



Eduardo Galhardo

**Viabilização da Polimerização Mediada por Nitróxidos
(NMRP) em Emulsão por Meio da Variação de
Parâmetros de Processo**

Campinas

2013



**Universidade Estadual e Campinas
Faculdade de Engenharia Química**

Eduardo Galhardo

**Viabilização da Polimerização Mediada por Nitróxidos
(NMRP) em Emulsão por Meio da Variação de
Parâmetros de Processo**

Prof(a). Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona (orientadora)

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Eduardo Galhardo e aprovada pela comissão julgadora em 19 de março de 2013.

Prof(a). Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

Campinas

2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

G132v Galhardo, Eduardo, 1982-
Viabilização da polimerização mediada por nitróxidos (NMRP) em emulsão por meio da variação de parâmetros de processo / Eduardo Galhardo. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Estireno. 2. Polimerização. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso, 1966-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Variabilization of the polymerization mediated by nitroxides (NRMP) in emulsion by means of variation of process parameters

Palavras-chave em inglês:

Styrene

Polymerization

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

Liliane Maria Ferrareso Lona [Orientador]

Rogério Custódio

Adilson José de Assis

Reinaldo Giudici

Rubens Maciel Filho

Data de defesa: 19-03-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

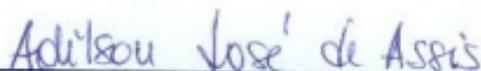
Tese de Doutorado defendida por Eduardo Galhardo e aprovada em 19 de março de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof(a). Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona



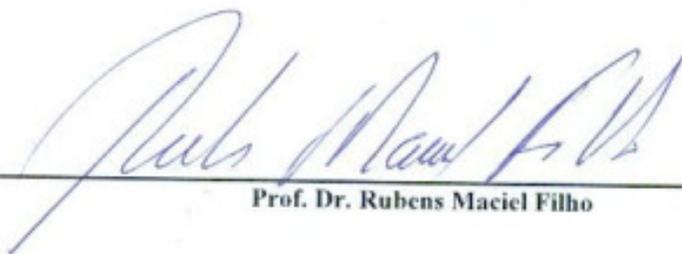
Prof. Dr. Rogério Custódio



Prof. Dr. Adilson José de Assis



Prof. Dr. Reinaldo Giudici



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Dedico esse trabalho aos meus pais (Sérgio Galhardo e Rosa Maria Bizzo Galhardo), cujo apoio foi imprescindível para a elaboração e conclusão do mesmo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus pela oportunidade a mim concedida de adquirir novos e importantes conhecimentos, além de fazer novas amizades.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo fomento prestado ao longo deste trabalho. Agradeço também à professora Liliane Maria Ferrareso Lona, pela paciência, empenho, dedicação e primazia na transmissão de conhecimento.

Agradeço a toda equipe da comissão de pós-graduação, bem como todos os docentes da Faculdade de Engenharia Química que contribuíram fortemente para que este trabalho pudesse ser realizado.

Agradeço também aos funcionários do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química, pela realização de algumas análises e ao técnico responsável pelas análises feitas usando-se cromatografia de permeação em gel.

Agradeço à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pela oportunidade concedida e, especialmente, ao Laboratório de Análise, Síntese e Simulação de Processos Químicos (LASSPQ).

**“A mente que se abre a uma nova idéia,
jamais retorna ao seu tamanho de origem”**

(Albert Einstein)

Resumo

A polimerização via radical livre controlada, também conhecida como “Living Free Radical Polymerization” (LFRP) tem recebido cada vez mais atenção como uma técnica para produção de polímeros com cadeias monodispersas. Em particular, distribuições de massas moleculares estreitas são obtidas, com polidispersidade muito próxima de um. Rotas convencionais para polimerizações como esta têm sido as iônicas, no entanto, elas são extremamente sensíveis a impurezas e tipo de solvente. Desta forma, processos de polimerização via radical livre, que são muito mais versáteis e robustos a impurezas, para a produção de polímeros com estruturas controladas via processo “controlado”, tem se tornado uma importante alternativa.

Neste projeto de pesquisa, foi feito um estudo em nível experimental para investigar a polimerização controlada mediada por nitroxídeos (NMRP, do inglês, Nitroxide Mediate Radical Polymerization), utilizando-se a polimerização em emulsão. Esse tipo de polimerização apresenta alta versatilidade industrial e também um ganho ambiental, já que um solvente orgânico é, nesse caso, substituído por água. Um dos desafios enfrentados em processar a polimerização NMRP em emulsão foi a manutenção da água em seu estado líquido, já que o processo NMRP, utilizando-se TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil) como controlador, somente se dá a uma temperatura maior que 100°C, o que exigiu a pressurização do sistema. As quantidades de surfactante (SDS) foram alteradas de forma sistemática: 5,00 7,50 e 10,00 g. Percebeu-se que, usando 5,00g de SDS, menores polidispersidades e massas moleculares foram alcançadas, o que prova uma relação entre esses parâmetros e o número de partículas nucleadas. A relação monômero/água (v/v) também foi alterada, a saber: 0,33, 0,55, 0,70 e 0,75. Percebeu-se que a relação 0,75 forneceu as menores polidispersidades e as maiores massas moleculares. Um estudo teórico realizado com o *Software Gaussian 3.0* mostrou os valores da entalpia para a espécie alquociamina dormente e para a reação global.

Palavras – chave: estireno, polimerização.

ABSTRACT

Controlled radical polymerization, known also by Living Free Radical Polymerization, has received every time more attention as being a technique for production of polymer with highly controlled microstructure. Particularly, narrow molecular weight distributions are reached, with polydispersity very close to one. Conventional routes for polymerizations like this has been the ionic, however, it is extremely sensitive to impurities and kind of solvent. This way, processes of polymerization via free radical, which are much more versatile and robust to impurities for the polymer production with controlled structures via “controlled process”, has been an important alternative.

In this work Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP) using TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl) as controller and emulsion polymerization was investigated. Conventional emulsion polymerization presents high industrial versatility, due to range of monomers that can be applied, and also an environmentally advantage, because an organic solvent is replaced by water. One of the challenges faced was keeping the water in liquid physical state, because the maximum efficiency of the process occurs at a temperature higher than 115°C, what demanded the pressurization of the system. The quantities of surfactant (SDS) were systematically changed: 5.00, 7.50 and 10.00 g, respectively. It was perceived that using 5.00 g of SDS, lower values of polydispersity and molecular weight were obtained, what ensures a relation between such parameters and the number of nucleated particles. The relation monomer/water (v/v) was also changed, namely: 0.33, 0.55, 0.70 and 0.75. It was noticed that the relation 0.75 provided the lowest polydispersities and the highest molecular weights. The theoretical study performed with the *Software Gaussian 3.0* showed the enthalpy values for the dormant alkoxyamine specie and for the global reaction.

Key words: styrene, polymerization.

Nomenclatura utilizada no decorrer deste trabalho:

A → Parâmetro cinético da equação de Arrhenius.

c_i → Massa total das moléculas de comprimento de cadeia i .

DP → Grau de polimerização.

DP_n → Grau de Polimerização médio.

E → Parâmetro cinético da equação de Arrhenius.

I → Iniciador.

$[I]$ → Concentração de iniciador.

k_d → Constante cinética da taxa de decomposição do iniciador.

k_p → Constante cinética de propagação.

k_{td} → Constante cinética da terminação por desproporcionamento.

k_{tc} → Constante cinética da terminação por combinação.

k_t → Constante cinética da terminação global.

k_{fx} → Constante cinética da transferência de cadeia para a molécula genérica x .

k_p'' → Constante cinética da re-iniciação.

k_a → Constante cinética da taxa de desativação da reação de ativação-desativação.

k_{da} → Constante cinética da taxa de desativação da reação de ativação-desativação.

k_L → Constante de equilíbrio da equação de ativação-desativação.

k_{adAB} e k_{adBA} → Constantes da taxa de adição da reação adição-fragmentação.

k_{frAB} e k_{frBA} → Constantes da taxa de fragmentação da reação de adição-fragmentação.

M → Monômero.

$[M]$ → Concentração de monômero.

MW → Massa molecular.

\bar{M}_n → Massa molecular média mássica.

\bar{M}_w → Massa molecular média numérica.

M_i → Massa do polímero de comprimento de cadeia i .

M_0 → Concentração inicial do monômero.

M_t → Concentração final de monômero no tempo t .

$NO-C$ → Ligação polímero-nitróxido.

Pr → Polímero com comprimento de cadeia igual a r .

P_s → Polímero com comprimento de cadeia igual a s .
 R_p → Taxa de polimerização.
 P_{r+s} → Polímero com comprimento de cadeia igual a $r + s$.
 P_A → Radical polimérico com comprimento de cadeia A .
 P_B → Radical polimérico com comprimento de cadeia B .
 $(P_A - (X^\bullet) - P_B)$: → Radical intermediário instável formado antes de formar as espécies dormentes.
 $(P_A - X)$: → Radical polimérico alquil-ditio dormente de tamanho A (espécies poliméricas dormentes no RAFT).
 R^\bullet → Radicais livres ou radicais livres em crescimento.
 R_l^\bullet → Radical livre com comprimento de cadeia igual a l .
 R_r^\bullet → Radical livre com comprimento de cadeia igual a r .
 R_{r+l}^\bullet → Radical livre com comprimento de cadeia $r + l$.
 R_s^\bullet → Radical livre com comprimento de cadeia igual a s .
 $R - X$ → Radicais poliméricos dormentes (desativados).
 $[R - X]$ → Concentração de radicais poliméricos dormentes.
 $[R - T]$ → Concentração de radicais capturados pelo radical TEMPO (espécies poliméricas dormentes).
 R → Razão molar de $[TEMPO]/[iniciador]$.
 S → Molécula pequena.
 $[T^\bullet]$ → Concentração de radicais nitróxidos (TEMPO).
 t → Tempo.
 w_i → Fração mássica das moléculas de comprimento i .
 X^\bullet → Agentes capturantes.
 $(X - P_B)$: → Radical polimérico alquil-ditio dormente de tamanho B (espécies poliméricas dormentes no RAFT).

Abreviações:

ATRP → Polimerização radicalar por transferência de átomo ou “Atom Transfer Radical Polymerization”.

AIBN → 2,2-azo-iso-butyronitrile.

BHP → Tert-butil hidroperóxido.

BPO → Peróxido de benzoíla.

BS-TEMPO → Iniciador-controlador: polímero dormente com uma massa molar muito pequena (menor que 2000 g/mol) para iniciar o processo monomolecular do NMRP.

CSA → Ácido canforsulfônico.

DCP → Dicumil peróxido.

DDBSA → Ácido dodecilbenzenosulfônico.

ESR → Electron Spin Ressonance.

FRP → Polimerização via radical livre ou “Free Radical Polymerization”.

GPC → Cromatografia de Permeação em Gel.

GL → Graus de Liberdade.

INIFERTER → Molécula de iniciador – agente de transferência – terminação.

LFRP → Polimerização via radical livre controlada ou “Living Free Radical Polymerization”.

MWD → Distribuição de massa molecular ou “Molecular Weight Distribution”.

NMRP → Polimerização via radical livre mediada por nitróxido ou “Nitroxide mediated radical polymerization”.

PDI → Polidispersidade ou “Polydispersity index”.

PVC → Policloreto de vinila.

PS → Poliestireno.

PMMA → Polimetacrilato de metila.

PVA → Poliacetato de vinila.

PE → Polietileno.

PS - TEMPO → Iniciador-controlador: polímero dormente com uma massa molar muito pequena (menor que 2000 g/mol) para iniciar o processo monomolecular do NMRP.

RAFT → Polimerização via transferência reversível por adição-fragmentação ou “Reversible Addition-Fragmentation Transfer Chain”.

S-TEMPO → Iniciador-controlador: polímero dormente com uma massa molar muito pequena (menor que 2000 g/mol) para iniciar o processo monomolecular do NMRP.

TEMPO → 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil.

TBEC → Tert-butilperóxido-2-etihexil carbonato.

Subscritos:

i → comprimento de cadeia.

in → iniciador.

mon → monômero.

pol → polímero.

SUMÁRIO

	página
Capítulo 1	
Introdução -----	01
1.1)Apresentação -----	01
1.2)Objetivos -----	05
1.3)Organização da Tese -----	06
Capítulo 2	
Conceitos Gerais e Revisão Bibliográfica	
2.1)Polimerização Controlada por Radicais Nitróxidos (NMRP) -----	08
2.2)Polimerização em Emulsão -----	12
2.2.1)Polimerização em emulsão controlada -----	16
Capítulo 3	
Materiais e Métodos	
3.1)Equipamentos e reagentes -----	22
3.1.1)Reagentes -----	22
3.1.2)Equipamentos e Software -----	23
3.2)Procedimento experimental -----	24
Capítulo 4	
Resultados e discussões -----	28
4.1)Resultados obtidos na polimerização em emulsão variando-se -----	29
a quantidade de surfactante	
4.2)Efeito da razão [controlador]/[iniciador] -----	47
4.3)Resultados obtidos alterando-se a razão monômero/água -----	58
4.4)Resultados pela Análise Diferencial Exploratória (DSC), -----	64
pelo Mastersizer e pela Microscopia Óptica	
4.5)Resultados obtidos com o Software GAUSSIAN 3.0/w -----	76

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros -----83

Capítulo 6

Referências Bibliográficas -----85

Apêndice 1

Conceitos de Química Quântica e do Software *GAUSSIAN 3.0/w* -----93

Apêndice 2

1.) Argila Montmorilonita Cloisite 15A e sua incorporação -----101

à estrutura química de polímeros

1.1) Montmorilonita superficialmente modificada Cloisite 15A -----104

1.2) Resultados obtidos com as análises realizadas a partir das amostras de -----105

estireno com argila Montmorilonita

Capítulo 1

Introdução

1.1) Apresentação

O desenvolvimento de novas tecnologias sempre teve como base fundamental as idéias de pessoas interessadas em desvendar mistérios dos mais diversos e profundos. Desde a origem do cosmos até a natureza infinitesimal das partículas elementares, o mundo que nos cerca foi sendo lapidado e descoberto de maneiras cada vez mais realistas e convincentes. Com o advento da microscopia eletrônica, a estrutura da matéria passou a ser vista com outros olhos e houve um crescente impulso promissor no que se refere à possibilidade do homem descobrir e compreender, a partir dela, o comportamento físico de certos artefatos e objetos. Dessa maneira, o desenvolvimento de novos materiais, quer seja dos condutores de eletricidade, quer seja dos fluorescentes ou dos de alta resistência mecânica à tração e ruptura, além de outros, passou a ser mais possível e viável que antes. É nesse contexto de descobertas e aperfeiçoamentos que os materiais plásticos estão inseridos. Atualmente é indiscutível a presença e a relevância desses materiais em nosso cotidiano. A vida moderna, a partir da década de 80, se tornou cada vez mais “plástica”, no sentido de que esse material foi invadindo cada vez mais o cenário industrial de ornamentos, embalagens, aeroespacial, tintas e vernizes e, principalmente, o automobilístico. Não é por menos que, em 1957, o presidente da Royal sociedade do prêmio Nobel em Química, afirmou que “o desenvolvimento da polimerização (processo pelo qual os polímeros são obtidos) é talvez a maior coisa que os químicos já fizeram”.

O termo polímero quer dizer “muitas partes repetidas”, pois poli significa muitos e mero significa parte igual ou unidade de repetição. Eles podem ser resumidamente classificados em duas grandes classes: plásticos (termoplásticos ou termorrígidos) e borrachas (elastômeros).

Existe uma dificuldade grande em se entender a diferença entre polímero e macromolécula, mas ela consiste no fato de que no primeiro a alta massa molar é proveniente das unidades idênticas que se repetem uma a uma, enquanto que na outra, a alta massa molar é devida à complexidade molecular de sua estrutura. Dessa forma, um polímero pode ser entendido como sendo uma macromolécula, mas o inverso não é sempre verdade (Akcelrud, 2007).

Com relação ao mecanismo de polimerização, pode-se dizer que elas se subdividem basicamente em poliadição (polimerização via radical livre, polimerização por coordenação e polimerização iônica) e policondensação.

Uma maneira bastante promissora em termos industriais para se obter polímeros, através da técnica radicalar, é a chamada polimerização em emulsão. Este tipo particular de polimerização pode ser caracterizado por ocorrer em um meio heterogêneo, na maioria das vezes composto por água como agente de dispersão, monômero, emulsificante e iniciador (Sayer *et al.*, 2007). Maiores detalhes acerca desta técnica serão apresentados em um capítulo específico para a mesma.

De forma geral, independentemente da técnica a ser usada para a obtenção de polímeros via polimerização radicalar, pode-se dizer que no que se refere ao processo em si, podemos diferenciá-lo em convencional e controlado.

Apesar da polimerização iônica produzir polímeros com polidispersidade próximas de um, ela apresenta a desvantagem de ser muito sensível a impurezas. Em 1993, Georges *et al.* publicaram o primeiro trabalho onde se obteve polímeros com baixa polidispersidade através da técnica radicalar, utilizando um controlador, que mantém as cadeias ativas como dormentes, para depois voltarem a crescer. Esta técnica passa a ser chamada polimerização controlada via radical livre ou polimerização radicalar viva (do inglês, Living Free Radical Polymerization – LFRP) (Gonçalves, 2006).

A LFRP é um processo capaz de produzir, com a adição de um agente capturante, uma reação reversível de ativação-desativação, resultando em um equilíbrio entre os radicais poliméricos em crescimento e os diferentes tipos de polímeros dormentes existentes na reação. A reação reversível tem o papel de diminuir a concentração de radicais poliméricos, fazendo com que as reações de terminação molecular e de transferência sejam diminuídas, mas não eliminadas do mecanismo.

A polimerização via radical livre controlada pode ser obtida basicamente por três mecanismos: polimerização via radical livre mediada por nitroxídeos (NMRP), polimerização radicalar por transferência de átomos (ATRP) e polimerização via transferência de cadeia reversível por adição - fragmentação (RAFT).

Apesar de existirem diferenças entre os mecanismos cinéticos das polimerizações citadas acima, o conceito básico é o mesmo: muitas das cadeias poliméricas são bloqueadas de forma reversível por um agente capturador. Esse agente é uma espécie molecular que, de acordo com sua natureza, reage, controla e identifica o mecanismo LFRP.

Um dos desafios que existe nos processos de polimerização via radical livre controlada é tentar aumentar as velocidades de reação. Isso se explica facilmente pelo tempo gasto durante o período de dormência das cadeias, ou seja, durante a paralisação em sua propagação. O iniciador usado, bem como todas as condições operacionais adotadas pode interferir seriamente na velocidade da reação.

No caso de uma polimerização em emulsão controlada, espera-se que o agente controlador seja solúvel nas duas fases (orgânica e inorgânica) e possa se difundir para o interior das micelas e partícula de polímeros (pois este é o local onde ocorre o crescimento das cadeias), exercendo sua função de captura e aprisionamento temporário das cadeias sem reagir expressivamente com o iniciador.

Neste trabalho, a polimerização controlada via processo NMRP em emulsão foi estudada, utilizando-se TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil) como controlador e um reator de mistura com 1L de capacidade. Sendo o sistema bifásico, onde uma das fases é composta por água, a qual apresenta um ponto de ebulição em torno de 100 °C à pressão atmosférica, foi necessária a pressurização do sistema (utilizou-se pressão de 2,5 atm) para que se evite-se a evaporação da água, uma vez que a faixa de temperatura do TEMPO situa-se entre 115 – 120 °C. A utilização de um sistema pressurizado pode encarecer o processo como um todo, mas não constitui um entrave significativo, pois se têm em literatura alguns artigos que relatam a polimerização em emulsão pressurizada, com resultados dentro do esperado.

Os parâmetros que foram variados no processo são: temperatura, concentração de surfactante, proporção água/monômero e razão [controlador/iniciador]. A temperatura foi um parâmetro estudado, pelo fato dela afetar a velocidade de formação e dissociação da

espécie alquociamina dormente. Estudou-se a concentração de surfactante por ela afetar o tamanho das partículas poliméricas e os valores de suas massas moleculares, pois sabe-se que numa polimerização em emulsão, a velocidade da polimerização é função do número de partículas. Isto é particularmente verdade para os sistemas que se comportam de acordo com o caso II da teoria de polimerização em emulsão de Smith-Ewart e a polimerização de estireno se comporta desta forma numa larga faixa de condições operacionais. A proporção água/monômero é outro parâmetro a ser avaliado, pois se supõe que significativas mudanças nas características finais do produto possam provir dessa alteração. A razão [controlador]/[iniciador] é o parâmetro mais relevante dentre todos os demais, pois em um trabalho onde se procura alcançar um processo de polimerização controlado mediante nitróxido, o efeito da concentração de TEMPO no meio reacional é imprescindível para se chegar às conclusões finais.

Em termos de originalidade, vale ressaltar que essa abordagem comparativa entre os diferentes processos em emulsão (convencional e controlado), juntamente com as conclusões acerca da natureza química do polímero sintetizado que as técnicas de análise citadas permitem alcançar é inédita nestas respectivas condições e proporcionará uma melhor compreensão dos fenômenos associados à polimerização em emulsão.

Dentro do nosso grupo de pesquisa, o processo NMPR tem sido usado considerando polimerização homogênea (polimerização em massa), usando reações em ampolas. Neste caso, todas as reações se dão a temperaturas superiores a 100°C. Nesta presente pesquisa, considera-se pela primeira vez a polimerização em fase heterogênea (polimerização em emulsão), sendo que as reações se deram em reator pressurizado.

Outra etapa desse projeto foi o estudo da energia associada à formação e dissociação da espécie alquociamina dormente, conforme a cadeia polimérica atinge comprimentos maiores. O conhecimento dessa energia de estabilização é fundamental para sabermos quão estável essa espécie se torna com o decorrer do processo e, conseqüentemente, quão fácil será o retorno às espécies ativas. Com esse intuito, o Software *GAUSSIAN 3.0/w* foi aplicado, o qual realiza cálculos segundo teorias e equações da Química Quântica. Esse tipo de estudo nos deu, pela primeira vez, já que não existia até o momento uma análise como esta, a possibilidade de se avaliar o comportamento termodinâmico de crescimento das cadeias, o que nos permitiu também investigar, num segundo olhar, a disposição eletrônica

ao redor das mesmas, na medida em que sua complexidade estrutural aumenta. Vale a pena dizer neste ponto, que tal estudo é bastante concentrado dentro da área da Química Teórica, não tendo sido empregado por nenhum grupo de pesquisa ao redor do mundo que estuda esse tipo de assunto (processo NMRP), pois em sua grande maioria, são constituídos primordialmente por engenheiros e, portanto, diferentes embasamentos são levados em consideração (ver Apêndice 1).

A polimerização em emulsão é usada também na produção de nanopartículas que, uma vez tendo distribuição de polidispersidade mais estreita, podem ser aplicadas a fins mais específicos. Dessa forma, esse trabalho também contribui nessa linha de investigação, tão em voga nos tempos atuais, sobretudo nas aplicações biomédicas, apesar de aqui ter sido feita apenas uma iniciação desse tema. Em um momento posterior, ainda neste projeto foi iniciado um estudo sobre a incorporação da argila Montmorilonita Cloisite 15A à estrutura molecular do polímero e o grau de extensão dessa incorporação foi investigada realizando-se análises de Espectroscopia de IV. Este estudo foi realizado tendo em mente que a área da nanotecnologia tem ganhado cada vez mais força nos grupos de pesquisa, tanto no Brasil como no exterior. Como este foi apenas um estudo exploratório e inicial, os resultados obtidos não fazem parte do corpo da tese, sendo apresentados no Apêndice 2, e constituem resultados interessantes a serem considerados em algum trabalho futuro nesta área. Existem trabalhos sobre a incorporação de argilas na matriz polimérica quando se usa a polimerização em emulsão, mas a imensa maioria considera a técnica convencional. A técnica da polimerização em emulsão controlada sendo usada para se realizar tal incorporação também constitui um estudo inovador, entretanto, aqui foi realizada apenas uma investigação inicial, um ponto de partida, onde a viabilidade dessa incorporação foi comprovada.

1.2) Objetivos

O objetivo desse trabalho concentra-se no estudo experimental da polimerização controlada em emulsão do estireno via processo NMRP, usando um reator de mistura e o controlador TEMPO, que opera a temperaturas superiores à 100 °C. Como a temperatura de

operação para o processo NMRP é maior que 100 °C utilizou-se o reator pressurizado. A polimerização convencional também foi estudada para fins comparativos.

Para desenvolvimento da pesquisa, os objetivos específicos determinados foram:

- Estudar a Polimerização Controlada Mediante Nitróxidos em Emulsão por meio do cálculo da conversão do monômero estireno em poliestireno, usando-se a técnica da gravimetria; determinação da polidispersidade e da massa molecular dos polímeros obtidos usando a técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC); determinação da quantidade de partículas formadas e suas distribuições na emulsão por meio da Difratomia de Espalhamento Dinâmico de Laser; avaliação estrutural das partículas de polímero usando a técnica da Microscopia Óptica;
- Estudar teoricamente a energia de formação e dissociação da espécie alquociamina dormente, utilizando o Software *GAUSSIAN 03/w*;
- Avaliar a eficácia da incorporação da argila Montmorilonita à estrutura do polímero;

1.3) Organização da tese

No Capítulo 1 fez-se uma introdução desse trabalho. Procurou-se, também, mostrar os objetivos que esse trabalho científico busca alcançar.

No Capítulo 2, são apresentados os conceitos gerais e a revisão bibliográfica sobre a polimerização controlada mediante nitróxidos (NMRP), sobre a polimerização em emulsão convencional e controlada e, ainda, sobre a Química Quântica e o Software *GAUSSIAN 03/w*.

O Capítulo 3 destina-se à exposição dos principais equipamentos e reagentes a serem utilizados no decorrer dessa investigação científica.

O Capítulo 4, por sua vez, destina-se à exposição dos resultados das mais diversas corridas experimentais e cálculos teóricos, os quais foram obtidos pela análise em Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Difratomia de Espalhamento de Laser, Calorimetria Diferencial de Varredura ou Exploratória (DSC) e Microscopia Eletrônica de

Varredura (MEV). As discussões acerca dos resultados encontram-se nesse mesmo capítulo.

O Capítulo 5 trata das conclusões e das sugestões para trabalhos futuros acerca desse tema. As referências bibliográficas utilizadas no decorrer do trabalho são apresentadas no final do texto (Capítulo 6). O Apêndice 1 traz um pouco da teoria acerca do *Software Gaussian 03/w* e da Química Quântica. Já o Apêndice 2 comenta sobre a argila Montmorilonita empregada nesse trabalho e sua incorporação à estrutura polimérica do poliestireno, exibindo inclusive os resultados obtidos nesse estudo.

Capítulo 2

Conceitos Gerais e Revisão Bibliográfica

Conceitos sobre massas moleculares de polímeros e sobre o mecanismo da polimerização radicalar convencional podem ser vistos em Galhardo (2009) e não serão aqui apresentados.

Neste capítulo, são apresentados conceitos específicos para viabilizar o entendimento deste trabalho. Neste sentido, na seção 2.1 são apresentados conceitos sobre o processo NMRP, na seção 2.2 conceitos sobre a polimerização em emulsão convencional, na seção 2.2.1 conceitos sobre a polimerização em emulsão controlada e na seção 2.3 conceitos sobre Química Quântica e sobre o Software *GAUSSIAN 03/w*.

2.1) Polimerização Controlada por Radicais Nitróxidos (NMRP)

A polimerização via radical livre controlada é uma técnica de polimerização que atraiu muita atenção na década passada, por fornecer rotas simples e robustas para sintetizar estruturas bem definidas, polímeros com distribuições de massas moleculares estreitas e, conseqüentemente, com polidispersidades baixas. Esta técnica envolve a adição de um agente capturador, o qual é capaz de produzir uma reação reversível de ativação-desativação (Equação 2.1), que produz um equilíbrio entre os radicais poliméricos em crescimento e os diferentes tipos de polímeros dormentes. Esta reação é encarregada também de diminuir a concentração de radicais poliméricos, o que faz com que as reações de terminação bimolecular e de transferência sejam diminuídas, mas não eliminadas do mecanismo (Gonçalves, 2006).



Onde:

$R - X$: radicais poliméricos dormentes (desativados).

$R \bullet$: radicais poliméricos em crescimento (ativados).

$X \bullet$: agentes capturadores.

ka : constante cinética da taxa de ativação da reação de ativação-desativação.

kda : constante cinética da taxa de desativação da reação de ativação-desativação.

A intenção central é a produção de espécies poliméricas que sejam bloqueadas no que se refere ao seu próprio crescimento, mediante a ação de um agente de captura, que realiza quimicamente a função de obstruir o desenvolvimento do processo de propagação da cadeia. Em seguida, procura-se a remoção desse agente de captura e, conseqüentemente, espera-se o retorno do processo de crescimento normal. Dessa forma, espera-se também, que haja no sistema uma sensível e importante diminuição da concentração de radicais livres (em torno de 1×10^{-8} - 1×10^{-11} mol/L) (Bonilla *et al.*, 2002).

No processo de polimerização convencional, o tempo de vida médio do radical polimérico durante as etapas de polimerização (iniciação, propagação e terminação), é maior que no caso da polimerização controlada. Esse tempo é de cerca de 1 s, o que é considerado alto o suficiente para a produção de espécies que crescem de forma irregular e desproporcional umas às outras, gerando diferenças significativas de comprimento de cadeia. Já no processo controlado, as cadeias crescem de forma mais lenta, devido às sucessivas e intermitentes etapas de ativação-desativação das mesmas, o que tende a proporcionar uma homogeneidade de seus respectivos crescimentos e uma distribuição de massa molecular (MWD) mais estreita. Portanto, o tempo de vida médio do radical $\bullet R$, ou seja, o intervalo de tempo entre uma ativação e subsequente desativação na mesma cadeia, está entre 0,1-10 ms.

A função de $X \bullet$ como radical estável na polimerização via radical livre controlada foi claramente reconhecido por Johnson *et al.* (1990) (em seu trabalho de simulação), por Georges *et al.* (1993), subsequente por Fukuda *et al.* (1996a), Greszta e Matyjaszewski (1996a) e outros.

Na Equação 2.2 as constantes da taxa de ativação (ka) e desativação (kda) são definidas como constantes de pseudo primeira ordem, com unidade s^{-1} . Cada cadeia dormente é ativada em ka e desativada (voltando para o estágio dormente) em kda . Nos processos NMRPs bem sucedidos, $ka = 1-10 s^{-1}$ e $kda = 0,1-1 ms^{-1}$. A estabilidade da polimerização requer o seguinte equilíbrio:



Esta Equação 2.2 representa um quase-equilíbrio, onde as taxas de ativação e desativação são muito maiores do que as taxas da polimerização, ou seja, a taxa de captura é maior do que a taxa de propagação das cadeias. Esta condição para o quase-equilíbrio é encontrada nas polimerizações via radical livre controlada bem sucedidas. O quase-equilíbrio é alcançado tão rápido, que a parte principal da polimerização ocorre numa escala de tempo bem maior do que o tempo necessário para atingir este quase-equilíbrio. Sendo assim, o estágio do pré-equilíbrio não tem nenhum efeito significativo na cinética da polimerização. Resultados apresentados na literatura mostraram (Goto e Fukuda, 2004; Chou *et al.*, 2010) que nos sistemas mais bem sucedidos, o quase-equilíbrio existe e o tempo necessário para alcançá-lo é menor de 1 s, tipicamente, 1-100 ms (Machado, 2004).

Na polimerização controlada, observa-se um aumento linear do peso molecular com a conversão, gráficos cinéticos algébricos (isto é, $\ln([M]_0/[M])$ versus tempo) lineares, e baixos índices de polidispersidade (Matyjazeswki, 2002).

Muitos trabalhos comentam sobre polimerização em massa usando radicais livres estáveis (Fukuda *et al.*, 1996; Goto *et al.*, 1998). A concentração de radical livre na polimerização controlada mediante nitróxido foi descrita pelas seguintes Equações diferenciais:

$$d[P^*]/dt = R_i - k_t[P^*]^2 + k_d[P - N] - k_c[P^*][N^*] \quad (2.3)$$

$$d[N^*]/dt = k_d[P - N] - k_c[P^*][N^*] \quad (2.4)$$

Aqui R_i é a taxa de iniciação devido ao iniciador derivado e/ou dos radicais gerados termicamente, k_t é a constante da taxa de terminação radicalar entre dois radicais ativos (P^*). Quando a temperatura é aumentada e o sistema alcança o estado estacionário:

$$d[P^*]/dt = d[N^*]/dt = 0 \quad (2.5)$$

então:

$$[P^*] = (R_i/k_t)^{1/2} \quad (2.6)$$

e

$$[N^*] = K[P - N]/[P^*] \quad (2.7)$$

Portanto, a taxa de polimerização é dada por:

$$R_p = -d[M]/dt = k_p[P^*][M] = (k_p^2 R_i/k_t)^{1/2}[M] \quad (2.8)$$

Então, a taxa de polimerização neste sistema é independente da concentração de TEMPO-PS e dependente da taxa de produção de radicais.

Polimerizações iônicas eram as rotas convencionais para se produzir polímeros controlados, no entanto, estas rotas requerem condições operacionais severas, são limitadas a um número reduzido de monômeros e são extremamente sensíveis a impurezas e tipo de solvente (Matyjazeswki, 2002).

A polimerização via radical livre convencional apresenta diversas vantagens quando comparada à polimerização iônica, por exemplo, a versatilidade com relação às condições de reação podendo ser conduzida em uma ampla faixa de temperatura, de -80 a 250 °C e compatibilidade com muitos monômeros. Atualmente, cerca de 50 % dos polímeros são fabricados por polimerização via radical livre convencional (Matyjazeswki, 2002).

Os três principais tipos de polimerização controlada via radical livre (PCRL) são: (i) polimerização via radical livre estável, em especial a polimerização via radical livre

mediada por nitróxido, (ii) polimerização radicalar por transferência de átomo catalisada por metal conhecida como ATRP, do inglês *atom transfer radical polymerization* e (iii) polimerização por transferência de cadeia reversível de adição-fragmentação conhecida como RAFT, do inglês *reversible addition-fragmentation chain transfer*. O objeto de estudo deste trabalho é a polimerização mediada por nitróxido.

A polimerização controlada mediada por nitróxido é a mais antiga técnica de polimerização controlada via radical livre (Zetterlund e Okubo, 2007). A polimerização mediada por nitróxido é similar a uma polimerização convencional que emprega monômero e iniciador, porém envolve também o uso de um agente controlador, tipicamente um radical nitróxido estável.

O agente controlador não inicia a polimerização, mas é capaz de transformar as cadeias em crescimento em espécies que se propagam de maneira reversível como mostra a reação a seguir (Butté *et al.*, 1999). A reação de captura do estireno pelo TEMPO pode ser vista pela Figura 2.1:

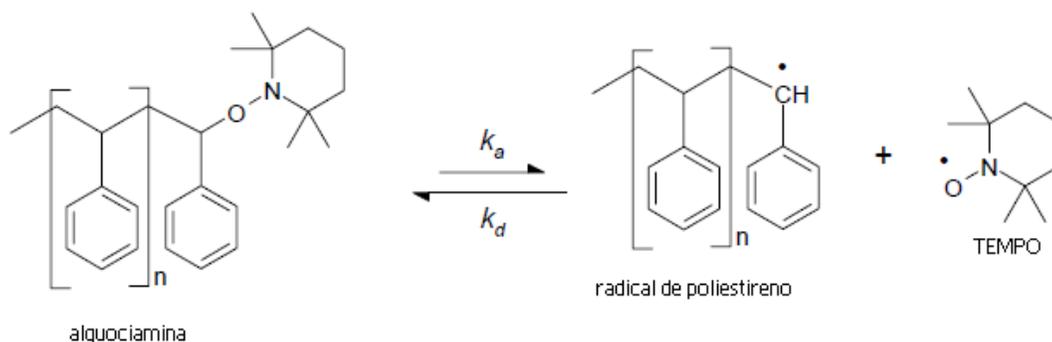


Figura 2.1: Reação de captura do estireno pelo TEMPO (Ma *et. al.*, 2003).

2.2) Polimerização em emulsão

Dentre as principais técnicas de polimerização, aquela feita em emulsão tem ganhado cada vez mais adeptos e aplicações ao redor do mundo, não só pela versatilidade, mas também por questões econômicas (é, comparativamente, mais barata que outras) e por razões ambientais (essa maneira particular de se obter polímeros tem se tornado a alternativa chave para muitos processos industriais, pela utilização da água como solvente).

As borrachas sintéticas, uma grande parte dos plásticos como o copolímero de acrilonitrila-estireno-butadieno (ABS), poli(cloreto de vinila) (PVC), politetrafluoretileno (Teflon[®]) e todos os revestimentos à base de água como as tintas vinílicas e acrílicas, os revestimentos para papel, adesivos, etc, são produzidos via polimerização em emulsão (Gilbert, 1995; Guyot, 2002).

Para se realizar uma polimerização em emulsão, gera-se uma dispersão, a qual pode ser considerada sendo coloidal se o tamanho das partículas dispersas está entre 1 µm e 1 nm (Kissa, 1999). Uma dispersão coloidal de um líquido em um outro líquido é chamada emulsão (Heusch e Reizlein, 1987). O termo polimerização em emulsão abrange vários processos; polimerização em emulsão convencional, a polimerização em emulsão inversa, a polimerização em miniemulsão, em dispersão e em microemulsão (Asua, 2004).

Entre as principais vantagens da polimerização em emulsão estão (Penlidis, 1999; Save *et al.*, 2006):

- O processo apresenta baixa viscosidade ao longo de todo o processo e um bom controle de temperatura pode ser obtido mesmo em reatores de grandes dimensões (20 ton). Além disso, reagentes podem ser adicionados ao reator durante o processo sem problemas de mistura.
- O produto da reação, o látex, pode ser utilizado diretamente em muitos casos, por exemplo, em aplicações como adesivos e tintas.
- Permite a substituição de solventes orgânicos por água, o que é particularmente interessante do ponto de vista da preservação ambiental e da saúde.
- Ao contrário de outros processos de polimerização onde existe uma relação inversa entre massa molecular e taxa de polimerização, na emulsão é possível atingir simultaneamente altas taxas de reação e altas massas moleculares.

Entre as desvantagens da técnica, pode-se citar a necessidade de remoção do polímero da fase aquosa em determinadas aplicações, por exemplo, na fabricação da borracha sintética, onde o polímero é removido geralmente por uma desestabilização da emulsão, (Save *et al.*, 2006) e o custo elevado para remoção do emulsificante e dos

produtos da decomposição do iniciador, os quais podem ser responsáveis por características indesejáveis no produto final como coloração (Gilbert, 1995).

Em termos de componentes, pode-se dizer que uma polimerização em emulsão envolve basicamente quatro, havendo em alguns casos especiais a necessidade de adicionar estabilizantes, tampões, etc. Esses quatro componentes essenciais são: meio de dispersão (geralmente, água), surfactante ou tensoativo (um dos mais comuns é o dodecil sulfato de sódio), iniciador (um dos mais empregados é o persulfato de sódio) e monômero (varia conforme o produto que se deseja obter).

Um tensoativo típico possui a estrutura R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto variando de 8-18 átomos (normalmente linear) e X é o grupo cabeça, polar (ou iônico). Dependendo de X, os tensoativos podem ser classificados como não-iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros (Pelizzetti e Pramauro, 1985).

De forma simplificada e resumida, um tensoativo pode ser entendido como uma substância que tem, na mesma molécula, grupos polares (hidrófilos), que têm afinidade com água, e grupos apolares (hidrófobos), sem afinidade com água (por exemplo, tem afinidade com óleos).

O objetivo principal do tensoativo é o de agir como conciliador entre compostos sem afinidade, pela alteração da tensão superficial. Para entender o mecanismo de sua ação é preciso analisar a distribuição do tensoativo numa solução aquosa e o efeito na tensão superficial, através da seguinte representação esquemática:

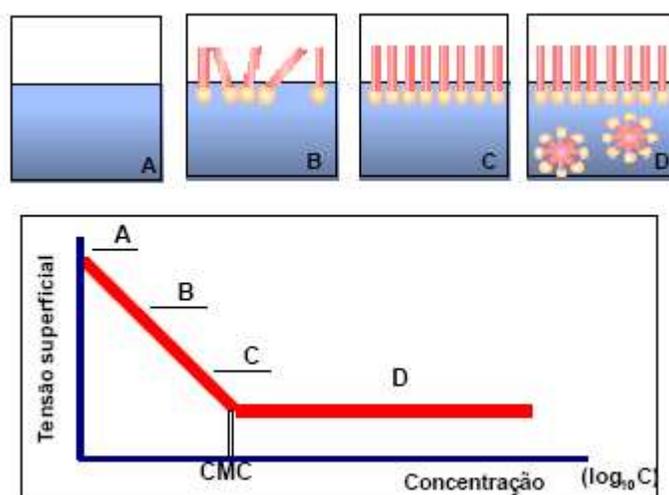


Figura 2.2: Mecanismo de ação dos tensoativos (Silva *et al.*, 2003).

A adição de tensoativos à água tende a saturar todas as interfaces (situações B e C, Figura 2.2), de modo que a partir de uma concentração denominada Concentração Micelar Crítica (CMC) há a saturação do meio e a formação de micelas (situação D). A micela é a forma que o tensoativo assume para melhorar a estabilidade na solução colocando, voltadas para o mesmo lado, as cadeias hidrofóbicas e voltadas para a água, as cadeias hidrofílicas (Silva, *et al.*, 2003).

Na polimerização em emulsão, a diminuição da tensão superficial da água provocada pelo surfactante tem a importância de facilitar a difusão do monômero pelo sistema, já que se trata de um composto orgânico apolar. Consequentemente, tem-se uma formação satisfatória de micelas conforme a agitação adequada do sistema é realizada. No interior das partículas de polímero, as cadeias poliméricas se propagam atingindo um grande comprimento e resultando no polímero em si. A tensão superficial da água pura é de 72,75 d/cm.

Como iniciador tem-se que um dos mais utilizados para se fazer uma polimerização em emulsão é o persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), o qual foi empregado para desenvolvimento deste trabalho. Porém, outros também são comumente empregados, tais como: persulfato de potássio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Os sistemas de iniciadores redox, como persulfato de potássio/metabisulfito de sódio e persulfato de amônio/metabisulfito de sódio, embora menos usuais que os iniciadores persulfato, também são bastante utilizados na polimerização em emulsão de monômeros vinílicos. Na iniciação redox, os radicais podem ser produzidos mais rapidamente quando comparados ao produzidos pelos persulfatos, além da reação poder acontecer em temperaturas mais baixas. Na indústria, os iniciadores redox são bastante utilizados na remoção do monômero residual ao final da polimerização e também para a produção de polímeros a baixas temperaturas (Lamb *et al.*, 2005).

Dependendo da reação em polimerização a ser realizada, faz-se necessária a introdução de mais um componente, no caso, um agente tampão. Esse, por sua vez, tem a função de manter o pH do sistema sempre dentro de uma faixa, já que a maioria das reações em polimerização se dá num pH compreendido entre 6 e 8. A hidroquinona também é, em muitos casos, utilizada para bloquear a reação de polimerização após a amostra ter sido

removida, pois esse composto consegue acabar com os radicais livres que, porventura, ainda podem estar presentes no meio.

A polimerização em emulsão pode ser dividida em três intervalos:

- Intervalo I: Nucleação de Partícula.
- Intervalo II: Crescimento da Partícula após o Término da Nucleação.
- Intervalo III: Crescimento da Partícula após o Desaparecimento das Gotas de Monômero.

A definição sobre estes três intervalos é bastante conhecida e pode ser encontrado facilmente na literatura.

2.2.1) Polimerização em emulsão controlada

O estudo da polimerização em emulsão controlada vem despertando um interesse crescente na comunidade científica nacional e internacional. Devido à alta aplicabilidade industrial da técnica convencional para a obtenção de polímeros em emulsão, a idéia de adicionar ao meio reacional mais um componente, no caso, um agente controlador, não tardou muito a surgir. Porém, ainda pouco se sabe sobre o real efeito desse componente nas características finais do produto e muitos estudos estão sendo conduzidos nesse sentido. Diversos tipos de agentes controladores têm sido testados e também condições operacionais diversas (diferentes temperaturas, pressões de operação, tempo, montagem experimental, etc). Assim sendo, devido à vastidão de idéias, de aplicações e de compostos, pode-se afirmar que pouca conclusão ainda pode ser tirada acerca desse assunto, considerado absolutamente em aberto. É nesse propósito que essa tese se aplica, conforme comentado nos objetivos.

Uma revisão sobre os principais trabalhos sobre PCRL em sistemas homogêneos aquosos pode ser encontrada em Lowe e McCormick (2002), que examinaram as polimerizações mediadas por nitróxido, ATRP e RAFT. No referido artigo, os

pesquisadores ressaltam a dificuldade da polimerização mediada por nitróxido, que tem sido testada principalmente em meios parcialmente aquosos.

A polimerização via radical livre controlada em sistemas dispersos tem sido mais estudada na miniemulsão. Na polimerização em miniemulsão, o monômero é disperso na forma de pequenas gotas por meio de ultra-som ou de um microfluidizador. Essas gotas de monômero são estabilizadas por moléculas de surfactante, bem como as partículas de polímero que são formadas. Além do surfactante, um composto hidrófobo (um composto com baixa solubilidade em água como, por exemplo, dodecano e hexadecano) deve ser adicionado ao sistema para evitar que ocorra difusão do monômero das gotas menores para as maiores. A principal diferença entre a polimerização em emulsão e em miniemulsão é que na miniemulsão a nucleação acontece nas gotas de monômero e não no interior das micelas, uma vez que essas gotas, por se tornarem suficientemente pequenas, competem pela captura de radicais. Esse fato nos leva a compreender melhor porque é mais fácil se trabalhar com a NMRP em miniemulsão do que em emulsão.

Apesar dos benefícios do ponto de vista mecanístico, pois a nucleação das partículas acontece nas gotas de monômero, a polimerização em miniemulsão se restringe praticamente aos laboratórios, apresentando uma série de limitações para seu emprego industrial como a necessidade de grande agitação do sistema inicial monômero-água, a utilização de ultra-som e a adição de um co-estabilizante (Lansalot *et al.*, 2000, Nicolas *et al.*, 2004). Consequentemente, a polimerização em emulsão parece ser mais atraente para aplicações em larga escala devido a sua simplicidade operacional.

As grandes vantagens tanto da polimerização controlada via radical livre quanto da polimerização em emulsão parecem indicar que a reação em emulsão é a técnica ideal para se conduzir a polimerização controlada. No entanto, conforme discutido em Save *et al.* (2006) a simples adição do agente controlador ao sistema em emulsão pode fazer com que o caráter vivo da polimerização, isto é, a capacidade da cadeia polimérica de voltar a crescer após um período de dormência, e a estabilidade da emulsão seja perdida em alguns casos.

Mais recentemente, os trabalhos desenvolvidos acerca da polimerização controlada em emulsão focam mais as modernizações no que se referem ao surfactante empregado, mediadores outros que não os nitróxidos, etc. Como exemplo, o trabalho de Cunningham,

et al. (2008) relata um importante estudo sobre a polimerização controlada em meio aquoso, incluindo miniemulsão, emulsão e suspensão. Esse artigo faz uma análise teórica abrangente sobre as vantagens e desvantagens de cada uma dessas técnicas, quando se emprega diferentes técnicas de controle de polimerização (ATRP, NMRP e RAFT). Além disso, também comenta sobre o emprego de metais pesados como mediadores na polimerização controlada. Esse trabalho, pela sua amplitude de temas, é importante principalmente como um ponto de partida para aqueles que se interessam por esse assunto.

O trabalho de Kitayama *et al.* (2011) traz um estudo do comportamento da formação da partícula na chamada polimerização em emulsão viva radicalar mediada por organo-telúrio (TERP – do inglês “organotellurium-mediated living radical emulsion polymerization”). Para tanto, as distribuições das massas moleculares e polidispersidades foram analisadas para baixas conversões de estireno em temperaturas diferentes, de 50 à 70 °C. Conforme a temperatura da reação foi diminuída, uma maior quantidade do ácido polimetacrilato (PMAA; grau de polimerização, 30)-metil-telanil (TeMe) (PMAA₃₀-TeMe) foi usada, resultando em oligômeros anfifílicos de PMAA₃₀-*b*-PS-TeMe. Quase todo o agente controlador foi consumido e uma auto-nucleação ocorreu em um estágio inicial da polimerização a 50 °C, prejudicando assim a obtenção de uma nucleação homogênea. A taxa de consumo do PMAA₃₀-TeMe afetou diretamente a formação das partículas. A partir desses resultados, os autores concluíram que é importante no processo de polimerização em emulsão TERP do estireno, que a auto-nucleação ocorra sem a nucleação homogênea no processo inicial da polimerização. Nota-se, dessa forma, que esse trabalho explora uma maneira bastante particular de mediação de um processo de polimerização radicalar controlada, bastante diferente daquela usada neste projeto, ou seja, a chamada polimerização controlada mediante nitróxido. Percebe-se, que nesse artigo analisado o enfoque era estudar o processo de nucleação em si, empregando-se um organometálico como mediador. Esse fato revela os novos desdobramentos que esse tipo de estudo tem experimentado em diferentes partes do mundo.

O trabalho de Lin *et al.* (2011) reporta a preparação de nanocompósitos de poliestireno de alto impacto, preenchidos com nanotubos de haloisita (um tipo especial de argila) dispersados individualmente (HNTs), pela técnica da polimerização em emulsão de estireno na presença de HNTs usando SDS como agente emulsificante. O SDS é um bom

agente dispersante para HNTs em solução aquosa. A Microscopia Eletrônica de Transmissão revelou que as HNTs foram uniformemente dispersas nas matrizes de poliestireno. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Espectroscopia na região do Infra-Vermelho com Transformada de Fourier e Termogravimetria foram as técnicas empregadas para caracterizar os nanocompósitos de PS/HNTs. A força de impacto dos nanocompósitos de PS/HNTs foi 300% maior do que aquela do PS puro. Como se pode perceber nesse artigo, os autores usaram a técnica da polimerização em emulsão para inserir nanotubos de argila numa matriz de poliestireno, tema este tão em voga nos tempos atuais. Esse trabalho foi aqui mencionado pelo fato dele tratar a respeito de uma possibilidade de se controlar o comprimento das cadeias pela aplicação da HNTs, composto que também exerce um certo papel de agente controlador no meio reacional, já que a distribuição da polidispersidade nesse caso foi menor do que quando não se usou o mesmo. Isso evidencia que existem outras formas de se controlar o tamanho das cadeias poliméricas e, dessa maneira, o termo polimerização controlada deve ser lido com cautela, pois ele assume diferentes formas e sentidos dentro de cada contexto.

Ouyang *et al.* (2011) fizeram um estudo reportando a síntese de poliacrilamida por polimerização em emulsão segundo a técnica de RAFT inversa, usando iniciadores lipofílicos e hidrofílicos. O comportamento cinético observado foi similar àquele de quando se usou a miniemulsão no lugar da emulsão. O mecanismo de nucleação das partículas foi primeiramente investigado pela Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e depois pela Microscopia Eletrônica de Superfície (MES). Nucleação nas gotículas foi percebida como um mecanismo primário, entretanto, a polimerização que ocorreu na fase contínua foi não negligenciável quando iniciador lipofílico foi empregado. Este trabalho é de muita relevância e mereceu citação, pois apesar dele lidar com um polímero pouco convencional, ele traz além de outras informações, uma abrangente comparação entre a técnica da miniemulsão com a da emulsão.

Sheibat-Othman *et al.* (2011) reportaram o controle multivariável da massa molecular de polímeros sintetizados segundo a polimerização em emulsão, com o intuito de maximizar a taxa de reação manipulando a temperatura da jaqueta e a taxa de fluxo do monômero. A fim de levar em conta a não linearidade do processo, controle de linearização “input-output” foi considerado. Uma cascata de dois observadores não lineares foi

desenvolvida para estimar o calor da reação e o número de mols de radicais nas partículas de polímeros. Introduzindo estas estimativas e as medidas disponíveis no modelo do processo, a massa molecular do polímero pôde ser estimada online. A estimativa online e a estratégia de controle foram validadas experimentalmente levando-se em conta a polimerização em emulsão, para a qual o modelo da massa molecular é bem conhecido. Foi realizada também uma validação para o monômero metacrilato de metila, para o qual um simplificado modelo foi identificado. Este trabalho foi aqui comentado por representar um tipo de estudo que vem sendo amplamente investigado dentro da área da simulação computacional, lidando por sua vez com a polimerização em emulsão. Ele é bastante denso e carregado de informações conceituais que ajudam a interpretação desses modelos.

O trabalho de Tasdelen *et al.* (2011) mostra um estudo sobre a síntese de macropolímeros que possuem dois grupos terminais reativos, os quais são usados na obtenção de estruturas “cross-linkadas”, ou também para aumentar o comprimento de cadeias, etc, sendo denominados em inglês de “telechelic polymers”, síntese esta realizada segundo a polimerização radicalar viva em emulsão. Os métodos empregados nessa síntese foram: polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP), polimerização radicalar mediada por nitróxidos (NMRP), polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação, polimerização por transferência de iodo, polimerização radicalar mediada por cobalto, polimerização radicalar mediada por organotelúrio e polimerização radicalar mediada por organobismuto. As vantagens e desvantagens de cada uma dessas técnicas foram descritas de maneira um pouco geral, sem um aprofundamento muito grande. Este artigo é bastante extenso, possuindo 113 páginas e, dessa forma, ele representa o que em inglês se denomina “overview” a respeito desse tema. Trabalhos desse tipo trazem grandes contribuições no campo teórico e experimental, fazendo um balanço de todos esses métodos de polimerização.

Já o trabalho de Nita *et al.* (2011) mostra o processo de copolimerização entre o metacrilato de 2-hidroxietila e o 3,9-divinil-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]-undecano, sendo este último um agente comonômero do tipo acetal, criador de ligações cruzadas. A conversão, a taxa de polimerização, o potencial zeta e o tamanho da partícula foram investigados. Com os estudos realizados, pôde-se perceber que a presença desse agente causa uma lenta diminuição na conversão. Esperava-se que a adição desse agente

determinasse o aumento do diâmetro hidrodinâmico e a diminuição do potencial zeta e da condutividade. A confirmação do copolímero foi feita por Espectroscopia de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier e por Ressonância Magnética Nuclear de H^1 . Notou-se, também, que o ciclo tetraoxaspirol não se abriu durante o processo de polimerização. Um importante resultado desse estudo, o qual constituiu sua parte mais importante, foi que devido à presença desse ciclo, o copolímero sofreu degradação em meio ligeiramente ácido, o que lhe permite ser empregado como liberadores de fármacos em medicamentos apropriados. Esse artigo, conforme notado, ressalta a relação entre esse tipo de estudo com a área médica, cada vez mais valorizada.

Dos artigos aqui colocados como exemplos, pôde-se perceber que o trabalho proposto nesse projeto tem a importância de oferecer um maior fechamento técnico e conceitual à polimerização controlada em emulsão como tal, não simplesmente usando-a como ferramenta para sínteses e aplicações diversas. Atualmente é mais comum encontrar artigos que relatam sobre a técnica da polimerização em miniemulsão do que em emulsão, pois durante a década de 2000 acreditou-se não ser plenamente possível a obtenção de estruturas controladas efetivamente empregando-se a polimerização radical viva em emulsão, daí a importância da retomada desse estudo. Em termos de mercado, a obtenção de estruturas poliméricas com alto grau de definição é de amplo interesse industrial, pois as características físico-químicas do produto são fortemente influenciadas por elas.

Em 2012, alguns trabalhos dentro da área da polimerização em emulsão merecem ser destacados, os quais quase sempre não lidam com a técnica da polimerização controlada em si. Como exemplo, podemos citar o trabalho de Xu *et al.* (2012), que relatam a caracterização das partículas de látex preparadas a partir da técnica da polimerização em emulsão induzida por radiação, cujos resultados demonstram uma queda significativa na conversão do estireno e do PMMA, quando comparada com a técnica convencional da polimerização em emulsão e que o tamanho médio das partículas diminui a medida que uma dose maior de radiação é absorvida. O trabalho de Laredj-Bourezg *et al.* (2012) traz uma importante abordagem sobre emulsões estabilizadas a partir da introdução de partículas sólidas orgânicas no meio reacional. Este estudo abrangente ajuda na questão da estabilidade das emulsões, tão importante para quem lida com esse tema e também introduz pontos-chaves na questão da degradabilidade de polímeros.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Na sessão 3.1 são apresentados todos os reagentes e equipamentos usados no desenvolvimento deste trabalho científico e na sessão 3.2 os procedimentos experimentais adotados.

3.1) Equipamentos e reagentes

3.1.1) Reagentes

- Estireno – SIGMA ALDRICH, pureza $\geq 99\%$, Reagent Plus, CAS Number: 100-42-5, C_8H_8 , FW 104.15, Fp $32^\circ C$ ($89.6^\circ F$), bp $31^\circ C/10mmHg$, mp $-31^\circ C$, densidade $0.906 g/cm^3$;
- Persulfato de sódio P.A – $Na_2S_2O_8$ – Synth;
- Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) 90% de pureza, Synth;
- Hidroquinona P.A, Synth;
- Água deionizada;
- 2,2,6,6 – tetrametil – 1 – piperidinoxil (TEMPO): ALDRICH Chemistry, cat.: 21.400-0, $C_9H_{18}NO$, Lot.: STBB2957, CAS Number: 2564-83-2, EC: 219-888-8, F.G: 156.25, Flap: $67^\circ C$, pureza $\geq 98\%$, temperatura de estocagem $2-8^\circ C$);
- Etanol – CH_3CH_2OH – ECIBRA (99,5%);
- Acetona – $(CH_3)_2CO$ – ECIBRA (P.A);
- Tetrahidrofurano/THF HPLC – TEDIA BRASIL;
- Tolueno ou metil-benzeno P.A (C_7H_8) – Fmaia;
- Nitrogênio gasoso ($N_{2(g)}$) – cilindro de 2,5 L da White Martins;

3.1.2) Equipamentos e Softwares

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Balança analítica TECNAL 210A (0,00001g);
- Secadora (ou estufa) a vácuo TECNAL TE – 385;
- Deionizador e destilador de água PERMUTION;
- Banho de refrigeração TECNAL TE - 184
- Banho de óleo aquecido com agitação CINTEC CT - 268H;
- Cromatógrafo de Permeação em Gel, constituído de GPCmax VE 2001 da Viscotek (bomba e amostrador) e detectores Viscotek modelo TDA302, com refratômetro RI, viscosimétrico e light scattering de 90°. O Software usado é o Viscotek OmnSEC v.4.1.0.224;
- Reator de mistura perfeita com agitação, capacidade máxima de 1L, Buchiglasuster polyclave (vide Figura 3.1);
- Aparelho Mastersizer – marca Malvern, modelo Mastersizer S;
- Microscópio Eletrônico de Varredura ou Exploratório – marca LEO, modelo LEO 440i;
- DSC Mettler Toledo, 832e;
- Software *GAUSSIAN* versão 3.0/w;



Figura 3.1: Foto do reator usado neste projeto de pesquisa.

3.2) Procedimento experimental

O procedimento experimental adotado é relativamente simples e foi baseado no trabalho de Contant (2007). Nele, por sua vez, todas as quantidades adotadas de cada um dos reagentes necessários para a realização de uma polimerização em emulsão foram divididas por cinco em relação às usadas nesse trabalho. Isso porque essa referida autora não dispunha, naquela ocasião, de um reator de mistura como o utilizado nesse trabalho. Sabe-se que, para que haja uma boa troca térmica e um bom fluxo de massa dentro do reator é necessário que aproximadamente três quartos (3/4) de sua capacidade máxima seja atingido. Isso explica esse aumento na quantidade de cada componente, mantendo-se constante suas respectivas concentrações no meio reacional.

A Tabela 3.1 diz respeito à corrida usada como base, feita pensando-se na polimerização em emulsão convencional, sendo que suas quantidades e seus valores também foram baseados no trabalho de Contant (2007). Para as corridas posteriores, algum dos componentes tiveram sua concentração alterada ou houve alterações nos parâmetros do processo, a fim de estudo. No próximo capítulo, destinado à apresentação e discussão dos resultados experimentais, em cada caso a alteração realizada será previamente informada. Nessa tabela, as unidades de concentração g/mL e g/L referem-se ao volume total de solução.

Tabela 3.1: Quantidades empregadas na polimerização em emulsão convencional.

Variável	Valor
Temperatura	70 °C
Estireno	0,50 g/mL ou 220 mL
Água deionizada	400 mL
Iniciador	1,25 g/L ou 0,50 g
Emulsificante	25,0 g/L ou 10,05 g
Tampão	Não foi adicionado
Tempo	0 – 120 minutos

Para a polimerização em emulsão controlada, além dos componentes acima, empregou-se também o agente controlador (TEMPO). A concentração molar desse composto varia em relação a do iniciador, a fim de se obter as três relações [controlador]/[iniciador] estudadas, as quais foram: [1,1/1,0]; [1,2/1,0] e [1,3/1,0].

Para a polimerização do estireno, o primeiro passo consiste na retirada do monômero da geladeira, a fim de que ele assuma a temperatura ambiente. Aproximadamente 25 minutos são suficientes para isso. A temperatura pode afetar o volume final do produto causando erros de medição, além disso pode haver condensação de vapor. Transfere-se o monômero para o reator com a ajuda de um funil, ajustando-o na temperatura desejada. É imprescindível verificar se a válvula que controla a saída de produto do reator encontra-se realmente fechada. Em seguida, mede-se em um béquer o volume de água desejado, estando esta na temperatura ambiente pelas mesmas razões (cerca de 50 mL desse volume é adicionado em um outro béquer, o qual será usado para a dissolução do iniciador). Pesa-se o surfactante em um béquer, o qual é adicionado junto à água. No caso de ser necessária a adição de estabilizantes, tampões ou até mesmo um agente controlador, estes devem ser pesados e adicionados à água nessa etapa. O volume de água contendo os compostos mencionados é introduzido no reator por meio de um funil. Em seguida, aplica-se um fluxo contínuo de nitrogênio gasoso na mistura por aproximadamente 40 minutos, a fim de remover todo o oxigênio presente na atmosfera do meio reacional, o qual pode comprometer seriamente o processo, pois este gás atua como um inibidor da reação de polimerização. Pesa-se a massa de iniciador a ser usada e depois a mesma é transferida àquela porção de água (50 mL) mantida num béquer à parte. Essa solução é adicionada ao reator pelo funil somente quando a temperatura interna do mesmo tiver atingido a desejada. Aplica-se mais 5 minutos do fluxo de nitrogênio e, finalmente, clica-se no comando START presente no software do reator (*Software Julabo*) para que se inicie o processo. Para $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi necessária a pressurização do sistema e, então, realiza-se a passagem contínua de nitrogênio gasoso até que o barômetro presente na parte superior do reator indique a pressão desejada (2,5 bar). A agitação foi mantida constante em 500 rpm. Em intervalos de tempo pré-estabelecidos (a primeira amostra é coletada após 20 ou 30 minutos de reação e as demais de 15 em 15 minutos), coleta-se alíquotas de amostra de 50 mL, nas quais uma quantidade suficiente de etanol é acrescentada para promover a

precipitação do polímero. As amostras são deixadas secar na capela por quatro dias até que o teor de umidade nas mesmas seja pequeno o suficiente para permitir a introdução delas na estufa a 70 °C, de onde são removidas somente quando suas respectivas massas estiverem constantes, indicando que estão secas. É importante ressaltar que antes da coleta de cada amostra, 2 mL de uma solução 1 % v/v de hidroquinona deve ter sido previamente depositados em cada um dos béqueres de coleta, pois esse componente extermia os radicais livres que porventura ainda podem estar no meio. Sendo assim, a hidroquinona age bloqueando a continuidade da reação de polimerização após as amostras terem sido devidamente coletadas.

As pesagens dos béqueres de coleta das amostras, os quais devem estar devidamente numerados e contendo a solução de hidroquinona, deve ser feita com eles vazios. Após a coleta da amostra, pesa-se o látex formado por diferença de massas. Quando a secagem na estufa estiver completa, pesa-se cada um desses béqueres novamente obtendo a massa de polímero seco formado, novamente por diferença entre elas. O conhecimento desses três valores para cada amostra coletada é de suma importância para o cálculo de conversão, cuja equação usada será mostrada mais adiante nesse capítulo.

Para a análise do tamanho e distribuição de partículas no Mastersizer, usa-se aproximadamente 2 mL da amostra ainda com aspecto leitoso (látex), logo após ela ter sido removida do reator. Todas as demais análises instrumentais são realizadas utilizando o polímero já seco, em estufa.

Nas corridas controladas, o sistema foi pressurizado pela constante inserção de gás nitrogênio até que a pressão interna atingisse o valor de aproximadamente 5 bar. Essa pressurização é imprescindível para manter a água no estado líquido mesmo a 120 °C, a fim de que o TEMPO atinja seu ótimo de operação.

Para o cálculo da conversão (C), deve-se levar em conta que além do polímero estão presentes no sistema emulsificante e iniciador e ele está indicado na Equação 3.1:

$$C = \frac{\%sólido - (\text{fração mássica de iniciador}) - (\text{fração mássica de emulsificante})}{(\text{fração mássica inicial de monômero})} \quad (3.1)$$

A fração mássica dos componentes é calculada como no exemplo abaixo, para o caso do iniciador (Equação 3.2):

$$\text{fração de iniciador} = \frac{\text{massa de iniciador}}{(\text{massa de iniciador} + \text{massa de emulsificante} + \text{massa de estireno} + \text{massa de água})} \quad (3.2)$$

A percentagem de sólidos (%sólidos) é calculada pela Equação 3.3:

$$\%sólidos = \frac{(\text{massa do polímero seco} + \text{frasco}) - (\text{massa do frasco vazio})}{(\text{massa do látex} + \text{frasco}) - (\text{massa do frasco vazio})} \quad (3.3)$$

Além da conversão, obtida através da gravimetria, todos os outros resultados foram obtidos diretamente da leitura dos espectros e cromatogramas, não havendo a necessidade de cálculos, exceto nos momentos em que se procurou a obtenção de valores médios entre replicatas ou fazendo comparações entre os resultados diversos.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Duas corridas convencionais foram feitas, uma a 70 °C e outra a 120 °C, pois o primeiro desses valores corresponde a uma das formas mais comum de se realizar uma polimerização em emulsão e o segundo foi realizado a fim de se poder fazer comparações entre as técnicas convencional e controlada, ambas na mesma temperatura. Com relação às corridas controladas, três foram realizadas variando a razão [controlador]/[iniciador] da seguinte forma: [1,1]/[1,0], [1,2]/[1,0] e [1,3]/[1,0], pois acredita-se, a partir da teoria sobre a polimerização controlada em emulsão, que uma pequena quantidade de TEMPO seja capaz de controlar o processo. Cada uma de todas essas corridas foi realizada empregando-se 10,00 g de SDS como surfactante, quantidade esta que depois foi variada para 7,50 g e, em seguida, para 5,00 g. As quantidades de surfactante aqui empregadas novamente correspondem a valores habituais usados na polimerização em emulsão, sendo que 10,00 g é a quantidade presente no experimento tomado como base e os demais foram adotados porque a variação desse componente constitui um dos objetos de investigação. Novamente, a teoria acerca desse assunto permite que tais valores sejam adotados, conforme será visto no cálculo da Concentração Micelar Crítica (CMC). Dessa forma, a influência da concentração do surfactante na polimerização em emulsão foi estudada caso a caso. Outra variação das condições experimentais foi a concentração de monômero no meio reacional, pois quatro diferentes proporções monômero/água (em mililitros) foram empregadas, a saber: 0,33; 0,55; 0,70 e 0,75. Notou-se que, conforme a quantidade de monômero é aumentada no meio reacional, as polidispersidades são mais baixas, o que sugere que o controle do processo é mais facilmente encontrado nessas condições. Diversos tipos de análises foram realizados como comentado no Capítulo 1. As quantidades dos demais reagentes empregados estão mostradas na Tabela 3.1.

4.1) Resultados obtidos na polimerização em emulsão variando-se a quantidade de surfactante

A Figura 4.1 refere-se aos resultados obtidos para o processo convencional de polimerização em emulsão feito a 70 °C.

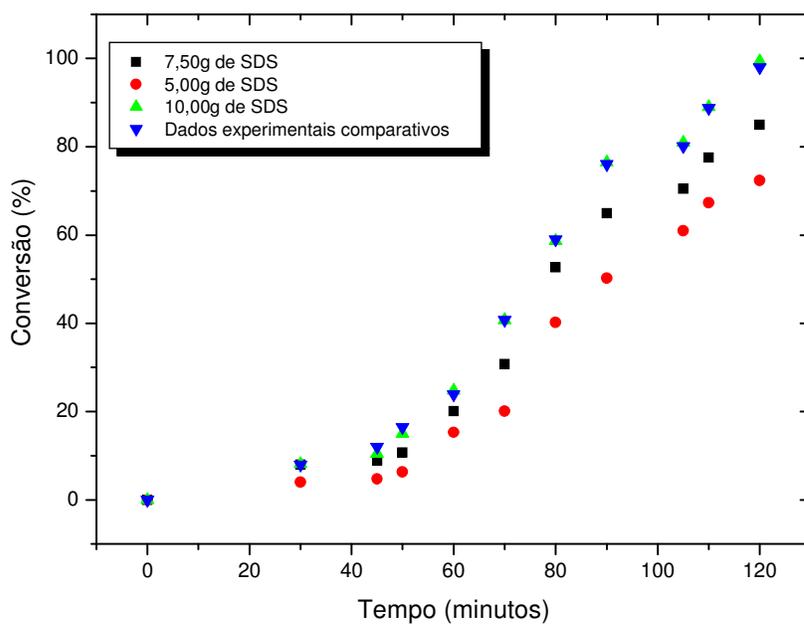


Figura 4.1: Gráfico das conversões. Corrida convencional feita a 70 °C e variando a quantidade de SDS.

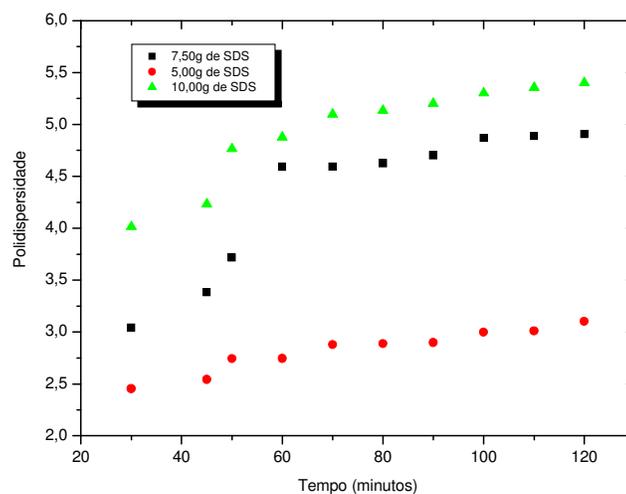


Figura 4.2: Gráfico das polidispersidades. Corrida convencional feita a 70 °C e variando a quantidade de SDS.

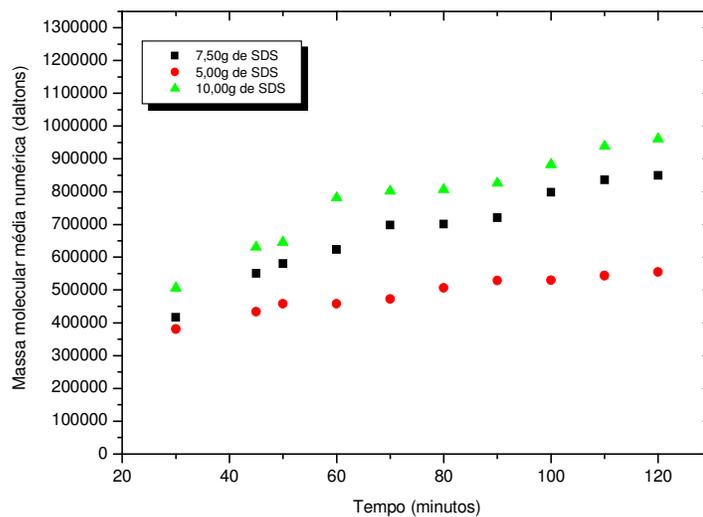


Figura 4.3: Gráfico das massas moleculares médias numéricas. Corrida convencional feita a 70 °C e variando a quantidade de SDS.

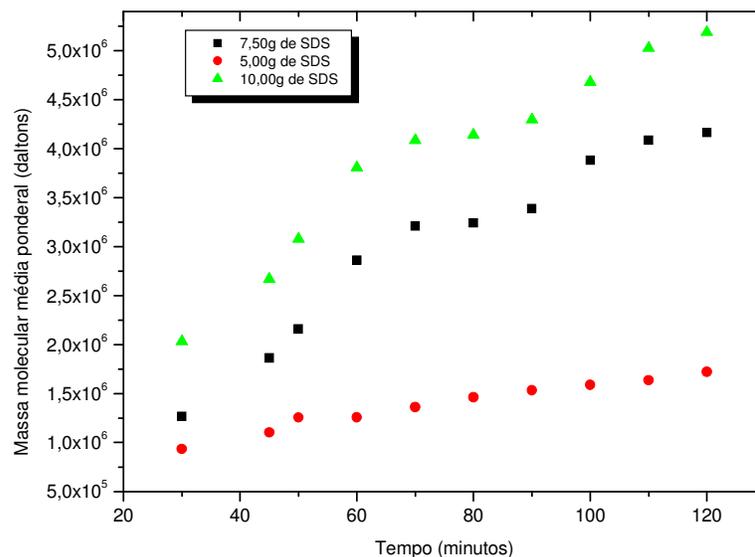


Figura 4.4: Gráfico das massas moleculares médias ponderais. Corrida convencional feita a 70 °C e variando a quantidade de SDS.

Para a conversão, procurou-se comparar também os resultados dessas três corridas com aqueles obtidos por Contant (2007), que usa 10 mg de SDS. Essa comparação nos serve até mesmo para validar o método usado, já que o procedimento e as quantidades dos reagentes foram baseados nesse trabalho anterior, o qual por sua vez se baseia em vários outros que podem ser encontrados em seu capítulo referente às referências bibliográficas.

Analisando a conversão mostrada na Figura 4.1, percebe-se uma satisfatória concordância entre os resultados obtidos com 10,00 g de SDS e aqueles usados para fins comparativos de validação do método (Contant, 2007), o que evidencia que o método experimental que está sendo empregado é viável. Nota-se, como esperado, que a velocidade de uma reação de polimerização em emulsão é função do número de partículas, o qual é maior conforme se aumenta a concentração de surfactante. O tempo total da reação é de cerca de 120 minutos. Nas proximidades desse tempo, verifica-se que uma pequena quantidade de etanol adicionada já é capaz de precipitar o polímero presente na amostra coletada, fazendo com que o látex se solidifique muito rapidamente, principalmente quando se usa 10,00 g de surfactante.

O gráfico da Figura 4.2, que trata a respeito das polidispersidades obtidas, mostra que na corrida com 10,00 g de SDS seus valores estão mais altos, enquanto que aquelas obtidas com 7,50 g desse mesmo composto ocupam posição intermediária e, finalmente, aquelas obtidas com 5,00 g são as menores. Percebe-se, também, que para qualquer um dos casos os valores de polidispersidade estão bem acima de 1,5, confirmando que trata-se do processo convencional, já que é de se esperar que no controlado as polidispersidades sejam menores que esse valor. Quando usou-se 5,00 g de SDS, nota-se para os casos de menores conversão, um valor próximo de 2,0, o qual ainda assim se distâcia de 1,5. Acredita-se que, nesse caso, a pequena quantidade de surfactante faz com que o tamanho das partículas seja maior, já que a quantidade de monômero é a mesma. Dessa forma, as cadeias tendem a alcançar comprimentos mais coincidentes entre si. Essa seria uma explicação provável para o fato de nesta condição as polidispersidades encontradas estarem menores, já que esse parâmetro avalia justamente o quão discrepante é o comprimento das cadeias. Seguindo essa mesma linha de raciocínio, quando usa-se 7,50 g de SDS os valores de polidispersidade devem estar compreendidos numa posição intermediária entre as duas outras condições, o que observa-se no gráfico. Aumentando para 10,00 g a quantidade de SDS tem-se a formação de muitas micelas bastante pequenas e, como as cadeias poliméricas crescem em seus interiores, é possível supor que elas alcancem comprimentos mais diferenciados.

Com relação às massas moleculares obtidas, pode-se dizer que, em termos gerais, usando a concentração de 10,00 g de SDS, maiores massas são encontradas, pois quanto maior a quantidade de surfactante, mais partículas são nucleadas e, sendo a quantidade de monômero é a mesma, as cadeias tendem a serem maiores e mais pesadas. Uma explicação possível para o comportamento das massas moleculares mostradas na Figura 4.3, conforme a quantidade de surfactante é variada, consiste no fenômeno da compartimentalização, o qual é relativamente simples de se observar em sistemas heterogêneos. Esse fenômeno ocorre quando há o isolamento de radicais no interior das partículas e pode se dar pelo efeito da segregação ou do espaço confinado, sendo que na polimerização controlada, este último é o mais comum. Nele, a taxa de reação entre dois radicais presentes dentro da mesma partícula é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Isso significa que, quando 10,00 g de SDS foram usados, houve a geração de um maior número de partículas,

porém com diâmetro menor, havendo por este efeito mencionado, um acréscimo na taxa de reação entre os radicais confinados dentro da mesma partícula, resultando assim em cadeias maiores e de maior massa molecular. Em alguns casos, quando se tratando da polimerização controlada, o efeito do espaço confinado pode levar a um aumento na taxa de desativação dos radicais pelo agente controlador. Isso ocorre porque o coeficiente da taxa de desativação é dado por $k_{da}/(N_A v_p)$, onde k_{da} é a taxa de desativação, N_A é o número de Avogrado e v_p é o volume da partícula. Logo, quanto menor o diâmetro da partícula, menor o seu volume e maior a taxa de desativação. Como consequência do aumento na taxa de desativação, há uma redução na taxa de polimerização para partículas suficientemente pequenas. Porém, os resultados mostraram que esse aumento na taxa de desativação não ocorreu, pelo menos não de forma significativa, pois com a redução do diâmetro da partícula, observou-se um acréscimo na taxa de redução, evidenciada pelas maiores conversões nessa condição.

Outra possível explicação é o feito migratório das cadeias de uma partícula de polímero para outra. Quando se tem muitas partículas juntas e todas com diâmetro pequeno, ou seja, uma altíssima concentração de partículas pequenas formando verdadeiros aglomerados, as cadeias poliméricas crescendo em seus interiores podem se ligar a cadeias presentes em outra partícula de polímero, dando origem a cadeias maiores e também com maior massa molecular. Isso também vem ao encontro com os resultados exibidos na Figura 4.1, onde com mais surfactante, cadeias mais pesadas foram obtidas e a polidispersidade aumento bastante, ou seja, o controle de seus tamanhos foi bem menor.

É importante concluir da Figura 4.1 que a concentração de surfactante parece ser um bom parâmetro para ser ajustado quando se busca baixas polidispersidades no processo NMRP, pois se observa nessa mesma Figura que a polidispersidade varia drasticamente quando se altera este parâmetro, sem afetar demais a conversão.

As Figuras de 4.5 até 4.8 apresentam os resultados obtidos realizando a polimerização convencional a 120 °C e utilizando as mesmas concentrações de surfactantes (5,00, 7,50 e 10,00 g). Essa mesma condição de processo foi utilizada para realização da polimerização em emulsão controlada, usando o TEMPO. Esses resultados serão apresentados posteriormente. O objetivo era o de poder fazer uma comparação entre o método convencional e controlado, estando ambos em uma mesma temperatura.

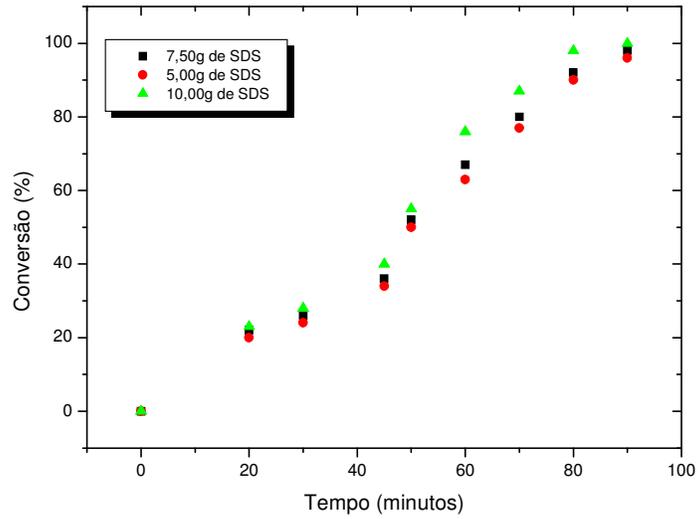


Figura 4.5: Gráfico das conversões. Corrida convencional feita a 120 °C e variando-se a quantidade de SDS.

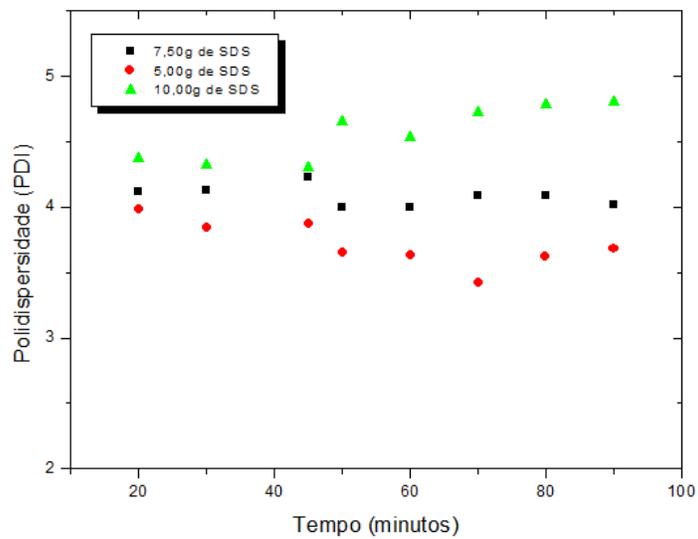


Figura 4.6: Gráfico das polidispersidades. Corrida convencional feita a 120 °C e variando-se a quantidade de SDS.

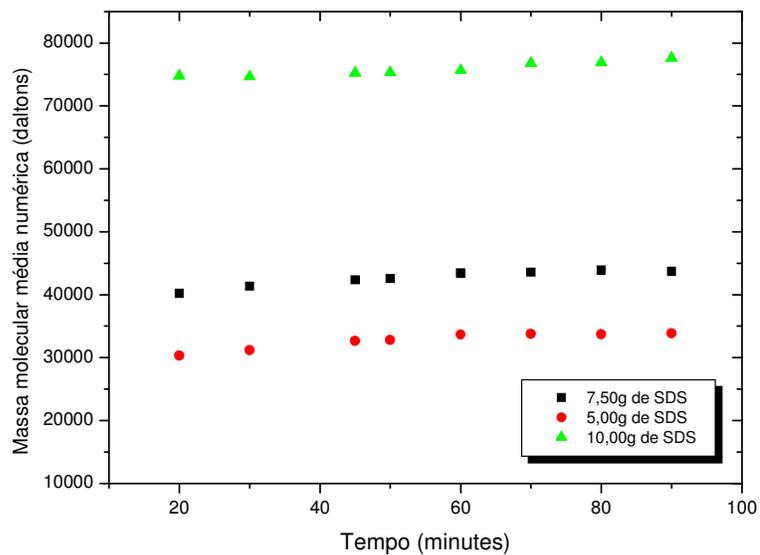


Figura 4.7: Gráfico das massas moleculares numéricas. Corrida convencional feita a 120 °C e variando-se a quantidade de SDS.

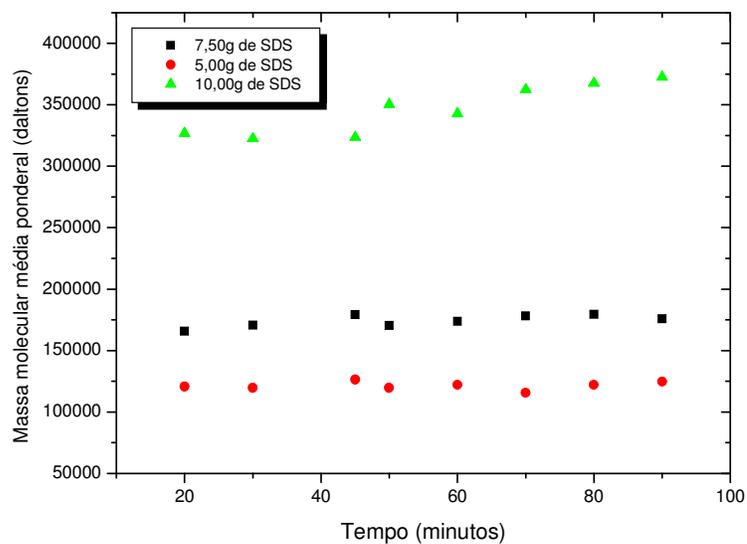


Figura 4.8: Gráfico das massas moleculares ponderais. Corrida convencional feita a 120 °C e variando-se a quantidade de SDS.

Pode-se observar pelo gráfico referente às conversões alcançadas na Figura 4.5, que o tempo gasto devido ao bloqueio temporário das cadeias em propagação, conforme verificado no processo controlado, não existe, o que contribui para o aumento da taxa de conversão. Em 90 minutos, tem-se uma conversão de aproximadamente 100 %, usando 10,00 g de SDS. O efeito da concentração de surfactante nos perfis a 120 °C é semelhante aos apresentados na Figura 4.1 (temperatura de 70 °C), sendo que os comentários não serão aqui repetidos.

As Figuras de 4.9 até 4.20 referem-se ao processo de polimerização controlada usando as mesmas condições operacionais apresentadas nas Figuras de 4.5 até 4.9, porém com adição de TEMPO ao sistema, nas proporções [controlador]/[iniciador] de 1,1/1,0, 1,2/1,0 e 1,3/1,0, respectivamente.

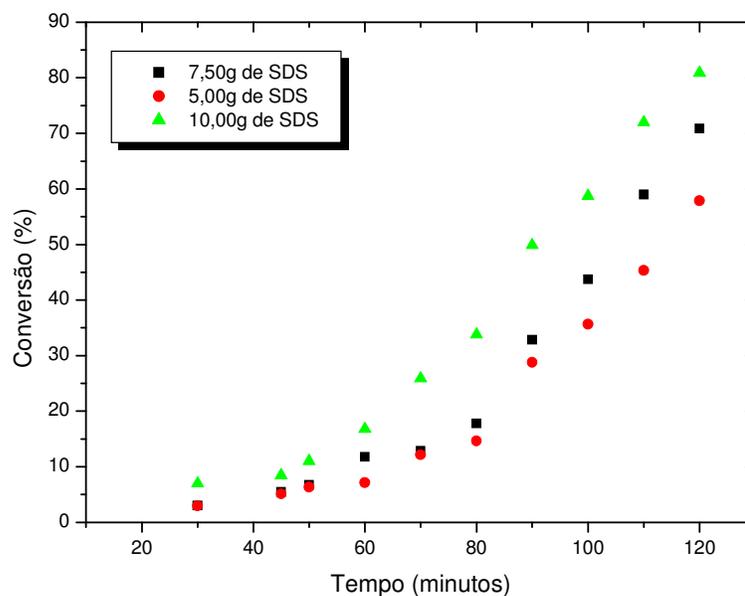


Figura 4.9: Gráfico das conversões. Corrida controlada feita a 120 °C, variando-se a quantidade de SDS e com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,1/1,0.

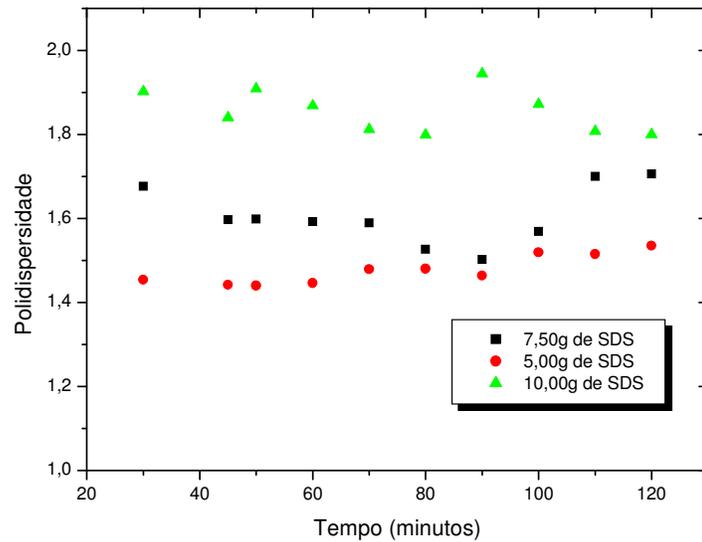


Figura 4.10: Gráfico das polidispersidades. Corrida controlada feita a 120 °C, variando-se a quantidade de SDS e com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,1/1,0.

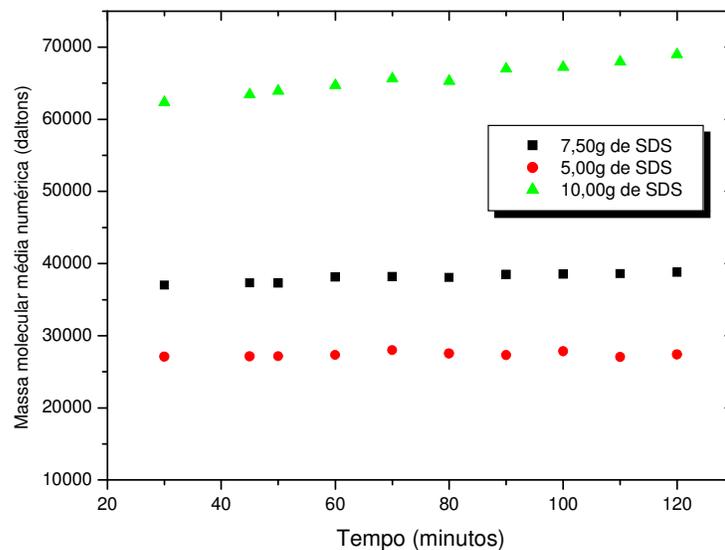


Figura 4.11: Gráfico das massas moleculares médias numéricas. Corrida controlada feita a 120 °C, variando-se a quantidade de SDS e com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,1/1,0.

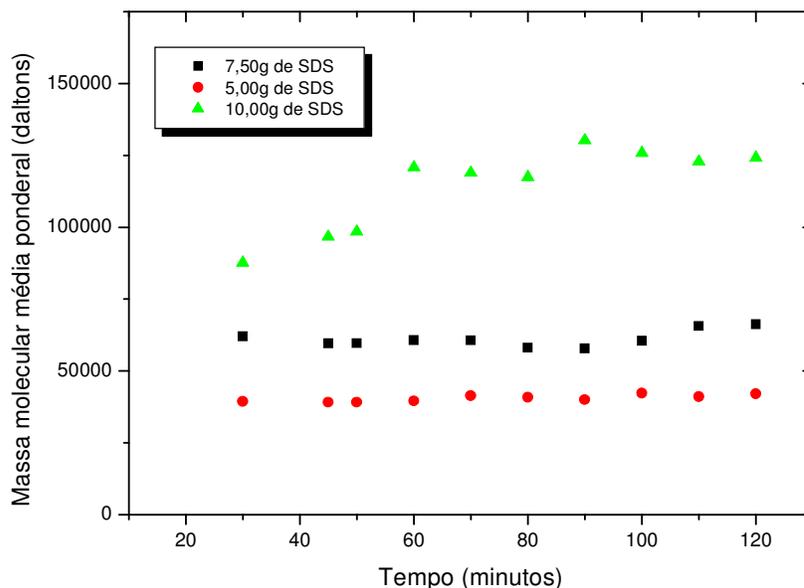


Figura 4.12: Gráfico das massas moleculares médias ponderais. Corrida controlada feita a 120 °C, variando-se a quantidade de SDS e com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,1/1,0.

A Figura 4.9 mostra uma conversão de cerca de 83 % para um tempo decorrido de 120 minutos, quando 10,00 g de SDS foram usados. Para as demais concentrações de surfactante, o ganho na conversão ao se passar do método controlado (Figura 4.9) para o convencional (Figura 4.2) seguiu, aproximadamente, essa mesma proporção. Pelas Figuras 4.1, 4.5 e 4.9, pôde-se perceber que a velocidade de uma reação de polimerização em emulsão é função do número de partículas (caso II da teoria de Smith-Ewart). Usando 10,00 g de SDS, maiores conversões foram alcançadas em um menor intervalo de tempo, seguida pela corrida quando se usou 7,50 g e, por último, da concentração de 5,00 g de surfactante.

É importante ressaltar também que a velocidade de reação para o processo controlado (Figura 4.9) é menor que para o processo convencional (Figura 4.5), como já era esperado. Porém, o processo controlado não se tornou muito lento, o que é bastante interessante quando se pensa em fazer a produção de polímero controlado em nível industrial.

Os valores de polidispersidades mostrados na Figura 4.6 estão maiores que aqueles mostrados na Figura 4.10. Pode-se perceber que ao lidar com o processo controlado, realmente menores polidispersidades são alcançadas. Usando 10,00 g de SDS, os valores de PDI estão em torno de 4,50 na Figura 4.6, diferentemente daqueles mostrados na Figura 4.9, que trata da polimerização controlada com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,1/1,0, os quais giram em torno de 1,85. Esses resultados sugerem que o agente controlador (no caso, o TEMPO) é capaz de penetrar no interior das partículas de polímero, onde ocorre a reação de polimerização, atuando como um bloqueador do que antes se dizia ser a livre propagação das cadeias, gerando espécies conjugadas de radical-monômero/controlador (alquociaminas dormentes) que, depois de um certo tempo, voltam a se dissociarem. Nota-se que valores inferiores a 1,5 foram alcançados, quando se usou 5,00 g de SDS, mostrando que o processo foi realmente controlado, ao menos nestes casos. Pode-se observar, por exemplo, alguns valores chegando a 1,4.

Com relação às massas moleculares numéricas médias, pode-se dizer que os valores não estão muito discrepantes entre os dois métodos, convencional e controlado. A Figura 4.7 mostra valores de 70.000 a 80.000 daltons quando se usou 10,00 g de SDS. A Figura 4.11 mostra valores de 60.000 a 70.000 daltons, para essa mesma quantidade de surfactante. Quando o processo controlado é aplicado, a dormência intermitente das cadeias bloqueadas pelo radical nítróxido, contribui para a obtenção de cadeias menores. Comparando-se os valores da Figura 4.11 com os da Figura 4.3, referente ao processo convencional a 70 °C, nota-se uma surpreendente redução dos valores de massa molecular e polidispersidade à medida que a temperatura é aumentada em 50 °C, passando para 120 °C. Tendo como parâmetro a corrida empregando-se 10,00g de SDS, os valores da massa molecular média ponderal aumentam em uma casa decimal e o valor da polidispersidade reduz em média três vezes.

Com relação ao gráfico da Figura 4.12 referente à massa molecular ponderal média, pode-se dizer que os mesmos comentários feitos para a massa molecular numérica média podem ser feitos nesse caso. O gráfico da Figura 4.8 também apresenta valores comparativamente maiores que os da Figura 4.12.

Vale ressaltar que para todas as corridas controladas até agora, a razão [controlador]/[iniciador] empregada foi de 1,1:1,0 e que essa escolha é bastante típica para

quando se trabalha com iniciadores monofuncionais, os quais estão mais vastamente discutidos em literaturas sobre o tema.

As Figuras de 4.13 até 4.16 mostram os resultados obtidos quando a razão [controlador]/[iniciador] foi aumentada para 1,2/1,0.

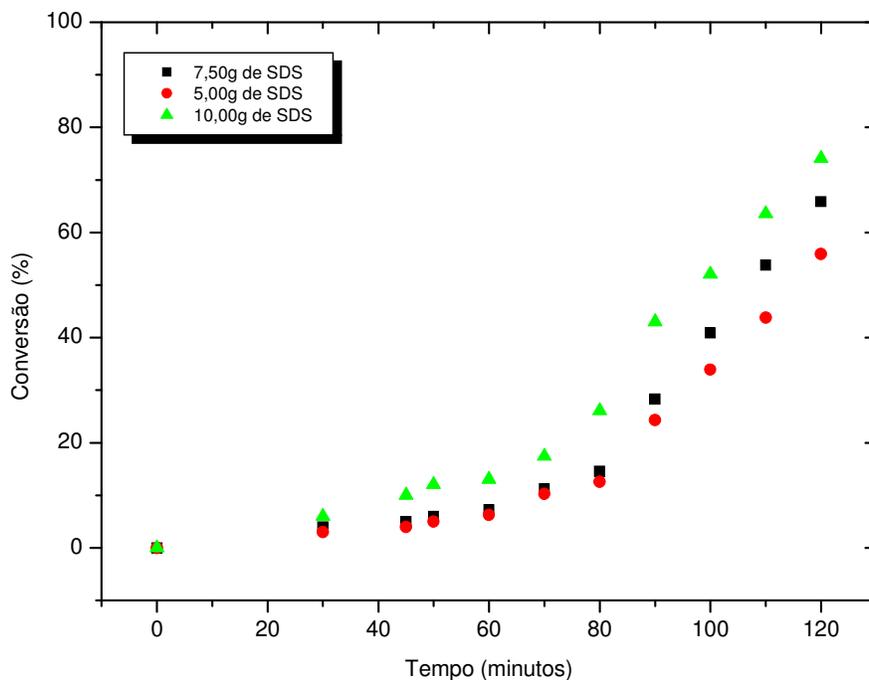


Figura 4.13: Gráfico das conversões. Corrida controlada feita a 120 °C, variando-se a quantidade de SDS e com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,2/1,0.

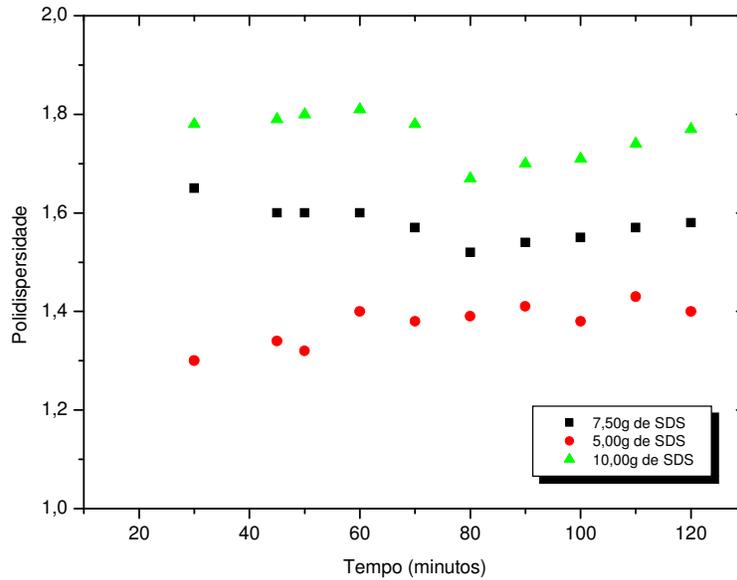


Figura 4.14: Gráfico das polidispersidades. Corrida controlada feita a 120 °C, variando-se a quantidade de SDS e com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,2/1,0.

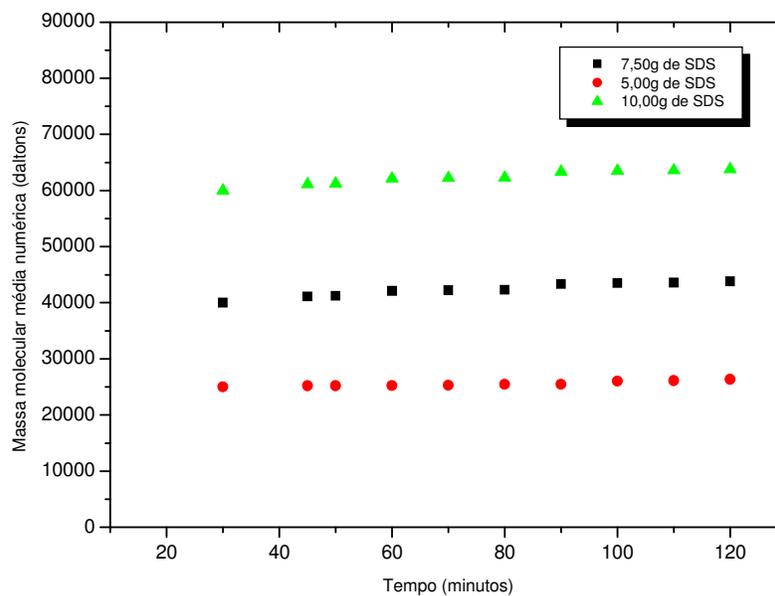


Figura 4.15: Gráfico das massas moleculares médias numéricas. Corrida controlada feita a 120 °C, variando-se a quantidade de SDS e com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,2/1,0.

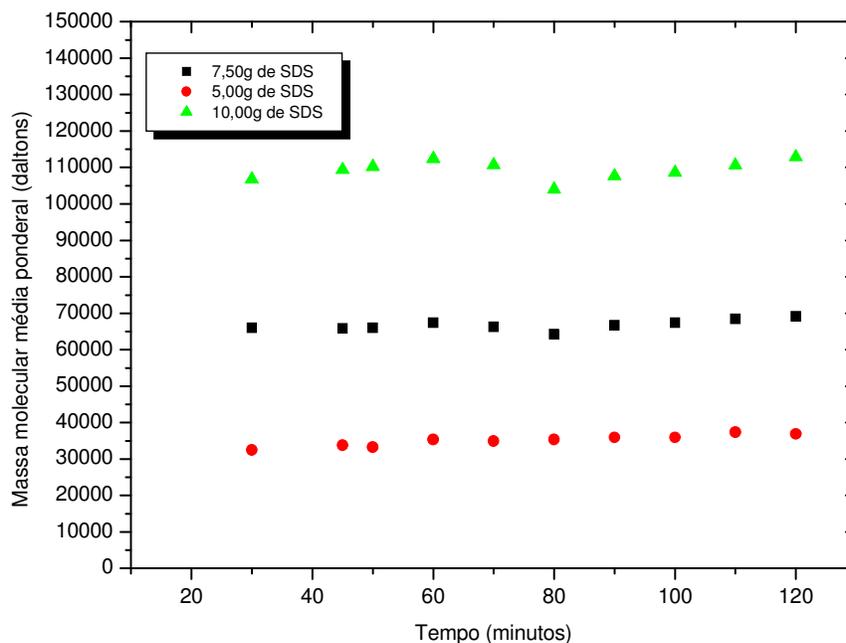


Figura 4.16: Gráfico das massas moleculares médias ponderais. Corrida controlada feita a 120 °C, variando-se a quantidade de SDS e com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,2/1,0.

Comparando-se as Figuras 4.9 e 4.13, tem-se que o aumento da concentração de controlador no meio reacional, leva a uma pequena diminuição da conversão da reação para cada uma das quantidades de surfactante empregadas, respectivamente. Esse fato leva a crer que havendo mais TEMPO no meio reacional, as espécies dormentes continuam nesse estado por mais tempo. A maior concentração de controlador afeta a cinética do processo, pois a geração das espécies alquociaminas torna-se facilitada. Sendo assim, verifica-se uma diferença razoável dos resultados, pois a Figura 4.13 mostra o alcance de valores máximos menores que na razão anterior (pouco mais de 74 % de conversão). A Figura 4.9 mostra valores que ultrapassam 82 % de conversão. Sobre as diferentes quantidades de SDS presentes no meio, tem-se que essa variação afeta a cinética do processo como mencionado anteriormente, ou seja, quanto mais partículas estiverem presentes no meio, maior a velocidade da reação.

Pela Figura 4.14, pode-se perceber que houve uma diminuição nos valores de polidispersidade para as três diferentes quantidades de SDS utilizadas, em relação à Figura 4.10. Isso mostra que quando há uma maior quantidade de TEMPO no meio reacional, as cadeias tendem a ficar com comprimentos finais mais semelhantes, ou seja, um aumento na concentração de controlador proporciona a formação de cadeias com comprimento mais uniforme. Assim como no caso anterior, empregando-se 5,00 g de SDS obtiveram-se menores valores de polidispersidade e quando se empregou 10,00 g de SDS, os valores de PDI foram os maiores. Dessa forma, o resultado observado na Figura 4.10 reforça a capacidade do TEMPO de penetrar no interior das partículas de polímero para exercer sua função de captura das cadeias em crescimento. Observa-se que quando se usa 5 mg de SDS, a PDI é sempre menor que 1.5.

A respeito das massas moleculares numéricas médias (\overline{Mn}), os resultados obtidos estão parecidos com aqueles da Figura 4.11, os quais se referem ao processo controlado com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,1:1,0. Porém, desta vez alcançou-se resultados ligeiramente menores que os anteriores. Esse comportamento já era esperado, pois com mais TEMPO no meio reacional, o tempo gasto pelas espécies alquociaminas dormentes é maior e, conseqüentemente, tem-se no final do processo cadeias de menor massa. A variação de surfactante no meio reacional novamente proporcionou a mesma ordem distribuição dos resultados.

As Figuras a seguir apresentam os resultados referentes ao efeito do TEMPO no meio reacional, passando a razão [controlador]/[iniciador] para 1,3/1,0

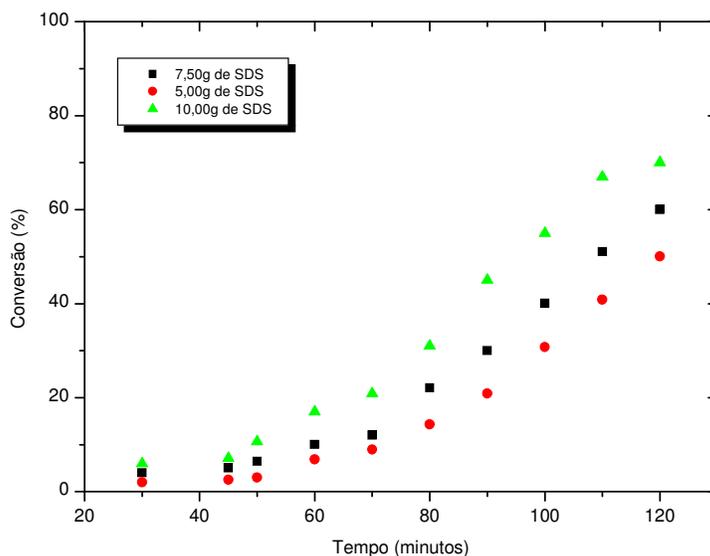


Figura 4.17: Gráfico das conversões. Corrida controlada feita a 120 °C, variando-se a quantidade de SDS e com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,3/1,0.

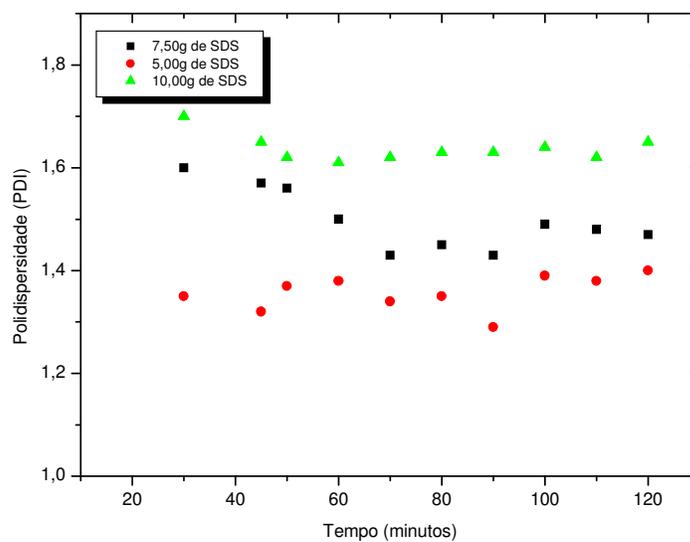


Figura 4.18: Gráfico das polidispersidades. Corrida controlada feita a 120 °C, variando-se a quantidade de SDS e com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,3/1,0.

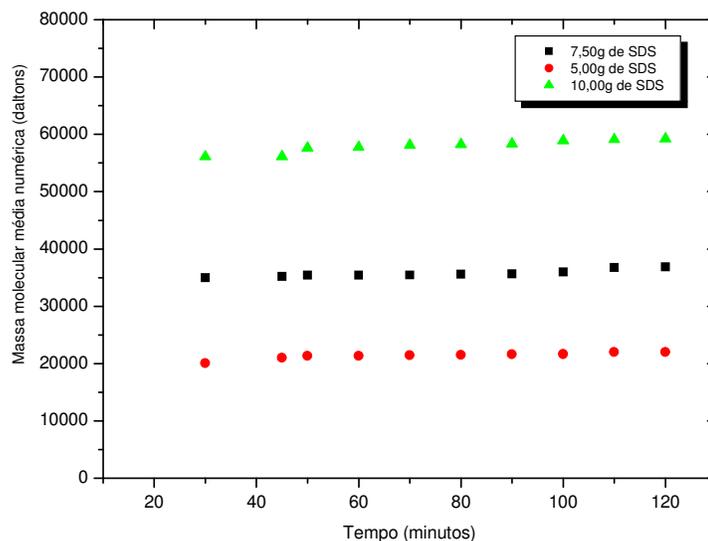


Figura 4.19: Gráfico das massas moleculares médias numéricas. Corrida controlada feita a 120 °C, variando-se a quantidade de SDS e com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,3/1,0.

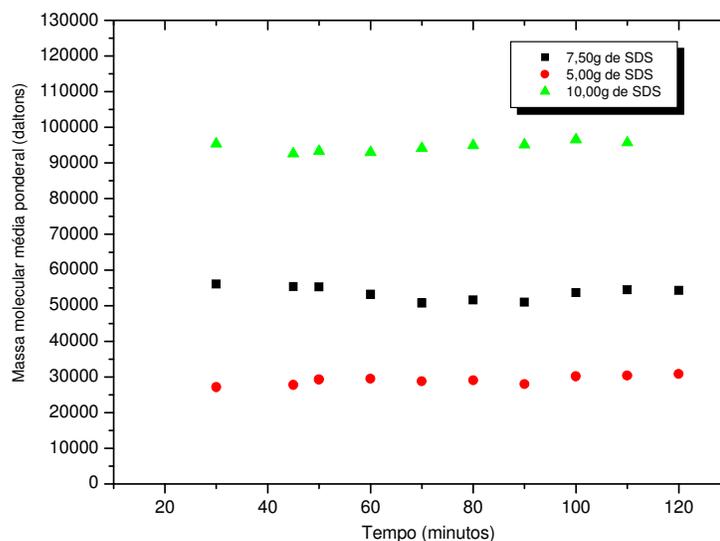


Figura 4.20: Gráfico das massas moleculares médias ponderais. Corrida controlada feita a 120 °C, variando-se a quantidade de SDS e com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,3/1,0.

A Figura 4.17 mostra que as conversões obtidas para essa condição experimental são também satisfatórias, pois se obteve após 120 minutos de reação valores superiores à 70 %. Porém, pelos mesmos motivos apresentados anteriormente, os resultados mostrados são ligeiramente menores do que aqueles em que a razão [TEMPO]/[iniciador] foi de 1,2:1,0. Novamente, a variação de SDS no meio reacional influenciou um pouco na conversão. Observa-se também para os valores de polidispersidade a mesma tendência de quando se aumentou a quantidade de controlador presente no meio reacional pela primeira vez, ou seja, os valores estão novamente um pouco menores em comparação à Figura 4.13. Quando se usou 10,00 g de surfactante (SDS), os valores de PDI foram, como desde o início desse estudo, os maiores, apesar das dificuldades experimentais encontradas ao se usar essa quantidade de SDS, dentre as quais se destaca pronunciadamente o excesso de espuma. Havendo um maior número de partículas de polímeros no meio reacional e tendo elas um diâmetro menor em comparação aos casos onde a quantidade de SDS adicionada foi menor, as cadeias crescem de maneira mais desordenada possivelmente pelo próprio excesso de partículas de polímero, as quais apresentam nesta situação geometrias mais diferenciadas entre si. Com 7,50 g de SDS, nota-se valores um pouco menores de PDI e com 5,00 g, seguindo a mesma tendência, resultados ainda menores.

Observa-se que nesta maior razão controlador/iniciador, todos os pontos experimentais de PDI obtidos quando se usa 5 mg de SDS e também praticamente todos os pontos experimentais de PDI quando se usa 7,5 mg de SDS apresentam valores menor que 1.5.

Com relação às massas moleculares, os resultados obtidos mostram que havendo uma dificuldade maior para se propagarem livremente, devido ao maior tempo durante o qual as cadeias ficam submetidas à dormência, as cadeias poliméricas finais tendem a atingir valores menores de comprimento e, conseqüentemente, de massa molecular. Os gráficos referentes às massas moleculares na Figura 4.5 mostram esse fato. Nota-se, também, nestes mesmos gráficos, que quando se usa 10,00 g de SDS, as massas moleculares são maiores, conseqüência direta do menor diâmetro das partículas presentes no meio, como discutido anteriormente.

4.2) Efeito da razão [controlador]/[iniciador]

A Figura 4.6 nos mostra as diferenças obtidas entre as conversões, polidispersidades e massas moleculares das diversas corridas experimentais realizadas, tendo 10,00 g de surfactante no meio reacional. As polimerizações controladas foram realizadas a 120 °C e as convencionais a 70 e 120 °C.

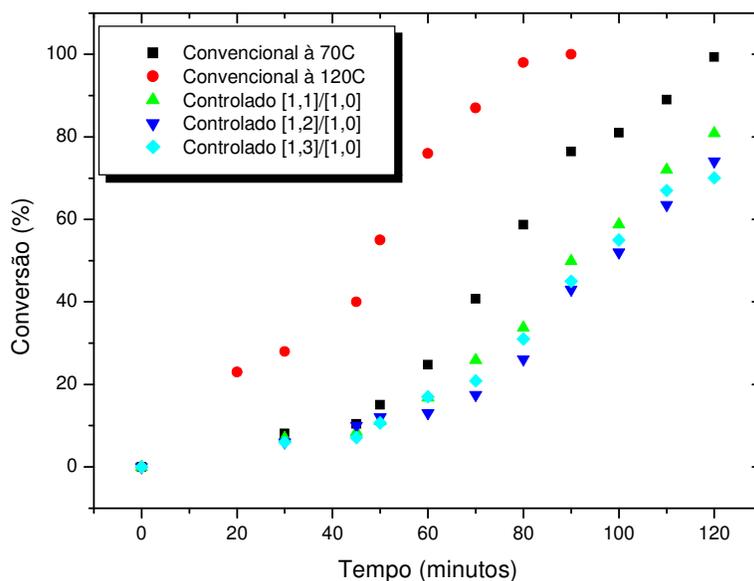


Figura 4.21: Gráfico das conversões para a corrida convencional e para as corridas controladas nas três diferentes razões [controlador]/[iniciador], temperatura de 120 °C e quantidade de SDS igual à 10,00 g.

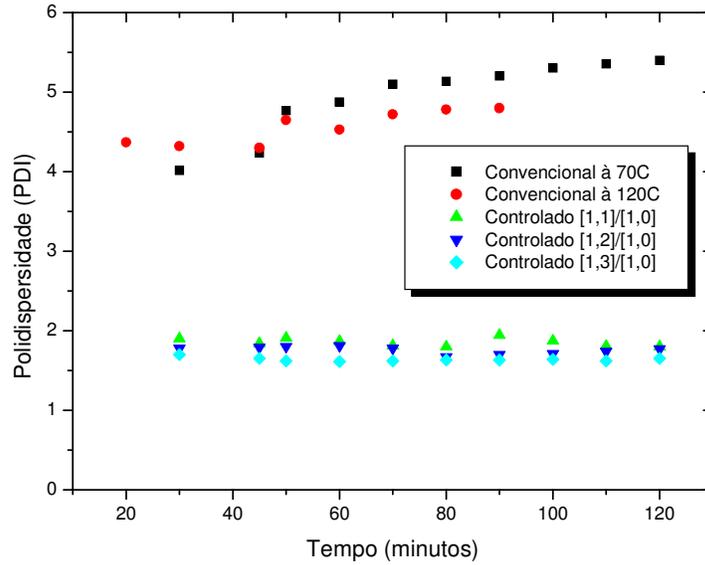


Figura 4.22: Gráfico das polidispersidades para a corrida convencional e para as corridas controladas nas três diferentes razões [controlador]/[iniciador], temperatura de 120 °C e quantidade de SDS igual à 10,00 g.

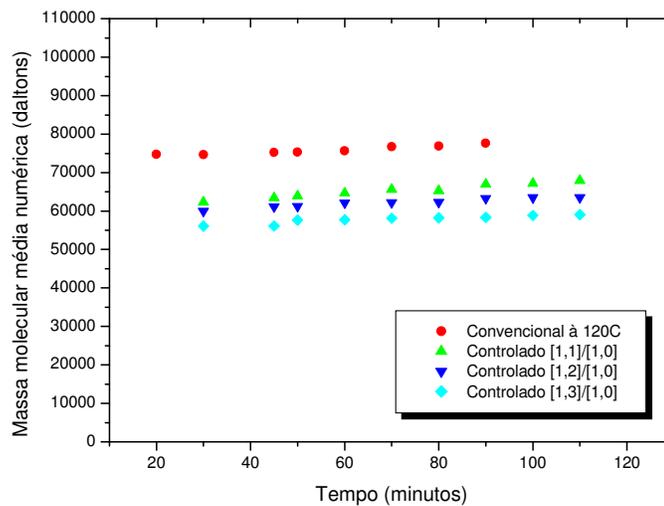


Figura 4.23: Gráfico das massas moleculares médias numéricas para a corrida convencional e para as corridas controladas nas três diferentes razões [controlador]/[iniciador], temperatura de 120 °C e quantidade de SDS igual à 10,00 g.

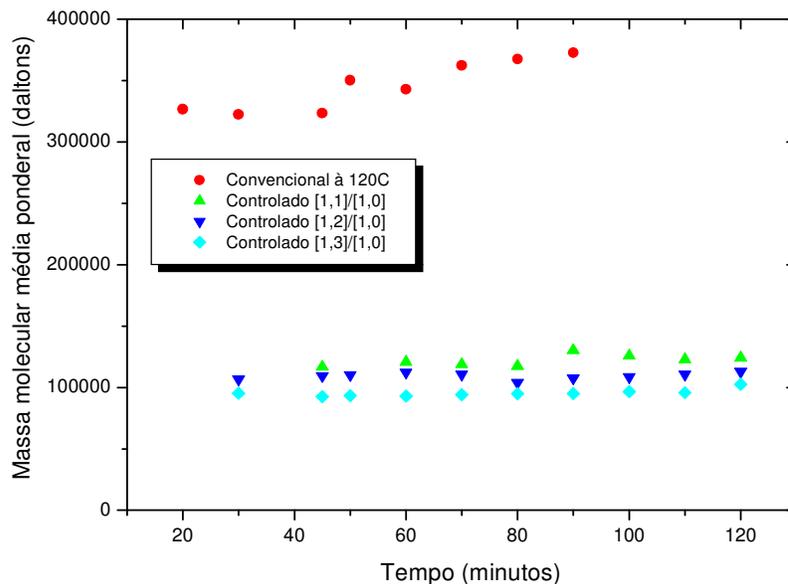


Figura 4.24: Gráfico das massas moleculares médias ponderais para a corrida convencional e para as corridas controladas nas três diferentes razões [controlador]/[iniciador], temperatura de 120 °C e quantidade de SDS igual à 10,00 g.

A Figura 4.21 permite visualizar que a corrida convencional a 120 °C forneceu as maiores conversões, como já era esperado, pois não há controlador para bloquear temporariamente as cadeias em crescimento e a temperatura usada foi bastante alta para a técnica convencional. Percebe-se que em 90 minutos o processo foi finalizado, alcançando uma conversão muito próxima a 100 %. O objetivo dessa corrida, no entanto, consistiu justamente na obtenção de resultados convencionais numa temperatura igual àquelas obtidas pela técnica controlada, o que nos permite fazer comparações diretas entre os dois métodos. A corrida convencional a 70 °C apresentou também alta velocidade de reação, mas inferior que a da corrida a 120 °C.

Em termos da técnica controlada, nota-se que quando existe uma maior concentração de TEMPO no meio reacional, a conversão torna-se mais lenta, devido a um bloqueio mais intenso das cadeias, as quais ficam impedidas de crescer por um período de tempo maior, apesar de não se notar uma diferença muito grande nas três curvas referentes

a essa técnica. Vale lembrar nesse ponto que a temperatura do processo provoca um aumento exponencial na conversão, conforme as leis da cinética de polimerização.

Pode-se notar também, que as polimerizações convencionais resultaram em polidispersidades bem maiores que as controladas, como já era de se esperar. Quando a temperatura usada foi de 70 °C, polidispersidades ligeiramente maiores foram obtidas comparadas aquelas obtidas para a temperatura de 120 °C. Esse resultado também está dentro do esperado, pois ao se elevar a temperatura as cadeias ficam menores e existe uma menor diferença entre o tamanho das mesmas. Os resultados obtidos usando a técnica controlada mostram que há uma redução substancial nos valores de polidispersidade. Quando uma maior concentração de TEMPO está presente no meio reacional, ou seja, quando a razão [controlador]/[iniciador] foi de [1,3]/[1,0], polidispersidades menores foram observadas. Entretanto, em nenhum dos casos, obteve-se PDI inferior a 1,5, característico da polimerização controlada, quando a quantidade de SDS for de 10 g. Além disso, como a Figura 4.23 referente à massa molecular numérica média mostra, não se obteve um crescimento linear, a partir da origem, das massas moleculares médias, requisito este também imprescindível para que o processo possa ser dito controlado. De qualquer modo, estes resultados preliminares mostram que é possível uma redução significativa das polidispersidades em processos em emulsão quando se usa o controlador TEMPO.

Ainda a respeito das massas moleculares numéricas médias, nota-se que a corrida convencional realizada a 120 °C apresenta valores bem mais altos em relação a todas as demais curvas presentes na Figura 4.23 (1,5 vezes). Esse fato está dentro do esperado, pois na polimerização convencional as cadeias crescem livremente atingindo tamanhos grandes e, por consequência, altas massas moleculares. Ao passarmos de 120 °C para 70 °C, tem-se um abrupto aumento nos valores das massas moleculares médias, pois ao elevar-se a temperatura, aumenta-se a taxa de radicais (R_i), bem como o número de cadeias se propagando (R^0) e, havendo mais cadeias no meio, o comprimento final das mesmas diminui. Dessa forma, sendo os valores referentes à corrida realizada a 70 °C muito altos, eles foram omitidos quando se tratando desse parâmetro, pois caso contrário seria necessário passarmos o eixo das ordenadas para escala logarítmica, o que dificultaria a visualização dos valores e confinaria os resultados obtidos para as corridas controladas

numa região muito inferior do gráfico, dificultando a observação da pequena diferença entre eles.

É importante observar também que o fato de não se ter uma redução acentuada da massa molecular quando se passa do processo convencional para o controlado é uma característica interessante. Muitas vezes, observa-se na literatura a produção de polímeros controlado, porém existe uma redução também muito acentuada da massa molecular do polímero.

A Figura 4.24 nos mostra, também, valores das massas moleculares médias ponderais, as quais seguem o mesmo raciocínio das anteriores, pois existe uma relação intrínseca entre elas e a polidispersidade, ou seja, ao dividirmos um certo valor de massa molecular ponderal média pelo seu respectivo valor de massa molecular numérica média, obtém-se a polidispersidade do mesmo.

As Figuras de 4.25 até 4.28 apresentam os resultados obtidos quando se usou 7,50 g de SDS.

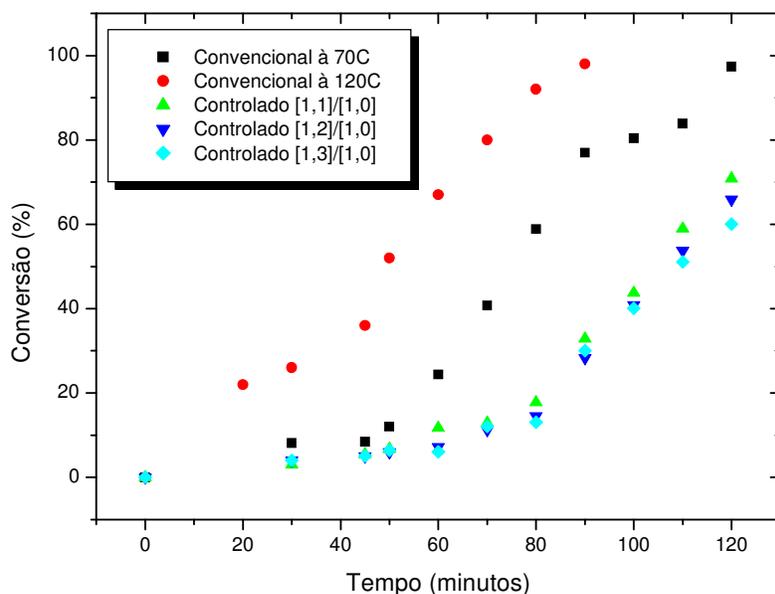


Figura 4.25: Gráfico das conversões para a corrida convencional e para as corridas controladas nas três diferentes razões [controlador]/[iniciador], temperatura de 120 °C e quantidade de SDS igual à 7,50 g.

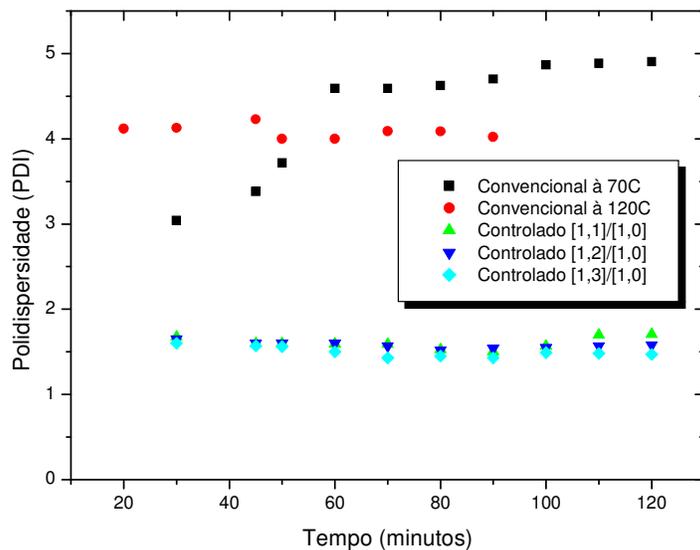


Figura 4.26: Gráfico das polidispersidades para a corrida convencional e para as corridas controladas nas três diferentes razões [controlador]/[iniciador], temperatura de 120 °C e quantidade de SDS igual à 7,50 g.

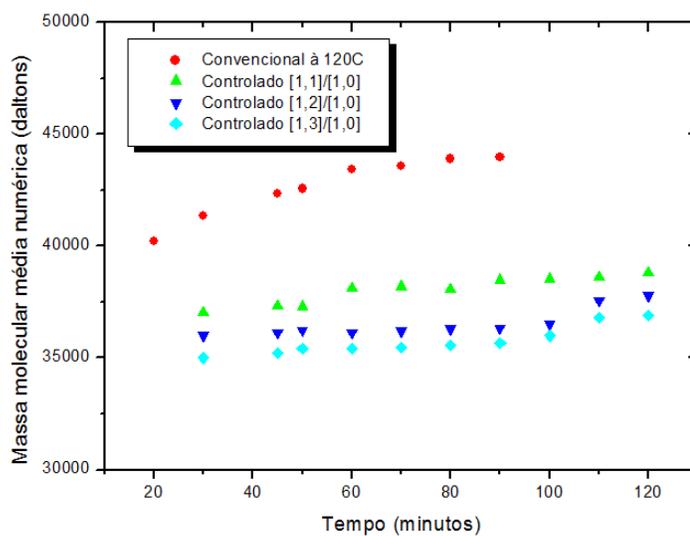


Figura 4.27: Gráfico das massas moleculares médias numéricas para a corrida convencional e para as corridas controladas nas três diferentes razões [controlador]/[iniciador], temperatura de 120 °C e quantidade de SDS igual à 7,50 g.

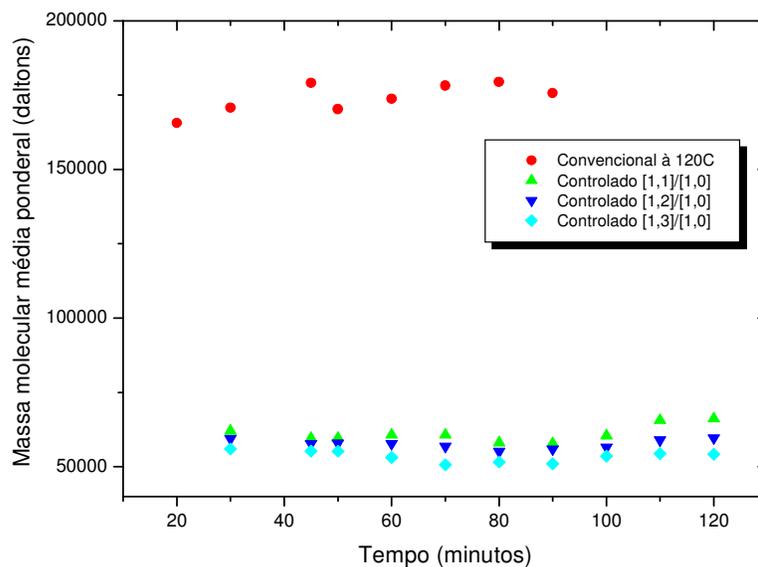


Figura 4.28: Gráfico das massas moleculares médias ponderais para a corrida convencional e para as corridas controladas nas três diferentes razões [controlador]/[iniciador], temperatura de 120 °C e quantidade de SDS igual à 7,50 g.

A Figura 4.25 mostra comportamento semelhante aos resultados apresentados na Figura 4.21. Uma observação importante é que, a Figura 4.21 exibe curvas que acompanham a sistemática de distribuição da Figura 4.25, mas em todos os casos nota-se valores mais baixos de conversão, ou seja, analisando cada corrida individualmente e comparando-a com aquela mesma mostrada na Figura 4.21, tem-se que agora as conversões diminuíram como um todo. Adicionalmente, numa polimerização em emulsão a velocidade da polimerização é função do número de partículas. Isto é particularmente verdade para os sistemas que se comportam de acordo com o caso II da teoria de polimerização em emulsão de Smith-Ewart e a polimerização de estireno se comporta desta forma numa larga faixa de condições operacionais. Dessa forma, com menos surfactante, se espera que uma conversão menor fosse atingida em um mesmo intervalo de tempo. O tempo total da reação é de cerca de 120 minutos para todos os casos (exceto para a corrida convencional a 120 °C, na qual 100 % de conversão foi alcançado em pouco menos de 90 minutos). Nas proximidades desse tempo, verifica-se que uma pequena quantidade de etanol adicionada já é capaz de

precipitar o polímero presente na amostra coletada, fazendo com que o látex se solidifique muito instantaneamente, principalmente quando se utiliza 10,00 g de surfactante.

Como no caso anterior (Figura 4.22), as polidispersidades também seguem o mesmo perfil de distribuição e, aproximadamente os mesmos valores. Em relação à técnica controlada, tem-se que alguns valores menores que 1,5 foram alcançados quando se usou a maior concentração de TEMPO no meio, mas como observado anteriormente, as massas moleculares médias não exibem perfis de crescimento linear a partir da origem.

Como pode ser visto na Figura 4.27, novamente a mesma ordem de distribuição das curvas foi encontrada, em relação às Figuras 4.11 e 4.15, o que vem a confirmá-la, pois tem-se aqui uma espécie de duplicata. O que chama a atenção nesse caso é que, de forma geral, os valores das massas moleculares numéricas médias estão menores que aquelas mostradas na Figura 4.11. Esse fato era esperado, pois a concentração de surfactante influi no número de micelas e no diâmetro das partículas poliméricas, pois quanto maior a concentração de SDS, maior é o número de micelas, conseqüentemente o número de partículas nucleadas também é maior e, como a massa total de polímero é a mesma, estas partículas serão menores. Esse fato coincide com a Figura 4.11, pois ela mostra que na corrida onde 10,00 g de surfactante foram empregados, as maiores massas moleculares numéricas médias (\bar{M}_n) foram obtidas, justamente pelo fato do diâmetro das partículas serem menor, já que mais surfactante estava presente no meio. Esse mesmo raciocínio nos leva a compreender o porquê das massas moleculares numéricas médias obtidas quando se usou 7,50 g de SDS serem menores que no caso anterior e, da mesma forma, espera-se que elas sejam maiores do que quando 5,00 g de SDS foram empregados.

As Figuras a seguir referem-se aos resultados obtidos com 5,00 g de SDS.

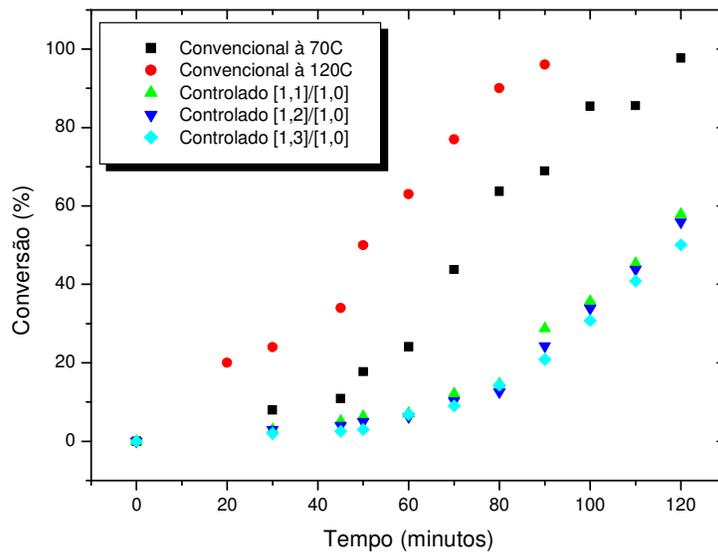


Figura 4.29: Gráfico das conversões para a corrida convencional e para as corridas controladas nas três diferentes razões [controlador]/[iniciador], temperatura de 120 °C e quantidade de SDS igual à 5,00 g.

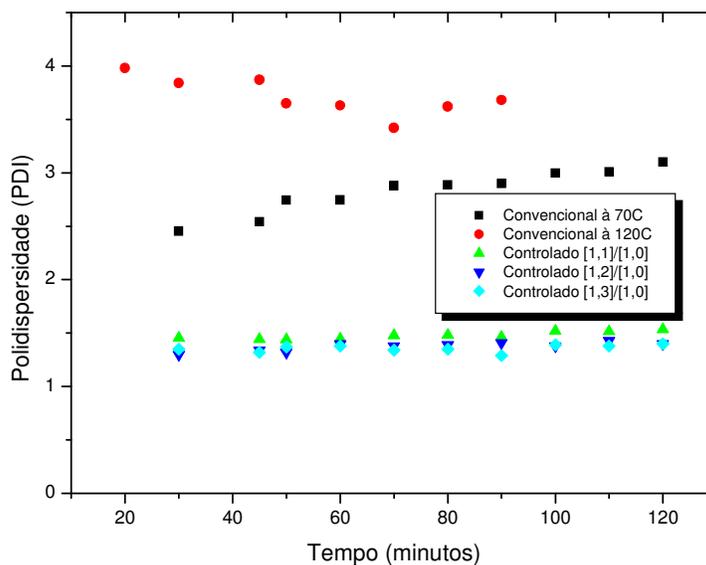


Figura 4.30: Gráfico das polidispersidades para a corrida convencional e para as corridas controladas nas três diferentes razões [controlador]/[iniciador], temperatura de 120 °C e quantidade de SDS igual à 5,00 g.

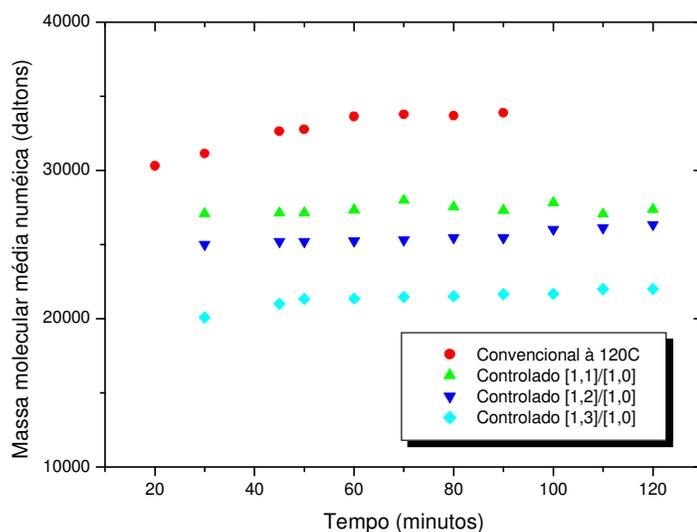


Figura 4.31: Gráfico das massas moleculares médias numéricas para a corrida convencional e para as corridas controladas nas três diferentes razões [controlador]/[iniciador], temperatura de 120 °C e quantidade de SDS igual à 5,00 g.

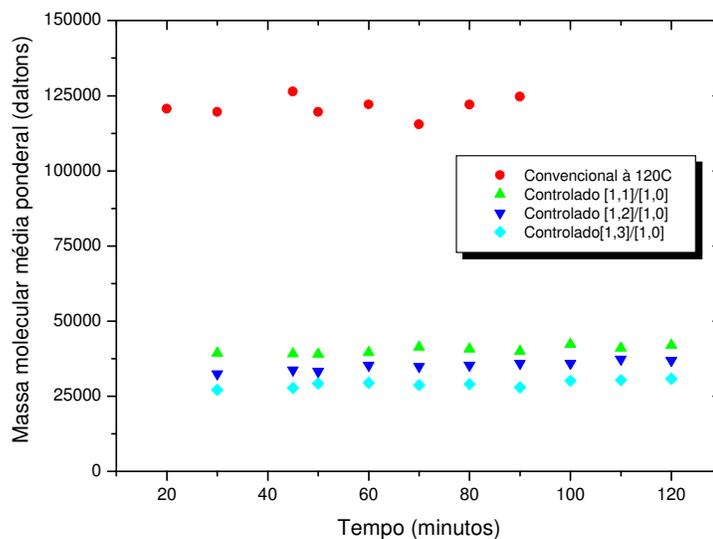


Figura 4.32: Gráfico das massas moleculares médias ponderais para a corrida convencional e para as corridas controladas nas três diferentes razões [controlador]/[iniciador], temperatura de 120 °C e quantidade de SDS igual à 5,00 g.

Pela Figura 4.29 pode-se perceber a mesma distribuição das curvas em relação à Figura 4.25 e por isso os gráficos não serão novamente comentados.

Após ter realizado os estudos anteriores, vale ressaltar o fato de que as variações na quantidade de surfactante somente foram possíveis porque em todos os casos a concentração desse composto presente no meio reacional foi mantida acima da Concentração Micelar Crítica (CMC).

A CMC é a concentração de surfactante mínima para que a película superficial formada pela parte hidrofóbica do mesmo e que tem por objetivo a redução conseqüente da tensão superficial do líquido em questão, não comporte mais moléculas por ter atingido seu grau ideal de saturação. Se mais surfactante for adicionado, a tensão superficial permanecerá constante e o excesso desse composto poderá, dependendo de sua natureza e quantidade, passar a constituir um precipitado. Este, por sua vez, somente será notado em caso de um sistema sem agitação e não causará danos à reação. Em caso de uma menor quantidade de surfactante no meio reacional, de tal modo que a CMC não seja atingida, lacunas serão verificadas na película comentada anteriormente e, conseqüentemente, distúrbios no que se refere à perfeita distinção entre as partes hidrofóbicas e hidrofílicas serão verificados em virtude dos movimentos micelares impulsionados pelas forças de repulsão eletrostática, verificadas nas zonas de encontro da parte hidrofóbica da micela com a água que preenche tais lacunas. A equação 4.1 abaixo permite visualizar como a tensão superficial varia linearmente conforme o aumento da concentração de surfactante, para os casos em que o meio reacional apresenta uma quantidade desse composto ainda inferior ao da CMC:

$$\gamma = -\Gamma RT \ln c \quad (4.1)$$

A Equação 4.1 é a chamada isoterma de adsorção de Gibbs, onde γ é a tensão superficial, Γ é a área transversal da molécula, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta em Kelvins e c é a concentração. A CMC é medida através da variação de propriedades físicas tais como tensão superficial, condutividade elétrica e outras, em função da concentração do mesmo. Graficamente, uma descontinuidade na curva obtida indica o valor da CMC. Porém, como nesse trabalho o surfactante empregado é o

SDS, cuja CMC é conhecida e pode ser facilmente encontrada na literatura, a qual é igual a 8,10 mmol/L. Sabendo-se que a massa molecular do SDS é de 288,38 g/mol e que sua densidade é igual a 1,01 g/mL, pode-se calcular a concentração desse surfactante presente no meio reacional em cada uma das situações. Tais valores podem ser vistos na Tabela 4.1 a seguir:

Tabela 4.1: Valores de concentração de surfactante no meio reacional conforme a quantidade adicionada desse composto.

Quantidade de SDS adicionada (g)	Concentração de SDS (mmol/L)
5,00	43,50
7,50	65,00
10,00	87,00

Conforme os valores da Tabela 4.1, pode-se perceber que em todas as situações estudadas, a quantidade de SDS adicionada foi suficientemente alta para que a concentração desse composto estivesse acima de 8,10 mmol/L, ou seja, acima de sua CMC. Esse fato é muito importante porque valida os estudos realizados, colocando-os dentro das condições experimentais passíveis de investigação por respeitar as teorias vigentes acerca da técnica de polimerização em emulsão. Polimerizações abaixo da CMC podem ser realizadas, mas exigem estudos de reações de polimerização em emulsão sem surfactante, os quais estão fora do escopo deste trabalho.

4.3) Resultados obtidos alterando-se a razão monômero/água

Os resultados aqui apresentados consistiram em estudar o efeito da razão monômero/água nas propriedades finais do polímero. Sabe-se, pela literatura (Farcet *et al.*, 2000), que variando-se essa razão, as características finais do produto obtido, em termos dos mesmos parâmetros avaliados até este presente momento, podem sofrer importantes alterações. Dessa forma, um estudo como esse, com o objetivo de aprofundar conhecimentos a respeito do processo LFRP aplicado à polimerização em emulsão, tema que foi deixado para trás pelos principais pesquisadores que lidam com o mesmo, por

acreditarem não ser possível o controle tão desejado das cadeias poliméricas sintetizadas (o que, de certa forma, intensificou os esforços de tais pesquisadores em torno da chamada polimerização em miniemulsão, a qual tem fornecido polimerizações mais bem controladas), não poderia deixar de fazer menção a essa alteração importante das condições experimentais. Tal alteração pode afetar o pH do meio, fator relevante quando se lida com polimerização em emulsão, pois pequenas alterações no pH ocasionam grandes mudanças nas características finais do polímero. Tendo em vista essa realidade, comumente adiciona-se uma solução tampão ao meio, a fim de manter o pH constante e em torno de 7,0. Nos experimentos apresentados anteriormente (Capítulo 4, item 4.2), o pH foi medido em intervalos de tempo (a cada 20 minutos, aproximadamente) e percebeu-se que não havia necessidade de adicionar uma solução tampão, uma vez que o pH da solução estava dentro do esperado (em torno de 7,0). Portanto, a alteração da razão monômero/água não levou alteração significativa no valor do pH da emulsão, conforme mostrado na Tabela 4.2. O conjunto desses estudos realizados acerca desse tema constitui uma inovação relacionada à LFRP e constataram que, dependendo das condições experimentais em que se trabalha, a polimerização em emulsão pode ser sim controlada mediante o uso do TEMPO conforme toda a teoria existente acerca da LFRP. Alguns autores se aproximaram desse controle, outros até o atingiram, mas sempre se questionou a viabilidade dessa aplicação devido às dificuldades experimentais impostas. A polimerização em emulsão é um processo amplamente utilizado pela indústria e que, frente à polimerização em miniemulsão, apresenta a vantagem de necessitar de uma operação unitária a menos, já que na outra é preciso o uso de um homogeneizador para que se formem as gotículas, antes de introduzir o monômero ao reator. A Tabela 4.2 abaixo mostra as medidas dos pH(s) feitas ao longo dos experimentos realizados nesta etapa da pesquisa.

Tabela 4.2: Variação do pH conforme as razões monômero/água.

Tempo (minutos)	pH (Razão = 0,33)	pH (Razão = 0,55)	pH (Razão = 0,75)
30	6,94	6,97	6,98
45	6,94	6,97	6,98
50	6,94	6,97	6,98
60	6,94	6,97	6,98

70	6,94	6,98	6,98
80	6,95	6,97	6,97
90	6,95	6,97	6,98
100	6,95	6,98	6,98
110	6,95	6,97	6,98
120	6,95	6,97	6,99

A Tabela 4.2 nos mostra que uma pequena variação no pH do sistema ocorria a cada intervalo de tempo determinado e que, sendo assim, o sistema reacional se encontrava praticamente neutro, já que a diferença entre o pH 7,0 e os valores obtidos experimentalmente sempre foi menor que 0,1. Dessa forma, não foi necessária a introdução de um agente tampão. A condição experimental adotada como ponto de partida para esse estudo foi: 10,00 g de SDS, processo controlado com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,3:1,0 e temperatura de 120 °C. Essa escolha foi feita tendo em vista que 10,00 g de SDS correspondem à quantidade fornecida pelo procedimento padrão, antes que qualquer alteração no meio reacional fosse feita (ver o trabalho de Contant, 2007). Inicialmente, todas as corridas experimentais envolviam uma razão monômero/água de 0,55 (220 mL de estireno dividido por 400 mL de água).

As alterações feitas foram tais que três corridas experimentais foram feitas nas condições anteriores, mas com razão monômero/água de 0,33, em seguida 0,70 e depois 0,75. A quantidade de água foi mantida fixa e alterou-se a quantidade do estireno (fase orgânica). As Figuras de 4.33 até 4.36 mostram os resultados obtidos utilizando a razão monômero/água de 0,33, 0,55, 0,70 e 0,75.

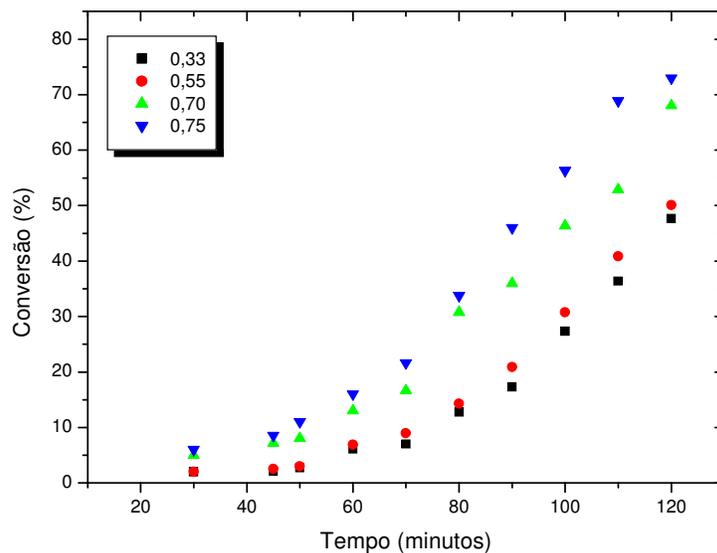


Figura 4.33: Conversões obtidas conforme a quantidade de monômero foi aumentada no meio reacional. Corridas controladas com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,3. A temperatura usada foi de 120 °C e a quantidade de SDS usada foi de 10,00 g.

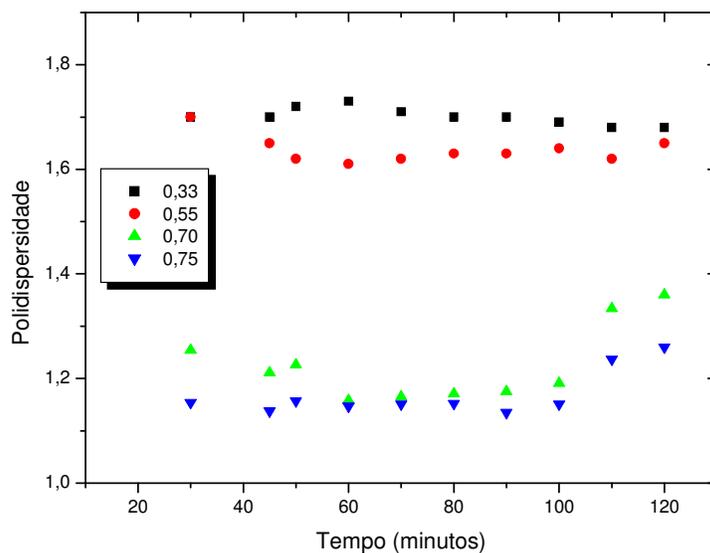


Figura 4.34: Polidispersidades obtidas conforme a quantidade de monômero foi aumentada no meio reacional. Corridas controladas com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,3. A temperatura usada foi de 120 °C e a quantidade de SDS usada foi de 10,00 g.

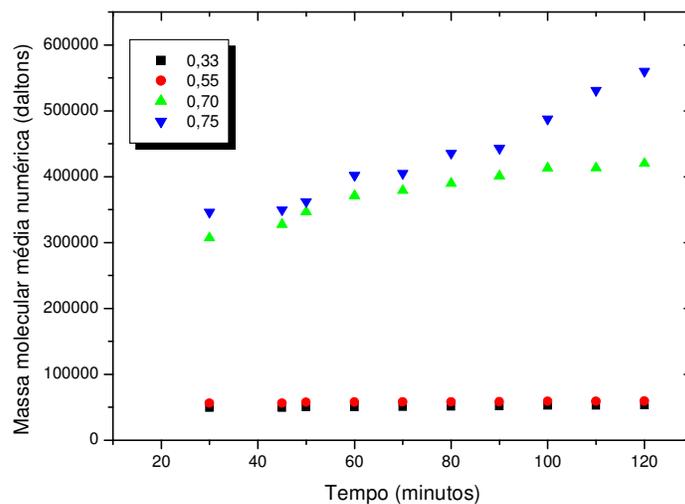


Figura 4.35: Massas moleculares médias numéricas obtidas conforme a quantidade de monômero foi aumentada no meio reacional. Corridas controladas com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,3. A temperatura usada foi de 120 °C e a quantidade de SDS usada foi de 10,00 g.

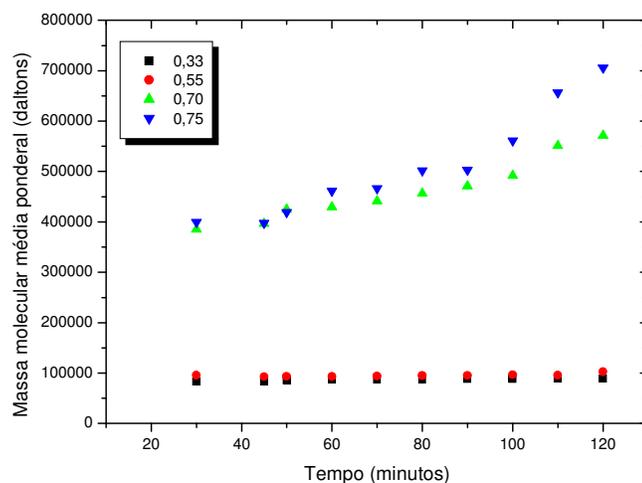


Figura 4.36: Massas moleculares médias ponderais obtidas conforme a quantidade de monômero foi aumentada no meio reacional. Corridas controladas com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,3. A temperatura usada foi de 120 °C e a quantidade de SDS usada foi de 10,00 g.

Conforme pode ser visto pela Figura 4.33, quando se usou mais monômero a conversão aumentou, o que indica uma certa influência dessa relação em se tratando desse parâmetro. Na verdade, sabe-se que a conversão é função do número de partículas nucleadas, ou seja, a quantidade de SDS é um dos fatores determinantes para uma alta conversão. Porém, além desse fator, uma maior oferta de estireno no meio reacional também contribuiu em acelerar a reação de polimerização, pois se elevando a concentração dos reagentes, a tendência esperada era deslocar o equilíbrio da reação de polimerização no sentido da formação dos produtos. O procedimento original já trazia a quantidade de estireno pré-determinada, mas sabe-se da teoria acerca da polimerização em emulsão, que é permitido o uso de 30 % de monômero até 100 % desse composto, em relação à água (em mL).

Quando a razão de 0,75 foi aplicada, um processo com polidispersidades inferiores à 1,25 foi verificado, restando agora uma análise mais minuciosa em termos de crescimento das massas moleculares para, então, ter certeza que houve o procurado controle do processo de polimerização. A Figura 4.34 apresenta uma informação bastante evidente e importante, pois quando a razão monômero/água aumenta acima de 0,55, atingindo pelo menos 0,70, há uma diminuição abrupta dos valores das polidispersidades em termos gerais e, ao aumentar a razão monômero/água de 0,70 para 0,75, tais valores diminuem mais um pouco.

A Figura 4.35 nos permite notar uma tendência um pouco mais acentuada no que se refere ao crescimento linear, para os experimentos referentes às razões 0,70 e 0,75. Ainda que se obtenha valores altos em 30 minutos de reação, o que não era esperado, nota-se uma ligeira concordância com a teoria. É como se a condição ideal estivesse bastante próxima ou, talvez, caso houvesse pontos mais próximos da origem, pudesse ser possível com maior facilidade a visualização do crescimento a partir da origem. Os pontos surgem somente aos 30 minutos de reação devido à pequena quantidade de material sintetizado nos momentos anteriores a esse tempo. Um dado também relevante apresentado na Figura 4.35 é que os valores das massas moleculares para as razões 0,70 e 0,75 estão bem mais altos que para as duas outras razões monômero/água. Sabe-se, a partir dos conceitos teóricos dessa técnica de polimerização, que o meio reacional da polimerização em emulsão é a partícula de polímero, dentro da qual a relação entre a quantidade de monômero e polímero se mantém constante ao longo de toda a reação. Este valor é dado pela solubilidade do polímero no

monômero. Portanto, a concentração de monômero no meio reacional é constante e só se reduz muito no final da reação, quando todas as gotas de monômero desapareceram.

Finalizando, pode-se concluir que maiores concentrações de monômero apresentaram resultados importantes, pois polidispersidades menores que 1,5 foram obtidas, apesar das massas moleculares serem grandes. Além disso, a velocidade da reação continuou alta.

4.4) Resultados pela Análise Diferencial Exploratória (DSC), pelo Mastersizer e pela Microscopia Óptica

Com o objetivo de se fazer uma análise do comportamento térmico do material obtido, realizou-se análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) nos polímeros obtidos com as corridas apresentadas na figura 4.9. Pelo fato dos resultados obtidos usando-se essa técnica não diferirem muito entre si, serão apresentados somente aqueles referentes às três amostras de maior conversão quando a razão monômero/água foi de 0,55; 0,70 e 0,75, a razão [controlador]/[iniciador] foi de 1,3:1,0 e a temperatura de 120°C. Tais resultados podem ser vistos nas Figuras de 4.37 até 4.39.

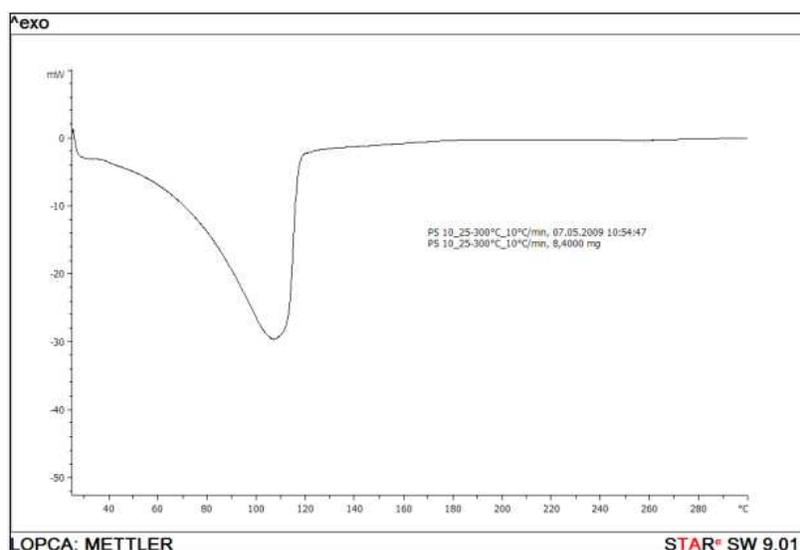


Figura 4.37: Resultado do DSC obtido para a amostra de maior conversão quando a razão monômero/água usada foi de 0,55.

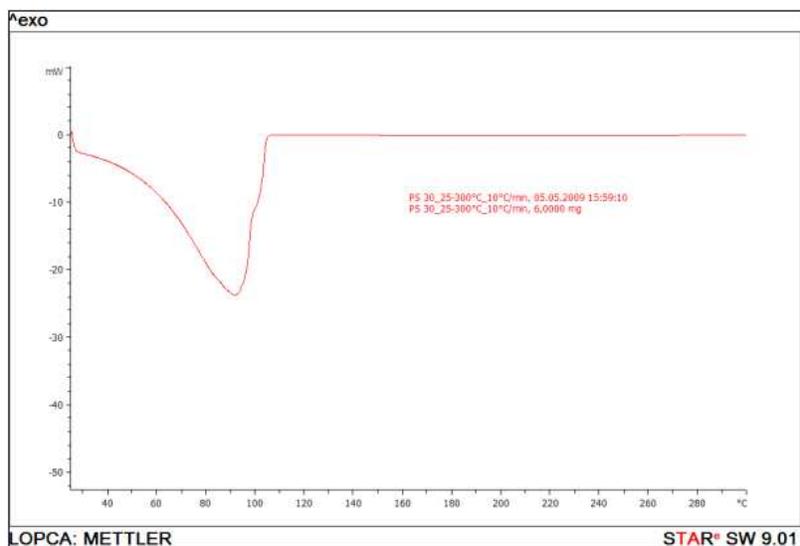


Figura 4.38: Resultado do DSC obtido para a amostra de maior conversão quando a razão monômero/água usada foi de 0,70.

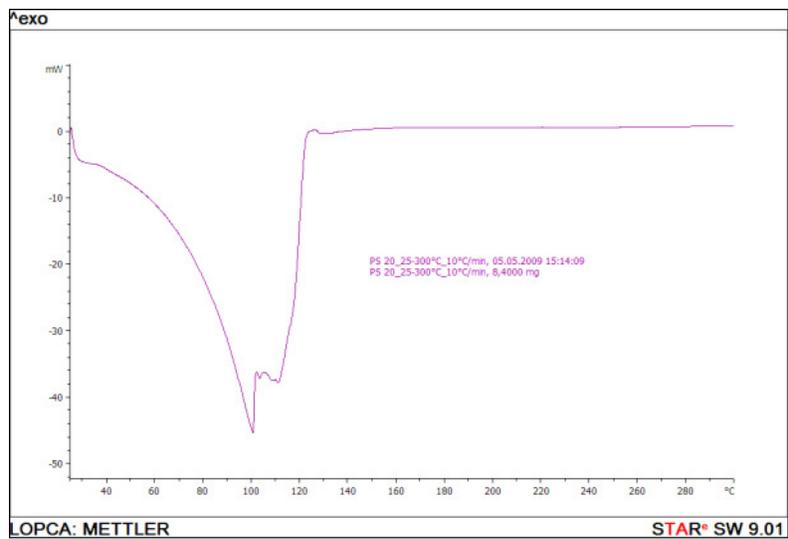


Figura 4.39: Resultado do DSC obtido para a amostra de maior conversão quando a razão monômero/água usada foi de 0,75.

Para se analisar as figuras 4.37, 4.38 e 4.39 faz-se necessário uma compreensão mais abrangente da técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura ou Exploratória (DSC), para que possamos entender que tipo de informação pode ser tirada das mesmas.

O grau de cristalinidade de um polímero é medido por DSC dividindo-se a entalpia de fusão da amostra ($\Delta H_{\text{amostra}}$) pela entalpia de fusão do mesmo polímero (ΔH_c), em sua

forma mais possível, a qual será considerada a 100% cristalina. Essas entalpias são fornecidas pelo próprio instrumento.

$$\phi = \Delta H_{\text{amostra}} / \Delta H_c \quad (4.2)$$

Quando um polímero é cristalizado a partir do fundido, na ausência de forças externas, não há orientação preferencial das moléculas e dos cristalitos. Se, no entanto, a amostra for submetida a forças de estiramento, as moléculas e os cristalitos assumirão posições paralelas à direção da força aplicada. A resistência à tração nessa direção será maior do que em qualquer outra, podendo tornar-se até 25 vezes maior, e será mais fraca na direção normal. Essa anisotropia é usada em numerosas aplicações em engenharia. Muitos polímeros semicristalinos, na forma de fibras e filmes, são orientados. Eles podem ser bixialmente orientados em duas direções perpendiculares. O processo de estiramento é usualmente aplicado abaixo da T_m , mas acima de T_g . No estiramento de uma fibra, esta não se torna gradual e homogênea mais fina, mas somente sua parte central forma um pescoço que aumenta de comprimento com o estiramento mantendo seu diâmetro constante da mesma forma que o restante da amostra. Assim, a razão entre os diâmetros do pescoço e do restante da fibra permanece constante. A razão entre os comprimentos da amostra estirada e da amostra original (razão de estiramento) situa-se na faixa de 4 ou 5 para muitos polímeros comerciais (Akcelrud, 2007).

Resumidamente, pode-se dizer que a DSC é uma técnica que mede a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência termicamente inerte, numa determinada faixa de temperatura, ou o fluxo de calor entre amostra e referência, de modo a manter as substâncias em condições isotérmicas, enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura. Os princípios de tal técnica baseiam-se no monitoramento de eventos que envolvem troca de calor: eventos endotérmicos e exotérmicos.

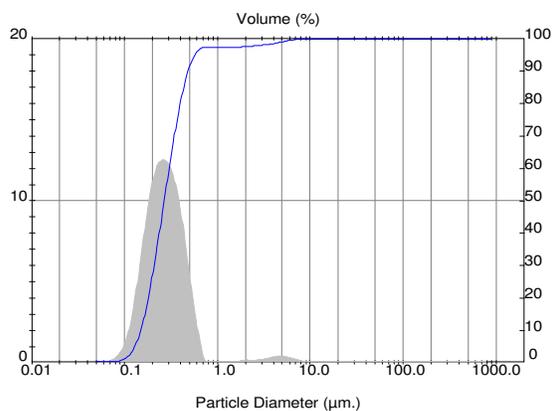
A temperatura de transição vítrea (T_g) é um parâmetro que pode ser obtido por DSC e ela corresponde à temperatura quando se inicia o movimento segmental as cadeias e está intimamente relacionada com a parte amorfa do polímero. Outras características importantes da T_g é que ela não corresponde a uma transição de fases e sim a uma transição

do tipo relaxação. Além disso, ela não envolve variação de entalpia da amostra, apenas de C_p .

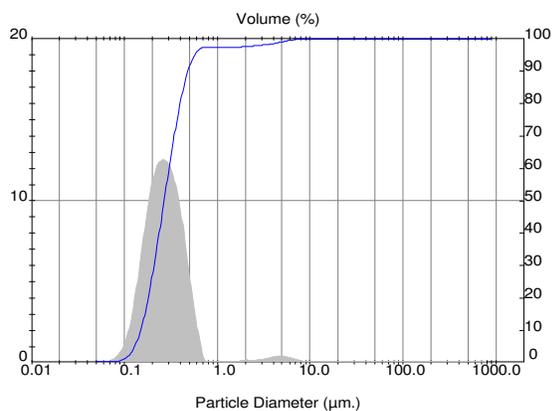
Tendo-se em mente os comentários feitos acerca da técnica DSC, tem-se que as figuras 4.37, 4.38 e 4.39, referentes às amostras de máxima conversão quando se variou a razão monômero/água em 0,55; 0,70 e 0,75, respectivamente, não se diferem muito entre si, ou seja, a temperatura de transição vítrea do poliestireno sempre ocorre em torno de 110°C, o que é considerado dentro do esperado (105°C, conforme literatura). É importante lembrar o fato de que, por mais tempo que as amostras ficaram na estufa, sempre elas continuaram com um aspecto ligeiramente gelatinoso, diferentemente do poliestireno seco e em forma de pó, o qual comumente se obtém quando se usa outros métodos de polimerização ao invés da polimerização em emulsão, na qual o processo de secagem completa do produto final é mais difícil. Porém, pode-se afirmar facilmente que, em termos de comportamento térmico, não houve nenhuma diferença significativa entre o poliestireno produzido nesse trabalho e aquele já usado comumente no mercado. Essa análise teve, portanto, a finalidade de comprovar sua síntese e afirmar que, por essa rota sintética adotada, não há interferência em termos calorimétricos sobre o produto final.

Um outro resultado bastante importante quando se lida com a polimerização em emulsão é a distribuição do tamanho médio das partículas. Essa análise foi realizada usando-se o aparelho Mastersizer. Para cada corrida realizada, a amostra de conversão intermediária e a amostra de máxima conversão foram utilizadas (em termos da razão monômero/água, somente a corrida original, cuja razão era de 0,55 foi usada nessa análise). Sendo assim, cada corrida gerou dois resultados dessa técnica, a fim de se ter uma idéia aproximada da evolução desse parâmetro ao longo do processo. Tendo em vista esses números, é fácil perceber que um conjunto de três corridas, todas dentro de uma mesma condição experimental onde somente a quantidade de surfactante foi sendo alterada, rendeu seis resultados a partir da mesma. Por questões de brevidade textual, a fim de não deixar esse item demasiadamente repetitivo em termos de exposição de resultados, somente as figuras referentes às corridas convencionais a 120 °C e controlada com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,1/1,0 serão expostas. Os resultados que informam o diâmetro médio das partículas serão também omitidos, com exceção daquelas de máxima

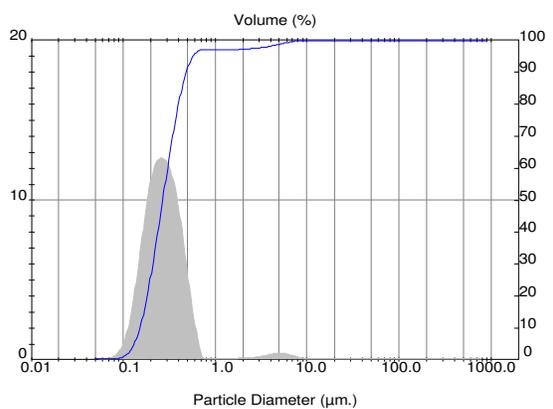
conversão quando se usou 10,00 g de surfactante para as duas corridas mencionadas anteriormente. A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos por meio dessa análise.



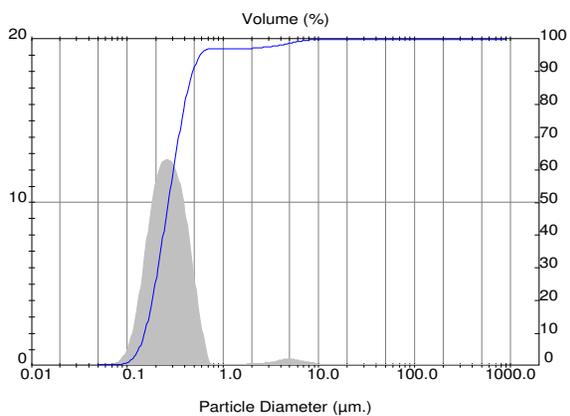
(a)



(b)



(c)



(d)

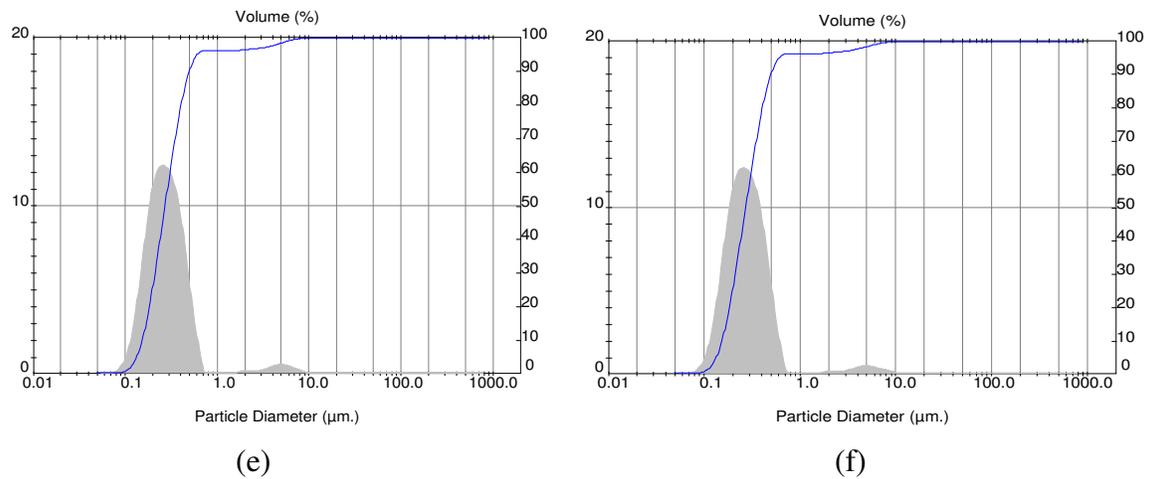
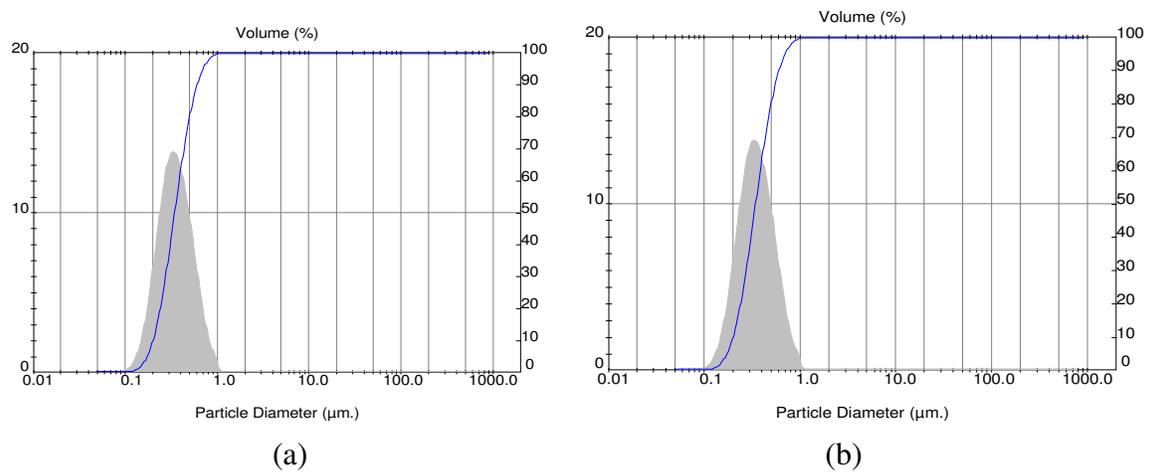


Figura 4.40: Distribuição do diâmetro médio das partículas para a corrida convencional a 120 °C, nas seguintes condições: (a) amostra de conversão intermediária usando 10,00 g de SDS; (b) amostra de máxima conversão usando 10,00 g de SDS; (c) amostra de conversão intermediária usando-se 7,50g de SDS; (d) amostra de máxima conversão usando 7,50 g de SDS; (e) amostra de conversão intermediária usando 5,00 g de SDS; (f) amostra de conversão máxima usando 5,00 g de SDS.



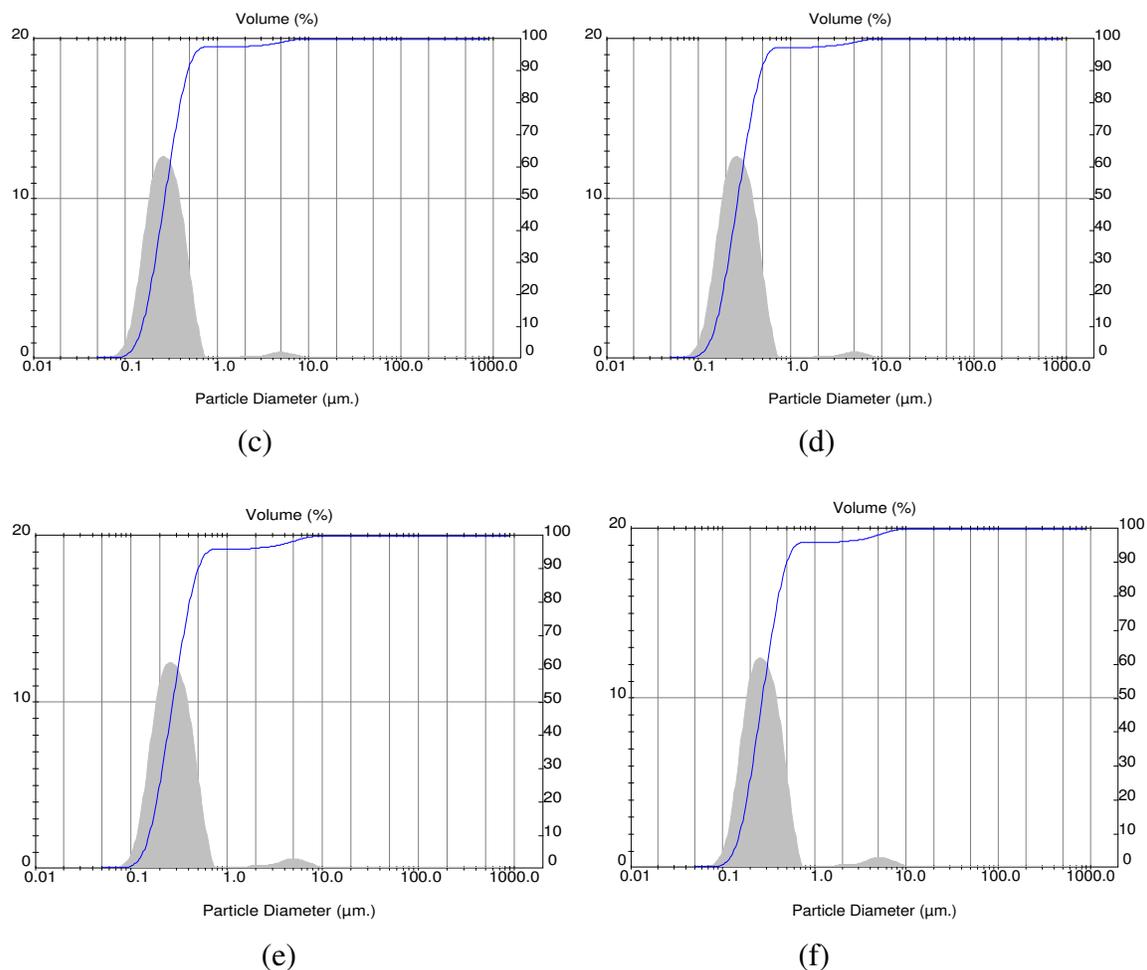


Figura 4.41: Distribuição do diâmetro médio das partículas para a corrida controlado com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,1/1,0, nas seguintes condições: (a) amostra de conversão intermediária usando 10,00 g de SDS; (b) amostra de máxima conversão usando 10,00 g de SDS; (c) amostra de conversão intermediária usando 7,50 g de SDS; (d) amostra de máxima conversão usando 7,50 g de SDS; (e) amostra de conversão intermediária usando 5,00 g de SDS; (f) amostra de conversão máxima usando 5,00 g de SDS. Temperatura de 120 °C.

A Figura 4.42 traz as tabelas contendo os valores numéricos para o diâmetro médio das partículas, para as amostras de máxima conversão usando 10,00 g de SDS para a corrida convencional a 120 °C e para a controlada com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,1/1,0. Elas servem para exemplificar a maneira como o Mastersizer usado fornece esse tipo de resultado.

Result: Analysis Table

ID: Amostra 1 - Rep.2		Run No: 24		Measured: 3/7/09 09:37	
File: 030709		Rec. No: 35		Analysed: 3/7/09 09:37	
Path: C:\USUARIOS\EDUARD-1\		Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Obs': 14.4 %	
Modifications: None		Residual: 6.400 %			
Conc. = 0.0026 %Vol		Density = 1.120 g/cm ³		S.S.A.= 21.9965 m ² /g	
DistributionVolume		D[4, 3] = 0.39 um		D[3, 2] = 0.24 um	
D(v, 0.1) = 0.15 um		D(v, 0.5) = 0.27 um		D(v, 0.9) = 0.48 um	
Span = 1.245E+00		Uniformity = 7.584E-01			
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	97.11	9.00	100.00
0.06	0.02	0.78	97.37	10.48	100.00
0.07	0.08	0.91	97.37	12.21	100.00
0.08	0.26	1.06	97.37	14.22	100.00
0.09	0.72	1.24	97.37	16.57	100.00
0.11	1.84	1.44	97.37	19.31	100.00
0.13	4.28	1.68	97.40	22.49	100.00
0.15	8.89	1.95	97.54	26.20	100.00
0.17	16.22	2.28	97.71	30.53	100.00
0.20	26.17	2.65	97.87	35.56	100.00
0.23	37.90	3.09	98.05	41.43	100.00
0.27	50.37	3.60	98.29	48.27	100.00
0.31	62.69	4.19	98.62	56.23	100.00
0.36	74.15	4.88	99.02	65.51	100.00
0.42	83.86	5.69	99.40	76.32	100.00
0.49	90.95	6.63	99.69	88.91	100.00
0.58	95.21	7.72	99.89	103.58	100.00

(a)

Result: Analysis Table

ID: Amostra 3 - Rep.2		Run No: 11		Measured: 3/7/09 10:17	
File: 030709		Rec. No: 77		Analysed: 3/7/09 10:17	
Path: C:\USUARIOS\EDUARD-1\		Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14	
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Obs': 15.4 %	
Modifications: None		Residual: 6.110 %			
Conc. = 0.0026 %Vol		Density = 1.120 g/cm ³		S.S.A.= 16.9392 m ² /g	
DistributionVolume		D[4, 3] = 0.38 um		D[3, 2] = 0.32 um	
D(v, 0.1) = 0.20 um		D(v, 0.5) = 0.34 um		D(v, 0.9) = 0.60 um	
Span = 1.171E+00		Uniformity = 3.641E-01			
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	93.80	9.00	100.00
0.06	0.00	0.78	97.35	10.48	100.00
0.07	0.00	0.91	99.17	12.21	100.00
0.08	0.01	1.06	100.00	14.22	100.00
0.09	0.06	1.24	100.00	16.57	100.00
0.11	0.20	1.44	100.00	19.31	100.00
0.13	0.65	1.68	100.00	22.49	100.00
0.15	1.84	1.95	100.00	26.20	100.00
0.17	4.48	2.28	100.00	30.53	100.00
0.20	9.38	2.65	100.00	35.56	100.00
0.23	17.20	3.09	100.00	41.43	100.00
0.27	28.05	3.60	100.00	48.27	100.00
0.31	41.15	4.19	100.00	56.23	100.00
0.36	54.98	4.88	100.00	65.51	100.00
0.42	67.97	5.69	100.00	76.32	100.00
0.49	79.15	6.63	100.00	88.91	100.00
0.58	87.86	7.72	100.00	103.58	100.00

(b)

Figura 4.42: (a) valores para a corrida convencional à 120°C e (b) valores para a corrida controlada com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,1/1,0.

A Tabela 4.3, logo a seguir, apresenta os resultados do diâmetro médio das partículas para os experimentos realizados.

Tabela 4.3: Resultados do diâmetro médio das partículas (D[4,3]) para cada uma dessas doze corridas realizadas. O índice 1 sobre a primeira técnica controlada refere-se à corrida com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,1:1,0. O índice 2 sobre a segunda técnica controlada refere-se à corrida com razão [controlador]/[iniciador] igual à 1,2:1,0 e assim por diante.

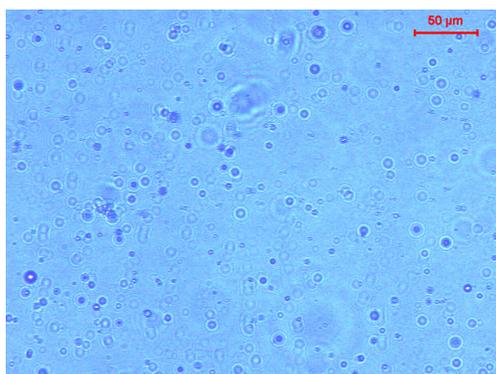
Conversão / Técnica Convencional	D[4,3] (µm)	Conversão / Técnica Controlada¹	D[4,3] (µm)	Conversão / Técnica Controlada²	D[4,3] (µm)	Conversão / Técnica Controlada³	D[4,3] (µm)
intermediária 10,00g de SDS	0,39	intermediária 10,00g de SDS	0,38	intermediária 10,00g de SDS	0,39	intermediária 10,00g de SDS	0,38
máxima 10,00g de SDS	0,39	máxima 10,00g de SDS	0,38	máxima 10,00g de SDS	0,39	máxima 10,00g de SDS	0,38
intermediária 7,50g de SDS	0,41	intermediária 7,50g de SDS	0,40	intermediária 7,50g de SDS	0,40	intermediária 7,50g de SDS	0,40
máxima 7,50g de SDS	0,42	máxima 7,50g de SDS	0,40	máxima 7,50g de SDS	0,41	máxima 7,50g de SDS	0,41
intermediária 5,00g de SDS	0,45	intermediária 5,00g de SDS	0,47	intermediária 5,00g de SDS	0,49	intermediária 5,00g de SDS	0,48
máxima 5,00g de SDS	0,46	máxima 5,00g de SDS	0,48	máxima 5,00g de SDS	0,50	máxima 5,00g de SDS	0,52

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.3, pode-se perceber que havendo mais surfactante no meio reacional obtém-se um número maior de partículas, porém elas apresentam menores diâmetros, como já era de se esperar. Na medida em que a reação se processa, o diâmetro médio das partículas tende a continuar praticamente constante, o que também já era de se esperar. Com relação à técnica controlada, tem-se que não houve diferenças significativas entre os diâmetros médios das partículas. A adição de um pouco a mais de controlador no meio reacional não afeta os diâmetros médios das partículas, pois um tempo ligeiramente maior no estado de dormência das espécies alquociaminas não deveria afetar o diâmetro das partículas de polímero, pois a reação de polimerização se dá em seus interiores. Assim sendo, a forma e o tamanho das mesmas são mais influenciados por fatores tais como presença de gás no meio reacional, agitação, quantidade de

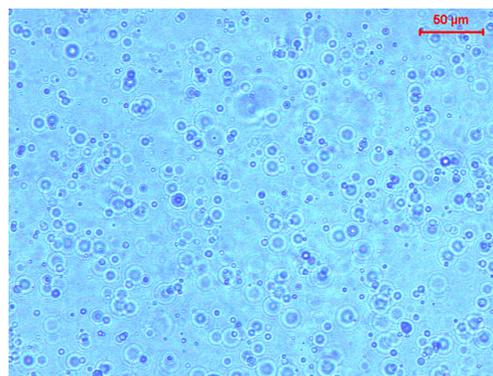
surfactante, do que pelos fenômenos que se passam dentro delas. Porém, nota-se facilmente uma redução em seus valores conforme uma maior quantidade de SDS está presente no meio reacional, semelhante ao que ocorreu para as polimerizações não controladas. Com 10,00 g desse composto tem-se um maior número de micelas sendo que as mesmas apresentam menor diâmetro médio.

É muito importante frisar nesse ponto, que de forma geral, os doze gráficos mostrados nas Figuras 4.40 e 4.41, exibem uma distribuição relativamente larga dos diâmetros médios encontrados, o que nos prova que existe uma faixa grande de tamanhos para cada amostra. Esse fato torna difícil uma interpretação precisa, no que se refere à relação entre estes tais tamanhos das partículas e a possível aglutinação entre elas.

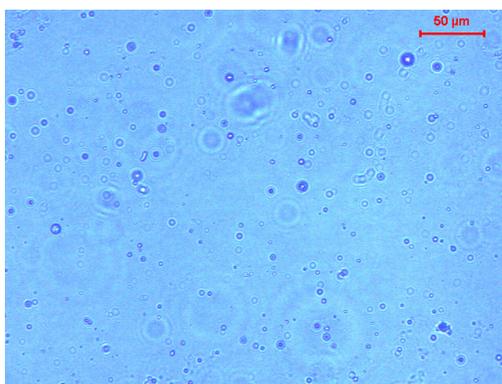
As Figuras 4.16 e 4.17 trazem os resultados obtidos para a técnica da Microscopia Óptica. Vale ressaltar que exatamente as mesmas amostras do Mastersizer foram aqui analisadas e somente aquelas mesmas serão expostas por questões elucidativas.



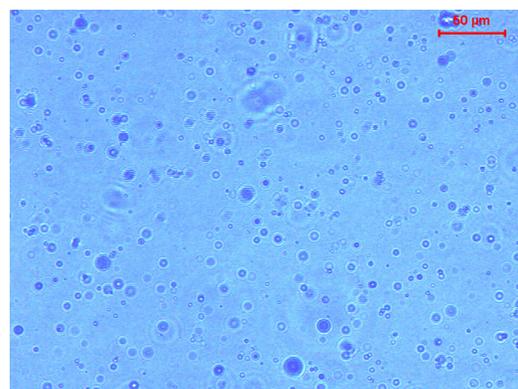
(a)



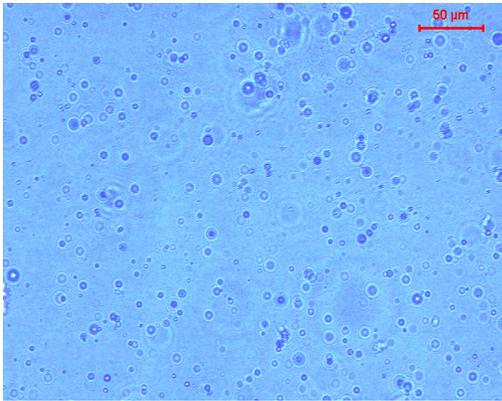
(b)



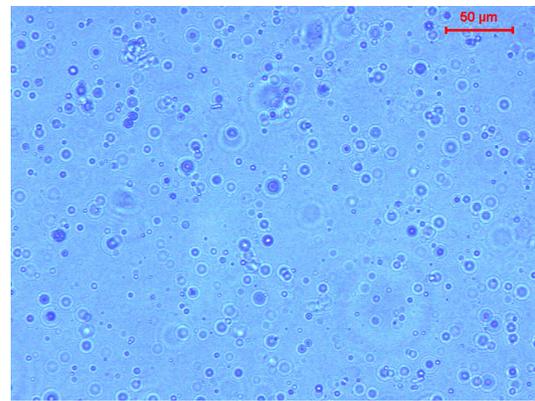
(c)



(d)

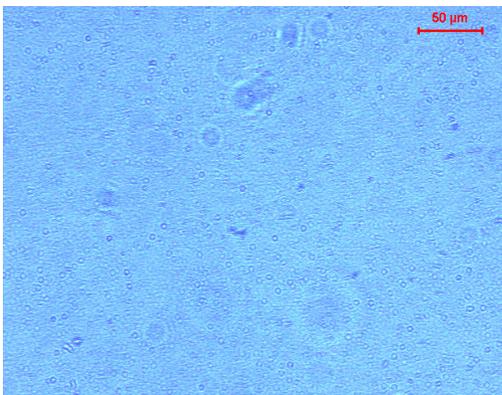


(e)

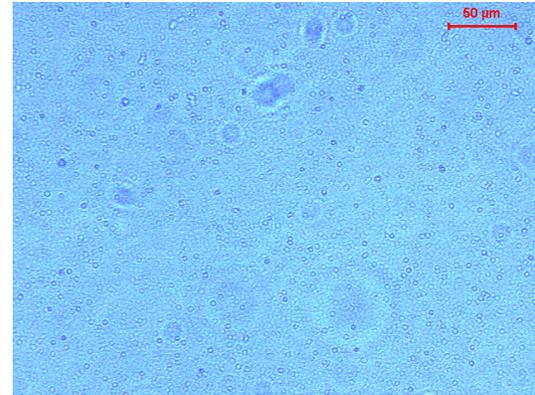


(f)

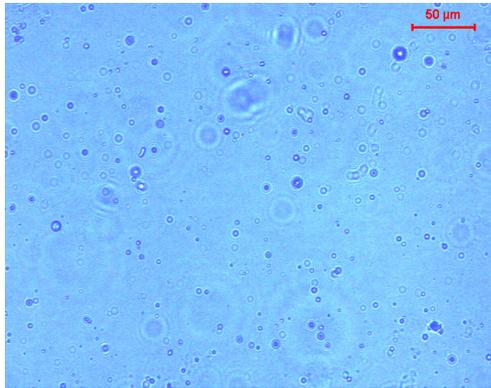
Figura 4.43: Microscópio Óptico mostrando a distribuição do diâmetro médio das partículas para a corrida convencional a 120 °C, nas seguintes condições: (a) amostra de conversão intermediária usando 10,00 g de SDS; (b) amostra de máxima conversão usando 10,00 g de SDS; (c) amostra de conversão intermediária usando 7,50 g de SDS; (d) amostra de máxima conversão usando 7,50 g de SDS; (e) amostra de conversão intermediária usando 5,00 g de SDS; (f) amostra de conversão máxima usando 5,00 g de SDS.



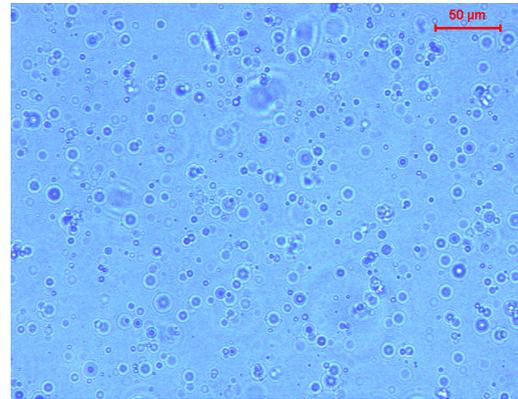
(a)



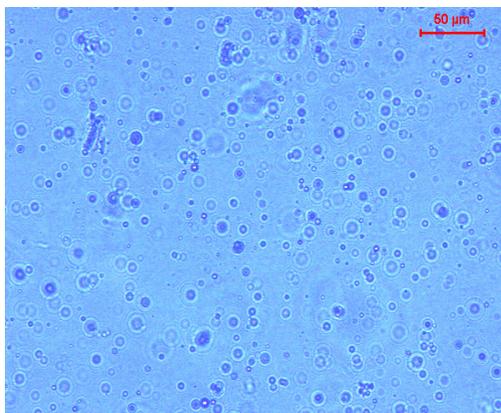
(b)



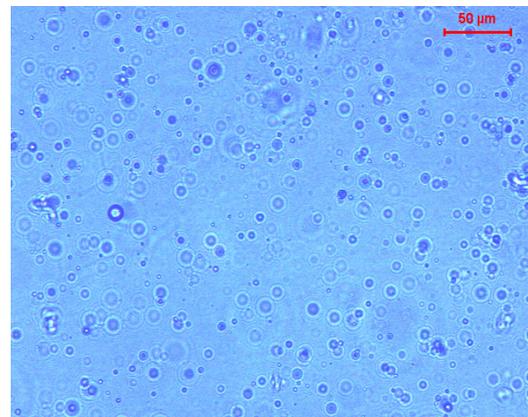
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.44: Gráficos fornecidos pelo Microscópio Óptico mostrando a curva da distribuição do diâmetro médio das partículas para a corrida controlado com razão [controlador][iniciador] igual à 1,1/1,0, nas seguintes condições: (a) amostra de conversão intermediária usando 10,00 g de SDS; (b) amostra de máxima conversão usando 10,00 g de SDS; (c) amostra de conversão intermediária usando 7,50 g de SDS; (d) amostra de máxima conversão usando 7,50 g de SDS; (e) amostra de conversão intermediária usando 5,00 g de SDS; (f) amostra de conversão máxima usando 5,00 g de SDS. Temperatura de 120 °C.

As Figuras 4.43 e 4.44 mostram, de forma bastante clara, que quanto mais SDS estiver presente no meio reacional, menor será o diâmetro médio das partículas e maior a quantidade das mesmas. Elas nos permitem verificar, também, que realmente para esse parâmetro em questão, não há diferenças significativas quando se passa da técnica convencional para a controlada.

4.5) Resultados obtidos com o Software *GAUSSIAN 3.0/w*

Os resultados provenientes do estudo da estabilização da espécie alquociamina dormente, conforme a cadeia de polímero incorpora continuamente um maior número de unidades monoméricas, serão aqui apresentados. Para tanto, vale salientar que os cálculos foram realizados, inicialmente, considerando uma única unidade de repetição do monômero estireno a ser associado com o radical nitróxido do TEMPO. Em seguida, consideraram-se duas unidades de repetição, depois três e assim por diante, até um total de seis unidades de estireno. Acima desse valor, a dificuldade visual para se desenhar a cadeia e realizar os cálculos se torna mais significativa. Com esse conjunto de resultados, foi possível traçar um gráfico de energia *versus* número de unidades de repetição para a cadeia polimérica e para o produto obtido da reação mostrada na Figura 4.45, além de outro gráfico relacionado à energia de estabilização do sistema. Como se pode notar na Figura 4.45, o termo cadeia polimérica refere-se ao radical de poliestireno que vai crescendo gradativamente, embora aqui sejam mostradas duas unidades de monômero, o produto obtido refere-se à espécie alquociamina propriamente dita e que aparece como um produto temporário nessa mesma Figura, pois logo ela se dissocia voltando a dar origem às espécies livres para crescer. A energia de estabilização, por sua vez, refere-se à energia liberada nesse processo, ou seja, ela mede o grau de estabilidade do sistema conforme a cadeia polimérica incorpora mais e mais unidades de repetição.

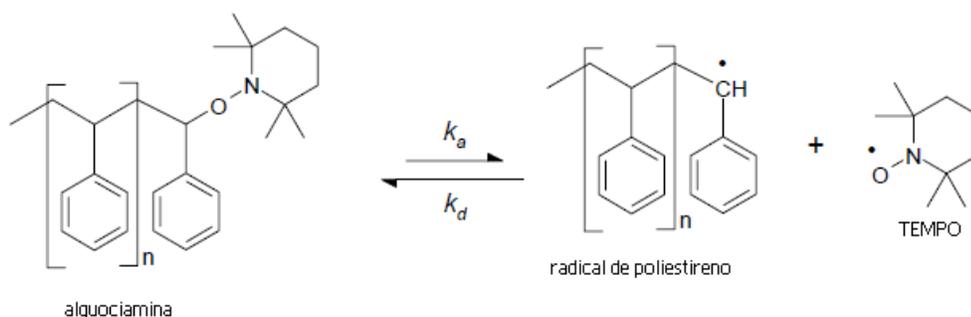


Figura 4.45: Reação química de formação e dissociação da espécie alquociamina dormente. Repare que ela é a mesma da Figura 2.1, mas aqui ela foi novamente mostrada para elucidar melhor como é feito o cálculo de estabilização do produto obtido (Ma et. al., 2003).

A Equação 4.3 ilustra a maneira de se calcular a energia de estabilização da formação da espécie alquociamina dormente, conforme comentado anteriormente.

$$\Delta H_{(estabilização)} = \Delta H_{(espécie\ alquociamina\ (produto))} - (\Delta H_{(polímero)} + \Delta H_{(radical\ nitróxido)}) \quad (4.3)$$

A maneira de se operar o *GAUSSIAN 03/w* é relativamente simples, sendo que cada uma dessas espécies envolvidas é desenhada separadamente no Software e, então, escolhe-se qual o método que será usado e faz-se o cálculo para aquela respectiva estrutura em questão. Dessa forma, o cálculo para o radical nitróxido foi feito uma única vez, pois ele sempre permanece com a mesma estrutura com o decorrer do processo. Já para o polímero, um cálculo foi feito para cada uma de suas estruturas, conforme a cadeia aumenta de um a seis unidades de repetição. O mesmo foi feito para o produto (espécie alquociamina dormente), conforme a cadeia de polímero presente nessa estrutura aumenta da mesma forma. O cálculo do valor da energia de formação do produto menos o somatório das energias de formação do polímero mais do radical nitróxido, fornece a energia de estabilização do sistema para cada caso. Vale lembrar que o software fornece valores de entalpia de formação, já que foi usado o método AM1 e que a unidade usada é a ua (unidade atômica, também chamada de Hartree, cujo símbolo é E_h), mas os mesmos foram convertidos de ua para J/mol (Joules por mol), pois a primeira unidade é muito mais específica para trabalhos dentro da área da Mecânica Quântica, a qual lida com valores de energia extremamente pequenos. Porém, aqui preferiu-se usar uma unidade mais convencional. Para elucidar melhor as conversões realizadas, o valor fornecido para o radical nitróxido, o qual é único durante todo o processo, será usado como exemplo. O *GAUSSIAN 03/w* nos forneceu para tal cálculo o valor de -0,031968 ua, ou seja, cada molécula desse radical apresenta essa quantidade de energia associada a sua molécula. O primeiro passo é passar esse valor de ua para J, simplesmente multiplicando-o por $4,35975 \times 10^{-18}$. Em seguida, multiplica-se esse resultado pelo número de Avogadro, o qual foi considerado $6,0221415 \times 10^{23}$, a fim de se conhecer a energia presente em um mol dessa molécula e não apenas em uma molécula como o software nos fornece a princípio. O resultado final já está em J/mol (Joules por mol). Fazendo-se esses cálculos, o resultado

obtido para o radical nitróxido foi de $-0,83987 \times 10^5$ J/mol (repare que esse valor é negativo, indicando assim exotermia).

É importante frisar neste ponto que a energia fornecida por este software corresponde à energia total da molécula, ou seja, ao resultado geral das energias envolvidas em cada uma de suas ligações, energias de movimento, quer seja translacional, quer seja rotacional ou ainda vibracional, etc. Dessa forma, o termo genérico “energia da molécula” faz todo sentido e pode ser aplicado. As Figuras 4.19 e 4.20 ilustram partes da utilização do software *GAUSSIAN 3.0/w*, sendo que a primeira delas mostra a molécula do radical nitróxido construída, a segunda mostra a escolha do método adotado e a terceira o resultado obtido.

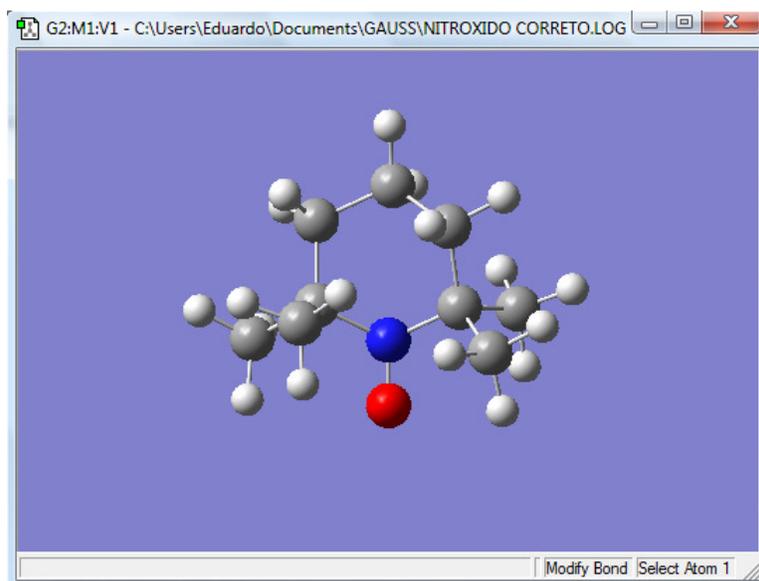


Figura 4.46: Estrutura química do radical nitróxido construída no Software *GAUSSIAN 3.0/w*.

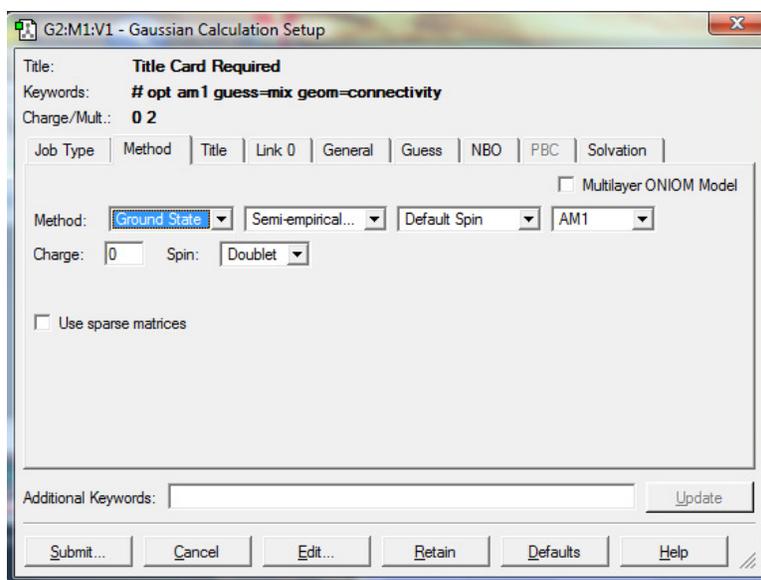


Figura 4.47: Escolha do método a ser adotado para calcular a energia do radical nitróxido e também as demais construídas no Software *GAUSSIAN 3.0/w*.

Com o conjunto dos resultados obtidos foi possível a construção dos gráficos apresentados nas Figuras de 4.48 à 4.51.

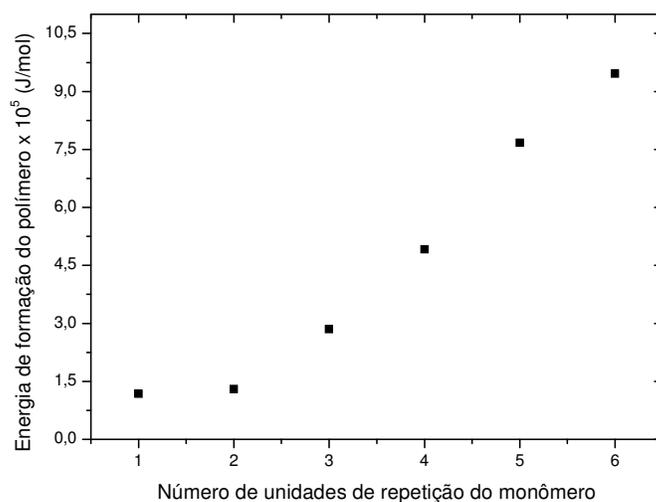


Figura 4.48: Energia de formação para cada nova incorporação de uma unidade de estireno, conforme a cadeia polimérica cresce. Ver reação da Figura 4.45.

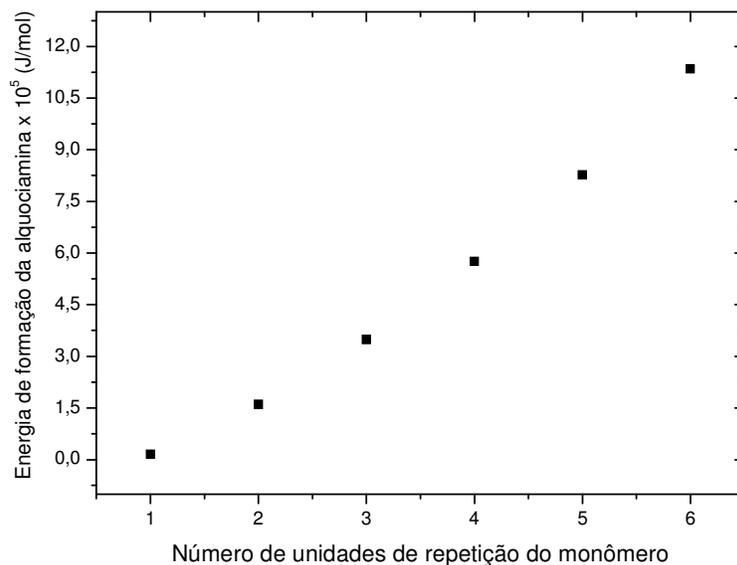


Figura 4.49: Energia de formação para os diferentes comprimentos de cadeia da espécie alquociamina. Ver reação da Figura 4.45.

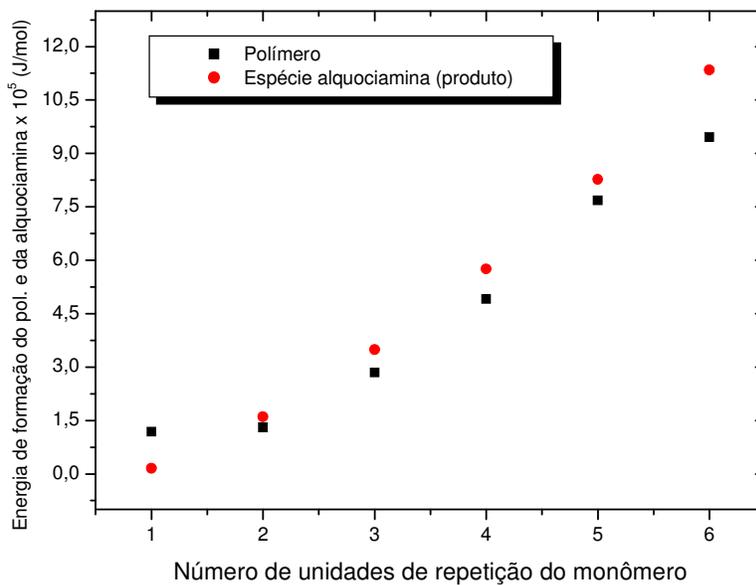


Figura 4.50: Comparação entre a energia de formação para cada nova incorporação de uma unidade de estireno, conforme a cadeia cresce, e a energia de formação para os diferentes comprimentos de cadeia da espécie alquociamina.

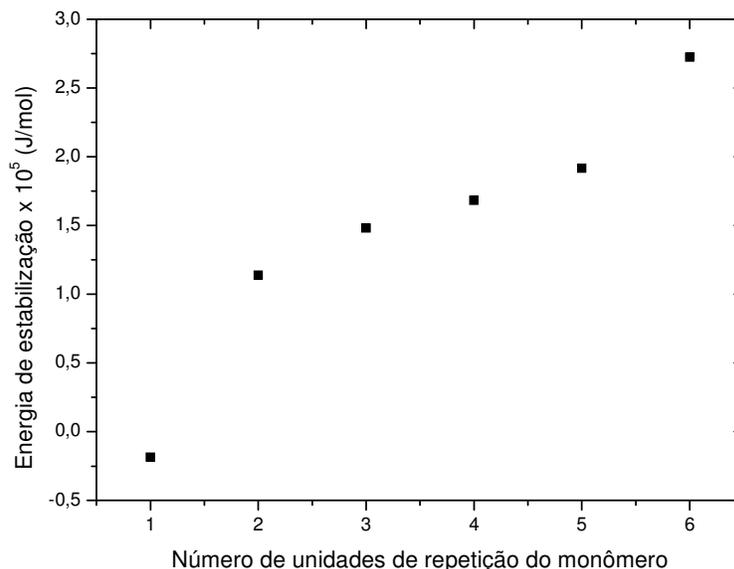


Figura 4.51: Energias de estabilização conforme a espécie alquociamina se forma e volta se dissociar.

A Figura 4.50 nos permite observar que a formação da espécie alquociamina apresenta uma maior energia de formação quando comparada ao poliestireno. Esse comportamento era esperado, pois a estrutura molecular de tal espécie é consideravelmente mais complexa que a do polímero. Um dado importante é que todos os valores apresentados na figura 4.50 são positivos, ou seja, ocorre absorção de energia na formação das espécies envolvidas, sendo o processo endotérmico. Da mesma forma a Figura 4.51 também mostra que a energia de estabilização do sistema se torna cada vez mais endotérmica à medida que a cadeia polimérica aumenta. Esse estudo mostrou, dessa forma, que a dissociação da espécie alquociamina realmente é endotérmica, ou seja, absorve energia do sistema. Esse dado é relevante por nos fazer perceber, matematicamente falando, que é mais vantajoso, em termos de energia, as espécies reagentes ficarem desacopladas, ou seja, a cadeia se propagando livremente. Já era suposto, pelas teorias acerca do processo NMRP, que a espécie dormente viva no meio reacional por cerca de $1 \cdot 10^{-3}$ segundos para depois retornar a se tornar ativa. Analisando-a agora em termos energéticos, esse pequeno tempo se torna

ainda mais compreensível. Essa análise teórica é inédita e pode constituir uma nova linha de pesquisa.

Um detalhe importante que deve ser mencionado aqui é que, apesar da endotermia alcançada, demonstrando o comportamento da estabilidade termodinâmica da espécie alquociamina, não se pode afirmar que a reação da Figura 4.45 ocorre de forma espontânea. Retomando informações da termodinâmica clássica, uma reação é dita espontânea quando a energia livre de Gibbs é negativa. Tal energia é dada pela Equação 4.4:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4.4)$$

Para obter $\Delta G < 0$, a variação da entropia (ΔS) do sistema deve ser suficientemente alta, já que a temperatura (T) é sempre positiva por ser dada em Kelvin. Caso ΔG seja igual a zero, diz-se que a reação encontra-se em equilíbrio químico. Como o software *GAUSSIAN 3.0/w* fornece valores de entalpia, mas não de entropia, pelo menos com o tipo de cálculo efetuado, não é possível encontrarmos uma solução para a Equação 4.4, o que não nos permite tirarmos conclusões quaisquer a respeito da espontaneidade da reação. Empiricamente falando, como se sabe da literatura que o TEMPO apresenta um ótimo de operação acima de 115 °C, é possível prever que, à temperatura ambiente, essa reação não acontece efetivamente, ou que pelo menos a função do controlador de aprisionar temporariamente a cadeia não é exercida como se espera. Sendo assim, em termos práticos, pode-se afirmar que a reação mostrada na Figura 4.45 necessita receber energia para ocorrer dentro das expectativas, embora ela também ocorra em temperaturas mais baixas.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Com o trabalho realizado, pode-se perceber que a polimerização controlada em emulsão é um processo bastante viável para a síntese do poliestireno por ser de fácil e ampla aplicação industrial, além de ser menos agressiva ao meio ambiente do que as outras rotas de polimerização. Através dela, foi possível notar que um tema já considerado praticamente encerrado dentro das linhas de pesquisa no Brasil e no mundo, o qual é justamente o estudo da polimerização controlada do poliestireno em emulsão, ganhou novo contorno ao apresentar resultados que provou, a possibilidade de se controlar cadeias poliméricas de poliestireno pelo método aqui proposto. Notou-se com os resultados atingidos, que quando há aumento da quantidade de monômero no meio reacional, as polidispersidades obtidas diminuem bastante, ficando em torno de 1,3 aproximadamente, além da concomitante obtenção de altas massas moleculares. Além disso, percebeu-se claramente que quando o controlador TEMPO se faz presente no meio de reação, polímeros com características controladas foram obtidos, em certas condições experimentais. Sendo assim, a polimerização em emulsão controlada, apesar de ter sido de certa forma esquecida pelos pesquisadores que lidam com esse tema pelo fato deles acharem que ela fosse muito difícil de ser alcançada e, portanto, partiram para a polimerização em miniemulsão, pode ser alcançada se um trabalho mais minucioso for desenvolvido ao redor das condições críticas que determinam sua obtenção.

Por outro lado, o estudo inovador a respeito das energias envolvidas na reação de formação e dissociação da espécie alquociamina demonstrou que ocorre absorção de energia durante todo esse processo, ou seja, quando se lida com a polimerização controlada mediante nitróxidos, tem-se como reação global de crescimento da cadeia polimérica, uma reação menos exotérmica do que quando se lida com a polimerização via radical livre convencional. Sabe-se que toda polimerização via radical livre é exotérmica, porém, nesse caso em específico (quando o processo NMRP é utilizado), tem-se uma parte endotérmica

também, a qual é justamente a reação de formação e dissociação da alquociamina dormente, o que acaba por diminuir a exotermia da reação global.

Por fim, pode-se dizer que em termos de trabalhos futuros, essa tese abre um grande range de opções no que diz respeito ao estudo da polimerização controlada em emulsão, empregando-se outras condições experimentais e/ou fazendo-se outros tipos de análises, talvez incorporando também argila Montmorilonita à estrutura polimérica com o intuito de alcançar diferentes propriedades mecânicas e térmicas, tema esse de grande interesse nos tempos atuais, já que os resultados obtidos na Difração de Raios-X e na Espectroscopia de Infravermelho (IV), a fim de constatar a possibilidade de esfoliação dessa argila na estrutura polimérica, foram satisfatórios, etc. Em termos do Software *GAUSSIAN 3.0/w*, um estudo mais aprofundado acerca da espontaneidade da reação de formação da espécie alquociamina pode ser desenvolvido ou também algum estudo energético sobre a formação das micelas propriamente dita, para melhor elucidar os fenômenos termodinâmicos que estão relacionados a esta questão.

Capítulo 6

Referências bibliográficas

- 1) A.B.LOWE and C.L. McCORMICK., Synthesis and Solution Properties of Zwitterionic (Co)Polymers. *Chemical Reviews*, **102**, 4177-4190 (2002).
- 2) AKCELRUD, L; “Fundamentos da Ciência dos Polímeros”, 1º edição 2007, Editora Manole.
- 3) ASUA, J. M., Miniemulsion Polymerization. *Progress in Polymer Science*, **27**, 1283-1346 (2002).
- 4) ATTWOOD, D., Process for forming aryether polymers. USA Patent 4794155, 1970.
- 5) BERTIN, D., VINAS, J., CHAGNEUX, N., GIGMES, D., TRIMAILLE, T., FAVIER, A., SG1-based alkoxyamine bearing a N-succinimidyl ester: A versatile tool for advanced polymer synthesis. *Polymer*, **49**, 3639-3647 (2008).
- 6) BISHT, H.S., SIDDHARTH, S.R., CHATTERJEE, A.K., Resonance, Polar, and Steric Effects of Substituent on Monomer Reactivity in Radical Polymerization of Alkyl 4-Vinylbenzoate and Butylacrylate. *Journal of Applied Science Part A: Polymer Chemistry*, **41**, 1864-1866 (2003).
- 7) BONILLA, J.; SALDIVAR, E.; FLORES, A.; VIVALDO L. E.; PFAENDNER, R.; TICARENO, L., Detailed modeling, simulation and parameter estimation of nitroxide mediated living free radical polymerization of styrene. *Polymer Reaction Engineering*, **10**, No. 4, 227-263 (2002).

- 8) BOUTIN, J.A., LAMBERT, P.H., BERTIN, S., VOLLAND, J.P., FÀUCHERE, J.L., Physico-chemical and biological analysis of true combinatorial libraries. *Journal of Chromatography B*, **725**, 17-37 (1999).
- 9) BRAUNECKER, W. A., MATYJASZEWSKI, K., Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments and Perspectives. *Progress in Polymer Science*, **32**, 93-146 (2007).
- 10) BUTTÉ, A., STORTI, G., MORBIDELLI, M., Kinetics of "Living" Free Radical Polymerization. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3225 (1999).
- 11) CHOU, I-C., LUO, Y-D., CHIU, W-Y., A New Approach to Controlled/Living Radical Polymerization by DPE Method. *Polymer*, **51**, 2527-2532 (2010).
- 12) CONTANT, S., Estudo da Polimerização via Radical Livre Controlada em Emulsão. *Relatório final de pós-doutorado*, FEQ-UNICAMP, 2007.
- 13) CUNNINGHAM, M. F., Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Systems. *Progress in Polymer Science*, **33**, 365-398 (2008).
- 14) FENDLER, E. J., DAY, C. L., FENDLER, J. H., *J. Phys. Chem.*, **76**, 3529 (1992).
- 15) FUKUDA, T.; TERAUCHI, T.; GOTO, A.; OHNO, K.; TSUJII, Y.; MIYAMOTO, T., Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, **29**, 6393-6398 (1996).
- 16) GALHARDO, E., Polimerização do Estireno via Radical Livre Mediada por Nitróxidos usando Iniciador Trifuncional. *Dissertação de mestrado apresentada à banca julgadora*, FEQ-UNICAMP, 2009.

- 17) GEER, R.E., CRANDALL, K.A., TAYLOR, S.B., NACIRI, J., and SHASHIDHAR, R., Large Pyroelectric Coefficients in a Liquid-Crystalline Homologous Series. *J. App. Phys. Lett.*, 1971.
- 18) GEORGES, M. K.; VEREGIN, R. P.; KASMAIER, P. M.; HAMER, G. K., Narrow Molecular weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules*, **26**, 2987-2988 (1993).
- 19) GILBERT, R. G., Emulsion Polymerization: a Mechanistic Approach. *Academic Press*, Londres (1995).
- 20) GONÇALVEZ, M.C., Estudo da polimerização Via radical Livre Controlada em Presença de Radicais Nitróxidos. *Dissertação de mestrado apresentada à banca julgadora*, FEQ-UNICAMP, 2006.
- 21) GREZTA, D.; MATYJASZEWSKI, K., Mechanism of controlled/“living” radical polymerization of styrene in the presence of nitroxyl radicals. Kinetics and simulations. *Macromolecules*, **29**, 7661 – 70 (1996a).
- 22) GOTO A, KWAK Y, FUKUDA T., Rate Retardation in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization: Further Evidence for Cross-Termination Producing 3-Arm Star Chain. *Macromolecules*, **37**, 1219-1225 (2004).
- 23) GUYOT, A., Recent Progress in Reactive Surfactants in Emulsion Polymerization. *Macromolecules*, **179**, 105-132 (2002).
- 24) HEUSCH, R., REIZLEIN, K., Disperse Systems and Dispersants. *Ullman's Encyclopedia*, **A8**, 5^a edição, VCH, Alemanha 1987.

- 25) HADJICHRISTIDIS, N., IATROU, H., PITSIKALIS, M., MAYS, J.,
Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations.
Progress in Polymer Science, **31**, 1068-11032 (2006).
- 26) HAWKER, C.J., FRÉCHET, J., GRUBBS, R.B., DAO, J., Preparation of
Hyperbranched and Star Polymers by a “Living”, Self-Condensing Free Radical
Polymerization. *Journal American Chemical Society*, **117**, 10763-10764 (1995).
- 27) JOHNSON, C. H. J.; MOAD, G.; SOLOMON, D. H.; SPURLING, T. H.;
VEARING, D.J., The application of supercomputers in modeling chemical reaction
kinetics: kinetic simulation of “quasi-living” radical polymerization. *Aus J Chem*,
43, 1215 – 1230 (1990).
- 28) LEVI, O; BISSON, S. E, KULP, T. J, HARRIS J. S, FEJER, M.M., Long-wave IR
chemical sensing based on difference frequency generation in orientation-patterned
GaAs. *Appl. Phys. B - Lasers and Optics*, **85**, 199-206 (2006).
- 29) KHANNA, S. N., LEVY, M., SZWARC, M., Complexes formed by anthracene
with Living Polystyrene Dormant Polymers. *Transactions of faraday Society*, **58**,
747-61 (1962).
- 30) KISSA, E., Dispersions, Characterization, Testing, and Measurements. *Marcel
Dekker*, EUA 1999.
- 31) KITAYAMA, Y., MORIBE, H., MINAMI, H., OKUBO, M., Emulsifier-Free,
Organotellurium-Mediated Living Radical Emulsion Polymerization of Styrene:
Initial Stage of Polymerization. *Accepted Manuscript Polymer JPOL 14656* (2011).
- 32) KURZ, O., Varnishes, tinted varnishes and patina. *Burlington Magazine*, **104**, 56–
59 (1962).

- 33) LAMB, D.J; FELLOWS, C.M, GILBERT, R.G., Radical Entry Mechanisms in Redox-Initiated Emulsion Polymerization. *Polymers*, **46**, 7874-7895 (2005).
- 34) LANSALOT, M., FARCET, C., CHARLEUX, B., VAIRON, J. P., PIRRI, R., TORDO, P. Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Emulsion and Miniemulsion Polymerization of Styrene. In: Controlled/Living Radical Polymerization, Progress in ATRP, NMP, and RAFT. Matyjaswski, K. (editor), *American Chemical Society*, EUA 138-151 (2000).
- 35) LAREDJ-BOUREZG, F., CHEVALIER, Y., BOYRON, O., BOLZINGER, M-A. Emulsions Stabilized with Organic Solid Particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **413**, 252-259 (2012).
- 36) LEVI, M., Living Polymers, 50 Years of Evolution. Endereço da internet: <http://www.weizmann.ac.il/ICS/booklet/18/pdf/levy.pdf>
- 37) Ma, J.W., Cunningham, M.F., McAuley, K.B., Keoshkerian, B., Georges, M., Nitroxide-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene in Miniemulsion – Modelling Persulfate – Initiated Systems. *Chemical Engineering Science*, **58**, 1177-1190 (2003).
- 38) MACHADO, P.F.M.P.B., Polimerização Via Radical Livre Para Polímeros Lineares e Ramificados Usando Iniciadores Mono e Difuncionais. *Dissertação de mestrado apresentada à banca julgadora*, FEQ-UNICAMP, 2004.
- 39) MANIASSO. N., Ambientes Micelares em Química Analítica - Centro da Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo. *Química Nova*, **24**, 87-93 (2001).
- 40) MATYJASZEWSKI, K., MULLER, A.H.E., Editorial: 50 Years of Living Polymerization. *Progress in Polymer Science*, **31**, 1039-1040 (2006).

- 41) MORGON, N.H., Computação em Química Teórica: Informações Técnicas. *Química Nova*, **24**, 676-682 (2001).
- 42) NICOLAS, J., CHARLEUX, B., GUERRET, O., MAGNET, S.. Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Emulsion Polymerization of Styrene and *N*-Butyl Acrylate with a Water-Soluble Alkoxyamine as Initiator. *Angewandte Chemie Int.*, **43**, 6186-6189 (2004).
- 43) NITA, L.E., CHIRIAC, A.P., NISTOR, M.T., Upon the Emulsion Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with 3,9-Divinyl-2,4,8,10-Tetraoxaspiro[5.5]-Undecane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **381**, 111-117 (2011).
- 44) NOGUEIRA, J.S; SILVA, A.L.B.B; SILVA, E.O; Introdução a Polímeros – 2ª Semana de Química. *Universidade Federal do Mato Grosso – Departamento de Física*, **Vol. único**, Editora GPNM (2000).
- 45) ODIAN, G., Principles of Polymerization. John Wiley & Sons, 1991.
- 46) OUYANG, L., WANG, L., SCHORK, F.J., Synthesis and Nucleation Mechanism of Inverse Emulsion Polymerization of Acrylamide by RAFT Polymerization: A Comparative Study. *Polymer*, **52**, 63-67 (2011).
- 47) PAN, J-I, DANIEL, M., GASPARONI, S., WEIHS, G., ZEILINGER, A., Experimental Demonstration of Four-Photon Entanglement and High Fidelity Teleportation. *Physical Review Letters*, **86**, 20 (2001).
- 48) PENLIDIS, A., Emulsion, Dispersion and Suspension Polymerization and Relevant Modelling Methods. *Industrial Intensive Short Course Notes*, University of Waterloo, Canadá 1999.

- 49) PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E., Analytical Applications of Organized Molecular Assemblies. *Chimica Acta*, **169**, 1-29 (1985).
- 50) PRESTON, W.C.J., *Phys. Chem*, **52**, 848 (1948).
- 51) ROSEN, M.J., Surfactants and interfacial phenomena. N.Y., Ed: Wiley-Interscience, 1978.
- 52) SAVE, M., GUILLANEUF, Y., GILBERT, R. G., Controlled Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Media. *Australian Journal of Chemistry*, **59**, 693-711 (2006).
- 53) SAYER, CLAUDIA; REIS, M; ARAUJO, P; GIUDICI, R., Spectroscopic on-line monitoring of reactions in dispersed medium: Chemometric challenges. *Analytica Chimica Acta*, **595**, 257-265 (2007).
- 54) SAUNDERS, A., Preparation of Stable Latexes from ethylenically unsaturated polymerizable surfactant and solution of preformed water insoluble polymer of an ethylenically unsaturated compound. *Polymer*, 1996.
- 55) SHEIBAT-OTHMAN, N., OTHMAN, S., BOYRON, O., ALAMIR, M., Multivariable Control of the Polymer Molecular Weight in Emulsion Polymerization Processes. *Journal of Process Control*, 13 (2011).
- 56) SILVA, A.L.C; PONZETTO, E; ROSA, F., Tensoativos: Conceitos gerais e suas aplicações em tintas. *Oxiten*, ART TV007 (08/2003);
- 57) SMID, J., VAN BEYLEN, M., HOGEN-ESCH, T. E., Perspectives on the Contributions of Michael Szwarc to Living Polymnerization. *Progress in Polymer Science*, **31**, 1041-1067 (2006).

- 58) SZWARC, M., Living Polymers Nature, **176**, 1168-1169 (1956).
- 59) TASDELEN, M.A., KAHVECI, M.U., YAGCI, Y., Telechelic Polymers by Living and Controlled/Living Polymerization. *Progress in Polymer Science*, **36**, 455-567 (2011).
- 60) YAGCI, Y., TASDELEN, M.A., Mechanistic Transformations Involving Living and Controlled/Living Polymerization Methods. *Progress in Polymer Science*, **31**, 1133-1170 (2006).
- 61) XU, Y., WANG, M., GE, X., The Characterization of Latex Particles Prepared by Pulsed Electron Beam Induced Emulsion Polymerization. *Radiation Physics and Chemistry*, **81**, 1634-1638 (2012).
- 62) ZHENXING, H., XIAOWEI, Y., JUNLIANG, L., YUPING, Y., LING, W., YANWEI, Z., An Investigation of the Effect of Sodium Dodecyl Sulfate on Quasi-Emulsifier-Free Emulsion Polymerization for Highly Monodisperse Polystyrene Nanospheres. *European Polymer Journal*, **47**, 24-30 (2011).
- 63) ZETTERLUND, P. B., OKUBO, M., Compartmentalization in TEMPO-Mediated Radical Polymerization in Dispersed Systems: Effects of Macroinitiator Concentration. *Macromolecular Journal Theory and Simulations*, **16**, 221-226 (2007).

Apêndice 1

Conceitos de Química Quântica e do Software *GAUSSIAN 3.0/w*

Nessa sessão, os conceitos gerais da Química Quântica, que são fundamentais para uma melhor compreensão da importância e da utilização do Software *GAUSSIAN*, serão apresentados. Esse Software foi usado nesse trabalho para investigar a estabilidade termodinâmica da espécie alquociamina dormente.

A Química Quântica é a parte da Química Teórica que se preocupa em estudar o comportamento fundamental da matéria na escala molecular, a partir de descrições matemáticas. Vários modelos determinísticos podem ser empregados a esse propósito, mas todos constituem uma simplificação, em sua respectiva escala, de um sistema mais complexo.

Historicamente falando, os dois primeiros métodos implementados da Química Teórica são o da Teoria da Perturbação (MPn) fundamentado nas teorias de Moller e Plesset da década de 1930, mas que só a partir da década de 70 teve cálculos de energia e gradientes implementados eficientemente nos programas computacionais, e o da teoria do Funcional de Densidade, formulado a partir da teorização feita por Kohn, Hohenberg e Sham, que se tornou popular a partir de meados da década de 1980, ou seja, 10 anos depois. Com relação aos algoritmos mais eficientes, destacam-se implementações de cálculo direto de integrais eletrônicas, métodos de otimização global, de integração numérica (DFT), cálculos analíticos de gradientes de energia, da matriz hessiana (frequência e intensidades), busca na superfície de energia potencial de estado de transição, entre outros. Em termos de aplicações, a Química Teórica hoje apresenta contribuições para as mais diversas áreas da Química, resumidamente (Morgon, 2001):

Físico-Química - no cálculo de propriedades termodinâmicas de gases; na interpretação de espectro molecular; na determinação de propriedades estruturais (comprimentos e ângulos de ligação); na obtenção de diferenças de energias conformacionais e de barreiras de energias rotacionais; na caracterização de estados de transição e estimativa de constantes de velocidade;

Química Orgânica - no estudo de estabilidade relativa de isômeros; na caracterização de intermediários, úteis no estabelecimento e entendimento de mecanismos de reação; no estudo de aromaticidade de compostos; na obtenção e análise de espectros de RMN;

Química Inorgânica - no uso da teoria do campo ligante - método quântico aproximado; na utilização do estudo de íons de complexos de metais de transição; em catálise homogênea e heterogênea; em processos de adsorção;

Química Analítica - no uso de métodos espectroscópicos de análise (frequências e intensidades de espectros); no estudo de compostos de interesse ambiental;

Bioquímica - na análise conformacional de grandes sistemas moleculares de importância biológica (macromoléculas, proteínas, enzimas); no estudo da interação enzima-substrato; em processos sob efeito de solventes. Especificamente no caso da bioquímica, a potencialidade nesta área é muito grande, como por exemplo, no planejamento racional de fármacos.

A produção de pesquisa científica na área computacional tem ganhado cada vez mais força nos países em desenvolvimentos como é o caso do Brasil. Esse dado reflete principalmente dois pontos: o aumento de investimento financeiro para a aquisição de equipamentos que permitem esse tipo de trabalho por parte das agências de fomento existentes no país e a crescente necessidade de se matematizar sistemas complexos de estudo, dentro das diversas áreas de conhecimento, demonstrando um avanço no que se refere à profundidade do nível de investigação por parte dos pesquisadores brasileiros. Este nível é um parâmetro usado até mesmo para se medir o grau de desenvolvimento tecnológico de uma nação e, dessa forma, pode-se dizer que o Brasil tem evoluído muito neste aspecto, haja vista à crescente empregabilidade de estudos teóricos e de imagens digitais moleculares que nos permitem entender melhor o funcionamento de determinadas moléculas.

Neste projeto, um estudo teórico acerca da formação da espécie alquociamina dormente foi realizado usando cálculos matemáticos da Química Quântica. O método

adotado foi o semi-empírico. Este método é bem mais rápido que o ab-initio, justamente por englobar uma série de aproximações, restrições e incorporar dados experimentais. Somente os elétrons de valência são considerados explicitamente. Diferentes métodos semi-empíricos tem sido otimizados para diferentes propósitos. O MNDO, AM1 e PM3 são designados para reproduzir calores de formação de uma ampla gama de compostos orgânicos. Alguns outros métodos desse tipo são otimizados por espectroscopia. Uma regra importante é que esses métodos são muito eficazes para determinar estruturas moleculares ou para calcular energias relativas para moléculas semelhantes àquelas que constam em sua base de dados. Como há elétrons desemparelhados envolvidos nessa reação em questão, torna-se possível um estudo desse tipo, devido às transições quânticas que acontecem com tais elétrons durante o processo de associação – dissociação da cadeia polimérica com o radical nitróxido proveniente do TEMPO.

O objetivo desse estudo concentra-se em estimar matematicamente a energia consumida ou liberada na formação da espécie alquociamina e, assim sendo, conhecer o quão fácil ela é de se formar havendo somente uma unidade monomérica ou mais delas formando a cadeia polimérica. Não se sabe, até então, por todos os artigos vigentes na literatura reportando esse tema, se à medida que a cadeia cresce, a formação dessa espécie vai se tornando mais ou menos facilitada, pois isso depende das quebras e formações de novas ligações químicas, além da questão do impedimento estérico, o qual se torna mais importante conforme aumenta-se o número de unidades de monômero presentes na cadeia.

Na década de 1980, com o desenvolvimento da computação, os químicos teóricos passaram a utilizar ferramentas computacionais, a fim de solucionar complexos modelos matemáticos que descrevem transições eletrônicas em átomos e moléculas. Um software bastante conhecido e empregado com essa finalidade é o chamado *GAUSSIAN 3.0/w*. Este software foi, inicialmente, desenvolvido e lançado por John Pople e seu grupo de pesquisa em 1970, na Carnegie-Mellon University. Desde então, ele vem sendo aperfeiçoado progressivamente, recebendo contribuições diversas em todo o mundo. Nele, o usuário é capaz de escolher o método a ser adotado (semi-empírico, Hartree-Fock, DFT, MP2, MP4, CCSD, etc), além de construir estruturas químicas quaisquer, a fim de serem analisadas. Este software é capaz de calcular a energia de estabilização de moléculas, fornecendo

estruturas otimizadas, além de diversos tipos de entalpias. Maiores informações acerca do mesmo podem ser encontradas em <http://www.gaussian.com/>

A versão do Software *GAUSSIAN 3.0/w* usado nesse trabalho é a 3.09. A /w deve ser lida “para Windows”. A seguir, uma simplificada apresentação de como construir uma estrutura molecular e realizar um cálculo usando este software é apresentada, tendo como molécula escolhida para tal demonstração, o grupo nitróxido.

Observando a Figura 01, logo abaixo, após abrir o programa, o usuário deve clicar no símbolo ${}^6\text{C}$, situado no canto superior esquerdo da janela (logo abaixo do *File*). A janela ao lado será aberta, contendo todos os elementos químicos. Clicando sobre o N, teremos o nitrogênio acrescentado no espaço de construção das estruturas, como na figura seguinte. Repare que os elementos são colocados em sua forma saturada.

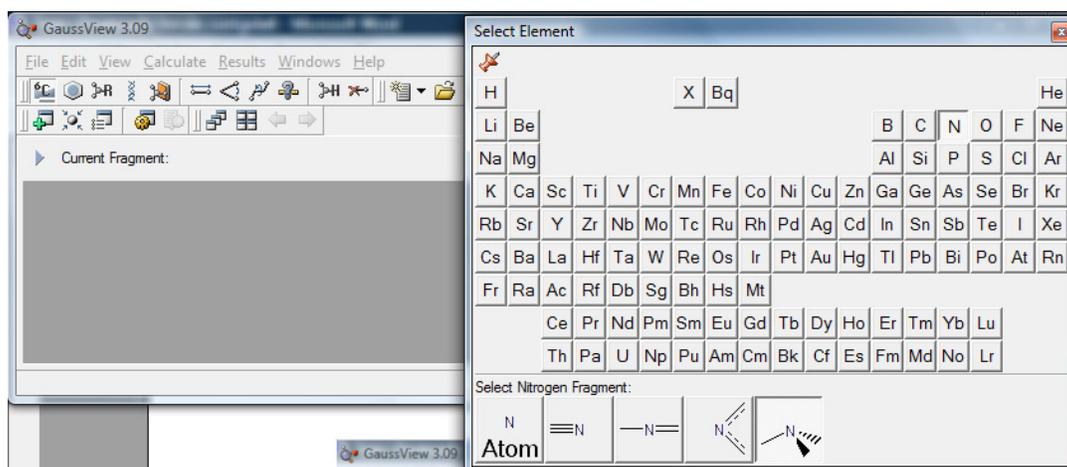


Figura 01: Primeiro passo para se construir uma estrutura.

Pela Figura 01, clicando sobre o C, na janela presente na figura anterior e, em seguida, clicando sobre qualquer um dos hidrogênios presentes nesta estrutura da amônia (representados pelas bolinhas brancas), este será automaticamente substituído por um grupo metila, como na Figura 02.

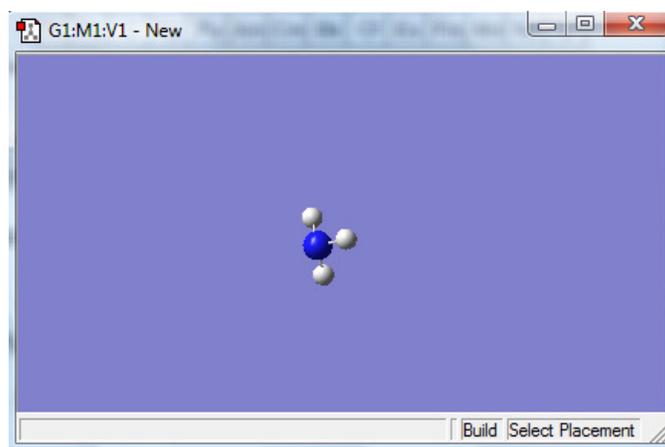


Figura 02: Molécula de NH_3 construída pelo *Software GAUSSIAN*.

Continuando com essa seqüência de adição do grupo metila, podemos construir a estrutura chave do grupo nitróxido, ou seja, o ciclo com seis átomos, cinco carbonos e um nitrogênio. Os dois grupos metila presentes nos carbonos vicinais ao nitrogênio são acrescentados da mesma forma.

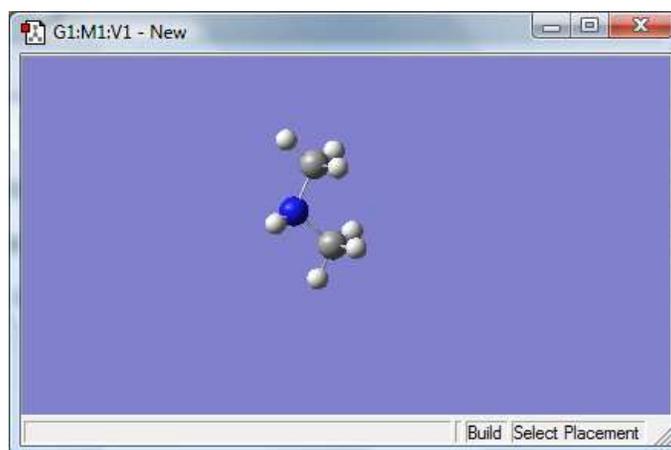


Figura 03: Estrutura inicial de uma molécula de estireno.

Na Figura 03 é importante ressaltar que, quando a estrutura em construção atinge esse ponto, deve-se clicar no símbolo que mostra um X sob uma ligação química, o qual é usado para deletar átomos (basta posicionar o *mouse* sobre ele que o termo *Delete Atom* será mostrado, como nessa figura). Em seguida apaga-se dois hidrogênios, um do carbono 3

e outro do 4, a partir do nitrogênio. Entre eles, uma ligação simples deverá ser criada. A Figura 04 mostra como fazer isso.

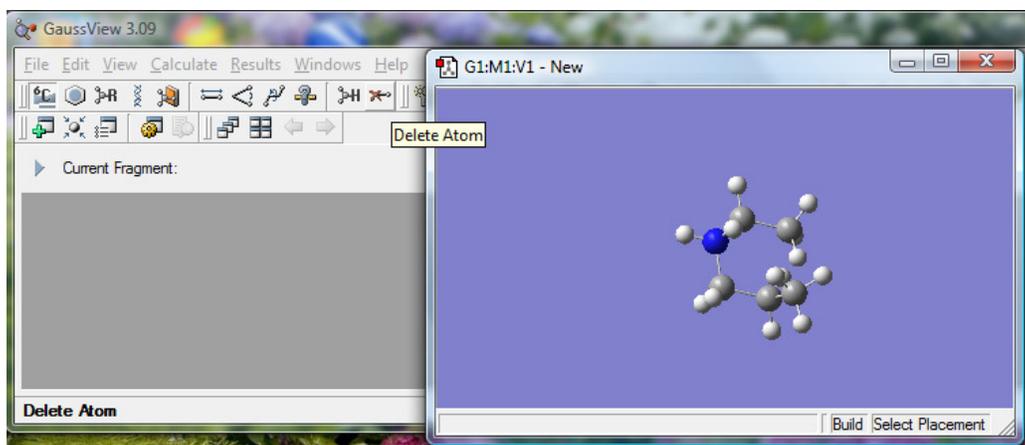


Figura 04: Exclusão de átomos da estrutura química.

A Figura 05 mostra a ligação química sendo formada entre os carbonos 3 e 4. É interessante notar que deve-se selecionar quais são os átomos em questão e também o tipo de ligação que pretende-se criar entre eles.

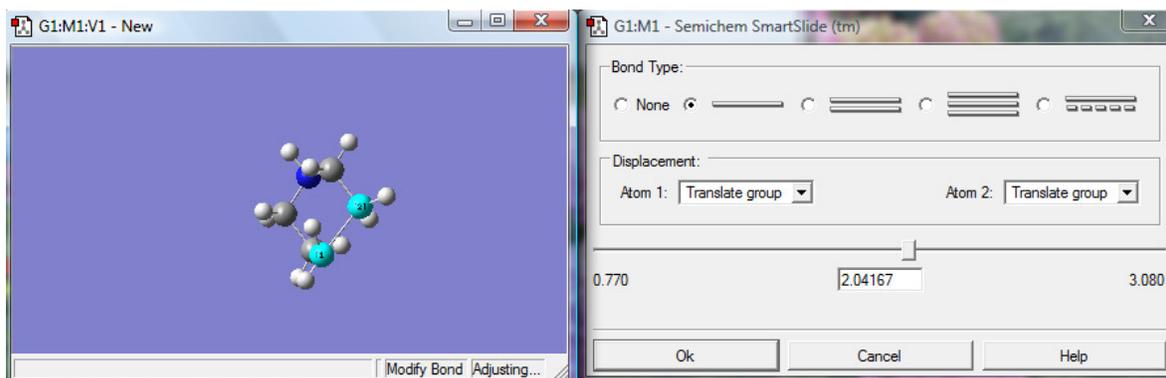


Figura 05: Seleção do tipo de ligação entre dois átomos.

Pela Figura 06, substituindo o hidrogênio que restava ligado ao nitrogênio por um oxigênio e, apagando o átomo de hidrogênio ligado diretamente a ele (já que todas as moléculas são adicionadas na sua forma saturada), a fim de se criar o radical presente na estrutura do grupo nitróxido, temos a molécula final.

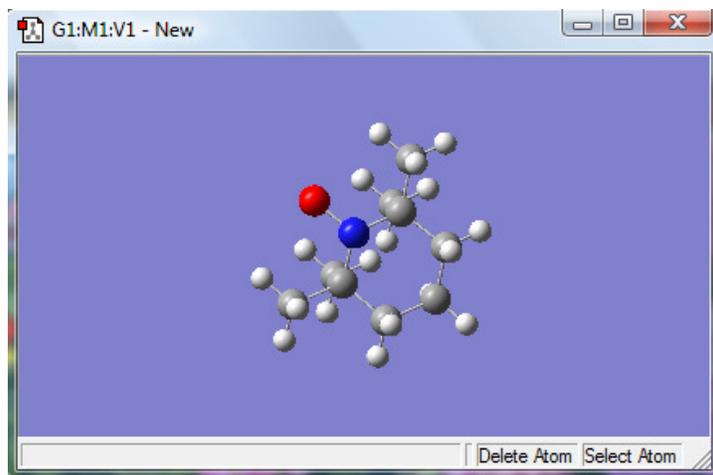


Figura 06: Substituição do H pelo O.

A Figura 07 mostra como preencher cada ícone antes de submeter a estrutura para o cálculo. Alguns ícones não estão aqui mostrados, pois não é necessário alterar suas configurações iniciais. Somente nesses três é que existe a necessidade de ajustes, como os mostrados.

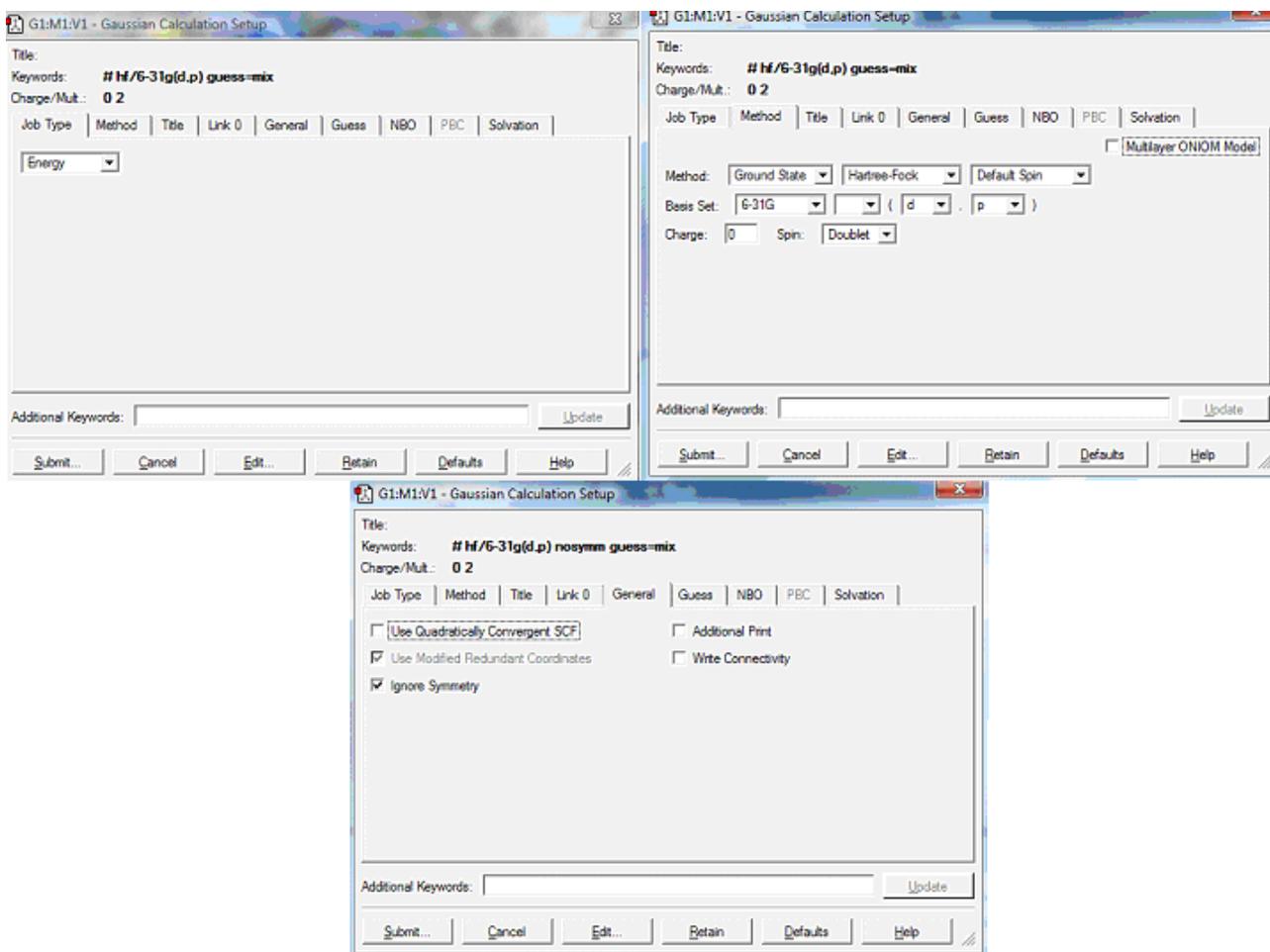


Figura 07: Preenchimento das informações finais.

Após todas essas etapas é necessário rodar o programa clicando em “submit”. A resposta obtida vem na forma de uma tabela, contendo diversos parâmetros termodinâmicos e exibindo o que aqui nos interessa, ou seja, o valor da entalpia da reação.

Apêndice 2

1.) Argila Montmorilonita Cloisite 15A e sua incorporação à estrutura química de polímeros

Esta sessão traz alguns comentários acerca da argila Montmorilonita, a qual foi usada nesse trabalho simplesmente como um teste preliminar para trabalhos futuros nessa área dos nanocompósitos. Procurou-se investigar a viabilidade da incorporação por esfoliamento de tal argila à estrutura do poliestireno. Desde que os cientistas começaram a dar um enfoque mais molecular à constituição química dos materiais, graças ao desenvolvimento de técnicas instrumentais de laboratório, sempre se procurou compreender como um determinado grupo funcional está relacionado com uma determinada propriedade que tal material venha a apresentar. Não por menos, a tentativa de misturar diferentes compostos para dar origem a outro, até então inédito, mas capaz de apresentar propriedades físicas finais desejáveis a uma aplicação específica, começou a ganhar cada vez mais força. Foi nesse contexto de inovações e tentativas tecnológicas que a inserção de cargas à composição química dos materiais já conhecidos começou. Esse agente pode ser um mineral, uma zeólita, uma argila, etc. Quando se incorpora um agente desse tipo à uma matriz geralmente polimérica, quer seja por difusão, quer seja por esfoliação ou até mesmo por fusão térmica, dá-se origem a um compósito, ou seja, a um híbrido de dois materiais originais, o qual por sua vez apresentará características maiores ou menores desse reforço conforme a concentração do mesmo e do método de dispersão, além das necessidades óbvias de afinidade química entre os mesmos. Caso esses agentes externos tenham dimensões nanométricas, ter-se-á a formação de um nanocompósito.

Historicamente falando, em 1990 a Toyota Central R&D Laboratories divulgou uma tecnologia para produção de uma nanoestrutura a partir da poliamida 6 e da argila montmorilonita (4%), a qual atribuía vantagens mecânicas ao polímero original. Desde momento em diante, a Toyota licenciou sua patente de tecnologia de produção de nanocompósitos à base da argila montmorilonita para as empresas Nanocor e para a japonesa Ube Technologies. A Nanocor detém tecnologia para refino da argila

Montmorilonita e tecnologia patenteada para modificação da argila visando sua compatibilização com diferentes matrizes poliméricas tornando-a organofílica. Uma vez compatíveis, as partículas podem ser dispersas na resina plástica num processo conhecido como esfoliação ou delaminação. Seus produtos são conhecidos pela marca comercial Nanomers (Garcia, 2003).

Recentemente, as argilas Montmorilonitas têm conquistado cada vez mais espaço nos laboratórios acadêmicos e industriais como cargas. Estas argilas podem ser definidas como sendo um argilomineral esmectítico comumente extraído de uma rocha bentonítica. Qualquer argila extraída dessa rocha pode ser chamada de Bentonita, mas a Montmorilonita é a mais abundante destas e possui fórmula $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Em termos dimensionais, ela apresenta partículas de tamanhos que variam de $2\mu m$ a tamanhos ainda menores, numa média de $0,5\mu m$ e formato de placas ou lâminas.

As Montmorilonitas são argilas que pertencem ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos *a* e *b* e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que a confere uma estrutura laminada (Paiva et al., 2007).

As placas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100nm, a espessura pode chegar até 1nm e as dimensões laterais podem variar de 30nm a vários microns, o que resulta em uma elevada razão de aspecto, podendo chegar a aproximadamente 1000. O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals, e entre essas placas existem lacunas denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares, nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais (Silva et al., 2008).

Quando as lamelas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar varia com a natureza do cátion adsorvido e da quantidade de água disponível (Brindley et al., 1955). Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40,0 Å, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (Lumus et al., 1986). A Figura 01 mostra o comportamento das lamelas dessa argila quando imersas em água.

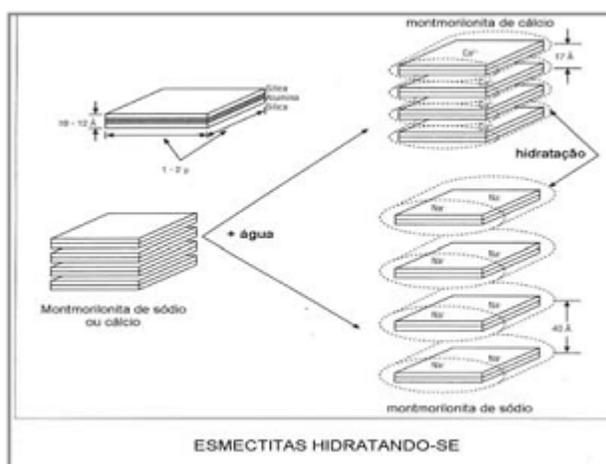


Figura 01: Comportamento das lamelas da Montmorilonita quando imersas em água (Lumus et al., 1986).

Segundo o levantamento feito em 2004 pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), as reservas de Bentonitas no Brasil totalizaram 47 milhões de toneladas, sendo que a Paraíba é a maior produtora nacional com 87% de toda a produção. No estado de São Paulo, que contribuí com 7,3% de toda a nossa produção, os municípios de Tremembé e Taubaté são os maiores produtores estaduais. O consumo no Brasil dessa argila é de cerca de 3% do mundial e gira em torno de 300 mil toneladas por ano. Maiores informações estatísticas sobre esse argilomineral podem ser encontradas no site deste Departamento: www.dnpm.gov.br.

1.1) Montmorilonita superficialmente modificada Cloisite 15A

A Montmorilonita Cloisite 15A da Nanoclay é uma argila natural superficialmente alterada, por meio de um processo industrial, com um sal quaternário de amônio. A natureza dessa alteração é referente a uma troca de polaridade superficial do mineral, cuja superfície natural é hidrofílica e, portanto, esfolia-se facilmente em água inchando suas lamelas. Por outro lado, ela é incapaz de esfoliar-se satisfatoriamente quando em contato com o monômero orgânico, cuja natureza é relativamente apolar. É imprescindível que a argila esfolie no monômero na produção de um nanocompósito, para que suas partículas fiquem incorporadas à estrutura química do polímero final e tal incorporação se dá à medida que a cadeia se desenvolve. Assim sendo, caso a argila fique toda na água, o resultado será não significativo. Nessa alteração, usa-se um sal quaternário, cuja estrutura química está exposta na Figura 02.

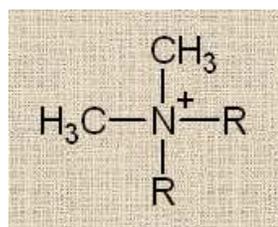


Figura 02: Estrutura química do sal de amônio quaternário usado na alteração superficial da Cloisite 15A, desenhada usando-se o Software ChemSketch. A cadeia R apresenta a seguinte percentagem em termos de comprimento: ~65%C18, ~30%C16, ~5%C14.

Tendo em vista o que foi falado anteriormente, nota-se que a alteração superficial dessa argila consiste numa troca iônica que acaba por alterar a polaridade da mesma tornando-a hidrofóbica. A concentração final do sal quaternário na Montmorilonita é de aproximadamente 125meq/100g de argila. Sob ignição, sua perda percentual é de 43%.

A Cloisite 15A utilizada nesse trabalho foi gentilmente doada pela empresa Southern Clay Products, situada na cidade norte-americana de Gonzales, no estado do Texas. A Southern Clay Products é uma subsidiária da Rockwood Additives Specialties.

É importante observar que nesse trabalho a argila foi usada simplesmente para testes preliminares, abrindo uma nova linha de estudos, na área da produção de nanocompósitos via polimerização controlada em emulsão.

1.2) Resultados obtidos com as análises realizadas a partir das amostras de poliestireno com argila Montmorilonita

O primeiro passo tomado em termos analíticos com as amostras de poliestireno obtidas tendo a argila Montmorilonita incorporada a sua estrutura química foi justamente realizar análises de Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), a fim de atestar que a incorporação realmente ocorreu e que esse tipo de estudo é, portanto, possível e viável. Os resultados podem ser vistos a seguir:

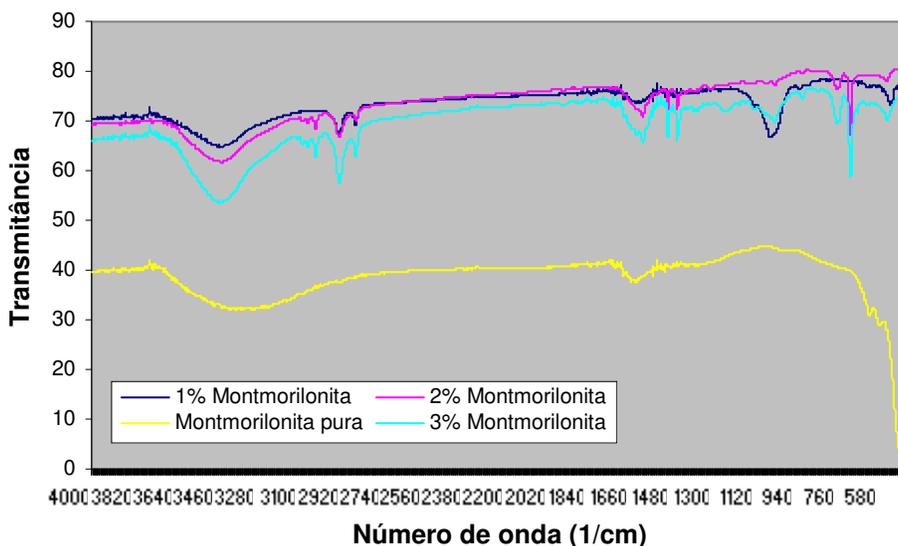


Figura 03: Gráfico das transmitâncias (T) obtidas no Espectro de IV para cada uma das amostras analisadas (argila pura, 1%, 2% e 3% m/m – argila/poliestireno).

Como pode ser visto na Figura 03, a Montmorilonita pura apresenta uma transmitância (T) na faixa de 40%, enquanto que nas amostras de poliestireno juntamente com essa argila, a transmitância se eleva a 70%, mais característico do polímero puro.

Conforme a quantidade do argilomineral é aumentada, o comportamento espectroscópico tende a se aproximar mais ao da argila pura, porém como essa quantidade é ainda muito pequena (3% m/m), somente um pequeno decréscimo na transmitância é observado. Todavia, essa diferença entre os valores de T, à medida que mais e mais argila é acrescentada, vem a indicar que realmente houve incorporação da mesma à estrutura química do poliestireno, surtindo efeitos em seu comportamento quando analisado segundo essa técnica em questão. Uma quantidade maior de argila (acima de 3%) mostrou-se ineficiente em termos de esfoliação, pois não foi possível dissolver totalmente o argilomineral no monômero, quando essas quantidades foram usadas.

As três figuras seguintes nos fornecem os resultados obtidos quando a técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi empregada na análise das amostras de poliestireno mais argila Montmorilonita:

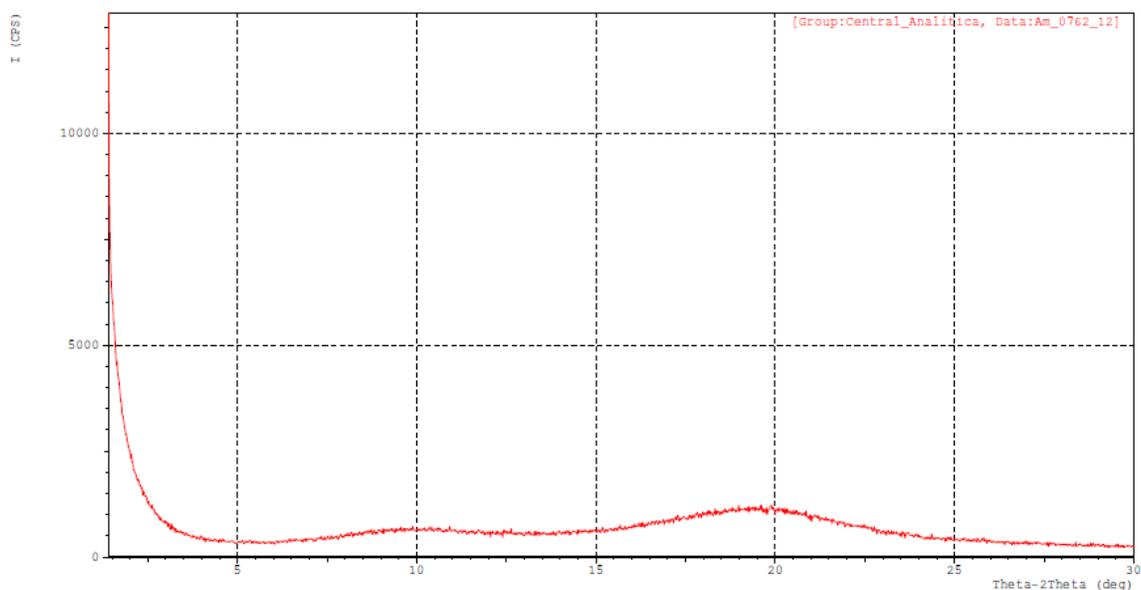


Figura 04: Gráfico da DRX obtido a partir da amostra de poliestireno com argila Montmorilonita (1% m/m). Voltagem: 40 kV, Scan Range: de 1,4000 até 30,0000 graus e Corrente: 30 mA.

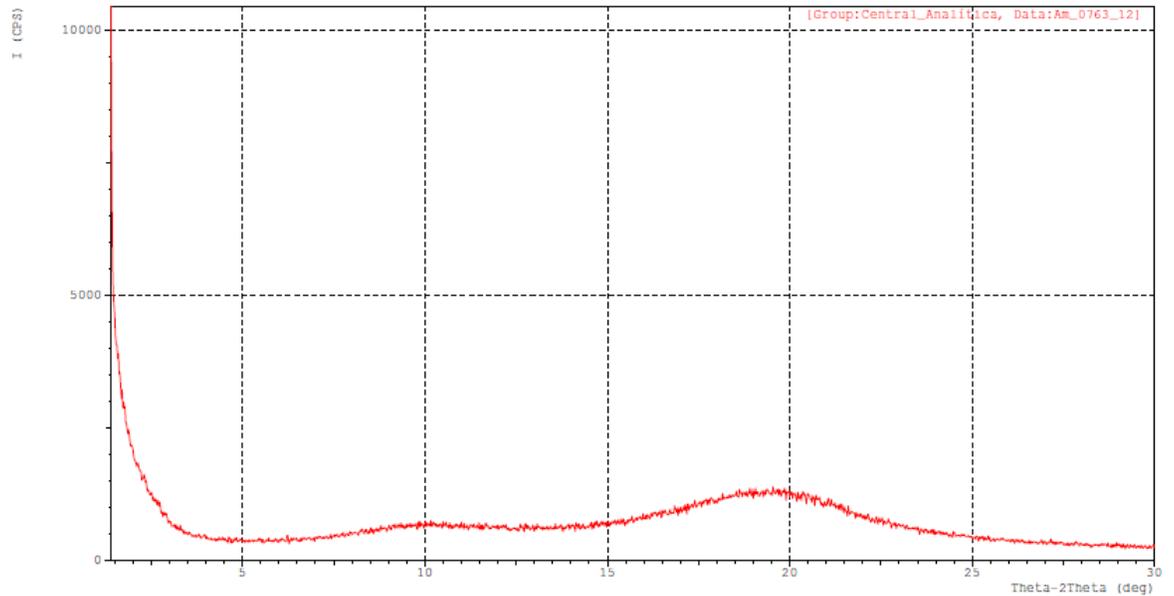


Figura 05: Gráfico da DRX obtido a partir da amostra de poliestireno com argila Montmorilonita (2% m/m). Voltagem: 40 kV, Scan Range: de 1,4000 até 30,0000 graus e Corrente: 30 mA.

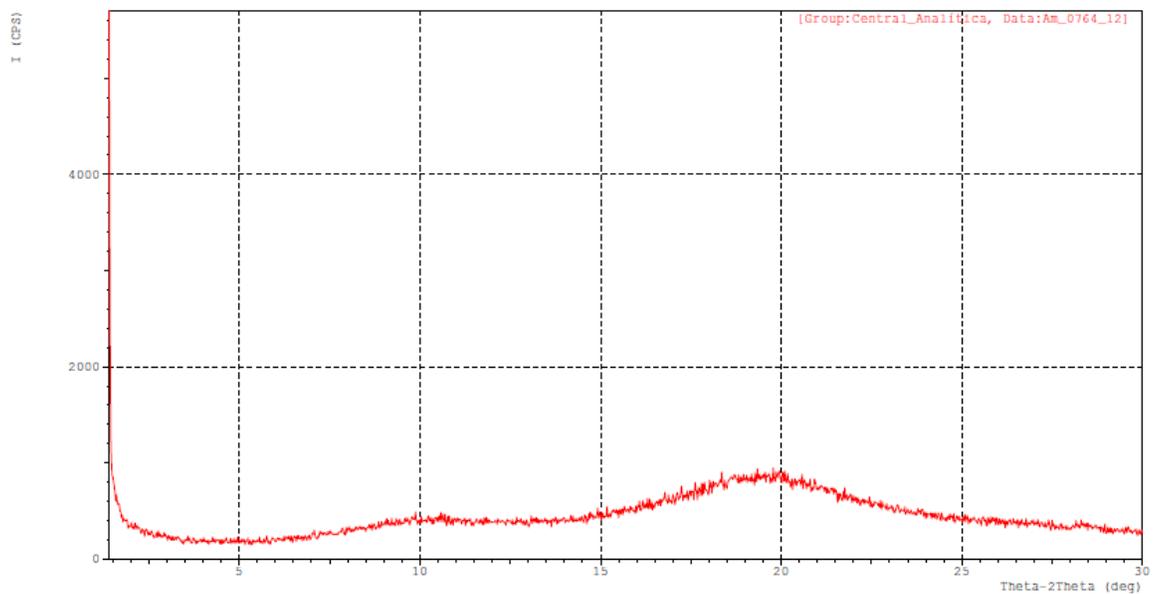


Figura 06: Gráfico da DRX obtido a partir da amostra de poliestireno com argila Montmorilonita (3% m/m). Voltagem: 40 kV, Scan Range: de 1,4000 até 30,0000 graus e Corrente: 30 mA.

O padrão de espalhamento de um polímero amorfo consiste somente de picos amorfos alargados (halos) que, entretanto, oferecem muitas informações úteis sobre o estado de empacotamento das moléculas no interior do polímero amorfo. Foi exatamente esse o comportamento observado nos difratogramas obtidos, ou seja, um halo característico do poliestireno em 20° e nenhuma presença de um halo que poderia constatar a presença da argila pura, não incorporada à estrutura do polímero. Esse resultado é, portanto, satisfatório, uma vez que demonstra que a argila está aleatoriamente dispersa pelo polímero, o que nos sugere uma boa esfoliação para as quantidades adotadas. Nos três difratogramas, os mesmos comentários podem ser feitos, já que são muito parecidos entre si. Para certificar-se se realmente houve esfoliação, a técnica de Microscopia de Transmissão (MT) deve ser usada, mas o conjunto de resultados aqui obtido pelas técnicas anteriores são suficientes para nos fornecer fortes indícios de que a esfoliação dessa argila em questão no estireno é atingível até a porcentagem de 3% m/m argila/polímero.