerização esperado na ausência de transferência e Σ simboliza a somatória das contribuições de vários agentes transferidores de cadeia na redução do peso molecular do polímero.

Se o radical T•, produzido pela transferência, for menos reativo com o monômero que com o radical polimérico RM_n •, as reações de transferência resultarão em decréscimo da taxa de polimerização; e retardação será observada. O caso limite ocorre quando toda cadeia cinética é interrompida por transferência e os novos radicais são incapazes de iniciar cadeia. Nestas condições, estabelece-se a inibição. Além disso, se o novo radical gerado na transferência for muito estável, a reiniciação será lenta, e o radical tomará parte na reação de terminação. Consequentemente, haverá redução na concentração de radicais reativos, implicando em decréscimo da taxa de polimerização.

÷

A polimerização radicalar de monômeros vinílicos contendo grupo carbonila ou nitrila (tais como metacrilato de metila ou acrilonitrila) é caracterizada por maior taxa de reação na presença de haletos metálicos. Bamford et al. (24) atribuíram este efeito à formação de complexo entre o radical e o haleto metálico, enquanto Imoto et al. (24) consideraram a formação de complexo entre o monômero e o haleto metálico.

Os íons de metais de transição (Fe³⁺ e Cu²⁺) também participam de reações de transferência de elétron, como por exemplo:

A reação acima é na realidade um processo de terminação. Sua ocorrência é invariavelmente acompanhada de retardação ou inibição.

. Presença do oxigênio

A literatura sobre os efeitos do oxigênio é vasto e , à primeira vista, conflitante. Sua ação é relatada como catalítica ou inibitório (22,24).

No caso da polimerização radicalar de acrilonitrila, o oxigênio atua em diferentes etapas, capturando tanto os radicais primários quanto os intermediários e os poliméricos (macroradicais), para formar radicais de peróxidos (22,24).

 $RM_n \bullet + O_2 \rightarrow RM_n - O - O \bullet$

O novo radical tem baixa reatividade com o monômero e a reiniciação da polimerização é muito lenta ou quase inexistente. Portanto, o oxigênio age, neste caso, como retardante ou inibidor.

O efeito do O_2 é constatado através de um aumento linear do tempo de indução (t_i) e uma redução exponencial na velocidade de polimerização com o aumento da concentração do O_2 no meio da reação.

Para reduzir o efeito do O_2 , pode-se utilizar uma maior concentração do iniciador para que o excesso de radicais consuma rapidamente o O_2 . Esta prática cria inconvenientes, tais como a coloração excessiva e o baixo peso molecular do polímero sintetizado. Uma alternativa seria realizar a síntese na presença de um gás inerte (N_2 ou Ar) ou de aminas terciárias.

NOTA: À pressão atmosférica, a concentração de oxigênio nos solventes orgânicos usuais é da ordem de 10⁻³ a 10⁻⁴ moles/l.

. Presença de contaminantes no meio

Os contaminantes podem atuar como retardantes, inibidores, agentes transferidores de cadeia, complexantes, sensibilizadores, emulsificantes ou floculantes, afetando as propriedades do polímero obtido e o controle do tamanho das partículas e das cadeias poliméricas. Substâncias como as quinonas e seus derivados são inibidores ou retardantes efetivos. O tempo de inibição é proporcional à concentração inicial do composto no sistema.

$$\mathbf{R}_n \cdot + \mathbf{O} \longrightarrow \mathbf{R}_n \mathbf{O} \longrightarrow \mathbf{O} \cdot$$

O radical formado é pouco reativo, podendo terminar uma segunda cadeia:

$$R_n O \longrightarrow O \cdot + R_m \cdot \longrightarrow R_n O \longrightarrow O R_m$$

. Seleção da intensidade da radiação

Na fotopolimerização, o peso molecular do polímero diminui com o aumento da intensidade da luz, em consequência da maior geração de radicais livres. Para altas intensidades, a taxa de reação é menor que a obtida para baixas intensidades, devido à terminação prematura por combinação com os radicais primários em excesso.

Alguns radicais primários escapam de serem capturados pelo monômero e estão livres para se combinarem entre si ou com as cadeias crescentes.

 $R \bullet + M \to RM \bullet$ $R \bullet + R \bullet \to R - R$

 $R \bullet + RM_n \bullet \to P$

As equações acima competem entre si.

I.E. Cinética da Polimerização de Acrilonitrila

A polimerização radicalar de acrilonitrila apresenta peculiaridades devido à insolubilidade do polímero (PAN) em seu próprio monômero. Com exceção da polimerização em soluções diluídas, a cinética desvia da lei clássica da raiz quadrada. Este efeito está relacionado com a precipitação do polímero no meio de reação, o que dificulta a terminação bimolecular dos radicais poliméricos oclusos na fase do precipitado. Com isso, a hipótese do estado estacionário, assumida na cinética clássica, fica totalmente descartada.

A heterogeneidade do meio, que dificulta a mobilidade dos macroradicais, dá origem aos radicais poliméricos de alto peso molecular e longa vida, uma vez que há maior facilidade de difusão de moléculas pequenas como, por exemplo, o monômero.

Falta ainda um tratamento quantitativo completo da polimerização em heterofase, devido ao grande número de parâmetros físicos e químicos envolvidos e às sérias dificuldades matemáticas encontradas na resolução das equações cinéticas. Como consequência, nenhum método satisfatório foi proposto até recentemente para a determinação das constantes cinéticas neste tipo de polimerização. Numerosos dados experimentais são citados na literatura e contribuem para uma maior compreensão dos vários fenômenos importantes na polimerização heterogênea. Nesse âmbito, a polimerização induzida por radiação em diferentes sistemas monoméricos tem contribuído enormemente com inúmeras informações.

Na polimerização de acrilonitrila em dimetilformamida, ou carbonato de etileno, onde tanto a acrilonitrila como PAN são solúveis, a polimerização radicalar é quase normal (primeira ordem em relação à concentração do monômero e 1/2 ordem em relação à taxa de iniciação), desde que a concentração do monômero seja baixa. A uma concentração maior que 6 moles/l em carbonato de etileno, ou 4 moles/l em dimetilformamida (3), a precipitação é observada no início da polimerização, e, consequentemente, a taxa de reação é fortemente acelerada (grande aumento da viscosidade local).

A ordem da reação em relação ao monômero também desvia da unidade a concentrações muito baixas do monômero. Isto poderia ser explicado pela propagação da cadeia através do grupo nitrila (19, 23):



ou pela formação de uma estrutura cíclica estável, radical imina:



A presença desta estrutura, verificada por espectroscopia UV, aumenta à medida que a concentração do monômero diminui. O radical cíclico imina é relativamente estável, de forma que esta reação tem o efeito de reduzir a taxa de polimerização. Portanto, quando a concentração do monômero é reduzida, a taxa de polimerização diminui bem mais que a sua dependência usual de 1^a ordem , isto é, a redução não é proporcional. Esta estrutura cíclica causa coloração no polímero.

As reações laterais podem ser minimizadas em todos os tipos de polimerização, mantendo uma alta concentração do monômero, ou através de uma conversão relativamente baixa.

Nota: A ramíficação e a formação de retículos são indesejáveis nos polímeros para fabricação de fibras, uma vez que atrapalham a formação cristalina na extrusão. Porém, um pouco de reticulação pode ser desejável para aumentar algumas propriedades fisicas, tal como resistência à tensão, desde que isso seja incorporado depois do material ser devidamente estirado e processado.

I.E.1. Teoria da Oclusão

Foi a explicação dada por Bamford et al. (24, 25) para o acúmulo de radicais poliméricos de longa vida na polimerização de AN. Esta teoria foi revisada por Jenkins em 1967 (26).

Na polimerização de acrilonitrila em água, os radicais crescentes logo precipitam da fase líquida, uma vez que o polímero é totalmente insolúvel na água e no seu próprio monômero. Se já existirem partículas poliméricas, os radicais crescentes podem ser capturados por estas. Suas extremidades ativas ficam aprisionadas na massa polimérica, tornando-se de difícil acesso para os reagentes. A reatividade aparente do radical é, portanto, menor que a apresentada na polimerização em solução⁴.

Em princípio, todos os coeficientes de velocidade para a polimerização radicalar (propagação, terminação e transferência) são reduzidos por oclusão; mas o mais afetado é a terminação bimolecular, uma vez que requer a aproximação de dois radicais oclusos.

Naturalmente, o decréscimo na reatividade pode também afetar as reações de propagação e de transferência de pequenas moléculas. A difusão destas pequenas moléculas em direção aos radicais aprisionados será muito dependente de sua solubilidade no polímero. No caso de acrilonitrila, seu polímero é considerado insolúvel no monômero.

A habilidade de um radical polimérico ser transferido para uma pequena molécula, e especialmente para seu próprio monômero, é também importante, uma vez que pequenas moléculas podem escapar das zonas de "aprisionamento" e permitir a continuação da polimerização.

Outro parâmetro importante governando o aprisionamento do radical é a diferença entre a temperatura de reação e a temperatura de transição vítrea (Tg) do sistema polímero-monômero, que pode ser muito diferente do valor para polímero puro, conforme Hamielec (27). As taxas de difusão aumentam muito acima desta temperatura, de forma que os radicais oclusos podem se tornar ativos novamente com o aumento da temperatura.

⁴Apenas a reatividade aparente é afetada pela oclusão. Não há razões para acreditar que a reatividade química intrinseca não seja normal.

O fato de que um radical aprisionado permanecer inativo à baixa temperatura, e ativo com o inchamento do seu polímero em um bom solvente, ou com o aumento da temperatura, tem como consequência importante a possibilidade de preparar copolímeros em bloco (23, 28).

Observou-se também que quando a reação prosseguia por algum tempo após a irradiação, o polímero resultante geralmente dissolvia muito mais devagar em dimetilformamida que o polímero obtido logo após a irradiação. Isto poderia ser atribuído à presença de cadeias poliméricas mais longas, se a viscosidade não tivesse decrescido proporcionalmente com o tempo. Estes resultados indicam que a ramificação ocorreu devido à transferência de cadeia para o polímero "morto". O uso de técnica de medida de peso molecular, "light scattering" (espalhamento de luz), mostrou que o peso molecular do polímero aumentou consideravelmente durante a reação após a irradiação. Pode-se concluir que as reações que ocorreram durante este período são altamente complexas e mais estudos são necessários a fim de alcançar maior compreensão dos processos envolvidos.

Bamford e Jenkins (24, 29) observaram que quando a acrilonitrila era fotopolimerizada a 25 °C, até uma conversão de aproximadamente 20 %, e aquecida posteriormente a 60 °C, na ausência da luz, uma reação rápida de polimerização ocorria. Notou-se que os radicais aprisionados, que podiam ser detectados na mistura pela reação com DPPH (Difenilpicrihidrazil, um sequestrante de radicais livres) e por E.S.R. (Ressonância de Spin Eletrônico), desapareciam após aquecimento do polímero por 3 minutos a 60 °C, demonstrando que o grau de oclusão dos radicais poliméricos diminui consideravelmente a esta temperatura (vide figura 5).



Fig. 5 - Curva Cinética da <u>Reação Rápida</u> a 60 °C, após a remoção da luz a uma conversão de aproximadamente 20 % (29).

Na figura, observa-se que após uma <u>reação rápida</u>, a taxa de reação começa a decair lentamente.

I.E.2. Efeito Pós-Irradiação (ou Reação no Escuro)

Quando a iniciação é interrompida pela remoção da radiação, a reação continua por um tempo considerável, com uma taxa decrescente. Este efeito pósirradiação pode ser observado por um período de até dois meses após a interrupção da radiação.

Este "fenômeno" foi pesquisado mais sistematicamente por Bensasson e Prevot-Bernas (30), que estudaram a influência de vários parâmetros (tais como conversão, intensidade da radiação e temperatura) na taxa e na extensão do efeito pós-irradiação. Observou-se que a quantidade do polímero formado na reação heterogênea, em um determinado instante após a irradiação, era tanto maior quanto mais alta fosse a conversão alcançada durante a irradiação. Este resultado é mostrado na figura abaixo:



Fig. 6 - Taxas do Efeito Pós-Irradiação, medidas a 20 °C, da polimerização de acrilonitrila iniciada por radiação γ (3,1 rads/s) a 19 °C. As conversões alcançadas durante a irradiação estão indicadas nas curvas (3).

A taxa inicial do efeito pós-irradiação, medida a 20 °C, praticamente é igual à taxa de polimerização alcançada durante a irradiação.

A fim de interpretar o efeito, foi assumido que o fenômeno era exclusivamente devido à etapa de propagação envolvendo os longos radicais poliméricos, já que a terminação por combinação de dois macroradicais precipitados era reduzida.

$$RM_n \bullet + M \to RM_{n+1} \bullet$$
 (PROPAGAÇÃO)
 $RM_n \bullet + RM_m \bullet \to P_{n+m}$ ou $P_n + P_m$ (TERMINAÇÃO)⁵

O número de radicais crescentes diminui com o tempo devido à terminação de acordo com a seguinte equação:

$$-\frac{d[RM\bullet]}{dt} = K_t \cdot [RM\bullet]^2 \qquad (21)$$

Integrando a equação acima:

$$[RM\bullet] = \frac{[RM\bullet]_0}{(1+K_t \cdot [RM\bullet]_0 \cdot t)}$$
(22)

Onde $[RM \bullet]_0$ é a concentração inicial de radicais poliméricos no tempo t = 0, quando a irradiação foi interrompida.

A taxa do efeito pós-irradiação é:

$$R = K_{p} \cdot [RM \bullet] \cdot [M] = \frac{K_{p} \cdot [RM \bullet]_{0} \cdot [M]}{(1 + K_{t} \cdot [RM \bullet]_{0} \cdot t)}$$
(23)

⁵ No caso de acrilonitrila, as evidências cinéticas favorecem a terminação por combinação a 60 °C ou por oclusão (terminação monomolecular), a depender das condições do processo. No tratamento termodinâmico, o termo entalpia favorece a combinação e o termo entropia, o desproporcionamento. Para cada tipo de radical, deve existir uma temperatura limite, abaixo da qual, a terminação é mais provável por combinação e acima da qual, por desproporcionamento (24).

Fundamentos Teóricos

E a fração do monômero convertido para polímero no tempo t é:

$$C = \int_{0}^{t} \frac{K_{p} \cdot [RM \bullet]_{0}}{1 + K_{t} \cdot [RM \bullet]_{0} \cdot t} dt$$
(24)

que leva a:

$$C = (K_P / K_t) \cdot \ln[1 + K_t \cdot [RM \bullet]_0 \cdot t]$$
 (25)

A equação acima mostra que para valores elevados de t, C torna-se diretamente proporcional a ln t (3).

Fundamentos Teóricos

I.E.3. Polimerização de Acrilonitrila em Fase Heterogênea

Quando iniciadores químicos ou luz ultravioleta são utilizados para polimerizar acrilonitrila, o expoente da taxa de iniciação é, em geral, encontrado entre 0,7 e 0,9 (03, 24), como mostra a figura 7. O desvio da lei da raiz quadrada (cinética clássica) não é devido a nenhum processo específico de iniciação por radiação; mas resulta possivelmente das etapas subsequentes de propagação e terminação, que são afetadas pela precipitação dos radicais poliméricos. Esta teoria é sustentada pelo fato da polimerização da acrilonitrila, induzida por radiação em fase homogênea (por exemplo, em solução de dimetilformamida), apresentar um expoente para intensidade muito próximo ao valor clássico de 0,5.

A altas intensidades de radiação, a taxa de reação é menor que a obtida para baixas intensidades. Este efeito é similar aos desvios da lei da raiz quadrada observados na polimerização em fase líquida homogênea de numerosos monômeros a altas doses de radiação. Presumivelmente, resulta de uma causa similar, isto é, da competição entre a recombinação de radicais livres primários, a iniciação e a terminação da cadeia. Para altas concentrações de iniciador, a taxa de polimerização atingia um valor limite e depois permanecia constante com o aumento da concentração (24).

A melhor concordância com os dados experimentais é obtida assumindo-se que a reação não atinge o estado estacionário e que a terminação da cadeia ocorre por interação de um radical polimérico com um primário. Este comportamento difere do de outros monômeros vinílicos que também polimerizam com precipitação (por exemplo, o cloreto de vinila), para os quais a interação de dois radicais poliméricos tinha sido postulado. A hipótese acima é consistente com o fato da poliacrilonitrila precipitada ser menos inchada por seu monômero que poli(cloreto de vinila). Na PAN, os radicais poliméricos são muito mais rigidamente presos na fase do precipitado, tornando a combinação das extremidades ativas de dois radicais poliméricos extremamente improvável, ou mesmo impossível.

De acordo com a referência (31), a terminação na polimerização de AN em DMSO (dimetilsulfóxido), DMF (N,N-dimetil formamida) ou água, em uma faixa de temperatura de 10 a 90 °C, ocorre predominantemente por combinação.



Fig. 7 - Taxa de polimerização de AN como uma função exponencial da concentração de peróxido de benzoila (iniciador térmico) (29)

Muitos estudos têm tentado correlacionar quantitativamente a redução da constante da taxa de terminação K_t e as taxas de difusão pelo uso da equação de Rabinowitch para a constante da taxa de uma reação de 2ª ordem (03):

$$K = \frac{A \cdot \exp^{(-E/R \cdot T)}}{1 + [B \cdot \exp^{(-E/RT)} / (D_1 + D_2)]}$$
(26)

onde,

- A e B são constantes

- E é a energia de ativação da reação

- D₁ e D₂ são coeficientes de difusão das duas espécies químicas

Se não houver obstáculos para a difusão das cadeias poliméricas, a equação acima é reduzida à relação clássica de Arrhenius:

$$K = A \cdot \exp^{(-E/R \cdot T)}$$
(27)

Se D₁ e D₂ forem desprezíveis em relação a $B \cdot \exp^{(-E/R \cdot T)}$, a equação pode ser reduzida a:

$$K = A \cdot (D_1 + D_2) / B \tag{28}$$

mostrando que, uma vez atingida a viscosidade crítica, a taxa de reação não é mais controlada pela ativação, mas inteiramente dominada pela difusão. No caso intermediário, haverá uma mudança gradual de um mecanismo para outro.

NOTA: O valor de ~ 0.9 para expoente do iniciador é consistente com um mecanismo de terminação de 1ª ordem, tal como a oclusão dos radicais. Lewis e King (24) obtiveram o valor de ~ 0.9 para baixas concentrações de iniciador, mas um valor próximo a 0,3 para altas concentrações (atribuído à significante contribuição dos radicais primários na terminação) e um expoente maior para a concentração do monômero nesse caso. Thomas e Pellon (24) também tentaram analisar a cinética da polimerização heterogênea a 60 °C, com base numa reação cuja terminação inclui a interação bimolecular e o aprisionamento de radicais (processo cinético de 1ª ordem em relação à concentração de radicais), e encontraram expoentes na faixa de 0,5 - 1,0. Segue-se que o comportamento da polimerização heterogênea é determinado, em parte, pelo número de partículas presentes e pelo tamanho destas: o primeiro determina a probabilidade de um radical ser ocluso pela coalescência e o último, a barreira de difusão dentro da partícula (isto é, o grau de oclusão).

Fundamentos Teóricos

pág.42

I.F. Polimerização de Acrilonitrila em Suspensão (32-43)

A polimerização em suspensão aquosa é o processo mais usado na produção industrial da PAN. Suas vantagens são:

.o polímero pode ser facilmente recuperado por filtração;

.a água apresenta constante de transferência de cadeia próximo a zero;

.mesmo a altas concentrações do monômero (água/ monômero = 1.5 a 2.5), a remoção do calor de polimerização não causa problemas;

a viscosidade do sistema permanece relativamente constante durante a reação e é determinada, principalmente, pela fase aquosa contínua.

È realizada através da suspensão das gotas do monômero em água, com agitação constante, e na presença de estabilizantes orgânicos ou inorgânicos que evitam a coalescência das gotas.

As etapas de um processo típico de polimerização em suspensão são:

- preparação dos agentes estabilizantes de suspensão, solução-tampão e iniciadores;
- formação da suspensão do monômero na fase contínua aquosa;
- iniciação;
- polimerização;
- destruição dos radicais livres (terminação);
- recuperação do monômero;
- separação do polímero (através de filtração, centrifugação, etc...);
- secagem;
- estocagem e transporte.

Acredita-se que quando compostos inorgânicos são usados para iniciação, as etapas iniciais da polimerização ocorrem na fase aquosa. Uma vez que há um equilíbrio entre radicais na fase aquosa e aqueles adsorvidos na superfície das partículas do polímero, dois diferentes focos de polimerização devem ser considerados. Porém, com um número crescente de partículas, a polimerização na fase aquosa torna-se cada vez menos importante, pois os radicais poliméricos precipitam com baixo peso molecular. Bamford e Jenkins (24) mostraram que três reações de propagação ocorriam simultaneamente e eram responsáveis por uma "auto-aceleração":

- crescimento dos radicais na fase monomérica;
- crescimento dos radicais na superficie das partículas poliméricas;
- crescimento dos radicais poliméricos dentro das partículas.

Acredita-se que o principal local da polimerização seja na superficie das partículas, devido ao pobre inchamento do polímero pelo monômero.

Uma vez que AN e PAN são insolúveis entre si, e a solubilidade de acrilonitrila em água é relativamente alta, a tendência da captura do radical pela partícula do polímero é muito limitada. Consequentemente, a taxa de nucleação de partículas é alta no curso da polimerização e o aumento de tamanho ocorre predominantemente pelo processo de aglomeração das partículas primárias (23, 32).

A tendência da coalescência varia durante a reação. A uma conversão de aproximadamente 20 %, as partículas contém polímero e monômero, e sua superfície apresenta certa aderência. Pode ocorrer então aglomeração em caso de colisão. Em conversões maiores, as partículas tornam-se mais sólidas e sua tendência à aglomeração é reduzida.

Na ausência de agentes estabilizantes de suspensão, a aglomeração das partículas torna-se mais provável com o aumento do seu tamanho médio. Consequentemente, depois de um período de aceleração em que o número de partículas aumenta, a taxa de polimerização alcança um valor constante. Durante este período, a taxa de nucleação é igual à taxa de aglomeração, e o número de partículas permanece constante. À medida que se aproxima o final da reação, a taxa de polimerização diminui, pois nenhuma nucleação nova ocorre.

As partículas têm um diâmetro variando na faixa de 50 µm a 1,5 mm.

pág.44

Seu tamanho é função de:

- grau de conversão;
- concentração, tipo e natureza do agente estabilizante;
- geometria e dimensões do reator e do rotor;
- tipo e grau de agitação;
- natureza e composição da suspensão;
- concentração de impurezas (a adição de sais pode diminuir a solubilidade do monômero em água e alterar a tensão superficial da suspensão);
- relações de solubilidade do monômero, polímero e fase contínua.

A proporção em peso entre a fase contínua aquosa e a fase descontínua monomérica varia de 1 : 1 a 4 : 1, na maioria dos processos comerciais. A baixa viscosidade do sistema permite boa mistura com baixo consumo de energia e melhora a transferência de calor no reator de polimerização. A água é um bom meio para remover o calor gerado devido à sua alta capacidade calorífica e térmica.

Quanto à pureza do polímero obtido, a água usada como fase contínua é uma fonte potencial de contaminantes, principalmente, de ions metálicos, que podem afetar a estabilidade térmica do produto. Além disso, os agentes estabilizantes de suspensão podem ser incorporados nas partículas e afetar as propriedades do polímero.

As partículas em suspensão não são termodinamicamente estáveis. Sua coalescência é controlada pelo sistema de agitação e agentes estabilizantes de suspensão, e depende, em parte, da solubilidade do monômero na fase polimérica. Causa a formação de grandes massas que não podem ser resfriadas adequadamente para remover o calor de polimerização. O controle da aglutinação e a prevenção da aderência do polímero às superficies do reator (polymer buildup) são os grandes desafios da Engenharia⁶.

Cada partícula pode ser considerada como um "mini-reator" para propósitos de modelagem. Iniciadores solúveis na fase monomérica são utilizados para iniciar a polimerização que é, geralmente, conduzida acima da temperatura ambiente e abaixo do ponto de ebulição da fase monomérica.

⁶Além da seleção de um agente estabilizante de suspensão apropriado, deve-se dar atenção ao projeto do sistema de agitação. Já que muitos monômeros são menos densos que a água, ao contrário de seus polímeros (mais densos), a agitação aplicada no reator deve promover uma mistura adequada e homogênea.

A polimerização é frequentemente precedida por um tempo de indução, durante o qual o oxigênio e outros "sequestrantes" de radicais livres são consumidos. A altas conversões, a taxa de polimerização pode ser reduzida devido à baixa difusão do monômero até as extremidades dos radicais poliméricos (centros ativos).

No final, a fase polimérica pode aprisionar radicais, que precisariam ser destruídos antes da estocagem e do transporte para não causar modificações posteriores indesejáveis no polímero obtido. Isso pode ser realizado através da elevação da temperatura e adição de um sequestrante de radicais ou de um agente de terminação. O monômero residual é recuperado e reciclado após a terminação dos radicais livres.

Na prática, distribuições de peso molecular monodispersas, estreitas, largas e bimodais têm sido relatadas (38).

O tipo predominante de terminação radicalar influencia no perfil (forma e largura) da distribuição. A combinação leva a uma curva de distribuição mais estreita que o desproporcionamento.

A mudança das condições de polimerização, tais como variação de temperatura e pressão, consumo de iniciador, aumento de viscosidade, adição de agentes transferidores de cadeia e presença de contaminantes, ou a participação do monômero nas reações de transferência contribui para uma distribuição mais larga. Uma outra razão seria a ocorrência simultânea da polimerização em vários locais de um sistema heterogêneo.

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS

II.A. Equipamentos e Dispositivos Empregados

- 01. Esterilizador de Água, Modelo GP11A, Marca Germetec.
- 02. Reator de vidro Pirex com quatro bocas, com fecho metálico de segurança, capacidade 2,0 l.
- 03. Bomba Dosadora de Deslocamento Positivo, com carcaça em aço inox AISI 304, com duplo cabeçote, série NSP/M [micro] Duplex, marca Omel, com capacidade de 2,00 l/h por cabeçote, diafragma em teflon, 44 pulsações/minuto, com motor WEG de 220 V, trifásico, 1,8 A, 0,5 CV, 1740 rpm, 60 Hz.
- 04. Tanque de Aço-Carbono Revestido com tinta a base de Epoxi (Capacidade de 5,00 l), com quatro entradas.
- 05. Agitador mecânico, modelo 713, marca Fisatom, potência de 70 W, e faixas de rotação de 18 a 380 rpm, e 325 a 6800 rpm.
- 06. Estufa a vácuo, marca Fanen, modelo 099EV.
- 07. Rotor de aço-inox, 30 cm de comprimento, formato de meia-lua.
- 08. Rotor de aço-inox, com 45 cm de comprimento, formato de catavento tripartido.
- 09. Tanque de Polietileno, capacidade de 5,01.
- 10. Banho Termostatizado
- 11. Tubulação de interligação em aço inox 304 (12x10) sem costura (~ 7,0 m).
- 12. Válvulas esfera em latão 1/4 x 1/4 NPT (5 unidades)
- 13. Válvula de retenção em latão (1 unidade).
- 14. Manômetro, com capacidade até 7,0 bar.
- 15. Tê em latão 1/4 ", com rosca interna NPT (5 unidades)
- 16. Cotovelo de 45 ° em latão 1/4 " (2 unidades, uma macho e outra fêmea)
- 17. Cotovelo de 90 °, 1/4 ", com rosca interna NPT, (3 unidades em latão e 2 em ferro galvanizado)
- 18. União 1/4 " rosca interna NPT (3 unidades em latão e 2 em ferro galvanizado)
- 19. Luva de redução NPT, de 1/2" para 1/4" em ferro galvanizado.
- 20. Luva 1/4 " NPT, com rosca interna (2 unidades em ferro galvanizado)
- 21. Luva de redução BSP, de 1 1/2 " para 3/4 " (2 unidades em ferro galvanizado)
- 22. Bucha de 3/4 " NPT, com rosca interna e externa (2 unidades em ferro galvanizado)

23. Bucha de 1/4 " NPT, com rosca interna e externa (2 unidades em ferro galvanizado)

24. Válvulas de gás de 1/4 " x 1/4 " NPT (3 unidades em latão)

25 Espigão de 1/4 " x 1/4 " (1 unidade em polietileno)

26. Espigão de 1/4 " para mangueira de 1/4 " NPT (5 unidades em latão)

27. Adaptador de 1/4 " para retenção (1 unidade em latão)

28. Mangueira para gás, reforçada com fibra de vidro, diâmetro de 1/4" (6,0 m)

29. Gaxeta de neoprene e fita de teflon para vedação

Materiais e Métodos

II.A.1. ESTERILIZADOR DE ÁGUA

Nesse equipamento, o líquido a ser esterilizado passa através de uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, em cujo centro encontra-se um tubo de quartzo contendo uma lâmpada de mercúrio de média pressão.

A água entra na câmara de esterilização pelo bocal inferior (A), circula pelo aparelho e sai esterilizada pelo bocal superior (B), conforme indicado na Fig. 8.

O cilindro dispõe de um visor que permite verificar o funcionamento da lâmpada e a possível existência de indesejáveis depósitos residuais na parede do tubo de quartzo.

O equipamento dispõe de um painel de controle dotado de indicadores de tensão, corrente e tempo de operação da lâmpada, além de um sistema de controle da temperatura com alarme.



A - Entrada (água não esterilizada)

B - Saida (água esterilizada)

Fig. 8 - Esterilizador de água (à esquerda, painel de controle)



NOME

I- NORMETRO

2-AMPERÍMETRO (O- IOA)

3- CONTROLE DE TEMPERATURA IC-100-CI

4 - PILOTO DE FALHA (Vermeine)

5 - PILOTO DA LANPADA (Verse)

8-PILOTO DE ALINENTAÇÃO (BINDA)

T- GERAL (Dealige/Lige)

8 - FECHADURA

9-VENTILADOR (E-II)

10 - PRENSA - CABO (1 / 2")

II- SUPORTE DA CIMARA

R-CANARA DE ESTERILIZAÇÃO

13 POLTIMETRO 10-250 VI

IN SUPORTE DO FAINEL

PRENSA- CABO (3/8")

Fig. 9- Esquema do Esterilizador de Água

Materiais e Métodos



NOME

OI - LENDADA ULTRAVIOLETA (HECTIOS NONTADA)

CE-BUJÃO DE DUMRTZO

OS-CĂMARA DE ESTERMIZAÇÃO

04 - CAIXA PROTETORA

00 - DISCO DE TEMOLITE

DE-SUPORTE DA L'AMPADA

OT - ESTAÇADOR

OB-FIO DE ALINCATAÇÃO DA LÂNFADA

OS - PORCA BORBOLETA

10 - PEGA POSCADA DE PRESSÃO

II. ARRUELA DE LATÃO

12 - 0" RING

13 . TA MEAD

. PRENSA . CABO

3 - PORCA

IS-TERMISAL DA LÀMPADA

. 17 - "O" RINS

18 - "O" RING

19- BRAÇADEIRA IC

£9.

EI . HOL

EE - DISCO DE VIDRO ESCURO

23-TANPÃO 24-APRUELA DE FUSRA

25- PORCA DO VISOR

26- DISCO DE QUARTZO

17 - "O" FINE

28 - SENSOR DE TEMPERATURA

Materiais e Métodos



Fig. 11 - Esquema Elétrico do Painel de Controle

Marca	GERMETEC	
Modelo	GP 11 A	
Dimensões do Painel de Controle (mm)	580 x 460 x 210	
Material de Construção	Aço Inox 316	
Capacidade (l/h)	8.000	
Pressão Máxima (kg/cm ²)	6	
Diâmetro de Entrada/Saida (BSP)	1 1/2 "	
Dimensões da Câmara (mm)	710 x 235	
Dimensões do Painel de Controle (mm)	580 x 460 x 210	
Comprimento Útil (mm)	545	
Diâmetro Interno da Câmara (mm)	95	
Diâmetro Ext. do Tubo de Quartzo (mm)	48	
Volume Útil da Câmara (l)	2,8	
Acessórios	Voltímetro, Amperimetro,	
	Horímetro e Alarme	
Alimentação (monofásico)	220 VAC / 60 ou 50 Hz /11 A	
Tipo de Lâmpada	Mercúrio - Média Pressão	
Modelo da Lâmpada	H12C/10B	
Potência da Lâmpada (W)	1.200	
Potência U.V. a 245 nm (W)	96	
Voltagem e Amperagem da Lâmpada	300 V / 4,1 A	
Vida da Lâmpada (h)	2.000	

TABELA III - Especificação do Esterilizador de Água



Comprimento do arco: 260 mm Comprimento total.....: 350 mm

Fig. 12 - Desenho Simplificado da Lâmpada de Mercúrio

Tabela IV	7 - Distribuição	de Potência d	a Lâmpada ((em W)
-----------	------------------	---------------	-------------	--------

FAIXA	COMPR. ONDA	LÁMPADA 200 W/POLEGADA		
	mm	Por Compr. Onda	Por Faixa	
Infravermelho	1690/1710		11.9	
	1530			
	1357/1393	0.9	······································	
	1189/1213	•		
	1119/1121	2.4		
	1014	8.3		
	691	0.3		
Visível	577/579	14	49.8	
	546	15.4		
	492	0.2		
	436	12.2		
	417	8		
UVA	408	1	24.8	
	405	6.1		
	403	4		
	391	0.2		
	366	12.1		
	334	1.4		
UV·B	313	5.5	22.3	
	302	3.2		
	297	2		
	294	4		
	292	0.4		
	289	0.7		
	287	4		
	280	1.4		
	275	0.4		
	270	0,7		
UV-C	265	1.5	7.1	
	257	2.1		
	254	1		
	248	1.3		
	240	1.2		
	210/240	•		
	185/210	•		



Fig. 13 - Espectro de Emissão da Lâmpada

PROCEDIMENTO PARA LIGAR A LÂMPADA

- 01) Ligar o disjuntor na parede (deve constar ~ 220 V no indicador)
- 02) Ajustar o controle de temperatura no painel em 45 °C
- 03) Ligar o disjuntor no painel
- 04) Esperar o amperímetro no painel se estabilizar (~4,1 A)
- NOTA: No caso da temperatura interna da câmara atingir o valor préselecionado no painel de comando, a lâmpada desligará automaticamente e o alarme soará.

PROCEDIMENTO PARA RELIGAR A LÂMPADA NO CASO DE DESLIGAMENTO AUTOMÁTICO

- 01) Desligar o disjuntor no painel.
- 02) Desligar o disjuntor da parede
- 03) Esperar o esfriamento da câmara de esterilização.
- 04) Retomar o procedimento anterior.

pág.55
II.A.2. REATOR DE VIDRO



Fig. 14 - Reator de Polimerização (RP)

Legenda:

- * a Alimentação
- * b Entrada de N₂
- * c Agitador de Aço Inox (rotor com formato de "meia-lua")
- * d Motor
- * e Termômetro/Tubo de amostragem
- * f Banho termostatizado

Nota: RP foi envolvido com papel alumínio, a fim de proteger o meio reativo contra a ação da luz local.

II.B. Reagentes e Materiais Empregados

* <u>Acrilonitrila (AN)</u>

Função: monômero a ser polimerizado Procedência.....: ACRINOR - ACRILONITRILA DO NORDESTE S.A. Grau de Pureza...: - Inibidor (MEHQ): 35 a 45 ppm -Índice de Refração: 1,3910 - 1,3916 (ND - 20 °C)

Foi fornecida pela Rhodia - Divisão de Fibras Acrílicas (unidade de São José dos Campos - SP) e empregada como na prática industrial (sem purificação). A presença de estabilizantes do tipo quinona, entre outros, teria o efeito de gerar um pequeno tempo de indução. Para vencer esta inibição, utilizou-se um excesso de iniciador.

* <u>Poli(Vinil-Pirrolidona) - (PVP - 10)</u>

- Função: agente estabilizante de suspensão
- Peso Molecular Médio: 10.000
- Viscosidade Intrínseca: 12 18
- Procedência: Sigma Chemical Co.

* <u>Hidroquinona</u> $(C_6H_6O_2)$

- Função: inibidor de polimerização radicalar
- Procedência: Riedel de Haen

* <u>Dimetilformamida (DMF)</u>

- Grau de Pureza.: P.A.
- Função.....: auxiliar na limpeza do reator (solvente de poliacrilonitrila)
- Procedência.....: Synth

Materiais e Métodos

* Fotoiniciadores

- Procedência: Ciba-Geigy

1) Irgacure 651 (2,2-dimetóxi-1,2 difeniletanona-1)

2) Darocur 1173 (2-hidróxi-2-metil-1-fenil-propanona-1)

3) Irgacure 184 (1-hidróxi-ciclohexil-fenil-cetona)

Vide fichas técnicas no Anexo 04.

* Papel de Filtro Fatxa Preta

II.C. Montagem Experimental

II.C.1. MODIFICAÇÕES NO ESTERILIZADOR DE ÁGUA

O esterilizador de água foi adaptado, no Laboratório de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, para ser utilizado como reator de pré-polimerização (ver Fig. - 15).

A seguir são listadas as alterações introduzidas:

1) Borbulhador de N_2

O borbulhador, um tubo de aço inox 304, com diâmetro nominal de 12 mm, sem costura, com comprimento de 37 cm, perfurado (furos de diâmetro 1,5 mm, espaçados de 0,5 cm), fechado em uma das extremidades e acoplado na outra a uma retenção para impedir a saída dos líquidos e gases (fluxo unidirecional), foi soldado ao tampão da carcaça (vide item 23 da Fig. 10)

A instalação desse borbulhador foi realizada devido à necessidade de: agitação, atmosfera inerte no meio de reação, resfriamento do reator e geração de um diferencial de pressão para descarga.

2) Ponto de Injeção de N_2

Também pode ser utilizado para adição de fotoiniciadores, agentes transferidores de cadeia, monômeros e solventes, ou mesmo como entrada para a água e solventes de limpeza. O nitrogênio injetado por este ponto auxilia no resfriamento da lâmpada e na manutenção da atmosfera inerte dentro da câmara, sem provocar grande agitação na suspensão. O tubo de aço inox 304, com diâmetro nominal de 12 mm, sem costura, em forma de L, perfurado (furos de diâmetro 1,5 mm, espaçados de 0,5 cm) e fechado em uma das extremidades é soldado à carcaça do esterilizador de água.

3) Ponto de Escape Para Gases

Um pedaço de tubo de aço inox 304, de 6 cm, com diâmetro nominal de 12 mm, sem costura, foi soldado à carcaça, conforme pode ser observado na Fig. 15, para esta finalidade. Um manômetro foi instalado no ponto 3 para indicar a pressão interna na câmara. Antes das modificações



Após as modificações





Fig. 15 - Esquema das Modificações no Esterilizador de Água

pág.60

Materiais e Métodos

II.C.2. Esquema da Montagem Experimental

A aparelhagem experimental para polimerização da acrilonitrila é apresentada esquematicamente na Fig. 16. Consiste de um reator cilíndrico (o esterilizador modificado) para pré-polimerização, em série com um reator de vidro (reator de polimerização) equipado com um agitador.

A bomba dosadora recalca a suspensão de AN em água do tanque de alimentação (TA) para o Reator de Pré-Polimerização (RPP). Após a exposição à radiação ultravioleta, o conteúdo de RPP é descarregado para o Reator de Polimerização (RP), onde a polimerização continua, na ausência de luz, sob agitação constante, a 60 °C. (Obs. - O reator RP é envolvido com papel alumínio e protegido contra a luminosidade local).

A válvula V4 é um acessório de segurança do sistema, sendo aberta somente no caso de perda do controle do processo, para permitir a entrada da solução inibidora de polimerização (armazenada no tanque TSI) em RPP.



しょうしょう アイレート アイレート ないのう しょうしん ないしょう ひとない しょうしょう しょうしょう しょうかい しょうかい かいかい かいかいかい ないかい ひょうかい ないない

pág.63



Fig. 17 - Dispositivo para separação de vapores orgânicos tóxicos (cold trap)

Os gases liberados em RPP passam por um sifão (Fig. 17) onde ocorre a condensação dos vapores orgânicos. Esta precaução tem a finalidade de separar os vapores orgânicos tóxicos do monômero a fim de não poluir o meio ambiente.

Materiais e Métodos

II.D. Procedimento Experimental

O processo do experimento foi dividido em cinco etapas:

- * Preparo dos reagentes
- * Alimentação
- * Operação: irradiação (iniciação)
 - transferência para outro reator
 - polimerização
- * Separação e secagem do polímero
- * Limpeza do equipamento

Cada etapa é descrita passo a passo, a seguir:

A suspensão foi preparada no tanque (TA) e bombeada para o reator de prépolimerização (RPP), onde foi exposta à radiação UV/visível durante cinco minutos, a uma temperatura de 15 a 45 °C. Em seguida, o conteúdo do RPP foi transferido para um reator termostatizado (RP), com agitação mecânica, onde prosseguiu a polimerização em suspensão, na ausência da luz. Em intervalos de tempo pré-determinados, coletaram-se amostras com o auxílio de uma pipeta. Durante todo o processo, o gás nitrogênio foi injetado para garantir a polimerização em atmosfera inerte.

As condições dos ensaios realizados são apresentados no item II.F.

II.D.1. PREPARAÇÃO DOS REAGENTES

- 01) Ferver água destilada dentro de um período de 24 horas antes do experimento;
- 02) Pesar a quantidade necessária do agente estabilizante de suspensão;
- 03) Separar um pequeno volume de água destilada quente para dissolver o agente estabilizante de suspensão (PVP);
- 04) Deixar a água e a solução coloidal (preparada no item 03) na geladeira para serem utilizadas a 5 °C ou menos;
- 05) Preparar 5 l da solução inibidora (10 g hidroquinona/l água destilada);
- 06) Colocar a solução inibidora no tanque TSI (vide figura 16);
- 07) Separar e medir as quantidades de fotoiniciador e acrilonitrila.

II.D.2. ALIMENTAÇÃO

- 01) Alimentar a solução do agente estabilizante de suspensão em TA;
- 02) Medir o volume necessário de água destilada gelada e despejar no tanque
- 03) Dissolver o fotoiniciador na acrilonitrila;
- 04) Colocar esta solução em TA;
- 05) Borbulhar Nitrogênio (vazão: ~ 40 ml/s) em TA por 15 minutos para desaerar a suspensão;
- 06) Ligar o agitador,
- 07) Abrir a válvula V1;
- 08) Checar se as válvulas V4 e V7 estão fechadas, e se as válvulas V2 e V3 estão abertas;
- 09) Acionar a bomba com os dois cabeçotes regulados na vazão máxima;
- 10) Abrir a válvula V6 para o escape de gases;
- Colocar a extremidade livre da mangueira conectada a V6 em um béquer com água e verificar se há desprendimento de bolhas (indicativo do funcionamento da bomba e da alimentação do Reator de Pré-Polimerização - RPP);
- 12) Controlar o tempo de alimentação.

II.D.3. OPERAÇÃO

- Logo após o início da alimentação, colocar e fixar com elástico os pacotes de gelo artificial em RPP com a função de resfriá-lo bem;
- 02) Ligar o banho termostatizado (T = 60 °C);
- O3) Injetar Nitrogênio (vazão mínima: 50 ml/s) em RPP quinze minutos antes do término da alimentação, através dos pontos M1 e M2;
- 04) Após desligar a bomba, fechar V1;
- 05) Desligar o agitador;
- 06) Verificar o posicionamento do agitador e do tubo de injeção de nitrogênio em RP;
- 07) Fechar V5;
- 08) Ligar a lâmpada e cronometrar o tempo de exposição;
- 09) Verificar o instante do surgimento dos primeiros sinais de turbidez;
- Dois minutos antes do término da exposição, injetar nitrogênio em RP através do ponto M3, e na tubulação de descarga através da válvula V8, para expulsar o ar parado na tubulação;
- 11) Feita a exposição. desligar a lâmpada;
- 12) Ligar o agitador em RP;
- Fechar as válvulas V8 e V6;
- 14) Observar a pressão em RPP;

- Quando o manômetro registrar uma pressão efetiva de 0,5 atm, abrir a válvula V7 para descarga;
- 16) Feita a descarga, fechar V7;
- 17) Interromper a injeção de nitrogênio em RPP;
- 18) Verificar a vazão de nitrogênio em RP;
- Checar a temperatura em RP e o tempo de descarga (não ultrapassar dois minutos entre o desligamento da lâmpada e a descarga total em RP);
- Checar a agitação em RP, de tempo em tempo, para verificar a necessidade de compensação;
- 21) Checar a temperatura no banho e no RP;
- 22) Retirar amostras de tempo em tempo com uma pipeta, sempre da mesma posição dentro do reator (Fig. 18), e colocar em um frasco escuro contendo ~ 2 mg de hidroquinona para cada 10 ml de amostra (obs.: É necessário utilizar uma maior vazão de nitrogênio durante a amostragem);
- 23) Interromper a polimerização após o tempo estabelecido.
- NOTA: Se a temperatura em RPP ultrapassar o valor estabelecido no painel, o alarme soará e a lâmpada desligará automaticamente. Os disjuntores do painel e da parede deverão ser desligados, e, em seguida, a descarga para RP deverá ser efetuada com o auxílio de uma pressão efetiva de ~ 0,5 atm, obtida com a injeção de nitrogênio. Em caso de emergência, deve-se abrir V4 para entrada da solução inibidora em RPP, interrompendo, assim, a polimerização em caso de descontrole do processo.



Fig. 18 - Ponto de Coleta de Amostras de Suspensão de AN/Água para Análises de Cromatografia Gasosa

II.D.4. SEPARAÇÃO E SECAGEM

- 01) Filtrar a suspensão em um funil de Buchner com papel de filtro faixa preta, com o auxílio de uma bomba a vácuo;
- 02) Lavar o polímero com bastante água destilada;
- 03) Filtrar o polímero;
- 04) Secar o polímero em estufa a vácuo (P = 100 mmHg) a 70 °C por 2,5 h;
- 05) Após esfriamento, triturar o polímero até se obter um pó homogêneo;
- 06) Secar o polímero triturado em estufa a vácuo (P = 100 mmHg) a 50 °C, até atingir peso constante.

II.D.5. LIMPEZA DO EQUIPAMENTO

- 01) Encher TA com água;
- 02) Abrir a válvula V1;
- 03) Ligar a bomba;
- 04) Quando RPP estiver cheio, efetuar a descarga (conforme procedimento descrito na seção II.D.3);
- 05) Repetir o procedimento acima até o material descarregado estar limpo visualmente e inodoro;
- 06) Remover a braçadeira do lado do cabeçote da lâmpada;
- 07) Remover o tubo de quartzo e limpá-lo por fora utilizando gaze embebida com DMF;
- 08) Limpar o tubo com água destilada;
- 09) Limpar o tubo com um pano embebido em álcool;
- 10) Limpar bem a câmara do RPP por dentro (com DMF e água destilada);
- 11) Remontar o sistema;
- 12) Repetir as cinco primeiras etapas descritas nesta seção.
- NOTA: A limpeza do sistema será facilitada e melhorada, se houver disponibilidade de ar comprimido.

Materiais e Métodos

pág.68

II.E. Técnicas de Análise

II.E.1. CROMATOGRAFIA GASOSA

Função: Fazer acompanhamento cinético

Esta técnica permite a análise da concentração residual de acrilonitrila, possibilitando a avaliação da conversão monômero-polímero ao longo da polimerização (curva de conversão x tempo).

1) Equipamento Utilizado:

Cromatógrafo Gasoso Marca: Hewlett-Packard Modelo: HP 5730 A Acessórios: -* Controlador de Temperatura Mod. HP 18762A * Programador de Temperatura do Forno Mod. 5702A * Controlador de Fluxo 18760A * Integrador HP 3390A

* Electrômetro Diferencial 5706A

2) Coluna Utilizada:

Tipo.....: Semicapilar ou Megabore (Sílica com revestimento de poliimida)
 Dimensões: 30 m x 0,53 mm x 1,5 μm
 Fase estacionária : polietilenoglicol (PM 1.000.000)

3) Gás de Arraste:

Nitrogênio (N₂, com vazão de 30 ml/min)

4) Tipo de Detector: Ionização em Chama

- 5) Gases de Combustão:
 - * H₂ vazão: 30 ml/min
 - * O₂ vazão: 80 ml/min

6) Parâmetros de Operação:

Tdetector...: 200 °C Tinjeção....: 200 °C Tcoluna....: 60 °C (isotérmica)

FUNDAMENTO TEÓRICO DA TÉCNICA DE CROMATOGRAFIA GASOSA

A cromatografia gasosa separa gases ou substâncias volatizáveis. A técnica baseia-se na distribuição diferenciada das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa).

A amostra, através de um sistema de injeção, é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas adequadas no ponto de injeção e na coluna possibilita a vaporização destas substâncias, que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, serão retidas por tempos determinados e chegarão à saída da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e a quantificação destas substâncias.

Uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e arrasta a amostra vaporizada assim que esta é introduzida.

Durante a análise, a temperatura da coluna pode permanecer constante (cromatografia gasosa isotérmica) ou sofrer uma variação programada (linear ou não) para melhorar a separação e diminuir o tempo de análise.

A separação das substâncias presentes na amostra baseia-se nas diferentes solubilidades e volatilidades; e nos diferentes graus de adsorção física e química na fase estacionária.



Fig. 19 - Esquema de um cromatógrafo a gás

- 1) Fonte do gás de arraste
- 2) Controlador da vazão e regulador de pressão
- 3) Sistema de injeção de amostra
- 4) Coluna cromatográfica
- 5) Sistema de detecção
- 6) Registrador
- 7) Termostato para injetor (a), coluna (b) e detector (c)

a) FASE MÓVEL

Os gases mais utilizados como fases móveis são o N_2 , He, H_2 e Ar. O gás de arraste não deve interagir com o recheio da coluna; deve ser barato, disponível e compatível com o detector utilizado.

b) COLUNA CROMATOGRÁFICA

È um tubo longo que contém a fase estacionária. O material de construção da coluna não deve interagir com o recheio e nem com as substâncias presentes na amostra.

As colunas capilares são tubos muito finos, com diâmetro na ordem de 0,25 a 0,75 mm, e com o comprimento de 30 a 100 m, em geral. O material de construção destas colunas pode ser níquel, aço-inox, vidro ou, preferencialmente, sílica fundida (por ser altamente inerte, pura e produzir colunas flexíveis).

São disponíveis vários tipos. As colunas capilares com parede recoberta possuem a parede interna recoberta por um filme de fase estacionária (b). Nas colunas com suporte recoberto, a parede interna é revestida por uma camada de adsorvente (suporte) recoberta pela fase estacionária líquida (c). Se a parede for recoberta apenas por uma camada de adsorvente, que neste caso é a própria fase estacionária, têm-se as colunas capilares com camada porosa (d). Atualmente, têm-se utilizado fases estacionárias quimicamente ligadas às paredes dos tubos, permitindo, assim, uma menor volatilização com o aumento da temperatura.



Fig. 20 - Tipos de coluna para cromstografia gasosa

a) coluna recheada analítica

- b) coluna capilar com parede recoberta
- c) coluna capilar com suporte recoberto
- d) coluna capilar com camada porosa

Nas colunas capilares, há um aumento significativo no número de pratos teóricos, pois a pressão é muito menor que nas colunas recheadas, e, consequentemente, o comprimento das colunas pode ser muito maior. Outras vantagens no uso das colunas capilares são: eliminação do alargamento de bandas devido à irregularidades no enchimento e maior rapidez nas análises, mesmo em temperaturas baixas.

c) SISTEMA DE DETECÇÃO

O detector de ionização de chama é bastante popular devido à sua alta sensibilidade. Quando as moléculas da amostra, presentes no gás de arraste, chegam ao detector, são queimadas em uma chama de O_2 e H_2 , formando ions que são coletados por um eletrodo. A quantidade de ions formados quando a amostra está presente no gás eluente é muito maior que a formada quando somente o gás de arraste está sendo queimado. A corrente gerada é convertida em voltagem, ampliada e captada pelo registrador.

Este detector responde satisfatoriamente a quase todos os compostos com exceção de: He, Ar, Kr, Xe, O₂, N₂, H₂S, NO, SO₂, N₂O, NO₂, CO, CO₂, COS, SiCl₄, SiHCl₃ e SiF₄. É pouco sensível a CS₂ e água, que, portanto, podem ser utilizados como solventes para as amostras injetadas.



Fig. 21 - Esquema de um detector de ionização de chama

Materiais e Métodos

d) SISTEMA DE INJEÇÃO DA AMOSTRA

As amostras líquidas podem ser introduzidas utilizando-se uma microsseringa com agulha hipodérmica. A manipulação da seringa pode ser vista como uma arte que se desenvolve com a prática; o objetivo é introduzir a amostra de um modo reprodutível. A temperatura do orificio de entrada deve ser tal que a amostra seja rapidamente vaporizada, sem, no entanto, decompô-la ou fracioná-la. Uma regra empírica é levar o orificio de admissão de amostra à temperatura de ebulição do componente menos volátil. Para que o processo seja mais eficaz, deve-se tomar a menor quantidade de amostra possível (no máximo 10 μ l), coerente com a sensibilidade do detector utilizado.

e) AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DOS DADOS

A determinação quantitativa de um componente por cromatografia gasosa que utiliza detector do tipo diferencial está baseada na medida da área do pico ou da altura do pico registrado; no caso de picos pequenos, ou picos estreitos, o mais conveniente é a utilização da altura. A fim de que os dados possam ser relacionados com a quantidade de soluto na amostra, são importantes as seguintes condições:

i) a resposta do sistema detector-registrador deve ser linear em relação à concentração do soluto;

ii) parâmetros como fluxo do gás de arraste, temperatura da coluna, etc..., devem ser mantidos constantes ou o efeito da sua variação deverá ser eliminado.

A área do pico é usualmente utilizada como uma medida quantitativa de um componente particular na amostra. Naturalmente, é necessário correlacionar a área do pico com a quantidade ou concentração de um dado soluto na amostra. Isto se faz, usualmente, construindo um gráfico de calibração de área do pico versus quantidade do soluto. As determinações da calibração devem ser feitas sob condições tão próximas quanto possível das que são utilizadas nos estudos cromatográficos da amostra.



Fig. 22 - Cromatograma fornecido pelo registrador

. .

.....

Materiais e Métodos

II.E.2. CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO A GEL (GPC)

Função: Verificar os pesos moleculares médios e sua distribuição.

1) Equipamento utilizado:

- Modelo: Waters 150-C
- Ano de Fabricação.....: 1978
- Integrador: Waters 745
- Detector : Índice de refração
- Coluna.....: 2 colunas PL GEL 10 µm Mixed B

2) Parâmetros de Análise:

- Eluente: * DMF/NaNO₃ 0,2 M
 - * velocidade de eluição.....: 1 ml/min
 - * concentração da amostra: 4 mg/ml
 - * temperatura.....: 80 °C

3) Calibração:

- sete padrões de polioxietileno
- tempo de retenção: * Entre 26,86 a 33,45 min
 - * $26,86 \rightarrow Mw = 996.000$
 - $*33,45 \rightarrow Mw = 18.000$

FUNDAMENTO TEÓRICO DA TÉCNICA DE CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO A GEL

Esta técnica separa as moléculas de acordo com seu volume hidrodinâmico, uma vez que esta propriedade influencia na sua capacidade de penetração nos poros internos das partículas microporosas de "gel".

Os processos cromatográficos consistem na transferência do soluto entre duas fases, uma das quais é estacionária e a outra móvel dentro da coluna. Em GPC, ambas as fases são líquidas; mas, ao contrário da maioria das cromatografias líquido-líquido, onde as duas fases líquidas são imiscíveis, as duas fases em GPC são do mesmo líquido (solvente) e são diferenciadas da seguinte maneira: a fase estacionária é a parte do solvente que está dentro das partículas porosas de gel, e a móvel é a parte que se encontra fora.

Em GPC, a transferência do soluto entre as duas fases ocorre por difusão, resultante da diferença de concentração do soluto entre as duas fases líquidas e restrita pela habilidade da molécula de penetrar na estrutura porosa do gel. Este processo é chamado de permeação.

Os géis da GPC são tipicamente duros e incompressíveis, permitindo o uso de altas pressões no sistema líquido de transporte.

O detector utilizado pode ser: refratômetro diferencial, ultravioleta, infravermelho, ou ionização de chama.

As colunas da GPC têm tipicamente um diâmetro de 3/8 " e comprimento de 3,0 a 4,0 pés. São geralmente usadas 3 ou 4 colunas em série, empacotadas com géis com poros de diferentes tamanhos, para assegurar boa separação.

À medida que a amostra se desloca com a fase móvel ao longo da coluna, as moléculas maiores são quase que completamente excluídas da fase estacionária; enquanto que as menores encontram esta fase acessível. Quanto menor for a molécula, mais tempo ela permanece nesta fase e é eluída da coluna mais tarde. Para as grandes moléculas, completamente excluídas do gel, o volume de retenção Vr é igual ao volume intersticial Vo (volume da fase móvel); e para as moléculas muito pequenas, Vr = Vo + Vi, onde Vi é o volume interno dos poros do gel, ou seja, o volume da fase estacionária. As espécies intermediárias têm $Vr = Vo + K_d$. Vi, onde K_d é a razão entre o volume acessível às espécies e o volume total dos poros. Portanto, K_d é a constante de separação, que varia de 0 a 1; e em GPC, todas as espécies são eluídas com volume de retenção entre Vo e Vo + Vi. As curvas de calibração são preparadas com padrões de pesos moleculares conhecidos e de distribuição estreita, plotando-se log(peso molecular) versus volume de retenção. A relação é frequentemente linear numa faixa de pesos moleculares que, dependendo da escolha do gel, pode ser razoavelmente ampla.

Uma calibração feita com amostras de poliestireno linear com distribuição estreita, em tetrahidrofurano a 25 °C, não se aplica a polímeros de outra composição, ou a poliestireno ramificado, ou a medições em outros solventes ou em outras temperaturas. Como outros polímeros com estreita distribuição de pesos moleculares não são geralmente disponíveis, isto se torna um problema sério. Uma correção aproximada (fator-Q) que leva em conta as diferenças em peso molecular por unidade de comprimento da cadeia, mas ignora os efeitos do solvente, é frequentemente aplicado. O tratamento mais correto requer que a calibração seja feita diretamente em termos de volume hidrodinâmico.

Esta técnica é chamada de "calibração universal".

Os estudos de separação por GPC mostram que os polímeros eluem na ordem inversa dos seus volumes hidrodinâmicos em um dado solvente.

O produto $[\eta]M$ é uma função direta do volume hidrodinâmico do soluto na "diluição infinita". Portanto, dois polímeros diferentes que aparecem no mesmo volume de eluição (em um dado solvente e em uma coluna específica) têm o mesmo volume hidrodinâmico e o mesmo valor para $[\eta]M$, onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca e M, o peso molecular do polímero.

A conversão de uma curva de calibração de um polímero para outro pode ser feita diretamente se as equações de Mark-Houwink-Sakurada forem conhecidas para ambas as espécies no solvente utilizado na GPC. Tem-se então:

$$[\eta]_i \cdot M_i = K_i \cdot M_i^{a_i + 1} \tag{29}$$

Onde o subscrito refere-se ao tipo de polímero. Logo, no mesmo volume de eluição $[\eta]_1 \cdot M_1 = K_1 \cdot M_1^{a_1+1} = [\eta]_2 \cdot M_2 = K_2 \cdot M_2^{a_2+1}$ e o peso molecular do polímero 2, que aparece no mesmo volume de eluição que o polímero 1 com peso molecular M, é dado por:

$$\ln M_2 = \frac{1+a_1}{1+a_2} \cdot \ln M_1 + \frac{1}{1+a_2} \cdot \ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right)$$
(30)





Pesos Moleculares Médios e Distribuição de Pesos Moleculares

Vários métodos para determinação do peso molecular dos polímeros são conhecidos, tais como espalhamento de luz, pressão osmótica e viscosimetria. No entanto, como o polímero é uma mistura de moléculas com diferentes pesos moleculares, o valor da medida por tais métodos é apenas uma média estatística. Assim, duas amostras que têm o mesmo peso molecular médio podem ter distribuições de pesos moleculares muito diferentes; e, consequentemente, suas propriedades podem ser diferentes. Portanto, a determinação da distribuição de pesos moleculares por GPC é importante para entender a natureza de um polímero.

O peso molecular médio pode ser calculado dos resultados da distribuição, da seguinte forma:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum H_i}{\sum \begin{pmatrix} H_i \\ M_i \end{pmatrix}} \cdot QF = \text{peso molecular numérico médio}$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum M_i \cdot H_i}{\sum H_i} \cdot QF = \text{peso molecular ponderal médio}$$

$$\overline{Mz} = \frac{\sum M_i^2 \cdot H_i}{\sum M_i \cdot H_i} \cdot QF = \text{peso molecular Z médio}$$

Onde:

H_i.....: altura do pico

M_i.....: peso molecular ou comprimento da cadeia

QF: peso molecular de uma unidade da cadeia (QF é igual a 1 quando o peso molecular é utilizado como unidade de M_i)

Quanto às propriedades dos polímeros, Mn se correlaciona com a resistência ao impacto e à tração, \overline{Mw} com a resistência à fratura, \overline{Mz} com flexibilidade e dureza.

 \overline{Mn} , \overline{Mw} e \overline{Mz} determinados por GPC são valores relativos. Os valores absolutos são obtidos pelo método da pressão osmótica para \overline{Mn} , método de espalhamento ou viscosimétrico para \overline{Mw} , e ultracentrifugação para \overline{Mz} . Entre estas médias, a seguinte relação se estabelece: $\overline{Mn} \leq \overline{Mw} \leq \overline{Mz}$.

Mn de polímeros comerciais geralmente está na faixa de 10.000-100.000. Geralmente, as propriedades físicas associadas aos polímeros típicos de alto desempenho não são bem desenvolvidas se \overline{Mn} estiver abaixo de 10.000.

No cálculo dessa média, toda molécula é contada da mesma forma, independentemente da sua massa. É simplesmente o valor obtido pela divisão da massa da amostra do polímero pelo número de moléculas que ela contém. Seu valor é mais influenciado por espécies de baixo peso molecular.

As moléculas mais pesadas contribuem mais para \overline{Mw} que as leves, de forma que \overline{Mw} é sempre mais pesada que \overline{Mn} , exceto para un polímero monodisperso ($\overline{Mw} = \overline{Mn}$).

A relação $\overline{Mw} / \overline{Mn}$, denominada polidispersividade ou índice de dispersão, é uma medida útil para medir a largura do perfil de distribuição de pesos moleculares. A faixa de valores de $\overline{Mw} / \overline{Mn}$ para polímeros sintéticos é razoavelmente grande, como mostra a Tabela V, na página seguinte:

Polímero	Faixa				
Polímero monodisperso hipotético	`1,0				
Polímeros "vivos" (Living Polymers)	1,01 - 1,05				
monodispersos					
Polímero de adição	1,5				
(terminação por combinação)					
Polímero de adição (terminação por	2,0				
desproporcionamento)					
Polímero de condensação	2,0				
Polímeros vinílicos de alta conversão	2 - 5				
Polímeros feitos com auto-aceleração	5 - 10				
Polímeros de adição preparados por	8 - 30				
polimerização com condensação					
Polímeros ramificados	20 - 50				

Tabela V - Faixas Típicas de $\overline{Mw} / \overline{Mn}$ para Polímeros Sintéticos (17-19)

A maioria dos polímeros feitos com cinéticas de polimerização relativamente simples tem $\overline{Mw} / \overline{Mn}$ na faixa de 1,5 a 5. Quando a cinética é complexa, valores consideravelmente maiores de $\overline{Mw} / \overline{Mn}$ podem ocorrer. A Figura 24 apresenta exemplos de perfis de distribuição de peso molecular.



Fig. 24 - Perfis de distribuição de peso molecular:

- a) Polímero com picos múltiplos (blenda, polímero bimodal)
- b) Ombro no lado de alto peso molecular
- c) Distribuição deslocada na direção de baixo peso molecular

Em alguns casos, há a preferência por polímeros com distribuição estreita. Para outros processos, em que são utilizados polímeros de alto peso molecular e há necessidade de melhorar o processamento (reologia), polímeros com uma distribuição bimodal são preferidos. A fração de polímeros com baixo peso molecular atuaria como plastificante na extrusão, enquanto a fração com peso molecular elevado asseguraria a excelência das propriedades mecânicas.

II.E.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Função: Verificar a temperatura de transição vítrea do polímero.

1) Equipamento utilizado:

- fabricação : DuPont

- modelo.....:: V2.2A DuPont 8900

2) Parâmetros de Análise:

- faixa de aquecimento	: 20 a 190 °C
- velocidade de aquecimento	: 10 °C/min
- faixa de temperatura da transição esperada	a: 80 a 110 °C

Esta técnica mede a energia diferencial requerida para manter tanto a amostra como o material de referência à mesma temperatura. Assim, quando ocorre uma transição endotérmica, a energia absorvida pela amostra é compensada por um ganho de energia, a fim de manter a diferença de temperatura nula. Como esta entrada de energia tem uma grandeza precisamente equivalente à energia absorvida na transição direta, a medida calorimétrica da transição é dada por esta energia adquirida. A curva do DSC é registrada com a abscissa indicando a transição de temperatura e o pico de área medindo a transferência total de energia para a amostra. Na Tabela VI, encontram-se as condições experimentais de cada ensaio. Notase que os nove primeiros ensaios foram realizados nas mesmas condições, variando-se apenas o fotoiniciador e sua concentração. Para cada fotoiniciador a concentração utilizada foi:

-3% em massa;

- -2% em massa; e
- menos de 1% em massa (1 % molar).

Os ensaios 10 e 11 diferem-se apenas na temperatura de polimerização.

Condições Experimentais:

- Volume Total Alimentado:	2,11
- Vazão da Bomba:	2 l/h/cabeçote
- Grau de Agitação em RP:	250 - 350 грт
- Tempo de Alimentação em RPP	35 min (mínimo)
- Temperatura da Alimentação:	5 - 15 °C
- Temperatura Durante a Irradiação (RPP):	15 - 45 ℃
- Temperatura Limite para Desligamento da Lâmpada:	45 °C
- Vazão Mínima de Nitrogênio em RPP:	50 ml/s
- Temperatura no Reator RP:	~ 60 °C
- Tempo de polimerização:	2,5 a 5,0 h

Nota: A escolha da temperatura de polimerização foi criteriosa. Sabe-se que com o aumento da temperatura, há uma maior possibilidade de ocorrência de coloração no polímero obtido e um acréscimo nas taxas de difusão (maior taxa de polimerização). Assim sendo, para se obter uma cinética interessante a nível industrial, a temperatura no reator de polimerização (RP) foi fixada em ~60 °C.

Uma vez que a irradiação foi realizada na faixa de 15 a 45 °C, a temperatura selecionada favorece a reação rápida "na ausência da luz" e a terminação dos radicais oclusos (vide ítens I.E.1 e I.E.2). Além disso, este valor é menor que as temperaturas de ebulição do monômero e da água.

Ensaio	Composição (em massa) AN/H2O	Estabilizante	Concentração mássica do estabilizante (em relação a AN) %	Iniciador	Concentração mássica do iniciador (em relação a AN) %	Concentração Molar do Iniciador (em relação a AN) %	Tempo de Exposição (min)	Temperatura no Reator de Polimerização (* C)
1	1:3	PVP	0,4	lrgacure 184	3.00	0.78	5:00	~60 º C
2	1:3	PVP	0,4	Darocur 1173	3.00	0.97	5:00	~60 ° C
3	1:3	PVP	0,4	Irgacure 651	3.00	0.62	5:00	~60 º C
4	1:3	PVP	0,4	ligacure 184	2.00	0.52	5:00	~60 ª C
5	1:3	PVP	0,4	Darocur 1173	2.00	0.65	5:00	~60 º C
6	1:3	PVP	0,4	Irgacure 651	2.00	0.41	5:00	~60 ° C
7	1:3	PVP	0,4	Irgacure 184	0.83	0.21	5:00	~60 º C
8	1:3	PVP	0,4	Derocur 1173	0.66	0.21	5:00	~60 º C
9	1:3	PVP	0,4	Irgacure 651	1.04	0.21	5:00	~60 º C
10	1:5	PVP	0,4	ligacure 651	2.00	0.41	5:00	~20 ° C
11	1:5	PVP	0,4	Irgacure 651	2.00	0.41	5:00	~45 º C

1

Tabela VI - Condições Experimentais dos Ensaios Realizados

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em face à grande quantidade de informações obtidas com os ensaios realizados, a discussão dos resultados foi feita em etapas, conforme a seguinte divisão:

- Cinética de Polimerização:
 - * Efeito da concentração;
 - * Efeito do tipo de fotoiniciador,
 - * Efeito da temperatura.
- Características do Polímero:
 - * Efeitos da concentração e do tipo de fotoiniciador no peso molecular e na sua distribuição;
 - * Efeito da temperatura no peso molecular;
 - * Perfil de distribuição de pesos moleculares;
 - * Temperatura de transição vítrea.

III.A. Cinética de Polimerização

A tabela VII apresenta os dados cinéticos dos ensaios 1 a 9. Estes dados foram plotados em diversos gráficos (Fig. 25 a 36) para permitir uma melhor visualização das correlações e facilitar sua análise. As curvas de conversão (Fig. 26) foram obtidas a partir das curvas de [M] x t (Fig. 25).

Em face do tempo de polimerização (2,5 a 5,0 h) e da utilização do monômero sem purificação prévia, o tempo de inibição, considerado neste trabalho como sendo o instante do surgimento dos primeiros sinais de turbidez no meio reativo após o início da irradiação, foi desprezível, variando de 20 a 120 s. Como seu método de determinação consistiu na observação da turbidez, através do visor do Reator de Pré-Polimerização, pode-se afirmar que esse valor foi, certamente, menor do que o observado.

Assumindo que:

- a iniciação foi exclusivamente de natureza fotoquímica;
- a contribuição de outras espécies absorvedoras para a iniciação foi desprezível ou ineficiente;
- a taxa de produção de radicais permaneceu constante;
- o consumo do monômero na etapa de iniciação foi desprezível em relação ao na propagação;
- ausência de reações de transferência de cadeia;
- ausência de inibidores e retardantes.

Pode-se equacionar a taxa de polimerização do estágio de irradiação, da seguinte forma:

$$R_p = \frac{K_p}{K_t^x} \cdot \left[\Phi \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-\varepsilon \cdot [F7] \cdot l}) \right]^x \cdot [M] \cong -\frac{d[M]}{dt}$$
(31)

onde x é provavelmente um valor entre 0,70 e 0,90 na polimerização fotoquímica radicalar heterogênea de AN (vide Capítulo I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA);

 $\Phi = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_i(\lambda) \cdot d\lambda = \text{rendimento quântico total para luz policromática;}$

 λ :: comprimento de onda da radiação absorvida;

 I_0: intensidade da luz policromática incidente;

 K_p : constante da taxa de propagação;

 K_t: constante da taxa de terminação;

ε.....: absortividade molar do fotoiniciador;

[FI]: concentração do fotoiniciador;

1: espessura do meio reativo (caminho percorrido pela radiação no meio reativo);

[M].....: concentração da acrilonitrila;

t: tempo

Integrando a equação (31), obtém-se:

$$-\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = \frac{K_P}{K_t^x} \cdot \left[\Phi \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-\varepsilon [FI]_0 \cdot l})\right]^x \cdot t$$
(32)

ou seja, simplificando:

$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -K \cdot t \tag{33}$$

Plotando-se log(K) versus log(A), onde A representa a absorbância, poderse-ia obter o valor de x.

NOTA: Menciona-se, na literatura (48), que evidências cinéticas indicam diminuição de K_t e K_p a concentrações altas do polímero.

	Ensaio 1		Ensaio 2			Ensaio 3		
ligad	cure 184 a 3.	00 %	Daroc	cur 1173 a 3	3.00 %	ligac	ure 651 a 3.	.00 %
[M] (%)	Conv. (%)	Rp (%/h)	[M] (%)	Conv. (%)	Rp (%/h)	[M] (%)	Conv. (%)	Rp (%/h)
25.00	0.00		25.00	0.00		25.00	0.00	
9.70	54.71	30.60	10.10	61.93	29.80	10.10	47.04	29.80
5.80	82.99	7.80	3.80	85.77	12.60	8.40	69.13	3.40
1.80	93.61	8.00	1.30	94.68	5.00	4.80	82.00	7.20
1.00	97.60	1.60	0.90	98.01	0.80	2.70	89.51	4.20
0.10	99.10	1.80	0.20	99.26	1.40	1.80	93.88	1.80
0.10	99.66	0.83	0.02	99.72	0.36	0.90	96.43	1.80
0.03	99.87	0.14	0.02	99.90	0.19	0.40	97.92	1.00
0.01	<u>99.95</u>	0.04	0.01	99.96	0.02	0.30	98.79	0.20
0.01	99.98	0.00	0.01	99.99	0.02	0.20	99.29	0.20
0.00	93.99	0.00	0.00	99.99	0.02	0.10	99.59	0.20
	Ensaio 4			Ensaio 5			Ensaio 6	
ligad	cure 184 a 2.00 %		Daroo	Darocur 1173 a 2.00 %		lıgac	ure 651 a 2	.00 %
[M] (%)	Conv. (%)	Rp (%/h)	[M] (%)	Conv. (%)	Rp (%/h)	[M] (%)	Conv. (%)	Rp (%/h)
25.00	0.00		25.00	0.00		25.00	0.00	
9.20	50.80	47.40	8.00	62.96	51.05	9.50	40.71	46.55
6.40	77.28	8.40	3.50	86.30	13.50	8.70	67.95	2.40
3.20	89.50	9.60	1.60	94.93	5.70	5.80	82.68	8.70
1.40	95.15	5.40	0.50	98.13	3.30	3.00	90.64	8.40
0.60	97.76	2.40	0.20	99.31	0.90	1.90	94.94	3.30
0.30	98.97	0.90	0.04	99.74	0.48	0.70	.97.26	3.60
0.10	99.52	0.60	0.02	99.91	0.06	0.30	98.52	1.20
0.07	99.68	0.18	0.02	99.94	0.00	0.20	98.91	0.60
Ensaio 7			Ensaio 8		Ensaio 9			
l ligad	acure 184 a 0.83 %		Daroo	Darocur 1173 a 0.66 %		ligacure 651 a 1.		.04 %
[M] [%]	Conv. (%)	Rp (%/h)	[M] [%]	Conv. (%)	Rp (%/h)	[M] (%)	Conv. (%)	Rp (%/h)
25.00	0.00		25.00	0.00		25.00	0.00	
6.92	67.80	54.29	5.90	69.79	57.34	9.44	56.93	46.68
3.49	83.21	10.29	2.84	87.26	9.18	5.06	81.53	13.15
2.00	91.25	4.47	1.24	94.63	4.80	2.40	92.08	7.98
0.82	95.44	3.54	0.58	97.73	1.98	0.79	96.60	4.83
0.59	97.62	0.69	0.25	99.04	0.99	0.37	98.54	1.26
0.34	98.76	0.75	0.10	99,60	0.45	0.13	99.38	0.72
0.15	99.35	0.57	0.04	99.83	0.18	0.07	99.73	0.18
	Irga [M] (%) 25.00 9.70 5.80 1.80 1.00 0.10 0.10 0.01 0.02 9.20 6.40 3.20 1.40 0.60 0.30 0.10 0.10 0.07 Irga [M] (%) 25.00 6.92 3.49 0.34 0.34	Ensaio I Irgacure 184 a 3. [M] (%) Conv. (%) 25.00 0.00 9.70 54.71 5.80 82.99 1.80 93.61 1.00 97.60 0.10 99.10 0.10 99.87 0.01 99.95 0.01 99.93 0.01 99.93 0.01 99.93 0.00 93.93 0.01 99.93 0.01 99.93 0.01 99.93 0.00 93.93 0.01 99.93 0.00 93.93 0.01 99.93 0.00 93.93 0.01 99.93 0.00 93.93 0.10 95.15 0.60 97.76 0.30 98.97 0.10 99.52 0.10 99.52 0.20 90.68 Ensaio 7 Irgacure 184 a 0.1	Ensaio I Irgacure 184 a 3.00 % [M] (%) Conv. (%) Rp (%/h) 25.00 0.00 9.70 54.71 30.60 5.80 82.99 7.80 1.80 93.61 8.00 1.00 97.60 1.60 0.10 99.10 1.80 0.10 99.10 1.80 0.14 0.01 99.95 0.04 0.01 99.95 0.04 0.01 99.95 0.04 0.01 99.95 0.04 0.01 99.95 0.04 0.01 99.95 0.04 0.00 0.00 0.00 0.00 99.99 0.00 0.00 0.00 0.00 0.20 0.00 9.99 0.00 0.00 0.00 0.00 1/20 Conv. (%) Rp (%/h) 25.00 0.00 0.00 0.14 0.32 9.60 1.40 95.15 5.40 0.32 9.60 1.40 95.15 5.40 0.30 98.97	Ensaio 1 Daroc Igacure 184 a 3.00 % Daroc [M] (%) Conv. (%) Rp (%/h) [M] (%) 25.00 0.00 25.00 9.70 54.71 30.60 10.10 5.80 82.99 7.80 3.80 1.80 93.61 8.00 1.30 1.00 97.60 1.60 0.90 0.10 99.10 1.80 0.20 0.10 99.10 1.80 0.20 0.11 99.10 1.80 0.20 0.10 99.16 0.83 0.02 0.03 99.87 0.14 0.02 0.01 99.98 0.00 0.01 0.00 99.99 0.00 8.00 10.00 99.99 0.00 8.00 10.00 99.99 0.00 25.00 9.20 50.80 47.40 8.00 3.20 89.50 9.60 1.60 1.40 95.15	Lnsaio 1 Lnsaio 2 Irgacure 184 a 3.00 % Darocur 1173 a 3 [M] [%] Conv. [%] Rp (%/h) [M] [%] Conv. [%] 25.00 0.00 25.00 0.00 9.70 54.71 30.60 10.10 61.93 5.80 82.99 7.80 3.80 85.77 1.80 93.61 8.00 1.30 94.68 1.00 97.60 1.60 0.90 38.01 0.10 99.10 1.80 0.20 99.26 0.10 99.66 0.83 0.02 99.72 0.03 99.87 0.14 0.02 99.90 0.01 99.98 0.00 0.01 99.99 0.00 93.99 0.00 0.00 99.99 0.00 93.99 0.00 0.00 99.99 0.00 93.99 0.00 0.00 99.99 0.00 93.99 0.00 0.00 99.99 0.00 93.99<	Lnsao 1 Lnsao 2 Irgacure 184 a 3.00 % Darocur 1173 a 3.00 % [M] [½] Conv. (½) Rp (%/h) [M] [½] Conv. (½) Rp (%/h) 25.00 0.00 25.00 0.00	Ensaio 1 Ensaio 2 Irgacure 184 a 3.00 % Darocur 1173 a 3.00 % Irgac [M] [%] Corw. [%] Rp (%/h) [M] [%] Corw. [%] Rp (%/h) [M] [%] 25.00 0.00 25.00 0.00 25.00 0.00 25.00 3.70 54.71 30.60 10.10 61.33 23.80 10.10 5.80 82.99 7.80 3.80 95.77 12.60 8.40 1.80 93.61 8.00 1.30 94.68 5.00 4.80 1.00 97.60 1.60 0.90 98.01 0.80 2.70 0.10 93.66 0.83 0.02 99.72 0.36 0.90 0.03 99.87 0.14 0.02 99.90 0.13 0.40 0.01 99.98 0.00 0.01 99.93 0.02 0.20 0.00 93.99 0.00 0.00 93.99 0.02 0.10 93.20 50.80 47.4	Lnsao 1 Lnsao 2 Lnsao 3 Ingacure 184 a 3.00 % Ingacure 651 a 3 M[X] Conv. [X] Rp (%/h) [M][X] Conv. [X] Rp (%/h) [M][X] Conv. [X] 25.00 0.00 25.00 0.00 25.00 0.00 25.00 0.00 9.70 54.71 30.60 10.10 61.93 29.80 10.10 47.04 580 82.99 7.80 3.80 85.77 12.60 8.40 63.13 1.00 93.61 6.00 0.90 98.01 0.80 2.70 83.51 0.10 93.66 0.83 0.02 99.72 0.36 0.90 95.43 0.01 93.95 0.04 0.01 93.95 0.02 0.30 98.73 0.01 93.98 0.00 0.01 93.93 0.02 0.30 98.79 0.01 93.98 0.00 0.01 93.93 0.02 0.30 98.79 0.01 93.93

Tabela VII - Dados Cinéticos dos Ensaios Realizados

Notas: 1) Os dados de Conversão foram obtidos após o ajuste matemático da curva de [M] x Tempo

(onde [M] é a concentração mássica residual de AN).

99.66

0.12

2) Os ensaios 7, 8 e 9 foram realizados com a mesma concentração molar de fotoiniciador (0.21 %).

0.02

99.93

0.06

99.89

0.12

0.03

3) O tempo de inibição foi de 20 a 120 s.

0.11

160

A concentração de radicais cresce durante a irradiação, chegando, talvez, a aproximar do estado estacionário, quando a taxa de geração é igual à taxa de consumo de radicais, de forma a ter:

$$-\frac{d[RM\bullet]}{dt}=0$$

Após a exposição de cinco minutos à radiação, a concentração de radicais começa a decair até o ponto no qual só restam os macroradicais oclusos, que não conseguem terminar por impedimentos físicos e são acessíveis somente para moléculas pequenas como o monômero e os radicais primários. Em outras palavras, a terminação é controlada pela difusão. Nesse estágio, a concentração de radicais permanece constante se não houver elevação da temperatura. O gráfico abaixo ilustra o comportamento acima descrito.



Fig. 24A: Curva Esquemática representando a concentração de radicais livres [R•] em função do tempo.

A variação da concentração do monômero no sistema após a irradiação demonstra a continuidade da reação de propagação, isto é, a existência de radicais de longa vida; graças ao seu aprisionamento nas partículas poliméricas que são insolúveis em seu próprio monômero. O grau de oclusão é tal que, mesmo a 60 °C, os radicais poliméricos não são desativados por combinação ou desproporcionamento. Uma vez que este parâmetro depende do tamanho das partículas, deve-se mencionar a sua granulometria: 0,5 - 1,5 mm.

No decorrer da reação, observa-se a mudança na consistência das partículas, que passam gradualmente de um estado gelatinoso/pastoso (facilmente deformável) para sólido após cerca de uma hora de polimerização. Após 2,5 h de polimerização, a concentração residual de acrilonitrila é desprezível. Logo, o prosseguimento da polimerização além desse período não apresentou ganho significativo para o rendimento do processo.

Com base na Tabela VII e na Fig. 25, são apresentadas as equações das curvas ajustadas de [M] x t a seguir:

Ensaio 01: $[M] = 30,15.e^{-0,032.t}$

Ensaio 02: $[M] = 25,46.e^{-0,032.t}$

Ensaio 03: $[M] = 22,71.e^{-0,017.t}$

Ensaio 04: $[M] = 26,62.e^{-0,038.t}$

Ensaio 05: $[M] = 25,03.e^{-0,049.t}$

Ensaio 06: $[M] = 27,41.e^{-0,030.t}$

Ensaio 07: $[M] = 15,44.e^{-0,032.t}$

Ensaio 08: $[M] = 17,90.e^{-0,043.t}$

Ensaio 09: $[M] = 25,10.e^{-0,042.t}$

Onde [M] é a concentração mássica do monômero em (%).
Observa-se (Fig. 25) que as curvas de consumo do monômero são exponenciais, mostrando que a reação é de primeira ordem em relação à concentração do monômero:

$$-\frac{d[M]}{dt} = K \cdot [M] \cdot [R \bullet]$$

Onde $[R \bullet]$ pode ser considerado constante após certa conversão, uma vez que há apenas um período de irradiação e aumento do grau de oclusão com a conversão (sobrevivência dos radicais de longa vida), ou seja,

$$-\frac{d[M]}{dt} = K \cdot [M] \text{ ou } -\frac{d[M]}{[M]} = K \cdot dt$$
(34)

Cuja integração conduz a:

$$\begin{bmatrix} M \\ \int \\ [M]_0 \frac{1}{d[M]} \cdot d[M] = K' \cdot \int \\ \int \\ \ln[M]_0 - \ln[M] = K' \cdot t$$
$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -K' \cdot t$$
$$[M] = [M]_0 \cdot e^{-K' \cdot t}$$
(35)

Onde $[M]_0$ é a concentração do monômero no tempo t = 0, quando a irradiação foi interrompida. Logo, seu o valor será diferente para cada ensaio, a depender das condições do processo.

As curvas são decrescentes pelo fato do processo ser em batelada, onde [M] diminui com a conversão e com o aumento do grau de oclusão.

Obs.: Os valores de $[M]_0$ não podem ser obtidos pelas equações acima, uma vez que estas somente correspondem às curvas que melhor se ajustam matematicamente aos pontos experimentais. $[M]_0$ deve ser determinada experimentalmente.

Supondo que o consumo de monômero da etapa de iniciação seja desprezível em relação ao da etapa de propagação, em face ao grande comprimento das cadeias, pode-se considerar a taxa de polimerização aproximadamente igual à taxa de propagação (Rp):

$$R_p \cong -\frac{d[M]}{dt}$$

Logo, sua equação pode ser obtida derivando-se a equação da curva ajustada de [M] x t (Fig. 25). Os resultados, plotados nas Figuras 27 e 28, mostram taxas decrescentes após a irradiação, em consequência do processo ser em batelada, com apenas um período de irradiação no início (redução da concentração do monômero e dos radicais no meio reativo com o aumento da conversão). A curva completa de R_P versus t a partir do início da exposição até a interrupção da polimerização, deve ser do seguinte feitio:



Fig. 24B - Representação esquemática da variação da taxa de polimerização (Rp) com o tempo, a partir da iniciação.

O processo de polimerização fotoquímica em questão pode ser subdividido em duas etapas: fotoquímica e pós-irradiação. O gráfico acima (Fig. 24B) mostra que R_p aumenta no início com a geração de radicais. Com a interrupção da irradiação, $[R\bullet]$ tende a decair com o tempo. Este fator, em conjunto com a redução da concentração do monômero e o aumento do grau de oclusão (aumento da temperatura de transição vítrea), provoca o decrescimento de R_p . As Figuras 27 e 28 mostram curvas cinéticas correspondentes ao trecho pós-irradiação.

A Fig. 29 mostra que a dependência entre Rp e [M] é de primeira ordem. Isto está de acordo com a cinética de polimerização radicalar. Da mesma maneira, a Fig. 30, que apresenta curvas lineares decrescentes para $\ln([M]/[M]_o)$ versus tempo, confirma as expectativas teóricas e a literatura (47): dependência linear entre R_p e [M], isto é,

$$R_{P} = K_{P} \cdot \left[RM \bullet \right]^{x} \cdot \left[M \right]$$
(36)

NOTA: Considerou-se M_0 igual à concentração mássica inicial de acrilonitrila (%).









Fig. 26 - Conversão x t, mostrando o								
efeito da cor	icentr	ação	mássica	do				
fotoiniciador	na	ci	inética	da				
polimerização	Acri	lonitrila	cm					
suspensão aquosa.								







pág.98



Fig. 29 - Taxa de Reação (Rp) x [M]	para
três fotoiniciadores:	
- Irgacure 184	
- Irgacure 651	
- Darocur 1173	

NOTA: Nestes gráficos, os dados da Taxa de Reação (Rp) foram obtidos derivando-se a equação da curva ajustada de [M] x Tempo, onde [M] é a concentração mássica residual de AN



pág.99







III.A.1. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO

Comparando-se os gráficos da Fig. 25 ou 26, observou-se que nos trinta minutos iniciais de reação para Irgacure 651, ocorreu redução na taxa de consumo do monômero durante a polimerização com a utilização de uma maior concentração de fotoiniciador, ou seja, diminuiu a taxa de polimerização. A mesma tendência foi observada para Darocur 1173 e Irgacure 184.

A explicação plausível para este fenômeno, que contraria a expectativa inicial de uma maior taxa de consumo de monômero para uma maior concentração de iniciador, é a competição entre as reações de iniciação, terminação e recombinação de radicais primários:

 $R \bullet + R \bullet \longrightarrow R - R$

 $R \bullet + M \longrightarrow RM \bullet$

 $R \bullet + RM_n \bullet \longrightarrow Polimero$

A geração de um grande excesso de radicais livres provoca a terminação prematura de radicais poliméricos em crescimento e a recombinação de radicais primários.

A terminação por radicais primários pode ocorrer também pelas seguintes razões:

- ausência de uma homogeneização eficaz no meio reativo, favorecendo a ocorrência de gradientes de concentração e de altas concentrações locais de radicais primários;
- efeito filtro. (É a formação de um gradiente de concentração ao longo da espessura do meio reativo. A primeira camada irradiada tem suas características óticas alteradas, afetando consequentemente a passagem da luz para a segunda camada, e assim sucessivamente. Em outras palavras, cada camada age como uma espécie de filtro para a radiação incidente.)

Nestas condições, tanto a taxa como o grau de polimerização (como será apresentado adiante) são menores que o previsto com base na cinética simples convencional.

Nas Fig. 27 e 28, observa-se que inicialmente a taxa de reação é maior para menor concentração de fotoiniciador. o fato de as cadeias poliméricas serem mais longas no sistema com menor concentração de fotoiniciador causa maior viscosidade das partículas em suspensão e maior grau de oclusão dos "centros ativos", que, por súa vez dificultam a difusão do monômero e consequentemente diminuem a taxa de polimerização. O fato de AN e PAN serem insolúveis entre si representa, também, um obstáculo à difusão. Neste caso, o fenômeno da difusão depende basicamente da porosidade das partículas. As inversões das curvas podem ser atribuídas à redução da concentração do monômero com a conversão. Em um determinado instante da reação, o sistema com maior taxa inicial de reação teria consumido a maior parte do monômero, ou seja, menor seria sua concentração; enquanto o sistema com menor taxa de reação inicial (Rp) apresentaria, nesse mesmo instante, maior concentração de monômero. Deve-se ressaltar que, a baixos valores de [M], não há dependência linear entre Rp e [M] (19,30).

A Fig. 29 mostra que o crescimento de Rp com [M], é mais acentuado a 2 % que a 3 %, ou seja, R_p é maior a uma concentração menor de fotoiniciador. A mesma tendência é observada nos três fotoiniciadores. Isto está relacionado com a competição entre reações de iniciação e terminação por radicais primários em excesso (os novos radicais gerados, ao invés de iniciar novas cadeias, terminam as existentes; outros são inefetivos, pois recombinam entre se), que é mais acirrada a 3 %.

III.A.2. EFEITO DO TIPO DE INICLADOR

Nas Figs. 31 a 36, podemos comparar, para uma dada concentração, o desempenho de três fotoiniciadores na polimerização de AN em suspensão aquosa: IRGACURE 651, IRGACURE 184, DAROCUR 1173.

Na Fig. 31, observa-se que a taxa do consumo de monômero, num dado período da polimerização, para 3 % em peso de fotoiniciador, decresce na seguinte sequência: DAROCUR 1173, IRGACURE 184, IRGACURE 651. O mesmo comportamento repetiu-se para uma concentração de 2,0 % em peso de fotoiniciador. Em outras palavras, em uma mesma concentração, os fotoiniciadores podem ser classificados, nesta ordem, de acordo com a eficiência na geração de radicais livres capazes de iniciar a polimerização de acrilonitrila. Isto está de acordo com a literatura (46). A razão provável desta ocorrência é: à mesma concentração mássica, DAROCUR 1173 tem maior concentração molar que IRGACURE 184, e este por sua vez apresenta maior concentração molar que IRGACURE 651 (vide TABELA VI). Portanto, a probabilidade de um maior número de moléculas de fotoiniciador gerar também maior quantidade de radicais livres é mais elevada.

Percebe-se que existe a necessidade de comparação do desempenho dos fotoiniciadores a uma mesma concentração molar, uma vez que os valores da absortividade molar total e do rendimento quântico total não são conhecidos para a radiação policromática em questão.

Na Fig. 31 (gráfico superior à esquerda), pode-se observar as curvas de três ensaios realizados à mesma concentração molar: 0,21%. Nota-se que DAROCUR 1173 continuou tendo o melhor desempenho cinético, enquanto os outros dois fotoiniciadores apresentaram inversão de posição a aproximadamente 50 minutos de polimerização: IRGACURE 184 passou da segunda posição para a última. De qualquer forma, as curvas mostram um desempenho cinético excelente na polimerização de AN para qualquer um dos três fotoiniciadores testados.



Fig. 31 - [1	4] x	t, comp	arando o			
desempenho d	los foi	loiniciador	es a uma			
dada concentra	ição m	lássica.				
O gráfico superior à esquerda, mostra o						
comportamento cinético de três ensaios						
realizados	8	uma	mesma			
concentração molar: 0,21 %.						





Fig. 32 - Conversão x t, comparando o desempenho dos fotoiniciadores a uma dada concentração mássica. O gráfico superior à esquerda, mostra o comportamento cinético de três ensaios realizados a uma mesma

realizados a uma mesma concentração molar: 0,21 %.

100.00 80.00 60.00 20.00 20.00 0.00 0.00 0.00 100.00 100.00 200.00 100.00 200.00 100.00



Pág.106



Fig. 34 - $\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) \ge t$, comparação das curvas cinéticas para três fotoiniciadores a 3,00 % em massa.

*Ρ*άϱ.107





Ρά<u>ε</u>.108





III.A.3. EFEITO DA TEMPERATURA

Na Fig. 37, onde estão plotados os dados da TABELA VIII, podemos observar o comportamento cinético de dois ensaios realizados nas mesmas condições, mas a diferentes temperaturas de polimerização (ensaios 10 e 11).

Nota-se que, a 45 °C, a taxa do consumo de monômero durante a polimerização foi maior que a 20 °C. Isto é coerente com o fato de K_p aumentar mais com a elevação da temperatura do que K_t, uma vez que a difusão de moléculas pequenas como o monômero é mais fácil que a de macroradicais. Logo, a propagação é mais favorecida que a terminação com o aquecimento.

Estes dois ensaios servem para justificar a escolha da temperatura de polimerização dos ensaios 1 a 9 ser 60 °C. A temperatura selecionada deve ser a maior possível de forma a não causar coloração no polímero e a ter uma cinética interessante a nível industrial. Além disso, deve estar abaixo dos pontos de ebulição do monômero e da fase contínua, e das temperaturas de degradação do estabilizante e fotoiniciador.

TEMPO	Ensaio 10		Ensaio 11		
([M] (%)	Conversão (%)	[M] (%)	Conversão (%)	
0	16.67	33.32	16.67	33.32	
20	6.37	74.52	3.18	87.28	
40			2.55	89.80	
60	5.53	77.88	1.73	93.08	
80			1.11	95.56	
100	5.13	79.48	0.96	96.16	
120	4.16	83.36	0.65	97.40	
140	3.60	85.60	0.65	97.40	
150	3.21	87.16	0.65	97.40	

Tabela VIII - Dados Cinéticos dos Ensaios Realizados

Nota: O período de indução foi de 20 a 120 s. [M] = Concentração mássica residual de AN.

A composição da suspensão AN/H2O é de 1:5 em massa.



III.B. Características do Polímero

Segundo os ítens I.D e I.F do Capítulo I, os pesos moleculares médios e a distribuição de pesos moleculares dos polímeros obtidos dependem de vários fatores:

- concentração e natureza do fotoiniciador (espectro de absorção, rendimento quântico, mobilidade e solubilidade dos radicais livres, reatividade em relação ao monômero, tempo de vida, etc...);
- tempo e tipo de irradiação (espectro de emissão da lâmpada, intensidade, irradiação contínua ou periódica, etc...);
- temperatura e pressão do sistema;
- tipo e grau de agitação (geometria do rotor e do reator, velocidade, número de rotores, etc...);
- concentração e tipo de agente estabilizante de suspensão;
- composição da suspensão (relação monômero / fase contínua);
- concentração de contaminantes* (inibidores, retardantes, agentes transferidores de cadeia, outras fontes geradoras de radicais livres, catalisadores, complexantes e sensibilizadores);
- tipo de processo (batelada, contínuo, semi-batelada);
- grau de conversão da polimerização.
- * NOTA: pureza da água e dos reagentes, limpeza dos equipamentos utilizados.

Este trabalho foi elaborado com enfoque na influência da concentração e natureza do fotoiniciador, e o efeito da temperatura de polimerização nas características do polímero obtido. Considerou-se as variações das demais condições do processo desprezíveis.

III.B.1. EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO E DO TIPO DE FOTOINICIADOR NO PESO MOLECULAR E NA SUA DISTRIBUIÇÃO

Os dados obtidos por GPC encontram-se condensados na Tabela IX. A tabela X apresenta os pesos moleculares corrigidos pela equação de Mark-Houwink (45). Observando esta tabela ou a seguinte (XI), nota-se que para um dado fotoiniciador, quanto menor é a sua concentração, maior é o peso molecular do polímero obtido. Isto está de acordo com as expectativas teóricas. Uma maior concentração de fotoiniciador corresponde a uma maior concentração de radicais livres, que disputam pela mesma quantidade de moléculas do monômero; já que a concentração do monômero é a mesma em todos os ensaios. Em consequência, há menor número de moléculas de acrilonitrila para cada radical, e menor é o tamanho das cadeias do polímero obtido. Outra explicação para as cadeias mais curtas seria a terminação prematura por radicais primários em excesso.

Ensaio	Composição	Temperatura de	Foloiniciador	Conc. Mássica do	Conc. Molar do	Mw	Mn	Índice de
	Água/AN	Polimerização		Fotoiniciador (%)	Fotoiniciador (%)			Dispersividade
1	3:1	60 ºC	Irgacure 184	3,00	0,78	219,925	20,625	10.663
2	3:1	60 ºC	Derocur 1173	3,00	0,97	190,767	19,360	9.854
3	3:1	60 ºC	Irgacure 651	3,00	0,62	198,437	20,578	9,643
4	3:1	60 ºC	Itgacure 184	2,00	0,52	242,001	28,327	8,543
5	3:1	60 ºC	Darocur 1173	2,00	0,65	218,488	25,112	8.700
7	3:1	60 ºC	Irgacure 184	0,83	0,21	329,551	52,876	6.233
8	3:1	60 ºC	Darocur 1173	0,66	0,21	343,817	60,930	5.643
10	5:1	20 ºC	ligacure 651	2,00	0,41	171,054	24,088	7.101
11	5:1	45 ºC	Irgacure 651	2,00	0,41	181,050	27,026	6.699

Tabela IX - Resumo dos Dados Obtidos em Análises por GPC (sem correção): Características do Polímero Obtido

Tabela X - Resumo dos Dados Obtidos em Análises por GPC (com correção *): Características do Polímero Obtido

Ensaio	Composição	Temperatura de	Fotoiniciador	Conc. Mássica do	Conc. Molar do	Mw	Mn	Índice de
	Água/AN	Polimerização		Fotoiniciador (%)	Fotoiniciador (%)			Dispersividade
1	3:1	60 ºC	Irgacure 184	3,00	0,78	210,400	19,732	10.663
2	3:1	60 ºC	Dorocur 1173	3,00	0,97	181,375	18,406	9.854
3	3:1	60 ºC	Irgacure 651	3,00	0,62	188,991	19,599	9.643
4	3:1	60 ºC	Itgacure 184	2,00	0,52	232,497	27,215	8.543
5	3:1	60 ºC	Darocur 1173	2,00	0,65	208,965	24,019	8.700
7	3:1	60 ºC	Irgacure 184	0,83	0,21	321,004	51,501	6.233
8	3:1	60 ºC	Derocur 1173	0,66	0,21	335,540	59,461	5.643
10	5:1	20 ºC	Irgacure 651	2,00	0,41	161,868	22,795	7.101
11	5:1	45 ºC	lirgacure 651	2,00	0,41	171,747	25,638	6.699

* Nota: Os valores de Mwle Mn da Tabela IX foram recalculados utilizando os parâmetros de Mark-Houwink que constamina referência (45).

:- 1

Resultados e Discussão

Molecular Médio e no Índice de Dispersão do Polímero								
[FI] % mássica	DAROCUR 1173			IRGACURE 184				
	Mw	Mn	\overline{Mw}/Mn	Mw	Mn	Mw/Mn		
3,00	181.375	18.406	9,854	210.400	19.732	10,663		
2,00	208.965	24.019	8,700	232.497	27.215	8,543		
0,83				321.004	51.501	6,233		
0,66	335.540	59.461	5,643					

Nas tabelas XI e XII, é fácil de visualizar o efeito em questão:

Outra observação interessante com relação à Tabela XI é a ocorrência de um aumento muito maior no peso molecular quando a concentração passou de 2,00 % a 0,83 % em relação ao aumento observado na redução da concentração de 3,00 % a 2,00 %, no caso do Irgacure 184.

Tabela XI: Efeitos da Concentração Mássica do Fotoiniciador no Peso

A mesma observação é válida para Darocur 1173, na redução da concentração de 3,00 % a 2,00 % e de 2,00 % a 0,66 %. O grande incremento no peso molecular quando a concentração reduziu de 2,00 % para menos de 1,00 % é indicativo da excessiva geração de radicais livres a 3,00 %. Possivelmente, a maior parte dos radicais primários gerados a 3,00 % se recombinaram, causando, comparativamente, uma pequena variação no peso molecular quando [FI] passou de 3,00 %.

Outro efeito é no índice de dispersão, que aumentou com a elevação da concentração do fotoiniciador; isto é, houve achatamento do perfil de distribuição, provavelmente devido ao acréscimo na fração de polímeros de baixo peso molecular, decorrente da terminação prematura por radicais primários. Provavelmente, a maior parte desses polímeros de baixo peso molecular foram formados e terminados durante a irradiação.

	MOIC	culai mcul		de Dispersao	uo ronno	<u>.v</u>
[FI] % molar	DAROCUR 1173			IRGACURE 184		
	Mw	Mn	\overline{Mw}/Mn	Mw	Mn	Mw/Mn
0,97	181.375	18.406	9,854			
0,78				210.400	19.732	10,663
0,65	208.965	24.019	8,700			
0,52				232.497	27.215	8,543
0,21	335.540	59.461	5,643	321.004	51.501	6,233

Tabela XII: Efeitos da Concentração Molar do Fotoiniciador no Peso Molecular Médio e no Índice de Dispersão do Polímero

Embora a maior parte das publicações na literatura utilize "concentração mássica", uma análise mais fiel dos efeitos da concentração e da natureza do fotoiniciador requer o uso de "densidade ótica" ou, no mínimo, de concentração molar.

Pela Tabela XII, nota-se que à mesma concentração molar (0,21% molar), o polímero obtido com DAROCUR 1173 apresenta maior peso molecular (\overline{Mw} e \overline{Mn}). Possivelmente o produto (absortividade molar x rendimento quântico)* de IRGACURE 184 é maior que o de DAROCUR 1173, significando que a geração de radicais livres é maior para o primeiro; e uma maior quantidade de centros ativos resulta em cadeias poliméricas mais curtas e aumento da fração de polímeros de baixo peso molecular, implicando em uma maior polidispersividade (competição entre propagação e terminação).

- NOTA: Quando se compara fotoiniciadores diferentes, há necessidade de se levar em conta o fator de eficiência do fotoiniciador, ou seja, o seu rendimento quântico. Infelizmente, seu valor não é disponível para o espectro de absorção do fotoiniciador na luz policromática em questão (o espectro de emissão da lâmpada utilizada neste trabalho).
 - * Assumindo que a intensidade da luz incidente não varie apreciavelmente ao atravessar a parede do invólucro (baixa absorção pela parede ou parede muito fina), a intensidade da luz absorvida pode ser dada por: $I_a = \varepsilon \cdot I_0 \cdot [FI]$

e a taxa de iniciação fotoquímica por:

$$R_i = 2 \cdot \Phi \cdot I_a = 2 \cdot (\Phi \cdot \varepsilon) \cdot I_0 \cdot [FI] \tag{37}$$

III.B.2. EFEITO DA TEMPERATURA NO PESO MOLECULAR

Tabela XIII - Influência da Temperatura de Polimerização no Peso Molecular Médio e no Índice de Dispersão do Polímero

FO	TOINICIADO)R	IRGACURE 651			
Temperatura em RP °C	[FI] % mássica	Mw	Mn	Mw/Mn	Composição Água/AN	
20	2,00	161.868	22.795	7,101	5:1	
45	2,00	171.747	25.638	6,699	5:1	

NOTA: Para obter informações completas sobre os parâmetros desses dois ensaios, a Tabela X deve ser consultada.

Na tabela acima, pode-se comparar dois ensaios realizados nas mesmas condições, mas a diferentes temperaturas de polimerização. Observa-se que com a elevação da temperatura, ocorre o aumento do peso molecular médio do polímero obtido (\overline{Mw} e \overline{Mn}). A justificativa é a elevação das taxas de difusão, principalmente do monômero, provocando elevação da taxa de propagação (aumento de K_p - vide equação de Rabinowitch, secção I.E.3.). A taxa de terminação também aumenta, porém em proporção menor; de forma que a propagação é favorecida.

A polidispersividade diminui com o aumento da temperatura de polimerização, uma vez que o aquecimento favorece a difusão das moléculas menores (a reação de propagação é mais favorecida que a de terminação), reduzindo a fração de polímeros de baixo peso molecular.

III.B.3. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DE PESOS MOLECULARES

Nas Figuras de 38 a 42, pode-se comparar os perfis das distribuições de pesos moleculares dos polímeros obtidos. Observa-se que à concentração mássica de 3,00 % (Fig. 38 e 39), a distribuição, além de ser mais làrga e achatada, tem um perfil bimodal (dois picos). O segundo pico é devido à alta fração de polímeros de baixo peso molecular por causa da terminação prematura por radicais primários (reações competitivas). Provavelmente, essas cadeias se formaram e terminaram na etapa de irradiação.

À concentração mássica de 2,00 % (Fig. 40), o perfil ainda tem um caráter bimodal, embora menos acentuado, indicativo da excessiva geração instantânea de radicais livres. A polidispersividade (vide Tabela X) é menor que no caso anterior.

À concentração molar de 0,21 %, a curva da distribuição tem um perfil gaussiano com menor dispersão (Fig. 41).

Finalmente, na Fig. 42, pode-se observar a influência da temperatura na distribuição. Nota-se que a uma temperatura de polimerização mais elevada, o pico da curva é mais alto, indicando a presença de maior fração de moléculas com alto peso molecular. Isso resulta da obtenção de uma maior conversão no instante da interrupção da polimerização a uma temperatura mais elevada (45 °C).

NOTA: Nos perfis de distribuição dos pesos moleculares, a abscissa corresponde ao tempo ou ao volume de retenção. A cada instante do tempo de retenção, corresponde um peso molecular. Os números marcados nos cromatogramas da GPC indicam o tempo de retenção em minutos. O pico que aparece no tempo de retenção igual a 40,56 min deve-se à oscilação do equipamento (GPC). O pico que aparece entre 43,52 e 46,49 min é causado por moléculas de baixo peso molecular (monômero, oligômero). O vale corresponde ao solvente e eluente DMF.





.

Fig. 39 - Perfil de Distribuição de Peso Molecular de Poliacrilonitrila para ensaio realizado com Irgacure 651 a 3,00 % em massa - Perfil Bimodal.





.





III.B.4. TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (Tg)

ENSAIO	ÁGUA/AN	FI	[FI] % mássica	Mw	Mn	Mw/Mn	Тg (°С)
2	3:1	Darocur 1173	3,00	181.375	18.406	9,854	76,75
5	3:1	Darocur 1173	2,00	208.965	24.019	8,700	77.25
8	3:1	Darocur 1173	0,66	335.540	59.461	5,643	82,56
4	3:1	Irgacure 184	2,00	232.497	27.215	8,543	79,58
7	3:1	Irgacure 184	0,83	321.004	51.501	6,233	82,41

Tabela XIV - Variação da Temperatura de Transição Vítrea (Tg) do Polímero com a Concentração do Fotoiniciador [FI] %

Na tabela acima, pode-se observar a variação da Tg (obtida por DSC) com a concentração inicial do fotoiniciador. É fácil a compreensão desta dependência, uma vez que o peso molecular e sua distribuição variam com este parâmetro. A uma maior concentração do fotoiniciador, corresponde um peso molecular menor, e uma polidispersividade maior (isto é, maior fração de polímeros de baixo peso molecular), que por sua vez causam uma menor temperatura de transição vítrea (Tg). Os valores de Tg estão coerentes com a literatura (22, 44, 45), na faixa de 80 a 100 °C. A presença, em maior ou menor proporção, de oligômeros e polímeros de baixo peso molecular, que atuam como plastificantes desvia Tg do valor padrão para uma amostra monodispersa do polímero.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO

- Os ensaios decorreram de forma satisfatória. A polimerização foi quase completa em 2,5 h nas condições do experimento.
- A iniciação fotoquímica foi extremamente rápida (tempo de indução de 20 a 120 s) e eficaz. É imprescindível que haja uma agitação eficiente que promova a maior homogeneização possível no meio de reação, no reator fotoquímico. O objetivo é desfazer os gradientes de concentração que favorecem o recobrimento da fonte de luz e a subsequente degradação do polímero, ou a terminação por radicais primários.
- Comparado com Irgacure 184, Darocur 1173 conduziu ao melhor desempenho cinético nas condições do experimento. A uma mesma concentração molar, seu polímero apresentou maior peso molecular médio $(\overline{Mn} \in \overline{Mw})$ e menor polidispersividade.
- Os três fotoiniciadores testados (Irgacure 651, Darocur 1173 e Irgacure 184) conduziram a um ótimo desempenho cinético nas condições experimentais em questão. Mais ensaios seriam necessários para confirmar o fotoiniciador mais eficiente.
- A polimerização fotoquímica de Acrilonitrila em suspensão aquosa com apenas cinco minutos de exposição à luz UV/visível no início do processo, em batelada, apresenta dependência de 1ª ordem em relação à concentração de monômero. Isto está de acordo com a cinética clássica de polimerização radicalar.
- As taxas de polimerização são decrescentes devido à diminuição das concentrações do monômero e dos radicais livres com o aumento da conversão (processo batelada, com geração de radicais somente no início do processo) e à elevação do grau de oclusão.
- A síntese do polímero é uma tarefa delicada, que exige precisão e perfeição no seu controle. Qualquer perturbação ou pequena diferença nas condições do processo pode afetar propriedades moleculares críticas como a distribuição de pesos moleculares, grau de ramificação, reticulação e estereoregularidade (composição e sequência de distribuição no caso de copolímeros).
- Tanto a taxa de polimerização como o peso molecular são governados pela competição entre as taxas de iniciação, de terminação e de recombinação dos radicais primários.
- Ao contrário da iniciação térmica (03, 24), na polimerização fotoquímica, o peso molecular do polímero obtido aumenta com a elevação da temperatura, decorrente do aumento da difusão (principalmente de moléculas pequenas), sem a elevação da taxa de formação de radicais livres.
- A altas concentrações de fotoiniciador, forma-se uma grande fração de cadeias com baixo peso molecular, provavelmente formadas e terminadas por radicais primários durante a irradiação.
- Não foi constatada uma variação significativa no peso molecular nos ensaios realizados a 2,00 e a 3,00 % em massa de fotoiniciador. A 3,00 %, a polidispersividade é maior e o peso molecular médio (\overline{Mn} e \overline{Mw}) do polímero é apenas 10 a 15 % menor que o obtido a 2,00 %. Além disso, o uso em excesso de fotoiniciador apresenta desvantagens no campo cinético, devido a competição entre a iniciação, terminação e a recombinação de radicais primários.
- O uso excessivo de fotoiniciador é oneroso. Dependendo da aplicação final do polímero, há o custo adicional do processo de extração do fotoiniciador residual, que deve ser removido para não comprometer a qualidade do polímero obtido (degradação na exposição à luz ambiente).
- Os resultados cinéticos são muito promissores e demandam mais estudos de modelagem e otimização do processo, pesquisas e projeto de fotoreatores para a polimerização. São apenas um vislumbre das grandes perspectivas desse campo.

COMENTÁRIOS:

- Uma forma de corrigir a adição acidental de excesso de fotoiniciador é reduzir o tempo total de irradiação. Com isso, menos radicais seriam obtidos. Um bom controle de sua concentração exige, além de um sistema eficaz de homogeneização que preveja compensação para aumento de viscosidade, o conhecimento da taxa de fotólise.
- Outra forma de evitar altas concentrações locais de fotoiniciador que porventura não tenham sido dissipadas pela agitação, ou de amenizar os seus efeitos (terminação por radicais primários), é utilizar irradiações curtas e periódicas; ou seja, subdividir o tempo total de exposição. Se esta técnica for bem planejada e controlada, pode-se garantir a terminação dos macroradicais no final da polimerização com uma última exposição.

CAPÍTULO V

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

• POLIMERIZAÇÃO FOTOQUÍMICA EM PROCESSO CONTÍNUO

O processo contínuo apresenta diversas vantagens em relação ao processo por batelada: maior economia de energia e de insumos, maior uniformidade no produto (vide Fig. 43), maior produtividade, melhor controle do peso molecular, altas taxas de polimerização, maior uniformidade no tamanho das partículas, maior rendimento.

Os processos industriais de polimerização de acrilonitrila são principalmente do tipo contínuo, como por exemplo os processos de dispersão aquosa da DuPont, Cyanamid e Chemistrand.

• POLIMERIZAÇÃO EM PROCESSO CONTÍNUO E COM RECICLO

A introdução do reciclo possibilita o aumento do grau de polimerização e de ramificação do polímero obtido.

• OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE EXPOSIÇÃO PERIÓDICA

Os parâmetros, concentração do fotoiniciador, tempo de exposição, intensidade e espectro de irradiação, devem ser estudados e analisados em conjunto. Se o tempo de irradiação for excessivo, reações indesejáveis podem ocorrer.

A polidispersividade da distribuição de pesos moleculares pode ser melhorada com a operação em contínuo, a utilização de irradiações periódicas e curtas (evitando-se a geração de excesso localizado de radicais livres, que podem se recombinar entre si), o aperfeiçoamento do sistema de agitação (obtendo-se maior eficácia e eficiência na homogeneização, maior uniformidade dimensional e morfológica do produto), e a otimização do processo.

• UTILIZAÇÃO DE FOTOINICIADORES CONTENDO GRUPOS IÔNICOS

A utilização de, por exemplo, cetonas aromáticas que contém grupo sulfônio introduz sítios iônicos com afinidade a corantes na molécula polimérica.

Exemplo de fotoiniciador:

()-с.-() сн₂s0, №а*

• MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

Um material polimérico não pode ser considerado uma simples substância química. Somente a composição química não determina inequivocamente muitas outras propriedades diretamente ligadas à utilização, qualidade e valor econômico do produto. Algumas destas propriedades, como processabilidade e desempenho mecânico, dependem, principalmente, da distribuição de pesos moleculares e são extremamente afetadas pelas condições de reação. Consequentemente, a conversão por si só não pode ser considerada um objetivo importante se for separada da especificação das propriedades do produto. Esta é uma diferença primordial em relação aos problemas usuais de otimização nos processos típicos de Engenharia Química que envolvem moléculas curtas.

A modelagem dos fenômenos de transporte representa um grande desafio. Muitos processos de polimerização são sistemas multifases heterogêneos com razões de superficie e volume mudando durante a evolução da reação. "Nãoidealidades" devem ser levadas em conta na descrição da compatibilidade entre fases, reações controladas pela difusão, padrões de mistura (vide Fig. 44) e remoção de calor.

<u>OBJETIVOS</u>: Minimizar o tempo médio de residência no reator; reduzir a largura da distribuição do tempo de residência; atingir os pesos moleculares médios desejados com uma distribuição estreita; evitar recobrimento das paredes do reator e da tubulação pelo polímero sintetizado; obter partículas com tamanho desejado (ou com determinada distribuição de tamanhos).



Fig. 43 - Efeito da Distribuição do Tempo de Residência em um reator batelada ideal e em um reator contínuo, no Peso Molecular, para a polimerização radicalar (49).



- Fig. 44 Efeito da segregação na polimerização em cadeia (49):
 - a) Distribuição de Peso Molecular (60 % de conversão);
 - b) Polidispersividade x Conversão
 - 1) Reator com Agitação Homogênea
 - 2) Reator com Agitação Heterogênea (Segregação)

APÊNDICES

Fig. 45 - Tg de Poliacrilonitrila obtida no Ensaio 2 (suspensão de AN/ÁGUA = 1 : 3), 3,00 % em massa de Darocur 1173, 60 °C.



Fig. 45 - Tg de Poliacrilonitrila obtida no Ensaio 5 (suspensão de AN/ÁGUA = 1 : 3), 2,00 % em massa de Darocur 1173, 60 °C.



Fig. 47 - Tg de Poliacrilonitrila obtida no Ensaio 7 (suspensão de AN/ÁGUA = 1 : 3), 0,83 % em massa de Irgacure 184, 60 °C.



ANEXOS

Anexo 01 - Tabela de Classificação (2)

CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL DE RADIAÇÃO ÓTICA

FAIXA	Comprimento de Onda (nm)	Subdivisão
ULTRAVIOLETA	100 a 280	UV-C
	280 a 315	UV-B
	315 a 380	UV-A
LUZ VISÍVEL	380 a 440	Violeta
	440 a 495	Azul
	495 a 580	Verde
	580 a 640	Amarelo
	640 a 750	Vermelho
INFRA-VERMELHO	750 a 1.400	IR-A
	1.400 a 3.000	IR-B
	3.000 a 1.000.000	IR-C

Anexo 02 - Características da Poliacrilonitrila (44,45)

* Abreviação.....: PAN

* Outras denominações : Fibra acrílica (acima de 85 % de acrilonitrila), fibra modacrílica (35 a 85 % de acrilonitrila).



* Características do polímero:

- Peso molecular:	50.000 - 100.000
- Densidade do polímero amorfo (pa):	1,184 g/cm ³
- Densidade do polímero cristalino (pc).:	$1, 27/1, 54 \text{ g/cm}^3$
- Temperatura de fusão (Tm):	317 - 318 ℃
- Temperatura de amolecimento:	acima de 200 °C
- Solubilidade - solúvel em:	- N,N-Dimetilformamida (DMF)
	- Dimetilsulfóxido (DMSO)
	- N,N-Dimetilacetamida
	- Dimetilsulfona
	- Carbonato de propileno
	- Carbonato de etileno
	- Nitrofenóis
	- γ-butirolactona
	- HNO ₃ concentrado
	- soluções aquosas concentradas
	de sais muito solúveis, tais
	como: LiBr, NaCNS, ZnCl ₂ ,
	NaClO ₄ , Ca(CNS) ₂ e sais de
· · ·	amônio quaternário
- Cristalinidade baixa; parcialmente crista	alino após estiramento

- Termoplástico

- * Propriedades marcantes
 - Alta resistência a solventes
 - Alta resistência à tração após estiramento
 - Baixa estabilidade térmica
- * Aplicações típicas
 - fibras têxteis macias e leves como a lã
 - precursor para a fabricação das fibras de carbono
- * Produtos mais conhecidos

Nome Comercial	Fabricante
Acribel	UCB
Acrilan	Monsanto
Beslan	Toho -
Cashmilon	Hissa Argentina
Courtelle	Courtaulds
Creslan	Cyanamid
Crylor	Rhodia (no Brasil)
Dolan	Süddeutsche Chemiefaser
Dralon	Bayer
Leacril	Applicazioni Chimiche
Nitron	Chimiekombinat Savatow
Orlon	DuPont
Soltan	Soltex
Takryl	Stockholms-Superfosfat
Vonnel	Mitsubishi
Zefran	Dow-Badische

* Variação da temperatura de transição vítrea (Tg) com o peso molecular (33)

Peso molecular médio (Mn) x 10 ⁻⁴	Tg (°C)
1,35	87,5
4,09	94,5
18,50	96,5
55,40	98,8

* Tratamento térmico do polímero (23)

O aquecimento de poliacrilonitrila acima de 160 °C causa mudança gradual na cor do polímero (de amarelo a vermelho, marrom e preto), eliminação de pequenas quantidades de NH₃ (acima de 210 °C) e HCN (a temperaturas mais elevadas) e decréscimo na solubilidade do material em dimetilformamida. O espectro infra-vermelho das amostras coloridas mostra que o aquecimento diminui a intensidade da banda de absorção correspondente à ligação -C=N, e aumenta a intensidade da banda correspondente às ligações conjugadas -C=N-C=N-

Isto sugere que a elevadas temperaturas, os grupos nitrila de PAN podem reagir um com outro intramolecularmente para formar ciclos:



ou intermolecularmente, com a formação das estruturas:



A formação de anel intramolecular diminui a solubilidade do polímero. O fato do polímero apresentar elevada estabilidade térmica e tornar-se menos solúvel com aquecimento pode ser explicado somente pela formação de redes tridimensionais.

Prosseguindo o aquecimento, pode ocorrer liberação de H_2 e "aromatização", e a estrutura (2) transforma em:

, C[≥]C[∠]C[≥]C

Obtem-se um material preto, completamente infusível e insolúvel, que corresponde em sua estrutura a um grafite linear onde um átomo de carbono de cada anel foi substituído por um átomo de nitrogênio.

Anexo 03 - Ficha Técnica de Acrilonitrila (AN) (22)

- Constante de Transferência de Cadeia para Monômero: * (0,26 - 0,3) x 10⁻⁴ a 60 °C * 0.17 x 10⁻⁴ a 50 ℃ - $K_{*}(60 \ ^{\circ}\text{C}) = 2,0.10^{3} \text{ l/mol.s}$ (polimerização homogênea) - $K_{\star}(60 \ ^{\circ}\text{C}) = 7,8 \cdot 10^{\text{s}} 1 / \text{mol.s}$ (polimerização homogênea) - Entalpia de Polimerização: - 76,5 kJ/Mol a 74,5 °C - 18,4 kJ/Mol a 25 ℃ - Entropia de Polimerização: 109 J/kMol a 25 °C - Densidade de AN: 0,806 g/cm3 a 20 °C e 1 atm Ponto de ebulição: 77,3 °C a 101,3 kPa - Ponto de Congelamento: - 83,55 +/- 0,05 °C - Viscosidade a 25 °C, mPa.s (= cP): 0,34 - Índice de Refração, n_D^{25} : 1,3888 - Tensão Superficial, a 24 °C, mN/m (= dyn/cm): 27,3 - Solubilidade: 7,5 g de AN em 100 ml de H2O a 25° C 7,3 g de AN em 100 ml de H2O a 20° C

- Capacidade Calorifica Molar, líquido, kJ/(kg.K): 2,09
- Calor de Vaporização, a 25 °C, kJ/Mol: 32,65
- Limites explosivos, no ar, a 25 °C, % em volume: (3,05 17,0) +/- 0,5
- Temperatura de Ignição: 481 °C
- Flash Point, °C, "tag open cup": -5
- Tabela de Pressão de Vapor:

Pressão de Vapor de AN

(kPa)	°C
6,7	8,7
13,3	23,6
33,3	45,5
66,7	64,7
101,3	77,3

- Reage violentamente com ácidos fortes, produtos alcalinos ou agentes oxidantes.
- AN não polimeriza termicamente na ausência de um iniciador. A fotoiniciação direta é possível, mas ineficiente.

Anexo 04 - Fichas Técnicas dos Fotoiniciadores Utilizados Fonte: Ciba-Geigy

1. IRGACURE 651

DMPA (2,2-dimetóxi-1,2 difeniletanona-1)

- Peso Molecular: 256,3
- Estrutura Química:



- Aparência: pó branco amarelado
- Ponto de Fusão: 64 a 67 °C
- Densidade específica a 20 °C: 1,21 g/cm3
- Espectro de Absorção (em clorofórmio, com espessura da cela 1 cm):



comprimento de onda (nm)

- Solubilidade a 20 °C (g/100g solução):

Acetona	> 50
Metanol	41
Tolueno	> 51

2. DAROCUR 1173

HPA (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propanona-1)

- Peso Molecular: 164,2
- Estrutura Química:



- Aparência: líquido claro
- Odor: muito leve
- Solubilidade: insolúvel em água. Solúvel nos solventes orgânicos usuais
- Ponto de Ebulição (a 0,13 mBar): 80 a 81 °C
- Densidade: 1,08 g/cm3
- Viscosidade: 25 cP
- Tensão Superficial (a 25 °C): 39,7x10-5 N/cm
- Espectro de Absorção (em etanol, com espessura de cela 1cm):



3. IRGACURE 184 HCFC (1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona)

- Peso Molecular: 204,3
- Estrutura Química:



- Aparência: pó branco
- Ponto de Fusão: 46 a 49 °C
- Densidade específica a 20 °C: 1,17 g/cm3
- Espectro de Absorção (em etanol com espessura da cela 1 cm):



comprimento de onda (nm)

- Solubilidade a 20 °C (g/100g solução):

Acetona	> 50	
Metanol	> 50	
Tolueno	> 50	
N-vinilpirrolidona	> 50	



Espectro de Absorção de 2 Diferentes Fotoiniciadores em metanol, 0,001 % em peso, espessura de cela 1 cm (46)

ANEXO 05 - Tabela de Resistência dos Materiais a Acrilonitrila e a Dimetilformamida Fonte: Cole-Parmer Instrument Company (Chicago,

Illinois 60648)

ACRILONITRILA DIMETILFORMAMIDA MATERIAL Epoxi Α Polipropileno A A Polietileno A PVC -ABS D Fenólico D Nylon A A Teflon FEP A (até 21 °C) A Aço Inóx 316 A (até 22 °C) Α Aço Inóx 304 A (até 22 °C) Aço Inóx 440 -Titânio -Bronze -Ferro A (até 22 °C) Α Alumínio B (até 22 °C) A Hastelloy C В С Neoprene D Borracha Natural D Silicone D Cerâmica A Carbono/Grafite В Teflon PFA A (até 93 °C)

A - Nenhum Efeito: - Excelente

B - Efeito Mínimo: - Bom

C - Efeito Moderado.....: - Razoável

D - Efeito Severo: - Não Recomendado

ANEXO 06 - Fórmulas para Cálculo de Pesos Moleculares Médios

$$\overline{Mn} = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i}$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i}$$

$$\overline{Mz} = \frac{\sum N_i \cdot M_i^3}{\sum N_i \cdot M_i^2}$$

$$\overline{M_{Z+1}} = \frac{\sum N_i \cdot M_i^4}{\sum N_i \cdot M_i^3}$$

$$\overline{Mv} = \left[\frac{\sum N_i \cdot M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i \cdot M_i}\right]^{\frac{1}{\alpha}}$$

onde "a" é o expoente da equação de Mark-Houwink: [η] = $K \cdot M^{a}$.

Para polímero monodisperso: $\overline{Mw} = \overline{Mn}$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01. J. Kroh "Early Developments in Radiation Chemistry", Royal Society of Chemistry, 1989.
- 02. H. Mark, D. Othmer, C.G. Overberger, G.T. Seaborg (eds.), "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3ª ed., Wiley Interscience Publication, 1982, vol. 17, p. 540-558.
- 03. A. Chapiro "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Wiley & Sons, New York, 1962, p. 43-57, 121-157, 205-337.
- 04. G. Allen, J. Bevington (eds.) "Comprehensive Polymer Science", 1ª ed., Pergamon Press, Oxford, U.K., 1989, vol. 4, p. 338.
- O5. André M. Braun, Marie-Thérèse Maurette, Esther Oliveros "Technologie Photochimique", Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, Suisse, 1986, p. 30-160/173.
- 06. (a) D. Sandru, J.M. Smith. AICHE J., 1973, vol. 19, p. 558; (b) M.Ibarra, J.M. Smith. AICHE J., 1974, v. 20, p. 404.
- 07. H.A. Irazoqui, J. Cerdà, A.E. Cassano. AICHE J., 1973, vol. 19, p. 460.
- 08. E. Bandini, C. Stramigioli, F. Santarelli. Chem. Eng. Sci., 1977, vol.32, p. 89.
- 09. Fischer et al., Journal of Chemical Society Perkin Trans 2, 1990, p.787.
- 10. Sandner, Makromol. Chem., 1982, 183, p.282.
- 11.Osborn, Journal of Chemistry. Physics, 1980, 78, p.267.
- 12. Fouassier et al., "Photochemistry and Photophysics", 1989, C.R.C. Press USA.
- 13. Eicheiler et al., J. Photochemistry, 1980, 12, p. 222.
- 14. G. Odian "Principles of Polymerization", McGraw-Hill Inc., 1970.
- 15. F. Billmeyer Jr., Textbook of Polymer Science, John Wiley and Sons Inc., Wiley - Interscience, New York, 1975.

- 16. B. Vollmert "Polymer Chemistry", Springer-Verlag, New York, 1973.
- 17. E. Collins, J. Bares, F. Billmeyer Jr., Experiments in Polymer Science, John Wiley and Sons, New York. 1973.
- Elia H.G. "Macromolecules Structure and Properties"-, Plenum Press, New York, 1977, vol. 1/2.
- 19. E.L. McCaffery "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry", McGraw-Hill, 1970.
- 20. J.F. Rabek "Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers", Wiley & Sons, New York, 1987, p. 169-213.
- 21. J.F. Rabek "Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers", Wiley & Sons, New York, 1987, p. 1-57.
- 22. Mark, Gaylord, Bikales (eds.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 1964, vol. I, p. 374-435.
- 23. B.G. Frushour, R.S. Knorr, Handbook of Fiber Science and Technology Fiber Chemistry, (M. Lewn, M. Pearce, eds), Marcel Dekker, New York, 1985, vol. IV.
- 24. C.H. Bamford, C.F.H. Tipper "Comprehensive Chemical Kinetics", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdã, Holanda, 1976, vol. 14A, p. 1-50/232-240/421-440.
- 25. C.H. Bamford, A.D. Jenkins, J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol., 1959, 56, 798.
- 26. A.D. Jenkins "Vinyl Polimerization", ed. G.H. Ham, Marcel Dekker, New York, 1967, vol. 1, Parte 1, Cap. 6, p. 369.
- 27. A.E. Hamielec, R. Gomez Vaillard, F.L. Marten, J. Macromol Sci., Chem., 1982, A17, p. 1005.
- 28. U.S. Patent 2,666,025, 12/01/1954, Nozaki K. (Shell Development Company).
- 29. Mark, Atlas, Cernia. "Man-Made Fibers", Interscience, New York, 1967, vol. III, p. 135-198.

- 30. R. Bensasson, A. Prevot-Bernas, J. Chim. Phys., 53:93, 1956.
- 31. G. Allen, J. Bevington (eds.) "Comprehensive Polymer Science", 1ª ed., Pergamon Press, Oxford, U.K., 1989, vol. 3, p. 154.
- 32. G. Allen, J. Bevington (eds.) "Comprehensive Polymer Science", 1ª ed., Pergamon Press, Oxford, U.K., 1989, vol. 4, p. 231-241, 261-273.
- Mark, Bikales, Overberger, Menges (eds.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" - Wiley - Interscience Publication, 1985, vol. I, p. 334-470.
- 34. W. Gerhartz, Y.S. Yamamoto, F.T. Campbell, R. Pfefferkorn "Ullmann's - Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5 a-ed., VCH, 1985, vol. A21, p. 305-428.
- 35. H.R. Kricheldorf (ed.) "Handbook of Polymer Synthesis", Marcel Dekker Inc., 1992, Parte A, p.223-310.
- 36. Michael W. Allsopp, Pure & appl. Chem. vol. 53, p. 449-465, Pergamon Press Ltd, 1981.
- 37. Anil Kumar, S.K. Gupta "Fundamentals of Polymer Science and Engineering", New Delhi, TATA McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., 1978.
- H. Mark, D. Othmer, C.G. Overberger, G.T. Seaborg (eds.), "Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology", 3^a ed., Wiley - Interscience Publication, 1978, vol. 1, p. 335-456.
- 39. K.-H. Reichert, W. Geiseler (eds.) "Polymer Reaction Engineering", VCH Publishers, Berlim, 1989.
- 40. K.-H. Reichert, W. Geiseler (eds.) "Polymer Reaction Engineering" (Influence of Reaction Engineering on Polymers Properties), Hanser Publishers, New York, 1983.
- 41. H.S. Kaufman, J.J. Falcetta "Introduction to Polymer Science and Technology", SPE TEXTBOOK, Wiley Interscience Publication.
- 42. M. Konno, K. Arai, S. Saito, Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 15, N° 2, 1982.

43. A.W. Hui, A.E. Hamielec, J. Polym. Sci., 1968, Parte C, Nº 25, p. 167.

- 44. J. Brandrup, E.H. Immergut (eds.) "Polymer Handbook", 2ª ed., Wiley-Interscience, New York, 1975.
- 45. E.B. Mano "Polímeros como Materiais de Engenharia", Ed. Edgard Blücher Ltda., 1991, p. 72.
- 46.D.R. Randell (ed.) Radiation Curing of Polymers, Royal Society of Chemistry, 1986, p.197-208.
- 47. M. G. Joshi, F. Rodriguez, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 27, p. 3151-3159 (1982).
- 48. T.J. Tulig, M. Tirrel, Macromolecules, 1981, № 14, p. 1501.
- 49. N.P. Cheremisinoff (ed.), "Handbook of Polymer Science and Technology", Marcel Dekker, New York, 1989, Vol. 1, p. 429-450.
- 50.G. Carvalho, J.R. Saia, R.A.S. Branco, C.A.F. Correa, J.G.C. Dias, E. Bittencourt, "Síntese de Polímeros por Radiação Ultravioloeta", Anais do 4º Congresso de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), UFSC, Camboriu, p. 563-570, 1980.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- 01. J. Kroh "Early Developments in Radiation Chemistry", Royal Society of Chemistry, 1989.
- 02. H. Mark, D. Othmer, C.G. Overberger, G.T. Seaborg (eds.), "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3ª ed., Wiley Interscience Publication, 1982, vol. 17, p. 540-558.
- 03. A. Chapiro "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Wiley & Sons, New York, 1962, p. 43-57, 121-157, 205-337.
- 04. G. Allen, J. Bevington (eds.) "Comprehensive Polymer Science", 1ª ed., Pergamon Press, Oxford, U.K., 1989, vol. 4, p. 338.
- 05. André M. Braun, Marie-Thérèse Maurette, Esther Oliveros "Technologie Photochimique", Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, Suisse, 1986, p. 30-160/173.
- 06. (a) D. Sandru, J.M. Smith. AICHE J., 1973, vol. 19, p. 558; (b) M.Ibarra, J.M. Smith. AICHE J., 1974, v. 20, p. 404.
- 07. H.A. Irazoqui, J. Cerdà, A.E. Cassano. AICHE J., 1973, vol. 19, p. 460.
- 08. E. Bandini, C. Stramigioli, F. Santarelli. Chem. Eng. Sci., 1977, vol.32, p. 89.
- 09. Fischer et al., Journal of Chemical Society Perkin Trans 2, 1990, p.787.
- 10. Sandner, Makromol. Chem., 1982, 183, p.282.
- 11.Osborn, Journal of Chemistry. Physics, 1980, 78, p.267.
- 12. Fouassier et al., "Photochemistry and Photophysics", 1989, C.R.C. Press USA.
- 13. Eicheiler et al., J. Photochemistry, 1980, 12, p. 222.
- 14. G. Odian "Principles of Polymerization", McGraw-Hill Inc., 1970.
- F. Billmeyer Jr., Textbook of Polymer Science, John Wiley and Sons Inc., Wiley - Interscience, New York, 1975.

- 16. B. Vollmert "Polymer Chemistry", Springer-Verlag, New York, 1973.
- 17. E. Collins, J. Bares, F. Billmeyer Jr., Experiments in Polymer Science, John Wiley and Sons, New York. 1973.
- Elia H.G. "Macromolecules Structure and Properties"-, Plenum Press, New York, 1977, vol. 1/2.
- E.L. MoCaffery "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry", McGraw-Hill, 1970.
- 20. J.F. Rabek "Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers", Wiley & Sons, New York, 1987, p. 169-213.
- J.F. Rabek "Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers", Wiley & Sons, New York, 1987, p. 1-57.
- 22. Mark, Gaylord, Bikales (eds.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 1964, vol. I, p. 374-435.
- 23.B.G. Frushour, R.S. Knorr, Handbook of Fiber Science and Technology Fiber Chemistry, (M. Lewn, M. Pearce, eds), Marcel Dekker, New York, 1985, vol. IV.
- 24. C.H. Bamford, C.F.H. Tipper "Comprehensive Chemical Kinetics", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdã, Holanda, 1976, vol. 14A, p. 1-50/232-240/421-440.
- 25. C.H. Bamford, A.D. Jenkins, J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol., 1959, 56, 798.
- 26. A.D. Jenkins "Vinyl Polimerization", ed. G.H. Ham, Marcel Dekker, New York, 1967, vol. 1, Parte 1, Cap. 6, p. 369.
- 27. A.E. Hamielec, R. Gomez Vaillard, F.L. Marten, J. Macromol Sci., Chem., 1982, A17, p. 1005.
- 28.U.S. Patent 2,666,025, 12/01/1954, Nozaki K. (Shell Development Company).
- 29. Mark, Atlas, Cernia. "Man-Made Fibers", Interscience, New York, 1967, vol. III, p. 135-198.

- 30. R. Bensasson, A. Prevot-Bernas, J. Chim. Phys., 53:93, 1956.
- 31. G. Allen, J. Bevington (eds.) "Comprehensive Polymer Science", 1ª ed., Pergamon Press, Oxford, U.K., 1989, vol. 3, p. 154.
- 32. G. Allen, J. Bevington (eds.) "Comprehensive Polymer Science", 1ª ed., Pergamon Press, Oxford, U.K., 1989, vol. 4, p. 231-241, 261-273.
- Mark, Bikales, Overberger, Menges (eds.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" - Wiley - Interscience Publication, 1985, vol. I, p. 334-470.
- 34. W. Gerhartz, Y.S. Yamamoto, F.T. Campbell, R. Pfefferkorn "Ullmann's - Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5 a.ed., VCH, 1985, vol. A21, p. 305-428.
- 35. H.R. Kricheldorf (ed.) "Handbook of Polymer Synthesis", Marcel Dekker Inc., 1992, Parte A, p.223-310.
- 36. Michael W. Allsopp, Pure & appl. Chem. vol. 53, p. 449-465, Pergamon Press Ltd, 1981.
- 37. Anil Kumar, S.K. Gupta "Fundamentals of Polymer Science and Engineering", New Delhi, TATA McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., 1978.
- 38. H. Mark, D. Othmer, C.G. Overberger, G.T. Seaborg (eds.), "Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology", 3ª ed., Wiley - Interscience Publication, 1978, vol. 1, p. 335-456.
- K.-H. Reichert, W. Geiseler (eds.) "Polymer Reaction Engineering", VCH Publishers, Berlim, 1989.
- 40. K.-H. Reichert, W. Geiseler (eds.) "Polymer Reaction Engineering" (Influence of Reaction Engineering on Polymers Properties), Hanser Publishers, New York, 1983.
- 41.H.S. Kaufman, J.J. Falcetta "Introduction to Polymer Science and Technology", SPE TEXTBOOK, Wiley Interscience Publication.
- 42. M. Konno, K. Arai, S. Saito, Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 15, N° 2, 1982.

43. A.W. Hui, A.E. Hamielec, J. Polym. Sci., 1968, Parte C, № 25, p. 167.

- 44. J. Brandrup, E.H. Immergut (eds.) "Polymer Handbook", 2ª ed., Wiley-Interscience, New York, 1975.
- 45.E.B. Mano "Polimeros como Materiais de Engenharia", Ed. Edgard Blücher Ltda., 1991, p. 72.
- 46.D.R. Randell (ed.) Radiation Curing of Polymers, Royal Society of Chemistry, 1986, p.197-208.
- M. G. Joshi, F. Rodriguez, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 27, p. 3151-3159 (1982).
- 48. T.J. Tulig, M. Tirrel, Macromolecules, 1981, № 14, p. 1501.
- 49. N.P. Cheremisinoff (ed.), "Handbook of Polymer Science and Technology", Marcel Dekker, New York, 1989, Vol. 1, p. 429-450.
- 50. G. Carvalho, J.R. Saia, R.A.S. Branco, C.A.F. Correa, J.G.C. Dias, E. Bittencourt, "Síntese de Polímeros por Radiação Ultravioloeta", Anais do 4º Congresso de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), UFSC, Camboriu, p. 563-570, 1980.
- 51. E.A. Turi "Thermal Characterization of Polymeric Material", Academic Press Inc., 1981, Florida.
- 52. R. Gächter, H. Müller "Plastics Additives Handbook", 3ª ed., Hanser Publishers, Oxford University Press, New York, 1990.
- 53. A. Rudin "The Elements of Polymer Science and Engineering", Academic Press, Orlando, Florida, 1982.
- 54. V.Y. Shyapintokh "Photochemical Conversion and Stabilization of Polymers", Hanser Publishers, 1984.
- 55. S.R. Sandler, W. Karo "Polymer Syntheses", Academic Press, 1980, vol. III, cap. 7, p. 211-240 / vol. I, cap. 10 e 11.
- S.A. Pavlov, M.A. Bruk and E.N. Teleshov, Polymer Science, 1991, vol. 33, Nº 7, p.1347-1356.

- 57. N.S. Allen, F.J. Rabek "New Trends in the Photochemistry of Polymers", Elsevier Applied Science Publishers, 1986.
- 58. Yu. D. Semchikov, V.F. Gromov, E.N. Teleshov, Polymer Science, 1991, vol. 33, N° 7, p. 1304-1314.
- 59. V.A. Ivanov, V.A. Kanisnkii, Ye. B. Brun, B.A. Kovolev, M.B. Lachinov, Polymer Science, 1991, vol. 33, N° 7, p. 1336-1347.
- 60. G. Allen, J. Bevington (eds.) "Comprehensive Polymer Science", 1ª ed., Pergamon Press, Oxford, U.K., 1989, vol. 3, p. 261-171/327-363.
- Milan Lazar, Jozef Rychly, Vilian Klimo, Peter Pelican, Ladislav Valko -"Free Radicals in Chemistry and Biology", CRC Press, Boca Raton, Florida, 1989.
- 62. G. Gruenwald "Plastics", Hanser Publishers, Munich, 1993.
- 63. Y. Amagi, A. Chapiro, J. Chim. Phys., 1962, 59:537.
- 64. H. Purnell "Gas Chromatography", 2ª ed., John Wiley & Sons, 1967.
- 65. J.E. Willett "Gas Chromatography", John Wiley & Sons, 1991.
- 66.D. Ambrose "Gas Chromatography", 2ª ed, Van Nostrand Reinhold Company, 1971.
- 67. R. Ciola "Introdução à Cromatografia em Fase Gasosa", Ed. Edgard Blücher Ltda., 1973.
- 68. A.B. Littlewood "Chromatography", 2ª ed., Academic Press, New York, 1970.
- 69. S.P. Pappas "Comprehensive Polymer Science", Eds. G. Allen e J.C. Bevington, Pergamon Press, Oxford, 1989, vol. 4, p. 337-355.
- V.T. Stannett, J. Silverman, J.L. Garnett "Comprehensive Polymer Science", Eds. G. Allen e J.C. Bevington, Pergamon Press, Oxford, 1989, vol. 4, p.317-336.
- 71. Y. Amagi, A. Chapiro, J. Chim. Phys., 1962, 59:537.

- 72. F. Rodrigues "Principles of Polymers Systems", Hemisphere Publishing Corporation, 1982.
- 73. J.A. Hicks, H.W. Melville, Journal of Polymer Science, 1954, vol.12, p. 461-468.
- 74. McGrath, J. Chem. Educ., 1981, Nº58, p.844.
- 75. E.A. Lissi, A. Zanoco, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 2197 (1983).
- 76. L.R. Gatechair, D. Wostratzky, J. Radiation Curing, 10 (3), 4 (1983).
- 77. S.P. Pappas, Radiation Curing, 8 (3), 28 (1981).
- 78. Makromol. Chem., 180, 2531 (1979).
- 79. M.D. Baijal, "Plastics Polymer Science and Technology", Wiley & Sons, 1982.
- 80. R. Bensasson, A. Dworkin, R. Marx, J. Polym. Sci., 1963, Parte C, 4 : 881.
- 81. A. Chapiro, Z. Mankowiski, Euro Poly. J., 1978, 14:15.
- 82. N.S. Betty, J.T. Guthrie, J. Appl. Polym. Sci., 1980, 25:2539.
- 83. F.S. Dainton, J. Phys. Colloid Chem., 1948, 52:490.
- 84. F.S. Dainton, Nature, 1947, 160:248.
- 85. E. Collinson, F.S. Dainton, Discussions Faraday Soc., 1952, 12:212.
- 86. Vogel "Análise Inorgânica Quantitativa", 4ª ed., Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 1981.
- N. Allinger, M. Cava, D.C. Jongh, N.A. Lebel, C.L. Stevens "Química Orgânica", 2ª ed., Ed. Guanabara, 1978.
- 88. M.G. Joshi, J. Applied Polymer Science, Vol. 26, 3945-3946 (1981).

- 89. C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, R.G. Compton, "Comprehensive Chemical Kinetics", Elsevier Science Publishers, 1985, Vol. 23 ("Kinetics and Chemical Technology").
- 90. D.W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, 3ª ed., Amsterdam, Holanda, 1992.
- 91. J.C. Arthur Jr., R.J. Demint, R.A. Pittman, "High Energy γ-Irradiation of Vinyl Monomers", 1958.
- 92. H. Kubota, Y. Ogiwara, "Journal of Applied Polymer Science", 1982, vol. 27, 2683-2691.
- 93. T. Wada, T. Watanabe, M.Takehira, "Polymer Journal", 1973, vol. 4, № 2, p.136-142.
- 94. N.S. Batty, J.T. Guthrie, "Journal of Applied Polymer Science", 1980, vol. 25, 2539-2546.
- 95. R. Bensasson, A. Prevot-Bernas, "J. Chimie Physique", 1956, vol. 53, p. 93-95.
- 96. J.A. Hicks, H.W. Melville, "Journal of Polymer Science", 1954, vol. XII, p. 461-468.
- 97.Y. Amagi, A. Chapiro, "Journal Chimie Physique et Physico Chimie Biologique", 1962, vol. 59, p. 537-557.
- 98.U.S. Patent 2,344,785, "Photopolymerization Method", 21/03/1974, Dow Chemical Company.
- 99. U.S. Patent 3,679,562, "Lower Temperature Solid Phase Polymerization of Acrylonitrile", 25/07/1972, Japan Atomic Energy Research Institute.
- 100.U.S. Patent 2,413,973, "Photopolymerization of Vinyl and Vinylidene Compounds", 07/01/1947, DuPont.
- 101.U.S. Patent 2,367,660, "Process of Photopolymerization", 23/01/1945, E.I. DuPont de Nemours.