



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS  
LABORATÓRIO DE ANÁLISE, SIMULAÇÃO E SÍNTESE DE PROCESSOS  
QUÍMICOS - LASSPQ**

**INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DA COPOLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO  
DIVINILBENZENO (DVB) VIA RADICAL LIVRE CONTROLADA POR  
RADICAIS NITRÓXIDO (NMRP)**

**Autora: Telma Regina Nogueira**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra.: Liliane Maria Ferrareso Lona**

**Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.**

**Campinas-São Paulo**

**Novembro de 2008**

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

N689i Nogueira, Telma Regina  
Investigação experimental da copolimerização de  
estireno-divinilbenzeno (DVB) via radical livre  
controlada por radicais nitróxido (NMRP) / Telma  
Regina Nogueira. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

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

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

Titulo em Inglês: Nitroxide mediated radical copolymerization of styrene  
and divinylbenzene (DVB)

Palavras-chave em Inglês: Copolymerization, Styrene

Área de concentração: Processos Químicos

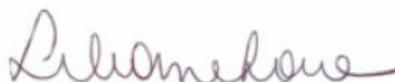
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Domingos Sávio Giordani, Leila Peres

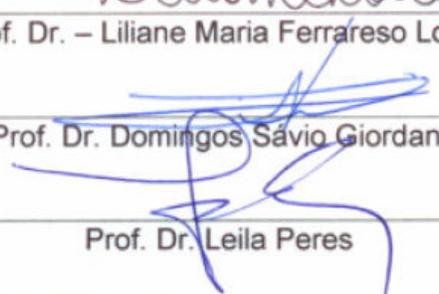
Data da defesa: 10/11/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por (Telma Regina Nogueira) e aprovada em (10) de (novembro) de (2008) pela banca examinadora constituída pelos doutores:



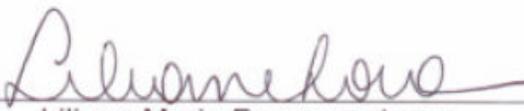
Prof. Dr. – Liliamekane



Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani

Prof. Dr. Leila Peres

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em  
Engenharia Química.

  
Liliane Maria Ferrareso Lona

### **Dedicatória**

Aos meus pais, Benedito e Elivonete, pelo apoio, compreensão e paciência que sempre tiveram comigo.

Ao Felipe, por ter sempre acreditado em mim e me dado apoio em todas as horas

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus por ter por ter me ajudado a conquistar meu objetivo.

Agradeço à professora Liliane pela sua orientação, apoio, conselhos e paciência no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos meus pais e ao Felipe por sempre estarem dispostos a me incentivar, apoiar e me entusiasmar nos momentos mais difíceis.

A todas as pessoas que trabalharam comigo no laboratório, principalmente a Sheila que sempre me ajudou no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos professores constituintes da bancas examinadora desta dissertação, aos professores que constituíram a banca do exame de qualificação e aos demais professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química.

Agradeço à Fapesp pelo apoio financeiro concedido.

Agradeço à Capes pelo apoio financeiro concedido.

Agradeço à Unicamp por permitir o desenvolvimento deste trabalho.

“O pessimista queixa-se do vento, o optimista espera que ele mude e o realista ajusta as velas.”

(William George Ward)

## Resumo

Polimerização via radical livre controlada, também conhecida como “pseudo-living radical polymerization” tem recebido cada vez mais atenção como uma técnica para produção de polímeros com micro estrutura altamente controlada. Em particular, distribuições de pesos moleculares estreitas são obtidas, com polidispersidade muito próxima de um. Rotas convencionais para polímeros como estes têm sido polimerizações iônicas, no entanto, elas são extremamente sensíveis a impurezas e ao tipo de solvente. 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” ou “pseudo-living”, têm se tornado uma importante alternativa. Como desvantagem do processo controlado aponta-se a baixa velocidade de reação quando comparada à polimerização convencional.

A maioria dos trabalhos publicados sobre polimerização controlada via radicais nítróxido é feita considerando o estudo da homopolimerização de estireno. Neste projeto de pesquisa, é investigada, em nível experimental, a co-polimerização de estireno e divinilbenzeno (DVB) via polimerização controlada por nítróxidos (NMRP) usando 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO) como controlador e tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato (TBEC) como iniciador. O DVB funciona como gerador de ramificações na cadeia polimérica, melhorando as propriedades do estireno como resistência a solvente e ao impacto. O TBEC foi utilizado em substituição a iniciadores mais convencionais como o 2,2-azo-bis-iso-butironitrila (AIBN) e peróxido de benzoíla (BPO), com o objetivo de acelerar a velocidade de reação, tentando manter o sistema controlado.

Todos os experimentos foram feitos em ampolas. Para um melhor entendimento deste sistema, muitos experimentos foram realizados a diferentes temperaturas, concentrações de divinilbenzeno, concentrações de iniciador e razões molares entre as concentrações de controlador e iniciador. A conversão do monômero foi obtida por gravimetria e o polímero foi caracterizado através de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

Foi demonstrado que o TBEC foi capaz de aumentar a velocidade de reação em relação ao BPO e, em algumas condições operacionais utilizadas, polidispersidades próximas da unidade foram obtidas.

## Abstract

Living free radical polymerization, also known as "pseudo-living radical polymerization" has received more and more attention as a technique for the production of polymers with micro structure highly controlled (narrow molecular weights distributions and polydispersity index close to one). Conventional routes to obtain polymer like this have been ionic polymerizations, however, they are extremely sensitive to impurities and solvents. Free radical polymerizations, which are more versatile and robust to impurities, for the production of polymers with controlled structures by "controlled" or "pseudo-living" process, have become an important alternative. As a disadvantage of the controlled process can be pointed the low reaction rate when compared to the conventional process.

Most of the published papers about nitroxide mediated living free radical polymerization consider the homopolymerization of styrene as case study. In this research, the co-polymerization of styrene and divinylbenzene (DVB) by living free radical polymerization (NMRP) is investigated in experimental level. The stable radical used was 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl (TEMPO). The initiators used in this work were tert-butylperoxy-2-ethylhexyl carbonate (TBEC) and benzoyl peroxide (BPO). DVB acts as a branching generator, improving the properties of the styrene as the solvent and impact resistance. TBEC was used in substitution to conventional initiators as 2, 2-Azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) and BPO, with the aim of accelerating the reaction rate, trying to keep a controlled/living system.

All the experiments were performed in ampoules. To better understand this system, many experiments were performed at different temperatures, divinylbenzene concentrations, initiator concentrations and molar ratios between controller and initiator. Conversion was obtained by gravimetric method and the polymer was characterized by Gel Permeation Chromatograph (GPC).

It was observed that, at certain operating conditions, the TBEC initiator was able to produce copolymers with polydispersity close to unity in a much faster velocity when compared to BPO.

## Sumário

<b>Capítulo 1- Introdução</b>	<b>1</b>
1.1- Introdução e justificativa da escolha do tema do projeto	1
1.2- Objetivos	3
<b>2- Fundamentação teórica e revisão bibliográfica</b>	<b>4</b>
2.1- Conceitos gerais sobre polímeros	4
2.1.1- Conceitos básicos	4
2.1.2- Massas moleculares	5
2.1.3- Etapas de polimerização por adição	6
2.1.4- Iniciadores	8
2.1.5- Poliestireno	12
2.1.6- Copolímero estireno-divinilbenzeno	13
<b>2.2- Conceitos sobre copolimerização</b>	<b>14</b>
2.2.1- Importância da copolimerização	15
2.2.2- Tipos de copolímeros	15
<b>2.3- Conceitos e revisão bibliográfica sobre polimerização via radical livre controlada</b>	<b>16</b>
2.3.1- Características gerais de polimerização via radical livre controlada e suas diferenças em relação a polimerização convencional	18
2.3.2- Classificações de polimerizações via radical livre controladas	21
2.3.3- Polimerização via radical livre mediada por nitróxidos (NMRP)	25
2.3.4- Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP)	28
2.3.5- Polimerização via radical livre controlada por transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT)	29
2.3.6- Estudos na área de polimerização controlada	29
<b>3- Materiais e métodos</b>	<b>40</b>
3.1- Materiais utilizados	40

3.1.1- Reagentes	40
3.1.2- Equipamentos utilizados	40
3.2- Descrição do procedimento experimental	41
3.2.1- Purificação do monômero	41
3.2.2- Destilação do monômero	42
3.2.3- Polimerização	42
3.2.4- Análise das propriedades do polímero	43
<b>4- Resultados experimentais</b>	<b>46</b>
4.1- Validação do procedimento experimental	49
4.2- Comparação entre a polimerização convencional e a controlada	50
4.3- Efeito do tipo de iniciador no processo NMRP	55
4.4-Análise dos resultados experimentais usando TBEC como iniciador	58
4.4.1- Efeito da razão molar entre [TEMPO] e [TBEC]	58
4.4.2- Efeito da temperatura	65
4.4.3- Efeito de um aumento simultâneo na concentração de TBEC e TEMPO	71
4.4.4- Efeito de um aumento na concentração de divinilbenzeno	76
4.5- Considerações sobre os resultados	83
<b>5- Planejamento estatístico</b>	<b>87</b>
5.1- Interpretação dos resultados obtidos através do planejamento fatorial	87
5.2- Conclusões dos resultados obtidos pelo planejamento fatorial	108
<b>6- Conclusões e Trabalhos futuros</b>	<b>110</b>
6.1- Conclusões	110
6.2- Trabalhos futuros	111
<b>7- Referências</b>	<b>112</b>

## Nomenclatura

### Latinas

a	Constante.
A	Parâmetro cinético.
AT-298	Controlador.
$c_x$	Massa de moléculas com massa $M_x$ .
CMn	A massa molecular média numérica fornecida pelo modelo;
CP	A polidispersidade fornecida pelo modelo.
CT	O tempo dado pelo modelo.
E	Parâmetro cinético.
$(f_2^0)$	Fração molar de divinilbifenil
fmDVB	Fração mássica de divinilbenzeno desejada.
gep	Graus de liberdade para a média quadrática de erro puro;
gfaj	Graus de liberdade para a média quadrática de falta de ajuste;
gR	Graus de liberdade para a média quadrática da regressão;
gr	Graus de liberdade para a média quadrática de resíduos;
I	Iniciador.
[I]	Concentração de iniciador.
k	Constante da taxa da reação.
$K_a$	Taxa de ativação.
$K_d$	Constante de decomposição do iniciador.
$K_{da}$	Taxa de desativação.
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio.
$K_p$	Constante de propagação.
M	Monômero.
$[M]_0$	Concentração de monômero inicial.

$[M_1]$	Concentração de monômero do tipo 1.
$[M_2]$	Concentração de monômero do tipo 2.
$\bar{M}_n$	Massa molecular média numérica.
MQep	A média quadrática de erro puro.
MQfaj	A média quadrática de falta de ajuste.
MQR	Média quadrática da regressão.
MQR	Média quadrática do resíduo
$M_x$	Massa do polímero com comprimento de cadeia x.
$\bar{M}_w$	Massa molecular média mássica.
$\bar{M}_v$	Massa molecular média viscosimétrica.
MW	Massa molecular do polímero.
$N_x$	Número de moléculas com massa $M_x$ .
$P_n$	Espécies ativas.
$P_m$	Espécies ativas.
$P_n - X$	Espécie dormente.
$P_m - X$	Espécie dormente.
$P_n - X - P_m \bullet$	Radical intermediário instável antes de formar as espécies dormentes.
$P_n - Z$	Espécie dormente.
$P_r$	Polímero com comprimento de cadeia r.
$P_s$	Polímero com comprimento de cadeia s.
$P_{r+s}$	Polímero com comprimento de cadeia r+s.
R	Radical livre.
R•	Radical livre.
$[R\bullet]$	Concentração de radicais livres.
$R_1 \bullet$	Radical livre com comprimento de cadeia 1.
$R_2 \bullet$	Radical livre com comprimento de cadeia 2.

$R_r \bullet$	Radical livre com comprimento de cadeia r.
R-X	Espécie dormente.
$R_{r+1} \bullet$	Radical livre com comprimento de cadeia r+1.
$R_s \bullet$	Radical livre com comprimento de cadeia S.
$R_p$	Taxa de polimerização.
T	Temperatura.
$t_{1/2}$	Tempo de meia vida.
$T_{1/2}$	Temperatura de meia vida.
X ou YX	Desativador.
[X]	Concentração de desativador.
$x_1$	Codificação da variável temperatura ( $x_1=(T-130)/((125-135))/2$ ).
$x_2$	Codificação da variável razão molar ( $x_2=(R-1,25)/((1,1-1,4))/2$ ).
$x_3$	Codificação da variável concentração de iniciador ( $x_3=(I-0,01945)/((0,0029-0,036))/2$ ).
$x_4$	Codificação da variável concentração de divinilbenzeno ( $x_4=(DVB=1,25)/((1-1,5))/2$ ).
Y	Catalisador.
$Y_x$	Fração mássica de moléculas com massa igual a $M_x$ .
$W_x$	Fração mássica de moléculas com massa molecular igual a $M_x$ .
Z	Desativador.

### Abreviações

ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomo ou “Atom transfer radical polymerization”.
AIBN	2,2-azo-bis-iso-butironitrila.
BPO	Peróxido de benzoíla.
CTA	Agente de transferência de cadeia.
$Cu^{(1)} / dNbipy$	Complexo de metal de transição que funciona como catalisador
DT	Transferência degenerativa.

DVB	Divinilbenzeno.
GPC	Cromatográfica de permeação em gel ou “Gel permeation chromatography”.
LFRP	Polimerização via radical livre controlada ou “Living free radical polymerization”.
NMRP	Polimerização via radical livre mediada por nitróxidos ou “Nitroxide mediated radical polymerization”.
PDI	Polidispersidade.
1-PEBr	1-feniletil bromido
PS	Poliestireno.
PS-TEMPO	Iniciador-controlador, usado no processo monomolecular.
THF	Tetrahidrofurano.
RAFT	Polimerização via transferência reversível por adição-fragmentação ou “Reversible addition-fragmentation transfer chain”.
TEMPO	2,2,6,6 tetrametil-1-piperidinoxil.
TBEC	Tert butil peróxido-2-etilhexil carbonato.

### **Subscritos**

r	número de repetições de unidade.
i	ordem.

# 1- Introdução

## 1.1- Introdução e justificativa da escolha do tema do projeto

Dentro do abrangente campo dos polímeros, a área de engenharia de polimerização tem mostrado um crescimento bastante acentuado. Conforme citado em Tian et al. (2002), a engenharia de polimerização é uma área multidisciplinar que combina várias ciências e engenharias, incluindo a química de polímeros, física de polímeros, fenômenos interfaciais e coloidais, avançados métodos de caracterização analítica, engenharia de reação, análise numérica, otimização e controle.

Ao lado dos polímeros produzidos via radical livre, uma nova e promissora rota para produção de polímeros é a via radical livre controlada, uma técnica capaz de produzir polímeros com estreitas distribuições de massas moleculares e polidispersidades próximas da unidade.

A polimerização radicalar controlada (LFRP - do inglês, *Living Free Radical Polymerization*) se diferencia da polimerização via radical livre convencional devido à existência de um processo de ativação-desativação reversível das cadeias em crescimento. Se as cadeias ativas experimentam ciclos de ativação-desativação freqüentes durante um período da polimerização, todas as cadeias ativas terão uma chance aproximadamente igual de crescimento, o que leva a produtos finais com polidispersidades próximas da unidade.

Diferentes mecanismos têm sido propostos para levar a cabo a LFRP (Butté et al., 2001). Entre eles estão: polimerização radicalar mediada por nitróxidos (NMRP), polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP), polimerização via transferência degenerativa (DT), polimerização via transferência reversível por adição-fragmentação (RAFT). Apesar de existirem diferenças entre os mecanismos cinéticos, o conceito básico é o mesmo: muitas das cadeias poliméricas ativas são bloqueadas de forma reversível por um “agente capturador”. O agente capturador é uma espécie molecular que, de acordo a sua natureza, reage, controla e identifica o mecanismo LFRP. As cadeias

bloqueadas são usualmente chamadas cadeias dormentes, impossibilitadas de propagar, mas também de terminar.

Neste projeto de pesquisa, a polimerização radicalar mediada por nitróxidos (NMRP) foi escolhida para o estudo da co-polimerização de estireno-DVB. NMRP é uma polimerização via radical livre controlada que envolve a adição de um radical nitróxido estável (normalmente o 2,2,6,6, tetramethyl-1-piperidinoxyl, denominado TEMPO) para capturar as cadeias em crescimento ou em propagação. A NMRP tem a vantagem de ser o mecanismo de polimerização controlada mais conhecido e de não requerer compostos adicionais além do agente capturador.

Plásticos com ligações cruzadas são cada vez mais usados como materiais de engenharia por causa de sua excelente estabilidade a elevadas temperaturas e resistência mecânica (Odian, 1991).

O copolímero de estireno e divinilbenzeno é um material amplamente empregado no empacotamento de colunas para cromatografia de exclusão por tamanho e também como resina de troca iônica. Segundo Tuinman et al. (2006) ele é também um sistema modelo no estudo da reticulação por copolimerização via radical livre.

A maioria das aplicações de polímeros reticulados requer uma estrutura homogênea para a obtenção de um desempenho ótimo. Segundo Tuinman et al. (2006) os polímeros reticulados obtidos por copolimerização via radical livre convencional são bastante heterogêneos. Segundo Ide e Fukuda (1999) o gel preparado através da polimerização via radical livre controlada é muito mais homogêneo e com menos ligações cruzadas (entre as cadeias) do que aquele preparado através do método via radical livre convencional.

Há poucos artigos disponíveis em literatura aberta sobre a copolimerização via radical livre mediada por nitróxidos de estireno e divinilbenzeno, sendo que o que merece mais destaque é o de Tuinman et al. (2006).

Apesar de Tuinman et al. (2006) terem estudado a copolimerização via radical livre mediada por nitróxidos de estireno e divinilbenzeno, foi utilizado o BPO (peróxido de benzoíla) como iniciador. Em pesquisas preliminares desenvolvidas pelo nosso grupo de pesquisa (Gonçalves, 2006), foi observado que o iniciador TBEC acelera a velocidade da homopolimerização controlada de estireno. Por isso, neste trabalho, estudou-se o efeito do

iniciador TBEC na copolimerização de estireno-divinilbenzeno via radical livre mediada por TEMPO.

## **1.2- Objetivos**

O objetivo deste trabalho foi a investigação experimental da copolimerização de estireno-DVB através da polimerização via radical livre controlada por meio de radicais nitróxidos (NMRP), com a utilização do iniciador TBEC, visando aumentar a taxa de reação mantendo as características controladas do sistema (curva de distribuição de pesos moleculares estreita e polidispersidades próximas de 1).

Apesar de o processo NMRP gerar polímeros com características controladas, a taxa de reação deste processo de polimerização é lenta quando comparada com aquela da polimerização via radical livre convencional.

As condições operacionais utilizadas foram obtidas através de um planejamento de experimentos considerado-se quatro fatores (temperatura, concentração de iniciador, razão molar entre a concentração de iniciador e controlador e a concentração de divinilbenzeno) em dois diferentes níveis (alto e baixo) gerando um planejamento fatorial do tipo  $2^4$ . Todos os experimentos foram efetuados em ampola e o polímero obtido foi caracterizado via GPC.

## **2- Fundamentação teórica e revisão bibliográfica**

### **2.1- Conceitos gerais sobre polímeros**

Neste capítulo serão abordados conceitos básicos sobre polímeros e polimerização, que serão úteis para a melhor compreensão desta dissertação.

#### **2.1.1- Conceitos básicos**

Polímeros são macromoléculas constituídas pela ligação de muitas pequenas moléculas denominadas monômeros.

Copolímero: é uma cadeia composta de duas ou mais unidades monoméricas repetitivas, que podem ter sequência regular ou ao acaso.

Homopolímero: cadeia composta de idênticas unidades repetitivas.

Dependendo de sua estrutura, os polímeros podem ser classificados em linear, ramificado ou com reticulações.

Polímeros lineares são aqueles em que cada monômero é ligado a somente outros dois monômeros. Algumas ramificações pequenas que podem acontecer são parte da estrutura do monômero.

Polímeros ramificados são aqueles em que há ramificações laterais projetadas ao longo da cadeia central.

Polímeros reticulados são aqueles em que moléculas de polímeros se interconectam formando um polímero insolúvel com peso molecular infinito, que é um peso molecular maior do que os equipamentos de análise conseguem medir.

## 2.1.2- Massas Moleculares

Como os polímeros são uma mistura de moléculas com variadas massas moleculares, utiliza-se a massa molecular média dos polímeros.

### Massa molecular média numérica

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} = \sum Y_x M_x$$

Onde:

$N_x$  é o número de moléculas com massa  $M_x$ ;  $Y_x$  é a fração numérica de moléculas com massa molecular igual a  $M_x$ .

### Massa molecular média mássica ou ponderal

$$\bar{M}_w = \frac{\sum c_x M_x}{\sum c_x} = \sum w_x M_x$$

Onde:

$c_x$  é a massa de moléculas com massa  $M_x$ ;  $w_x$  é a fração mássica de moléculas com massa molecular igual a  $M_x$ .

### Massa molar média viscosimétrica

$$\bar{M}_v = \left[ \sum w_x M_x^a \right]^{\frac{1}{a}} = \left[ \frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{\frac{1}{a}} \text{ onde } a \text{ é uma constante}$$

Para polímeros monodispersos, as três massas moleculares são as mesmas, mas para um polímero polidisperso  $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$ .

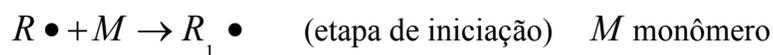
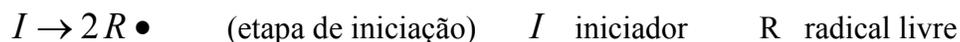
A razão  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  é uma medida da polidispersidade dos polímeros e seu valor é próximo da unidade para polímeros monodispersos.

Diferentes amostras de polímeros podem possuir massas moleculares iguais, mas diferentes distribuições de massas moleculares e, de posse desta informação, pode-se escolher o polímero mais adequado para uma dada aplicação. Para a determinação da distribuição das massas moleculares um dos métodos mais utilizados é a cromatografia de exclusão por tamanho, também conhecida como Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

### 2.1.3- Etapas de polimerização por adição

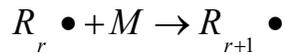
Na polimerização via radical livre, as cadeias passam pelas etapas de iniciação, propagação e terminação.

Na iniciação uma molécula de iniciador se decompõe formando dois ou mais radicais livres, dependendo da funcionalidade do iniciador. Os radicais formados reagem, então, com uma molécula de monômero. Nas fórmulas o  $\bullet$  representa o elétron.



A etapa de iniciação é responsável pela formação dos radicais livres que irão crescer e se tornar moléculas de polímero. Esta etapa será determinante no número de moléculas de polímero que será formado, pois este é proporcional à taxa de iniciação e quanto maior esta taxa, mais moléculas de polímeros serão formadas.

Após a iniciação, novas moléculas de monômeros reagem sucessivamente com os radicais livres e, com isso, há o crescimento da cadeia do radical livre caracterizando a etapa de propagação que dependerá da concentração destes dois elementos no meio reacional.

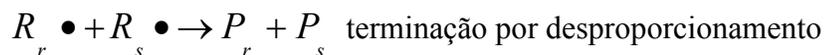
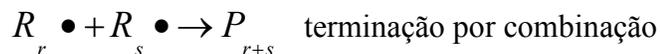


$$R_p = k_p \cdot [M] [R \bullet]$$

Sendo:  $k_p$  constante da taxa de propagação;  $R_p$  taxa de polimerização;  $[M]$  concentração de monômero;  $[R \bullet]$  concentração de radicais livres.

O término do crescimento das cadeias (etapa de terminação) ocorre quando dois radicais em crescimento se encontram e reagem, com isso, há a formação de uma ou duas moléculas de polímeros.

Há duas formas de reação de terminação polimérica:



Na terminação por combinação dois radicais reagem formando uma ligação simples nas posições onde se encontravam os radicais. Esta reação tem como resultado a formação de uma única molécula de polímero.

Na terminação por desproporcionamento há a captura de um hidrogênio de um radical por um segundo radical com a formação de duas moléculas de polímero. O hidrogênio capturado formará uma ligação simples no primeiro radical enquanto que o segundo radical ficará temporariamente com dois radicais na molécula, que formarão uma dupla ligação terminal.

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

Além das reações de iniciação, propagação e terminação pode haver ainda reações responsáveis pela geração de ramificações no polímero.

Estes tipos de reações são conhecidas como reações de transferência de cadeia para polímeros e geralmente ocorrem no final da polimerização, quando a concentração do monômero diminui e a do polímero aumenta. Isso ocorre porque as ligações duplas dos polímeros começam a competir com os monômeros pelos radicais livres no meio reacional. Pode ocorrer também a transferência de cadeia para moléculas pequenas (monômero, solvente, agente de transferência de cadeia (CTA), entre outras). Mais detalhes sobre este tipo de reação podem ser encontrados em Odian (1991).

#### **2.1.4- Iniciadores**

A primeira exigência para um iniciador é que ele seja uma reserva de radicais livres (Hiemenz, 1984). Adicionalmente, os radicais devem ser produzidos em uma taxa aceitável a temperaturas convenientes, ter o comportamento de solubilidade desejado, transferir sua atividade para o monômero eficientemente, ser de fácil análise, preparação e purificação (Hiemenz, 1984).

Vários tipos de iniciadores podem ser utilizados, dentre eles: peróxidos orgânicos, compostos azo, par redox e fotoiniciadores por UV.

Os organo-peróxidos podem ser classificados em três grupos principais: monoperóxido-carbonatos, peroxiésteres e peroxicetais.

As diferenças nas taxas de decomposição de vários iniciadores são relacionadas às diferenças nas estruturas dos iniciadores e dos radicais produzidos (Odian, 1991). O tempo de meia vida de um iniciador ( $t_{1/2}$ ) pode expressar as diferenças nas taxas de decomposição de vários iniciadores.

O tempo de meia vida do iniciador é o tempo necessário para que metade de sua massa se decomponha na temperatura de operação.

O tempo de meia vida do iniciador pode ser dado pela seguinte expressão:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_d}, \text{ sendo } k_d \text{ a constante da taxa de decomposição do iniciador.}$$

A concentração do iniciador selecionado deve ser aproximadamente constante durante a reação para que a produção de radicais também o seja. Geralmente se escolhe um iniciador cujo tempo de meia vida seja igual à metade do tempo de reação. Outros fatores que podem influenciar na escolha do iniciador são: custo, solubilidade, eficiência, tipos de radicais produzidos e necessidade de armazenamento.

Mais informações sobre iniciadores podem ser encontradas em Odian (1991).

### **Características de alguns iniciadores usados neste projeto**

A Tabela 1 apresenta as características de iniciadores que são utilizados neste projeto. A última coluna mostra a temperatura de meia vida para tempo de 10 horas.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos e constantes da taxa de decomposição a 125°C, tempos de meia vida e temperaturas de meia vida para o tempo de 10 horas para ambos os iniciadores utilizados.

Iniciador (código comercial)	Grupo Funcional	Peso Molecular (g/mol)	A* <i>Min</i> <sup>-1</sup>	E* <i>cal/mol</i>	<i>K<sub>d</sub></i> * <i>Min</i> <sup>-1</sup>	t <sub>1/2</sub> * (min)	T <sub>1/2</sub> ** (°C)
TBEC	Monoperóxido-carbonato	246,4	3,3890 E15	31494,0	0,017	40,6	100
BPO	Peróxido orgânico	242,25	2,2896 E14	27325,4	0,226	3,1	71

Fonte: \*Penlidis (2000) citado por Gonçalves (2006)

\*\*Sanchez e Myers (1996) citado por Gonçalves (2006)

As constantes da taxa de decomposição dos iniciadores foram calculadas através da equação de Arrhenius:

$$k_d = A \exp(-E / RT)$$

As Figuras de 1 e 2 mostram respectivamente as estruturas dos iniciadores TBEC e BPO

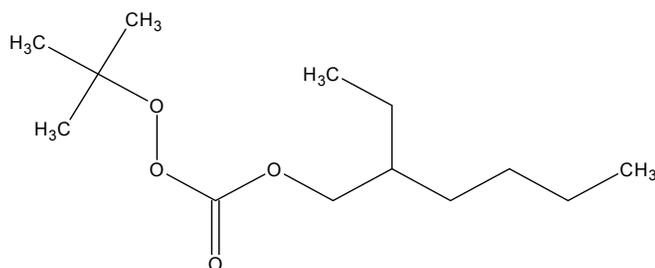


Figura 1: Estrutura do iniciador TBEC

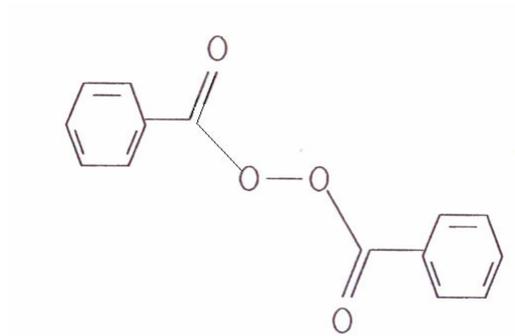


Figura 2: Estrutura do iniciador BPO

As figuras 3 e 4 mostram respectivamente as estruturas do TEMPO e do divinilbenzeno.

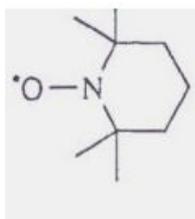


Figura 3: Estrutura do radical TEMPO

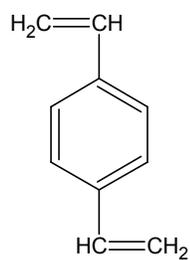


Figura 4: Estrutura do divinilbenzeno

## 2.1.5- Poliestireno

O poliestireno é um plástico econômico e resistente muito comum na vida diária. Ele é um polímero vinílico. Através da polimerização via radical livre, o monômero estireno é transformado em poliestireno.

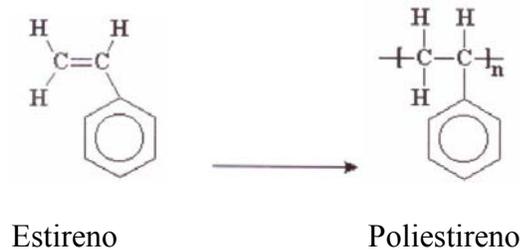


Figura 5: Produção de poliestireno a partir de estireno

A produção comercial de poliestireno foi iniciada em 1930, apresentando-se sob várias formas:

- resina cristal: serve para o uso geral, sendo que suas características principais são a transparência e a fácil coloração. Seus principais usos incluem embalagens (principalmente copos e potes para indústria alimentícia), copos descartáveis e caixas de CD's (Montenegro e Serfaty, 2002);
- poliestireno expandido ou EPS (mais conhecido no Brasil pela marca comercial Isopor®, da Basf), é originado da expansão da resina de poliestireno durante a reação de polimerização provocada por um agente químico. A espuma rígida obtida é utilizada, basicamente, como embalagem protetora e isolante térmico (Montenegro e Serfaty, 2002);
- poliestireno de alto impacto (HIPS) que é um poliestireno modificado pela adição de borracha butadiênica, como consequência há um aumento de sua resistência ao impacto. Esta resina pode competir com alguns plásticos de engenharia, como o ABS (acrilonitrila butadieno estireno), por exemplo, no segmento de componentes de refrigeradores e televisores (Montenegro e Serfaty, 2002).

Poliestirenos comerciais tem massas moleculares médias numéricas que variam de 50000-150000 e polidispersidades entre 2 e 4.

Poliestireno é bom isolante, possui boa resistência a soluções ácidas e básicas e é facilmente transformado em produtos, no entanto, ele é quebradiço e tem baixa resistência ao impacto. Copolimerização e blendas poliméricas são usadas extensivamente para aumentar a utilidade dos produtos de estireno (O dian, 1991).

O estireno é obtido através do etilbenzeno, que por sua vez é derivado do benzeno e do eteno.

### **2.1.6- Copolímero estireno-divinilbenzeno**

A copolimerização de estireno e divinilbenzeno é realizada no intuito de se obter produtos finais insolúveis que podem estar na forma de esferas ou membranas. Este copolímero é um material amplamente empregado no empacotamento de colunas para cromatografia de exclusão por tamanho e também como resina de troca iônica. Este copolímero apresenta muitas vantagens como boa resistência química e mecânica além de ser compatível com muitos solventes orgânicos.

O copolímero de estireno com divinilbenzeno é um sistema modelo da formação de reticulações para a copolimerização via radical livre. A maioria das aplicações de polímeros reticulados requer uma estrutura homogênea para se obter um ótimo desempenho. Entretanto, as reticulações de polímeros obtidos por copolimerização via radical livre convencional é bastante heterogênea. Segundo Tuinman et al., (2006) é possível obter reticulações de copolímeros estireno-DVB homogêneas através da copolimerização via radical livre de monômeros vinílicos e divinílicos na presença de controladores.

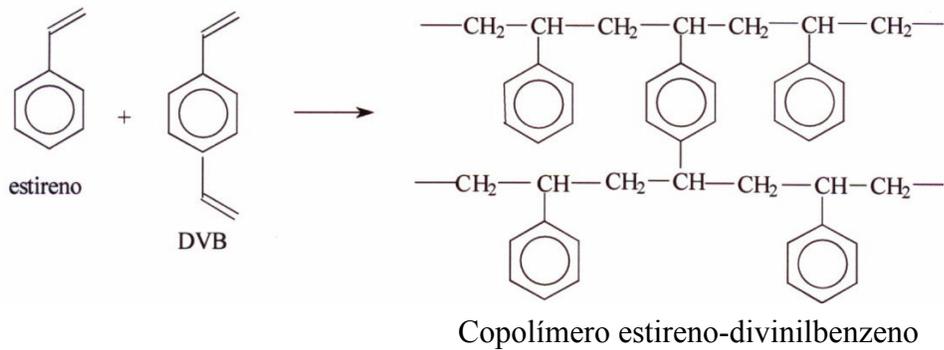
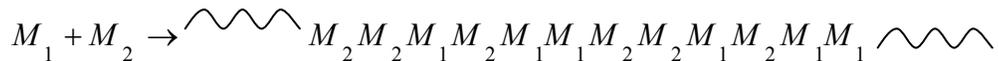


Figura 6: Produção de copolímero estireno-divinilbenzeno

Fonte: Faria (2004)

## 2.2- Conceitos sobre copolimerização

As polimerizações em cadeia podem ser realizadas com misturas de dois monômeros para formar produtos poliméricos com duas estruturas diferentes na cadeia do polímero (O'dian, 1991). O polímero obtido por este processo é denominado copolímero e a polimerização, copolimerização. Neste processo há a incorporação de ambos os monômeros na molécula do polímero. A representação deste processo pode ser feita da seguinte maneira:



As concentrações relativas e as reatividades dos monômeros é que determinam sua entrada na cadeia de copolímero.

Copolimerizações multicomponentes são aquelas em que há a polimerização em cadeia de uma mistura de três ou mais monômeros.

Apesar de suas consideráveis aplicações comerciais, são realizados relativamente poucos estudos sobre os passos da copolimerização.

### 2.2.1- Importância da copolimerização

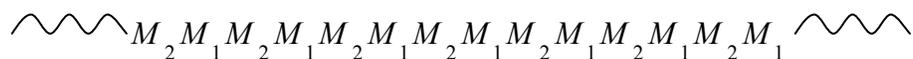
Através dos estudos de copolimerização foram adquiridos muitos conhecimentos como, por exemplo, sobre as reatividades dos monômeros, radicais livres, carbocátions, etc.

A copolimerização permite a síntese de um número quase ilimitado de diferentes produtos pela variação na natureza e quantidades relativas de duas unidades de monômero em um produto copolimérico (Odian, 1991).

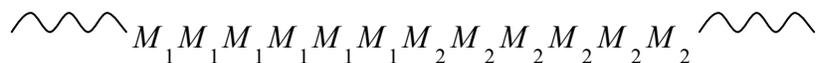
O poliestireno é um exemplo da versatilidade da copolimerização. A demanda mundial de poliestireno, em 2001, atingiu em torno de 10,5 milhões de toneladas (Montenegro, R. e Serfaty, M., 2002) de produtos de poliestireno, sendo que deste total aproximadamente dois terços são copolímeros do estireno. Poliestireno é um plástico quebradiço com baixa resistência ao impacto e a solvente (Odian, 1991). A utilidade do poliestireno é muito aumentada pela copolimerização. Por exemplo, há um aumento na resistência ao impacto e a solventes quando o estireno é copolimerizado com acrilonitrila.

### 2.2.2- Tipos de copolímeros

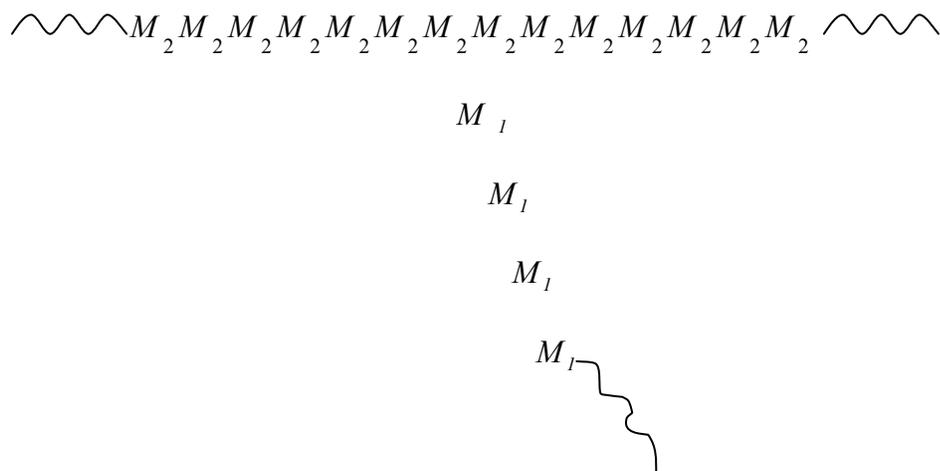
Quando há uma distribuição de dois tipos de monômeros ao longo da cadeia de polímero, a qual segue alguma lei estatística, esse copolímero é referido como estatístico. Copolímeros randômicos são aqueles em que há uma distribuição randômica dos monômeros. Quando há uma distribuição alternante de quantidades equimolares de monômeros, o copolímero é denominado alternado, como o exemplo mostrado abaixo:



O copolímero linear que possui uma longa cadeia de um dado monômero que depois é interrompida para dar início a uma longa cadeia de outro monômero, sendo este processo repetido várias vezes, é denominado copolímero em bloco. Um exemplo é mostrado abaixo:



O copolímero em que a cadeia principal é composta por um tipo de monômero e há ligada a ela uma ou mais ramificações de outro tipo de monômero é denominado copolímero grafitizado. Um exemplo é mostrado abaixo:



### 2.3- Conceitos e revisão bibliográfica sobre polimerização via radical livre controlada

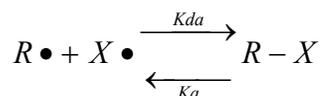
Rotas convencionais para a produção de polímeros com estrutura controlada têm sido as polimerizações iônicas, no entanto, estas polimerizações apresentam algumas dificuldades como: necessidade de utilização de reagentes ultrapuros, muito baixas temperaturas de processo e também não são úteis para a polimerização e copolimerização de uma variedade de monômeros vinílicos com diferentes grupos funcionais.

Devido a estas dificuldades, tem aumentado a pesquisa na área de polimerizações via radical livre.

A polimerização via radical livre convencional é utilizada na produção de mais de 70% dos polímeros vinílicos, no entanto, não são obtidos polímeros com polidispersidades próximas da unidade. No intuito de tentar superar esta dificuldade, Otsu e Yoshida (1982) propuseram que a terminação bimolecular poderia ser reduzida através do uso de um agente

denominado “iniferter” (iniciador agente de transferência terminador) que promove a terminação reversível dos radicais em crescimento. Este trabalho foi um dos primeiros na área de polimerização controlada.

Na polimerização via radical livre controlada há a adição de um “agente capturante” o qual é capaz de produzir uma reação reversível de ativação-desativação do radical em crescimento que produz um equilíbrio entre os diferentes tipos de cadeias dormentes e radicais poliméricos em crescimento.



Sendo:  $R \bullet$  radical polimérico em crescimento;  $X \bullet$  agente capturador;  $R - X$  espécie dormente;  $k_a$  constante da taxa de ativação;  $k_{da}$  constante da taxa de desativação.

A reversão das cadeias em crescimento entre espécies ativas e dormentes permite lento, mas simultâneo crescimento de todas as cadeias, enquanto a concentração de radicais é mantida baixa o suficiente para minimizar a terminação (Matyjaszewski, 2002). Como resultado, todas as cadeias tem chance de crescer a comprimentos aproximadamente iguais, levando a um produto final com polidispersidade próxima da unidade.

A idéia de temporariamente desativar radicais em crescimento e construir uma reserva de espécies dormentes que estariam em equilíbrio com uma pequena quantidade de espécies ativas tem ganhado credibilidade e tem sido implementada com sucesso (Bisht and Chatterjee, 2001).

### **2.3.1- Características gerais de polimerização via radical livre controlada e suas diferenças em relação à polimerização convencional**

#### **Iniciação**

Enquanto na polimerização controlada os radicais são formados reversivelmente tanto nos estágios de iniciação como de propagação, nas polimerizações via radical livre convencional os radicais são formados em baixas concentrações, continuamente e irreversivelmente.

Uma outra diferença é que na polimerização controlada, a concentração de radicais é estabelecida pelo balanço das taxas de ativação e desativação e na polimerização via radical livre convencional, essa concentração é obtida pela diferença entre os radicais gerados pela iniciação e consumidos pela terminação irreversível.

#### **Propagação**

Tanto para a polimerização controlada como para a polimerização via radical livre convencional, o principal passo para formação da cadeia envolve a adição do radical à uma molécula de monômero. A diferença se encontra no tempo de propagação da cadeia que segundo Matyjaszewski (2002) é menor que 1 segundo na polimerização via radical livre convencional e maior que 1 hora na polimerização controlada. Na etapa de propagação da polimerização convencional, cada molécula de monômero é adicionada a cada um milissegundo e na polimerização controlada a cada um minuto (Matyjaszewski, 2002).

## **Transferência de cadeia**

A transferência de cadeia para o monômero usualmente tem um baixo valor em polimerização convencional e é muito mais difícil de ser observada em polimerização via radical livre controlada (Matyjaszewski, 2002).

## **Terminação**

A terminação em polimerizações controladas e em polimerização via radical livre convencional é muito parecida apesar de haver pequenas diferenças entre elas. Em polimerizações convencionais, a terminação é dependente do comprimento da cadeia e a constante da taxa de terminação diminui com o crescimento da cadeia. Então a maioria das reações de terminação ocorre entre um radical de cadeia longa e outro de cadeia curta ou entre dois radicais com cadeias curtas (Matyjaszewski, 2002). Para polimerizações controladas, as cadeias crescem lentamente mas continuamente com a conversão e, a altas conversões, quando as cadeias se tornam longas, a constante da taxa de terminação cai e a taxa de terminação também diminui significativamente pois somente cadeias longas estão presentes (Matyjaszewski, 2002).

## **Reações reversíveis de troca para geração de polímero dormente**

As reações reversíveis de troca ocorrem somente em polimerizações controladas e para a polimerização via radical livre mediada por nitroxídeos o processo de ativação é realizado termicamente (para o estireno, a temperatura de reação deve ser maior que 120°C quando o TEMPO é utilizado). As reações de desativação são ainda mais importantes uma vez que elas definem quantas moléculas de monômero são adicionadas durante a ativação ou quantos ciclos de ativação/desativação vão ocorrer durante a construção da macromolécula (Matyjaszewski, 2002).

A altas conversões, pode ocorrer um aumento da polidispersidade devido à possibilidade de redução da taxa de reações de ativação/desativação entre as macromoléculas.

### **Efeito gel ou Trommsdorf**

A altas conversões, pode ocorrer uma incontrolável aceleração na taxa de propagação nas polimerizações via radical livre convencionais em massa.

O efeito gel ou Trommsdorf é devido a uma significativa redução da constante da taxa de terminação, a conversões altas e moderadas, resultado do aumento da viscosidade do meio reacional (Matyjaszewski, 2002). Como a concentração de radicais é estabelecida pelo balanço das taxas de iniciação e terminação, uma queda na taxa de terminação aumenta a concentração de radicais e acelera a propagação (Matyjaszewski, 2002).

Polimerizações radicalares mediadas por nitróxidos se comportam diferentemente e raramente exibem efeitos difusionais (gel, vítreo e gaiola). Isto porque é o balanço entre as taxas de ativação e desativação que define a concentração de radicais.

### **Auto-iniciação térmica**

Em polimerizações controladas de estireno e estirênicos substituídos, a auto-iniciação térmica de estireno ocorre simultaneamente com o processo controlado (Matyjaszewski, 2002).

Como a concentração de radicais gerados pela auto-iniciação de estireno é muito menor do que a concentração de radicais gerados pelo iniciador adicionado, o desvio nos valores de massas moleculares esperados é insignificante.

A auto-iniciação é importante na polimerização de estireno, pois ela controla a taxa de polimerização da maioria dos sistemas mediados por TEMPO quando são utilizadas baixas concentrações de iniciador.

### 2.3.2- Classificação de polimerizações via radical livre controladas

A mais importante característica de sistemas de polimerização controlada é a reação reversível entre espécies dormentes e radicais em crescimento. Dependendo da química de troca e da estrutura das espécies dormentes é possível distinguir várias categorias da polimerização controlada, conforme mostrado na figura 7.



Figura 7: Mecanismos para polimerização controlada

Fonte: (Matyjaszewski, 2002).

Caso 1 - NMRP: É melhor exemplificado pela polimerização mediada por nitróxidos na presença de TEMPO, nitróxidos acíclicos volumosos, alguns radicais orgânicos volumosos, espécies organometálicas, etc.

Caso 2 - ATRP: Neste esquema há, via processo redox e catálise, a quebra reversível de uma ligação covalente nas espécies dormentes. Este processo foi chamado de polimerização radicalar por transferência de átomo porque a polimerização, neste caso, é

controlada pela transferência de um átomo entre um catalisador e radicais em crescimento. Os catalisadores mais utilizados são: Ru, Fe, Cu e outros derivados de metais de transição.

Caso 3 RAFT: Neste processo há a reação entre espécies contendo um par de elétrons e radicais em crescimento, havendo a formação reversível de um radical intermediário que pode ser representado, por exemplo, por alquenos não polimerizáveis.

Caso 4 – Transferência degenerativa: Segundo Matyjaszewski (2002) este processo é baseado na troca entre um radical em crescimento, presente a muito baixas concentrações, e espécies dormentes, presentes a muito mais altas concentrações (ao menos entre três a quatro ordens de magnitude). Como exemplos de compostos que podem ser empregados nestes processos têm-se os ésteres de metacrilatos insaturados e os ditioésteres.

Nos primeiros três casos as taxas de polimerização são muito parecidas e dependem da concentração do radical desativador ( $[X \bullet]$ ,  $[XY \bullet]$  ou  $[Z]$ ), sendo inversamente proporcional a ela, e são diretamente proporcionais à constante da taxa de propagação ( $k_p$ ), à constante de equilíbrio ( $K_{eq} = k_a / k_{da}$ ) e à concentração de iniciador ( $[I]_0$ ), sendo que, no caso 2, a taxa também depende da concentração de ativador ( $[Y]$ ). Devido a algum retardamento, a taxa para o processo de transferência degenerativa que deveria ser similar a de um processo radicalar convencional não o é.

Para todos os processos, o grau de polimerização é inversamente proporcional à concentração de iniciador e aumenta linearmente com a conversão, sendo que para o processo de transferência degenerativa o grau de polimerização é inversamente proporcional à soma da concentração inicial de iniciador e de agente de transferência.

As polidispersidades diminuem com a conversão e dependem da razão entre as taxas de propagação e desativação, da concentração de radical desativador e da concentração de iniciador. Como no caso 4 o comprimento da cadeia é predominantemente definido pelo agente de transferência, a polidispersidade não depende da concentração de iniciador adicionado.

## Mecanismos de equilíbrio para a formação de radicais se propagando

Ligação de cisão-recombinação: Ocorre nos casos 1 e 3, sendo o mecanismo mais comum. A polimerização de estireno mediada por TEMPO é um dos exemplos mais estudados e é mostrada através da figura 8.

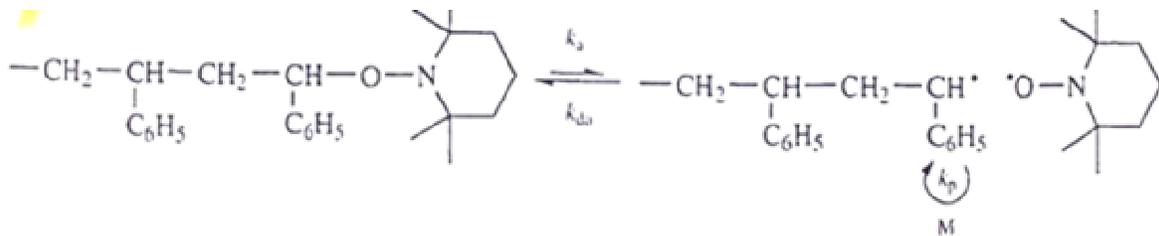


Figura 8: Polimerização de estireno mediada por TEMPO

Fonte: Matyjaszewski, 2002

Transferência reversível de átomo ou grupo: Descreve o sistema de transferência degenerativa, como mostrado na figura 9 e o de polimerização radicalar por transferência de átomo como mostrado na figura 10, que mostra a polimerização catalisada por CuBr complexado.

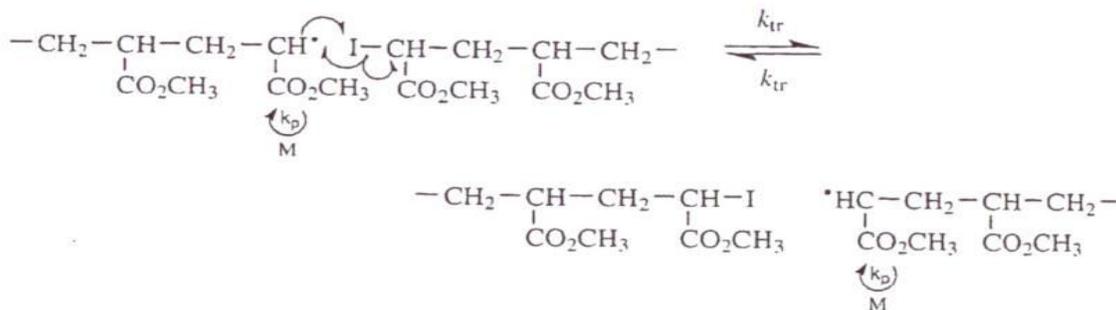


Figura 9: Sistema de transferência degenerativa mediada por iodina

Fonte: Matyjaszewski, 2002

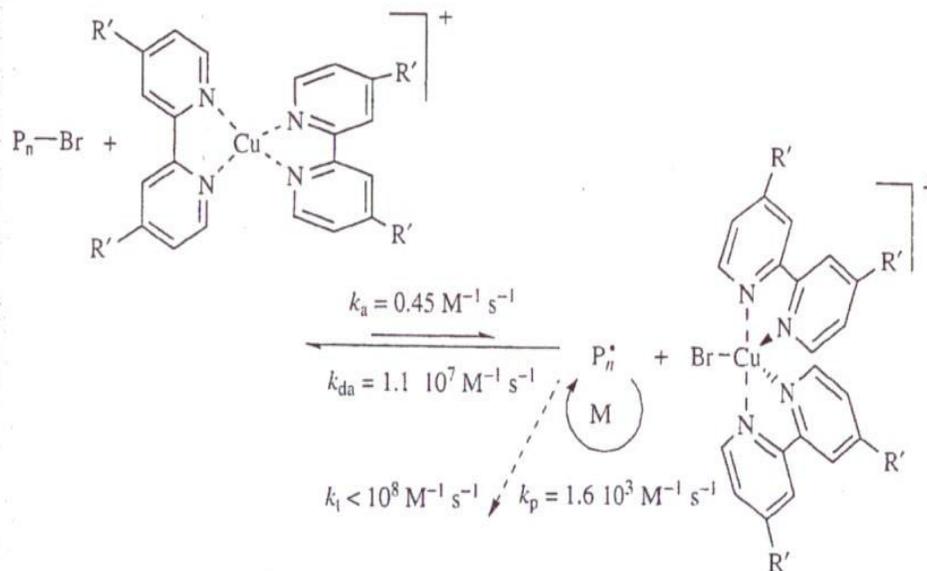


Figura 10: Polimerização radicalar por transferência de átomo

Fonte: Matyjaszewski, 2002

Adição fragmentação: representativo do caso 4 e potencialmente do caso 3, no qual radicais são adicionados reversivelmente a compostos com ligações múltiplas não polimerizáveis. Na figura 11 é mostrada a preparação de oligômeros de metacrilatos preparados por transferência de cadeia.

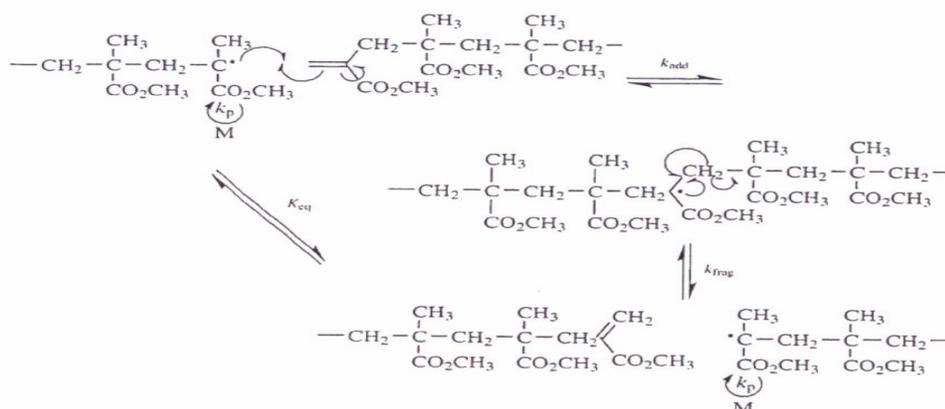


Figura 11: Preparação de oligômeros de metacrilato por transferência de cadeia catalítica

Fonte: Matyjaszewski, 2002

### 2.3.3- Polimerização via radical livre mediada por nitróxidos (NMRP)

Na polimerização mediada por nitróxidos, um radical gerado por exemplo por um iniciador, reage com moléculas de monômero formando uma molécula que é capturada reversivelmente por um radical nitróxido. Posteriormente há a dissociação da ligação entre o radical polimérico e o radical nitróxido, possibilitando que novas moléculas de monômero sejam adicionadas à cadeia de polímero, antes que ela seja novamente capturada pelo nitróxido. O ciclo se repete até que a mistura reacional seja congelada ou o monômero seja praticamente todo consumido, fazendo com que a reação se torne muito lenta (Bisht e Chatterjee, 2001).

Através da NMRP podem ser produzidos polímeros com bom controle das polidispersidades e massas moleculares. Por LFRP mediada por TEMPO, poliestireno com massa molecular acima de  $M_n=100000$  pode ser preparado com bom controle da microestrutura tendo polidispersidade menor que 1,5, valor inferior ao limite teórico para polimerização radicalar convencional (Bisht e Chatterjee, 2001). Na NMRP a conversão aumenta linearmente com o tempo, até que haja um decréscimo da taxa da reação devido ao aumento da viscosidade do sistema, e as massas moleculares aumentam linearmente com a conversão. A força da ligação C-ON determina a taxa de propagação para o processo bimolecular, e as taxas de iniciação e propagação para o processo monomolecular, sendo, por isso, o principal fator que controla a polidispersidade do polímero. Também podem ser obtidos por este processo copolímeros com massa molecular e arquitetura controlada. Copolímeros em bloco podem ser preparados quando uma cadeia de polímero ligada a um nitróxido contendo um tipo de monômero é aquecida na presença de um outro monômero. Neste caso, há a quebra da ligação com o nitróxido e a cadeia de polímero inicia a polimerização do segundo monômero até que ela seja capturada novamente.

Através desta técnica têm sido sintetizados polímeros com novas topologias como polímeros hiper ramificados, dendríticos, com ramificações em forma de estrela, etc.

Apesar de todas as vantagens citadas, nesta técnica a produção de polímeros é muito lenta e, por isso, ela não é praticada em larga escala comercialmente. Além disso, as temperaturas de reação devem ser altas (para o estireno, a temperatura deve ser maior que 120°C quando o TEMPO é utilizado).

## **Processo bimolecular**

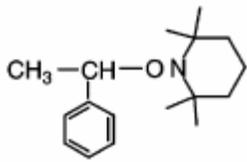
Neste processo, o iniciador e o radical nitróxido são adicionados ao monômero. Este processo deve ser realizado a elevadas temperaturas para que o radical nitróxido aja como um mediador da polimerização. Caso temperaturas baixas sejam utilizadas, ele agirá como um inibidor. O processo bimolecular é mais simples e barato que o unimolecular, no entanto, este último fornece um melhor controle da estrutura do polímero.

O equilíbrio dinâmico entre cadeias dormentes e ativas é estabelecido e depende da força da ligação C-ON (Bisht e Chatterjee, 2001). Se esta ligação é forte, o número de cadeias ativas é muito menor do que o de cadeias dormentes, havendo um bom controle da polimerização, no entanto, ela é muito lenta. Caso a ligação seja fraca, o número de cadeias ativas é muito maior e o sistema se comporta como na polimerização convencional.

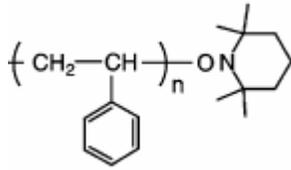
Georges et al. (1993) descrevem a preparação de poliestireno com baixa polidispersidade e a síntese de copolímeros em bloco baseada no estireno. A polimerização foi realizada em massa a 130°C utilizando peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador e TEMPO como controlador na razão molar de 1,3: 1. Como resultado a polidispersidade obtida foi de 1,2, sendo menor que o limite para o processo via radical livre controlado, que é de 1,5 (valores típicos para o sistema via radical livre convencional são de 2,0 ou mais).

## **Processo unimolecular**

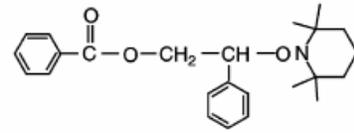
Iniciadores unimoleculares para polimerização via radical livre mediada por nitróxidos foram desenvolvidos baseando-se nos conceitos dos iniciadores da polimerização catiônica e aniônica. A estrutura destes iniciadores foi baseada na funcionalidade da alcoxiamina que está presente no fim da cadeia do polímero em crescimento durante sua fase dormente (Hawker, 2002). O BS-TEMPO e seus análogos são iniciadores monomoleculares comuns que podem ser preparados pela reação de peróxido de benzoíla com TEMPO e estireno, numa adequada relação entre eles.



S-TEMPO



BS-TEMPO



PS-TEMPO

Figura 12: Iniciadores-controladores

Fonte: Gonçalves (2006)

Um esquema de polimerização utilizando um iniciador monomolecular é mostrado na figura 13.

A ligação C-O de uma pequena molécula derivada da alcoxiamina é esperada ser termicamente instável e se decompõe no calor originando um radical iniciante denominado radical  $\alpha$ -metil benzil assim como o radical nitróxido na correta estequiometria de 1:1 (HAWKER, 2002). Após a iniciação, a polimerização ocorre como no processo bimolecular. Uma das vantagens deste processo é que pode haver o controle da introdução de grupos funcionais nos finais das cadeias das macromoléculas desde que o iniciador unimolecular seja funcionalizado de forma a permitir isso.

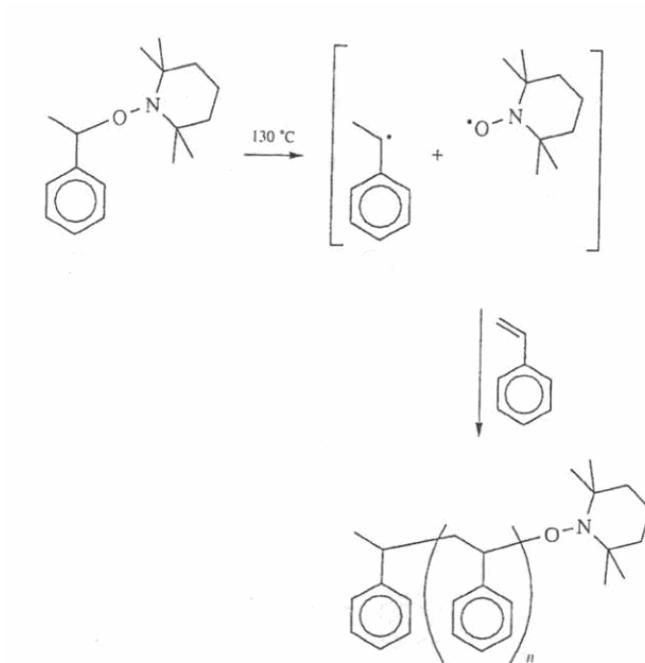


Figura 13: Esquema de polimerização NMRP utilizando iniciador monomolecular

Fonte: (Hawker, 2002).

#### 2.3.4- Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP)

Através desta técnica podem ser obtidos polímeros com controlada polidispersidade, massas moleculares e arquitetura molecular. Nesta polimerização um átomo de halogênio é abstraído de um haleto orgânico e, com isso, há a formação de uma molécula oxidada e um radical. O radical reage com um alceno formando uma espécie radical intermediária. A reação entre a espécie oxidada e o radical intermediário tem como resultado o haleto orgânico e a regeneração do metal de transição reduzido. Nesta polimerização a transferência do átomo de halogênio entre as cadeias dormentes e ativas é realizada através de um metal de transição.

A concentração de iniciador, temperatura e a razão entre o ligante e o metal de transição são alguns dos fatores que afetam a polimerização em ATRP. Adicionalmente deve-se escolher um haleto orgânico apropriado para se ter a certeza de uma eficiente

geração de cadeias de polímeros e, no intuito de haver baixa concentração de cadeias ativas, a desativação deve ser rápida.

ATRP é um processo muito útil, e uma variedade de monômeros que são difíceis de polimerizar pela técnica NMRP, como os acrilatos e metacrilatos, são facilmente polimerizados por esta técnica (Bisht e Chatterjee, 2001).

### **2.3.5- Polimerização via radical livre controlada por transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT)**

RAFT é considerada uma técnica muito versátil através da qual é possível realizar a polimerização controlada para vários monômeros além de também possibilitar a formação de uma grande variedade de arquiteturas moleculares.

A polimerização por transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação e a polimerização por transferência degenerativa são polimerizações via radical livre controladas onde uma reação de transferência controla o processo gerando polímeros dormentes (Butté et al., 2001).

Nesta polimerização deve ser introduzido um agente orgânico com uma dupla ligação que possa ser atacada reversivelmente por um radical livre formando um intermediário que tem uma estrutura simétrica, mas instável de forma que ele possa continuar a propagação dos monômeros e liberar imediatamente um radical de uma ou outra extremidade.

### **2.3.6- Estudos na área de polimerização controlada**

Bisht e Chatterjee (2001) fizeram uma ampla revisão sobre a polimerização via radical livre controlada. Eles avaliaram as principais características de uma polimerização “living”, descreveram as principais categorias deste tipo de polimerização, avaliando suas principais vantagens e desvantagens. Eles também descreveram as principais características de polimerizações via radical livre controladas, explicando mecanismos, tipos de

iniciadores, além de vantagens e desvantagens de cada um dos mecanismos de polimerização controlada

Bisht e Chatterjee concluíram que apesar das vantagens da polimerização via radical livre controlada esta técnica apresenta como desvantagem os longos tempos de reação.

Veregin et al. (1996 a) estudaram o papel do excesso de radical nitróxido na polimerização via radical livre controlada em massa de estireno entre 115 e 135°C. Eles mediram a concentração de radical TEMPO livre em excesso durante a polimerização e notaram que a concentração de TEMPO mostra um decaimento conforme a polimerização procede. Este decaimento foi incorporado em seu modelo cinético.

As polimerizações realizadas por eles mostram um crescimento linear das massas moleculares com a conversão e baixas polidispersidades ( $<1,4$ ). Eles notaram que um aumento na concentração inicial de TEMPO reduz a polidispersidade em uma conversão equivalente. Eles explicaram que este fato é devido ao excesso de TEMPO resultar em menos radicais poliméricos em crescimento. Com isso, há menos terminação de cadeia devido à combinação, a uma mesma conversão. Além disso, um aumento da concentração de TEMPO promove uma mais rápida troca entre cadeias de polímero ativas e dormentes, o que também leva a uma menor polidispersidade.

Para a menor temperatura estudada eles perceberam que houve um período de indução que assumiram ser devido a uma mais lenta desativação, quando as cadeias são curtas.

Butté et al. (1999) desenvolveram um modelo matemático para a polimerização controlada mediada por nitróxidos e para a polimerização radicalar por transferência de átomo, ambas utilizando o estireno como monômero. A validação do modelo foi realizada por comparação com dados experimentais da literatura e de seu laboratório.

Bonilla et al. (2002) também desenvolveram um modelo cinético para a polimerização radicalar do estireno mediada por nitróxidos. O modelo foi capaz de

representar o processo monomolecular e o bimolecular e seus dados foram validados através da comparação com dados experimentais. Foi utilizado o BPO como iniciador e o AT-298 como controlador, no estudo do processo bimolecular.

Foram relatadas até aqui apenas algumas referências sobre polimerização via radical livre controlada, embora exista uma literatura muito vasta sobre este assunto. Apesar das vantagens da polimerização controlada, uma observação comum notada em todos os trabalhos nesta área é a de que a velocidade da reação é muito menor, se comparada com a da polimerização radicalar convencional.

A obtenção de velocidades de reação maiores mantendo-se a microestrutura controlada do polímero formado é um objetivo que vem sendo buscado por pesquisadores de todo o mundo, o que tornaria mais viável a aplicação deste processo em nível industrial.

A seguir serão apresentados trabalhos de literatura que buscam acelerar a taxa de polimerização, mantendo as características controladas do processo.

He et al. (2000) estudaram a adição contínua de pequenas quantidades de iniciador, experimentalmente e por simulação, no intuito de aumentar a taxa de polimerização via radical livre mediada por nitroxídeos. A polimerização foi estudada a 115°C usando OH-TEMPO como controlador e AIBN como iniciador, sendo que 4/5 deste iniciador foi adicionado inicialmente em batelada e o restante foi adicionado em diferentes taxas. Os resultados de simulação e os experimentos mostraram que as taxas de polimerização para os sistemas com adição contínua de iniciador são muito mais altas do que as com adição de iniciador em batelada. Eles observaram que todos os sistemas mostraram um aumento linear de massas moleculares com a conversão, mostrando que a polimerização era controlada. Eles também observaram que as massas moleculares foram relativamente mais altas quando o iniciador foi adicionado continuamente. Para os sistemas estudados houve uma diminuição das polidispersidades com a conversão e seus valores foram abaixo de 1,5.

Dias-Camacho et al. (2004) demonstraram que o curso da polimerização de estireno mediada por TEMPO pode ser modificado dramaticamente por regimes de adição discreta de iniciador. Eles também verificaram que a frequência de adição de iniciador também é um fator que influencia na cinética de polimerização. Eles obtiveram um aumento da taxa de polimerização, a regimes específicos de adição de iniciador, enquanto as características de um sistema controlado foram mantidas.

Em certos regimes de adição de AIBN, as massas moleculares do polímero cresceram quase linearmente com a conversão, apesar de terem sido um pouco menores do que o esperado. As polidispersidades continuaram baixas e com valores muito próximos daqueles obtidos para regimes de uma única adição de iniciador, com determinadas razões entre controlador e iniciador. Através de um software comercial, eles realizaram simulações as quais também demonstraram que a polimerização poderia ser afetada pelo regime de adição de iniciador e que há um regime ótimo em que a taxa de polimerização é mais alta.

Veregin et al. (1996 b) estudaram o papel de ácidos orgânicos, como o CSA (ácido canforsulfônico), no aumento da taxa de polimerização no processo NMRP. Eles realizaram experimentos a 125°C com BPO como iniciador a 0,036 mol/l e  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=1,3:1$  (considerando ou não a adição de 0,016 mol/l de CSA) e 1,1:1.

Eles mostraram que a adição de CSA causou um grande aumento na taxa de polimerização sendo este bem maior do que o obtido reduzindo-se a razão molar entre controlador e iniciador de 1,3:1 a 1,1:1. Eles atribuíram tal acontecimento ao fato do CSA aumentar o consumo de TEMPO durante a polimerização. Eles explicaram que a menor concentração de nitróxidos afeta o equilíbrio entre cadeias em crescimento e dormentes, aumentando o número de cadeias se propagando e, com isso, a taxa de polimerização.

Eles mostraram também que o melhor compromisso entre taxas mais rápidas e polidispersidades mais baixas foi obtido com a adição de CSA.

O uso de aditivos em polimerizações controladas e o uso de regimes semibatelada na alimentação do iniciador fazem com que o processo se torne mais caro, além disso, alguns aditivos podem afetar as propriedades dos polímeros produzidos.

Neste trabalho é proposto aumentar a velocidade de reação através da utilização do iniciador TBEC, que é uma alternativa mais simples e barata.

Todas as referências apresentadas até agora lidaram com a homopolimerização do estireno. De fato, este é o estudo de caso mais usado na literatura em processos NMRP. A seguir, serão destacados alguns trabalhos que consideram a copolimerização do estireno e divinilbenzeno em processos NMRP, que é o foco desta pesquisa.

Sajjadi et al. (1996) estudaram a copolimerização de estireno com uma mistura de para- e meta- divinilbenzenos iniciada por BPO a temperaturas de 70, 80 e 90°C com concentrações molares de DVB para estireno entre 4 e 8%.

Estes autores analisaram o efeito do divinilbenzeno na conversão com o tempo de reação e encontraram que a máxima taxa foi obtida com o mais alto nível de divinilbenzeno. Analisando o efeito da temperatura nos perfis de conversão eles encontraram que a máxima taxa foi obtida na mais alta temperatura. A uma temperatura fixa, eles esperavam que a conversão limitante seria mais alta para a menor quantidade de divinilbenzeno devido a uma menor temperatura de transição vítrea do polímero reticulado, entretanto, eles não observaram nenhuma significativa diferença nas conversões limitantes. Eles também não encontraram uma diferença detectável na conversão limitante para diferentes temperaturas e uma fixa quantidade de divinilbenzeno.

Estes autores também analisaram a fração mássica de sol (fração solúvel do polímero) a temperaturas pré-determinadas e as concentrações de ligações cruzadas e mostraram que a uma menor conversão a fração sol começa a diminuir conforme a concentração de divinilbenzeno e/ou a temperatura aumenta.

Foi verificado ainda que o aumento da quantidade de divinilbenzeno causou aumento das massas moleculares a uma dada conversão e a mudança do ponto gel para uma menor conversão.

Zetterlund et al. (2002) investigaram a copolimerização convencional em massa de estireno e pequenas quantidades de divinilbenzeno a 70°C. Eles mostraram que a taxa de

polimerização é aproximadamente independente da concentração de DVB até aproximadamente 20% de conversão. Depois deste ponto há um aumento gradual da conversão devido ao efeito gel, que se torna mais pronunciado com o aumento de DVB. A máxima taxa de propagação ocorreu a aproximadamente 70% de conversão para todas as amostras contendo DVB e inclusive para a homopolimerização de estireno. Eles mostraram que a máxima concentração de radicais livres foi detectada na mesma conversão em que ocorreu a máxima taxa de propagação. Os valores de polidispersidade aumentaram no estágio pré-gel, o que eles atribuíram à reação de grupos pendentes levando a ligações cruzadas. Eles mostraram que o valor da constante da taxa de propagação ficou aproximadamente constante até cerca de 80% de conversão dos monômeros, sendo que houve pequenas diferenças em função da concentração de DVB. A conversões maiores que 80% houve um aumento da constante de propagação com o decréscimo da concentração de DVB na amostra, o que eles concluíram ser um reflexo das mais altas taxas de difusão de monômero em uma mais frouxa rede de ligações cruzadas.

Zetterlund et al. também analisaram os valores das constantes da taxa de terminação e observaram que estes valores ficaram constantes até 20% de conversão, depois houve uma diminuição destes valores em aproximadamente duas ordens de magnitude, até que eles se nivelaram em um plateau entre 60 e 80% de conversão. Eles mostraram que um aumento na concentração inicial de DVB de zero a aproximadamente 0,02 mol/L resultou em uma diminuição em uma ordem de magnitude da constante de terminação, o que eles julgaram ser um reflexo das restrições da mobilidade do radical pelas estruturas reticuladas.

Nesta revisão foram apresentadas apenas algumas referências relacionadas à copolimerização de estireno-divinilbenzeno via radical livre convencional, com o objetivo de mostrar o comportamento deste sistema, embora exista uma vasta literatura sobre este assunto. A seguir, são mostrados alguns trabalhos de literatura que trata da copolimerização via radical livre controlada de estireno-divinilbenzeno, onde pode ser verificado o efeito que o controlador exerce neste sistema.

Tsoukatos et al. (2001) sintetizaram poliestireno com ramificações estrela com índices de polidispersidades que variavam de 1,15 a 1,56 pela reação de PS-TEMPO (iniciador-controlador) com divinilbenzeno. Eles concluíram que aumentando-se o tempo da reação e/ou a razão de DVB/PS-TEMPO eles aumentaram o rendimento de poliestireno com ramificações estrela, mas este rendimento não excedeu 75%. Eles mostraram que quando a massa molecular do polímero controlado foi aumentada houve uma diminuição do rendimento, principalmente por causa do volume excluído.

Ide e Fukuda (1997) estudaram a copolimerização via radical livre controlada usando processo monomolecular. Estireno com uma pequena quantidade de 4,4'-divinilbifenil a 125°C foi usado. Devido à característica controlada de polimerizações mediadas por TEMPO, este sistema é caracterizado por um lento e simultâneo crescimento de cadeias primárias e um essencialmente constante número de cadeias primárias por todo o curso da polimerização. Os resultados obtidos por eles sugerem que o gel preparado através de polimerização controlada por nitróxidos pode ser muito mais homogêneo, com menos ramificações intracadeia do que aquele preparado através da polimerização convencional.

Através da análise da conversão de estireno em relação ao tempo, eles mostraram que a taxa de polimerização aumentou com o aumento da fração molar de divinil ( $f_2^0$ ). Eles explicaram que isso ocorreu porque com o aumento da concentração inicial de divinil, as cadeias em crescimento se tornaram ramificadas em um anterior estágio de polimerização, o que resultou em uma menor constante da taxa de terminação por impedimento estérico. Eles observaram que com o aumento de ( $f_2^0$ ) mantendo fixa a concentração de PS-TEMPO a gelificação ocorreu em uma menor conversão, por outro lado, quando a concentração de iniciador-controlador foi aumentada mantendo a ( $f_2^0$ ) constante, a gelificação ocorreu em uma maior conversão.

Eles encontraram que o número crítico de densidade de ligações cruzadas da gelificação estava de acordo com a teoria de Flory e Stockmayer dentro de um fator de 2, que é um valor pequeno comparado com os sistemas que haviam sido reportados anteriormente.

Comparando o sistema convencional e o controlado quanto à fração gel, eles perceberam que no sistema convencional microgéis foram detectados a baixas conversões,

já para o sistema controlado, os polímeros reticulados produzidos no estágio pré-gel foram completamente solúveis.

Eles também mostraram que os géis produzidos em sistemas controlados incham (expandem a cadeia) melhor que aqueles em sistemas convencionais devido ao menor grau de reticulação.

Concluíram que as diferenças em fração gel e propriedades de inchamento entre os dois sistemas sugerem diferenças no processo de formação do retículo e na distribuição espacial de ligações cruzadas. Em polimerizações convencionais, polímeros de grande comprimento de cadeia são formados no começo da reação. Como os polímeros em soluções diluídas raramente se aproximam o suficiente, ligações cruzadas são formadas dentro da mesma molécula, produzindo cadeias menos expandidas. Conforme a reação prossegue, o número dessas cadeias aumenta, ligações cruzadas intermoleculares ocorrem mais freqüentemente e combinam estas cadeias em moléculas maiores. Uma vez que essas moléculas são formadas, elas absorvem outras cadeias mais efetivamente do que as pequenas moléculas o farão e, assim, moléculas de tamanho macroscópico são formadas, com isso, microgéis são produzidos a muito baixas conversões. Em polimerizações controladas as ligações cruzadas são introduzidas randomicamente por todo o curso da polimerização, dando pontos géis bem definidos e géis homogêneos (menor densidade de ligações cruzadas intramoleculares).

Tuinman et al. (2006) fizeram um estudo para investigar a polimerização de estireno e misturas de estireno/divinilbenzeno. Os experimentos foram realizados com e sem a presença de um controlador (TEMPO).

Primeiramente eles analisaram, através de dados experimentais e fornecidos por um modelo, a polimerização convencional de estireno a 125°C com Trigonox B como iniciador na concentração de 0,006 mol/L. Pelo gráfico de conversão versus tempo eles perceberam que depois de 90 minutos houve uma aceleração da taxa inicial denotando o efeito gel. Através do gráfico de massas moleculares versus conversão eles perceberam que a massa molecular ponderal aumenta significativamente acima de 40% de conversão, como é esperado para as polimerizações que são afetadas pela auto-aceleração.

Eles compararam a homopolimerização de estireno com a copolimerização de estireno e 1% em massa de divinilbenzeno. Os perfis de conversão em relação ao tempo foram essencialmente idênticos até 15% de conversão. Depois deste ponto, a polimerização com divinilbenzeno mostra uma mais pronunciada aceleração devido às cadeias reticuladas aumentarem rapidamente a viscosidade do sistema.

As massas moleculares dos produtos foram mensuráveis até aproximadamente 30% de conversão dos monômeros. As massas moleculares iniciais foram muito altas, principalmente a massa molecular ponderal. Depois de 10% de conversão, há uma queda nos valores de massa molecular devido ao fato de que a solubilidade do produto é baixa e somente as massas moleculares da fase solúvel estão sendo medidas.

Através do gráfico de grau de gel nas amostras versus conversão eles perceberam que depois de 7% de conversão a formação de gel é rápida levando a 100% de gel depois de 40% de conversão dos monômeros.

Tuinman et al. também examinaram a polimerização de estireno e sua copolimerização com divinilbenzeno na presença de um nitróxido. Em seu estudo inicial, eles utilizaram BPO como iniciador e TEMPO como controlador. Inicialmente eles compararam a polimerização convencional e a controlada de estireno e observaram que os dados de conversão versus tempo são bastante distintos. Na polimerização convencional a completa conversão do monômero é alcançada depois de 10 horas e para NMRP somente 30% de conversão foi conseguido naquele tempo. Eles mostraram que a reação é de primeira ordem com respeito a conversão de monômero nas primeiras 10 horas, depois há uma diminuição na taxa conforme a concentração de monômero diminui. Isto ocorre porque o equilíbrio das reações de radical com TEMPO prevalece sobre os mecanismos de terminação padrão. Eles também compararam os dados experimentais e preditos por um modelo para conversão versus tempo, massas moleculares versus conversão e polidispersidade versus conversão e perceberam que o ajuste não foi bom.

Eles observaram que muitos artigos usam sistemas NMRP para a copolimerização de estireno-divinilbenzeno devido à presença do TEMPO levar a um maior controle na formação de microgéis do que o observado na polimerização convencional. A principal razão para isto é que o TEMPO, sendo um controlador, pode inibir a formação de ligações cruzadas e ciclização intramolecular que são normais em uma polimerização convencional.

Com isso, a densidade de reticulação é reduzida e o ponto gel em relação a conversão do monômero é retardado.

As reações de copolimerização foram realizadas com três diferentes frações mássicas de divinilbenzeno: 1%, 1,5% e 3%.

Através do gráfico de conversão versus tempo eles mostraram que a adição de divinilbenzeno não teve um grande efeito na taxa de polimerização total, apesar das taxas de reação com divinilbenzeno adicionado serem um pouco maiores do que as taxas sem ele. Isto é um pouco diferente do comportamento visto em copolimerização convencional, na qual o efeito gel se torna mais pronunciado conforme a concentração de divinilbenzeno aumenta e uma aceleração é observada.

Eles também fizeram um gráfico de porcentagem de gel nas amostras versus conversão e índice de inchamento para as amostras contendo 1% e 1,5% em divinilbenzeno. Para a polimerização convencional, o ponto de gelificação ocorre a 7% de conversão do monômero e, para a polimerização controlada, eles notaram que o ponto de gelificação ocorre a 50% de conversão do monômero. Isto mostra como a massa molecular cresce em NMRP onde o comprimento inicial das cadeias é pequeno e, por isso, há uma reduzida probabilidade de ligações cruzadas na fase inicial da reação.

Eles também examinaram as massas moleculares em relação às conversões. Os resultados obtidos para a corrida de 1% em massa de divinilbenzeno mostram que no começo da reação as massas moleculares são baixas e que elas aumentam com a conversão, como no caso da homopolimerização de estireno em NMRP. Depois que o ponto gel é alcançado, há uma diminuição nas massas moleculares porque somente a fração solúvel do polímero está sendo medida.

Os valores das polidispersidades aumentam com a conversão e os valores mais altos vêm um pouco antes do ponto gel, a aproximadamente 50% de conversão.

Os dados de taxa obtidos mostram um pequeno efeito nas taxas de reação com respeito ao nível de divinilbenzeno. Isto está em contraste com a polimerização convencional que dá uma direta correlação entre o início da gelificação e a proporção de monômeros difuncionais na reação. Eles explicaram que o efeito gel não é significativo em polimerização controlada de estireno ou mesmo na sua copolimerização por causa da

redução na taxa de terminação que afeta a polimerização convencional ser completamente prevenida pelo equilíbrio radical-nitróxido que domina a cinética de NMRP.

Apesar do trabalho de Tuinman et al. (2006) também realizar a copolimerização via radical livre mediada por nitróxidos de estireno e divinilbenzeno assunto desta dissertação, os autores utilizaram o peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador. Neste trabalho foi utilizado o iniciador tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato (TBEC) que apresenta uma menor taxa de decomposição do que o BPO, com o objetivo de aumentar a velocidade de reação da polimerização controlada, o que já havia sido demonstrado para a polimerização de estireno por NMRP em trabalho anterior do grupo (Gonçalves, 2006).

### **3- Materiais e métodos**

Nesta seção serão apresentadas as descrições dos materiais e métodos utilizados.

#### **3.1- Materiais utilizados**

##### **3.1.1- Reagentes**

- Estireno – Sigma-Aldrich (99%)
- 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO) – Acros Organics (98%)
- Tert-butilperóxido-2-etihexil carbonato (TBEC) - Sigma-Aldrich (95%)
- Divinilbenzeno - Sigma-Aldrich (80%)
- Peróxido de benzoíla (BPO) - Akzo nobel LTDA (75%)
- Hidróxido de Sódio - Ecibra (P.A.)
- Cloreto de Cálcio – Ecibra (P.A.)
- Cloreto de Metileno – Ecibra (P.A.)
- Etanol – Ecibra (99,5%)
- Acetona – Ecibra (P.A.)
- Tetrahydrofurano THF HPLC – Tedia Brasil

##### **3.1.2- Equipamentos utilizados**

- Evaporador rotativo vertical - Fisatom
- Banho de refrigeração - Tecnal te-184
- Bomba de vácuo - Edwards rv3
- Bomba de vácuo - Tecnal
- Balança analítica - Tecnal 210a

- Banho de óleo aquecido com agitação - Cintec ct-268h
- Secadora (ou estufa) a vácuo - Tecnal te-395
- Deionizador e destilador de água - Permution
- Cromatógrafo de permeação em gel – detalhes na sessão 3.2.5

## **3.2- Descrição do procedimento experimental**

### **3.2.1- Purificação do Monômero**

Preparou-se uma solução com aproximadamente 10% em massa de hidróxido de sódio (NaOH) (100 g de NaOH dissolvidos até um litro com água deionizada) em um becker.

Monômeros que estavam guardados em refrigerador ficaram à temperatura ambiente antes do uso, isto preveniu a condensação de água dentro do recipiente de monômero. Uma determinada quantidade de monômero (geralmente 250 a 500 mL) foi colocada em um funil de separação de 500 ou 1000 mL. Um determinado volume de solução de NaOH foi colocado no funil. A solução de NaOH foi utilizada para remover o inibidor, geralmente a quinona, do monômero. Depois disto, o funil foi vigorosamente agitado por um período de 2 a 3 minutos. Apareceu uma fase orgânica e uma fase aquosa separadas. A que ficou em baixo era a fase aquosa que foi drenada em um becker e descartada. A lavagem com solução de NaOH foi repetida mais 3 vezes. Tendo isto sido feito, o monômero foi lavado novamente três vezes com água deionizada, na última lavagem (mais completa) as fases ficaram em contato por um tempo maior, isto porque a água tendia a aderir nas paredes do funil. Logo após, o monômero foi colocado em um erlenmeyer contendo cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) na forma de grânulos, o qual agiu como um agente secante. Como o monômero estava em contato com uma grande quantidade de água, foi necessário quase sempre adicionar mais  $\text{CaCl}_2$ , até que se percebesse a presença de grânulos flutuando.

### **3.2.2- Destilação do monômero**

O monômero lavado e seco foi, em seguida, destilado, a fim de que houvesse a remoção de dímeros e trímeros. A destilação do monômero foi feita através de evaporador rotativo vertical equipado com bomba à vácuo. Também havia instalado um “trap” com nitrogênio líquido entre o condensador e a bomba de vácuo para evitar que vapores de monômeros entrassem em contato com a bomba. O monômero lavado e seco foi cuidadosamente transferido para um frasco que foi conectado ao evaporador. O vácuo foi ligado e começou a destilação do monômero. As quantidades iniciais de destilado coletadas foram descartadas, pois elas poderiam possuir impurezas com alta volatilidade. O vácuo foi reaplicado e a destilação continuou até que a maioria do monômero tivesse sido coletada no frasco receptor.

### **3.2.3- Polimerização**

O iniciador, os monômeros e o controlador foram removidos do refrigerador e deixados dentro da capela até que atingissem a temperatura ambiente.

Quantidades pré-estabelecidas de cada um dos quatro componentes foram pesadas separadamente em balança analítica. Iniciou-se a mistura dos reagentes através de adição de divinilbenzeno ao balão contendo estireno, em seguida, adicionou-se esta mistura ao recipiente contendo TEMPO e, finalmente, tudo foi adicionado ao balão contendo o TBEC.

Ligou-se a bomba de vácuo e adicionou-se aproximadamente 2 mL de solução em cada uma das ampolas. Estas ampolas foram conectadas nas mangueiras das linhas de vácuo e submersas em um dewar com nitrogênio líquido. Quando a solução monomérica estava completamente congelada, as válvulas foram abertas. Depois de alguns minutos as linhas individuais foram fechadas e uma ampola de cada vez foi retirada e lavada com água gelada e etanol (percebeu-se que gases escapavam da mistura). As ampolas foram submersas em nitrogênio líquido novamente. Este ciclo de congelamento e descongelamento foi repetido por três vezes.

Cada ampola foi selada usando um pequeno maçarico. Para ligar a chama o gás foi aberto lentamente. A válvula de oxigênio foi então aberta até que uma chama apropriada fosse conseguida. A chama foi aplicada a uma distância de 4 a 5 cm da ampola, para que fosse evitado super aquecimento e criação de fissura.

As ampolas foram colocadas no congelador até o momento de serem usadas. O maçarico foi desligado pelo procedimento reverso: primeiro o oxigênio foi desligado e, então, o gás.

As ampolas foram colocadas em um banho com circulação do fluido a uma temperatura previamente estabelecida ( $T=125^{\circ}\text{C}$ ,  $T=130^{\circ}\text{C}$  ou  $T=135^{\circ}\text{C}$ ). A temperatura do banho foi monitorada para garantir temperaturas constantes de reação. As ampolas foram retiradas em diversos intervalos de tempo pré-estabelecidos. Quando uma ampola era removida, ela era colocada em um banho de gelo e depois em um dewar com nitrogênio líquido para parar a reação. A ampola era seca, pesada e quebrada dentro de um becker previamente pesado e numerado. A ampola era lavada com diclorometano para a retirada de todo seu conteúdo sendo, em seguida, lavada com etanol para verificar se não havia mais polímero dentro dela. Etanol foi adicionado ao becker até que a solução permanecesse branca, ou seja, até que houvesse a precipitação do polímero. Quando a ampola estivesse seca ela era pesada e o peso era anotado. Em seguida, os beckers contendo polímero/monômero/solvente eram deixados na capela com circulação forçada para que houvesse a evaporação do solvente e do monômero não reagido. Após a evaporação, os beckers eram colocados em estufa a vácuo a  $55^{\circ}\text{C}$ . As amostras foram pesadas após cada semana até que não houvesse variações em suas massas (tempo aproximado de 1 mês).

A vidraria e o polímero seco foram pesados novamente. A conversão foi calculada por gravimetria.

As amostras de polímeros foram transferidas para vidros com tampas, etiquetadas e guardadas para posterior análise em Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

### **3.2.4- Análise das propriedades do polímero**

As amostras de polímero foram pesadas (aproximadamente 0,0030g) em frascos que eram posteriormente identificados e fechados.

O THF foi filtrado à vácuo, colocado em frascos de 1l e desgaseificado em um ultra-som, por aproximadamente 15 minutos.

Foram colocados em cada amostra de polímero aproximadamente 3 mL de THF. Este procedimento deveria ser feito pelo menos aproximadamente 24 horas antes de a amostra ser analisada para que houvesse a dissolução do polímero. Depois da dissolução das amostras, as soluções de polímeros foram filtradas em seringas de 1ml com filtros (millex LCR) de 0,45  $\mu\text{m}$ .

As massas moleculares e polidispersidades foram obtidas através de um Cromatógrafo de Permeação em Gel.

Na cromatografia de permeação em gel o polímero dissolvido em um solvente é bombeado até uma coluna recheada normalmente com partículas porosas de copolímero de estireno com divinilbenzeno. As moléculas passam através da coluna por uma combinação de transporte por entre os poros e através do volume intersticial (volume entre as partículas) (Odian, 1991). As moléculas de maior massa molecular são transportadas, em maior extensão, através do volume entre as partículas porosas e, por isso, são as primeiras a emergirem da coluna. As moléculas de tamanho menor permeiam os poros da fase estacionária a uma maior extensão e são eluidas na seqüência (Hiemenz, 1984). O tempo para a passagem das moléculas através da coluna diminui com o aumento do peso molecular. Com o uso de um apropriado detector (índice de refração, viscosímetro, light scattering) há a medida da quantidade de polímero passando através da coluna como uma função do tempo. Esta informação e a calibração da coluna com amostras padrão de polímero de conhecidas massas moleculares permite a obtenção da distribuição de massas moleculares (Odian, 1991).

O GPC utilizado era composto dos seguintes componentes:

- GPC Max – VE 2001 da Viscotek, que congregava: um desgaseificador, uma bomba de alta pressão e um sistema automático de injeção de amostras.

- Acoplado ao GPC Max existiu um arranjo de três detectores (modelo TDA 302 da Viscotek), que continham um forno para com capacidade de até três colunas.
- Os três detectores presentes no TDA 302 eram: Triplo viscosímetro, light scattering 90° (RALS) e refractômetro (RI)
- Duas colunas Viscogel I-MBHMW-30783 (limite de exclusão 10MK) com dimensões de 300mm (comprimento) x 7,8mm (diâmetro interno), com tamanho de partícula de 10  $\mu\text{m}$ . Uma pré-coluna Viscogel da Viscotek.

A primeira etapa das análises envolveu a calibração dos detectores. Usou-se para tal um padrão de poliestireno Polycal Standards da Viscotek de 115K. Em seguida, esta calibração foi checada com um outro padrão de poliestireno de 400K. Após esta checagem iniciou-se a análise das amostras.

O método de análise envolveu os seguintes parâmetros: fase móvel de THF (Tedia) filtrado (membrana Millipore de 0,45  $\mu\text{m}$ ) e desgaseificado, vazão da fase móvel 1,0 ml/min, temperatura do forno (coluna e detectores) 30 °C, volume de amostra injetado 100  $\mu\text{L}$

O tratamento de dados foi feito através do software Viscotek Omnisec versão 4.1.0.224.

## 4- Resultados Experimentais

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais para a copolimerização via radical livre controlada por nitróxido de estireno com divinilbenzeno. O controlador utilizado foi o 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO) e o iniciador tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato (TBEC).

Neste trabalho foi realizado um estudo estatístico  $2^4$  fatorial com um ponto central em triplicata. Com isso, para as condições experimentais foram escolhidos dois níveis de cada fator sendo: temperatura ( $T=125^\circ\text{C}$  e  $T=135^\circ\text{C}$ ), concentração de iniciador ( $[I]=0,0029\text{ mol/l}$  e  $[I]=0,036\text{ mol/l}$ ), razão molar entre controlador e iniciador ( $R=1,1$  e  $R=1,4$ ) e concentração mássica de divinilbenzeno ( $[DVB]=1\%$  e  $1,5\%$ ). Foram, então, selecionadas 16 condições experimentais de forma que houvesse experimentos com todos os diferentes níveis de fatores. O ponto central corresponde ao valor médio dos fatores sendo, portanto:  $T=130^\circ\text{C}$ , razão molar entre concentração de TEMPO e concentração de TBEC=1,25, concentração de TBEC=0,01945 mol/l e concentração mássica de DVB na mistura=1,25%. Fez-se também uma triplicata do ponto central, no intuito de coletar dados para a realização do estudo estatístico e verificar a reprodutibilidade do ensaio. As duas temperaturas selecionadas, as duas concentrações de iniciador e a razão molar entre [TEMPO] e [TBEC] igual a 1,1 foram baseadas nas condições experimentais de Gonçalves (2006). As duas concentrações de divinilbenzeno foram baseadas nas condições experimentais de Belincanta-Ximenes (2008).

A tabela 2 mostra os dois níveis de cada um dos quatro fatores estudados juntamente com os valores do ponto central. A tabela 2 também mostra as corridas 2.1 e 2.2 que foram realizadas para verificação da reprodutibilidade. As respostas (variáveis de interesse) estudadas foram a conversão, as massas moleculares médias numéricas e ponderais e a polidispersidades no intuito de conhecer melhor as características do processo NMRP. Também foram realizadas comparações entre iniciadores TBEC e o peróxido de benzoíla (BPO). A tabela 3 mostra as condições operacionais testadas (21 corridas no total).

Tabela 2: Fatores, níveis superior e inferior e pontos centrais utilizados no planejamento fatorial.

Fatores	Nível inferior (-1)	Nível superior (1)	Pontos centrais
Temperatura (°C)	125	135	130
Concentração de iniciador (mol/l)	0,0029	0,036	0,01945
Razão molar entre [TEMPO] e [TBEC]	1,1	1,4	1,25
Fração mássica de divinilbenzeno	1	1,5	1,25

Tabela 3: Condições operacionais usadas para o processo NMRP

Temperatura (°C)	Concentração de iniciador	Razão molar (R=[TEMPO]/[I])	Fração mássica DVB (%)	Corridas
125	0,036	1,1	1	1
125	0,0029	1,1	1	2
125	0,0029	1,1	1	2.1
125	0,0029	1,1	1	2.2
125	0,0029	1,4	1	3
125	0,0029	1,4	1,5	4
135	0,036	1,1	1	5
135	0,0029	1,4	1	6
125	0,0029	1,1	1,5	7
125	0,036	1,1	1,5	8
125	0,036	1,4	1,5	9
125	0,036	1,4	1	10
135	0,036	1,1	1,5	11
135	0,0029	1,1	1	12
135	0,0029	1,1	1,5	13
135	0,0029	1,4	1,5	14
135	0,036	1,4	1	15
135	0,036	1,4	1,5	16
130	0,01945	1,25	1,25	17
130	0,01945	1,25	1,25	18
130	0,01945	1,25	1,25	19

#### 4.1- Validação do procedimento experimental

No intuito de verificar o procedimento experimental foi realizada a triplicata de uma corrida.

A reprodutibilidade dos resultados foi feita utilizando-se duas condições operacionais, conforme mostrado nas figuras 14 e 15. Comparando-se as corridas, percebe-se que os resultados obtidos para os perfis de conversão versus tempo de reação são bastante próximos, o que valida o procedimento experimental adotado.

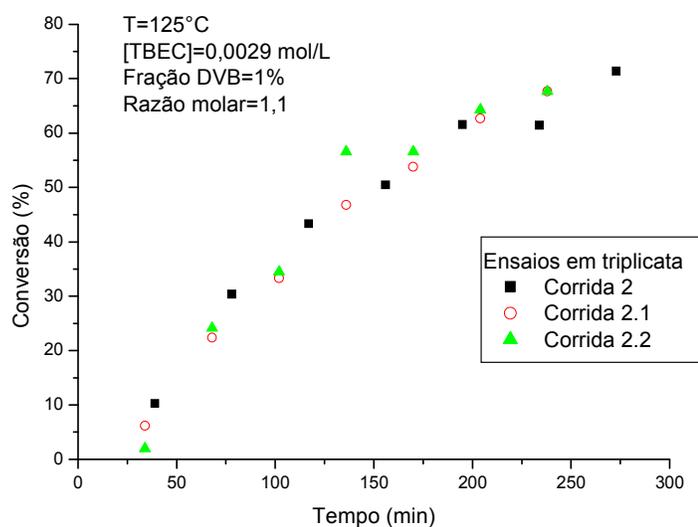


Figura 14: Conversão de monômero em função do tempo de reação para a condição experimental de T=125°C, [TBEC]=0,0029 mol/l, fração mássica de DVB=1% e [TEMPO]/[TBEC]=1,1 – Ensaio em triplicata.

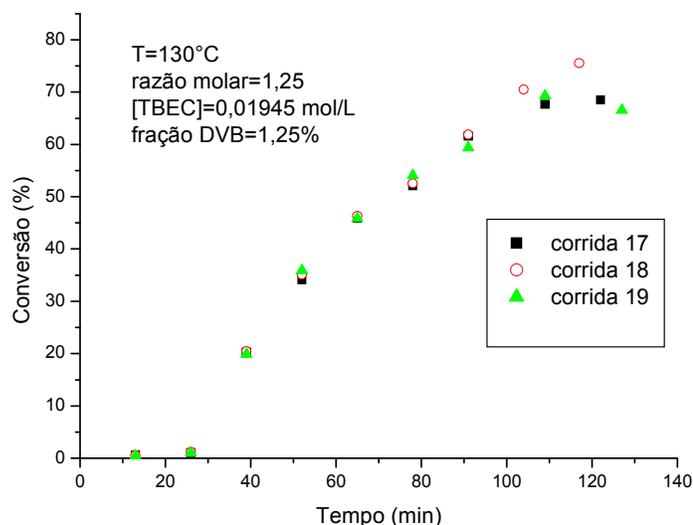


Figura 15: Copolimerização de estireno-divinilbenzeno via radical livre controlada. Gráfico de conversão versus tempo para a condição experimental  $T=130^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{TBEC}]=0,01945 \text{ mol/l}$ , fração mássica de DVB=1,25% e  $[\text{TEMPO}]/[\text{TBEC}]=1,25$ , em triplicata.

#### 4.2- Comparação entre a copolimerização convencional e a controlada

Nas figuras 16 (a), (b) e (c) são mostrados os perfis de conversão versus tempo, massa molecular média numérica versus conversão e polidispersidade versus conversão, respectivamente, considerando-se uma copolimerização convencional e uma copolimerização controlada a  $125^{\circ}\text{C}$ , concentração de TBEC de  $0,036 \text{ mol/l}$  e concentração de DVB de 1% em massa. Percebe-se através da figura 16 (a) que a polimerização convencional chega a ser quase cinco vezes mais rápida que a polimerização controlada. Isso ocorre porque na polimerização controlada as cadeias se propagando passam por vários ciclos de ativação-desativação, sendo que quando estão desativadas são impossibilitadas de propagar o que tem como consequência uma diminuição na taxa de polimerização. Além disso, pode ser observado que na polimerização controlada ocorre o período de indução (período para que haja o equilíbrio entre espécies ativas e dormentes).

Através da figura 16 (b) percebe-se que para a polimerização controlada as massas moleculares aumentam de uma forma mais controlada e são menores do que as massas moleculares obtidas através da polimerização convencional. Tal fato ocorre porque na polimerização controlada as cadeias poderão ficar por um longo tempo como cadeias dormentes, impossibilitadas de propagar, fazendo com que as ramificações se formem de forma organizada.

Através da figura 16 (c) percebe-se que as polidispersidades obtidas através da polimerização controlada são menores do que aquelas obtidas através da polimerização convencional. Isso ocorre porque na polimerização controlada é reduzida a concentração de cadeias ativas, o que acarreta uma menor terminação de cadeia a uma mesma conversão. A gelificação (formação de polímeros reticulados com peso molecular infinito, ou seja, que não podem ser medidos) para a polimerização convencional parece ocorrer próximo de 15% de conversão do monômero (vide figura 16 b) e perto de 60% de conversão do monômero para a polimerização controlada (vide figura 16 c). Isso ocorre, pois segundo Ide e Fukuda (1999) o gel gerado pela polimerização controlada é muito mais homogêneo e com menos ligações cruzadas (intracadeia) do que aquele gerado na polimerização convencional. Com isso, a gelificação ocorre a maiores conversões. Os pesos moleculares medidos após o ponto de gelificação são referentes à fase “sol”, por isso, observa-se um decréscimo no peso molecular após 30% de conversão para a polimerização convencional.

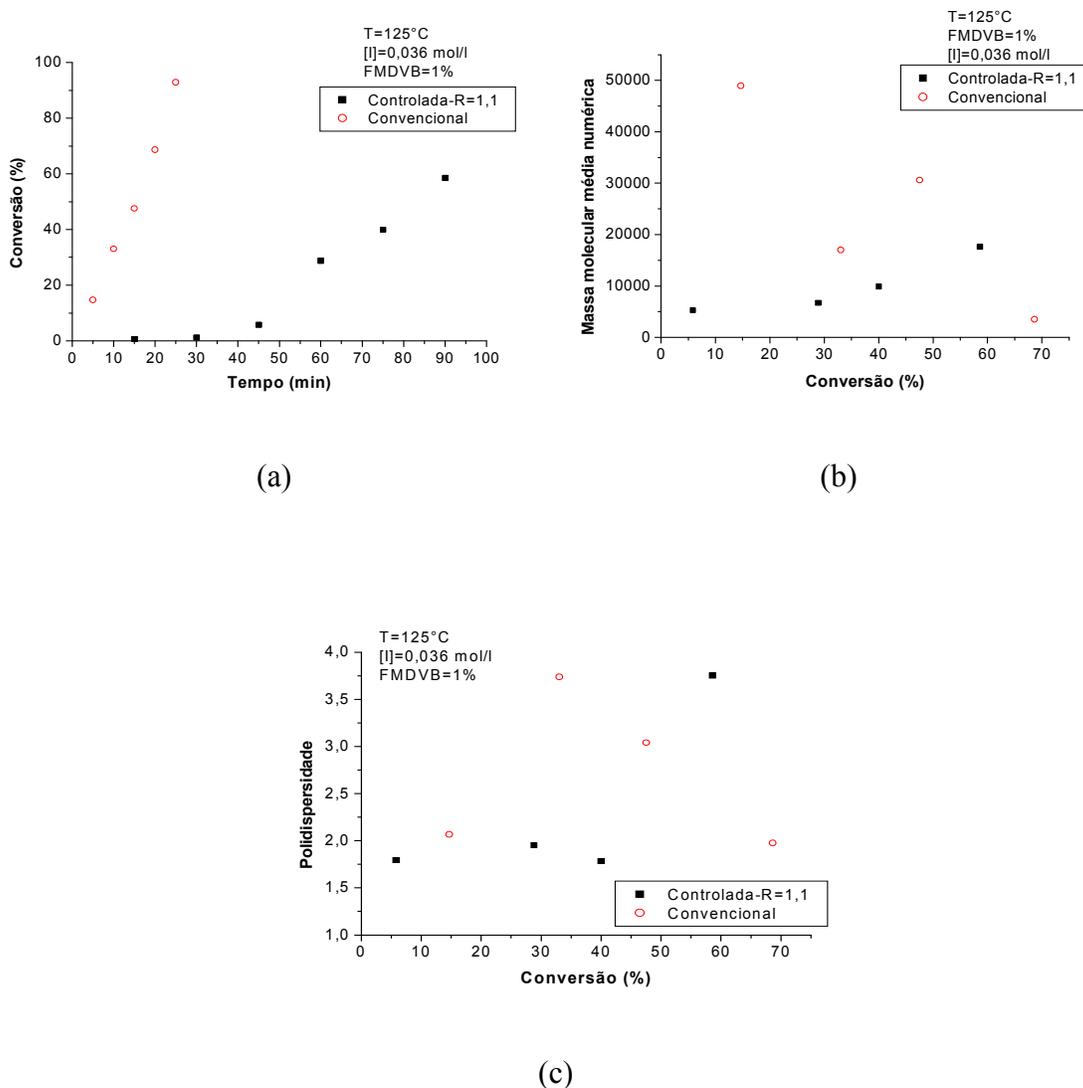


Figura 16: Copolimerização via radical livre controlada e convencional de estireno-divinilbenzeno: perfis de (a) conversão versus tempo, (b) massa molecular média numérica versus conversão e (c) polidispersidade versus conversão.  $T=125^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{TBEC}]=0,036 \text{ mol/l}$  e fração mássica de DVB=1%, razão entre  $[\text{TEMPO}]$  e  $[\text{TBEC}]=1,1$ .

Nas figuras 17 (a), (b) e (c) são mostrados os perfis de conversão versus tempo, massa molecular média numérica versus conversão e polidispersidade versus conversão, respectivamente, considerando-se uma copolimerização convencional e uma copolimerização controlada a  $125^{\circ}\text{C}$ , concentração de TBEC de  $0,0029 \text{ mol/l}$  e concentração de DVB de 1% em massa. Novamente percebe-se que a polimerização convencional apresenta uma taxa de reação mais alta (figura 17 (a)) que a polimerização

controlada, no entanto, a diferença entre seus perfis é menor do que na figura 16 (a). O que pode ter ocorrido neste caso é que devido à concentração de iniciador ser bastante baixa ( $[I]=0,0029$  mol/l) a concentração de radicais fornecidos pela auto-iniciação do estireno passou a ser significativa para o processo de polimerização. Com isso, a razão molar entre [TEMPO] e [TBEC] deixaria de ser 1,1 (neste caso) e passaria a ser menor. Dessa forma, com uma maior concentração de radicais e uma menor concentração de TEMPO as cadeias passariam por menos ciclos de ativação-desativação, que tem como consequência o aumento da taxa de polimerização. Para a polimerização anterior, com concentração de iniciador doze vezes maior ( $[I]=0,036$  mol/l), os radicais formados pela auto-iniciação do estireno, possivelmente, não teriam uma grande influência na concentração total de radicais, com isso, a razão molar entre controlador e iniciador não tenderia a diminuir.

Analisando-se a figura 17 (b) nota-se que na polimerização convencional é alcançado um pico de massa molecular a aproximadamente 10% de conversão, sendo que entre este valor de conversão e 30% não conseguiu-se medir valores de massas moleculares, possivelmente devido a estas serem muito altas, e após 30% de conversão as massas moleculares caem bastante. Este decréscimo de massa molecular ocorre pois, após a gelificação somente a fração sol do polímero pode ser medida. Nota-se que, aparentemente, a gelificação, para a polimerização convencional, ocorre a uma menor conversão do que na polimerização controlada. Neste caso pode-se notar que a diferença entre os perfis da figura 17 (b), aparentemente, é menor do que a diferença entre os perfis da figura 16 (b). Tal fato, como explicado anteriormente, pode ter ocorrido devido à influência dos radicais formados pela auto-iniciação do estireno. Considerando-se que durante a polimerização a razão molar entre controlador e iniciador foi menor que 1,1 (neste caso), então, as cadeias poderiam ficar menos tempo terminadas reversivelmente e, dessa forma, conseguiriam se propagar por um maior tempo.

Apesar dos poucos pontos experimentais, através da análise da figura 17 (c), percebe-se que os perfis de polidispersidade não foram tão divergentes. Isto pode ter acontecido, pois neste caso a concentração de iniciador utilizada foi bastante baixa (0,0029 mol/l), com isso, a concentração de radicais formados pela auto-iniciação do estireno pode ter sido significativa no processo. Devido a isso, a polimerização se comportaria de maneira

muito próxima daquela da polimerização convencional, havendo mais terminações irreversíveis.

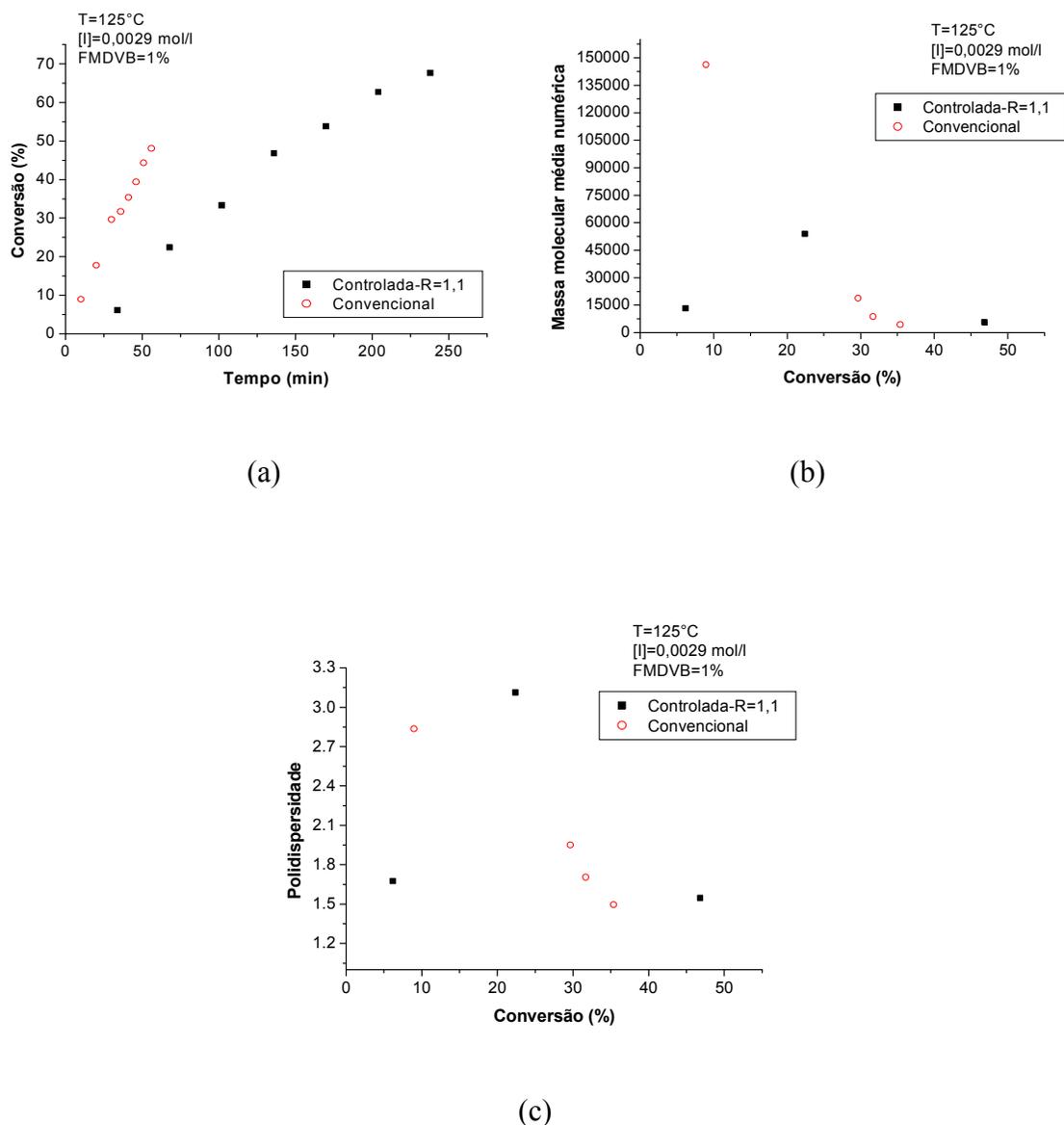


Figura 17: Copolimerização via radical livre controlada e convencional de estireno-divinilbenzeno: perfis de (a) conversão versus tempo, (b) massa molecular média numérica versus conversão e (c) polidispersidade versus conversão.  $T=125^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{TBEC}]=0,0029 \text{ mol/l}$  e fração mássica de DVB=1% e razão entre  $[\text{TEMPO}]$  e  $[\text{TBEC}]=1,1$ .

### 4.3- Efeito do tipo do iniciador no processo NMRP

As figuras 18 (a), (b), (c) e (d) mostram os perfis de conversão versus tempo, massa molecular média numérica, ponderal e polidispersidade versus conversão, respectivamente, usando-se os iniciadores TBEC e BPO em concentrações de 0,036 mol/l. As frações mássicas de DVB foram de 1% e as razões controlador-iniciador foram de 1,1. As corridas utilizando os iniciadores TBEC e BPO ocorreram a 125°C e 120°C, respectivamente.

Através da análise da figura 18 (a), apesar das corridas apresentarem diferentes temperaturas, pode ser observado que o TBEC leva a um significativo aumento na taxa de polimerização comparado àquela observada no experimento usando BPO.

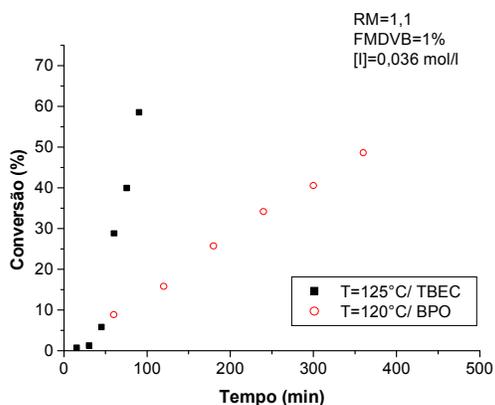
Como explicado anteriormente no capítulo 2, sabe-se que uma das principais limitações das polimerizações utilizando TEMPO como controlador é a alta força da ligação C-ON entre o TEMPO e a molécula de polímero, levando a lentas taxas de decomposição e, conseqüentemente, muito maiores tempos de polimerização do que aqueles encontrados na polimerização via radical livre convencional. Observando-se a figura 18 (a) pode-se notar que a polimerização utilizando TBEC como iniciador alcançou altas conversões em tempos muito menores (até quatro vezes) do que aqueles encontrados na polimerização utilizando BPO como iniciador. Além disso, como pode ser constatado pelas figuras 18 (b) e (c) a característica de sistema controlado foi mantida, no que diz respeito a forma com que o peso molecular aumenta ao longo da reação. A figura 18 (d) mostra polidispersidades menores quando o iniciador BPO é usado, entretanto, os valores obtidos quando se usa o iniciador TBEC são também baixos, exceto a altas conversões. Será observado mais adiante que é possível se obter polidispersidades menores que 1,5 utilizando-se outras condições operacionais para o caso do iniciador TBEC.

O aumento na velocidade de reação pode ser explicado pois o TBEC em relação ao BPO apresenta um tempo de meia-vida mais longo e uma constante de decomposição mais baixa, como pode ser visto na tabela 1 do capítulo 2. Uma baixa constante significa que há uma lenta decomposição do iniciador, o que garante a produção de radicais por toda a reação para reiniciar a propagação das cadeias e, com isso, aumentar a conversão do

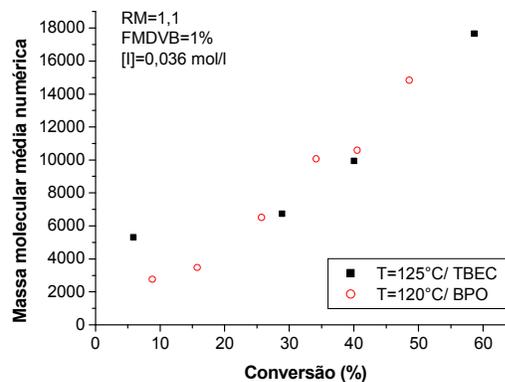
monômero. Como a concentração de radicais é maior, há uma maior concentração de cadeias ativas que podem se propagar aumentando as taxas de polimerização.

Por outro lado, a decomposição do BPO é muito rápida e os radicais produzidos são imediatamente capturados pelo TEMPO livre. Como não há produção de radicais por toda a reação, como ocorre com o TBEC, haverá um excesso de TEMPO livre, o que resulta em uma concentração de cadeias ativas muito pequena e, com isso, as taxas de polimerização são extremamente lentas.

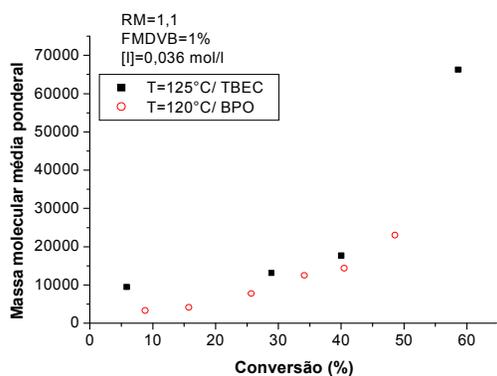
Concluiu-se, portanto, que o iniciador TBEC foi capaz de acelerar consideravelmente a taxa da reação (figura 18 a) mantendo as características controladas do processo (figuras 18 b, c, d).



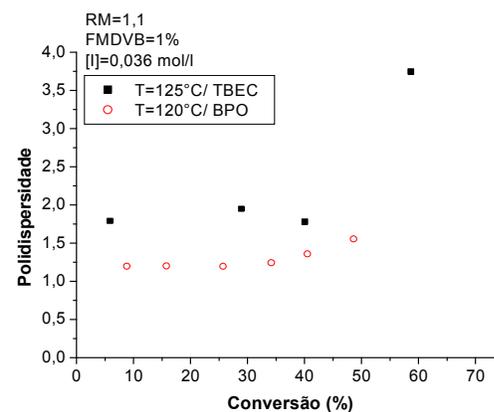
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 18: Perfis de (a) conversão versus tempo (b) massa molecular média numérica versus conversão (c) massa molecular média ponderal versus conversão (d) polidispersidade versus conversão considerando-se dois iniciadores os TBEC e o BPO.

Na tabela 4 é feita uma comparação entre as taxas de reação de copolimerizações usando TBEC e BPO como iniciadores. Esta comparação é feita considerando-se uma conversão de monômero de 40%. Percebe-se que mesmo a uma mais baixa temperatura ( $T=125^{\circ}\text{C}$ ) a velocidade de reação de copolimerização de estireno-divinilbenzeno na qual o TBEC foi utilizado como iniciador é muito maior do que aquela obtida utilizando-se o BPO como iniciador ( $T=130^{\circ}\text{C}$ ).

Tabela 4: Efeito do tipo de iniciador na taxa de reação da copolimerização de estireno-divinilbenzeno

	Temperatura (°C)	Tempo (min)
BPO	120	600
BPO*	130	342
TBEC	125	108
TBEC	135	50

\*Belincanta-Ximenes (2008)

#### 4.4- Análise dos resultados experimentais usando TBEC como iniciador

Nesta seção serão analisados os efeitos dos fatores (temperatura, concentração de iniciador, razão molar entre a concentração de iniciador e controlador e concentração de divinilbenzeno) nas respostas de interesse (conversão, massa molecular média numérica, massa molecular média ponderal e polidispersidade).

##### 4.4.1- Efeito da razão molar entre [TEMPO] e [TBEC]

Nas figuras 19, 20, 21 e 22 é mostrado o efeito da razão molar entre TEMPO e TBEC nos perfis de conversão versus tempo, massas moleculares médias numéricas e ponderais versus conversão e polidispersidades versus conversão.

Através da análise dos gráficos de conversão versus tempo (figuras 19 a, 20 a, 21 a e 22 a) percebe-se que quando a razão molar entre o controlador e o iniciador é aumentada de 1,1 para 1,4 há uma redução da taxa de polimerização. Isso pode ser explicado com a ajuda da equação diferencial da taxa para polimerização na presença de nitróxidos apresentada por Veregin et al. (1996 a), que é mostrada abaixo:

$$\frac{d[M]}{dt} = -\frac{k_p}{k_t} \frac{L}{T} [M]$$

Sendo: [M] concentração de monômero; L concentração total de cadeias de polímero capturadas por TEMPO;  $k_t$  constante de equilíbrio entre a ativação e desativação;  $k_p$  constante da taxa de propagação; T concentração de radical TEMPO livre.

Pela equação acima, quando a concentração de radical TEMPO livre é aumentada, há uma redução na taxa de polimerização. Isso ocorre, pois quando há um excesso de TEMPO livre há uma redução da concentração de cadeias em crescimento, pois é aumentado o tempo em que elas se encontram capturadas pelo radical nítróxido e impossibilitadas de se propagar, conseqüentemente, há a diminuição da taxa de polimerização.

Pode-se também observar através dos gráficos de conversão versus tempo das figuras 19 (a) e 20 (a) que quando a temperatura é aumentada de 125°C para 135°C, considerando-se iguais as demais condições, há uma redução do tempo de indução. Tal fato pode ser devido ao aumento da constante de decomposição do iniciador com o aumento da temperatura. Com isso, os radicais do iniciador são gerados mais rapidamente e, conseqüentemente, a captura destes radicais pelo TEMPO poderia ocorrer em um tempo menor, diminuindo o tempo de indução.

Pela análise dos gráficos de massas moleculares médias numéricas versus conversão (figuras 19 b, 20 b, 21 b e 22 b) e massas moleculares médias ponderais versus conversão (figuras 19 c, 20 c, 21 c e 22 c) percebe-se, considerando-se a maioria dos casos, que as massas moleculares aumentam muito quando o ponto gel é alcançado. Depois dele há uma diminuição das massas moleculares. Pode-se também observar que quando a razão molar entre o controlador e o iniciador é aumentada de 1,1 para 1,4 há uma pequena redução nas massas moleculares, para a maioria dos casos. Isto acontece porque o aumento da concentração de radicais TEMPO livres acarreta numa menor concentração de cadeias ativas livres para se propagar.

Analisando-se os gráficos de polidispersidade versus conversão (figuras 19 d, 20 d, 21 d e 22 d) percebe-se que, para a maioria dos casos, as polidispersidades diminuem

quando a razão molar entre o controlador e iniciador é aumentada. Segundo Veregin et al. (1996 a), um aumento no excesso de TEMPO resulta em menos radicais de polímeros em crescimento e menor terminação de cadeia por combinação a uma mesma conversão e também em uma mais rápida troca entre cadeias de polímeros ativas e dormentes, que levam a uma mais baixa polidispersidade.

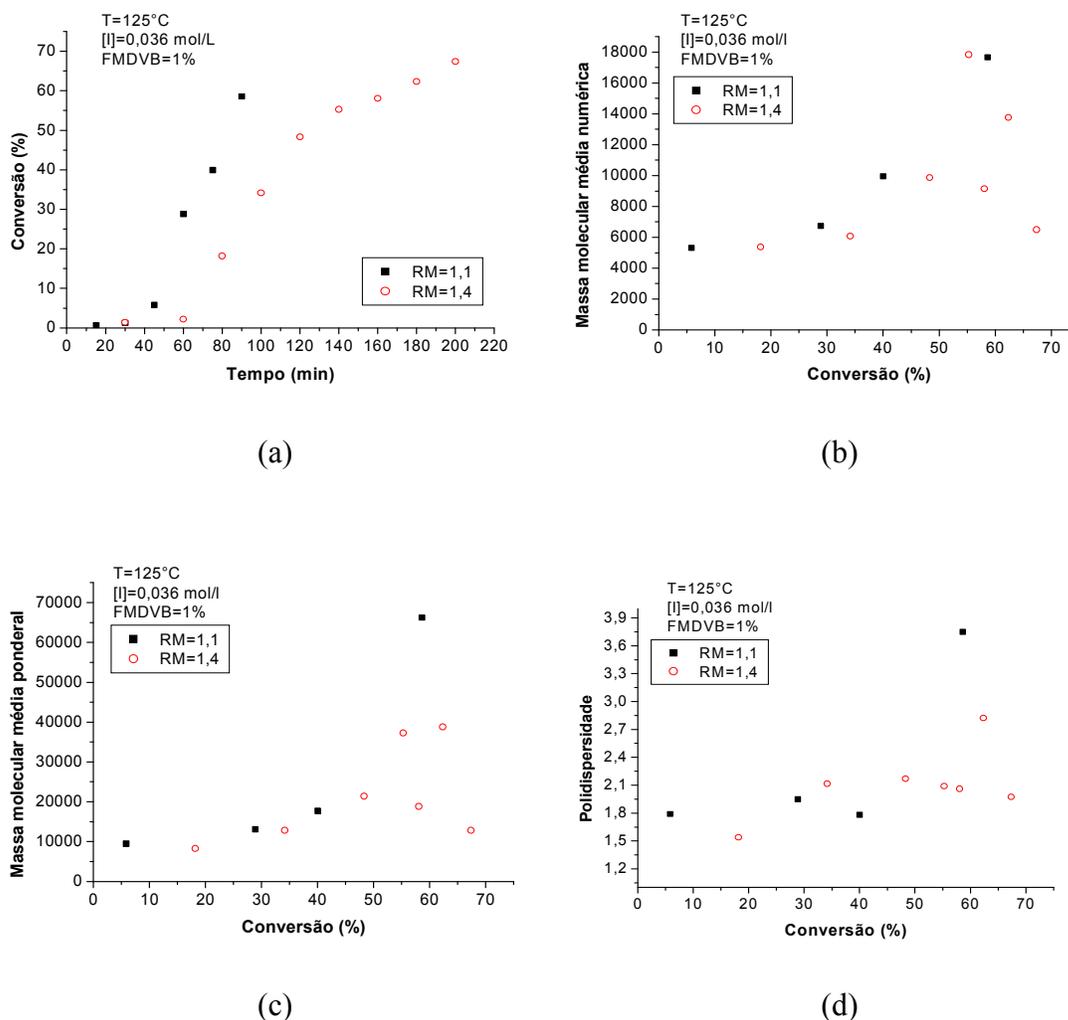
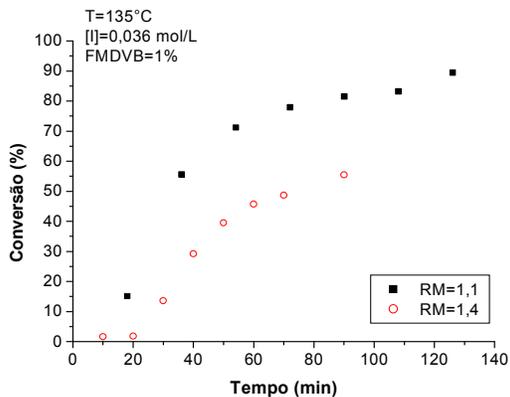


Figura 19: Perfis de (a) conversão versus tempo (b) massa molecular média numérica versus conversão (c) massa molecular média ponderal versus conversão (d) polidispersidade versus conversão. T=125°C, [TBEC]=0,036 mol/l e Fração mássica de DVB=1%

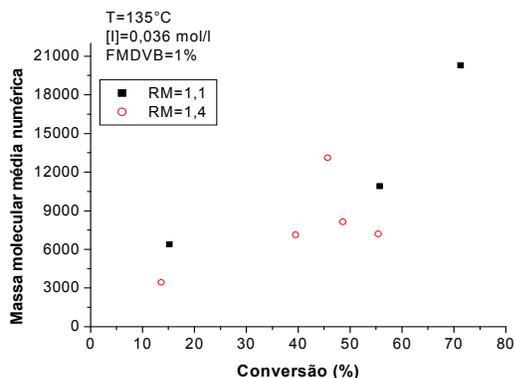
Através da análise da figura 20 (a) percebe-se um aumento do período de indução quando uma maior razão entre o controlador e o iniciador é utilizada. Isso ocorre, pois os radicais gerados pelo iniciador levarão um tempo maior para reagir reversivelmente com uma maior quantidade de radicais nítróxido, levando a formação de moléculas dormentes.

A fim de melhorar a visualização da curva 20 (d), esta é repetida retirando-se o último ponto da corrida com menor razão molar e mudando-se a escala do gráfico.

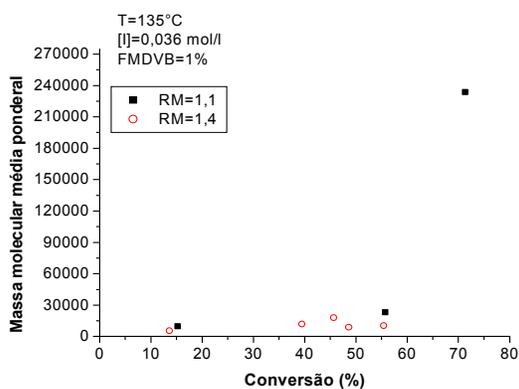
Observa-se pela figura 20 (e) que foram obtidos valores de polidispersidades baixos para o experimento com razão molar de 1,4.



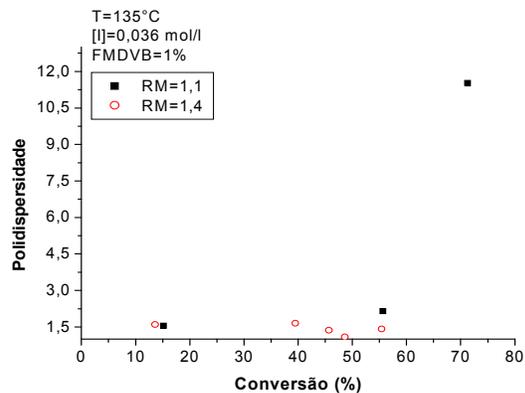
(a)



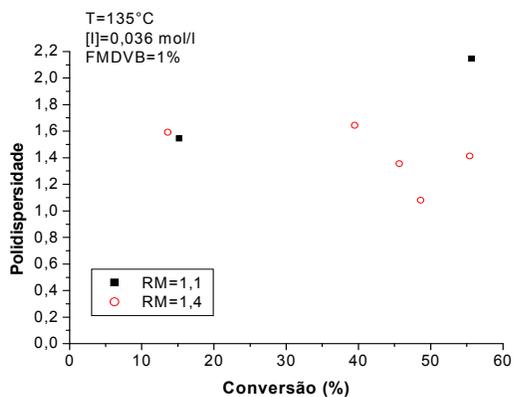
(b)



(c)



(d)

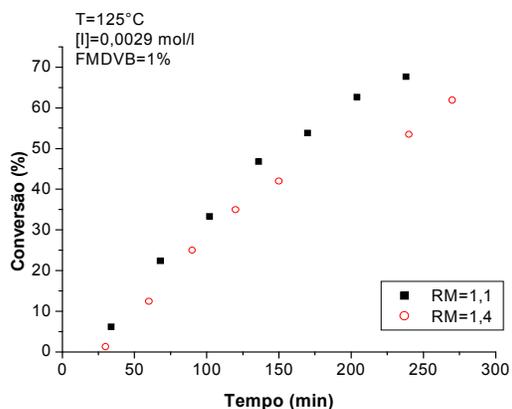


(e)

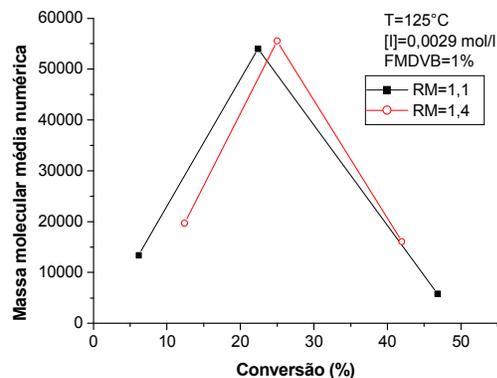
Figura 20: Perfis de (a) conversão versus tempo (b) massa molecular média numérica versus conversão (c) massa molecular média ponderal versus conversão (d) polidispersidade versus conversão (e) polidispersidade versus conversão com melhor visualização das curvas.  $T=135^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{TBEC}]=0,036 \text{ mol/l}$  e fração mássica DVB=1%

Nas figuras 21 e 22 as concentrações de iniciador e controlador utilizadas foram cerca de 12 vezes mais baixas do que nas corridas mostradas nas figuras 19 e 20. Na figura 21 percebeu-se que o ponto gel ocorreu próximo de 30% de conversão, que foi onde ocorreram a maior massa molecular e polidispersidade que depois diminuíram novamente. Percebeu-se também que nesta corrida as massas moleculares e polidispersidades obtidas apresentaram valores bastante altos. Tal fato pode ter ocorrido devido à influência dos radicais livres gerados pela auto-iniciação térmica de estireno. Devido à concentração de iniciador usada nestas corridas ser muito baixa, uma maior geração de radicais pode influenciar na razão molar entre controlador e iniciador, diminuindo-a, com isso, pode ocorrer de a polimerização se comportar como na maneira convencional.

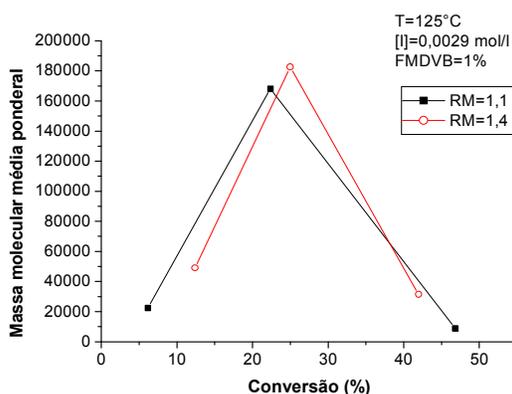
Analisando-se as figuras 21 (b), (c) e (d) percebe-se que, como nos casos avaliados anteriormente, a diferença entre as massas moleculares e polidispersidades é muito pequena. Para os gráficos de massas moleculares 21 (b) e (c) concluiu-se que elas eram maiores a menores razões molares depois que foram traçadas duas retas entre os três pontos. Para a figura 21 (d) nota-se que os resultados obtidos estão em contraste com a previsão já que as polidispersidades para menores razões molares foram um pouco menores do que aquelas para maiores razões. Neste caso podem ter ocorrido pequenos desvios nos resultados fornecidos pelo GPC, pois estas amostras foram algumas das quais apresentaram maior dificuldade de dissolução do polímero no solvente e, por isso, conseguiu-se analisar apenas três pontos desta corrida.



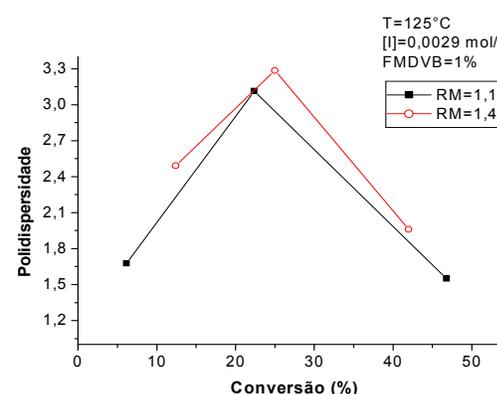
(a)



(b)



(c)

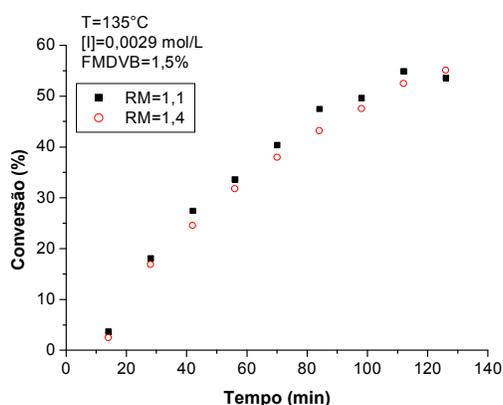


(d)

Figura 21: Perfis de (a) conversão versus tempo (b) massa molecular média numérica versus conversão (c) massa molecular média ponderal versus conversão (d) polidispersidade versus conversão. T=125°C, [TBEC]=0,0029 mol/l e fração mássica de DVB=1%

Através da análise da figura 22 (a) percebe-se que o comportamento do perfil de conversão versus tempo ocorre conforme o esperado, ou seja, a reação é mais rápida a menores razões molares. No entanto, a diferença entre os perfis de conversão foi muito pequena. Segundo Gonçalves (2006) tendo concentrações de iniciador e controlador menores, a quantidade de cadeias poliméricas no meio reacional também será menor, portanto, menor será evidenciada a diferença na taxa da reação.

Em função da baixa concentração de iniciador usado, altas massas moleculares foram obtidas. Aliado a isso, a fração mássica de divinilbenzeno de 1,5% (a maior utilizada) fez com que houvesse um maior grau de reticulações nas cadeias. Desta forma, foi muito difícil dissolver as amostras de polímero em THF para a determinação de sua massa molecular. Como apenas dois ou três pontos puderam ser medidos para cada uma das corridas, os resultados não são aqui apresentados, pois estes não permitem obter uma conclusão confiável do efeito da razão entre a concentração de TEMPO e a concentração de iniciador nas massas moleculares.



(a)

Figura 22: Perfil de (a) conversão versus tempo. T=135°C, [TBEC]=0,0029 mol/l e fração mássica de DVB=1,5%

#### 4.4.2- Efeito da temperatura

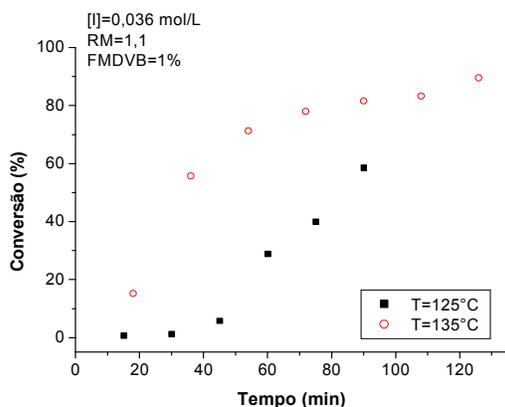
Nas figuras 23, 24, 25 e 26 é mostrado o efeito da temperatura nos perfis de conversão versus tempo, massas moleculares médias numéricas e ponderais versus conversão e polidispersidades versus conversão.

Através dos gráficos de conversão versus tempo, figuras 23 (a), 24 (a), 25 (a) e 26 (a), pode-se observar que a maior taxa de polimerização é obtida na maior temperatura, considerando-se um mesmo tempo de reação, como já era esperado, pois tanto na polimerização via radical livre controlada quanto na polimerização convencional, um aumento na temperatura provoca um aumento na taxa de polimerização (propagação) e

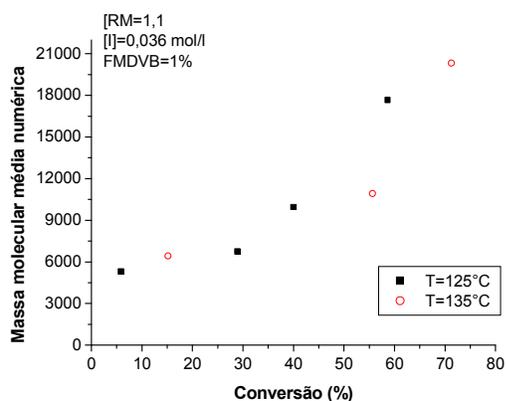
iniciação (química e térmica). O aumento da temperatura leva a um aumento da constante de dissociação do iniciador, com isso, são gerados mais radicais. Conseqüentemente, as cadeias passam por menos ciclos de ativação-desativação, podendo ficar como cadeias ativas por mais tempo, com isso, há um aumento na taxa da reação. Além disso, com a elevação da temperatura, aumenta também a constante da taxa de ativação causando a conversão de cadeias de polímeros dormentes em cadeias ativas e dessa forma, aumentando a taxa de polimerização.

Analisando-se de uma forma geral os gráficos de massas moleculares médias numéricas versus conversão, figuras 23 (b), 24 (b), 25 (b) e 26 (b), e gráficos de massas moleculares médias ponderais versus conversão, figuras 23 (c), 24 (c), 25 (c) e 26 (c), percebe-se que, para a maioria dos casos, as massas moleculares para ambas as temperaturas foram muito parecidas, sendo que, para uma temperatura um pouco maior as massas moleculares foram somente um pouco menores, o que aparentemente mostra o efeito pequeno da temperatura nos perfis das massas moleculares médias numéricas e ponderais. Semelhantes resultados foram descritos por Gonçalves (2006) na homopolimerização controlada de estireno.

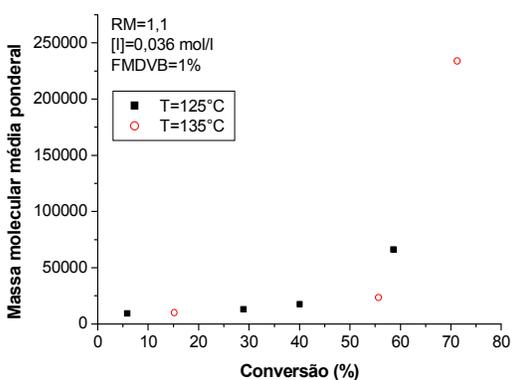
Analisando-se os gráficos de polidispersidade versus conversão, figuras 23 (d), 24 (d), 25 (d) e 26 (d), percebe-se, para a maioria dos casos, que um aumento de temperatura não ocasionou grandes diferenças de polidispersidade a exemplo do que ocorreu nos perfis de pesos moleculares.



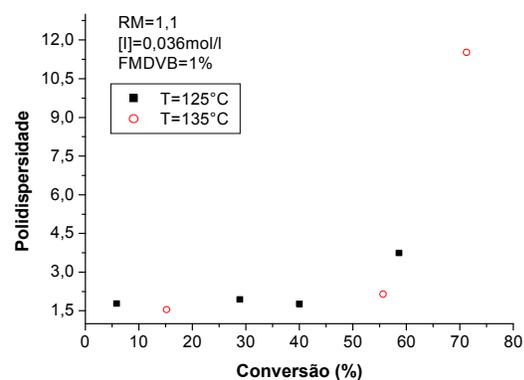
(a)



(b)



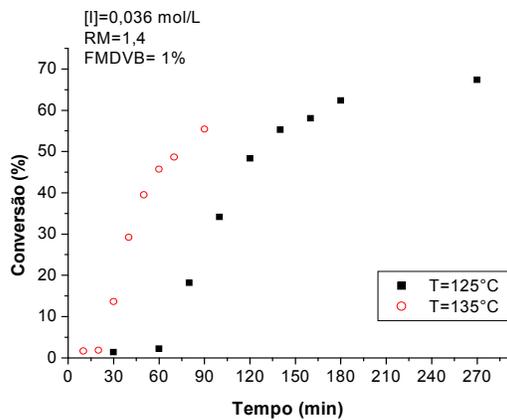
(c)



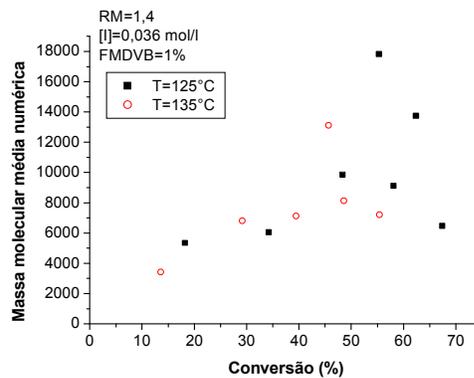
(d)

Figura 23: Perfis de (a) conversão versus tempo (b) massa molecular média numérica versus conversão (c) massa molecular média ponderal versus conversão (d) polidispersidade versus conversão.  $[TBEC]=0,036 \text{ mol/l}$ , razão molar entre controlador e iniciador=1,1 e fração mássica de DVB=1%

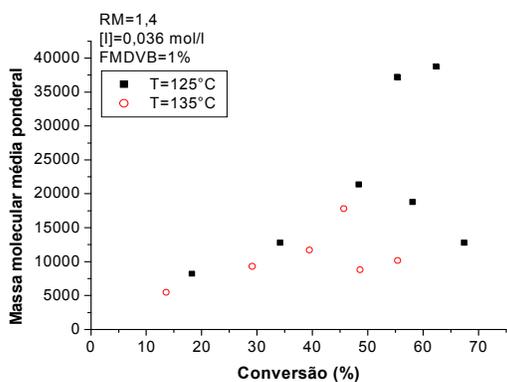
Pode-se observar pela figura 24 (d) que para o experimento realizado a temperatura de 135°C, foram conseguidas as menores polidispersidades, obtendo-se o valor de polidispersidade de 1,08 para 48,63% de conversão.



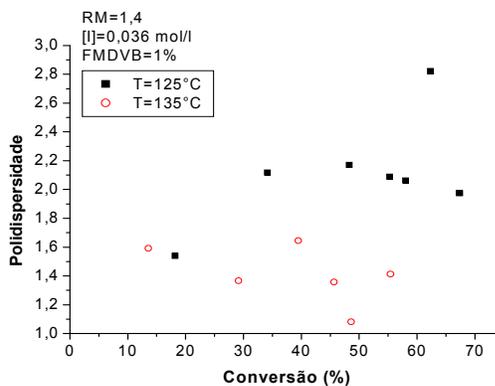
(a)



(b)



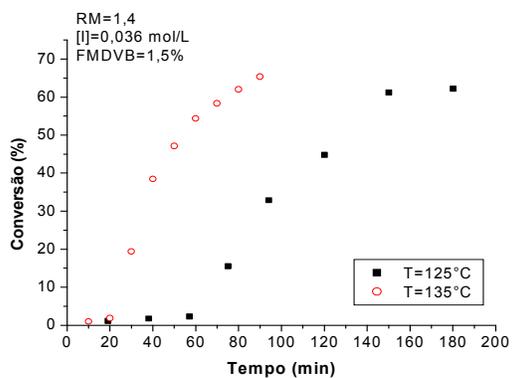
(c)



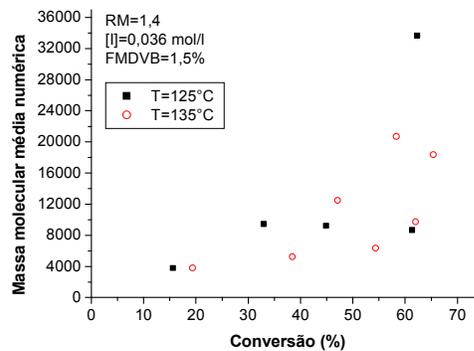
(d)

Figura 24: Perfis de (a) conversão versus tempo (b) massa molecular média numérica versus conversão (c) massa molecular média ponderal versus conversão (d) polidispersidade versus conversão.  $[TBEC]=0,036 \text{ mol/l}$ , razão molar entre controlador e iniciador=1,4 e fração mássica de DVB=1%

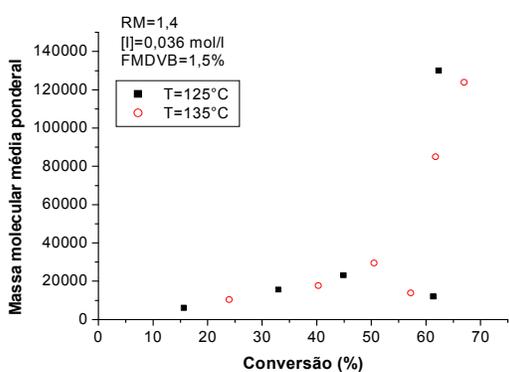
Pela análise da figura 25 (a) percebe-se que, com o aumento de temperatura, o período de indução diminuiu. Tal fato pode ser devido ao aumento da constante da taxa de decomposição do iniciador com o aumento da temperatura. Com isso, os radicais do iniciador são gerados mais rapidamente e consequentemente a captura destes radicais pelo TEMPO poderia ocorrer em um tempo menor, diminuindo o tempo de indução.



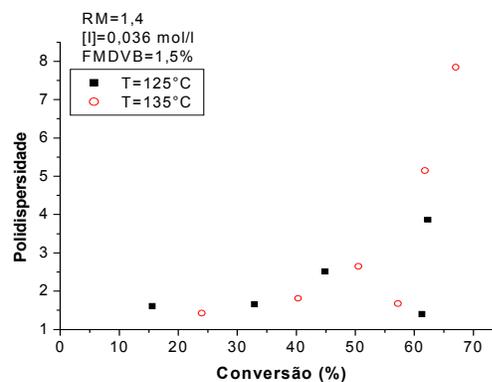
(a)



(b)



(c)



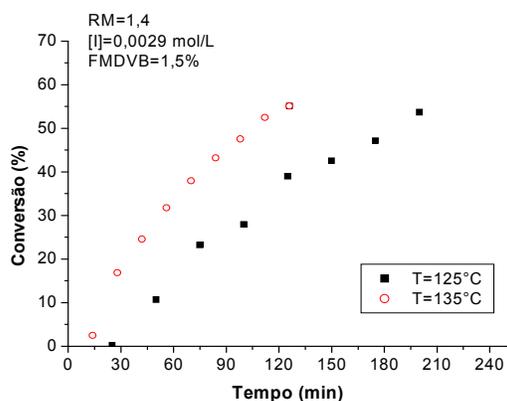
(d)

Figura 25: Perfis de (a) conversão versus tempo (b) massa molecular média numérica versus conversão (c) massa molecular média ponderal versus conversão (d) polidispersidade versus conversão.  $[TBEC]=0,036$  mol/l, razão molar entre controlador e iniciador=1,4 e fração mássica de DVB=1,5%

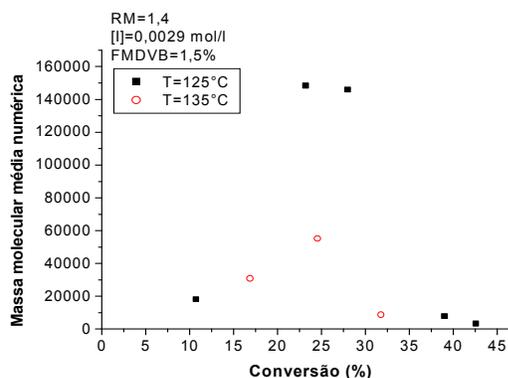
Nos experimentos nos quais a concentração de iniciador foi de 0,0029 mol/l, houve uma grande dificuldade na obtenção de dados, pois mesmo a baixas conversões (aproximadamente 30% de conversão) a amostra de polímero a ser analisada dificilmente se diluía no THF e formava filmes insolúveis.

Analisando-se as figuras 26 (b), (c) e (d) nota-se que pode ser observado um pico de massa molecular média numérica, ponderal e polidispersidade para a conversão de 25%.

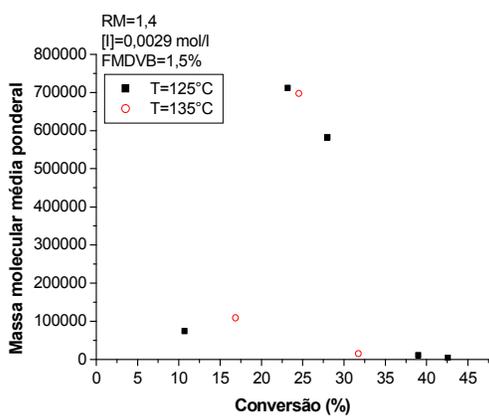
Este pico corresponde ao ponto anterior à gelificação, depois deste ponto as massas moleculares e polidispersidades caem.



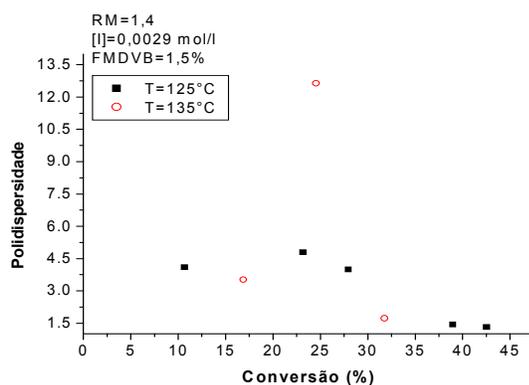
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 26: Perfis de (a) conversão versus tempo (b) massa molecular média numérica versus conversão (c) massa molecular média ponderal versus conversão (d) polidispersidade versus conversão. [TBEC]=0,0029 mol/l, razão molar entre controlador e iniciador=1,4 e fração mássica de DVB=1,5%

#### 4.4.3- Efeito de um aumento simultâneo na concentração de TBEC e TEMPO

Nas figuras 27, 28, 29 e 30 é mostrado o efeito de um aumento simultâneo nas concentrações de iniciador e controlador nos perfis de conversão versus tempo, massas moleculares médias numéricas e ponderais versus conversão e polidispersidades versus conversão.

Através da análise dos gráficos de conversão versus tempo, figuras 27 (a), 28 (a), 29 (a) e 30 (a) percebe-se que houve um grande aumento da conversão quando concentrações maiores de TBEC e TEMPO foram utilizadas. Este fato ocorre, porque quanto maior a concentração de iniciador, maior a concentração de radicais iniciais, o que leva a uma maior taxa de propagação já que a taxa de propagação, é diretamente proporcional a concentração de radicais.

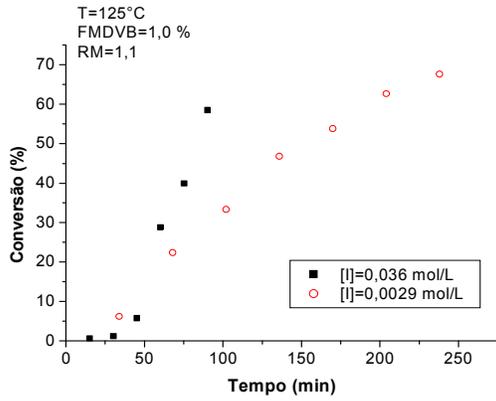
Analisando-se os gráficos de massas moleculares médias numéricas versus conversão, figuras 27 (b), 28 (b), 29 (b) e 30 (b), e massas moleculares médias ponderais versus conversão, figuras 27 (c), 28 (c), 29 (c) e 30 (c), pode-se perceber, para a maioria dos casos, que a maiores concentrações de controlador e iniciador, mantendo-se a mesma razão molar entre eles, as massas moleculares médias numéricas e ponderais são menores. Isso ocorre, pois quando há uma maior concentração de iniciador um maior número de radicais livres é gerado e, com isso, haverá um maior número de cadeias poliméricas se propagando, aumentando a competição dos radicais livres pelos monômeros e como consequência, cadeias poliméricas com massas moleculares menores são obtidas. Percebe-se ainda a gelificação ocorrendo muito antes no caso de se usar uma concentração menor de iniciador e controlador. Como explicado anteriormente, as polimerizações em que a concentração de iniciador foi de 0,0029 mol/l podem ter tido um comportamento muito próximo daquele de uma polimerização convencional. Em uma polimerização convencional, o ponto gel ocorre em conversões mais baixas devido à formação de ligações cruzadas e ciclizações intramoleculares.

Analisando-se os gráficos de polidispersidade versus conversão, figuras 27 (d), 28 (d), 29 (d) e 30 (d), percebe-se que, para a maioria dos casos, a maiores concentrações de iniciador e controlador as polidispersidades foram um pouco menores. Isso pode ter ocorrido porque a menor concentração de iniciador utilizada foi muito baixa, com isso, a concentração de radicais fornecidos pela auto-iniciação do estireno pode ter passado a ser

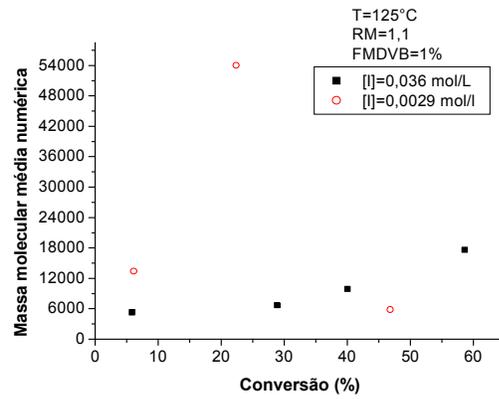
significativa para o processo de polimerização. Devido a isso, a razão molar entre [TEMPO] e [TBEC] deixaria de ser 1,1 (neste caso) e passaria a ser menor. Consequentemente, o sistema estudado pode ter apresentado um comportamento muito mais próximo do da polimerização via radical livre convencional, na qual há uma aceleração da taxa de polimerização, massas moleculares altas são obtidas e há um descontrole nas polidispersidades.

Pelas figuras 27 (a), 28 (a) e 30 (a) percebe-se que, quando maiores concentrações de iniciador e controlador são utilizadas, há um período de indução. Isso ocorre, pois a maiores concentrações de radicais nítróxido, será também maior o tempo para que estes radicais sejam capturados pelos radicais gerados pelo iniciador formando moléculas dormentes. Depois deste período, a taxa de reação aumenta e a corrida com maiores concentrações de iniciador e controlador passa a apresentar maiores velocidades de reação.

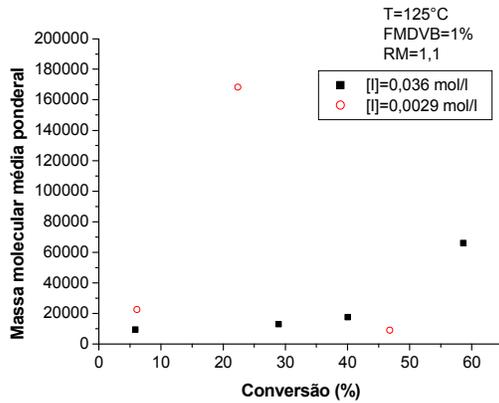
Depois de verificadas as figuras 27, 28, 29 e 30 concluiu-se que com o aumento simultâneo da concentração de TEMPO e TBEC houve um aumento da taxa da reação e uma diminuição de massas moleculares e polidispersidades.



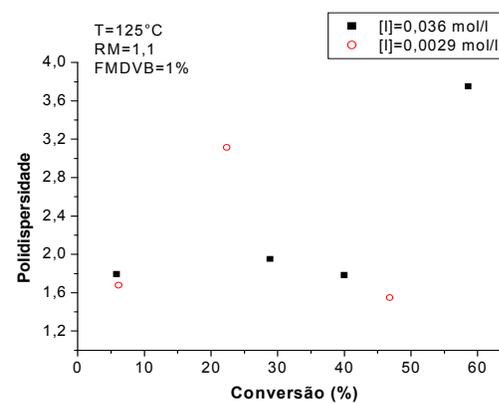
(a)



(b)

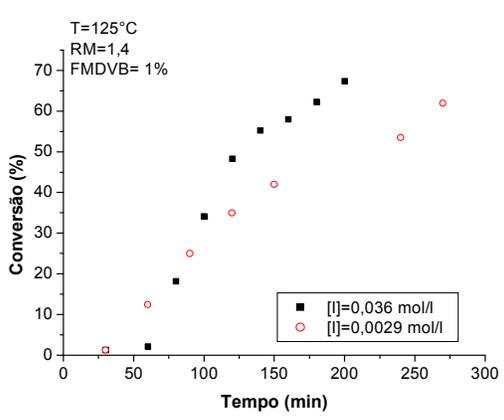


(c)

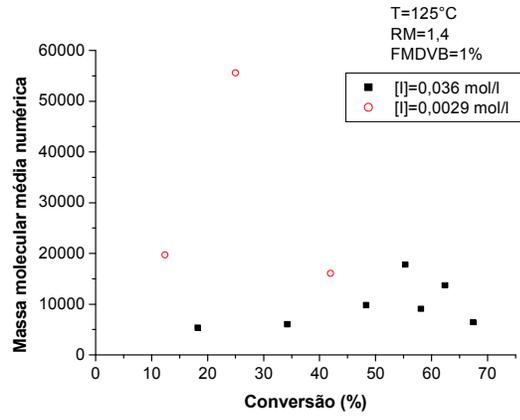


(d)

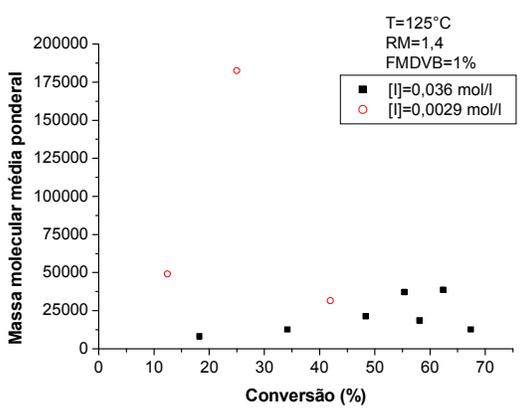
Figura 27: Perfis de conversão versus tempo, massas moleculares médias numéricas versus conversão, massas moleculares médias ponderais versus conversão e polidispersidades versus conversão. T=125°C, razão molar entre controlador e iniciador=1,1 e fração mássica de DVB=1%



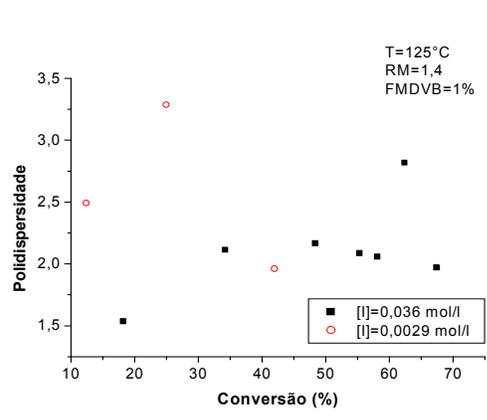
(a)



(b)

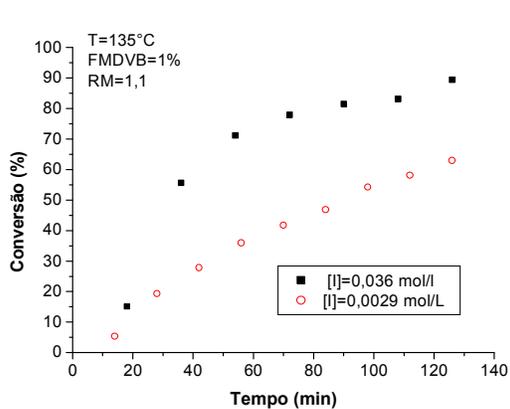


(c)

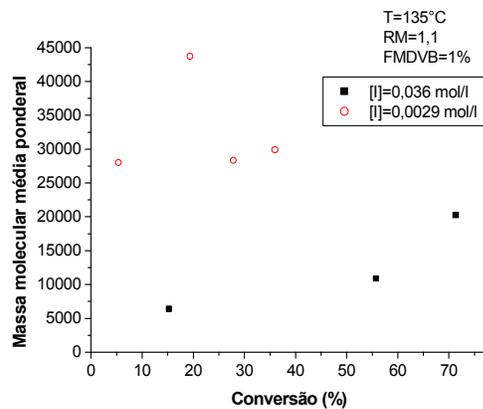


(d)

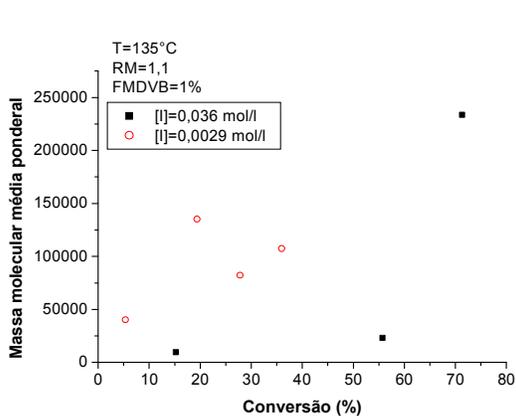
Figura 28: Perfis de conversão versus tempo, massas moleculares médias numéricas versus conversão, massas moleculares médias ponderais versus conversão e polidispersidades versus conversão. T=125°C, razão molar=1,4 e fração mássica de DVB=1%



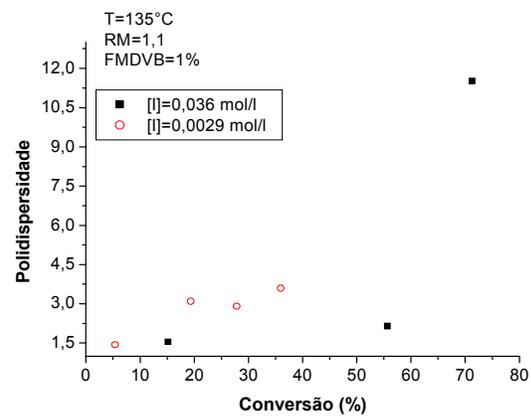
(a)



(b)

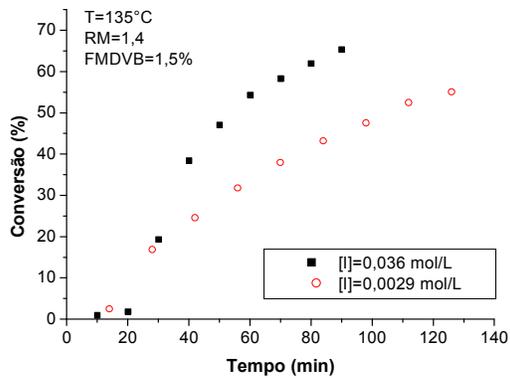


(c)

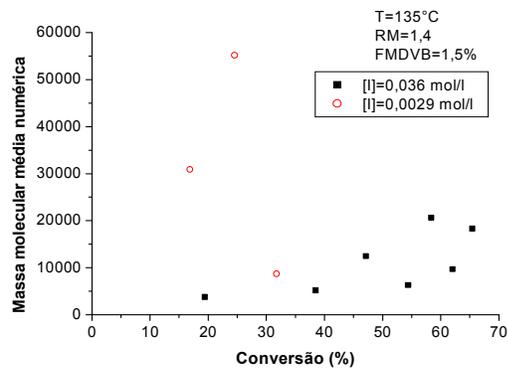


(d)

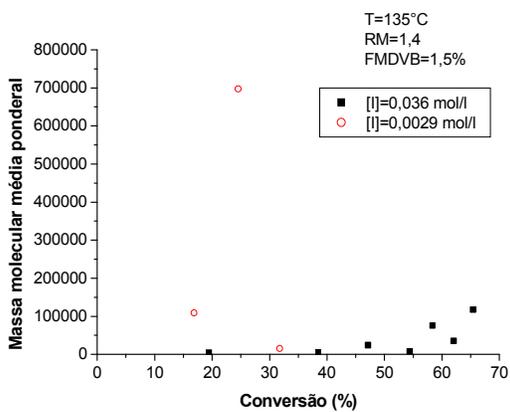
Figura 29: Perfis de conversão versus tempo, massas moleculares médias numéricas versus conversão, massas moleculares médias ponderais versus conversão e polidispersidades versus conversão. T=135°C, razão molar=1,1, Fração mássica de DVB=1%



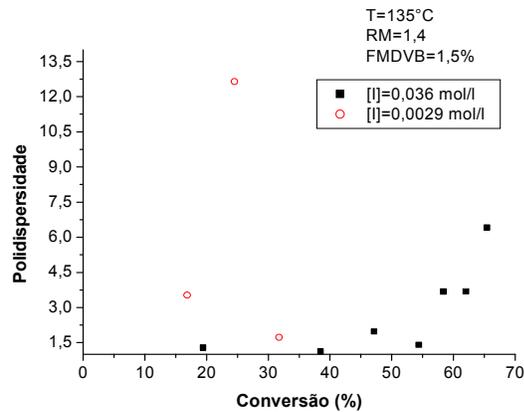
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 30: Perfis de conversão versus tempo, massas moleculares médias numéricas versus conversão, massas moleculares médias ponderais versus conversão e polidispersidades versus conversão.  $T=135^\circ\text{C}$ , razão molar=1,4, Fração mássica de DVB=1,5%

#### 4.4.4- Efeito de um aumento na concentração de divinilbenzeno

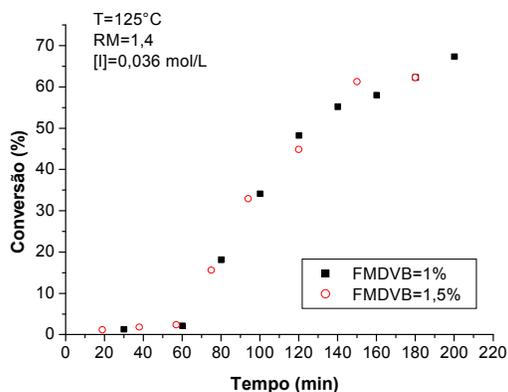
Nas figuras 31, 32, 33 e 34 é mostrado o efeito de um aumento na concentração de divinilbenzeno nos perfis de conversão versus tempo, massas moleculares médias numéricas e ponderais versus conversão e polidispersidades versus conversão.

Através dos gráficos de conversão versus tempo nota-se que a adição de maior concentração de divinilbenzeno não teve um grande efeito no aumento da taxa de polimerização. Uma conclusão semelhante foi realizada por Tuinman et al. (2006) na copolimerização de estireno-divinilbenzeno usando iniciador BPO.

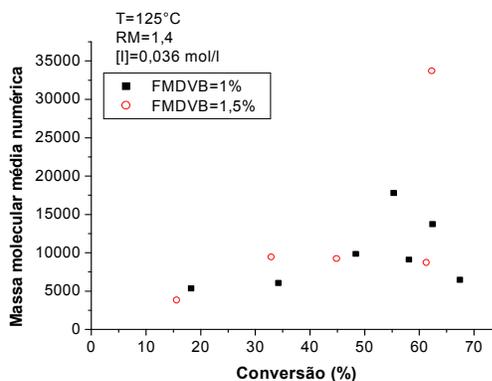
Para a polimerização convencional, aumentando-se a concentração de divinilbenzeno, aumenta-se a viscosidade do sistema e os efeitos difusionais, reduzindo-se a taxa de terminação e, portanto, aumentando a concentração de radicais livres, conseqüentemente, aumentando a taxa de propagação levando ao efeito gel. No caso da polimerização controlada, o efeito difusional não é significativo e, por isso, não há este efeito de aumento da conversão quando se aumenta a concentração de divinilbenzeno.

Pelos gráficos de massas moleculares médias numéricas e ponderais percebe-se que uma maior concentração de divinilbenzeno também não teve um grande efeito nas massas moleculares. Segundo Ide e Fukuda (1999) o gel gerado na polimerização controlada deve ser mais homogêneo e com menos reticulações intracadeia do que aquele preparado pelo método via radical livre convencional. Com isso, uma menor densidade de reticulações poderia ser obtida o que explicaria os resultados obtidos.

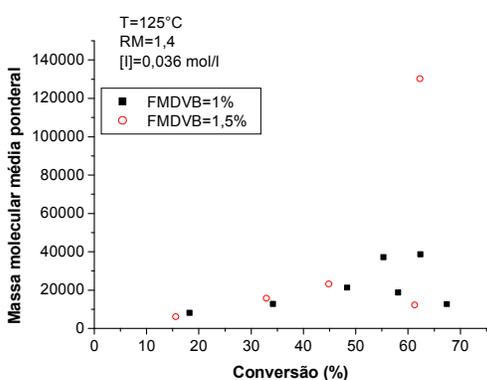
Analisando-se os gráficos de polidispersidade versus conversão percebe-se que também não houve uma grande diferença entre os perfis das polimerizações nas quais maiores concentrações de divinilbenzeno foram utilizadas, a exemplo do que ocorre com os pesos moleculares.



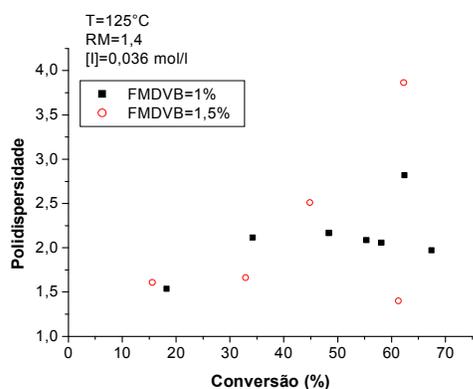
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 31: Perfis de conversão versus tempo, massas moleculares médias numéricas versus conversão, massas moleculares médias ponderais versus conversão e polidispersidades versus conversão. T=125°C, razão molar=1,4, [TBEC]=0,036 mol/l

Através da análise da figura 32 (a) percebe-se que mais altas conversões foram obtidas para a corrida com maior concentração de divinilbenzeno. Este caso foi o único dentre todos os estudados em que a diferença entre os perfis de conversão foi significativa. O que pode ter ocorrido é que as condições experimentais utilizadas tenham favorecido um aumento na taxa de reação para a corrida com maior concentração de divinilbenzeno. Neste caso, por ter-se trabalhado nos níveis superiores de temperatura, concentração de iniciador e divinilbenzeno pode ter ocorrido um aumento na concentração de cadeias ativas juntamente com um aumento na concentração de agente que produz ramificações, o que poderia potencializar o aumento da velocidade de reação.

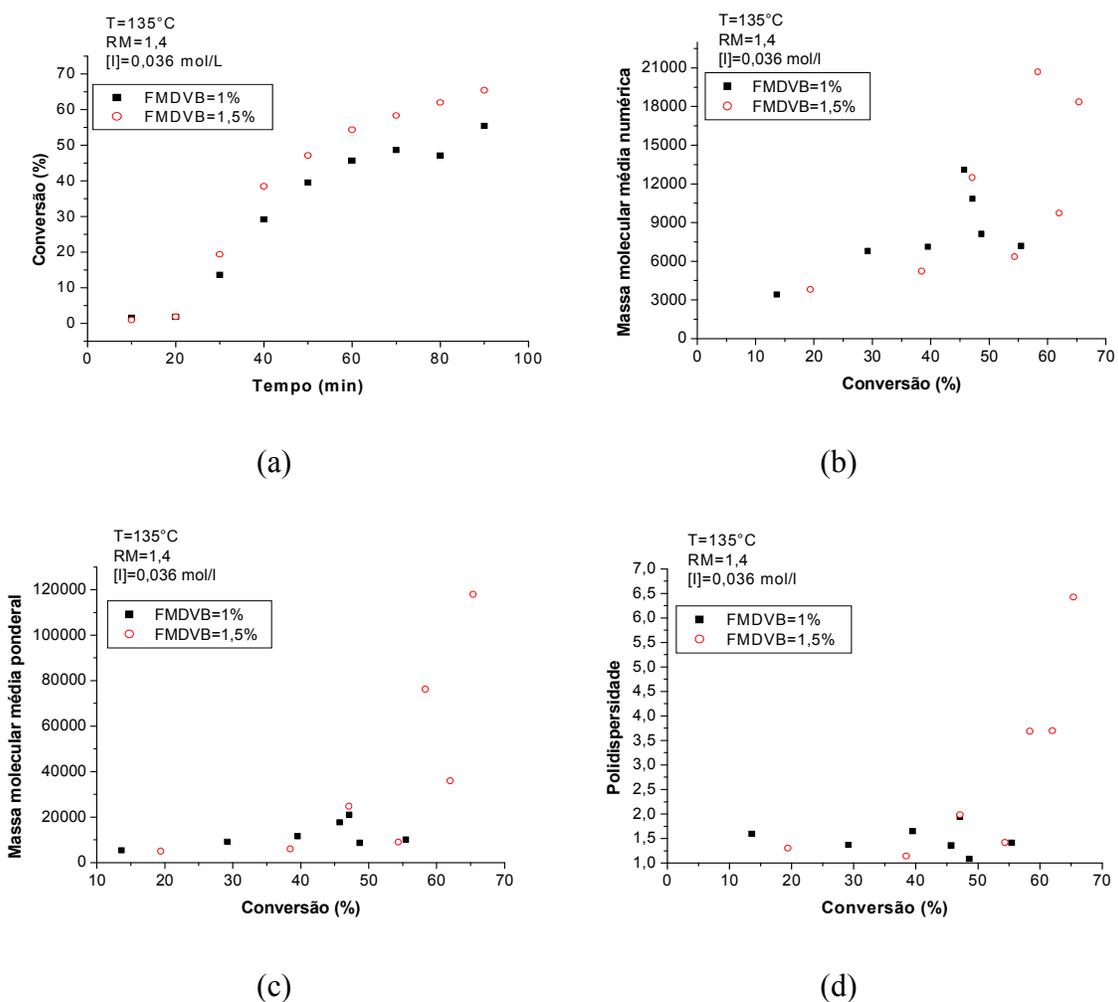
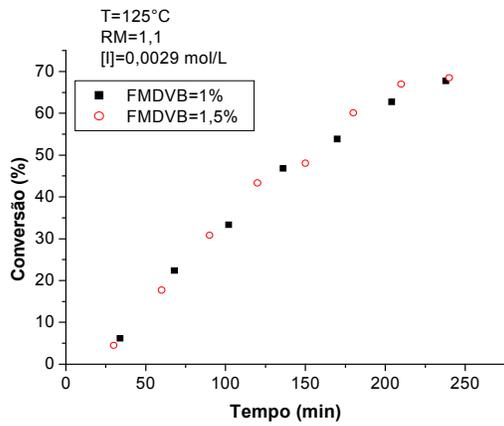
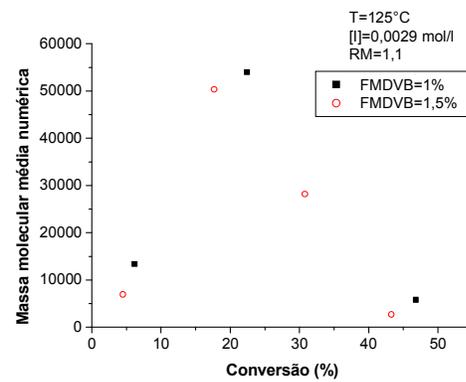


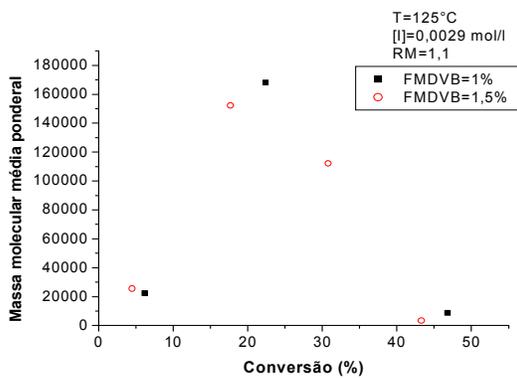
Figura 32: Perfis de conversão versus tempo, massas moleculares médias numéricas versus conversão, massas moleculares médias ponderais versus conversão e polidispersidades versus conversão. T=135°C, razão molar=1,4, [TBEC]=0,036 mol/l



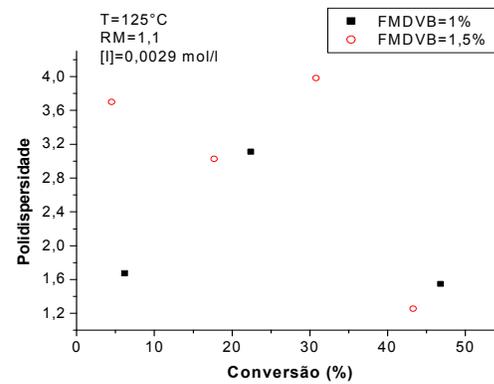
(a)



(b)

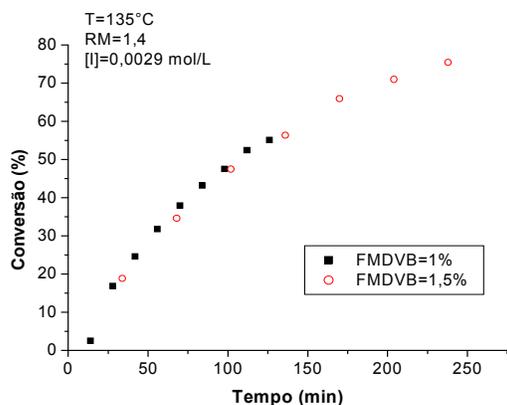


(c)

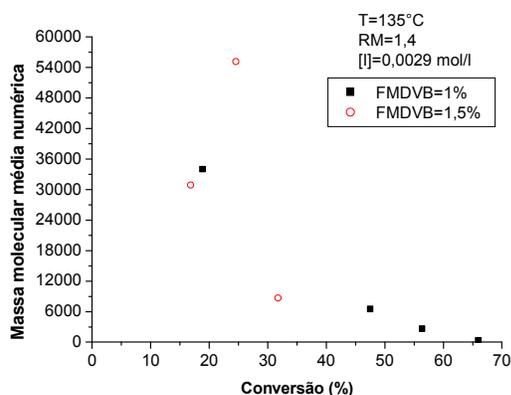


(d)

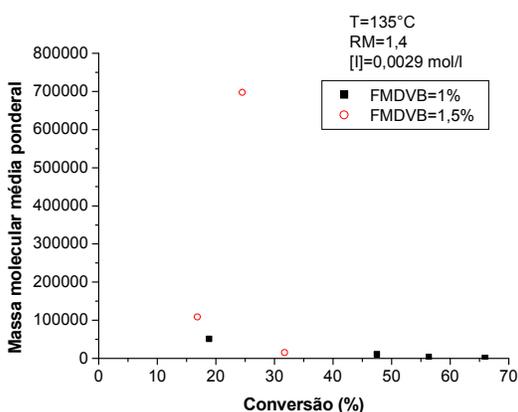
Figura 33: Perfis de conversão versus tempo, massas moleculares médias numéricas versus conversão, massas moleculares médias ponderais versus conversão e polidispersidades versus conversão. T=125°C, razão molar=1,1, [TBEC]=0,0029 mol/l



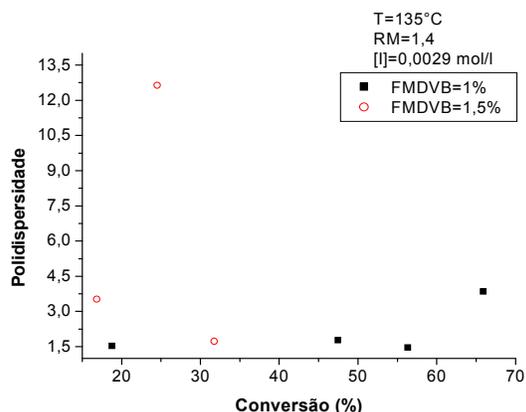
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 34: Perfis de conversão versus tempo, massas moleculares médias numéricas versus conversão, massas moleculares médias ponderais versus conversão e polidispersidades versus conversão. T=135°C, razão molar=1,4, [TBEC]=0,0029 mol/l

As figuras 35 e 36 mostram perfis de distribuição de massa molecular quando se usa fração de divinilbenzeno de 1% e 1,5%, respectivamente. As demais condições são iguais para os dois casos.

Nas figuras 35 a e 36 a observa-se a distribuição de massa molecular para conversões baixas. Em ambos os casos, observam-se um perfil mais próximo da distribuição normal, mostrando que o processo está controlado. As figuras 35 b e 36 b mostram perfis de distribuição de massa molecular quando se atinge conversões mais

elevadas, quando o processo não é mais controlado devido à formação de gel. Mesmo para esta condição, o tipo de curva é similar, mostrando que a fração de divinilbenzeno não tem influência nos valores de pesos moleculares obtidos, pelo menos na faixa estudada. Em ambos os casos, é observada uma considerável fração de polímero com alta massa molecular.

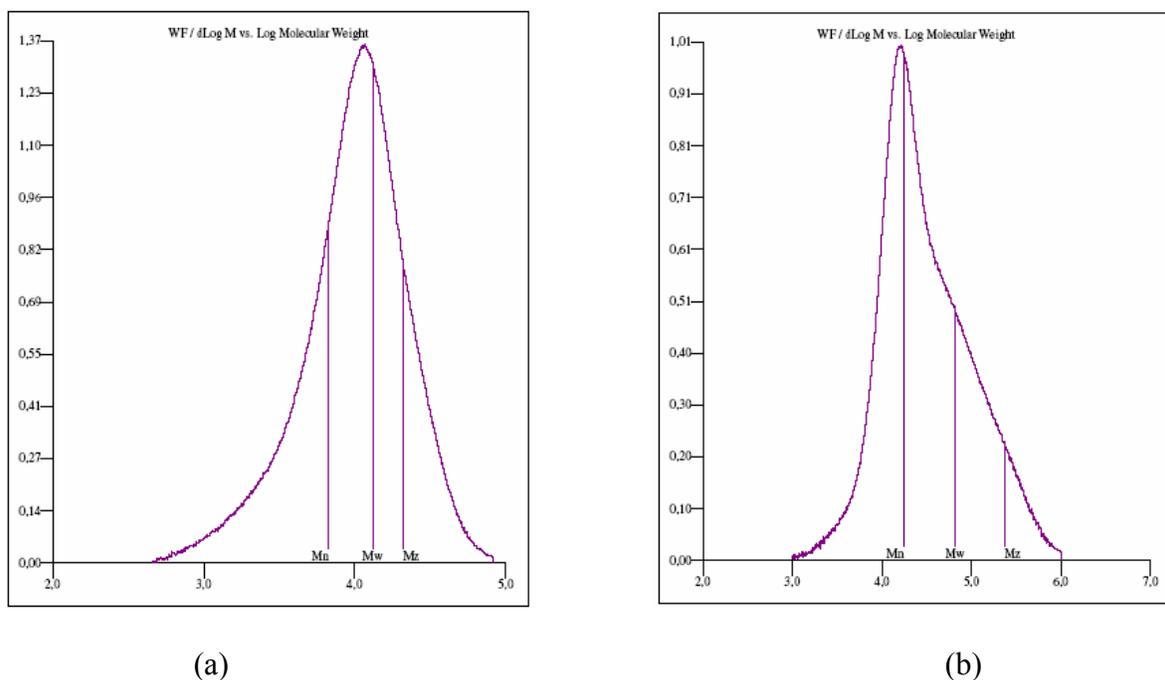
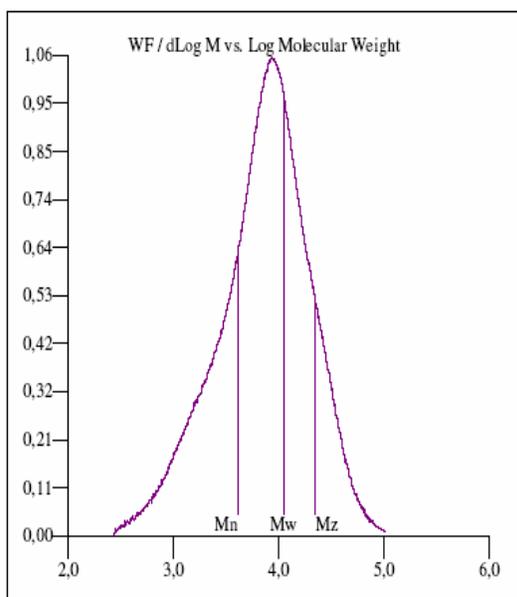
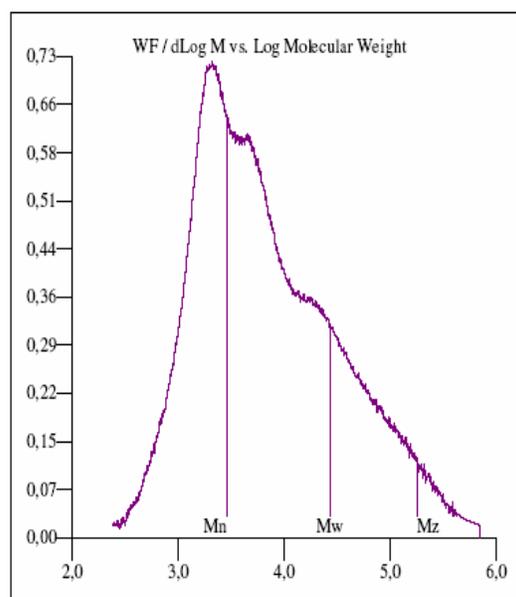


Figura 35: Distribuição de massa molecular obtida por GPC, considerando-se uma conversão de 29% (figura a) e uma conversão de 58% (figura b).  $T=125^{\circ}\text{C}$ ,  $R=1,1$ ,  $[\text{TBEC}]=0,036 \text{ mol/l}$  e fração mássica de DVB=1%.



(a)



(b)

Figura 36: Distribuição de massa molecular obtida por GPC, considerando-se uma conversão de 32% (figura a) e uma conversão de 51% (figura b).  $T=125^{\circ}\text{C}$ ,  $R=1,1$ ,  $[\text{TBEC}]=0,036 \text{ mol/l}$  e fração mássica de DVB=1,5%.

#### 4.5- Considerações finais sobre os resultados

Através da comparação da polimerização convencional e controlada observou-se que na polimerização convencional são obtidas maiores conversões em um mesmo tempo e maiores massas moleculares e polidispersidades em uma mesma conversão. Para as corridas nas quais a concentração de iniciador foi de  $0,0029 \text{ mol/l}$ , notou-se que o comportamento da polimerização controlada e da convencional foi bastante semelhante. Acredita-se que isso ocorre devido ao fato da contribuição da auto-iniciação térmica do estireno na geração total de radicais ser importante quando uma baixa concentração de iniciador é usada. Desta forma, como a concentração de TEMPO usada é baseada somente na concentração de iniciador, o sistema fica com excesso de radicais não capturados pelo TEMPO, aproximando o sistema de uma polimerização convencional.

Foi observado que a polimerização na qual o TBEC foi utilizado como iniciador ocorreu em uma taxa consideravelmente mais alta do que aquela encontrada na polimerização usando BPO. Isso ocorreu porque a decomposição do TBEC é lenta fazendo

com que haja a produção de radicais ao longo de toda a reação. Como a concentração de cadeias ativas aumenta, é diminuído o tempo em que elas se encontram capturadas pelo TEMPO. Mesmo a taxas de polimerização mais elevadas, em algumas condições operacionais usadas, observou-se que se conseguiu obter um processo controlado. Para exemplificar, na figura 37 são apresentados perfis de polidispersidades em três condições onde isso ocorreu, em todas eles polidispersidades menores que 1,5 são obtidas.

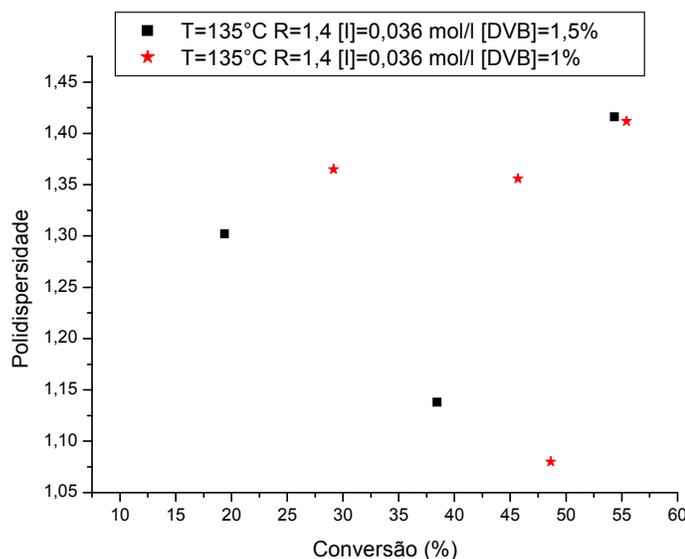


Figura 37: Perfis de polidispersidade versus conversão para algumas corridas em que obteve-se um processo controlado.

As figuras 38 (a) e (b) mostram os perfis de distribuição de massa molecular para conversões de 29% e 47%, respectivamente, considerando-se as condições operacionais da corrida 15. Pode-se observar que foram obtidos perfis mais próximos da distribuição normal (mostrando processo controlado) mesmo para a conversão de 47%, na qual ocorreu a mais alta massa molecular para esta corrida (veja figura 32 b).

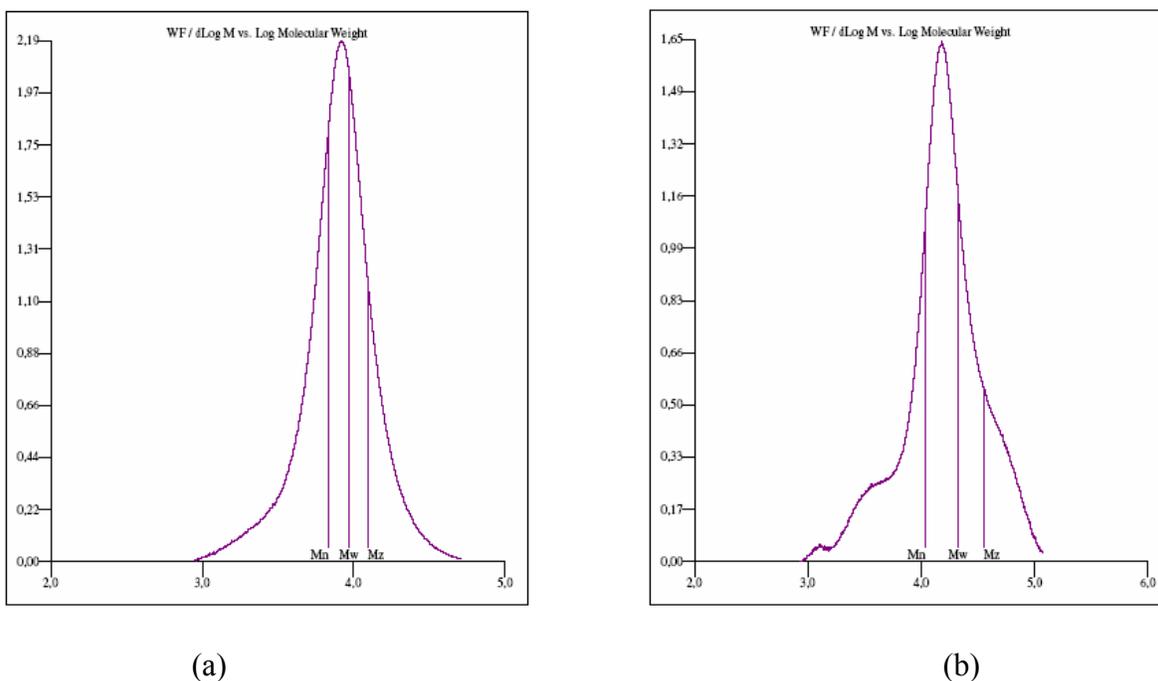


Figura 38: Distribuição de massa molecular obtida através de GPC, considerando-se uma conversão de 29% (figura a) e uma conversão de 47% (figura b).  $T=135^{\circ}\text{C}$ ,  $R=1,4$ ,  $[\text{TBEC}]=0,036 \text{ mol/l}$  e fração mássica de DVB=1%.

Através da análise dos resultados para o TBEC, percebe-se que os parâmetros que influenciam bastante a conversão são a temperatura, a razão molar entre controlador e iniciador e o aumento da concentração de controlador e iniciador. O fator que aparentemente influenciou mais as massas moleculares foi o aumento da concentração de iniciador e controlador já que para o menor valor deste parâmetro ( $[\text{TBEC}]=0,0029 \text{ mol/l}$ ) foram encontradas massas moleculares bastante altas já no início da reação.

Os parâmetros que parecem influenciar um pouco nas polidispersidades foram o aumento da razão molar entre controlador e iniciador e o aumento da concentração de iniciador e controlador. Sendo que as menores polidispersidades foram obtidas a uma maior razão molar entre controlador e iniciador e a uma maior concentração de iniciador e controlador. Não se conseguiu atribuir o efeito da temperatura e de uma maior concentração de divinilbenzeno nas polidispersidades.

A mais alta taxa de reação foi obtida para as corridas com 1 e 1,5% em massa de divinilbenzeno à temperatura de  $135^{\circ}\text{C}$ , razão molar de 1,1, concentração de iniciador de  $0,036 \text{ mol/l}$ .

A mais alta massa molecular média numérica que se conseguiu medir foi de 148552 g/mol e ocorreu a temperatura de 125°C, razão molar de 1,4, concentração de iniciador de 0,0029 mol/l e fração mássica de divinilbenzeno de 1,5%.

A mais baixa polidispersidade obtida foi de 1,08 e ela ocorreu para a corrida com temperatura de 135°C, razão molar de 1,4, concentração de iniciador de 0,036 mol/l e 1% em fração mássica de divinilbenzeno.

Portanto, conclui-se que mais baixas polidispersidades podem ser obtidas na maior razão molar entre controlador e iniciador ( $R=1,4$ ) e na maior concentração de iniciador e controlador ( $[TBEC]=0,036$  mol/L).

Na tabela 5 estão resumidas as influências dos fatores estudados (temperatura, razão molar entre controlador e iniciador, concentração de iniciador e controlador e concentração de divinilbenzeno) sobre a conversão, massas moleculares e polidispersidades.

Tabela 5: Influência dos fatores estudados sobre as variáveis de interesse

Resposta Variável	Conversão	Massa molecular	Polidispersidade
Razão molar	x	x	x
Temperatura	X	—	—
Concentração de TBEC e TEMPO	X	X	X
Concentração de divinilbenzeno	—	—	—

## **5- Planejamento estatístico**

O planejamento estatístico é uma maneira de determinar como variáveis do processo, por exemplo, temperatura e concentração de iniciador, influenciam uma variável de interesse como a conversão, por exemplo. De posse deste conhecimento, pode-se escolher as condições de operação de forma a se obter o produto final desejado.

O primeiro passo em um planejamento estatístico é a decisão de quais serão as variáveis a serem estudadas, sendo os fatores as variáveis que podem ser manipuladas e as respostas as variáveis de interesse. Em seguida, deve-se decidir o objetivo a ser alcançado, como, por exemplo, a máxima conversão em um menor tempo.

Neste trabalho utilizou-se o planejamento fatorial de dois níveis, que é um planejamento simples e pode ser utilizado quando se deseja saber se a resposta é influenciada pelos fatores estudados.

Em seguida, deve-se escolher os valores das variáveis e fazer um planejamento de experimentos que inclua todas as combinações possíveis das variáveis que estão sendo estudadas como apresentado no capítulo 4, os fatores são a temperatura, a concentração de iniciador e a de controlador que é proporcional, a razão molar entre controlador e iniciador e a concentração de divinilbenzeno e as respostas são o tempo, a massa molecular média numérica e a polidispersidade. As tabelas 2 e 3 (capítulo 4) apresentam os níveis inferior e superior de cada fator e as condições operacionais utilizadas, respectivamente.

Depois que os experimentos foram realizados e as respostas obtidas, utilizou-se o Software Statistica no intuito de obter-se algumas conclusões a respeito do sistema estudado, inclusive modelos.

### **5.1- Interpretação dos resultados obtidos através do planejamento fatorial**

Para o estudo estatístico da copolimerização via radical livre mediada por nitróxidos de estireno com divinilbenzeno resolveu-se considerar uma conversão de monômero de 20% como resposta. Esta escolha ocorreu devido à dificuldade de obtenção de dados de massas moleculares e polidispersidades a conversões acima de 20% para as

corridas que foram realizadas com concentrações de iniciador de 0,0029 mol/l. Para estas corridas a gelificação ocorreu entre 20 e 30% de conversão. Então, escolheu-se a conversão de 20%, pois havia dados de massas moleculares e polidispersidades para todas as polimerizações a esta conversão.

As figuras 39, 40 e 41 mostram os gráficos pareto dos efeitos para as respostas tempo, massa molecular média numérica e polidispersidade, respectivamente.

O valor de p dado nas figuras 39, 40 e 41 representa a probabilidade de erro quando se aceita como válido o valor observado. Nestes gráficos o p foi de 0,05, pois escolheu-se trabalhar no Statistica com 95% de confiança. Este valor de p de 0,05 envolve uma probabilidade de erro de 5%. Nas figuras 39, 40 e 41 são considerados estatisticamente significativos os efeitos com p menor do que 0,05.

Pela figura 39 percebe-se que todos os efeitos principais foram significativos para a resposta tempo e que somente os efeitos de interação  $3^*4$ ,  $1^*2^*4$  e  $1^*3^*4$  foram considerados não significativos. Imaginava-se, pelo capítulo anterior, que um aumento na concentração de iniciador seria um dos fatores mais significativos, pois as polimerizações em que uma maior concentração de TBEC foram utilizadas ocorreram muito mais rapidamente, no entanto, o estudo estatístico não mostrou isso. O que pode ter ocorrido é que os tempos, massas moleculares e polidispersidades foram calculados a 20% de conversão, que é ainda muito no início da polimerização e em tempos ainda muito próximos dos períodos de indução. No início das polimerizações, as corridas com menores concentrações de iniciador e controlador são mais rápidas, pois possuem menores concentrações de TEMPO e, com isso, menores tempos de indução, no entanto, conforme a polimerização evolui as corridas com maiores concentrações de TBEC apresentam maiores taxas. Quando se analisou o efeito do aumento da concentração de divinilbenzeno, no capítulo 4, concluiu-se que ele não teve um grande efeito no aumento da taxa de polimerização, pois as curvas com ambas as concentrações eram muito parecidas. Os resultados obtidos através do estudo estatístico estão de acordo com esta conclusão, já que, o efeito do aumento da concentração de divinilbenzeno foi dentre os efeitos principais, o menos significativo. O estudo estatístico mostra que os efeitos mais significativos para a resposta tempo são a temperatura e a razão molar. No capítulo 4, uma conclusão semelhante foi obtida em relação a estes parâmetros.

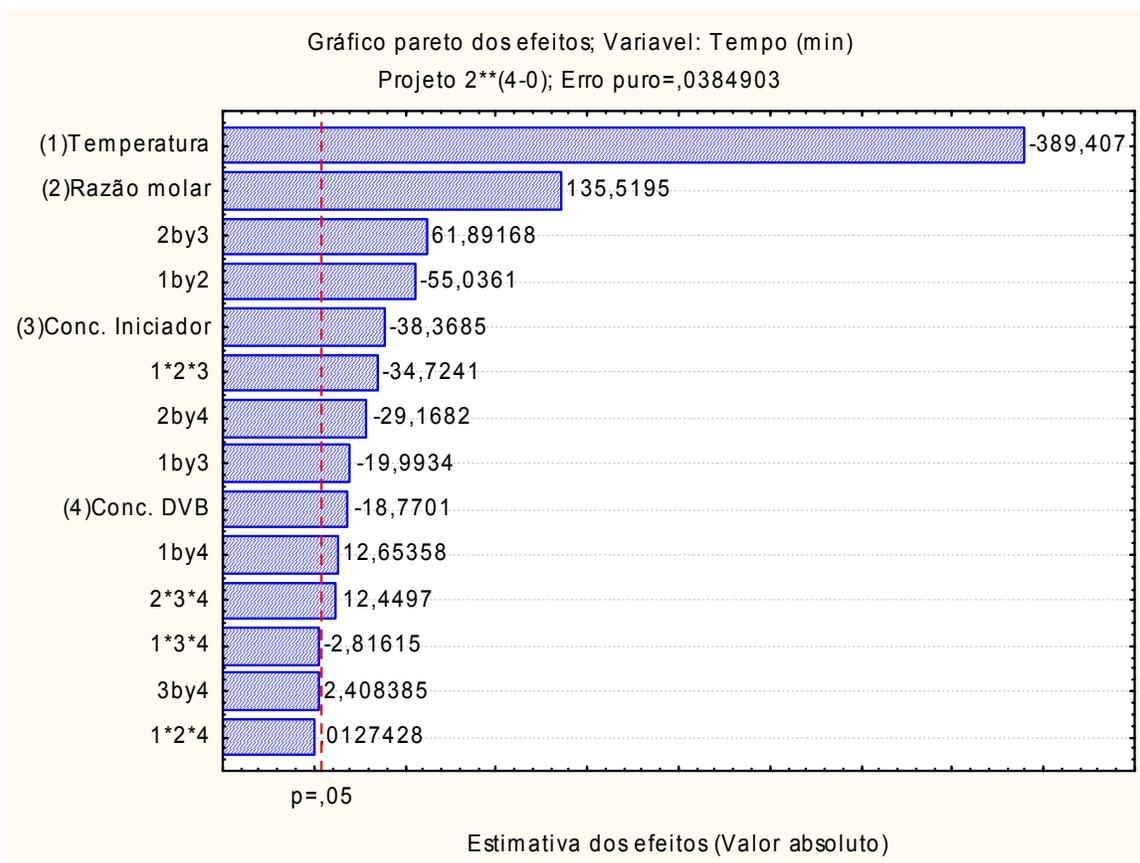


Figura 39: Gráfico pareto dos efeitos para a variável tempo

Pela figura 40 percebe-se que, para a resposta massa molecular média numérica, todos os efeitos principais e de interação foram considerados significativos. O efeito mais significativo, como era de se esperar, foi a concentração de iniciador. Pela análise do capítulo anterior, percebe-se que com o aumento da concentração de TBEC, as massas moleculares se tornaram bem menores. Um efeito também bastante significativo, segundo o estudo estatístico, foi o aumento da concentração de divinilbenzeno. Era esperado que um aumento da concentração de divinilbenzeno provocasse uma maior formação de ligações cruzadas e ciclizações e, com isso, uma maior massa molecular, no entanto, no capítulo 4, considerando-se ambas as concentrações estudadas, as massas moleculares foram bastante parecidas. Tal comportamento (massas moleculares parecidas) também foi observado quando foi comparado o efeito da temperatura e da razão molar, entretanto, o estudo estatístico mostra que estes efeitos também influenciam nas massas moleculares. Esta discordância pode ser também devido à aplicação do método estatístico em conversões baixas (20%).

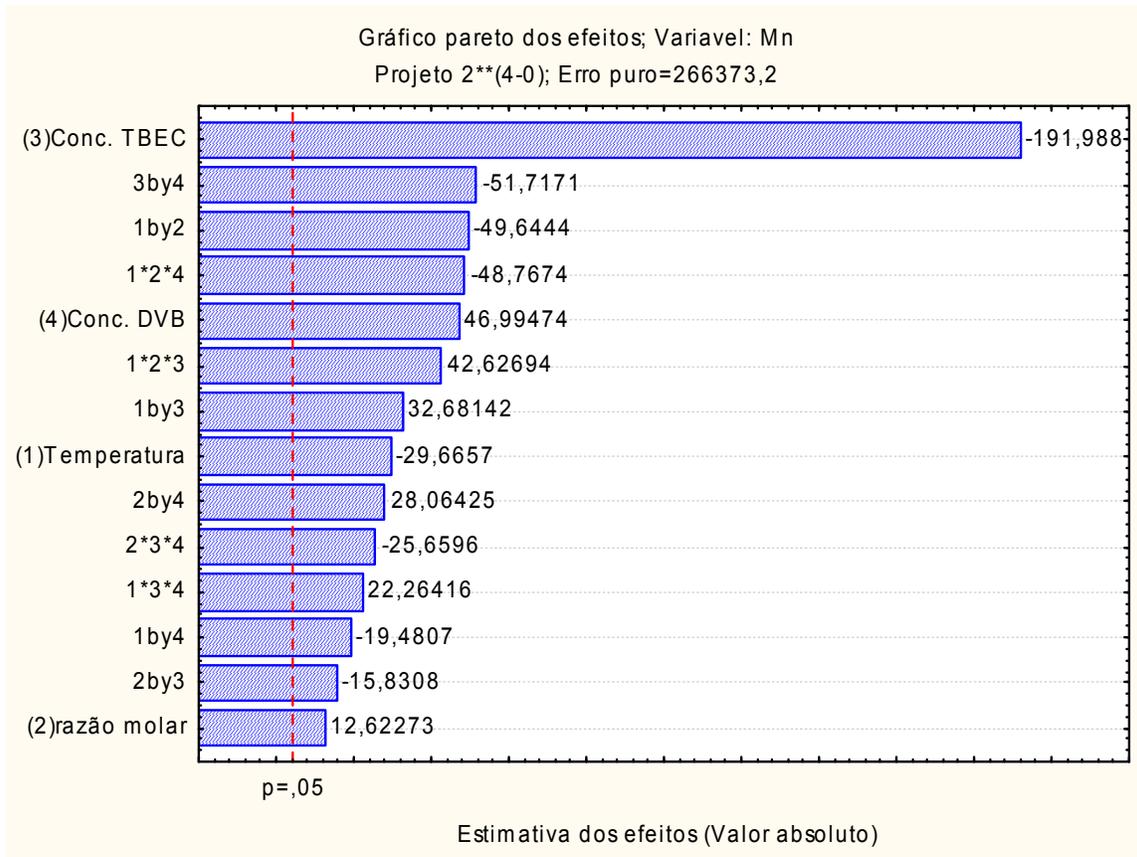


Figura 40: Gráfico pareto dos efeitos para a variável massa molecular média numérica

Pela figura 41 percebe-se que, para a resposta polidispersidade, somente os efeitos principais de aumento das concentrações de TBEC e DVB e de interação 2\*3, 2\*4, 3\*4, 2\*3\*4 foram significativos. Aparentemente a razão molar teria algum efeito na polidispersidade já que sua interação com concentração de TBEC e concentração de divinilbenzeno foi significativa. No capítulo 4 chegou-se a conclusão de que a variação na concentração de iniciador e a razão molar influenciaram nas polidispersidades. Em relação à concentração de divinilbenzeno e a temperatura concluiu-se naquele capítulo que quando elas foram variadas não houve um grande efeito nos valores de polidispersidades.

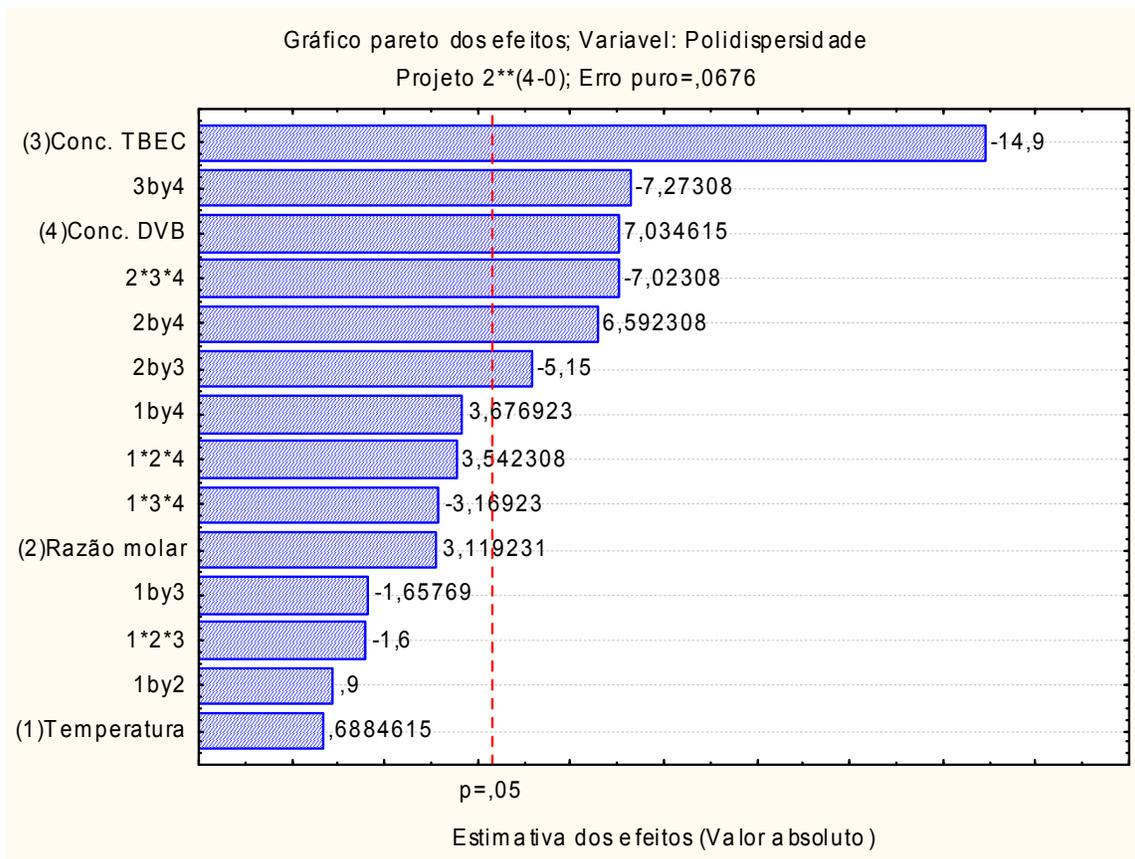


Figura 41: Gráfico pareto dos efeitos para a variável polidispersidade

Através do planejamento fatorial de dois níveis com três pontos centrais pode-se obter correlações para o tempo (CT), massa molecular média numérica (CMn) e polidispersidade (CP) as quais são desenvolvidas a seguir:

$$CT(x_1, x_2, x_3, x_4) = 47,2 - 19,1x_1 + 6,65x_2 - 1,88x_3 - 0,92x_4 - 2,7x_1x_2 - 0,98x_1x_3 - 0,62x_1x_4 + 3,04x_2x_3 - 1,43x_2x_4 - 1,7x_1x_2x_3 + 0,61x_2x_3x_4$$

$$CMn(x_1, x_2, x_3, x_4) = 25932,9 - 3827,7x_1 + 1628,7x_2 - 24771,9x_3 + 6063,7x_4 - 6405,5x_1x_2 + 4216,8x_1x_3 - 2513,6x_1x_4 - 2042,6x_2x_3 + 3621,1x_2x_4 - 6673x_3x_4 + 5500,1x_1x_2x_3 - 6292,4x_1x_2x_4 + 2872,7x_1x_3x_4 - 3310,8x_2x_3x_4$$

$$CP(x_1, x_2, x_3, x_4) = 2,61 - 0,97x_3 + 0,45x_4 - 0,33x_2x_3 + 0,43x_2x_4 - 0,47x_3x_4 + 0,46x_2x_3x_4$$

Sendo: CT o tempo dado pelo modelo; CMn a massa molecular média numérica fornecida pelo modelo; CP a polidispersidade fornecida pelo modelo;  $x_1$  codificação da variável temperatura ( $x_1 = (T-130)/((125-135))/2$ );  $x_2$  codificação da variável razão molar ( $x_2 = (R-1,25)/((1,1-1,4))/2$ );  $x_3$  codificação da variável concentração de iniciador ( $x_3 = (I-0,01945)/((0,0029-0,036))/2$ );  $x_4$  codificação da variável concentração de divinilbenzeno ( $x_4 = (DVB-1,25)/((1-1,5))/2$ ).

Para avaliar se o modelo obtido é bom pode-se, através do Statistica, obter um gráfico contendo os valores preditos pelo modelo e os observados experimentalmente e também realizar os testes F.

Os gráficos de valores preditos versus observados para a resposta tempo, massa molecular média numérica e polidispersidade são mostrados nas figuras 42, 43 e 44, respectivamente.

Para o exame da qualidade do ajuste dos modelos é essencial que os resíduos deixados pelo modelo sejam avaliados. Quando resíduos consideráveis são gerados pelo modelo, este não descreve bem os dados experimentais.

Nas figuras 42, 43 e 44 podem ser observados alguns pontos, os quais, representam os dados obtidos experimentalmente e também uma reta a qual corresponderia a uma igualdade entre estes pontos e os dados fornecidos pelo modelo linear. Nota-se que os modelos parecem confiáveis para as respostas, pois há, em geral, pouca dispersão em torno das retas nas quais os valores preditos seriam iguais aos observados.

Nas tabelas 6, 7 e 8 podem ser observados os valores preditos pelo modelo, os valores observados experimentalmente e os resíduos deixados pelo modelo. Pela tabela 6 nota-se que os resíduos deixados pelo modelo são baixos, com exceção dos pontos centrais, nos quais, os resíduos foram bem maiores. Pela tabela 7 nota-se que os resíduos deixados pelo modelo são altos, principalmente, nos pontos centrais. Pela tabela 8, os resíduos

deixados pelo modelo são baixos com exceção de alguns pontos. Portanto, através destas tabelas somente os modelos para as respostas tempo e polidispersidade seriam significativos. No entanto, para se concluir se um modelo apresenta um bom ajuste, mais análises devem ser realizadas.

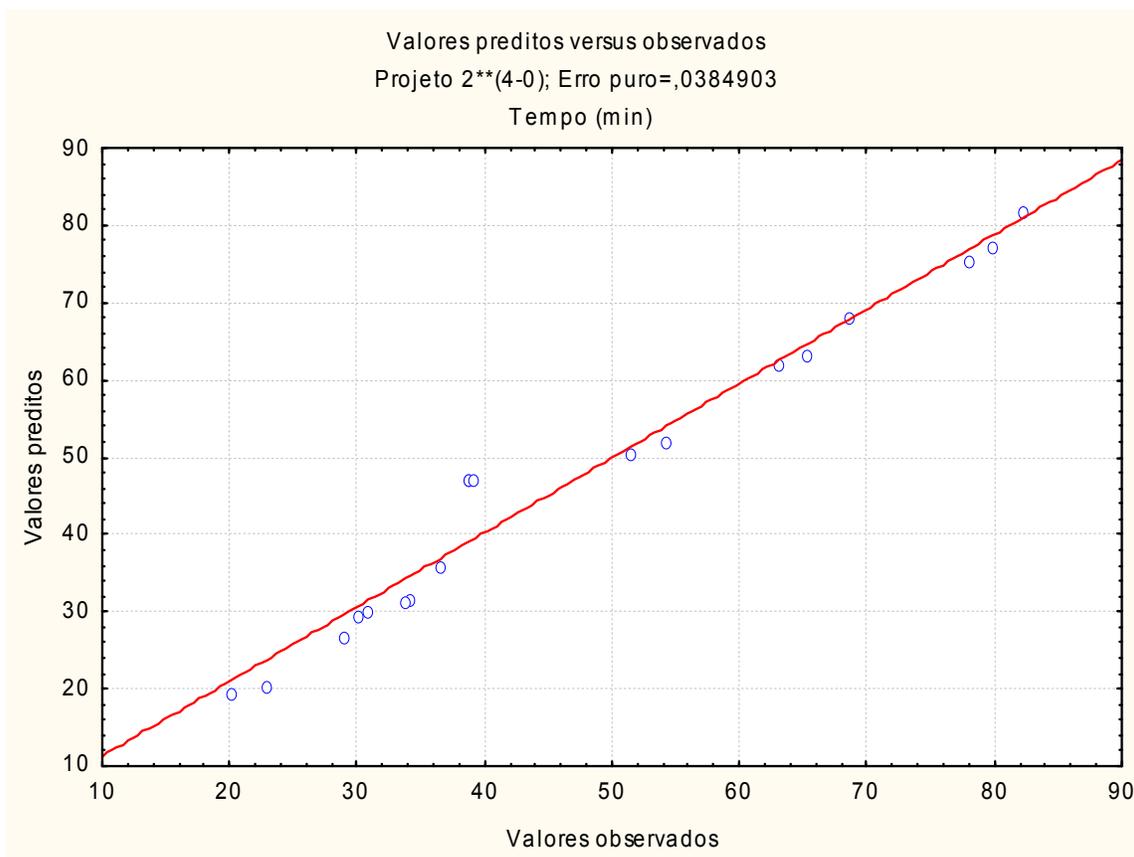


Figura 42: Valores preditos versus valores observados para a resposta tempo, considerando a conversão de 20%

Tabela 6: Valores preditos, observados e residuais para a resposta tempo

CORRIDA	VALORES PREDITOS, OBSERVADOS E RESIDUAIS			
	Observados	Preditos	Resíduos	% Resíduos
1	63,03	62,098	0,931	1,477
4	36,58	35,925	0,654	1,788
11	68,65	68,231	0,418	0,609
5	54,23	52,040	2,189	4,037
3	78,1	75,396	2,703	3,461
14	22,91	20,483	2,426	10,589
18 (C)	38,7	47,205	-8,505	-21,997
9	65,29	63,098	2,191	3,356
13	51,53	50,597	0,932	1.809
16	30,06	29,403	0,656	2,182
15	79,83	77,127	2,702	3,385
8	3411	31,643	2,466	0,072
6	20,14	19,443	0,696	3,456
2	29,04	26,612	2,427	8,357
7	82,27	81,850	0,419	0,509
17 (C)	38,85	47,205	-8,355	-21,506
19 (C)	39,089	47,205	-8,116	-20,763
10	30,79	30,095	0,694	2,254
12	33,71	31,242	2,467	7,318

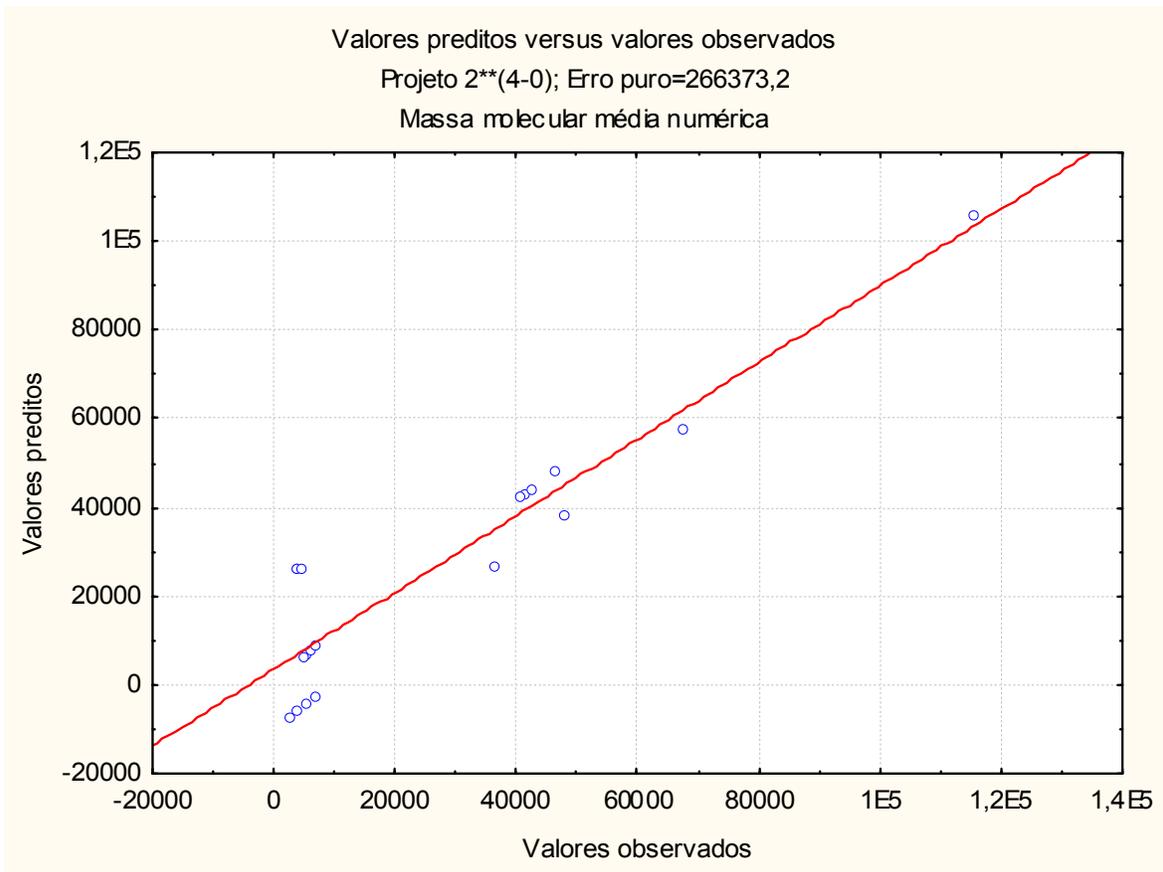


Figura 43: Valores preditos versus valores observados para a resposta massa molecular média numérica, considerando a conversão de 20%

Tabela 7: Valores preditos, observados e residuais para a resposta massa molecular média numérica

CORRIDA	VALORES PREDITOS, OBSERVADOS E RESIDUAIS			
	Observados	Preditos	Resíduos	% Resíduos
17 (C)	3962	25932,9	-21970,0	-554,518
15	5250,836,58	6897,6	-1646,8	-31,363
3	42332,3	42979,1	-1646,8	-3,89
8	4816,3	6463	-1646,8	-34,192
1	48090,9	38273,8	9817,1	20,414
9	46424,2	48071	-1646,8	-3,547
13	2526,4	-7290,7	9817,1	388,581
2	42536,9	44183,7	-1646,8	-3,871
10	67422,5	57605,4	9817,1	14,561
4	36253,2	26436	9817,1	27,079
5	6204,7	7851,5	-1646,8	-26,541
6	6954,7	-2862,4	9817,1	141,158
7	5446,4	-4370,8	9817,1	180,249
16	3815,6	-6001,5	9817,1	257,288
11	115490,6	105673,5	9817,1	8,5
19 (C)	3745,8	25932,9	-22187,1	-592,319
18 (C)	4728	25932,9	-21204,9	-448,496
12	40769	42415,8	-1646,8	-4,039
14	6954,7	8601,5	-1646,8	-23,679

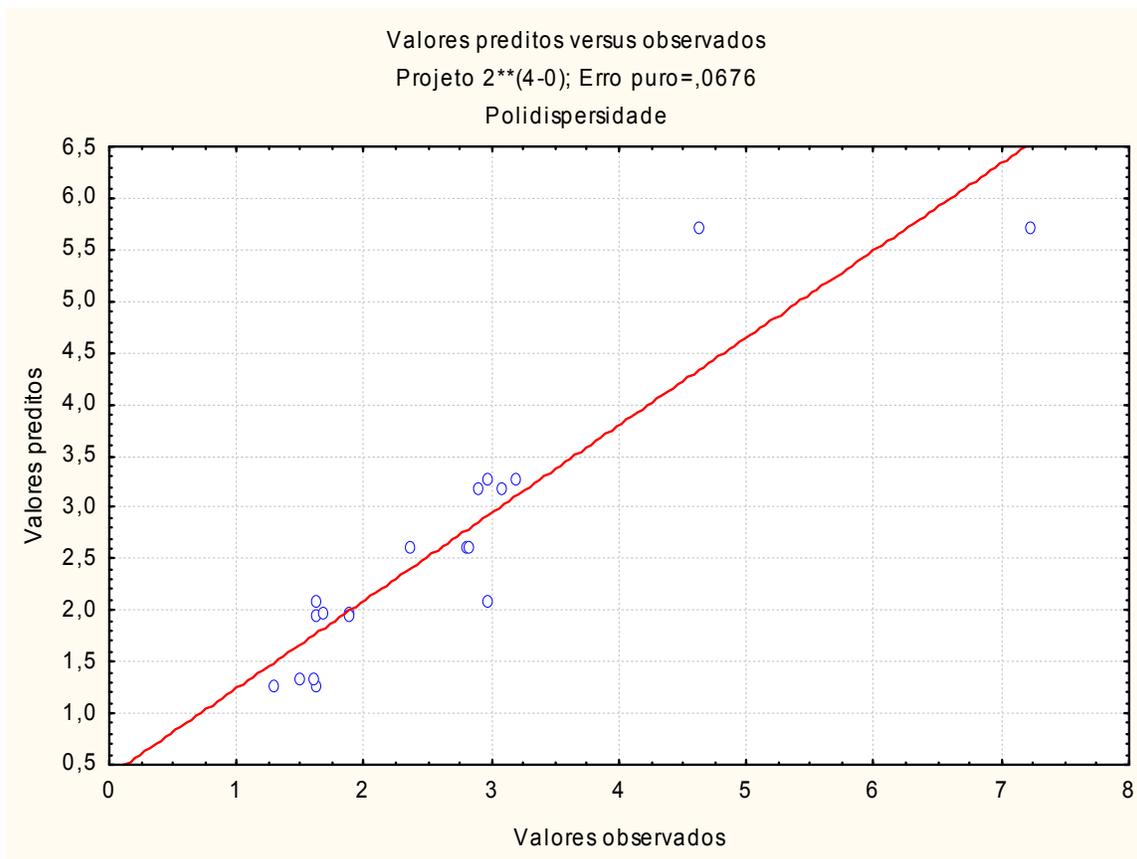


Figura 44: Valores preditos versus valores observados para a resposta polidispersidade, considerando a conversão de 20%

Tabela 8: Valores preditos, observados e residuais para a resposta polidispersidade

CORRIDA	VALORES PREDITOS, OBSERVADOS E RESIDUAIS			
	Observados	Preditos	Resíduos	% Resíduos
11	4,62	5,731	-1,111	-24,048
6	1,62	1,966	-0,346	-21,358
19 (C)	2,8	2,612	0,187	6,679
2	3,08	3,201	-0,121	-3,929
14	1,88	1,991	-0,111	-5,904
8	1,49	1,353	0,136	9,128
9	3,19	3,291	-0,101	-3,166
15	1,62	1,266	0,353	21,79
1	2,9	3,201	-0,301	-10,379
5	1,89	1,966	-0,076	-4,021
18 (C)	2,82	2,612	0,207	7,34
16	1,3	1,266	0,034	2,615
4	1,62	2,101	-0,481	-29,691
7	1,604	1,351	0,251	15,648
10	2,97	3,292	-0,322	-10,842
3	2,97	2,10	0,868	29,226
12	7,23	5,73	1,498	20,719
17 (C)	2,36	2,613	-0,253	-10,72
13	1,68	1,992	-0,312	-18,571

Para a avaliação da qualidade do ajuste é fundamental que o exame dos resíduos seja realizado. A análise da variância é o método mais usado na avaliação numérica da

qualidade do ajuste. As tabelas 9, 10 e 11 representam as análises das variâncias (ANOVA) para as respostas tempo, massa molecular média numérica e polidispersidade, respectivamente. A tabela ANOVA é constituída pelas somas quadráticas, números de graus de liberdade, e médias quadráticas. A fonte regressão é representada pela soma quadrática da diferença entre o valor predito pelo modelo e o valor médio experimental, a fonte resíduos é representada pela soma quadrática da diferença entre o valor medido no experimento e o valor predito pelo modelo (parte da variação em torno da média que o modelo não consegue representar), a falta de ajuste é representada pela soma quadrática da diferença entre o valor predito pelo modelo e o valor médio das respostas observadas em um mesmo nível e a fonte erro puro é representada pela soma quadrática da diferença entre o valor medido no experimento e o valor médio das respostas observadas em um mesmo nível.

Tabela 9: Tabela ANOVA para a resposta tempo

FONTE DE VARIACÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)
Regressão (SQR)	6984,39	11	634,94
Resíduos (SQr)	260,12	7	37,16
Falta de ajuste (SQfaj)	260,043	5	52,009
Erro puro (SQep)	0,077	2	0,038
Total (SQt)	7244,515	18	
% de variação explicada: $(SQR/SQt)*100$ $(6984,39/7244,515)*100=96,41$			
% máxima de variação explicável: $(SQt-SQep)/SQt*100$ $((7244,515-0,077)/7244,515)*100=99,99$			

Pela tabela 9 tem-se que 96,41% da variação total em torno da média é explicada pela regressão restando somente 3,59% para os resíduos.

Tabela 10: Tabela ANOVA para a resposta massa molecular média numérica

FONTE DE VARIACÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)
Regressão (SQR)	$1,42 \cdot 10^{10}$	14	$3,65 \cdot 10^9$
Resíduos (SQR)	$2,221 \cdot 10^9$	4	$5,55 \cdot 10^8$
Falta de ajuste (SQfaj)	$2,217 \cdot 10^9$	2	$1,11 \cdot 10^9$
Erro puro (SQep)	$5,33 \cdot 10^5$	2	$2,67 \cdot 10^5$
Total (SQt)	$1,64 \cdot 10^{10}$	18	
% de variação explicada: $(SQR/SQt) \cdot 100$ $(1,42 \cdot 10^{10} / 1,64 \cdot 10^{10}) \cdot 100 = 86,59$			
% máxima de variação explicável: $(SQt - SQep) / SQt \cdot 100$ $((1,64 \cdot 10^{10} - 5,33 \cdot 10^5) / 1,64 \cdot 10^{10}) \cdot 100 = 99,99$			

Pela tabela 10 tem-se que 86,59% da variação total em torno da média é explicada pela regressão restando somente 13,41% para os resíduos.

Tabela 11: Tabela ANOVA para a resposta poldispersidade

FONTE DE VARIACÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)
Regressão (SQR)	30	6	5
Resíduos (SQr)	5,28	12	0,44
Falta de ajuste (SQfaj)	5,14	10	0,514
Erro puro (SQep)	0,14	2	0,07
Total (SQt)	35,27	18	
% de variação explicada: $(SQR/SQt)*100$ $(30/35,27)*100=85,1$			
% máxima de variação explicável: $(SQt-SQep)/SQt*100=((35,27-0,14)/35,27)*100=99,6$			

Pela tabela 11 tem-se que 85,1% da variação total em torno da média é explicada pela regressão restando somente 14,9% para os resíduos.

Para a análise da significância estatística do modelo é necessário que se façam os testes F apropriados.

$$F_{calculado} = \frac{MQR}{MQr} > F_{gR,gr}$$

$$F_{calculado} = \frac{MQaj}{MQep} < F_{gfaj,gep}$$

Sendo: gR graus de liberdade para a média quadrática da regressão, gr graus de liberdade para a média quadrática de resíduos, gfaj graus de liberdade para a média quadrática de falta de ajuste e gep graus de liberdade para a média quadrática de erro puro.

Para a resposta tempo tem-se:

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQR}{MQr} = 17,1 > F_{11,7}(\text{tabelado}) = 3,61$$

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQfaj}{MQep} = 1368,65 > F_{5,2}(\text{tabelado}) = 5,79$$

O primeiro teste F, feito pela relação entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos, mostra que seu valor é quase cinco vezes maior que o tabelado.

O segundo teste F, feito pela relação entre as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro, mostra um valor muito maior do que o tabelado, indicando que o modelo apresenta uma falta de ajuste significativa.

Portanto, o modelo apresentado para a resposta tempo não apresenta uma regressão significativa.

Como o modelo linear não descreve bem os experimentos, um modelo quadrático deve ser proposto e para isso, o planejamento deveria ser ampliado. Este não era o foco deste trabalho, por isso, o planejamento experimental não foi ampliado. Além disso, o capítulo 4 gerou um bom entendimento do processo em estudo.

Para a resposta massa molecular média numérica, tem-se:

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQR}{MQr} = 1,82 < F_{14,4}(\text{tabelado}) = 5,86$$

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} = 4157 > F_{2,2} \text{ (tabelado)} = 19$$

De acordo com os testes F realizados pode-se dizer que o modelo para a resposta massa molecular média numérica não apresenta significância estatística. Também neste caso, como o modelo linear não descreve bem os experimentos, um modelo quadrático deve ser proposto e com isso, o planejamento deveria ser ampliado.

Para a resposta polidispersidade, tem-se:

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQR}{MQr} = 11,36 > F_{6,12} \text{ (tabelado)} = 3$$

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} = 7,34 < F_{10,2} \text{ (tabelado)} = 19,4$$

O primeiro teste F, feito pela relação entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos, mostra que seu valor é quase quatro vezes maior que o tabelado.

O segundo teste F, feito pela relação entre as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro, mostra um valor calculado menor do que o tabelado, indicando que o modelo não apresenta uma falta de ajuste significativa.

Portanto, o modelo apresentado para a resposta polidispersidade apresenta uma regressão significativa.

O modelo obtido para a resposta polidispersidade foi utilizado para traçar superfícies de resposta nas quais eram variados os fatores concentração de TBEC e

concentração de divinilbenzeno. Como a interação do fator razão molar com os fatores concentração de TBEC e concentração de divinilbenzeno foi significativa, as superfícies de resposta foram traçadas considerando-se o mais alto e o mais baixo nível da razão molar. Como a interação da temperatura com os demais fatores não teve significância estatística, as superfícies de resposta foram traçadas considerando-se a temperatura em seu ponto central.

As figuras 45 e 46 apresentam a superfície de resposta e a curva de nível, respectivamente, para a resposta polidispersidade, considerando-se o mais alto nível de razão molar. As figuras 47 e 48 apresentam a superfície de resposta e a curva de nível, respectivamente, para a resposta polidispersidade, considerando-se o mais baixo nível de razão molar.

De acordo com as figuras 45 e 46 nota-se que as menores polidispersidades são conseguidas a uma maior concentração de TBEC, através destas figuras também pode-se perceber que a concentração de divinilbenzeno influencia pouco nas polidispersidades, pois foram obtidas baixas polidispersidades em todas as concentrações de divinilbenzeno.

Através da análise das figuras 45, 46, 47 e 48 percebe-se que realmente o fator razão molar influencia na resposta polidispersidade, pois as superfícies de resposta e as curvas de nível foram diferentes dependendo se elas haviam sido traçadas no mais alto ou no mais baixo nível de razão molar.

De acordo com as figuras 47 e 48, percebe-se que as menores polidispersidades são conseguidas a concentrações de TBEC bem próximas do mais alto nível deste fator. Em relação ao fator concentração de divinilbenzeno, nota-se que, assim como nas figuras 45 e 46, nas figuras 47 e 48 ele também influencia pouco nas polidispersidades, pois, como dito anteriormente foram obtidas baixas polidispersidades em todas as concentrações de divinilbenzeno.

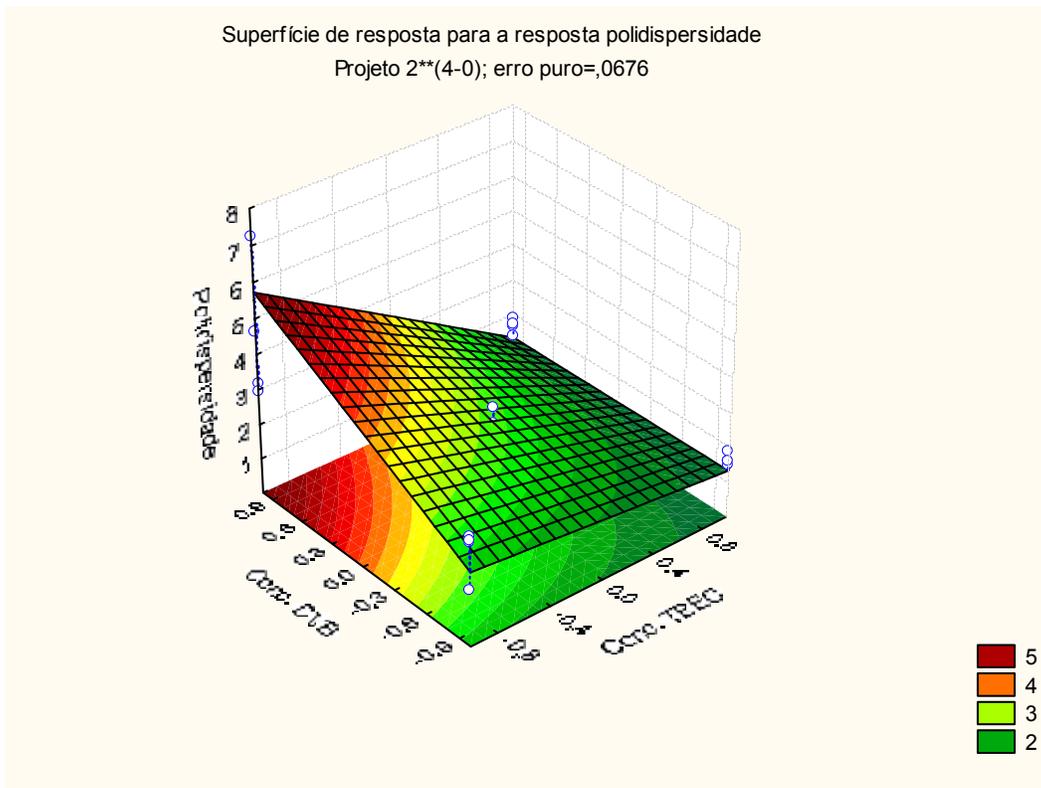


Figura 45: Superfície de resposta para a polidispersidade considerando-se o mais alto nível de razão molar

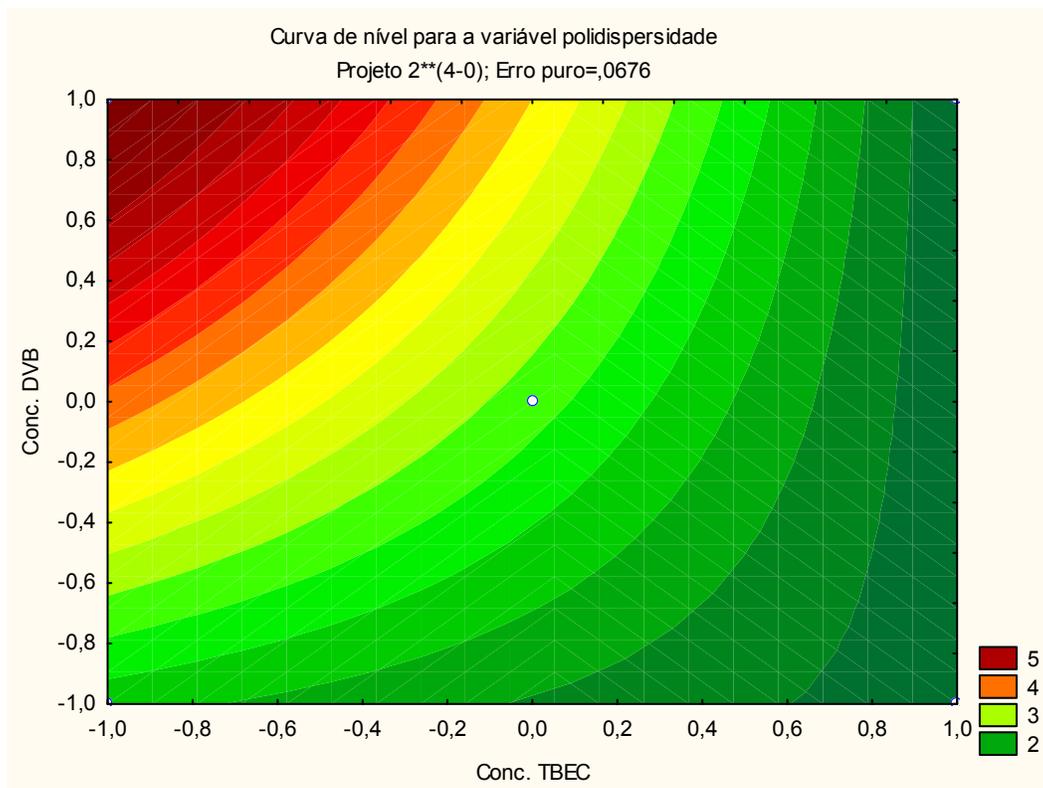


Figura 46: Curva de nível para a polidispersidade considerando-se o mais alto nível de razão molar

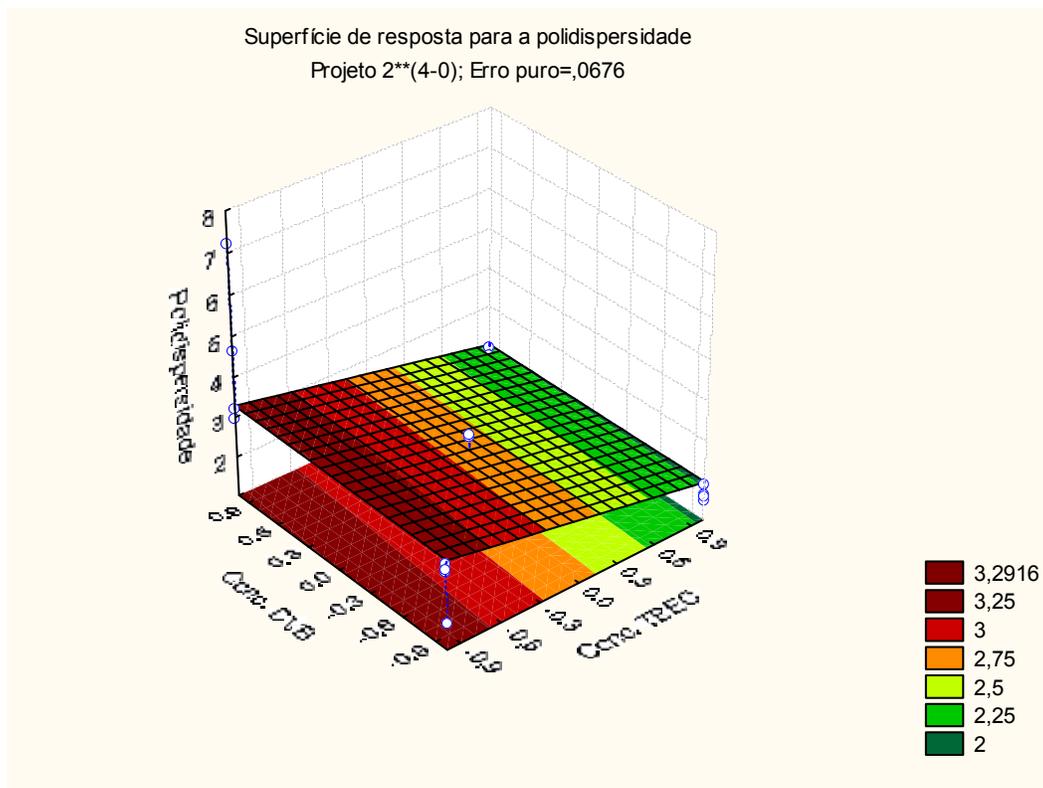


Figura 47: Superfície de resposta para a polidispersidade considerando-se o mais baixo nível de razão molar

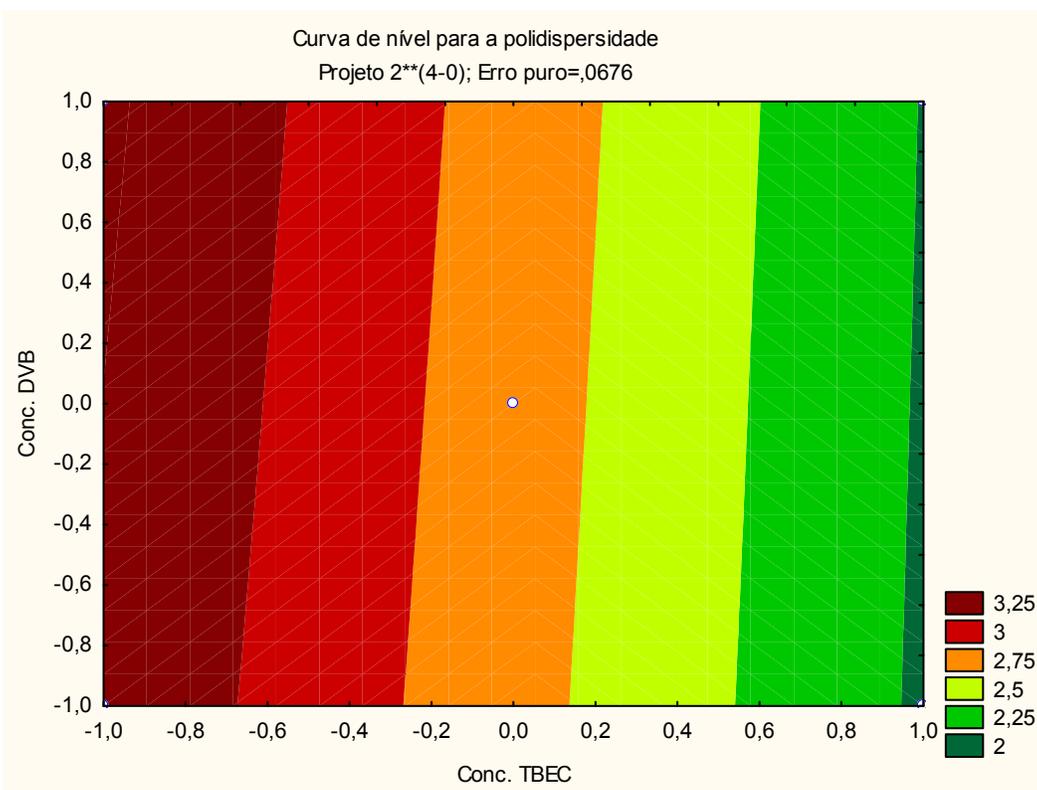


Figura 48: Curva de nível para a polidispersidade considerando-se o mais baixo nível de razão molar

## 5.2- Conclusões dos resultados obtidos pelo planejamento fatorial

Através do planejamento fatorial conseguiu-se entender melhor a copolimerização controlada de estireno com divinilbenzeno utilizando-se TBEC como iniciador, considerando-se 20% de conversão do monômero.

Para a resposta tempo, a temperatura, razão molar, concentração de iniciador e concentração de divinilbenzeno foram efeitos significativos, sendo que a temperatura e a razão molar tiveram os maiores efeitos. O teste F feito pela relação entre as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro indicou que o modelo para a resposta tempo apresenta uma falta de ajuste significativa.

Para a resposta massa molecular média numérica, todos os efeitos foram significativos, sendo que as concentrações de TBEC e divinilbenzeno tiveram os maiores

efeitos, entre os efeitos principais considerados. Ambos os testes F indicaram que o modelo para a resposta massa molecular média numérica não apresenta significância estatística.

Para a resposta polidispersidade, a concentração de TBEC e de divinilbenzeno foram efeitos significativos. Através do gráfico de valores preditos versus observados e dos testes F pressupõe-se que o modelo apresenta significância estatística.

Através deste estudo, é facilitada a escolha das condições de trabalho de acordo com as características do polímero desejado. Neste trabalho desejava-se obter polímeros com baixas polidispersidades. Através do estudo estatístico percebe-se que a menor polidispersidade é obtida a uma maior concentração de TBEC. Percebeu-se também que, devido ao fator razão molar TEMPO/TBEC influenciar na polidispersidade, quando se diminui a razão molar de 1,4 para 1,1 deve-se trabalhar com uma mais alta concentração de TBEC para que seja possível obter baixas polidispersidades.

## 6- Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste capítulo são apresentadas as conclusões principais geradas desta pesquisa, assim como indicações de trabalhos futuros.

### 6.1- Conclusões

Foi realizado um estudo experimental de copolimerização de estireno-divinilbenzeno sobre o uso do iniciador TBEC no processo NMRP bimolecular. Através da comparação entre polimerizações utilizando TBEC e BPO como iniciadores foi mostrado que nas polimerizações nas quais o TBEC foi utilizado as taxas de reação foram muito mais altas, mesmo para concentrações mais baixas deste iniciador (aproximadamente uma ordem de magnitude menores) em relação às concentrações de BPO o que torna o TBEC uma adequada escolha para o processo NMRP bimolecular de estireno-divinilbenzeno.

Foram também analisados os efeitos de temperatura, concentrações de divinilbenzeno, concentrações de TEMPO e TBEC e razões molares entre [TEMPO] e [TBEC]. Foi observado que em algumas condições experimentais conseguiu-se obter polímeros com características controladas, como ocorreu para a corrida 15, em que uma polidispersidade de 1,08 foi obtida a uma conversão de monômero próxima de 50%

Neste trabalho foi realizado também um planejamento fatorial de dois níveis. Depois de escolhidos os fatores que seriam estudados, foi feito um planejamento de experimentos o qual facilitou na escolha das condições experimentais a serem estudadas.

Através do estudo estatístico percebe-se que a menor polidispersidade é obtida a uma maior concentração de TBEC. Percebeu-se também que, devido ao fator razão molar TEMPO/TBEC influenciar na polidispersidade, quando se diminui a razão molar de 1,4 para 1,1 deve-se trabalhar com uma mais alta concentração de TBEC para que seja possível obter baixas polidispersidades.

Devido ao polímero estudado apresentar massas moleculares e polidispersidades que não podiam ser medidas acima de 25% conversão, para algumas condições experimentais, o estudo foi realizado considerando-se conversões de monômero de 20%.

Tal característica limitou bastante o número de informações fornecidas pelo estudo estatístico, já que, deseja-se conhecer propriedades de polímeros a conversões bem mais altas. Desta forma, a maioria dos dados fornecidos pelo estudo estatístico apenas confirmou as conclusões obtidas no capítulo 4.

## **6.2- Trabalhos futuros**

Um trabalho futuro seria o de propor um modelo quadrático para o estudo estatístico já que o modelo linear não descreveu bem os experimentos para as respostas tempo e massa molecular média numérica. Para isso, o planejamento deveria ser ampliado fazendo, por exemplo, um planejamento  $2^4$  mais a configuração estrela com deslocamento axial (níveis +1,4142 e -1,4142). Com um maior número de experimentos, poderia ser verificado se o modelo quadrático descreveria bem os experimentos.

Um outro trabalho futuro seria o de separar as frações insolúveis (gel) e solúveis (sol) das amostras de polímeros obtidas. Com isso, poderiam ser feitas as análises de massas moleculares e polidispersidades para somente a fração solúvel do polímero. De posse destes dados, poderia ser feita uma comparação entre estes dados e os dados obtidos neste trabalho.

Um outro trabalho futuro seria o de realizar a copolimerização de estireno-divinilbenzeno com a adição contínua de pequenas quantidades de TBEC visando verificar se através deste procedimento poderiam ser obtidos baixos tempos de reação e polidispersidades próximas da unidade.

## 7- Referências

- Belincanta-Ximenes, J., Homopolimerização e Copolimerização via radical livre controlada por radicais nitróxidos, Tese de Mestrado, FEQ-UNICAMP, 2008.
- Bisht, A., S., e Chatterjee, A., K., Living Free-Radical Polymerization-A Review. Journal Macromolecules Science- Polymer Reviews, p.139-173, 2001.
- Bonilla, J., Saldivar, E., Flores-Tlacuahuac, A., Vivaldo-Lima, E., Pfaendner, R., e Tiscareño-Lechuga, Detailed modeling, simulation and parameter estimation of nitroxide mediated living free radical polymerization of styrene. Polymer Reaction Engineering, Vol. 10, p.227-263, 2002.
- Butté, A., Storti, G., e Morbidelli, M., Kinetics of “Living” free radical polymerization. Chemical Engineering Science, Vol.54, p. 3225-3231, 1999.
- Butté, A., Storti, G., e Morbidelli, M., Miniemulsion living free radical polymerization by RAFT, Macromolecules, 34, p. 5885-5896, 2001.
- Díaz-Camacho, F., López-Morales, S., Vivaldo-Lima, E., Saldivar-Guerra, E., Vera-Graziano, R., Alexandrova, L., Effect of Addition on TEMPO-Mediated Polymerization of styrene. Polymer Bulletin, Vol.52, p. 339-347, 2004.
- Faria, L., Avaliação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticida em água. Desenvolvimento e validação de metodologia. Dissertação de mestrado, IQ-UNICAMP, 2004.

- Fukuda, T., Terauchi, T., Goto, A., Ohno, K., Tsujii, Y., e Miyamoto, T., Mechanisms and kinetics of nitroxide-controlled free radical polymerization. *Macromolecules*, 29, 6393-6398, 1996.
- Georges, M., Veregin, R., Kasmaier, P., Hamer, G., Narrow molecular weight resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules*, Vol. 26, p. 2987-2988, 1993.
- Gonçalves, M., Estudo Experimental da Polimerização via Radical Livre Controlada em Presença de radicais Nitróxido (NMRP). Tese de mestrado, FEQ-UNICAMP, 2006.
- Goto, A., e Fukuda, T., Effects of radical initiator on polymerization rate and polydispersity in nitroxide-controlled free radical polymerization. *Macromolecules*, 30, 4272-4277, 1997.
- Hawker, C., J.; Nitroxide-Mediated Living Radical Polymerization, In: Matyjaszewski, K.; Davis, T., P.; *Handbook of Radical Polymerization*, 2002, USA, John Wiley & Sons.
- He, J., Chen, J., Li, L., Pan, J., Li, C., Cao, J., Tao, Y., Hua, F., Yang, Y., Mckee, G., Brinkmann, S., Rate Enhancement of Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization by Continuous Addition of Initiator. *Polymer*, Vol. 41, p. 4573-4577, 2000.
- Hiemenz, P., *Polymer Chemistry: the basic concepts*, New York, M. Dekker, 1984.

- Ide, N., e Fukuda, T., Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. Evaluation of Pendant-Vinyl Reactivity. *Macromolecules*, Vol.30, p. 4268-4271, 1997.
- Ide, N., e Fukuda, T., Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. 2. Gelation. *Macromolecules*, Vol.32, p. 95-99, 1999.
- Matyjaszewski, K., Patten, T., e Xia, J., Controlled/"living" radical polymerization of styrene. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 674-680, 1997.
- Matyjaszewski, K., General Concepts and History of Living Radical Polymerization, In: Matyjaszewski, K.; Davis, T., P.; *Handbook of Radical Polymerization*, 2002, USA, John Wiley & Sons.
- Montenegro, R., Serfaty, M., BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p. 123-136, set. 2002.
- Odian, G.; *Principles of Polymerization*, 3<sup>o</sup> edition, New York, John Wiley & Sons, 1991.
- Otsu, T., Yoshida, M., Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: polymer design by organic disulfides as iniferters. *Macromolecules Rapid Communications*, Vol.26, n<sup>o</sup>3, 137-142, 2005.
- Penlidis, A., Simulation of free radical bulk/solution homopolymerization using mono-and bi-functional initiators. *Polymer Reaction Engineering*, Vol. 8(4), p. 299-464, 2000.

- Sanchez J., Myers, T., Peroxides and Peroxide Compounds: Organic Peroxides, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed. Wiley, vol. 18; Initiators: Free Radical Peroxides, *ibid*, vol. 13. , 1996.
- Sajjadi, S., Keshavarz, A., e Nekoomanesh, M., Kinetic investigation of the free-radical crosslinking copolymerization of styrene with a mixture of divinylbenzene isomers acting as the crosslinker. *Polymer*, Vol. 37, N°18, p. 4141-4148, 1996.
- Tian, Y., Zhang, J., Morris J., 2002. Optimal Control of a Batch Emulsion Copolymerisation Reactor Based on Recurrent Neural Network Models. *Chemical Engineering and Processing*, 41, 531-538.
- Tsoukatos, T., Pispas, S., Hadjichristidis, N., Star-Branched Polystyrenes by Nitroxide Living Free-Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 39, p. 320-325, 2001.
- Tuinman, E., McManus, N., Roa-Luna, M., Vivaldo-Lima, E., Lona, L., Penlidis, A., Controlled Free-Radical Copolymerization Kinetics of Styrene and Divinylbenzene by Bimolecular NMRP using TEMPO and Dibenzoyl Peroxide. *Journal of Macromolecular Science, Part A. Pure and Applied Ghemistry*, p. 995-1011, 2006.
- Veregin, R., Odeli, P., Michalak, L., Georges, M., The pivotal Role of Excess Nitroxide Radical in living Free Radical Polymerizations with Narrow Polydispersity. *Macromolecules*, p. 2746-2754, 1996 a.
- Veregin, R., Odeli, P., Michalak, L., and Georges, M., Mechanism of rate enhancement using organic acids in nitroxide-mediated living free-radical polymerization. *Macromolecules*, p. 4161-4163, 1996 b.

- Zetterlund, P., Yamazoe, H., Yamada, B., Propagation and termination kinetics in high conversion free radical co-polymerization of styrene/divinylbenzene investigated by electron spin resonance and Fourier-transform near infrared spectroscopy. *Polymer*, p. 7027-7035, 2002.