UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

LABORATÓRIO DE ANÁLISE, SIMULAÇÃO E SÍNTESE DE PROCESSOS QUÍMICOS - LASSPQ

Desenvolvimento de um Modelo Matemático Mais Rigoroso para Polimerização Radicalar Controlada Mediada por Radicais Nitróxido de Estireno

Autor: André Rodriguez Murari

Orientadora: 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 – SP

Dezembro de 2007

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

Murari, André Rodriguez
M932d Desenvolvimento de um modelo matemático mais rigoroso para polimerização radicalar controlada mediada por radicais nitróxido de estireno / André Rodriguez Murari.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

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

1. Polimerização. 2. Estireno. 3. Modelos matemáticos. 4. Simulação (Computadores). I. Lona, Liliane Maria Ferrareso. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Development of more detailed mathematics model for nitroxide mediated living free radical polymerization (NMRP)
Palavras-chave em Inglês: Polymerization, Styrene, Diffusional effects, Side reactions, Controller factor
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora: Reginaldo Guirardello, Reinaldo Giudici
Data da defesa: 18/12/2007
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por André Rodriguez Murari e aprovada em 18 de dezembro de 2007 pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona (orientadora)

Prof. Dr. Reinaldo Giudici

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

200905485

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

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona (orientadora)

Dissertação de mestrado defendida por André Rodriguez Murari e aprovada em 18 de dezembro de 2007 pela seguinte banca examinadora:

_____

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona (orientadora)

_____

Prof. Dr. Reinaldo Giudici

_____

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

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

_____

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona (orientadora)

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir viver e existir e tornar tudo isso possível.

Aos meus familiares: Alexandre, Ana Maria, Giovani, Regina, Sérgio, vó Ana, e tia Penha por estarem sempre presentes na minha vida.

A prof[a.] Liliane pela excelente orientação nesse trabalho.

A todos os colegas do LASSPQ: Sheila, Juliana, Paulinha, Rafael, Telma, Eduardo e Pedro pelas idéias, sugestões e disposição.

Aos companheiros de república e amigos: Luiz, Adriano, Lucas, Glaydson, André, Henrique, Bixão, Murilo, Luciano, Danilo, Carlinhos e Gi pela vivência, companheirismo e amizade.

A todos os amigos: Fráya, Deleon, Nazarete, Dener, Débora, Nokia, Carol, Jocélia, Fabiana, Ebenézer, Marcos, Sarah, Bia, Dri, Renato, JP, Fernanda, Adriano, Célio, Jéferson, Luana, Larissão, Beth, Jé Rubini, Diego, Paula, Amanda, João, Jaja, Emanuel, Dani, Carla Carolina, Cléo, Julião, Christian, Fábio, Joyce, Érique, Ticiane, Maluf, Fabrício, Heitor, Marquinhos, Saul, Adolfo, Cícero, Júlio, Tiago, Fabiano, André Rosa, Luizinho, Porcão, PH, Rogério, Ezequiel, Tharsila, Bob e Érica.

Aos amigos de turma: Alice, Fábio, Renato, Guilherme, Marina e Laura.

A todos aqueles que não pude citar aqui, mas que foram importante e puderam contribuir de alguma forma ao desenvolvimento desse trabalho.

Aos professores e funcionários da FEQ.

A FAPESP pelo financiamento do trabalho (proc. 05/53179-1).

DEDICATÓRIA

Aos meus pais João B. Murari e Maria D. R. Murari

RESUMO

A polimerização radicalar livre controlada – LFRP ("Living Free-Radical Polimerization") tem sido alvo de muita atenção nos últimos anos, pois permite obter polímeros com uma microestrutura altamente controlada, ou seja, com uma distribuição de pesos moleculares médios estreita e polidispersidade (PDI) perto de uma unidade, e com estruturas moleculares complexas (por exemplo: copolímeros bloco puros), com diversas arquiteturas complexas e com funcionalidades variadas. A polimerização iônica também gera microestruturas controladas, contudo as condições de reação para a polimerização iônica requerem elevadas purezas, o que torna inviável economicamente suas aplicações em alguns processos industriais. A polimerização radicalar livre controlada mediada por radicais nitróxido – NMRP ("Nitroxide-Mediated Living Free-Radical Polymerization") é uma das técnicas da LFRP, sendo que é mais robusta às impurezas comparada com a polimerização iônica. Muitos pesquisadores têm desenvolvido modelos cinéticos para predizer o comportamento da NMRP, sendo que muitos deles não consideram em seus modelos os efeitos difusionais. Entretanto, seu mecanismo ainda não é totalmente conhecido. Acredita-se que existam outras reações paralelas não previstas nos mecanismos apresentados em literatura. Isso explicaria o fato de o modelo predizer conversões máximas de 100 %, enquanto que experimentalmente conversões menores são obtidas no final da reação; de alguns modelos serem insensíveis à razão do controlador/iniciador; dos modelos subestimarem os valores de pesos moleculares médios. Neste trabalho buscou-se uma compreensão maior do mecanismo cinético dos processos NMRP através do uso de um modelo matemático que considera a polimerização controlada do estireno usando TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil) como controlador e BPO (peróxido de benzoíla) como iniciador químico. Para isso, o problema foi abordado em três frentes: A primeira abordagem assume que existam efeitos difusionais ocorrendo no processo NMRP. Estes efeitos difusionais são extremamente importantes nas polimerizações radicalares convencionais (FRP – Free-Radical Polimerization), mas não foram considerados nos primeiros modelos da NMRP reportados na literatura. Com o passar dos tempos alguns autores começaram a considerar este efeito. Apesar dos muitos artigos publicados nessa área, ainda há muitas controvérsias sobre a existência ou não de efeitos difusionais nos processos NMRP. A primeira contribuição deste trabalho é elucidar este fato, com a proposta de novas correlações que predigam os efeitos difusionais na NMRP do estireno e que possuam embasamento teórico (teoria do volume livre). Correlações empíricas e

semi-empíricas (baseadas na teoria de volume livre) usadas tanto na FRP quanto na LFRP foram testadas para NMRP do estireno em um modelo matemático da literatura. Algumas delas baseadas na teoria de volume livre foram modificadas com parâmetros estimados que melhor se ajustassem no sistema de estudo. A segunda abordagem desenvolvida neste trabalho faz um estudo paramétrico de todas as constantes cinéticas utilizadas no modelo. Foi observado que os parâmetros das constantes cinéticas divergem muito na literatura (algumas vezes apresentam ordens de grandezas diferentes). Esta segunda etapa do trabalho visa não somente um melhor ajuste do modelo, mas também identificar as etapas mais importantes e inferir sobre a possibilidade de existirem etapas não consideradas no mecanismo cinético. A terceira abordagem considera estar presente uma reação irreversível entre o controlador e o iniciador químico, etapa esta, não considerada nos modelos matemáticos apresentados na literatura. Na literatura, é descrita uma reação irreversível no início da polimerização do estireno entre o controlador TEMPO e o iniciador químico BPO. Baseado nesta informação introduziu-se um fator de eficiência o controlador – *fc*, análogo ao já consolidado fator de eficiência do iniciador – *f*, e estimou-se *fc* de modo a melhorar a aderência do modelo aos dados experimentais. Foi possível observar uma melhora significativa no ajuste com a introdução do fator de eficiência do controlador. Desta forma, pôde-se mostrar que reações laterais irreversíveis na etapa de iniciação são significativas. Observou-se também, que as correlações semi-empíricas baseadas na teoria do volume livre não melhoram significativamente o modelo, o que pode ser mais um indício de que os efeitos difusionais em NMRP são muito pouco expressivos, contrariando alguns trabalhos de literatura.

Palavras chaves: NMRP do estireno, Efeitos Difusionais, Reações Laterais e Fator de eficiência do controlador.

ABSTRACT

Living Free-Radical Polymerization (LFRP) has been target of much attention in the last years, because it allows getting polymers with a highly controlled microstructure, with narrow distribution of the average molecular weights and polydispersity (PDI) close to unit, and with complex molecular structures (e.g. pure block copolymers), with different architectures with complex and varied functionality. Ionic polymerization also generates controlled microstructure, however the reaction conditions for ionic polymerization demand high pureness, what makes economically impracticable its the application in some industrial processes. Nitroxide Mediated Living Free Radical Polymerization (NMRP) is one of alternative techniques of the LFRP, which is more robust for impurities compared to the ionic polymerization. Many researchers have developed kinetic models that predict the behavior of the NMRP. However, its mechanism is not yet fully known. It is believed that there are other parallel reactions not foreseen in the mechanisms presented in literature. This explains the fact that the model predict conversions maximum of 100 %, whereas experimentally lower conversions are obtained at the end reaction; some models are insensitive to the controller/initiator rate; of the models under predict average molecular weights. It was intended a greater kinetic mechanism understanding of NMRP processes through the use of a mathematical model which considers the controlled polymerization of styrene using TEMPO (2,2,6,6 - tetramethyl-1-piperidinoxyl) as controller and BPO (benzoil peroxide) as a chemical initiator. Therefore, the problem has been addressed on three fronts: The first approach assumes that there are diffusional effects occurring in the NMRP process. The diffusional effects are extremely important in Free-Radical Polymerization – FRP, but were not considered in the NMRP first models reported in the literature. After a while, some authors have started to consider them. Despite the many articles published in this area, there are still many controversies over the existence or not of diffusional effects in NMRP; therefore the first contribution of this work is to elucidate this fact, with the proposed new correlations that predict the diffusional effects in NMRP of styrene with theoretical basement (the free volume theory). Empirical correlations and semi-empirical (based on the free volume theory) used both in FRP as in LFRP were tested for NMRP of styrene in a mathematical model of literature. Some of them (based in the free volume theory had been modified with new estimated parameters that better were adjusted in the study system. The second approach developed in this work makes a parametric study of all rate kinetic constants used in the model. It was observed that the kinetic

constants parameters differ quite in the literature (sometimes have different magnitude orders). This second work phase aims not only a better model fit, but also identify the steps most important and infer the possibility of any steps not considered in the kinetic mechanism. The third approach considers being present a reaction between the controller and irreversible chemical initiator, this stage, not considered in the mathematical models presented in the literature. In the literature, is described a reaction irreversible in the beginning of styrene polymerization between the controller – TEMPO and chemical initiator – BPO. Based on this information, has been inserted a controller efficiency factor – *fc*, similar to that already consolidated factor in the initiator efficiency – *f*, and it was estimated in order to improve the agreement between the model and experimental data. It was possible to observe expressive agreement with experimental data using this factor – *fc*. In such a way, it could be shown that irreversible side reactions in the stage of initiation are significant, and that the correlations semi-empirical based on the free volume theory do not improve the model significantly, which can be more one indication the diffusional effect in NMRP are very little significant, contradicting some works in literature.

Key-Words: NMRP of Styrene, Diffusional Effects, Side Reactions and Efficiency Controller Factor.

NOMENCLATURA

a	Constante viscosimétrica dependente da natureza do solvente e do polímero
A'	Constante empírica
A	Fator de sobreposição.
A_t	Constante do modelo de Faliks et al. (2001)
B'	Constante empírica
B	Fator de sobreposição
$[Br - Me^{2+}]$	Concentração do complexo metálico
C	Peso total do Polímero
C_{rd}	Parâmetro de ajuste da reação de difusão
C_x	Peso total das moléculas de polímero de peso molar M_x
D	Fator de sobreposição
$D\bullet$	Radicais diméricos
$[D\bullet]$	Concentração de radicais diméricos
$[D]$	Concentração do dímero
D_0	Fator pré-exponecial
D_p	Coeficiente de difusão para radicais poliméricos
Dp_{crt}	Coeficiente crítico de difusão para radicais poliméricos
E	Energia por mol necessária para uma molécula vencer as forças atrativas
f	Fator de eficiência do iniciador
f_0	Fator de eficiência inicial do iniciador
fc	Fator de eficiência do controlador
G	Energia livre de Gibbs
g_f	Termo que leva em consideração o efeito difusional gaiola.

g_p	Termo que leva em conta o processo difusivo na propagação.
g_t	Termo que leva em conta o processo difusivo na terminação.
$g(x)$	Termo que leva em conta o efeito gel no modelo de Faliks et al. (2001).
HON_x	Hidroxilamina
I	Iniciador químico
$[I]$	Concentração do iniciador
$[I]_o$	Concentração inicial do iniciador
J	Representa o monômero, inibidor, solvente, retardador, impureza e agente de transferência de cadeia nas reações de transferência de cadeia.
k_a	Constante da reação de ativação do radical na polimerização controlada
k_{a0}	Constante da reação de ativação do radical na polimerização controlada inicial
k_{a2}	Constante da reação de ativação da espécie NO_E na polimerização controlada
k_d	Constante da taxa de decomposição do iniciador
k_{d0}	Constante da taxa de decomposição do iniciador inicial
k_{da}	Constante da reação de desativação do radical na polimerização controlada
k_{da2}	Constante da reação de desativação da espécie NO_E na polimerização controlada
k_{decomp}	Constante de decomposição das cadeias monoméricas dormentes.
k_{dim}	Constante da reação de dimerização
K_{eq}	Constante de equilíbrio na polimerização controlada (k_a/k_{da})
k_{ex}	Constante da reação de transferência de cadeia para o processo RAFT
k_{fcta}	Constante da taxa para transferência de cadeia para CTA
k_{fd}	Constante de transferência de cadeia para dímero
k_{fm}	Constante da taxa para transferência de cadeia para monômero
k_{fx}	Constante da taxa de transferência de cadeia
k_{h3}	Constante da reação adicional para formação de radicais diméricos

k_i	Constante da taxa de iniciação
k_{ia}	Constante da iniciação térmica
$k_{iglobal}$	Constante da iniciação térmica global
k_p	Constante da taxa para propagação global
k_{p0}	Constante da taxa de propagação química
$k_{p,difusivo}$	Termo que leva em conta o processo difusivo na propagação.
K_{ps}	Parâmetro de volume livre para polímero-solvente
K_{ss}	Parâmetro de volume livre para o solvente-solvente
K_{sp}	Parâmetro de volume livre para solvente- polímero
K_{pp}	Parâmetro de volume livre para polímero-polímero
k_{t0}	Valor inicial da constante de terminação ou constante da taxa de terminação química
k_t	Constante da taxa para terminação global
$k_{t,difusivo}$	Termo que leva em conta o processo difusivo na terminação.
k_{tc}	Constante da taxa para terminação por combinação
$\bar{k}_{tcn}$	Constante da taxa de terminação por combinação da média numérica efetiva
$\bar{k}_{tcw}$	Constante da taxa de terminação por combinação da média mássica efetiva
k_{td}	Constante da taxa para terminação por desproporcionamento
k_{tn}	Constante da taxa de terminação utilizada para o cálculo dos pesos moleculares médios numéricos que não leva em consideração o comprimento das cadeias.
k_{tw}	Constante da taxa de terminação utilizada para o cálculo dos pesos moleculares médios mássicos que leva em consideração o comprimento das cadeias.
M	Monômero
$M\bullet$	Radical monomérico
$[M]_0$	Concentração inicial de monômero

$[M]$	Concentração de monômero
$[Me^{+1}]$	Concentração do metal de transição
M_{ONx}	Alquoxiamina monomérica
$\overline{M}_n$	Peso Molecular Médio Numérico
$\overline{M}_v$	Peso Molecular Médio Viscosimétrico
$\overline{M}_w$	Peso Molecular Médio Mássico
M_W	Massa molar
$\overline{M}_{wcr1}$	Peso molecular médio mássico em que a terminação passa a ser controlada por difusão.
N_A	Número de Avogadro ($6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas/mol)
$\underline{N}_x$	Fração molar das moléculas de peso molecular M_x
NO_E	Éter nitroxido
$NOx\bullet$	Radicais nitróxido
$[NOx\bullet]$	Concentração de radicais nitróxido
P_{n+m}	Polímero morto de tamanho de cadeia $n+m$
P_n	Polímero morto de tamanho de cadeia n
P_m	Polímero morto de tamanho de cadeia m
R	Constante dos gases
$[R-Br]$	Concentração do iniciador halogenado
R_I	Taxa de geração de radicais pela etapa de iniciação
$R\bullet$	Radicais livres ou radicais livres em crescimento
$R_r\bullet$	Radical com r unidades monoméricas
$RONx$	Espécies poliméricas dormentes
$[RONx]$	Concentração das espécies poliméricas dormentes

R_p	Taxa de polimerização
$[R_r\bullet]$	Concentração de radicais poliméricos iniciais de tamanho *r*
$[R_r - X]$	Concentração de alquil-dítio dormente
$[R_S - X]$	Concentração do composto "dítio" de tamanho *s*
R_t	Taxa de terminação
T	Temperatura
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{gi}	Temperatura de transição vítrea do componente *i*
t	Tempo
V	Volume do sistema
V_0	Volume ocupado pelas moléculas
V_f	Volume livre
V_{fcr1}	Fração de volume livre em que a terminação passa a ser controlada pela difusão
V_{fcr2}	Fração de volume livre em que a propagação passa a ser controlada pela difusão
$V_{fcrit,p}$	Volume livre crítico de propagação
$\hat{V}_{FI}$	Volume livre intersticial
$\hat{V}_{FH}$	Buracos específicos de volume livre
$\hat{V}_i^*$	Volume livre de buracos crítico específico do componente *i* requerido para um salto
w_p	Fração mássica do polímero
w_x	Fração mássica de Peso Molecular M_x
x	Conversão do monômero
x_1	Conversão do monômero no qual o efeito gel é apreciável no modelo de Faliks et al. (2001).

z	Fator de proporcionalidade que leva em conta a constante da taxa de reação de terminação por difusão.

Abreviações

ATRP	"Atom Transfer Radical Polimerization" ou Polimerização via radical por transferência de átomo
AIBN	2,2 –azo-isso-butironitrila
BPO	Peróxido de benzoíla
BSTR	"Batch Stirred Tank Reactor" ou Reator em Batelada perfeitamente agitado
DT	"Degenerative Transfer" Polimerização via transferência degenerativa
ESR	"Eletron Spin Resonance" ou Ressonância de Spin Eletrônico
FRP	"Free Radical Polymerization" ou Polimerização via Radical Livre
GPC	"Gel Permeation Chromatography" ou Cromatografia de Permeação em Gel
INIFERTER	"Initiator-transfer agent-terminator" ou agente-terminador de transferência-iniciador
LASSPQ	Laboratório de Análise, Simulação e Síntese de Processos Químicos
LFRP	"Living Free Radical Polymerization" ou Polimerização Radicalar livre controlada
MWD	"Molecular Weight distribution" ou Distribuição do Peso Molecular
NMRP	"Nitroxide Mediated Radical Polymerization" ou Polimerização Radicalar mediada por Radicais Nitróxido
PCR	Polimerização via radical livre controlada
PDI	"Polydispersity" ou Polidispersidade
PVC	Policloreto de vinila
PS	"Polystyrene" ou poliestireno
PMMA	Polimetilmetacrilato

PVA	Poliacetato de vinila
PE	Polietileno
PS-TEMPO	Iniciador-controlador (polímero dormente com peso molecular menor que 2000 g/mol utilizado para iniciar a polimerização NMRP)
RAFT	"Reversible Addition-Fragmentation Transfer Chain" ou Polimerização por transferência reversível adição-fragmentação
SEC	"Size Exclusion Chromatography" ou cromatografia por exclusão de tamanhos
SG1	N-terc-butil-N-(1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil)-N-oxil.
TBPA	terc-butil peroxiacetato
TEMPO	2,2,6,6 –tetrametil-1-piperodinoxil
UNAM	Universidade Autônoma do México
UV	Ultra Violeta

Letras Gregas

α	Coeficiente de expansão volumétrica
β_a	Fator de sobreposição da correlação sobre efeito difusional na etapa de ativação da reação de equilíbrio
β_d	Fator de sobreposição da correlação sobre efeito difusional na etapa de desativação da reação de equilíbrio
β_p	Fator de sobreposição da correlação sobre efeito difusional na etapa de propagação
β_t	Fator de sobreposição da correlação sobre efeito difusional na etapa de terminação
γ	Fator de sobreposição
ξ	Razão do volume molar da unidade de salto do solvente e da unidade do polímero
η	Viscosidade

ϕ_s	Fração volumétrica do solvente
ρ_m	Massa específica do monômero
ρ_p	Massa específica do polímero
ω_i	Fração mássica do componente *i*
χ_{sp}	Parâmetro de interação de Flory-Huggins polímero-solvente

Sobrescritos e Subscritos

c	Combinação
cr_2	Valores críticos em que a propagação se torna controlada por difusão.
d	Desproporcionamento
g	"Glass" estado vítreo
i	Componentes como monômero, polímero, solvente e outros
j	Termo que se refere à terminação por combinação ou desproporcionamento
l	Estado líquido
p	Polímero
t	Total
s	Solvente

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 1

1.1 - Importância e Justificativa 1

1.2 - Objetivos 2

1.3 - Apresentação do Trabalho 3

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA SOBRE POLIMERIZAÇÃO 5

2.1 - Conceitos 5

2.2 - Classificações dos Polímeros 6

2.2.1 - Polímeros Lineares, Ramificados e em Rede 6

2.2.2 - Homopolímeros e Copolímeros 7

2.2.3 - Estado de Conformação 8

2.2.4 - Estereoregularidade ou Taticidade 9

2.3 - Pesos Moleculares Médios 10

2.3.1 - Peso Molecular Médio Numérico $\overline{M}_n$ 11

2.3.2 - Peso Molecular Médio Ponderal ou Mássico $\overline{M}_w$ 12

2.3.3 - Peso Molecular Médio Viscosimétrico $\overline{M}_v$ 12

2.3.4 - Distribuição dos Pesos Moleculares e Polidispersidade 13

2.4 - Processos de Polimerização 15

2.4.1 - Polimerização em Massa ("*Bulk*") 16

2.4.2 - Polimerização em Solução 16

2.4.3 - Polimerização em Emulsão 17

2.4.4 - Polimerização em Suspensão 17

2.4.5 - Polimerização Interfacial 17

2.4.6 - Polimerização em Fase Gasosa 18

2.5 - Polimerização Radicalar Livre 18

2.5.1 - Seqüência de Eventos 18

2.5.2 - Iniciação 22

2.5.3 - Propagação 26

2.5.4 - Terminação 27

2.5.5 - Transferência de Cadeia para Moléculas Pequenas 28

2.6 - Polimerização Radicalar Livre Controlada 29

2.6.1 - Polimerização Radicalar Mediada por Radical Nitróxido 29

2.6.2 - Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo 34

2.6.3 - Polimerização Radicalar por Transferência de Cadeia Reversível de Adição-Fragmentação 35

CAPÍTULO 3 - TEORIA DO VOLUME LIVRE E EFEITOS DIFUSIONAIS 37

3.1 - Volume Livre 37

3.2 - Teoria de Volume Livre para Difusão de Vrentas e Duda 41
3.3 - Efeitos Difusionais 44
3.3.1 Terminação Controlada pela Difusão 44
3.4.2 Propagação Controlada pela Difusão 49
3.4.3 Efeito "Cage" ou Gaiola 50
CAPÍTULO 4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 52
CAPÍTULO 5 - MECANISMO CINÉTICO E MODELO UTILIZADO 76
5.1 - Modelo Cinético da NMRP 76
5.1.1 - Modelo Cinético 77
5.1.2 - Balanço de Massa 83
5.1.3 - Métodos dos Momentos para a Determinação dos Pesos Moleculares 85
5.1.4 - Cálculo da Conversão 89
5.1.5 - Resolução Numérica das Equações Diferenciais 89
CAPÍTULO 6 - MODELAGEM DOS EFEITOS DIFUSIONAIS 91
6.1 - Modelagem das Correlações de Efeitos Difusionais para FRP Embasadas na Teoria do Volume Livre 92
6.1.1 - Modelagem Proposta por Marten-Hamielec (1982) 93
6.1.2 - Modelo de Vivaldo-Lima et al. (1994) 94
6.1.3 - Considerações sobre as Correlações Desenvolvidas para FRP Baseadas na Teoria do Volume Livre Utilizadas na NMRP 103
6.2 - Modelagem das Correlações Empíricas e Semi-Empíricas (baseadas na Teoria do Volume Livre) dos Efeitos Difusionais para LFRP 104
6.2.1 - Modelagem Proposta por Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) 104
6.2.2 - Modelagem Proposta por Faliks (2001) 115
6.2.3 - Modelagem a Utilizada por Zhang e Ray (2002) 119
6.2.4 - Modelagem Proposta por Butté et al. (1999) 123
6.2.5 - Modelagem Utilizada por Díaz-Camacho et al. (2004) 127
6.2.6 - Comparação dos Modelos para Efeitos Difusionais 135
6.3 - Estimativa dos Parâmetros das Correlações Utilizadas por Diaz-Camacho et al. (2002) para o Sistema NMRP em estudo. 139
6.3.1 - Influência e Estimativa dos Fatores de Sobreposição β's em NMRP 140
6.4 - Considerações Finais sobre a Modelagem dos Efeitos Difusionais 149
CAPÍTULO 7 - ANÁLISE PARAMÉTRICA DAS CONSTANTES DAS TAXAS CINÉTICAS 151
7.1 - Variação na Constante da Taxa de Terminação 152
7.2 - Variação da Constante da Taxa de Propagação 155
7.3 - Variação da Constante da Taxa de Iniciação Térmica 158
7.4 - Variação da Constante da Reação Adicional para a Formação do Radical Dimérico 161
7.5 - Variação da Constante da Taxa de Dissociação do Iniciador 164

7.6 - Variação da Constante da Taxa de Desativação da Reação de Equilíbrio 167
7.5 - Variação da Constante da Taxa de Dissociação do Iniciador 171
7.6 - Variação da Constante da Taxa de Desativação da Reação de Equilíbrio 174
7.7 - Variação da Constante da Taxa de Ativação da Reação de Equilíbrio 178
7.8 - Considerações Finais sobre a Análise da Variação das Constantes das Taxas Cinéticas 181
CAPÍTULO 8 – REAÇÕES ENTRE O CONTROLADOR E INICIADOR E AJUSTES FINAIS 182
8.1 - Eficiência do Controlador - fc 183
8.2 - Efeito do Fator de Eficiência do Controlador – fc 184
8.3 - Ajuste Final do Modelo 190
CAPÍTULO 9 - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS 203
9.1 - Conclusões 203
9.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros 204
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 205
Anexo A 213
Anexo B 217
Anexo C 228

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Importância e Justificativa

Nos últimos anos, a área de polimerização radicalar livre controlada (LFRP) ou "pseudo-living radical polymerization", ou ainda polimerização radicalar viva, tem sido foco de muita atenção. A polimerização radicalar livre controlada permite obter polímeros com uma microestrutura altamente controlada, ou seja, estreita distribuição dos pesos moleculares médios, com polidispersidade (razão entre o peso molecular médio mássico e numérico) próxima de um, estruturas moleculares complexas, diversos tipos de arquiteturas de cadeia e cadeias com funcionalidades variadas. A LFRP é uma alternativa para a polimerização iônica, que também obtêm polímeros com uma microestrutura controlada, contudo as condições de reação para polimerização iônica exigem altas purezas entre outras desvantagens, o que inviabiliza economicamente sua aplicação em alguns processos industriais. Os processos de polimerização radicalar livre controlada não são tão sensíveis a impurezas, se apresentando como uma alternativa bastante interessante. Os processos de polimerização controlada radicalar foram mostrados pela primeira vez por Moad et al. (1982).

Em muitos estudos, têm sido desenvolvidos sistemas de polimerização controlada, como é o caso da polimerização radicalar controlada mediada por radical nitróxido (NMRP), onde um radical nitróxido estável possibilita a terminação reversível da cadeia em crescimento por meio da adição de um radical nitróxido a essa cadeia. Um radical nitróxido muito utilizado para esse tipo de polimerização é o 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil, chamado de TEMPO. O radical nitróxido é também chamado de agente capturador, pois é capaz de retardar a propagação das cadeias em crescimento transformando-as em espécies dormentes reversíveis. Essa reação de captura por parte do agente capturador é também conhecida como reação de ativação/desativação. Na NMRP, as cadeias crescem através de uma série de períodos regularmente alternados, em que ora a cadeia está em crescimento ora no estado dormente. No período ativo, a cadeia tem a possibilidade de adicionar somente um número limitado de unidades monoméricas antes de ser capturada para o estado dormente (Butté et al., 1999). Isso

permite que os comprimentos das cadeias sejam uniformes, resultando em polímeros com polidispersidade próxima a um e uma estreita distribuição de pesos moleculares médios. O processo de polimerização radicalar controlada mediada por radical nitróxido será discutido mais detalhadamente no capítulo 2, além de outros processos de polimerização.

Muitos pesquisadores desenvolveram modelos cinéticos para descrever o processo de polimerização controlada mediada por radical nitróxido tais como: Georges et al. (1993), Fukuda et al. (1996 a), Greszta e Matyjaszewsky (1996), Butté et al. (1999), Bonilla et al. (2002), Zhang e Ray (2002), Mesa (2003) e outros, entretanto seu mecanismo cinético ainda não é totalmente conhecido. Muitos dos modelos não consideram efeitos difusionais, já outros como os de Zhang e Ray (2002), Faliks et al. (2001), Díaz-Camacho et al. (2004) e Butté et al. (1999) utilizam expressões matemáticas empíricas e semi-empíricas que levam em conta esses efeitos, principalmente a elevadas conversões. Observou-se também que valores de parâmetros cinéticos divergem intensamente de um modelo para outro (às vezes em ordens de magnitude).

Num trabalho experimental desenvolvido por Georges et al. (2002) são descritas reações irreversíveis entre o controlador e o iniciador químico na NMRP do estireno, no entanto, este tipo de reação não é considerado nos modelos matemáticos apresentados na literatura.

1.2 - Objetivos

Neste trabalho, buscou-se uma compreensão mais intensa dos processos NMRP utilizando três abordagens:

1. Estudo da viabilidade de propostas de novas correlações para predizer os efeitos difusionais na NMRP do estireno empregando um embasamento teórico da teoria do volume livre. Essa teoria é utilizada na polimerização radicalar livre convencional (FRP – Free-Radical Polymerization), pois a cinética destas reações é controlada pela difusão e o efeito gel é significativo;

2. Estudo paramétrico das constantes cinéticas das reações presentes no mecanismo da NMRP;
3. Introdução e ajuste de um parâmetro *fc* – fator de eficiência do controlador (análogo ao fator de eficiência do iniciador).

Dados experimentais da literatura obtidos pelos Laboratórios da Universidade de Waterloo (Canadá) e Universidade UNAM (México) foram usadas para um melhor entendimento da cinética da NMRP e para validação dos modelos.

1.3 - Apresentação do Trabalho

No capítulo 2, são abordados conceitos gerais sobre polimerização, algumas classificações dos polímeros devido às suas estruturas, principais processos de polimerização, definições de massa molecular média e distribuição dos pesos moleculares. Do mesmo modo, são descritas as principais etapas do modelo cinético de polimerização radicalar livre convencional, bem como os diferentes mecanismos de polimerização radicalar livre controlada.

No capítulo 3, é descrita a teoria de volume livre que é a base de algumas correlações que modelam os efeitos difusionais na FRP. Há diferentes propostas para essa mesma teoria que podem proporcionar o desenvolvimento de novas correlações baseadas nessa teoria, ou mesmo modificar as já existentes, a fim de se obter predições mais próximas da realidade. Também são relatados os principais efeitos difusionais encontrados em FRP.

No capítulo 4, são apresentados estudos sobre polimerização radicalar livre controlada e polimerização controlada mediada por radicais nitróxido e assuntos correlatos a essas técnicas de polimerização.

No capítulo 5, é descrito o modelo cinético de NMRP utilizado como modelo inicial ao desenvolvimento desse trabalho. Além disso, segue uma descrição do método estatístico dos momentos para os cálculos dos pesos moleculares.

No capítulo 6, é efetuada uma modelagem difusional que parte de correlações matemáticas empíricas ou semi-empíricas (considerando a teoria do volume livre). Também são feitas simulações desconsiderando-se os efeitos difusionais e esses resultados são comparados a dados experimentais de polimerização controlada mediada por radicais nitróxido da literatura. Nessa modelagem, pretendeu-se realizar um estudo qualitativo dos efeitos difusionais em NMRP do estireno por meio de correlações utilizadas em polimerização radicalar convencional que fazem uso da teoria do volume livre e correlações empíricas e semi-empíricas utilizadas em LFRP. Na modelagem difusional que parte de correlações matemáticas empíricas ou semi-empíricas (considerando a teoria do volume livre), são efetuadas estimativas de parâmetros.

No capítulo 7, é realizada uma análise de sensibilidade das constantes das taxas cinéticas do modelo de NMRP.

No capítulo 8, é discutida uma modelagem matemática incluindo reações irreversíveis do radical nitróxido e o iniciador químico na etapa de iniciação. Também, é descrita a introdução de um fator de eficiência do controlador análogo ao fator de eficiência do iniciador para levar em consideração essas reações irreversíveis.

No capítulo 9, são exibidas as conclusões finais e as considerações finais sobre o trabalho desenvolvido.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA SOBRE POLIMERIZAÇÃO

Nesse capítulo são revistos conceitos gerais sobre polimerização, algumas classificações dos polímeros devido às suas estruturas, principais processos de polimerização, definições de massa molecular média e distribuição dos pesos moleculares. Além disso, são descritas as principais etapas do modelo cinético de polimerização radicalar livre convencional, bem como os diferentes mecanismos de polimerização radicalar livre controlada.

2.1 Conceitos

Polímero deriva do grego, onde "poli" significa muitas e "meros" partes. Os polímeros são cadeias formadas por unidades repetitivas denominadas monômeros que se unem através de ligações covalentes. São macromoléculas com pesos moleculares médios elevados, na ordem de 10^3 a 10^7 g /mol ou maior.

O *grau de polimerização* é definido como o número de unidades repetitivas em uma molécula e é dado pela razão do peso molecular do polímero pelo peso molecular da unidade monomérica.

Há dois tipos principais de polimerização: a *reação de adição,* em que sucessivas unidades monoméricas são adicionadas à cadeia e a *reação de condensação,* na qual é eliminada uma molécula para cada ligação formada na cadeia, como por exemplo: água ou HCl. A polimerização via radical livre é um tipo de polimerização por adição que envolve um monômero que contém uma dupla ligação. Na reação de polimerização, ocorre a abertura desta dupla ligação, o que possibilita a ligação com outra molécula insaturada e o crescimento da cadeia. A polimerização por condensação ocorre somente quando existe a reação entre moléculas polifuncionais (por exemplo: diol, diálcool, glicol, diácido, diamina, triol, triálcool, tetraálcool e etc), Hiemenz (1984) e Lona e Fernandes, (2002).

Uma molécula formada por duas unidades de repetição é chamada de *dímero*, já uma molécula formada por até dez unidades de repetição é chamada de *oligômero* Himenz (1984).

Na próxima seção, é apresentada a classificação dos polímeros quanto à forma das cadeias, sua taticidade, quantidade de monômeros diferentes nas cadeias e seus estados de organização.

2.2 - Classificações dos Polímeros

2.2.1 - Polímeros Lineares, Ramificados e em Rede

Polímeros lineares são formados por cadeias lineares, ou seja, cada unidade de repetição é unida somente a outras duas. O poliestireno e o polimetacrilato de metila (PMMA) são exemplos de polímeros lineares, contudo contêm pequenas ramificações inerentes a suas estruturas monoméricas.

Polímeros ramificados são aqueles que contêm apêndices ou ramificações em suas cadeias, ou seja, algumas unidades de repetição são unidas por mais de duas unidades, pois os monômeros possuem funcionalidade (quantidade de grupos funcionais) maior que dois. Isso propicia a formação de ramificações na cadeia que não estão presentes no monômero. Exemplos de polímeros ramificados: poliacetato de vinila e polietileno. Moléculas ramificadas podem apresentar estruturas como escova – "comb" ou estrela – "star".

Polímeros em rede "crosslinked" são polímeros ramificados onde as ramificações apresentam outras ramificações, e há uma interconexão entre as cadeias de polímeros ou entre as ramificações, formando uma estrutura tridimensional em rede. O peso molecular desse polímero pode ser considerado infinito (um peso molecular infinito seria um peso maior que o valor que os equipamentos de análise conseguem mensurar).

Há polímeros ramificados formados por oligômeros trifuncionais chamados de dendrímeros, que também formam uma rede tri-dimensional. Outros polímeros formados por oligômeros bifuncionais formam os polímeros estrela "star" e o escova "comb". Ainda uma extremidade da cadeia pode se juntar com a outra e formar um polímero cíclico. A Figura 2.1 mostra a estrutura desses polímeros (Hiemenz, 1984 e Mesa, 2003).

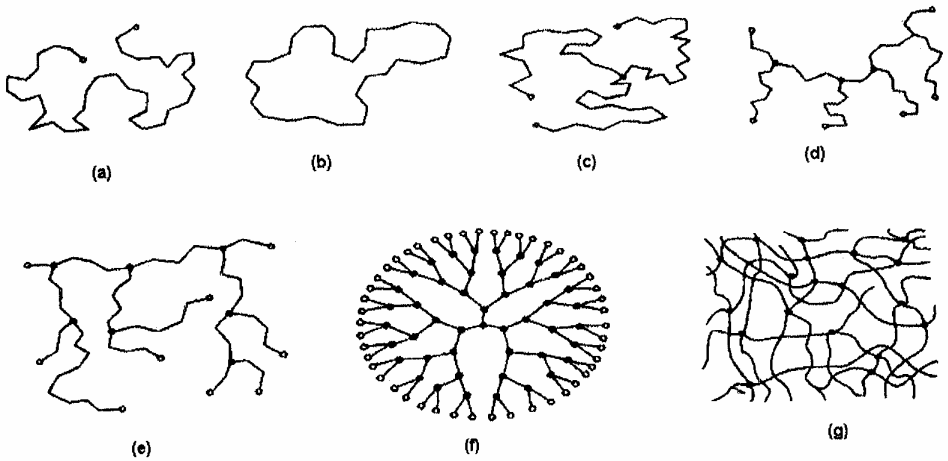


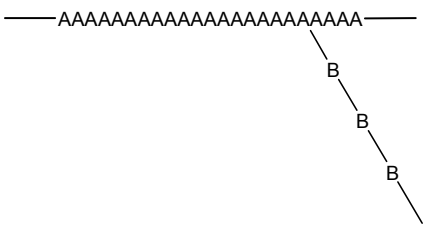
Figura 2.1: Representação dos polímeros de acordo com sua estrutura molecular: a) cadeia linear, b) macromolécula cíclica, c) macromolécula estrela "star", d) cadeia polimérica escova "comb", e) cadeia ramificada aleatória, f) dendrímero e g) polímero em rede (Mesa, 2003).

2.2.2 - Homopolímeros e Copolímeros

Homopolímeros são macromoléculas formadas por somente um tipo de unidade de repetição. Exemplos: poliéster, polietileno, polipropileno, policloreto de vinila.

Copolímeros são macromoléculas formadas por duas unidades de repetição diferentes. Polímeros formados por policondensação que envolvem dois monômeros diferentes não são copolímeros, pois possuem uma única unidade de repetição formada pelos dois monômeros. Este é o caso do poliéster, que é formado por um monômero diácido e outro diálcool, mas é um homopolímero. Outra classe são os terpolímeros que possuem três unidades de repetição, e quando há mais de três unidades, o sistema é chamado de polímero multicomponente (Odian, 1991).

Os copolímeros podem distribuir suas unidades de repetição chamadas “A” e “B” de modo aleatório (-AAABABAAABBABBBA-), alternado (-ABABABAB-), em bloco (-AAAAAAABBBBBBBAAAAAA-) e “graft” ramificada, mostrada a seguir (Hiemenz, 1984).



2.2.3 - Estado de Conformação

Polímero amorfo é aquele que apresenta um estado de conformação do polímero em que as cadeias estão desorganizadas, arranjadas aleaotoriamente. Não possui um ponto de derretimento único.

Polímero cristalino é aquele que apresenta um estado de conformação do polímero em que as cadeias estão dispostas de maneira organizada e possui um ponto de derretimento definido.

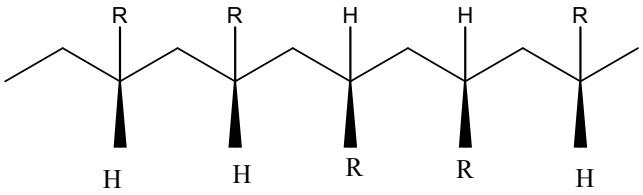
Polímero semicristalino é aquele que possui regiões de polímero amorfo e cristalino. Este estado é definido pelo grau de cristalinidade do polímero em que quão maior é esse grau, maior é o teor de polímero cristalino.

O grau de cristalinidade de um polímero influencia as propriedades físicas desse material. A estrutura cristalina de um polímero depende da natureza da macromolécula, do peso molecular (um baixo peso favorece a cristalização), da capacidade do polímero formar ligações distribuídas ao longo da cadeia (favorece a maior capacidade a cristalinidade), dos grupos laterais grandes ou ramificações (que desfavorecem a cristalinidade), da temperatura, da pressão e do tratamento térmico (o aquecimento permite maior mobilidade das cadeias para se organizarem aumentando o grau de cristalinidade) (Lona e Fernandes, 2002).

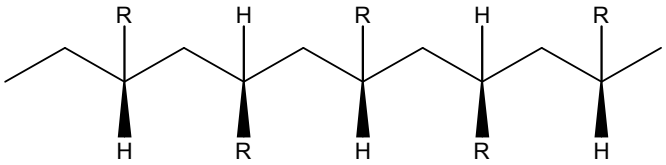
2.2.4 - Estereoregularidade ou Taticidade

A *taticidade* vem do grego, significa "colocar em ordem" e está relacionada à isomeria posicional do polímero, ou seja, à forma com que os substituíntes "*R*" de cada unidade repetitiva estão dispostos na molécula. A estereoregularidade também influencia as propriedades dos polímeros. Há três diferentes situações de taticidade (Hiemenz, 1984):

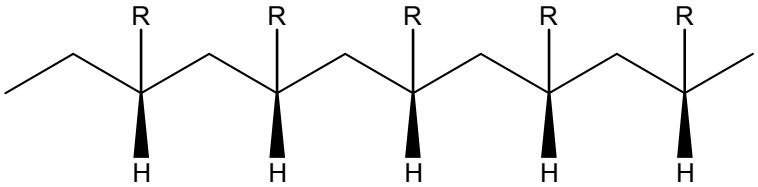
Atático (sem estereoregularidade)



Sindiotático (o substiuinte R é alternado)



Isotático (R está sempre de um lado da cadeia)



A taticidade exerce influência na temperatura de transição vítrea, na temperatura de derretimento e na cristalinidade de alguns polímeros (Lona e Fernandes, 2002).

Além de algumas características descritas anteriormente sobre o polímero, os pesos moleculares médios, que serão descritos a seguir, também estão diretamente relacionados com as propriedades de resistência mecânicas dos polímeros.

2.3 - Pesos Moleculares Médios

O peso molecular de um polímero é de prima importância na síntese e aplicação do polímero. As propriedades mecânicas, por exemplo, são conseqüências dos pesos moleculares. Quanto maiores os pesos moleculares, maiores são as propriedades de resistência mecânica. Cadeias poliméricas com fortes forças intermoleculares, por exemplo, poliamidas e poliésteres, desenvolvem resistências desejadas com menores pesos moleculares comparadas a polímeros de cadeias com forças intermoleculares menores, por exemplo, o polietileno (Odian, 1991).

No processo de polimerização, cadeias de diferentes comprimentos e pesos são formadas. Há uma distribuição dos pesos moleculares, não sendo possível obter um valor único e definido para o peso molecular do polímero. Assim, a distribuição dos pesos moleculares numa amostra polimérica é expressa normalmente como proporções de cadeias de mesmo peso, e a partir dessa distribuição é possível calcular o peso molecular médio (Rudin, 1982).

O controle do peso molecular médio e da distribuição dos pesos moleculares são freqüentemente utilizados para se melhorar determinadas propriedades físicas desejadas no polímero (Odian, 1991).

Diversos métodos baseados nas propriedades de soluções (propriedades coligativas e viscosidade) são utilizados para se determinar os pesos moleculares médios de uma amostra de polímero. Os vários métodos existentes não produzem os mesmos pesos moleculares médios,

pois, alguns são mais aplicados para moléculas de tamanhos menores e outras para maiores (Odian, 1991). Uma importante técnica para medição dos pesos moleculares é a cromatografia por exclusão de tamanho (SEC ou GPC)

A seguir, são mostrados diferentes pesos moleculares médios: peso molecular médio numérico, peso molecular médio mássico ou ponderal e o peso molecular médio viscoso.

2.3.1 - Peso Molecular Médio Numérico $\overline{M}_n$

É determinado por métodos experimentais que levam em conta o número de moléculas de polímero numa amostra. Pode ser obtido indiretamente por meio de medidas de propriedades coligativas das soluções: pressão de vapor (osmose), abaixamento da temperatura de congelamento (crioscopia), elevação do ponto de ebulição (ebulioscopia) e pressão osmótica (osmose). Essas propriedades somente dependem do número de partículas, não levam em consideração quão grandes são essas moléculas (Odian, 1991).

O peso molecular médio numérico é definido pelas Equações 2.1 e 2.2:

$$\overline{M}_n = \frac{peso\ total\ do\ polímero}{número\ total\ de\ móleculas\ de\ polímero} = \frac{C}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \qquad (2.1)$$

Ou ainda:

$$\overline{M}_n = \sum \underline{N}_x M_x \qquad (2.2)$$

Onde C é o peso total do polímero, $\underline{N}_x$ é a fração molar das moléculas de peso molar M_x.

2.3.2 - Peso Molecular Médio Ponderal ou Mássico $\overline{M}_w$

Pode ser determinado experimentalmente pelo espalhamento da luz numa solução polimérica, e é definido como uma média ponderal dos pesos moleculares segundo mostram as Equações 2.3 e 2.4 (Odian, 1991):

$$\overline{M}_w = \sum w_x M_x \tag{2.3}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \frac{\sum C_x M_x}{C} = \frac{\sum N_x M_x^{\,2}}{\sum N_x M_x} \tag{2.4}$$

Onde w_x é a fração dos pesos de moléculas com peso molar M_x, C_x é o peso total das moléculas de peso molar M_x.

Um gráfico de w_x *versus* M_x gera uma curva de distribuição mássica diferencial, enquanto que $\underline{N}_x$ versus M_x resulta numa curva de distribuição numérica diferencial, (Mesa, 2003).

2.3.3 - Peso Molecular Médio Viscosimétrico $\overline{M}_v$

A viscosidade de soluções poliméricas também é útil para se mensurar pesos moleculares médios. As medidas de viscosidade não medem $\overline{M}_n$ ou $\overline{M}_w$, mas sim os pesos moleculares médios viscosimétricos $\overline{M}_v$, definidos pela Equação 2.5:

$$\overline{M}_v = [\sum w_x M_x^{\,a}]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{\,a+1}}{\sum N_x M_x}\right]^{1/a} \tag{2.5}$$

Onde "*a*" é uma constante que depende do solvente e do polímero.

Os pesos moleculares médios ponderais e viscosimétricos são iguais quando a constante *a* é unitária. Para muitos polímeros $\overline{M}_v$ é menor que $\overline{M}_w$ para uma faixa $0.5 < a < 0.9$. Os valores dessa constante variam de acordo com o polímero, o solvente e a temperatura (Odian, 1991).

2.3.4 - Distribuição dos Pesos Moleculares e Polidispersidade

Mais de um peso molecular médio são requeridos para caracterizar uma amostra de polímero. Uma amostra é dita monodispersa se todas as moléculas dos polímeros possuem os mesmos pesos, assim os três pesos moleculares $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_v$ são os mesmos. Já para um polímero polidisperso, tem-se:

$$\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$$

As diferenças entre esses pesos moleculares médios são acentuadas quando a distribuição dos pesos moleculares é mais larga. Uma distribuição típica dos pesos moleculares médios é mostrada na Figura 2.2.

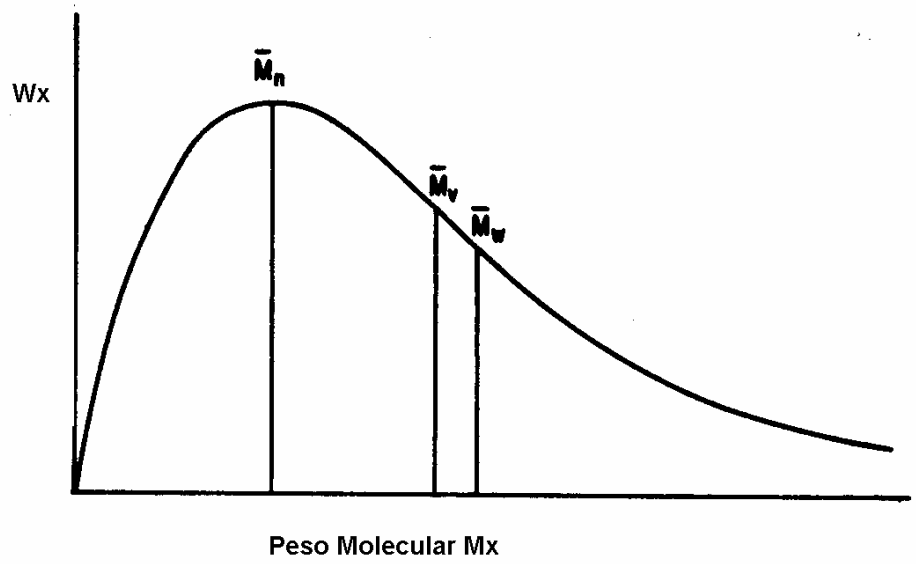


Figura 2.2: Distribuição dos pesos moleculares, (Odian, 1991).

A razão entre os dois pesos moleculares $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ depende do espalhamento da curva de distribuição dos pesos moleculares. Essa razão é chamada de polidispersidade do polímero.

A caracterização de um polímero por $\overline{M}_n$ somente na determinação de propriedades correlatas do polímero, sem considerar a polidispersidade, pode conduzir a erros. As propriedades de um polímero são mais dependentes das moléculas de tamanhos maiores. Assim, por exemplo, considerando uma amostra hipotética contendo 95 % por moléculas de peso molecular 10000 g/mol e 5 % de moléculas de peso molecular 100 g/mol, tem-se valores calculados de $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$, como sendo 1680 e 9505, respectivamente. O peso molecular médio numérico mostrou-se bem menor que o peso molecular médio mássico, e na determinação de propriedades relacionadas ao peso molecular médio somente por $\overline{M}_n$ irá conduzir a um erro significativo nos valores das propriedades desse polímero. O $\overline{M}_w$ é um melhor indicador das propriedades dos polímeros. Contudo, polímeros com pesos moleculares médios iguais, ainda assim, podem apresentar diferentes propriedades devido à diferença de distribuição dos pesos moleculares. Por isso, também é desejável conhecer a distribuição dos pesos moleculares. Por exemplo: há uma faixa de peso molecular em que uma dada propriedade do polímero será ótima para uma determinada aplicação. Desta forma, uma amostra que contém uma maior porcentagem

de moléculas de polímero daquele tamanho desejado, terá um ótimo valor da propriedade desejada. O conhecimento dessa distribuição permite a escolha de um polímero com uma propriedade desejada para determinada aplicação (Odian, 1991).

A distribuição dos pesos é determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC) ou cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). Este instrumento envolve a permeação de um polímero numa solução através de uma coluna empacotada com leitos de polímero em rede (*crosslink*) cheio de micro poros (Jancas, 1984). A coluna empacotada contém leitos de diferentes tamanhos de diâmetros de poros. As moléculas passam através de uma coluna pela combinação de transporte dentro e através dos leitos e pelos volumes intersticiais. As moléculas que penetram nos poros diminuem mais suas velocidades no movimento através da coluna do que as moléculas que não penetram, ou seja, o movimento através do volume intersticial é mais rápido. Assim, as moléculas grandes não penetram em todo o leito, pois os tamanhos das moléculas são maiores que os tamanhos dos poros. Já as moléculas pequenas penetram nos poros e ficam retidas por mais tempo na coluna. O tempo de passagem das moléculas de polímero através da coluna diminui com o aumento do tamanho das moléculas. Utilizando um detector apropriado (índice de refração, viscosidade, espalhamento de luz), é possível medir as quantidades de polímero que passam na coluna com o tempo. Estas informações são calibradas com amostras padrões onde se conhece previamente os pesos moleculares (Odian, 1991).

2.4 - Processos de Polimerização

Os processos de polimerização são divididos em processos de fase homogênea e heterogênea. Em fase homogênea, compreendem as técnicas de polimerização em massa e em solução. Já em fase heterogênea, compreendem a polimerização em suspensão, emulsão, precipitação, com catalisador sólido, interfacial, entre outras. Neste trabalho, apenas a polimerização em massa foi estudada. A seguir, outras técnicas de polimerização também serão brevemente descritas, a título de ilustração.

2.4.1 - Polimerização em Massa ("*Bulk*")

Consiste basicamente em aquecer o monômero num reator em presença de iniciador. A iniciação da reação de polimerização pode ocorrer pela iniciação química (através de um iniciador químico), térmica (pelo calor), por meio de radiação eletromagnética, entre outras. Essa técnica não utiliza solvente, o polímero apresenta alta pureza, a polimerização pode ser realizada em moldes e a produção de polímero é alta. Contudo, com o aumento da conversão, a mistura reacional se torna cada vez mais viscosa, o que dificulta a movimentação das moléculas influenciando o desenrolar da reação, ou seja, causa variações nos pesos moleculares médios e na distribuição de pesos moleculares. A reação de polimerização normalmente é muito exotérmica e devido aos baixos coeficientes de transferência de calor do polímero, há uma dificuldade na remoção de calor do meio reacional. Esse problema de transferência de calor pode levar à perda do reator e do polímero produzido. Evita-se esse problema conduzindo a reação a baixas temperaturas e com diminuta concentração de iniciador, de modo a possuir um maior controle da reação, o que implica em tempos de reação maiores. É uma técnica em que se obtêm polímeros com elevados pesos moleculares. A produção de poliestireno e polimetilacetato de metila são exemplos do uso dessa técnica.

2.4.2 - Polimerização em Solução

Ocorre em presença de monômero, iniciador e solvente. O solvente é utilizado de modo a dissolver o polímero quando formado. Desta forma, a viscosidade do sistema é menor – que reduz os problemas difusionais e torna a troca térmica de remoção do calor gerado na reação mais fácil, devido a coeficientes de troca térmica maiores, influenciados pelo solvente. Contudo, são necessárias etapas de separação do solvente do meio reacional, sendo que a separação pode nem sempre ser eficaz, de modo que o polímero pode conter certa quantidade de solvente, não podendo ser aplicado por exemplo, a fabricação de embalagens de produtos alimentícios. Nesse processo, pode ocorrer transferência de cadeia para o solvente, o que resulta num peso molecular médio menor do polímero comparado com o processo de polimerização em massa (Odian, 1991).

2.4.3 - Polimerização em Emulsão

Utiliza monômero, iniciador, meio dispersante (normalmente água) e emulsificante (surfatante) na reação de polimerização. Os monômeros e polímero são praticamente insolúveis no meio dispersante, formando três fases: polímero, meio dispersante e monômero. O emulsificante estabiliza a fase polímero e monômero no meio dispersante, pois formam micelas que são estruturas com uma parte hidrofóbica voltada para a fase monômero/polímero e outra parte hidrofílica voltada para a água. O monômero é parcialmente solúvel no polímero e no decorrer da reação migra da gota de monômero para a partícula de polímero. No final da reação, sobram somente as fases polímero e solvente. Nessa técnica, a viscosidade do sistema não é elevada e a remoção de calor de reação é mais eficaz. No processo de polimerização em emulsão há um aumento do peso molecular médio sem que ocorra diminuição da taxa de polimerização (Odian, 1991).

2.4.4 - Polimerização em Suspensão

Neste processo, também estão presentes o monômero, o iniciador e um líquido (água). É formada uma suspensão do monômero na forma de gotas (0,01-1,0 mm de diâmetro) na água. O iniciador tem que ser solúvel no monômero para que ocorra a reação de polimerização. Essa suspensão é instável e deve estar em constante agitação (Mesa, 2003). A polimerização em suspensão difere da em emulsão pelo tipo e no tamanho das partículas serem maiores, no tipo de iniciador e na dependência dos pesos moleculares médios com os parâmetros da reação (Odian, 1991).

2.4.5 - Polimerização Interfacial

A polimerização ocorre quando os dois reagentes estão presentes em fases distintas. O processo de fabricação de poliamidas, por exemplo, ocorre por polimerização interfacial à temperatura ambiente onde a hexametilenodiamina está numa fase e cloreto de adipoíla em outra.

Os reagentes se difundem na interface das fases e lá ocorre a reação de polimerização. O polímero é precipitado na forma de filme ou filamento na interface e precisa ser continuamente removido (Odian, 1991).

2.4.6 - Polimerização em Fase Gasosa

Utiliza monômeros como etileno e propileno em fase gasosa que polimerizam a 30 atm de pressão. Assim, eles reagem em reatores de leito fluidizado em presença de catalisador sólido e a reação se processa na superfície do catalisador, que forma uma partícula sólida de polímero. Como a reação é exotérmica, introduzem-se gases inertes na alimentação do reator para controle de temperatura e auxílio na troca térmica (Lona e Fernandes, 2002).

2.5 - Polimerização Radicalar Livre

As reações de polimerização radicalar livre são iniciadas por espécies $R\bullet$ que contêm um elétron desemparelhado. As espécies $R\bullet$ são produzidas por compostos I chamados de iniciadores químicos. Essas espécies $R\bullet$ são altamente reativas e se adicionam às moléculas de monômero pela quebra da ligação π do monômero para formar um novo radical. Mais moléculas de monômeros são adicionadas a esses centros reativos que se propagam continuamente até que esse centro é desfeito e a molécula pára de crescer (Odian, 1991).

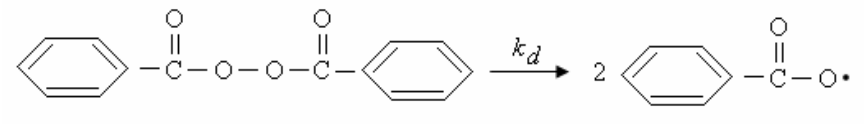
2.5.1 - Seqüência de Eventos

A polimerização radicalar livre é uma reação em cadeia que consiste basicamente de uma seqüência de três etapas: iniciação, propagação e terminação. As etapas descritas a seguir foram retiradas da literatura (Odian, 1991). Na etapa de iniciação o iniciador sofre uma cisão homolítica produzindo um par de radicais $R\bullet$:

$$I \xrightarrow{k_d} 2R\bullet \qquad (2.6)$$

Sendo I o iniciador, $R\bullet$ o radical formado e k_d a constante da taxa de dissociação do iniciador.

A reação representada pela equação 2.6 para um iniciador químico como o BPO pode ser exibida na Equação 2.7:



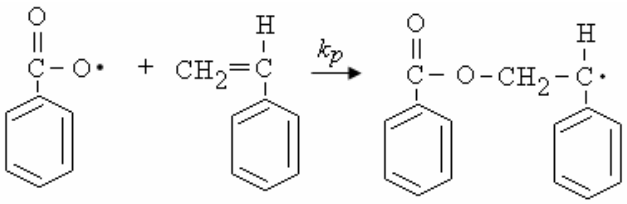
(2.7)

Esses radicais reagem com uma molécula de monômero cada, produzindo a primeira cadeia composta por uma molécula de monômero:

$$R\bullet + M \xrightarrow{k_i} R_1\bullet \qquad (2.8)$$

Sendo M o monômero, $R_1\bullet$ a primeira cadeia radicalar e k_i a constante da taxa de iniciação.

A Equação 2.9 representa a Equação 2.8 para uma reação entre um radical formado pela decomposição do iniciador (BPO) e um monômero estirênico.



(2.9)

A propagação consiste no crescimento das cadeias radicalares pela adição de novas moléculas de monômero. As sucessivas adições são representadas a seguir:

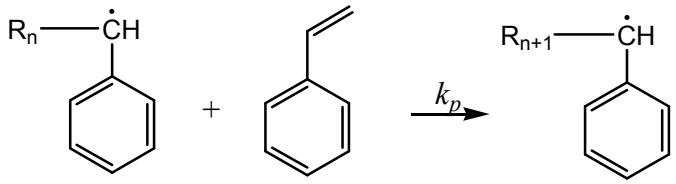
$$R_1 \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_2 \bullet \qquad (2.10)$$

$$R_2 \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_3 \bullet \qquad (2.11)$$

$$R_n \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1} \bullet \qquad (2.12)$$

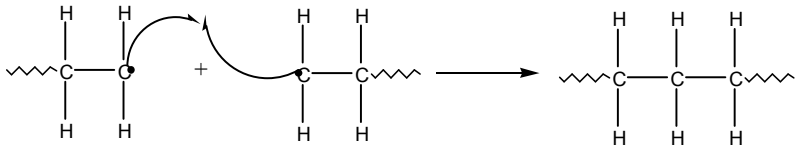
Sendo k_p a constante da taxa de propagação. Essa constante é aproximadamente igual para cadeias radicalares de diferentes comprimentos.

A Equação 2.13 expressa a etapa de propagação de um sistema de polimerização do estireno.



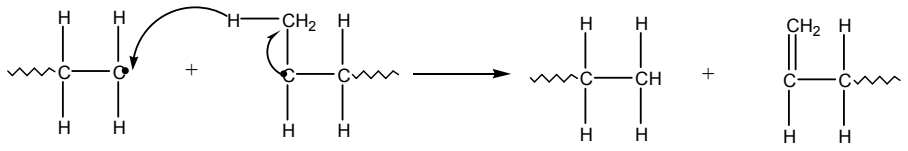
(2.13)

As cadeias crescem rapidamente até que dois radicais podem se encontrar e terminar o crescimento da cadeia, ocorrendo uma terminação bimolecular ou terminação por combinação:



(2.14)

As cadeias podem ainda terminar por desproporcionamento em que um hidrogênio é transferido de um radical para o centro radicalar de outro, resultando na formação de duas moléculas uma com uma dupla ligação a outra com uma ligação simples:



(2.15)

Esses dois processos de terminação podem ser representados em termos gerais:

$$R_n \bullet + R_m \bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m} \tag{2.16}$$

$$R_n \bullet + R_m \bullet \xrightarrow{k_{td}} P_n + P_m \tag{2.17}$$

Onde P_{n+m}, P_n e P_m são os polímeros mortos (significa que as cadeias cessam o crescimento), k_{tc} a constante da taxa de terminação por combinação e k_{td} a constante da taxa de terminação por desproporcionamento.

Assume-se que a constante da taxa de terminação é independente do tamanho do radical.

A constante da taxa de terminação global k_t é dada pela soma das constantes da taxa de terminação por desproporcionamento e por combinação:

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \tag{2.18}$$

Temperaturas mais elevadas favorecem a terminação por desproporcionamento, pois a liberação do átomo de hidrogênio é facilitada (Lona e Fernandes, 2002).

São feitas as seguintes hipóteses para a modelagem da cinética da FRP: i) as reações são elementares, ii) as reações são irreversíveis e iii) o estado estacionário pode ser aplicado para os radicais livres – pois a concentração destes no reator é muito pequena e seu tempo de vida é muito curto.

Nos próximos itens, será discorrida mais profundamente cada uma das principais etapas da cinética química da polimerização radicalar livre convencional. Além disso, será explanada outra etapa ainda não citada, que é a etapa de reações de transferência de cadeia.

2.5.2 - Iniciação

A etapa de iniciação pode sobrevir por radiação eletromagnética, iniciador químico e altas temperaturas (iniciação térmica). Na iniciação química, uma molécula de iniciador, por exemplo: peróxidos e azo compostos se decompõem em dois radicais livres que iniciam a reação com os monômeros. A iniciação térmica é obtida em altas temperaturas, sendo que os monômeros reagem entre si para formar radicais. Já na iniciação por radiação, o meio reacional é exposto às ondas UV ou raios gamas, que fornecem energia para um iniciador ou o monômero se excitarem e formarem radicais livres.

A etapa de iniciação é determinante na quantidade de moléculas de polímero formadas e no seu peso molecular médio. O balanço de massa do iniciador para um sistema em batelada é dado pela Equação 2.16:

$$\frac{-d[I]}{dt} = k_d[I] \qquad (2.19)$$

Integrando os dois membros da Equação 2.19, chega-se a expressão da concentração de iniciador, dada pela Equação 2.20:

$$[I] = [I]_0 \exp\left[-k_d.t\right] \quad (2.20)$$

Onde $[I]$ é a concentração de iniciador, $[I]_0$ a concentração inicial de iniciador.

A segunda reação da etapa de iniciação (Equação 2.8) é muito mais rápida que a primeira (Equação 2.6) e nela há a formação do primeiro radical. Como a primeira reação da etapa de iniciação é a mais lenta, ela é a etapa determinante, sendo dada pela Equação 2.21:

$$R_I = 2.f.k_d[I] \quad (2.21)$$

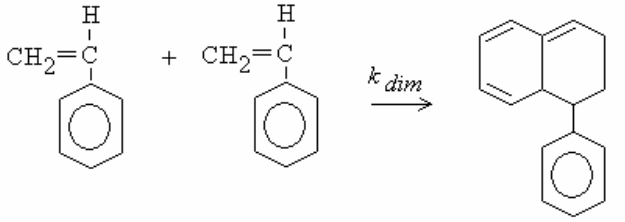
Sendo R_I taxa cinética de iniciação e f a eficiência do iniciador.

A molécula de iniciador ao se decompor, se transforma em dois radicais livres que antes de se difundirem separadamente pelo meio reacional podem ser aprisionados numa espécie de "gaiola" formada pelas moléculas ao seu redor. Dentro dessa "gaiola", os radicais podem se recombinar ou se decompor em radicais secundários e reagirem entre si, produzindo novas espécies estáveis que não são capazes de iniciar uma cadeia polimérica. Esse efeito é chamado de efeito "gaiola", ou efeito "cage" (Mesa, 2003).

Os radicais podem ser formados também pela iniciação térmica no caso, por exemplo, de uma polimerização que utiliza monômeros estirênicos obtida em temperaturas acima de 100 °C, em que há formação de radicais livres por meio de reações do monômero. A primeira etapa da iniciação térmica é a formação de dímero. Em seguida, o dímero reage com um monômero e produz dois radicais livres que reagem com outros monômeros e começam a propagar a cadeia As etapas de iniciação térmica são mostradas nas Equações 2.22 a 2.29:

A Equação 2.22 é chamada dimerização de Mayo, e a Equação 2.33 mostra essa reação de dimerização para dois monômeros de estireno.

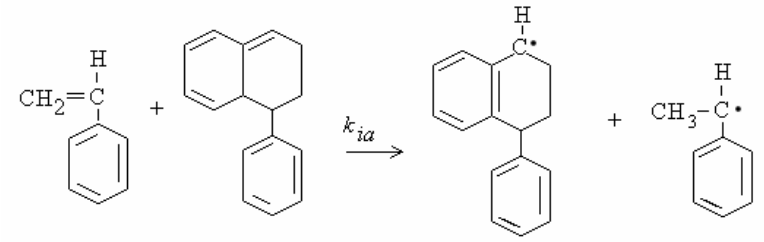
$$M + M \xrightarrow{k_{\text{dim}}} D \tag{2.22}$$



(2.23)

$$D + M \xrightarrow{k_{ia}} M\bullet + D\bullet \tag{2.24}$$

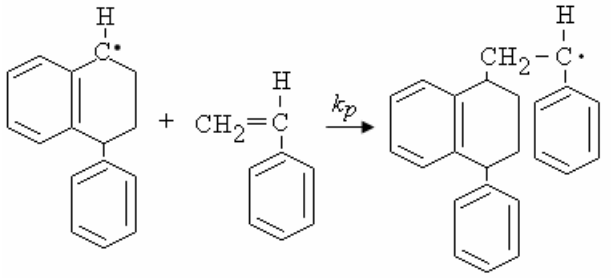
A Equação 2.25 é uma representação da Equação 2.24 para um dímero e um monômero estirênicos.



(2.25)

$$D\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1\bullet \tag{2.26}$$

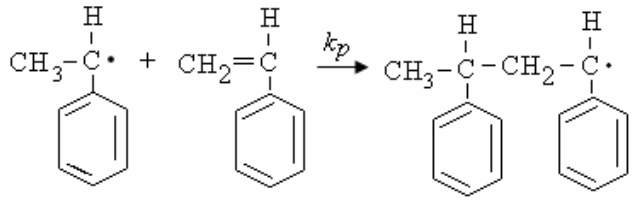
A Equação 2.27 é uma representação da Equação 2.26 para um radical dímerico e um monômero estirênicos.



(2.27)

$$M\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1\bullet \qquad (2.28)$$

A Equação 2.29 é uma representação da Equação 2.28 para um radical monomérico e um monômero estirênicos.



(2.29)

Onde $M\bullet$ é o radical monomérico, D é o dímero, $D\bullet$ radical dimérico, k_{dim} a constante da reação de dimerização e k_{ia} constante da iniciação térmica.

Deste modo, a forma global da reação de iniciação térmica é descrita pela Equação 2.30, segundo o modelo de Hui e Hamielec (1972):

$$3M \xrightarrow{k_{iglobal}} R_1\bullet \qquad (2.30)$$

Onde $k_{iglobal}$ é a constante da iniciação térmica global.

2.5.3 - Propagação

A taxa de propagação é proporcional à taxa de consumo de monômero e à taxa de produção de polímero, segundo é descrita pela Equação 2.31:

$$R_P = k_p[M][R\bullet] \tag{2.31}$$

Onde R_p é a taxa de polimerização.

Os radicais livres são gerados na iniciação e desaparecem na etapa de terminação. Como a taxa de propagação não altera a quantidade de radicais, o balanço dos radicais é dado pela equação 2.32:

$$\frac{d[R\bullet]}{dt} = R_I - R_t \tag{2.32}$$

Onde R_t é a taxa de terminação.

Se for assumida a condição de estado estacionário, ou seja, que não há acúmulo de radicais livres no sistema reacional, as taxas de iniciação e terminação são iguais. A taxa de terminação depende da concentração dos radicais livres, como mostra a Equação 2.33:

$$R_t = k_t[R\bullet]^2 \tag{2.33}$$

Igualando as Equações 2.21 e 2.33, chega-se e a Equação 2.34:

$$[R\bullet] = \left(\frac{2.f.k_d.[I]}{k_t} \right)^{1/2} \tag{2.34}$$

Substituindo a Equação 2.35 na 2.31, tem-se a Equação 2.35:

$$R_P = k_p.[M]\left(\frac{2.f.k_d.[I]}{k_t} \right)^{1/2} = k_p.[M]\left(\frac{2.f.k_d.[I]_0 \exp[-k_d.t]}{k_t} \right)^{1/2} \tag{2.35}$$

A Equação 2.35 mostra que a taxa de propagação depende das constantes de propagação, constante de terminação, constante de dissociação e da concentração de monômero.

Em uma modelagem matemática, a eficiência do iniciador *f* pode ser um parâmetro de ajuste e mostra qual a fração de iniciador que participará do crescimento das cadeias. Esse fator varia de 0 a 1 (Lona e Fernandes, 2002).

2.5.4 - Terminação

Como já foi descrito anteriormente, a taxa de terminação é dada pela Equação 2.33. A constante da taxa de terminação é altamente dependente do tamanho da cadeia do radical. Conforme se aumenta a conversão do monômero, a quantidade de moléculas grandes presentes no meio reacional é aumentada, tornando esse meio mais viscoso, e consequentemente reduz-se os espaços disponíveis à movimentação das cadeias, dificultando o encontro dos radicais para ocorrer a terminação. Assim, a taxa de terminação diminui sensivelmente. Ao se analisar a Equação 2.35, com a diminuição da taxa de terminação, o número de radicais livres aumentará entre 100 a 10000 vezes. Esse aumento no número de radicais livres aumentará o consumo de monômero e consequentemente a taxa de propagação também. Este é conhecido como autoaceleração, efeito gel, efeito Trommsdorf ou efeito Norrish-Smith. A taxa de propagação chega num máximo e devido a efeitos difusionais volta a diminuir, pois a taxa de propagação passa a ser controlada por efeitos difusionais caso a temperatura do sistema for menor que a

temperatura de transição vítrea do polímero. A principal característica do efeito gel é que R_P aumenta com o tempo ao invés de diminuir a medida que o monômero é consumido (Lona e Fernandes, 2002). Esses efeitos difusionais serão descritos mais detalhadamente no capítulo 3.

2.5.5 - Transferência de Cadeia para Moléculas Pequenas

As reações de transferência de cadeia são reações em que a cadeia radicalar em crescimento reage com uma molécula pequena (monômero, solvente, inibidor, agente de transferência de cadeia, retardador e impurezas), levando à "morte" dessa cadeia polimérica e à produção de um novo radical. Essas reações não interferem na taxa de polimerização ou no consumo de monômeros. Contudo, se o sistema reacional passar a ser controlado por difusão, essas reações de transferência de cadeia reduzem o tamanho dos radicais poliméricos e aumentam a taxa de terminação por combinação. As reações de transferência podem ser ilustradas pelas Equações 2.36 e 37:

$$R_r \bullet + J \xrightarrow{k_{fx}} P_r + J \bullet \qquad (2.36)$$

$$J \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1 \bullet \qquad (2.37)$$

Onde J pode ser: monômero, inibidor, solvente, retardador, impureza e agente de transferência de cadeia, e k_{fx} a constante da taxa de transferência de cadeia.

Quando k_p é praticamente zero, J é chamado de inibidor. Se for menor que a constante da taxa de propagação, J é chamado de retardador.

As reações de transferência de cadeia podem ocorrer também com cadeias de polímeros mortos ou polímeros inativos. Essas reações de transferência de cadeia para moléculas grandes são responsáveis pelas ramificações dos polímeros (Mesa, 2003).

2.6 - Polimerização Radicalar Livre Controlada

Na polimerização radicalar livre controlada (LFRP) estão presentes reações de ativação/desativação dos radicais em crescimento por meio da inclusão de um agente capturador. Desta forma, a captura dessas cadeias em crescimento por parte desse agente faz com que haja uma redução da concentração de radicais a tal ponto que a terminação por combinação e transferência de cadeia se tornam mínimas. As cadeias passam por um processo em que há uma alternância entre cadeias em crescimento e cadeias desativadas reversivelmente (dormentes). As cadeias, então, crescem de forma homogênea durante a reação, obtendo uma distribuição de pesos moleculares estreita.

Há diferentes mecanismos que utilizam diferentes agentes capturadores na LFRP, formando diferentes processos de polimerização radicalar controlada livre como: polimerização radicalar mediada por radical nitróxido (NMRP), polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP), polimerização via transferência degenerativa (DT) e polimerização por transferência de cadeia reversível de adição-fragmentação (RAFT). A diferença entre os processos de polimerização radicalar mediada por radicais nitróxidos (NMRP), polimerização radicalar de transferência de átomo de metal catalisado (ATRP) e polimerização de adição-fragmentação de cadeias reversível (RAFT) se deve ao mecanismo e à química do processo de equilíbrio entre as espécies dormentes e as espécies radicalares em crescimento (Matyjaszewski, 2000). Nos próximos tópicos, serão expostos esses diferentes mecanismos de polimerização radicalar livre controlada a título de ilustração, pois apenas a NMRP foi estudada nesse trabalho.

2.6.1 - Polimerização Radicalar Mediada por Radical Nitróxido

Na polimerização radicalar livre controlada (NMRP), ocorre a captura de um radical polimérico em crescimento por um radical nitróxido estável (agente capturador). Um dos agentes capturadores mais utilizados nessa polimerização é o radical nitróxido estável 2,2,6,6, -tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO), pois é um radical estável de baixo custo e fácil

disponibilidade comercial. Georges et al. (1993) foram os primeiros pesquisadores a estudar a NMRP com o agente TEMPO. A Figura 2.3 mostra a fórmula estrutural do TEMPO.

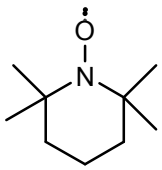


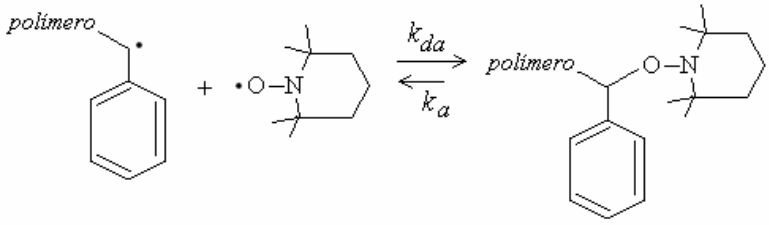
Figura 2.3: Estrutura química do TEMPO.

A reação de equilíbrio ativação/desativação promovida pelo agente capturador é representada pela Equação 2.38:

$$R\bullet + NO_x\bullet \underset{k_a}{\overset{k_{da}}{\longleftrightarrow}} RON_x \qquad (2.38)$$

Sendo $R\bullet$ o radical polimérico vivo, $NO_x\bullet$ o radical nitróxido, RON_x a espécie polimérica dormente, k_{da} constante da taxa de reação de desativação dos radicais e k_a a constante da taxa de reação de ativação da espécie dormente.

A reação de equilíbrio ativação/ desativação entre um radical polimérico estirênico e um radical nitróxido (TEMPO) pode ser expressa pela Equação 2.39:



(2.39)

Na reação de ativação/desativação o equilíbrio está deslocado mais para o lado da desativação, devido ao fato das cadeias dormentes serem mais estáveis, sendo mais difícil de transformarem em radicais livres. Isso se traduz nos valores das constantes da reação (k_{da} é

aproximadamente $1x10^8$ L/mol.s e k_a cerca de $1x10^{-3}$ L/mol.s, para polimerizações de estireno utilizando TEMPO) (Mesa, 2003).

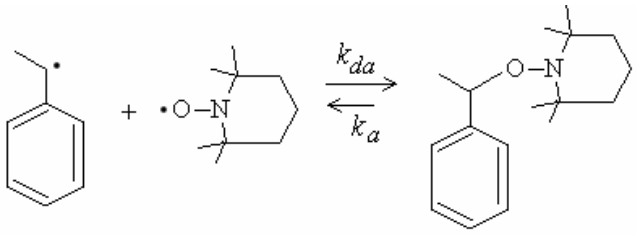
Essa reação descrita na Equação 2.38 é responsável pela terminação por combinação ser mínima sendo que a cadeia em crescimento é mantida ora como cadeia ativa em crescimento e ora como cadeia dormente. Quando ativa, são adicionados monômeros na cadeia e ela cresce para depois voltar para o estado dormente. Esse mecanismo de crescimento da cadeia faz com que as cadeias cresçam uniformemente. Contudo, esse crescimento uniforme que implica em uma distribuição de pesos moleculares estreita e uma polidipersidade próxima de uma unidade é à custa de um tempo de reação elevado, ou seja, uma taxa de reação baixa. Além disso, as reações se processam em temperaturas elevadas quando se utiliza o agente TEMPO.

A reação descrita na Equação 2.38 também é acompanhada de outras reações paralelas, como mostra a Equação 2.40:

$$M\bullet + NO_x\bullet \underset{k_a}{\overset{k_{da}}{\longleftrightarrow}} M_{ONx} \qquad (2.40)$$

Onde $M\bullet$ é o um radical monomérico e M_{ONx} alquoxiamina monomérica.

A reação entre um radical monomérico estirênico e o radical nitróxido (TEMPO) pode ser representada pela Equação 2.41:



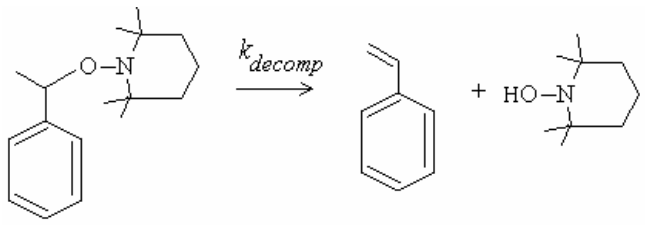
(2.41)

Há evidências de que o produto da reação descrito na Equação 2.40 participa de uma reação de decomposição (Greszta e Matyjaszewsky, 1996), como mostra a Equação 2.42:

$$M_{ONx} \xrightarrow{k_{decomp}} M + HON_x \qquad (2.42)$$

Onde HON_x é hidroxilamina.

A reação descrita na Equação 2.42 para uma alquoxiamina monomérica estireno-TEMPO pode ser descrita pela Equação 2.43:



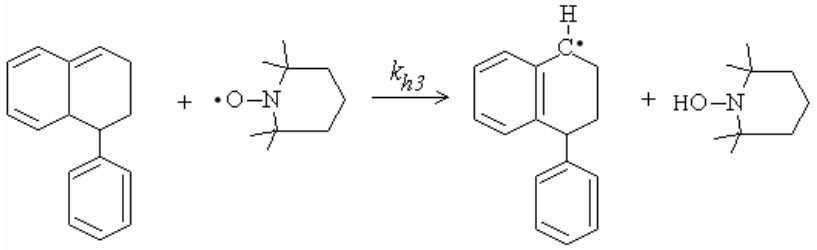
(2.43)

Há também a reação entre um dímero e o radical nitróxido, sugerido por Boutevin e Bertin (1999), como mostra a Equação 2.44:

$$D + NO_x \bullet \xrightarrow{k_{h3}} D\bullet + HON_x \qquad (2.44)$$

Onde $D\bullet$ é o radical dimérico.

A reação representada pela Equação 2.44 para um dímero estirênico e um radical nitróxido como o TEMPO pode ser expressa pela Equação 2.45:



(2.45)

Os radicais nitróxido são adicionados por dois processos: monomolecular e bimolecular (Bonilla et al., 2002). No processo bimolecular, a etapa de iniciação é obtida por meio de iniciadores químicos convencionais utilizados na polimerização radicalar livre convencional, adicionados ao monômero adicionados juntamente com um radical nitróxido. No processo monomolecular, um único composto (um éter nitróxido ou alcoxiamina) produz um radical iniciador e um radical reversível, que produz o caráter de polimerização controlada (Solomon et al., 1986). Nesse processo monomolecular, a iniciação é obtida pela cisão homolítica do iniciador (ou agente iniciador-controlador), também chamado de alcoxiamina (por exemplo, PS-TEMPO), que se decompõe em radicais nitróxido e radicais iniciais. Esse agente iniciador-controlador é obtido numa reação pré-polimérica em que são colocados iniciadores convencionais como, por exemplo, 2,2–azo-iso-butilonitrila (AIBN) ou peróxido de dibenzoíla (BPO) ao monômero e um radical nitróxido (TEMPO) que reagem entre 85-95 °C (Fukuda et al., 1996 a). A Figura 2.4 mostra as estruturas químicas do PS-TEMPO, AIBN e BPO.

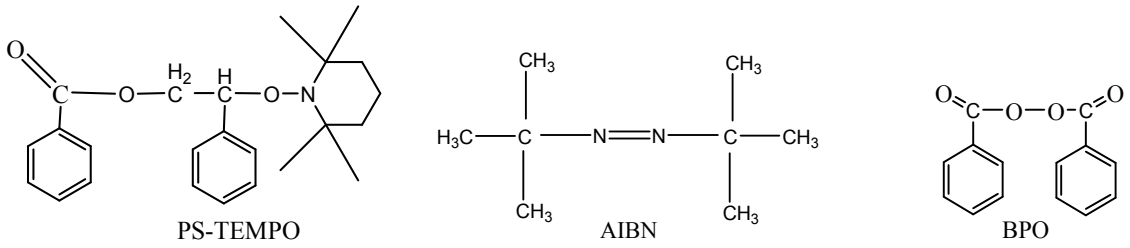


Figura 2.4: Fórmulas estruturais do PS-TEMPO, AIBN e BPO.

2.6.2 - Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo

A polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP) é também um processo de polimerização radicalar livre controlada em que o processo que regula o crescimento das cadeias é governado por uma reação de oxi-redução, envolvendo íons metálicos (por exemplo: Cu^{+1}, Ru^{2+}, Mo^{0}, Fe^{2+}) com um halogênio (Butté et al., 1999). O iniciador é reduzido por um metal (ou complexo metálico) de transição, que forma um radical inicial e um complexo metálico halogenado. Esse radical inicial ora está se propagando com a adição de monômeros na cadeia, ora captura um átomo de halogênio do complexo e forma um alquil-halogênio dormente. Essa espécie dormente é ativada pelo complexo metálico. A reação de ativação/desativação para ATRP é mostrada na Equação 2.46:

$$[R-Br]+[Me^{+1}] \underset{k_{da}}{\overset{k_a}{\longleftrightarrow}} [R\bullet]+[Br-Me^{2+}] \qquad (2.46)$$

Sendo $[R-Br]$ a concentração do iniciador halogenado (espécie alquil-halogênio dormente), $[Me^{+1}]$ a concentração do metal de transição, $[R\bullet]$ a concentração dos radicais poliméricos vivos, $[Br-Me^{2+}]$ a concentração do complexo metálico formado, k_a a constante da taxa de ativação e k_{da} a constante da taxa de desativação.

A ATRP pode ser utilizada para uma ampla faixa de polímeros uma vez que é uma polimerização viva, embora os melhores resultados sejam observados com estirênicos e metacrilatos e esta técnica na seja adequada para alguns monômeros de importância industrial como o acetato de vinila e metacrilamidas. A terminação por combinação é mínima, fornecendo uma distribuição de pesos moleculares estreita e uma polidispersidade próxima de uma unidade. É necessário que o composto ligante e o complexo metálico sejam solúveis na fase orgânica (monômero/polímero) e faz-se necessária a separação do complexo, pois o mesmo pode tornar a massa reacional com coloração escura. Esse processo de polimerização pode ser realizado em condições de temperatura ambiente (Mesa, 2003).

2.6.3 - Polimerização Radicalar por Transferência de Cadeia Reversível de Adição-Fragmentação

A polimerização radicalar por transferência de cadeia reversível de adição-fragmentação (RAFT) e a polimerização via transferência degenerativa (DT) são polimerizações em que uma reação de transferência reversível constitui o mecanismo de controle que produz a espécie dormente (Butté et al., 2001). Na RAFT, são usados compostos "dítio", que são compostos de enxofre diatômicos, conforme mostra a Figura 2.3. Esse composto é adicionado a um radical polimérico em uma reação reversível, formando um composto instável que se fragmenta reversivelmente num alquil-ditio dormente (espécie polimérica dormente) e um radical inicial. Esse radical inicial começa a se propagar até atingir certo tamanho ou reage com outra cadeia alquil-ditio dormente.

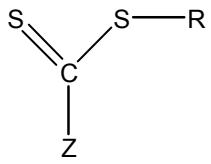


Figura 2.5: Estrutura da molécula de "dítio", onde R e Z podem ser substituintes alquilas.

Se a taxa de fragmentação é muito mais rápida que a taxa de adição, a reação RAFT pode ser representada pela reação de transferência do agente RAFT entre uma cadeia dormente e uma cadeia em crescimento, mostrada na Equação 2.47:

$$[R_r\bullet]+[R_S-X]\xleftrightarrow{k_{ex}}[R_r-X]+[R\bullet] \qquad (2.47)$$

Sendo $[R_r\bullet]$ a concentração de radicais poliméricos iniciais de tamanho r, $[R_S-X]$ a concentração do composto "dítio" de tamanho s, $[R_r-X]$ a concentração de alquil-ditio dormente, $[R\bullet]$ a concentração de radical polimérico produzido pela reação de transferência e k_{ex} a constante da reação de transferência de cadeia para o processo RAFT.

Nessa polimerização por se tratar de uma polimerização controlada/viva, a terminação por combinação é mínima e a reação de transferência não afeta a quantidade de radicais por partículas o que propicia altas produtividades. A polimerização abrange muitos tipos de monômeros, mas os compostos “ditios” são tóxicos e apresentam odor intenso e devem ser separados em processos posteriores (Mesa, 2003).

CAPÍTULO 3 - TEORIA DO VOLUME LIVRE E EFEITOS DIFUSIONAIS

Esse capítulo tem como objetivo detalhar na teoria de volume livre que é base de algumas correlações que modelam os efeitos difusionais na FRP. Há diferentes propostas para essa mesma teoria que podem proporcionar o desenvolvimento de novas correlações baseadas nessa teoria, ou mesmo modificar as já existentes a fim de se obter predições mais próximas da realidade. Também, são relatados os principais efeitos difusionais existentes em FRP.

3.1 - Volume Livre

Há uma mudança no comportamento mecânico do polímero que é chamada de transição vítrea, e quando monitorada pela variação de temperatura, ela ocorre numa temperatura chamada temperatura de transição vítrea (T_g). Abaixo da desta o material é duro e rígido com coeficiente de expansão térmica igual à aproximadamente metade do líquido, nessa situação o polímero está num estado chamado de vítreo, devido à similaridade com as propriedades do vidro. No que diz respeito às propriedades mecânicas, o estado vítreo é próximo do comportamento de um sólido cristalino. O polímero pode atingir o estado vítreo caso seja cristalizável ou não. Em termos moleculares, contudo, o estado vítreo é bem próximo de líquidos (Hiemenz, 1984).

O volume de polímero varia linearmente com a temperatura e na T_g há uma mudança na inclinação do coeficiente de expansão térmica (α), como pode ser visto na Figura 3.1.

A T_g envolve o conceito de volume livre. Há dois modos em que o volume ocupado por uma amostra pode influenciar a energia livre de Gibbs - G no sistema. Uma delas envolve a distância média de separação entre as moléculas e a influência de G nas interações energéticas intermoleculares. O segundo efeito sob G aparece da contribuição de volume livre. O número de vazios influencia G através das considerações de entropia. Cada um desses efeitos de volume varia diferentemente com a temperatura e cada um se comporta diferentemente em lados opostos da T_g, ou seja, abaixo da T_g apresentam um comportamento e outro acima da T_g (Hiemenz, 1984).

Segundo essa idéia, o volume observado de uma amostra é a soma dos volumes ocupados pelas moléculas – subscrito zero (também chamados de volumes específicos intrínsecos) e do volume livre – subscrito *f*, sendo cada um desses volumes função da temperatura, como mostra Equação 3.1:

$$V(T) = V_0(T) + V_f(T) \tag{3.1}$$

A variação do volume ocupado com a temperatura aparece com a mudança na amplitude das vibrações moleculares com a mudança da temperatura *T*. O volume livre pode ser visto como um campo livre de ação que as moléculas requerem para ocorrer o movimento de rotação e a translação das moléculas. Esse modo de movimento aumenta com o aumento da temperatura, então esse volume associado é esperado que se eleve com o aumento da temperatura. Com a diminuição da temperatura pode ser visualizado um ponto em que o volume V_f decresce num valor crítico onde os movimentos de translação e rotação são quase que mobilizados. Identifica-se a T_g como uma temperatura em que V_f atinge esse valor crítico. Assume-se que abaixo da T_g o valor de V_f é constante, mesmo com o decréscimo da temperatura. Esta suposição não impõe nenhuma restrição no comportamento de V_0 abaixo da T_g. Com base nisso, pode-se definir as seguintes expressões para o volume da amostra (Hiemenz, 1984):

1. Abaixo da T_g

$$V(T < T_g) = V_0(T = 0) + V_f(T = 0) + \left(\frac{dV_0}{dT}\right)_g T \tag{3.2}$$

2. Na T_g

$$V(T = T_g) = V_0(T = 0) + V_f(T = 0) + \left(\frac{dV_0}{dT}\right)_g T_g \tag{3.3}$$

3. Acima da T_g

$$V(T > T_g) = V(T_g) + \left(\frac{d(V_0 - V_f)}{dT} \right)_l (T - T_g) \qquad (3.4)$$

Os subscritos *g* e *l* nas variações dos coeficientes de volume com *T* indicam que estes são determinados pelos estados vítreo ("glass") e líquido, respectivamente. A Figura 3.1 mostra esses comportamentos descritos.

A linha tracejada representa a variação de V_0, e a linha contínua, o volume total. O volume V_0 não passa por uma mudança significativa em T_g com a variação da temperatura, mas continua com inclinação $\left(dV_0 / dT \right)_g$ depois da T_g. A qualquer temperatura, a diferença entre as duas linhas fornece o volume livre. A ilustração sombreada mostra como o volume livre se afunila com a diminuição da temperatura a um valor pequeno em T_g.

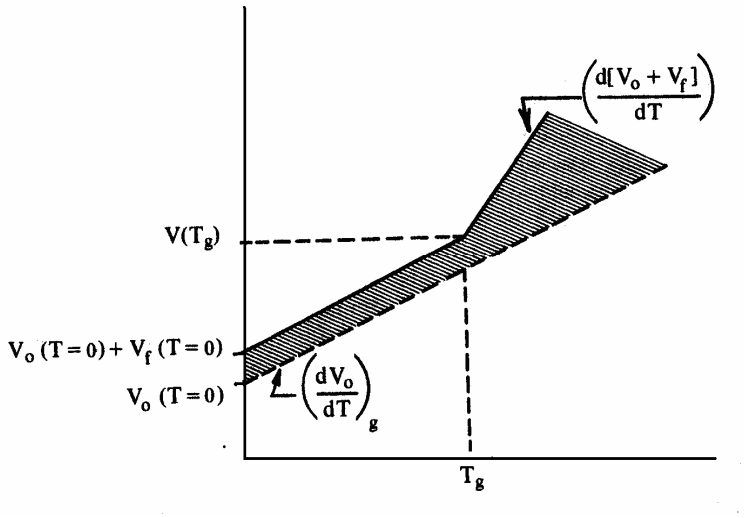


Figura 3.1: Representação gráfica da variação da temperatura do volume total - linha contínua e do volume ocupado - linha pontilhada (Hiemenz, 1984).

O coeficiente de expansão de um líquido no estado vítreo é dado pela Equação 3.5:

$$\alpha_l = \frac{1}{V_g}\left(\frac{d(V_0 - V_f)}{dT}\right)_l \quad e \quad \alpha_g = \frac{1}{V_g}\left(\frac{dV_0}{dT}\right)_g \tag{3.5}$$

A Figura 3.1 é uma representação de um estado de equilíbrio do volume que leva certo tempo para ser atingido (Hiemenz, 1984).

Para um sistema de polimerização, o polímero poderá se movimentar se o volume livre do sistema for maior do que de um volume livre crítico do polímero. No cálculo do volume livre, leva-se em conta a contribuição individual de cada componente, segundo mostra a equação de Bueche (1962) descrita a seguir:

$$V_f = \sum_{i=1}^{N}\left[0.025 + \alpha_{li}\left(T - T_{gi}\right)\frac{V_i}{V_t}\right] \tag{3.6}$$

Onde *i* pode ser o monômero, polímero, solvente e outros. V_f é o volume livre da mistura, α_{li} o coeficiente de expansão térmica do componente *i* líquido, V_i/V_t é a fração volumétrica do componente i na mistura.

À medida que o polímero é formado, as cadeias poliméricas se tornam maiores reduzindo a mobilidade dessas cadeias e conseqüentemente o volume livre do sistema é reduzido. Pode-se notar um aumento da viscosidade do sistema polimérico e uma expressão conhecida como equação Dolittle, descreve a viscosidade η como uma função do volume livre para baixos pesos moleculares:

$$\eta = A\exp\left(\frac{B(V - V_f)}{V_f}\right) \tag{3.7}$$

Onde *A* e *B* são constantes empíricas, *V* o volume do sistema e V_f o volume livre.

Se nessa equação tanto o V_0 quanto V_f forem expressos por molécula, o expoente dessa equação mede o volume de uma moléula (V_0) relativo ao volume de um buraco (V_f). Quando a molécula é grande comparado com os espaços vazios, a viscosidade é alta e quando a molécula é pequena comparada com o vazio, a viscosidade é baixa. Este é o significado físico da Equação 3.7, sem esquecer que sua origem é empírica.

O que foi descrito anteriormente é uma idéia inicial sobre volume livre e baseado nesses princípios, foram desenvolvidas diversas teorias de volume livre para descrever o processo difusivo num sistema polímero-solvente (Vrentas e Duda, 1977 a, b; Fujita 1961 e Bueche, 1962) que serviram de base para o desenvolvimento de correlações para descrever os efeitos difusionais em polimerização radicalar livre convencional. As bases teóricas dessas teorias são diferentes, mas elas conduzem a resultados muito parecidos, mas não idênticos. Vrentas e Duda (1977 a) dizem que sua teoria é mais geral e a teoria de Fujita é um caso particular da sua. A principal característica entre essas três teorias num contexto de polimerização são os diferentes significados físicos atribuídos pelos autores para os parâmetros exponenciais, que são chamados de fator de sobreposição, parâmetro livre que leva em conta a modalidade de movimento dos segmentos ou um parâmetro relacionado ao valor do volume crítico (Vivaldo-Lima et al., 1994).

A teoria de Vrentas e Duda é mais elegante e mais geral e será descrita brevemente a seguir na próxima seção.

3.2 - Teoria de Volume Livre para Difusão de Vrentas e Duda

O modelo de Vrentas e Duda (1977 a, b) relaciona o coeficiente de difusão mútuo polímero-solvente com volume livre, composição e temperatura. Nesse modelo são calculados os volumes específicos dos componentes do sistema polimérico, e equações são apresentadas para se determinar os coeficientes de difusão de polímero e solvente. Condições são mostradas, das quais o coeficiente de difusão mútuo pode ser deduzido somente das considerações de volume livre. Esse modelo contém 13 parâmetros, sendo que podem ser obtidos sem dados experimentais de coeficiente mútuo, há na literatura diferentes metodologias à obtenção desses parâmetros.

A teoria do volume livre é um modelo de transporte molecular simplificado, contudo segundo Vrentas e Duda (1977 a, b) há grandes indícios de que essa teoria pode ser muito útil na predição e correlações de viscosidade e os próprios coeficientes de difusão de solvente e polímero. O comportamento da difusão de um sistema polimérico/solvente pode ser descrito pela mecânica estatística.

Segundo o modelo de difusão de Vrentas e Duda (1977 a, b) o volume de um líquido pode ser descrito pela soma do volume ocupado por suas moléculas (os volumes específicos intrínsecos dos componentes líquidos) e os espaços vazios entre essas moléculas. Com o aumento da temperatura a partir de 0 K, um aumento no volume é percebido parcialmente pelas expansões homogêneas do material devido à amplitude crescente das vibrações não harmônicas com temperatura e em parte pela formação de buracos ou vazios que são distribuídos descontinuamente ao longo do material em qualquer instante. Segundo a teoria de Cohen e Turnbull (1959), o volume livre (espaços vazios) é formado pelo volume livre intersticial $\hat{V}_{FI}$ (assume-se que a energia para redistribuição do volume livre intersticial é tão grande de forma que o volume livre intersticial deve ser distribuído uniformemente entre as espécies, e não avaliado para transporte molecular) e através dos buracos específicos de volume livre $\hat{V}_{FH}$ (que se redistribui continuamente por flutuações térmicas, e é o avaliado para transporte molecular).

O processo de difusão molecular é dado pela probabilidade de ocorrer dois eventos simultâneos: uma flutuação na densidade local que produzirá um buraco suficientemente grande para que a molécula possa pular em outra posição adjacente e as moléculas obterem energia suficiente para superar as forças atrativas entre elas de modo que possam pular para esse buraco vazio. Vrentas e Duda deduziram a seguinte expressão para o coeficiente de difusão polímero/solvente, mostrada na equação 3.8:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)(1-\phi_s^2)(1-2\chi_{sp}\phi_s)\exp\left[\frac{-(\omega_s \hat{V}_s^* + \omega_p \xi \hat{V}_p^*)}{\omega_s\left(\frac{K_{ss}}{\gamma}\right)\left(K_{ps} - T_{gs} + T\right) + \omega_p\left(\frac{K_{sp}}{\gamma}\right)\left(K_{pp} - T_{gp} + T\right)}\right] \qquad (3.8)$$

Os índices *s* e *p* se referem ao solvente e polímero, respectivamente. Onde *T* é a temperatura, *R* a constante dos gases, $\hat{V}_i^*$ o volume livre de buracos crítico específico do componente *i* requerido para um salto, ω_i a fração mássica do componente *i*, T_{gi} a temperatura de transição vítrea do componente *i*, ϕ_s a fração volumétrica do solvente, e χ_{sp} o parâmetro de interação de Flory-Huggins polímero solvente. D_0 é um fator pré-exponecial constante, *E* é a energia por mol necessária para uma molécula vencer as forças atrativas, e γ é um fator de sobreposição que é introduzido, pois o volume livre é avaliado para mais de uma molécula. K_{ss} e K_{ps} são os parâmetros de volume livre para o solvente, K_{sp} e K_{pp} são parâmetros para o polímero, ξ é a razão do volume molar da unidade de salto do solvente e da unidade do polímero.

Esse modelo está sujeito às seguintes considerações: i) o coeficiente de difusão mútuo está relacionado teoricamente aos coeficientes de difusão do traçador (coeficiente de difusão de uma espécie marcada na solução polimérica), do solvente e do polímero; ii) a contribuição do coeficiente de difusão de uma espécie marcada pelo polímero ao coeficiente de difusão mútuo é negligenciável; iii) todo coeficiente de expansão térmica necessário para calcular os vários volumes requeridos pela teoria são aproximados por valores médios sobre o intervalo de temperatura considerado; iv) admite-se a aditividade entre as somas dos volumes específicos intrínsicos efetivamente ocupados por moléculas de solvente e de polímero e os volumes livres intersticiais específicos; v) o volume específico intrísico do polímero e do solvente são considerados independentes da concentração, tanto que a influência da mudança do volume da mistura no volume livre do sistema é desprezível e vi) o potencial químico do solvente na mistura é obtido pela equação de Flory-Huggins, onde o parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ_{sp}) é considerado constante, independente da temperatura e concentração (Reis et al., 2000).

Segundo Vrentas e Duda (1977 a, b) a teoria de volume livre deve ser considerada correlativa e não preditiva, pois não se sabe se a fração do volume livre no líquido é capaz de redistribuir-se aleatoriamente. Para temperaturas muito acima da T_g essa teoria é falha. Perto da transição vítrea, o volume livre específico de buraco é frequentemente pequeno, e o transporte é dominado por efeitos do volume livre. Com o aumento da temperatura, os buracos específicos de volume livre aumentam significativamente, e a energia para superar as forças atrativas assume um papel significativo. A teoria de Vrentas e Duda (1977 a, b) não é válida para baixas concentrações de polímero onde não há interpenetração do domínio do polímero. Para soluções diluídas, o raio do polímero é em geral diferente e há interações hidrodinâmicas significativas

entre os segmentos de cadeia. Com o aumento da concentração as interações hidrodinâmicas são suprimidas devido à presença de segmentos de outras moléculas. Essa teoria de volume livre é válida somente quando houver um contanto significativo de polímero-polímero.

Reis et al. (2001) avaliaram que o modelo de Vrentas e Duda é capaz de representar qualitativamente a predição dos coeficientes de difusão mútua em elevadas concentrações de polímero, porém utilizando-se um ajuste dos parâmetros melhora-se o desempenho do modelo. Isso mostra que essa teoria possui suas limitações devido às suas considerações ou talvez a algum erro no modelo, ou ainda os dois juntos.

A teoria de Vrentas e Duda descrevem modelos de predição de coeficientes de difusão utilizando bases da teoria de volume livre. Essa teoria de Vrentas e Duda está sob as condições que pode ser aplicada, mesmo que de uma forma correlativa como base teórica em correlações que avaliam os efeitos difusionais na polimerização radicalar livre convencional.

3.3 - Efeitos Difusionais

Nas seções a seguir serão explanados os efeitos difusionais que podem afetar as constantes das taxas de terminação e propagação, além do efeito "gaiola" que afeta a etapa de iniciação.

3.3.1 Terminação Controlada pela Difusão

Há duas etapas que os radicais devem percorrer antes que eles se combinem e reajam, finalizando o crescimento da cadeia. Na primeira etapa, os dois radicais devem se difundir um para perto do outro e depois eles devem alinhar seus centros ativos para que a reação possa ocorrer. A primeira etapa é denominada de difusão translacional e a segunda etapa é denominada difusão segmental. Quando a concentração de polímero é pequena, as cadeias de radicais se movem facilmente pelo meio reacional e o processo de terminação é controlado pela difusão segmental. Pode-se então dizer que existe um controle químico da reação. À medida que a

concentração de polímero aumenta, as cadeias de radicais terão uma maior dificuldade de se movimentar por entre as outras cadeias de polímero para encontrar uma outra cadeia de radical para que a reação possa ocorrer, nessa etapa a difusão translacional passa a controlar o processo de terminação. Dessa maneira, o encontro e conseqüentemente a terminação de radicais se torna mais difícil e a constante da taxa de terminação diminui (Lona e Fernandes, 2002).

A conversão na qual a terminação se torna controlada pela difusão depende do peso molecular dos radicais e do peso molecular médio acumulado do polímero. Como mostrado anteriormente, a taxa de terminação diminui devido ao aumento da conversão.

A dependência do termo da difusão é considerada ocorrer num processo em série com a reação química ou num processo paralelo. Correlações utilizadas em polimerização radicalar livre convencional desenvolvidas por Marten- Hamielec (1979 e 1982) e Vivaldo-Lima et al. (1994) denominam como um processo em série, já Chiu et al. (1983) e Achilias e Kiparissides (1988 e 1992) como um processo em paralelo. Contudo, esses dois processos são em série. A variação na constante da taxa de terminação pelo modelo Vivaldo-Lima et al. (1994) pode ser representada pela Equação 3.9, e pelo modelo de Chiu et al. (1983) e Achilias e Kiparissides (1988 e 1992) pela Equação 3.10:

$$k_t = k_{t0} . g_t \tag{3.9}$$

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t0}} + \frac{1}{k_{t,difusivo}} \tag{3.10}$$

Onde k_t é a constante global da taxa de terminação, k_{t0} é a constante da taxa de terminação química e g_t e $k_{t,difusivo}$ são os termos que levam em conta o processo difusivo na terminação nos dois modelos.

O termo da g_t da Equação 3.9 pode ser expresso pela Equação 3.11, segundo o modelo de Vivaldo-Lima et al. (1994).

$$g_t = \sqrt{\left(\frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w}\right)^x} \exp\left[-A\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}}\right)\right] \qquad (3.11)$$

Onde A é o fator de sobreposição, V_f a fração de volume livre e V_{f0} a fração de volume livre incial, $\overline{M}_n$ o peso molecular médio numérico, $\overline{M}_w$ o peso molecular médio mássico e x a conversão.

Esse processo de terminação controlado pela difusão é descrito no trabalho de Mahabadi e O'Driscoll (1977) por três etapas. Essas etapas e as suas discussões são descritas a seguir por Odian (1991):

1. Difusão translacional de dois radicais se propagando até eles se aproximarem um do outro:

$$M_n\bullet + M_m\bullet \underset{k2}{\overset{k1}{\longleftrightarrow}} \left[M_m\bullet - - - \bullet M_n\right] \qquad (3.12)$$

2. Rearranjo das duas cadeias até que as duas extremidades dos radicais estejam suficientemente próximas para a reação química, que ocorre por difusão segmental das cadeias:

$$\left[M_m\bullet - - - \bullet M_n\right] \underset{k4}{\overset{k3}{\longleftrightarrow}} \left[M_n\bullet / M_m\bullet\right] \qquad (3.13)$$

3. Reação química dos dois radicais:

$$[M_n\bullet / M_m\bullet] \xleftrightarrow{kc} \textit{polímero morto} \qquad (3.14)$$

Considerações teóricas indicam que k_c, seria muito alto, cerca de 8 x 10^9 L/mol.s, em baixas viscosidades médias para reações entre dois radicais. As constantes das taxas determinadas experimentalmente apresentam valores inferiores em até mais de duas ordens de grandeza. Assim, a difusão é a taxa determinante do processo de terminação, para $k_c >> k_4$, tem-se:

$$R_t = \frac{k_1 k_3 [M\bullet]^2}{k_2 + k_3} \qquad (3.15)$$

Assumindo o estado estacionário nas concentrações das duas espécies da Equação 3.13, surgem dois limites de terminação: Para o caso em que a difusão translacional é pequena, ou seja, $k_3 >> k_2$, tem-se:

$$R_t = k_1 [M\bullet]^2 \qquad (3.16)$$

Para o caso em que a difusão segmental é pequena, ou seja, $k_2 >> k_3$, tem-se:

$$R_t = \frac{k_1 k_3 [M\bullet]^2}{k_2} \qquad (3.17)$$

Assim, as taxas de terminação k_t correspondem a k_1 e $k_1 k_3/k_2$, respectivamente. Estudos mostram que a difusão translacional e segmental são afetadas diferentemente pela conversão (Dionísio e O'Driscoll, 1980). Quando se aumenta a conversão da polimerização, a concentração do monômero é empobrecida devido ao aumento da concentração de polímeros. E também, os tamanhos dos radicais enovelados em propagação se tornam menores. Desta forma, ocorre um

aumento efetivo do gradiente de concentração desses radicais através do enovelamento das cadeias, e a difusão segmental dos radicais enovelados se encontrarem para ocorrer a terminação é maior. Simultaneamente, o aumento da concentração de polímero diminui a difusão translacional, pois o sistema se torna mais viscoso, e a altas concentrações, os radicais de polímero se tornam mais aglomerados e entrelaçados uns com os outros. O entrelaçamento entre as cadeias conduz a um aumento mais rápido da difusão translacional relativo ao decréscimo com o aumento da viscosidade. A Figura 3.2 mostra o efeito da conversão sob a taxa de polimerização.

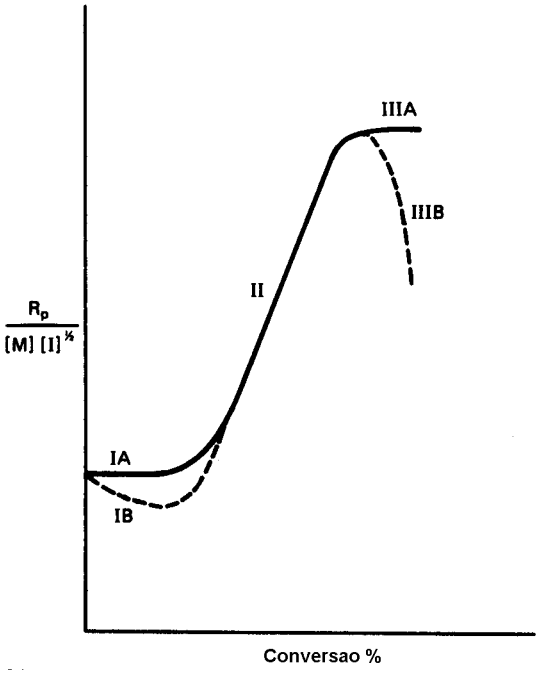


Figura 3.2: Efeito da conversão na taxa de polimerização (Odian, 1991).

A etapa IA corresponde à situação observada para muitos monômeros em que o aumento da difusão segmental é aparentemente contrabalanceado pelo decréscimo da difusão translacional, ou seja, k_t é aproximadamente constante. Quando um aumento inicial da difusão segmental é maior que o decréscimo da difusão translacional, k_t aumenta juntamente com a taxa de polimerização (Etapa IB). Essa etapa foi observada em muitas polimerizações radicalar livre convencional (estireno e metacrilato de metila) segundo Abuin et al. (1978). Num determinado ponto, a difusão translacional diminui mais rapidamente que o aumento da difusão segmental e uma rápida autoaceleração ocorre – etapa II – efeito gel. Como a polimerização prossegue, a

viscosidade do sistema aumenta com entrelaçamento das cadeias (Lachinov et al., 1979) e a terminação se torna cada vez mais lenta. Contudo a propagação é também afetada, entretanto o efeito sob essa é muito menor se k_p for menor que k_t por um fator de 10^4- 10^5. A terminação envolve a reação de radicais poliméricos longos enquanto que a propagação envolve a reação de radicais menores e monômeros que são moléculas pequenas. Assim, o valor de $k_p/k_t^{1/2}$ aumenta e a taxa de propagação também, com o aumento da conversão. Outra conseqüência é o aumento do peso molecular médio com a conversão. Há um aumento do tempo de vida dos radicais com o aumento da conversão.

Em altas conversões, k_p se torna suficientemente afetada, sendo que $R_p/[M][I]^{1/2}$ atinge o nível mais alto (Etapa IIIA) ou atinge esse valor e começa a decair (Etapa IIIB). A etapa IIIB é mais comum do que a etapa IIIA. Um decréscimo da taxa durante a Etapa IIIB, se refere ao efeito vítreo, que pode ser extremamente pronunciado dependendo da temperatura da reação. A temperatura de transição vítrea aumenta com o aumento da conversão. A polimerização pode parar apreciavelmente para pequenas ou altas conversões, dependendo da temperatura de reação (Fris e Hamielec, 1976).

3.4.2 Propagação Controlada pela Difusão

Como descrito anteriormente, com o aumento da conversão, o volume livre disponível fica cada vez menor e as moléculas de monômeros sentem mais dificuldade para encontrar os radicais, sendo que a reação se torna controlada pela difusão, reduzindo a taxa de propagação. Isso ocorre quando o volume livre do sistema é menor do que o volume livre crítico de propagação ($V_{fcrit,p}$) e a temperatura do sistema se torna menor que a T_g (Lona e Fernandes, 2002). A variação da constante da taxa de propagação pode ser expressa de maneira análoga à taxa de terminação, descrita anteriormente por duas formas representadas pela Equação 3.18 e 3.19:

$$k_p = k_{p0}.g_p \qquad (3.18)$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p0}} + \frac{1}{k_{p,difusivo}} \tag{3.19}$$

Onde k_p é a constante global da taxa de terminação, k_{p0} a constante da taxa de terminação química, g_p e $k_{p,difusivo}$ são os termos que levam em conta o processo difusivo na propagação.

O termo da g_p da Equação 3.18 pode ser expresso pela Equação 3.20, segundo o modelo de Vivaldo-Lima et al. (1994).

$$g_p = \exp\left[-B\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \tag{3.20}$$

Onde B é o fator de sobreposição, V_f a fração de volume livre e V_{f0} a fração de volume livre incial.

3.4.3 Efeito "Cage" ou Gaiola

O efeito "cage" ou gaiola ocorre quando o iniciador se decompõe e fica preso em uma pequena "gaiola", formada pelo solvente ou pelo polímero. Essa "gaiola" é definida como a região ao redor de um radical na qual a reação de recombinação pode ocorrer se outro radical for encontrado. A combinação entre esses diferentes radicais forma espécies inativas, que não são capazes de formar radicais poliméricos e propagar. Somente alguns radicais são capazes de iniciar uma cadeia ativa e atacar um monômero. Os radicais capazes de iniciar uma cadeia devem escapar da recombinação dentro da "gaiola", e uma vez fora dessa "gaiola", devem iniciar uma cadeia e propagá-la. Esse efeito é expresso matematicamente pela eficiência do iniciador – f, definida como a fração de radicais produzida pela decomposição do iniciador, sendo essa menor que uma unidade. Isso se deve a recombinação desses radicais que formam compostos que não se decompõem em outros radicais que possam ser responsáveis pela reação de ativação e terminação de uma cadeia polimérica. Também, na etapa de iniciação em que ocorre a

decomposição do iniciador *I* em dois radicais, esses radicais podem se recomporem e formarem novamente *I* que pode se decompor novamente num outro momento. Esse fenômeno de recombinação não conduz a diminuição da eficiência (Kurdikar e Peppas, 1994).

Muitos modelos levam em conta a mudança na eficiência do iniciador, mas ainda tratam *f* como um parâmetro de ajuste ou o expressam por uma correlação empírica. Mas, a eficiência do iniciador pode não ser constante através de todo o curso da polimerização. Isso pode ocorrer devido ao aumento da viscosidade, que dificulta a movimentação dos radicais de um lugar para outro, o que facilita a reação de recombinação dos radicais e a eficiência se reduz até atingir um valor nulo (Kurdikar e Peppas, 1994). Este comportamento foi observado por Russel et al. (1988), Shen et al. (1991) e Zhu et al. (1990) em polimerização radicalar livre convencional. Mesmo assim, muitos modelos propostos (Marten e Hamielec (1979), Christopher et al. (1991) e outros) consideram *f* constante durante toda a polimerização em massa.

Fazendo-se uma analogia com os efeitos gel e vítreo, o efeito gaiola pode ser expresso pela Equação 3.19:

$$f = f_0 g_f \tag{3.19}$$

Onde *f* é a eficiência do iniciador, f_0 é a eficiência inicial do iniciador e g_f é o termo que leva em consideração o efeito difusional.

Segundo o modelo de Vivaldo-Lima et al. (1994), o termo g_f é obtido de forma análoga aos termos que levam em conta o efeito gel e vítreo e pode ser expresso por uma correlação semi-empírica, expressa pela Equação 3.20:

$$g_f = \exp\left[-D\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}}\right)\right] \tag{3.20}$$

CAPÍTULO 4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, são apresentados estudos que tratam sobre os seguintes assuntos: i) reações controladas e reações entre controlador e iniciador, ii) efeitos difusionais em polimerização radicalar livre convencional e controlada e iii) parâmetros cinéticos.

Georges et al. (1993) foram os primeiros a estudar NMRP com o agente TEMPO, representando a reação reversível de captura das cadeias em propagação pelos radicais nitróxido conforme Equação 4.1:

$$[R\bullet] + [TEMPO] \xleftrightarrow{K_{eq}} [R - TEMPO] \qquad (4.1)$$

Onde [$R^{\bullet}$] representa a concentração da cadeia em propagação (ativa) e [*R-TEMPO*] a concentração da cadeia capturada (ou dormente).

A reação expressa na Equação 4.1 possui dois efeitos principais: o primeiro reduz a concentração de cadeias ativas, assim torna a terminação bimolecular quase desprezível. Este fenômeno tem o inconveniente de aumentar o tempo total da reação, comparado com a polimerização clássica radicalar. O segundo efeito é que toda cadeia cresce através de uma série de períodos regulares alternados de cadeias ativas e dormentes; durante o período ativo, a cadeia tem a possibilidade de adicionar somente um número limitado de unidades monoméricas (de um a cem, por exemplo) antes de ser capturada novamente. Como resultado, todas as cadeias nascem numa mesma taxa média, levando a uma notável uniformidade nos tamanhos das cadeias.

Faliks et al. (2001) aplicam uma metodologia de otimização de um reator com o objetivo de diminuir o tempo de reação, mantendo-se o índice de polidispersidade baixo na polimerização via radical livre controlada. Uma ilustração utilizando perfis da polimerização via radical livre controlada mediada por radical nitróxido num reator pistonado foi efetuada. Os resultados de simulação do reator mostraram que um fluxo distribuído de radical nitróxido ao longo do comprimento do reator pode reduzir o tempo de reação significativamente para uma dada

conversão. A redução do tempo de residência aumenta moderadamente a polidispersidade. As simulações mostraram que, sem a otimização, a uma conversão de 80 %, depois de 70 horas, obtiveram-se polidispersidade de 1,31. Com a otimização utilizando um fluxo de TEMPO, chega-se numa conversão de 90 % depois de 46 horas, com uma polidispersidade um pouco superior – 1,42.

Faliks et al. (2001) relatam que a metodologia desenvolvida para a otimização foi aplicada para mecanismos de reações complexas como o mecanismo da polimerização controlada do estireno para um reator pistonado ideal. Nesse modelo, há duas fontes de fluxo dentro do sistema (uma co-alimentação e um fluxo axial de massa). O modelo cinético de polimerização consiste nas etapas chaves de: iniciação, propagação, transferência de cadeia para o monômero e para o solvente, terminação por combinação e por desproporcionamento. Demonstraram que a taxa de propagação se torna constante a altas conversões, e devido ao efeito gel, a taxa de terminação não permanece constante, mas diminui devido ao aumento da viscosidade, que resulta do aumento do peso molecular da cadeia do polímero. O efeito gel foi incorporado dentro do mecanismo pela consideração da taxa efetiva da terminação, k_t como uma função da conversão de monômero. A modelagem utilizada para incorporar o efeito gel se realizou através de um ajuste matemático de dados experimentais para um polinômio. Além disso, é um ajuste de uma função descontínua em que para até certa conversão não é considerado o efeito gel. A eficiência da iniciação f foi considerada como 0,6. Foi assumido que a presença do radical livre estável (TEMPO) não afeta a taxa de reação de propagação e terminação. Os radicais nitróxidos têm mostrado promover a dissociação de iniciadores de peróxido (Moad et al., 1982), por isso foi utilizada uma quantidade inicial significativa de TEMPO no fluxo de entrada do reator. A razão molar entre TEMPO e BPO mostrou afetar tanto a taxa da reação como a polidispersidade. Uma larga quantidade de TEMPO no período de iniciação diminui a taxa de polimerização. Uma vez completada a iniciação, a concentração de TEMPO alcança um valor baixo e permanece quase que constante durante a polimerização. A conversão aumenta mais acentuadamente até 85 %, nas primeiras 30-35 horas. A simulação sem a otimização foi comparada com os dados experimentais de Georges et al. (1993), e segundo os autores obteve-se uma boa concordância, tanto para conversão quanto para polidispersidade. Contudo, pode-se observar nesse trabalho que o perfil de conversão não se ajusta perfeitamente e há somente quatro pontos experimentais na curva. Para os perfis de pesos moleculares médios e polidispersidade há uma melhor

concordância, mas também somente há quatro pontos experimentais para uma faixa ampla de tempo de reação (70 horas).

Butté et al. (1999) executaram a polimerização via radical livre controlada (PRC) do estireno seguindo dois procedimentos de reações diferentes: pela polimerização radicalar controlada mediada por radical nitróxido (NMRP) - TEMPO e pela polimerização de transferência de átomo do radical catalisada por metal (ATRP). As diferenças entre esses dois processos são relatadas como a troca entre os estados dormente e ativo das cadeias de polímeros. Um modelo matemático apropriado para assegurar ambos os processos é apresentado. A validação do modelo foi obtida pela comparação com dados experimentais obtidos tanto da literatura quanto de experimentos do autor. Estas comparações pretenderam cobrir as principais influências das condições de reação de polimerização do estireno causadas no comportamento da PRC. O principal objetivo desse trabalho foi fornecer um passo inicial para o desenvolvimento de uma modelagem sistemática, comum aos dois modelos NMRP e ATRP. Para o processo NMRP, considerou-se inicialmente a adição de TEMPO livre junto com o iniciador AIBN (iniciação bimolecular) a diferentes razões de concentração. Posteriormente, foi utilizado por PS-TEMPO (iniciação monomolecular) e a taxa de reação foi aumentada por um iniciador convencional. O mecanismo cinético válido tanto para ATRP quanto para NMRP foi baseado na generalização cinética preparada por Grestza e Matyjaszewski (1996). Foi considerado que a constante da taxa de terminação é uma função da razão atual de monômero-polímero devido ao efeito gel ou efeito Trommsdorff. O reator utilizado foi "BSTR" (Reator em Batelada perfeitamente agitado) isotérmico. Na NMRP utilizou-se iniciador AIBN e TEMPO como agente controlador. As reações foram conduzidas à temperatura de 125 °C para diferentes razões de $[TEMPO]_0/[AIBN]_0$ e $[M]_0/[TEMPO]_0 = 300$, sendo $[M]_0$ a concentração inicial do monômero. O TEMPO foi utilizado sem purificação e o AIBN foi cristalizado em metanol e seco. As conversões foram medidas gravimetricamente em intervalos regulares de tempo. A eficiência f foi considerada um parâmetro de ajuste, em que foram obtidos valores de f entre 0,56 e 0,725, e cálculos preliminares indicaram que o valor da eficiência não é constante nesse caso, pois pode haver interações entre o AIBN e o TEMPO livre.

Butté et al. (1999) relatam que parâmetro *f* afeta somente o estágio inicial da reação, isto é, a presença de um período de indução ou um excesso de radicais livres. No modelo dos autores, utilizou-se uma equação empírica, conhecida como função de Fermi, devido a sua capacidade de reproduzir um formato tipicamente sigmoidal, para descrever o efeito gel em função da conversão. Os autores relatam que apesar dos parâmetros de ajustes serem limitados, a confiabilidade do modelo foi confirmada. Nesse trabalho de Butté et al. (1999), os parâmetros para a correlação empírica foram obtidos através de dados experimentais de Fukuda et al. (1996 a) que utilizou BPO como iniciador e trabalhou numa faixa de aproximadamente 70 % de conversão. As condições, em que os parâmetros foram obtidos, se restringem à faixa em que foram estimados, o que pode aumentar o desvio entre os dados experimentais e os dados do modelo. Os perfis de polidispersidade não se ajustaram muito bem com os dados experimentais, além disso, não são mostrados perfis de pesos moleculares médios para NMRP.

Veregin et al. (1996 b) apresentam uma solução geral para a distribuição dos pesos moleculares como uma função da conversão na polimerização NMRP, nesse trabalho considerou-se que a iniciação é instantânea e a reação de terminação é desprezada. Eles concluíram que a polidispersidade é controlada pela taxa de troca entre cadeias de polímeros dormentes e em crescimento e da taxa de propagação. E em conversões elevadas, em que a taxa de polimerização é alta, há a formação de uma pequena quantidade de cadeias mortas e de alguma autopolimerização.

Greszta e Matyjaszewski (1996) propuseram um modelo cinético detalhado para a NMRP do estireno mediada por TEMPO e estimaram parâmetros cinéticos para as reações de equilíbrio entre as espécies dormentes e em crescimento. Nesse trabalho, foram simuladas condições de um processo monomolecular, utilizando PS-TEMPO como iniciador e controlador a 120 ºC. Os autores relatam que a quebra do composto PS-TEMPO (alquoxiaminas) forma radicais e a iniciação térmica também é responsável pela formação de radicais. Também relatam que a decomposição das alcoxiaminas afeta sensivelmente a polidispersidade e a cinética a elevadas conversões. Nesse modelo, não são considerados os efeitos difusionais.

Zhang e Ray (2001) desenvolveram uma correlação empírica para polimerização de estireno que corrige a constante da taxa de terminação, proposta por Hammer (1983). A correlação foi utilizada a partir de comprimentos de cadeia superiores a 150 unidades monoméricas. Esta equação empírica utilizada para descrever o efeito gel utiliza um polinômio de terceira ordem dentro de um termo exponencial que tem como variável independente a conversão Os experimentos efetuados para validar o modelo foram conduzidos sob as seguintes condições: diferentes concentrações de TEMPO, com ou sem iniciador convencional e diferentes temperaturas. No modelo cinético, incluíram reações reversíveis de captura entre cadeias em crescimento e dormentes, iniciação térmica do estireno, propagação, terminação, e iniciação térmica convencional, se iniciador é utilizado. As reações laterais de decomposição térmica das cadeias dormentes para formar polímeros mortos têm um efeito desprezível na conversão do monômero e nas propriedades do polímero, segundo os autores.

Zhang e Ray (2002) desenvolveram um modelo para polimerização radicalar livre controlada conduzida em reatores tanque. Esse modelo foi validado utilizando dados experimentais de polimerização controlada mediada por radical nitróxido (NMRP) do estireno e copolimerização de transferência de átomo do estireno e n-butil acrilato. As simulações mostraram que a presença das reações reversíveis de captura ou troca entre cadeias de polímeros dormentes e em crescimento deveria elevar a eficiência da iniciação quando se utiliza nitróxidos livres em conjunto com iniciadores convencionais e também aumentar a efetividade da iniciação térmica. Foi feito um trabalho de simulação para se avaliar os efeitos das constantes de equilíbrio de reações de captura. Percebeu-se que as características de crescimento das cadeias longas são determinadas pela rápida troca de radicais entre cadeias de polímero dormentes e em crescimento. Simulações da polimerização de reatores do tipo batelada, semibatelada e uma série de tanques contínuos foram analisadas, e os resultados mostraram que um reator do tipo semibatelada é o mais flexível para a preparação de polímeros com arquitetura controlada. Para os reatores tanques contínuos, a distribuição do tempo de residência tem um significante efeito no desenvolvimento da arquitetura da cadeia.

Zhang e Ray (2002) relatam que na polimerização radicalar livre convencional, limitações difusionais a altas conversões levam a um expressivo decréscimo da taxa de terminação,

resultando numa autoaceleração da polimerização, pois as cadeias do polímero instantaneamente alcançam altos valores, normalmente ultrapassando o emaranhado da cadeia que se inicia por volta de 100 unidades monoméricas (Gennes, 1979). Relatam também, que na polimerização radicalar livre controlada, o modo que as cadeias dos polímeros se comportam é muito diferente., como sugere Gennes (1979). O efeito gel se torna significativo num dado sistema quando a massa do polímero é alta. Em contraste, na polimerização radicalar livre controlada, o comprimento das cadeias nunca deve ultrapassar o início do entrelaçamento, assim o efeito gel não é considerado muito expressivo. Contudo, concluem que se as cadeias dos polímeros realmente são longas e suficientes, e a massa de polímero no reator é suficientemente alta, o efeito gel pode afetar o comportamento da polimerização e no modelo que propõem, eles utilizam a equação empírica descrita no trabalho de Zhang e Ray (2001) para predizer os efeitos difusionais na polimerização controlada. Nos resultados desse trabalho, pôde-se observar que o comprimento da cadeia de polímero aumenta linearmente com a conversão do monômero e o polímero produzido possui uma distribuição de peso molecular estreita. Nas simulações feitas, utilizaram-se as seguintes eficiências do iniciador: 0,54 para [*TEMPO*]/[*BPO*] = 1,1/1 e 0,62 para [*TEMPO*]/[*BPO*] =1,3/1. Aparentemente o aumento da concentração de TEMPO melhorou a eficiência do iniciador, pois os radicais formados são rapidamente consumidos pela reação de captura com TEMPO, então outras reações, como a iniciação de cadeia e a terminação primária dos radicais são inibidas. A reação de captura é tão rápida que quase todo radical produzido da iniciação térmica é capturado. Esses estudos mostraram que para concentrações altas de TEMPO, as constantes das taxas de iniciação térmica efetiva são 20 vezes maiores que as constantes das taxas de iniciação térmica convencionais da polimerização do estireno para igualar ao período de indução observado nos experimentos. Contudo, depois que a concentração de TEMPO cai a valores baixos, a iniciação térmica convencional retoma o controle da reação. Segundo os autores, verificou-se que para os casos em que a razão [*Estireno*]/[*TEMPO*] = 50/1 e 100/1, as cadeias são pequenas e o efeito gel não é observado, mas para [*Estireno*]/[*TEMPO*] = 200/1 e 400/1, as cadeias dos polímeros se tornam longas a altas conversões e o efeito gel se torna significativo.

Zhang e Ray (2002) relatam observar um desvio do modelo nos pesos moleculares médios, principalmente para uma eficiência de 0,132 e 0,510 a altas conversões da polimerização do estireno. Esse desvio pode ser atribuído às reações laterais não modeladas, que consomem as

espécies iniciais capturadas. Assim, os monômeros incorporados nas cadeias do polímero são distribuídos sobre menores quantidades de cadeias de radicais ativos do que na quantidade das espécies capturadas originais, resultando num peso molecular médio das cadeias maiores nos experimentos observados do que no modelo predito. Segundo seus resultados, o sistema de iniciadores monomoleculares apresentou melhor controle no crescimento da cadeia do que os bi moleculares. No processo bimolecular utiliza-se um composto formado pelo iniciador, controlador e monômero, e este é decomposto em radicais na polimerização que irão formar as cadeias em crescimento e as cadeias dormentes. Já no processo bimolecular são misturados: o controlador, iniciador químico e monômero no início da polimerização, o que pode permitir a formação de outros produtos através de reações paralelas irreversíveis entre o controlador e o iniciador que não estão no modelo matemático, por isso os resultados para o processo bimolecular apresentou um menor controle. Isso tem como conseqüência uma quantidade menor de radicais disponíveis no processo bimolecular e maiores pesos moleculares são alcançados. Nesse trabalho do Zhang e Ray (2002), não são mostrados perfis de pesos moleculares médios mássicos. Nesse modelo é notório desvios maiores nos perfis de polidispersidade comparado com os dados experimentais.

Díaz-Camacho et al. (2004) investigaram a polimerização radicalar livre controlada mediada por radical nitróxido (TEMPO) do estireno em diferentes regimes de adição de iniciador AIBN e os resultados mostraram que o curso da polimerização pode ser mudado drasticamente pelo modo de adição do iniciador, sem utilizar qualquer outro aditivo. Uma aceleração significativa na polimerização foi alcançada num específico regime, sem aumento da polidispersidade. Os experimentos de polimerização foram efetuados em massa sob atmosfera de N_2 a 120 °C, utilizando estireno (8 mL 8,7 M), TEMPO (10 mg, 0,008M) e AIBN (8 mg, 0,006 M), a razão molar de [*TEMPO*]/[*AIBN*] foi 1,3. Uma extra porção de AIBN (4 mg) foi dissolvida em 0,5 mL de tolueno e esta solução foi adicionada em 5 volumes iguais. Os intervalos de tempo entre cada adição foram: 30, 50, 60, 75 e 120 minutos. Assim, cinco regimes de adição foram testados. No final, a razão [*TEMPO*]/[*AIBN*] era de 0,87. A concentração de TEMPO foi mantida constante e a quantidade de AIBN foi variada. As polimerizações com 0,87, 1,3 e 1,8 foram conduzidos. A conversão do monômero foi determinada gravimetricamente e o peso molecular médio e sua distribuição foram obtidos por cromatografia de permeação em gel. Uma significante aceleração na taxa de reação foi alcançada na polimerização do estireno, ao se

diminuir a concentração de radicais sem comprometer a polidispersidade. Quando todo AIBN é adicionado no começo, numa razão de [*TEMPO*]/[*AIBN*] = 0,87, a polimerização acelera drasticamente a baixas conversões, sem qualquer período de indução e a taxa decai e estaciona próximo de 63% de conversão depois de 25 horas. O polímero obtido tem polidispersidade maior que 2 nas conversões mais altas e o peso molecular não depende da conversão depois de 30% de conversão. A curva cinética de adição do AIBN a cada 30 minutos é muito similar à curva em que se adicionou todo AIBN no início, com polidispersidade maior que dois a baixas e altas conversões e pesos moleculares médios menores que o esperado. Não houve dependência do peso molecular com a conversão. A curva cinética com maior intervalo de adição (*t = 120* minutos) não demonstrou tal aceleração no início, devido à baixa concentração de iniciador, contudo atingiu maiores conversões a partir de um tempo de 25 horas. Comparado com a curva de intervalo de adição ($t = 0$ e $t = 30$ minutos), a polidispersidade ficou maior que 2 e aumentou com o aumento da conversão. As conversões não se completaram depois de 25 horas nesses regimes. Para o regime de adição de intervalos de 60 minutos, os dados mostram que esse regime produz taxas de polimerização mais altas que todos os regimes testados, particularmente a altas conversões. A polimerização se completa em 7 horas sob essas condições, e o aumento da taxa não aumenta significativamente a polidispersidade. Nesse regime, a polidispersidade é menor que 1,6 a 7 % de conversão, diminui gradualmente e alcança um valor de 1,27, e ocorre um crescimento quase que linear do peso molecular médio com a conversão. Para os regimes de tempo de intervalo de 50 e 75 minutos, maiores taxas de polimerização foram obtidas, se comparados com os regimes de tempo 0, 30 e 120 minutos, mas menores taxas são obtidas se comparados com o regime de tempo de 60 minutos. Os pesos moleculares médios aumentaram com a conversão, similarmente ao que aconteceu com o regime de 60 minutos e a polidispersidade inicial foi acima de 2 e decaiu para 1,5 no final. Esses regimes foram simulados e observou-se que o regime de adição do AIBN pode modificar fortemente a polimerização. Quando os efeitos de difusão controlada não são considerados no programa, nenhuma aceleração na conversão é observada em nenhum dos diferentes regimes de adição de iniciador, e as taxas de polimerização nessas condições são inferiores a observada experimentalmente. Os pesos moleculares predisseram bem aos dados experimentais, mas sempre com valores de polidispersidade menores que os observados. Já na simulação considerando os efeitos de difusão, as taxas de polimerização se tornam muito dependentes do tempo de adição de iniciador.

Equações semi-empíricas considerando o volume livre foram utilizadas nas constantes das taxas de terminação, propagação, ativação e desativação.

Fukuda et al. (1996 a) realizaram um estudo cinético da polimerização em massa do estireno a 125 °C na presença de PS-TEMPO efetuado para avaliar o comportamento da taxa de polimerização e a concentração de TEMPO livre como uma função do tempo. Os resultados se mostraram consistentes com o esquema cinético, em que se assumiu estado estacionário com respeito às concentrações de polímeros e radicais nitróxido. Observaram que a taxa de polimerização do estireno no sistema mediado por nitróxido é independente da concentração do agente capturador. Estimou-se a constante de equilíbrio K_{eq} para as reações reversível PS-TEMPO, como sendo 2,1 x 10^{-11}mol/L com base em experimentos no dilatômetro e dados de ressonância do elétron spin. O valor de K_{eq} se mostrou grande suficiente para o sistema de polimerização controlada. Este trabalho mostra que, para que a polimerização radicalar mediada por radical nitróxido seja bem sucedida, a constante de iniciação térmica dos radicais deve compensar a perda de radicais poliméricos devido à terminação irreversível (terminação para geração dos polímeros mortos) e à combinação reversível freqüente de radicais poliméricos e nitróxido. O número total de radicais iniciados pela iniciação térmica compensado por este modo pode ser pequeno comparado com a iniciação química, desta forma eles não exercem influência no peso molecular e na distribuição dos pesos moleculares.

Fukuda et al. (1996 b) descrevem que o efeito gel afeta a taxa de terminação bimolecular das cadeias ativas na polimerização radicalar livre controlada mediada por radical nitróxido.

Jonhson et al. (1990) mostraram que no seu sistema de polimerização ocorre dissociação do aduto PS-TEMPO sem ocorrer dissociação térmica, devido à formação de um estado não estacionário entre as espécies de radicais em crescimento e os radicais nitróxido. Ocorre um aumento da quantidade de TEMPO e uma redução dos radicais em crescimento, conseqüentemente uma redução na taxa da reação, sendo difícil obter elevadas conversões ou altos pesos moleculares médios, ao menos que a constante da taxa de propagação seja alta. Contudo, isso não garante polidispersidade estreita. As simulações dos autores não conduziram às estreitas distribuições de peso molecular.

Vivaldo-Lima e Mendoza-Fuentes (2002) desenvolveram um modelo cinético para polimerização radicalar livre controlada por INIFERTER (transferência-iniciador agente-terminador – "initiator-transfer agent-terminator") e ATRP, considerando os efeitos de difusão controlada utilizando a teoria do volume livre. Considerou-se a difusão nas seguintes etapas da reação: propagação do monômero, terminação de radicais bimolecular, terminação dormente, transferência de cadeia para o monômero, e transferência de cadeia para o INIFERTER. As predições do modelo indicaram que a propagação controlada pela difusão reduz o comportamento "living" do sistema, visto que a terminação controlada pela difusão acentua o caráter "living". O caráter "living" é acentuado também pela terminação dormente controlada pela difusão. Os resultados de simulação mostraram que o efeito total do fenômeno de difusão controlada na polimerização INIFERTER é para acentuar o caráter "living" do sistema.

Vivaldo-Lima e Mendoza-Fuentes (2002) descrevem que a dependência do comprimento da cadeia das constantes cinéticas é importante quando as reações envolvem duas grandes moléculas, tais como terminação (a constante cinética é $k_t(n,m)$, onde n e m são os comprimentos das cadeias das moléculas que reagem). Nesse modelo do Vivaldo-Lima e Mendonza-Fuentes (2002), as reações são modeladas utilizando a teoria do volume livre em equilíbrio, em que os parâmetros das equações que consideram esses efeitos difusionais foram estimados. Tanto a terminação de radicais e a transferência degenerativa entre radicais e polímeros dormentes envolvem reações entre duas macromoléculas grandes.

Vivaldo-Lima e Mendoza-Fuentes (2002) efetuaram simulações dos efeitos nas reações controladas por difusão sobre a conversão, o comprimento médio da cadeia e a polidispersidade. Eles citam que quando as barreiras difusionais são fortes, ou seja, o fator de sobreposição - β_p é aumentado, a taxa de polimerização é reduzida, o caráter "living" é piorado, a linearidade da curva $\overline{M}_n$ *versus* Conversão é reduzida e a polidispersidade é aumentada. Depois de 50% de conversão, o sistema pode se tornar não controlado, retornando ao caráter de polimerização radicalar convencional. Para um sistema ideal sem terminação por combinação, o efeito de difusão controlada na etapa de desativação da reação reversível de ativação/desativação é aumentar a taxa de polimerização, melhorando o caráter "living" do sistema. É observado, de

modo geral, que todos os efeitos de difusão controlada das reações acentuam o caráter "living" desse sistema. Contudo, a polidispersidade atingiu valores maiores que 1,4 para altas conversões. Vivaldo-Lima e Mendoza-Fuentes (2002) relatam que os efeitos difusionais modelados estão em concordância com os dados experimentais, porém não se avaliou o modelo a altas conversões devido à falta de dados disponíveis. Contudo, pôde se observar que além da falta de dados para compara com o modelo, não houve um ajuste significativo com o modelo desenvolvido. E não se pode concluir desse trabalho se os efeitos difusionais baseados na teoria do volume livre incorporados no modelo melhoraram ajuste significativamente ou se são expressivos na INIFERTER.

Saban et al. (1995) compararam a polimerização radicalar livre convencional e a polimerização radicalar livre controlada mediada por radicais nitróxido. Verificam que as constantes das taxas das reações não mudam significativamente sob as condições utilizadas para polimerização do estireno, sugerindo que na polimerização controlada pode não exibir efeito gel.

Bonilla et al. (2002) desenvolveram um modelo cinético detalhado baseado no mecanismo das reações de polimerização radicalar mediadas por radicais nitróxido (NMRP) do estireno. No mecanismo são incluídas as seguintes reações: iniciação química, decomposição reversível de éter nitróxido, dimerização do monômero, iniciação térmica, propagação, formação reversível de alcoxiamina polimérica e monomérica, reação da taxa adicional transferência para monômero e dímero, e a terminação convencional. Esse modelo é capaz de representar o uso dos iniciadores convencionais com o radical nitróxido estável e o uso do éter nitróxido ou alquoxiamina como controladores (processo bimolecular e monomolecular). O modelo utilizou dados experimentais para se estimar constantes das taxas cinéticas não conhecidas e validar o modelo. Os autores citam a importância da reação de taxa adicional para a formação de radicais diméricos no modelo. Não são considerados os efeitos difusionais nesse modelo, porém os autores ressalvam que os efeitos de difusão são importantes, particularmente a elevadas conversões e que esses efeitos serão considerados numa publicação futura. Nesse modelo foram incluídas reações de decomposição de alcoxiamina monomérica dormente em hidroxilamina, reação entre o dímero e o radical nitróxido estável para produzir um radical dimérico e a hidroxilamina (reação

adicional). Essa reação, segundo Bonilla et al. (2002) é considerada importante para sistemas em que o TEMPO livre está em excesso.

Bonilla et al. (2002) mostram através da análise de sensibilidade paramétrica que a resposta do modelo para a conversão e o peso molecular é mais sensível para mudanças no k_i e no k_{dim}, ou seja, no início, a polimerização é conduzida por efeitos térmicos. Com o passar do tempo, a geração de radicais tanto pelo processo monomolecular quanto bimolecular se torna importante. O aumento de k_i e k_{dim} causam um aumento na conversão e leva à formação de polímeros com baixos pesos moleculares. Isso se deve à grande quantidade de radicais gerados que se combina com o monômero levando à formação de cadeias curtas. Somente os parâmetros (k_{di}, k_t, k_p e k_{decomp}) dependem do estireno, os outros dependem do radical nitróxido utilizado. Observa-se um período de indução, o qual é relacionado ao tempo necessário alcançar o equilíbrio entre as espécies dormentes e ativas.

Bonilla et al. (2002) relatam que há uma falta de ajuste do modelo a elevadas conversões, que pode ser atribuída ao aumento da viscosidade do polímero fundido influenciado por processos difusionais. Também observa que há um desvio para baixas conversões que pode ser atribuído a não precisa estimativa dos parâmetros das constantes da reação de equilíbrio pela decomposição do controlador. Segundo os autores, a reação de decomposição é mais importante para a alcoxiamina monomérica do que a polimérica, e no modelo do Bonilla et al. (2002) é considerada somente a reação de decomposição para a alcoxiamina monomérica. Um importante efeito dessas duas reações é a parcial perda do caráter "living" da polimerização e o aumento da polidispersidade, devido à direta ou indireta perda de radicais nitróxido, mas também resulta numa atenuação do efeito persistente do radical. Desde que a concentração do dímero aumenta firmemente, é mais provável que hidroxilamina seja produzida pela decomposição da alcoxiamina. Foi utilizado um baixo valor na constante da taxa cinética na reação chamada (taxa da reação adicional). O modelo Bonilla et al. (2002) indica um aumento da polidispersidade no final da polimerização, que segundo eles pode ser um indício que o caráter "living" do sistema é significativamente reduzido para elevadas conversões. Isso pode ser mais um indicativo da influência por efeitos difusionais.

Bonilla et al. (2002) citam que a concentração de radicais nitróxido diminui entre 5 a 10 % de conversão, e então atingem um valor aparente constante, com uma leve redução depois de 80 % de conversão. Este comportamento poderia levar à conclusão de que o efeito de radical "persistente" não está presente nesta polimerização (manifestar-se-ia como um aumento constante na concentração de radicais do nitróxido). Contudo, Bonilla et al. (2002) sugerem que pode haver reações laterais que também consomem radicais nitróxido. Uma dessas reações é a taxa da reação adicional, onde radicais nitróxido reagem com moléculas de dímero para produzir um radical dimérico e uma molécula de hidroxilamina. O valor estimado nesse trabalho, da constante cinética para esta reação (k_{h3}) foi muito alto, que segundo os autores, isso indica que esta reação consome uma quantidade significativa de radicais nitróxido, que causam um aumento da polidispersidade. Porém, essas reações aumentam a concentração de radicais, o que resulta num valor de peso molecular médio menor, e se observa que nesse modelo são mostrados valores de pesos moleculares médios inferiores aos observados experimentalmente. Isso sugere que deve estar ocorrendo reações entre os radicais nitróxido que não produzam outros radicais, possivelmente reações irreversíveis relatadas na literatura e não somente essas descritas pelos autores. Além disso, no trabalho do Bonilla et al. (2002) ele considera as constantes das taxas k_{dim}, k_{ia}.e k_{h3} constantes com a temperatura, eles consideram valores distintos das constantes das taxas k_t, k_{dim}, k_{ia} e k_{h3} para o processo monomolecular e bimolecular.

Mesa (2003) desenvolveu um modelo baseado no modelo de Bonilla et al. (2002), porém esse modelo proposto por Bonilla et al. (2002) possui a limitação de ser proposto somente para uma temperatura (130 ºC). Esse novo modelo proposto por Mesa (2003) é capaz de determinar a influência da temperatura no processo de polimerização radicalar mediada por radicais nitróxido. Utilizaram-se parâmetros cinéticos baseados na correlação de Arrhenius, pois essa correlação considera a variação da temperatura. Também, no modelo de Mesa (2003) foram ajustados alguns parâmetros cinéticos utilizados por Bonilla et al. (2002), pois estes consideravam as constantes das taxas diferentes para as reações comuns ao processo mono e bimolecular (k_t, k_{dim}, k_{ia} e k_{h3}).

Fisher (1997) observou que durante toda a polimerização controlada ocorre a terminação irreversível, fazendo com que a concentração dos radicais permaneça constante. Isso é a base

para a teoria chamada de efeito persistente do radical desenvolvida pelo autor. Nesse modelo, prevê-se a existência de um regime pseudo-estacionário depois de um período inicial, durante o qual a maioria das cadeias retém uma forma dormente e o monômero é consumido sob condições "living"/controlada. De acordo com esse modelo, Ln([M_0]/[M]) deve variar linearmente com $t^{2/3}$ durante esse período de pseudo-estacionário:

$$Ln\left(\frac{[M_0]}{[M]}\right) = \frac{3}{2} k_p \left(\frac{k_a.[I_0]}{3k_{da}.k_t}\right)^{1/3} t^{2/3} \qquad (4.13)$$

Fisher (1997) cita que a dependência de k_t do comprimento das cadeias não altera significativamente a cinética e o curso da polimerização sob o controle do Efeito de Radicais Persistente.

Chevalier et al. (2003) efetuaram um trabalho em que se determinou a variação da viscosidade com a conversão a 120 ºC e em cinco diluições diferentes, a fim de se determinar a influência da diluição da constante da taxa de terminação numa polimerização controlada mediada por radicais nitróxido. A alquoxiamina utilizada foi N-terc-butil-N-(1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil)-N-oxil (SG1). Segundo esses autores, todos os gráficos obtidos da simulação do modelo apresentaram uma dependência linear de $Ln([M_0]/[M])$ x $t^{2/3}$ para todas as diluições, confirmando o modelo do efeito de radicais persistente. Contudo analisando-se os gráficos, há um desvio mais acentuado dessa linearidade, principalmente para conversões mais elevadas e para diluições de maiores concentrações de polímero. Os autores observam que a massa molecular média numérica aumenta linearmente, seguindo a mesma tendência para as diferentes diluições, contudo o $\overline{M}_n$ se afasta significativamente abaixo dos valores esperados como se cadeias adicionais fossem criadas durante a polimerização, provavelmente devido à formação de produtos de decomposição do SG1 que iniciaram novas cadeias. Observou-se também um aumento linear da viscosidade com a conversão e com a diluição. Segundo essas observações, o autor conclui que a taxa de terminação é independente da viscosidade e que isso se deve ao aquecimento médio a 120 ºC, onde o sistema é moderadamente viscoso, longe do efeito difusional Trommsdorf-Norrish.

Georges et al. (2002) efetuaram um estudo da etapa de iniciação utilizando BPO como iniciador com quatro nitróxidos: TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-hidroxi-TEMPO e 4-hidroxi-TEMPO benzoato. Cada um desses compostos foram adicionados a uma solução de estireno juntamente com o BPO. Depois de 10 minutos a temperatura da reação começava a subir. Os frascos eram resfriados num banho de gelo controlado para cessar essa reação exotérmica e controlar a temperatura do meio reacional. Esse procedimento foi repetido para diversas temperaturas (30, 50 e 70 ºC). O ácido benzóico foi removido pela lavagem da mistura reacional concentrada com hidróxido de sódio diluído frio. Outros produtos da reação foram separados por cromatografia utilizando como eluente cloreto de metileno. A formação do composto formado pelo monômero, iniciador e "nitróxido-unímero" (mostrado na Figura 4.1) foi usada para se determinar a eficiência da reação de polimerização radicalar livre estável, pois segundo os autores esse composto é que inicia a propagação das cadeias. Quando TEMPO e BPO são misturados em ausência de solvente, há imediatamente uma reação fortemente exotérmica. Contudo, numa mistura dos dois em condições de soluções diluídas essa reação não é observada. Os autores acreditam que nesse meio termo está a reação de polimerização controlada. Reações iniciais com 0,025 mol de TEMPO, e 10 ml de estireno e uma razão de 1,4/1 de [*BPO*]/[*TEMPO*] inicialmente a Temperatura ambiente, resultaram em reações exotérmicas violentas. O meio reacional passa para 140 ºC em 30 segundos após um período de latência de alguns minutos. Já com uma concentração de 0,01 mol de TEMPO em 10 ml de estireno, a reação exotérmica é menos violenta e o meio reacional chega a 110 ºC sem resfriamento. Cessadas as reações exotérmicas, a temperatura é levada a Temperatura ambiente. A 30 ºC os autores assumiram que todo BPO foi dissociado. A promoção da dissociação da dissociação do iniciador começa com a transferência de um elétron do radical nitróxido ao BPO para formar um cátion oxoamônio e um ânion carboxilato e um radical benzoiloxi. Esses íons reagem e formam um nitróxido intermediário não isolável, que reage com o BPO e forma uma nitrona, como mostra no esquema da Figura 4.1.

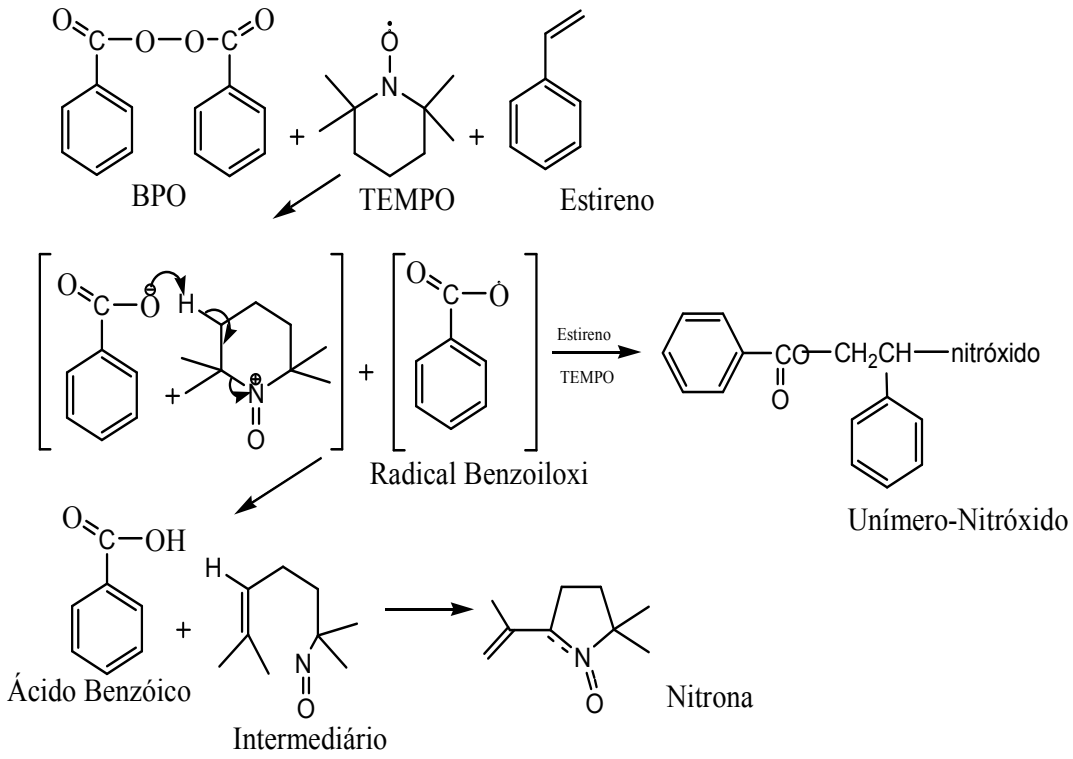


Figura 4.1: Dissociação promovida do BPO pelo TEMPO em presença de estireno (Geroges et al., 2002).

O radical benzoiloxi reage com o estireno para fornecer um radical que reage com o nitróxido e forma um unímero. Dado esse mecanismo, segundo Georges et al. (2002), no máximo será obtido um rendimento de 50 %, supondo o nitróxido ser um reagente limitante, pois 50 % dele é consumido pela reação com a nitrona. Além do ácido benzóico, a nitrona e o unímero, foi detectado outro composto equimolar com a nitrona, como mostrado a seguir (mostrado na Figura 4.2), compatível com o espectro de massa. Para temperaturas de 50 e 70 ºC há uma variação das quantidades relativas dos produtos formados. Em todos os casos encontrou-se esse novo produto e normalmente numa razão 1:1 com a nitrona. A 70 ºC foram obtidos os maiores rendimentos para os produtos: nitrona e unímero entre 35 – 40 % supondo um máximo de 50 %.

Georges et al. (2002) descrevem que abaixo de 80 ºC, a dissociação do unímero em uma molécula nitróxido é desprezível.

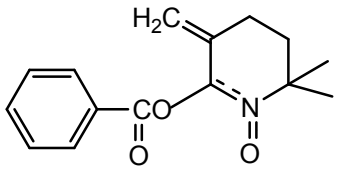


Figura 4.2: Estrutura do produto equimolar com a nitrona

Fu et al. (2007) desenvolveram um modelo de mecanismo para polimerização do estireno em semibatelada à elevada temperatura (138 ºC) iniciada termicamente e convencionalmente por FRP e também por NMRP. Esse modelo utilizando coeficientes de taxas cinéticas da literatura, segundo os autores, forneceu uma boa concordância com os resultados experimentais de FRP. Os autores também adicionaram uma correlação de efeito gel ao modelo cinético para modificar o coeficiente de terminação com a conversão, que melhorou o ajuste para o sistema iniciado termicamente. Contudo essa correlação não foi necessária para representar a polimerização para baixos pesos moleculares ($\overline{M}_n <$ *10000* Dalton) para NMRP e FRP iniciadas convencionalmente. Uma baixa eficiência dos iniciadores encontrada em NMRP foi explicada por um conjunto de reações entre radicais nitróxido com radicais metila formados pela decomposição do iniciador. Os autores encontraram um número de cadeias formadas significativamente menor que o esperado, baseado na quantidade de TEMPO-OH e iniciador adicionada ao sistema.

Fu et al. (2007) consideraram a dependência da constante da taxa de terminação pela conversão, dependendo da fração mássica de polímero (w_p) no modelo predito, segundo a equação 4.18:

$$k_t = k_{t0} \exp\left[-0{,}440 w_p - 6{,}362 w_p^{\,2} - 0{,}1704 w_p^{\,3}\right] \qquad (4.18)$$

Qin et al. (2002) relatam que k_t somente diminui significativamente sob elevadas temperaturas e elevadas conversões.

Fu et al. (2007) tiveram como principal foco: melhorar a descrição de reações laterais que ocorrem durante a iniciação em cadeia num sistema em semibatelada de NMRP do estireno. O iniciador utilizado é o TBPA (terc-butil peroxiacetato). A iniciação do TBPA é um processo complexo seguido da decomposição inicial para um aciloxi e um radical alquoxi. Nenhum desses radicais podem ser capturados pelo TEMPO-OH, e sugerem que somente uma pequena parte dos radicais com oxigênio centrado inicializam a polimerização. Segundo Heuts e Russel (2006) a adição do monômeros a novos radicais é 4 vezes a taxa de adição do monômero a um radical polimérico, embora outros pesquisadores afirmem que essa consideração não é sensível à predição do modelo.

Fu et al. (2007) relatam que o modelo em que não se considera o efeito gel fornece uma boa representação da FRP do estireno iniciado termicamente, mas superestima o nível de monômeros livres. A predição é boa também para $\overline{M}_n$ e PDI. Contudo, quando se observa as figuras, pode-se notar que o modelo que considera o efeito gel através da equação citada anteriormente apresenta um maior desvio para elevadas conversões. Já para as predições de NMRP, a inclusão do efeito gel superestima a taxa de polimerização e pode-se notar um desvio claro, citado pelos autores. O que faz com que eles sugiram que essa correlação não é necessária para essa polimerização. Também sugerem que a alta concentração de iniciador e controlador causam reações laterais que afetam grandemente a taxa e o peso molecular. Segundo Ohno et al. (1997), Souialle e Fisher (2001) e He e Yang (2000), em elevadas temperaturas, é necessário considerar a decomposição da molécula de aduto pela extração de um hidrogênio do radical polimérico pelo nitróxido, principalmente utilizando o TEMPO. Com nenhum consumo de TEMPO por outras reações laterais, o modelo prediz um excesso de TEMPO que força o polímero ficar na forma dormente, impedindo a taxa de polimerização. Isso, segundo Fu et al. (2007), sugere que uma significante fração de nitróxido é irreversivelmente desativada durante o início da reação. Acredita-se que essa desativação pode estar relacionada pela reação entre iniciadores derivados de radicais primários e nitróxido no começo do processo, acentuado pela alta concentração de controlador. Wang et al. (2005) teorizaram que reações laterais irreversíveis não incluídas no modelo consomem o controlador nitróxido na etapa inicial da polimerização, reduzindo assim a concentração desse controlador no sistema. Através dos dados de $\overline{M}_n$ e conversão, do total de cadeias produzidas, somente 40 % do TEMPO-OH inicial conduz o

sistema. Um ajuste bem mais satisfatório é obtido segundo os autores quando se reduz a quantidade de TEMPO-OH em 40 % e do valor da eficiência do iniciador de 0,50 para 0,28. A redução da concentração de TEMPO-OH ajusta melhor o modelo com os dados experimentais de conversão, e a redução da eficiência do iniciador vai ao encontro aos dados experimentais de $\overline{M}_n$.

Roa-Luna et al. (2007 a) desenvolveram um trabalho experimental e de modelagem devido à controvérsia a respeito dos efeitos da difusão controlada na polimerização radicalar livre controlada em que são considerados somente quando há uma má concordância entre os dados experimentais e o modelo predito. Foram realizados experimentos adicionando-se padrões de poliestireno comercial para cromatografia por exclusão de tamanho-SEC/GPC (obtido por polimerização aniônica) ou poliestireno dormente sintetizados pelos autores pela NMRP do estireno de diferentes pesos moleculares, em diversas proporções para um estudo da taxa de polimerização e dos pesos moleculares. No modelo cinético, foram efetuadas modificações levando-se em consideração a presença desse pré-polímero como um inerte "solvente", ou como um controlador monomolecular de peso molecular elevado. Os efeitos das reações controladas por difusão (propagação, terminação, ativação e desativação dos radicais poliméricos) foram modelados utilizando-se correlações baseadas na teoria do volume livre. Grandes diferenças na taxa de polimerização foram obtidas quando se adiciona o pré-polímero, contudo, perfis de $\overline{M}_n$ e PDI versus conversão apresentam um leve desvio. Adicionaram-se pequenas quantidades do "crosslinker" divinilbenzeno com a idéia de promover elevados pesos moleculares, e assim, elevadas viscosidades, já no início da polimerização. Os experimentos em NMRP também foram conduzidos na presença de um pré-polímero, com a mesma idéia de promover elevadas viscosidades já no início da reação, mas evitando a formação de uma rede de polímero. O modelo cinético utilizado nesse trabalho foi proposto por Bonilla et al. (2002) utilizando-se o programa Predici®. Os valores dos parâmetros de volume-livre foram utilizados como parâmetros de ajustes. Na situação em que o pré-polímero foi modelado como um solvente inerte de elevado peso molecular. Esta foi uma boa aproximação para o caso de um pré-polímero inerte, mas para o caso de um pré-polímero TEMPO-dormente (PS-TEMPO) não, pois este pode ser ativado ou desativado reversivelmente, de modo a poder participar do mecanismo cinético. Num sistema foi adicionado aproximadamente 45 % em peso do pré-polímero dormente, com

$\overline{M}_n$ = 19.200 g/mol e PDI 1,2. Dada essa alta concentração de pré-polímero, esperava-se que os efeitos difusionais se manifestassem mais cedo e de forma mais evidente do que numa polimerização controlada normal. Resultados experimentais mostraram que a taxa de polimerização do modelo predito foi significativamente inferior aos dados experimentais para baixas e médias conversões e muito maior a elevadas conversões. Os dados experimentais de conversão utilizando 44,94 % de pré-polímero versus tempo se ajustam dentro da margem de erro com o caso sem a adição do pré-polímero. Dependendo dos valores dos parâmetros de volume livre, obtêm-se diferentes perfis, podendo se ajustar aos dados experimentais, e um elevado desvio é obtido quando se utiliza o mais forte efeito de auto-aceleração. Contudo, pode-se notar que os efeitos difusionais não afetam significativamente os perfis de pesos moleculares e PDI.

Roa-Luna et al. (2007 a) relatam que para o sistema em que se utilizou um pré-polímero inerte com peso de 900.000 g/mol, os parâmetros de volume livre foram ajustados para se obter uma maior concordância com os dados experimentais. Com esse ajuste, o perfil de conversão apresentou uma maior concordância, mas os perfis de pesos moleculares e PDI apresentaram uma leve piora. Além disso, os perfis de pesos moleculares preditos estão abaixo dos valores experimentais já os perfis de PDI do modelo predito apresenta valores elevados para baixas conversões tanto para o caso com a adição de pré-polímero quanto para experimentos sem. Somente acima de 60% de conversão há uma concordância entre os dados experimentais e o modelo. Em um dos perfis de $\overline{M}_n$ versus conversão, pôde-se observar que o peso do pré-polímero aumentou com a conversão, pois isso se deve ao fato que o pré-polímero dormente participa da polimerização, agindo como um controlador monomolecular. Os desvios observados, podem ser atribuídos ao fato da razão $[TEMPO]_0/[BPO]_0$ não ser exatamente a mesma. Em outras simulações, o pré-polímero adicionado foi considerado como um solvente inerte de elevado peso molecular, sendo desprezada a natureza reativa. Também foram efetuados experimentos e simulações numa temperatura mais elevada (130 °C), com a intenção de testar a força do modelo predito. Comparando-se os perfis de taxa de conversão para 120 e 130 °C, os perfis de 130 °C apresentaram maiores taxas de polimerização devido a essa diferença de temperatura. Os melhores perfis de peso molecular simulados em presença de um polímero inerte foram obtidos numa corrida em que se utilizou uma razão menor de $[TEMPO]_0/[BPO]_0$,

contudo não houve uma concordância boa para conversões elevadas, possivelmente devido à imprecisão das constantes das taxas cinéticas (Roa-Luna, 2007 b). Similarmente, os perfis para pesos moleculares e PDI apresentaram os mesmos comportamentos. Os perfis em que somente se variou os pesos do pré-polímero se sobrepuseram, o que mostra que não foi percebido um controle difusional nessas reações.

Roa-Luna et al. (2007 a) também compararam os perfis em que se considera o pré-polímero como um inerte e como um controlador monomolecular. Alguns perfis simulados apresentaram um período de indução nas primeiras duas horas de reação e uma taxa de polimerização mais rápida, superestimando a taxa de polimerização a médias e elevadas conversões. Um outro perfil em que se considerou o parâmetro (β_t) menor, e o pré-polímero como um controlador monomolecular apresentou o melhor ajuste. O período de indução pode ser atribuído à adição de mais controlador devido à consideração do pré-polímero ser um controlador, em que são adicionados novos radicais livres estáveis ao sistema e são uma fonte de radicais livres poliméricos ativos que podem promover taxas de polimerização mais rápidas, uma vez que o equilíbrio entre as espécies ativas e dormentes é estabelecido. Esta tendência também é observada para os perfis de peso molecular e PDI, ou seja, a consideração de que o pré-polímero é um controlador monomolecular e utilizando-se os parâmetros de volume livre com β_t menor apresentam os melhores perfis preditos.

Roa-Luna et al. (2007 a) citam que de modo geral, alguma aceleração na taxa de polimerização é observada quando um pré-polímero é adicionado ao sistema NMRP do estireno, contudo o efeito sobre os perfis dos pesos moleculares e PDI são desprezíveis quando se adiciona um pré-polímero de peso variando entre 6.000 a 1.000.000 g/mol. A concordância entre os dados experimentais e o modelo predito é substancialmente melhorada quando a característica reativa do pré-polímero é incorporada, assumindo que este é um controlador monomolecular de NMRP extra. O desacordo entre os dados experimentais principalmente $\overline{M}_n$, segundo os autores, pode se dar devido à falta de precisão de algumas constantes das taxas cinéticas. Os parâmetros de volume livre associados ao modelo utilizados para reações controladas por difusão poderiam ser obtidos. Os efeitos difusionais parecem não ser tão importantes a elevadas temperaturas (maiores que a T_g do polímero). A baixa importância dos efeitos difusionais em NMRP e

polimerização radicalar livre controlada em geral, é também relatada ser moderada para moléculas pequenas (comparada com as cadeias de tamanho obtidas por polimerização radicalar livre convencional-FRP).

Contant (2007) realizou uma busca na literatura de valores para as propriedades físicas e constantes de taxa do modelo da homopolimerização do estireno, e são exibidos valores distintos para muitos parâmetros encontrados em diferentes fontes. Também são mostrados os valores das constantes cinéticas a 120 ºC A Tabela construída por Contant (2007) é mostrada parcialmente para efeito de ilustração na Tabela 4.1. Esta autora também efetua uma mudança no modelo de Mesa (2003) referente ao cálculo da conversão em que é descontada a porção de dímero do polímero, mostrado na equação a seguir. Pois, segundo Contant (2007) há a formação de uma quantidade significativa de dímero durante o processo de polimerização, e que na etapa experimental de secagem do polímero o dímero pode evaporar junto com o solvente (que é adicionado na etapa experimental para a dissolução do monômero e polímero e precipitação do polímero). Quando a evaporação do dímero é levada em consideração no cálculo da conversão, os resultados das simulações computacionais se aproximam mais dos resultados observados experimentalmente. A Equação 4.19 mostra o cálculo da conversão utilizado nesse trabalho.

$$x = \frac{[M]_o - [M]_t - [D]}{[M]_o} \tag{4.19}$$

Onde x é a conversão, $[M]_o$ a concentração inicial do monômero, $[M]_t$ a concentração do monômero e $[D]$ a concentração de dímero.

Tabela 4.1: Propriedades físicas e constantes das taxas cinéticas para a homopolimerização controlada mediada por nitróxido via radical livre do estireno em massa (Contant, 2007).

Símbolo	*Parâmetro*	*Expressão*	*Valor a 120 °C*	
k_{dBPO}	constante de decomposição do iniciador BPO, s^{-1}	$1{,}7\times10^{15}\exp(-3\times10^{4}/RT)$	$3{,}57\times10^{-2}$	(1,2)*
			$9{,}26\times10^{-3}$	(11)
k_{dAIBN}	constante de decomposição do iniciador AIBN, s^{-1}	$1{,}0533\times10^{14}\exp(-30704/RT)$	$8{,}97\times10^{-4}$	(2)*
		$2\times10^{14}\exp(-1{,}49\times10^{4}/T)$	$6{,}95\times10^{-3}$	(3)
			8×10^{-3}	(7)
k_{dim}	constante da dimerização de Mayo, l/mol.s	$188{,}97\exp(-16185{,}1/RT)$	$1{,}90\times10^{-7}$	(1)*
			3×10^{-8}	(6)
		$10^{4{,}4}\exp(-11246{,}1/T)$	$9{,}5\times10^{-9}$	(9)
			$3{,}5\times10^{-7}$	(11)
			$4{,}42\times10^{-7}$	(12)
k_{ia}	constante da iniciação térmica, $l^2/mol^2.s$	$6{,}359\times10^{12}\exp(-36598{,}55/RT)$	$2{,}86\times10^{-8}$	(1)
		$2{,}19\times10^{5}\exp(-2{,}744\times10^{4}/RT)$	$1{,}22\times10^{-10}$	(2,3)*
		$\exp(7{,}0233)\exp(-7616{,}7/T)$	$4{,}33\times10^{-6}$	(9)
			6×10^{-7}	(11)
			$6{,}44\times10^{-7}$	(12)
k_p	constante de propagação, l/mol.s	$4{,}266\times10^{7}\exp(-7769{,}17/RT)$	$2{,}05\times10^{3}$	(1,2,3,9)*
		$1{,}051\times10^{7}\exp(-7060/RT)$	$1{,}25\times10^{3}$	(4)
			2×10^{3}	(6,7,11)
			$1{,}96\times10^{3}$	(12)
k_t	constante de terminação, l/mol.s	$2{,}002\times10^{10}\exp(-3081{,}84/RT)$	$3{,}87\times10^{8}$	(1,3)
		$(k_p)^2\ 1{,}1\times10^{-5}\exp(12452{,}2/RT)$	$3{,}87\times10^{8}$	(2)*
		$1{,}10\times10^{7}\exp(-3750/RT)$	$9{,}98\times10^{5}$	(4)
			10^{7}	(6,7)
		$1{,}7\times10^{9}\exp(-843/T)$	2×10^{8}	(9)
			8×10^{8}	(11)
			$1{,}023\times10^{9}$	(12)
k_{fd}	constante de transferência de cadeia para dímero, l/mol.s		50	(1,6)
			0	(9)

Símbolo	*Parâmetro*	*Expressão*	*Valor a 120 °C*
k_{fm}	constante de transferência de cadeia para monômero, l/mol.s	$9{,}376\text{x}10^{6}\exp(-13372/RT)$	$3{,}45\text{x}10^{-1}$ (1)
		$(k_p)2{,}198\text{x}10^{-1}\exp(-2{,}820\text{x}10^{3}/T)$	$3{,}46\text{x}10^{-1}$ (2,3)*
		$2{,}31\text{x}10^{6}\exp(-12670/RT)$	$2{,}09\text{x}10^{-1}$ (4)
			$2{,}8\text{x}10^{-1}$ (6)
			0 (9,11,12)
k_a	constante de ativação, s^{-1}	$2\text{x}10^{13}\exp(-29683/RT)$	$6{,}296\text{x}10^{-4}$ (1,2)*
		$3\text{x}10^{13}\exp(-14910/T)$	$1{,}016\text{x}10^{-3}$ (3,9,10)
			$8\text{x}10^{-4}$ (6)
			10^{-2} (7)
k_{da}	constante de desativação, l/mol.s	$5{,}03\text{x}10^{9}\exp(-3722/RT)$	$4{,}289\text{x}10^{7}$ (1,2,4,8)*
		$(k_a)4{,}76\text{x}10^{10}$	$4{,}83\text{x}10^{7}$ (3)
			$8\text{x}\ 10^{7}$ (6)
			10^{9} (7)
		$4{,}7\text{x}10^{9}\exp(-1158/T)$	$2{,}47\text{x}10^{8}$ (9)
K_{eq}	constante de equilíbrio (k_a/k_{da})		$1{,}468\text{x}10^{-11}$ (1,2)
			$2{,}10\text{x}10^{-11}$ (3,5)
			10^{-11} (6,7)
k_{decomp}	constante de decomposição das cadeias monoméricas dormentes, s^{-1}	$5{,}17\text{x}10^{14}\exp(-36639{,}6/RT)$	$2{,}21\text{x}10^{-6}$ (1)*
			$3\text{x}10^{-5}$ (6)
		$5{,}7\text{x}10^{14}\exp(-36639{,}6/RT)$	$2{,}44\text{x}10^{-6}$ (9)
			$1{,}5\text{x}10^{-5}$ (11)
			$1{,}29\text{x}10^{-5}$ (11)
k_{h3}	constante da reação adicional para formação de radicais diméricos, l/mol.s		$1\text{x}10^{-3}$ (1)
			$5\text{x}10^{-3}$ *
			$1\text{x}10^{-2}$ (11)
			$1{,}04\text{x}10^{1}$ (12)

(1) Mesa (2003) - mono e bimolecular, (2) Zhang e Ray (2002) - bimolecular, (3) Butté et al. (1999) - bimolecular, (4) Faliks et al. (2001) - bimolecular, (5) Cuatepotzo-Díaz et al. (2004) - bimolecular, (6) Greszta e Matyjaszewski (1996) - bimolecular, (7) He et al. (2000) para T entre 110 e 130 °C - bimolecular, (8) Veregin et al. (1996 a) - bimolecular, (9) Lemoine-Nava et al. (2006) - monomolecular, (10) Goto et al. (1997) – monomolecular, (11) Bonilla et al. (2002) - bimolecular, parâmetros ajustados para 130 °C, (12) Bonilla et al. (2002) - monomolecular, parâmetros ajustados para 130 °C, (13) Gao e Penlidis (2002), (14) Gilbert (1995), (15) Hawkett et al. (1981), (16) Li e Brooks (1993), (17) Valappil e Georgakis (2002), (18) Liotta et al. (1997), (19) Chern (1995), (20) Hui e Hamielec (1972), (21) Marten e Hamielec (1982), (22) Herrera-Ordóñez e Olayo (2000)

CAPÍTULO 5 - MECANISMO CINÉTICO E MODELO UTILIZADO

Nesse capítulo são mostrados o mecanismo cinético e o modelo matemático desenvolvido por Mesa (2003) e que serão utilizados como base para o desenvolvimento deste trabalho. Além disso, segue uma descrição do método dos momentos para os cálculos dos pesos moleculares.

5.1 - Modelo Cinético da NMRP

O modelo cinético utilizado nesse trabalho é o modelo utilizado na tese de mestrado de Mesa (2003) de NMRP de estireno, que parte do modelo cinético de Bonilla et al. (2002), mas leva em consideração o efeito da temperatura no processo por meio da correlação de Arrhenius para algumas constantes das taxas cinéticas que Bonilla et al. (2002) consideravam constantes com a temperatura (k_{dim}, k_{ia}.e k_{h3}). O modelo de Mesa (2003) é bem abrangente e detalhado, inclui reações de outros modelos anteriores, além de levar em conta a formação de dímeros para explicar a iniciação térmica. No modelo cinético para NMRP utilizado por Mesa (2003), a taxa de terminação bimolecular é considerada mínima uma vez que se trata de uma polimerização viva, diferentemente do modelo para FRP, que considera que todo o polímero termina por combinação. Também, no modelo de Mesa (2003) foram ajustados alguns parâmetros cinéticos utilizados por Bonilla et al. (2002), pois estes consideravam as constantes das taxas diferentes para as reações comuns ao processo mono e bimolecular (k_t, k_{dim}, k_{ia} e k_{h3}).

Nesse trabalho foi incrementada a mudança desenvolvida por Contant (2007) no modelo de Mesa (2003) referente ao cálculo da conversão em que é descontada a porção de dímero do polímero, mostrado na equação a seguir. Pois, segundo Contant (2007) há a formação de uma quantidade significativa de dímero durante o processo de polimerização, e que na etapa experimental de secagem do polímero o dímero pode evaporar junto com o solvente (que é adicionado na etapa experimental para a dissolução do monômero e polímero e precipitação do polímero). Quando a evaporação do dímero é levada em consideração no cálculo da conversão, os resultados das simulações computacionais se aproximam mais dos resultados observados experimentalmente (Contant, 2007).

$$x = \frac{[M]_o - [M] - [D]}{[M]_o} \tag{5.1}$$

Onde x é a conversão, $[M]_o$ a concentração inicial do monômero, $[M]$ a concentração do monômero e $[D]$ a concentração de dímero.

No método instantâneo para cálculo dos pesos moleculares médios, supõe-se que, depois de formado o polímero, suas cadeias são inertes, o que não é válido para NMRP, na qual o polímero também se apresenta na forma dormente e pode ser ativado novamente e continuar crescendo. Em função disso, o método dos momentos foi considerado neste trabalho.

5.1.1 - Modelo Cinético

O modelo cinético desenvolvido por Mesa (2003) utilizado nesse trabalho é válido tanto para um processo monomolecular quanto bimolecular NMRP de estireno.

No modelo desenvolvido, estão presentes: monômero (*M*), polímero (*P*), iniciador químico (*I*), agente controlador do processo bimolecular – radical nitróxido ($NO_x \bullet$) e o agente controlador do processo monomolecular – éter nitróxido (NO_E).

As etapas do mecanismo cinético para NMRP são mostradas a seguir:

- Decomposição do iniciador (utilizada somente para o processo bimolecular):

$$I \xrightarrow{k_d} 2R \bullet \tag{5.2}$$

- Decomposição do éter nitróxido (válida para processo monomolecular):

$$NO_E \underset{k_{da2}}{\overset{k_{a2}}{\longleftrightarrow}} R\bullet + NOx\bullet \tag{5.3}$$

As demais etapas mostradas a seguir são válidas para os dois processos mono e bimolecular.

- Reação de Dimerização de Mayo:

$$M + M \xrightarrow{k_{\dim}} D \tag{5.4}$$

- Iniciação térmica:

$$D + M \xrightarrow{k_{ia}} M\bullet + D\bullet \tag{5.5}$$

- Primeira propagação (radical iniciador):

$$R\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1\bullet \tag{5.6}$$

- Primeira propagação (radical monomérico):

$$M\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1\bullet \tag{5.7}$$

- Primeira propagação (radical dimérico):

$$D\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1\bullet \tag{5.8}$$

- Propagação:

$$R_r\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{r+1}\bullet \tag{5.9}$$

- Troca do radical monomérico-dormente:

$$M\bullet + NO_x\bullet \underset{k_a}{\overset{k_{da}}{\longleftrightarrow}} MON_x \tag{5.10}$$

- Troca de cadeias dormentes-vivas:

$$R_r\bullet + NO_x\bullet \underset{k_a}{\overset{k_{da}}{\longleftrightarrow}} R_rON_x \tag{5.11}$$

- Decomposição da alcoxiamina monomérica:

$$MON_x \xleftrightarrow{k_{decomp}} M + HON_x \tag{5.12}$$

- Reação adicional para formação de radical dimérico:

$$D + NO_x\bullet \xleftrightarrow{k_{h3}} D\bullet + HON_x \tag{5.13}$$

- Terminação por desproporcionamento:

$$R_m \bullet + R_n \bullet \xrightarrow{k_{td}} P_m + P_n \tag{5.14}$$

- Terminação por combinação:

$$R_m \bullet + R_n \bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n} \tag{5.15}$$

- Transferência ao monômero:

$$R_n \bullet + M \xrightarrow{k_{fM}} P_n + M \bullet \tag{5.16}$$

- Transferência ao dímero:

$$R_n \bullet + D \xrightarrow{k_{fD}} P_n + D \bullet \tag{5.17}$$

No modelo de Bonilla et al. (2002), a reação de iniciação é representada por quatro equações: reação de dimerização de Mayo, iniciação térmica, primeira propagação com radical monomérico e primeira propagação com radical dimérico. A iniciação química inclui a decomposição do iniciador para o processo bimolecular, a decomposição do éter nitróxido no processo monomolecular e a primeira propagação do radical iniciador. No processo bimolecular, utilizam-se iniciadores convencionais como o AIBN e o BPO. Já no processo monomolecular, em que o iniciador gera os radicais iniciais e o agente capturador, utiliza-se, por exemplo, um éter nitróxido. No modelo de Bonilla et al. (2002), estão presentes as reações de ativação/desativação tanto para as cadeias radicalares poliméricas quanto para os radicais monoméricos, e também está presente a decomposição da alcoxiamina monomérica, evidenciada

no trabalho de Gretsza e Matyjaszewski (1996). Além disso, estão presentes no modelo NMRP as reações de propagação, terminação e transferência de cadeia, que estão também presentes no modelo convencional FRP.

Mesa (2003) ajustou alguns parâmetros cinéticos utilizados por Bonilla et al. (2002), que julgou apresentar certa incoerência teórica, considerando-se a correlação de Arrhenius para levar em conta sua variação com a temperatura. Para isso, recorreu-se a outras fontes como Zhang e Ray (2002), Butté et al. (1999), Gretza e Matyjaszewski (1996). Os parâmetros cinéticos e as constantes físicas utilizados nesse trabalho são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Valores das propriedades físicas e constantes das taxas utilizadas no modelo de NMRP do estireno num processo bimolecular, agente controlador – TEMPO e iniciador – BPO.

Parâmetro	**Unidade**	**Expressão**
k_d	s^{-1}	$1{,}7\ x\ 10^{15} \exp\left(\frac{-30000}{RT}\right)$ (1,2)
k_{dim}	$l.mol^{-1}.s^{-1}$	$188{,}97 \exp\left(\frac{-16185{,}1}{RT}\right)$ (1)
k_{ia}	$l^2.mol^{-2}.s^{-1}$	$6{,}359 x 10^{12} \exp\left(\frac{-365985{,}5}{RT}\right)$ (1)
k_{p0}	$l.mol^{-1}.s^{-1}$	$4{,}266\ x\ 10^{7} \exp\left(\frac{-7769{,}17}{RT}\right)$ (1,2,3)
k_{t0}	$l.mol^{-1}.s^{-1}$	$2{,}002\ x\ 10^{10} \exp\left(\frac{-3081{,}84}{RT}\right)$ (1,3)
k_{td}/k_{t0}	$l.mol^{-1}.s^{-1}$	0,0
k_{fM}	$l.mol^{-1}.s^{-1}$	0,0
k_{fD}	$l.mol^{-1}.s^{-1}$	0,0

Parâmetro	*Unidade*	*Expressão*
k_{a2}	s^{-1}	0,0
k_{d2}	$l.mol^{-1}.s^{-1}$	0,0
k_{da}	$l.mol^{-1}.s^{-1}$	$5{,}03\ x\ 10^{9}.\exp\left(\frac{-3722}{RT}\right)$ (1,2,4,5)
k_a	s^{-1}	$2{,}0\ x\ 10^{13}.\exp\left(\frac{-29683}{RT}\right)$ (1,2)
k_{decomp}	s^{-1}	$5{,}17\ x\ 10^{14}.\exp\left(\frac{-36639{,}6}{RT}\right)$ (1)
k_{h3}	$l.mol^{-1}.s^{-1}$	0,01 (6)
R	$cal.mol^{-1}.K$	1,987
ρ_M	kg/l	$0{,}924\text{-}0{,}000918(T\text{-}\ 273{,}15)$ (1)
ρ_D	kg/l	$1{,}084\text{-}0{,}000605(T\text{-}\ 273{,}15)$ (1)
MW_M	g/gmol	104,12
$MW_{iniciador}$	g/gmol	242,23
T_{gM}	K	185,0 (1)
T_{gP}	K	378,0 (1)

(1) Mesa (2003), (2) Zhang and Ray (2002), (3) Butté et al. (1999), (4) Faliks et al (2000), (5) Veregin et al. (1996 a), (6) Bonilla et al. (2002).

Vale salientar que nesse trabalho somente foram trabalhadas condições de processo monomolecular, por isso foram atribuídos valores nulos às constantes das taxas de decomposição do éter nitróxido (k_{a2} e k_{da2}), como se pode observar na Tabela 5.1.

5.1.2 - Balanço de Massa

O balanço de massa é representado por um conjunto de equações diferenciais ordinárias que descrevem as taxas de acúmulo e desaparecimento das espécies. A resolução dessas equações permite obter, por exemplo: valores de conversão do monômero, concentração de cada espécie e pesos moleculares dos produtos formados. São feitas considerações para resolução dessas equações, tais como: as constantes das taxas são independentes do comprimento da cadeia e os radicais gerados por reações de transferência de cadeia se propagam rapidamente com o monômero e não afetam a taxa de polimerização. Contudo, a hipótese de estado estacionário para os radicais poliméricos não é válida para a NMRP, pois os polímeros dormentes estão variando durante o processo de polimerização, sendo que a concentração dos radicais poliméricos depende diretamente das espécies dormentes. Desta forma, a mudança da concentração de polímeros dormentes em comparação com a taxa de geração e de consumo de polímeros dormentes é significativa e acaba influenciando o balanço total dos radicais.

As espécies presentes no mecanismo são aquelas descritas anteriormente nas etapas da cinética química. Além disso, as espécies poliméricas presentes no processo NMRP são representadas pelos radicais poliméricos, polímeros mortos e polímero dormente.

5.1.2.1 - Balanço de Massa por Componente da NMRP de Estireno

Monômero M:

$$\frac{d(V[M])}{dt} = F^{entra} - F^{Sai} - 2.k_{\dim}[M]^2.V - k_{ia}[M][D]V - k_p[M]([D\bullet]+[M\bullet]+[R\bullet])V$$
$$-k_p[M]\sum_{r=1}^{\infty}[R_r\bullet]V - k_{fM}[M]\sum_{r=1}^{\infty}[R_r\bullet]V + k_{decomp}[MON_x]V \qquad (5.18)$$

Iniciador I:

$$\frac{d(V[I])}{dt} = F_I^{Entra} - F_I^{Sai} - k_d[I] \tag{5.19}$$

Agente controlador - iniciador do processo monomolecular (NO_E):

$$\frac{d(V[NO_E])}{dt} = F_{NO_E}^{Entra} - F_{NO_E}^{SAi} - k_{a2}[NO_E].V - k_{d2}[NO_x\bullet][R\bullet]V \tag{5.20}$$

Agente controlador do processo bimolecular:

$$\frac{d(V[NO_x\bullet])}{dt} = F_{NO_x\bullet}^{Entra} - F_{NO_x\bullet}^{Sai} - k_{da}[NO_x].\sum_{r=1}^{\infty}[R_r\bullet]V + k_a\sum_{r=1}^{\infty}[R_rON_x\bullet]]V + k_{a2}[NO_E]V - k_{da}[NO_x\bullet] + k_a[MON_x]V - k_{d2}[NO_x\bullet][R\bullet]V - k_{h3}[D][NO_x\bullet]V \tag{5.21}$$

Subproduto polimérico (MON_x):

$$\frac{d(V[MON_x])}{dt} = F_{MONx}^{Entra} - F_{MONx}^{Sai} + k_{da}[NO_x\bullet][M\bullet]V - k_a[MON_x]V - k_{decomp}[MON_x]V \tag{5.22}$$

Subproduto não polimérico (HON_x):

$$\frac{d(V[HON_x])}{dt} = F_{HONx}^{Entra} - F_{HONx}^{Sai} + k_{h3}[NO_x\bullet][D]V + k_{decomp}[MON_x]V \tag{5.23}$$

Radicais dos iniciadores:

$$\frac{d(V[R\bullet])}{dt} = -F_{R\bullet}^{Sai} + 2.f.k_d[I].V + k_{a2}[NO_E]V - k_p[M][R\bullet])V - k_{d2}[NO_x\bullet][R\bullet]V \qquad (5.24)$$

Radicais monoméricos:

$$\frac{d(V[M\bullet])}{dt} = -F_{M\bullet}^{Sai} + k_{ia}[M][D]V - k_p[M][M\bullet]V - k_{da}[NO_x\bullet][M\bullet])V + k_a[MON_x]V + k_{fM}[M][R\bullet]V \qquad (5.25)$$

Radicais diméricos:

$$\frac{d(V[D\bullet])}{dt} = -F_{D\bullet}^{Sai} + k_{ia}[M][D]V - k_p[D][M\bullet]V + k_{h3}[NOx\bullet][D])V + k_{fM}[M]\sum_{r=1}^{\infty}[R_r\bullet]V \qquad (5.26)$$

Há três espécies de polímeros no processo LFRP: polímero morto, radicais poliméricos ou polímero vivo e polímero dormente. A fim de se calcular os pesos moleculares médios numéricos e mássicos é utilizado o método dos momentos.

5.1.3 - Métodos dos Momentos para a Determinação dos Pesos Moleculares

Neste trabalho foi utilizado o método dos momentos para cálculo dos pesos moleculares médios. O momento é definido pela Equação 5.27:

$$M_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i.N_r \qquad (5.27)$$

Onde i é a ordem do momento, M_i o momento de ordem i, N_r variável composta da repetição de r unidades e r o número de repetições da unidade.

Para as reações de polimerização radicalar convencionais, os momentos são calculados para as cadeias de polímero terminado que não se propagam (polímero morto - μ_n) e as cadeias de radicais livres que estão se propagando (polímero vivo - λ_n). As unidades de repetição r são os monômeros adicionados à cadeia do polímero (Lona e Fernandes, 2002) que são definidos segundo as Equações 5.28 e 5.29 (Ray, 1972):

$$\lambda_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r \bullet] \quad n = 0, 1, 2 \tag{5.28}$$

$$\mu_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n [P_r] \quad n = 0, 1, 2 \tag{5.29}$$

Na polimerização radicalar livre controlada (LFRP), está presente uma nova espécie no modelo cinético, o polímero dormente (δ_n). Ele surge devido à reação de ativação/desativação do radical polimérico com a introdução de um agente capturador. Para o modelo de LFRP, além das Equações 5.28 e 5.29, é introduzida a Equação 5.30 no modelo:

$$\delta_n = \sum_{r=1}^{\infty} r^n [R_r ON_x] \quad n = 0, 1, 2 \tag{5.30}$$

O cálculo dos pesos moleculares médios numéricos e mássicos para LFRP utiliza as Equações 5.31 e 5.32.

$$\overline{M}_n = MW_M \left(\frac{\mu_1 + \lambda_1 + \delta_1}{\mu_0 + \lambda_0 + \delta_0} \right) \tag{5.31}$$

$$\overline{M}_w = MW_M \left(\frac{\mu_2 + \lambda_2 + \delta_2}{\mu_1 + \lambda_1 + \delta_1} \right) \tag{5.32}$$

Onde $\overline{M}_n$ é o peso molecular médio numérico, $\overline{M}_w$ o peso molecular médio mássico e MW_M o peso molar do monômero.

Este método só permite o calcular dos pesos médios numéricos e mássicos. Porém, não é possível determinar a distribuição completa dos pesos moleculares.

5.1.3.1 - Definição do Sistema de Equações Usado para Determinação do Peso Molecular

O balanço das espécies presentes na NMRP de estireno, utilizando as expressões dos momentos de ordem zero a dois, são:

Momento de ordem zero do polímero vivo λ_0:

$$\frac{1}{V}\frac{d(V\lambda_0)}{dt} = -F_{\lambda_0}^{Sai} + k_p[M]([R\bullet]+[M\bullet]+[D\bullet])V - k_t[\lambda_0]^2 V \\ - k_{fM}[\lambda_0][M]V - k_{fD}[D][\lambda_0] - k_{da}[NO_x\bullet][\lambda_0]V + k^a\ [\delta_0]V \tag{5.33}$$

Momento de ordem um do polímero vivo λ_1:

$$\frac{1}{V}\frac{d(V\lambda_1)}{dt} = -F_{\lambda_1}^{Sai} + k_p[M]([R\bullet]+[M\bullet]+[D\bullet])V + k_p[M][\lambda_0]V - k_t[\lambda_0][\lambda_1]V \\ - k_{fM}[\lambda_1][M]V - k_{fD}[D][\lambda_1]V - k_{da}[NO_x\bullet][\lambda_1]V + k_a[\delta_1]V \tag{5.34}$$

Momento de ordem dois do polímero vivo λ_2:

$$\frac{1}{V}\frac{d(V\lambda_2)}{dt} = -F_{\lambda 2}^{Sai} + k_p[M]([R\bullet]+[M\bullet]+[D\bullet]+[\lambda_0]+2[\lambda_1])V - k_t[\lambda_0][\lambda_2]V \\ -k_{fM}[\lambda_2][M]V - k_{fD}[D][\lambda_2]V - k_{da}[NOx\bullet][\lambda_2]V + k_a[\delta_2]V \quad (5.35)$$

Momento de ordem zero do polímero morto μ_0:

$$\frac{1}{V}\frac{d(V\mu_0)}{dt} = -F_{\mu 0}^{Sai} + \frac{1}{2}k_{tc}[\lambda_0]^2V + k_{td}[\lambda_0]^2V + k_{fM}[\lambda_0][M]V - k_{fD}[D][\lambda_0]V \quad (5.36)$$

Momento de ordem um do polímero morto μ_1:

$$\frac{1}{V}\frac{d(V\mu_1)}{dt} = -F_{\mu 1}^{Sai} + k_{tc}[\lambda_0][\lambda_1]V + k_{td}[\lambda_0][\lambda_1]V + k_{fM}[\lambda_1][M]V - k_{fD}[D][\lambda_1]V \quad (5.37)$$

Momento de ordem dois do polímero morto μ_2:

$$\frac{1}{V}\frac{d(V\mu_2)}{dt} = -F_{\mu 2}^{Sai} + k_{tc}([\lambda_0][\lambda_2]+[\lambda_1]^2)V + k_{td}[\lambda_0][\lambda_2]V + k_{fM}[\lambda_2][M]V + k_{fD}[D][\lambda_2]V \quad (5.38)$$

Momento de ordem zero do polímero dormente δ_0:

$$\frac{1}{V}\frac{d(V\delta_0)}{dt} = -F_{\delta 0}^{Sai} + k_{da}[NO_x\bullet][\lambda_0]V - k_a[\delta_0]V \quad (5.39)$$

Momento de ordem um do polímero dormente δ_1:

$$\frac{1}{V}\frac{d(V\delta_1)}{dt} = -F_{\delta 1}^{Sai} + k_{da}[NO_x\bullet][\lambda_1]V - k_a[\delta_1]V \tag{5.40}$$

Momento de ordem dois do polímero dormente δ_2:

$$\frac{1}{V}\frac{d(V\delta_2)}{dt} = -F_{\delta 2}^{Sai} + k_{da}[NO_x\bullet][\lambda_2]V - k_a[\delta_2]V \tag{5.41}$$

5.1.4 - Cálculo da Conversão

Conforme descrito anteriormente, no cálculo da conversão é descontada a porção de dímero formado, pois essa é evaporada junto com o solvente na etapa experimental de evaporação (Contant, 2007).

$$x = \frac{[M]_o - [M] - [D]}{[M]_o} \tag{5.42}$$

Onde x é a conversão, $[M]_o$ a concentração inicial do monômero, $[M]$ a concentração do monômero e $[D]$ a concentração de dímero.

5.1.5 - Resolução Numérica das Equações Diferenciais

O programa desenvolvido por Mesa (2003) em linguagem Fortran utiliza uma sub-rotina DIVPAG dentro da biblioteca IMSL, que utiliza o método numérico de Gear ou de Adams para a resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias. Na Figura 5.1 é mostrado um diagrama simplificado do algoritmo do programa.

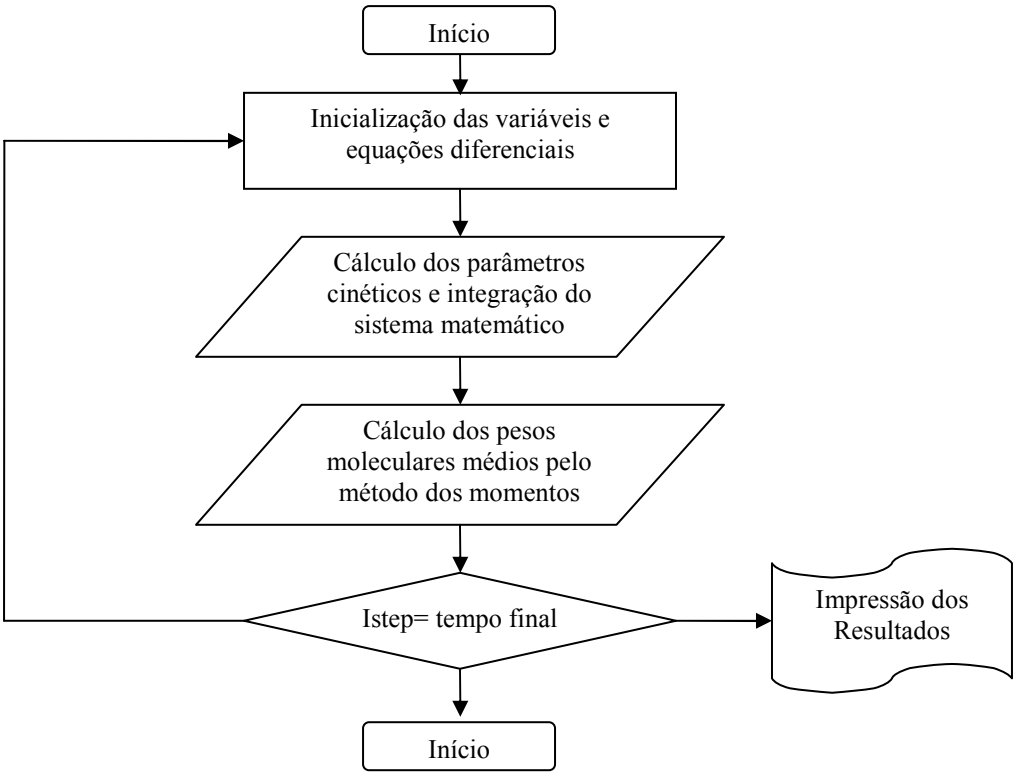


Figura 5.1: Fluxograma simplificado do algoritmo utilizado na resolução das equações diferenciais ordinárias no processo NMRP (Mesa, 2003).

Este programa computacional foi utilizado como base para desenvolver três abordagens propostas neste trabalho:

1) Proposta de correlações baseadas na teoria do volume livre para predizer os efeitos difusionais;
2) Estudo paramétrico das constantes cinéticas do modelo;
3) Proposta para levar em consideração as reações irreversíveis entre o controlador e o iniciador.

Estas três abordagens são apresentadas nos capítulos 6, 7 e 8, respectivamente.

CAPÍTULO 6 - MODELAGEM DOS EFEITOS DIFUSIONAIS

O trabalho de Mesa (2003) não leva em consideração correlações para predição de efeitos difusionais. Os efeitos difusionais na polimerização convencional são calculados a partir de modelos baseados na teoria do volume livre (semi-empíricos) ou de modelos totalmente empíricos. Os baseados na teoria do volume livre apresentam melhor desempenho tanto para modelagens de homo como para copolimerização (Vivaldo-Lima et al., 1994).

A teoria sobre polimerização radicalar livre controlada considera que a terminação por combinação é mínima e muitos pesquisadores assumem que os efeitos de difusão relacionados à terminação (efeito gel) não são significativos na NMRP. Na polimerização convencional, as cadeias alcançam tamanhos elevados rapidamente, ultrapassando o valor onde a difusão translacional começa a afetar a cinética da reação (cerca de 100 unidades monoméricas segundo Gennes, 1979) e o efeito gel passa a ser significativo. Já no processo de polimerização radicalar livre controlada (LFRP), as cadeias crescem mais lentamente e na maioria dos casos, não atingem o tamanho onde se iniciam os efeitos difusionais. Além disso, Saban et al. (1995) observaram experimentalmente que a taxa de polimerização (R_p) não aumenta significativamente sob as condições utilizadas para NMRP do estireno em massa, sugerindo que a polimerização controlada mediada por nitróxido pode não exibir efeito gel. Entretanto, observa-se em resultados experimentais obtidos em nosso laboratório e nos laboratórios da Universidade de Waterloo (Canadá) e UNAM (México), que fazem parte de um projeto de Colaboração Interamericano em Materiais CIAM/CNPq, que não se atinge conversão de 100 %, mesmo para elevados tempos de reação. Esta mesma observação pode ser confirmada em diversos dados experimentais do processo NMRP publicados em literatura, o que se presumiu inicialmente ser um indício da presença de efeitos difusionais no sistema.

Muitos pesquisadores desenvolveram modelos cinéticos para descrever o processo de polimerização controlada tais como: Georges et al. (1993), Fukuda et al. (1996 a), Greszta e Matyjaszewsky (1996) e Mesa (2003). Muitos desses modelos não consideram os efeitos difusionais, já os modelos de Zhang e Ray (2002), Faliks et al. (2001), Díaz-Camacho et al.

(2004), Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) Matyjaszewski (1997 e 2000) e Butté et al. (1999) relatam à influência dos efeitos difusionais na cinética química da polimerização controlada. Isso mostra que até o presente momento não há um consenso entre os pesquisadores se há ou não uma influência significativa dos efeitos difusionais nas reações de polimerização controlada. Isso pode ser observado também no capítulo 4 de revisão bibliográfica.

A seguir, serão mostrados os seguintes estudos de modelagens de NMRP do estireno em massa: *i*) influência de cada correlação para predição dos efeitos difusionais desenvolvidas para FRP e LFRP, *ii*) comparação entre essas correlações, *iii*) influência dos parâmetros de sobreposição – β*'s* das correlações baseadas na teoria do volume livre utilizadas por Díaz-Camacho et al. (2004) para LFRP e *iv*) estimativa de novos valores dos parâmetros de sobreposição para o estudo de caso. Esses estudos tiveram como objetivo verificar a influência dos efeitos difusionais em NMRP de estireno através de diferentes correlações empíricas e semi-empíricas, a fim de se obter predições mais próximas da realidade.

Os dados experimentais utilizados nesse capítulo foram obtidos para polimerização controlada do estireno mediada por radicais nitróxido (NMRP) de Roa-Luna et al (2007 a) - Universidade de Waterloo-Canadá nas mesmas condições dos perfis simulados, ou seja, $[TEMPO]_0/[BPO]_0 = 1{,}1$, $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$ e $T = 130$ °C.

6.1 - Modelagem das Correlações de Efeitos Difusionais para FRP Embasadas na Teoria do Volume Livre

Nesta seção, são mostrados alguns modelos para predizer os efeitos difusionais de polimerização radicalar livre convencional que serviram como fundamentos para o estudo da viabilidade de novas propostas de correlações para predição desses efeitos em polimerização radicalar livre controlada. Também são elucidadas simulações utilizando algumas dessas correlações semi-empíricas em perfis de polimerização controlada mediada por radicais nitróxido (NMRP) em estireno.

As correlações de Marten e Hamielec (1982) são muito utilizadas nas predições das constantes cinéticas das reações de terminação e propagação controladas por difusão baseadas na teoria do volume livre em polimerização radicalar convencional. No trabalho de Vivaldo-Lima et al. (1994), são propostas novas correlações para predição dos efeitos difusionais da polimerização radicalar convencional baseadas na teoria do volume livre e no trabalho de Marten e Hamielec (1982). Nesse trabalho, também é efetuada uma comparação entre o modelo desenvolvido e o modelo de Chiu et al. (1983), e os resultados de simulação do modelo de Vivaldo-Lima et al. (1994) foram melhores. Essas correlações de Marten e Hamielec (1982) e Vivaldo-Lima et al. (1994) são utilizadas na modelagem da polimerização radicalar controlada mediada por radicais nitróxido de estireno e mostradas nas próximas seções.

6.1.1 - Modelagem Proposta por Marten-Hamielec (1982)

Marten e Hamielec (1982) propuseram correlações semi-empíricas para predizer os efeitos gel e vítreo em que k_t (constante de terminação) e k_p (constante de propagação) são funções da temperatura, conversão, e peso molecular. Eles assumem que as reações de terminação e propagação passam a ser controladas pela difusão somente quando o coeficiente de difusão para radicais poliméricos-D_p torna-se menor ou igual ao coeficiente crítico de difusão Dp_{crt}. Após um valor de conversão em que se atinge o valor do coeficiente de difusão crítico, as constantes das taxas de terminação e propagação são calculadas pelas Equações 6.1 e 6.2.

$$\frac{k_t}{k_{t0}} = \left(\frac{\overline{M}_{wcr1}}{\overline{M}_w} \right)^{1.75} \exp\left(-A\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcr1}} \right) \right) \tag{6.1}$$

$$k_p = k_{p0} . \exp\left[-B\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcr2}} \right) \right] \tag{6.2}$$

Onde $\overline{M}_{wcr1}$ e V_{fcr1} são o peso molecular médio mássico e a fração de volume livre em que a terminação passa a ser controlada pela difusão. O subscrito "cr_2" diz respeito a valores críticos,

em que a propagação se torna controlada por difusão. Os valores A, B, V_{fcr1}, V_{fcr2} são parâmetros empíricos.

O desenvolvimento dessas correlações, e quando se atingem as condições críticas são mostrados no Anexo A

6.1.1.1 - Simulação de um Processo NMRP utilizando as correlações de Marten-Hamielec (1982)

Foram simulados perfis para o processo NMRP de estireno utilizando-se as correlações de Marten e Hamielec (1982) para predição dos efeitos difusionais. No entanto, não se atingia das condições de difusão crítica dos, ou seja, os valores de fração de volume livre e massa molecular média mássica nunca atingem os valores críticos V_{fcr1}, V_{fcr2} e $\overline{M}_{wcr1}$ em que os efeitos difusionais iniciam. Vale salientar que essas correlações e seus parâmetros foram obtidos da polimerização radicalar convencional e que esses parâmetros talvez possam ser diferentes para LFRP. Por isso, não é possível afirmar que os efeitos não são relevantes somente através dessa primeira análise.

6.1.2 - Modelo de Vivaldo-Lima et al. (1994)

O modelo desenvolvido por Vivaldo-Lima et al. (1994) para FRP é baseado na teoria do volume livre. Este modelo contém correlações para predição das reações de terminação e propagação controladas por difusão, além de uma correlação para o fator de eficiência do controlador controlado por difusão. As constantes cinéticas para a propagação ou a terminação são calculadas como uma função composta pelo produto de duas funções: uma que leva em conta o fenômeno químico e a outra o fenômeno difusional.

A constante da taxa de propagação utilizada no modelo de Vivaldo-Lima et al. (1994) é a mesma equação do modelo de Marten e Hamielec (1982), ou seja, a Equação 6.2.

Vivaldo-Lima et al. (1994) utilizam duas correlações para o cálculo da constante da taxa cinética. Uma utilizada para o cálculo dos pesos moleculares médios numéricos que não leva em consideração o comprimento das cadeias, k_{tn}, e outra para o cálculo dos pesos moleculares médios mássicos que leva em consideração o comprimento das cadeias, k_{tw}. Na polimerização do estireno a taxa de terminação por desproporcionamento é desprezível, por isso, somente são consideradas as taxas de terminação por combinação. As Equações 6.3 e 6.4 mostram as duas correlações utilizadas para o cálculo de k_t:

$$\bar{k}_{tcn} = k_{t0} \exp\left[-A\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] + C_{rd} k_p [M] \tag{6.3}$$

$$\bar{k}_{tcw} = k_{t0} \sqrt{\left(\frac{\overline{M}_n}{\overline{M}_w} \right)^x} \exp\left[-A\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] + C_{rd} k_p [M] \tag{6.4}$$

Onde x é a conversão do monômero, $\bar{k}_{tcw}$ é a constante da taxa de terminação por combinação da média mássica efetiva, $\bar{k}_{tcn}$ é a constante da taxa de terminação por combinação da média numérica efetiva, k_{t0} a constante da taxa de terminação inicial, V_f a fração de volume livre, V_{f0} a fração de volume livre inicial, A fator de sobreposição, C_{rd} é um parâmetro de ajuste da reação de difusão, k_p constante da taxa de propagação e $[M]$ a concentração de monômero.

Vivaldo-Lima et al. (1994) modelam a eficiência do iniciador pela Equação (6.5):

$$f = f_0 \exp\left[-D\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \tag{6.5}$$

Onde D é o fator de sobreposição e f_0 a eficiência inicial do iniciador.

No cálculo do volume livre, é levada em consideração a contribuição individual de cada componente, segundo mostra a equação de Bueche (1962) descrita a seguir:

$$V_f = \sum_{i=1}^{N}\left[0.025 + \alpha_i\left(T - T_{gi}\right)\frac{V_i}{V_t}\right] \tag{6.6}$$

Onde i pode ser o monômero, polímero, solvente e outros, α_i o coeficiente de expansão térmica do componente i, T a temperatura do sistema, T_{gi} a temperatura de transição vítrea do componente i, V_i o volume inicial do sistema e V_t o volume total do sistema.

O desenvolvimento dessas correlações e as considerações são mostrados em detalhes no Anexo B

6.1.2.1 - Simulação de um Processo NMRP utilizando as correlações de Vivaldo-Lima et al. (1994)

Nas simulações para NMRP em massa do estireno utilizando o modelo desenvolvido que é baseado no modelo de Mesa (2003), utilizaram-se os valores estimados por Vivaldo-Lima et al. (1994) para FRP, como mostra Tabela 6.1 a seguir:

Os valores de k_{t0} e k_{p0} utilizados nas simulações são os mesmos utilizados na NMRP por Mesa (2003). Ao valor de V_{fcr2} foi atribuído como V_{f0}, pois com isso o termo exponencial da Equação 6.2 aumentou significativamente o valor de k_p para um valor que gerou uma instabilidade numérica ("over flow") e não se atingiu a integração das equações diferenciais. Utilizou-se 0,7 para o valor da eficiência do iniciador f, o mesmo valor usado por Vivaldo-Lima et al. (1994).

Tabela 6.1: Valores dos parâmetros estimados por Vivaldo-Lima et al. (1994)

Parâmetro	***Valor***
A	0,465
B	1
D	10^{-3}
$V_{f.cr2}$	*0,036*
C_{rd}	135,1

As Figuras 6.1 a 6.4 mostram os perfis considerando os efeitos difusionais utilizando as correlações propostas por Vivaldo-Lima et al. (1994) adaptadas às condições de NMRP. Nessas figuras, são mostrados perfis para diferentes situações na NMRP, conforme descrito a seguir:

- (1) - Dados experimentais
- (2) - Todos os efeitos de difusão (gel, vítreo e gaiola) são considerados no modelo utilizando a Equação 6.4 para descrever o efeito gel (k_{tw})
- (3) - Todos os efeitos de difusão são considerados no modelo utilizando a Equação 6.3 para descrever o efeito gel (k_{tn})
- (4) - Somente considerando os efeitos gel e vítreo utilizando as Equações 6.3 e a Equação 6.2
- (5) - Somente considerando o efeito gel através da Equação 6.3
- (6) - Somente considerando o efeito vítreo através da Equação 6.2
- (7) - Sem considerar algum efeito difusional

O termo que considera a constante cinética de terminação por difusão-propagação (C_{rd}) é desprezado pelo modelo de Vivaldo-Lima et al. (1994). Neste trabalho, no entanto, foram efetuadas simulações considerando esse termo, mas todos os resultados mostraram valores quase

idênticos quando era desconsiderado. Por isso, nas simulações mostradas a seguir, também se desprezou esse termo.

Os perfis descritos pela condição (2) utilizaram nas simulações todos os efeitos difusionais. O efeito gel é descrito pela Equação 6.4, em que há um termo dependente do volume livre e outro do comprimento da cadeia; o efeito vítreo é descrito pela Equação 6.2 e o efeito gaiola pela Equação 6.5. Os perfis da condição (3) foram obtidos nas mesmas condições que (2), exceto pelo efeito gel, que é descrito pela Equação 6.3, em que somente possui o termo dependente do volume livre. A condição (4) é a mesma descrita pela condição (3), exceto pelo efeito gaiola que é desprezado. As condições (5) e (6) só levam em consideração os efeitos gel e vítreo, respectivamente. A condição (7) exibe os resultados obtidos das simulações sem considerar os efeitos difusionais.

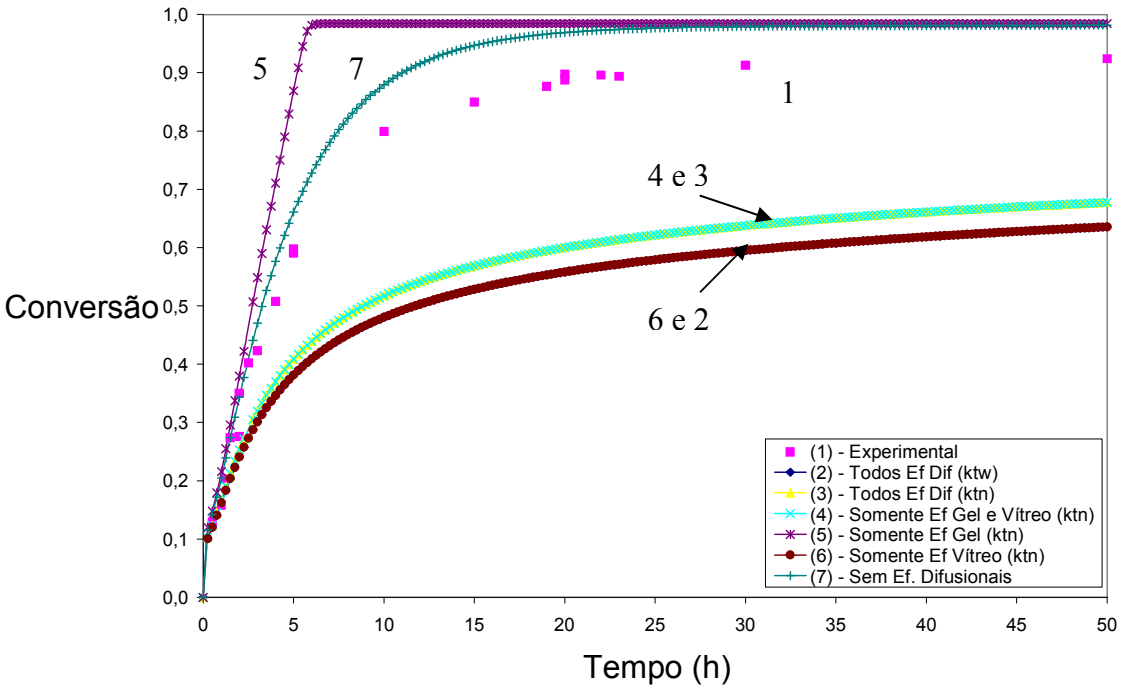


Figura 6.1: Gráfico de Conversão *x* Tempo para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Vivaldo-Lima e Hamielec (1994). Condições iniciais: [*BPO*] = 0,036, [*TEMPO*] = 0,0396, $f = 0,7$ e $T = 130$ °C.

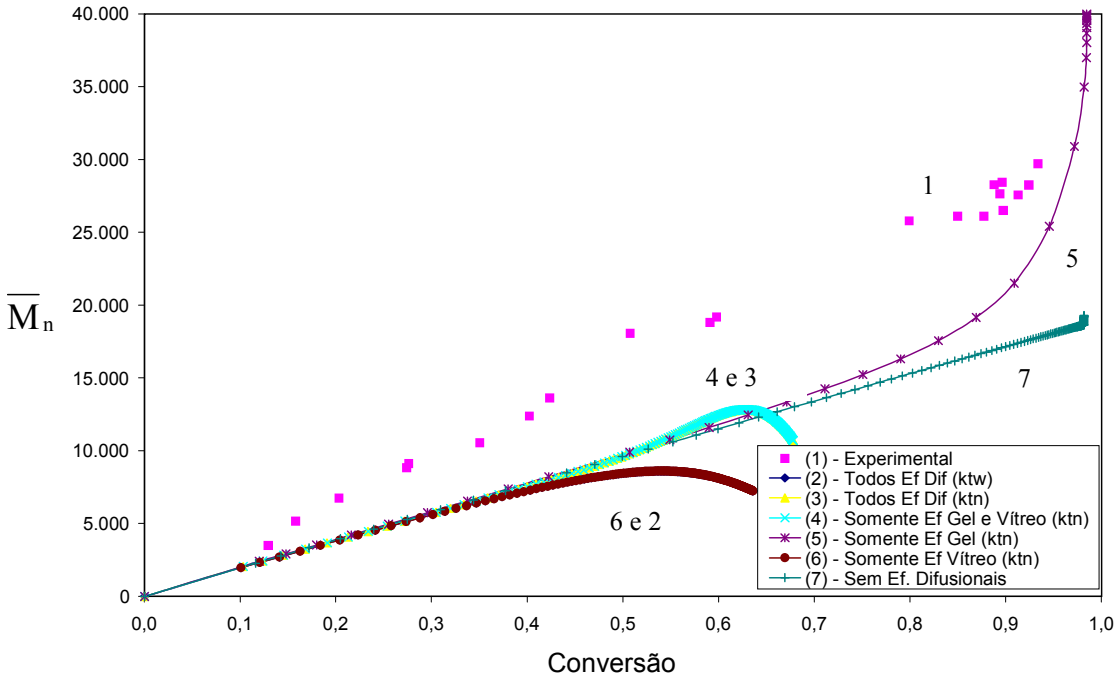


Figura 6.2: Gráfico de $\overline{M}_n$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Vivaldo-Lima e Hamielec (1994). Condições iniciais: [*BPO*] = 0,036, [*TEMPO*] = 0,0396, $f = 0,7$ e $T = 130$ °C.

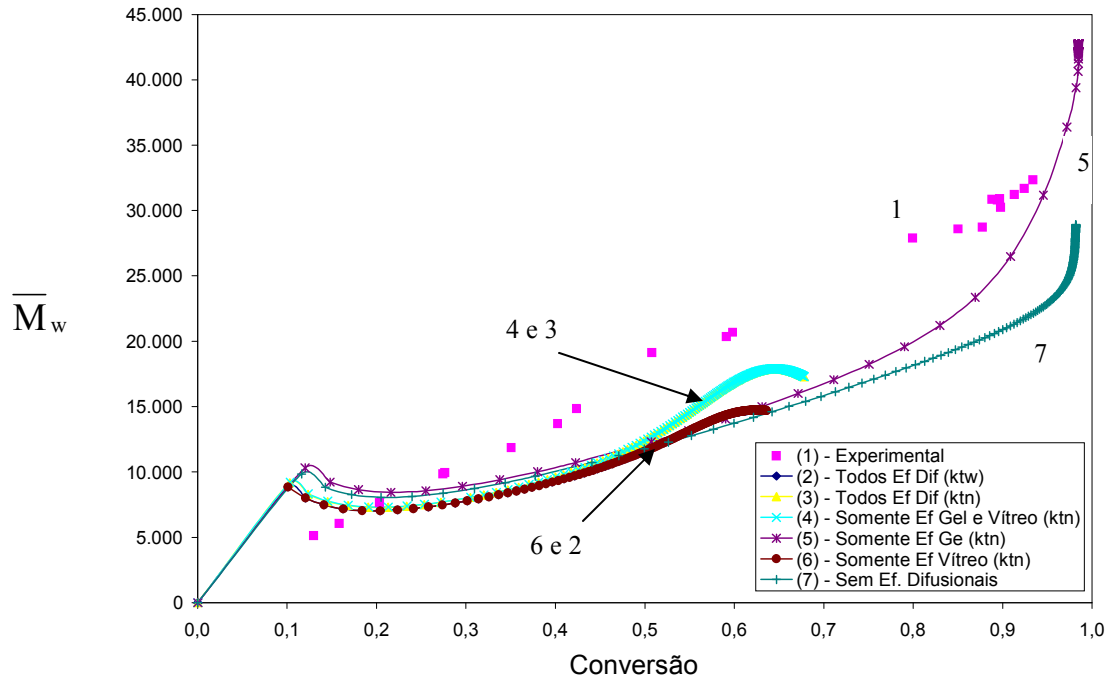


Figura 6.3: Gráfico de $\overline{M}_w$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Vivaldo-Lima e Hamielec (1994). Condições iniciais: [*BPO*] = 0,036, [*TEMPO*] = 0,0396, $f = 0,7$ e $T = 130$ °C.

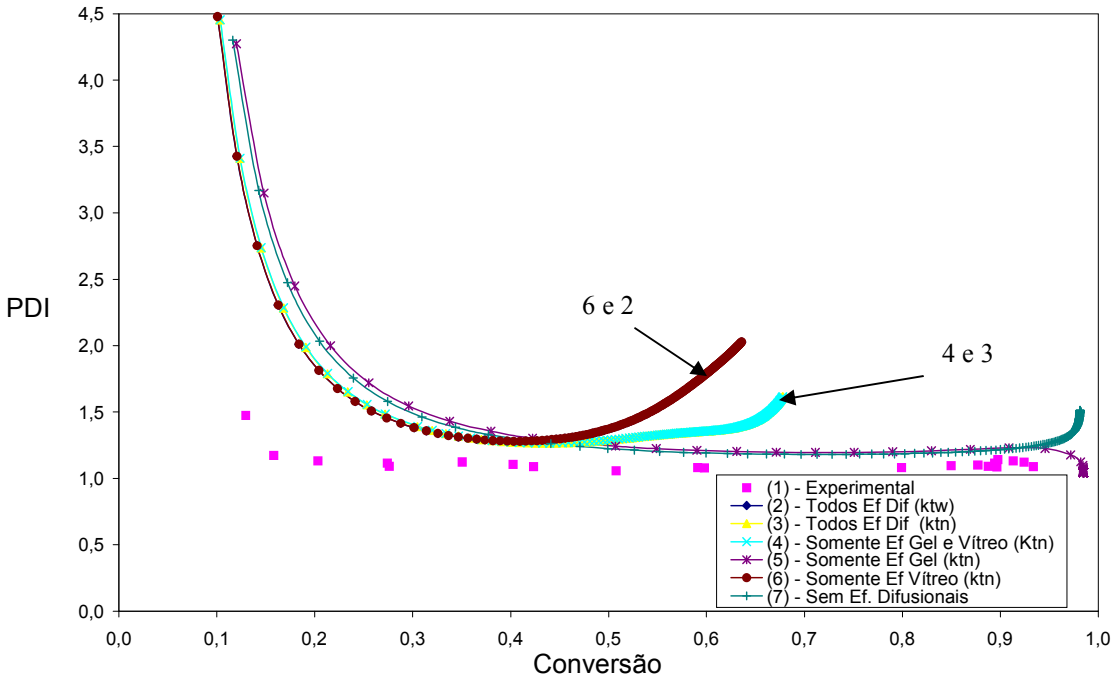


Figura 6.4: Gráfico de PDI *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Vivaldo-Lima e Hamielec (1994). Condições iniciais: [*BPO*] = 0,036, [*TEMPO*] = 0,0396, $f = 0{,}7$ e $T = 130$ °C.

Na Figura 6.1, pode-se observar que as simulações de conversão utilizando todas as condições, exceto a condição (5) apresentaram valores menores que os experimentais. Um desvio ainda maior é observado nos perfis (2) e (6) que são coincidentes. Na curva (2), o efeito gel é expresso pela Equação 6.4, em que há um termo dependente do comprimento da cadeia, termo esse que não muda significativamente o perfil de conversão, aumenta os desvios entre os dados experimentais e os resultados de simulação. A curva (6), em que somente se considera o efeito vítreo, praticamente é sobreposta à curva (2).

Pode-se perceber também na Figura 6.1 que as curvas (3) e (4) praticamente se sobrepõem, ou seja, o efeito gaiola expresso pela Equação 6.5 que é omitido na condição (4) não exerce influência sobre o perfil de conversão para as condições operacionais e parâmetros cinéticos testados. Já os valores de conversão da condição da curva (5), em que somente se considera o efeito gel, apresentam desvios com valores acima dos dados experimentais, ou seja, esse efeito difusional parece ser responsável por uma taxa de polimerização maior, alcançando valores de conversão próximos de 100 % nas primeiras cinco horas de reação.

A Figura 6.2 compara os pesos moleculares médios numérico obtidos com diferentes condições do modelo matemático com os dados experimentais Roa-Luna (2007 a). Na Figura 6.2, todas as curvas, exceto que considera somente o efeito gel (5), mostram que os pesos moleculares médios numéricos obtidos nas simulações crescem linearmente até uma dada conversão, e a partir dela, começam a reduzir. A NMRP é caracterizada por um aumento linear dos pesos moleculares médios com a conversão ao longo de toda a reação, como mostram os resultados experimentais da curva 5. Esses resultados mostram que todas as condições testadas não são adequadas para descrever o comportamento da polimerização controlada a elevadas conversões. A curva (3), em se leva em conta todos os efeitos difusionais e se expressa o efeito gel pela Equação 6.3, atinge um peso molecular médio numérico mais elevado e mais próximo dos dados experimentais, comparada à curva (2), em que estão também presentes todos os efeitos difusionais e que o efeito gel é expresso pela Equação 6.4. Vivaldo-Lima et al. (1994) sugerem o uso de diferentes expressões à constante cinética de terminação, uma para o cálculo do peso médio numérico (k_{tn} expressa pela equação 6.3) e outra para o mássico (k_{tw} expressa pela Equação 6.4). Mas, os resultados mostrados nas curvas que utilizam a Equação 6.3 apresentam uma maior concordância com os dados experimentais, mesmo para o cálculo de $\overline{M}_w$, como se pode notar na Figura 6.3. Analogamente à Figura 6.2, os mesmos comportamentos são observados na Figura 6.3 para os perfis de peso molecular médio mássico. Também, não é observado um perfil linear de $\overline{M}_w$ com a conversão nos resultados das simulações. Esse desvio em relação ao comportamento linear pode ser atribuído em parte à eficiência do iniciador, pois, quando se utiliza um valor de eficiência igual a 0,5 na condição em que estão presentes todos os efeitos difusionais, o perfil se torna mais linear se aproximando mais do perfil experimental. Isso pode ser observado na Figura 6.5.

Na Figura 6.4, ao contrário do que se deveria esperar, os perfis obtidos nas simulações das condições (2), (3), (4) e (6) para PDI, aumentaram a partir de conversões de 50 %. O perfil obtido por meio da condição (5) apresentou a maior concordância com os dados experimentais.

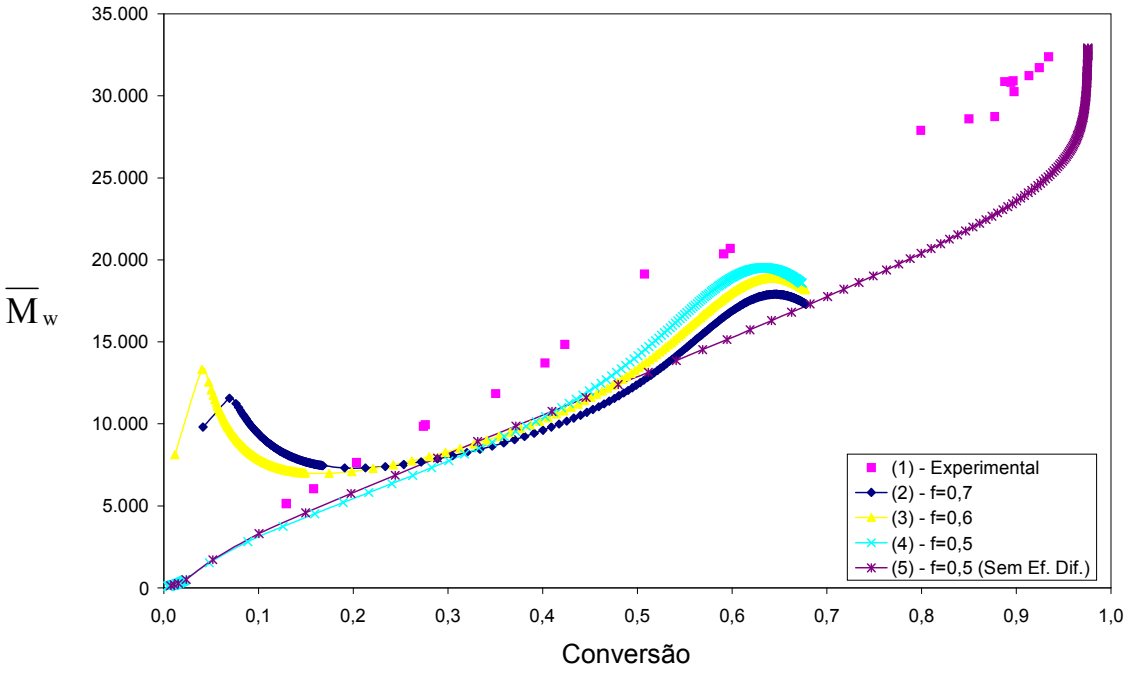


Figura 6.5: Gráfico de $\overline{M}_w$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Vivaldo-Lima et al. (1994). Condições iniciais: [*BPO*] = 0,036, [*TEMPO*] = 0,0396, variando-se a eficiência do iniciador de 0,5 - 0,7 considerando todos os efeitos difusionais e o efeito gel expresso pela Equação 6.3 (k_{tn}) e T = 130 °C.

Vale salientar que as simulações foram conduzidas para as condições de NMRP do estireno, e que os valores das constantes das correlações que descrevem os efeitos difusionais foram obtidas para a FRP do estireno. Por isso, foram observados grandes desvios entre os resultados do modelo e os dados experimentais. Logo, se fossem estimados outros valores dessas constantes para o sistema em estudo, é possível que uma melhor concordância fosse obtida. Também foi possível notar que os resultados das simulações com o efeito gel, em que é descrito somente pelo termo de volume livre calculado pela Equação 6.3 se aproximam mais dos dados experimentais do que os resultados do efeito gel expresso pela Equação 6.4. Isso pode ser um indício de que a dependência da constante de terminação pelo comprimento das cadeias é muito pouco significativa ou mesmo inexistente. Também, pôde-se perceber que o efeito difusional "gaiola" descrito pela Equação 6.42 pode ser muito pouco expressivo.

Os resultados obtidos pelas simulações empregando as correlações de Vivaldo-Lima et al. (1994) não exibiram uma melhora em relação ao modelo em que não são considerados os efeitos difusionais.

6.1.3 - Considerações sobre as Correlações Desenvolvidas para FRP Baseadas na Teoria do Volume Livre Utilizadas na NMRP

As duas modelagens desenvolvidas por Marten e Hamielec (1982) e Vivaldo-Lima et al. (1994) descritas anteriormente e utilizadas nas simulações para NMRP são baseadas na teoria de volume livre. A primeira modelagem é amplamente difundida e utilizada na predição de reações controladas por difusão em FRP. A segunda tem suas bases na primeira, mas é mais abrangente, pois descreve a modelagem do efeito "gaiola", e também, tenta incorporar outros termos além do termo de volume livre. Vivaldo-Lima et al. (1994) também discutem outros modelos baseados na teoria do volume livre, efetuando comparações e questionam os modelos que obtém as constantes das taxas cinéticas pelo inverso das constantes de algumas reações, ou seja, o modelo dito "paralelo", descrito em mais detalhes no Anexo B. No trabalho de Vivaldo-Lima et al. (1994), pôde-se observar uma maior concordância entre os dados experimentais da literatura com o modelo que utiliza as correlações de Vivaldo-Lima et al. (1994) do que com outros modelos. Os dois modelos desenvolvidos para FRP do estireno baseados na teoria do volume livre foram testados na NMRP de estireno a fim de se compreender a influência de cada efeito difusional, e se a modelagem desses efeitos desenvolvidos para FRP pode ser aplicada de alguma forma na NMRP.

Como os próprios autores (Vivaldo-Lima et al., 1994 e Marten-Hamielec, 1982) relatam, essas correlações desenvolvidas são semi-empíricas e não preditivas, e portanto, não deixam de ser um ajuste matemático para o sistema em que foram desenvolvidas. As diferenças observadas nesta seção entre os resultados de simulações e os experimentais da NMRP podem ser, em parte, devido aos parâmetros dessas correlações, que foram estimados para ajustar os dados dos autores para FRP do estireno. Se esses mesmos parâmetros forem obtidos para NMRP do estireno, é possível que a concordância aumente significativamente, portanto não é possível concluir ainda que os efeitos difusionais não sejam importantes nos processos NMRP. O fator de eficiência

usado por aqueles autores e nas simulações deste trabalho, também não é o valor que mais se ajusta ao caso de estudo, conforme se pode observar Figura 6.5. Além disso, pôde-se perceber que o efeito "gaiola" descrito pela Equação 6.5 pode exercer muito pouca influência, ou inexistente para o sistema de NMRP do estireno. A correlação para a constante de terminação que possui dependência do comprimento das cadeias não proporcionou uma mudança significativa dos perfis simulados.

Foi observado por intermédio dos perfis obtidos pelas simulações que nenhum perfil em que se consideraram os efeitos difusionais exibiu uma melhora na concordância entre os resultados de simulações sem considerar efeitos difusionais e os dados experimentais da literatura.

6.2 - Modelagem das Correlações Empíricas e Semi-Empíricas (baseadas na Teoria do Volume Livre) dos Efeitos Difusionais para LFRP

Nesta seção, são mostrados alguns modelos para predizer os efeitos difusionais na polimerização radicalar livre controlada. Esses modelos são correlações empíricas ou semi-empíricas e alguns deles apenas consideram o efeito gel, como as correlações de Faliks et al. (2001), Butté et al. (1999) e Zhang e Ray (2002). Já as correlações de Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) e Díaz-Camacho et al. (2004) são baseadas na teoria de volume livre e consideram outros efeitos difusionais. Além disso, serão mostradas simulações considerando essas correlações na NMRP e uma comparação entre essas correlações.

6.2.1 - Modelagem Proposta por Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002)

O modelo de Vivaldo-Lima e Mendoza-Fuentes (2002) foi desenvolvido para polimerização radicalar livre controlada por INIFERTER (agente-terminador de transferência-iniciador – "initiator-transfer agent-terminator") baseado no modelo para ATRP de Delgadillo-

Velázques et al. (2002), considerando os efeitos de difusão controlada utilizando a teoria do volume livre.

No modelo de Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002), as reações controladas por difusão são modeladas utilizando a teoria de volume livre em equilíbrio. Nesse modelo de Vivaldo-Lima e Mendonza-Fuentes (2002), assume-se que, no caso da ativação das moléculas de polímero dormente, não há efeitos de controle difusional, pois a reação não requer duas moléculas diferentes aproxime uma da outra para ocorrer. No entanto, pode haver barreiras difusionais para separar as duas moléculas formadas da reação.

Há duas expressões para o cálculo da constante da taxa de terminação, similarmente às correlações utilizadas no trabalho de Vivaldo-Lima et al. (1994), em que uma expressão é utilizada para o cálculo dos pesos moleculares médios numéricos (cálculo dos momentos de ordem zero e primeira ordem), k_{tn}, que é dependente do volume livre e da constante química da taxa de polimerização, e a outra expressão é utilizada para o cálculo dos pesos moleculares médios mássico (cálculo dos momentos de segunda ordem para os radicais dormentes e os polímero morto), k_{tw}, que é dependente do volume livre, da constante química da taxa de polimerização e dos comprimentos das cadeias. Essas correlações para predição da constante de terminação são mostradas nas Equações 6.7 e 6.8:

$$k_{tjn} = k_{tj0} \exp\left[-\beta_t \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right] + z k_p [M] \quad j = c, d \tag{6.7}$$

$$k_{tjw} = k_{tj0} \left(\frac{\overline{M_n}}{\overline{M_w}} \right)^{\frac{x}{2}} + z k_p [M] \quad j = c, d \tag{6.8}$$

Onde β_t é o fator de sobreposição para a reação de terminação, V_f a fração de volume livre, V_{f0} a fração de volume livre inicial, z é um fator de proporcionalidade que leva em conta a constante da taxa reação de terminação por difusão, k_p é a constante da taxa de propagação, $\bar{r}_n$ o

peso molecular médio numérico, $\bar{r}_w$ o peso molecular médio mássico, x a conversão e o termo j se refere à terminação por combinação, c, e à terminação por desproporcionamento, d.

Na polimerização do estireno, a taxa de terminação por desproporcionamento é desprezível.

A constante da taxa cinética de propagação controlada por difusão é calculada utilizando Equação 6.9, que envolve a reação entre uma macromolécula e uma pequena molécula de monômero.

$$k_p = k_{p0} \exp\left[-\beta_p \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right] \tag{6.9}$$

Sendo β_t é o fator de sobreposição para a reação de propagação e k_{p0} a constante da taxa de propagação química.

Os fatores de sobreposição β_t e β_p estão relacionados ao tamanho mínimo do vazio para um "pulo" difusional, ou seja, o volume mínimo do vazio que uma molécula deve encontrar nos espaços vizinhos para se deslocar de um espaço vazio a outro (Fujita, 1993).

A fração de volume livre, V_f, é calculada utilizando a Equação 6.10:

$$V_f = \sum_{i=1}^{de \neq componetes} \left[0{,}025 + \alpha_i (T - T_{gi}) \right] \frac{V_i}{V_t} \tag{6.10}$$

Onde T e T_{gi} são: a temperatura da reação, e a temperatura de transição vítrea do componente i, respectivamente; e α_i é o coeficiente de expansão volumétrica para as espécies i. V_i e V_f são os volumes das espécies i e o volume total do sistema, respectivamente.

O desenvolvimento dessas correlações e as considerações são mostrados em detalhes no Anexo C.

6.2.2.1 - Simulação em NMRP Utilizando as Correlações de Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002)

Nas simulações para NMRP em massa de estireno, utilizaram-se alguns dos parâmetros estimados por Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) para INIFERTER que são comuns à NMRP, como mostra Tabela 6.2 a seguir:

Tabela 6.2: Valores dos parâmetros estimados por Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002).

Parâmetro	***Valor***
β_t	0,15
β_p	0,00

Os outros parâmetros de sobreposição não são mostrados no artigo escrito por aqueles autores e o parâmetro *z* também não está presente. Por este motivo, as simulações foram conduzidas somente utilizando os parâmetros disponíveis e aqueles que puderam ser utilizados para NMRP devido à similaridade do mecanismo cinético. Os valores das constantes das taxas cinéticas são os mesmos utilizados na NMRP por Mesa (2003).

As Figuras 6.6 a 6.9 mostram os perfis considerando os efeitos difusionais por meio das correlações propostas por Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002), adaptadas às condições de NMRP em estudo. Nessas figuras, são mostrados perfis para diferentes situações na NMRP, conforme descrito a seguir:

- (1) - Dados experimentais
- (2) - Somente considerando o efeito gel através da Equação 6.7 (k_{tn})
- (3) - Somente considerando o efeito gel através da Equação 6.8 (k_{tw})
- (4) - Sem considerar algum efeito difusional

Essas Figuras 6.6 a 6.9 foram obtidas através de simulações considerando o efeito gel através das Equações 6.7 (curva – (2)) e 6.8 (curva - (3)) desprezando o termo k_{tp} (pois, o valor do parâmetro z estimado não está presente no artigo) com 0,5 de eficiência do iniciador. O efeito vítreo segundo aqueles autores é nulo, pois o fator de sobreposição β_p estimado apresentou valor zero. Esses perfis de simulação foram comparados com resultados obtidos das simulações sem considerar os efeitos difusionais – curva (4) e com os dados experimentais – curva (1). Já nas figuras 6.10 a 6.13, variou-se o fator de eficiência do iniciador entre 0,5 e 0,7 utilizando a Equação 6.7 para o efeito gel.

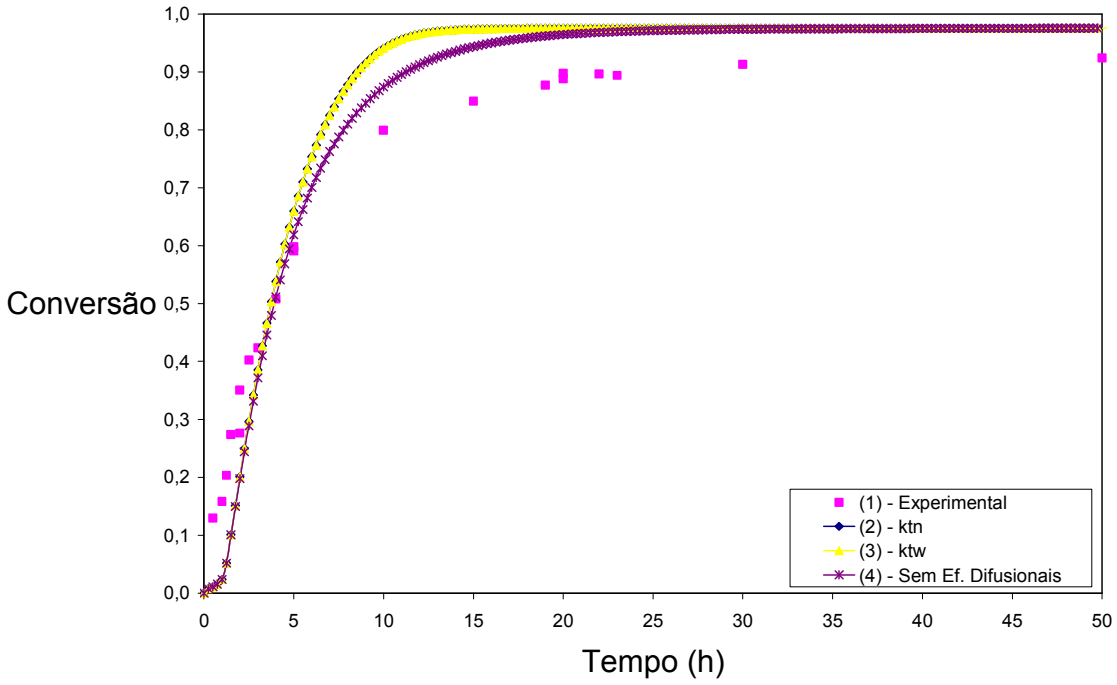


Figura 6.6: Gráfico de Conversão x Tempo para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002). Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $f = 0{,}5$ e $T = 130$ °C.

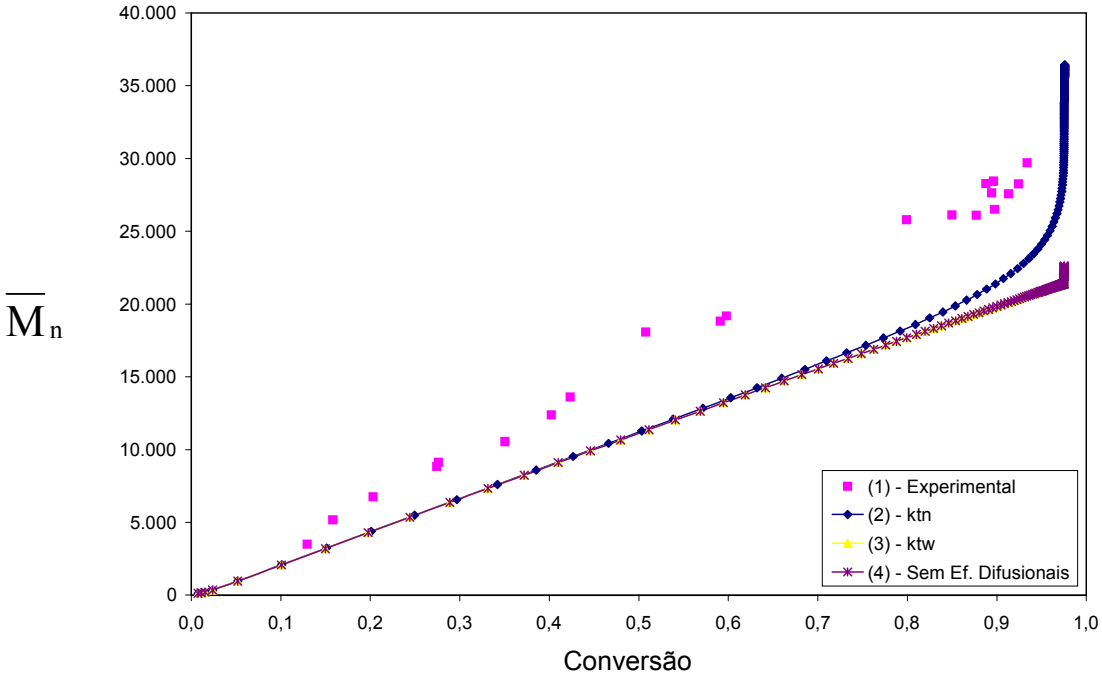


Figura 6.7: Gráfico de $\overline{M}_n$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002). Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $f = 0{,}5$ e $T = 130$ °C.

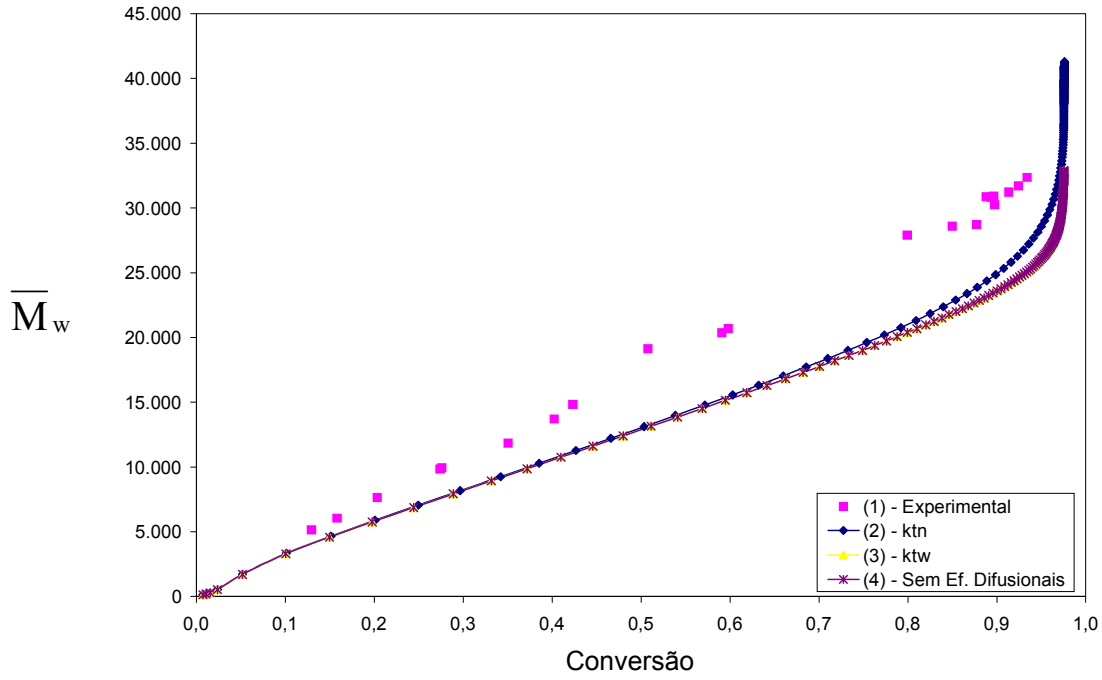


Figura 6.8: Gráfico de $\overline{M}_w$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002). Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $f = 0{,}5$ e $T = 130$ °C.

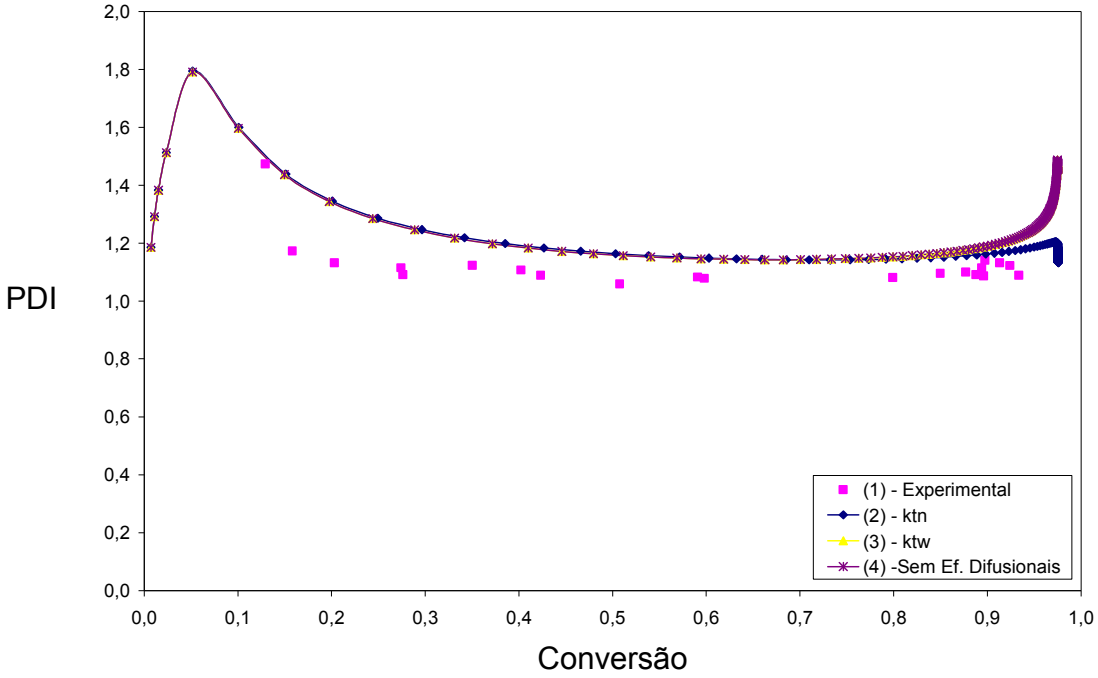


Figura 6.9: Gráfico de PDI *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002). Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $f = 0{,}5$ e $T = 130$ °C.

Pode-se perceber na Figura 6.6 que os dois perfis de conversão, em que se considera o efeito gel, obtidos por simulação são muito semelhantes, mas ainda há um desvio grande comparado aos dados experimentais, e ao modelo em que não são incluídos os efeitos difusionais.

Na Figura 6.7, o perfil de $\overline{M}_n$ obtido nas simulações que utiliza a expressão de k_{tn} segue o mesmo comportamento até uma conversão de aproximadamente 70 % e a partir dessa conversão, o perfil perde a linearidade, sendo que o comportamento utilizando a expressão de k_{tn} se aproxima mais dos dados experimentais. O perfil de $\overline{M}_n$ obtido nas simulações que utiliza a expressão de k_{tw} segue a mesma tendência da curva que faz uso da expressão de k_{tn}, mas se mantém linear até conversões mais próximas de 100 %.

Os dois perfis de $\overline{M}_w$ que consideram o efeito gel obtidos em simulação mostrados na Figura 6.8 seguem a mesma tendência descrita para os perfis de $\overline{M}_n$, com a diferença que a

distinção entre os perfis simulados ocorre mais acentuadamente com 80% de conversão. A expressão de k_{tn} leva em conta o efeito gel por meio de uma correlação que é função do volume livre, enquanto que o efeito gel utilizando a expressão de k_{tw} faz uso de um termo dependente do tamanho das cadeias. Fisicamente, não faz sentido utilizar diferentes valores de k_t para cálculos de diferentes pesos moleculares médios. Além disso, os resultados das simulações que empregaram a expressão k_{tn} se aproximaram mais dos dados experimentais, tanto para $\overline{M}_n$ quanto $\overline{M}_w$. É interessante observar que a perda do caráter "living" mostrada nas simulações computacionais não está presente nos dados experimentais. Essa perda do caráter "living" pode ser percebida através da perda do comportamento linear dos pesos moleculares médios numéricos e mássicos (Figuras 6.7 e 6.8) e pelo aumento da polidispersidade (6.9) em elevadas conversões. Além disso, pode-se notar que os dados experimentais apresentam certa dispersão, principalmente para elevadas conversões. Isso mostra que próprios dados podem apresentar erros experimentais devido à dificuldade para medição experimental dos pesos moleculares via GPC.

O fator de eficiência do iniciador é um parâmetro de ajuste que é utilizado para melhorar as predições. As Figuras 6.10 a 6.13 mostram as diferenças dos perfis quando se varia o fator de eficiência do iniciador nos valores: 0,5 - curva (2), 0,6 – curva (3) e 0,7 – curva (4). Nessas simulações, utilizaram-se a Equação 6.7 para o efeito gel e as mesmas condições operacionais descritas nas Figuras 6.6 a 6.9. Os resultados das simulações também foram comparados com resultados obtidos das simulações sem considerar os efeitos difusionais – curva (5) e com dados experimentais – curva (1) de NMRP de estireno.

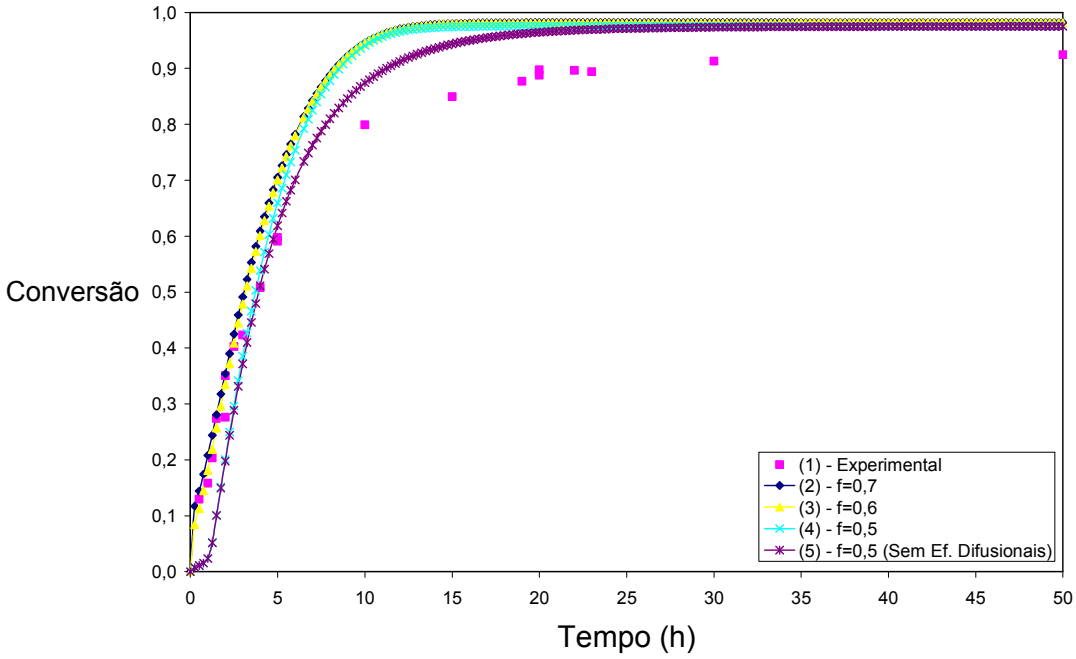


Figura 6.10: Gráfico de Conversão *x* Tempo para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002). Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C e fator *f* na faixa de 0,5 a 0,7.

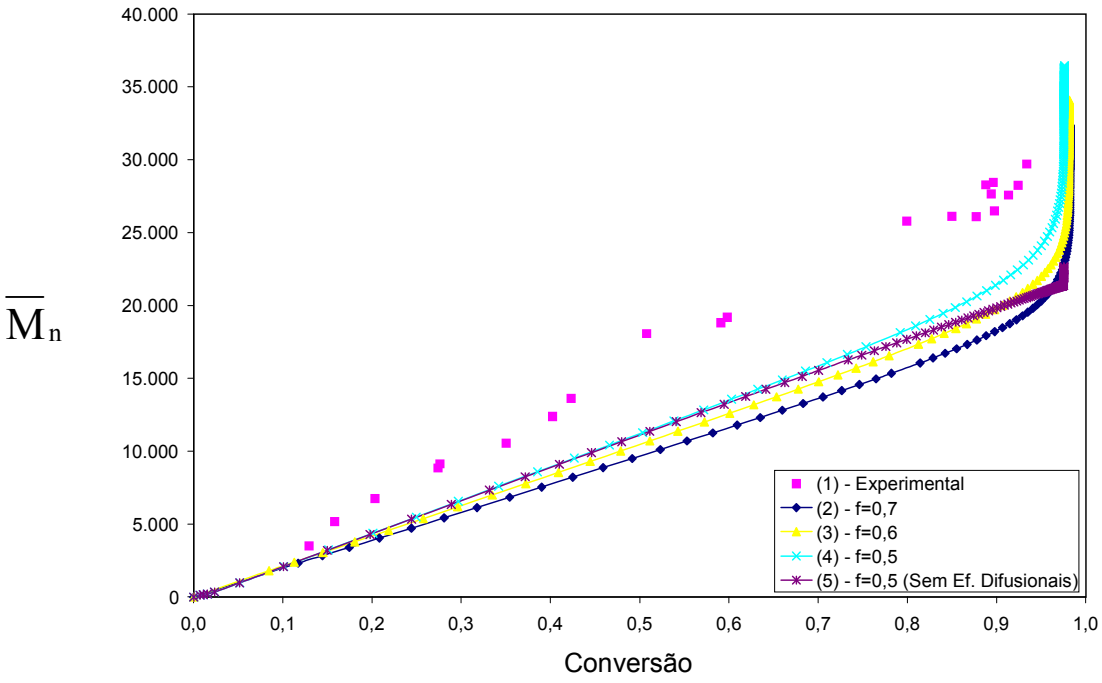


Figura 6.11: Gráfico de $\overline{M}_n$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002). Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$ $T = 130$ °C e fator *f* na faixa de 0,5 a 0,7.

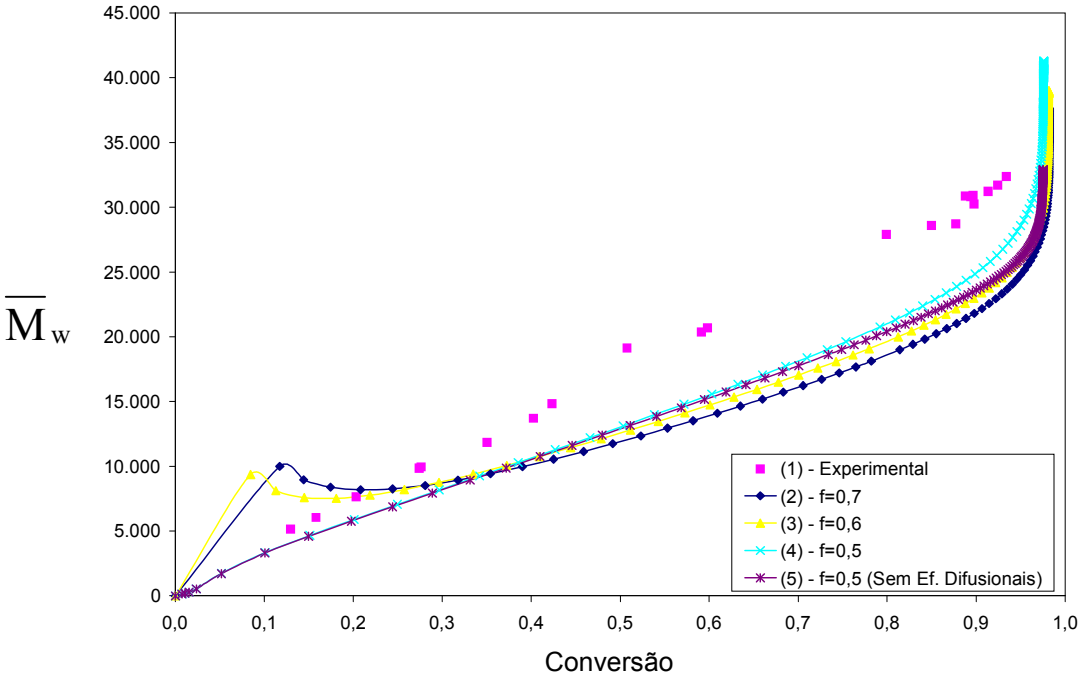


Figura 6.12: Gráfico de $\overline{M}_w$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002). Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C e fator *f* na faixa de 0,5 a 0,7.

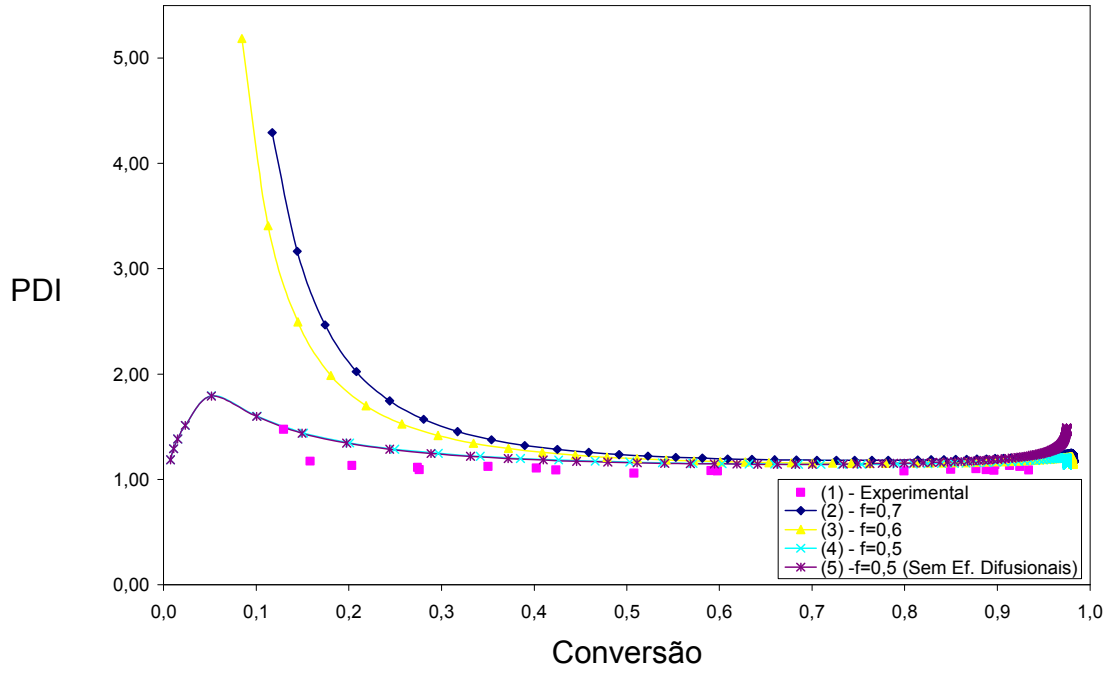


Figura 6.13: Gráfico de PDI *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002). Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C e fator *f* na faixa de 0,5 a 0,7.

As Figuras 6.10 a 13 mostram os perfis de Conversão x Tempo, $\overline{M}_n$ *x* Conversão, $\overline{M}_w$ *x* conversão e PDI *x* Conversão, respectivamente, variando-se a eficiência do iniciador no modelo matemático para o processo NMRP desenvolvido. Pode-se notar que há mudança nos perfis obtidos pelas simulações mais acentuada no início da polimerização (curto período de indução) para o valor de f = 0,5, tanto para o perfil sem considerar efeitos difusionais quanto aquele que considera as correlações de Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) que não é verificada nos outros perfis e nem nos dados experimentais. Já nos perfis de $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e PDI essa diferença é mais pronunciada no início da polimerização. Os resultados das simulações que utilizaram f = 0,5 apresentaram maior concordância com os dados experimentais. Entretanto, de um modo geral, os perfis obtidos pelas correlações de Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) não exibiram progressos em relação ao modelo em que não se consideram os efeitos difusionais.

De um modo geral, os resultados do modelo usando as correlações propostas por Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) para polimerização radicalar viva usando INIFERTER baseadas na teoria do volume livre se aproximaram mais dos dados experimentais em estudo do que as descritas anteriormente para FRP. Embora a polimerização empregada por Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) não tenha sido a NMRP, as correlações propostas por aqueles autores foram relativamente adequadas para a modelagem da reação NMRP estudado neste trabalho. Esse modelo do Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) não apresentou uma concordância significativa com os dados experimentais do sistema INIFERTER, principalmente para os perfis de $\overline{M}_w$, aqueles autores utilizaram diferentes expressões para a constante de terminação: um k_t médio numérico (k_{tn}) e outro k_t médio mássico (k_{tw}). O k_t médio numérico é utilizado para o cálculo da taxa de polimerização e dos pesos moleculares médios numéricos, enquanto que o k_t médio mássico, para os pesos moleculares médios mássicos. Isso foi um artifício matemático utilizados por aqueles autores devido à discrepância entre os valores dos pesos moleculares médios numéricos e mássicos do modelo. Acreditamos que não há explicação teórica para esse artifício. Por meio das simulações mostradas neste trabalho, pôde-se perceber também que a expressão do efeito gel k_{tw} (que considera a influência do comprimento das cadeias sobre a constante da taxa de terminação) apresenta resultados com um maior desvio em

relação aos dados experimentais do que os resultados da expressão k_{tn} (que considera somente o efeito do volume livre).

Mas ainda, os resultados de simulação utilizando essas correlações não apresentaram uma melhora nos perfis em relação aos perfis em que não são considerados esses efeitos difusionais.

6.2.2 - Modelagem Proposta por Faliks (2001)

Na modelagem proposta por Faliks para NMRP de estireno, o efeito gel foi incorporado dentro do mecanismo pela consideração da taxa efetiva da terminação, k_t, como uma função da conversão de monômero x, como mostra a Equação 6.11:

$$k_t = k_{tc} + k_{td} = A_t . \exp\left[-Ea / RT\right] g^2(x) \qquad (6.11)$$

Onde k_{tc} *e* k_{td} são as constantes das taxas de terminação por combinação e desproporcionamento, respectivamente, A_t é uma constante, e $g(x)$ o termo que leva em conta o efeito gel:

$$g(x) = \begin{cases} 1 & \text{para } 0 \le x \le x1 \\ 0{,}5093 + 2{,}4645\,x - 3{,}7473\,x^2 & \text{para } x > x1 \end{cases} \qquad (6.12)$$

Onde x_1 é a conversão do monômero no qual o efeito gel é apreciável. Sendo que no trabalho de Faliks et al. (2001) $x_1 = 0{,}3$.

A modelagem utilizada por aqueles autores para incorporar o efeito gel envolveu um ajuste matemático de dados experimentais para um polinômio. Além disso, é um ajuste de uma função descontínua em que, até certa conversão, não é considerado o efeito gel. O iniciador usado naquele trabalho foi o peróxido de benzoíla (BPO) a uma concentração inicial de 0,0125M. A concentração inicial do TEMPO foi 0,015M e a temperatura foi 396 K.

6.2.2.1 - Simulação em NMRP utilizando as Correlações de Faliks et al. (2001)

Nessas simulações para NMRP em massa de estireno, utilizaram-se os mesmos valores das constantes das taxas cinéticas usadas no modelo de Mesa (2003).

As Figuras 6.14 a 6.17 mostram os perfis das simulações considerando o efeito gel da expressão matemática supracitada. Foram utilizados também diferentes valores de eficiência do iniciador: f = 0,5 na curva (4); f = 0,6 na curva (3); f = 0,7 na curva (2). Esses perfis de simulação foram comparados com resultados obtidos das simulações sem considerar os efeitos difusionais – curva (5) e com dados experimentais – curva (1).

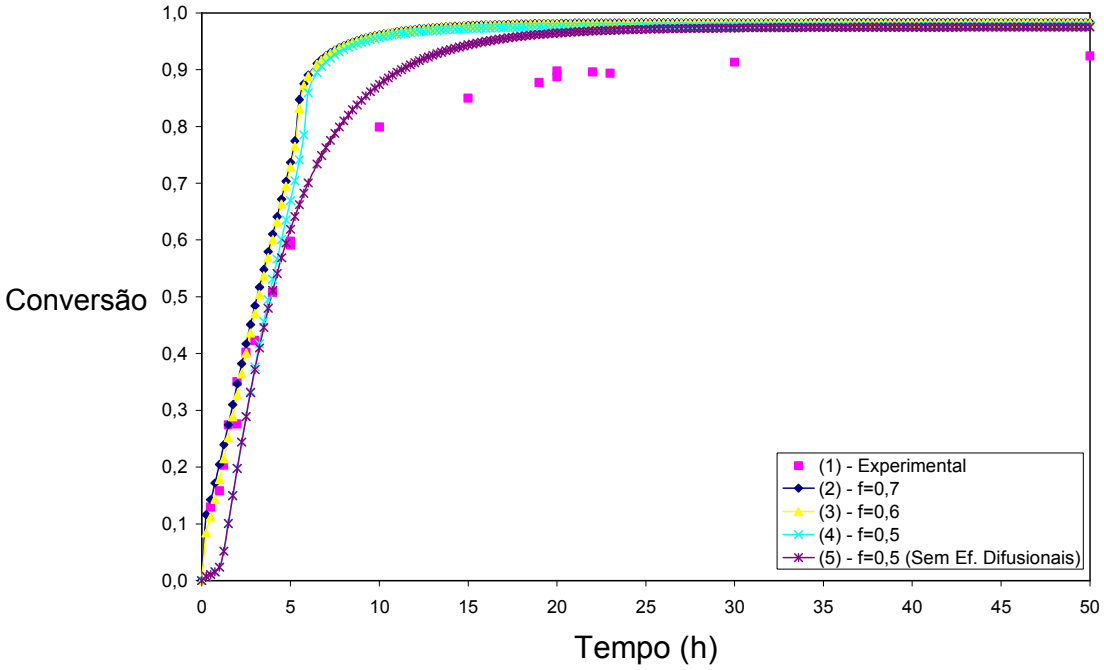


Figura 6.14: Gráfico de Conversão *x* Tempo para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Faliks et al. (2002). Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C e fator f na faixa de 0,5 a 0,7.

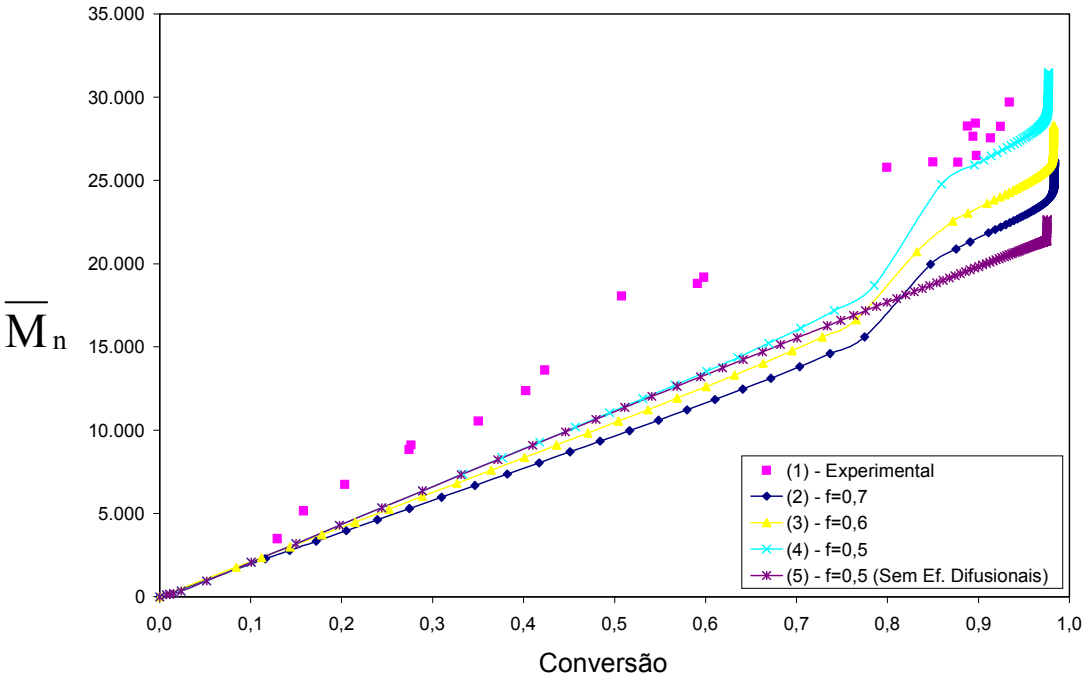


Figura 6.15: Gráfico de $\overline{M}_n$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Faliks et al. (2002). Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C e fator *f* na faixa de 0,5 a 0,7.

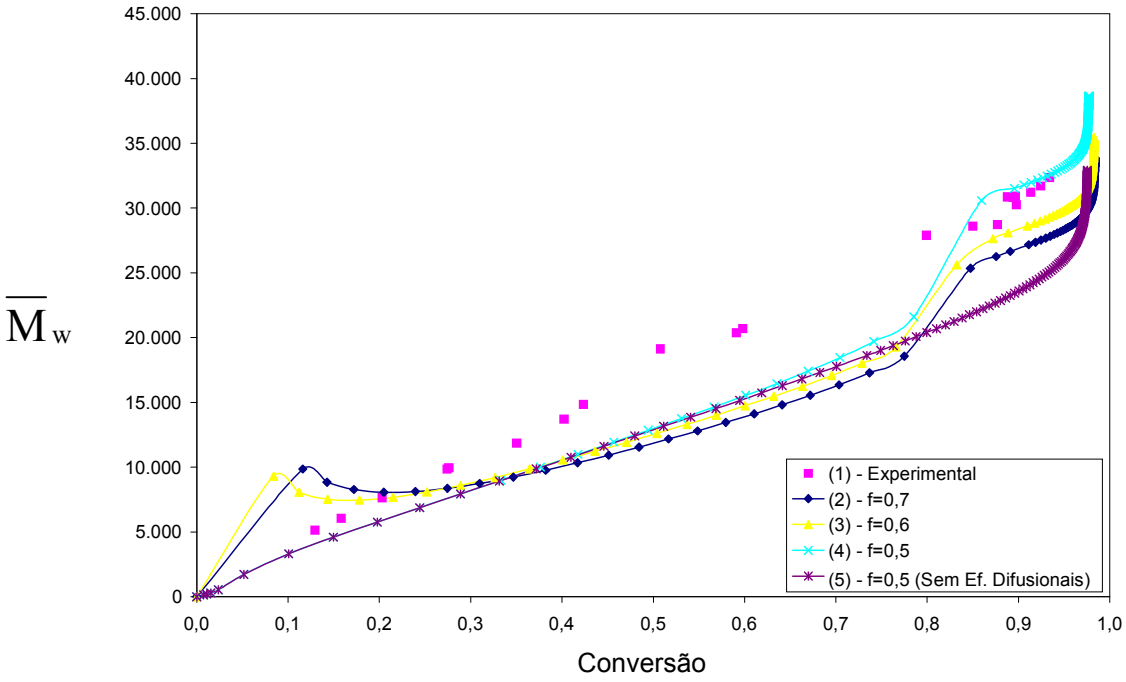


Figura 6.16: Gráfico de $\overline{M}_w$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Faliks et al. (2002). Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C e fator *f* na faixa de 0,5 a 0,7.

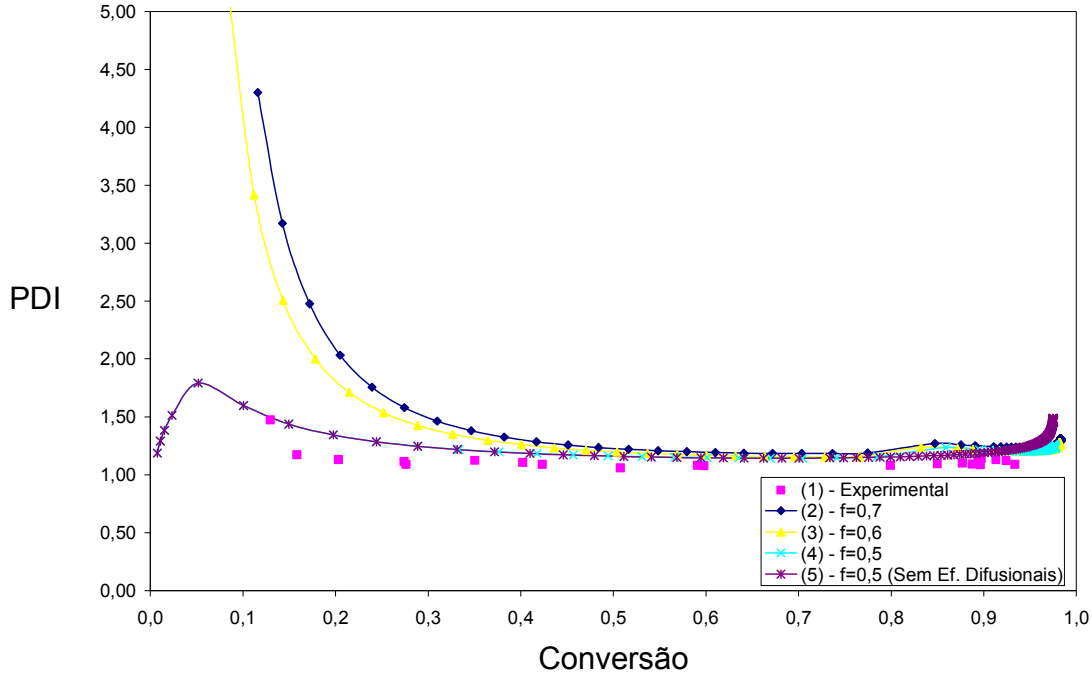


Figura 6.17: Gráfico de PDI *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Faliks et al. (2002). Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C e fator f na faixa de 0,5 a 0,7.

A Figura 6.14 exibe os perfis de Conversão *x* Tempo variando-se a eficiência do iniciador, como já foi mencionado anteriormente. Pode-se perceber que não há mudança significativa nos perfis de conversão obtidos pelas simulações em que se considerou a correlação de Faliks et al. (2001), variando-se o fator de eficiência do iniciador, somente uma leve mudança no início da polimerização (um curto período de indução), principalmente para $f = 0,5$. Contudo, os perfis de conversão obtidos pelo modelo de Faliks et al. (2001) não mostraram melhorias em relação ao modelo em que não se consideraram os efeitos difusionais. Os perfis obtidos pelo modelo de Faliks et al. (2001) que utilizaram $f = 0,5$ apresentaram maior concordância com os dados experimentais. Os perfis de conversão do modelo atingem uma conversão próxima de 100%, o que não é observado nos dados experimentais.

Nos perfis de $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e PDI, a diferença entre os valores simulados e os experimentais da literatura é mais acentuada no início da polimerização. Nos perfis de $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$ obtidos com as simulações, pode-se notar que na faixa de 80 a 90 % de conversão há uma mudança no comportamento das curvas, e se atingem valores mais próximos dos experimentais. Isso pode

ocorrer devido ao fato de que a partir dessa faixa de conversão, o efeito gel é muito mais expressivo devido ao termo quadrático da correlação, de modo que a taxa de terminação cai significativamente e como conseqüência, a taxa de polimerização aumenta e os pesos moleculares médios alcançam valores maiores. Além disso, é observada uma perda da linearidade do perfil dos pesos moleculares médios do modelo predito, para conversões próximas de 100 %, o que pode ser um indício de que a elevadas conversões o caráter "living" pode ter diminuído. Também, vale ressaltar que os ajustes de parâmetros efetuados no desenvolvimento da correlação por aqueles autores foram obtidos em condições operacionais diferentes do sistema em estudo neste trabalho.

Esse modelo, de um modo geral, não apresentou uma melhor predição se comparado com o modelo que não leva em consideração os efeitos difusionais.

6.2.3 - Modelagem a Utilizada por Zhang e Ray (2002)

No trabalho de Zhang e Ray (2001), uma correlação empírica para NMRP de estireno que corrige a constante da taxa de terminação, proposta por Hamer et al. (1983), foi utilizada para de comprimentos de cadeia superiores a 150. A equação empírica utilizada para descrever o efeito gel é mostrada na Equação 6.13 e 14:

$$k_t = k_{t0} gt \tag{6.13}$$

$$gt = \exp\left(-0{,}4404x - 6{,}362x^2 - 0{,}1704x^3\right) \tag{6.14}$$

Onde x é a conversão do monômero e gt o termo que leva em conta o efeito gel.

Os experimentos efetuados para validar o modelo foram conduzidos sob as seguintes condições: diferentes razões de concentração $[TEMPO]_0/[BPO]_0$ (1,1 e 1,3), com ou sem

iniciador convencional e diferentes temperaturas (115, 125 e 135 ºC). A eficiência utilizada variou entre 0,5 e 0,6 por aqueles autores.

6.2.3.1 - Simulação em NMRP Utilizando as Correlações de Zhang e Ray (2001)

Nas simulações para NMRP em massa de estireno, utilizaram-se os mesmos valores das constantes das taxas cinéticas usadas no modelo de Mesa (2003).

As Figuras 6.18 a 6.21 mostram os perfis das simulações considerando o efeito gel da correlação de Zhang e Ray (2002). Foram utilizados também diferentes valores de eficiência do iniciador: f = 0,5 na curva (4); f = 0,6 na curva (3); f = 0,7 na curva (2). Esses perfis de simulação foram comparados com resultados obtidos das simulações sem considerar os efeitos difusionais – curva (5) e com dados experimentais – curva (1).

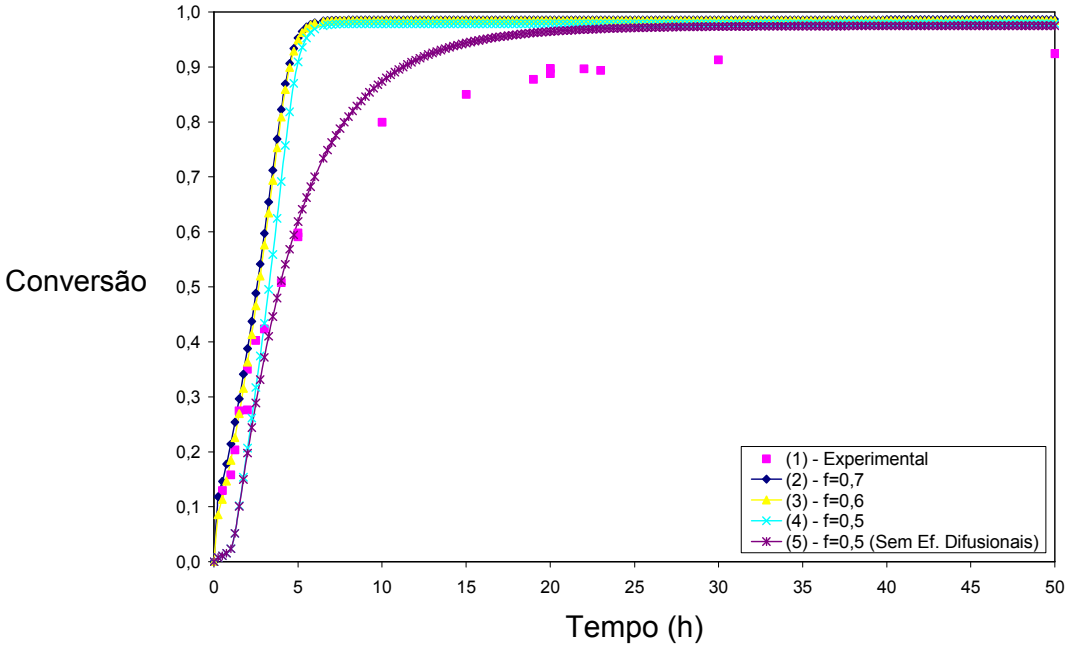


Figura 6.18: Gráfico de Conversão *x* Tempo para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Zhang e Ray. (2001). Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C e fator f na faixa de 0,5 a 0,7.

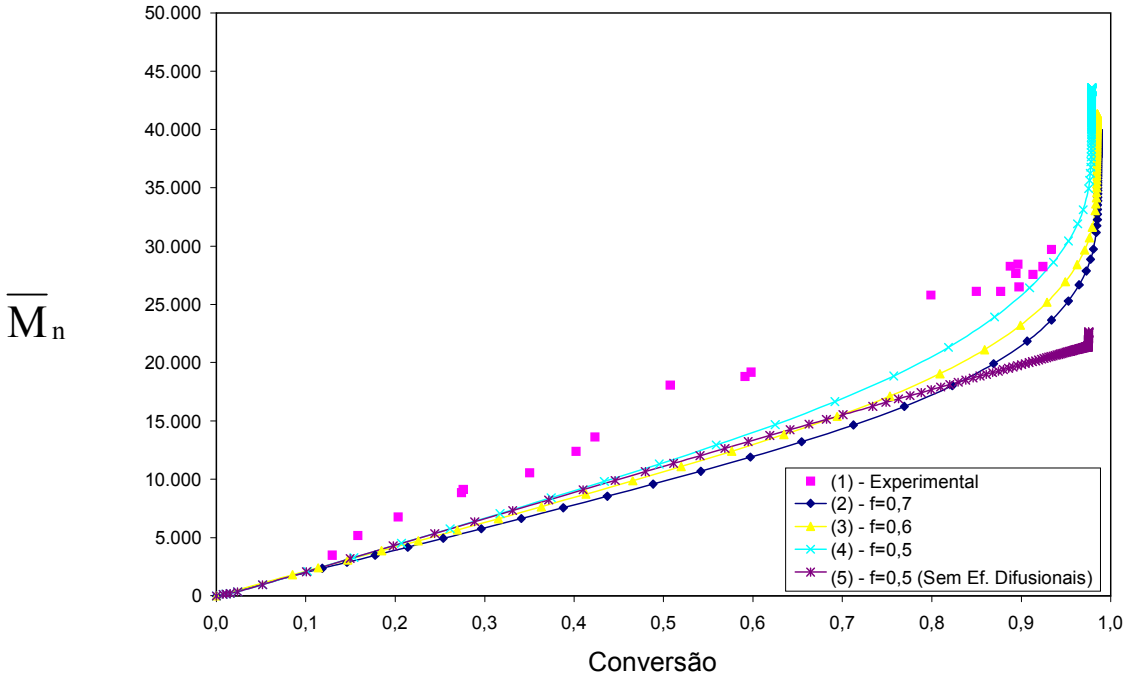


Figura 6.19: Gráfico de $\overline{M}_n$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Zhang e Ray. (2001). Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C e fator f na faixa de 0,5 a 0,7.

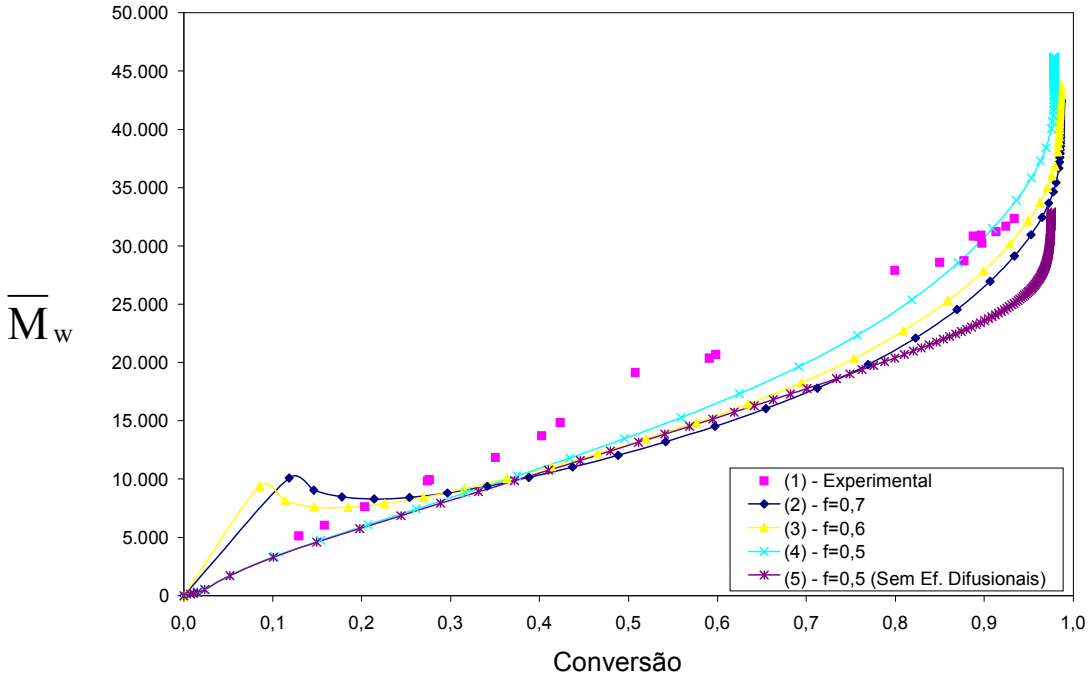


Figura 6.20: Gráfico de $\overline{M}_w$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Zhang e Ray. (2001). Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C e fator f na faixa de 0,5 a 0,7.

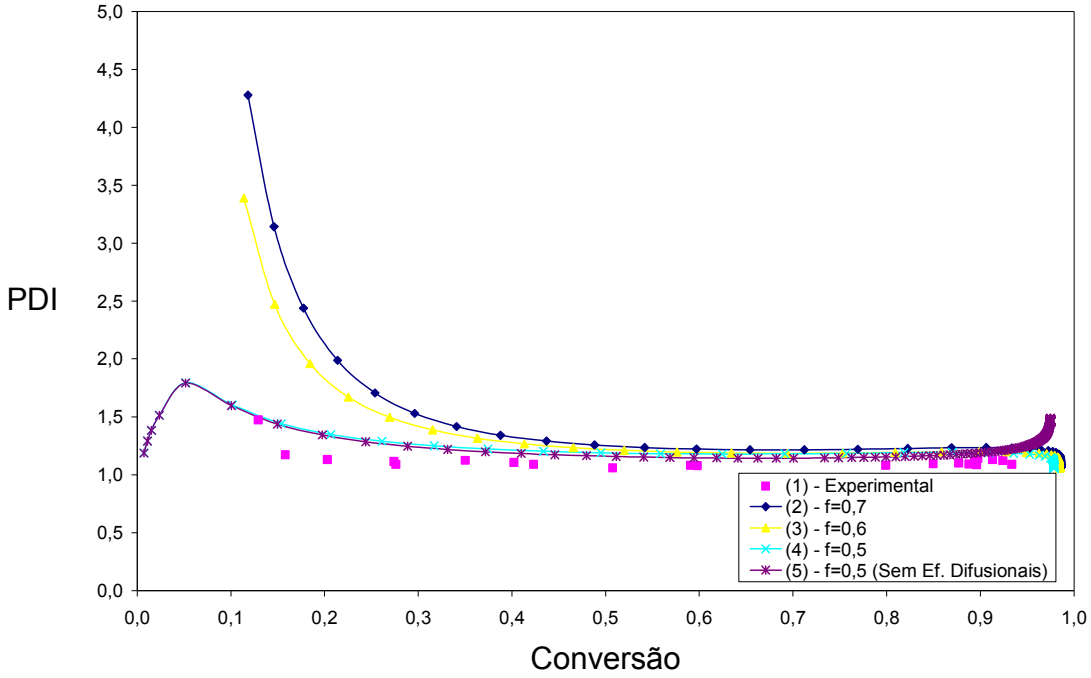


Figura 6.21: Gráfico de PDI *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Zhang e Ray. (2001). Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C e fator f na faixa de 0,5 a 0,7.

A mesma análise descrita para os perfis de simulações obtidos pela correlação de Faliks et al. (2001) pode ser feita para os perfis obtidos utilizando a correlação de Zhang e Ray (2002). Utilizando essa correlação, as conversões simuladas atingem valores elevados em menor tempo, o que mostra um desvio maior com relação aos dados experimentais, conforme mostrado na Figura 6.18. As Figuras 6.19, 6.20 e 6.21 mostram respectivamente os perfis de $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e PDI *x* Conversão.

É interessante observar que no artigo de Zhang e Ray (2002) foi observado um desvio no modelo cinético para os pesos moleculares médios, principalmente para valores de razão inicial do monômero de 0,132 e 0,510 a altas conversões. Esse desvio segundo os autores pode ser atribuído às reações laterais não modeladas, que consomem os radicais iniciais. Assim, os monômeros incorporados nas cadeias do polímero são distribuídos sobre menores quantidades de cadeias de radicais ativos, resultando num peso molecular médio das cadeias maiores nos experimentos do que nos resultados do modelo, que não leva em conta essas reações.

A modelagem do efeito gel desenvolvida por Zhang e Ray (2002) foi elaborada ATRP e não para NMRP, e em condições distintas do sistema em estudo neste trabalho Essa modelagem, assim como a de Faliks et al. (2001), são correlações totalmente empíricas. De um modo geral, assim como as correlações de Faliks et al. (2001) não melhoraram a predição do modelo se comparado com o modelo que não leva em consideração os efeitos difusionais.

6.2.4 - Modelagem Proposta por Butté et al. (1999)

Nesse modelo para NMRP, a constante da taxa de terminação é uma função da conversão do monômero e procura levar em conta o efeito gel ou efeito Trommsdorff.

Os pesquisadores utilizaram como iniciador AIBN e TEMPO como agente controlador. Reações foram conduzidas à temperatura de 125 °C para diferentes razões de $[TEMPO]_0/[AIBN]_0$, sendo $[M]_0/[TEMPO]_0 = 300$, onde $[M]_0$ é a concentração inicial do monômero. A eficiência f foi considerada um parâmetro de ajuste (f esteve entre 0,56 e 0,725) devido a cálculos preliminares que indicaram que o valor da eficiência não é constante nesse caso, pois pode haver interações entre o AIBN e o TEMPO livre. Esse parâmetro, segundo Butté et al. (1999), afeta somente o estágio inicial da reação, isto é, a presença de um período de indução ou um excesso de radicais livres.

Butté et al. (1999) consideram que o efeito gel afetou a taxa de terminação bimolecular das cadeias ativas (Fukuda et al., 1996 a). Portanto, utilizou-se uma equação empírica, conhecida como função de Fermi, devido a sua capacidade de reproduzir um formato tipicamente sigmoidal de uma curva $k_t(x)$. Essa equação é mostrada a seguir na Equação 6.14:

$$\ln\left(\frac{kt(x)}{kt_0}\right) = \frac{c\exp(a(x-b))}{1+\exp(a(x-b))} \qquad (6.14)$$

Onde *kt* é a taxa de terminação, *x* é a conversão, e *a, b* e *c* são parâmetros ajustados pelos dados de conversão de Fukuda et al. (1996 a). Os valores obtidos das constantes por Butté et al (1999) foram: *a = 8, b = 0,5* e *c = -2,5*

6.2.4.1 - Simulação em NMRP Utilizando as Correlações de Butté et al. (1999)

Nas simulações para NMRP em massa de estireno, utilizaram-se os mesmos valores das constantes das taxas cinéticas usadas por Mesa (2003).

As Figuras 6.22 a 6.25 mostram os perfis das simulações considerando o efeito gel da correlação de Butté et al. (1999). Foram utilizados também diferentes valores de eficiência do iniciador: f = 0,5 na curva (4); f = 0,6 na curva (3); f = 0,7 na curva (2). Esses perfis de simulação foram comparados com resultados obtidos das simulações sem considerar os efeitos difusionais – curva (5) e com dados experimentais – curva (1).

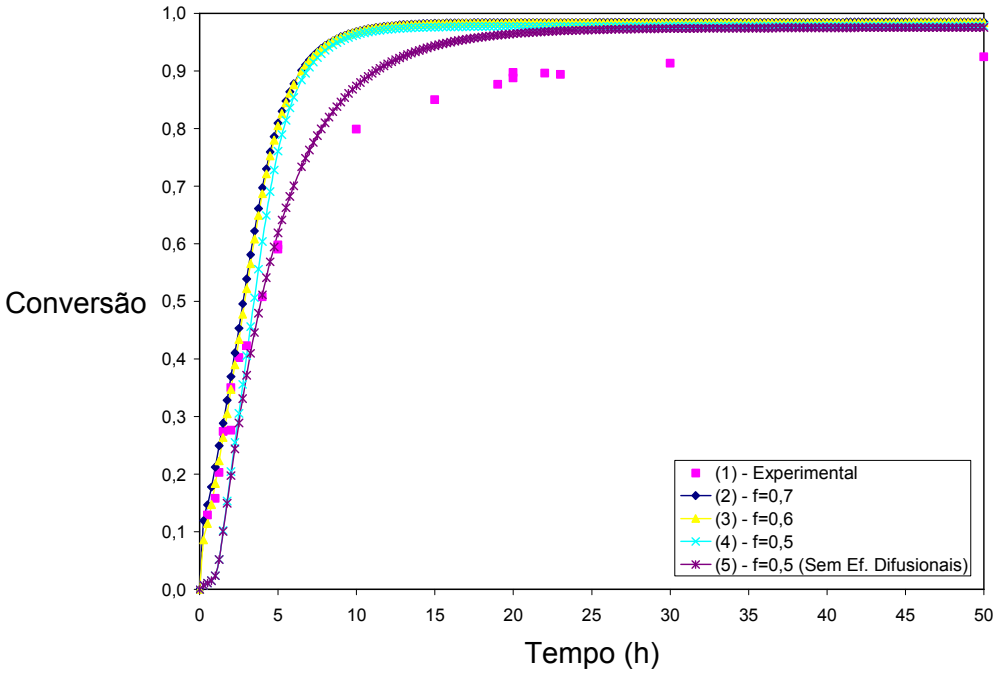


Figura 6.22: Gráfico de Conversão *x* Tempo para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Butté et al. (1999). Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C e fator f na faixa de 0,5 a 0,7.

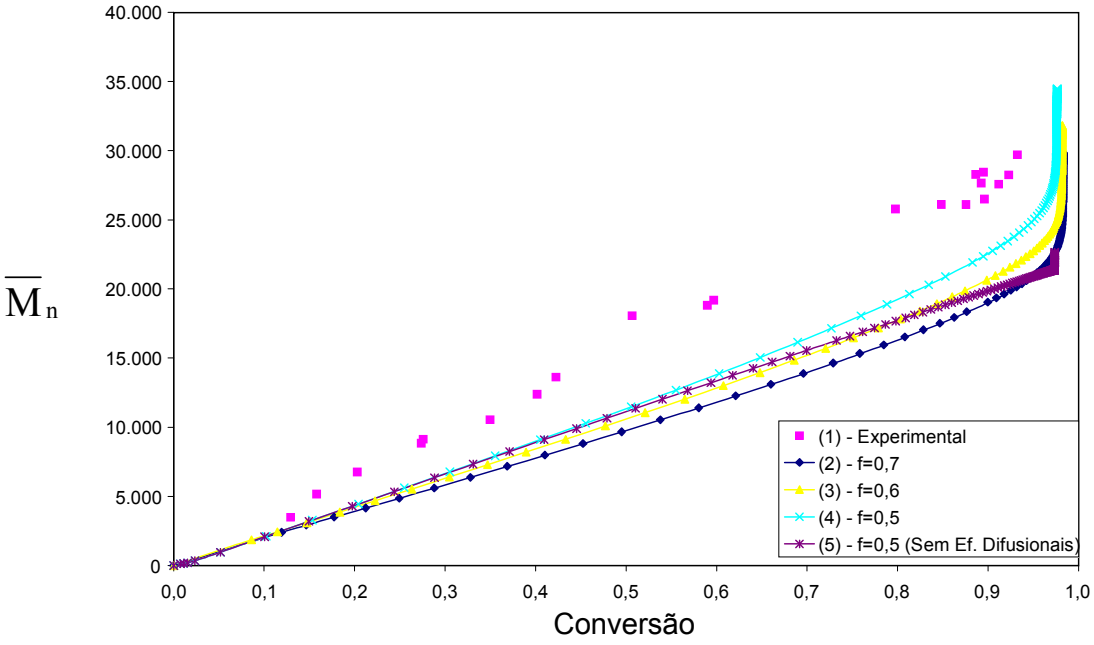


Figura 6.23: Gráfico de $\overline{M}_n$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Butté et al. (1999). Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C e fator *f* na faixa de 0,5 a 0,7.

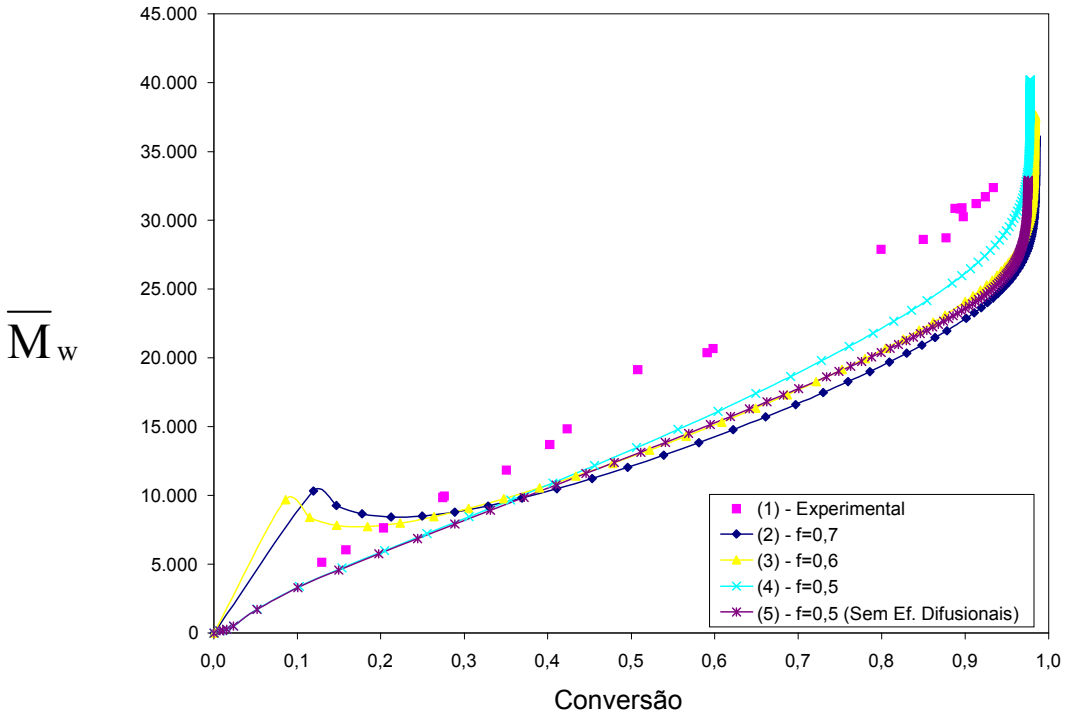


Figura 6.24: Gráfico de $\overline{M}_w$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Butté et al. (1999). Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C e fator *f* na faixa de 0,5 a 0,7.

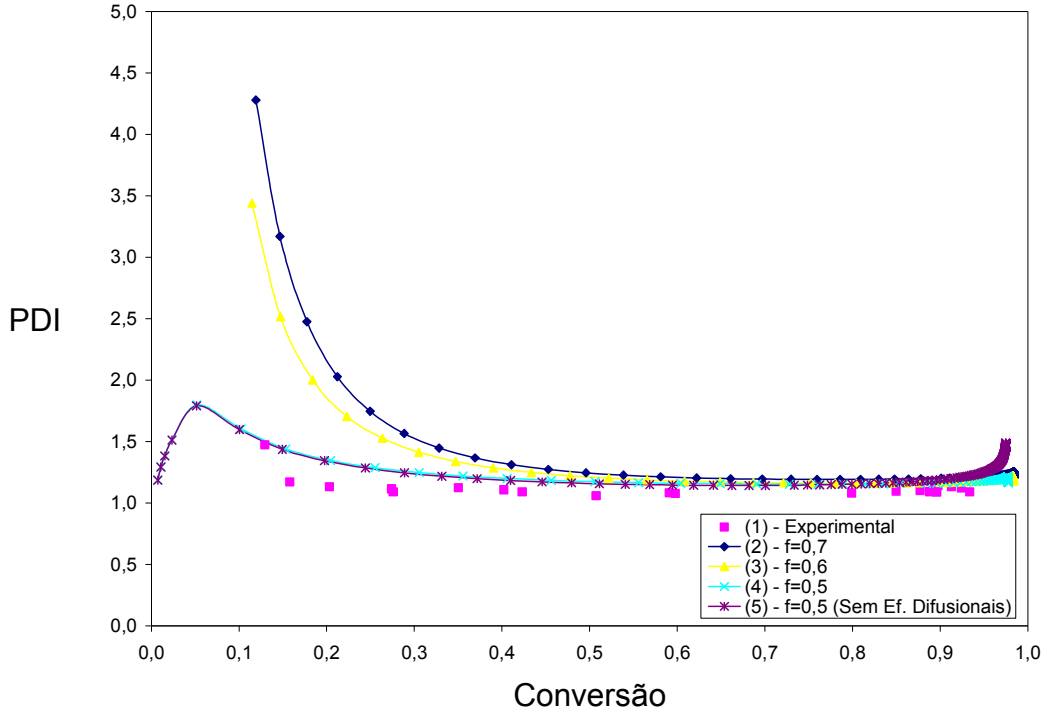


Figura 6.25: Gráfico de PDI *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Butté et al. (1999). Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C e fator f na faixa de 0,5 a 0,7.

A mesma análise descrita para os perfis obtidos utilizando o modelo para NMRP com as correlações de Faliks et al. (2001) e Zhang e Ray (2002) é efetuada para os perfis obtidos nas simulações que empregaram a correlação de Butté et al. (1999). As Figuras 6.22, 6.23, 6.24 e 6.25 mostram respectivamente os perfis de Conversão *x* Tempo, e $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e PDI *x* Conversão.

No artigo de Butté et al. (1999), os parâmetros para a correlação empírica foram obtidos através de dados experimentais de Fukuda et al. (1996 a) que utilizou BPO como iniciador e trabalhou numa faixa de aproximadamente 70 % de conversão. As condições, em que os parâmetros foram obtidos, se restringem à faixa em que foram estimados, o que pode aumentar o desvio entre os dados experimentais e os dados do modelo.

Butté et al. (1999) desenvolveram um modelo para NMRP do estireno e validaram com dados utilizando AIBN como iniciador. Aqueles autores obtiveram uma boa concordância entre

os dados experimentais e os resultados do modelo, porém para reações até menos de 30 % de conversão (aproximadamente 3 horas).

De uma maneira geral, os resultados de simulações empregando a correlação de Butté et al. (1999) não melhorou a predição do modelo se comparado com o modelo que não leva em consideração os efeitos difusionais.

6.2.5 - Modelagem Utilizada por Díaz-Camacho et al. (2004)

Nesse modelo, equações semi-empíricas considerando o volume livre foram utilizadas nas constantes das taxas de terminação, propagação, ativação e desativação para NMRP de estireno utilizando AIBN como iniciador. As expressões para a constante da taxa de terminação bimolecular, propagação, ativação e desativação utilizada por Díaz-Camacho et al. (2002) são dadas pelas Equações 6.15 a 6.18:

$$k_t = k_{t0} \exp\left[-\beta_t \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right] \tag{6.15}$$

$$k_p = k_{p0} \exp\left[-\beta_p \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right] \tag{6.16}$$

$$k_a = k_{a0} \exp\left[-\beta_a \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right] \tag{6.17}$$

$$k_d = k_{d0} \exp\left[-\beta_d \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right] \tag{6.18}$$

Onde k_t, k_p, k_a e k_d são as constantes das taxas de terminação por combinação, propagação, ativação e desativação, respectivamente. Os parâmetros β_t, β_p, β_a, e β_d são os parâmetros de sobreposição das reações de terminação, propagação, ativação e desativação, com o mesmo significado dos parâmetros de sobreposição descritos anteriormente por Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002).

6.2.5.1 - Simulação em NMRP Utilizando as Correlações de Díaz-Camacho et al. (2002)

Nessas simulações para NMRP em massa de estireno, utilizaram-se os parâmetros utilizados por Díaz-Camacho (2004) para NMRP mostrados na Tabela 6.3 a seguir:

Tabela 6.3: Valores dos parâmetros utilizados por Díaz-Camacho et al. (2004).

Parâmetro	***Valor***
β_p	0,1
β_d	0,1
β_a	0,01
β_t	0,45

As Figuras 6.26 a 6.29 mostram os perfis das simulações considerando o efeito gel da correlação de Díaz-Camacho et al. (2004). Foram utilizados também diferentes valores de eficiência do iniciador: f = 0,5 na curva (4); f = 0,6 na curva (3); f = 0,7 na curva (2). Esses perfis de simulação foram comparados com resultados obtidos das simulações sem considerar os efeitos difusionais – curva (5) e com dados experimentais – curva (1).

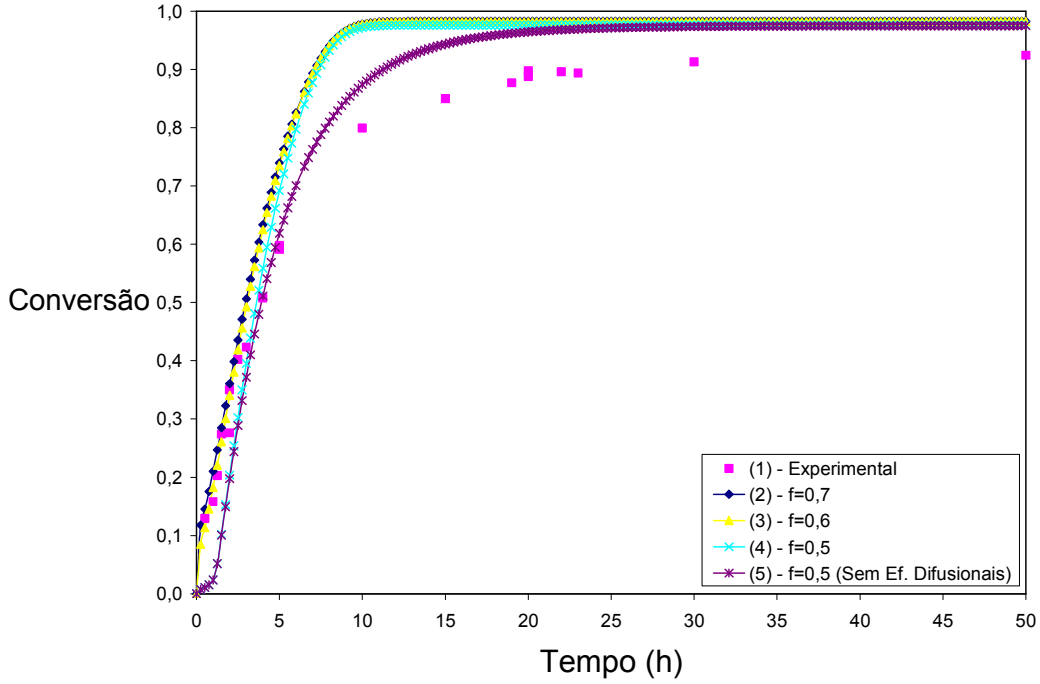


Figura 6.26: Gráfico de Conversão *x* Tempo para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Díaz-Camacho et al. (2004). Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C e fator f na faixa de 0,5 a 0,7.

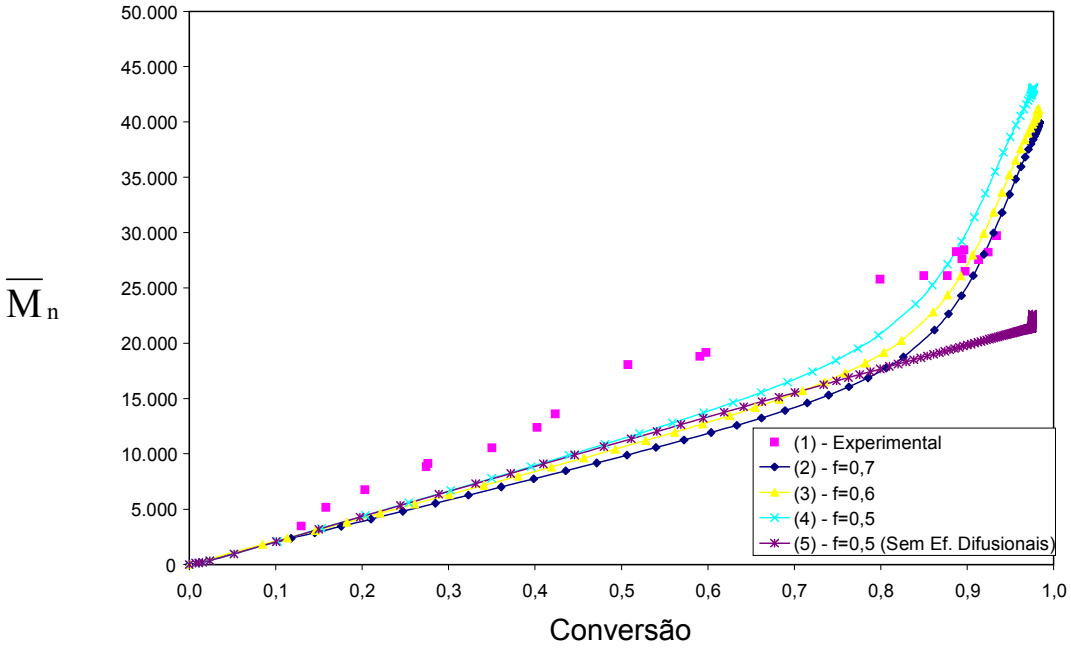


Figura 6.27: Gráfico de $\overline{M}_n$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Díaz-Camacho et al. (2004). Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C e fator f na faixa de 0,5 a 0,7.

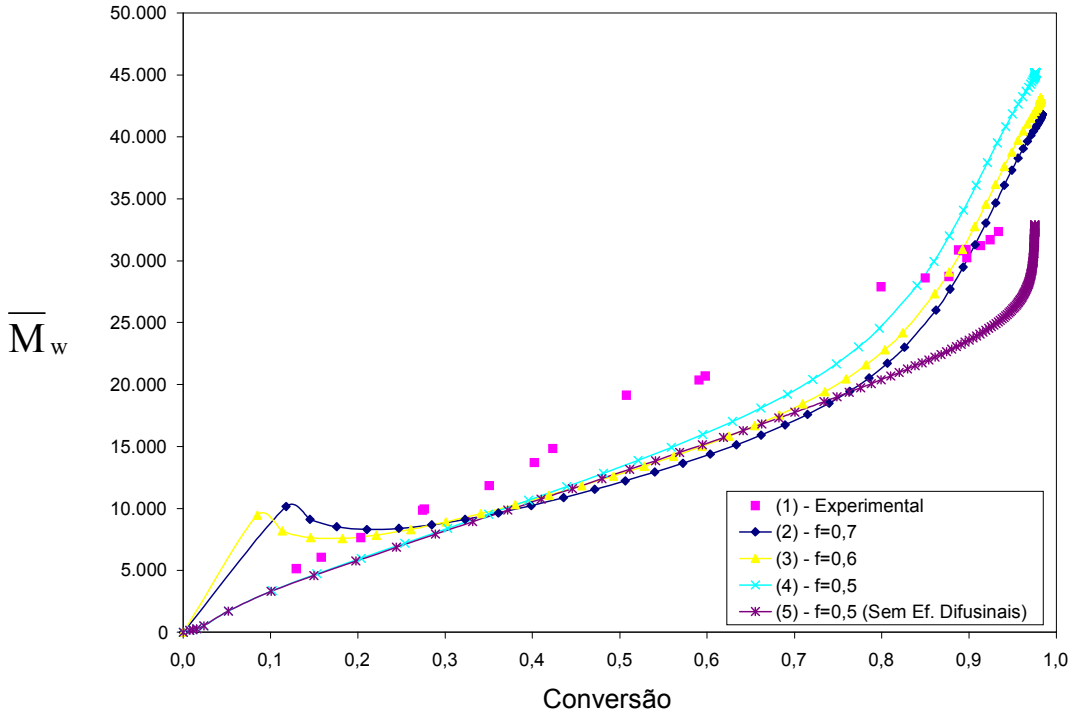


Figura 6.28: Gráfico de $\overline{M}_w$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Díaz-Camacho et al. (2004). Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C e fator f na faixa de 0,5 a 0,7.

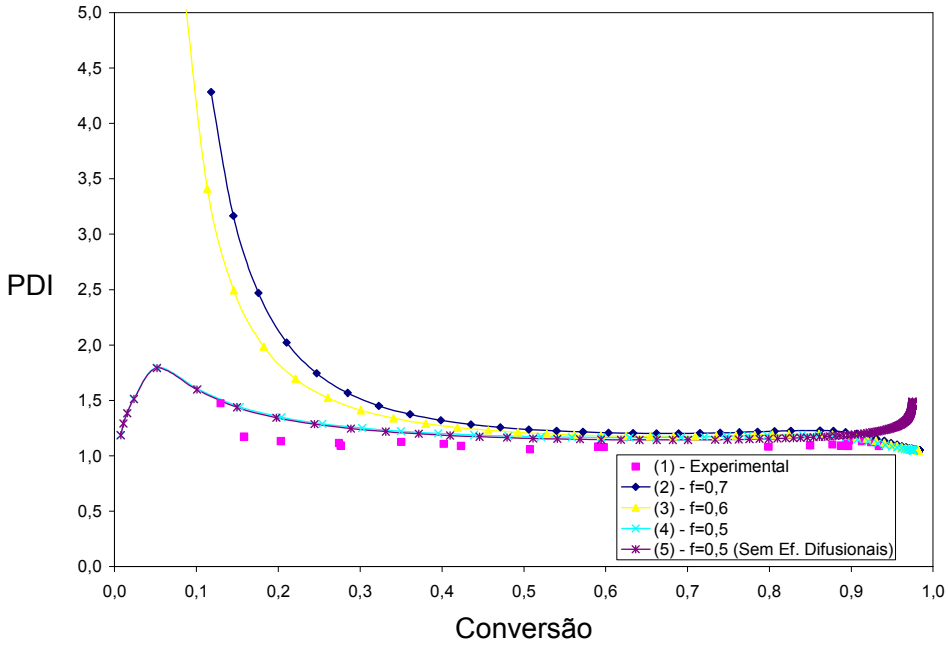


Figura 6.29: Gráfico de PDI *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Díaz-Camacho et al. (2004). Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C e fator f na faixa de 0,5 a 0,7.

Os comportamentos dos perfis obtidos das simulações das Figuras 6.26 a 29 são análogos aos descritos para os perfis obtidos pela correlação de Faliks et al. (2001), Zhang e Ray (2002) e Butté et al. (1999). Contudo, os perfis dos pesos moleculares médios do modelo predito, apresentam uma perda de linearidade, em conversões elevadas, menos acentuada. As Figuras 6.26, 27, 28 e 29 mostram respectivamente os perfis de Conversão *x* Tempo, $\overline{M}_n$ *x* Conversão, $\overline{M}_w$ *x* Conversão e PDI *x* Conversão, respectivamente.

Com o objetivo de se verificar como os efeitos referentes a cada etapa do mecanismo afetam os resultados das simulações. Comparou-se a influência de cada efeito difusional (gel, vítreo e sobre a reação de equilíbrio) e alguns deles associados (todos os efeitos juntos e o efeito gel juntamente com o vítreo). Também foram comparados com os perfis obtidos sem considerar qualquer efeito difusional e os dados experimentais. Nas Figuras 6.30 a 6.33, são mostrados os perfis de Conversão *x* Tempo, $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e PDI *x* Conversão, respectivamente, desse estudo. Esses perfis obtidos das simulações empregando as correlações do trabalho de Díaz-Camacho et al. (2004) utilizaram-se um valor de 0,5 para o fator de eficiência do iniciador, pois foi o fator que mais se aproximou dos dados experimentais. Essas Figuras mostram as diferenças nos perfis ocasionadas pela influência de cada efeito difusional isoladamente ou em conjunto no modelo cinético, descritas pelas seguintes condições:

- (1) – Dados experimentais
- (2) – Somente é considerado o efeito vítreo no modelo predito, através da Equação 6.16
- (3) – Somente é considerado o efeito gel no modelo predito, através da Equação 6.15
- (4) – Somente são considerados o efeito vítreo e gel no modelo predito, através da Equação 6.16 e 6.15, respectivamente

- (5) – Somente são considerados os efeitos difusionais sobre as taxas de ativação e desativação da reação de equilíbrio no modelo predito, através das equações 6.17 e 6.18, respectivamente
- (6) – Todos os efeitos difusionais são considerados no modelo predito, através das equações 6.15, 6.16, 6.17 e 6.18
- (7) – Desprezando qualquer efeito difusional

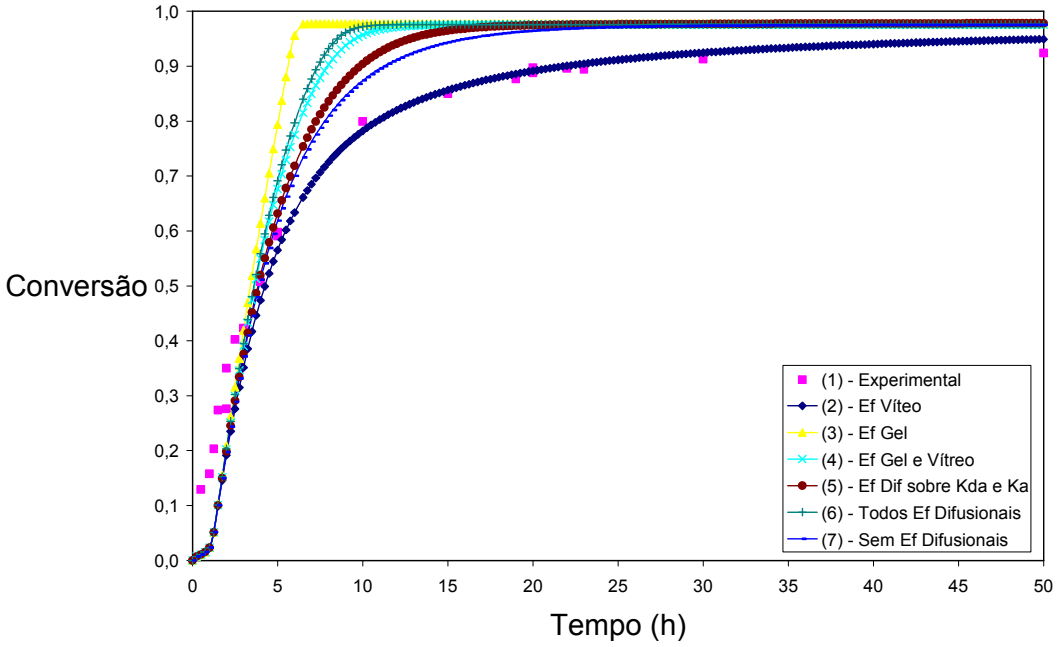


Figura 6.30: Gráfico de Conversão *x* Tempo para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Díaz-Camacho et al. (2004). Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

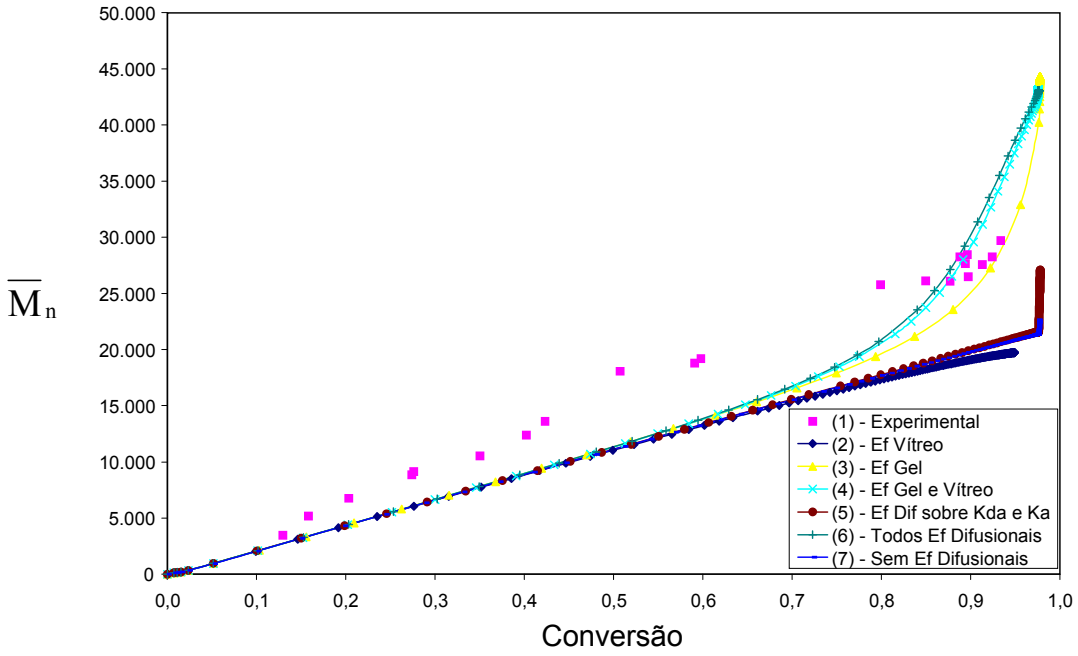


Figura 6.31: Gráfico de $\overline{M}_n$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Díaz-Camacho et al. (2004). Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

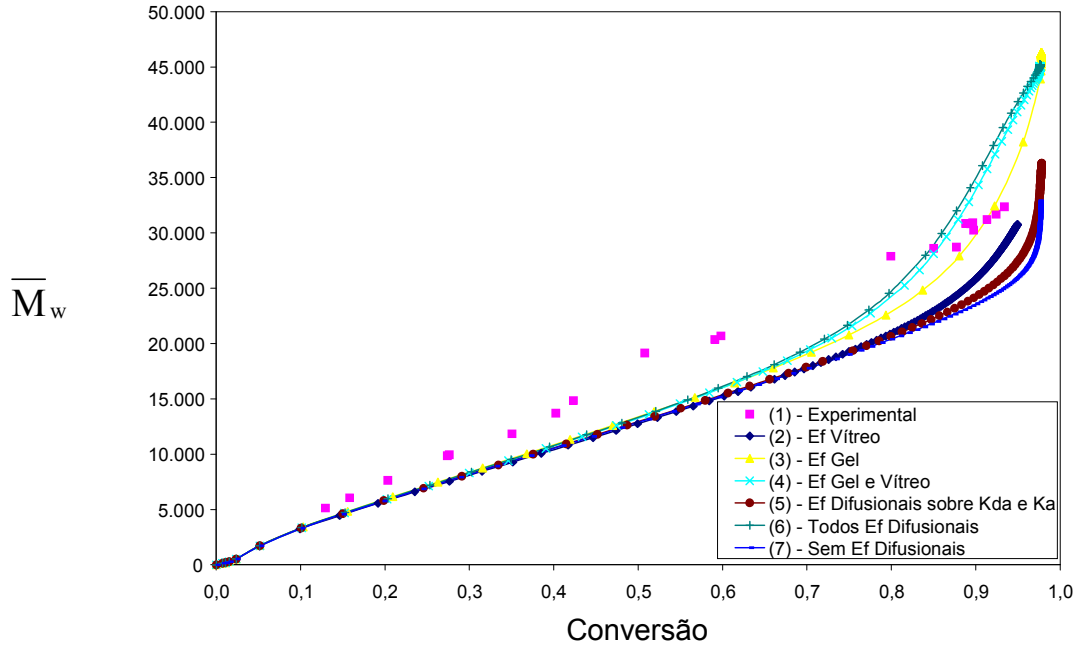


Figura 6.32: Gráfico de $\overline{M}_w$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Díaz-Camacho et al. (2004). Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

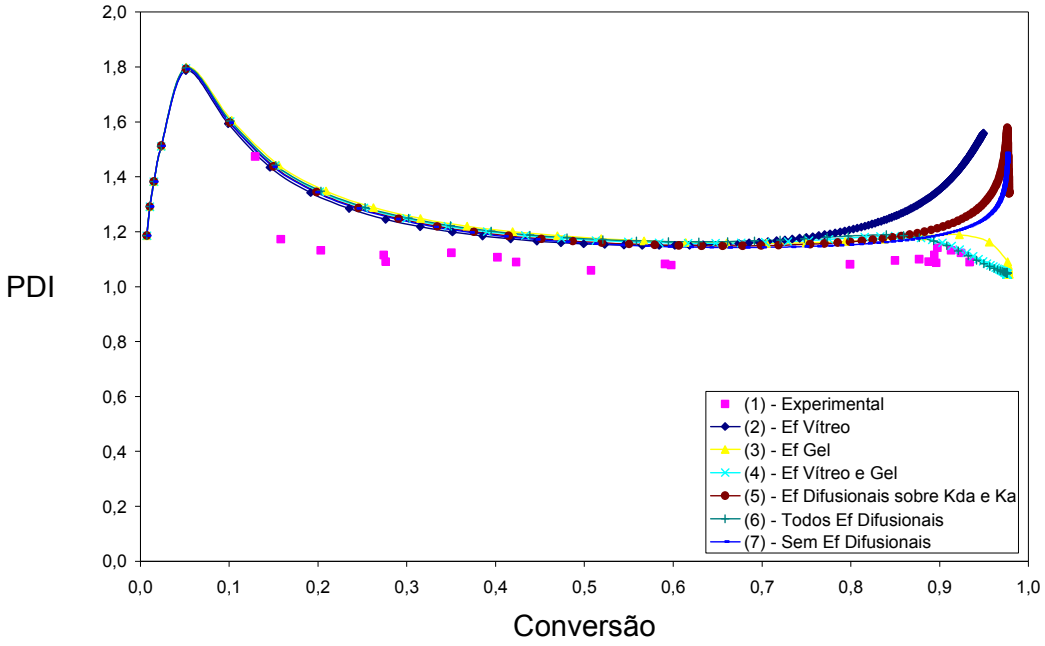


Figura 6.33: Gráfico de PDI *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando as correlações de Díaz-Camacho et al. (2004). Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

Por meio da Figura 6.30, pode-se observar que o perfil obtido das simulações que mais se ajustou aos dados experimentais foi aquele que leva em conta somente o efeito vítreo. Isso não faz sentido fisicamente, pois o efeito vítreo ocorre quando a temperatura do sistema está abaixo da temperatura de transição vítrea. Além disso, o efeito gel precede o efeito vítreo, isso é um indício de que haja reações paralelas influenciando na taxa de reação. Chevalier et al. (2003) observam no seu trabalho que a massa molecular média numérica obtidas por simulação se afasta significativamente abaixo dos valores esperados, como se cadeias adicionais fossem criadas durante a polimerização. A isso, Chevalier et al. (2003) atribuem como sendo uma possível formação de produtos de decomposição do controlador, que iniciaram novas cadeias, ou seja, reações paralelas não contabilizadas. Algumas possíveis reações laterais são descritas e discutidas no capítulo 8. Também, os valores das constantes das taxas cinéticas estimadas, podem não ser adequados. No capítulo 7, é descrita uma análise mais minuciosa sobre as estimativas dessas taxas. Na Figura 6.30, o perfil de conversão em que não são considerados os efeitos difusionais é o segundo em maior concordância com os dados experimentais e aquele em que se considera somente o efeito gel é o mais pobre ajuste. As curvas obtidas por simulação que consideram somente os efeitos difusionais nas etapas de ativação e desativação da reação de

equilíbrio diferem muito pouco das curvas quando nenhum efeito difusional é considerado, praticamente não influem no modelo predito. Além disso, nenhuma modelagem de cada efeito isoladamente ou combinado, conseguiu melhorar a concordância com os valores de pesos moleculares médios, principalmente o mássico. Uma mudança de comportamento para elevadas conversões, em que há uma mudança significativa na inclinação das curvas, ainda persiste nessas modelagens com essas correlações.

De modo geral, os diferentes perfis obtidos pelas simulações não diferem significativamente até aproximadamente 65 % de conversão, somente a partir dessa conversão os perfis diferem mais significativamente, mas, ainda exibem um formato de curva semelhante, não apresentando melhoras no ajuste nos perfis de pesos moleculares médios, principalmente o $\overline{M}_w$.

6.2.6 - Comparação dos Modelos para Efeitos Difusionais

Os perfis obtidos pelas simulações descritos a seguir mostram uma comparação entre os modelos de efeitos difusionais apresentados neste capítulo: Vivaldo-Lima et al. (1994), Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002), Faliks et al. (2001), Zhang e Ray (2002), Butté et al. (1999) e Díaz-Camacho et al. (2004). Os resultados das simulações obtidos pelo modelo de Vivaldo-Lima e Hamielec (1994) e Díaz-Camacho et al. (2004) consideram todos os efeitos de difusão.

As Figuras 6.34 a 6.37 mostram os perfis de cada modelo. O fator de eficiência do iniciador utilizado em todos os perfis, também foi aquele que apresentou maior concordância com os dados experimentais, ou seja, $f = 0,5$. Esses perfis de simulação foram comparados com dados experimentais.

Essas comparações, bem como as outras simulações efetuadas forneceram algumas diretrizes à tentativa de se melhorar a modelagem desses efeitos difusionais, e consequentemente ajudarem na concordância entre os dados experimentais e o modelo predito. As Figuras que

seguem (6.34 a 6.37) mostram as diferenças nos perfis para cada modelo descrito anteriormente, descritas pelas seguintes curvas:

- (1) – Dados Experimentais
- (2) – Modelo proposto por Vivaldo-Lima et al. (1994)
- (3) – Modelo proposto por Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002)
- (4) – Modelo proposto por Faliks et al. (2001)
- (5) – Modelo utilizado por Zhang e Ray (2002)
- (6) – Modelo proposto por Butté et al. (1999)
- (7) – Modelo sem considerar efeitos difusionais
- (8) – Modelo utilizado por Díaz-Camacho et al. (2004).

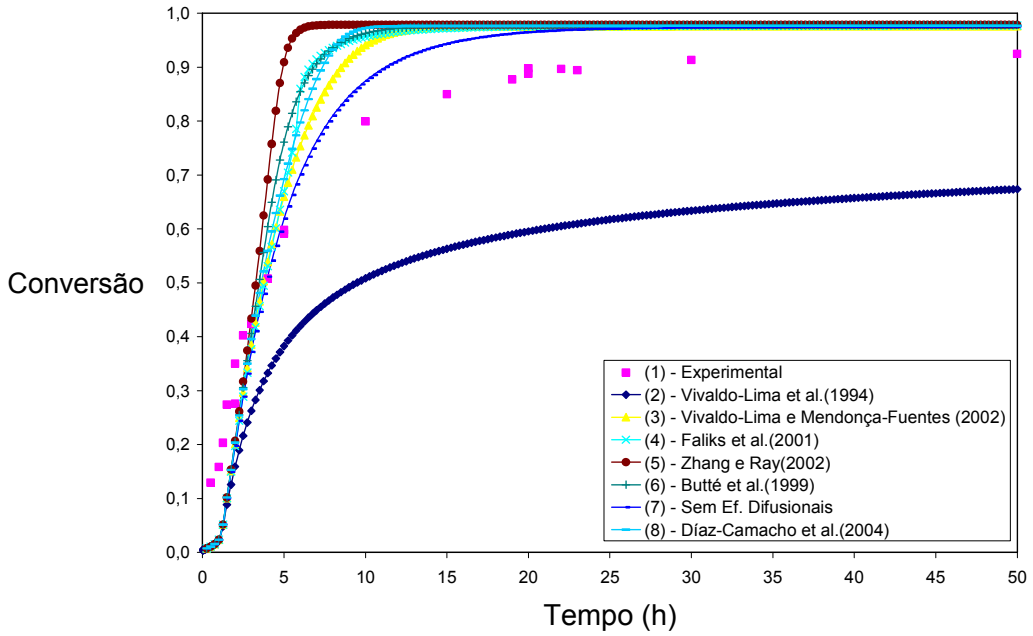


Figura 6.34: Gráfico de Conversão *x* Tempo para polimerização do estireno em massa utilizando os diferentes modelos para efeitos difusionais. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

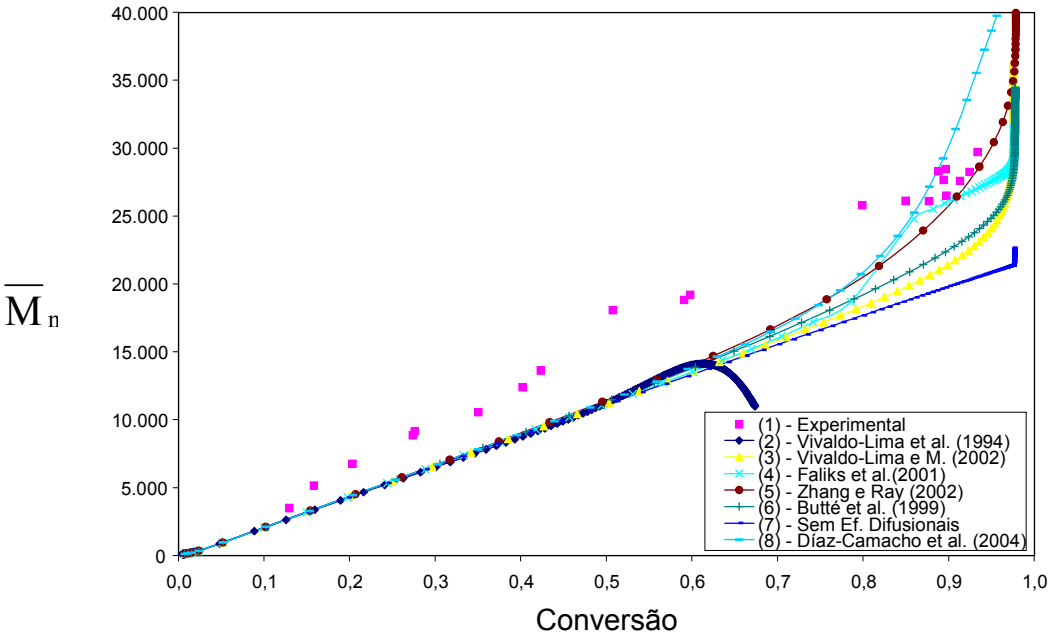


Figura 6.35: Gráfico de $\overline{M}_n$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando os diferentes modelos para efeitos difusionais. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

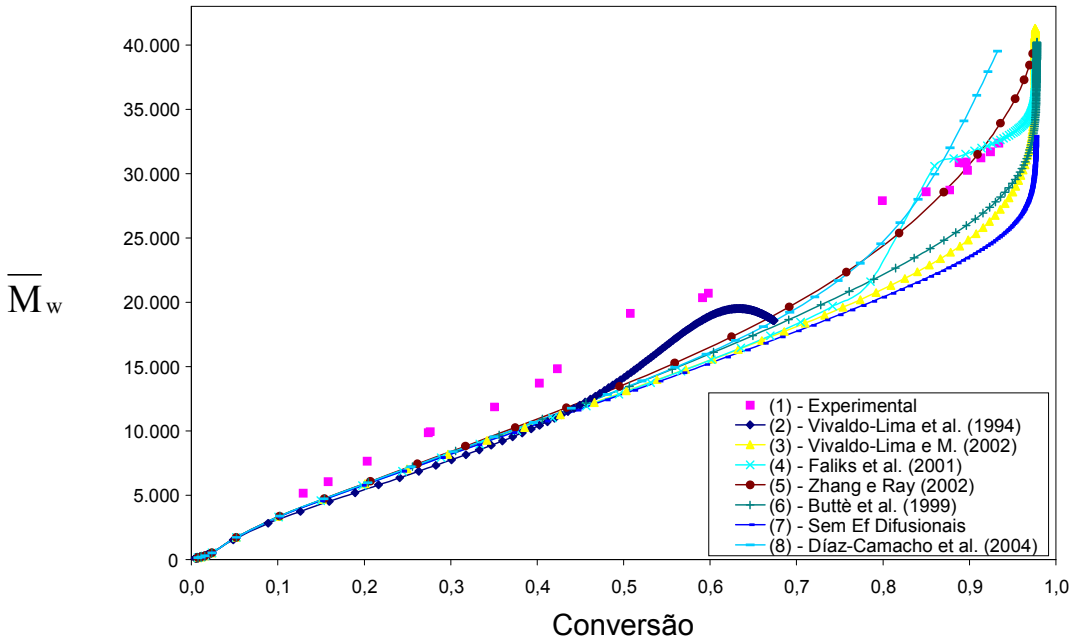


Figura 6.36: Gráfico de $\overline{M}_w$ *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando os diferentes modelos para efeitos difusionais. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

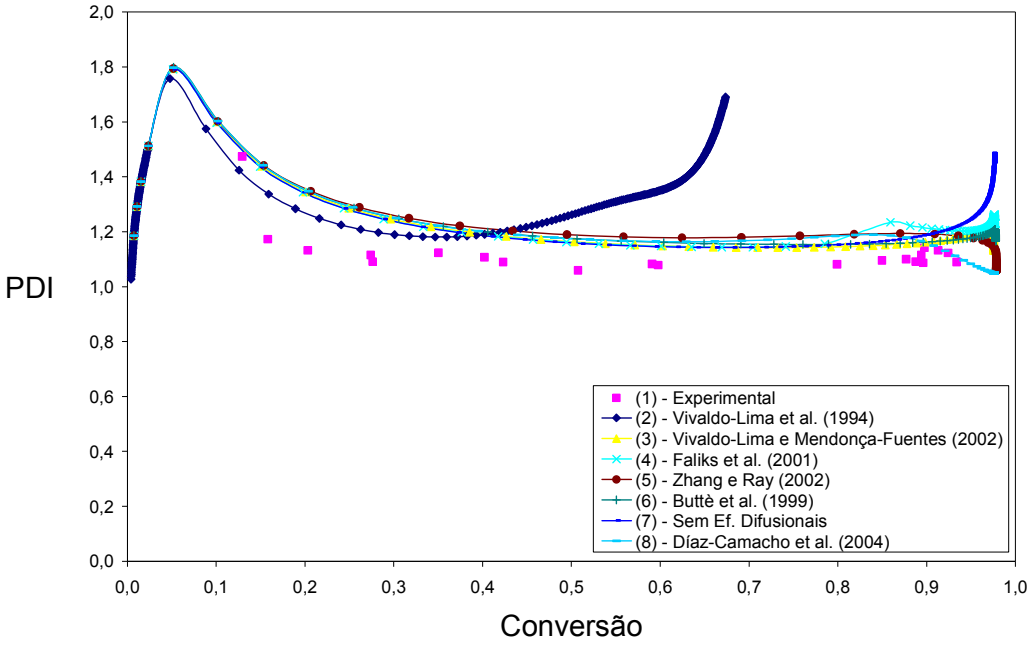


Figura 6.37: Gráfico de PDI *x* Conversão para polimerização do estireno em massa utilizando os diferentes modelos para efeitos difusionais. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

Os resultados das simulações obtidos das correlações de Vivaldo-Lima et al. (1994), baseadas na teoria do volume livre, apresentaram o maior desvio em todos os perfis simulados comparados com os dados experimentais. Devido ao fato do desenvolvimento da correlação ter sido efetuada para FRP, os parâmetros foram obtidos em condições adversas às NMRP. Além disso, a teoria sobre polimerização radicalar livre convencional considera a terminação por combinação expressiva, enquanto que a polimerização radicalar livre controlada considera essa taxa mínima. De modo geral, as Figuras 6.34 a 6.37 mostram que os perfis para os diferentes modelos seguem um comportamento semelhante até conversões próximas de 65% (exceto os perfis que utilizam as correlações de Vivaldo-Lima et al., 1994). Os resultados obtidos das correlações propostas por Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) apresentaram maior concordância com os dados experimentais, e nessa modelagem somente foi possível considerar o efeito gel, pois Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) estimaram que o melhor valor de β_p foi nulo.

As correlações utilizadas por Díaz-Camacho et al (2004) para efeito gel e vítreo são as mesmas desenvolvidas por Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) que foram utilizadas nas

simulações. Elas diferem nos valores dos fatores de sobreposição β's, por isso é possível que haja uma melhora no ajuste do modelo se esses parâmetros forem estimados com os dados da NMRP e considerando aquelas expressões mais significativas.

De um modo geral, as correlações testadas para NMRP apresentaram um comportamento semelhante nos resultados dos perfis simulados. Algumas delas mostraram uma maior concordância com os dados experimentais que outras. Os resultados das simulações que utilizaram as correlações de Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) e Díaz-Camacho et al. (2004) apresentaram as melhores concordâncias com os dados experimentais. Contudo, nenhuma das correlações utilizadas apresentou um ajuste melhor com os dados experimentais do que o modelo que não considerou efeitos difusionais. Todas as correlações para predição dos efeitos difusionais utilizadas nesse capítulo são semi-empíricas ou empíricas e foram ajustadas em condições distintas do estudo de caso, por isso, ao menos uma parte desses desvios se deve à falta de ajustes dos parâmetros. Por isso, foram estimados novos parâmetros para o sistema em estudo (NMRP de estireno), no próximo item 6.3, de algumas das correlações utilizadas por Díaz-Camacho et al. (2004) para LFRP que mostraram maior influência nos perfis e se aproximaram mais dos dados experimentais. Essas correlações, também, possuem um embasamento teórico fundamentadas na teoria de volume livre.

6.3 - Estimativa dos Parâmetros das Correlações Utilizadas por Diaz-Camacho et al. (2002) para o Sistema NMRP em estudo.

Por meio do item anterior, em que são comparadas diversas correlações para modelagem dos efeitos difusionais, pôde-se notar que as correlações presentes nos trabalhos de Díaz-Camacho et al. (2004) e Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) apresentaram uma maior concordância com os dados experimentais. Esses modelos são semi-empíricos, e de certo modo não deixam de serem ajustes matemáticos de funções com certo fundamento teórico. Por este motivo, os desvios entre os dados experimentais e esses modelos, podem estar associados parcialmente pela falta de ajuste desses parâmetros para o sistema em estudo. Por isso, nesse item, são estimados novos parâmetros para os efeitos difusionais mais expressivos (gel e vítreo)

desses modelos. A estimativa desses parâmetros para o sistema em estudo teve por finalidade determinar a influência desses parâmetros nos perfis, e melhorar o ajuste entre os dados experimentais e o modelo desenvolvido nesse trabalho, principalmente nos perfis de pesos moleculares médios.

6.3.1 - Influência e Estimativa dos Fatores de Sobreposição β's em NMRP

Os modelos presentes nos trabalhos de Díaz-Camacho et al. (2004) e Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002), utilizados nas simulações do item anterior são baseados na teoria do volume livre, e apresentam expressões muito semelhantes, diferenciadas mais pelos valores dos fatores de sobreposição β's. Além disso, os efeitos difusionais para a reação de ativação e desativação na reação de equilíbrio, descritos anteriormente e presentes no modelo utilizado por Díaz-Camacho et al. (2004), foram muito pouco expressivos. Por isso, foram estimados somente os fatores de sobreposição β's das correlações descritas para o efeito gel e vítreo do modelo utilizado por Díaz-Camacho et al. (2004).

As simulações foram conduzidas considerando a reação de polimerização do estireno mediada por radicais nitróxido contemplando três situações: i) somente os efeitos difusionais na taxa de propagação, ii) somente na taxa terminação e iii) em ambas as taxas. Os perfis obtidos em simulação foram comparados com o modelo em que não são considerados os efeitos difusionais (β's nulos) e com os dados experimentais.

6.3.1.1 - Somente os Efeitos Difusionais na Taxa de Propagação

As Figuras 6.38 a 6.41 mostram as diferenças nos perfis (em que somente considerou-se o efeito difusional na constante da taxa de propagação) para diferentes valores do fator de sobreposição - β_p, descritas pelas seguintes curvas:

- (1) – $\beta_p = 0$ (Sem considerar efeitos difusionais)

- (2) – $\beta_p = 0,05$
- (3) – $\beta_p = 0,1$
- (4) – $\beta_p = 0,2$
- (5) – $\beta_p = 0,3$
- (6) – $\beta_p = 0,5$
- (7) – Experimental

As Figuras 6.38 a 6.41 mostram a influência da variação do fator de sobreposição β_p nos perfis de conversão, no peso molecular médio numérico, mássico e polidispersidade. Pode-se notar por intermédio da Figura 6.38, que os perfis em que os fatores de sobreposição β_p são menores, apresentam taxas de polimerização mais elevadas. Para valores de sobreposição β_p maiores, observa-se um decréscimo na taxa de propagação, e a curva de conversão com $\beta_p = 0,1$, foi a que mais se aproximou dos dados experimentais. Contudo, como pode ser observado nas figuras 6.39, 6.40 e 6.41, nenhum valor do fator de sobreposição - β_p melhorou significativamente o ajuste dos perfis dos pesos moleculares médios e PDI, e quanto maiores os valores de β_p, maiores são os desvios.

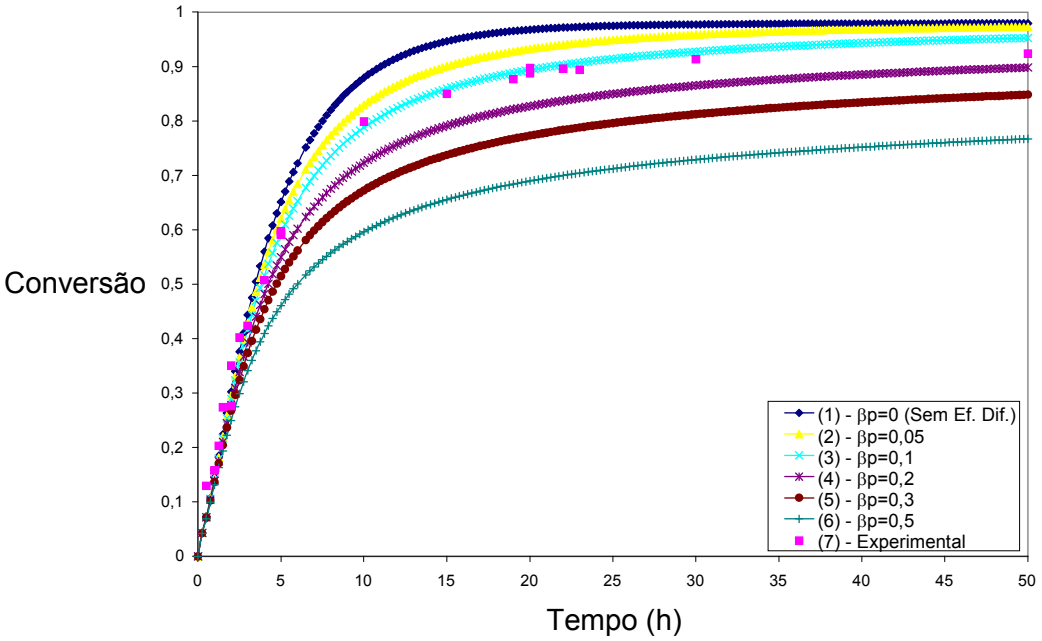


Figura 6.38: Efeito da variação do fator de sobreposição na propagação - β_p sobre a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

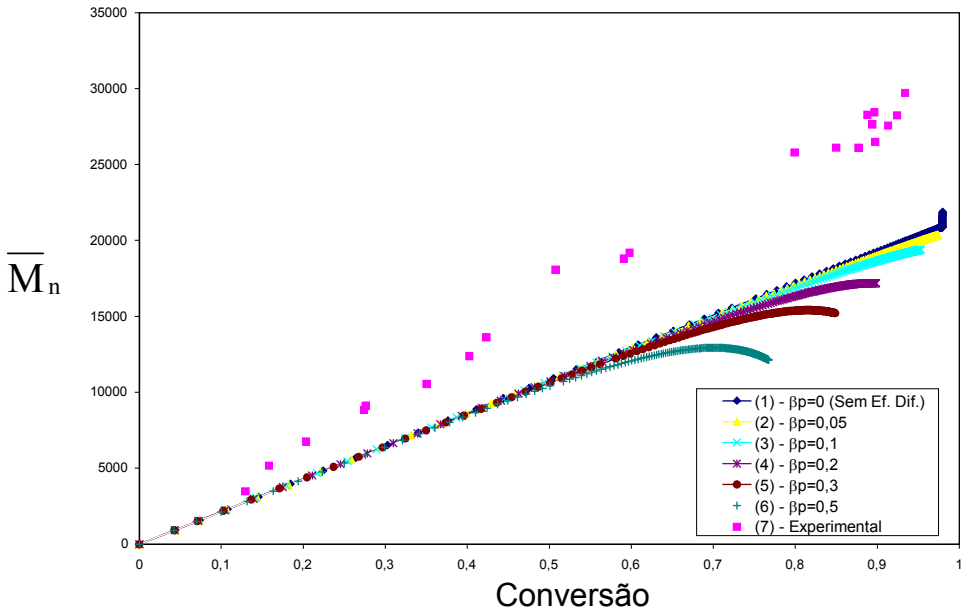


Figura 6.39: Efeito da variação do fator de sobreposição na propagação - β_p sobre $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

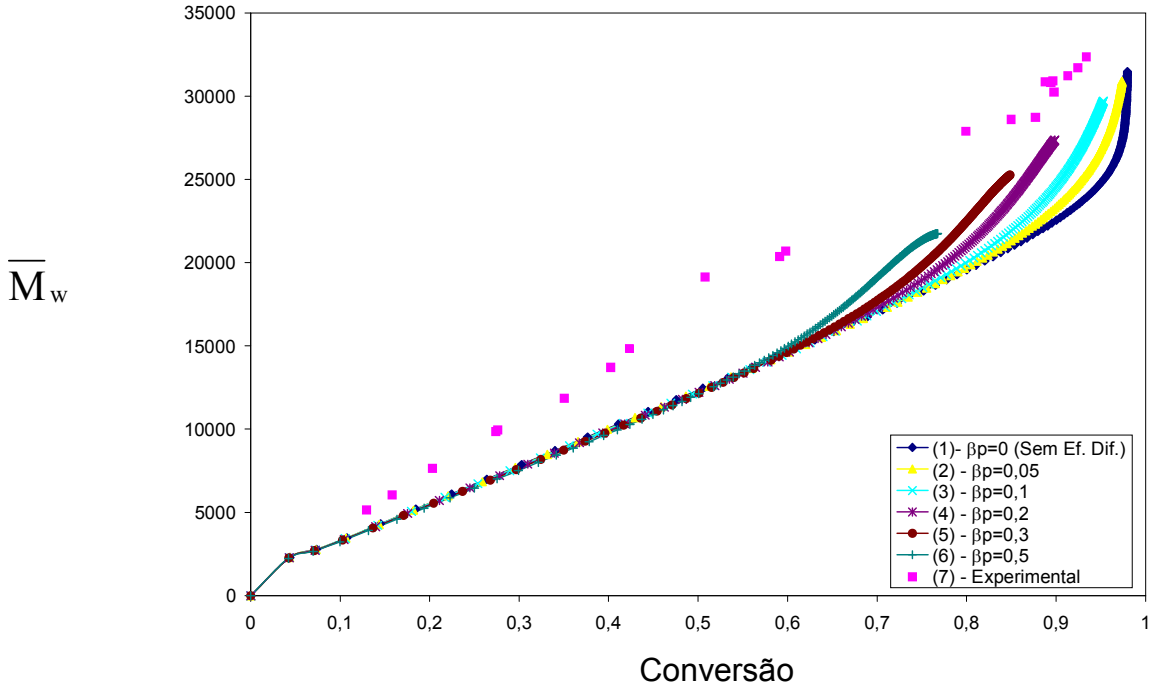


Figura 6.40: Efeito da variação do fator de sobreposição na propagação - β_p sobre $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

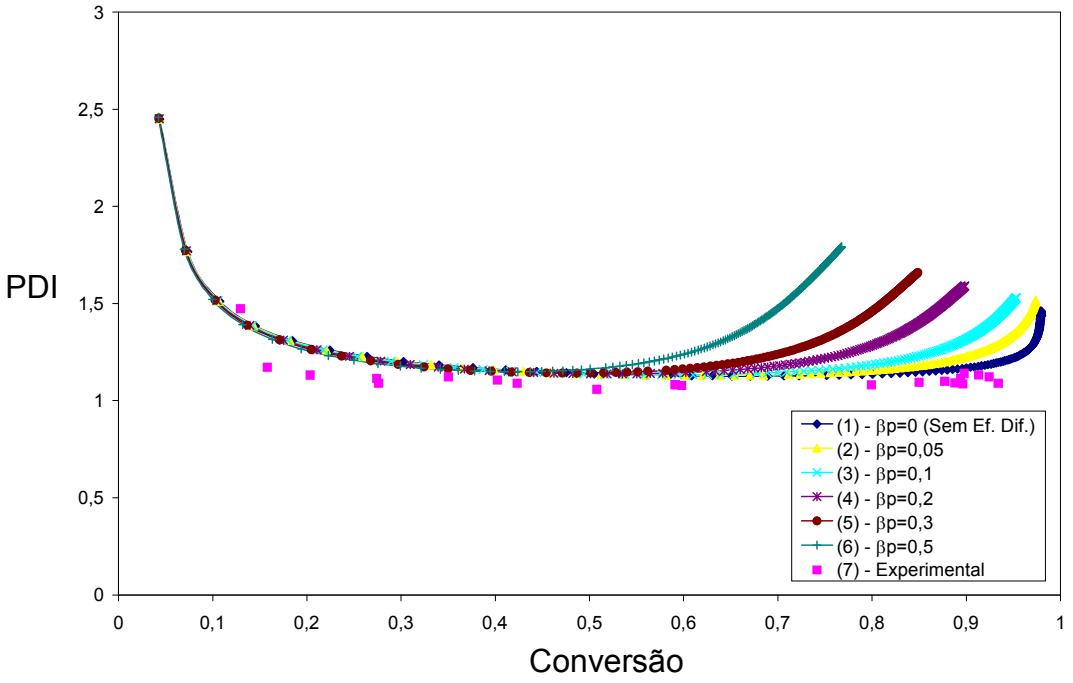


Figura 6.41: Efeito da variação do fator de sobreposição na propagação - β_p sobre PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

6.3.1.2 - Somente os Efeitos Difusionais na Taxa de Terminação

As Figuras 6.42 a 6.45 mostram as diferenças nos perfis obtidos pelas simulações (em que somente considerou-se o efeito difusional na constante da taxa de terminação) para diferentes valores do fator de sobreposição - β_t, descritas pelas seguintes condições:

- (1) – $\beta_t = 0$ (Sem efeitos difusionais)
- (2) – $\beta_t = 0,1$
- (3) – $\beta_t = 0,3$
- (4) – $\beta_t = 0,5$
- (5) – $\beta_t = 0,7$
- (6) – $\beta_t = 1,0$
- (7) – Experimental

As Figuras 6.42 a 6.45 mostram a influência da variação do fator de sobreposição β_t nos perfis de conversão, no peso molecular médio numérico, mássico e polidispersidade. Pode-se notar através da Figura 6.42, que os perfis em que os fatores de sobreposição β_t são maiores, apresentam taxas de polimerização mais elevadas. Isso se deve ao fato de que o aumento desse fator provoca uma redução mais significativa nas constantes das taxas de terminação, que consequentemente aumenta a taxa de polimerização. As curvas com $\beta_t = 0,1$ foram que mais se aproximaram dos dados experimentais. Como pode ser observado nas Figuras 6.43, 6.44 e 6.45, nenhum valor do fator de sobreposição - β_t melhora significativamente o ajuste dos perfis dos pesos moleculares médios e PDI. Mas, esses perfis de $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e PDI, apresentam um desvio menor do que os perfis em que somente se considera o efeito vítreo.

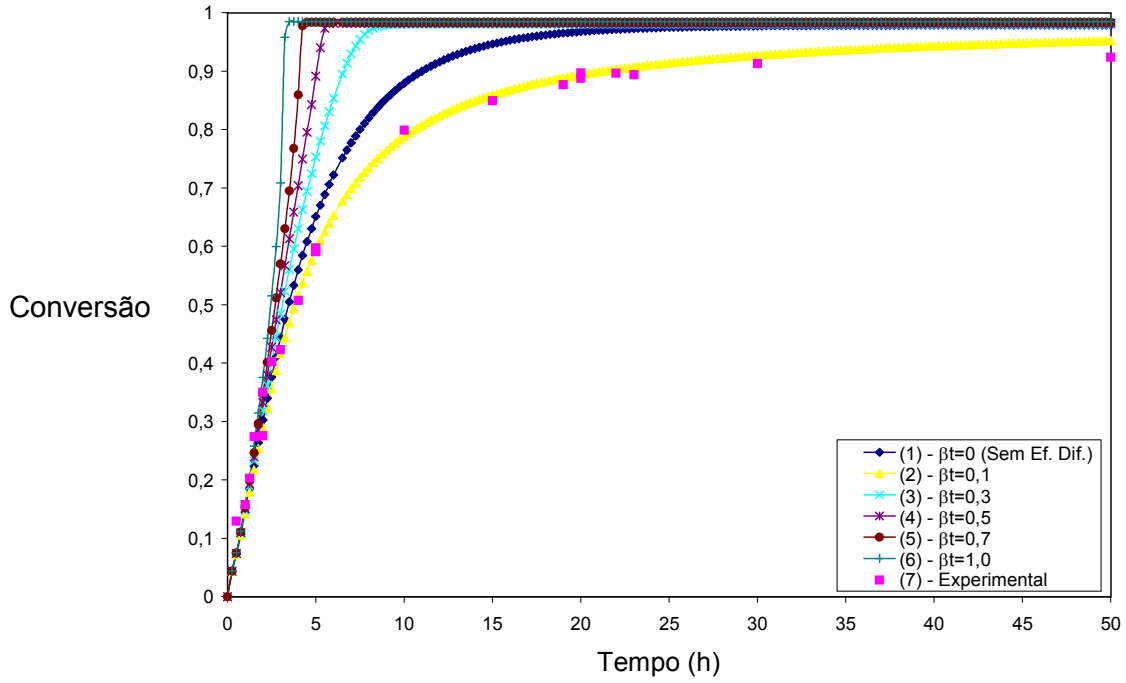


Figura 6.42: Efeito da variação do fator de sobreposição na terminação- β_t sobre a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

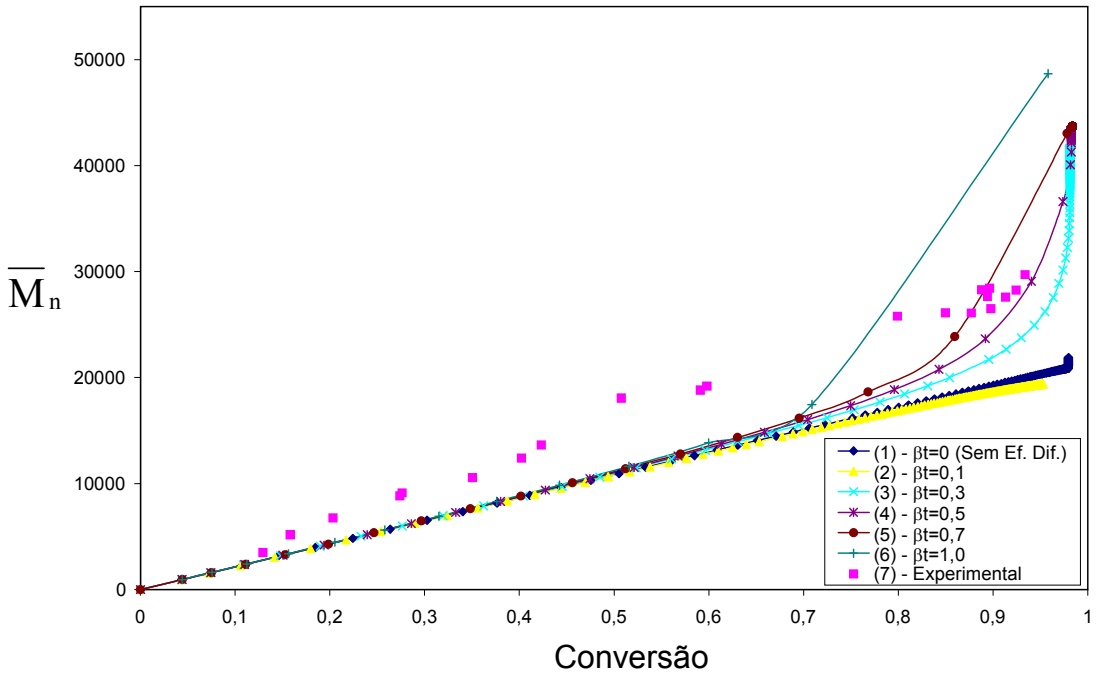


Figura 6.43: Efeito da variação do fator de sobreposição na terminação - β_t sobre $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

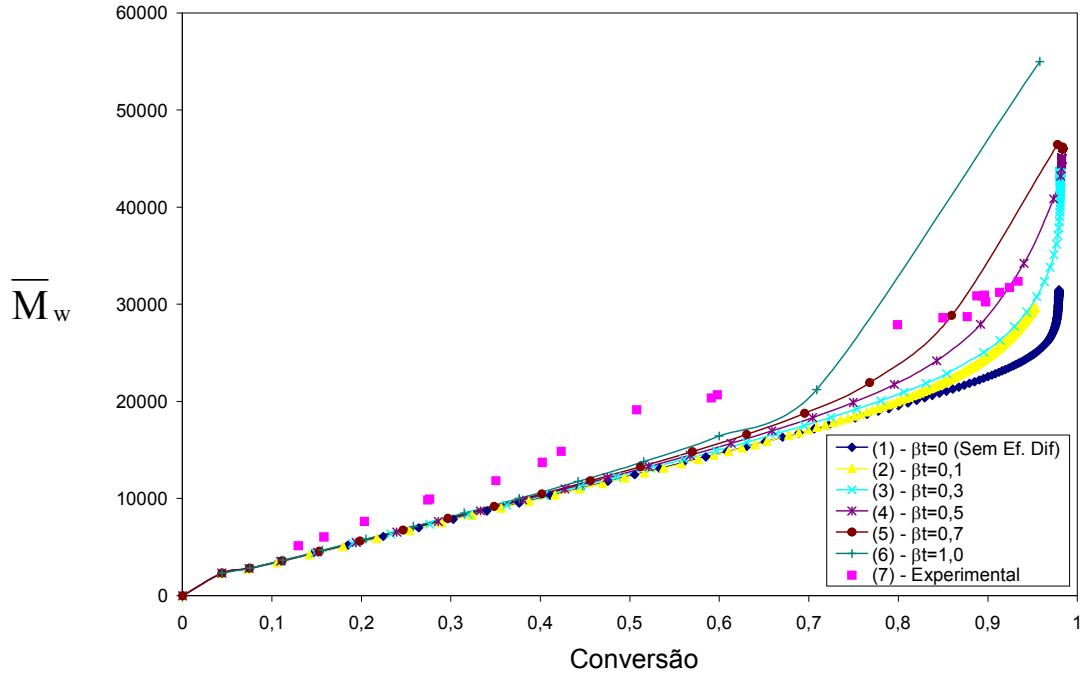


Figura 6.44: Efeito da variação do fator de sobreposição na terminação - β_t sobre $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

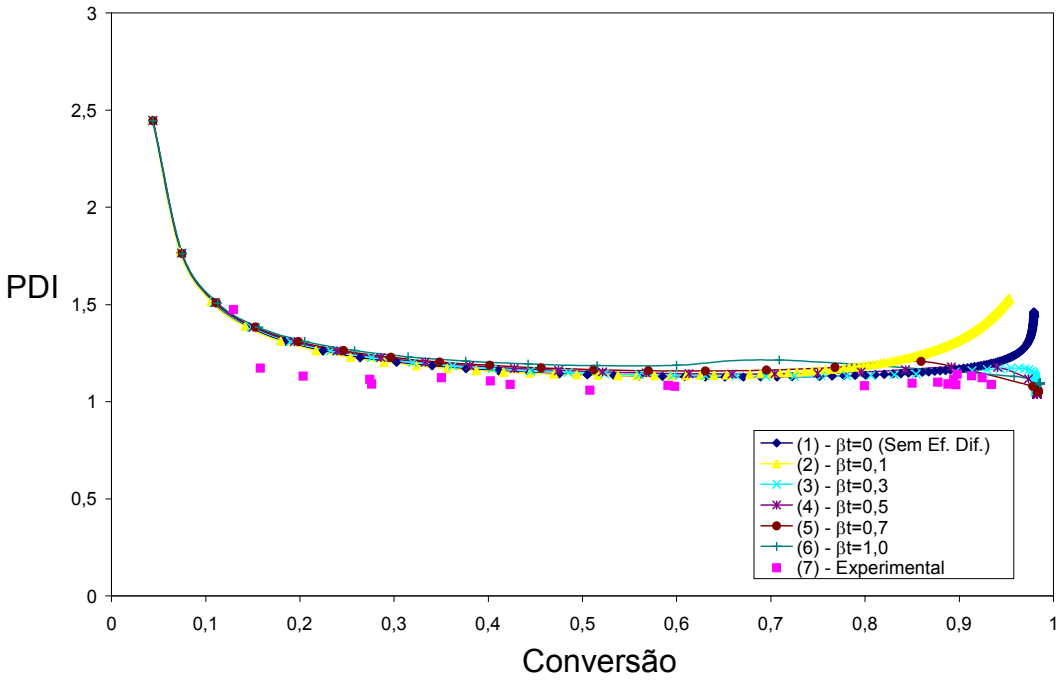


Figura 6.45: Efeito da variação do fator de sobreposição na terminação - β_t sobre PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

Os melhores valores de β_t e β_p estimados foram $\beta_t = 0,1$ e $\beta_p = 0,15$. É possível observar que com esses parâmetros "ótimos" obtidos há uma melhora nos perfis de conversão se comparados com os perfis simulados considerando somente o efeito gel ($\beta_t = 0,1$ e $\beta_p = 0$) ou somente o vítreo ($\beta_t = 0$ e $\beta_p = 0,1$), ou ainda sem considerar algum efeito difusional ($\beta_t = 0$ e $\beta_p = 0$). Os valores dos fatores de sobreposição estimados nesse item são menores do que aqueles obtidos por Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) ou Díaz-Camacho et al. (2004), contudo os parâmetros estimados por esses autores foram obtidos para reações controladas por difusão em INIFERTER. E NMRP, respectivamente. Estes valores inferiores obtidos nessas simulações podem indicar que os efeitos difusionais em NMRP nessas condições podem ser menores que os efeitos em INIFERTER ou as condições de NMRP do trabalho de Díaz-Camacho et al. (2004). Além disso, a modelagem considerando os efeitos difusionais em NMRP do estireno melhorou o ajuste entre os dados experimentais significativamente para os perfis de conversão. Entretanto, os perfis de pesos moleculares médios e polidispersidade não exibiram uma melhora significativa.

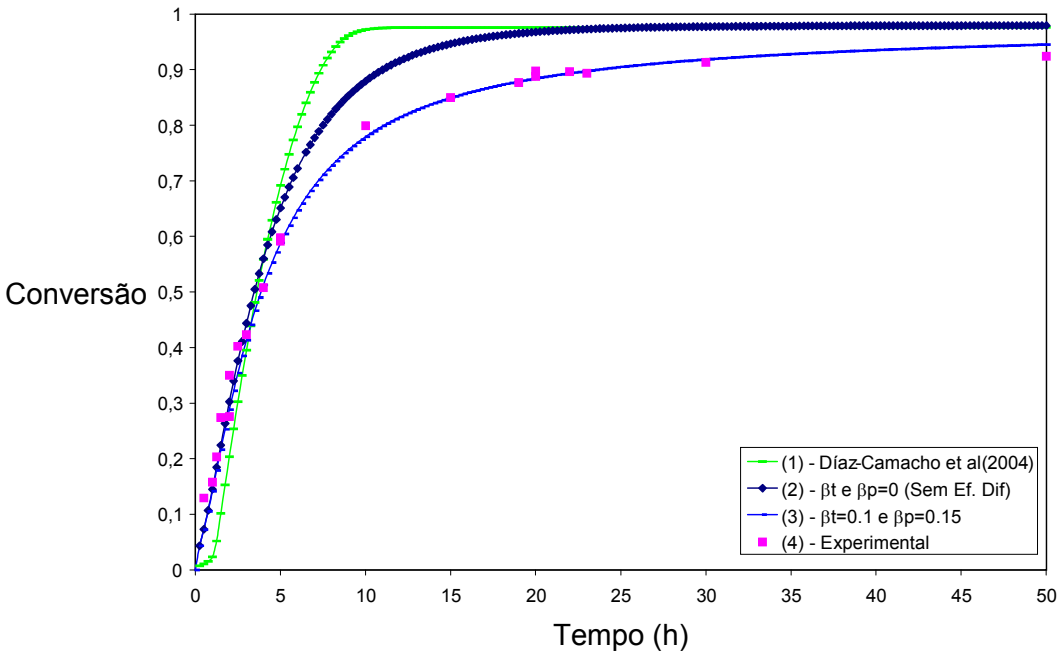


Figura 6.46: Comparação da influência das correlações usadas por Díaz-Camacho (2004) e com as mesmas utilizando os novos valores dos parâmetros estimados (β_t e β_p) sobre os perfis de convesão para um sistema NMRP de estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0,036$, $[TEMPO]_0 = 0,0396$, $T = 130$ °C, fator $f = 0,5$.

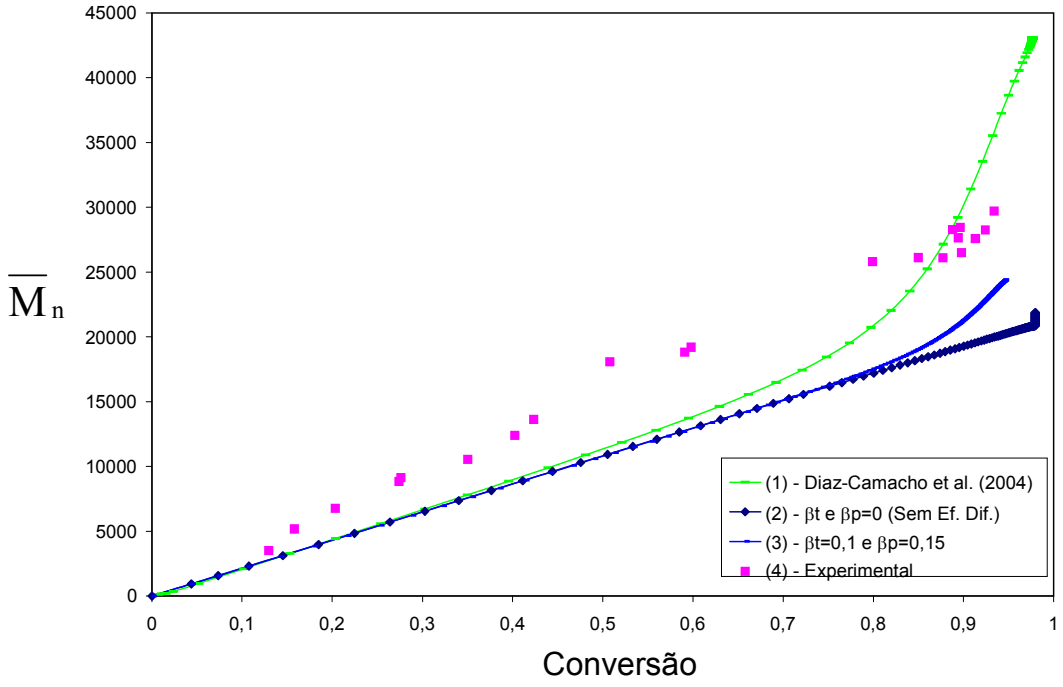


Figura 6.47: Comparação da influência das correlações usadas por Díaz-Camacho (2004) com as mesmas utilizando os novos valores dos parâmetros estimados (β_t e β_p) sobre os perfis de $\overline{M}_n$ para um sistema NMRP de estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

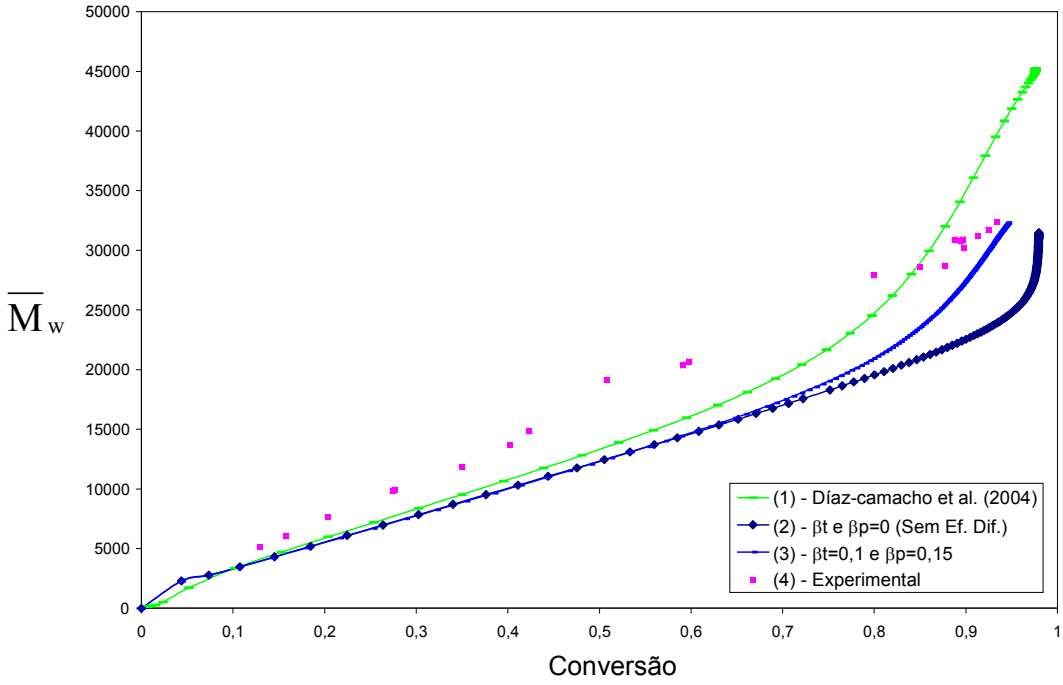


Figura 6.48: Comparação da influência das correlações usadas por Díaz-Camacho (2004) com as mesmas utilizando os novos valores dos parâmetros estimados (β_t e β_p) sobre os perfis de $\overline{M}_w$ para um sistema NMRP de estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

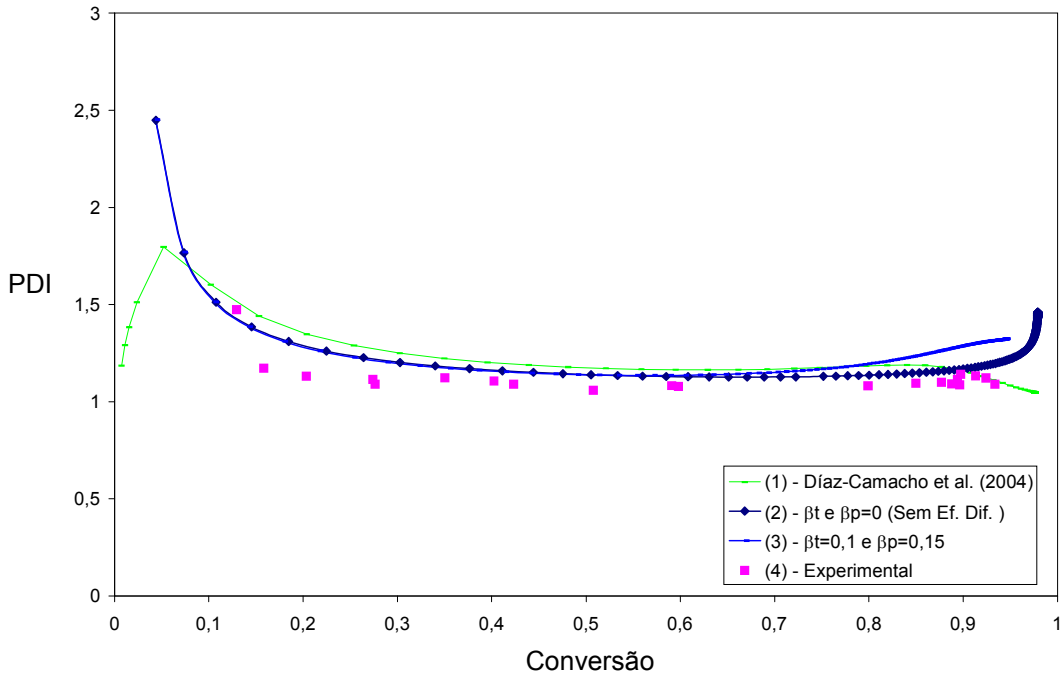


Figura 6.49: Comparação da influência das correlações usadas por Díaz-Camacho (2004) com as mesmas utilizando os novos valores dos parâmetros estimados (β_t e β_p) sobre os perfis de PDI para um sistema NMRP de estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

As Figuras 6.46 a 6.49 exibem uma comparação entre o modelo utilizado por Díaz-Camacho et al (2004) e modelo de Mesa (2003) empregando essas correlações para predição do efeito gel e vítreo com os parâmetros ajustados para o sistema desse trabalho de estudo.

6.4 - Considerações Finais sobre a Modelagem dos Efeitos Difusionais

Os resultados obtidos pelas simulações mostraram um comportamento semelhante das correlações nos perfis, exceto naquelas utilizadas para FRP – que apresentaram grandes desvios. Algumas delas para LFRP exibiram uma maior concordância com os dados experimentais que outras. Mas, nenhuma delas, considerando os parâmetros estimados por seus autores, atingiu uma concordância significativa, principalmente nos perfis de pesos moleculares médios. Essas correlações semi-empíricas ou empíricas (que não deixam de ser modelos matemáticos) foram ajustadas em condições distintas do estudo de caso, por isso, uma parte desses desvios pode ser

devido à falta de ajustes dos parâmetros. Foram estimados novos parâmetros de β's das correlações usadas por Díaz-Camacho (2004) para predição do efeito gel e vítreo nas condições do sistema em estudo de NMRP de estireno. Contudo, foi observado somente um ajuste significativo nos perfis de conversão, utilizando fatores de sobreposição β_t e β_p com valores inferiores aos valores utilizados por Díaz-Camacho et al. (2004). Os perfis de $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e PDI não apresentaram melhora significativa, mesmo com esses novos parâmetros estimados. Isso mostra que se os efeitos difusionais existirem nesse sistema NMRP, podem ser menores que os efeitos difusionais descritos por Díaz-Camacho et al. (2004) e Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002), pois os valores estimados dos parâmetros são menores que os estimados por esses autores.

Roa–Luna (2007 a) efetuaram uma polimerização radicalar livre mediada por radicais nitróxido em presença de um pré-polimero, a fim de verificar a influência dos efeitos difusionais já no início da reação, mas esses pesquisadores observaram, nesse estudo, que os efeitos difusionais em NMRP são pouco importantes. Além disso, conforme foram mostradas no capítulo 8, outras reações paralelas não incluídas nesse modelo são importantes, e ainda, como sugerem Roa-Luna et al. (2007 b) há uma imprecisão nos valores estimados das constantes das taxas cinéticas.

Diante disso, no capítulo 7 foi elucidado um estudo para se avaliar a influência e a sensibilidade dos valores das constantes das taxas cinéticas na NMRP do estireno. Foram efetuadas variações nos valores dessas constantes observando as tendências nos perfis simulados de conversão, $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e PDI.

CAPÍTULO 7 - ANÁLISE PARAMÉTRICA DAS CONSTANTES DAS TAXAS CINÉTICAS

No capítulo anterior, foi desenvolvido um trabalho de estimativa de parâmetros para algumas correlações semi-empíricas de predição de efeitos difusionais baseadas na teoria do volume livre. Observou-se que somente nos perfis de conversão houve melhora nos ajustes entre os dados experimentais e o modelo predito quando se utiliza estas correlações com os parâmetros ajustados. Os perfis de pesos moleculares médios e PDI não se mostraram sensíveis à inclusão dos efeitos difusionais.

Nesse capítulo é apresentada a segunda abordagem com o objetivo de conseguir melhor aderência do modelo, baseada na análise de sensibilidade paramétrica das constantes das taxas cinéticas. A análise de sensibilidade paramétrica de um dado modelo pode ser utilizada para diversos propósitos: simplificação do modelo, processo de sensibilidade, otimização e compreender mais profundamente o modelo e quais parâmetros possuem maior influência no modelo (Caracotsios e Stewart, 1985).

Contant (2007) realizou uma busca na literatura de valores para as grandezas físicas e constantes de taxa utilizados em modelagem de homopolimerização do estireno, que estão mostrados na Tabela 4.1. Podem-se observar nessa tabela que são encontrados valores muito distintos para as mesmas constantes das taxas cinéticas.

A falta de ajuste entre o modelo e os dados experimentais pode ser explicada pela imprecisão de algumas constantes das taxas cinéticas (Roa-Luna et al., 2007 b)

Nesse capítulo, foram arbitrados os valores das principais constantes das taxas cinéticas para cima e para baixo em relação aos valores considerados com a finalidade de se verificar a sensibilidade de cada parâmetro e se obter um melhor ajuste em relação aos dados experimentais.

Todos os perfis obtidos nas simulações nesse capítulo (Conversão *x* Tempo, $\overline{M}_n$ *x* Conversão, $\overline{M}_w$ *x* Conversão e PDI *x* Conversão) foram conduzidos utilizando $[TEMPO]_0/[BPO]_0$=1,1, $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396 e T = 130 °C. Esses perfis de simulação foram comparados com os dados experimentais obtidos para polimerização controlada do estireno mediada por radicais nitróxido (NMRP) de Roa-Luna et al (2007 a) - Universidade de Waterloo-Canadá.

7.1 - Variação na Constante da Taxa de Terminação

Nessa seção, são mostrados os resultados obtidos das simulações multiplicando-se o valor da constante da taxa de terminação por fatores sem considerar efeito difusional algum, descritos pelas seguintes condições:

- (1) - $k_t = 0{,}01k_t$
- (2) - $k_t = 0{,}1k_t$
- (3) - $k_t = 0{,}5k_t$
- (4) - $k_t = k_t$
- (5) - $k_t = 5k_t$
- (6) - $k_t = 10k_t$
- (7) - Experimental

As Figuras 7.1 a 7.4 mostram os perfis obtidos através das simulações sem considerar qualquer efeito difusional, somente modificando os valores da constante da taxa cinética de terminação.

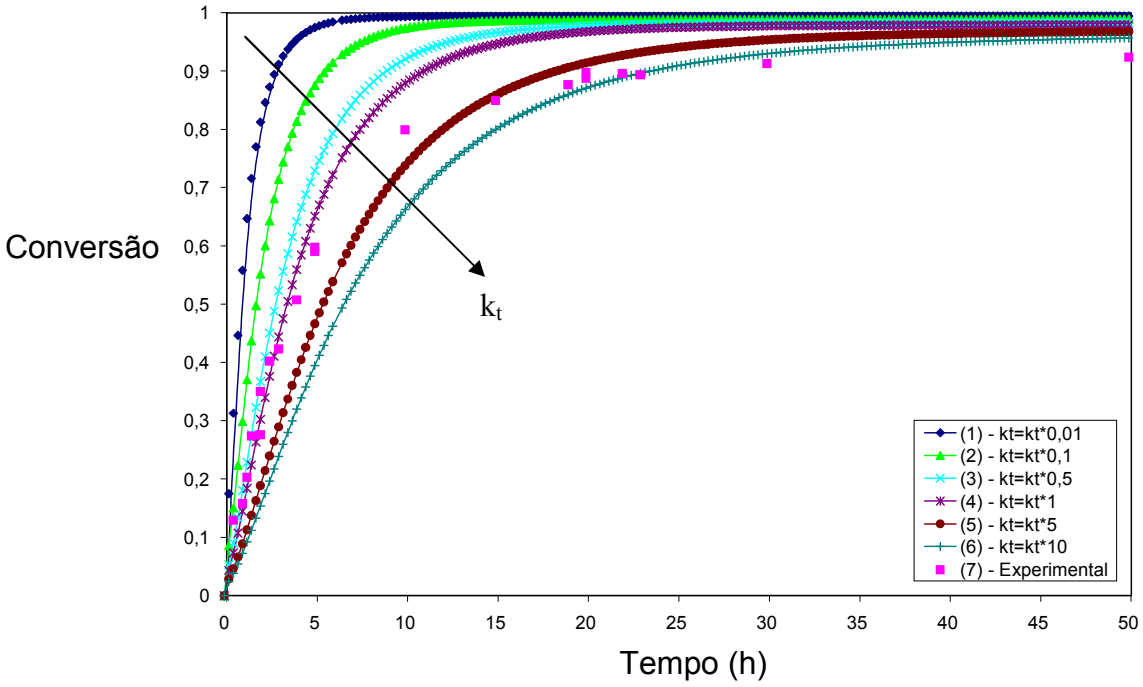


Figura 7.1: Efeito da variação da constante de terminação-k_t sobre a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

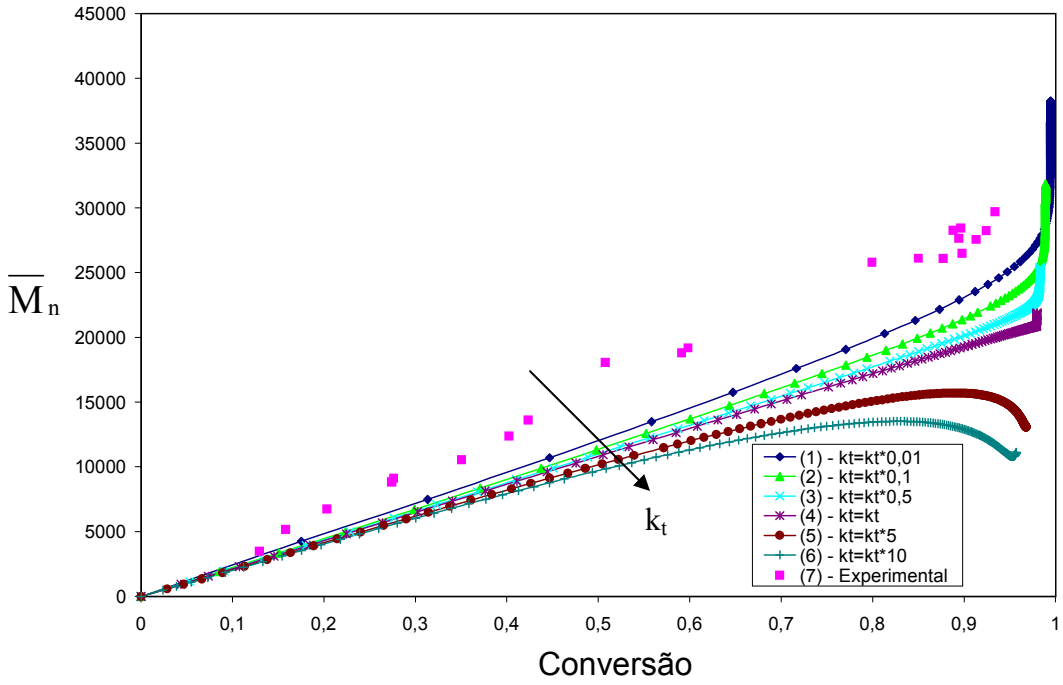


Figura 7.2: Efeito da variação da constante de terminação-k_t sobre $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

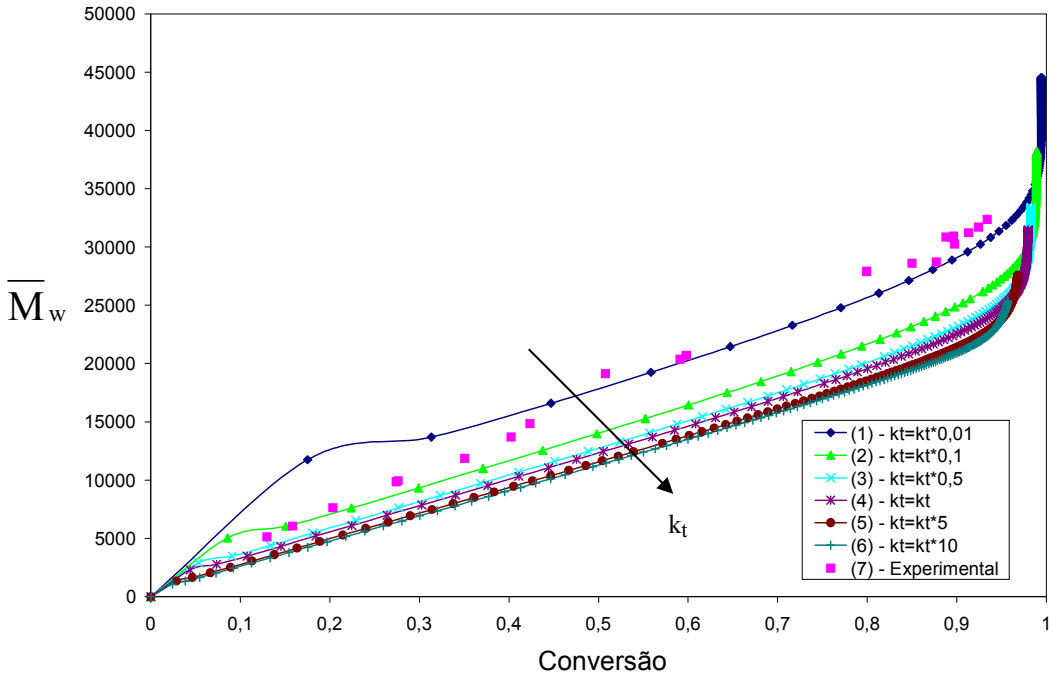


Figura 7.3: Efeito da variação da constante de terminação-k_t sobre $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C, fator $f = 0{,}5$.

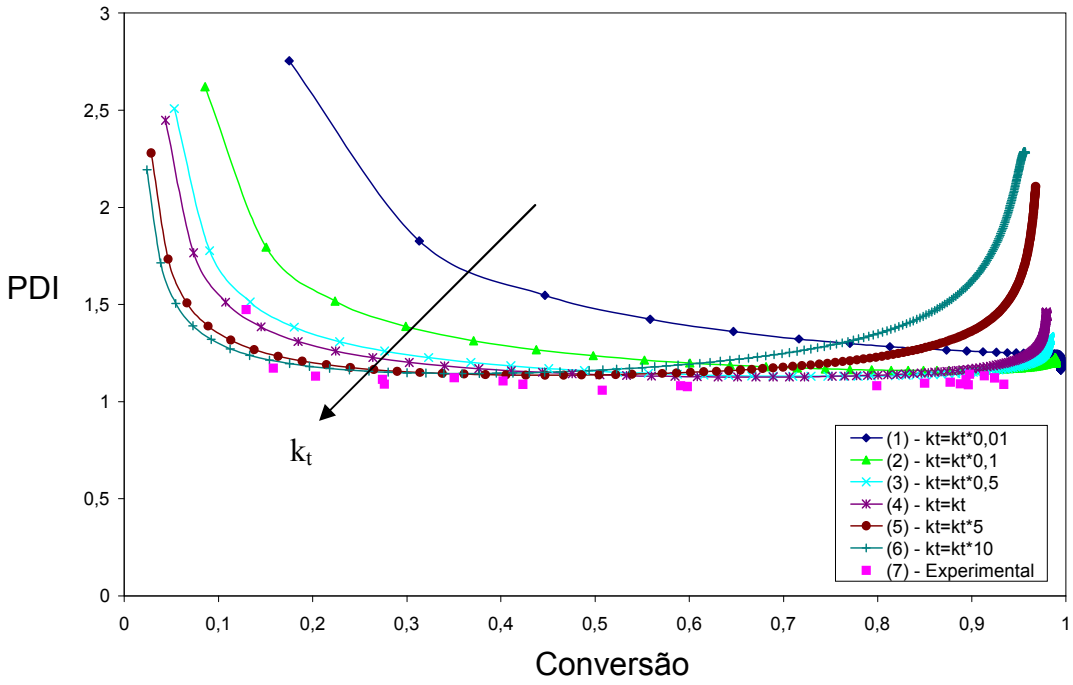


Figura 7.4: Efeito da variação da constante de terminação-k_t sobre PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C, fator $f = 0{,}5$.

Como já era esperado, pode-se observar na Figura 7.1 que a taxa de polimerização cresce com a diminuição da taxa de terminação. Utilizando-se valores maiores da constante da taxa de terminação, há uma redução nos valores de conversão, em que não se atinge o valor de 100 %, mesmo para tempos longos. Contudo, nenhum dos perfis apresentou um ajuste melhor para toda faixa de conversão se comparado com o perfil obtido quando o valor da constante da taxa de terminação não é modificado. Os perfis de pesos moleculares médios numéricos e mássicos obtidos pelas simulações para o valor de $k_t = 0{,}01k_t$ apresentaram uma melhor concordância com os dados experimentais, como se pode notar por meio das Figuras 7.2 e 7.3. Mas os valores de polidispersidade simulados (mostrados na Figura 7.4) para esse valor de k_t se distanciam muito dos valores experimentais, assim como os valores simulados no perfil de conversão versus tempo. Segundo esses resultados, não é possível melhorar os ajustes com alterações na constante cinética de terminação.

7.2 - Variação da Constante da Taxa de Propagação

Nessa seção, são mostrados os resultados obtidos das simulações multiplicando-se o valor da constante da taxa de propagação por fatores sem considerar efeito difusional algum, descritos pelas seguintes condições:

- (1) - $k_p = 0{,}01k_p$
- (2) - $k_p = 0{,}1k_p$
- (3) - $k_p = 0{,}8k_p$
- (4) - $k_p = k_p$
- (5) - $k_p = 2k_p$
- (6) - $k_p = 5k_p$
- (7) - Experimental

As Figuras 7.5 a 7.8 mostram os perfis sem considerar qualquer efeito difusional, somente modificando os valores da constante da taxa cinética de propagação.

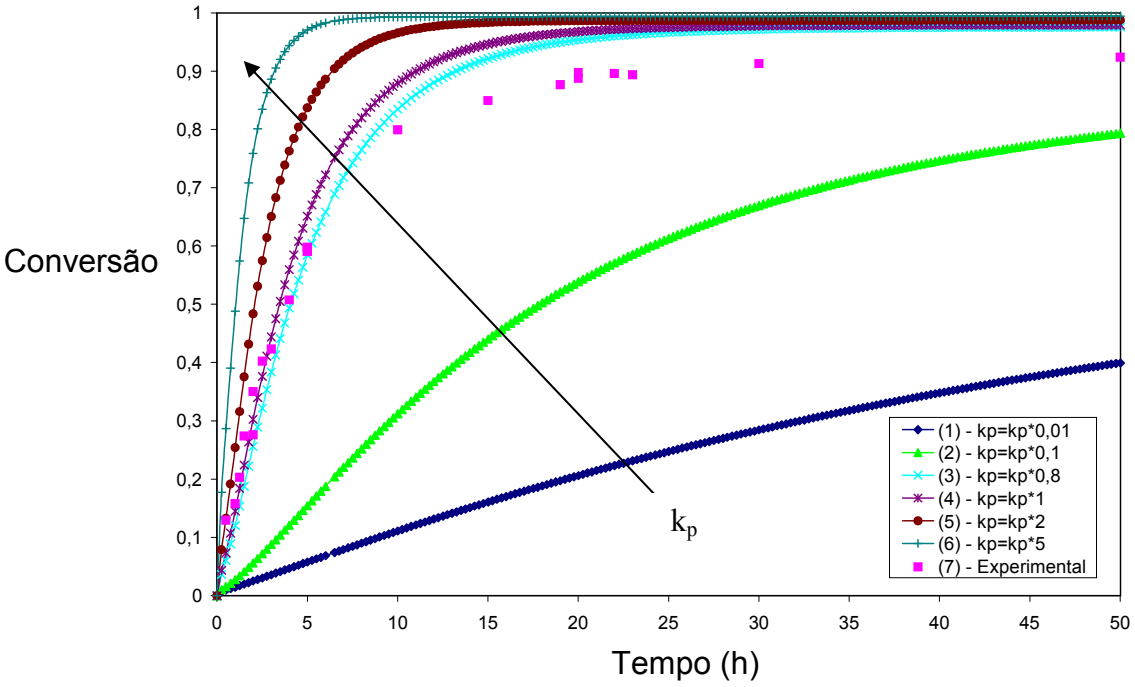


Figura 7.5: Efeito da variação da constante de propagação-k_p sobre a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

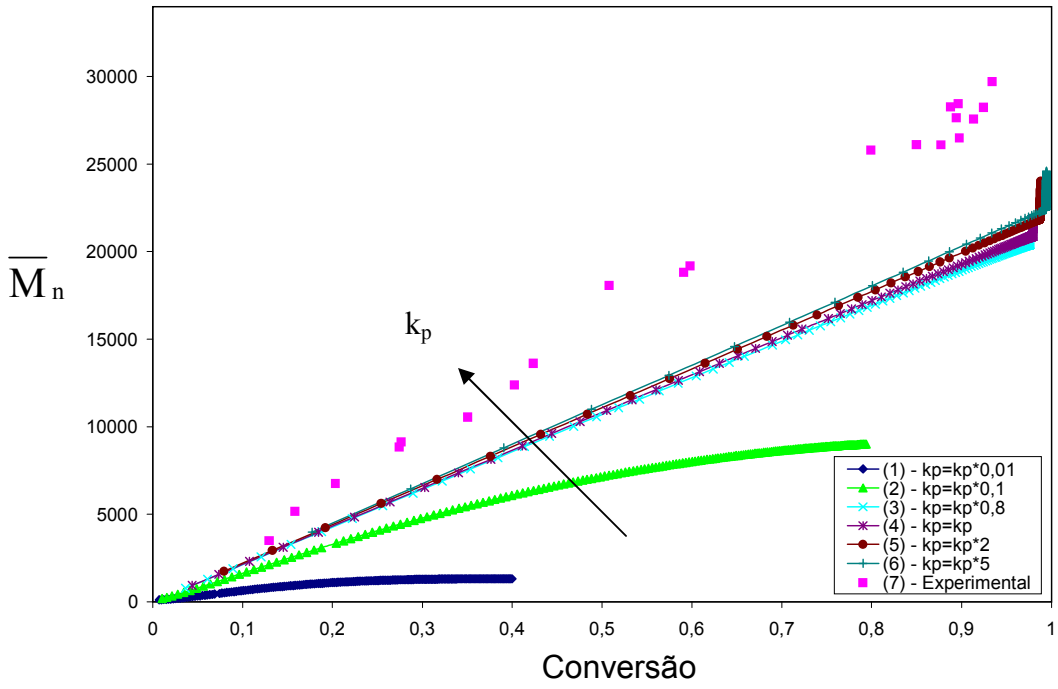


Figura 7.6: Efeito da variação da constante de propagação-k_p sobre $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

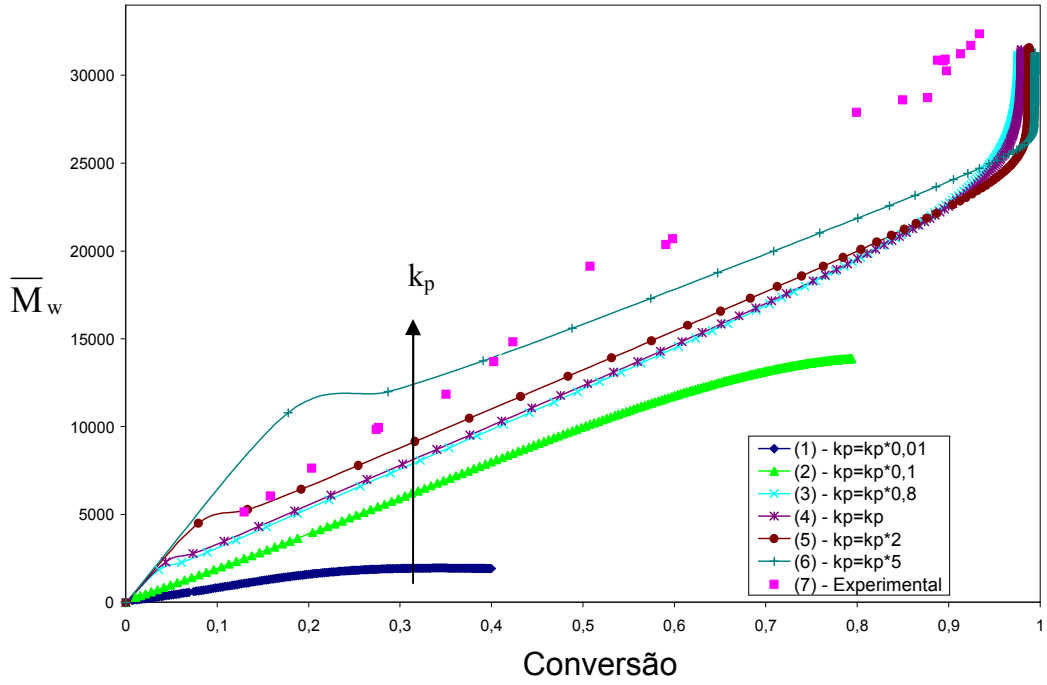


Figura 7.7: Efeito da variação da constante de propagação-k_p sobre $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C, fator $f = 0{,}5$.

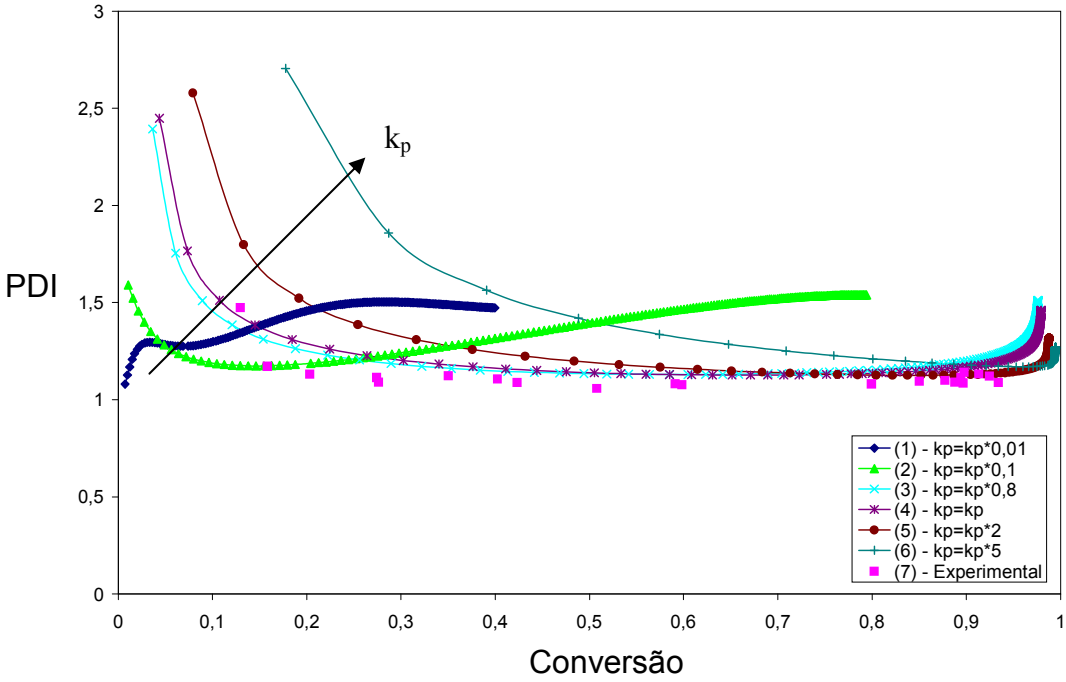


Figura 7.8: Efeito da variação da constante de propagação-k_p sobre PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C, fator $f = 0{,}5$.

Pode-se observar na Figura 7.5 que a taxa de polimerização é reduzida com a diminuição da taxa de propagação. Utilizando-se valores menores da constante da taxa de propagação, há uma redução nos valores de conversão. No perfil obtido por simulação em que se utiliza $k_p = 0{,}8k_p$, há uma leve melhora para valores de conversão até 80 % comparado com o valor da constante em que não é efetuada nenhuma alteração. Contudo, para os perfis obtidos por simulações de pesos moleculares médios e polidispersidade não é observada nenhuma melhora significativa no ajuste, como se pode notar através das Figuras 7.6, 7.7 e 7.8. Segundo esses resultados, também é possível que o valor da constante cinética de propagação utilizada possa ser um pouco impreciso, mas essa imprecisão também não é suficiente para melhorar a falta de concordância entre o modelo predito e os dados experimentais em todos os perfis (Conversão, $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e PDI). Além disso, essa menor taxa de polimerização observada nos dados experimentais pode estar relacionada também a possíveis reações paralelas.

7.3 - Variação da Constante da Taxa de Iniciação Térmica

Nessa seção, são mostrados os resultados obtidos das simulações multiplicando-se o valor da constante da taxa de iniciação térmica por fatores sem considerar efeito difusional algum, descritos pelas seguintes condições:

- (1) - $k_{ia} = 0{,}0001k_{ia}$
- (2) - $k_{ia} = 0{,}01k_{ia}$
- (3) - $k_{ia} = 0{,}1k_{ia}$
- (4) - $k_{ia} = k_{ia}$
- (5) - $k_{ia} = 10k_{ia}$
- (6) - $k_{ia} = 100k_{ia}$
- (7) - Experimental

As Figuras 7.9 a 7.12 mostram os perfis sem considerar qualquer efeito difusional, somente modificando os valores da constante da taxa cinética de iniciação térmica.

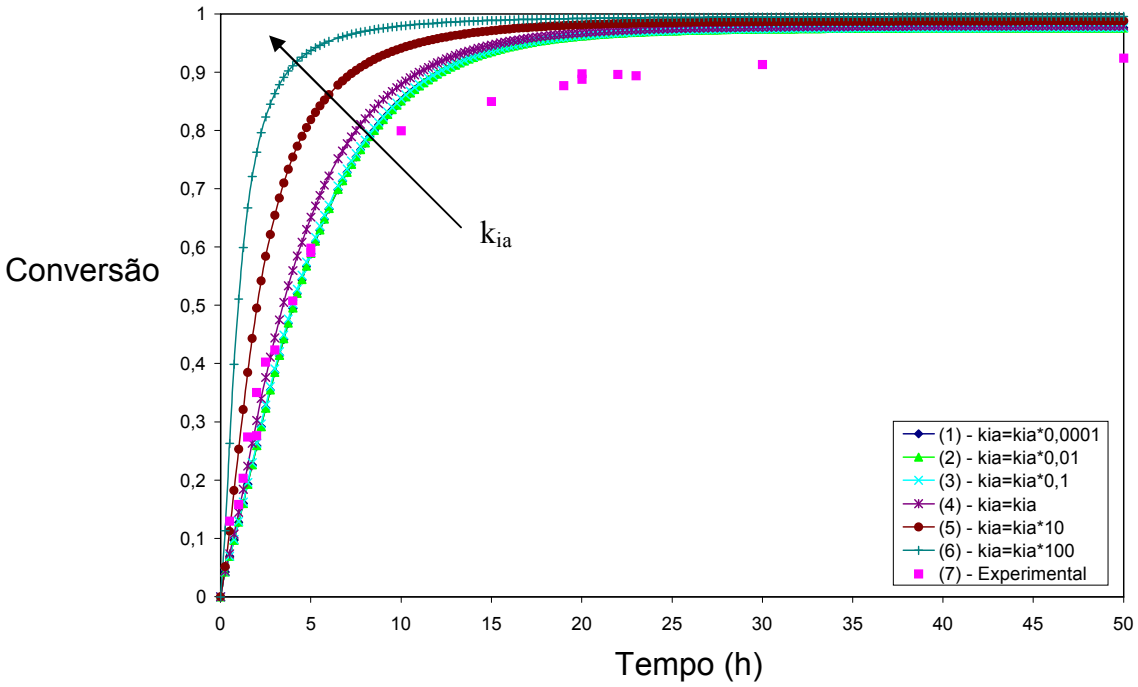


Figura 7.9: Efeito da variação da constante de iniciação térmica-k_{ia} sobre a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

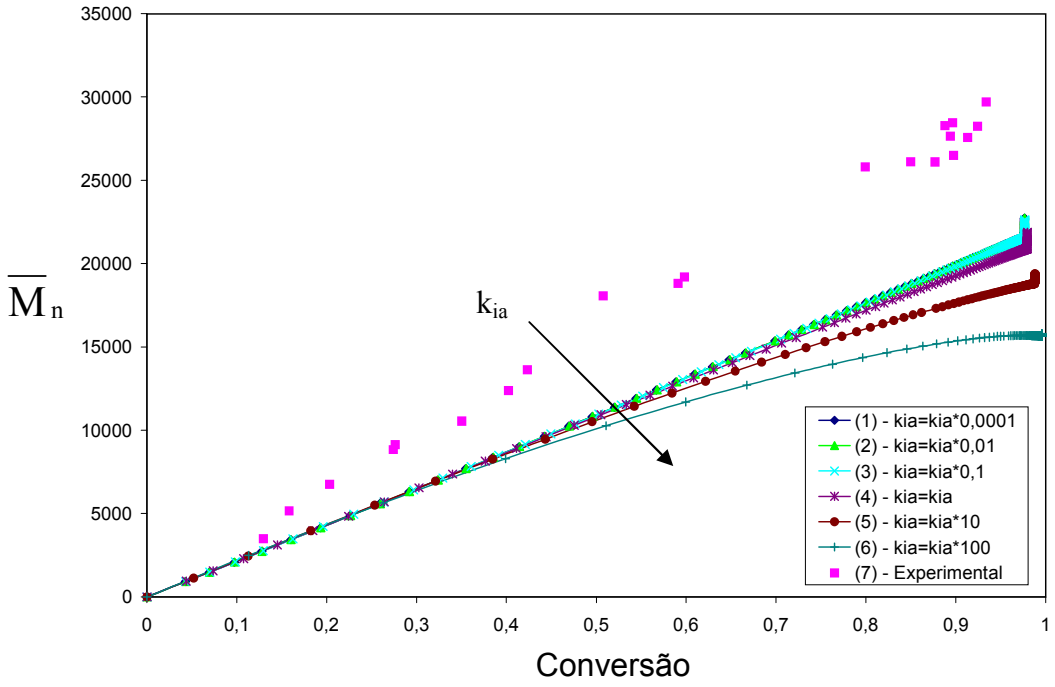


Figura 7.10: Efeito da variação da constante de iniciação térmica-k_{ia} sobre $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

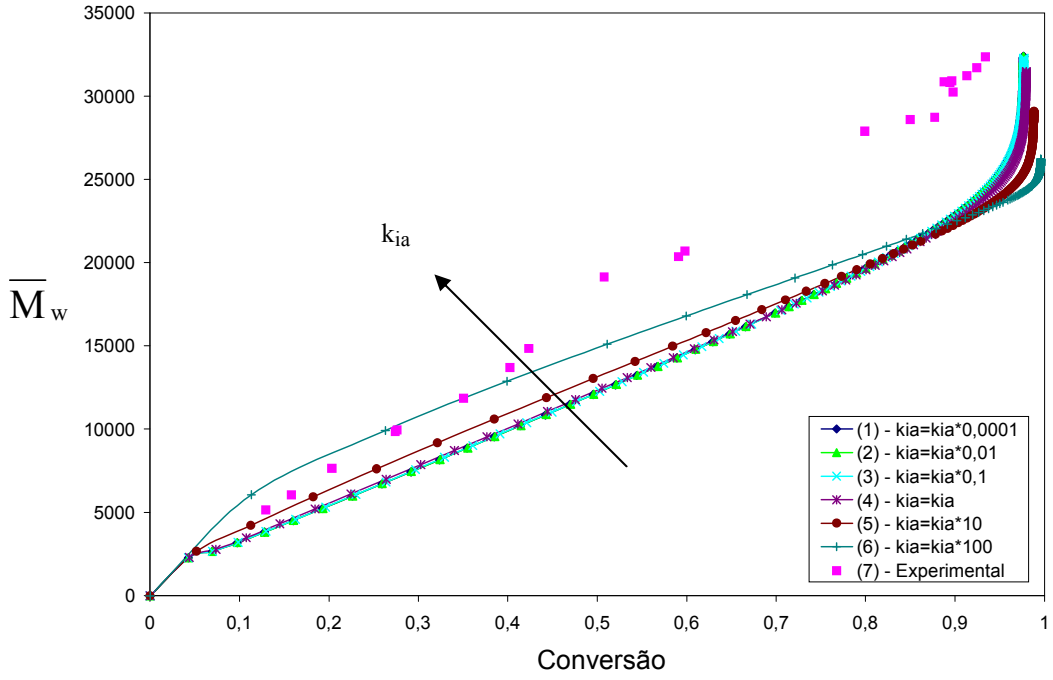


Figura 7.11: Efeito da variação da constante de propagação-k_{ia} sobre $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C, fator $f = 0{,}5$.

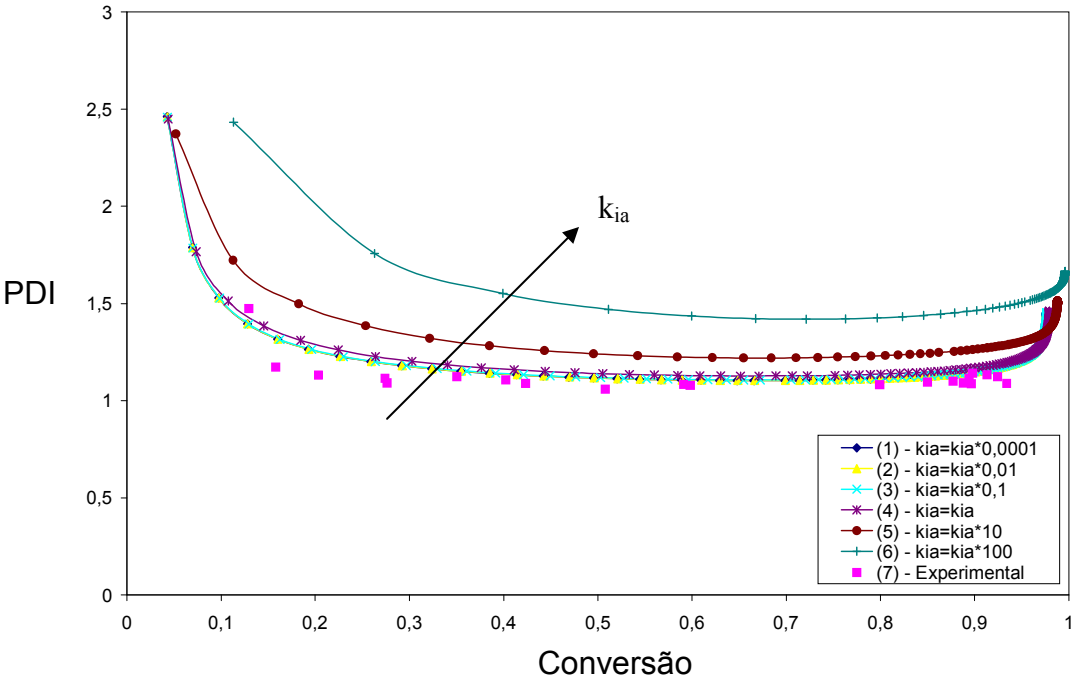


Figura 7.12: Efeito da variação da constante de propagação-k_{ia} sobre PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C, fator $f = 0{,}5$.

Pode-se observar na Figura 7.9 que a taxa de polimerização cresce com o aumento da constante da taxa de iniciação térmica. Utilizando-se valores menores da constante da taxa de iniciação térmica há uma leve melhora no ajuste dos perfis de conversão obtidos pelas simulações (valores de k_{ia} multiplicados por fatores inferiores a uma unidade) até 70 % de conversão. Mas, acima desse valor segue a mesma tendência para caso em que não é efetuada mudança nessa constante. Os perfis de pesos moleculares médios numéricos e mássicos e polidispersidade obtidos pelas simulações não apresentaram melhora significativa, como se pode notar através das Figuras 7.10 a 7.12. De modo geral, não houve um ganho significativo no ajuste.

7.4 - Variação da Constante da Reação Adicional para a Formação do Radical Dimérico

Nessa seção, são mostrados os resultados obtidos das simulações multiplicando-se o valor da constante da taxa adicional para a formação do radical dimérico por fatores sem considerar efeito difusional algum, descritos pelas seguintes condições:

- (1) - $k_{h3} = 0k_{h3}$
- (2) - $k_{h3} = 0{,}01k_{h3}$
- (3) - $k_{h3} = 0{,}5k_{h3}$
- (4) - $k_{h3} = k_{h3}$
- (5) - $k_{h3} = 2k_{h3}$
- (6) - $k_{h3} = 5k_{h3}$
- (7) - Experimental

As Figuras 7.13 a 7.16 mostram os perfis sem considerar qualquer efeito difusional, somente modificando os valores da constante da taxa cinética adicional para a formação do radical dimérico.

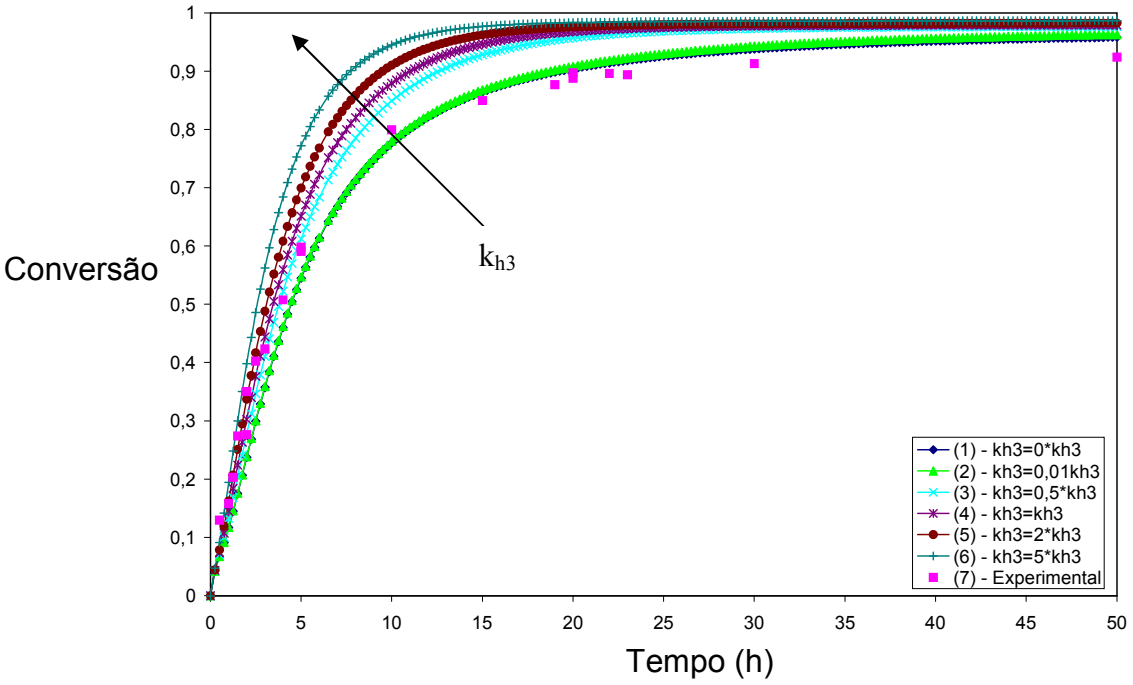


Figura 7.13: Efeito da variação da constante da taxa adicional para a formação do radical dimérico-k_{h3} sobre a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

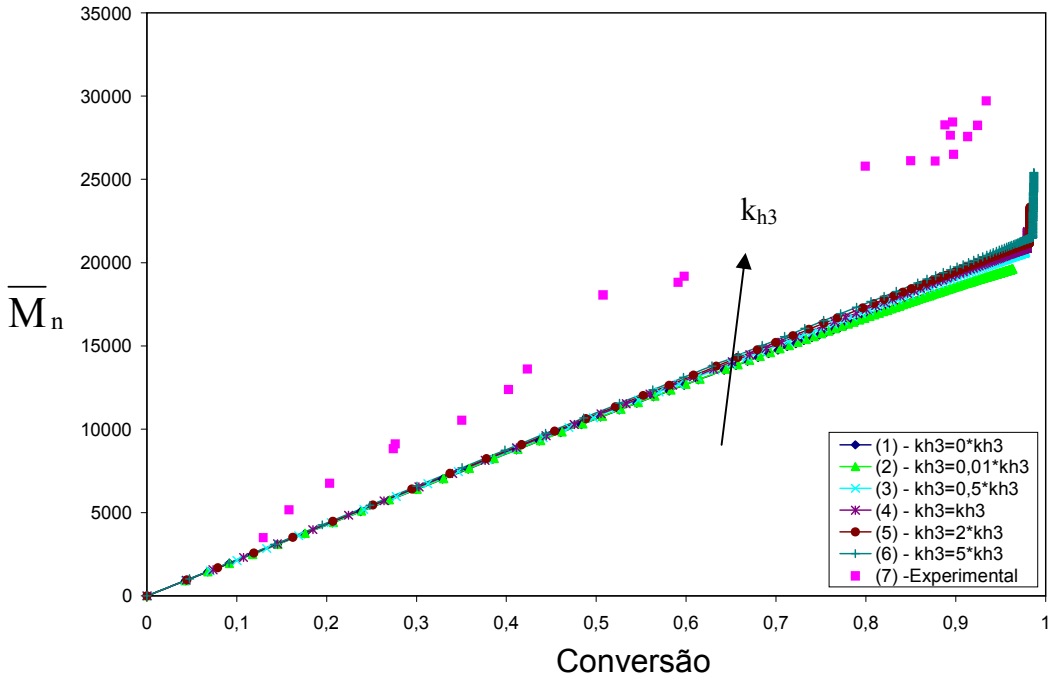


Figura 7.14: Efeito da variação da constante da taxa adicional para a formação do radical dimérico-k_{h3} sobre $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

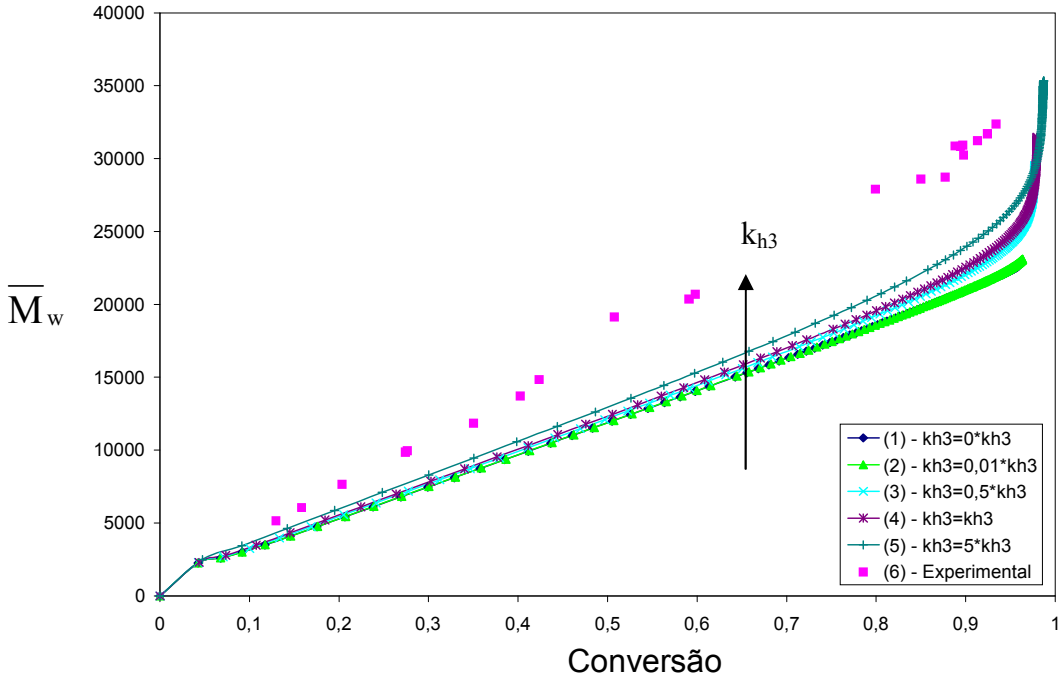


Figura 7.15: Efeito da variação da constante da taxa adicional para a formação do radical dimérico-k_{h3} sobre $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

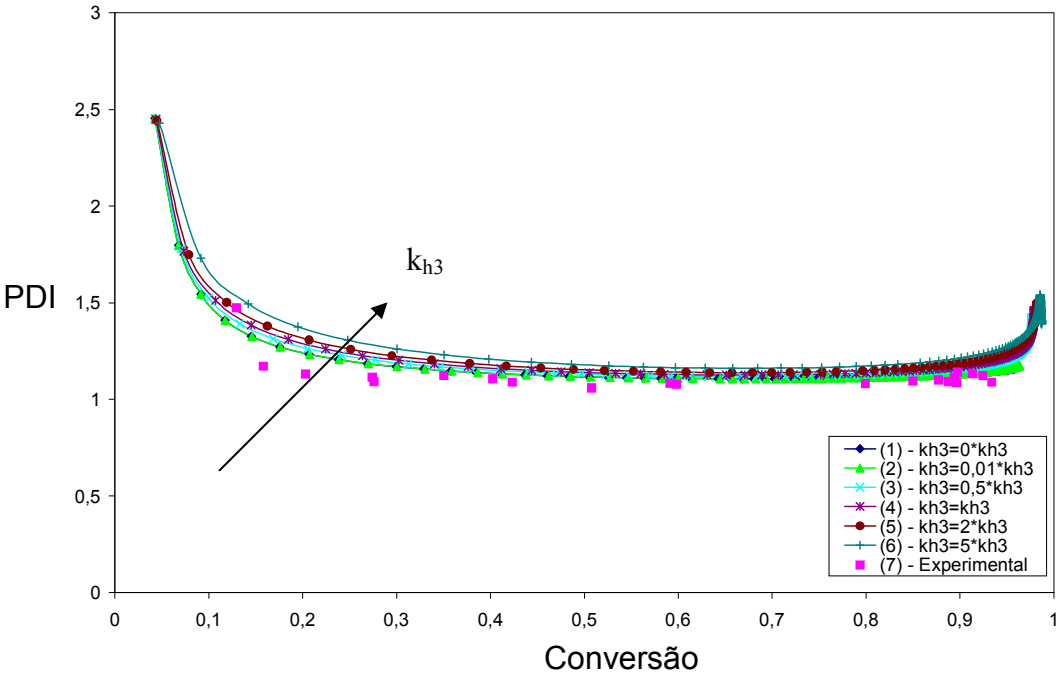


Figura 7.16: Efeito da variação da constante da taxa adicional para a formação do radical dimérico-k_{h3} sobre PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

Pode-se observar na Figura 7.13 que a taxa de polimerização cresce com a redução da constante da taxa adicional para a formação do radical dimérico. Utilizando-se valores bem menores dessa constante ou até o valor nulo há uma melhora significativa no ajuste do perfil de conversão ao longo de toda a conversão comparado com o perfil simulado sem a alteração dessa constante. Contudo, os perfis de pesos moleculares médios numéricos e mássicos e polidispersidade obtidos pelas simulações não apresentaram melhora significativa, como se pode notar através das figuras 7.14 a 7.16. De modo geral, ainda não se obteve um ajuste significativo em todos os perfis. Entretanto, quando essa taxa é quase nula, o perfil de conversão se ajusta muito bem, o que pode ser um indício de que uma menor quantidade de radicais está sendo formada, e que essa reação pode não ser expressiva.

7.5 - Variação da Constante da Taxa de Dissociação do Iniciador

Nessa seção, são mostrados os resultados obtidos das simulações multiplicando-se o valor da constante da taxa de dissociação do iniciador (BPO) por fatores sem considerar efeito difusional algum, descritos pelas seguintes:

- (1) - $k_d = 0{,}001 k_d$
- (2) - $k_d = 0{,}01 k_d$
- (3) - $k_d = 0{,}1 k_d$
- (4) - $k_d = k_d$
- (5) - $k_d = 1{,}5 k_d$
- (6) - $k_d = 10 k_d$
- (7) - Experimental

As Figuras 7.17 a 7.20 mostram os perfis sem considerar qualquer efeito difusional, somente modificando os valores da constante da taxa cinética de dissociação do iniciador.

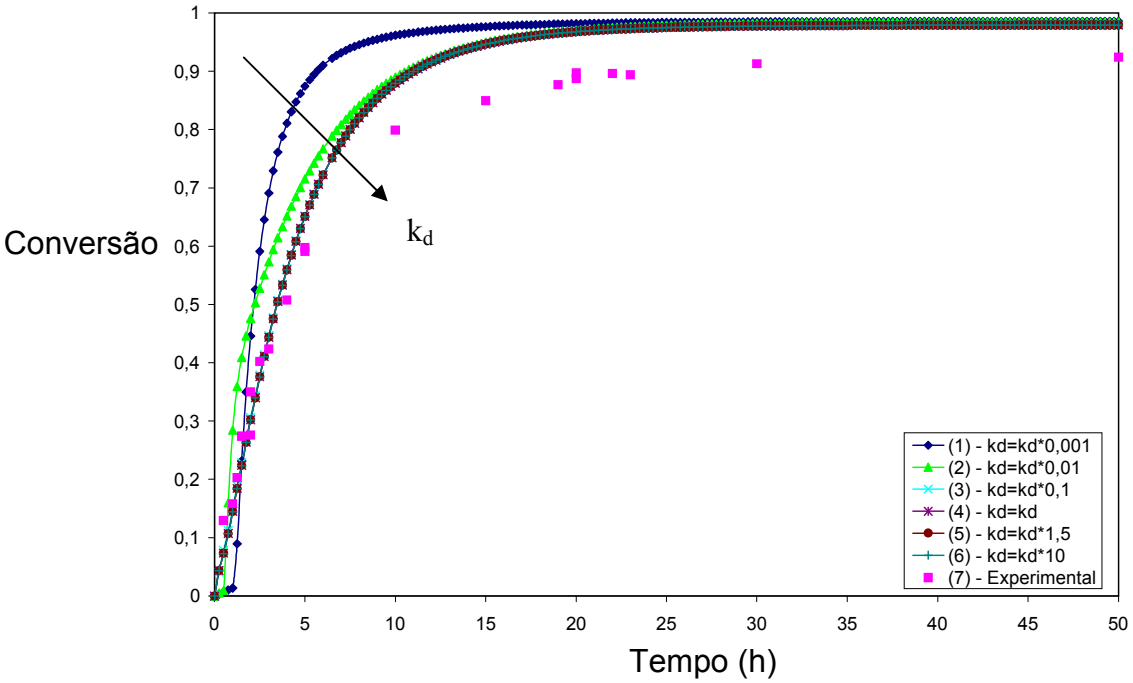


Figura 7.17: Efeito da variação da constante de dissociação do iniciador-k_d sobre a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

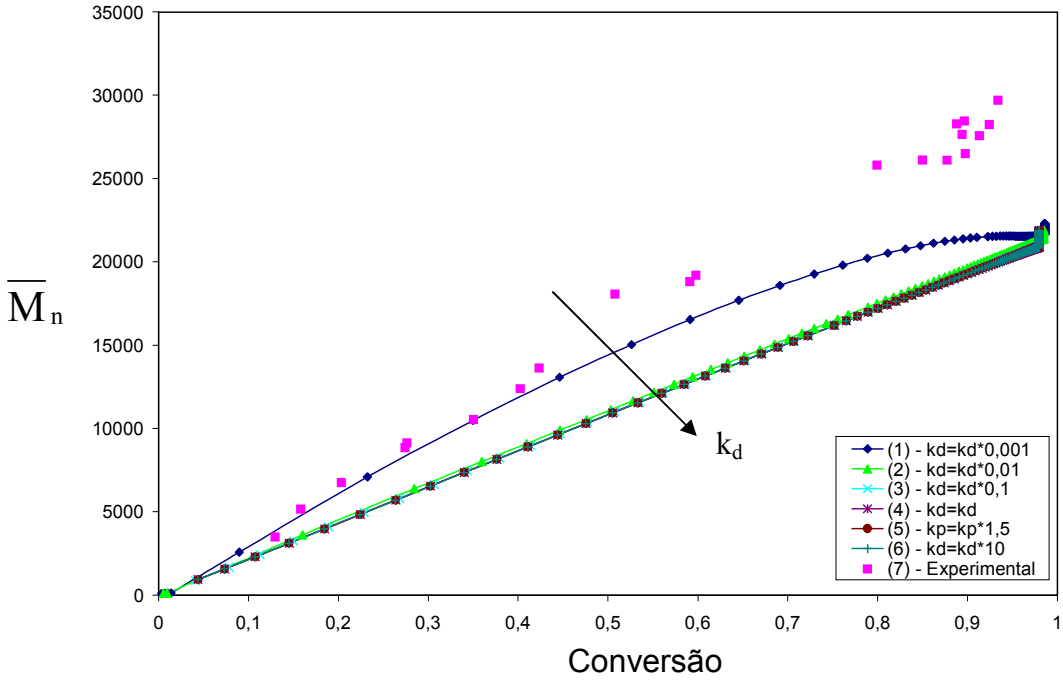


Figura 7.18: Efeito da variação da constante de dissociação do iniciador-k_d sobre $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

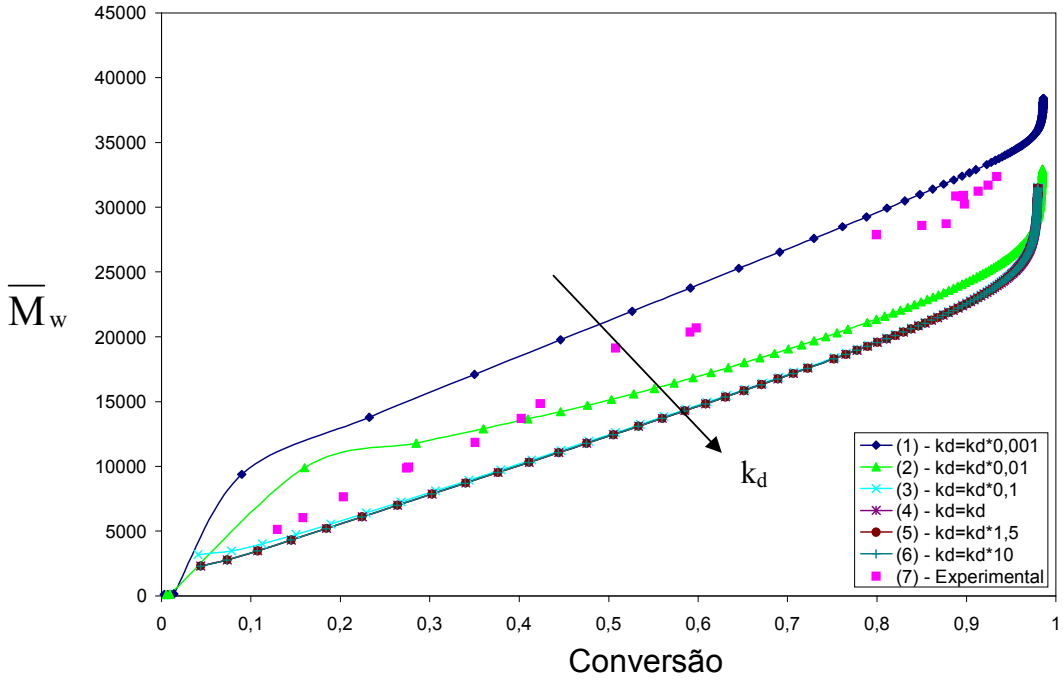


Figura 7.19: Efeito da variação da constante de dissociação do iniciador-k_d sobre $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

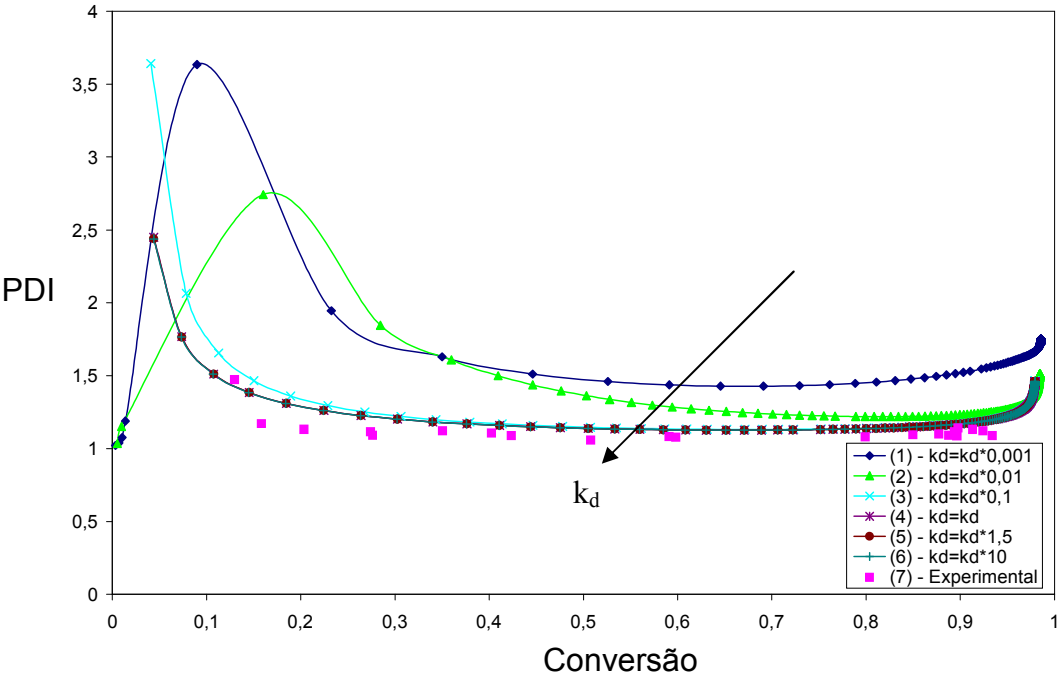


Figura 7.20: Efeito da variação da constante de dissociação do iniciador-k_d sobre PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

Pode-se observar na Figura 7.17 que para valores mais baixos da constante da taxa de dissociação térmica, o modelo predito apresenta um período de indução, mas após esse período a taxa de polimerização aumenta consideravelmente. De forma geral, há uma piora ou nenhuma mudança no ajuste entre os dados experimentais e o modelo predito. O perfil de pesos moleculares médios numéricos obtido por simulação para o valor de $k_d = 0{,}001k_d$ apresentou uma melhor concordância com os dados experimentais até conversões de 40 %, após essa conversão o perfil perdeu a linearidade, característica de sistemas de polimerização radicalar livre controlada, como se pode notar através das Figuras 7.18. Já para os perfis de pesos moleculares médios mássicos e polidispersidade obtidos pelas simulações, houve um desvio acentuado para valores menores dessa constante cinética em questão, e nenhuma melhora para os valores mais elevados, como mostra a Figura 7.19 e 7.20. De modo geral, ainda não houve um ganho significativo no ajuste.

7.6 - Variação da Constante da Taxa de Desativação da Reação de Equilíbrio

Nessa seção, são mostrados os resultados obtidos das simulações multiplicando-se o valor da constante da taxa de desativação da reação de equilíbrio por fatores sem considerar efeito difusional algum, descritos pelas condições a seguir:

- (1) - $k_{da} = 0{,}001k_{da}$
- (2) - $k_{da} = 0{,}01k_{da}$
- (3) - $k_{da} = 0{,}1k_{da}$
- (4) - $k_{da} = k_{da}$
- (5) - $k_{da} = 10k_{da}$
- (6) - $k_{da} = 100k_{da}$
- (7) - Experimental

As Figuras 7.21 a 7.24 mostram os perfis sem considerar qualquer efeito difusional e somente modificando os valores da constante da taxa cinética de desativação da reação de equilíbrio.

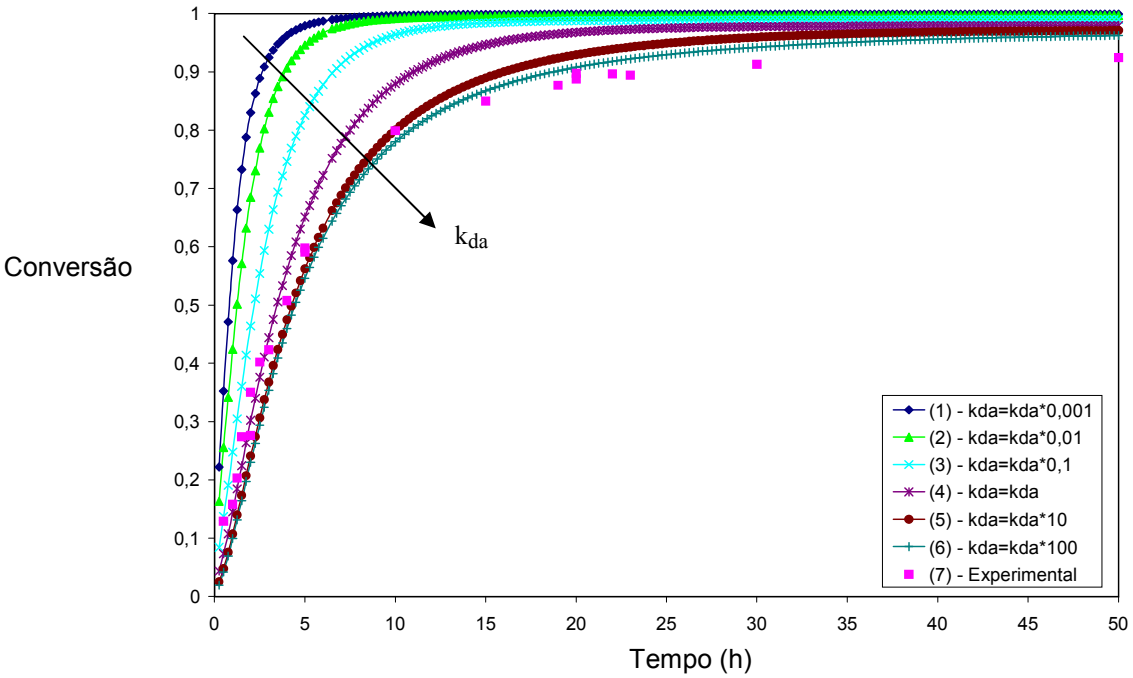


Figura 7.21: Efeito da variação da constante de desativação da reação de equilíbrio-k_{da} sobre a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

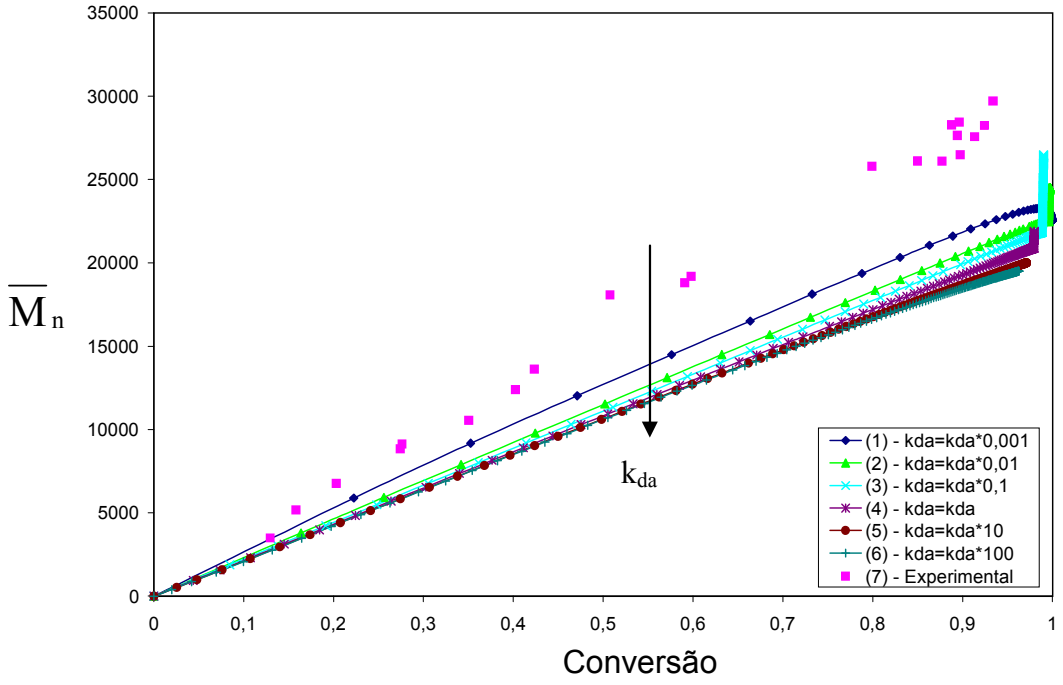


Figura 7.22: Efeito da variação da constante de desativação da reação de equilíbrio-k_{da} sobre $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

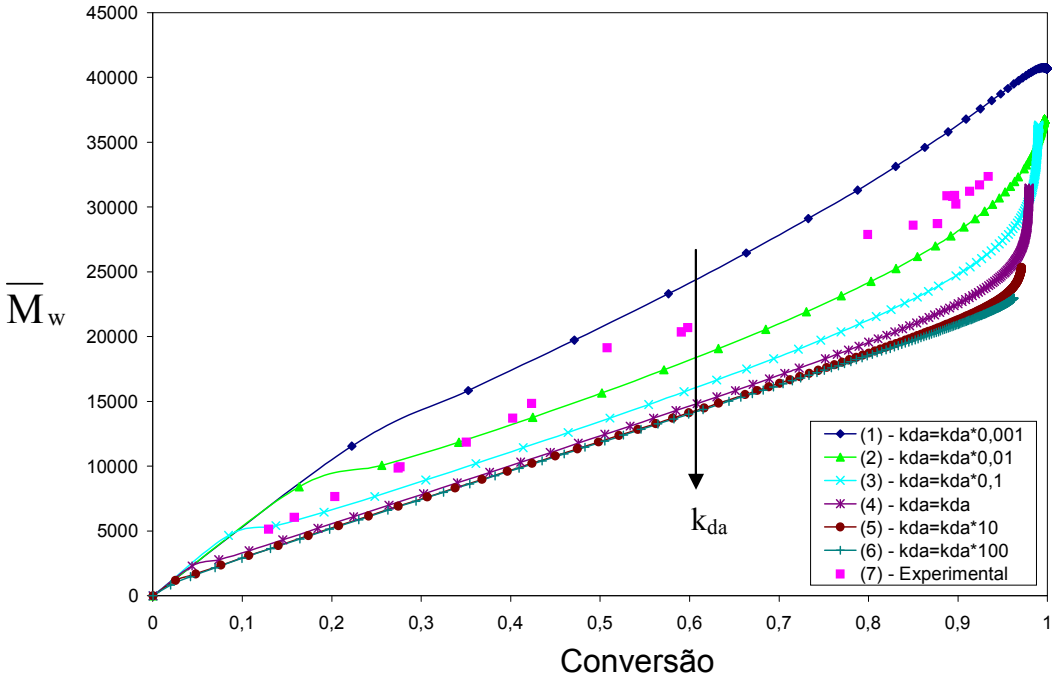


Figura 7.23: Efeito da variação da constante de desativação da reação de equilíbrio-k_{da} sobre $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

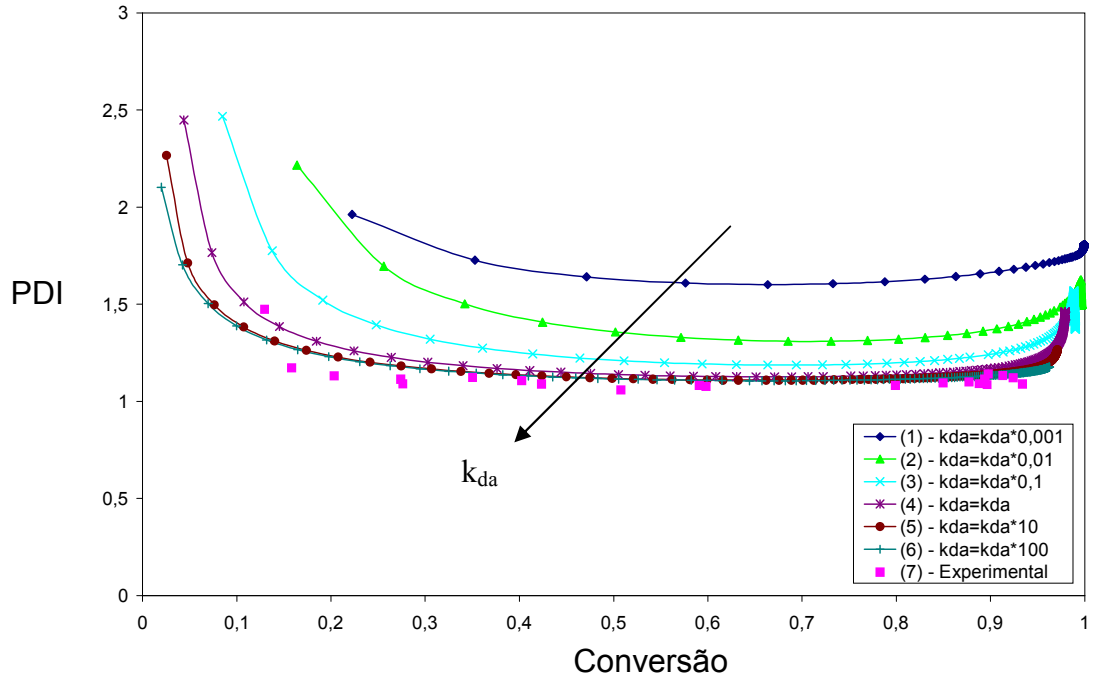


Figura 7.24: Efeito da variação da constante de desativação da reação de equilíbrio-k_{da} sobre PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

Pode-se observar na Figura 7.21 que a taxa de polimerização cresce com a diminuição da constante da taxa de desativação da reação de equilíbrio-k_{da}. Utilizando-se valores maiores de k_{da}, há uma redução nos valores de conversão, em que não se atinge o valor de 100 %, mesmo para tempos longos, e é observada uma melhora no ajuste quando essa constante é multiplicada pelos fatores maiores que uma unidade. Já para valores menores de k_{da}, há uma piora nos perfis de conversão. Os perfis de pesos moleculares médios numéricos obtidos pelas simulações apresentaram valores abaixo dos dados experimentais. Para os perfis de pesos moleculares médios mássicos, utilizando um valor de $k_{da} = 0{,}01k_{da}$, pode-se notar um melhor ajuste com os dados experimentais, como mostra a Figura 7.23. Examinando-se a Figura 7.24, pode-se perceber que há um desvio acentuado nos perfis de polidispersidade para os valores menores dessa constante até uma conversão próxima de 30 %. Acima desse valor, nos perfis em que se utilizaram fatores $k_{da} = 0{,}01k_{da}$ e $k_{da} = 0{,}1k_{da}$, há uma melhora no ajuste com os dados experimentais. De maneira geral, ainda não se obteve nenhuma melhora com a variação dessa constante cinética ao longo de todas as conversões em todos os perfis simulados. Contudo, a mudança dessa constante foi aquela que apresentou maior sensibilidade principalmente nos

perfis de pesos moleculares médios, o que pode ser um indício de que o desvio nos perfis desses pesos pode estar relacionado a alguma reação envolvendo a alquoxiamina e radicais nitróxidos.

7.5 - Variação da Constante da Taxa de Dissociação do Iniciador

Nessa seção, são mostrados os resultados obtidos das simulações multiplicando-se o valor da constante da taxa de dissociação do iniciador (BPO) por fatores sem considerar efeito difusional algum, descritos pelas seguintes:

- (1) - $k_d = 0{,}001 k_d$
- (2) - $k_d = 0{,}01 k_d$
- (3) - $k_d = 0{,}1 k_d$
- (4) - $k_d = k_d$
- (5) - $k_d = 1{,}5 k_d$
- (6) - $k_d = 10 k_d$
- (7) - Experimental

As Figuras 7.17 a 7.20 mostram os perfis sem considerar qualquer efeito difusional, somente modificando os valores da constante da taxa cinética de dissociação do iniciador.

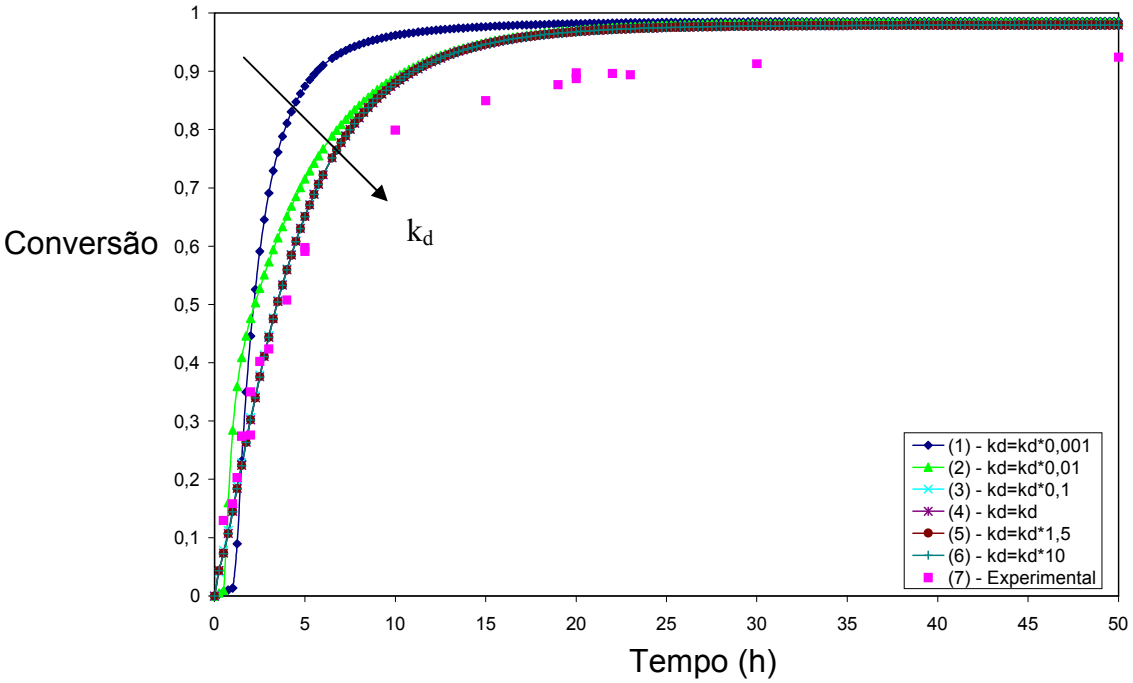


Figura 7.17: Efeito da variação da constante de dissociação do iniciador-k_d sobre a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

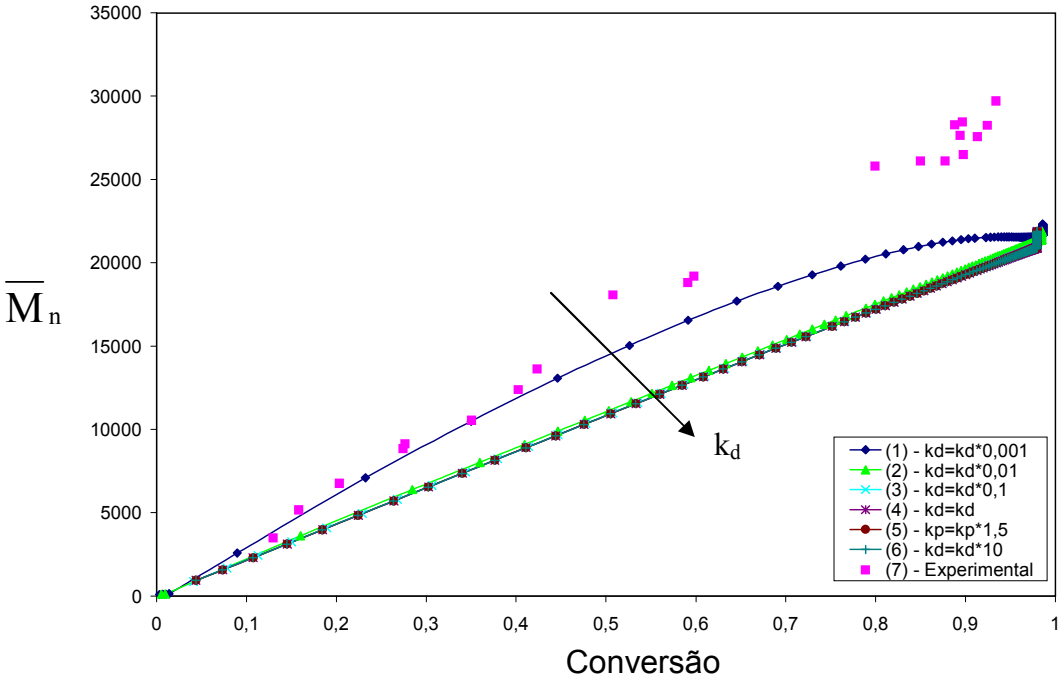


Figura 7.18: Efeito da variação da constante de dissociação do iniciador-k_d sobre $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

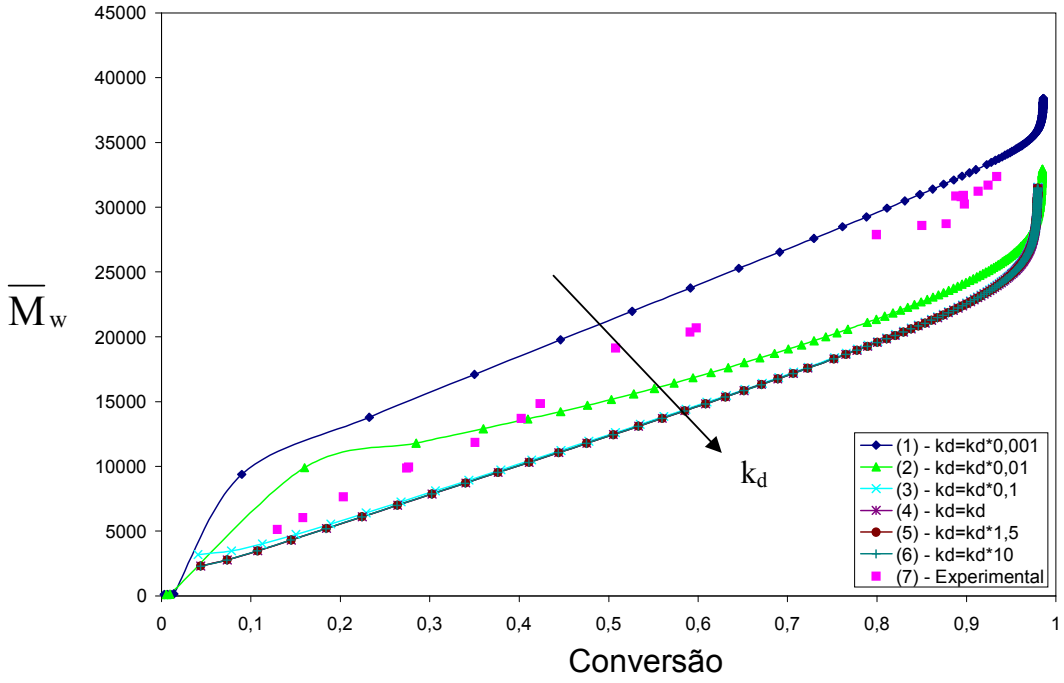


Figura 7.19: Efeito da variação da constante de dissociação do iniciador-k_d sobre $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

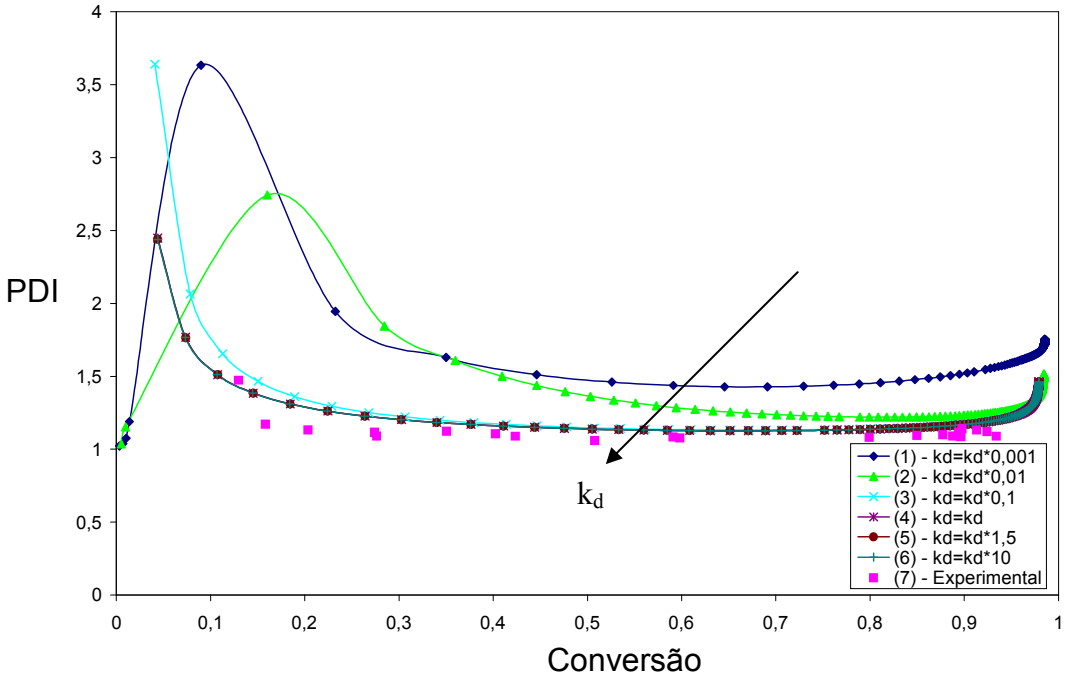


Figura 7.20: Efeito da variação da constante de dissociação do iniciador-k_d sobre PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

Pode-se observar na Figura 7.17 que para valores mais baixos da constante da taxa de dissociação térmica, o modelo predito apresenta um período de indução, mas após esse período a taxa de polimerização aumenta consideravelmente. De forma geral, há uma piora ou nenhuma mudança no ajuste entre os dados experimentais e o modelo predito. O perfil de pesos moleculares médios numéricos obtido por simulação para o valor de $k_d = 0{,}001k_d$ apresentou uma melhor concordância com os dados experimentais até conversões de 40 %, após essa conversão o perfil perdeu a linearidade, característica de sistemas de polimerização radicalar livre controlada, como se pode notar através das Figuras 7.18. Já para os perfis de pesos moleculares médios mássicos e polidispersidade obtidos pelas simulações, houve um desvio acentuado para valores menores dessa constante cinética em questão, e nenhuma melhora para os valores mais elevados, como mostra a Figura 7.19 e 7.20. De modo geral, ainda não houve um ganho significativo no ajuste.

7.6 - Variação da Constante da Taxa de Desativação da Reação de Equilíbrio

Nessa seção, são mostrados os resultados obtidos das simulações multiplicando-se o valor da constante da taxa de desativação da reação de equilíbrio por fatores sem considerar efeito difusional algum, descritos pelas condições a seguir:

- (1) - $k_{da} = 0{,}001k_{da}$
- (2) - $k_{da} = 0{,}01k_{da}$
- (3) - $k_{da} = 0{,}1k_{da}$
- (4) - $k_{da} = k_{da}$
- (5) - $k_{da} = 10k_{da}$
- (6) - $k_{da} = 100k_{da}$
- (7) - Experimental

As Figuras 7.21 a 7.24 mostram os perfis sem considerar qualquer efeito difusional e somente modificando os valores da constante da taxa cinética de desativação da reação de equilíbrio.

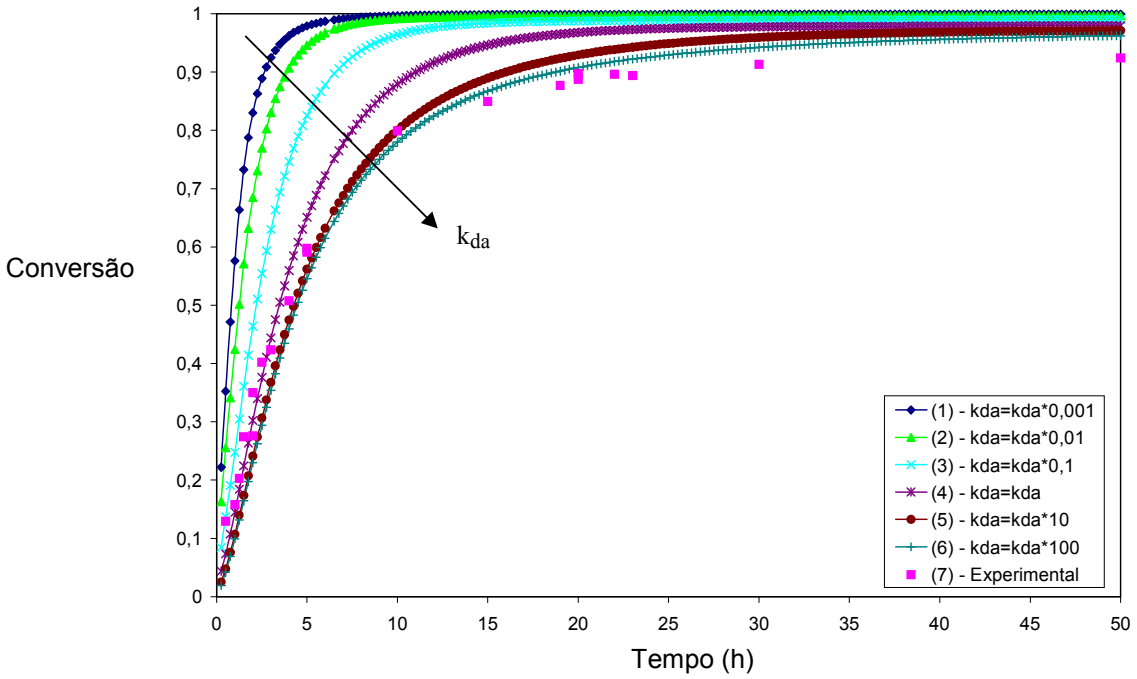


Figura 7.21: Efeito da variação da constante de desativação da reação de equilíbrio-k_{da} sobre a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

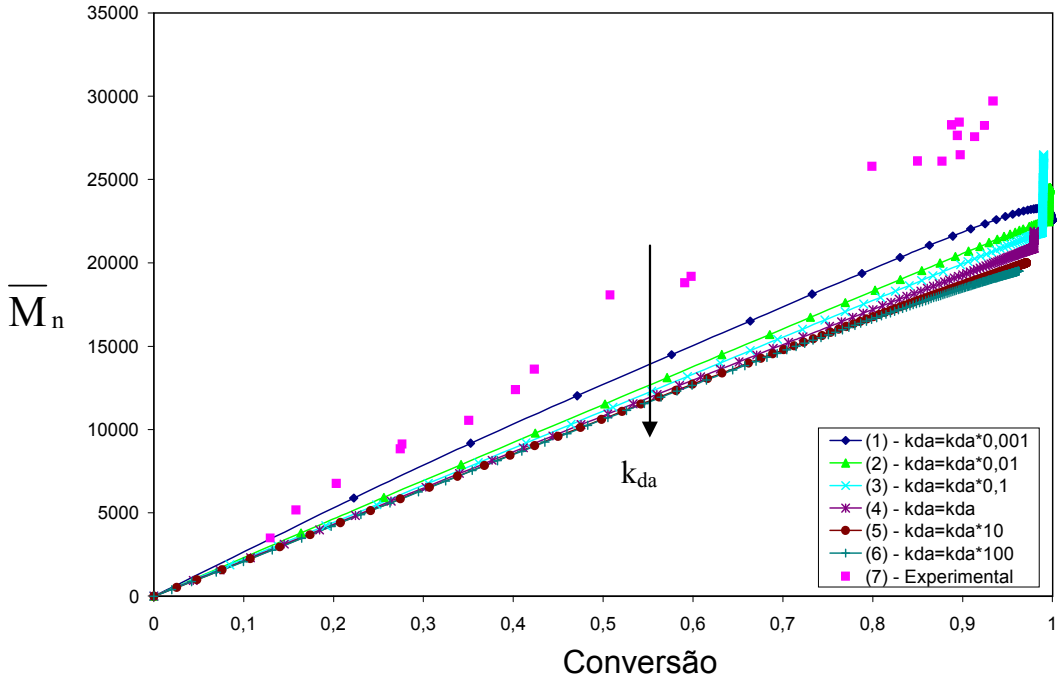


Figura 7.22: Efeito da variação da constante de desativação da reação de equilíbrio-k_{da} sobre $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

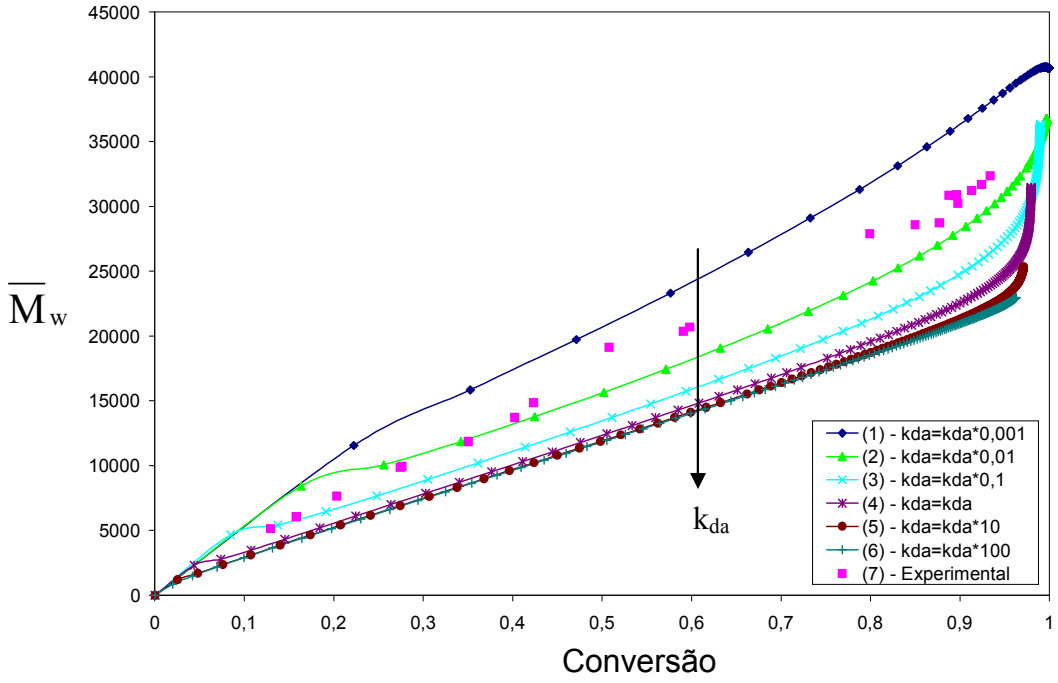


Figura 7.23: Efeito da variação da constante de desativação da reação de equilíbrio-k_{da} sobre $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

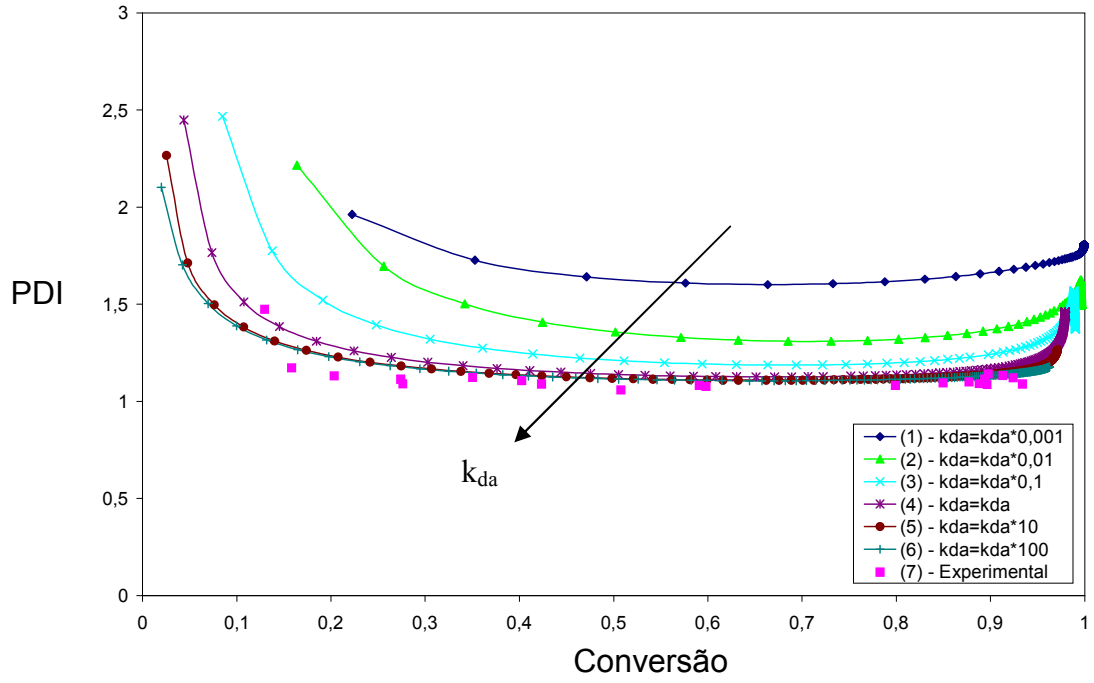


Figura 7.24: Efeito da variação da constante de desativação da reação de equilíbrio-k_{da} sobre PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

Pode-se observar na Figura 7.21 que a taxa de polimerização cresce com a diminuição da constante da taxa de desativação da reação de equilíbrio-k_{da}. Utilizando-se valores maiores de k_{da}, há uma redução nos valores de conversão, em que não se atinge o valor de 100 %, mesmo para tempos longos, e é observada uma melhora no ajuste quando essa constante é multiplicada pelos fatores maiores que uma unidade. Já para valores menores de k_{da}, há uma piora nos perfis de conversão. Os perfis de pesos moleculares médios numéricos obtidos pelas simulações apresentaram valores abaixo dos dados experimentais. Para os perfis de pesos moleculares médios mássicos, utilizando um valor de $k_{da} = 0{,}01k_{da}$, pode-se notar um melhor ajuste com os dados experimentais, como mostra a Figura 7.23. Examinando-se a Figura 7.24, pode-se perceber que há um desvio acentuado nos perfis de polidispersidade para os valores menores dessa constante até uma conversão próxima de 30 %. Acima desse valor, nos perfis em que se utilizaram fatores $k_{da} = 0{,}01k_{da}$ e $k_{da} = 0{,}1k_{da}$, há uma melhora no ajuste com os dados experimentais. De maneira geral, ainda não se obteve nenhuma melhora com a variação dessa constante cinética ao longo de todas as conversões em todos os perfis simulados. Contudo, a mudança dessa constante foi aquela que apresentou maior sensibilidade principalmente nos

perfis de pesos moleculares médios, o que pode ser um indício de que o desvio nos perfis desses pesos pode estar relacionado a alguma reação envolvendo a alquoxiamina e radicais nitróxidos.

7.7 - Variação da Constante da Taxa de Ativação da Reação de Equilíbrio

Nessa seção, são mostrados os resultados obtidos das simulações multiplicando-se o valor da constante da taxa de ativação da reação de equilíbrio por fatores sem considerar efeito difusional algum, descritos pelas seguintes condições:

- (1) - $k_a = 0{,}01k_a$
- (2) - $k_a = 0{,}1k_a$
- (3) - $k_a = 0{,}3k_a$
- (4) - $k_a = k_a$
- (5) - $k_a = 1{,}5k_a$
- (6) - $k_a = 5k_a$
- (7) - Experimental

As Figuras 7.25 a 7.28 mostram os perfis sem considerar qualquer efeito difusional e somente modificando os valores da constante da taxa cinética de ativação da reação de equilíbrio.

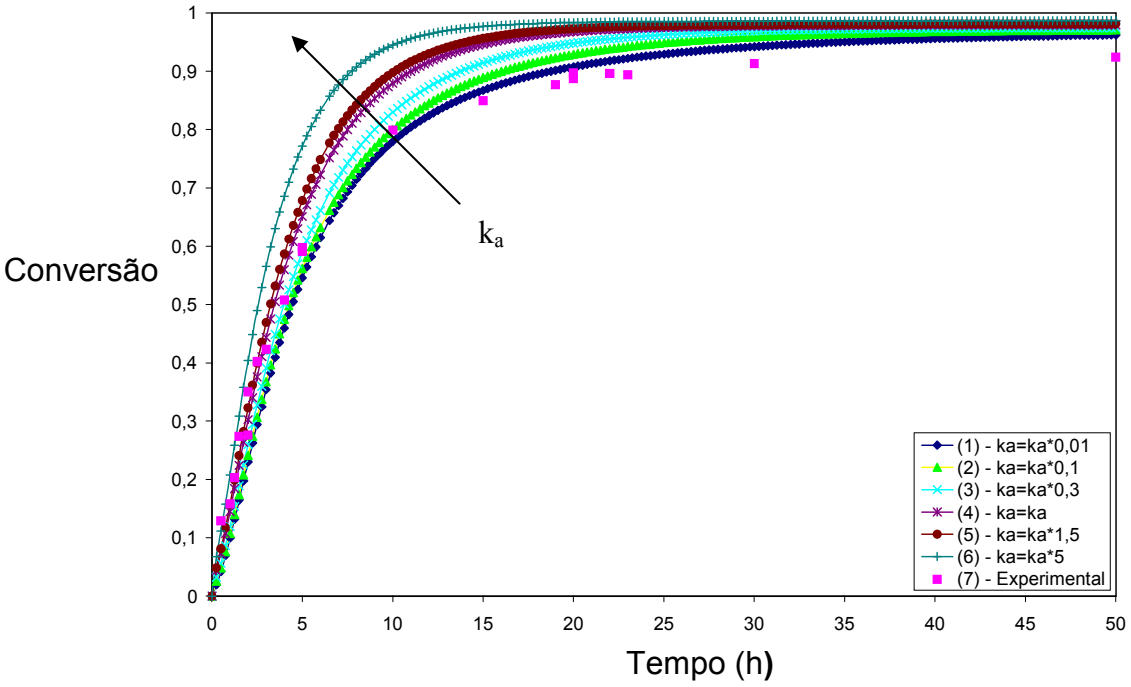


Figura 7.25: Efeito da variação da constante de ativação da reação de equilíbrio-k_a sobre a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

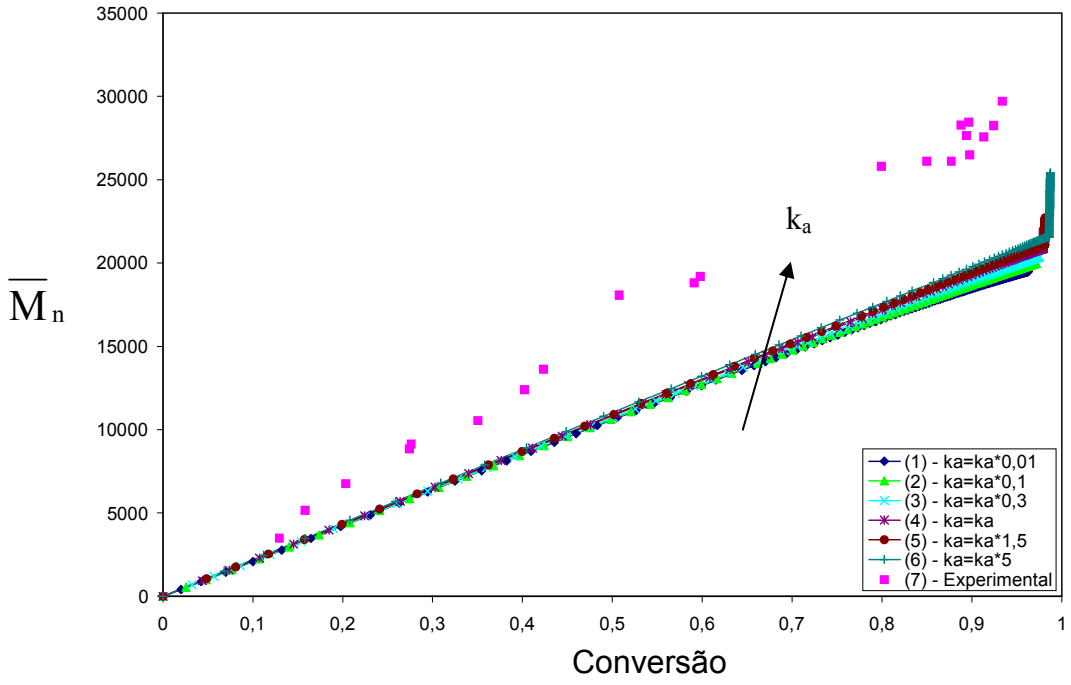


Figura 7.26: Efeito da variação da constante de ativação da reação de equilíbrio-k_a sobre $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

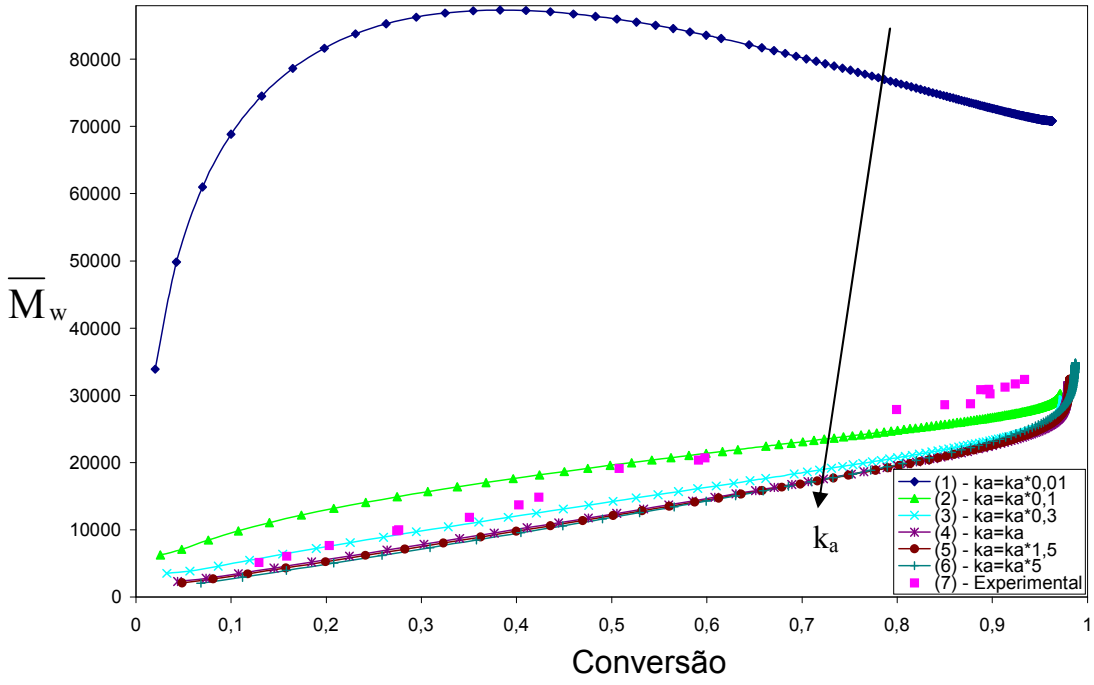


Figura 7.27: Efeito da variação da constante de ativação da reação de equilíbrio-k_a sobre $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

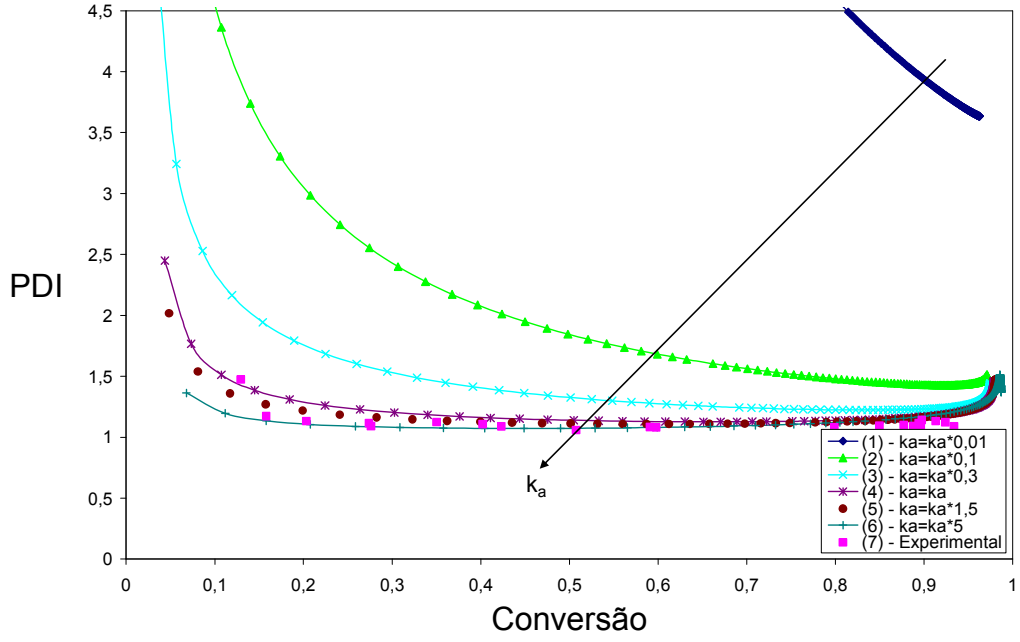


Figura 7.28: Efeito da variação da constante de ativação da reação de equilíbrio-k_a sobre PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C, fator f = 0,5.

Pode-se observar na Figura 7.25 que a taxa de polimerização decresce com a diminuição da constante da taxa de ativação da reação de equilíbrio-k_a. Utilizando-se valores menores de k_a há uma redução nos valores dos perfis de conversão obtidos pelas simulações. Não se atinge o valor de 100 % de conversão, mesmo para tempos longos, e é observada uma melhora no ajuste nos perfis de conversão obtidos pelas simulações quando essa constante é multiplicada pelos fatores menores que uma unidade. Os perfis de pesos moleculares médios numéricos obtidos pelas simulações não apresentaram melhora alguma e apresentam valores abaixo dos experimentais, como se pode notar através das Figuras 7.26. Para os perfis de pesos moleculares médios mássicos obtidos pelas simulações (com valor de $k_a = 0{,}3k_a$), pode-se notar um melhor ajuste com os dados experimentais até uma conversão de 40 %, e com valor de $k_a = 0{,}1k_a$ há uma melhora no ajuste com os dados experimentais para conversões acima de 50 %, como mostra a Figura 7.27. Examinando-se a Figura 7.28, pode-se perceber que há um desvio acentuado nos perfis de polidispersidade para valores o valor de $k_a = 0{,}01k_a$, e para os outros perfis não é observado nenhuma melhora significativa. Apesar de ser observada uma melhora nos perfis de conversão para os valores de k_a menores, de um modo geral, não se obteve nenhuma melhora com a variação dessa constante cinética ao longo de todas as conversões em todos os perfis simulados, analogamente ao subitem anterior.

7.8 - Considerações Finais sobre a Análise da Variação das Constantes das Taxas Cinéticas

Com exceção da constante k_{h3}, observou-se que as perturbações nos valores das constantes cinéticas não apresentaram melhora significativa nos perfis do modelo predito.

O procedimento adotado nesse capítulo contribui para se ter uma melhor sensibilidade do modelo e do mecanismo cinético, indicando que podem estar ocorrendo reações laterais além das reações consideradas no mecanismo.

No capítulo 8 foi investigada uma destas reações, que envolve a reação irreversível entre o iniciador e o controlador. A variação no parâmetro k_{h3} também foi incorporada no capítulo 8 para a melhora no ajuste.

CAPÍTULO 8 – REAÇÕES ENTRE O CONTROLADOR E INICIADOR E AJUSTES FINAIS

Quando TEMPO e BPO são misturados em ausência de solvente, imediatamente há a formação de uma reação fortemente exotérmica. Contudo na mistura dos dois componentes em condições de soluções diluídas (concentrações utilizadas nas simulações) essa reação não é observada. Georges et al. (2002) desenvolveram um trabalho experimental e propõem que na etapa de iniciação há a formação de compostos pela reação entre o iniciador e o controlador e sugerem que somente no máximo 50 % da concentração inicial de controlador está disponível para a formação de cadeias dormentes e ativas.

Apesar desta proposta apresentada por Georges et al. (2002) em seu trabalho experimental, não existe nenhum modelo matemático para o processo NMRP com controlador TEMPO reportado na literatura que leve em conta a reação entre o controlador e o iniciador. Neste trabalho, é proposto um fator de eficiência do controlador-*fc* como um fator de ajuste, com o objetivo de corrigir a concentração efetiva de controlador em função da sua reação com o iniciador. Foram simulados perfis de conversão, pesos moleculares e PDI variando-se esse fator até obter um valor ótimo que ajustasse ao máximo todos os perfis concomitantemente. A introdução desse fator mostrou ser mais sensíveis aos perfis de pesos moleculares médios e PDI. Desta forma, puderam-se ajustar melhor os dados experimentais a todos os perfis simulados. Contudo, a concordância não foi excelente, por isso simularam-se esses mesmos perfis ajustando-se novamente o fator de eficiência do iniciador, fator de eficiência do controlador e a constante da taxa de reação adicional para a formação do radical dimérico – k_{h3}. Com esses valores ótimos ajustados, a concordância melhorou significativamente. Todas essas etapas descritas serão explanadas com minúcias nas seções a seguir.

Todos os perfis nesse capítulo foram conduzidos a 120 e 130 °C, utilizando BPO como iniciador, TEMPO como controlador, fator de eficiência do iniciador $f = 0,5$, razão $[TEMPO]_0/[BPO]_0 = 1,1$, $[TEMPO]_0 = 0,0396$ M e $[BPO]_0 = 0,036$ M. Esses perfis de simulação

foram comparados com os dados experimentais obtidos para NMRP do estireno de Roa-Luna (2007 a).

8.1 - Eficiência do Controlador - *fc*

Além de Georges et al. (2002), outros autores sugerem a existência de reações paralelas para explicar alguns desvios de seus modelos. Chevalier et al. (2003) em seu trabalho sobre NMRP que utilizam a alquoxiamina - SG1 (N-terc-butil-N-(1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil)-N-oxil), relatam desvios mais acentuados principalmente nos perfis de peso molecular médio. Eles sugerem que esse desvio pode se dar pela formação de produtos de decomposição da alquoxiamina que podem iniciar novas cadeias. Fu et al. (2007) sugerem que uma significante fração de nitróxido é irreversivelmente desativada durante o início da reação de polimerização, e acreditam que essa desativação possa estar relacionada à reação entre iniciadores derivados de radicais primários e nitróxido no começo do processo, acentuada pela elevada concentração de controlador. Diante esses relatos, introduziu-se a idéia de um fator de eficiência do controlador, como um fator de ajuste.

Assim como a eficiência do iniciador – f é definida como a fração de radicais produzida pela decomposição do iniciador, pois parte desses radicais forma compostos que não se decompõem em outros radicais capazes de agir na reação de ativação e terminação de uma cadeia polimérica (Kurdikar e Peppas, 1994). A eficiência do controlador pode ser definida analogamente como aquela fração do agente controlador capaz de reagir na reação de equilíbrio entre as espécies dormentes e os radicais em crescimento, pois a outra fração é consumida por reações paralelas principalmente entre o controlador e o iniciador.

O mecanismo proposto por Georges et al. (2002) inicia com a promoção da dissociação através da transferência de um elétron para o nitróxido ao BPO para formar um cátion oxoamônio, um ânion carboxilato e um radical benzoiloxo. Esses íons reagem e formam um nitróxido intermediário não isolável que reage com o BPO e forma uma nitrona, como mostra no esquema da Figura 8.1:

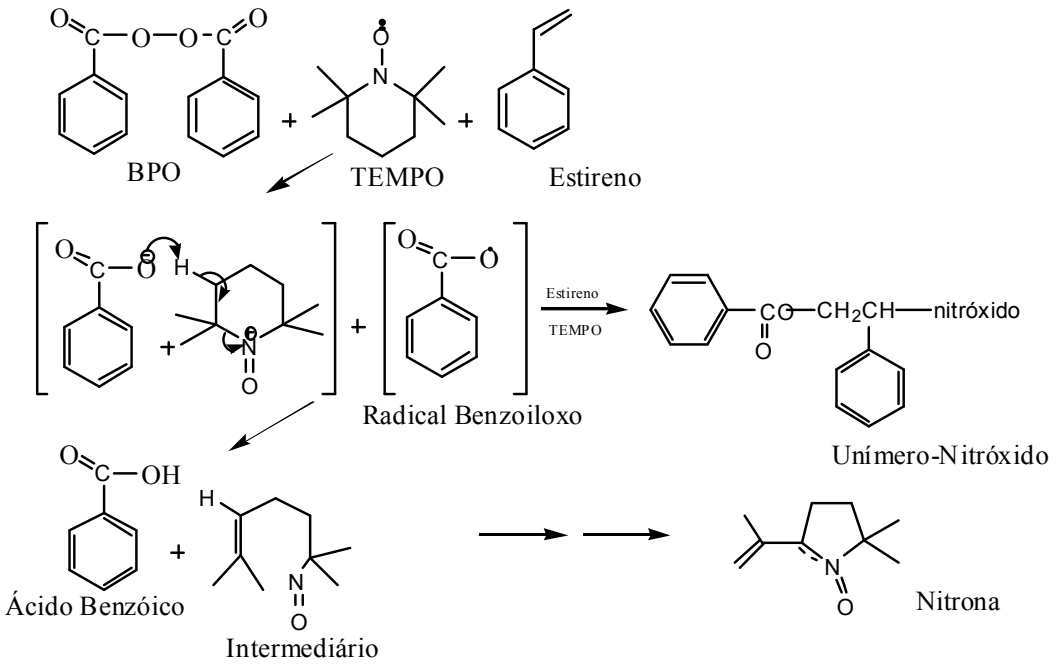


Figura 8.1: Dissociação promovida do BPO pelo TEMPO em presença de estireno (Georges et al., 2002).

O radical benzoiloxo reage com o estireno para fornecer um radical que reage com o nitróxido e forma um *unímero*. Dado esse mecanismo, segundo Georges et al. (2002) o máximo de rendimento obtido é 50 %, supondo o nitróxido ser um reagente limitante, pois 50 % é consumido pela reação de formação da nitrona. Foi estimado o fator de eficiência ótimo para o sistema em estudo, contudo esse fator foi superior a 50 %, isso sugere segundo esse modelo descrito por Georges et al. (2002), que a nitrona pode constituir outros radicais nitróxido passíveis de formar cadeias em crescimento. No próximo item, é mostrado o efeito do fator de eficiência do controlador sobre a polimerização.

8.2 - Efeito do Fator de Eficiência do Controlador – *fc*

Nessa seção, são mostrados os resultados obtidos das simulações atribuindo-se diferentes valores para o fator de eficiência do controlador – *fc* devido às reações laterais irreversíveis que diminuem a concentração inicial do controlador disponível para a reação de equilíbrio, sem

considerar efeito difusional algum. Os efeitos desses diferentes valores do fator de eficiência do controlador são mostrados nas seguintes condições:

- (1) - $fc = 0{,}1$
- (2) - $fc = 0{,}4$
- (3) - $fc = 0{,}5$
- (4) - $fc = 0{,}5$
- (5) - $fc = 0{,}6$
- (6) - $fc = 1{,}0$
- (7) - Experimental

As Figuras 8.1 a 8.4 mostram os perfis a 130 ºC sem considerar qualquer efeito difusional (arbitrando somente os valores dos fatores de eficiência do controlador) e as Figuras 8.5 a 8.8 mostram a 120 ºC nessas mesmas condições.

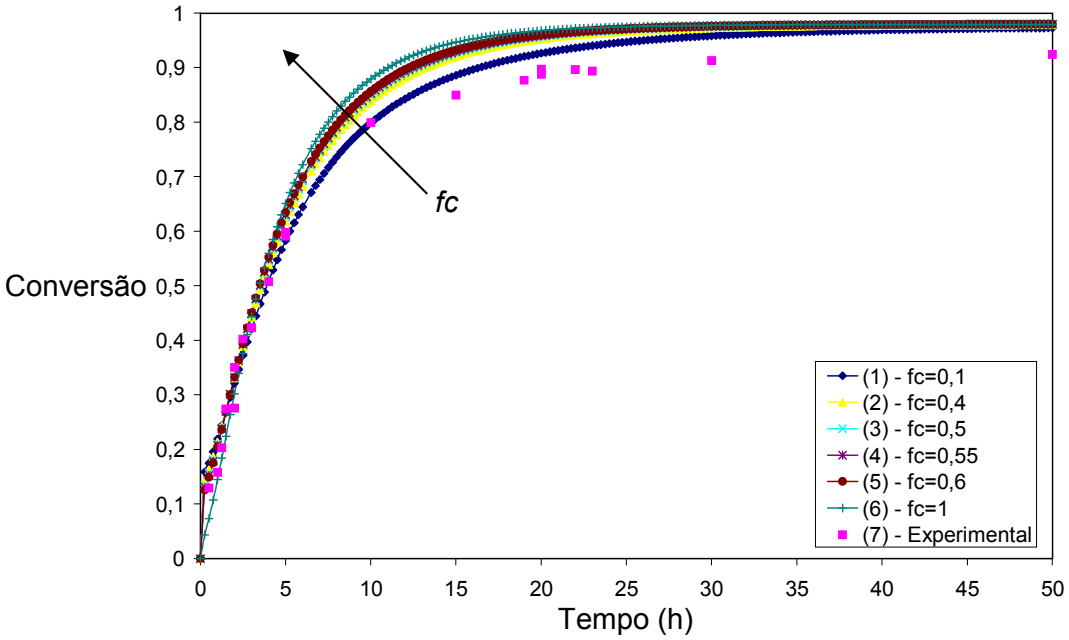


Figura 8.1: Influência do fator de eficiência do controlador sobre a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C, fator $f = 0{,}5$.

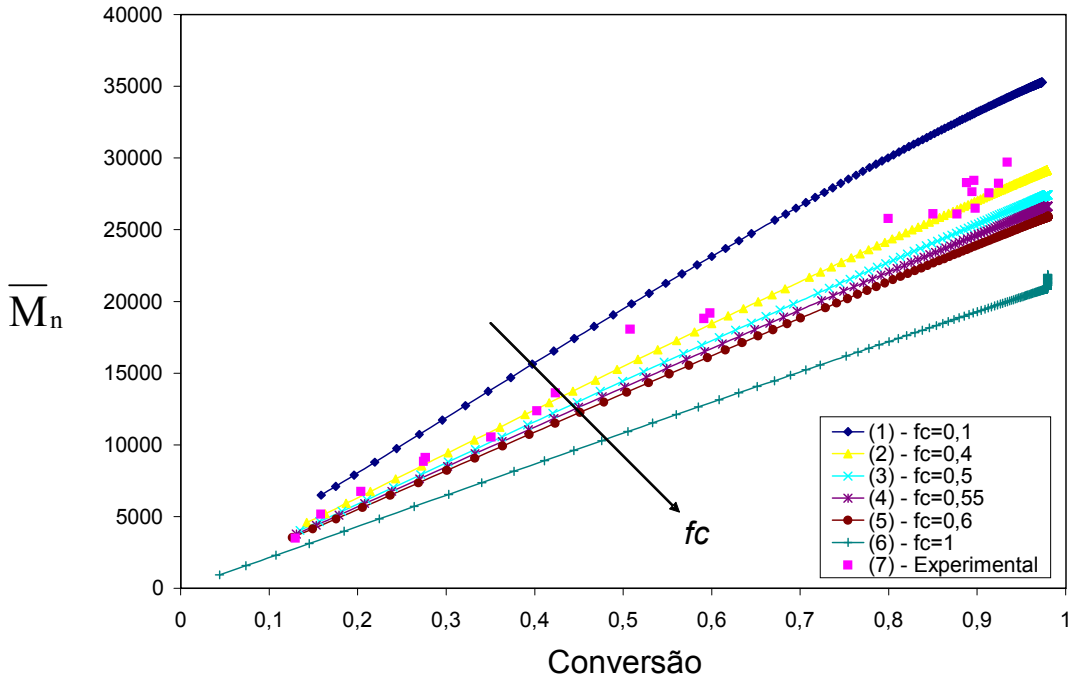


Figura 8.2: Influência do fator de eficiência do controlador sobre $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C, fator $f = 0{,}5$.

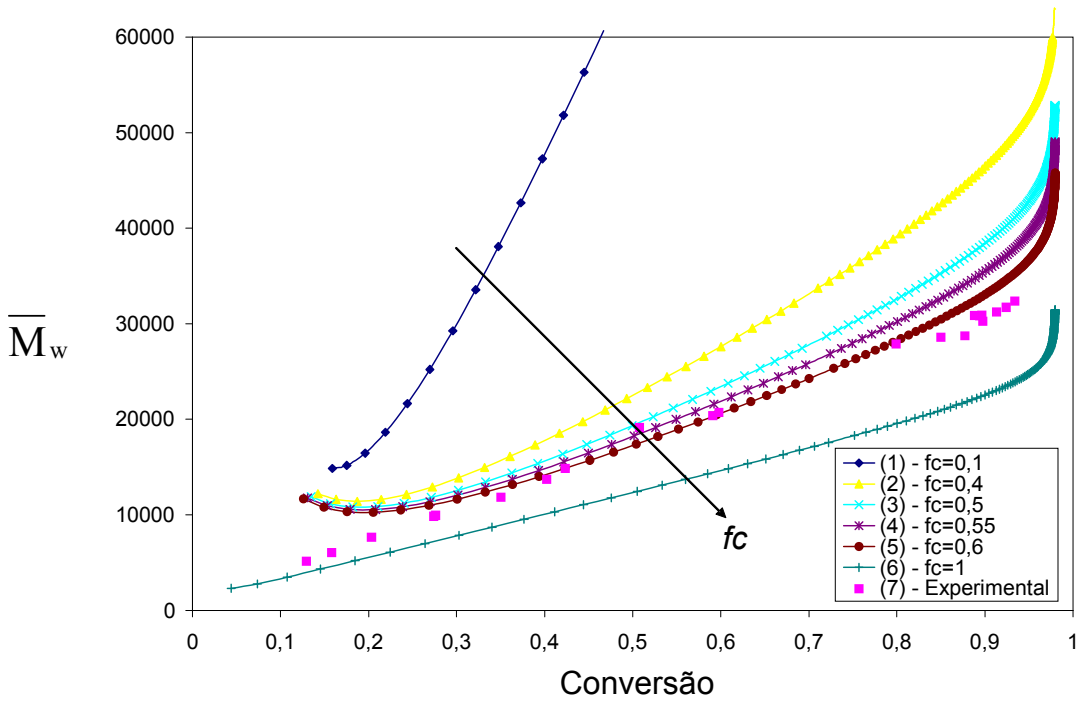


Figura 8.3: Influência do fator de eficiência do controlador sobre $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C, fator $f = 0{,}5$.

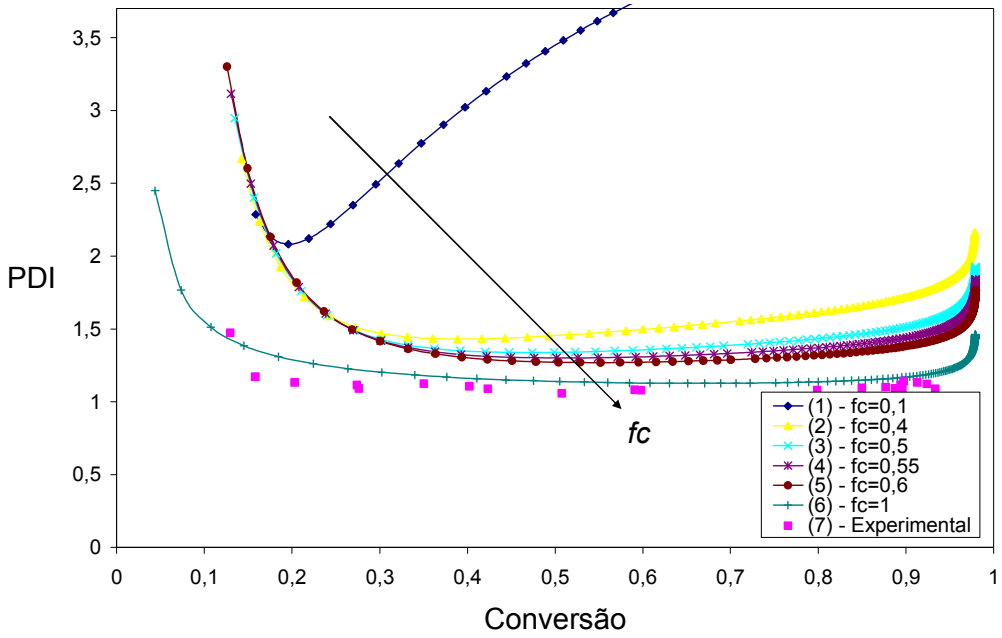


Figura 8.4: Influência do fator de eficiência do controlador sobre PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C, fator $f = 0{,}5$.

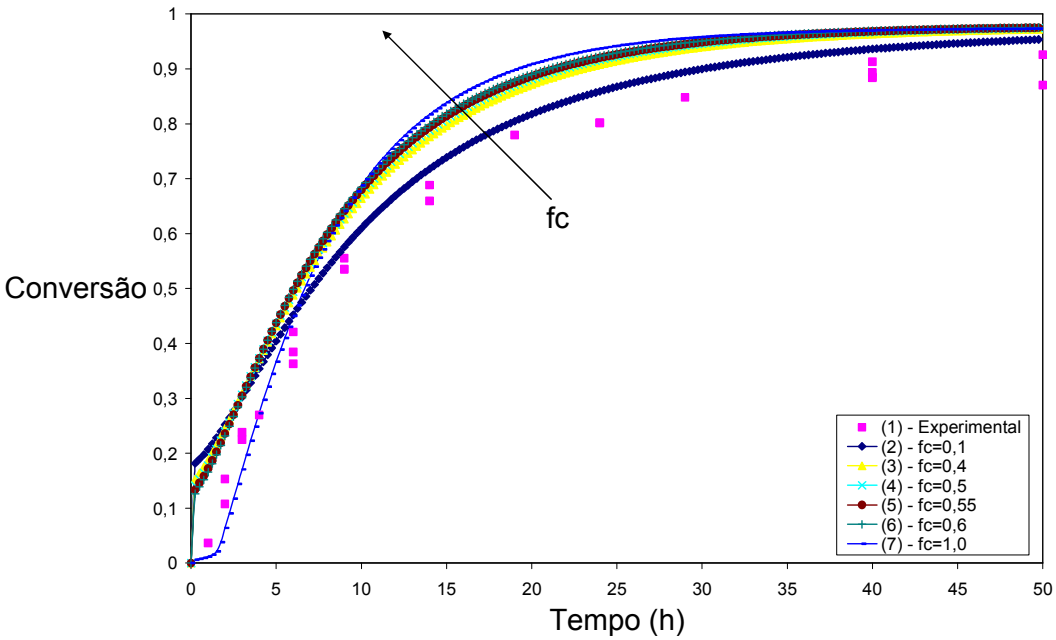


Figura 8.5: Influência do fator de eficiência do controlador sobre a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 120$ °C, fator $f = 0{,}5$.

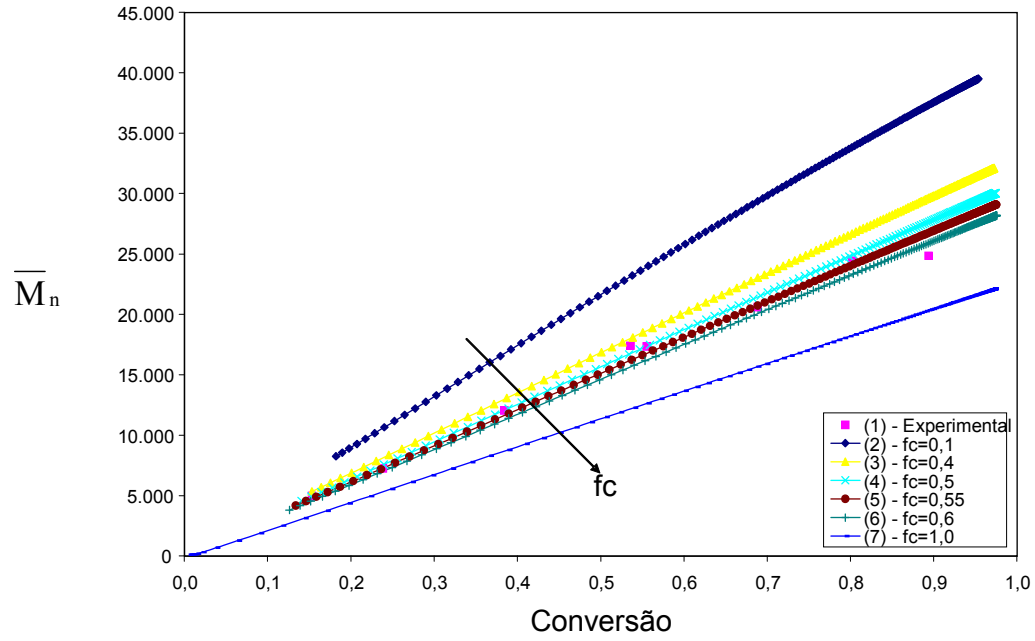


Figura 8.6: Influência do fator de eficiência do controlador sobre $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 120$ °C, fator $f = 0{,}5$.

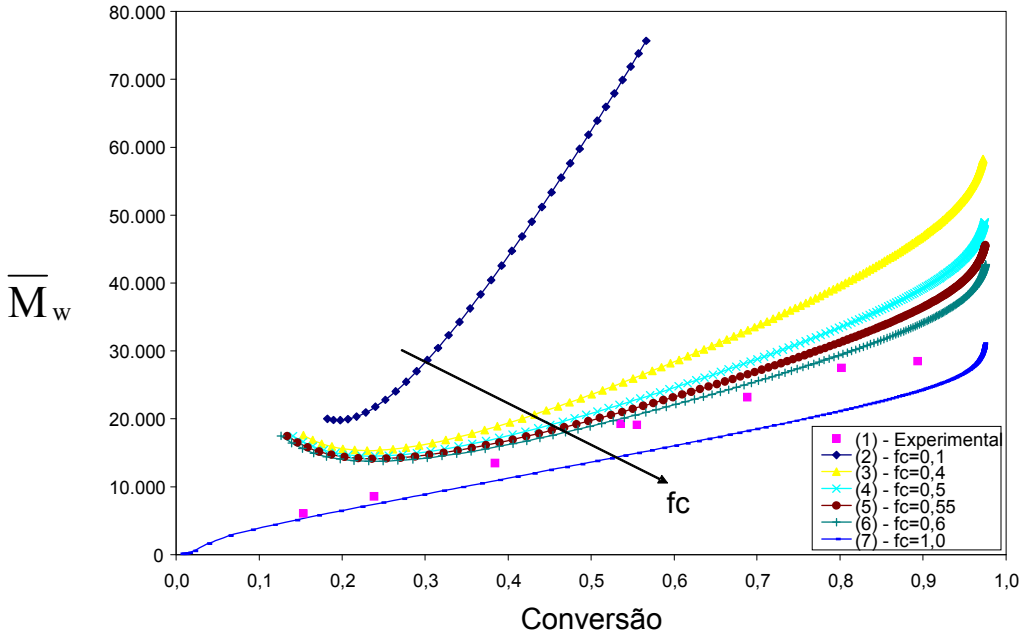


Figura 8.7: Influência do fator de eficiência do controlador sobre $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 120$ °C, fator $f = 0{,}5$.

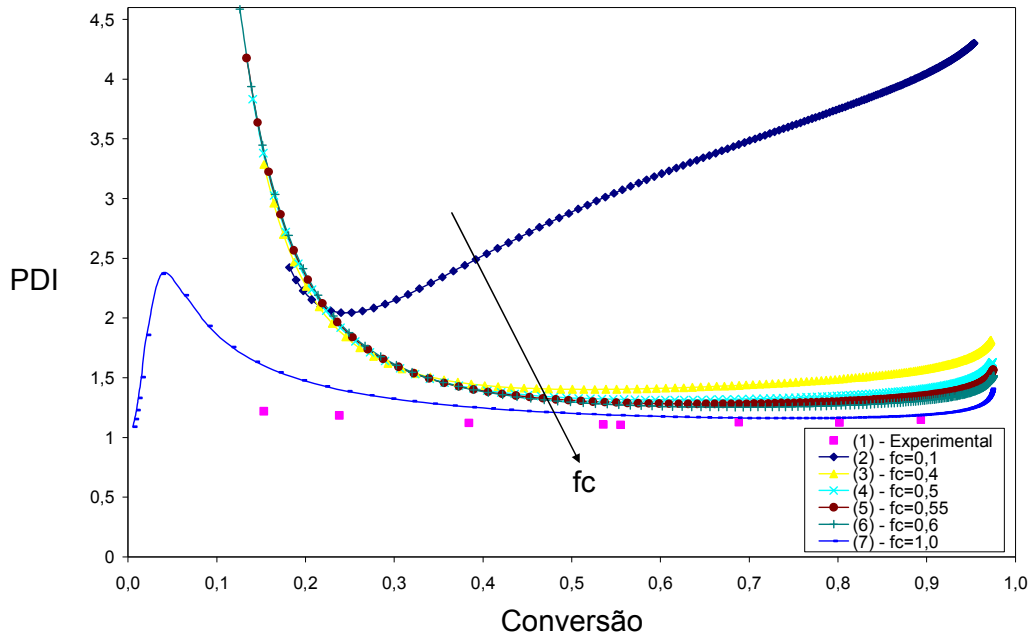


Figura 8.8: Influência do fator de eficiência do controlador sobre PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 120$ °C, fator $f = 0{,}5$.

Pode-se observar nas Figuras 8.1 e 8.5 que todas as curvas de conversão obtidas pelas simulações em que foram empregados fatores menores que uma unidade apresentaram uma melhora no ajuste entre os dados experimentais. Nas Figuras 8.2 e 8.6, pode-se notar que todos os perfis de $\overline{M}_n$ obtidos pelas simulações apresentaram um comportamento linear, e quanto menores esses fatores, ou seja, menores concentrações do agente controlador, maiores valores de pesos moleculares foram observados. As curvas com *fc = 0,4* para os perfis a 130 °C e *fc = 0,5* aos 120 °C apresentaram uma concordância significativa com as dados Experimentais de pesos moleculares médios numéricos. Nas Figuras 8.3 e 8.7, é notório também um aumento dos valores dos pesos moleculares médios mássicos obtidos pelas simulações. Num limite em que o *fc* tende a zero, o perfil dos pesos moleculares ascende consideravelmente, aproximando-se do comportamento da polimerização radicalar livre convencional. As curvas com *fc* = 0,6 apresentaram a melhor concordância com os dados experimentais tanto para os perfis a 120 quanto 130 °C. Já os perfis de polidispersidade com fatores inferiores a uma unidade, observados nas Figuras 8.4 e 8.8, apresentaram um desvio superior à curva em que esse fator é uma unidade. Mas, de um modo geral, houve uma melhora significativa nos perfis de conversão e pesos moleculares médios. Esses perfis mostrados corroboram com o trabalho de Georges et al. (2002), e é observada uma mudança expressiva nos perfis de conversão e pesos moleculares médios

quando se considera a reação entre o agente controlador e o iniciador através da introdução do fator *fc*. Vale salientar que essa reação ocorre com o iniciador, o que deve diminuir ainda mais a eficiência do iniciador, sendo necessário um novo ajuste integrado com o fator de eficiência do controlador e iniciador. Além dessa reação, podem estar presentes outras reações que possam estar influenciando a polimerização, ou ainda, como sugerem Roa-Luna et al. (2007 b) que há uma imprecisão nos valores estimados das constantes das taxas cinéticas, principalmente na constante de formação do radical dimérico, como foi observado no capítulo 7.

No capítulo 7, em que se modificaram os valores das constantes das taxas cinéticas, pôde-se observar que nenhuma mudança isoladamente apresentou melhora significativa em todos os perfis do modelo predito. Contudo, em alguns perfis exclusivos apresentaram uma melhoria significativa, como a constante da taxa adicional para a formação do radical dimérico – k_{h3}. Também no capítulo 6, foram estimados parâmetros das correlações dos efeitos difusionais do modelo utilizado por Díaz-Camacho et al. (2004) que apresentaram perfis de conversão muito próximos dos dados experimentais. Por esse motivo, foram estimados novos valores da eficiência do controlador, de k_{h3} e fatores de sobreposição β_t e β_p das correlações utilizadas por Díaz-Camacho et al. (2004) na seção 8.2.

8.3 - Ajuste Final do Modelo

A reação de formação do radical dimérico envolve um radical nitróxido, conforme é mostrado na Equação 8.1:

$$D + NOx \xrightarrow{Kh3} D\bullet + HONx \qquad (8.1)$$

A reação expressa na Equação 8.1 que foi sugerida por Boutevin e Bertin (1999) aumenta a taxa de polimerização, pois novos radicais passíveis de polimerização são formados. Por isso, quando essa constante da taxa de formação do radical dimérico é reduzida, menores perfis de

conversão são alcançados, conforme se pode verificar através da Figura 7.13, e essa redução altera muito pouco os perfis de pesos moleculares médios.

Os valores dos parâmetros de sobreposição das correlações semi-empíricas utilizadas por Díaz-Camacho et al. (2004) foram estimados no capítulo 6 para o sistema em estudo. O modelo simulado com esses novos valores estimados (β_t e β_p), também, apresentou um bom ajuste com os dados experimentais para o perfil de conversão, como se pode observar na Figura 6.42. Baseado nisso, foram estimados novos valores "ótimos" para o fator de eficiência do controlador, fator de eficiência do iniciador, k_{h3}, β_t e β_p, a fim de se obter um ajuste expressivo com os dados experimentais para todos os perfis simulados (Conversão, $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e PDI).

Nas Figuras 8.9 a 8.12, são mostrados os resultados de simulação em que foram estimados novos valores 'ótimos" para o sistema a 130 ºC. Os melhores resultados obtidos nas simulações para o sistema nessa temperatura foram com f = 0,39, por este motivo todos os perfis apresentados nessas figuras foram obtidos com esse valor de eficiência do iniciador. Foram utilizadas as seguintes condições:

- (1) - $f = 0{,}39 : fc = 0{,}7 : k_{h3} = k_{h3} * 0{,}1 : \beta_t \; e \; \beta_p = 0$
- (2) - $f = 0{,}39 : fc = 1 : k_{h3} = k_{h3} : \beta_t \; e \; \beta_p = 0$
- (3) - $f = 0{,}39 : fc = 0{,}7 : k_{h3} = k_{h3} : \beta_t \; e \; \beta_p = 0$
- (4) - $f = 0{,}39 : fc = 0{,}7 : k_{h3} = k_{h3} * 0{,}1 : \beta_t = 0{,}05 \; e \; \beta_p = 0{,}12$
- (5) - $f = 0{,}39 : fc = 0{,}7 : k_{h3} = k_{h3} * 0{,}7 : \beta_t = 0{,}02 \; e \; \beta_p = 0{,}09$
- (6) - $f = 0{,}39 : fc = 1 : k_{h3} = k_{h3} * 0{,}1 : \beta_t \; e \; \beta_p = 0$
- (7) - Experimental

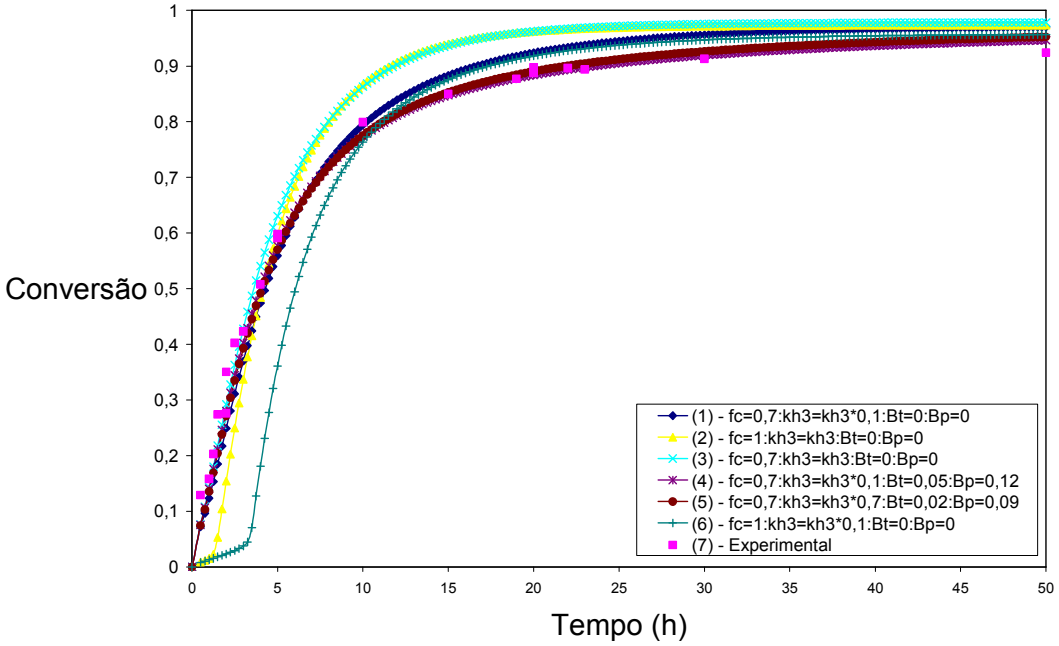


Figura 8.9: Estimativa de novos valores de fc, k_{h3}, β_t e β_p sobre a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C e $f = 0{,}39$.

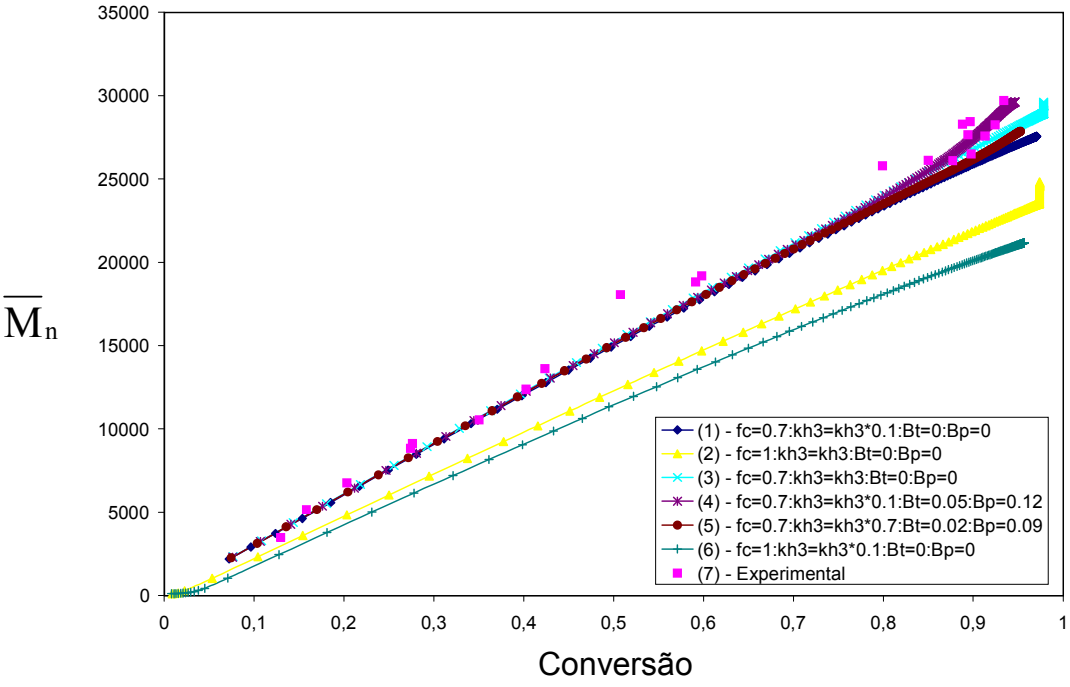


Figura 8.10: Estimativa de novos valores de fc, k_{h3}, β_t e β_p sobre $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C e $f = 0{,}39$.

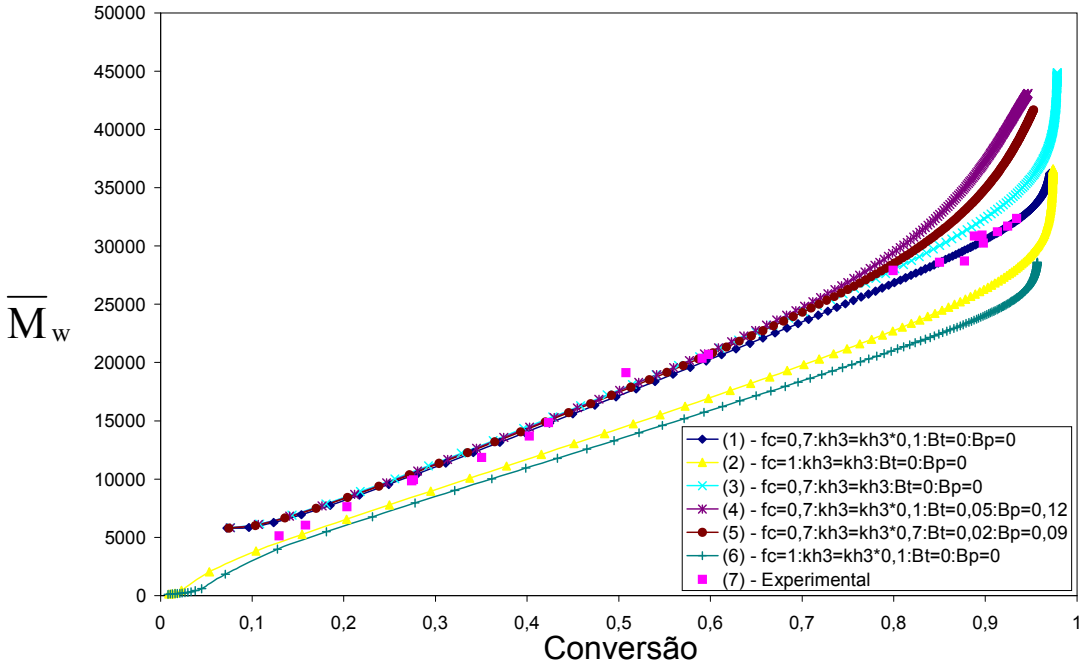


Figura 8.11: Estimativa de novos valores de *fc*, k_{h3}, β_t e β_p sobre $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C e $f = 0{,}39$.

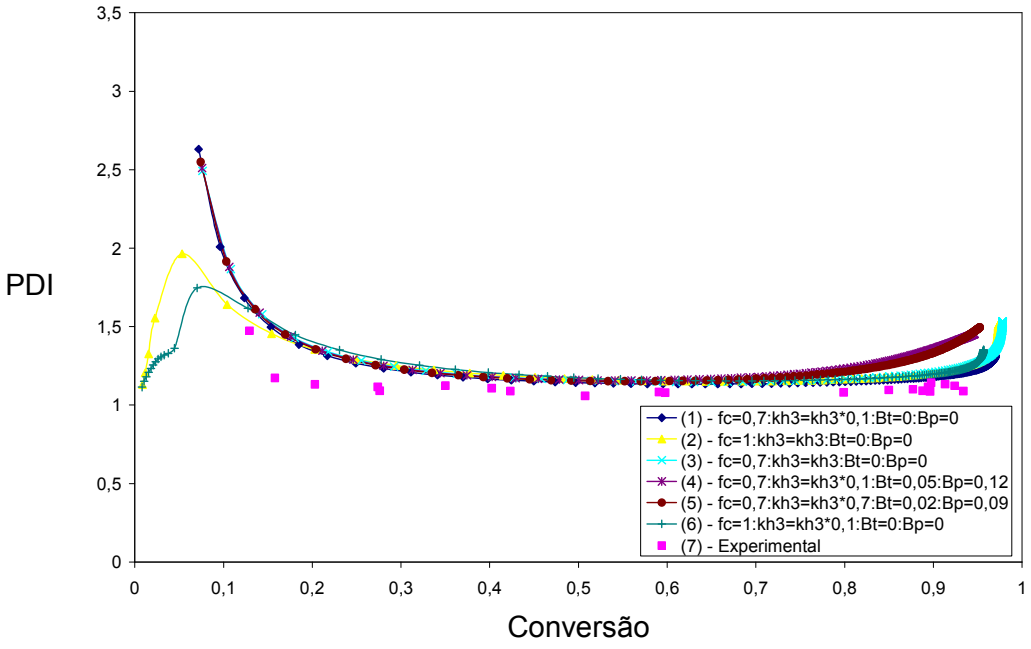


Figura 8.12: Estimativa de novos valores de *fc*, k_{h3}, β_t e β_p sobre PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C e $f = 0{,}39$.

Nas Figuras 8.13 a 8.16, são mostrados os resultados de simulação em que foram estimados novos valores 'ótimos" para o sistema a 120 ºC. Os melhores resultados obtidos nas simulações para o sistema nessa temperatura foram com $\beta_t \; e \; \beta_p = 0$, por este motivo todos os perfis apresentados nessas figuras foram obtidos com esses valores. Foram utilizadas as seguintes condições:

- (1) - Experimental
- (2) - $f = 0{,}37 : fc = 0{,}7 : k_{h3} = k_{h3} : \beta_t \; e \; \beta_p = 0$
- (3) - $f = 0{,}4 : fc = 0{,}73 : k_{h3} = k_{h3} * 0{,}01 : \beta_t \; e \; \beta_p = 0$
- (4) - $f = 0{,}5 : fc = 1 : k_{h3} = k_{h3} : \beta_t \; e \; \beta_p = 0$
- (5) - $f = 0{,}37 : fc = 0{,}7 : k_{h3} = k_{h3} * 0{,}01 : \beta_t \; e \; \beta_p = 0$
- (6) - $f = 0{,}45 : fc = 0{,}7 : k_{h3} = k_{h3} * 0{,}1 : \beta_t \; e \; \beta_t = 0$

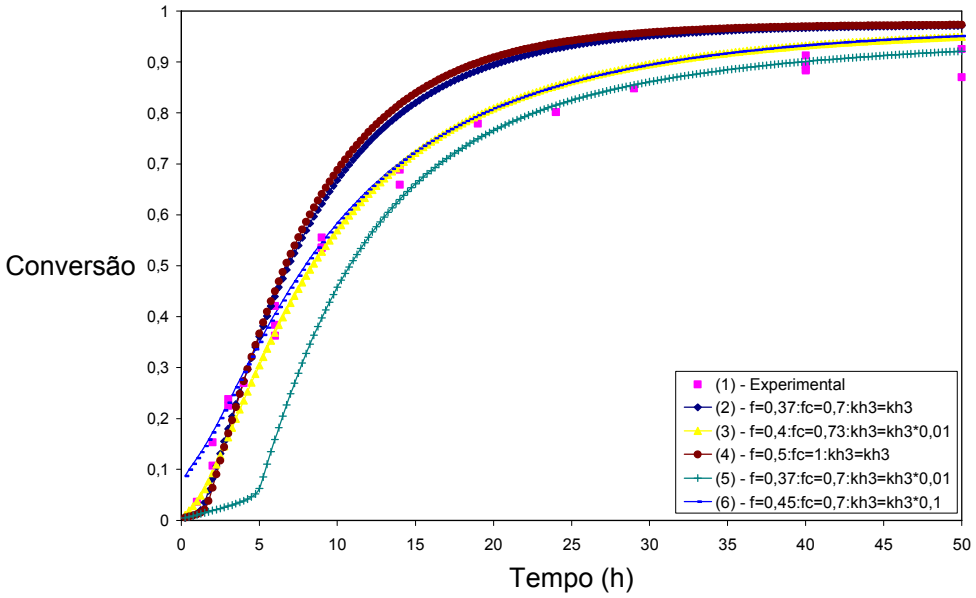


Figura 8.13: Estimativa de novos valores de *f*, *fc*, k_{h3}, β_t e β_p sobre a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 120 °C.

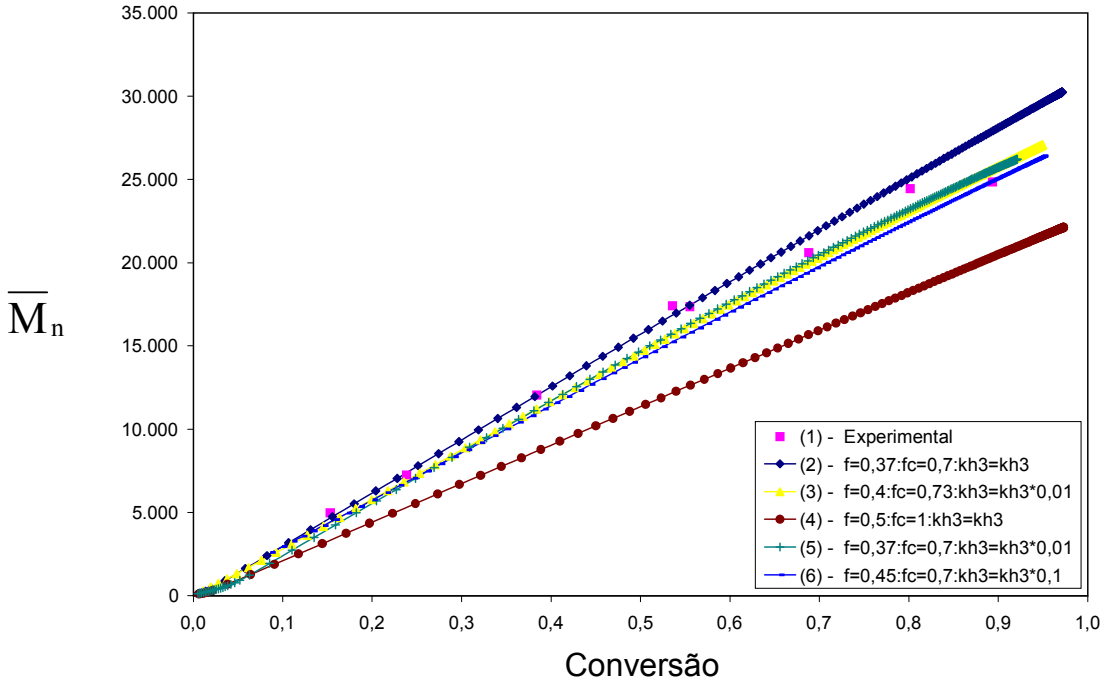


Figura 8.14: Estimativa de novos valores de f, fc, k_{h3}, β_t e β_p sobre $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 120$ °C.

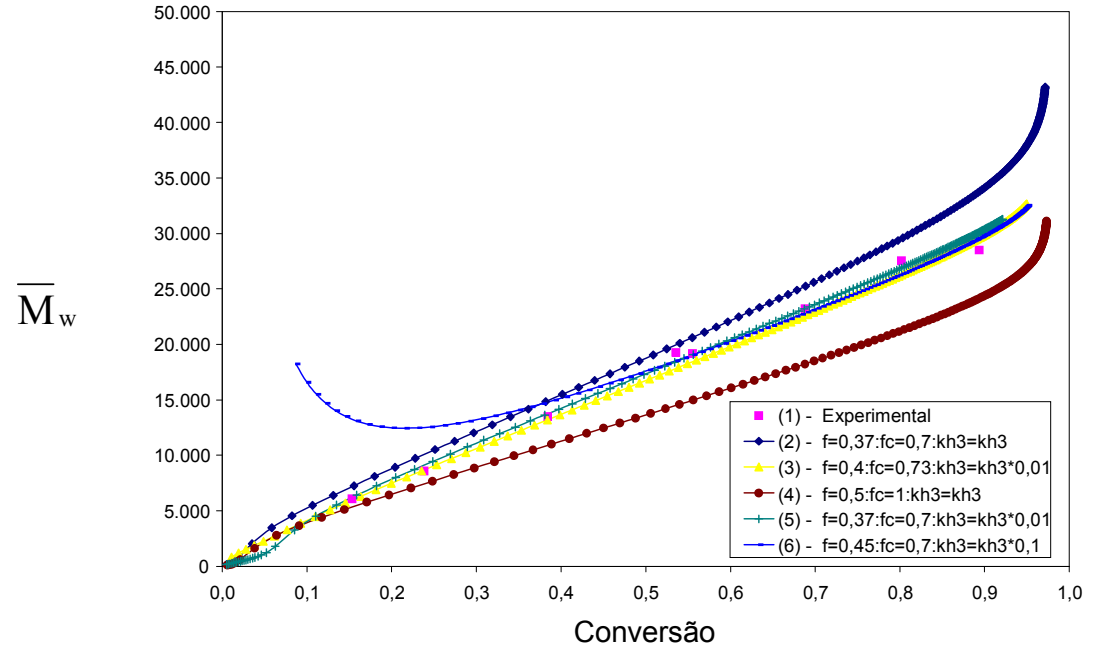


Figura 8.15: Estimativa de novos valores de f, fc, k_{h3}, β_t e β_p sobre $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 120$ °C.

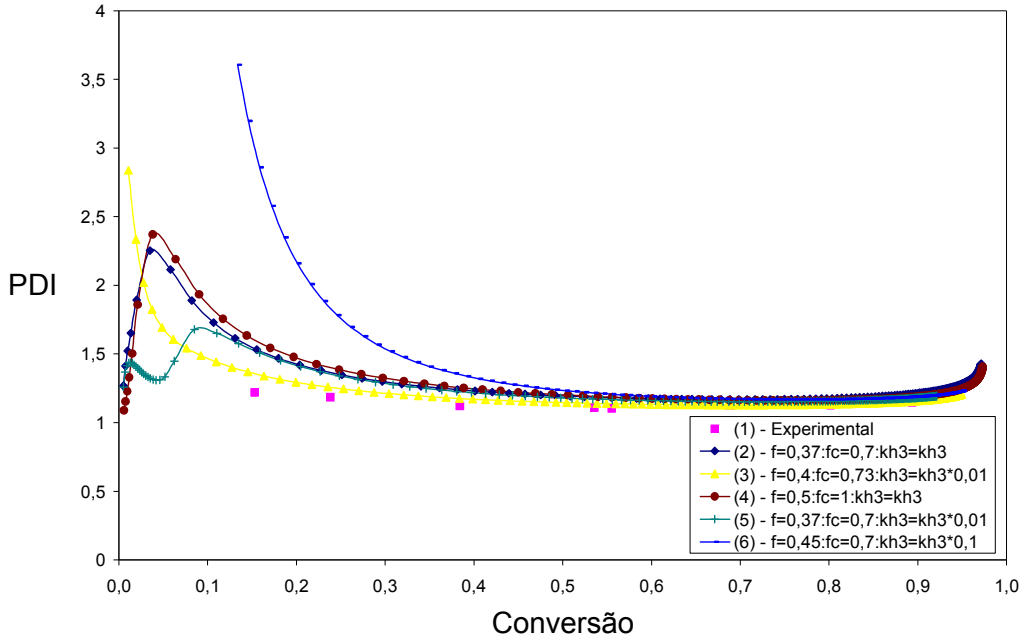


Figura 8.16: Estimativa de novos valores de *f*, *fc*, k_{h3}, β_t e β_p sobre PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 120$ °C.

Pode-se observar através das Figuras 8.9 a 8.16 que os melhores ajustes foram obtidos com a seguinte condição: $f = 0{,}37 : fc = 0{,}7 : k_{h3} = k_{h3} * 0{,}1 : \beta_t \; e \; \beta_t = 0$ e $f = 0{,}4 : fc = 0{,}73 : k_{h3} = k_{h3} * 0{,}01 : \beta_t \; e \; \beta_t = 0$ para os sistema a 130 e 120 ºC, respectivamente. Houve uma melhora muito expressiva em todos os perfis simulados tanto para o sistema a 120 quanto a 130 ºC com esses ajustes finais comparadas com todas as outras condições.

Os valores ótimos encontrados diferem um pouco de um sistema para outro, mas apresentam uma melhora significativa em todos os perfis o que corrobora para a importância da reação entre o controlador e iniciador. Pode-se notar que os valores encontrados para o fator de eficiência do iniciador estimado como "ótimo" é menor que o valor ajustado inicialmente (*f = 0,5*), o que está de acordo com a consideração da reação lateral entre o iniciador e o controlador. Pois, o iniciador além de participar de outras reações paralelas e do efeito "cage" também reage com o controlador, tendo como conseqüência uma diminuição da concentração de iniciador disponível para formar novos radicais que iniciarão cadeias poliméricas o que por fim resulta num valor de eficiência menor. Segundo as estimativas dos ajustes finais, isso pôde ser

observado nos dois sistemas a diferentes temperaturas. Também, pode-se notar que os valores dos fatores de eficiência do controlador e iniciador são levemente menores para o sistema a 130 ºC. É possível que as reações laterais entre o controlador e iniciador sejam mais expressivas a temperaturas mais elevadas seguindo a lei de Ahrrenius para velocidade das reações.

Quando os fatores de sobreposição das correlações dos efeitos difusionais são nulos, ou seja, quando esses efeitos são desconsiderados, uma melhor concordância é observada. Isso mostra que esses efeitos, se existirem em NMRP, são muito pouco importantes.

Para uma melhor visualização do que foi comentado anteriormente, serão repetidos os perfis para as seguintes condições para os sistemas a 130 e 120 ºC, nas Figuras 8.17. a 8.20 e 8.21 a 8.24, respectivamente.

Condições do sistema a 130 ºC:

- (1) - $f = 0{,}37 : fc = 0{,}7 : k_{h3} = k_{h3} * 0{,}1 : \beta_t \; e \; \beta_t = 0$ (melhores condições obtidas)
- (2) - $f = 0{,}5$ Modelo de Mesa (2003) original (sem ef. difusionais)
- (3) - $f = 0{,}5 : fc = 0{,}6$ (melhor ajuste de fc sem ef. difusionais)
- (4) - $f = 0{,}5 : k_{h3} = k_{h3} * 0{,}01$ (melhor ajuste de k_{h3} sem ef. difusionais)
- (5) - $f = 0{,}5 : \beta_t = 0{,}1 \; e \; \beta_p = 0{,}15$ (melhor correlação ajustada de ef. difusionais)
- (6) - Experimental

Condições do sistema a 120 ºC:

- (1) - Experimental
- (2) - $f = 0{,}4 : fc = 0{,}73 : k_{h3} = k_{h3} * 0{,}01 : \beta_t \; e \; \beta_t = 0$ (melhores condições obtidas)

- (3) - $f = 0{,}5$ Modelo de Mesa (2003) original (sem ef. difusionais)
- (4) - $f = 0{,}5 : k_{h3} = k_{h3} * 0{,}01$ (melhor ajuste de k_{h3} sem ef. difusionais)
- (5) - $f = 0{,}5 : fc = 0{,}6$ (melhor ajuste de fc sem ef. difusionais)

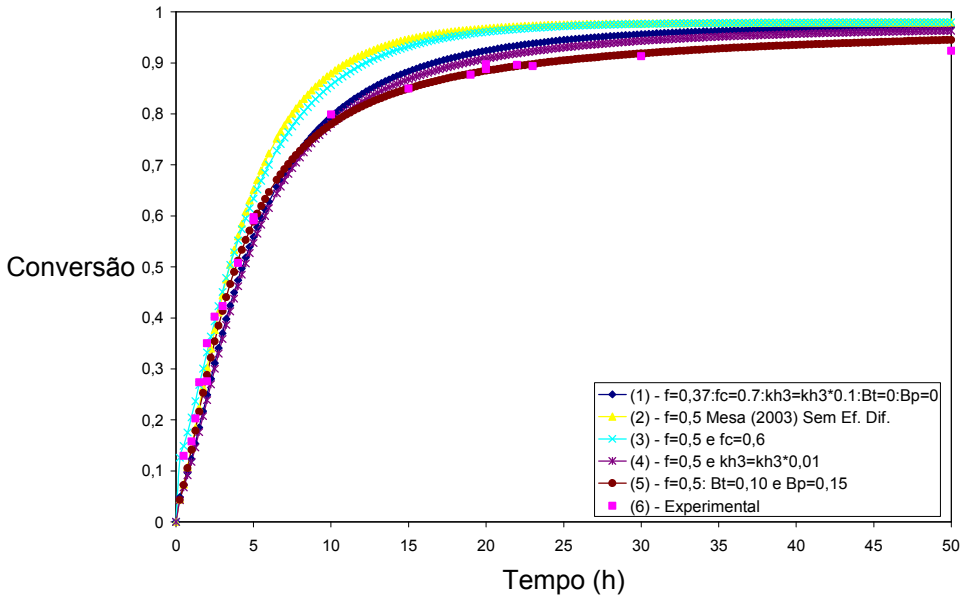


Figura 8.17: Comparação entre as melhores condições obtidas para a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0$ = 0,036, $[TEMPO]_0$ = 0,0396, T = 130 °C.

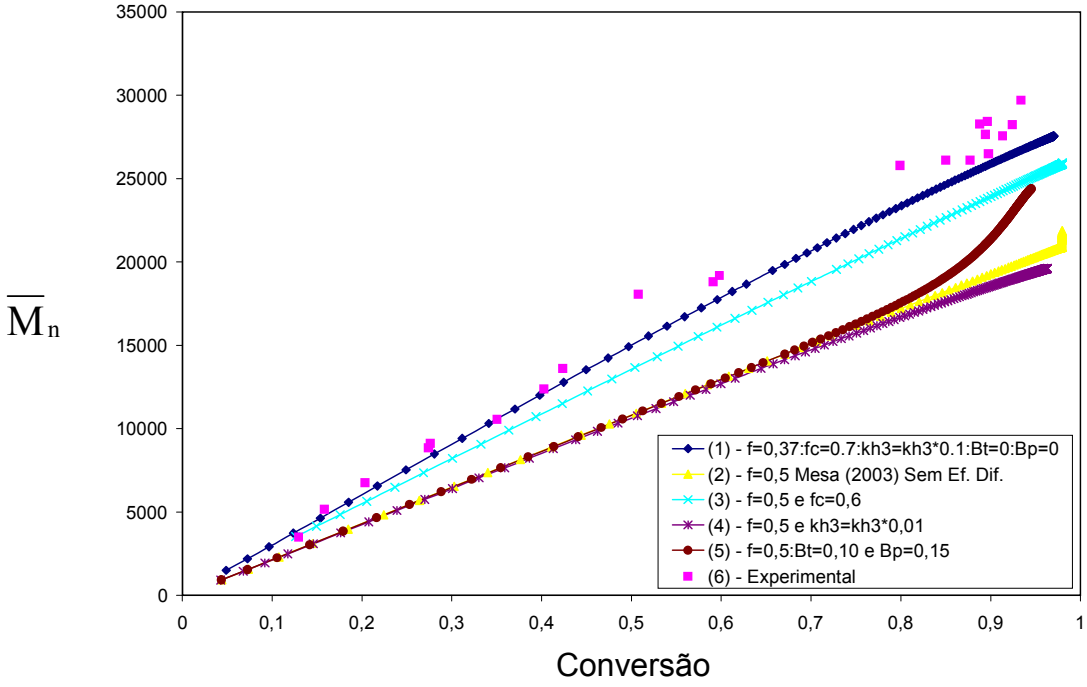


Figura 8.18: E Comparação entre as melhores condições obtidas para o $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C.

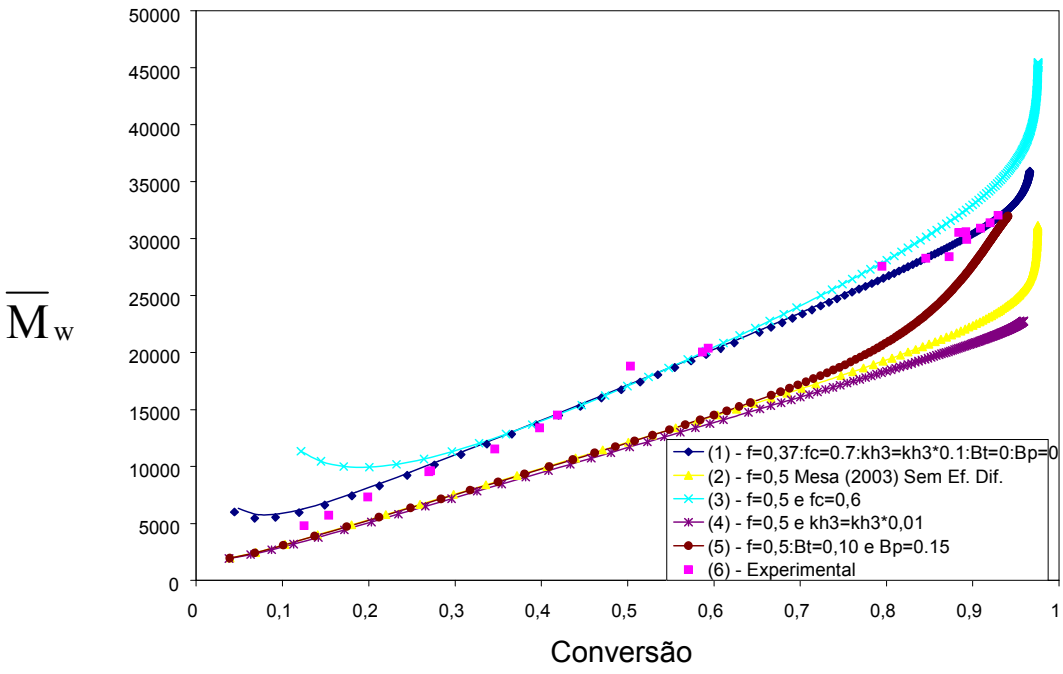


Figura 8.19: Comparação entre as melhores condições obtidas para o $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C.

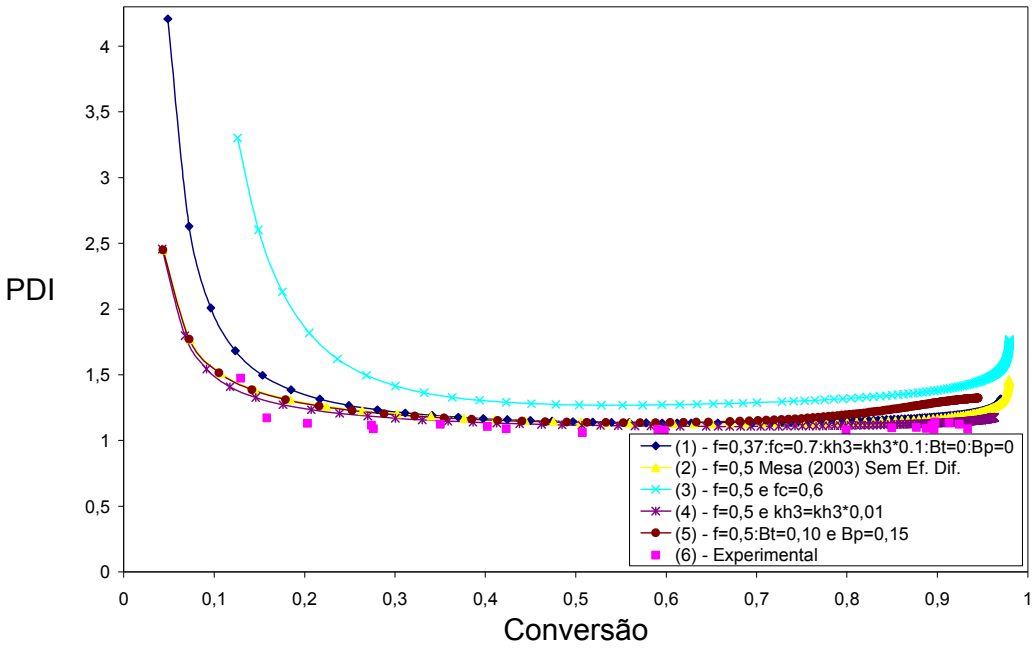


Figura 8.20: Comparação entre as melhores condições obtidas para o PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 130$ °C.

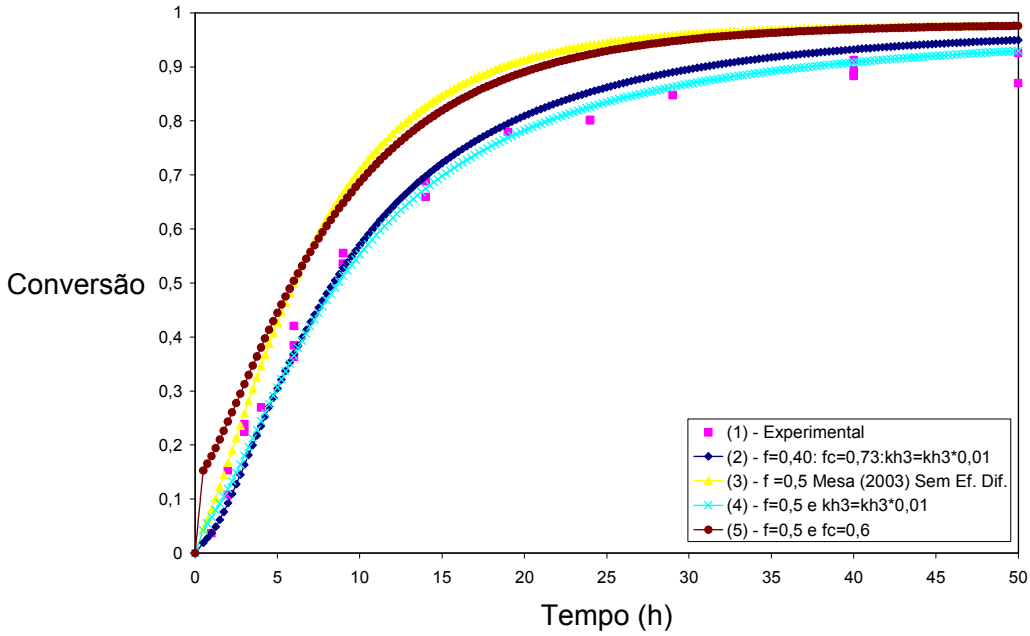


Figura 8.21: Comparação entre as melhores condições obtidas para a conversão num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 120$ °C.

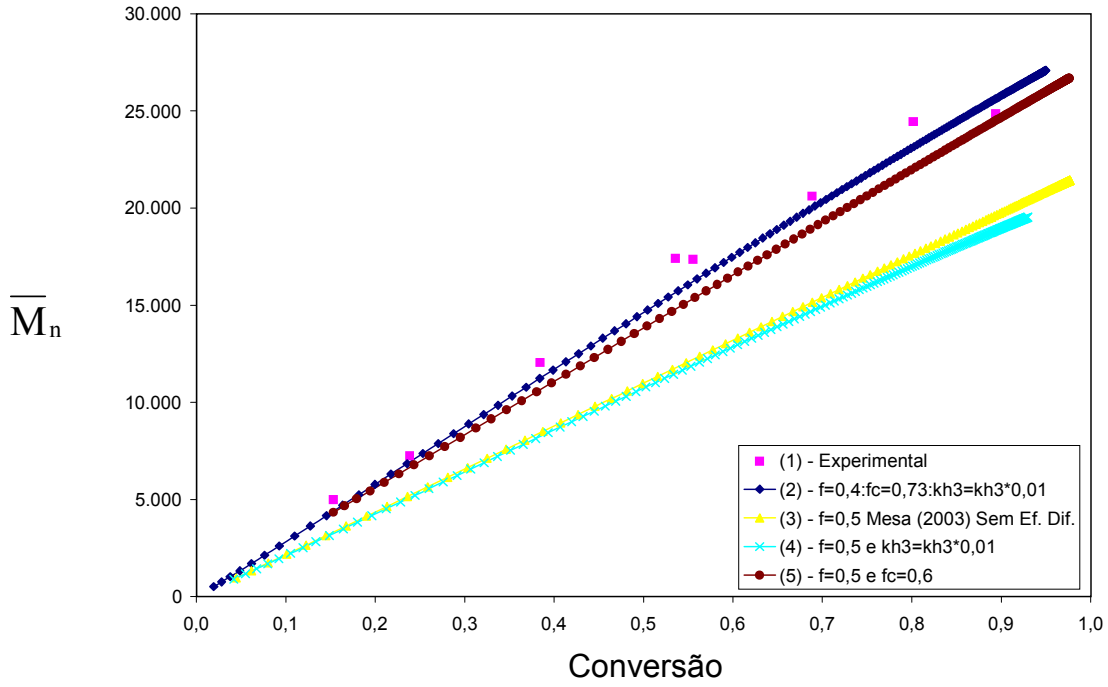


Figura 8.22: E Comparação entre as melhores condições obtidas para o $\overline{M}_n$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 120$ °C.

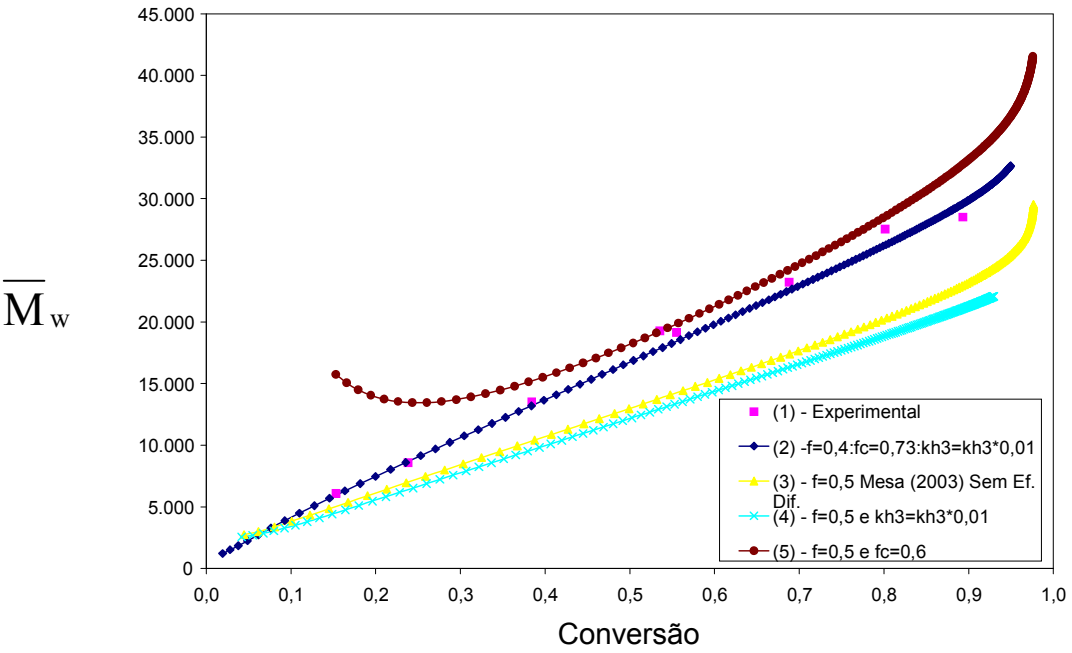


Figura 8.23: Comparação entre as melhores condições obtidas para o $\overline{M}_w$ num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 120$ °C.

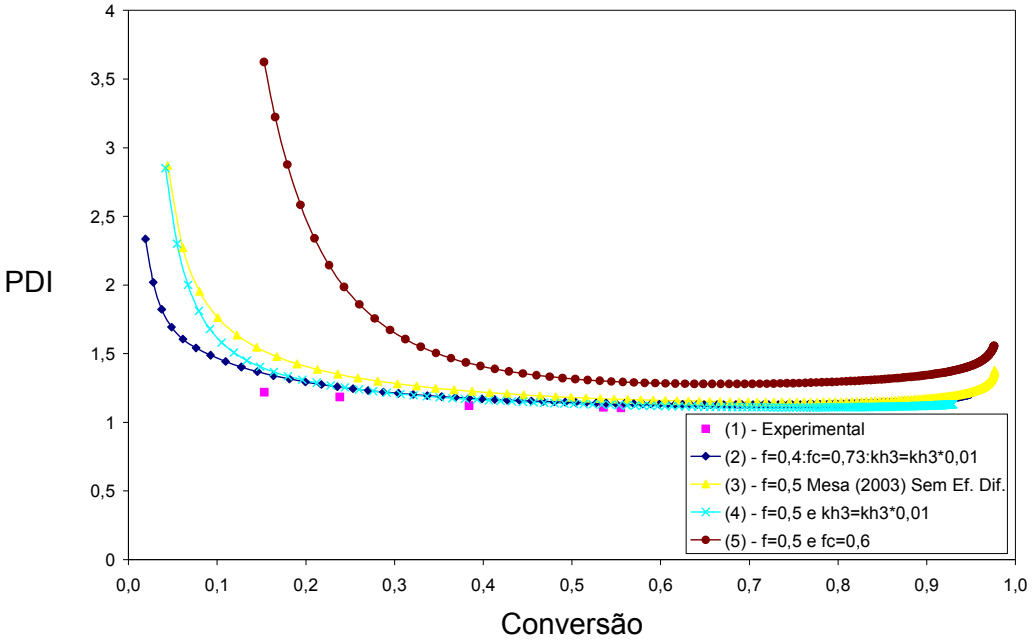


Figura 8.24: Comparação entre as melhores condições obtidas para o PDI num sistema NMRP do estireno. Condições iniciais: $[BPO]_0 = 0{,}036$, $[TEMPO]_0 = 0{,}0396$, $T = 120$ °C.

As Figuras 8.19 a 8.24 exibem os perfis que utilizam as condições "ótimas" para os dois sistemas comparados com as melhores condições obtidas nos capítulos anteriores e o modelo de Mesa (2003). Pode-se notar que os perfis com essas melhores condições apresentam um ajuste significativo com os dados experimentais.

Essas condições "ótimas" mostram que, nesses dois sistemas em estudo, a influência do fator de eficiência do controlador contribuiu significativamente na predição do modelo, juntamente com um ajuste da constante de formação do radical dimérico e um fator de eficiência do iniciador menores.

CAPÍTULO 9 - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

9.1 - Conclusões

Neste trabalho foi efetuado um estudo para elucidar a influência dos efeitos difusionais em NMRP através do emprego de correlações empíricas e semi-empíricas (baseadas na teoria do volume livre) no modelo. Com o objetivo de se melhorar o ajuste do modelo predito que apresentavam desvios nos perfis, principalmente nos pesos moleculares médios. Nenhuma das correlações apresentou uma melhora significativa em todos os perfis, algumas delas, como as correlações utilizadas por Díaz-Camacho (2004) e Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002) apresentaram um potencial para um melhor ajuste, caso fossem estimados novos valores dos parâmetros de algumas de suas correlações (β_t e β_p). Esses fatores "ótimos" β_t e β_p estimados melhoraram significativamente os perfis de conversão, mas não para os perfis de pesos moleculares médios e polidispersidade. Além disso, os valores dos fatores de sobreposição estimados foram menores que aqueles das correlações utilizadas por Díaz-Camacho (2004) e Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002), o que sugere que esses efeitos difusionais são menos expressivos para NMRP de estireno. Essas observações mostraram que poderiam estar presentes outros fenômenos capazes de influir principalmente nos perfis dos pesos moleculares médios. Surgiram duas possíveis justificativas aos desvios: (i) a imprecisão de algumas constantes cinéticas como sugerem Roa-Luna et al. (2007 b) e (ii) reações paralelas irreversíveis entre o controlador e o iniciador.

Foi efetuada uma análise paramétrica das constantes das taxas cinéticas. Modificaram-se os valores das principais constantes das taxas cinéticas para cima e para baixo em relação aos valores estimados pela literatura, com a finalidade de se ter conhecimento de quanto os perfis de conversão, pesos moleculares e PDI são sensíveis a essas oscilações e encontrar estimativas que permitissem melhorar o ajuste entre os dados experimentais e o modelo predito. Mas, do mesmo modo, não foi possível observar uma melhora significativa entre todos os perfis com as variações dessas constantes das taxas cinéticas isoladamente. Houve melhoras somente em alguns perfis, quando se reduziu a constante da taxa de formação do radical dimérico – k_{h3}. Ao se diminuir o valor dessa constante, observou-se um ajuste significativo somente no perfil de conversão.

Georges et al. (2002) descrevem experimentalmente a existência de reações laterais irreversíveis, principalmente entre o agente controlador e o iniciador. Diante disso, neste trabalho, introduziu-se a idéia de um fator de eficiência do controlador, como um fator de ajuste. Esse fator de eficiência do controlador foi definido como uma fração do agente controlador capaz de formar um radical nitróxido que participa da reação de equilíbrio entre as espécies dormentes e radicais em crescimento, pois, a outra fração do controlador é consumida por reações paralelas como entre o controlador e o iniciador. A introdução desse fator ajudou significativamente no ajuste do modelo predito. Além disso, pôde ser mostrado que quando se utiliza esse fator com β_t e $\beta_p = 0$, fator de eficiência do iniciador e k_{h3} menores, há uma concordância ainda maior com os dados experimentais, em todos os perfis simulados. Observou-se também, que nos perfis em que esses efeitos difusionais foram desprezados, houve uma maior concordância com os dados experimentais. Isso corrobora novamente com a sugestão de Roa-Luna et al. (2007 a) que esses efeitos difusionais são muito pouco importantes para NMRP.

Todos esses estudos corroboram com a importância dessas reações laterais entre o iniciador e o controlador e a imprecisão de algumas constantes das taxas cinéticas, nesse caso, em especial a constante da taxa de formação do radical dimérico. Além disso, há indícios que os efeitos difusionais não são importantes nos processos NMRP do estireno.

9.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros

Apesar de se obter uma melhora significativa no ajuste do modelo com os dados experimentais por meio da introdução do fator de eficiência do controlador como forma de expressar as reações laterais na etapa de iniciação, essas reações laterais ainda não são totalmente compreendidas. Podem ser efetuados estudos mais profundos por análises químicas e simulações para identificar melhor essas reações, e determinar os parâmetros cinéticos dessas reações para incluí-las no modelo cinético.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abuin, E. B., Lissi, E. A., Marquez, A., 1978. Methyl methacrylate polymerization in the presence of polystyrene. *J. Polymer. Sci. Chem*., 16, 3003-3006.

2. Achilias, D. S., Kiparissides, C., 1988. Modeling of Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions. *J. Appl. Polym. Sci*., 35, 1303-1323.

3. Achilias, D. S., Kiparissides, C., 1992. Development of a General Mathematical Framework for Modeling Diffusion-Controlled Free Radical Polymerization Reactions. *Macrom*, 25, 3739-3750.

4. Bensom, S. W., North, A. M., 1962. The kinetic model for crosslinking free radical polymerization including diffusion limitations. *J. Appl. Polym. Sci*., 44, 1711-1729.

5. Blavier, I., Villermaux J., 1984**.** Free-radical polymerization up to high conversion. A general kinetic treatment. *Chem. Eng. Sci*., 39, 101-110.

6. Bonilla, J., Sandivar, E., Vivaldo-Lima, E.,Flores-Tlacuahuac, A., Pfaender, R., Tiscareño-Lechuga, F., 2002. Detailed Modeling, Simulation, and Parameter Estimation of Nitroxide Mediated Living Free Radical Polymerization of Styrene. *Polymer Reaction Engeneering*, 10, 227-263.

7. Boutevin, B., Bertin, D., 1999. Controlled Free Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxide Radicals. *European Polymer Journal*, 35, 815-825.

8. Buback, M., 1990. Free-radical polymerization up to high conversion. A general kinetic treatment. *Macromol. Chem*., 191, 1575-1597.

9. Bueche, F., 1962. Phsysical Properties of Polymers. Interscience Publishers, New York.

10. Butté, A., Storti, G., Morbidelli, M., 1999. Kinetics of Living Free Radical Polymerization. *Chemical Engineering Science*, 54, 3225-3231.

11. Caracotsios, M., Stewart, W.E., 1985. Sensitivity Analysis of Initial Value Problems with Mixed ODEs and Algebric Equations. *Computers and Engineering*, 9, 359-365.

12. Chern, C.S., 1995. Diffusion-Controlled Semibatch Emulsion Polymerization of Styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 56, 221-230.

13. Chevalier, C., Guerret O. Gnanou, Y., 2003. Chapter 30, in ACS Symp. Ser. 854, K. Matyjaszewski (Ed.), 424-437.

14. Chiu, W. Y., Carrat, G. M., Soong, D. S., 1983. A computer model for the gel effect in free radical polymerization. *Macromolecules*, 16, 348-357.

15. Christopher N., Bowman, C. N., Peppas, N. A., 1991. Coupling of kinetics and volume relaxation during polymerizations of multiacrylates and multimethacrylates Macromolecules, 21, 1914-1920.

16. Chung, H. S.,1966. On the Macedo—Litovitz Hybrid Equation for Liquid Viscosity, *J. Chem. Phys*., 44, 1362.

17. Cohen, M. H., Turnbull, 1959. Molecular Transport in Liquids and Glasses, *J. Chem. Phys*., 31, 1164.

18. Contant, S., 2007. Modelagem de reatores de polimerização: deterministica e por redes neurais, Tese de Dotorado, Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP.

19. Cuatepotzo-Díaz, R., Albores-Velasco, M., Saldívar-Guerra, E., Jiménez, F. B., 2004. Nitroxide Mediated Polymerization Using Diphenyl Azabutane *N*-Oxides. A Study of Electronic Effects and of the [Nitroxide]/[Initiator] Ratio on the Polymerization Control. *Polymer*, 45, 815-824.

20. Delgadillo-Velasquez, O., Vivaldo-Lima, E., Quintero-Ortega, I. A., Zhu, S., 2002. Effects of Diffusion-controlled reactions on atom-transfer radical polymerization. *AIChE J.*

21. Díaz-Camacho, F., Morales, S. L., Lima, E. V., Guerra, E. S., Graziano, R. V., Alexandrova, L., 2004. Effect of Regime of Addition of Initiator on TEMPO-mediated Polymerization of Styrene. *Polymer Bulletin*, 52,:339-347.

22. Dionisio, J. M., O'Driscoll, K. F., 1980. High conversion polymerization. VI. Detailed examination of the kinetic model**,** *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Ed*., 18, 241.

23. Faliks, A., R.A. Yetter, C. A. Floudas, Y. Wei, H. Rabitz, 2001. Optimization of living polymerization through distributed control of a nitroxide radical. *Poyimer* ,42, 2061-2065.

24. Fisher, H., 1997. The Persistent Radical Effect In "Living" Radical Polymerization, *Macromolecules*, 30, 5666.

25. Fris, N., Hamielec, A. E., 1976. *ACS Symp. Ser*., 24, 82.

26. Fu, Y., Cunningham, M. F., Hustchinson, R. A., 2007. Modeling of Nitroxide-Mediated Semibatch Radical Polymerization. *Macromolecular Reaction Engineering*, 1, 243-252.

27. Fujita, H., 1993. Comments on free volume theories for polymer-solvent systems. *Chem. Eng. Sci*., 17, 3037-3042.

28. Fujita, H., 1961. Diffusion in Polymer-Diluent Systems. *Fortschr. Hochpolym.-Forsch*., 3, 1-47.

29. Fukuda, T., Terauchi, T., Goto, A., Ohno, K., Tsujii, Y. & Miyamoto, T., 1996 a. Mecanisms and kinetics of nitroxide–controlled free radical polymerization. *Macromolecules*, 29, 6393-6398.

30. Fukuda, T., Terauchi, T., 1996 b. Mechanisms of “living” Radical Polymerization Mediated by Stable Nitroxyl Radicals. *Chem. Lett*., 4, 293-294.

31. Gao, J., Penlidis, A., 2002. Mathematical Modeling and Computer Simulator/Database for Emulsion Polymerizations. *Progress in Polymer Science*, 27, 403-535.

32. Gennes, P.G., 1979. Scaling Concepts in Polymer Physic. Cornell University Pree: Ithaca NY.

33. Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M., Hamer, G. K., 1993. Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process of Styrene. *Macromolecules*, 26, 2987-2988.

34. Georges, M. K., Hamer, G., Szkurhan, A. R., Kazemedah, A., Li, J, 2002. Stable Free Radical Polymerization Process- Initiation Mechanisms Write Benzoyl Peroxide and Various Nitroxides. *Polymer Preprints*, 43(2), 78.

35. Gilbert, R. G., 1995. Emulsion Polymerization, a Mechanistic Approach. Academic Press, Londres.

36. Goto, A. & Fukuda, T., 1997. Effects of radical initiator on polymerization rate and polydispersity in nitroxide-controlled free radical polymerization. *Macromolecules*, 30, 4272-4277.

37. Greszta, D., & Matyjaszewski, K., 1996. Mechanism of controlled "living" radical polymerization of styrene in presence of nitroxyl radicals. Kinetics and simulation. *Macromolecules*, 29, 7661-7670.

38. Hammer, J. W., 1983. Ph.D. Thesis, University of Wisconsin at Madison.

39. Hawkett, B., Napper, D. H., Gilbert, R. G., 1981. Radical Capture Efficiencies in Emulsion Polymerization. *Journal of Polymer Chemistry Edition*, 19, 3173-3179.

40. He, J., Chen, J., Li, L., Pan, J., Li, C., Cao, J., Tao, Y., Hua, F., Yang, Y., McKee, G. E., Brinkmann, S., 2000. Rate Enhancement of Nitroxide-Mediated Living Free-Radical Polymerization by Continuous Addition of Initiator. *Polymer*, 41, 4573-4577.

41. He, J., Yang, Y. L., 2000. Effect of Hydrogen Transfer Reaction on Kinetics of Nitroxide-Mediated Free-Radical Polymerization. *Macromolecules*, 33, 2286.

42. Herrera-Ordóñez, J., Olayo R., 2000 a. On the Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization Above CMC. I. A Mathematical Model. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, 2201-2218.

43. Heuts, J. P. A., Russel, G. T., 2006. The Nature of Chain-length dependence of the propagation rate coefficient and its Effect on the Kinetics of Free Polymerization.1. Small-molecule Studies. *Eur. Polymer. J.*, 42, 3-20.

44. Hiemenz, P. C., 1984. Polymer Chemistry, Ed. Marcel Dekker, NY.

45. Hui, A. W., & Hamielec, A. E., 1972. Thermal polymerization of styrene at high conversion and temperatures. An experimental study. *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 749-769.

46. Ito, K., 1985. A theory generalized to cage effects in radical formation for determining initiator efficiency. *Polymer J*., 17 (3), 421-426.

47. Jancas, J., 1984. Steric Exclusion Liquid Chromatography of Polymers. Marcel Dekker, NY.

48. Jonhson, C. H. J., Moad, G., Solomon, D. H., Spurling, T. H., Vearing, D. J., 1990. The aplication of supercomputers in modelling chemical reaction kinetics: Kinetic simulation of quasi-living radical polymerization. *Aust. J. Chem*., 43 (7), 1215-1230.

49. Kurdikar, D. L., Peppas, N. A., 1994. Method of Determination of Iniciator Efficiency: Application to UV Polymerizations Using 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone. *Macromolecules*, 27, 733-738.

50. Lachinov, M. P., Simonian, R. A., Georgieva, T.G., Zubov, V. P., Kabanov, V. A., 1979. Nature of gel effect in radical polymerization. *J. Polymer. Sci. Polymer. Chem*., 17, 613-616.

51. Lemoine-Nava, R., Flores-Tlacuahuac, A., Saldívar-Guerra, E., 2006. Non-Linear Bifurcation Analysis of the Living Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene in a CSTR. *Chemical Engineering Science*, 61, 370-387.

52. Li, B., Brooks, B. W., 1993. Modeling and Simulation of Semibatch Emulsion Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 48, 1811-1823.

53. Liotta, V., Georgakis, C., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S., 1997. Manipulation of Competitive Growth for Particle Size Control in Emulsion Polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 3252-3263.

54. Lona, L. M. F., Fernandes, F. A. N., 2002. Apostila: Introdução a Modelagem de Sistemas de Polimerização.

55. Mahabaldi, H. K., O'Driscoll, K. F., 1977. Nature of gel effect in radical polymerization. *Macromolecules*, 10, 55-58.

56. Marten, F. L., Hamielec, A. E., 1982. High Conversion Diffusion Controlled Polymerization of Styren I. *J. Appl. Polym. Sci*., 27, 489-505.

57. Marten, F. L., Hamielec, A. E., 1979. High Conversion Diffusion Controlled Polymerization. *ACS Symp*. Ser. N° 104, 43-70.

58. Matyjaszewski, K., Patten, T. E., & Xia, J., 1997. Controlled "living" radical polymerization. Kinetics of homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene. *J. Am. Chem. Soc*., 119, 674-680.

59. Matyjaszewski, K., 2000. Ed. ACS Symposium Series 768, American Chemical Society, Washington DC, Chapter 23.

60. Mesa, P. V. R., 2003. Modelagem da Homopolimerização Via Radical Livre Controlada Em Presença de Radicais Nitróxido, Campinas, Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP. Tese de Mestrado.

61. Mita, I., Horie, K., 1987. Diffusion-controlled reactions in polymer system. JMS-Rev. *Macromol. Chem. Phys*., C27 (1), 91-169.

62. Moad, G., Solomon, D. H., Johns, S. R., Willing, R. I., 1982. Structure of Benzoyl Peroxide Initiated Polystyrene: Determination of the Initiator – Derived Functionality by 13 C NMR. *Macromolecules*, 15, 1188-1191.

63. Odian, G., 1991. Principles of polymerization. New York: MacGraw-Hill, 3ªEd.

64. Ohno, K., Tsujii, Y., & Fukuda, T., 1997. Mechanisms and kinetics of nitroxide-controlled free radical polymerization. Thermal decomposition of 2,2,6,6-tetramethyl-1-polystyroxypiperidines. *Macromolecules*, 30 ,:2503-2506.

65. Qin, J., Guo, W., Zhang, Z., 2002. A kinetic study on bulk thermal polymerization of styrene. *Polymer*, 43, 7521-7527.

66. Ray, H., 1972. On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors. *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry*, C8(1), 1-56.

67. Reis, R. A., Oliveira, J. V., Nobrega, R., 2001. Diffusion Coefficients in Polymer-Solvent Systems for Highly Concentrated Polymer Solutions. *Braz. J. Chem. Eng*., 18.

68. Roa-Luna, M., Nafibar, A., MacManus, N., Vivaldo-Lima. E., Lona, L. M. F., Penlidis, A., 2007 a. Assessing the importance of diffusion-controlled effects on the polymerization rate and molecular weight development in nitroxide mediated radical polymerization of styrene. *Journal of Macromolecules Science:A*, 44, 193-203.

69. Roa-Luna, M., Nafibar, A., MacManus, N., Vivaldo-Lima. E., Lona, L. M. F., Penlidis, A., 2007 b. Another perspective on the nitroxide mediated radical polymerization (NMRP) of styrene using 2,2,6,6, tetramethyl -1- piperidinyloxy (TEMPO) and dibenzoyl peroxide (BPO). *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem*, 44(3), 337-349.

70. Rudin, A., 1982. The Elements of Polymer Science and Engineering. An Introduction text for engineering and chemists, USA, Academic Press Inc, p. 485.

71. Russel, G. T., Napper, D. H., Gilbert, R. G., 1988. Initiator Efficiencies in High-Conversion Bulk Polymerizations. *Macromoleules*, 21, 2141-2148.

72. Saban, M., Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Hamer, G. K., Kazmaier, P. M., 1995. Nitroxide-Mediated Free-Radical Polymerization of Styrene. Absence of Gel Effect. *Macromolecules*, 28, 7032-7034.

73. Shen, J., Tian, Y., Wang, G., Yang, M., 1991. Modeling and Kinetic Study on radical polymerization of methyl methacrylate in bulk, 1. Propagation and termination rate coefficients and initiation. *Makromol. Chem*., 192, 2669-2685.

74. Soh, S. K., Sundberg, D. C., 1982. Diffusion-controlled vinyl polymerization, II Limitations on the gel effect. *J. Polym. Sci. Polymer Chemistry Ed*., 20, 1315-1329.

75. Solomon, D. H., Rizzardo, E., Cacioli, 1986. P.U.S. Patent 4,581,429, March 27.

76. Souaille, M., Fischer, H., 2001. Living Free Radical Polymerizations Mediated by the Reversible Combination of Transient Propagating and Persistent Nitroxide Radicals. The Role of Hydroxylamine and Alkene Formation. *Macromolecules*, 34, 2830-2838.

77. Trommsdorff, E., Kohle, H., Lagally, P., 1947. *Makromol. Chem*., 1, 169.

78. Valappil, J., Georgakis, C., 2002. Nonlinear Model Predictive Control of End-Use Properties in Batch Reactors. *AIChE Journal*, 48, 2006-2021.

79. Veregin, R. P. N., Odell, P. G., Michalak, L. M., Georges, M. K., 1996 a. The Pivotal Role of Excess Nitroxide Radical in Living Free Radical Polymerizations with Narrow Polydispersity. *Macromolecules*, 29, 2746.

80. Veregin, R. P. N., Odell, P. G., Michalak, L. M., Georges, M. K., 1996 b. Molecular Weight Distributions in Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization: Kinetics of the Slow Equilibria between Growing and Dormant Chains. *Macromolecules*, 29, 3346-3352.

81. Vivaldo-Lima, E., Hamielec, A. E., Wood, P. E., 1994. Auto-acceleration effect in free-radical polymerization. A comparison of the MH and CCS models. *Polym. React. Eng.,* 2 (1&2), 17-85.

82. Vivaldo-Lima, E., Mendonza-Fuentes, A., J., 2002. Development of a kinetic model for iniferter controlled/"Living" Free-Radical Polymerization considering diffusino-Controlled Effects. *Polymer Reaction Engineering*, 10, 193-226.

83. Vrentas, J. S., Duda, J. L., 1977 a. Diffusion in Polymer-Solvent Systems. I. Reexamnation of Free-Volume Theory. *J. Poly. Sci*.,15, 403-416.

84. Vrentas, J. S., Duda, J. L., 1977 b. Diffusion in Polymer-Solvent Systems, A Predictive Theory for the Dependence of Diffusion Coefficients on Temperature, Concentration e Molecular Weight. *J. Poly. Sci*.,15, 417-439.

85. Vrentas, J. S., Vrentas, C. M., 1993. Energy Effects for Solvent Self-Diffusion in Polymer-Solvent Systems. *Macromolecules*, 26, 1277-1281.

86. Wang, Y., Hutchinson, R. A., Cunningham, M. F., 2005. A Semi-Batch Process for Nitroxide Mediated Radical Polymerization. *Macromol. Mat. Eng*., 290, 230-241.

87. Zhang, M., Ray, W. H., 2002. Modeling of "Living" free radical polymerization Processes. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 1630-1662.

88. Zhang, M., 2001.Ph.D. Thesis, University of Wisconsin at Madison.

89. Zhu, S., Tian, Y., Hamielec, A. E., Eaton, D. R., 1990. A Semi-Batch Process for Nitroxide Mediated Radical Polymerization. *Polymer*, 31, 154-159.

Anexo A

Marten e Hamielec (1982) propuseram correlações semi-empíricas para predizer os efeitos gel e vítreo baseado na teoria de volume livre, em que o principal propósito da derivação mostrada a seguir é obter k_t (constante de terminação) e k_p (constante de propagação) como uma função da temperatura, conversão, e peso molecular. Trommsdorff et al. (1947) assumem que a terminação da reação se torna controlada pela difusão quando o coeficiente de difusão para radicais poliméricos-*Dp* torna-se menor ou igual ao coeficiente crítico de difusão Dp_{crt}. A constante da taxa de terminação após começar o controle difusional é considerada proporcional ao coeficiente difusão, como mostrado na Equação 1:

$$k_t = k_1 . D_{pcr} \tag{1}$$

De acordo com Bueche (1962), o coeficiente de difusão pode ser relatado pelo volume livre e o peso molecular pelas médias das seguintes equações:

$$Dp = \frac{\Phi_0 \delta^2}{k_2 . M} \exp\left(\frac{-A}{Vf}\right) \tag{2}$$

Onde M é o peso molecular do polímero (monodisperso), Φ_0 é o salto de freqüência, δ é o salto de distância, k_2 e A são constantes, e V_f é a fração de volume livre. V_f é dado pela Equação 3:

$$v_f = [0.025 + \alpha p(T - T_{gp})]\frac{Vp}{V_T} + [0.025 + \alpha_M (T - T_{gm})].\frac{V_M}{V_T} + [0.025 + \alpha s.(T - T_{gs})]\frac{V_S}{V_T} \tag{3}$$

Onde M, P e S denotam o monômero, polímero e solvente, respectivamente, T é a temperatura de polimerização; V é o volume, V_T é o volume total, T_g é a temperatura de transição vítrea, α_l é o coeficiente para o estado líquido e α_g é o coeficiente de expansão para o estado vítreo.

A T_g do polímero é relacionada com o peso molecular do polímero pelas médias das seguintes equações:

$$T_{gp} = T_{g\infty} - \frac{Q}{M_N} \tag{4}$$

Onde $T_{g\infty}$ é a temperatura de transição vítrea num peso molecular infinito, Q é uma constante e *Mn* é a média do peso molecular numérico.

Trommsdorff et al. (1947) mostram que a melhor correlação com dados experimentais foi alcançada quando a média acumulada do peso molecular elevado a ½ é usado em vez de M na equação 6.2

Combinando a Equação 1 e 2 fornece-se k_t como uma função de conversão, peso molecular, e temperatura, para soluções de polímeros não entrelaçados.

$$k_t = k_1 \left(\frac{\Phi_0 \delta^2}{k_2 . \overline{M}_w^{1/2}} \right) \exp\left(\frac{-A}{V_f} \right) \tag{5}$$

E para soluções de polímeros entrelaçados:

$$k_t = \overline{k_1} \left(\frac{\Phi_0 \delta^2}{\overline{k_2} . \overline{M}_w^{1.75}} \right) \exp\left(\frac{-A}{V_f} \right) \tag{6}$$

Se for assumido que a reação de terminação se torna controlada difusionalmente antes da ocorrência do entrelaçamento, então o início o efeito gel ocorre:

$$K_3 = k_1\left(\frac{\Phi_0\delta^2}{k_2.k_{t0}}\right) = \overline{M}_w^{0.5}\exp\left(\frac{A}{V_f}\right) \quad (7)$$

Há apenas um peso molecular médio mássico, a uma temperatura constante em que somente uma conversão satisfaz a Equação 7. Essa conversão denota o início do efeito gel, sendo que a conversão em que se iniciará o efeito gel depende do iniciador e da concentração do solvente. Assumindo-se que o entrelaçamento ocorre depois de se iniciar o efeito gel, tem-se:

$$\frac{k_t}{k_{t0}} = \left(\frac{\overline{M}_{wcr1}}{\overline{M}_w}\right)^{1.75}\exp\left(-A\left(\frac{1}{V_f}-\frac{1}{V_{fcr1}}\right)\right) \quad (8)$$

Onde $\overline{M}_{wcr1}$ e V_{fcr1} são o peso molecular médio mássico e a fração de volume livre que satisfaz a Equação 7

O fato de que a reação de propagação se tornar controlada pela difusão a altas conversões significa que uma conversão crítica é alcançada onde

$$k_{p0} = \psi_1.D_{Mcr} = k_p \quad (9)$$

Onde k_{p0} é a constante da taxa de propagação abaixo da conversão crítica, D_{Mcr} é o coeficiente de difusão do monômero à conversão crítica e ψ_1 é o fator de proporcionalidade.

O coeficiente de difusão de uma molécula pequena como o monômero numa solução polimérica é pequeno e pode ser expresso a seguir:

$$D_M = \left(\frac{\phi 2\delta^2}{6}\right)\exp\left(\frac{-B}{Vf}\right) \quad (10)$$

k_p é consequentemente dado além da expressão da conversão crítica:

$$k_p = k_{p0} \cdot \exp\left[-B\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcr2}} \right) \right] \qquad (11)$$

De acordo com Bueche (1962), ao parâmetro *B* é atribuído valor um. O subscrito "cr_2" diz respeito a valores críticos, em que a propagação se torna controlada por difusão. Os valores A, B, V_{fcr1}, V_{fcr2} são parâmetros empíricos.

Anexo B

O modelo desenvolvido por Vivaldo-Lima et al. (1994) para FRP, as constantes cinéticas para a propagação ou a terminação são calculadas como uma função composta pelo produto de duas funções: uma que leva em conta o fenômeno químico e a outra que leva em conta o fenômeno difusional, como mostra a Equação 1:

$$\bar{k}_{tn} = g(comportamento\ químico).h(meio\ físico) \quad (1)$$

Segundo os autores, não há como um novo radical (da reação de propagação) ou uma molécula de polímero morto (reação de terminação) possam ser produzidos por apenas um fenômeno puramente físico. O único meio de a reação ocorrer é se um fenômeno químico ocorre. O fenômeno físico (difusão) irá afetar a cinética de modo a retardar a taxa de reação, por isso eles justificam que a constante da taxa cinética obtida pelo inverso da soma de algumas reações não é correto seguindo essa lógica. O uso de uma única função para k_t seria válido somente se a terminação fosse independente do comprimento das cadeias. Utilizando um simples valor numa polimerização radicalar livre convencional real (em que a terminação pode ser um pouco dependente do comprimento da cadeia) resultará em predições adequadas da taxa de reação e do peso molecular médio, contudo os pesos moleculares médios mássicos em maiores ordens médias serão subestimados. Tanto o modelo de Marten e Hamielec (1982) como o de Chiu et al. (1983) consideram k_t como uma única função. Mas, nesse modelo são formulados dois k_t, um k_{tn} (constante cinética global de terminação efetiva para média numérica) e um k_{tw} (constante cinética global de terminação efetiva para média mássica). O termo da difusão pode ser expresso como o produto de duas funções: uma dependente do comprimento da cadeia e a outra do volume livre, como mostra a Equação 2:

$$k_{difusional} = a(comprimento\ da\ cadeia).b(volume\ livre) \quad (2)$$

Nesse modelo, a parte que leva em conta o volume livre é baseada na teoria de volume livre de Bueche (1962), e o parâmetro b(volume-livre) é obtido pela Equação 3:

$$b(volume\ livre) \propto D_{i0} \exp\left[-\frac{B^*.V_f^*}{V_f}\right] \qquad (3)$$

Onde $\beta^* = \ln\left(\frac{V_f^*}{V_f}\right) - 1$, e V_f^* é o valor crítico de volume livre, que deve ser associado à molécula ou ao segmento que salta para uma nova posição (espaço livre). Bueche indica que esse valor de β^* pode ser unitário.

Para o desenvolvimento desse novo modelo, os autores fazem as seguintes considerações:

Supondo duas moléculas A e B, que se difundem através de uma solução polimérica até elas estarem em contato próximo. Uma vez que elas estejam próximas o suficiente, elas podem reagir para formar uma nova molécula (C), ou podem se separarem. A e B podem ser uma molécula de monômero, um fragmento de iniciador ou um radical polimérico. C pode ser um novo radical de tamanho grande ou uma molécula de polímero morto. Esta situação pode ser representada pela Equação 4:

$$A + B \underset{K_{-D}}{\overset{Kd}{\leftrightarrow}} AB \xrightarrow{Kc} C \qquad (4)$$

Onde K_d é a constante cinética de difusão para aproximar as duas moléculas A e B, K_{-D} é a constante cinética de difusão para separação das moléculas, e K_c a constante da taxa de reação química entre A e B para produzir C.

A taxa da reação para produzir C é dado pela Equação 5:

$$\frac{dC}{dt} = Kc[AB] \tag{5}$$

Assumindo o equilíbrio entre a separação e a atração das moléculas A e B, pode–se utilizar a Equação 6:

$$K_D[A][B] = K_{-D}[AB] \tag{6}$$

Combinando as duas Equações 5 e 6, tem-se a Equação 7:

$$\frac{dC}{dt} = Kc.\frac{K_D}{K_{-D}}[A].[B] \tag{7}$$

Benson e North (1962) usam o mesmo esquema da reação indicado na Equação 4. Por assumir o estado pseudo-estacionário para as espécies *AB*, eles obtiveram a Equação 7:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{K_C K_D}{K_C + K_{-D}}[A].[B] \tag{8}$$

A Equação 8 é uma aproximação "paralela". Somente pode ser considerada uma aproximação "paralela" se K_D for igual a K_{-D}, contudo são muito diferentes.

Tanto o estado de equilíbrio quanto o estado de pseudo-estacionário não são válidos para elevadas conversões. Os autores consideram a idéia de modelo em série mais atraente e uma recusa do modelo paralelo requer um embasamento mais teórico, que não foi fornecido pelos autores. E assim, assumiram o modelo em série como sendo uma aproximação correta.

Para o cálculo de K_D se utilizou a equação utilizada por Mita e Horie (1987):

$$K_D = 4\pi R_B N_A D_B \tag{9}$$

Devido ao fato de a separação das moléculas ser um fenômeno difusivo, fazem a aproximação:

$$K_{-D} = 4\pi R_B N_A D_{-B} \tag{10}$$

Substituindo as Equações 9 e 10 na Equação 8, tem-se:

$$\frac{dC}{dt} = Kc.\frac{D_B}{D_{-B}}[A].[B] \tag{11}$$

sendo:

$$K_{efetivo} = Kc.\frac{D_B}{D_{-B}}. \tag{12}$$

De acordo com a teoria de volume livre de Fujita (1961), Bueche (1962) e Vrentas e Duda (1977 a e 1977 b), os coeficientes de difusão de uma molécula pequena em um sistema polimérico dependem do volume livre do sistema, mas não do comprimento médio das cadeias do polímero. Utilizando a teoria de Bueche (1962) de volume livre com a adição do termo de energia de ativação necessária para superar as forças atrativas que seguram a molécula na sua vizinhança da teoria de Vrentas e Duda (1977 a e1977 b), o coeficiente de difusão de uma molécula pequena como o monômero para se aproximar de um radical polimérico é dado pela Equação 13:

$$D_{m_a} = D_{m0} \exp\left[\frac{-E_{ma}}{RT}\right] \exp\left[\frac{-B_a}{V_{fa}}\right] \tag{13}$$

Onde o subscrito “a” se refere à aproximação do monômero ao radical polimérico e “s” à separação.

Similarmente o coeficiente de separação é dado pela Equação 14:

$$D_{m_s} = D_{m0} \exp\left[\frac{-E_{ms}}{RT}\right] \exp\left[\frac{-B_s}{V_{fs}}\right] \tag{14}$$

Combinando as Equações 12, 13 e 14, tem-se:

$$k_p = k_{p0} \exp\left[\frac{-(E_{na} - E_{ms})}{RT}\right] \exp\left[-\left(\frac{B_a}{V_{fa}} - \frac{B_s}{V_{fs}}\right)\right] \tag{15}$$

Assumindo-se que a energia de ativação de atração é igual à de separação, e o volume livre de aproximação igual ao de separação, chega-se na Equação 16:

$$k_p = k_{p0} \exp\left[-\left(\frac{B_a}{V_f} - \frac{B_s}{V_f}\right)\right] = k_{p0} \exp\left[-\left(\frac{B_a - B_s}{V_f}\right)\right] = k_{p0} \exp\left[-\left(\frac{B}{V_f}\right)\right] \tag{16}$$

Onde $B = B_a - B_s$. Os autores propuseram modificar a Equação 16, a fim de se obter melhores estimativas dos fatores de sobreposição de outras reações. A modificação é assumir que β seja 1 segundo Bueche (1962) e compensa-se essa modificação introduzindo o volume livre crítico para a propagação, e a equação utilizada é a mesma utilizada por Marten e Hamielec (1982) - Equação 11 Anexo A.

No caso da terminação bimolecular, o coeficiente de difusão do radical polimérico é proposto ser dependente do tamanho da cadeia de polímero. O coeficiente médio da constante cinética de terminação é dado pela Equação 17, similarmente à Equação 16:

$$\overline{k}_{ti_n} = k_{ti}^0 \exp\left[-\left(\frac{A}{V_f}\right)\right] \tag{17}$$

Onde "*i*" pode se referir à terminação por combinação ou desproporcionamento e o parâmetro *A* possui significado similar ao parâmetro *B* anterior.

Se a Equação 17 for utilizada sem nenhum termo explícito da dependência do comprimento das cadeias, a taxa de reação e os pesos moleculares médios numéricos e mássicos são previstos com valores abaixo do observado experimentalmente. Os autores expressam o termo que leva em conta o comprimento da cadeia da Equação 2 através da equação: $a(comprimento\ de\ cadeia) \propto \left(\frac{\overline{P}_{w,cr1}}{\overline{P}_w}\right)^{1,75}$, que está presente no trabalho de Marten e Hamielec (1982). A equação em que Vivaldo-Lima et al. (1994) se basearam para expressar a dependência do comprimento das cadeias possui a estrutura similar. Baseado nesse modelo de Marten e Hamielec (1982) depois de um ajuste paramétrico, tem-se Equação 18:

$$\frac{\overline{k}_{tcw}}{\overline{k}_{tcw}} = \sqrt{\left(\frac{\overline{P}_n}{\overline{P}_w}\right)^x} \tag{18}$$

Onde *x* é a conversão do monômero, k_{tcw} é a constante da taxa de terminação por combinação da média mássica efetiva e k_{tcn} é a constante da taxa de terminação por combinação da média numérica efetiva.

A Equação 18 é o termo que resta para compor o modelo da equação que descreve a constante da taxa de terminação dependente do comprimento da cadeia. Considera-se que os volumes livres para aproximação e separação das moléculas de radicais poliméricos são os mesmos. Contudo, se for considerado que a separação das moléculas implica de algum modo

numa ineficiência da reação de terminação, certa quantidade de volume livre poderia ser regenerada. No limite, se todas as aproximações forem seguidas pela separação, a reação não ocorre, e o volume associado ao fenômeno de separação seria o volume livre inicial. Baseado nessa idéia, pode-se propor que o volume livre associado com a separação de moléculas é o volume livre inicial, assim se obtém as Equações 19 e 20, similares às propostas por Marten e Hamielec (1982):

$$\overline{k}_{tcn} = k_{tc}^{0} \exp\left[-A\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \tag{19}$$

$$\overline{k}_{tcw} = k_{tc}^{0} \sqrt{\left(\frac{\overline{P}_n}{\overline{P}_w} \right)^{x}} \exp\left[-A\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \tag{20}$$

É proposto que no último estágio da polimerização (elevadas conversões), o radical polimérico perca a mobilidade do seu centro de massa e a difusão-propagação se torne o modo dominante de terminação segundo Soh e Sundberg (1982), Buback (1990) e Zhu (1990). Todos esses modelos assumem que a constante cinética de terminação por difusão-propagação é proporcional à freqüência de adição do monômero à cadeia de radical e é expressa pela Equação 21 segundo Achilias e Kiparissides (1992a):

$$k_{trd} = C_{rd} k_p [M] \tag{21}$$

Onde o subscrito "*rd*" se refere à reação de difusão, o parâmetro C_{rd} nesse modelo é considerado um parâmetro de ajuste.

Também é proposto que nos estágios iniciais de polimerização (baixas conversões), um aumento de k_t ocorra devido à terminação controlada por difusão segmental, conforme proposto por Mahabadi e O'Driscoll (1977). Contudo nesse modelo não é considerado esse efeito. Assim,

a constante cinética de terminação global é dada pela soma das componentes segmental, translacional e reação de difusão, mostrada nas Equações 22 e 23:

$$\overline{k}_{tn} = \overline{k}_{t_{segmental}} + \overline{k}_{tcn} + k_{trd} \tag{22}$$

$$\overline{k}_{tw} = \overline{k}_{t_{segmental}} + \overline{k}_{tcw} + k_{trd} \tag{23}$$

Considerando o esquema mostrado na Equação 24:

$$\begin{aligned} &I \xrightarrow{kd} 2R_{in}^{\bullet} \xrightarrow{kc'} I' \\ &2R_{in}^{\bullet} + M \underset{K-d}{\overset{Kd}{\longleftrightarrow}} R_{in}^{\bullet}M \xrightarrow{kc} R_1^{\bullet} \end{aligned} \tag{24}$$

Onde k_d é constante cinética química para a reação de formação de $2R_{in}^{\bullet}$ através de I , $k_{c'}$ a constante para a reação de formação de fragmento do radical (formação de I') e a k_c é a constante para formação do radical de comprimento 1.

A taxa da equação é dada pela Equação 25:

$$\frac{dR_{in}^{\bullet}}{dt} = 2k_d I - 2k_{c'} I' - k_p' [M][R_{in}^{\bullet}] = 2f.k_d I - k_p' [M][R_{in}^{\bullet}] \tag{25}$$

Onde f é o fator de eficiência introduzido para levar em conta reações laterais que produzem I'.

$$\frac{dR_1^{\bullet}}{dt} = k_c [R_{in}^{\bullet}M] = k_c \frac{k_d}{k_{-d}} [M][R_{in}^{\bullet}] \tag{26}$$

Onde k_d e k_{-d} levam em conta a difusão de aproximação do radical e do monômero e da separação. Assume-se que o equilíbrio é estabelecido. Se for assumido que no começo da polimerização não há limitações difusionais e que a taxa de formação de radicais é igual à taxa de consumo (hipótese de estado estacionário) em $x = 0$, a equação 6.25 se torna:

$$2 f_0 . k_d [I]_0 = k_c [M]_0 [R_{in}^{\bullet}] \tag{27}$$

Para qualquer x, tem-se:

$$2 f . k_d [I] = k_c \frac{k_d}{k_{-d}} [M][R_{in}^{\bullet}] \tag{28}$$

Dividindo-se a Equação 27 pela 28, tem-se:

$$f = f_0 \frac{k_d}{k_{-d}} \frac{[I]_0 [M][R_{in}^{\bullet}]}{[I][M]_0 [R_{in}^{\bullet}]_0} \tag{29}$$

Mantendo a hipótese de estado estacionário na concentração de radicais primários e um pequeno decréscimo em f como resultado da polimerização, faz com que a razão $\frac{[I]_0 [M][R_{in}^{\bullet}]}{[I][M]_0 [R_{in}^{\bullet}]_0}$ seja quase constante. Utilizando a teoria do volume livre para os coeficientes de difusão de fragmentos de iniciador levados para fora e dentro da "gaiola" (moléculas vizinhas que cercam os novos radicais gerados), chega-se na Equação 30:

$$f = f_0 \exp\left[-\frac{D}{V_f} \right] \tag{30}$$

Onde *D* é responsável, como na propagação e na terminação, pelo fato de que o mesmo volume é disponível para outras moléculas, e mesmo para as mesmas moléculas (ou outras) que retornem para a "gaiola". Mas nesse modelo é utilizado a Equação 31 para modelagem:

$$f = f_0 \exp\left[-D\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \tag{31}$$

Outros trabalhos de outros pesquisadores como Ito (1985) e Shen et al. (1991) modelaram a eficiência do iniciador como um modelo em "paralelo". A principal diferença entre o modelo apresentado por este trabalho e o desenvolvido por Ito (1985) e Shen et al. (1991) é que eles não consideram a possibilidade que um segmento de radical possa retornar à "gaiola" (no caso deles, k_{-d} é assumido ser nulo). Isto é razoável somente para conversões médias e baixas. Para elevadas conversões, em que o meio é muito viscoso e os radicais cercados podem estar tão emaranhados, o radical pode facilmente retornar para a "gaiola" ou entrar em outra.

No cálculo do volume livre, é levada em consideração a contribuição individual de cada componente, segundo mostra a equação de Bueche (1962) descrita a seguir:

$$V_f = \sum_{i=1}^{N} \left[0.025 + \alpha i \left(T - T_{gi} \right) \frac{V_i}{V_t} \right] \tag{32}$$

Onde *i* = monômero, polímero, solvente e outros. Utilizando-se Equação 32, implicitamente se assume que o equilíbrio no volume livre é alcançado a todo o momento durante todo curso da polimerização. Contudo, não é o que acontece para reações em polimerização a elevadas conversões, em que está presente um forte efeito de auto-aceleração. Assim para calcular o não-equilíbrio do volume livre, pode-se utilizar a Equação 35 que foi desenvolvida no trabalho de Vivaldo-Lima et al. (1993):

$$\frac{dV_f}{dt} = -\frac{\left(V_f - V_{f\,eq.}\right)}{\tau} + R_{fv} \tag{35}$$

Onde:

$$\tau = \tau_0 \exp\left[- B_f \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \tag{36}$$

$$R_{fv} = \delta \left[\frac{d(x\overline{\rho}}{dt} + \left(x - \overline{\rho}\right)\frac{dx}{dt} \right] \tag{37}$$

Onde $\tau, \overline{\rho}$ são o tempo de relaxação e a densidade de "crosslinking", respectivamente.

Para a homopolimerização, δ pode ser zero. Nesse trabalho, somente se utilizou a equação 6.43 para se evitar o cálculo de parâmetros adicionais. No trabalho de Vivaldo-Lima et al. (1993) algumas simulações mostram ter importância o uso do volume livre em não equilíbrio, como na copolimerização dos monômeros vinil/divinil e na homopolimerização do vinil.

Anexo C

Vivaldo-Lima e Mendoza-Fuentes (2002) desenvolveram um modelo cinético para polimerização radicalar livre controlada por INIFERTER (transferência-iniciador agente-terminador – "initiator-transfer agent-terminator") e ATRP, considerando os efeitos de difusão controlada utilizando a teoria do volume livre. Considerou-se a difusão nas seguintes etapas da reação: propagação do monômero, terminação de radicais bimolecular, terminação dormente, transferência de cadeia para o monômero, e transferência de cadeia para o INIFERTER. As predições do modelo indicaram que a propagação controlada pela difusão reduz o comportamento "living" do sistema, visto que a terminação controlada pela difusão acentua o caráter "living". O caráter "living" é acentuado também pela terminação dormente controlada pela difusão. Os resultados de simulação mostraram que o efeito total do fenômeno de difusão controlada na polimerização INIFERTER é para acentuar o caráter "living" do sistema.

Vivaldo- Lima e Mendonça-Fuentes (2002) discutem que a dependência do comprimento da cadeia nas constantes cinéticas é importante quando as reações envolvem duas grandes moléculas, tais como terminação (a constante cinética é $k_t(n,m)$, onde n e m são os comprimentos das cadeias das moléculas que reagem). Na proposta de Vivaldo-Lima e Mendonça-Fuentes (2002), as reações controladas por difusão são modeladas utilizando a teoria de volume livre em equilíbrio. Também a terminação dos radicais e a transferência degenerativa entre radicais e as moléculas de polímero dormentes envolvem reações entre duas macromoléculas grandes. A propagação, transferência para o monômero, transferência para INIFERTER, e a terminação do dormente entre as cadeias em crescimento e o radical primário da decomposição do INIFERTER (desativação de radicais em crescimento) envolvem reações entre uma molécula grande e uma pequena, assim uma simples média das constantes das taxas é adequada para estas etapas. Nesse modelo de Vivaldo-Lima e Mendonza-Fuentes (2002), é assumido que, no caso da ativação das moléculas de polímero, não há efeitos de controle difusional na reação de terminação do polímero dormente. Contudo, barreiras difusionais podem afetar a separação das moléculas, que podem tornar a reação não efetiva.

A idéia de que as reações controladas por difusão ocorrem num modelo chamado em "série" pelos autores é utilizada ao invés do modelo em "paralelo". A constante da taxa cinética efetiva segundo o modelo de reações em série é mostrada na Equação 1. A demonstração segundo os autores de que o modelo dito em "paralelo" pode não ser adequado foi proposta por Vivaldo-Lima e Hamielec (1994).

$$K_{eff} = K_{químico} \frac{K_{diff-atração}}{K_{diff-separação}} \tag{1}$$

Nesse modelo, se as barreiras difusionais de atração e separação das moléculas forem consideradas as mesmas, a razão dessas constantes difusionais seriam perto de uma unidade, então se utiliza a equação de Smolucchowski para o cálculo dessas constantes difusionais, descrita na Equação 2:

$$\frac{K_{diff-atração}}{K_{diff-separação}} = \exp\left(-\frac{Ea-Es}{RT}\right)\exp\left(-\left(\frac{\beta a}{V_{fa}}-\frac{\beta s}{V_{fs}}\right)\right) \tag{2}$$

Se forem consideradas as energias de ativação para atração e para separação iguais, o primeiro termo da exponencial se cancela, ou seja, $Ea = Es$. Similarmente, o volume livre de atração deve ser igual ao da separação, ou seja, $V_{fa} = V_{fs}$. Contudo a sobreposição dos fatores β_a e β_s podem não ser os mesmos. A sobreposição do fator é relacionada ao tamanho mínimo do vazio para um "pulo" difusional, ou seja, o volume mínimo do vazio que uma molécula deve encontrar nos espaços vizinhos para se deslocar de um espaço vazio a outro (Fujita, 1993). As razões para os diferentes valores dos fatores de sobreposição de atração e separação podem estar relacionadas ao tamanho das moléculas envolvidas nos efeitos difusionais. Os parâmetros de volume livre aparecem nas equações a seguir. A diferença entre os fatores de sobreposição β_a e β_s é chamado de β. A terminação de radicais bimolecular é modelada como mostra as Equações 3 e 4:

$$k_{tjn} = k_{tj}^{0} \exp\left[-\beta\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right] + k_{tp}, j = c, d \quad (3)$$

$$k_{tjw} = k_{tjn}\left(\frac{\overline{r_n}}{\overline{r_w}}\right)^{\frac{x}{2}} + k_{tp}, j = c, d \quad (4)$$

Os primeiros termos dessas Equações 3 e 4 levam em conta a terminação translacional, e os segundos termos se referem à "reação de difusão" ou "terminação residual". A terminação residual é calculada na Equação 5. O valor de β_t é válido tanto para combinação quanto para desproporcionamento.

O subscrito "*j*" se refere à terminação por combinação "*c*" ou por desproporcionamento "*d*", *x* é a conversão do monômero.

$$k_{tp} = zk_p[M] \quad (5)$$

Onde *z* é um fator de proporcionalidade que leva em conta a constante da taxa reação de terminação por difusão, k_p é a constante da taxa de propagação.

A reação de transferência degenerativa entre o radical polimérico e as moléculas de polímero dormentes é modelada utilizando as médias de k_{ps} e k_{rs}, similarmente à reação de terminação, por causa do envolvimento de duas macromoléculas grandes na reação, como mostra as equações 6 a 9:

$$k_{psn} = k_{ps}^{0} \exp\left[-\beta_{ps}\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right] \quad (6)$$

$$k_{psw} = k_{psn}\left(\frac{\overline{r_n}}{r_w}\right)^{\frac{x}{2}} \tag{7}$$

$$k_{rsn} = k_{rs}^{0}\exp\left[-\beta_{rs}\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right] \tag{8}$$

$$k_{rsw} = k_{rsn}\left(\frac{\overline{r_n}}{r_w}\right)^{\frac{x}{2}} \tag{9}$$

A constante da taxa cinética de propagação controlada por difusão é calculada utilizando Equação 10, que envolve a reação entre uma macromolécula e uma pequena molécula de monômero.

$$k_p = k_p^{0}\exp\left[-\beta_p\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right] \tag{10}$$

As reações de transferência de cadeia reversível entre as cadeias em crescimento e os radicais primários da decomposição do INIFERTER, transferência irreversível de cadeia para o INIFERTER, e a transferência irreversível de cadeia para o monômero envolvem moléculas de polímeros grandes e uma molécula pequena. As Equações 11 a 13 mostram as expressões utilizadas para calcular a desativação dos radicais (terminação dormente), a transferência de cadeia para o INIFERTER, e a transferência de cadeia para o monômero, respectivamente.

$$k_{pt} = k_{pt}^{0}\exp\left[-\beta_{pt}\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right] \tag{11}$$

$$k_{fI} = k_{fI}^{0} \exp\left[-\beta_{fI}\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right] \tag{12}$$

$$k_{fm} = k_{fm}^{0} \exp\left[-\beta_{fm}\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right] \tag{13}$$

A fração de volume livre, v_f, é calculada utilizando a Equação 14, e v_{f0} é a fração de volume livre nas condições iniciais. Os parâmetros de volume livre, β_t, β_{os}, β_{rs}, β_p, β_{tp}, β_{fI}, β_{fm}, são os fatores de sobreposição para as reações de terminação, transferência para cadeia no sentido direto, transferência para cadeia no sentido inverso, desativação do radical polimérico, transferência de cadeia para o INIFERTER, e transferência de cadeia para o monômero, respectivamente. Esses fatores de sobreposição levam em conta o fato de que o mesmo volume livre é disponível para muitas moléculas e também para a separação, uma vez que as moléculas estão muito próximas, mas ainda não reagiram.

$$v_f = \sum_{i=1}^{de \neq compopetes} [0{,}025 + \alpha_i (T - T_{gi})] \frac{V_i}{V_t} \tag{14}$$

Onde T e T_{gi} são: a temperatura da reação, e a temperatura de transição vítrea do componente i, respectivamente; e α_i é o coeficiente de expansão para as espécies i. V_i e V_f são os volumes das espécies i e o volume total do sistema, respectivamente.

Os fatores de sobreposição β's foram obtidos através de uma análise de sensibilidade paramétrica utilizando o método das variáveis em erro, utilizando dados experimentais até 55 % de conversão. Os valores para os parâmetros desconhecidos foram estimados utilizando esse método com 95 % de confiança.