

UNICAMP

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

Polimerização de Estireno via Radical Livre mediada por Nitróxidos usando Iniciador Trifuncional

Autor: Eduardo Galhardo

Orientadora: Prof^a. Dra.: Liliane Maria Ferrareso Lona

**Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química
como parte integrante e imprescindível das exigências para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química.**

Campinas - São Paulo – Brasil

Fevereiro de 2009

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

G132p Galhardo, Eduardo.
Polimerização de estireno via radical livre mediada
por nitróxidos usando iniciador trifuncional / Eduardo
Galhardo. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

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

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

Título em Inglês: Styrene polymerization via free radical mediated by
nitroxides using trifunctional initiator

Palavras-chave em Inglês: Polymerization, Styrene

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Paulo de Tarso Vieira e Rosa, Leila Peres

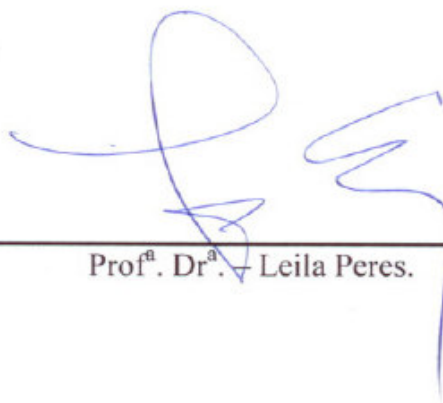
Data da defesa: 06/02/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

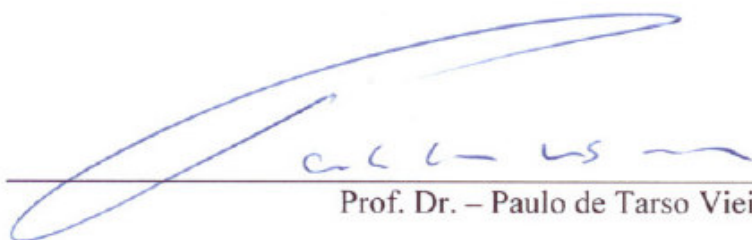
Dissertação de Mestrado defendida por Eduardo Galhardo e aprovada em 06/02/2009, pela banca examinadora.



Prof.^a. Dr.^a. – Liliane Maria Ferrareso Lona.



Prof.^a. Dr.^a. – Leila Peres.



Prof. Dr. – Paulo de Tarso Vieira e Rosa.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Eduardo Galhardo e aprovada pela comissão julgadora em 06 de fevereiro de 2009.



Prof(a). Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

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

AGRADECIMENTOS

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

Agradeço esse trabalho à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo fomento prestado ao longo do mesmo. Agradeço também à professora Liliane Maria Ferrareso Lona, pela paciência, empenho, dedicação e primazia na transmissão de conhecimento.

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

Agradeço também aos funcionários do laboratório de uso comum da Faculdade de Engenharia Química, pela realização de algumas análises e ao técnico responsável pelas análises feitas usando-se cromatografia de permeação em gel.

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

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

(Albert Einstein)

Resumo

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

Um dos desafios a ser enfrentado na polimerização controlada é o aumento da velocidade de reação, uma vez que as polimerizações controladas são muito mais lentas que as convencionais, em função da etapa de equilíbrio que ocorre na polimerização controlada, fazendo com que a cadeia polimérica crescente se encontre por longos períodos de tempo como polímero dormente. Neste projeto de pesquisa, foi feito um estudo em nível experimental (polimerização em ampolas) para investigar a polimerização controlada mediada por nitróxidos (NMRP, do inglês, Nitroxide Mediate Radical Polymerization), utilizando-se um peróxido trifuncional cíclico. Até hoje, só existem publicações em literatura que tratam da polimerização NMRP utilizando iniciadores monofuncionais (na maior parte das vezes, o iniciador BPO é utilizado com o controlador TEMPO) e difuncionais (desenvolvidos no próprio laboratório). Acreditava-se que o peróxido trifuncional possuía a capacidade de aumentar a velocidade de polimerização, uma vez que mais radicais livres iniciais são gerados, se comparados com iniciadores monofuncionais. O efeito do valor da constante de dissociação do iniciador trifuncional na velocidade da reação foi analisado, assim como o efeito da recombinação dos grupos peróxidos, mais comuns em compostos cíclicos.

Palavras – chave: estireno, polimerização.

ABSTRACT

Controlled free radical polymerization, also known as "pseudo-living radical polymerization" or "Living Free Radical Polymerization" (LFRP) has received increasing attention as a technique for the production of polymers with micro structure highly controlled. In particular, narrow molecular weight distributions, are obtained with polidispersidade very close to one. Conventional routes to produce polymers like this have been ions polymerizations, however, they are extremely sensitive to impurities and type of solvent. This radical polymerization, which are more versatile and robust to impurities, for the production of polymers with structures controlled, has become an important alternative. One of the challenges to be faced in the controlled polymerization is the increased speed of reaction, since the controlled polymerization is much slower than the standard free radical polymerization, due to the balance that occurs in controlled polymerization, in which chain growing stay for long period of time as dormant polymer. In this research Nitroxide Mediate Radical Polymerization, using a trifunctional peroxide cyclic, will be done and studied in experimental level (ampoules polymerization). Literature reports NMRP process using monofunctional initiator (in most cases, the initiator BPO is used with the controller TEMPO) and bifunctional initiators (research developed by the LASSPQ Laboratory).

It was believed that the trifunctional peroxide can increase the rate of polymerization, since more free radicals are generated initially, if compared with monofunctional initiators. Furthermore, cyclic initiator might not form branches in chains, which prevents an increase in the polymer polidispersity. The effect of the dissociation constant for the trifunctional initiator in the reaction speed was analyzed, as well as the effect of the recombination of the peroxides groups, most common in cyclic compounds.

Key - words: styrene, polymerization.

Nomenclatura utilizada no decorrer deste trabalho:

$A \rightarrow$ Parâmetro cinético da equação de Arrhenius.

$c_i \rightarrow$ Massa total das moléculas de comprimento de cadeia i .

$DP \rightarrow$ Grau de polimerização.

$DP_n \rightarrow$ Grau de Polimerização médio.

$E \rightarrow$ Parâmetro cinético da equação de Arrhenius.

$I \rightarrow$ Iniciador.

$[I] \rightarrow$ Concentração de iniciador.

$kd \rightarrow$ Constante cinética da taxa de decomposição do iniciador.

$kp \rightarrow$ Constante cinética de propagação.

$kt_d \rightarrow$ Constante cinética da terminação por desproporcionamento.

$kt_c \rightarrow$ Constante cinética da terminação por combinação.

$kt \rightarrow$ Constante cinética da terminação global.

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

$kp'' \rightarrow$ Constante cinética da re-iniciação.

$ka \rightarrow$ Constante cinética da taxa de desativação da reação de ativação-desativação.

$kda \rightarrow$ Constante cinética da taxa de desativação da reação de ativação-desativação.

$k_L \rightarrow$ Constante de equilíbrio da equação de ativação-desativação.

$kadAB$ e $kadBA \rightarrow$ Constantes da taxa de adição da reação adição-fragmentação.

$kfrAB$ e $kfrBA \rightarrow$ Constantes da taxa de fragmentação da reação de adição-fragmentação.

$M \rightarrow$ Monômero.

$[M] \rightarrow$ Concentração de monômero.

$MW \rightarrow$ Massa molecular.

$\bar{M}_n \rightarrow$ Massa molecular média mássica.

$\bar{M}_w \rightarrow$ Massa molecular média numérica.

$M_i \rightarrow$ Massa do polímero de comprimento de cadeia i .

$M_0 \rightarrow$ Concentração inicial do monômero.

$M_t \rightarrow$ Concentração final de monômero no tempo t .

$NO-C \rightarrow$ Ligação polímero-nitróxido.

$P_r \rightarrow$ Polímero com comprimento de cadeia igual a r .
 $P_s \rightarrow$ Polímero com comprimento de cadeia igual a s .
 $R_p \rightarrow$ Taxa de polimerização.
 $P_{r+s} \rightarrow$ Polímero com comprimento de cadeia igual a $r + s$.
 $P_A \rightarrow$ Radical polimérico com comprimento de cadeia A .
 $P_B \rightarrow$ Radical polimérico com comprimento de cadeia B .
 $(P_A - (X^\bullet) - P_B): \rightarrow$ Radical intermediário instável formado antes de formar as espécies dormentes.
 $(P_A - X): \rightarrow$ Radical polimérico alquil-dítio dormente de tamanho A (espécies poliméricas dormentes no RAFT).
 $R^\bullet \rightarrow$ Radicais livres ou radicais livres em crescimento.
 $R_I^\bullet \rightarrow$ Radical livre com comprimento de cadeia igual a 1 .
 $R_r^\bullet \rightarrow$ Radical livre com comprimento de cadeia igual a r .
 $R_{r+1}^\bullet \rightarrow$ Radical livre com comprimento de cadeia $r + 1$.
 $R_s^\bullet \rightarrow$ Radical livre com comprimento de cadeia igual a s .
 $R - X \rightarrow$ Radicais poliméricos dormentes (desativados).
 $[R - X] \rightarrow$ Concentração de radicais poliméricos dormentes.
 $[R - T] \rightarrow$ Concentração de radicais capturados pelo radical TEMPO (espécies poliméricas dormentes).
 $R \rightarrow$ Razão molar de $[\text{TEMPO}]/[\text{iniciador}]$.
 $S \rightarrow$ Molécula pequena.
 $[T^\bullet] \rightarrow$ Concentração de radicais nitróxidos (TEMPO).
 $t_{1/2} \rightarrow$ Tempo de meia-vida.
 $T^{1/2} \rightarrow$ Temperatura de meia-vida.
 $t \rightarrow$ Tempo.
 $w_i \rightarrow$ Fração mássica das moléculas de comprimento i .
 $X^\bullet \rightarrow$ Agentes capturantes.
 $(X - P_B): \rightarrow$ Radical polimérico alquil-dítio dormente de tamanho B (espécies poliméricas dormentes no RAFT).

Abreviações:

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

AIBN → 2,2-azo-iso-butyronitrile.

BHP → Tert-butil hidroperóxido.

BPO → Peróxido de benzoíla.

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

CSA → Ácido canforsulfônico.

DCP → Dicumil peróxido.

DDBSA → Ácido dodecilbenzenosulfônico.

ESR → Electron Spin Ressonance.

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

GPC → Cromatografia de Permeação em Gel.

GL → Graus de Liberdade.

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

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

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

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

PDI → Polidispersidade ou “Polydispersity index”.

PVC → Policloreto de vinila.

PS → Poliestireno.

PMMA → Polimetacrilato de metila.

PVA → Poliacetato de vinila.

PE → Polietileno.

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

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

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

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

TBEC → Tert-butilperóxido-2-etihexil carbonato.

TRIGONOX 301 → 3,6,9-Trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxoname.

Subscritos:

i → comprimento de cadeia.

in → iniciador.

mon → monômero.

pol → polímero.

Índice

Capítulo 1

	página
1) Introdução	1
1.1) Importância e Justificativa	1
1.2) Objetivos	3
1.3) Organização da dissertação	4

Capítulo 2

	página
2) Conceitos Gerais sobre Polímeros	5
2.1) Introdução	5
2.2) Mecanismo de reação da polimerização via radical livre	6
2.2.1) Como se gera um radical livre primário?	6
2.2.2) Como se dá a etapa de propagação?	8
2.2.3) Como se dá a etapa da terminação?	9
2.3) Diferenças entre polimerização via radical livre convencional (FRP) e controlada (LFRP):	11

Capítulo 3

	página
3) Polimerização via radical livre controlada e iniciadores com diferentes funcionalidades	12
3.1) Introdução	12
3.2) Revisão bibliográfica sobre o Processo NMRP	14
3.3) Revisão sobre iniciadores com funcionalidade maior que um	20

Capítulo 4

	página
4)Parte experimental	29
4.1)Equipamentos e reagentes	29
4.1.1)Reagentes	29
4.1.2)Materiais	29
4.2)Procedimento experimental	30
4.2.1)Síntese do polímero	30
4.2.2)Caracterização do polímero	31
4.2.3)Cálculo das massas de controlador e iniciador	32
4.2.4)Cálculo da conversão por gravimetria	32
4.2.5)Análise das massas moleculares médias e distribuições	34
4.2.6) Características físico-químicas do iniciador e do controlador usados nesta dissertação	35

Capítulo 5

	página
5)Resultados experimentais	36
5.1)Introdução	36
5.2)Condições operacionais estudadas	37
5.3) Efeito da razão entre [controlador]/[iniciador]	38
5.4) Efeito da temperatura	44
5.5) Efeito do aumento na concentração de iniciador e controlador	51
5.6) Comparações feitas entre os resultados obtidos com as diferentes concentrações de iniciador usadas	59
5.7) Resultados comparativos entre a polimerização controlada e convencional	63
5.8) Resultados comparativos entre a polimerização controlada usando-se iniciador trifuncional e monofuncional	69
5.9) Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura	74

5.10) Resultados obtidos a partir da análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de H^1	77
5.11) Resultados obtidos a partir da análise de Difratometria de Raios – X.	84
5.12) Comentários finais	88

Capítulo 6

	página
6) Conclusões e trabalhos futuros	91
6.1) Acerca da pesquisa desenvolvida.	91
6.2) Trabalhos futuros a serem desenvolvidos sobre o tema.	92

Capítulo 7

	página
7)Referências Bibliográficas	93

Anexo 1

Cromatografia de Permeação em Gel - GPC	100
1) Fundamentos teóricos	100
2) Lei de viscosidade de Einstein	100
3) Equação de Huggins	101
4) Equação de Mark – Houwink	101
5) Obtenção de K e relação entre dados do GPC e viscosidade.	101

Anexo 2

Ressonância Magnética Nuclear – RMN	102
-------------------------------------	-----

1) Breve contexto histórico e introdução ao princípio da técnica.	102
2) Identificação dos tipos de hidrogênio	104
3) O desdobramento do sinal.	106

Anexo 3

Difratometria de raios – X	109
1) Breve contexto histórico e introdução ao princípio da técnica	109
2) A Lei de Bragg e a difração de raios – X	110
3) Diferentes tipos de espalhamento	111

Capítulo 1

Introdução

1.1) Importância e Justificativa

Desde os primórdios da humanidade, o homem sempre teve o desejo de desvendar os mistérios da natureza que nos cerca. Impulsionado pela inquietude da curiosidade, ele foi construindo um conhecimento seqüencial e progressivo acerca das mais diversas áreas do conhecimento. As dimensões e distâncias nunca foram obstáculos para a necessidade de superar novos desafios. Compreender a origem da formação de uma constelação ou mergulhar no universo infinitesimal das partículas nucleares, tais como os quarks e pósitrons, até a construção de técnicas médicas laboratoriais de última geração é uma conseqüência parcial desse impulso promissor. É justamente nesse contexto de conquistas e progresso tecnológico, que os materiais também estão inseridos, quer seja por segurança contra as intempéries, quer seja por comodidade, quer seja por fins financeiros. Primeiramente a pedra, depois os metais, a cerâmica, o vidro e, finalmente, os polímeros, foram sendo estudados, transformados e manipulados de formas diversas.

Os polímeros estão presentes em quase todos os objetos que nos cercam, desde em nossas roupas, como o nylon por exemplo, nos automóveis, em materiais esportivos, em alguns produtos da área médica, existem polímeros naturais em nosso organismo, etc. O setor automotivo vem ganhando destaque particular em relação ao aumento de peças feitas de materiais poliméricos, a partir de 1990. Um automóvel produzido antes dessa época tinha, em geral, 40% a mais de partes constituídas de metal. Esse dado mostra como os polímeros (e, nesse caso específico, os plásticos) têm destaque relevante em nosso cotidiano.

Os polímeros podem ser, resumidamente, classificados em duas grandes classes: plásticos (termoplásticos ou termorrígidos) e borrachas (elastômeros).

Existem diversas técnicas de polimerização, tais como: polimerização via radical livre, por condensação, iônica e por coordenação. A polimerização iônica ocorre quando um íon é gerado no meio reacional e, a partir dele, o processo contínuo de desenvolvimento das cadeias acontece, tendo-o como iniciador do mesmo. Ela é capaz de produzir polímeros com polidispersidade (PDI) próxima de 1,0 (1,1 – 1,2) e distribuição de massa molecular (MWD) estreita (Gonçalves, 2006).

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

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

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

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

Um dos desafios que existem nos processos de polimerização via radical livre controlada é tentar aumentar as baixas velocidades de reação. Isso se explica facilmente pelo tempo gasto durante o período de dormência das cadeias, ou seja, durante a paralisação

em sua propagação. O iniciador usado, bem como todas as condições operacionais adotadas podem interferir seriamente na velocidade da reação.

O estudo de iniciadores com funcionalidade superior a um, para a polimerização radicalar convencional, tem sido objeto de interesse de muitos pesquisadores. Os iniciadores com funcionalidade maior que um sofrem uma seqüência de decomposições que geram continuamente radicais com grupos funcionais não decompostos, permitindo várias iniciações e reiniciações, o que leva a um aumento da velocidade da reação sem a redução do peso molecular do polímero formado.

Na literatura, processos NMRP são conduzidos utilizando-se iniciadores monofuncionais. Em Dias et al. (2007), com o objetivo de aumentar a velocidade da reação em processos controlados por nitróxidos, foram utilizados, com sucesso, iniciadores difuncionais.

Neste trabalho, um iniciador cíclico trifuncional será utilizado, a fim de se verificar o efeito de iniciadores com funcionalidade superior a dois em processos controlados.

Se por um lado os iniciadores trifuncionais geram mais radicais, possibilitando teoricamente velocidades maiores, eles também são cíclicos (não existem na natureza peróxidos trifuncionais que não sejam cíclicos), o que os tornam bastante instáveis.

1.2) Objetivos

O objetivo desse trabalho concentrou-se no estudo em nível experimental de polimerização via radical livre controlada do estireno através do processo de polimerização radicalar mediada por nitróxido (NMRP), usando um iniciador trifuncional cíclico, com o objetivo verificar seu efeito na velocidade de reação e nos perfis de massas moleculares e polidispersidades obtidas.

Realizaram polimerizações de estirno em ampolas, usando como controlador o TEMPO (2,2,6,6 – tetrametil – 1 – piperidinoxil), e como iniciador o peróxido trifuncional cíclico, denominado Trigonox 301 (3,6,9 – Triethyl - 3,6,9 – trimethyl – 1,4,7 – triperoxoname), fornecido gentilmente pela empresa Akzo Nobel.

O polímero foi caracterizado por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Difractometria de Raios – X (DRX), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Microscopia

Eletrônica de Varredura (MEV). Foi feita uma análise a fim de verificar o efeito de 4 condições operacionais (temperatura de operação do processo, concentração do iniciador, concentração de controlador e razão entre controlador e iniciador) no polímero formado. As análises foram feitas analisando-se os perfis de conversão, as massas moleculares médias numéricas e mássicas e as polidispersidades.

A busca por novas propriedades em materiais poliméricos tem sido cada vez mais freqüente, já que novas aplicações industriais surgem a todo momento e, portanto, além dos objetivos acima, teve-se também a preocupação de verificar o desempenho de atuação do TrigonoX 301 como um iniciador trifuncional cíclico, já que são muitos mais comuns iniciadores mono ou bifuncionais.

1.3) Organização da dissertação

No capítulo 1 procurou-se mostrar a importância e a justificativa de se estudar esse tema, polímeros. Procurou-se, também, mostrar os objetivos que esse trabalho científico busca alcançar. No capítulo 2, será feita uma introdução sobre esse tema, relatando seus conceitos gerais, no capítulo 3 serão introduzidos os conceitos sobre polimerização via radical livre controlada e iniciadores com funcionalidade maior que um.

O capítulo 4 destina-se à exposição dos principais equipamentos e reagentes a serem utilizados no decorrer dessa investigação científica.

O capítulo 5, por sua vez, destina-se à exposição dos resultados nas mais diversas corridas experimentais, os quais foram obtidos pela análise em Cromatografia de Permeação em Gel, Ressonância Magnética Nuclear de Prótons, Difractometria de Raios – X e Microscopia Eletrônica de Varredura. As discussões acerca desses respectivos resultados encontram-se nesse mesmo capítulo.

O capítulo 6 consiste em uma breve conclusão sobre todo esse trabalho realizado e o 7 expõe todas as referências bibliográficas utilizadas para a escrita dessa dissertação. Nos anexos, encontramos no primeiro deles, uma introdução teórica sobre Cromatografia de Permeação em Gel, no segundo uma introdução sobre Ressonância Magnética Nuclear de prótons e o terceiro fala sobre Difractometria de Raios – X.

Capítulo 2

Conceitos Gerais sobre Polímeros

2.1) Introdução

Polímeros são materiais que apresentam em sua estrutura molecular, unidades relativamente simples que se repetem, ligadas entre si por ligações covalentes do tipo sp^3 , formando longas cadeias e, portanto, resultando em compostos de alta massa molecular (Nogueira, et al., 2000).

O termo polímero vem do grego e quer dizer muitas partes. O número de meros na cadeia polimérica é chamado grau de polimerização. O produto do grau de polimerização n e da massa molecular da unidade repetitiva mais a massa dos átomos das extremidades é a massa molecular do polímero.

Em função de uma amostra de polímeros conter moléculas de diferentes comprimentos, usam-se medidas de distribuição de massa molecular (MWD) e massas moleculares médias (numérica – $\overline{M}_n$ e mássica – $\overline{M}_w$) para caracterizar o polímero.

As massas moleculares médias numéricas e mássicas são calculadas seguindo as equações 2.1 e 2.2:

$$\overline{M}_n = \text{massa total de polímero} / \text{número total de moléculas poliméricas} \quad (2.1)$$

$$\overline{M}_w = \sum c_i M_i / \text{massa total} = \sum c_i M_i / \sum c_i = \sum w_i M_i \quad (2.2)$$

Onde:

c_i : massa correspondente às moléculas de comprimento de cadeia i ;

M_i : massa molecular das moléculas de comprimento de cadeia i ;

w_i : fração mássica das moléculas de comprimento i ;

Outro parâmetro de imensa importância ao se analisar um polímero, tanto para caracterizá-lo como para compreender melhor suas propriedades mecânicas e reológicas, consiste na sua polidispersidade. Esta, por sua vez, é definida pela equação 2.3:

$$PDI = \overline{M}_w / \overline{M}_n \quad (2.3)$$

Tanto a massa molecular quanto a sua distribuição são determinados pelas condições operacionais da reação, isto é, diferentes condições operacionais produzirão polímeros com diferentes massas moleculares médias.

2.2) Mecanismo de reação da polimerização via radical livre

Na polimerização via radical livre, as etapas básicas para que um polímero se forme incluem a iniciação, a propagação e a terminação. A primeira, diz respeito à geração de uma espécie contendo um radical (elétron desemparelhado) ou algum grupo químico, capaz de interagir satisfatoriamente do ponto de vista cinético e termodinâmico, com um monômero, dando assim início à etapa de crescimento da cadeia (chamada de propagação). Por fim, tem-se a terminação, etapa esta que corresponde ao término do crescimento do polímero.

Cada uma dessas etapas (iniciação, propagação e terminação) será estudada com maiores detalhes a seguir.

2.2.1) Como se gera um radical livre primário?

A iniciação da reação envolve a ativação de um agente que se quebra para formar um radical livre. Este radical é uma molécula elevada a um nível de energia mais alto, com um elétron não pareado na sua camada de valência e pode conferir este estado à outra molécula por colisão. O radical livre age extraindo um elétron de um monômero para então formar um complexo monômero-radical ou radical-cadeia que vai, novamente, extrair outro elétron de outro monômero e assim por diante. O radical livre é formado a partir da

absorção de algum tipo de energia (ultra-violeta, radiação atômica, luz visível, reação química, energia térmica ou decomposição espontânea) (Gonçalves, 2006).

A etapa de iniciação é responsável pela formação dos radicais livres que irão crescer e se tornar moléculas de polímero, ou seja, é a etapa encarregada de gerar radicais continuamente durante o processo de polimerização. Portanto é uma etapa muito importante do processo, pois, será determinante no número de moléculas de polímero que será formado e também refletirá na massa molecular média do polímero.

Na iniciação, uma molécula de iniciador se decompõe formando dois (ou mais) radicais livres. Nas fórmulas, o $\bullet$ representa um elétron.



Onde:

I : iniciador;

$R\bullet$: radical livre;

K_d : constante cinética da taxa de decomposição do iniciador;

Estes radicais livres, por sua vez, irão reagir com as moléculas de monômeros presentes no meio reacional.



Onde:

M : monômero.

$R_1\bullet$: radical livre com comprimento de cadeia = 1.

O número de moléculas de polímero formado é proporcional à taxa de iniciação e quanto maior a taxa, mais moléculas serão formadas. Uma maior quantidade de radicais livres presentes no meio reacional significa uma maior taxa de polimerização, pois haverá um maior número de radicais consumindo monômero (Gonçalves, 2006). Se existe uma grande quantidade de radicais competindo por monômero, então as moléculas de

monômeros disponíveis serão divididas entre um maior número de radicais e, conseqüentemente, a massa molecular do polímero será menor.

Existem basicamente três tipos de iniciação: química, térmica e por radiação. Na iniciação química, uma molécula de iniciador se decompõe formando dois ou mais radicais livres. Na iniciação térmica, a molécula do iniciador se decompõe quando em altas temperaturas e os monômeros reagem entre si para formar radicais livres. A iniciação térmica é uma reação própria do estireno e é obtida a uma temperatura acima de 100°C, na qual existe a decomposição térmica do monômero a radicais livres. Na iniciação por radiação, o meio reacional é exposto a raios ultravioleta, raios gama ou raios elétricos que fornecerão energia suficiente para um iniciador ou monômero se excitar a ponto de formar um radical livre.

Os fatores que influenciam na taxa de iniciação são: tipo de iniciação (química, térmica ou por radiação), concentração de iniciador ou intensidade de radiação e temperatura.

2.2.2) Como se dá a etapa de propagação?

Na etapa de propagação, os radicais reagem com as moléculas de monômero fazendo com que o comprimento da cadeia do radical livre aumente. Os radicais contendo moléculas de monômeros em suas estruturas continuam a reagir com outras moléculas de monômeros, fazendo com que as cadeias de radicais livres cresçam. Esta é a etapa responsável pelo crescimento da cadeia polimérica.



Onde:

K_p : constante cinética de propagação.

$R_r\bullet$: radical livre com comprimento de cadeia = r.

$R_{r+1}\bullet$: radical livre com comprimento de cadeia = r+1.

A taxa de propagação, ou taxa de polimerização (R_p) será proporcional à taxa de consumo de monômero e proporcional à taxa de produção de polímero. A reação de propagação consiste da reação de um monômero com um radical livre e, portanto, dependerá da concentração destes dois elementos no meio reacional.

$$R_p = +K_p[M][R\bullet] \quad (2.7)$$

Onde:

R_p : taxa de polimerização.

$[M]$: concentração de monômero.

$[R\bullet]$: concentração de radicais livres.

Os radicais livres são criados pela reação de iniciação e desaparecem devido à reação de terminação. A taxa de propagação não altera o número de radicais livres (Gonçalves, 2006).

2.2.3) Como se dá a etapa da terminação?

A propagação da cadeia do radical livre continua até que dois radicais se encontrem e reajam entre si, terminando com o crescimento das duas cadeias de radicais livres (terminação) e formando uma ou duas moléculas de polímero. Existem duas formas de terminação da cadeia polimérica: terminação por combinação e terminação por desproporcionamento.



Onde:

P_r : polímero com comprimento de cadeia = r.

P_s : polímero com comprimento de cadeia = s.

P_{r+s} : polímero com comprimento de cadeia = r+s.

Na terminação por combinação, dois radicais reagem formando uma ligação simples nas posições onde se encontravam os radicais. Como resultado da reação haverá formação de uma única molécula de polímero. A terminação por combinação é uma reação típica dos estirênicos.

Na terminação por desproporcionamento, um dos radicais captura um dos hidrogênios do segundo radical. O hidrogênio transferido irá formar uma ligação simples no primeiro radical, enquanto que o segundo radical livre ficará temporariamente com dois radicais na molécula que se tornam uma ligação dupla terminal (conforme mostrado na figura 2.1). A terminação por desproporcionamento é uma reação típica dos acrilatos (Gonçalves, 2006).



Figura 2.1: Equação química mostrando como se dá a terminação por desproporcionamento.

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

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (2.10)$$

Onde:

k_t : constante cinética de terminação global.

k_{tc} : constante cinética de terminação por combinação.

k_{td} : constante cinética de terminação por desproporcionamento.

2.3) Diferenças entre polimerização via radical livre convencional (FRP) e controlada (LFRP)

A polimerização via radical livre convencional é um processo no qual inexistente um agente químico e/ou físico com o intuito de promover um controle ou um equilíbrio no que se refere à distribuição do tamanho das cadeias poliméricas, conforme essas vão crescendo na fase da propagação.

No caso da polimerização controlada, há um agente químico que realiza uma ação controladora sobre o processo de crescimento das cadeias. Essa ação é tal que as cadeias em crescimento são submetidas a repetidos períodos de dormência e ativação, o que acaba por fazer com que haja um crescimento uniforme das cadeias e conseqüentemente uma polidispersidade mais baixa do produto final.

Na polimerização via radical livre convencional, as cadeias poliméricas atingem tamanhos elevados, logo no início da reação e os efeitos difusionais são significativos. Já na LFRP, as cadeias poliméricas são controladas e vão crescendo lentamente com o tempo, não chegando a tamanhos que ultrapassem o valor onde a difusão afeta a cinética do processo, conseqüentemente os efeitos difusionais não são considerados na grande maioria dos trabalhos publicados em literatura (Gonçalves, 2006). Além disso, na polimerização controlada a participação das reações de terminação bimolecular é pequena, portanto, os efeitos difusionais são mínimos.

Tanto a polimerização via radical livre convencional como a polimerização via radical livre controlada não são processos sensíveis a impurezas, sendo ambas as técnicas robustas.

Capítulo 3

Polimerização via Radical Livre Controlada e Iniciadores com Diferentes Funcionalidades

3.1) Introdução

A polimerização via radical livre controlada é uma técnica de polimerização que atraiu muita atenção na década passada, por fornecer rotas simples e robustas para sintetizar estruturas bem definidas, polímeros com distribuições de massas moleculares estreitas e, consequentemente, com polidispersidades baixas.

A polimerização via radical livre controlada é um processo de polimerização via radical livre que envolve a adição de um agente capturante, o qual é capaz de produzir uma reação reversível de ativação-desativação (equação 3.1), que produz um equilíbrio entre os radicais poliméricos em crescimento e os diferentes tipos de polímeros dormentes. Esta reação é encarregada também de diminuir a concentração de radicais poliméricos, o que faz com que as reações de terminação bimolecular e de transferência sejam diminuídas, mas não eliminadas do mecanismo (Gonçalves, 2006).



Onde:

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

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

$X\bullet$: agentes capturantes.

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

k_{da} : constante cinética da taxa de desativação da reação de ativação-desativação.

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

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

Uma fração alta de cadeias vivas é um requisito bastante importante para preparar polímeros com estruturas controladas, portanto, na LFRP os polímeros deverão ter um valor de distribuição de massa molecular relativamente estreita, e isto dependerá bastante das condições experimentais.

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

Na equação 3.1 as constantes da taxa de ativação (k_a) e desativação (k_{da}) são definidas como constantes de pseudo primeira ordem, com unidade s^{-1} . Cada cadeia dormente é ativada em k_a e desativada (voltando para o estágio dormente) em k_{da} . Nas LFRPs bem sucedidas, $k_a = 1-10 s^{-1}$ e $k_{da} = 0,1-1 ms^{-1}$. A estabilidade da polimerização requer o seguinte equilíbrio:

$$kda[R - X] = ka[R \bullet] \quad (3.2)$$

Esta equação 3.2 representa um quase-equilíbrio, onde as taxas de ativação e desativação são muito maiores do que as taxas da polimerização, ou seja, a taxa de captura é maior do que a taxa de propagação das cadeias. Esta condição para o quase-equilíbrio é encontrada nas polimerizações via radical livre controlada bem sucedidas. O quase-equilíbrio é alcançado tão rápido, que a parte principal da polimerização ocorre numa escala de tempo bem maior do que o tempo necessário para atingir este quase-equilíbrio, sendo assim, o estágio do pré-equilíbrio não tem nenhum efeito significativo na cinética da polimerização. Resultados mostraram (Goto e Fukuda, 2004) que nos sistemas mais bem sucedidos, o quase-equilíbrio existe e o tempo necessário para alcançá-lo é menor de 1 s, tipicamente, 1-100 ms (Machado, 2004).

3.2) Revisão bibliográfica sobre o processo NMRP

A polimerização radicalar mediante nitróxido é um mecanismo de combinação-dissociação, no qual $R - X$ é dissociado termicamente ou fotoquimicamente em $\bullet R$ e $X\bullet$, onde o radical estável $X\bullet$ é supostamente bastante estável para não se submeter a outra reação, a não ser a reação de combinação com o radical $\bullet R$. Os exemplos mais conhecidos de radical livre estável são os nitróxidos.

Desde o trabalho de Georges et al. (1993), esforços consideráveis foram dedicados para compreender o mecanismo e a cinética deste sistema de polimerização via radical livre controlada.

NMRP é uma polimerização via radical livre controlada, no qual ocorre a adição de um radical nitróxido estável, como o TEMPO (2,2,6,6, tetrametil-1-piperidinoxil) (Figura 3.1) para capturar o radical em crescimento (Butté et al., 1999). O uso do radical estável TEMPO como um controlador na polimerização via radical livre de estireno tem sido estudado extensivamente.

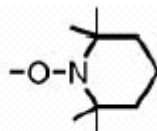


Figura 3.1: TEMPO

O primeiro uso de radicais nitróxidos na polimerização via radical livre foi reportado por Solomon et. al. (1986), para uma variedade de monômeros vinílicos, mas foi limitado aos polímeros e aos oligômeros de baixo peso molecular. Estudos extensivos subsequentes realizados por Georges et al. (1993) na polimerização via radical livre controlada de estireno na presença de TEMPO, demonstraram que polímeros bem definidos com polidispersidade (PDI) baixa podem ser preparados por este sistema de polimerização. O TEMPO é o radical nitróxido mais usado no processo NMRP por ter estabilidade, baixo custo e por ser disponível em quantidades comerciais (Machado, 2004).

Há muita discordância com respeito ao mecanismo da NMRP. Estas discordâncias podem ser atribuídas parcialmente a diferentes condições experimentais usadas por diferentes grupos, incluindo temperatura, purificação de reagentes, concentrações de TEMPO e de iniciadores convencionais, conversão do monômero, métodos de análises dos polímeros (precipitação ou não), grau de exclusão do oxigênio, etc. Entretanto, em todos esses relatos citados acima, características comuns são observadas: a) as taxas de polimerização são de primeira ordem em relação ao monômero, b) as massas moleculares aumentam linearmente com a conversão, c) as polidispersidades geralmente diminuem com a conversão, mas podem aumentar dependendo da conversão e dos pesos moleculares, entretanto, são geralmente menor que 1,5, d) a concentração de TEMPO residual durante a polimerização é aproximadamente 0,1 à 1% da concentração inicial de TEMPO (Veregin et al., 1996a e Fukuda et al., 1996b).

Como o equilíbrio químico da reação de ativação-desativação (Equação 3.1) é deslocado para o sentido das cadeias dormentes, sendo que a cadeia polimérica crescente se encontra por um longo período de tempo como cadeia dormente (“proibida” de propagar), o que resulta em baixas taxas de reações desses sistemas de polimerização. Portanto, o processo de polimerização controlada tem como desvantagem a lenta velocidade de reação.

A reação de ativação-desativação é responsável por dois efeitos principais. Primeiramente, reduz a concentração de radicais em crescimento, fazendo as terminações bimoleculares quase que insignificantes. A terminação bimolecular é mínima, mas não é eliminada (como um sistema “vivo” requereria). O segundo efeito é que cada cadeia em crescimento é mantida regularmente em períodos alternados, estando ativa ou dormente. Durante o período em que a cadeia está ativa, ela tem a possibilidade de adicionar um número limitado de unidades de monômeros, antes de ser novamente capturada, tornando-se dormente. Como resultado, todas as cadeias crescem numa taxa média durante todo o processo de polimerização, assim, conduzindo a uma uniformidade notável no comprimento da cadeia (Machado, 2004).

O radical nitróxido pode ser adicionado à polimerização via radical livre controlada através de dois processos: processo bimolecular e processo monomolecular. Bonilla et al. (2002) mostraram claramente os dois processos de adição do radical nitróxido.

Pelo processo monomolecular (Gonçalves, 2006), a iniciação é obtida pela ruptura homolítica do iniciador, que se decompõe em radicais nitróxidos e em centros radicais iniciais. Os iniciadores ou agentes iniciadores-controladores, chamados por alguns autores como alquociaminas, PS-TEMPO (Fukuda et al., 1996), S-TEMPO e BS-TEMPO, funcionam como espécies dormentes iniciantes no processo NMRP. A Figura 3.2 mostra os tipos de iniciadores-controladores citados acima. Os iniciadores-controladores são sintetizados e purificados independentemente do funcionamento do processo NMRP ou são preparados durante a corrida NMRP. Neste caso, por exemplo, uma mistura de peróxido de benzoila (BPO) como iniciador convencional, o monômero e o TEMPO, numa relação apropriada são aquecidos numa temperatura adequada para gerar BS-TEMPO e seus análogos, com duas ou mais unidades de monômeros, que funcionarão como iniciadores - controladores (Georges et al., 1993).



Figura 3.2: Tipos de iniciadores-controladores.

Pelo processo bimolecular, a iniciação é obtida a partir de um iniciador químico (iniciadores convencionais, tal como BPO) o qual é adicionado ao monômero junto com um radical nitróxido estável no processo para formar espécies dormentes. Apesar do processo monomolecular proporcionar um melhor controle da estrutura do polímero, o processo bimolecular é relativamente mais simples para execução experimental e menos custoso.

Estudos experimentais para o processo NMRP através do processo bimolecular têm sido reportado por alguns grupos. Alguns estudos feitos serão sumarizados a seguir. Georges et al. (1993) relataram que resinas com polidispersidades e distribuições de massas moleculares estreitas, em princípio, podem ser obtidas por um processo de polimerização via radical livre que tenha mecanismos “vivos” onde a terminação seja mínima e todas as cadeias sejam iniciadas ao mesmo tempo, similarmente ao que ocorre no processo de polimerização aniônica. Realizaram o primeiro estudo experimental do processo NMRP e obtiveram sucesso. O processo compreende um aquecimento da mistura do monômero (no caso, estireno) junto com iniciador convencional (BPO) e o radical nitróxido 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO) como controlador. A mistura foi aquecida, sob argônio, a 95°C por 3,5 horas, seguido de um aquecimento a 123°C por 69 horas, rendendo um poliestireno com polidispersidade $\text{PDI} = 1,26$.

Georges e seus colaboradores (Veregin et al., 1993) usaram a técnica ESR (do inglês, Electron Spin Resonance) para estudar a cinética e o mecanismo da primeira etapa da polimerização viva. Através do ESR acompanharam a concentração de TEMPO ao longo da reação para entenderem a obtenção de polímeros com PDI baixas e altas massas moleculares. Observaram através do GPC, que a 95°C, há apenas formação de pequenas cadeias poliméricas (oligômeros), concluindo que todas as cadeias estão capturadas pelo TEMPO, ou seja, estão dormentes, com tamanhos de cadeias da ordem de 1 a 4 unidades

repetitivas (formação do iniciador-controlador PS-TEMPO). A 95°C esta constante da taxa é muito pequena. Inicialmente foi assumido que as duas etapas (aquecimento a 95°C, seguido de um aquecimento a 123°C, usando processo monomolecular) foram necessárias para produção de polímeros com PDIs estreitas, entretanto, aquecer a mistura reacional diretamente (processo bimolecular) a uma temperatura alta (no caso 120°C) também gera polímeros com PDI baixa.

Em 1995, novamente Georges e seus colaboradores (Veregin et al., 1995) estudaram o processo NMRP usando BPO e TEMPO a 135°C. Para isso, foram feitas polimerizações em massa em um banho com óleo e com agitação. Neste trabalho, estudaram a influência da taxa de quebra do radical nitróxido da ligação NO-C (cadeia dormente) na cinética de polimerização. Para isso, foi preparado e caracterizado um composto que compreende uma unidade de estireno terminado com o radical do iniciador BPO numa extremidade e o radical nitróxido na outra extremidade. Este trabalho se estende na polimerização NMRP para produção de polímeros com PDIs baixas, focalizando na terminação reversível da cadeia polimérica em crescimento e em sua influência na cinética de polimerização. Usando esse composto de estireno capturado pelo TEMPO e o ESR para acompanhar a formação de radicais nitróxidos liberados da ligação NO-C, concluíram que o equilíbrio e conseqüentemente a taxa de reação e PDI são controlados pela quebra da ligação polímero nitróxido.

O processo NMRP apresenta, como uma de suas mais relevantes e estudadas desvantagens, um elevado tempo de polimerização. Uma técnica para tentar minimizar esta desvantagem consiste na adição de aditivos, tais como: ácido canforsulfúrico (CSA) (Georges et al., 1994; Veregin et al., 1996c; Baldovi et al., 1996; Cunningham et al., 2002), 2-fluor-1-metilpiridina toluenosulfonato (Odell et al., 1995), anidrido acético (Malmstrom et al., 1997; Baumann et al., 2001; Goto et al., 2000; Schmidt-Naake e Bothe, 2004), ácido ascórbico (Georges et al., 2004; Lin et al., 2004; Cunningham et al., 2006) e ácido dodecilbenzenosulfônico (Cheng et al., 2005). Na dissertação de Gonçalves, 2006, pode ser vista uma revisão mais detalhada de artigos de literatura sobre esse assunto.

Hawker et al. (1996) demonstraram que a adição do anidrido acético foi usada para diminuir o tempo da polimerização via radical livre controlada mediada por radicais nitróxido e propuseram mecanismos que explicam a aceleração da taxa de polimerização.

Baldovi et al. (1996) reportou que a adição do CSA na polimerização controlada mediada por radicais nitróxidos diminui a taxa de captura das cadeias em crescimento pelo TEMPO e não tem um efeito significativo na taxa homolítica das alquociaminas.

Cheng et al. (2005) estudaram a polimerização via radical livre controlada do n-butil acrilato com AIBN (iniciador) mediada pelo TEMPO, usando um aditivo acelerador da taxa, conhecido como ácido dodecilbenzenosulfônico (DDBSA). Antes de começar a polimerização foi sintetizado um iniciador-controlador, PBA-T (monômeros capturados pelo TEMPO). O efeito da concentração do DDBSA, da razão molar TEMPO/AIBN e da temperatura no crescimento da taxa e na distribuição do peso molecular foi discutido. Além disso, um modelo cinético preliminar foi proposto para explicar os mecanismos do aumento da taxa pelo ácido orgânico. Concluíram que a eficiência do ácido no aumento da taxa de polimerização foi mais rápida do que em outros sistemas reportados anteriormente. A existência de polímeros vivos foi confirmada pelo aumento do peso molecular dos polímeros com o tempo de reação. Porém, a terminação dos radicais poliméricos ocorreu em altas conversões e conduziu a um alargamento da distribuição de massa molecular. O modelo cinético proposto poderia ser adotado para demonstrar os mecanismos do aumento da taxa de polimerização pelos ácidos orgânicos. No entanto, mecanismos detalhados da polimerização NMRP de monômeros acrilatos através do radical nitróxido estável e adição de agentes aceleradores de taxa na polimerização controlada estão sendo estudados atualmente (Gonçalves, 2006).

Cunningham et al. (2006) estudaram a polimerização via radical livre do estireno em miniemulsão mediada pelo radical nitróxido estável TEMPO a 100°C. Embora esta temperatura seja de 20-35°C mais baixa do que as temperaturas normalmente usadas nas polimerizações mediadas por TEMPO (120-135°C), foram conseguidas taxas razoáveis de reação. Usaram dois mecanismos para o aumento da taxa de polimerização a 100°C, no qual um é a adição do ácido ascórbico e o outro é a adição de um iniciador que fornece radical ao meio reacional. Os principais desafios que encontraram ao operar numa temperatura mais baixa foram: (1) constante de equilíbrio desfavorável para ativação - desativação e (2) ausência da iniciação térmica, que é importante para o sucesso da polimerização do estireno mediada por TEMPO, já que determina na maior parte da reação, a taxa de polimerização do sistema (Fukuda et al., 1996a; Greszta e Matyjaszewski,

1997). O caráter “living” das cadeias foi preservado e o grau de polímeros vivos foi comparável às polimerizações conduzidas à 135°C (Gonçalves, 2006). Usando o ácido ascórbico, as polidispersidades foram mais largas quando comparadas àquelas observadas em polimerizações mediadas por TEMPO bem controladas, variando de 1,4-1,6. Esses valores de polidispersidades (1,4-1,6) foram os mais baixos, já que obtiveram valores bastante altos (1,8) em algumas condições operacionais usadas quando se trata de polimerização via radical livre controlada. Fizeram uma comparação entre o uso do ácido ascórbico e o uso do iniciador a 100°C, e observaram que para a condição na qual a concentração de iniciador foi muito alta, o grau de cadeias vivas foi baixo, por causa da taxa alta de geração de radicais durante a reação, que resulta num consumo excessivo de TEMPO. Nas outras condições, o caráter “living” foi mais preservado, embora sempre mais baixo do que quando o ácido ascórbico foi adicionado. As polidispersidades obtidas com o uso do iniciador foram maiores ainda quando comparadas às PDIs obtidas pelo uso do ácido. Chegaram a obter polidispersidades maiores que 3,0. Os resultados foram significativos por dois motivos: facilitaram as polimerizações em miniemulsão mediada por TEMPO nos reatores não-pressurizados (ou minimamente pressurizados) e revelaram um potencial para expandir a escala de temperatura tradicional do TEMPO e possivelmente outros nitróxidos nas polimerizações em massa, solução e miniemulsão.

O uso de aditivos na polimerização controlada torna o processo mais custoso e alguns aditivos podem afetar as propriedades dos polímeros produzidos.

3.3) Revisão sobre iniciadores com funcionalidade maior que um

Segundo Scoria, et al. 2007, dentre todos os iniciadores multifuncionais, os difuncionais são os que mais tem sido investigados na indústria e na academia. Os trabalhos fundamentais para uma precisa compreensão do funcionamento destes iniciadores começaram por vários grupos, mas um deles se sobressaiu aos demais, o Ivanchev et al. (2004). Eles estudaram a cinética de muitos di-peróxidos simétricos ou não, na polimerização do estireno via radical livre, para demonstrar o aumento da massa molecular concomitantemente com uma alta taxa de reação. Um estudo foi também realizado com um

iniciador difuncional assimétrico, no qual a estabilidade térmica poderia explicar a formação de copolímeros em bloco.

Desde o estudo mencionado anteriormente, inúmeros outros usando este tipo de iniciadores tem ganho espaço na pesquisa, com o intuito de demonstrar seus benefícios na síntese de polímeros, os quais em sua grande parte, tem como monômero o estireno. Tem sido mostrado, através das etapas de iniciação, propagação e terminação, que os iniciadores multifuncionais são mesmo capazes de gerar polímeros com alta massa molecular e manter alta taxa de produção. Esquemáticamente, para o caso de iniciadores difuncionais, essas etapas (que já foram melhor explicadas anteriormente), podem ser elucidadas, resumidamente, pela figura abaixo (Scorah, et al. 2007):

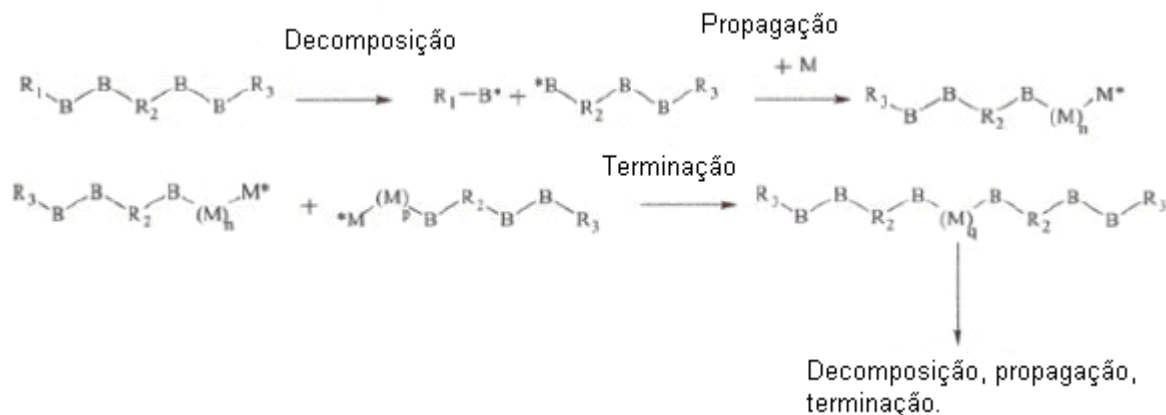


Figura 3.3: Polimerização via radical livre com um iniciador difuncional, onde $q = n + p + 2$.

Na figura 3.3, R_1 , R_2 e R_3 são grupos de hidrocarbonetos quaisquer, M denota o monômero sendo polimerizado e B denota algum átomo cuja ligação com um outro átomo B pode ser quebrada, pela ação de alguma forma de energia, para formar radicais livres, B^* . Embora não esteja mostrado na figura 3.3, o mono-radical $R_1 - B^*$, também propagará e eventualmente terminará (Scorah, et al. 2007).

Estudos com iniciadores trifuncionais (como é o caso desse estudo), ou com funcionalidade maior, não são tão comuns. Eles têm como foco principal, geralmente, a síntese do próprio iniciador e não seu uso na polimerização via radical livre (Scorah, et al. 2007). Iniciadores com funcionalidade maior que 2 e não cíclicos são distintos desses

últimos por terem a afinidade pela formação de polímeros ramificados, quase sempre na forma de estruturas estelares (mais comuns pelo uso dos iniciadores tetrafuncionais). A introdução de ramificações à cadeia polimérica provoca uma série de variação nas características físicas dos polímeros finais e, quase sempre, não são desejadas.

Mais recentemente, iniciadores peróxidos cíclicos tem ganhado importância no estudo da polimerização do estireno via radical livre, daí o interesse em se estudar o Trigonox 301, que é o iniciador usado nesse trabalho. Durante a polimerização, ocorre a decomposição de um de seus grupos lábeis, o que acaba por abrir a cadeia tornando-a alicíclica. Por consequência, há a formação de uma cadeia di-radicalar linear. A figura 3.4 mostra esse fato (Scorah, M.J, et al. 2007):

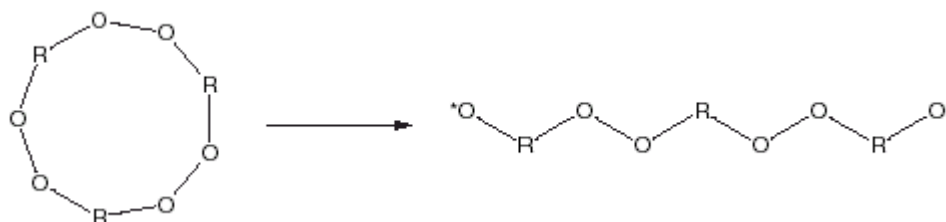


Figura 3.4: Exemplo de um iniciador triperóxido cíclico.

Estes iniciadores que geram cadeias lineares não têm a afinidade pela formação de polímeros ramificados e acabam se comportando como os di-funcionais. Dentre os iniciadores tetrafuncionais, apenas para exemplificá-los, um dos mais estudados recentemente é o JWEB50, o qual apresenta estrutura estelar. Ele apresenta quatro grupos carbonatos monoperóxidos, ligados a um grupo central, como mostrado na figura 3.5 (Scorah, M.J, et al. 2007):

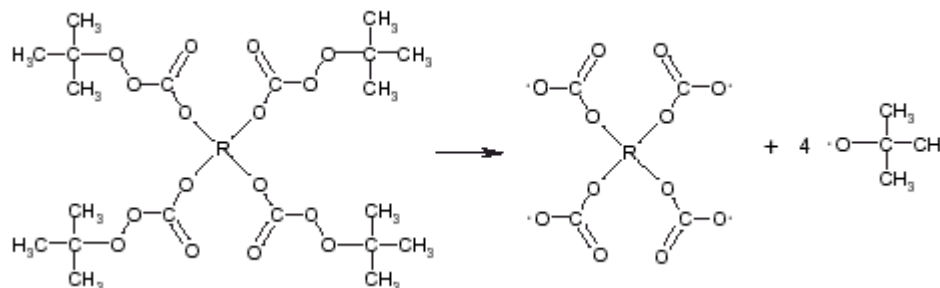


Figura 3.5: Decomposição do iniciador tetrafuncional JWEB50.

Para se analisar a ação de um iniciador multifuncional, em seu sentido mais amplo, é importante compará-lo com um iniciador monofuncional.

Neste projeto de pesquisa, o iniciador cíclico Trigonox 301, cujo nome químico em inglês é 3,6,9-Trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxoname, que é pouco estudado mesmo nas polimerizações via radical livre convencionais, será usado na polimerização via radical livre controlada, o que confere a esse trabalho um caráter inédito. Tal iniciador é produzido pela indústria química Akzo Nobel, na qual ele vem sendo utilizado como um agente de melhoramento para o processamento do polipropileno.

Segundo Cerna et al. 2002, a vantagem potencial de se usar iniciadores multifuncionais é que se pode obter polímeros de alta massa molecular e alta taxa de polimerização simultaneamente, através da decomposição seqüencial de seus grupos lábeis (ou grupos de saída), por meio de uma programação adequada do que se refere às condições ótimas de operação do reator ou, no caso de polimerizações realizadas em ampolas como nesse trabalho, dos equipamentos envolvidos nas etapas experimentais a serem seguidas.

Kuchanov et al. (2004) estudaram diferentes iniciadores mono, bi e trifuncionais, com estruturas químicas similares, numa mesma concentração de peróxido. Eles encontraram, curiosamente, taxas de polimerização similares, as quais independiam do iniciador usado. Yoon e Choi (2000) estudaram o uso do iniciador difuncional 2,5 – dimetil – 2,5 – bis (2 – etil peróxido de hexanoíla) hexano (Lupersol 256) na polimerização de estireno. Eles descobriram que ocorre uma alta taxa de polimerização e a formação de polímeros de alta massa molecular média, porém a polidispersidade ficou alta. Villalobos et al. (1991) reportaram vários iniciadores comerciais na polimerização do estireno. Para a síntese do poliestireno iniciada com peróxido de benzoíla (BPO) na concentração de 0,01 mol/L e 90°C, eles concluíram que o tempo do ciclo de polimerização pode ser reduzido de 20-75% pelo uso de iniciadores bifuncionais na mesma ou inferior concentração e temperatura de polimerização adequada.

Peróxidos cíclicos, ainda que monofuncionais, são uma classe de peróxidos que deveriam, teoricamente, formar di-radicais. Entretanto, resultados anômalos ou inesperados vêm sendo encontrados para peróxidos com as fórmulas de I – III (ver estruturas da figura 3.6), os quais decompõem sem iniciar a polimerização do estireno (Cerna et al., 2002).

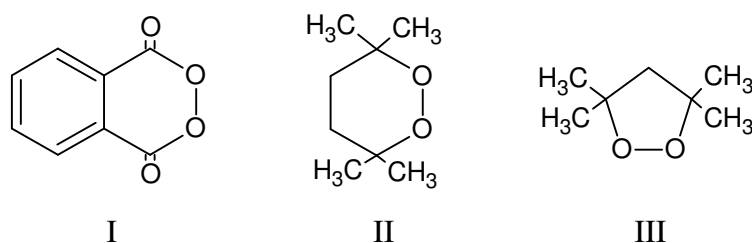


Figura 3.6: Algumas estruturas químicas de iniciadores cíclicos.

A figura 3.7 apresenta a estrutura química do iniciador Trigonox 301, que é cíclico, mas também é trifuncional:

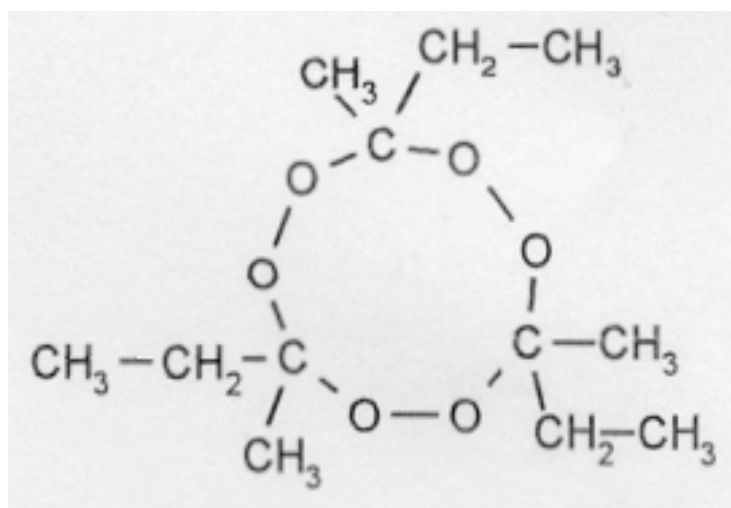


Figura 3.7: Iniciador trifuncional Trigonox 301.

Pode-se perceber claramente que o iniciador trifuncional usado nesse trabalho, o Trigonox 301, apresenta uma certa similaridade estrutural com os compostos da figura 3.6, pelo fato de ser cíclico. Porém, seu comportamento químico, no que se refere à sua capacidade de gerar radicais livres que iniciariam o processo de polimerização, deve ser bem maior, já que por ser trifuncional, espera-se que seis radicais livres venham a se formar, já que ele apresenta três ligações O – O. Analisando os comportamentos anômalos de alguns dos iniciadores com funcionalidade maior que 1, conforme comentado anteriormente, talvez essa geração de seis radicais livres não venha a se confirmar. Caso

esse fato seja verdade, a capacidade de iniciação do processo de crescimento da cadeia polimérica por parte do Trigonox 301 será mais próxima daquela dos iniciadores monofuncionais, do que se espera a princípio. Pelo fato de não se ter os valores das constantes de dissociação de cada uma das ligações oxigênio-oxigênio presentes na estrutura desse iniciador, torna-se impossível uma previsão mais clara do que poderá ocorrer. Nesse sentido, as condições de operação, tais como temperatura do meio, concentração de iniciador e de controlador, etc, tomam uma importância ainda mais relevante.

Nesse ponto, vale a pena fazer menção ao trabalho de Franco (2006), a qual relata um estudo feito sobre dois iniciadores, sendo um monofuncional (Luperox TBEC) e outro difuncional (Luperox 531). Na comparação feita entre eles, após analisar a taxa de conversão, $\overline{Mn}$, $\overline{Mw}$ e polidispersidade nas mais diversas temperaturas e concentrações, a observação final foi que o iniciador difuncional proporciona a obtenção de um produto final de menor polidispersidade sem alterar em muito as outras características do polímero. Apesar dessa conclusão um tanto quanto animadora com relação aos iniciadores de funcionalidade maior que um, faz-se uma discussão acerca da ruptura das duas ligações O – O presente na estrutura do Luperox 531. Para elucidar melhor esse comentário anterior, vale observarmos as estruturas desses dois compostos, as quais estão apresentadas, respectivamente pelas figuras 3.8 e 3.9:

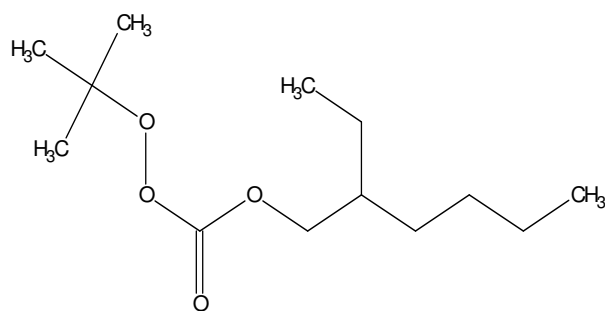


Figura 3.8: Estrutura química do iniciador Luperox TBEC.

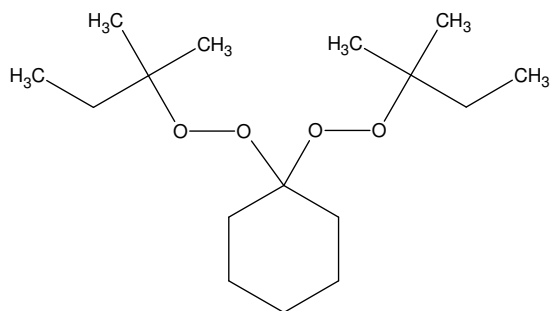


Figura 3.9: Estrutura química do iniciador Luperox 531.

Em Franco et al. (2006) é falado que, segundo Dhib et al. (2000), dificilmente ocorre a formação de dirradicais em iniciadores difuncionais, porque eles são muito instáveis. Portanto, nos casos estudados naquele trabalho, possivelmente a quebra da segunda ligação O – O só tenha ocorrido após a terminação da cadeia em crescimento com peróxido não decomposto. Se por um lado provavelmente houve uma maior geração de radicais iniciais quando o iniciador difuncional foi usado, o que acarretaria uma redução da massa molecular, por outro lado o radical em crescimento que apresenta o peróxido não decomposto certamente apresenta uma cadeia mais longa (crescimento em ambos os lados da cadeia), o que acarretaria num aumento na mesma. Estes dois efeitos combinados levam a um valor de massa molecular para o polímero gerado com iniciador difuncional praticamente igual àquela gerada quando se utiliza iniciador monofuncional. Essa instabilidade grande que se verificou nesses dirradicais gerados do iniciador difuncional muito provavelmente também ocorre no iniciador Trigonox 301. Sendo assim, é possível que exista um comportamento próximo em termos de conversão, quando comparado ao de iniciadores monofuncionais. Acredita-se que não haja, por questões de estabilidade química estrutural a ruptura das três ligações O – O, mas só de uma ou, no máximo duas. Pode ser também, que uma espécie com seis radicais livres até venha a se formar, mas rapidamente se recombine, tendo esse composto intermediário um tempo de vida extremamente curto. Segundo Cerna et al. (2002), a forma como ocorre a ruptura dos grupos peróxidos do iniciador Trigonox 301 depende grandemente da temperatura que está sendo usada.

As características físico – químicas do iniciador Trigonox 301 estão na seguinte tabela (fornecidas pelo Software ChemSketch):

Tabela 3.1: Dados físico – químicos do Trigonox 301.

Parâmetro	Valor
Fórmula Molecular	$C_{12}H_{24}O_6$
Massa Molecular	264,31536 Da
Composição Mássica	C(54,53%) H(9,15%) O(36,32%)
Refratividade Molar	$65,28 \pm 0,3 \text{ cm}^3$
Volume Molar	$273,9 \pm 3,0 \text{ cm}^3$
Índice de Refração	$1,392 \pm 0,020$
Tensão Superficial	$31,9 \pm 3,0 \text{ dyne/cm}$
Densidade	$0,964 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$
Polarizabilidade	$25,88 \pm 0,5 \times 10^{24} \text{ cm}^3$
Massa Monoisotrópica	264,157288 Da
Massa Nominal	264 Da
Massa Média	364,3154 Da

Na parte de simulação computacional, o trabalho de O’Driscoll, et. al. (1985) tem importância significativa ao tratar da previsão de pesos moleculares em processos de polimerização via radical livre. Eles concluíram que é possível descrever o peso molecular do polímero formado, naqueles casos onde ocorrem também reações de desproporcionamento, usando-se somente um famoso modelo matemático que se chama distribuição de Schulz-Flory, porém é preciso ajustar os parâmetros para o nível dois, quando ocorrem reações desse tipo.

Scorah, et. al. (2007) que estudaram a cinética dos iniciadores multifuncionais, tomaram como base o iniciador tetrafuncional JWEB50. Em comparação ao monofuncional Luperox TBEC, eles encontraram que a razão entre as concentrações de [JWEB50] e [TBEC] deve ser aproximadamente 2. Sabe-se, da teoria de polimerização, que a razão é proporcional à raiz quadrada da concentração do iniciador. Este resultado sugere que, para alcançarmos a mesma taxa de reação usando o monofuncional e o multifuncional, seria

preciso uma concentração quatro vezes maior do iniciador monofuncional, no meio reacional. Tal resultado foi mostrado no trabalho de Scoria et al. (2007).

Capítulo 4

Parte Experimental

Neste capítulo serão apresentados os reagentes e equipamentos utilizados para o desenvolvimento desse trabalho científico.

4.1) Equipamentos e Reagentes

4.1.1) Reagentes

- Estireno – $C_6H_5CHCH_2$;
- 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil/controlador TEMPO - ACROS ORGANICS (98%);
- Hidróxido de Sódio - NaOH – ECIBRA (P.A.);
- Cloreto de Cálcio - $CaCl_2$ – ECIBRA (P.A.);
- Cloreto de Metileno – CH_2Cl_2 – ECIBRA (P.A.);
- Etanol – CH_3CH_2OH – ECIBRA (99,5%);
- Acetona – $(CH_3)_2CO$ – ECIBRA (P.A.);
- Tetrahidrofurano/THF HPLC – TEDIA BRASIL;
- Trigonox 301 – Iniciador trifuncional doado pela Akzo Nobel;

4.1.2) Materiais

- Evaporador rotativo vertical FISATOM;
- Banho de refrigeração TECNAL TE-184;
- Bomba de vácuo EDWARDS RV3;
- Bomba de vácuo TECNAL;

- Balança analítica TECNAL 210A (0,0001g);
- Banho de óleo aquecido com agitação CINTEC CT-268H;
- Secadora (ou estufa) a vácuo TECNAL TE-395;
- Deiozinador e Destilador de água PERMUTION;
- Cromatógrafo de permeação em gel, cujo triplo detector (índice de refração, viscosimétrico e espalhamento de luz) foi obtido através de um projeto multi-usuário Fapesp (processo 04/08621-5);

4.2) Procedimento Experimental

4.2.1) Síntese do Polímero

Foi feita inicialmente a síntese, em ampolas, do poliestireno, utilizando-se o controlador TEMPO e o iniciador trifuncional Trigonox 301 (3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxoname), obtido da empresa Akzo Nobel, varrendo todo o espectro de conversão. O polímero foi caracterizado, através da análise de suas massas moleculares em GPC (“Gel Permeation Chromatography”). As etapas do procedimento experimental serão apresentadas detalhadamente a seguir:

Purificação do monômero

O monômero foi purificado de qualquer inibidor adicionado pelo fabricante (para garantir transporte e estocagem seguros). Uma solução 10% de NaOH em água deionizada foi preparada e estocada em frasco volumétrico.

Adicionou-se 250 ml de monômero num funil de separação juntamente com aproximadamente 25 ml de solução de NaOH. Agitou-se o balão e fez-se a separação de fases, seguida da lavagem com água deionizada. Após a lavagem, o monômero foi colocado em um erlenmeyer com cloreto de cálcio peletizado, que age como agente secante.

A próxima etapa foi a destilação do monômero, que foi feita em evaporador rotativo vertical, equipado com bomba a vácuo e banho aquecido.

Polimerização

Quantidades desejadas de monômero (estireno), iniciador (Trigonox 301) e controlador (TEMPO) foram pesadas em balança analítica e adicionadas em um frasco.

Adicionou-se quantidades da solução monômero-iniciador-controlador em ampolas, que são conectadas em um painel suporte, a fim de mantê-las dentro de um recipiente com nitrogênio líquido e permitir sistema de exaustão usando bomba a vácuo.

Após congelamento da solução, ligou-se o vácuo para a remoção de oxigênio, que age como inibidor. As válvulas foram então fechadas e descongelou-se a solução através da retirada das ampolas do nitrogênio e submersão em um becker com etanol. Repetiu-se este ciclo por pelo menos 3 vezes. Cada ampola foi então selada usando-se uma tocha com fogo.

As ampolas foram colocadas em um banho de óleo aquecido com circulação do fluido a uma determinada temperatura, onde ocorrerão as reações de polimerização. As ampolas foram retiradas em diversos intervalos de tempo pré-estabelecidos, sendo colocadas em banhos de gelo e em seguida, nitrogênio líquido para parar a reação. Após pesagem, a mistura foi retirada das ampolas e a conversão pode ser calculada por gravimetria.

A mistura polímero/monômero foi dissolvida usando-se cloreto de metileno e depois precipitada com etanol. Após evaporação de todo solvente dentro da capela com circulação forçada, secou-se as amostras em secadora a vácuo para total remoção de monômero e solvente. As amostras foram transferidas para vials (pequenos tubos de vidros) para posterior análise.

4.2.2 – Caracterização do Polímero

Em vials, dissolvou-se as amostras de polímeros em THF (tetrahidrofurano), que foi previamente filtrado em filtros $0,02\ \mu m$, numa concentração típica de 0,001g de polímero em 2 mL de solvente. Uma vez dissolvidas, as soluções poliméricas foram filtradas com filtros de $0,45\ \mu m$ e seringas.

Utilizou-se para a caracterização do polímero um Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC). O solvente THF usado no GPC deve ser preparado, através de filtragem em filtros com membranas e em seguida através do uso de aparelho de ultra-som.

4.2.3 - Cálculo das massas de iniciador e controlador

Os cálculos das massas de iniciador e controlador são iguais, portanto, será mostrado somente o cálculo para encontrar a massa de iniciador. A partir da concentração inicial de iniciador em mol/L encontrou-se a concentração de iniciador em g/L da seguinte forma (amostras preparadas para um volume de 25mL):

$$[I] \text{ (g/L)} = [I] \text{ em mol/L} \times MW_{in}$$

onde:

$[I]$ = concentração do iniciador;

MW_{in} = massa molecular do iniciador;

Depois de ter encontrado a concentração de iniciador em g/L, calculou-se a massa de iniciador (em gramas) a partir do volume de monômero usado, como:

$$\text{Massa de iniciador} = [I] \text{ em g/L} \times 25\text{mL} \times 1\text{L/mL}$$

4.2.4 – Cálculo da conversão por gravimetria

Como já mencionado acima, após as ampolas serem retiradas do banho (no qual ocorre a polimerização), foram colocadas no nitrogênio líquido para parar a reação, foram secas e depois pesadas (ampola + mistura de polímero/monômero não reagido). Este valor do peso da ampola + mistura considera-se P_1 . Estas ampolas foram então cortadas, a fim de dissolver a mistura num frasco, portanto, este frasco também teve que ser pesado antes de se adicionar a mistura.

O valor do peso do frasco vazio considera-se P_2 . Depois de cortada a ampola, estes pedaços de ampola foram pesados. Considera-se o valor da massa dos pedaços de ampola como sendo P_3 . Depois de dissolvida a mistura polímero/monômero com cloreto de metileno, usou-se etanol para a precipitação do polímero. Após a evaporação de todo o solvente, os frascos (com polímero) foram colocados em secadoras a vácuo para total remoção do solvente e monômero. Estes frascos contendo o polímero foram pesados de tempos em tempos até atingir uma estabilidade em suas massas (o que significa que todo o solvente e monômero foram evaporados), portanto considerou-se que o peso do frasco + polímero depois de estabilizado é P_4 .

A massa de polímero formado $[P]$ é obtida pela diferença entre P_4 e P_2 , portanto:

$$[P] = P_4 - P_2 \quad (4.1)$$

A massa da mistura inicial (monômero, iniciador e controlador) $[M_0]$ antes de iniciar a polimerização é obtida pela diferença entre P_1 (lembrando que a massa se conserva) e P_3 , portanto:

$$[M_0] = P_1 - P_3 \quad (4.2)$$

Para o cálculo da conversão (X) por gravimetria utiliza-se a seguinte fórmula:

$$X = [P] / [M_0] \quad (4.3)$$

A equação 4.3 equivale à equação tradicional da conversão (tendo em vista as considerações feitas), dada por:

$$X = 1 - M_n / M_0 \quad (4.4)$$

onde, M_n é a massa do polímero não reagido e M_0 é a do monômero inicial.

4.2.5 - Análise das massas moleculares médias e distribuições

As amostras de polímeros obtidas foram caracterizadas através de suas massas moleculares e de suas distribuições via Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). O equipamento utilizado é composto por:

- Bomba de vácuo WATERS 510;
- Degaseificador VISCOTEK VE7510;
- Injetor RHEODYNE 7725i;
- Triplo Detector VISCOTEK TODA 302, com refractômetro, viscosímetro e espalhamento luz (light scattering);
- 3 colunas + 1 pré-coluna de 300 x 7,5 mm (comprimento x diâmetro interno), 10 μ m (tamanho de partícula) e tamanho de poros (10^6 , 10^4 e 10^3 Å), cada uma das colunas respectivamente;

Para este tipo de detectores não foi necessário fazer a curva de calibração. A calibração foi feita com um padrão de poliestireno 70,6 k, da POLYMERLABS. Os dados foram tratados através do software OmniSEC versão 4.1.0.224 VISCOTEK. Em vials, dissolveu-se as amostras de polímeros em THF (tetrahidrofurano), que foi previamente filtrado em filtros 0,45 μ m, numa concentração de 0,012g de polímero em 3 mL de solvente (4mg/ml).

Uma vez dissolvidas, as soluções poliméricas foram filtradas com filtros de 0,45 μ m em seringas de 1ml. O solvente THF usado no GPC foi preparado, através de filtragem em filtros com membranas e em seguida através do uso de aparelho de ultra-som.

A condição de operação foi: taxa de bombeamento de 1ml/min e temperatura de 40°C (recomendada quando utilizado o solvente THF) e volume de injeção de 200 μ L. Conceitos sobre a técnica de GPC encontra-se no anexo 2.

4.2.6 – Características físico-químicas do iniciador e do controlador usados nesta dissertação

A tabela 4.1 mostra as principais características do iniciador trifuncional Trigonox 301 e do controlador TEMPO:

Tabela 4.1: Características do TEMPO e do Trigonox 301.

Iniciador/Controlador	Grupo Funcional	Massa Molar (g/mol)
Trigonox 301: 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl- 1,4,7-triperoxonane	Peróxido	264,3
TEMPO: 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil	Nitróxido	156,25

Capítulo 5

Resultados Experimentais e Discussões

5.1) Introdução

O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos pela polimerização via radical livre controlada através do processo NMRP, usando o iniciador trifuncional cíclico Trigonox 301. Será feita uma análise, observando-se o efeito da razão molar $[\text{TEMPO}]/[\text{TRIGONOX}]$, da temperatura e da concentração de iniciador na taxa de reação e massas moleculares, buscando compreender o efeito desse tipo de iniciador no processo NMRP.

A definição da razão ideal entre controlador e iniciador é de suma importância nos processos controlados. Isso pode ser facilmente entendido, pois caso uma quantidade excessiva de controlador TEMPO seja adicionada ao meio reacional, provavelmente a taxa final de polimerização obtida será mínima ou então o polímero nem mesmo irá se formar. Um excesso de controlador significa que as cadeias poliméricas antes em crescimento, atingiram um estado de dormência, pela interação química entre elas e o controlador. Porém, logo que este último deixa a molécula de polímero para que ela volte a crescer, essa molécula encontra quase que instantaneamente, uma outra molécula do controlador TEMPO, voltando ao seu estado de dormência.

Por outro lado, caso a quantidade molar de controlador adicionada ao meio reacional seja muito diminuta, haverá uma polimerização que se aproximará tanto da convencional (aquela que não usa controlador), quanto mais diminuta for a concentração do controlador. Nestes casos, após secagem do polímero obtido, a análise em GPC nos revela polidispersidades elevadas.

Possivelmente, uma reação de polimerização com uma razão $[\text{controlador}]/[\text{iniciador}]$ muito baixa propiciará o crescimento desigual das cadeias poliméricas e essa desigualdade provavelmente será até mesmo maior que nos casos onde

nenhum controlador foi adicionado. Isso porque as cadeias que forem adormecidas pelo TEMPO ficarão, durante esse período de dormência, impedidas de se propagarem, enquanto as outras crescerão livremente. No final do processo como um todo, teremos cadeias pequenas e cadeias grandes, em decorrência desse fato.

Quando se analisa a razão [controlador]/[iniciador], deve-se ter sempre em mente que o fator tempo está intimamente relacionado a ela.

A temperatura também é um fator que interfere em cada uma das substâncias presentes no meio reacional, isoladamente. Por exemplo, se formos pensar no Trigonox 301, ou seja, no iniciador, nos deparamos com um composto cíclico de estrutura química considerada relativamente complexa. A ação do calor sob uma estrutura desse tipo pode provocar ruptura homolítica de suas ligações O - O mais facilmente, gerando um montante de elétrons desemparelhados muito alto.

Cerna et al. (2002) propõem dois mecanismos diferentes para a dissociação do iniciador Trigonox 301 em função da temperatura. Para uma temperatura maior que 130°C todos os grupos peróxidos são decompostos simultaneamente, ao passo que para uma temperatura menor que este valor, os peróxidos são decompostos de forma alternada.

A concentração de iniciador também é um parâmetro importante a ser analisado, pois interfere não somente na velocidade de reação (uma concentração maior de iniciador gera mais radicais livres e conseqüentemente maior taxa de propagação) como também na massa molecular (uma maior quantidade de cadeias iniciadas faz com que a massa molecular seja menor, pois mais cadeias em crescimento estarão competindo pelo monômero).

Em função do exposto acima, serão analisados os efeitos da razão controlador e iniciador, temperatura e concentração de iniciador na polimerização NMRP do estireno.

5.2) Condições operacionais estudadas

Inicialmente, foram realizadas duas corridas de polimerização via radical livre controlada (processo NMRP) a 130°C, variando-se a razão [controlador]/[iniciador], a fim de encontrar a razão [TEMPO]/[Trigonox] ideal. O primeiro parâmetro a ser definido numa polimerização controlada com iniciadores com funcionalidade maior que um é a razão entre

o controlador e o iniciador. Apesar do iniciador trifuncional poder gerar até seis (no máximo) radicais que possam iniciar o crescimento da cadeia polimérica, não se sabe ao certo, em média, quantos radicais ficam ativos durante a polimerização para cada molécula de iniciador alimentada ao sistema.

Para iniciadores monofuncionais, geralmente utiliza-se uma razão [controlador]/[iniciador] próxima de um, portanto numa primeira tentativa utilizou-se razão igual a 5:1, assumindo uma dissociação total dos grupos peróxidos do iniciador e uma eficiência do mesmo próxima de 100%. Como será detalhado mais adiante, com esta razão de 5:1 obteve-se uma conversão muito baixa, indicando que nem todos os grupos peróxidos se decompuseram e que existia um excesso de controlador. Numa segunda tentativa, usou-se uma razão de 3:1 e 4:1.

Procurou-se manter sempre a mesma temperatura e tempos de reação, para que uma comparação consistente pudesse ser realizada. Não há dados na literatura para serem usados como parâmetros de comparação, pois o processo NMRP é uma técnica de polimerização bastante nova e testada majoritariamente com iniciadores monofuncionais.

O próximo passo consistiu em se analisar o efeito da temperatura. Para isso, foram utilizadas duas temperaturas: 125 e 135°C, nas mesmas razões anteriores. As amostras obtidas por meio dessas corridas foram analisadas em GPC e, dessa forma, obteve-se distribuições de massas moleculares, além da polidispersidade.

Para estudar o efeito da concentração de iniciador foram utilizadas duas concentrações diferentes: 0,0029 mol/L e 0,0058 mol/L, mantendo-se a mesma razão entre controlador e iniciador. Portanto, o planejamento de experimentos usado considera três fatores (razão controlador/iniciador, temperatura e concentração de iniciador) e dois níveis (alto e baixo).

5.3) Efeito da razão entre a [controlador]/[iniciador]

Para esta análise utilizou-se 0,0029 mol/L como concentração de iniciador e foram escolhidas três razões [controlador]/[iniciador] (5:1, 3:1 e 4:1).

A figura 5.1 mostra a comparação dos perfis de conversão obtidos para as três razões controlador/iniciador à temperatura de 125°C.

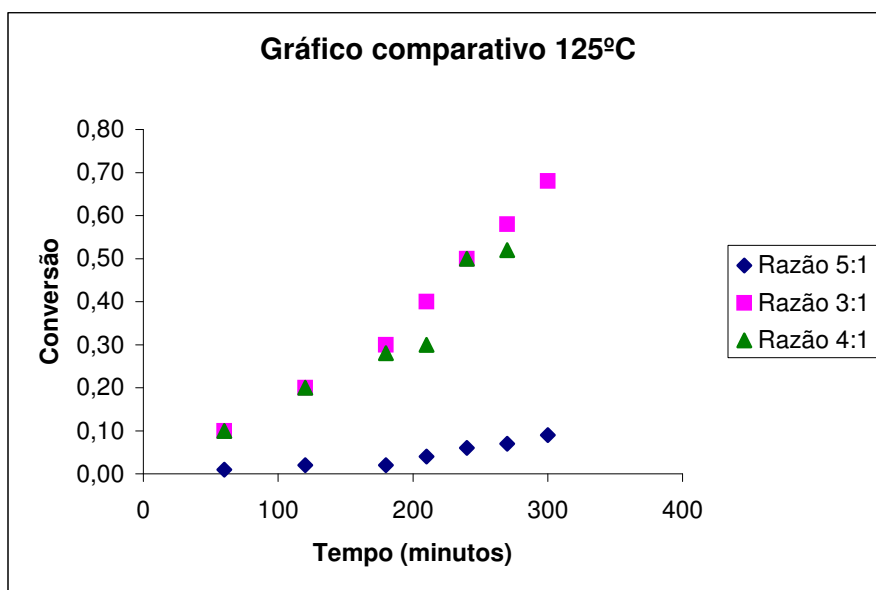


Figura 5.1: Gráfico comparativo da conversão à 125°C. Repare que o eixo das ordenadas apresenta-se em escala fracionária, ou seja, multiplicando cada um de seus valores por 100, temos o mesmo em porcentagem.

Observa-se que houve uma baixa conversão em altos tempos de reação, quando se aplica uma razão [controlador]/[iniciador] igual a 5.

Acredita-se que na razão 5:1 exista excesso de controlador, uma vez que não deve ter tido a quebra de todos os grupos peróxidos do iniciador trifuncional.

O excesso de controlador TEMPO no meio faz com que as cadeias em crescimento passem um tempo muito grande em repouso, ou seja, impedidas de continuarem se propagando.

A interação química entre controlador e monômero é tão efetiva quanto nas razões menores. Porém, como a concentração do controlador na amostra é muito alta, assim que uma molécula de TEMPO se desacopla da cadeia polimérica agora estática, esta por sua vez já encontra outra molécula do controlador, ficando impedida de se propagar novamente. A alta concentração de TEMPO no meio reacional fez com que a coloração do mesmo se tornasse demasiadamente amarelada, o que a experiência vivida nesse laboratório de pesquisa já informava, de antemão, que a conversão seria, muito provavelmente, baixa e realmente foi.

Neste ponto vale ressaltar, que as três ligações O-O não se rompem ou clivam com a mesma facilidade. Acredita-se que a primeira ruptura seja a mais favorecida em termos cinéticos, ou seja, ocorre mais velozmente. A segunda ocorre numa velocidade menor e a terceira menor ainda. Esse fato se faz pela própria estrutura química da molécula, que torna mais dificultosa, até por motivos estéricos, a ruptura das duas últimas ligações.

Pela figura 5.1 acima, percebe-se que a razão 3:1 propiciou a obtenção de uma quantidade maior de polímero.

Com a diminuição da concentração do controlador TEMPO no meio de reação, já era previsto previamente que, no mesmo tempo de reação, a conversão deveria ser maior e realmente foi. Observa-se que existe um aumento muito grande na velocidade da reação quando se passa da razão 5:1 para 4:1, entretanto, a velocidade de reação se altera muito pouco quando a razão passa de 4:1 para 3:1.

O efeito da razão [controlador]/[iniciador] foi também analisado para a temperatura 135°C, conforme mostra a figura 5.2. O mesmo comportamento é observado à 135°C, onde há um aumento da velocidade de reação muito acentuado quando a razão [controlador]/[iniciador] passa de 5:1 para 4:1. Pouca diferença se observa entre as razões 4:1 e 3:1.

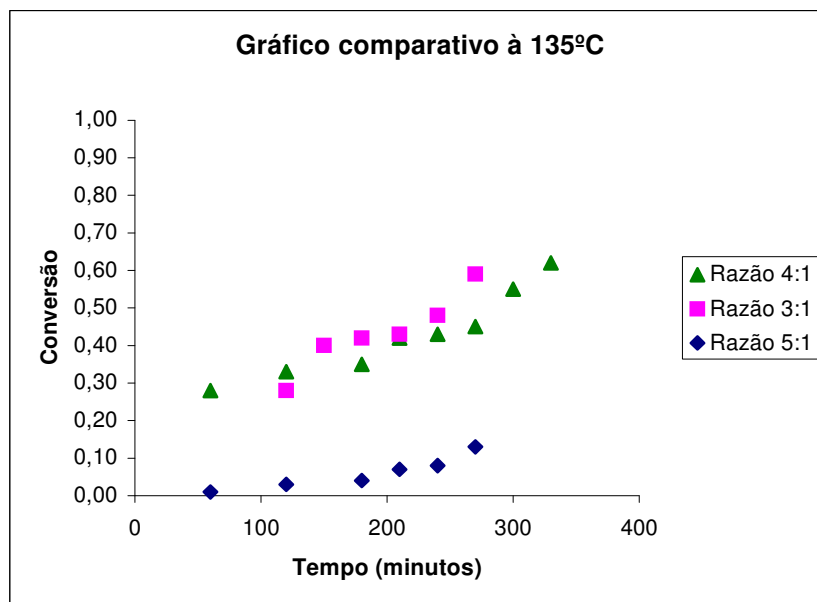


Figura 5.2: Gráfico comparativo da conversão à 135°C. Repare que o eixo das ordenadas apresenta-se em escala fracionária, ou seja, multiplicando cada um de seus valores por 100, temos o mesmo em porcentagem.

As análises de massas moleculares foram feitas somente para as razões 3:1 e 4:1, pois a razão 5:1 não gerou material suficiente para medições no GPC. A figura 5.3 mostra perfis de massa molecular média numérica para uma temperatura de 125°C utilizando-se as razões 3:1 e 4:1.

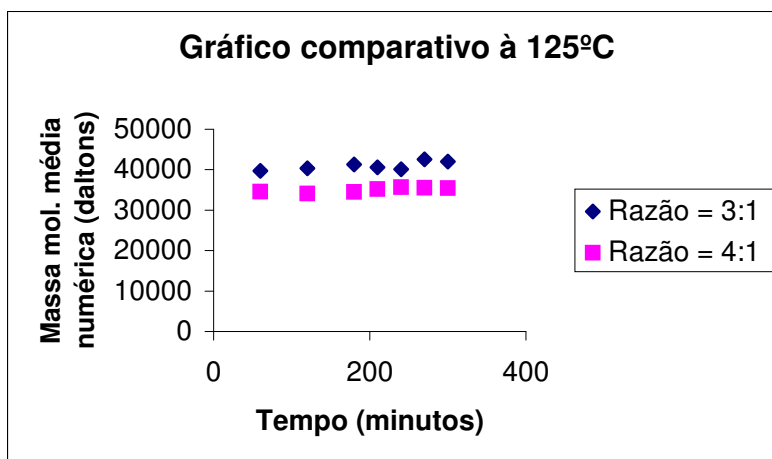


Figura 5.3: Efeito da razão [controlador]/[iniciador] nos perfis de massa molecular média numérica ($\bar{M}_n$), considerando $T = 125^\circ\text{C}$ e $[I] = 0,0029 \text{ mol/L}$.

A figura 5.4 mostra o efeito da razão [controlador]/[iniciador] no perfil da massa molecular média numérica para $T = 135^\circ\text{C}$ e $[I] = 0,0029 \text{ mol/L}$.

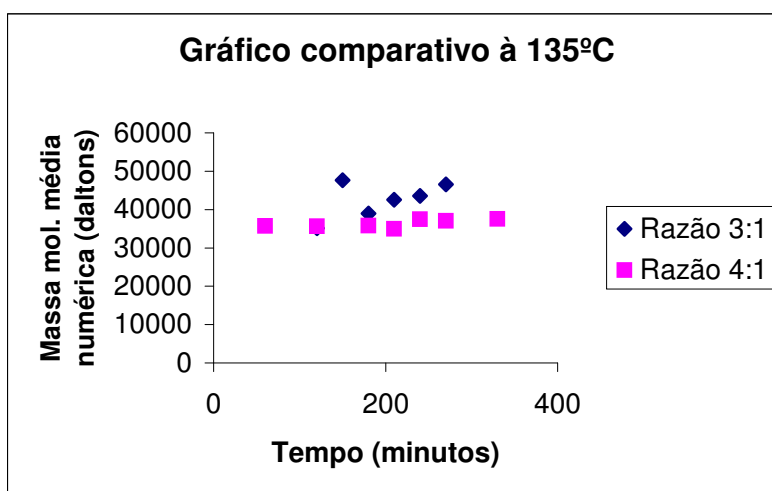


Figura 5.4: Efeito da razão [controlador]/[iniciador] nos perfis de massa molecular média numérica ($\bar{M}_n$), considerando $T = 135^\circ\text{C}$ e $[I] = 0,0029 \text{ mol/L}$.

O efeito da razão [controlador]/[iniciador] nos perfis de massa molecular média mássica também foi analisado para as duas temperaturas 125°C e 135°C, como mostra as figuras 5.5 e 5.6, respectivamente:

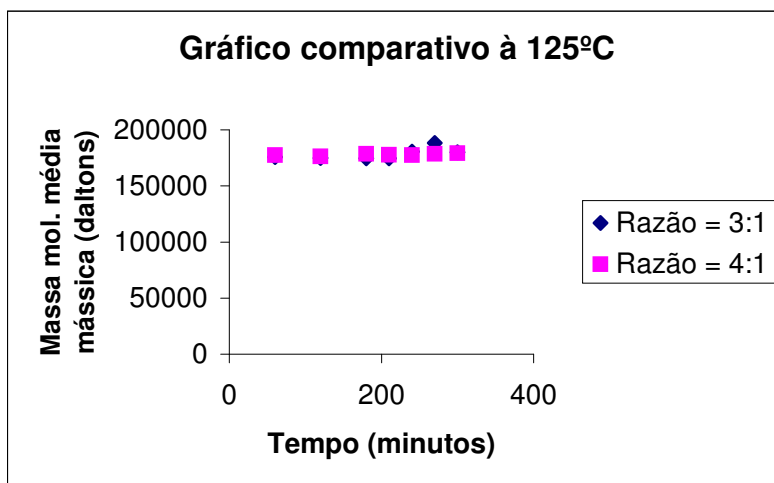


Figura 5.5: Efeito da razão molar [controlador]/[iniciador] nos perfis da massa molecular média mássica ou ponderal ($\bar{M}_w$) para $T = 125^\circ\text{C}$ e $[I] = 0,0029 \text{ mol/L}$.

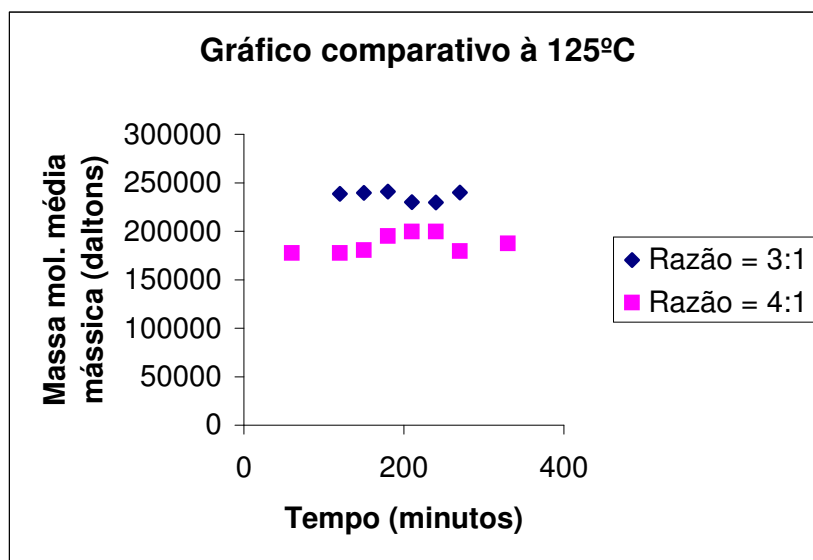


Figura 5.6: Efeito da razão [controlador]/[iniciador] nos perfis da massa molecular média mássica ou ponderal ($\bar{M}_w$) para $T = 135^\circ\text{C}$ e $[I] = 0,0029 \text{ mol/L}$.

O efeito da razão de [controlador]/[iniciador] nos perfis de polidispersidade para as $T = 125^{\circ}\text{C}$ e 135°C é apresentado nas figuras 5.7 e 5.8, respectivamente:

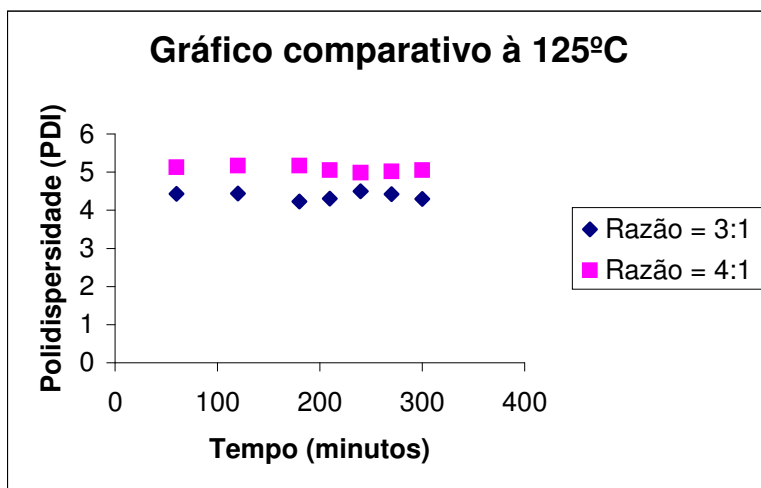


Figura 5.7: Efeito da razão [controlador]/[iniciador] nos perfis de PDI para $T = 125^{\circ}\text{C}$ e $[I] = 0,0029 \text{ mol/L}$.

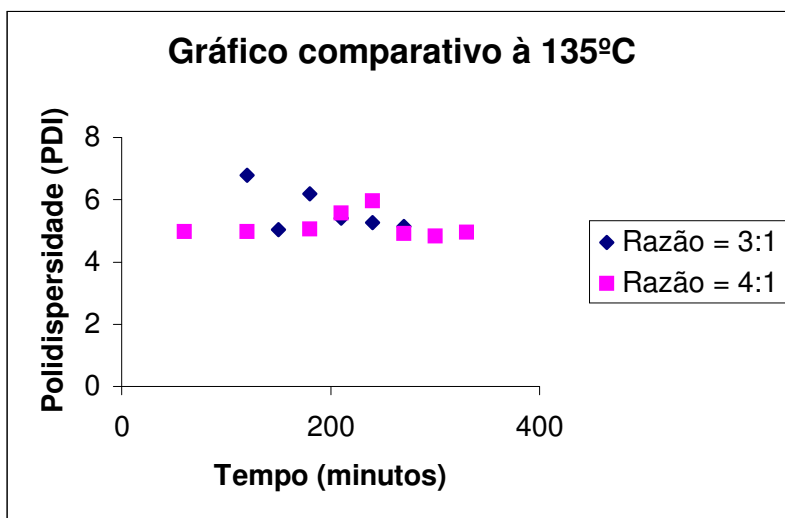


Figura 5.8: Efeito da razão [controlador]/[iniciador] nos perfis de PDI para $T = 135^{\circ}\text{C}$ e $[I] = 0,0029 \text{ mol/L}$.

Nota-se claramente que o produto final obtido não pode ser considerado, em hipótese alguma, como sendo controlado. Para tanto, seria necessário uma polidispersidade

inferior à 1,5. Discussões com maiores detalhes sobre possíveis causas desse fato estão mais adiante nesse trabalho.

Para melhor visualizar o efeito da temperatura no processo NMRP com o iniciador cíclico trifuncional, dedica-se a próxima seção à análise paramétrica desta variável.

5.4) Efeito da temperatura

Depois de realizadas as corridas experimentais apresentadas anteriormente, iniciou-se novamente o mesmo ciclo de investigação experimental, mantendo-se todas as demais condições e alterando somente a temperatura de polimerização, a qual passou de 125 para 135°C. Não se aumentou mais a temperatura em função de existir uma faixa de temperatura ótima para a dissociação do iniciador, conforme Cerna et al. (2001).

Os perfis de conversão, tendo a temperatura como parâmetro e considerando razão [controlador]/[iniciador] igual à 5:1, são apresentados na figura 5.09:

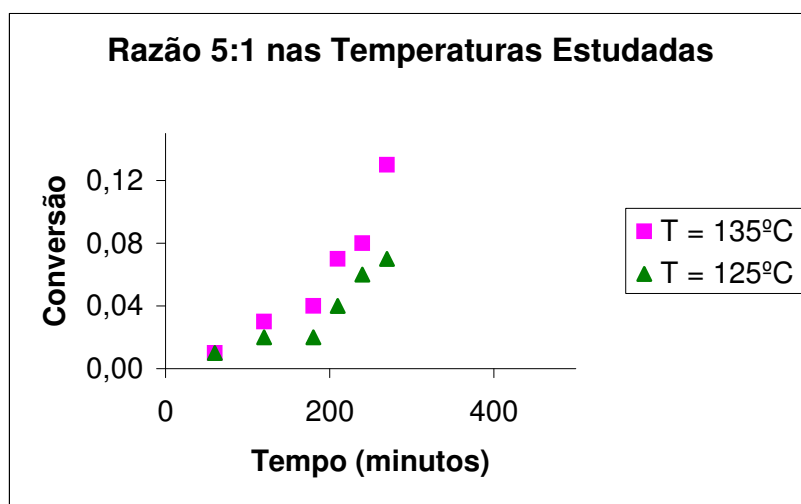


Figura 5.9: Gráfico comparativo entre as temperaturas (razão 5:1). Repare que o eixo das ordenadas apresenta-se em escala fracionária, ou seja, multiplicando cada um de seus valores por 100, temos o mesmo em porcentagem.

Os perfis de conversão para as outras duas razões [controlador]/[iniciador] (3:1 e 4:1) são apresentadas nas figuras 5.10 e 5.11, respectivamente:

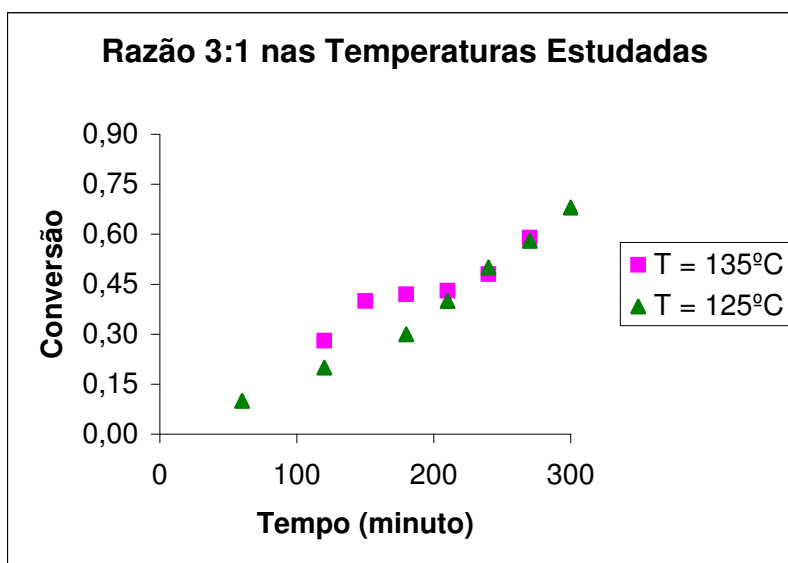


Figura 5.10: Gráfico comparativo entre as temperaturas (razão 3:1). Repare que o eixo das ordenadas apresenta-se em escala fracionária, ou seja, multiplicando cada um de seus valores por 100, temos o mesmo em porcentagem.

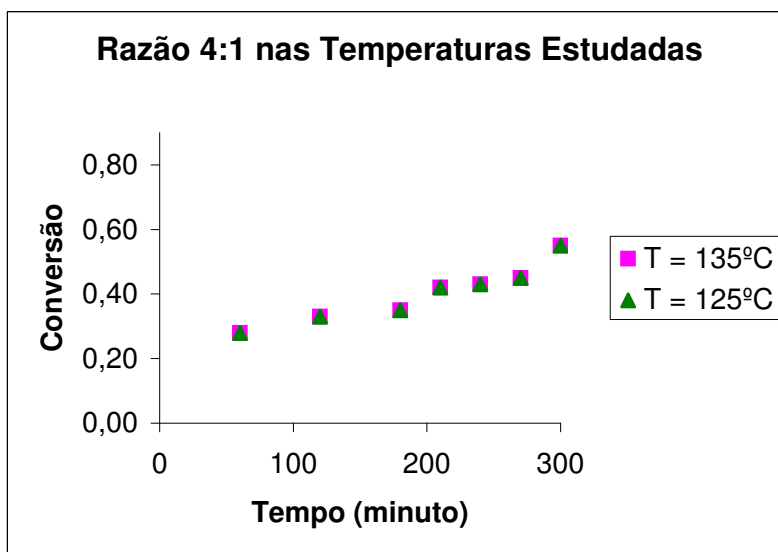


Figura 5.11: Gráfico comparativo entre as temperaturas (razão 4:1). Repare que o eixo das ordenadas apresenta-se em escala fracionária, ou seja, multiplicando cada um de seus valores por 100, temos o mesmo em porcentagem.

Como se pode perceber a conversão para as razões 3:1 e 4:1 são próximas e renderam um resultado satisfatório, algo em torno de 60%. Já para a razão 5:1, por questões já comentadas com maiores detalhes anteriormente, temos um rendimento muito pequeno pelo excesso de controlador no meio reacional.

As figuras 5.9, 5.10 e 5.11, confirmam que a temperatura não tem sido capaz de promover um aumento plausível na conversão quando se usa uma concentração de controlador muito alta, como no caso da razão 5:1. Nas demais razões, esse parâmetro também não tem conseguido provocar distanciamentos sensíveis e relevantes entre as curvas tracejadas respectivas a cada uma das temperaturas analisadas. Disso tudo, pode-se dizer que o fornecimento de energia tem sido satisfatório ou, pelo menos, suficiente, ao meio reacional.

As figuras 5.12 e 5.13 mostram as polidispersidades obtidas para as três razões nas duas diferentes temperaturas:

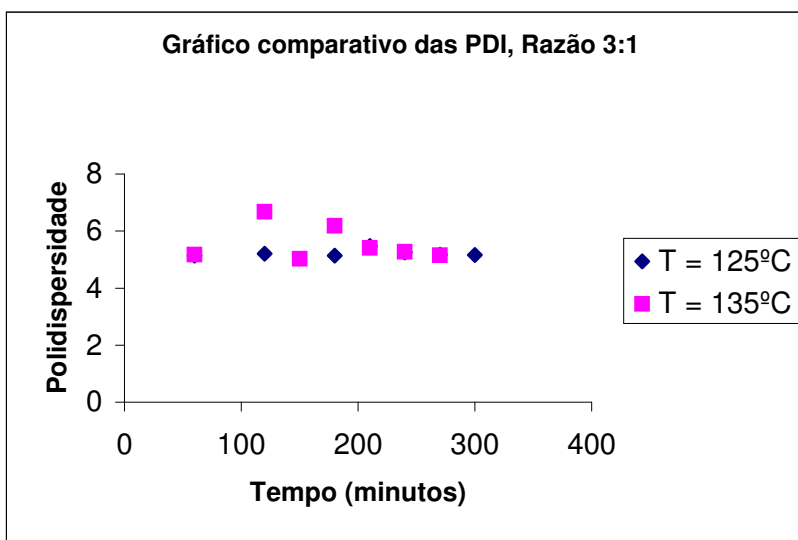


Figura 5.12: Gráfico comparativo entre as temperaturas (razão 3:1 e $[I] = 0,0029$ mol/L).

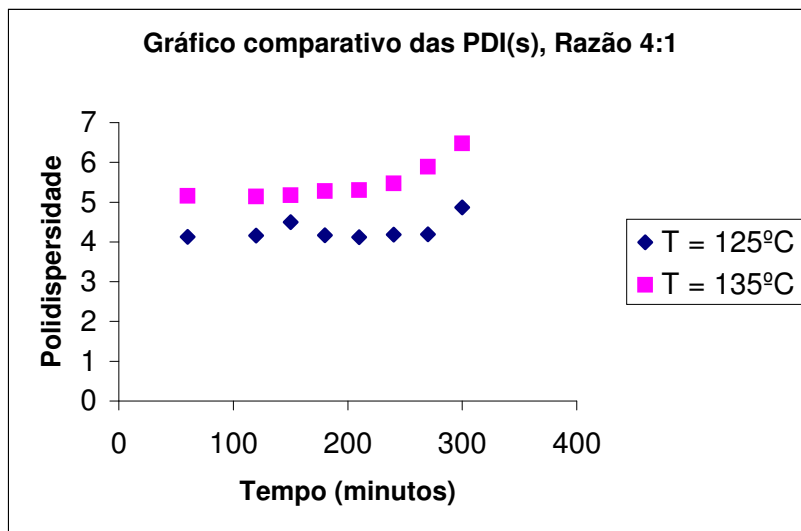


Figura 5.13: Gráfico comparativo entre as temperaturas (razão 4:1 e $[I] = 0,0029$ mol/L).

Nas figuras 5.12 e 5.13, nota-se que realmente o processo está longe das condições necessárias para a que o mesmo seja considerado controlado, pois as polidispersidades estão muito elevadas (maior que 1,5). Esse fato pode ser explicado por uma característica intrínseca do iniciador como será discutido mais adiante.

As figuras 5.14 e 5.15 referem-se aos perfis de massa molecular média numérica:

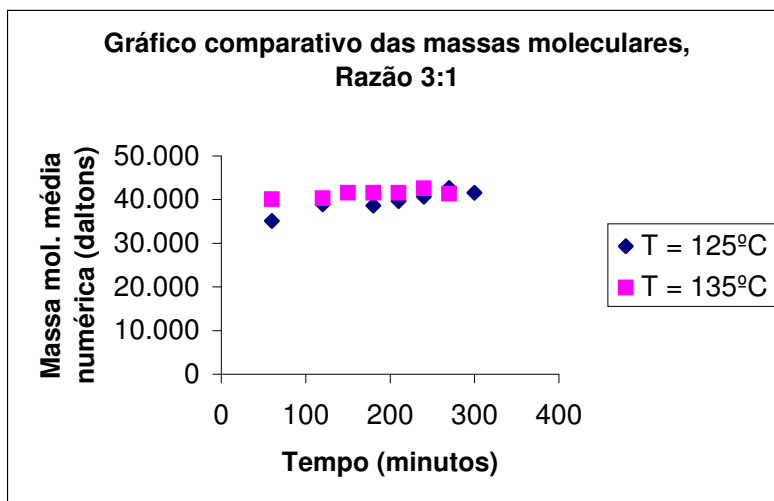


Figura 5.14: Gráfico das massas moleculares médias numéricas ($\overline{M}_n$) à razão 3:1, $[I] = 0,0029$ mol/L, tendo a temperatura como parâmetro.

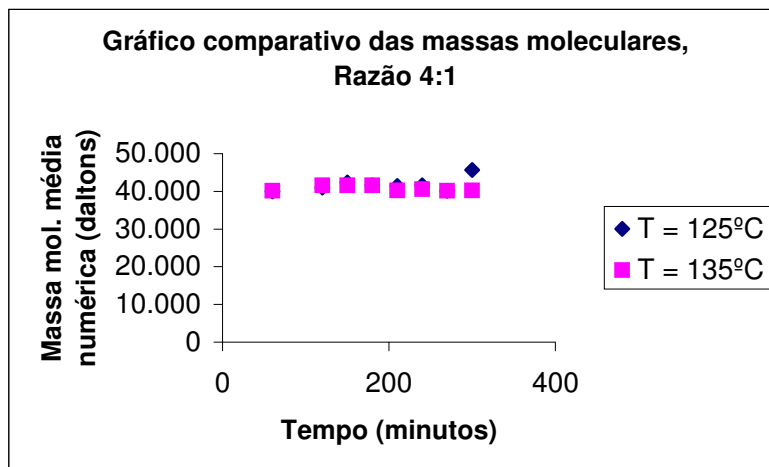


Figura 5.15: Gráfico das massas moleculares médias numéricas ($\overline{M}_n$) à razão 4:1, $[I] = 0,0029 \text{ mol/L}$, tendo a temperatura como parâmetro.

As figuras 5.14 e 5.15 nos mostram claramente a ausência de um comportamento característico de processo controlado, pois não há crescimento linear das $\overline{M}_n$ (s) a partir da origem.

A seguir tem-se as mesmas comparações em relação às massas moleculares médias mássicas:

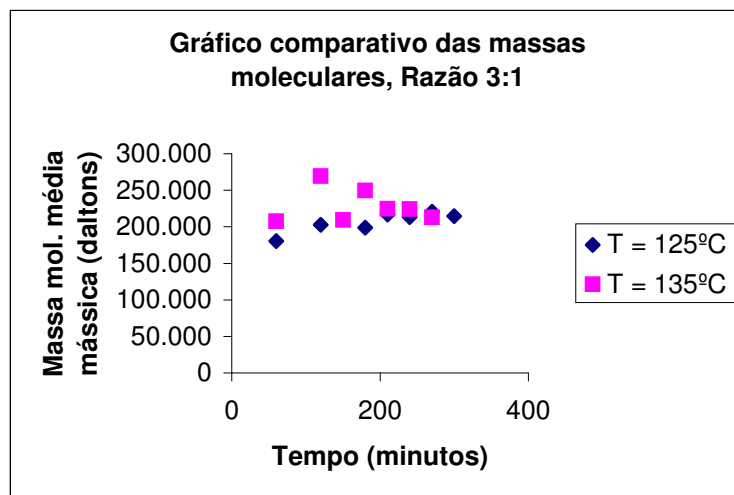


Figura 5.16: Gráfico das massa moleculares médias mássicas ou ponderais ($\overline{M}_w$) à razão 3:1, $[I] = 0,0029 \text{ mol/L}$, tendo a temperatura como parâmetro.

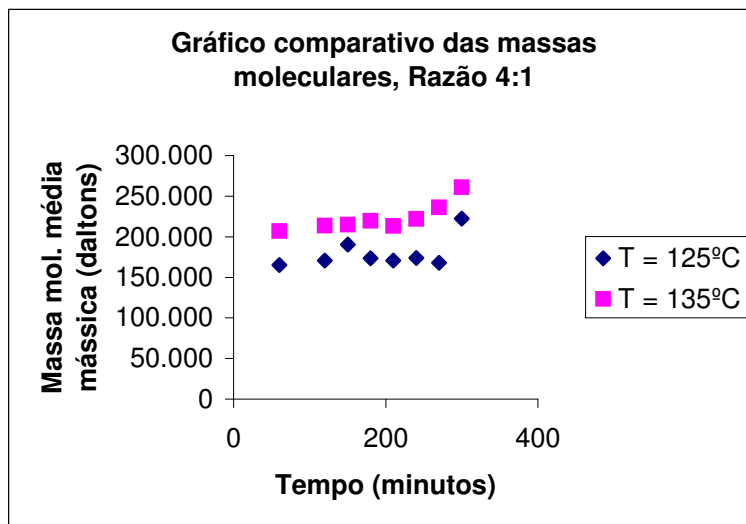


Figura 5.17: Gráfico das massas moleculares médias mássicas ou ponderais ($\overline{M}_w$) à razão 4:1, $[I] = 0,0029$ mol/L, tendo a temperatura como parâmetro.

Comparando-se os perfis de polidispersidade para as razões 3:1 e 4:1 nas duas temperaturas, observa-se uma redução nos valores de PDI quando se diminui a temperatura de operação em 10 °C. Isto nos leva a crer que a geração de radicais iniciais a partir da quebra das ligações do peróxido é muito sensível à temperatura, afetando de forma direta na relação entre o controlador e o iniciador, que é o ponto chave da polimerização controlada.

Um aumento na temperatura geralmente faz com que haja uma maior dissociação do iniciador e conseqüentemente uma redução nas massas moleculares do polímero formado. Aqui se observou um comportamento oposto. Isso talvez ocorra, pois segundo Cerna et al. (2002), existem dois mecanismos diferentes de dissociação do iniciador, em função da temperatura. Portanto, um aumento na temperatura não afeta a velocidade de quebra das ligações peróxidos, mas o mecanismo cinético relacionado a esta quebra. Em um desses mecanismos, a alta temperatura faz com que o iniciador trifuncional seja dissociado completamente, logo no início do processo, liberando todos os seus radicais possíveis, que irão dar início ao processo de polimerização. Nesse caso, tem-se um aumento na velocidade da reação e a obtenção de um polímero de alta massa molecular. Porém, a presença de um agente controlador que exerça a função de capturar as cadeias em crescimento deixando-as dormentes por um certo intervalo de tempo, possa segundo esse mecanismo proposto,

bloquear o crescimento de uma parte delas enquanto as outras se propagam livremente e em uma velocidade muito alta. Essa mistura de cadeias em rápido crescimento, mais aquelas dormentes de baixo comprimento, pode resultar em um descontrole maior do processo em comparação a um outro totalmente desprovido de um agente capturante, como ocorre na polimerização convencional.

A temperatura de 125°C foi a que mais forneceu uma polidispersidade menor, talvez por se distanciar mais daquela apropriada para a dissociação segundo o mecanismo comentado (de rápida dissociação) e se aproximar do outro mecanismo, a fragmentação do iniciador por etapas.

Com relação às massas moleculares pode-se dizer que nenhum deles cresce de forma linear a partir da origem, conforme se caracteriza um processo controlado. Isso ocorreu, talvez, por uma característica intrínseca desse iniciador respectivo, o Trigonox 301, bem como de suas diferentes rotas de decomposição.

Existem trabalhos em literatura que propõem que existam reações laterais nos processos NMRP e sobretudo reações entre o controlador e o iniciador, que fazem com que a quantidade de controlador no meio seja diminuída, fazendo com que polímeros com PDI superior à 1,5 sejam gerados. Nosso grupo de pesquisa conseguiu uma concordância maior entre resultados de simulação e dados experimentais da polimerização controlada com iniciador monofuncional quando foi introduzido um fator de eficiência do controlador (f_c) similar ao fator de eficiência do iniciador (f_i), sendo este último largamente aceito no tema de engenharia de polimerização.

O fator de eficiência do controlador adicionado prevê que nem todo controlador adicionado no sistema reacional esteja disponível para a polimerização controlada, em função de parte dele poder ser consumido através da reação com outras espécies do meio.

Este fato, aliado ao fato dos iniciadores cíclicos serem muito instáveis faz com que se estude o efeito do aumento da concentração de controlador e iniciador no meio, mantendo-se as mesmas razões trabalhadas anteriormente.

Talvez, a concentração de controlador utilizada até agora (que está vinculada à concentração de 0,0029 mol/L de iniciador usado em todas as corridas) seja insuficiente, pois pode haver reações paralelas que consomem o controlador, sobrando pouco dessa

substância para controlar o crescimento das cadeias poliméricas. Dessa forma, na seção 5.5 será feito esse estudo.

5.5) Efeito do aumento na concentração do iniciador e do controlador

Para esta análise, considerou-se a condição onde se tem razão [controlador]/[iniciador] de 4:1 e temperatura de 130°C. A nova concentração de iniciador utilizada foi de 0,0058 mol/L (conseqüentemente a concentração de controlador usada foi de 0,0232 mol/L). Fez-se este experimento em triplicata, para confirmar a veracidade dos resultados obtidos.

A figura 5.18 mostra os perfis de conversão quando se usa $[I] = 0,0058 \text{ mol/L}$.

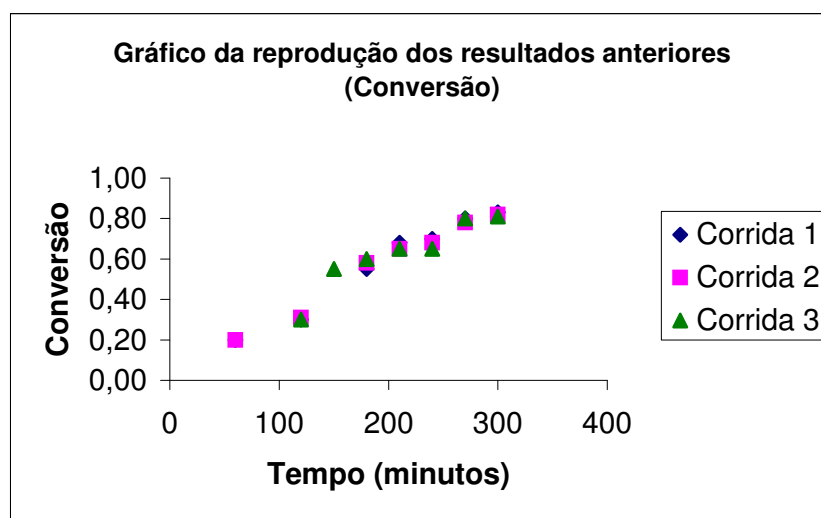


Figura 5.18: Gráfico da conversão para a triplicata realizada ($[I] = 0,0058 \text{ mol/L}$). Repare que o eixo das ordenadas apresenta-se em escala fracionária, ou seja, multiplicando cada um de seus valores por 100, temos o mesmo em porcentagem.

Observa-se que os três perfis estão muito próximos, mostrando a veracidade das medidas de conversão obtidas.

Perfis de polidispersidades, massas moleculares médias numéricas e mássicas são apresentadas nas figuras de 5.19 à 5.21, respectivamente:

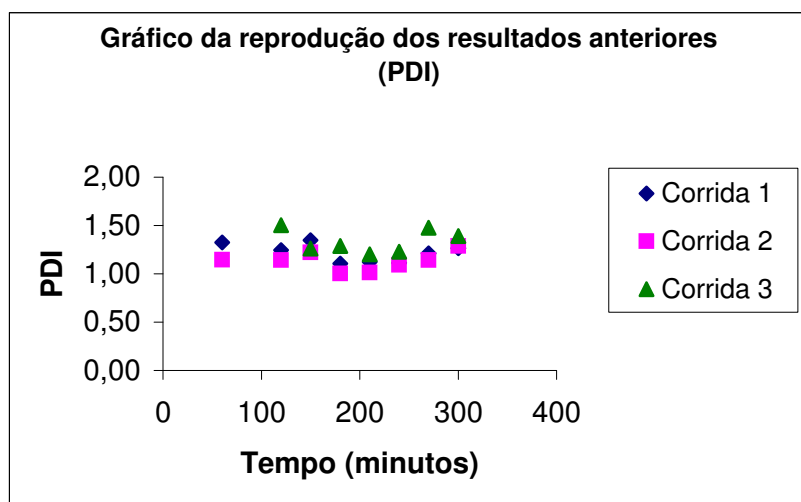


Figura 5.19: Gráfico da polidispersidade para a triplicata realizada ($[I] = 0,0058$ mol/L).

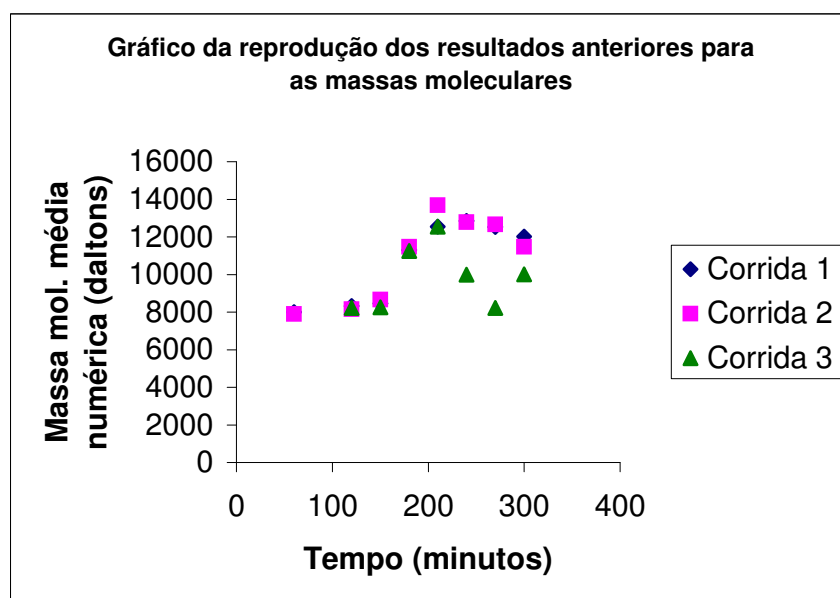


Figura 5.20: Gráfico das massas moleculares médias numéricas ($\overline{M}_n$) para a triplicata realizada ($[I] = 0,0058$ mol/L).

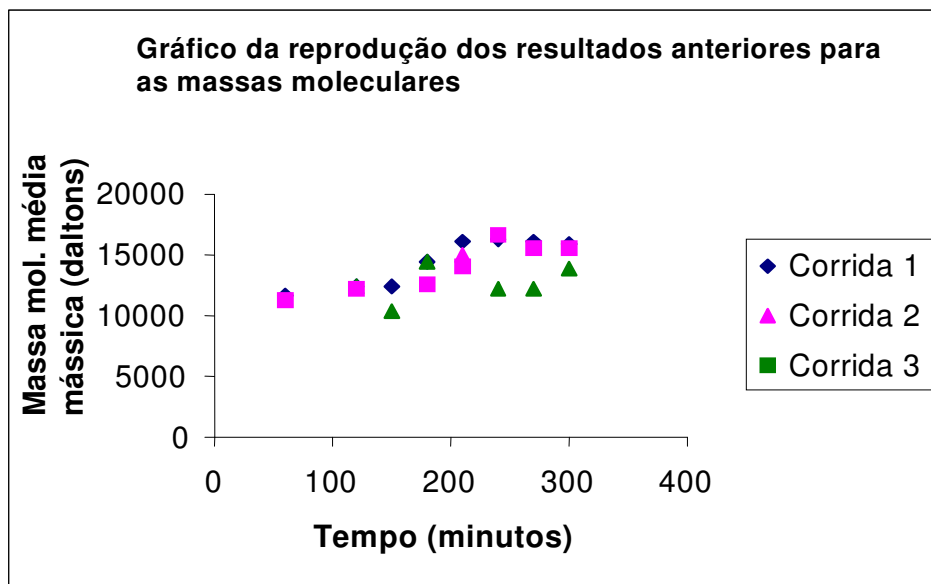


Figura 5.21: Gráfico das massas moleculares médias mássicas ou ponderais ($\bar{M}_w$) para a triplicata realizada ($[I] = 0,0058 \text{ mol/L}$).

Nesta condição operacional obteve-se polidispersidades inferiores à 1.5, ou seja, foi a única condição operacional que propiciou a formação de polímeros com microestrutura controlada.

Pelas figuras acima podemos perceber que realmente houve uma satisfatória reprodutibilidade dos resultados experimentais referentes à essa condição efetivamente controlada. Nota-se que os perfis de $\bar{M}_n$ não crescem linearmente a partir da origem, como seria de se esperar nos processos controlados, mas acredita-se, tendo em vista todos os resultados obtidos nesse trabalho, que essa possa ser uma característica intrínseca desse iniciador, o Trigonox 301.

Cerna et al. (2002) realizaram um estudo bastante interessante, mas aplicado à polimerização radicalar convencional. Eles perceberam, ao estudar iniciadores di e trifuncionais, que dependendo da forma como o iniciador se decompõe no meio reacional, a iniciação se processará de forma diferenciada, acarretando em polímeros com maior ou menor massa molecular. Dentre os iniciadores difuncionais, eles estudaram o triperóxido dietilcetona (DEKTP), cujo nome químico em inglês é: 3,3,6,6,9,9-hexaethyl-1,2, 4,5,7,8-

hexaoxacyclononane). Com relação aos trifuncionais, eles estudaram a ciclohexanona TP (CHTP), cujo nome químico em inglês é: 3,3,6,6,9,9-tri-pentamethylene-1,2,4,5,7,8-hexaoxacyclononane, além do Trigonox 21S (T21S), cujo nome químico em inglês é: ter-butylperoxy-2-ethylhexanoate e, ainda, o Trigonox 22E-50 (T22E-50), cujo nome químico em inglês é: 1,1-bis[terbutylperoxy]cyclohexane. Eles constataram que dependendo da temperatura, a decomposição correspondente à quebra das ligações oxigênio-oxigênio presentes no iniciador, ocorre de forma diferente e, por consequência, a iniciação também se dará diferentemente, resultando em produtos finais com massas moleculares distintas.

A figura 5.22 mostra exatamente esses possíveis mecanismos de decomposição dos iniciadores cíclicos com funcionalidade maior que um. Nela podemos perceber claramente que, quando o iniciador se decompõe em fragmentos pequenos, logo no início do processo, tem-se a obtenção de um polímero com massa molecular praticamente inalterada ao decorrer de toda a polimerização. A letra maiúscula B presente nessa figura mostra esse mecanismo possível de decomposição do iniciador. Porém, quando a decomposição do iniciador não acontece, em sua totalidade, resultando em fragmentos pequenos do mesmo, logo no início da polimerização, temos então duas rotas possíveis: uma térmica e outra não térmica. A letra maiúscula A, nessa figura, elucida esse efeito. Para o caso da decomposição térmica, temos então a obtenção de um produto com substancial aumento de massa molecular. Para o outro, ou seja, caso a decomposição térmica não ocorra, temos a obtenção de um polímero com uma massa molecular mais baixa do que aquela atribuída quando ela ocorre.

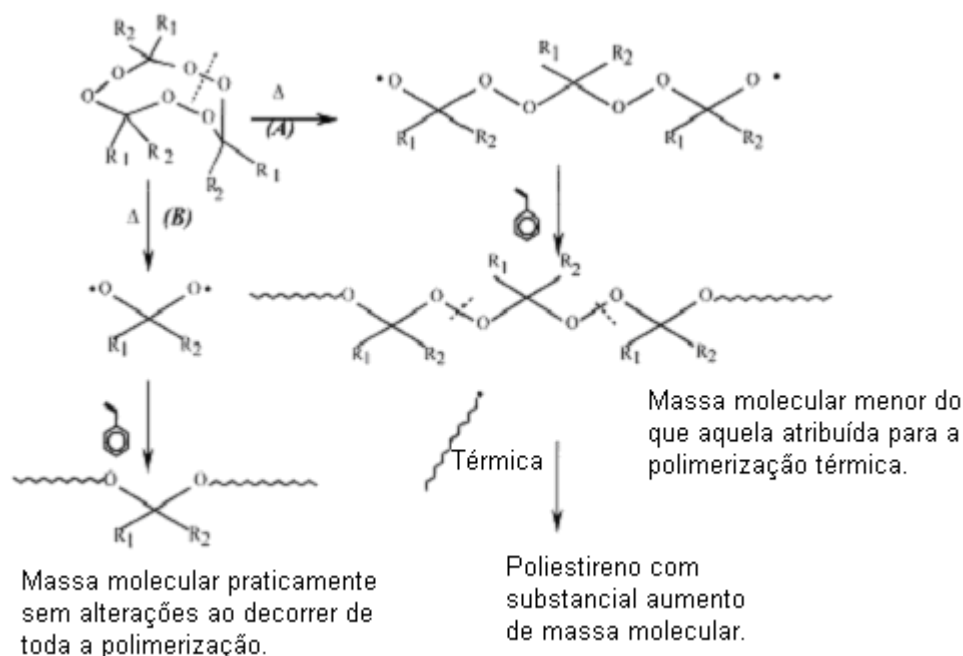


Figura 5.22: Esquema das possíveis rotas de decomposição e iniciação dos peróxidos cíclicos (Cerna et al., 2002).

O mecanismo proposto acima nos dá importantes indícios do que pode estar havendo no meio reacional estudado e nos conduzindo à obtenção de resultados diferentes do esperado. Sabe-se que numa polimerização controlada, além da polidispersidade do produto final ser menor que 1,5, o crescimento das massas moleculares se dá de forma linear a partir da origem. Uma polidispersidade condizente com essa informação foi alcançada, porém em relação às massas moleculares, os resultados se mostram longe das expectativas. Uma possível explicação pode ser dada se atentarmos para a estrutura química da molécula do iniciador Trigonox 301, ou melhor, para a complexidade da mesma. Ligações cíclicas envolvendo ligações oxigênio – oxigênio são bastante instáveis e essa instabilidade confere à molécula uma tendência quase que natural à ruptura e à conseqüente liberação dos radicais livres. Acontece que, uma pequena alteração das condições experimentais, em qualquer de seus parâmetros, tais como temperatura, razão

[controlador]/[iniciador] e concentração de iniciador, por menor que seja, tem sido suficientemente grande para que resultados diferentes entre si sejam observados. Por exemplo, vejamos o que ocorre em praticamente todos os casos, com a conversão. As figuras referentes a esse parâmetro nos revelam que ao passarmos de uma razão [controlador]/[iniciador] de 5:1 para 4:1, conseguimos obter uma conversão bem maior, o que nos sugere esse comportamento sensível do iniciador. Enquanto a razão 5:1 significava um excesso de controlador no meio reacional, submetendo as cadeias a um período de dormência demasiadamente longo, a 4:1 já se mostra bem mais adequada para se produzir uma maior quantidade de poliestireno no mesmo intervalo de tempo analisado. O mesmo pode ser dito para a razão 3:1, cujos resultados são próximos à 4:1.

Alterando a temperatura para 135°C, nota-se uma maior proximidade entre as polidispersidades obtidas nas razões 3:1 e 4:1, a qual situa-se para ambos ao redor de 5. Porém, provavelmente os resultados são corretos, porque o iniciador apresenta mesmo maneiras diferentes de se romper, haja vista aos próprios relatos fornecidos pela empresa Akzo Nobel acerca do Trigonox 301, na qual ele é conhecido como um “iniciador nervoso e temperamental”. Com a temperatura de 125°C tem-se para as razões 3:1 e 4:1, valores de polidispersidade novamente em torno de 5 foram encontrados. Os motivos em si muito provavelmente foram os mesmos.

Com relação a polidispersidade, pode-se dizer que foram obtidos resultados inesperados, quando se usou 0,0029 mol/L como concentração do iniciador. Esse fato mostra que a presença de controlador no meio reacional, dependendo das condições operacionais adotadas, pode acabar descontrolando mais o processo do que se ele fosse feito de modo convencional, onde não se usa controlador. Isso porque, caso o iniciador se fragmente por inteiro logo no início do processo gerando espécies radicais de cadeia pequena, a etapa de propagação terá início quase que instantâneo, mas enquanto algumas dessas espécies ficarão aprisionadas pelo controlador, outras crescerão livremente. Essa questão cinética entre geração de radicais e captura das cadeias em propagação impõe ao sistema reacional, condições bastante específicas de trabalho, fora das quais haverá não só ausência de controle como também um desfavorecimento em relação à técnica convencional.

Para a temperatura de 135°C, a massa molecular média numérica para a razão 3:1 encontra-se em torno de 40.000 daltons e não apresenta um o comportamento linear esperado (figura 5.14). Em relação à razão 4:1, os valores estão mais espalhados em torno de 40.000 daltons (figura 5.15). Nota-se, dessa forma, a correlação entre esses parâmetros e, olhando bastante atentamente para tais figuras, até pode ser visto (salvo em alguns pontos específicos que podem ser considerados outliers) uma tendência levemente em direção ao que seria esperado para um processo controlado, cujo perfil é aquele tão comentado, crescimento linear a partir da origem. Nota-se a presença de um controlador que não está conseguindo agir na plenitude de sua capacidade, no máximo de seu poder de ação. É necessário um ajuste melhor entre as condições experimentais.

Na temperatura de 125°C e razão 3:1 (5.14) tem-se para a massa molecular média numérica um valor médio 40.000 daltons e um perfil quase horizontal. Para a razão 4:1 (figura 5.15), tem-se também um valor em torno de 40.000 daltons. As explicações aqui são praticamente as mesmas das anteriores.

De tudo o que foi falado anteriormente tem-se que um casamento adequado entre condições operacionais, tais como temperatura, razão [controlador]/[iniciador] e concentração de iniciador é imprescindível para o alcance dos objetivos. A especificidade de tal condição será tão maior quanto mais complexa e instável for a natureza química do composto iniciador sendo empregado, o qual pode permitir uma maior ou menor influência de ação por parte do TEMPO. A cinética de polimerização é uma questão de muita relevância dentro desse tema.

Vale ressaltar aqui que esse assunto sendo estudado é totalmente novo e carece muito de informações em literatura, a não ser um material cedido pela própria Akzo Nobel que comenta um pouco sobre o iniciador em análise e o artigo do Cerna et al., (2001), que estudaram diferentes tipos de iniciadores (inclusive trifuncionais), mas usando a técnica de polimerização convencional, ou seja, carente de um agente controlador. Assim sendo, esse estudo direciona certamente um caminho promissor, mas constitui a etapa de partida para projetos vindouros acerca dessa questão.

Com relação ao material fornecido pela Akzo Nobel, pode-se dizer que ele apresenta uma informação importante que nos ajuda a compreender a cinética do processo: a equação que nos dá as constantes de dissociação do Trigonox 301 em função da

temperatura. Não que esse valor exato seja de inestimável valor, mas uma análise qualitativa do mesmo pode nos ajudar a entender o que ocorre no meio reacional.

Desde que peróxidos se decompõem conforme a lei cinética de primeira ordem, a equação abaixo pode ser aplicada:

$$k_d = A.e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

e à temperatura constante, a dependência com a pressão é dada por:

$$[d(\ln k_d/dP)]_T = -V^*/RT \quad (2)$$

onde:

k_d = constante de dissociação do iniciador (1/s);

A = fator de Arrhenius (1/s);

E_a = energia de ativação (J/mole);

R = constante dos gases (8,3142 J/mole.K);

T = temperature (K);

P = pressure (bar);

V^* = volume de ativação (cm³/mole);

Os parâmetros cinéticos procurados, por exemplo, fator de Arrhenius, energia de ativação, volume de ativação, etc, podem então ser derivados a partir da determinação da taxa de decomposição do peróxido estudado.

Tendo-se em mente a equação 1 desse capítulo e os dados fornecidos acima, pôde-se montar a tabela abaixo:

Tabela 5.1: Valores de k_d calculados para o iniciador.

Temperatura (°C)	k_d (s ⁻¹)
125	1,21 x 10 ⁻⁶
130	2,31 x 10 ⁻⁶
135	4,35 x 10 ⁻⁶

Pelos dados da tabela 5.1, nota-se que conforme a temperatura aumenta, tem-se um aumento no valor da constante de dissociação. Esse dado mostra que em temperaturas maiores, a facilidade de quebra das ligações O – O presentes na estrutura cíclica do Trigonox 301 é facilitada pelo incremento no valor da constante. Isso condiz com os resultados anteriores de polidispersidade e de massas moleculares, porque analisando os resultados obtidos pode-se falar que, de forma geral, o descontrole do processo em alguns casos foi mesmo verificado mais intensamente nas corridas à 135°C. Esse fato coincide com a hipótese de que uma produção abrupta de radicais logo no início do processo pode causar um desequilíbrio entre o número de cadeias capturadas e aquele das cadeias em livre crescimento. Além disso, nota-se que para uma mesma temperatura, as três clivagens sendo cada uma delas para cada ligação O – O, ocorre a uma mesma constante. A ordem como elas ocorrem não surti efeito significativo.

5.6) Comparação feita entre os resultados obtidos com as diferentes concentrações de iniciador usadas

Nesta seção serão comparadas, num mesmo gráfico, as curvas obtidas quando se usa concentração de iniciador igual à 0,0029 mol/L e quando se altera para 0,0058 mol/L. Vale frisar que, igualmente para a situação onde se alcançou um processo controlado, as corridas usando-se como concentração de iniciador 0,0029 mol/L também foram, para fins comparativos nessa seção, conduzidas à 130°C.

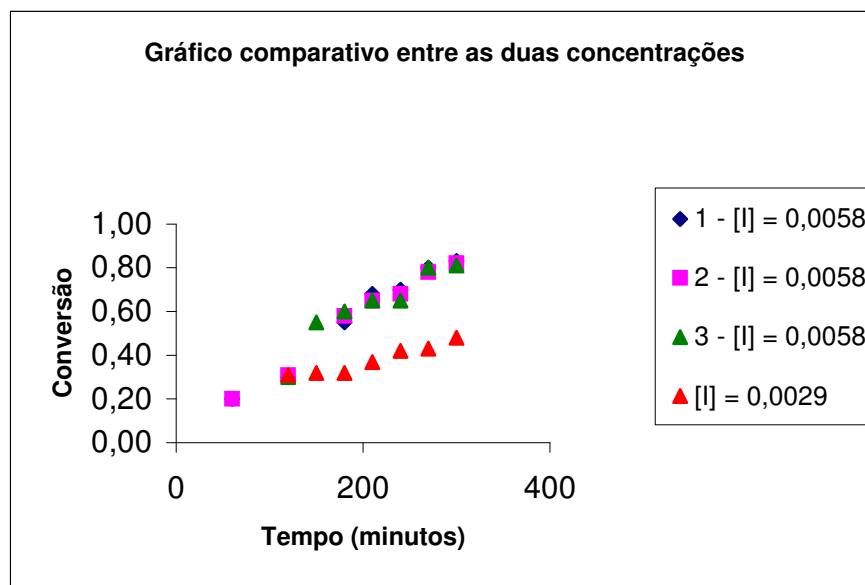


Figura 5.23: Gráfico mostrando a diferença de conversão obtida entre as duas concentrações usadas, dadas em mol/L. Repare que o eixo das ordenadas apresenta-se em escala fracionária, ou seja, multiplicando cada um de seus valores por 100, temos o mesmo em porcentagem. Os números 1, 2 e 3, colocados sucessivamente na legenda, antes da [I], indica a ordem de cada uma das corridas para a triplicata feita nessa respectiva concentração.

Nota-se pela figura 5.23 um claro ganho na conversão ao passarmos de uma concentração de iniciador igual à 0,0029 mol/L para uma igual à 0,0058 mol/L. Parece estar evidente que realmente é indispensável uma disponibilidade maior de iniciador no meio reacional para que um resultado mais satisfatório seja alcançado. Caso contrário, conforme já comentado, as reações paralelas podem afetar drasticamente o rendimento da reação.

A figura 5.2 continua nos mostrando essa comparação, agora para a polidispersidade.

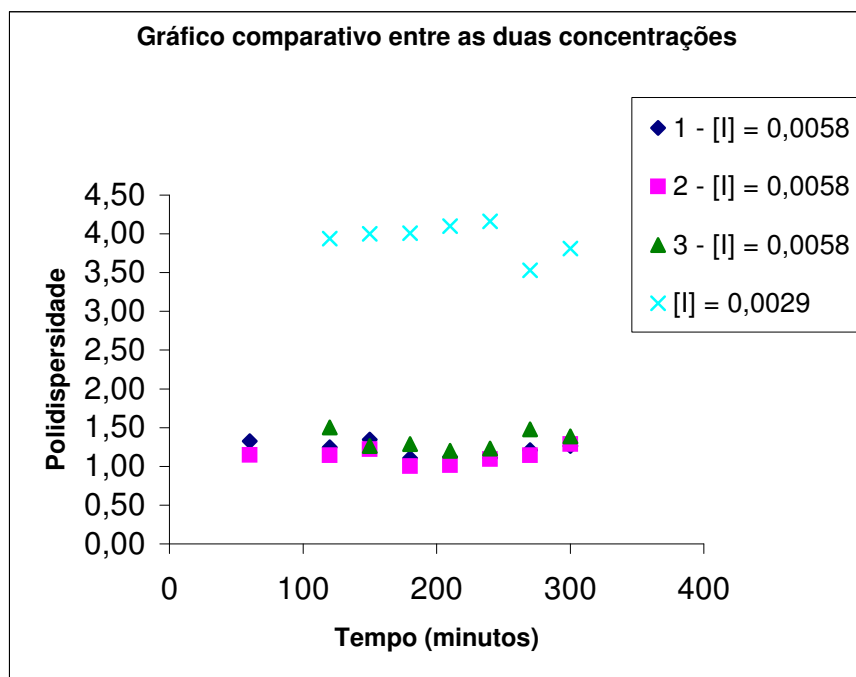


Figura 5.24: Gráfico mostrando a diferença de polidispersidade (PDI) obtida entre as duas concentrações usadas, dadas em mol/L. Os números 1, 2 e 3, colocados sucessivamente na legenda, antes da [I], indica a ordem de cada uma das corridas para a triplicata feita nessa respectiva concentração.

Pela figura 5.24, nota-se claramente que, para a concentração de iniciador igual à 0,0029 mol/L ocorre um descontrole maior do processo, ou seja, as cadeias não se mantêm igualmente durante um mesmo período de dormência ao qual são submetidas, quer seja pela constante de equilíbrio, quer seja pelas reações paralelas entre controlador e iniciador que acabam diminuindo muito a concentração de TEMPO no meio reacional.

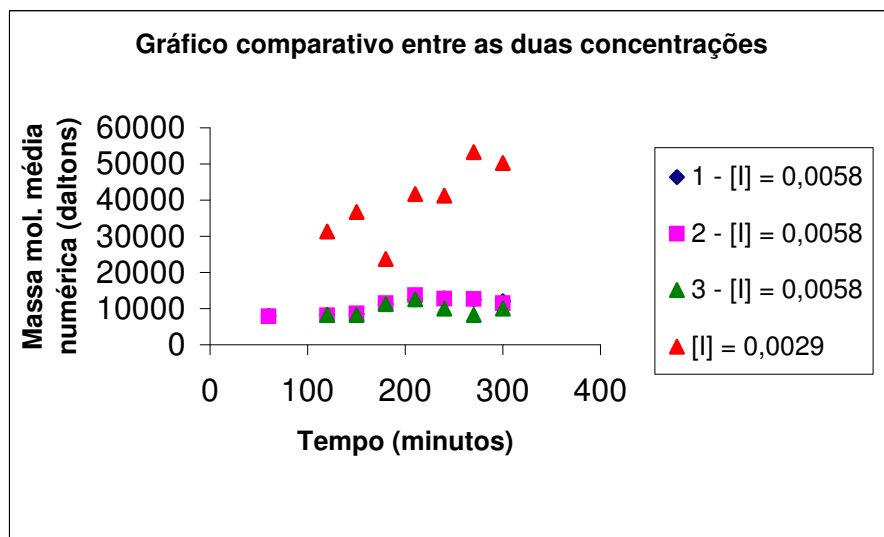


Figura 5.25: Gráfico mostrando as diferenças entre as massas moleculares médias numéricas ($\overline{M}_n$) obtidas entre as duas concentrações usadas, dadas em mol/L. Os números 1, 2 e 3, colocados sucessivamente na legenda, antes da [I], indica a ordem de cada uma das corridas para a triplicata feita nessa respectiva concentração.

Pela figura 5.25, percebemos que as massas moleculares médias numéricas estão menores para o caso onde a concentração de iniciador foi de 0,0058 mol/L. Esse fato é condizente com a hipótese de algumas cadeias se propagarem na frente de outras (para o caso onde a concentração de iniciador foi de 0,0029 mol/L), não havendo um controle eficaz do processo e resultando em maiores polidispersidades e massas discrepantes de cadeia em virtude da diferença de seus comprimentos.

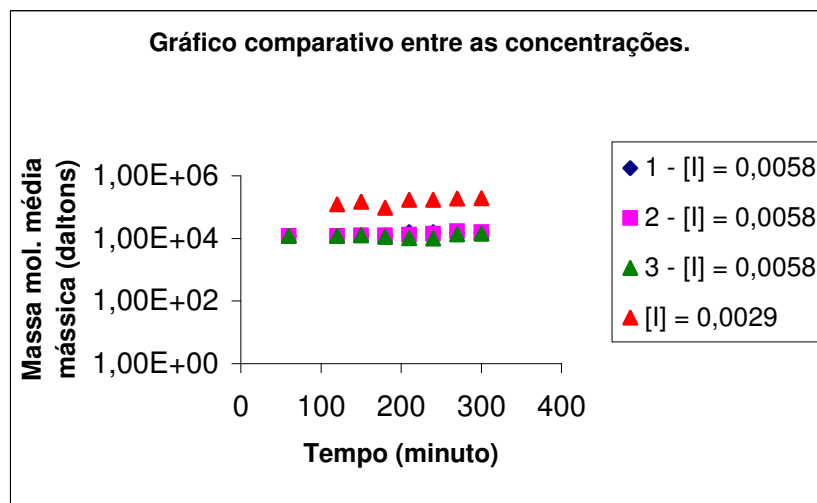


Figura 5.26: Gráfico mostrando as diferenças entre as massas moleculares médias mássicas ou ponderais ($\bar{M}_w$) obtidas entre as duas concentrações usadas, dadas em mol/L. Os números 1, 2 e 3, colocados sucessivamente na legenda, antes da [I], indica a ordem de cada uma das corridas para a triplicata feita nessa respectiva concentração.

Pela figura acima, percebe-se claramente que a massa molecular média ponderal (ou mássica) está bem maior no caso onde a concentração de iniciador usada foi de 0,0029 mol/L. Isso já era de se esperar pelos dados de massa molecular média numérica e de polidispersidade. Uma escala logarítmica foi adotada para que uma visualização dessa comparação pudesse ser feita. Além disso, usou-se número escrito na forma científica, no eixo das ordenadas.

5.7) Resultados comparativos entre a polimerização controlada e a convencional

Nesta seção, será mostrada uma comparação entre as técnicas de polimerização via radical livre mediante nitróxidos com e sem o uso de controlador. Essa análise será feita tendo-se em vista uma das corridas experimentais onde se usou a concentração de iniciador igual à 0,0058 mol/L (na verdade, a primeira delas). A temperatura é de 130°C.

Os resultados obtidos sem o uso de controlador são provenientes de uma corrida experimental feita por uma outra aluna desse mesmo grupo (Paula Machado), a qual está realizando no momento seus estudos de doutorado dos quais esses resultados foram extraídos. Eles foram realizados à 130°C e a concentração do iniciador Trigonox 301 foi de 0,0050 mol/L, tendo dessa forma uma diferença bastante pequena com relação àquela adotada na corrida realizada com a concentração de iniciador igual à 0,0058 mol/L. Dessa forma, tem-se que a comparação abaixo é pertinente aos objetivos em questão.

Os gráficos estão expostos a seguir:

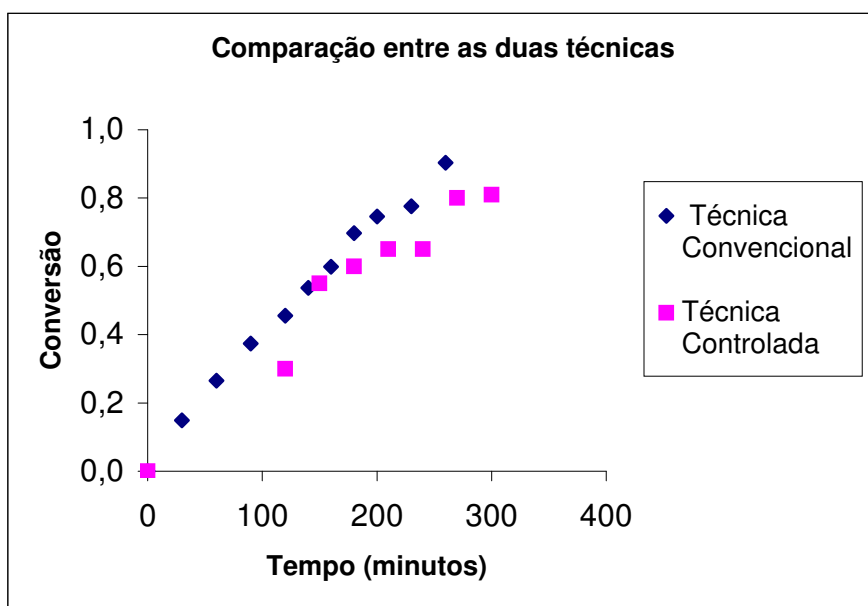


Figura 5.27: Gráfico comparativo entre as duas técnicas empregadas: convencional e controlada. Repare que o eixo das ordenadas apresenta-se em escala fracionária, ou seja, multiplicando cada um de seus valores por 100, temos o mesmo em porcentagem. A temperatura foi 130°C e a razão 4:1.

O gráfico da figura 5.27 nos revela que existe uma satisfatória aproximação entre as conversões obtidas entre as duas técnicas. Dessa forma, pode-se dizer que o fato do TEMPO estar presente no meio reacional exercendo sua função de captura das cadeias em crescimento não retarda a taxa de conversão. Esse é um fato curioso, pois a principal desvantagem dos processos controlados é a baixa velocidade de reação. Neste caso, as velocidades são praticamente as mesmas, usando ou não controlador. Isso significa que o

equilíbrio químico da reação de ativação-desativação das cadeias crescentes, associado à alta capacidade de gerar radicais livres da parte do iniciador Trigonox 301, resulta em uma condição experimental que pode ser adequada para os propósitos industriais e acadêmicos. Essa informação é muito importante porque comprova que a mistura desses três compostos (estireno, TEMPO e Trigonox 301) realmente pode ser usada na prática e, dessa forma, estudos desse tipo são consideráveis.

As figuras 5.28, 5.29 e 5.30 apresentam essa mesma comparação para a polidispersidade e para as massas moleculares.

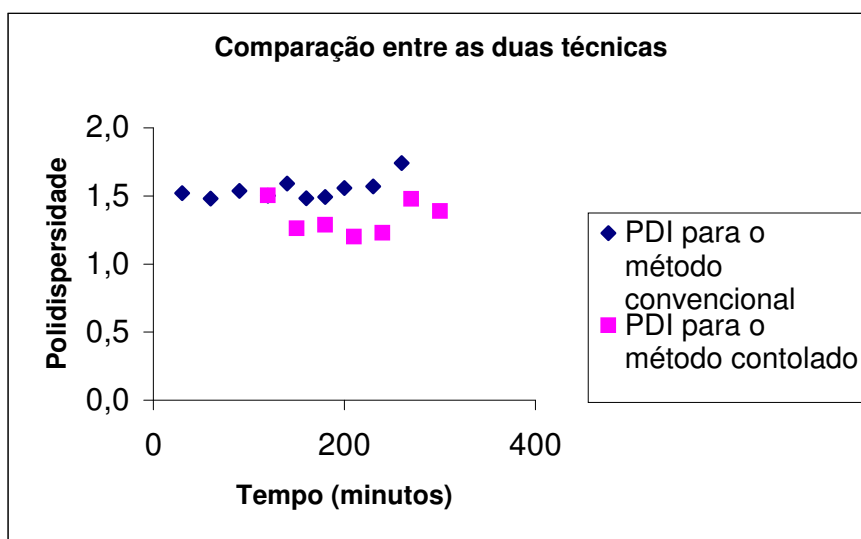


Figura 5.28: Gráfico comparativo entre as polidispersidades dos dois métodos.

De acordo com o gráfico da figura 5.28, tem-se que as polidispersidades estão próximas quando comparamos os métodos de polimerização convencional e controlado. Nota-se uma ligeira diminuição destes valores para o caso controlado, o que sugere que realmente há algumas vantagens em se usar um agente controlador que capture as espécies em crescimento. O último ponto obtido para o processo convencional mostra um valor acima de 1,7 para esse parâmetro em questão, ou seja, começa a haver uma piora mais significativa em relação ao outro. Aqui é interessante apontar outra característica peculiar deste iniciador, que é o fato de gerar polímeros com polidispersidades baixas para processos convencionais. Esta característica é apontada em literatura e foi confirmada neste trabalho. Polidispersidades típicas para polimerização convencional com outros tipos de

iniciadores são em geral superiores a 2,0, principalmente nos processos quando ocorre o efeito gel.

A figura 5.29 mostra a comparação entre as massas moleculares médias:

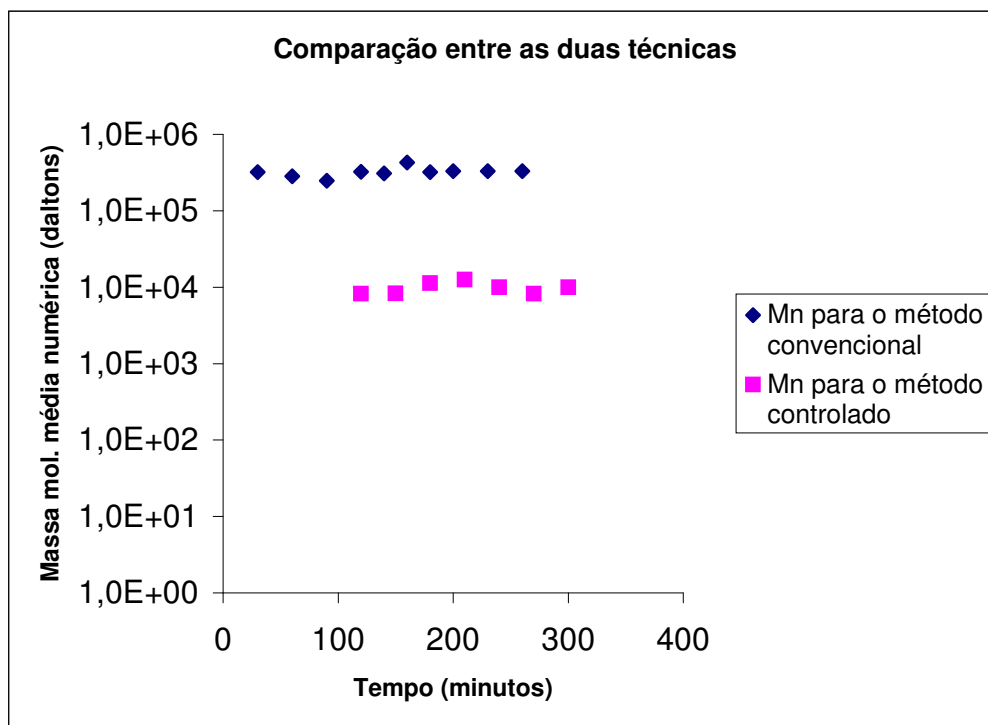


Figura 5.29: Gráfico comparativo entre as massas moleculares médias numéricas ($\overline{M}_n$) dos dois métodos.

Pela figura acima, cujo eixo das ordenadas está em escala logarítmica para permitir a visualização dos dados obtidos pelo método controlado, percebe-se uma diminuição abrupta desse parâmetro ao passarmos da técnica convencional para a controlada. Isso nos sugere que as cadeias poliméricas para o caso desta última ficam menores. A explicação dessa diminuição pode ser obtida talvez pelo próprio aumento da concentração de controlador no meio reacional que acaba por deixar as cadeias em crescimento um tempo demasiadamente longo em seu estado dormente.

Aqui é interessante também apontar outra característica peculiar deste iniciador, que é a capacidade de gerar polímeros com massas moleculares muito elevadas, nos processos convencionais (próximo de 10^6). Em geral, na polimerização convencional, para esta

quantidade de iniciador as massas moleculares ficam em torno de 10^4 ou 10^5 . A figura seguinte nos mostra esse fato.

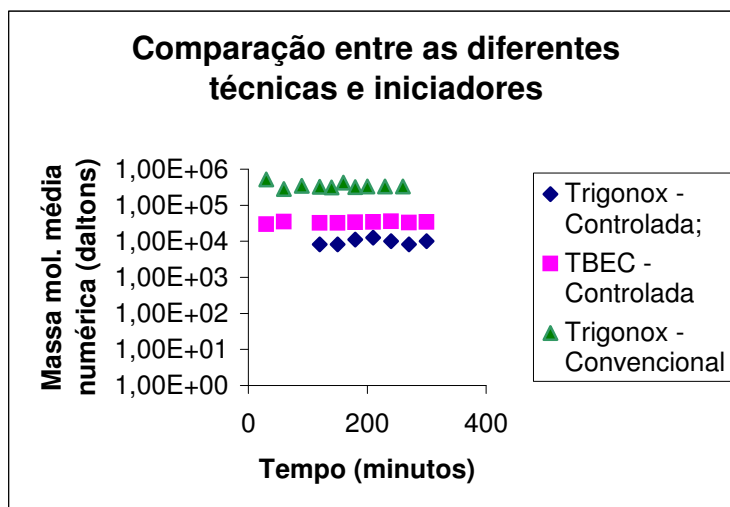


Figura 5.30: Gráfico comparativo entre os diferentes métodos e iniciadores.

No procedimento experimental para a polimerização convencional houve uma dificuldade muito grande em dissolver o polímero, na etapa de retirada das ampolas, que pôde ser feita somente com o solvente THF (tetrahydrofurano), sendo que para qualquer outro tipo iniciador usado no laboratório, o solvente diclorometano era suficiente. Isto leva a crer que a estrutura polimérica gerada pelo iniciador cíclico trifuncional na polimerização convencional é longa e com eventuais cadeias poliméricas cíclicas. A presença do controlador faz com que as cadeias poliméricas formadas sejam menores, que é uma característica dos processos controlados (massas moleculares menores e baixas velocidades de reação). A Figura 5.30 mostra que as massas moleculares médias numéricas para o processo convencional usando o iniciador cíclico trifuncional são maiores em mais que uma ordem de magnitude, quando comparadas as dos processos controlados usando tanto o iniciador trifuncional cíclico Trigonox 301 (curva azul), quanto o iniciador monofuncional TBEC (curva rosa).

A figura abaixo nos mostra a comparação feita entre as massas moleculares médias ponderais:

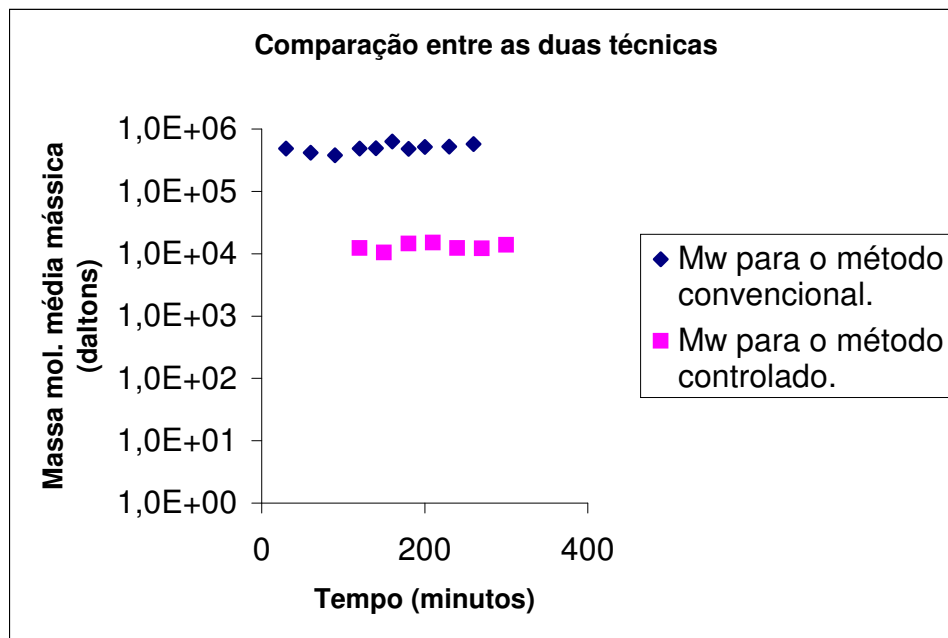


Figura 5.31: Gráfico comparativo entre as massas moleculares médias mássicas ou ponderais ($\bar{M}_w$) dos dois métodos.

Como já era de se esperar, nota-se novamente um resultado parecido ao da figura 5.30, ou seja, o método convencional forneceu valores bem maiores de $\bar{M}_w$. Nota-se, como antes, uma ausência de tendência linear crescente para ambos os casos, quer dizer, os pontos se distribuem pelo espaço de modo aleatório, crescendo e subindo sem uma orientação definida. A distribuição dos pontos nos lembra o movimento “browniano”. Isso é condizente com a ausência de um controlador no meio reacional para o caso convencional, mas contradiz a expectativa inicial para o outro. Porém, talvez esse possa ser um comportamento inerente do iniciador usado. Tem-se, então, que a polimerização controlada fornece valores bem menores para as massas moleculares.

A sessão seguinte nos mostra uma comparação entre o método controlado usando-se o iniciador trifuncional Trigonox 301 e o método controlado usando-se o iniciador monofuncional Luperox TBEC.

5.8) Resultados comparativos entre a polimerização controlada usando-se iniciador trifuncional e monofuncional

Após ter sido feita a comparação entre as técnicas de polimerização convencional e controlada, resta fazermos uma comparação em relação aos diferentes tipos de iniciadores. Para tanto, esta sessão apresenta um paralelo entre o uso do Trigonox 301 (iniciador trifuncional) frente ao uso do TBEC (iniciador monofuncional), como iniciadores do processo de polimerização controlada mediante nitróxidos, usando-se o TEMPO como controlador em ambos os casos. A mesma corrida experimental adotada para o caso da comparação feita na sessão 5.7 será adotada nesta, no que se refere à técnica controlada, ou seja, temperatura de 130°C, razão [controlador]/[iniciador] de 4:1 e concentração de iniciador de 0,0058 mol/L. Já para o caso da polimerização com TBEC, foi utilizado um resultado obtido pela ex-aluna do mesmo grupo ao decorrer de seu trabalho de mestrado (Maria Cecília Gonçalves), cuja referência bibliográfica completa está no capítulo 7 dessa dissertação, item 21 (Gonçalves, 2006).

As figuras abaixo mostram a comparação feita:

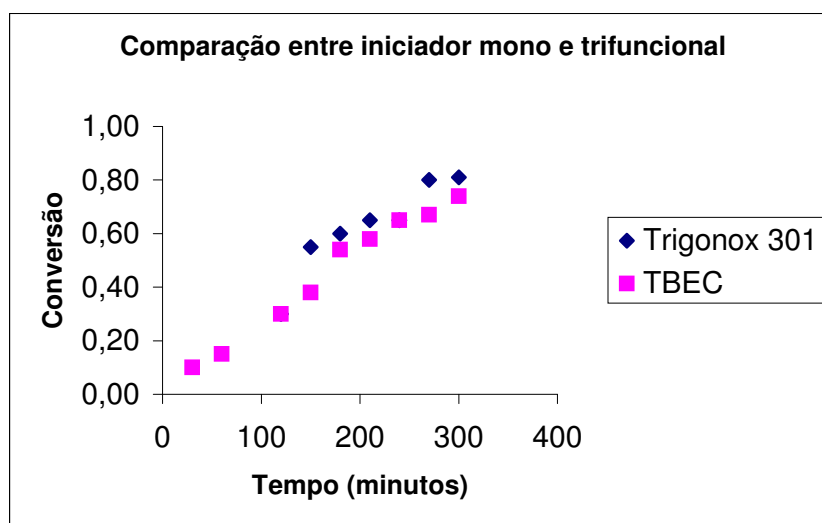


Figura 5.32: Gráfico das conversões obtidas ao se usar os dois iniciadores. Repare que o eixo das ordenadas apresenta-se em escala fracionária, ou seja, multiplicando cada um de seus valores por 100, temos o mesmo em porcentagem. Repare que o eixo das

ordenadas apresenta-se em escala fracionária, ou seja, multiplicando cada um de seus valores por 100, temos o mesmo em porcentagem.

Com o resultado mostrado pela figura 5.32, tem-se que o iniciador trifuncional Trigonox 301 leva uma pequena vantagem no que se refere à conversão do monômero em polímero, como já era de se esperar pelo fato desse iniciador liberar uma maior quantidade de radicais livres no meio reacional, o que inicia o processo de crescimento de um maior número de cadeias em menos tempo. Porém, a diferença vista na figura 5.32 não é tão significativa, pois temos alguns pontos praticamente alojados uns sobre os outros. Sendo assim, pode-se dizer que em termos de conversão, tanto o iniciador trifuncional como o monofuncional (TBEC), atuam de modo semelhante quando se trata da técnica controlada. Entretanto, é importante salientar que o trabalho de mestrado de Gonçalves (2006), chegou à conclusão que o iniciador TBEC conseguiu acelerar em muito as velocidades das polimerizações controladas, quando comparado com iniciadores monofuncionais mais convencionais, como o BPO e o AIBN. O fato do iniciador Trigonox 301 ser compatível com o TBEC nos perfis de conversão, faz deste iniciador trifuncional um iniciador eficiente para a polimerização controlada.

É possível que o iniciador trifuncional possa, eventualmente, romper sua primeira ligação O – O, abrindo dessa forma sua estrutura cíclica, mas depois volte a se fechar por uma questão de estabilidade de sua própria estrutura química, à medida que a geração de um radical livre impõe uma condição de instabilidade à estrutura do composto. Caso isso aconteça, um iniciador trifuncional pode, na prática, acabar atuando de maneira similar a um monofuncional. Esse raciocínio explicaria os resultados próximos encontrados.

A figura abaixo referente à polidispersidade nos dá maiores informações:

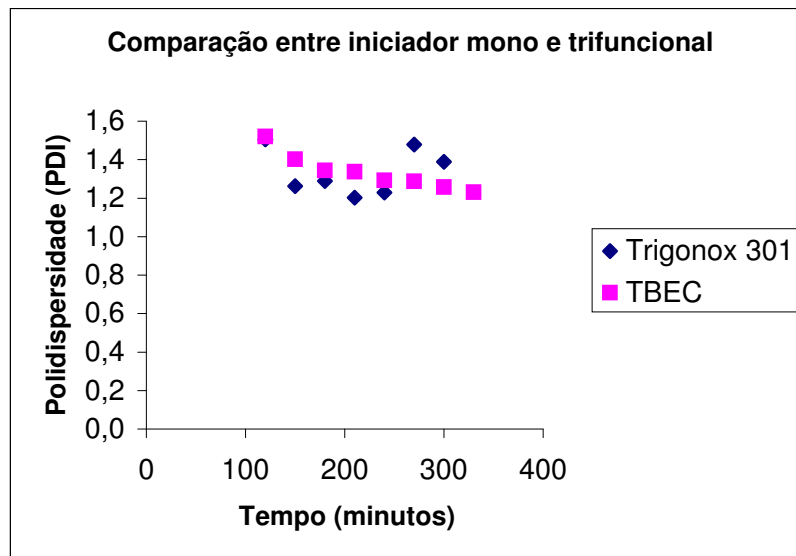


Figura 5.33: Gráfico das polidispersidades obtidas ao se usar os dois iniciadores.

A figura 5.33 mostra que os valores das polidispersidades para ambos iniciadores são próximos e menores que 1,5 (uma das condições para que o processo seja considerado controlado).

Nota-se pela figura 5.33 que o TBEC forneceu valores de polidispersidade mais uniformes, formando quase que uma reta na altura de PDI igual à, aproximadamente, 1,20. No caso do Trigonox 301 houve ondulações que serão explicadas na discussão dos perfis de massas moleculares. Podemos constatar que em termos de polidispersidade não há uma diferença muito significativa entre os dois métodos.

A figura abaixo nos traz informação a respeito da massa molecular média numérica:

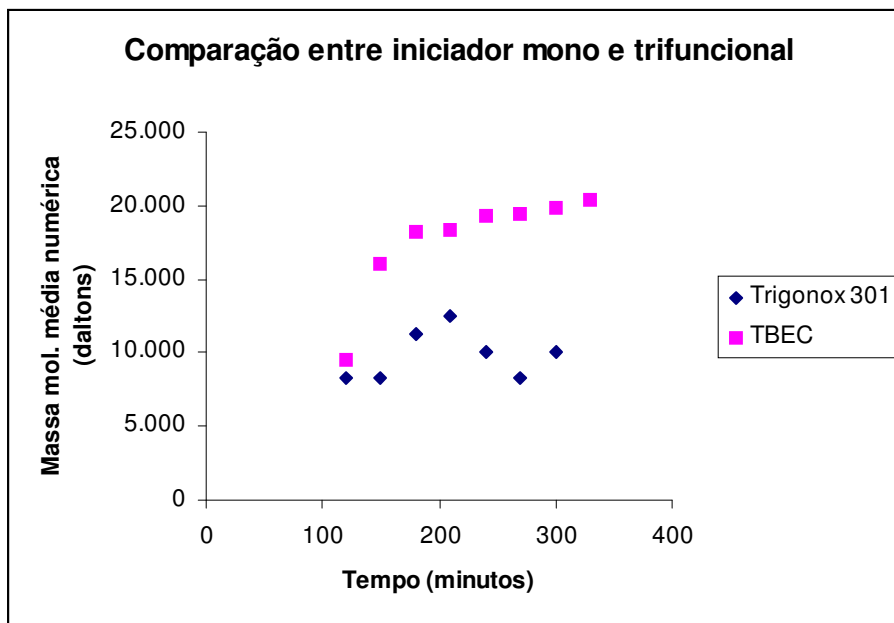


Figura 5.34: Gráfico das massas moleculares médias numéricas ($\overline{M}_n$) obtidas ao se usar os dois iniciadores.

Pela figura acima, tem-se que os valores de $\overline{M}_n$ para a corrida onde se usou o TBEC estão maiores, mas ambos estão na mesma ordem de grandeza (em torno de 10^4). Isso nos remete novamente a acreditarmos que a reação química entre o Trigonox e o TEMPO é menos efetiva que a que ocorre entre o TBEC e o TEMPO. Dessa forma, haveria um excesso de controlador no meio reacional no caso do iniciador trifuncional, o qual aprisionaria as cadeias em crescimento por um tempo maior, provocando a diminuição do comprimento das mesmas. Esse dado é condizente com o resultado obtido quando se comparou a polimerização controlada com a convencional. Percebe-se, também, para o caso do iniciador monofuncional, um crescimento dos valores de massa molecular média numérica crescente e, aproximadamente, a partir da origem, ou seja, para o TBEC foi possível o alcance desse perfil característico dos processos controlados.

A figura 5.35 nos fornece valores da massa molecular média ponderal:

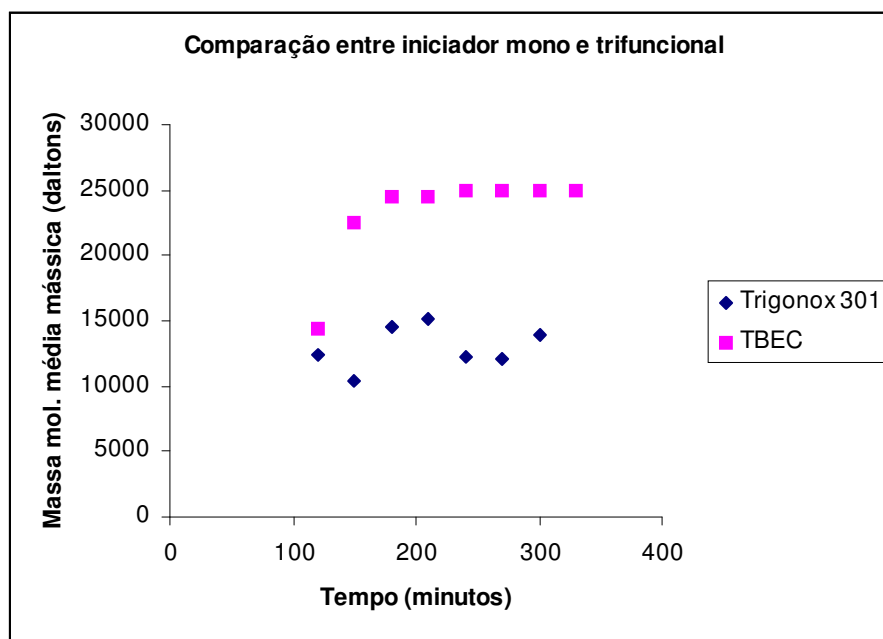


Figura 5.35: Gráfico das massas moleculares médias mássicas ou ponderais $\overline{M}_w$ obtidas ao se usar os dois iniciadores.

Pela figura 5.35, tem-se que os valores das $\overline{M}_w(s)$ encontradas nos confirmam a figura 5.34, logo acima. Esse parâmetro, por ser ponderal, acaba nos fornecendo dados importantes sobre a quantidade de cadeias que ficaram um pouco maiores ou menores, pois ele não se refere exclusivamente à massa total do polímero gerado dividido pelo número de cadeias, como faz a $\overline{M}_n$. Contudo, o importante é analisarmos que a figura 5.35 está perfeitamente condizente com as 5.33 e 5.34, pois existe uma relação direta entre elas, já que polidispersidade é a razão $\overline{M}_w/\overline{M}_n$. Os valores mais baixos de $\overline{M}_w$ para o caso onde se usa o Trigonox, a essa altura, já eram esperados.

Observa-se que os perfis de massa molecular média numérica e ponderal, além da polidispersidade, obtidos quando se usa o iniciador cíclico trifuncional apresentam comportamento ondulatório.

Isso já foi bastante observado também por Cerna et. al (2002). Segundo os autores, isso ocorre em função da forma como os grupos peróxidos se rompem ao longo da polimerização.

5.9) Imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura

As imagens abaixo mostram a natureza superficial do polímero sintetizado:



Figura 5.36: Imagem obtida pelo MEV - 100 μ m. Mag 50x.

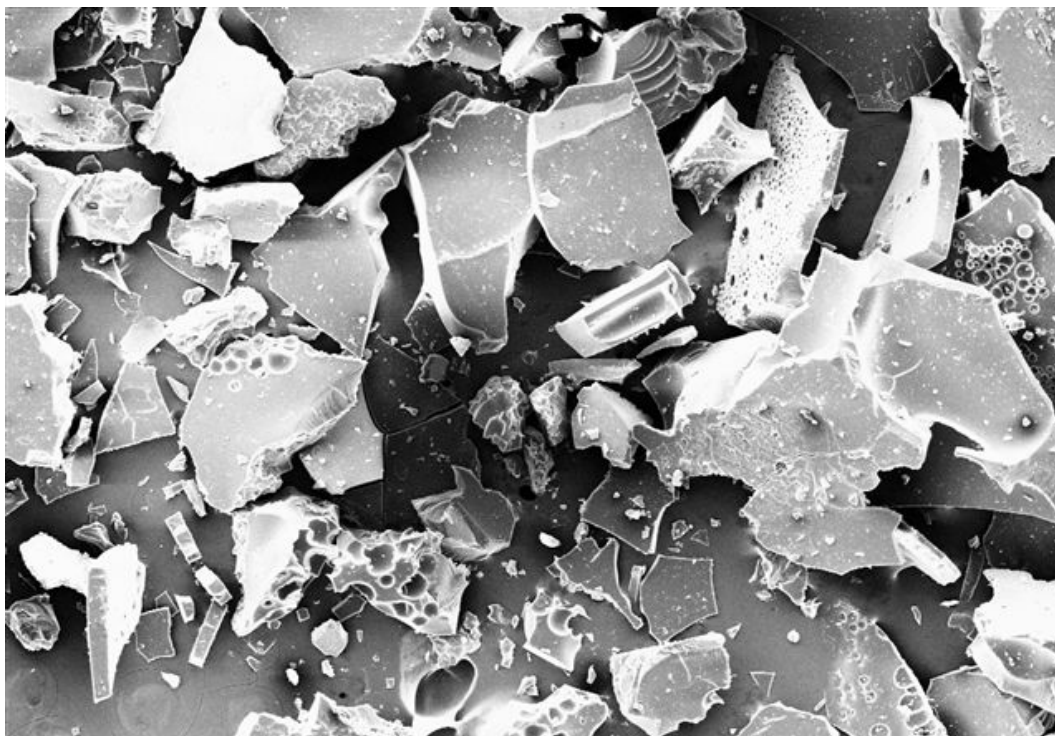


Figura 5.37: Imagem obtida pelo MEV - 100 μ m. Mag 100x.

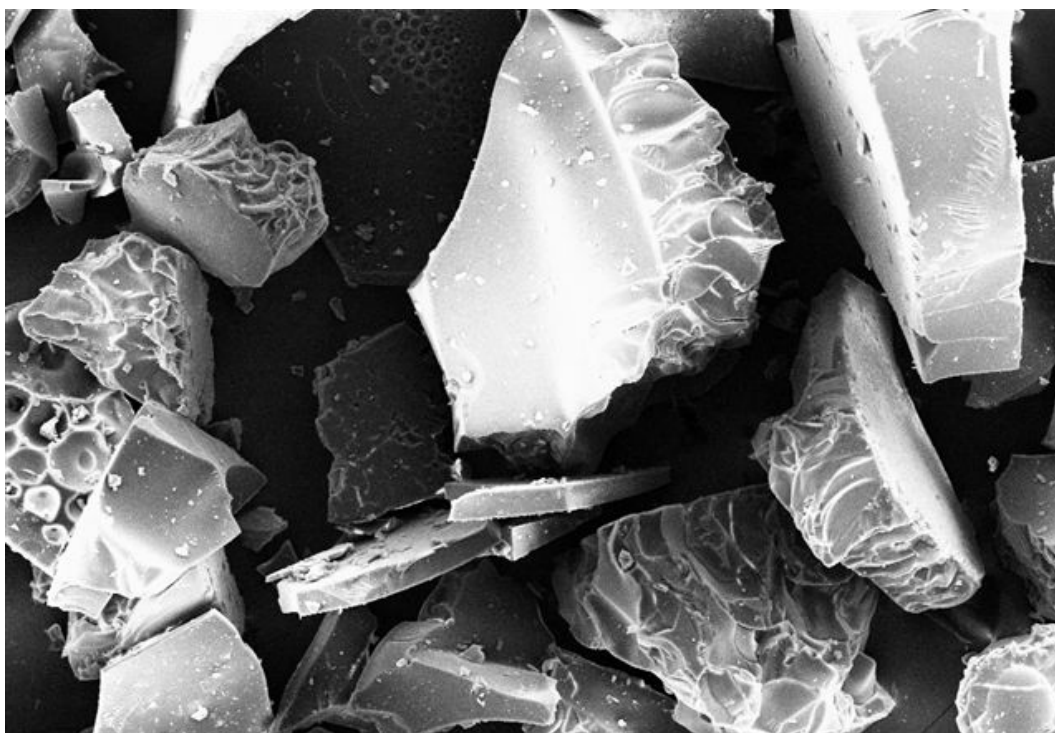


Figura 5.38: Imagem obtida pelo MEV - 30 μ m. Mag 200x.

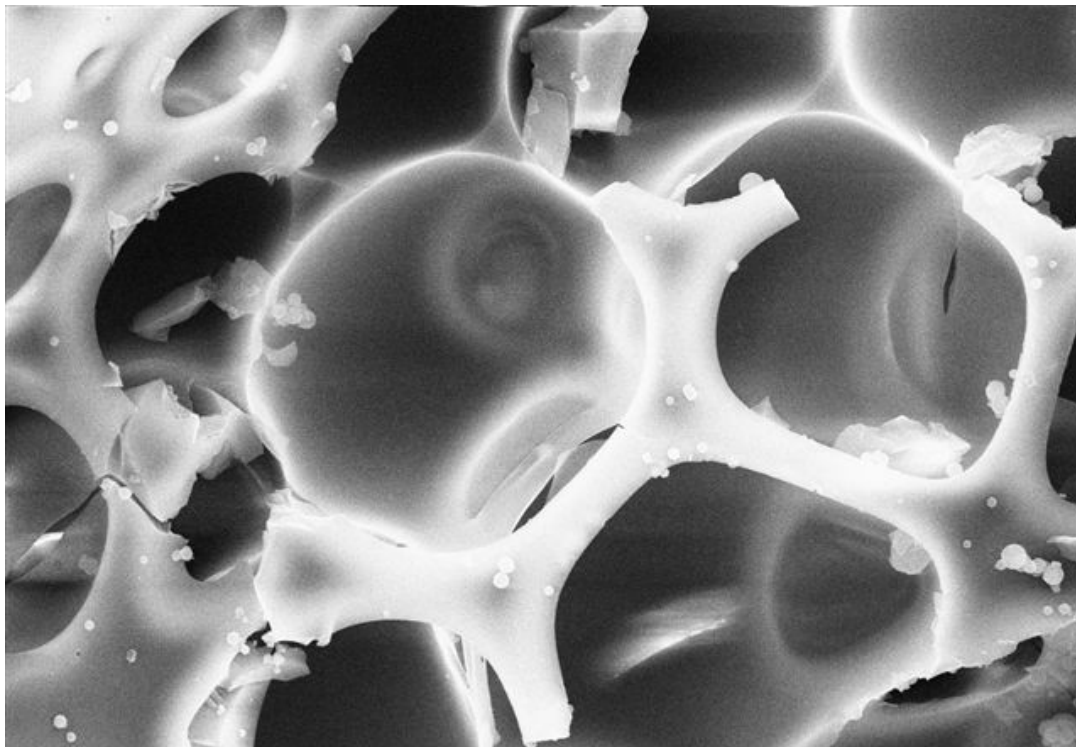


Figura 5.39: Imagem obtida pelo MEV - 3 μ m. Mag 200kx.



Figura 5.40: Imagem obtida pelo MEV - 3 μ m. Mag 2kx.

A MEV é uma técnica que nos permite observar a morfologia superficial e os interstícios do polímero, o que fica bastante claro nas imagens. Pela figura 5.39 observa-se que o polímero formado com esse iniciador é poroso, talvez pelo fato de uma possível geração de cadeias cíclicas de polímeros. O mesmo comportamento foi observado na polimerização convencional utilizando o iniciador Trigonox 301.

5.10) Resultados obtidos a partir da análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de H^1

A amostra que gerou 81% de conversão após 300 minutos e polidispersidade menor que 1.5, obtida na primeira corrida quando se usou concentração de iniciador igual à 0,0058 mol/L, foi a escolhida para a obtenção de um espectro de RMN de prótons (ver anexo 2). O interesse era o de investigar a estrutura química do polímero final obtido, bem como a do fragmento de iniciador que acredita-se ficar acoplado na extremidade da cadeia polimérica. Tal espectro encontra-se na figura 5.41:

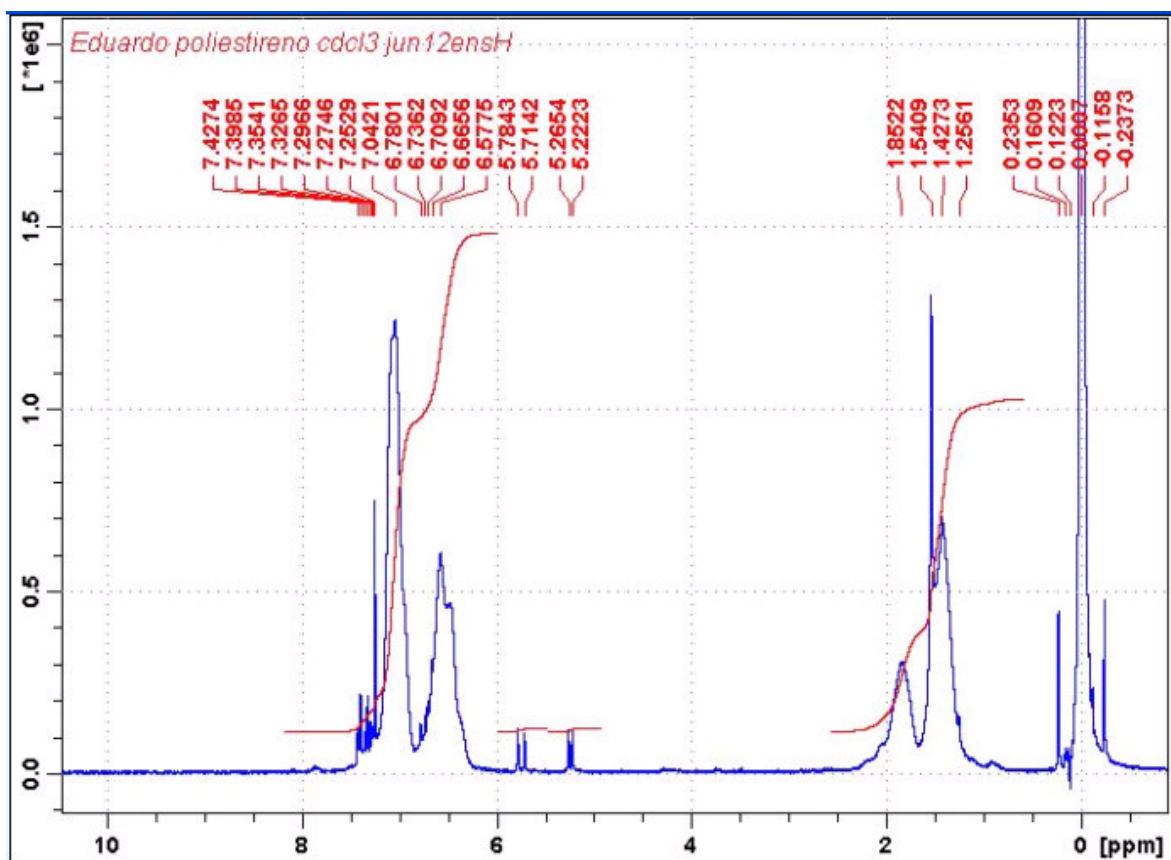


Figura 5.41: Espectro de RMN para a razão 4:1 (concentrações dobradas).

A região do espectro acima que corresponde ao valor que vai de aproximadamente 6,8 até 7,8 ppm foi, por motivos de simplicidade de visualização, ampliada. Essa ampliação pode ser vista abaixo:

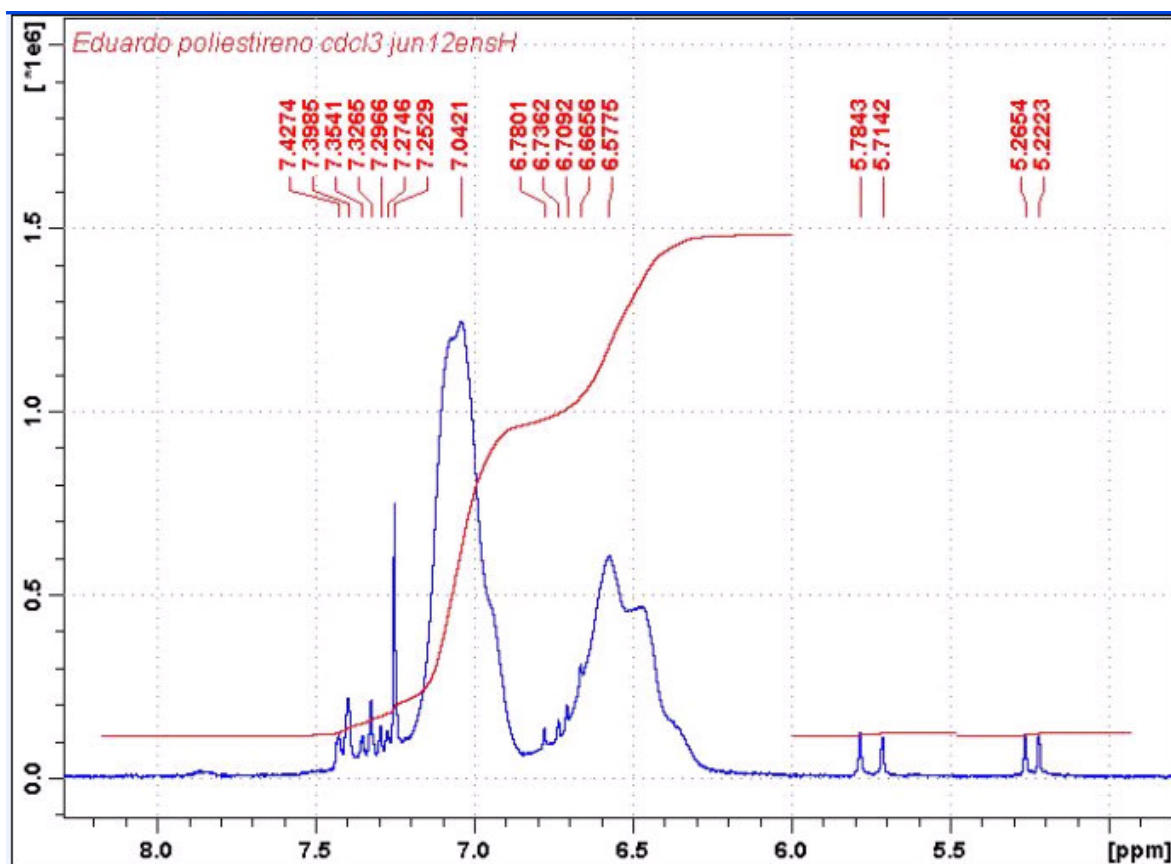


Figura 5.42: Região específica ampliada do espectro de RMN.

A tabela que mostra os valores dos deslocamentos de cada um dos picos obtidos no espectro da figura 5.41 está abaixo:

Tabela 5.3: Dados referentes a cada um dos picos do espectro de RMN.

Pico	ν (F1) [ppm]	ν (F1) [Hz]	Intensidade
1	7,4274	1857,8156	0,03
2	7,3985	1850,5868	0,05
3	7,3541	1839,4811	0,02
4	7,3265	1832,5775	0,04
5	7,2966	1825,0986	0,03
6	7,2746	1819,5957	0,03
7	7,2529	1814,1679	0,16
8	7,0421	1761,4405	0,27

9	6,7801	1695,9064	0,03
10	6,7362	1684,9257	0,03
11	6,7092	1678,1722	0,04
12	6,6656	1667,2665	0,07
13	6,5775	1645,2301	0,13
14	5,7843	1446,8270	0,03
15	5,7142	1429,2929	0,02
16	5,2654	1317,0345	0,02
17	5,2223	1306,239	0,02
18	1,8522	463,2908	0,07
19	1,5409	385,4253	0,29
20	1,4273	357,0106	0,15
21	1,2561	314,1883	0,03
22	0,2353	58,8556	0,10
23	0,1609	40,2459	0,01
24	0,1223	30,5909	0,01
25	0,0007	0,1751	20,00
26	-0,1158	-28,965	0,05
27	-0,2373	-59,3558	0,10

O aparelho de RMN usado foi da marca Bruker. Modelo Avance DPX. A frequência usada foi de 250 MHz.

Para se fazer a correta interpretação do espectro de RMN apresentado na figura 5.41 é vantajoso compararmos o mesmo com o do monômero estireno. As diferenças entre eles podem nos comprovar a formação do polímero, bem como a presença ou não de parte da estrutura do iniciador acoplado à cadeia.

O espectro de RMN de H^1 do estireno puro pode ser obtido utilizando-se a *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*. Ele está exibido na figura 5.43:

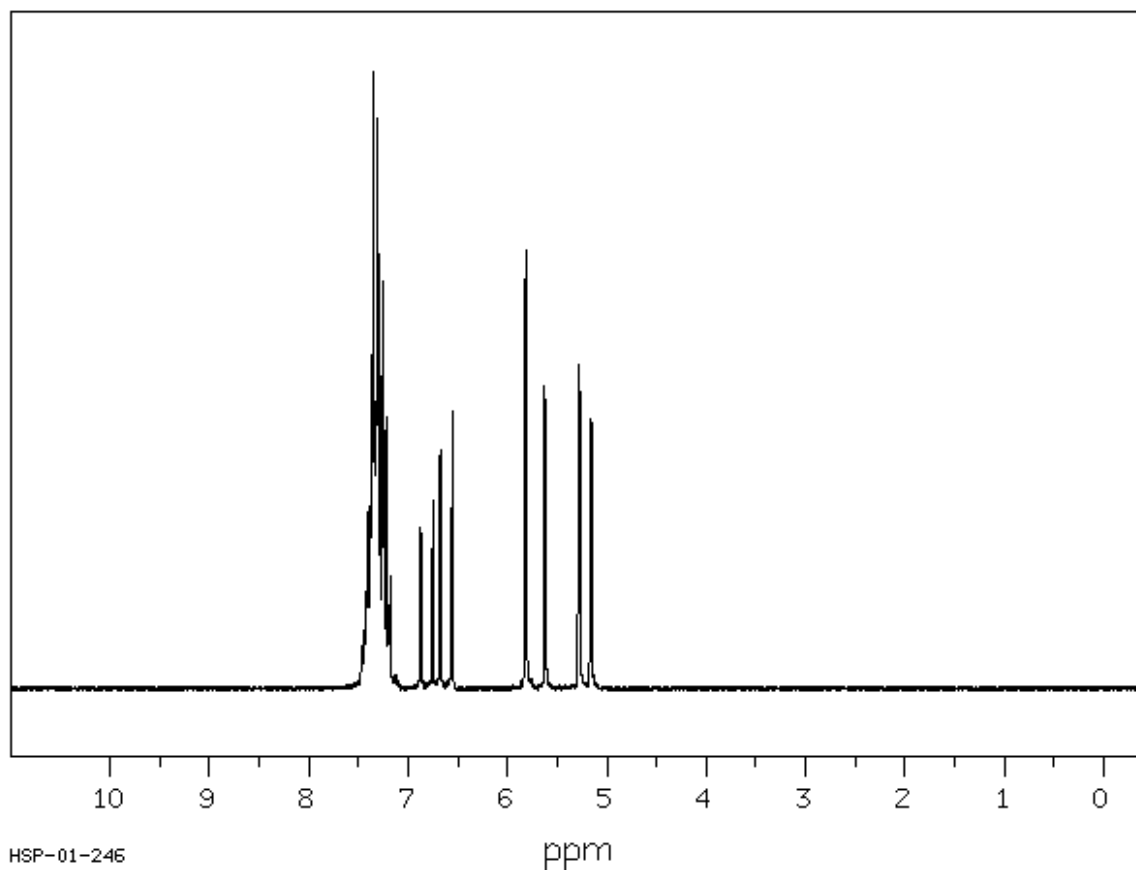


Figura 5.43: Espectro de RMN do estireno puro obtido pelo SDBS.

A correlação entre o espectro acima e os hidrogênios presentes na molécula de estireno está explicada pela figura 5.44 seguida de sua respectiva tabela:

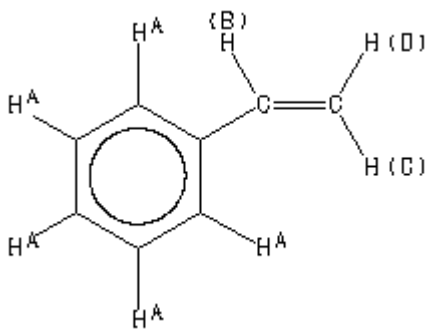


Figura 5.44: Estrutura química da molécula de estireno.

Tabela 5.4: Relação entre H e seus respectivos deslocamentos químicos.

Hidrogênio (s)	Deslocamento (ppm)
A	7,10 – 7,50
B	6,692
C	5,737
D	5,225

Analisando os dados da tabela 5.4 com o espectro da figura 5.41 nota-se que o duplo dubleto presente no mesmo, com deslocamento químico iguais à 5,7142 e 5,7843 ppm, respectivamente, correspondem aos hidrogênios representados pela letra C e D no espectro da figura 5.43. Esse fato comprova a presença de monômeros de estireno na amostra final. Ainda no espectro da figura 5.41, referente à amostra analisada, pode-se afirmar que o pico igual à 7,0421 ppm de deslocamento refere-se aos quatro hidrogênios do anel aromático que apresentam a mesma condição em termos de vizinhança de prótons, ou seja, que estão equidistantes do início da cadeia alicíclica. É por isso que eles apresentam o mesmo deslocamento químico e, por serem quatro, possuem intensidade grande no espectro. O pico de deslocamento e intensidade um pouco mais baixo (6,5775 ppm), corresponde ao hidrogênio situado no anel aromático que está o mais distante da cadeia alicíclica e que, por isso, sofre uma influência levemente diferenciada do campo em relação aos demais. O ambiente químico ao seu redor é diferenciado. Essa diferença, por menor que seja, fornece um pico particular no espectro, mesmo porque ele foi obtido em alta resolução (frequência de 250 MHz). Na verdade, tanto esse como os anteriores aparecem como multipletos, pela interação de uns com os outros. Essa diferença de deslocamento químico entre os H (s) ligados ao anel não aparece na tabela encontrada na biblioteca *SDBS*, talvez pela resolução espectral com a qual tais valores foram obtidos.

O pico referente ao deslocamento de 7,2966 na figura 5.41 refere-se ao solvente empregado para dissolver a amostra, o clorofórmio deuterado. O deutério tem como função auxiliar na fixação do campo na região desejada, caso contrário haveria uma variação muito grande na frequência do campo magnético ao decorrer da análise, comprometendo-a seriamente. O padrão utilizado foi mesmo o tetrametilsilano, cujo pico aparece em 0,0007 ppm na figura 5.41. Repare que ele se encontra “estourado” nessa figura. Essa ampliação

dos picos se fez necessária de tão baixa que foram as intensidades dos mesmos, pelo menos em sua maioria. A amostra é de difícil dissolução e parte dela permaneceu sólida. Esse é o motivo por intensidades bastante diminutas.

Levando-se em consideração a estrutura química da unidade monomérica do poliestireno (ver figura abaixo), pode-se concluir que o pico referente ao deslocamento químico igual à 1,8522, na figura 5.41, corresponde ao hidrogênio ligado ao carbono que, por sua vez, está ligado diretamente no anel aromático. Esse é o fato de sua intensidade ser pequena, afinal de contas, o número desses hidrogênios é pequeno em comparação aos outros. Ele aparece como um singlete.

O duplo dubleto situado no deslocamento químico igual à 1,4273 e 1,5409 ppm, respectivamente, no espectro da figura 5.41, corresponde aos dois H (s) ligados ao átomo de carbono vizinho ao anel, conforme figura abaixo. Esse fato, somado com o do parágrafo acima, confirmam que houve polimerização do estireno, pois são dados típicos desse polímero.

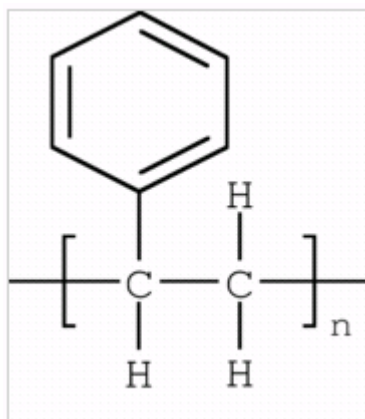


Figura 5.45: Estrutura química da unidade monomérica do poliestireno.

Com relação aos hidrogênios presentes na parte da molécula do iniciador Trigonox 301 que acredita-se ficar acoplada ao início da cadeia polimérica, pode-se afirmar que é muito difícil tirarmos alguma conclusão simplesmente olhando para os dados fornecidos pela RMN de prótons. Seus deslocamentos químicos também cairiam nessa região de 1 à 2 ppm. Entretanto, a quantidade deles frente a dos H (s) que compõem a estrutura do poliestireno em si, é muito pequena. A cadeia polimérica é grande e essa estrutura residual da decomposição do iniciador fica acoplada somente em sua extremidade, ou seja, torna-se

praticamente impossível a obtenção uma integração dimensionalmente interpretável e reconhecível para eles. Acredita-se que os multipletos que aparecem nessa região, na base dos dupletos mencionados, possam ser de tais hidrogênios. Mas não é um dado suficientemente forte para nos convencer a respeito disso.

O multipeto que aparece também com uma intensidade pequena, na base do pico correspondente ao clorofórmio deuterado, o qual já foi comentado, corresponde provavelmente às impurezas.

5.11) Resultados obtidos a partir da análise de Difratometria de Raios – X

Utilizando-se exatamente a mesma amostra usada para se fazer a análise de RMN de prótons (ver item 5.10), realizou-se também uma análise de Difratometria de Raios-X (DFX), técnica esta que nos permite avaliar o grau de cristalinidade do polímero e nos fornece informações a mais em relação a sua estrutura química (ver anexo 3). O difratograma obtido está abaixo:

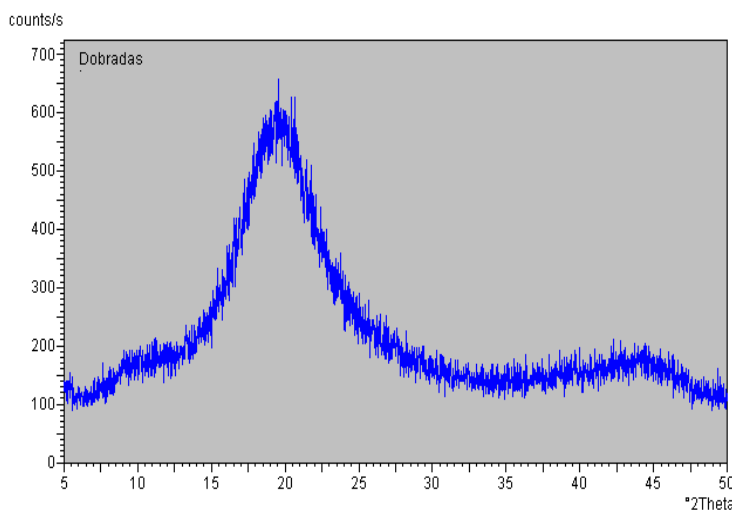


Figura 5.46: Difrátograma para a amostra com [TRIGONOX] e [TEMPO] iguais à 0,0058 mol/L..

Na figura 5.46 nota-se que o ângulo de varredura está compreendido entre 5 e 50°, o que é bastante característico para polímeros de forma geral. Observa-se, muito claramente,

um halo formado na região de 20° , o que juntamente com o comentário a ser feito após a apresentação dos demais difratogramas, nos leva a crer que o poliestireno sintetizado é do tipo atático, ou seja, o mais randômico possível e, portanto, amorfo.

A fim de facilitar a visualização dos resultados, as raia ou picos referentes ao poliestireno sindiotático, atático e isotático estão presentes na figura 5.47. Tais valores são considerados padrões para esse polímero.

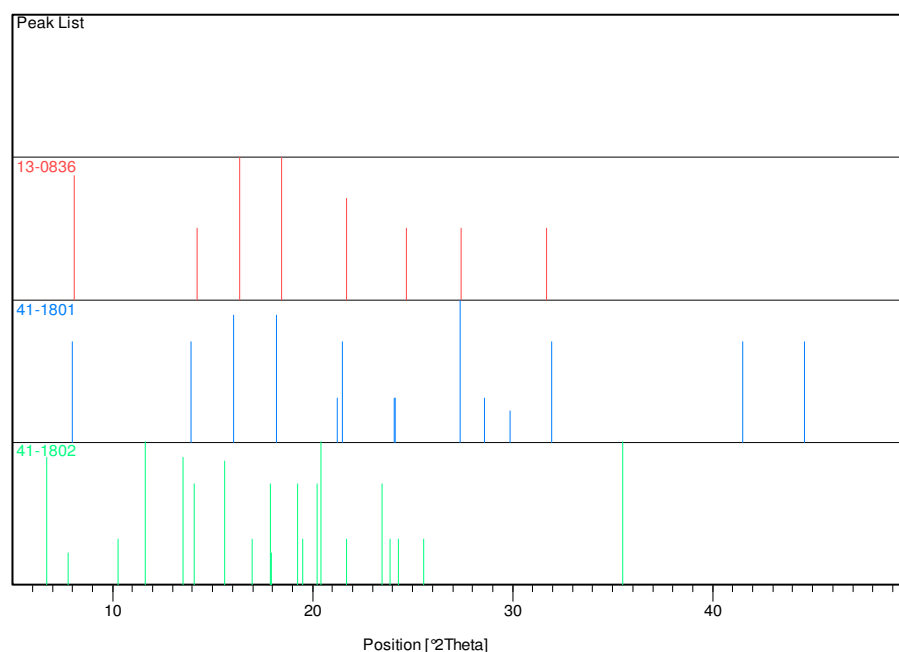


Figura 5.47: Difratograma que mostra uma comparação entre os diferentes tipos de poliestireno. A cor azul corresponde ao poliestireno isotático. A cor vermelha corresponde ao difratograma poliestireno atático. A cor verde refere-se ao poliestireno sindiotático.

Nota-se que o poliestireno atático (de cor vermelha) é realmente o qual mais se aproxima das amostras analisadas, pois ele apresenta um halo na região de 20° assim como nelas. Tudo nos leva a crer que o polímero sintetizado no laboratório é de fato atático, ou seja, a distribuição espacial de seus grupos é totalmente randômica. Por consequência, ele é mais amorfo do que seria caso tivesse uma cristalinidade mais pronunciada, mas pelo visto, não é o caso.

A figura 5.48 mostra o difratograma do poliestireno isotático sozinho, a fim de também facilitar a interpretação a ser feita.

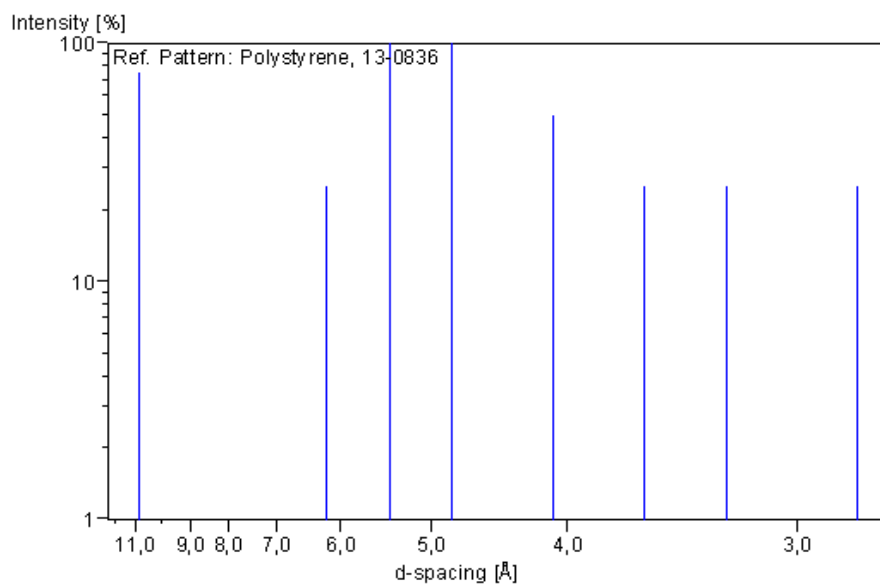


Figura 5.48: Difratograma que mostra as raia do poliestireno isotático.

A figura 5.49 mostra o difratograma do poliestireno sindiotático sozinho.

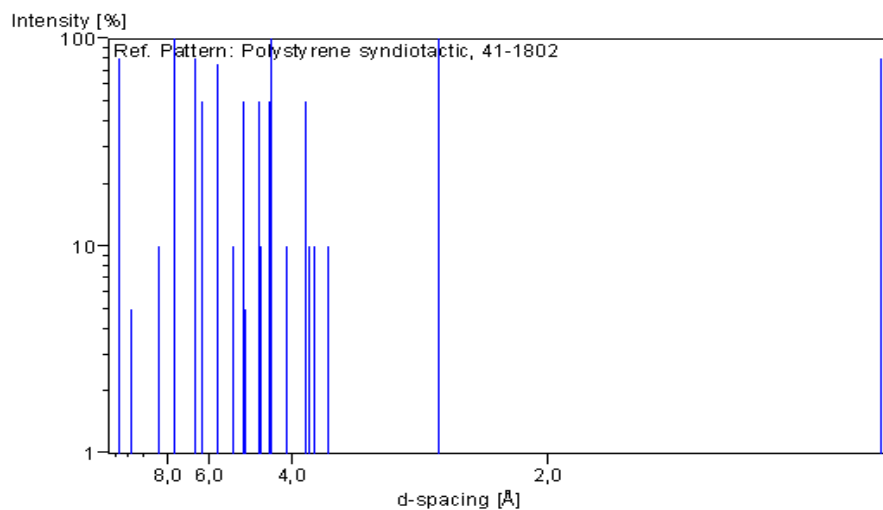


Figura 5.49: Difratograma que mostra as raia do poliestireno sindiotático.

Com as figuras 5.48 e 5.49, nós podemos afirmar ainda com mais clareza que a amostra é de poliestireno atático, pois tal difratograma se diferencia em muito daqueles das amostras.

Com relação ao poliestireno, de forma geral, sabe-se que os máximos numa curva de difratometria de raios-X correspondentes a distâncias menores que quatro ângstroms, surgem certamente de distâncias intramoleculares, isto é, dos pares de carbono-carbono conectados entre si diretamente ou através de poucas ligações covalentes (vizinhos próximos). Os picos a distâncias maiores surgem de efeitos inter e intramoleculares. A diferenciação entre picos intermoleculares e intramoleculares pode ser auxiliada pelo estudo de amostra altamente orientada, porque a intensidade de espalhamento dos picos devidos a pares intramoleculares tende a concentrar-se ao longo do meridiano e aqueles devido a pares intermoleculares ao longo do equador.

O padrão $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ para o poliestireno atático é a soma de, pelo menos, três halos que se sobrepõem. A designação exata dos halos $2\theta = 10^\circ$ e $2\theta = 19^\circ$ do poliestireno é tema de controvérsias. O período de identidade medido do poliestireno sindiotático é 5,06 ângstroms, enquanto que do poliestireno isotático cristalino é 6,65 ângstroms.

Pode-se dizer, por fim, que as amostras são de poliestireno atático, em sua maioria, o que significa bastante randomicidade no que se refere à distribuição de seus grupos no espaço. Esse fato faz com que o polímero seja amorfo, ou seja, sua cristalinidade é bastante diminuta. Essas características são importantes para certas finalidades industriais e o conhecimento das mesmas é de suma relevância. Por outro lado, essa aleatoriedade dos grupos justifica, de certa maneira, o espectro de RMN obtido anteriormente, no qual pôde ser observada uma certa mistura de picos mascarando um pouco sua interpretação. A randomicidade da amostra é bastante propícia para esse tipo de resultado. Para finalizar pode ser acrescentado que o fato de termos realizado análises de DRX (difração de raios – X) nos trouxe informações valiosas para um poliestireno gerado de forma totalmente nova e, portanto, inédita, no que se refere aos compostos usados para tal síntese (principalmente por parte do iniciador usado). A aplicação central dessa técnica é mesmo justamente conhecer o grau de cristalinidade da amostra e, em alguns casos, ter uma boa idéia de seu modelo de superfície.

Por fins meramente elucidativos, está exposta a figura 5.45, mostrando dois exemplos: um de poliestireno sindiotático e outro de atático, já que esses termos foram tão densamente empregados nessa seção.

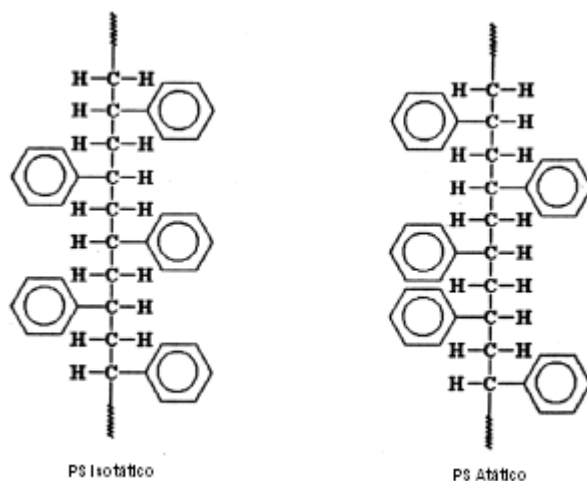


Figura 5.50: Estrutura do PS sindiotático (ordenado) e do PS atático (desordenado).

Vale ressaltar como comentário de desfecho desse item, que a ataticidade vista na amostra está dentro do esperado, pois sendo o Trigonox 301 um iniciador trifuncional de estrutura relativamente complexa, a maneira como ele se fragmenta para formar radicais e a velocidade com a qual isso ocorre pode dar origem à cadeias de alta randomicidade, sem uma estrutura perfeitamente singular, característica.

5.12) Comentários finais

Pode-se dizer, então, que o compromisso adequado entre vários parâmetros (temperatura de reação, razão [controlador]/[iniciador], concentração do iniciador) é imprescindível para o ajuste fino das condições experimentais de uma reação de polimerização controlada. Em muitos casos, faz-se inicialmente um trabalho exploratório, onde se busca otimizar esses parâmetros.

A baixa taxa de conversão obtida quando se usou razão de [controlador]/[iniciador] igual à 5, pode ser justificada pela característica dos iniciadores cíclicos, uma vez que

apresentam ligações O – O de alta instabilidade, sendo muito sensíveis às variações operacionais, o que torna difícil prever como se comportariam nas diversas condições. São compostos difíceis de se lidar, de se definir uma condição ótima de trabalho. Comportam-se quase que “temperamentalmente.” Outro motivo de igual relevância é que a alta quantidade de controlador no meio reacional deixa as cadeias dormentes por um longo período de tempo, o que acarreta em um deslocamento da reação de equilíbrio no sentido da formação das espécies dormentes.

Uma suspeita plausível, mas ainda não concreta seria o fato desse iniciador cíclico abrir e fechar sua cadeia, em fases alternadas, o que novamente teria o efeito de reduzir a sua funcionalidade. Outra possibilidade é o fato de algumas moléculas desse iniciador se tornarem alicíclicas permanentemente, enquanto outras continuarem cíclicas.

Os radicais seriam gerados pela ruptura homolítica das três ligações O – O, presentes no ciclo. Verifica-se pela figura 4.1 que a primeira ruptura impõe à estrutura química da molécula, uma instabilidade alta, que pode ser explicada pela ausência de possibilidade da ocorrência de ressonância desse elétron agora desemparelhado.

Como não há um anel aromático na molécula e nem a presença de duplas ligações conjugadas, o elétron desemparelhado gerado pela ruptura da ligação, como dito no parágrafo anterior, estará impossibilitado de ser estabilizado por um efeito de ressonância molecular, o que termodinamicamente falando, trará à molécula como um todo, a condição química de um intermediário reacional. Espécies químicas que constituem um intermediário de reação são, em geral, bastante instáveis e apresentam um tempo de vida tão curto quanto for a dimensão de sua instabilidade, ou a possibilidade dessa espécie encontrar uma molécula para emparelhar seu elétron livre, através de uma reação química.

Dessa forma, é possível que uma grande parte das moléculas desse iniciador, após sofrer sua primeira ruptura homolítica e gerar um elétron desemparelhado, acaba se fechando novamente assumindo sua forma cíclica, por não encontrar uma molécula adequada para se fazer o emparelhamento desse elétron. Sendo assim, ao retornar para sua forma cíclica, a molécula alcança uma estabilidade maior, na qual ela tende a ficar durante a maior parte do tempo.

Esse compromisso termodinâmico e cinético entre espécies de maior e menor estabilidade química governa a geração de radicais e influencia em muito a taxa de polimerização.

Capítulo 6

Conclusões e trabalhos futuros

6.1) Acerca da pesquisa desenvolvida

Nesta pesquisa foi estudada a técnica de polimerização via radical livre controlada usando-se um agente controlador (TEMPO), com o intuito de obter polímeros de baixa polidispersidade. Além disso, utilizou-se um iniciador trifuncional cíclico (Trigonox 301), pois acreditava-se que o mesmo fosse capaz de solucionar o problema de que a polimerização controlada apresenta um demasiado tempo de reação em relação às técnicas convencionais.

Em concentrações mais baixas de controlador e iniciador, obteve-se uma polidispersidade bem maior que 1,5, ou seja, não se fez o controle da polimerização. Por outro lado, dobrando essa concentração, mesmo mantendo as mesmas razões estudadas, tem-se o controle da polidispersidade, o que foi verificado na razão de 4:1. Por outro lado, uma razão de [controlador]/[iniciador] muito alta, como por exemplo, igual a cinco, pode inibir excessivamente o crescimento ou a propagação das cadeias poliméricas, mergulhando-as numa condição de dormência demasiadamente prolongada. Sendo assim, tem-se que as concentrações das espécies envolvidas afetam drasticamente o controle da polidispersidade, enquanto a razão empregada afeta mais a taxa de conversão.

Uma razão de [controlador]/[iniciador] próxima de três ou quatro, mostrou-se mais adequada, uma vez que permitiu a obtenção de maiores taxas de conversão.

Por fim, pode-se dizer que a condição que melhor se ajustou aos objetivos, tais como, alta taxa de reação, baixo tempo de polimerização em relação à convencional e polidispersidade menor que 1,5, foi a razão [controlador]/[iniciador] igual a 4 e concentração de iniciador igual a 0,0058 mol/L (o dobro da de partida nesse estudo, o que força a concentração do controlador TEMPO também ser dobrada em relação àquela dessa mesma razão). Deve-se trabalhar com temperaturas próximas a 130°C, em função da própria cinética de decomposição deste iniciador apresentado por Cerna et al., (2002).

As técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Difractometria de Raios – X (DRX) empregadas nos deram indícios de estrutura molecular final das cadeias, mas sem nos informar precisamente a respeito de como a parte residual do iniciador se manteve acoplada a sua extremidade e nem de sua distribuição espacial.

6.2) Trabalhos futuros a serem desenvolvidos sobre o tema

Como todo trabalho de pesquisa sobre um tema totalmente inovador, esse também teve a relevância de ter explorado um iniciador novo e ter direcionado caminhos para se chegar à condição operacional ótima, ou seja, aquela capaz de fornecer polímeros controlados com um tempo de reação aproximadamente igual ao da técnica radicalar convencional. Isso pode conferir ao Trigonox 301 uma aplicabilidade industrial outra que não essa dele ser um agente melhorador para o processamento do polipropileno, conforme informado pela própria Akzo – Nobel, empresa fornecedora desse composto. Foi um grande salto rumo a essa direção. Um processo absolutamente controlado não foi obtido, mas uma condição próxima à procurada foi mapeada. A descoberta de um processo desse tipo pode proporcionar uma nova maneira de se produzir o poliestireno em escala industrial.

Pelo que foi comentado no parágrafo anterior, pode-se dizer que em termos de trabalhos futuros, novos projetos devem ser desenvolvidos para refinar as condições operacionais e se chegar àquela desejada. O uso de iniciadores cíclicos trifuncionais é bastante escasso em literatura e existem poucos grupos de pesquisa no mundo lidando com compostos desse tipo.

Especificamente a respeito desse grupo de pesquisa, no qual esse trabalho está inserido, pode-se dizer que a obtenção de um reator possibilitará estudos mais próximos aos processos industriais e maiores variações de parâmetros, em relação à produção de polímeros em ampolas. Um trabalho de polimerização controlada em emulsão, onde será empregado tal reator, deverá ser desenvolvido dentro desse grupo e pelo mesmo autor.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

- 1) AZEVEDO W. F. J., Difração de Raios – X. Laboratório de Sistemas Biomoleculares do Departamento de Física – Instituto de Biociências, Letras e Ciências exatas da UNESP, São José do Rio Preto, Estado de São Paulo. Ano de publicação: 2004.
- 2) BALDOVI, M. V.; MOHTA, N.; SCAIANO, J. C., Influence of Acids on Reaction Rates of Free Radical Scavenging by TEMPO. Relevance to “Living” Free Radical Polymerizations. *Macromolecules*, Vol 29, p. 5497 – 5499, 1996.
- 3) BAUMANN, M., SHMIDT-NAAKE, G., Acetic anhydride – Accelerating agent for nitróxido-controlled free-radical copolymerization of styrene and acrylonitrile. *Macromol. Chem Phys*, Vol. 202, p. 2727 – 2731, 2001.
- 4) BONAGAMBA T. J., CAPELLE K. W., AZEVEDO E. B., A RMN e suas aplicações atuais – Artigo apresenta as novas perspectivas abertas pelo uso da Ressonância Magnética Nuclear; Instituto CH (Ciência Hoje); Novembro de 2005. Instituto de Física de São Carlos (USP).
- 5) BONILLA, J.; SALDIVAR, E.; FLORES, A.; VIVALDO L. E.; PFAENDNER, R.; TICARENO, L., Detailed modeling, simulation and parameter estimation of nitroxide mediated living free radical polymerization of styrene. *Polymer Reaction Engineering*, Vol. 10, No. 4, p. 227-263, 2002.

- 6) BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H. – Polymer Handbook, Wiley, Third Edition, Cap VII, 15 (1989).
- 7) BRUNS, R.E et.al; “Como Fazer Experimentos?”; Editora da Unicamp, edição atualizada de 2002, Campinas - São Paulo.
- 8) BUTTÉ, A.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M., Kinetics of “living free radical polymerizations. *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, p. 3225-3231, 1999a.
- 9) BUTTÉ, A.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M., Calculation of molecular weight distribution in free-radical polymerization with chain branching. *Macromol. Theory Simulation*, Vol. 8 (5), p. 498-512, 1999b.
- 10) CASSU, S.N “Blendas de Poliestireno e Poliuretanos: Compatibilização in situ e Caracterização”; Tese de doutoramento defendida em 2000, Editora da Unicamp.
- 11) CERNA, J.R.; MORALES, G.; EYLER, G.N.; CANIZO, A.I. (2002), “Bulk Polymerization of Styrene Catalyzed by Bi- and Trifunctional Cyclic Initiators”, *J. Applied Polymer Sci.*, Vol. 83, pp. 1-11.
- 12) CHENG, K.; CHEN, J.; CHIU, W.; WANG, L. Y.; WANG, P., Rate Enhancement for Nitroxide Stable Free Radical Polymerization of n-Butyl Acrylate by Dodecylbenzenesulfonic Acid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 43, p. 42-49, 2005.
- 13) CUNNINGHAM, M. F.; TORTOSA, K.; LIN, M.; KEOSHKERIAN, B.; GEORGES, M. K., Influence of camphorsulfonic acid in nitroxide-mediated styrene miniemulsion polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, p. 2828, 2002.

- 14) DHIB, R., GAO, J., PENLIDIS, A., “Simulation of free radical bulk/solution homopolymerization using mono-and bifunctional initiators”, *Polymer Reaction Engineering*, 8(4), p.299-464, 2000.
- 15) DIAS, R. S.; GONÇALVEZ, M. C., LONA, L. M. F., VIVALDO-LIMA, E., McMANUS, N. T., PENLIDIS, A.; “Nitroxide – Mediated Radical Polymerization of Styrene Using Mono and Di – Functional Initiators”, *Chemical Engineering Science*, 16 December 2006.
- 16) DOBKOWSKI, Z., J. “Procedure for Evaluation of the Mark-Houwink Constants”, *Applied Polymer Sci.*, 29, 2683 (1984).
- 17) FRANCO, C.M; “Pesquisa Experimental Sobre a Polimerização Via radical Livre com Iniciadores Mono e Difuncional”, Dissertação de mestrado apresentada à banca julgadora em Setembro de 2006; Editora da UNICAMP
- 18) FUKUDA, T.; TERAUCHI, T.; GOTO, A.; OHNO, K.; TSUJII, Y.; MIYAMOTO, T., Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 6393-6398, 1996.
- 19) GATTAS R., MOLL J., ANDREIUOLO P. A., FARIAS M. F., FEITOSA P.H, Fundamentos da Ressonância Magnética Funcional, Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho (UFRJ) – Exames Complementares em Medicina – 2006.
- 20) GEORGES, M. K.; VEREGIN, R. P.; KASMAIER, P. M.; HAMER, G. K. Narrow Molecular weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules*, Vol. 26, p. 2987-2988, 1993.
- 21) GONÇALVEZ, M.C; “Estudo da polimerização Via radical Livre Controlada em Presença de Radicais Nitróxidos”; Dissertação de mestrado apresentada à banca julgadora em Setembro de 2006; Editora da UNICAMP.

- 22) GONZÁLES, I. M., MEIRA, G. R.; OLIVA, H. M. J.; Appl Polymer Sci 1996, 59, 1015.
- 23) GREZTA, D.; MATYJASZEWSKI, K., Mechanism of controlled/"living" radical polymerization of styrene in the presence of nitroxyl radicals. Kinetics and simulations. Macromolecules, Vol. 29, p. 7661 – 70, 1996a.
- 24) GREZTA, D.; MATYJASZEWSKI, K.; Comments on the Paper "Living Radical Polymerization: Kinetic Results" (Catala, J. M.; Bubel, F.; Oulad Hammouch, S. Macromolecules 1995, 28, 8441). Macromolecules, Vol. 29, p. 5239 – 5240, 1996b.
- 25) GREZTA, D.; MATYJASZEWSKI, K., TEMPO – Mediated Polymerization of styrene: Rate Enhancement with Dicumyl Peroxide. J. Polym Sci A: Polym Chem, Vol. 35, p. 1857 – 1861, 1997.
- 26) GRUBISIC, Z., REMPP, P., BENOIT, H. – J. Polymer Science – Polym. Lett., 5, 753 (1967).
- 27) HAWKER, C. J.; ELCE, E.; DAO, J.; VOLKSEN, W.; RUSSEL, T.P.; BARCLAY, G., Well-Defined Random Copolymers by a Living Free-Radical Polymerization Process. Macromolecules, Vol. 29, p. 2686, 1996.
- 28) HORTA A., SÁIZ, E., BARRALES – RIENDA, L.M – GÓMEZ, P.A.G: Polymer, 27, 1986 (1986).
- 29) HUNTER R. J., Foundations of Colloid Science. Vol. I. Oxford University Press, Belfast, 1991.

- 30) JOHNSON, C. H. J.; MOAD, G.; SOLOMON, D. H.; SPURLING, T. H.; VEARING, D.J., The application of supercomputers in modeling chemical reaction kinetics: kinetic simulation of “quasi-living” radical polymerization. *Aus J Chem*; Vol 43, p. 1215 – 30, 1990.
- 31) LIN, M.; CUNNINGHAM, M. F.; KEOSHKERIAN, B., Achieving high conversions in nitróxido-mediated living styrene miniemulsion polymerization. *Macromolecular Symposia*, Vol. 206, p. 263-274, 2004.
- 32) MACHADO, P.F.M.P.B; “Polimerização Via Radical Livre Para Polímeros Lineares e Ramificados Usando Iniciadores Mono e Difuncionais”; Dissertação de mestrado apresentada à banca julgadora em Dezembro de 2004; Editora da UNICAMP.
- 33) MAHABADI, h. KH. – *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1535 (1985).
- 34) MALMSTROM, E. E.; HAWKER, C. J.; MILLER, R. D., Development of a new class of rate-accelerating additives for nitróxido-mediated living free radical polymerization, *Tetrahedron*, Vol. 53, p. 15225 – 15236, 1997.
- 35) MOREIRA, J. C., WANG, S. H. – *Polymeric Materials: Sci & Eng.*, 88, 154 (2004).
- 36) NOGUEIRA, J.S; SILVA, A.L.B.B; SILVA, E.O; “Introdução a Polímeros – 2ªSemana de Química” Universidade Federal do Mato Grosso – Departamento de Física, Vol. Único, 2000, Editora GPNM.
- 37) ODELL, P. G.; VEREGIN, R. P. N.; MICHALAK, L. M.; BROUSMICHE, D.; GEORGES, M. K., Rate Enhancement of Living Free-Radical Polymerizations by an Organic Acid Salt. *Macromolecules*, Vol. 28, p. 8453 – 8455, 1995.

- 38) O'DRISCOLL, K. F, BEVINGTON, J. C; "*The Effect of Multifunctional Initiators On Molecular Weight in Free Radical Polymerization*"; Department of Chemistry, University of Lancaster, Bailrigg Lancaster, England. Received 10 May 1985.
- 39) KUCHANOV, S. I.; IVANOV, N. G; IVANCHEV, S. S. Polymer Sci USSR 1976, 18, 2141.
- 40) ROCHA W. R., Caracterização de Polímeros - Química 2000 – ano 1999.
- 41) SCHRODER E., MULLER G. e ARDNT K., Polymer Characterization. Hanser Publishers, Munique, 1989.
- 42) SCORAH, M. J., DHIB, R., PENLIDIS, A., "Recent Advances in the Study of Multifunctional Initiators in Free Radical Polymerizations", *Macromolecular Reaction Engineering (Journal)*, 2007, 209 – 221.
- 43) SOLOMON, D. H.; RIZZARDO, E.; CACIOLO, P., *U. S. Pat.*, Vol. 4, p. 581, 429, 1986.
- 44) SCHMIDT-NAAKE, G; BOTHE, M., Nitroxide-Mediated Radical Polymerization with Bisaminoxyl Compounds as initiators – Controlled Biradical Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 205, p. 208-216, 2004.
- 45) Spatorico, a.l., Coulter, b. – *J. Polym. Sci. – Polym. Phys.*, 11, 1139 (1973).
- 46) VEREGIN, R. P. N.; GEORGES, M. K.; KASMAIER, P. M.; HAMER, G. K., Free Radical Polymerization for Narrow Polydispersity Resins: Electron Spin Resonance Studies of the Kinetics and Mechanism. *Macromolecules*, Vol. 26, p. 5316 – 5320, 1993.

- 47) VEREGIN, R. P. N.; GEORGES, M. K.; KASMAIER, P. M.; HAMER, G. K., Free Radical Polymerization for Narrow Polydispersity Resins: Electron Spin Resonance Studies of the Kinetics and Mechanism. *Macromolecules*, Vol. 28, p. 4391 – 4398, 1995.
- 48) VEREGIN, R. P. N.; ODELL, P. G.; MICHALAK, L. M.; GEORGES, M. K., The Pivotal Role of Excess Nitroxide Radical in Living Free Radical Polymerizations with Narrow Polydispersity. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 2746 – 2754, 1996a.
- 49) VEREGIN, R. P. N.; ODELL, P. G.; MICHALAK, L. M.; GEORGES, M. K., Molecular Weight Distributions in Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerizations: Kinetics of the Slow Equilibria between Growing and Dormant Chains. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 3346 – 3352, 1996b.
- 50) VEREGIN, R. P. N.; ODELL, P. G.; MICHALAK, L. M.; GEORGES, M. K., Mechanism of Rate Enhancement Using Organic Acids in Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerizations. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 4161 – 4163, 1996c.
- 51) VILLALOBOS, A.E; HAMIELEC and P.E WOOD; J.Appl.Polym. Sci, 1991, 42, 629-641.
- 52) YOON, W. J.; CHOI, K. Y; Polymer 1992, 33, 4582.

Anexo 1

Cromatografia de Permeação em Gel – GPC

1) Fundamentos teóricos

A cromatografia de permeação em gel (GPC) tem sido utilizada como uma técnica relativamente rápida e segura para determinar a distribuição de massa molar (MWD) de polímeros. No equipamento de GPC, em geral, os padrões são escolhidos tendo em vista o polímero sob análise. Assim a técnica permite a determinação das curvas de MWD dos polímeros em relação a estes padrões de poliestireno. O conceito de calibração universal foi primeiro demonstrado por Grubisic et al (1967); eles observaram que a separação por cromatografia era devido ao volume hidrodinâmico das macromoléculas e elegantemente demonstraram a existência de uma correlação linear entre o volume de eluição de diferentes polímeros e o logaritmo do volume hidrodinâmico viscosimétrico $M[\eta]$, onde M é massa molar e $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, independente da composição química ou arquitetura. Além disso, seguindo estas hipóteses, e conhecendo os coeficientes da equação de Mark-Houwink para o poliestireno, para uma determinada fase móvel à temperatura apropriada, uma curva de calibração universal pode ser gerada e os coeficientes da equação de Mark-Houwink podem ser calculados para outros polímeros (Moreira et al., 2004).

2) Lei de Viscosidade de Einstein

De acordo com Einstein a lei de viscosidade pode ser escrita como:

$$[\eta] = K (V/M) \quad (01)$$

onde $[\eta]$ é o índice de viscosidade limitante; V , o volume hidrodinâmico das partículas, M , a massa molar, e K uma constante. Esta equação mostra que o produto $[\eta] \times M$ é uma medida direta do volume hidrodinâmico das partículas e sugere o uso do $\log([\eta] \times M)$, em vez de $\log M$, na calibração dos cromatogramas de exclusão por tamanho. Com

este tipo de gráfico, todos os pontos experimentais de diferentes polímeros cairiam na mesma curva (Moreira et al., 2004).

3) Equação de Huggins

A viscosidade intrínseca é definida como o valor de viscosidade reduzida à diluição infinita. A equação de Huggins (2) descreve a relação entre a viscosidade intrínseca e as concentrações das soluções diluídas dos polímeros como:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2c \quad (02)$$

onde, η_{sp} é a viscosidade específica, η_{sp}/c é a viscosidade reduzida (ml/g), k_H é o coeficiente de Huggins, e c é a concentração do polímero (g/ml) (Moreira et al., 2004).

4) Equação de Mark-Houwink

A correlação entre a massa molar viscosimétrica média (M_v) e a viscosidade intrínseca de uma solução de polímero é descrita pela equação de Mark-Houwink:

$$[\eta] = KM_v^a \quad (03)$$

onde, K e a são constantes para um determinado sistema de polímero/solvente/temperatura. Geralmente, $0,5 \leq a \leq 0,8$ é encontrado para conformações de cadeias flexíveis, enquanto que $0,8 \leq a \leq 1,0$ para macromoléculas rígidas. Normalmente, o valor de K diminui com o aumento de a (Moreira et al., 2004).

5) Obtenção K e a de Dados de GPC e Viscosidade

Os valores de K e a podem ser obtidos da equação de Mark-Houwink em conjunção com a equação de Pitsyn-Eizner (ver Mahabadi et al., 1985):

$$\log M_2 = (1/1 + a_2) \cdot \log(K_1/K_2) + (1 + a_1/1 + a_2)\log M_1 \quad (04)$$

onde os números 1 e 2 são referentes ao poliestireno e ao polímero de interesse na equação de Mark-Houwink, respectivamente (Moreira et al., 2004).

Anexo 2

Ressonância Magnética Nuclear - RMN

1) Breve contexto histórico e introdução ao princípio da técnica

Desde os primórdios da humanidade, o homem sempre teve a característica inerente de ter curiosidade sobremaneira a respeito do mundo que o cerca. A princípio para desvendar os mistérios da natureza, posteriormente para melhorar sua qualidade de vida e, mais posteriormente ainda, para agregar potencial tecnologia aos seus bens fabricados e gerar maiores riquezas, ele sempre buscou encontrar respostas e explicações para os fenômenos naturais. À medida que o microscópio, a luneta e a lupa foram sendo inventadas, o homem pode testemunhar que para compreender melhor o universo paralelo, em muitos casos de dimensões imensuráveis, seria preciso compreender o mundo infinitesimal que compõe a matéria e que constitui tudo o que conhecemos. Daí então, em seu devido tempo, veio o interesse de conseguir mapear o posicionamento dos átomos em cada molécula e desbravar seus comportamentos sobre diferentes condições.

Muitas técnicas atuais nos permitem aproximar desse intuito, tais como: Espectroscopia na região do UV – Visível, Espectroscopia na região do infra-vermelho, Difratomia de Raios – X, Espectrometria de Massas, além de outras. Ocorreu que, em meados da década de 1920, os físicos alemães Otto Stern (1888 – 1969) e Walther Gerlach (1889 – 1979), perceberam algo muito interessante que ocorria com os elétrons quando submetidos a um campo magnético na região da radio – frequência. Eles constataram que a massa e a carga não eram as únicas características que definiam o elétron, pois ele apresentava também um movimento rotacional em torno de seu próprio eixo, ou seja, um momento magnético, ou melhor, um momento angular intrínseco, que foi batizado pelos alemães pelo nome de *spin*. Esse movimento giratório observado era semelhante ao de um pião e, por isso, recebeu o nome de movimento de “precessão”.

Após a descoberta desse movimento, muitas perguntas surgiram por consequência, como por exemplo, sua origem e seus valores. A primeira pergunta foi respondida pela

própria natureza do elétron, que hora se comporta como partícula, mas hora como sendo puramente energia. A segunda delas, foi descoberta pelos próprios alemães que afirmaram que o spin só pode assumir valores iguais à $+1/2$ ou $-1/2$. Em 1928, o físico inglês Paul Dirac trouxe outras importantes contribuições sobre a natureza do spin.

É importante observar que, para ser completada, a descrição matemática de uma propriedade que aparentemente é tão simples – o giro de um objeto pequeno em torno de si mesmo – precisou esperar o casamento das duas grandes revoluções conceituais do início do século passado: a teoria da relatividade restrita, publicada em 1905 pelo físico alemão Albert Einstein (1789 – 1955), e a mecânica quântica, cujo desenvolvimento se deu principalmente na década de 1920 (Bonagamba et al., 2005).

A imagem por ressonância magnética (IRM) é o resultado de sinais de frequência de rádio liberados por núcleos de peso atômico par quando voltam ao seu estado de repouso depois de serem alinhados por um pulso magnético forte e homogêneo (Gattas et al., 2006). A figura abaixo mostra esse fenômeno:

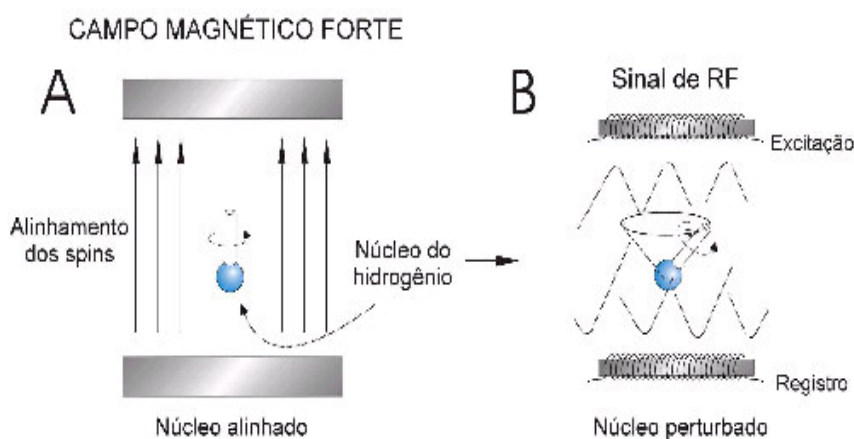


Figura 1: Ilustração da excitação e relaxação do núcleo do átomo (Gattas et al., 2006).

Para que o átomo de um elemento com peso atômico par seja excitado, ele é exposto a um campo magnético específico (e perfeitamente homogêneo) na região da rádio – frequência, e sendo assim, ele passa a se comportar como um magneto e seus spins se alinham na direção do mesmo (ver figura 1A). Um pulso curto de ondas de rádio é então

calculadamente aplicado, fazendo com que os spins se desalinhem do paralelismo das linhas do campo e fornecendo a energia necessária para que o movimento de precessão ocorra (ver figura 1B). A partir do instante em que esse tal pulso é removido do sistema, o núcleo tende a voltar a seu posicionamento de origem, bem como seus spins. Nesse processo de relaxação, o núcleo do átomo em questão emite energia exatamente no mesmo comprimento de onda ao da rádio – frequência que o excitou e, dessa forma, pode ser identificado, já que para cada núcleo existirá um comprimento de onda característico. Pode-se perceber assim, que a excitação faz com que o átomo passe de um nível de energia mais baixo para outro exatamente superior, absorvendo energia num comprimento de onda específico, conforme a natureza do mesmo e do ambiente no qual ele se encontra. Esse é motivo por dizer que a energia absorvida e liberada pelo núcleo durante a relaxação é “quantizada”, ou seja, a quantidade de fótons que um núcleo precisa absorver para se excitar é uma identidade dele e nos permite reconhecê-lo. Usa-se dessa forma, muito comumente, a expressão “mudança quântica de nível ou estado energético”. Essa capacidade do núcleo de excitação e relaxação com liberação de energia na região da rádio – frequência (e, portanto, mensurável), é chamada de *Ressonância Magnética Nuclear (RMN)* (Gattas et al., 2006).

2) Identificação dos tipos de hidrogênio

Em Ressonância Magnética Nuclear de prótons, os hidrogênios que compõem uma molécula são tratados de maneira diferenciada, de acordo com a densidade eletrônica na qual cada um deles está inserido. Assim sendo, diz-se que um próton mais protegido é aquele que está mais imerso em uma região do espaço onde a circulação dos elétrons em suas órbitas o deixa “camuflado” em relação ao campo de radiofrequência externo a ser aplicado. Repare que os elétrons são entendidos aqui de uma forma mais ondulatória que corpuscular, ou seja, fala-se em distribuição eletrônica ao redor do átomo de hidrogênio, como se os elétrons não tivessem uma dimensão no espaço perfeitamente definida, mas sim que eles se distribuem tal qual sugerido pela função de onda dada pelo alemão Schroedinger. Fala-se, também, em probabilidade de se encontrar os elétrons numa dada região do espaço, a qual é dada pelo quadrado de tal função.

Os físicos e químicos contemporâneos, empregam muito mais essa visão quantizada da matéria para se estudar RMN que a outra, que trata a luz como constituída por fótons (pacotes de energia com uma quantidade da mesma perfeitamente definida).

Disso tudo que foi dito acima, pode-se dizer que existem basicamente dois tipos de hidrogênios presentes em uma molécula: aqueles que apresentam a mesma vizinhança eletrônica e que, portanto, quando submetidos ao campo externo provocado pelo aparelho de RMN, sentirão a mesma intensidade e aqueles que apresentam diferentes condições de blindagem. Os primeiros são chamados de Homotópicos ou Enantiotópicos e os segundos de Diasterotópicos. Fica mais do que claro, a esse ponto, por simples intuição, que o deslocamento químico dos primeiros será igual entre eles e que para os Diasterotópicos não.

Vejamos o exemplo abaixo:

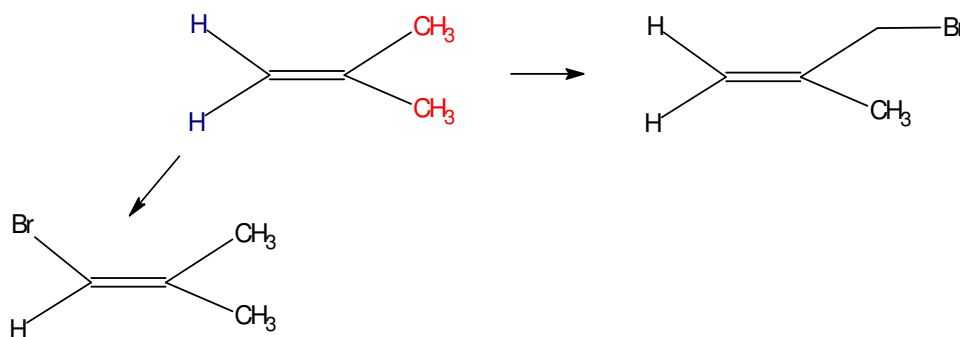


Figura 2: Ilustração dos hidrogênios homotópicos da molécula de dimetil-eteno.

Nessa molécula (dimetil-eteno) qualquer um dos dois hidrogênios em azul pode ser substituído por um átomo de bromo que ainda sim teremos o mesmo composto, o 3-bromo 2-metilpropeno. A mesma coisa pode ser dita a respeito dos hidrogênios em vermelho. Assim sendo, essa molécula fornecerá dois sinais no espectro, cada um referente a um grupo desses hidrogênios. Vale ressaltar que, no caso acima, a diferença de sinal em Hz é a diferença do deslocamento químico entre os dois grupos. O pico correspondente aos seis hidrogênios das metilas terá valor relativo seis, enquanto o outro, dois.

Para o caso abaixo, temos um exemplo de hidrogênios Diasterotópicos.

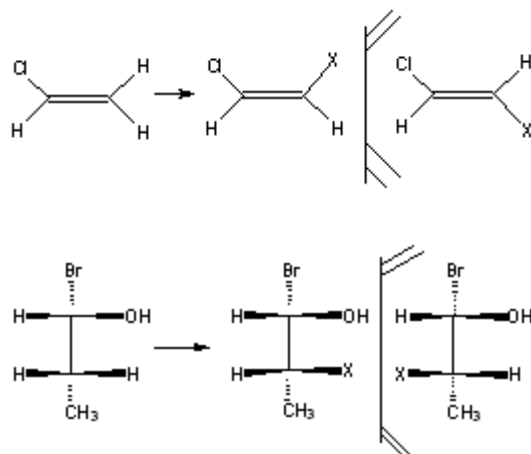


Figura 3: Ilustração dos hidrogênios diasterotópicos em dois diferentes compostos.

A substituição de cada um dos hidrogênios pelo mesmo grupo gera compostos que são, entre si, diastereoisômeros. A identificação de tais compostos é de suma importância porque seus deslocamentos químicos ocorrem em regiões diferentes e, dessa forma, os hidrogênios são diasterotópicos.

3) O desdobramento do sinal

Quando uma amostra é submetida por um campo de radiofrequência gerado por um aparelho de RMN, seus elétrons tendem a ficar emparelhados conforme a orientação desse campo. Como nem todos os elétrons são influenciados da mesma forma, devido a seus respectivos efeitos de blindagem, cada um deles responderá de forma diferenciada e entrará efetivamente em ressonância (no chamado movimento de precessão) numa frequência específica. Dessa forma, geram-se picos em diferentes valores no eixo das abscissas, geralmente dado numa escala em hertz (Hz).

Observa-se que cada um dos picos é desdobrado em vários. Isso acontece porque o acoplamento de um hidrogênio com outro gera um pico duplo (acoplamento spin-spin, dando origem a um dubleto), o acoplamento entre três átomos de hidrogênio gera um tripleto (pico triplo) e assim por diante. Picos com sete ou mais desdobramentos são chamados de multipletos. É importante dizer que para um próton se acoplar com outro (ou outros) é imprescindível que suas frequências de ressonância sejam próximas, pois caso contrário não haverá interação entre eles. Os acoplamentos do tipo spin-spin são transferidos pelos

elétrons de ligação e não são observados se os prótons acoplados estiverem separados por mais de três ligações sigma.

Para se saber quantos hidrogênios correspondem a um dado sinal (desdobrado ou não), faz-se a chamada integração dos picos. Tal integração é geralmente feita manualmente, a partir do espectro impresso e com o auxílio de uma régua. Uma relação de proporcionalidade entre os sinais deve ser verificada e partindo-se do valor unitário para a integração de menor altura, procura-se uma proporção adequada. De outra forma, multiplica-se o sinal de menor valor e tenta-se achar outra correlação entre eles. Um indício prévio a respeito da estrutura molecular pode facilitar enormemente a interpretação do espectro. Geralmente, também se faz uma comparação entre o espectro obtido e um outro encontrado em alguma das muitas bibliotecas de RMN que podem ser encontradas até pela internet. Nesse trabalho usou-se a *SDBS*, de origem japonesa.

Juntando-se o valor da integração com a informação da quantidade de desdobramentos sofrida por um dado sinal (facilmente vista no espectro impresso, basta uma contagem manual dos picos) e também o valor da frequência que aquele pico (ou picos) forneceu, tem-se aproximadamente a estrutura molecular desejada.

Equipamentos modernos de RMN tem utilização ímpar na área médica, principalmente para a detecção de tumores. Sabe-se que uma célula cancerígena se reproduz de maneira acelerada e descontrolada gerando um agrupamento celular incompetente do ponto de vista funcional, mas capaz de infectar outros órgãos e continuar a se reproduzir até que esse também perca sua função natural, tornando-se da mesma forma incompetente. Esse conjunto de células gera uma concentração anormal de hidrogênios concentrados numa região específica do corpo, onde o tumor está alojado.

Através da técnica de RMN é possível detectar essa anomalia celular e mapear a sua extensão. Hoje em dia, os aparelhos de RMN hospitalares possuem outras técnicas acopladas e são capazes não só de fazer a delinearização do tumor como também informa ao médico se o mesmo é benigno ou não. Vale ressaltar que a frequência do campo aplicado aos pacientes submetidos a tal exame é bem menor que aquela usada para o estudo de moléculas num laboratório de química, por exemplo. Caso contrário, o paciente não sobreviveria.

Maiores detalhes sobre essa técnica podem ser vistos em Rocha W. R, 1999 (esta referência está completa no Capítulo 7 dessa dissertação, no item 40). Os exemplos de

hidrogênios mostrados aqui foram baseados nessa referência, mas seus desenhos foram feitos pelo software ChemSketch.

Anexo 3

Difratometria de Raios – X

1) Breve contexto histórico e introdução ao princípio da técnica

Dentre as principais técnicas que os físicos e químicos utilizam para desvendar a natureza estrutural de moléculas, encontra-se a chamada Difratometria de Raios – X (DRX). Assim como diversas outras, que tiveram origem acidental, a DRX também foi descoberta casualmente e, com o passar do tempo, tem conquistado cada vez mais importância em diversas áreas do conhecimento, sobretudo na medicina.

Sua origem remonta os meados da década de 70 do século passado. Aconteceu que, um alemão de sobrenome Roentgen, trabalhando com tubos de raios catódicos, observou algo curioso que acontecia sempre quando uma tensão adequada era imposta entre suas placas metálicas. A placa ligada ao pólo negativo é chamada de catodo e a ligada ao pólo positivo, anodo, sendo que dentro desse tubo só há vácuo. Ao aplicar uma voltagem específica entre as placas, surge um feixe luminoso que sai do catodo e viaja rumo ao anodo. A esse feixe dá-se a denominação de raios catódicos. Vale lembrar que esse tubo foi inventado pelo inglês William Crookes.

Os raios descobertos por Roentgen despertou muito interesse na comunidade científica da época, mas para os físicos alemães, talvez impulsionados pelas teorias acerca do eletromagnetismo que foram bastante desenvolvidas nesse período, tratava-se de radiação eletromagnética. Trabalhando em um laboratório na região de Manchester, no norte da Inglaterra, um físico ilustre de nome J. J. Thomson veio a demonstrar que os raios não tinham natureza eletromagnética, ou seja, não se tratava de uma forma de energia em propagação, mas sim de “alguma coisa” com comportamento corpuscular. A maneira como aquele raio luminoso colidia com anteparos e se propagava pelo vácuo era muito mais condizente com a mecânica clássica newtoniana que aquela outra, de natureza quântica, desenvolvida por Planck. Mais tarde, um físico chamado Helmholtz, provou que se tratava de elétrons que saíam do catodo em direção ao anodo. Ele descobriu também que a natureza

eletromagnética prevista pelos físicos alemães não estava totalmente errada. O que acontecia era que, conforme a aplicação de uma alta voltagem com um valor apropriado entre as placas, elétrons da camada de valência dos átomos que compunham a placa metálica do catodo eram retirados e caminhavam rumo ao anodo. A medida que os mesmos colidiam com essa placa, parte de sua alta energia cinética era convertida em calor e parte em radiação eletromagnética, dando origem ao clarão observado. Roentgen percebeu que essa radiação luminosa era capaz de atravessar o vidro do tubo de raios catódicos e viajar pelo espaço. Quando investigou mais a fundo o que estava sendo observado, ele segurou uma placa de chumbo, numa angulação perfeita, para que esse feixe luminoso ao sair do tubo colidisse com tal placa. Atrás da mesma, dentro da sala de seu laboratório com as cortinas fechadas, ele colocou um papel de carbono. Fazendo esse experimento, ele percebeu que o feixe luminoso não atravessava somente o vidro do tubo de raios catódicos, mas também passava pela placa de chumbo e aquilo que se encontrava segurando a mesma, que era justamente a sua mão. Quando Roentgen olhou para trás, ele viu pela primeira vez na história da humanidade, a radiografia de sua mão impressa no papel carbono. Essa foi a primeira radiografia da ciência e rendeu a esse brilhante físico, o prêmio Nobel da Física (o qual foi o primeiro!), em 1901, quando ele tinha 56 anos de idade.

2) A Lei de Bragg e a difração de raios – X

Mesmo após o feito de Roentgen, ainda havia dentro da comunidade científica, dúvidas e relação ao comportamento dos chamados raios – X, se eram dignos de serem vistos como onda ou como partículas. Max von Laue, um holandês preocupado com essa questão, teve a idéia de estudar se esse tal feixe de raios era passível de sofrer o fenômeno da difração. Já sabia-se, nessa época, que a luz visível sofria difração quando ela era forçada a passar pelo orifício de uma fenda, cujo tamanho não podia ser muito maior que o próprio comprimento de onda dessa luz. Difração é um fenômeno típico de onda eletromagnéticas. Seus alunos do laboratório fizeram essa experiência e realmente constatarem manchas que apareciam em regiões específicas do anteparo posto para que os raios difratados colidissem com o mesmo. Porém, faltava toda uma teorização acerca desse assunto, a qual foi formulada por William Bragg e William Lawrence Bragg, pai e filho.

Sua teoria dizia que sempre quando a diferença de fase entre duas ondas for zero, um comprimento de onda, dois, três enfim, um número inteiro, suas amplitudes se somam construtivamente e observa-se o fenômeno da difração. Caso contrário, suas amplitudes são subtraídas. Eles observaram também, que para ocorrer difração, o ângulo de incidência no orifício presente no anteparo para que o feixe incida é perfeitamente específico. Fora do mesmo, não ocorre difração naquele sentido e direção.

A equação fundamental da família de Bragg é: $2d \sin \theta = n \lambda$ onde n é um inteiro, θ é o referido ângulo de incidência e d é o distanciamento entre as placas que determina o comprimento do orifício. Por essa teorização, eles receberam o prêmio Nobel da Física, em 1915.

3) Diferentes tipos de espalhamento

O campo elétrico oscilante associado ao feixe de raios – X que incide sobre um elétron, obriga este elétron a oscilar em torno da sua posição de equilíbrio. É conhecido que qualquer partícula carregada acelerada emite radiação. Assim o elétron, submetido a um campo elétrico oscilante, emite uma onda eletromagnética, que possui o mesmo comprimento de onda da radiação incidente. A magnitude do feixe de raios – X espalhado por um elétron de carga $-e$ e massa m a uma distância r do elétron é dada por (espalhamento Thomson):

$$I = (I_0 e^4) / (r^2 m^2 c^4) \times [(1 + \cos^2 2\theta)/2] \quad (1)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente e 2θ o ângulo de espalhamento da radiação, sendo a onda eletromagnética plana e polarizada (Cullity, 1956, et. al).

O espalhamento Thomson, visto acima, trata a luz como sendo de natureza puramente eletromagnética. No entanto, fenômenos distintos que também envolvem espalhamento de energia são observados, sendo que suas explicações contradizem o comportamento ondulatório da luz. Novamente aqui, temos um impasse entre a dualidade onda-matéria, o qual intriga os físicos há muito tempo e acabou por dar início à chamada Mecânica Quântica. O espalhamento (ou efeito) Compton consiste em uma dessas outras

formas com as quais um elétron pode espalhar energia. Ele é a diminuição de energia (aumento do comprimento de onda) de um fóton de raios – X ou raios gama, quando ele interage com a matéria. Espalhamento inverso de Compton também existe, onde o fóton ganha energia (diminuição do comprimento de onda), pela interação com a matéria. O comprimento de onda aumentado no total é chamado variação de Compton (Azevedo, 2004).

O espalhamento nuclear de Compton também existe, que é a interação envolvendo apenas elétrons de um átomo. O efeito Compton foi observado. O Efeito Compton foi observado por Arthur Holly Compton em 1923, pelo qual fez ele receber o Prêmio Nobel de Física em 1927. Para que a mencionada variação no comprimento de onda ocorra, a luz deve se comportar como se fosse constituída por partículas, caso contrário nós não teríamos esse efeito. O experimento de Compton convenceu físicos que a luz pode agir como uma corrente de partículas cuja energia é proporcional à frequência. A interação entre a alta energia dos fótons e elétrons resulta no elétron recebendo parte da energia (fazendo ele recuar), e um fóton contendo a energia restante sendo emitida numa direção diferente da original, sempre conservando o momentum total do sistema. Se o fóton ainda possui bastante energia, o processo pode ser repetido.

Para se chegar a sua formulação, Compton usou três fundamentais fórmulas representando os diversos aspectos da física clássica e moderna, combinando-os para descrever o comportamento quântico da luz: luz como uma partícula, dinâmica relativística e trigonometria.

O resultado final nos dá a equação do espalhamento de Compton:

$$\lambda_2 = \frac{h}{m_e c} \times (1 - \cos\theta) + \lambda_1 \quad (2)$$

onde:

λ_1 = comprimento de onda do fóton antes do espalhamento;

λ_2 = comprimento de onda do fóton depois do espalhamento;

m_e = massa do elétron;

$h/m_e c$ = comprimento de onda de Compton;

θ = ângulo pelo qual a direção do fóton muda;

h = constante de Planck;

c = velocidade da luz no vácuo;

Para analisar o espalhamento de raios – X por elétrons é preciso considerar a geometria de um experimento típico de espalhamento. Nele, temos um feixe de raios – X incididos sobre um elétron, localizado na origem do sistema de coordenadas.

Um vetor unitário, s_0 , descreve a direção da radiação incidente. A direção de espalhamento é indicada por outro vetor unitário, s , e o ângulo de espalhamento é 2θ . O vetor de espalhamento S é dado pela expressão:

$$S = \frac{s - s_0}{\lambda} \quad (3)$$

O módulo S é função do ângulo de espalhamento e é dado como segue:

$$|S| = \frac{2|\sin\theta|}{\lambda} \quad (4)$$

O valor do módulo de S pode variar de 0 a $2/\lambda$. Desta forma, o vetor S está descrito num espaço onde cada eixo de seu sistema de coordenadas tem dimensão do recíproco da distância (Drenth, 1994). Este espaço de coordenadas é chamado espaço recíproco.

Considerando eu um elétron isolado espalha raios – X com intensidade I , seria de se esperar, que num átomo de Z elétrons teríamos uma intensidade ZI . Porém, devido às distâncias entre os elétrons num átomo serem da ordem do comprimento de onda do raio X, as ondas que eles espalham interferem uma com as outras, de forma que só teremos uma intensidade ZI na direção de incidência do raio X. Para o espalhamento em outras direções temos interferência parcialmente destrutiva, assim, a amplitude total cai com o aumento do ângulo de espalhamento (Azevedo, 2004).

O fator de espalhamento atômico é definido como a relação entre a amplitude espalhada por um átomo (E_a) e a amplitude espalhada por um elétron (E_e) isolado, sob condições idênticas:

$$F = E_a/E_e \quad (5)$$

O valor máximo de f é Z (número atômico do átomo) e ocorre quando os elétrons espalham em fase, na direção de incidência ($2\theta = 0$).

O fator de espalhamento atômico também depende do comprimento de onda da radiação incidente. Para um valor fixo de θ , f será menor para comprimentos de onda mais curtos, visto que, a diferença de caminho será maior com relação ao comprimento de onda, levando a uma maior interferência.

Considerando um átomo esférico com o seu centro coincidente com a origem do sistema de coordenadas, temos que, a onda total espalhada por um pequeno volume dv numa posição r relativa à onda espalhada na origem terá uma amplitude proporcional a $\rho(r)dv$ e uma fase $2\pi rS$, ou seja, a amplitude da onda espalhada será igual a $\rho(r)\exp(2\pi i rS)dv$. Por consequência, a onda total espalhada por um átomo é calculada pela soma das ondas espalhadas pelos elementos de volume dv (Azevedo, 2004):

$$f(S) = \int_{vol.\dot{a}tomo} \rho(r) \exp(2\pi i rS) dv \quad (6)$$

Essa expressão representa o fator de espalhamento atômico. Maiores detalhes sobre espalhamento e a teorização a respeito da difratometria de raios – X podem ser encontrados em Azevedo, 2004 (ver Capítulo 7 dessa dissertação, onde está presente essa referência completa, no item 1).