

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

***Síntese e caracterização de polímeros acrílicos contendo acrilonitrila,
acetato de vinila e metilalilsulfonato de sódio.***

**Maurício Ciciliato Costa
Tese de Mestrado**

**Prof. Dr. Roberto Rittner Neto
Orientador**

*Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Maurício Ciciliato Costa
e aprovada pela comissão julgadora.
Campinas, 10 de julho de 1995.*

**Campinas
1995**

02 26584



C823S



UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	C823s
	25534
	433/95
	C D x
PREÇO	88,11,00
DATA	19/09/95
N.º CPD	

CH-00076714-8

Costa, Maurício Ciciliato

Síntese e caracterização de po-
límeros acrílicos contendo acr-
ilonitrila, acetato de vinila
T/UNICAMP/C823s

(25534/95)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

Costa, Maurício Ciciliato
C823s Síntese e caracterização de polímeros acrílicos contendo
acrilonitrila, acetato de vinila e metilalilsulfonato de sódio /
Maurício Ciciliato Costa. -- Campinas, [SP : s.n.], 1995.

Orientador: Roberto Rittner Neto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Cam-
pinas. Instituto de Química.

1. Polímeros. 2. Acrilonitrila. 3. Acetato de vinila. I.
Rittner Neto, Roberto. II. Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química. III. Título

CURRICULUM VITAE

MAURICIO CICILIATO COSTA

Rua Cerqueira Cezar, 631
Centro - Indaiatuba, S.P.
C.E.P. - 13330-000
Telefone - (0192) 755258 (res.) e (0192) 748548 (comer.)

Nascido em 31/08/1967 em Indaiatuba (S.P.), solteiro, de nacionalidade Brasileira.

⇒ FORMAÇÃO

- 1984 Técnico Químico pelo Colégio Técnico Industrial Conselheiro A. Prado, Campinas.
- 1988 Bacharel em Química Tecnológica pela UNICAMP.
- 1990 Início do curso de mestrado em Química Orgânica na UNICAMP. Título da tese a ser defendida: "Síntese e Caracterização de Polímeros acrílicos contendo acrilonitrila, acetato de vinila e metilalilsulfonato de sódio".

⇒ EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

→ Rhodia S.A.

Centro de Pesquisas da Usina Química de Paulínia
Cargo atual: Assistente de Pesquisas
Período: 14/02/89 até dias atuais.

→ Resumo das Atividades Desenvolvidas na Rhodia:

- 1989/90 Implantação de um Laboratório de Síntese Orgânica no Centro de Pesquisas. Síntese e caracterização de impurezas orgânicas encontradas nos

processos Rhodia. Cromatografia de placa e coluna. Cromatografia Líquida Preparativa. Destilações e separações de misturas complexas.

- 1991/93 Análise de Polímeros. Cromatografia de Permeação em Gel; Caracterização de polímeros e materiais poliméricos pelas técnicas de Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear e pirólise/GC/MS; desenvolvimento de métodos analíticos para a análise de polímeros. Participação nos Grupos de Melhoria de Processo Rhodia.
- 1994/95 Implantação da técnica de Infravermelho acoplada a Cromatografia Gasosa no Centro de Pesquisas. Desenvolvimento de novos produtos e processos. Desenvolvimento de métodos analíticos para os Laboratórios de Controle de Qualidade. Apoio na implantação da ISO 9000 em processos da Unidade de Paulínia. Coordenação dos projetos, envolvendo Polímeros (Nylon, Poliéster e Latéx), em desenvolvimento no Centro de Pesquisas de Paulínia.

⇒ **FORMAÇÕES DIVERSAS**

→ **Química:**

Introdução à Espectrometria de Massa; Cromatografia gasosa; Ressonância Magnética Nuclear Aplicada a Polímeros; Curso de Infravermelho Transformada de Fourier.

→ **Estágios:**

Laboratório de Tecnologia de Superfícies da Lehigh University, P.A., U.S.A., 1990 sob orientação do Prof. Dr. Frederick Fowkes. Técnicas de Infravermelho fotoacústico e ESCA.

Laboratório de Infravermelho do "Centre d'Industrialisation Décines" da Rhône Poulenc em Lyon, França, em 1993, sob responsabilidade da Dra. Cristine Menardo.

→ **Informática:**

Framework; Word for Windows; Excell; Aplicativos em Windows.

→ **Línguas:**

Inglês e Francês fluentes. Noções básicas de Italiano e Alemão.

Campinas, 03 de maio de 1995


Mauricio Ciciliato Costa

À todos aqueles que fazem da vida uma luta para sobreviver neste mundo .

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto Rittner Neto e ao Dr. Marino T. Fabi pelo incentivo e apoio.

Ao Prof. Dr. Frederick C. Strong III, meu primeiro mestre.

À Rhodia S.A. pela utilização de suas facilidades e equipamentos para a realização deste trabalho.

Aos Srs. Jean Le Quenven e Louis Blavier, gerentes do Centro de Pesquisas da Rhodia, pelo apoio e incentivo.

Ao Dr. José Maria Marlet da Rhodiaster São José dos Campos pelas valiosas sugestões e incentivo.

À Sonia e Paula pelos espectros de RMN. À Monique Marcelin por sua contribuição e apoio técnico.
Ao Marcelo Collares pela tradução do artigo russo.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

Resumo	07
Abstract	08
Abreviações	09
CAPÍTULO I - Objetivos	10
CAPÍTULO II - Introdução	11
CAPÍTULO III - Revisão Bibliográfica	12
<i>3.1. Polímeros Acrílicos</i>	<i>12</i>
3.1.1. Definição, composição de copolímeros acrílicos e usos	12
3.1.2. Propriedades químicas e físicas	13
3.1.3. Produção Industrial	13
3.1.3.1. Polimerização em suspensão aquosa	13
3.1.3.2. Polimerização em solução	14
3.1.3.3. Polimerização em massa	14
3.1.3.4. Polimerização em emulsão	14
3.1.4. Mecanismo de polimerização	14
3.1.5. Análise química de polímeros acrílicos	15
<i>3.2. Microestrutura dos Polímeros</i>	<i>16</i>
3.2.1. Definição e importância	16
3.2.2. Isomerismo	16
3.2.2.1. Direcional	16
3.2.2.2. Estereoquímico	17
3.2.2.3. Geométrico	18
3.2.3. Caracterização da microestrutura de copolímeros	18
3.2.3.1. Modelos de copolimerização	19
3.2.3.2. Razões de reatividade	21
<i>3.3. A RMN aplicada à análise de polímero</i>	<i>23</i>
3.3.1. Introdução - Aspectos gerais da técnica	23
3.3.2. Aplicação da RMN no estudo de polímeros	25
3.3.2.1. Introdução	25
3.3.2.2. Efeito dos substituintes no deslocamento químico dos núcleos de carbono-13	28
3.3.2.3. RMN aplicada ao estudo da microestrutura de copolímeros	28
3.3.3. Estudo de polímeros de acrilonitrila por RMN - Revisão Bibliográfica	30

CAPÍTULO IV - Apresentação e Discussão dos Resultados	31
<i>4.1. Síntese dos Co/terpolímeros</i>	<i>31</i>
4.1.1. Introdução	31
4.1.1.1. Análise da composição dos polímeros sintetizados- Comparação dos métodos de dosagem	32
4.1.2. Otimização do micropiloto de polimerização	34
4.1.2.1. Variação da concentração de monômeros com o tempo	34
4.1.2.2. Variação da composição do polímero durante a polimerização	37
4.1.2.3. Cálculo da taxa de conversão em acrilonitrila	38
4.1.2.4. Distribuição do tamanho de partículas	38
<i>4.2. Análise dos polímeros por RMN de próton</i>	<i>40</i>
4.2.1. Atribuição dos sinais	40
4.2.2. Dosagens quantitativas	43
4.2.3. Conclusão	44
<i>4.3. Análise dos polímeros por RMN de carbono-13</i>	<i>44</i>
4.3.1. Introdução	44
4.3.2. Atribuição dos sinais de carbono-13	45
4.3.3. Efeito da composição dos polímeros nos espectros de carbono-13	51
<i>4.4. Análise dos polímeros por espectroscopia no Infravermelho</i>	<i>51</i>
<i>4.5. Estudo do comportamento térmico dos polímeros através da Análise Térmica</i>	<i>54</i>
4.5.1. Análise por DSC	54
4.5.2. Análise por Termogravimetria	56
<i>4.6. Análise da Distribuição de massa molecular dos polímeros</i>	<i>57</i>
<i>4.7. Conclusão e comentários</i>	<i>58</i>
CAPÍTULO V - Parte Experimental	60
<i>5.1. Síntese dos copolímeros</i>	<i>60</i>
5.1.1. Reagentes	60
5.1.2. Materiais	61
5.1.3. Condições experimentais para a síntese dos polímeros	61
5.1.4. Modo Operatório	62

5.1.5. Avaliação dos Materiais - Otimização do Micropiloto de Polimerização	64
5.1.5.1. Bombas peristálticas	64
5.1.5.2. Reator	65
5.1.6. Secagem do polímero	65
5.2. Instrumentação e Condições de Análise	66
5.2.1. Espectroscopia de Infravermelho	66
5.2.2. Análise Térmica	66
5.2.3. Espectros de RMN	66
5.2.3.1. RMN de H-1	67
5.2.3.2. RMN de C-13	67
5.2.4. Cromatografia de Permeação em Gel	67
5.2.5. Análise Elementar	68
5.2.6. Cromatografia líquida	68
5.3. Solventes Utilizados	70
CAPÍTULO VI - Referências Bibliográficas	70

ÍNDICE DOS ANEXOS

1. Curva de Distribuição do tamanho de partículas do polímero D - Tempo de reação de 1,5 hs.
2. Curva de Distribuição do tamanho de partículas do polímero D - Tempo de reação de 2,8 hs.
3. Espectros de RMN de próton dos copolímeros AN/MAS - Produtos A e B
4. Comparação dos Espectros de RMN de próton de duas frações do polímero D - Fração 5 com 2,8 horas de reação e fração 8 com 5 horas de reação.
5. Condições experimentais para a obtenção de espectros de próton no espectrômetro Bruker AC 300/P.
6. Condições experimentais para a obtenção de espectros de carbono-13 no espectrômetro Bruker AC 300/P.
7. Espectros de RMN de carbono-13 do copolímero AN/AVM nas temperaturas de 297,343 e 363 K.
8. Espectros de Infravermelho de diferentes frações do copolímero AN/MAS (92,5/7,5).
9. Espectro de Infravermelho do Terpolímero AN/AVM/MAS (produto D).
10. Curvas DSC do copolímero AN/MAS e do terpolímero AN/AVM/MAS (produto C).
11. Termogramas dos polímeros B e C.
12. Dados da curva de Calibração para a análise GPC.
13. Análise GPC - Cromatograma dos padrões de polioxietileno
14. Curva de calibração dos padrões de polioxietileno - Cromatografia de Permeação em Gel.
15. Análise GPC do polímero D - Frações representando 2 e 3 horas de reação.
16. Análise GPC do polímero E - Frações representando 2,5 e 3,5 horas de reação.

RESUMO

Este trabalho foi realizado visando caracterizar quimicamente copolímeros de acrilonitrila (AN) contendo metilalilsulfonato de sódio (MAS) como um dos comonômeros. Tal comonômero tem a função de introduzir grupos iônicos que melhoram a tingibilidade dos polímeros acrílicos. Os dados obtidos objetivam, também, aumentar o conhecimento sobre a influência deste composto nas propriedades dos polímeros acrílicos.

Uma dos aspectos importantes deste trabalho, foi a construção de um micropiloto de polimerização que reproduzisse as condições de obtenção industrial de copolímeros acrílicos.

O micropiloto estudado é preciso, dentro de um limite, para a formulação e estudo de novas composições de copolímeros ou terpolímeros. O principal fator limitante é quanto a precisão das bombas responsáveis pela introdução dos reagentes. É de importância fundamental conhecer o comportamento dos diversos materiais empregados, como tubos e conexões, quando em presença de agentes químicos. Observou-se que em alguns casos, embora o ataque ao material não seja imediato, modificações de vazão são verificadas com o passar do tempo.

Os polímeros estudados foram copolímeros de AN e MAS, contendo alto teor deste último monômero, terpolímeros de AN/AVM/MAS e um copolímero contendo AN e AVM.

Diversas técnicas foram empregadas na caracterização dos polímeros sintetizados. Entre elas estão a Ressonância Magnética Nuclear, a espectroscopia de Infravermelho, a cromatografia de permeação em gel e a análise térmica. As técnicas utilizadas permitiram obter informações relativas à composição dos materiais bem como detalhes estruturais como taticidade. Os dados obtidos das diferentes técnicas foram conjugados a fim de estabelecer correlações entre os mesmos.

As técnicas de RMN de próton e carbono-13 possibilitaram obter informações a nível estrutural dos polímeros. Limitações destas técnicas para a análise de polímeros acrílicos, principalmente em relação à sensibilidade, foram levantadas.

A concordância entre os valores de composição dos polímeros obtidos pelos diversos métodos utilizados é bastante satisfatória.

A utilização da técnica de Ressonância Magnética Nuclear aplicada a análise de polímeros se encontra em plena expansão no Brasil. Uma das preocupações deste trabalho, foi a de determinar, de certa forma, o quanto esta técnica pode agregar de valor na análise de polímeros e copolímeros acrílicos de interesse industrial. Como sugestão para trabalho futuro, pode-se citar o estudo de copolímeros de acrilonitrila utilizando-se técnicas de RMN no estado sólido.

ABSTRACT

A chemical characterization of acrylic polymers containing acrylonitrile and sodium methallylsulfonate as monomers is presented. The latter monomer introduces ionic groups to the main chain in order to improve polymer tinctorial characteristics. Data obtained are meant to increase the existing information related to the influence of this compound over the acrylic polymer properties.

The assembly of an installation in continuous on laboratory scale for the synthesis of acrylic copolymers with defined feed composition is reported. The installation described in this report reproduces an industrial one.

The micropilot allows the study and synthesis of new polymers and copolymers with different monomer compositions. The precision with the pump introduces the monomers to the reactor is very important to the system validation. The materials to be used, as plastics tubes and connections, should be tested previously to determine their compatibility to the chemicals. We found that in some cases, although the tubes and connections are not visually attacked immediately, variations of flow rate are observed.

Copolymers studied contain acrylonitrile, vinyl acetate and sodium methallylsulfonate as monomers. The characterisation of these polymers were performed by Infrared, GPC, NMR and Thermal Analysis techniques. Information regarding the chemical composition of these material as well those concerning structural details, like tacticity were obtained.

Limitations of the NMR technique over the characterization of these polymers were pointed out, mainly in terms of the technique sensitivity.

This work also tries to show how effective can be NMR analysis as a tool for determining the structure and composition of polymers and copolymers of industrial interest.

ABREVIACES

AA	diade acrilonitrila/acrilonitrila
AAA	triade centrada na unidade acrilonitrila
AAM	triade centrada em unidade acrilonitrila contendo uma unidade MAS
AAV	triade centrada em unidade acrilonitrila contendo uma unidade AVM
AM	diade acrilonitrila/metilalilsulfonato de sódio
AV	diade acrilonitrila/acetato de vinila
AN	acrilonitrila
AVM	acetato de vinila
δ	deslocamento químico em ppm
2D	métodos de RMN em duas dimensões
DEPT	aumento por transferência de polarização sem distorção
DMF	dimetilformamida
DMSO-d ₆	dimetilsulfóxido-d6
DSC	calorimetria de varredura diferencial
GPC	cromatografia de permeação em gel
HMDS	hexametildisiloxano
HPLC	cromatografia líquida de alta performance
INVGATE	"inverse gated decoupling"
IV	espectroscopia de infravermelho
J	constante de acoplamento
<i>m</i>	multiplete
<i>m</i>	absorção de média intensidade no espectro de infravermelho
MAS	metilalilsulfonato de sódio ou metalilsulfonato de sódio
mm	diades meso
NOE	Efeito Nuclear Overhauser
P(m)	probabilidade de ligação meso
P(r)	probabilidade de ligação racêmica
p.a.	para análise
PW	largura do pulso (pulse width)
q	quarteto
r	razão de reatividade de um monômero
RMN C-13	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
RMN H-1	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrognio-1
rr	diades racêmicas
<i>s</i>	singlete
<i>s</i>	absorção intensa em espectro de infravermelho
<i>t</i>	triplete
Tamb.	Temperatura ambiente
Tc	taxa de conversão da polimerização
TG	Termogravimetria
TMS	tetrametilsilano
T1	tempo de relaxação longitudinal
w	absorção de baixa intensidade no espectro de infravermelho

CAPÍTULO I - OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é caracterizar quimicamente polímeros acrílicos, contendo teores variados do monômero Metililsulfonato de sódio, sintetizados em um sistema redox em contínuo. As técnicas de Ressonância Magnética Nuclear, Infravermelho, cromatografia de permeação em gel e técnicas de análise térmica foram empregadas para avaliar a influência dos grupo sulfonato nas propriedades dos copolímeros.

Através da técnica de RMN, objetivou-se obter informações a respeito da microestrutura destes copolímeros, produzidos em um processo de polimerização por precipitação, semelhante ao processo industrial mais empregado.

Os resultados deverão também indicar a sensibilidade da técnica de RMN na detecção dos segmentos da cadeia molecular devido ao comonômero MAS.

Para que este estudo fosse possível, o primeiro objetivo passou a ser a construção de um micropiloto de polimerização para a síntese de copolímeros com diferentes composições.

CAPÍTULO II - INTRODUÇÃO

A princípio, este trabalho deveria tratar especificamente do estudo de polímeros acrílicos pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear, o que justificou um tratamento mais detalhado desta técnica na análise de polímeros na revisão bibliográfica que se segue. Entretanto, verificou-se um interesse de conjugar os dados obtidos pela técnica de RMN com dados provenientes de outras técnicas, de tal forma a conseguir uma caracterização química mais detalhadas dos produtos estudados.

A utilização da Ressonância Magnética Nuclear no estudo de polímeros e copolímeros está verificando um aumento significativo de importância desde o surgimento da RMN de carbono-13.

Esta tese contém, na revisão bibliográfica, um resumo das aplicações atuais das espectroscopia de carbono-13 e de hidrogênio-1 na análise de produtos poliméricos bem como dos dados encontrados na literatura referentes aos polímeros acrílicos, objetivos deste estudo em particular.

No capítulo IV se encontram os resultados obtidos e suas conclusões. No capítulo V são descritos os procedimentos empregados neste estudo, desde a síntese dos copolímeros até a sua análise.

Alguns espectros foram inseridos no texto com o intuito de ilustrar o mesmo. Outros resultados relevantes se encontram nos anexos.

Parte deste trabalho foi dedicada à construção de um micropiloto de polimerização contínua. É sabido que os copolímeros cuja aplicação é a produção de fibras exigem um controle rigoroso no que se refere ao peso molecular e a composição do copolímero. A justificativa da utilização de um sistema de polimerização em suspensão vem principalmente do fato que nas polimerizações em batelada, o controle da composição do copolímero se torna difícil, e na prática, a composição do produto no início da reação é diferente da composição no fim do ensaio. Além disto, o processo em suspensão permite uma boa agitação, devido à baixa viscosidade do meio, e facilita a troca térmica.

As propostas de base para a obtenção de um polímero de composição constante durante o processo de fabricação envolvem uma agitação adequada do meio, um reator em estado estacionário e o controle da composição de diversas frações de um mesmo ensaio de copolimerização.

As dificuldades encontradas a nível da colocação em funcionamento do micropiloto de polimerização são descritas no início do capítulo IV.

CAPÍTULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. POLÍMEROS ACRÍLICOS

3.1.1. Definição, composição de copolímeros acrílicos e usos

A maior parte da acrilonitrila produzida no mundo, ou seja, cerca de 53% da produção total dos Estados Unidos e 76% da Europa, é destinada à fabricação de fibras têxteis acrílicas. As fibras acrílicas representaram 14,9% da produção mundial de fibras sintéticas em 1984, correspondendo a 2.334.000 toneladas. As fibras acrílicas são utilizadas isoladamente ou em blends com outras fibras. São destinadas principalmente à fabricação de agasalhos, carpetes e cobertores. [1]

Fibra acrílica [2] é definida como uma fibra sintética em que a substância que a forma é um polímero composto de no mínimo 85% em peso de unidades de acrilonitrila. Fibras contendo de 35% a 85% em peso de acrilonitrila são chamadas de fibras modacrílicas.

Poliacrilonitrila é raramente usada para fins têxteis sem a incorporação de comonômeros no polímero, pois as propriedades desejadas para a fabricação de fibras, como deformabilidade e tingibilidade, entre outras, não são inerentes ao homopolímero poli(acrilonitrila). Fibras com 100% de acrilonitrila são produzidas apenas para fins industriais. A maior parte das fibras acrílicas consiste de copolímeros ternários com 89 a 95% de acrilonitrila, 4 a 10% de um comonômero neutro e 0,5 a 1% de um comonômero iônico contendo um grupo sulfonato ($-SO_3H$) ou sulfato orgânico ($-OSO_3H$). [3]

Assim, a composição do copolímero determina a tingibilidade no que diz respeito ao comportamento tintorial das fibras. Outro fator que influencia a tingibilidade é a presença de resíduos de catalisador nas extremidades das cadeias poliméricas.

O comonômero neutro atua como um agente plastificante, aumentando a solubilidade do polímero em vários solventes e a taxa de difusão dos corantes para a fibra. Comonômeros como acrilato de metila, metacrilato de metila e acetato de vinila, são os mais usados. Monômeros contendo halogênios como cloreto de vinila e cloreto de vinilideno são adicionados em alguns polímeros para conferir à fibra um caráter anti-chama. [2]

O grupo sulfonato ou sulfato do comonômero iônico torna possível o emprego de corantes iônicos, sendo que destes, os mais usados são os corantes básicos. Os comonômeros iônicos mais comuns utilizados são o estíriilsulfonato de sódio e o metalilsulfonato de sódio. A quantidade de comonômero iônico no polímero determina o valor de saturação, ou seja, a quantidade máxima de corante que pode ser utilizada. Em altas concentrações (3 a 4%), estes monômeros produzem fibras com capacidade de absorver corante quatro a cinco vezes mais rapidamente do que o padrão. Os comonômeros iônicos ácidos podem ser substituídos por comonômeros básicos, como

vinilpiridinas, quando se deseja utilizar corantes ácidos. Entretanto a maior parte das fibras acrílicas produzidas são tratadas com corantes básicos.[2]

É importante ressaltar que as propriedades dos copolímeros dependem da distribuição das massas moleculares, da distribuição dos comonômeros na cadeia polimérica, ou seja, da composição, e em alguns casos dos comprimentos médios das seqüências.

3.1.2. Propriedades químicas e físicas [2]

A boa resistência química do homopolímero à hidrólise permite o uso de fibras acrílicas à altas temperaturas (140 °C) em atmosfera úmida. A resistência a gases industriais é muito boa nesses materiais. São resistentes a concentrações moderadas de ácidos minerais e agentes oxidantes. São solúveis em ácido sulfúrico concentrado e ácido nítrico concentrado. As fibras acrílicas são insolúveis na maioria dos solventes orgânicos como cetonas alifáticas, alcoois alifáticos, benzeno e clorofórmio. Entretanto são solúveis em N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido e soluções de cloreto de zinco.

3.1.3. Produção Industrial [2,3]

A fabricação de fibras de poliacrilonitrila envolve quatro etapas principais: polimerização, dissolução, fiação e um pós-tratamento. No caso de polimerização em solução tem-se apenas três etapas.

A etapa de maior importância, quanto a este estudo, é a da polimerização. Poliacrilonitrila pode ser preparada por polimerização radicalar ou aniônica. Geralmente, o método preferido é a polimerização ou copolimerização radicalar, sendo que tanto a polimerização em solução como a por suspensão aquosa são usadas industrialmente.

A Acrilonitrila pode polimerizar-se com a formação de seqüências isotáticas ou sindiotáticas. Ambos os processos de polimerização citados, em solução ou por precipitação, produzem quantidades equivalentes de seqüências isotáticas e sindiotáticas.

3.1.3.1. Polimerização em suspensão aquosa

No caso de um processo contínuo, alimenta-se um reator à pressão atmosférica e temperatura entre 30 e 70 °C continuamente com água, monômero e os iniciadores sob agitação. A mistura de polímero, água e monômero não reagido é filtrada e o polímero é lavado e seco. O monômero é recuperado do filtrado e retorna ao reator. Os iniciadores usados são geralmente sistemas redox solúveis em água como persulfato-bissulfito ativado por uma pequena quantidade de ferro, ou clorato-bissulfito. Muitas das instalações industriais empregam este processo pelo fato de utilizarem água como meio reacional, o que implica em tempos de residência menores e favorece a troca térmica.

3.1.3.2. Polimerização em solução

Este processo permite obter uma solução de polímero que pode ser extrudada, sem etapas adicionais de processo, depois da eliminação do monômero residual. Os solventes usados industrialmente neste tipo de polimerização são: DMSO, DMF e soluções aquosas de cloreto de zinco. Como iniciadores são empregados peróxidos orgânicos, azo-compostos ou pares redox solúveis no sistema. Luz ultravioleta pode também ser utilizada. A vantagem deste processo é a redução dos custos de fabricação devido ao menor número de etapas do processo.

3.1.3.3. Polimerização em massa

Este tipo de processo também pode ser utilizado, entretanto, devem ser tomadas devidas precauções para evitar polimerização auto catalizada (efeito Trommsdorf) [44].

3.1.3.4. Polimerização em emulsão

Este processo é normalmente empregado no caso de composições modacrílicas, onde um teor elevado de monômero pouco solúvel em água é utilizado. Lauril sulfonato de sódio é frequentemente o agente surfactante e persulfato de amônio, o iniciador.

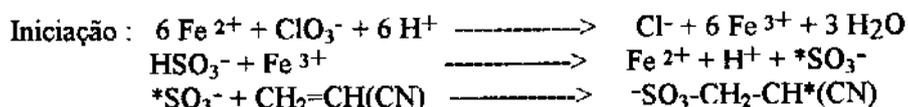
3.1.4. Mecanismo de polimerização

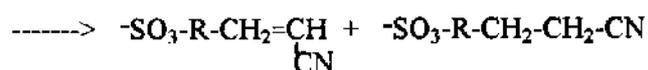
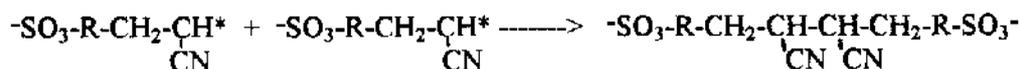
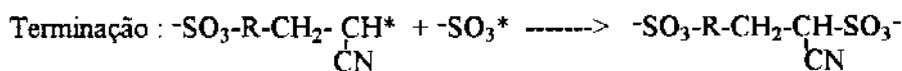
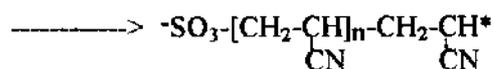
Vários trabalhos foram realizados no sentido de determinar o mecanismo de polimerização da acrilonitrila. Czajlik, I. e colaboradores [32] publicaram ainda em 1978 um estudo sobre a investigação da cinética envolvendo a polimerização da acrilonitrila em fase homogênea. A determinação da taxa de iniciação na copolimerização de acrilonitrila/acrilato de metila em dimetilformamida foi também publicada por Czajlik, I. e colaboradores [33]. Neste trabalho é dado ênfase à polimerização em suspensão aquosa, que envolve um mecanismo de radical livre com um sistema catalítico redox.

Abaixo são apresentadas as reações químicas das três etapas do mecanismo de polimerização aceito. Os catalisadores de oxi-redução utilizados neste estudo são o bissulfito de sódio, clorato de potássio e o sulfato ferroso amoniacal.

Mecanismo de polimerização :

Radicalar : sistema redox $\text{NaHSO}_3/\text{KClO}_3$ catalisado por Fe^{2+}





O pH da reação é ao redor de 3. Os radicais sulfonato reagem com os monômeros iniciando a reação em fase aquosa. A terminação se dá principalmente por recombinação e desproporcionamento de radicais. Como já foi mencionado anteriormente, a presença de grupamentos iônicos na extremidade da cadeia é importante para conferir ao polímero grupamentos ácidos, de fundamental importância para a utilização de corantes.

Sabendo-se que a taxa de polimerização depende da concentração de iniciadores e que a eficiência da iniciação é dependente da composição da mistura monomérica e da temperatura, os ensaios foram todos realizados na mesma temperatura e com a mesma proporção de iniciadores. A dependência da taxa de iniciação com o meio reacional deve ser conhecida no caso do tratamento cinético de reações de copolimerização ou homopolimerização [34].

Observa-se através de dados de literatura [3], que no caso de terpolimerização com acrilonitrila o aumento da concentração dos comonômeros em relação a acrilonitrila implica em uma redução da viscosidade específica.

3.1.4. Análise química de polímeros acrílicos

As relações abaixo, conhecidas como equação de Cleland e Stockmayer [34], permitem o cálculo da massa molar viscosimétrica média e da massa molecular ponderal média através da viscosidade:

$$[\eta] = 2,33 \cdot 10^{-4} M_v^{0.75}$$

$$[\eta] = 2,43 \cdot 10^{-4} M_w^{0.75}$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, e M_v é a massa molar viscosimétrica média e M_w é a massa molar ponderal média.

Na equação $[\eta] = k \cdot M_w^a$, "k" e "a" são os parâmetros de Mark-Houwink, que são função da temperatura e do solvente utilizado.

Os polímeros industriais, que são utilizados para a preparação de fibras, apresentam normalmente um peso molecular ponderado médio entre 100.000 e 500.000. O conhecimento da distribuição de peso molecular é importante pois este influencia as propriedades reológicas do colóidio acrílico, que corresponde a uma solução concentrada de polímero utilizada na fase de polimerização. A análise da composição monomérica do polímero pode ser feita por espectroscopia de IR, podendo também ser feita por pirólise/CG. O número de grupos iônicos pode ser determinado por titulação. Grupos ácidos podem ser determinados potenciométricamente, em solução de DMF, com hidróxido de sódio ou hidróxido de tetrabutilamônio. Grupos básicos podem ser determinados em nitrometano com ácido perclórico em solução de dioxano. [1,3]

A determinação de enxofre contido no polímero pode ser feita por combustão oxidativa sob atmosfera de oxigênio seguida da determinação dos íons sulfato formados (método de Schöninger).

3.2. MICROESTRUTURA DE POLÍMEROS [4,5,9]

3.2.1. Definição e importância

Um dos principais objetivos da Ciência de Polímeros é encontrar relações entre a estrutura e propriedades do polímero. Em sistemas poliméricos simples, as propriedades do polímeros dependem diretamente do peso molecular, ou seja, do grau de polimerização. Em sistemas reais, diferentes propriedades são observadas em polímeros com o mesmo grau de polimerização. As diferenças nas propriedades podem ser causadas por diferenças na composição química, diferenças na estrutura química e na microestrutura. Frequentemente questiona-se se estas diferenças resultam da reação de polimerização ou de variações no processo.

Constituem a microestrutura de um polímero, a direção de adição dos monômeros, o isomerismo geométrico e estereoquímico dos monômeros incorporados e a ordem de adição dos comonômeros no caso de um copolímero. Os tipos e comprimentos de ramificações e reticulações da cadeia polimérica também podem ser considerados componentes da microestrutura.

A microestrutura do polímero está relacionada diretamente com as propriedades físicas e químicas do produto final, como veremos a seguir.

3.2.2. Isomerismo

Diferentes microestruturas de polímeros podem ser produzidas pelo isomerismo da incorporação dos monômeros na cadeia durante o processo de polimerização. Algumas diferentes possibilidades de isomerismo são:

3.2.2.1. Isomerismo direcional

No caso de um monômero vinílico, por exemplo $AB-C=CH_2$ com $A, B \neq H$, os monômeros podem se adicionar em duas direções, levando a uma estrutura regiorregular, quando todas as unidades

monoméricas são adicionadas na mesma direção, ou a uma estrutura regioirregular, quando algum monômero se insere na direção invertida.

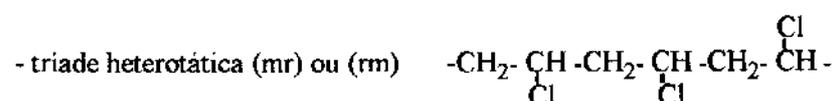
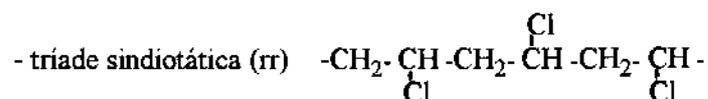
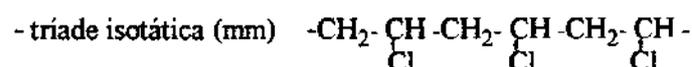
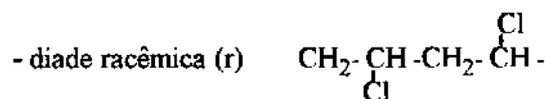
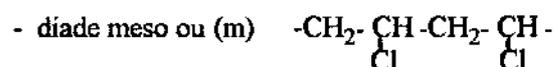
3.2.2.2 Isomerismo estereoquímico

A polimerização de monômeros que possuem um carbono pseudoassimétrico pode produzir três arranjos estereoquímicos. Os arranjos sindiotático e isotático correspondem a estruturas estereoregulares. Estas estruturas estereoregulares podem assumir conformações planares ou helicoidais. No arranjo sindiotático, a substituição nos carbonos alternados ocorre em lados diferentes da cadeia, e no caso do arranjo isotático no mesmo lado. A estrutura atática se caracteriza por um arranjo irregular dos grupos substituintes.

As propriedades físicas dos polímeros vinílicos que apresentam estruturas estereoregulares são completamente diferentes das dos que apresentam estruturas atáticas. Assim, Poliprolileno isotático, por exemplo, cristaliza facilmente permitindo a obtenção de fibras de boa resistência enquanto que polipropileno atático (que apresenta uma distribuição esteroirregular dos substituintes metilas) não cristaliza e é um polímero amorfo que se rompe facilmente quando submetido a uma tensão.

Para descrever a estereossequência em polímeros vinílicos adota-se a nomenclatura de díades m e r de Bovey [5]. Pares de monômeros adjacentes (díades, ou seja, duas unidades monoméricas) com mesma configuração são chamados de díades meso (m) e os que tem configuração oposta chamados de díades racêmicas (r).

Abaixo representamos exemplos de díades e tríades para o PVC:



É importante destacar que não se pode discriminar mr de rm porque a direção da propagação da cadeia em uma polimerização não é conhecida.

A probabilidade de se ter uma ligação racêmica, P(r), e uma ligação meso, P(m), é dada pelas fórmulas 1 e 2 indicadas a seguir [22]:

$$P(r) = N(r) / N(r+m) \quad (1) \quad P(m) = N(m) / N(m+r) \quad (2)$$

onde $N(r)$ e $N(m)$ são os números de vizinhanças racêmicas e meso respectivamente e $N(m+r)$ o número total de ligações $(r+m)$.

Similarmente: $P(rr) = N(rr) / N$ (todas as triades)

Equações de normalização para díades e triades se seguem:

$$P(r) + P(m) = 1$$

$$P(rr) + P(rm) + P(mm) + P(mr) = 1$$

Se considerarmos que durante a polimerização de um monômero vinílico, a adição do monômero depende da configuração da unidade anteriormente adicionada, dizemos que a estereosequência é governada pela estatística de Markov [5]. Usa-se frequentemente probabilidades condicionais para descrever o sistema proposto por Markov. Indicamos por exemplo $P(r/m)$ como a probabilidade de adicionar uma díade m para uma cadeia terminando em uma díade r .

Outro exemplo da relação entre a microestrutura e propriedades físicas, dado por Tonelli e colaboradores [4], é o fato de que copolímeros de cloreto de vinilideno e acrilato de metila que apresentam estruturas sindiotáticas tem uma T_g (temperatura de transição vítrea) maior do que copolímeros de mesma composição mas que apresentam distribuição randômica das unidades comonoméricas.

3.2.2.3. Isomerismo geométrico

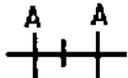
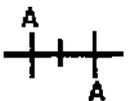
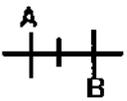
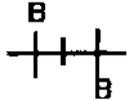
O isomerismo geométrico aparece no caso da polimerização de monômeros do tipo dieno, como o butadieno por exemplo. Estruturas *cis* (*Z*) e *trans* (*E*) são formadas no caso de encadeamento na posição 1,4.

3.2.3. Caracterização da microestrutura de copolímeros

Copolímeros são cadeias compostas de dois ou mais tipos de unidades monoméricas. Desta forma a microestrutura dos copolímeros além de depender da sequência dos comonomeros (ordem) e da composição (quantidade) depende também dos efeitos de estereo e regiossequência descritos no item anterior.

Em um copolímero as unidades de comonomero podem ser incorporadas de maneira alternada, randômica, em bloco ou formando estruturas do tipo "graft".

No Esquema 1, são descritas as possíveis sequências configuracionais em copolímeros descritas por Bovey:

Diades	AA	AB ou BA	BB
m			
r			

Esquema 01 - Sequências configuracionais em copolímeros

3.2.3.1. Modelos de copolimerização

Os modelos estatísticos de Bernoulli e Markov são frequentemente citados na literatura [4,22]. Quando a taxa de adição do monômero depende apenas da natureza do grupo terminal, dizemos que o sistema obedece a estatística de primeira ordem de Markov e uma solução genérica pode ser desenvolvida para calcular a microestrutura do polímero.

As expressões que representam a probabilidade para uma distribuição de tríades no modelo estatístico de Bernoulli são dadas abaixo, no caso de um copolímero hipotético com monômeros A e B. O modelo de Bernoulli assume que a adição dos monômeros é randomica ou seja, que a estereoquímica da cadeia já existente, por exemplo, não tem influência na adição do próximo monômero. Seja $[A]$ a fração molar do monômeros A no copolímero, temos: [20]

$$(AAA) = [A]^3$$

$$(BAA) + (AAB) = 2 [A]^2 \cdot (1 - [A])$$

$$(BAB) = [A] \cdot (1 - [A])^2$$

$$(ABA) = [A]^2 \cdot (1 - [A])$$

$$(BBA) + (ABB) = 2 [A] \cdot (1 - [A])^2$$

$$(BBB) = (1 - [A])^3$$

O comprimento de sequência numérico médio para adições sucessivas de A ou B é calculado pelas seguintes expressões:

$$n(A) = 1 / (1 - [A]) \text{ e } n(B) = 1 / [A]$$

A equação de triades para a análise de Markov de primeira ordem é dada em probabilidades. $P(AB)$ é a probabilidade de adição do monômero B em uma cadeia terminado em A e $P(BA)$ corresponde à probabilidade de adição de A em uma cadeia terminando em B [20]:

$$(AAA) = P(BA) \cdot [1 - P(AB)]^2 / [P(AB) + P(BA)]$$

$$(BAA) + (AAB) = 2 P(AB) \cdot P(BA) \cdot [1 - P(AB)] / [P(AB) + P(BA)]$$

$$(BAB) = [P(AB)]^2 \cdot P(BA) / [P(AB) + P(BA)]$$

$$(ABB) + (BBA) = 2 P(AB) \cdot P(BA) \cdot [1 - P(BA)] / [P(AB) + P(BA)]$$

$$(BBB) = P(AB) \cdot [1 - P(BA)]^2 / [P(AB) + P(BA)]$$

e os comprimentos de sequência numéricos médios são dados por:

$$n(A) = 1 / P(AB) \text{ e } n(B) = 1 / P(BA)$$

Os parâmetros de Markov, $P(AB)$ e $P(BA)$ são calculados a partir da concentração de triades que podem ser obtidas através do espectro de ressonância magnética nuclear do polímero, o que veremos com mais detalhes adiante. $P(AB)$ e $P(BA)$ são conhecidas como probabilidades condicionais.

No caso de terpolímeros deve-se considerar um sistema de multicomponentes tanto do ponto de vista teórico quanto do ponto de vista experimental [22].

No modelo de copolimerização penúltimo a natureza da penúltima unidade da cadeia em crescimento tem efeito significativo na constante de copolimerização.

As reatividades de metacrilato de etila e metacrilato de metila, por exemplo, são aproximadamente iguais, assim, a estatística de primeira ordem de Markov e a de Bernoulli podem ser aplicadas para copolímeros de metacrilato de etila/ metacrilato de metila [20].

O teste para a validação do mecanismo de copolimerização para uma dada reação de copolimerização, consiste em determinar a microestrutura experimentalmente e comparar com a microestrutura calculada através do modelo testado [4,22].

Através da estatística, pelo fator X , mede-se o tipo de distribuição estatística presente no copolímero. $X=1$ indica distribuição aleatória, $X>1$, tendência para distribuição alternada, $X=2$ distribuição alternada, $X<1$, tendência para distribuição bloco e $X=0$, distribuição bloco.

O comprimento numérico médio das cadeias de homopolímeros presentes em um copolímero AB é definido como:

$$L_n(x) = \sum n_x (X_x) / \sum n_x$$

onde $x = A$ ou B

n_x = número de sequências de x

X_x = sequências da unidade de x

$\sum n_x (X_x)$ = fração de x

Assim, $L_n(A) = 2 P(A) / P(AB+)$

O fator X é definido como $X = 0,5 P(AB+) / P(A).P(B)$

A distribuição de seqüências dos homopolímeros A e B em um copolímero AB é dada pela fórmula empírica do Dr. Lau. Nestas fórmulas o sinal de adição significa que a ordem não está sendo considerada. Por exemplo, AB+ significa tanto AB quanto BA.

$(A) = (AA) + 0,5 (AB+)$ onde AA e AB são diades. Similarmente temos que $(B) = (BB) + 0,5 (BA+)$

A partir das tríades temos as seguintes relações:

$$(AA) = (AAA) + 1/2 (AAB+)$$

$$(AB) = (BAB) + 1/2 (AAB+)$$

$$(BA) = (ABA) + 1/2 (ABB+)$$

$$(BB) = (BBB) + 1/2 (BBA+)$$

3.2.3.2. Razões de reatividade

Devido às diferentes reatividades dos comonômeros e das cadeias em formação, o copolímero resultante apresenta, via de regra, uma composição diferente da mistura inicial de comonômeros. A seguinte relação é válida:

$$d[M_1]/d[M_2] = [M_1]/[M_2] \cdot \{r_1[M_1] + [M_2]\} / \{r_2[M_2] + [M_1]\} \quad (1)$$

onde M_1 e M_2 são os dois comonômeros, $[M_1]/[M_2]$ é a razão molar dos monômeros na alimentação e r_1 e r_2 são as razões de reatividade. O lado esquerdo desta equação representa a razão das taxas de incorporação dos comonômeros no copolímero, ou a chamada composição instantânea do copolímero. Seja k_{11} a constante para a adição de M_1 na cadeia que esteja crescendo e cuja unidade terminal seja um M_1 e k_{12} a constante que descreve a adição de M_2 a uma cadeia que termine em M_1 , definimos r_1 e r_2 como:

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad \text{e} \quad r_2 = k_{22}/k_{21} \quad (2)$$

A equação de copolimerização pode ser escrita em outra forma. Sejam f_1 e f_2 as frações molares dos monômeros M_1 e M_2 na alimentação e F_1 e F_2 as frações molares dos monômeros no copolímero obtém-se a seguinte fórmula:

$$f_1 = [M_1] / \{ [M_1] + [M_2] \}$$

$$F_1 = (r_1 f_1^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2)$$

Os valores de razão de reatividade são sempre válidos para um sistema de copolímero em particular e dependem da forma de polimerização. Assim as razões de reatividade para polimerizações em meio aquoso, por exemplo, são diferentes daquelas obtidas para uma polimerização em massa. Quando r_1 é próximo da unidade significa que o dado monômero tem tendência a homopolimerizar. Como exemplo da importância das razões de reatividade citamos o sistema estireno-acrilonitrila. Para uma polimerização em massa e composição na alimentação de 77% (molar) de AN e 23 % de estireno obtém-se um copolímero de 49 % em AN e 51% em estireno.

Para monômeros do tipo olefínicos copolimerizados com iniciadores aniônicos ou radicalares, cinco diferentes combinações de tipos de razão de reatividade são possíveis. Abaixo, analisamos as diferentes possibilidades:

A. $r_1 \cdot r_2 = 1$

Neste caso a polimerização é ideal e as taxas de incorporação dos dois monômeros no copolímeros são independentes da identidade da unidade na extremidade da cadeia em crescimento.

O copolímero apresenta aproximadamente a mesma composição da alimentação dos comonômeros, e os monômeros são adicionados de forma aleatória na cadeia.

B. $r_1 \gg 1$ e $r_2 < 1$ ou $r_1 < 1$ e $r_2 \gg 1$

Neste caso, o copolímero será mais rico no monômero mais reativo. Este corresponde ao caso mais frequente nas copolimerizações iônicas. A copolimerização de acrilonitrila ($r = 4,1$) e acetato de vinila ($r = 0,06$) é um exemplo deste caso.

C. $r_1 = r_2 = 0$

O copolímero obtido é alternado, já que a espécie M_1 apenas irá adicionar M_2 na cadeia e vice-versa. Assim, à medida que o produto $r_1 \cdot r_2$ diminui de 1 para 0 existe uma tendência crescente à alternância.

D. $r_1 > 1$ e $r_2 > 1$

Existe a tendência à formação de copolímeros em bloco ou de uma mistura física de dois homopolímeros. Raramente este caso é aplicado a copolimerizações radicalares.

E. r_1 e $r_2 < 1$

Existe a tendência à formação de polímeros alternados. Um exemplo deste tipo de copolimerização é a da metacrilonitrila com alfa metilestireno.

É importante enfatizar que a equação (1) descreve a composição instantânea do copolímero.

As razões de reatividade fornecem informações a respeito das interações dos comonômeros com as cadeias em crescimento, o que constitui o mecanismo de sua copolimerização.

Tradicionalmente, a sua determinação é obtida através da análise da composição de copolímeros preparados com diferentes razões na alimentação. Geralmente, usa-se a análise elementar para se obter a composição dos comonômeros no polímero. Vários métodos computacionais e gráficos como o de Kelen-Tudos e Fineman-Ross foram desenvolvidos para calcular as razões de reatividade através da composição do copolímero. [13,35,36,37,38]

Entretanto, uma melhor aproximação se obtém com RMN através da medida das frequências das sequências de comonômeros, pois o mesmo tratamento teórico da copolimerização que prediz a composição do comonômero prediz a frequência de ocorrência de sequências específicas de comonômeros.

Para a determinação da razão de reatividade utilizando as díades calculadas através da RMN temos as seguintes fórmulas:

$$r_A = 1/x [2 (AA)/(AB+) - 1] \text{ e } r_B = [2 (BB)/(BA+) - 1] \cdot x$$

onde $x = [A]/[B]$

Desvios do modelo terminal, que assume que somente a última unidade monomérica da cadeia determina a reatividade da mesma, podem ser detectados pela determinação da sequência de comonômeros [15], como já foi citado anteriormente.

As razões de reatividade podem ser obtidas a partir da frequência de sequência de um comonômero determinada em um único copolímero, conhecendo-se a composição na alimentação.

A distribuição de sequências pode também ser calculada pelo programa de Harwood [35-37] que utiliza os valores de razão de reatividade. Os dados utilizados no programa de Harwood são a razão de reatividade dos monômeros, composição na alimentação, peso molecular dos comonômeros e a porcentagem de conversão [15]. Em muitos artigos [14-16] a respeito da microestrutura de polímeros são confrontados valores da distribuição de sequência das triades, calculadas através do programa de Harwood, com os valores encontrados através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton ou carbono. O programa de Harwood permite obter a sequência de composição de pentaíades de copolímeros aplicando o modelo terminal ou penúltimo.

Algumas referências apresentam dados referentes ao uso do monômero metalilsulfonato de sódio (MAS) em polimerizações. Zakharova [28] sintetizou vários copolímeros de acrilonitrila/metalilsulfonato de sódio com diferentes composições e estudou a influência do teor de grupos sulfonatos na viscosidade. Em seu estudo, Zakharova determinou as razões de reatividade para a acrilonitrila e para o metalilsulfonato de sódio, respectivamente iguais a 2,899 e 0,176. Imoto [31] estudou o uso de polimetililsulfonato de sódio (PMAS-Na) como iniciador da polimerização radicalar de alguns monômeros vinílicos. O procedimento de obtenção do PMAS-Na também é descrito por Imoto em um outro artigo [29].

Ainda em 1967, Gröbe [30] trabalhou na determinação de parâmetros de copolimerização da acrilonitrila e metalilsulfonato de sódio em fase homogênea. Ele estudou a composição do copolímero formado em função do tempo de reação. Segundo este autor, o metalilsulfonato é necessário sobretudo no início da reação. Gröbe trabalhou com terpolímeros contendo em massa, 90% de acrilonitrila, 9% de acrilato de etila e 1% de metalilsulfonato e 90% em acrilonitrila, 8% em acrilato de etila e 2% em metalilsulfonato de sódio.

3.3. A RMN APLICADA À ANÁLISE DE POLÍMEROS

3.3.1. Introdução - Aspectos gerais da técnica

O emprego da técnica de Ressonância Magnética Nuclear na análise de polímeros iniciou-se na década de 70 com o emprego da espectroscopia de RMN pulsada. Os espectrômetros de pulso operam com Transformada de Fourier e os espectros podem ser registrados em solução e no estado sólido. A frequência destes equipamentos varia entre 80 e 650 MHz.[4]

A análise dos espectros de ressonância magnética nuclear é baseada nos deslocamentos químicos dos núcleos em observação, nos acoplamentos e nos valores das constantes de acoplamento. A interpretação destes espectros nos fornece informações a respeito da estrutura do composto, tipo de configuração e movimento molecular. O deslocamento químico é medido em relação a um padrão e corresponde à frequência do núcleo excitado. No caso do próton, os valores variam entre 0 e 12 ppm (partes por milhão) enquanto que para o carbono-13 a faixa é entre 0 e 220 ppm.

A experiência de ressonância compreende, resumidamente, em excitar os núcleos em um campo magnético e observar o retorno dos núcleos ao estado fundamental, obtendo os valores de frequência emitidos e a velocidade com que os núcleos relaxam.

Na Ressonância Magnética Nuclear pulsada tem-se a emissão de um pulso de radiofrequência, normalmente monocromático, para obter a faixa desejada de frequências. Este pulso excita todos os núcleos simultaneamente. O pulso é desligado e então a amplitude do sinal decai exponencialmente com o tempo, o que se conhece como "free induction decay" ou abreviadamente FID. Uma amostragem do sinal de FID é feita durante um tempo, chamado de tempo de aquisição que varia conforme a resolução desejada. Este sinal mostra a evolução da intensidade de absorção em função do tempo. Para que tenhamos intensidade de absorção em função de frequência, utiliza-se a Transformada de Fourier. Para se aumentar a relação sinal/ruído, acumulam-se vários FID e então se faz a Transformada de Fourier de uma única vez.

Dois processos de relaxação são muito importantes: a relaxação longitudinal, do inglês "spin-lattice" (T1), corresponde à perda de energia do núcleo para a rede (tempo de relaxação T1 depende de fatores como, viscosidade, temperatura e da presença de impurezas) e a relaxação transversal (ou spin-spin, T2) se refere à perda de magnetização no plano X-Y devido à perda de coerência de fase da precessão dos núcleos. Na prática T2 é no mínimo igual a T1 para a maioria das moléculas. No caso de polímeros T2 é maior do que T1.

A intensidade dos sinais obtidos reflete diretamente a concentração dos grupos moleculares na amostra. Já o deslocamento químico de um núcleo depende do que chamamos de ambiente químico, ou seja, os núcleos vizinhos ao núcleo em questão podem blindar ou desblindar este núcleo, causando variação para frequências mais baixas e mais altas respectivamente.

Segundo algumas regras empíricas, é possível prever o deslocamento químico para os núcleos com boa precisão. No caso de uma cadeia alifática, por exemplo, calculam-se os deslocamentos químicos dos carbonos utilizando-se a seguinte fórmula [4]:

$$d_i = -2,6 + 9,1 n_\alpha + 9,4 n_\beta - 2,5 n_\gamma + 0,3 n_\delta$$

onde n_α é o número de átomos de carbono ligados diretamente ao átomo de carbono i , n_β , n_γ e n_δ são o número de átomos de carbono que estão a 2, 3, e 4 ligações do carbono i , respectivamente e o valor -2,6 é o deslocamento químico do metano. Os valores obtidos através destas fórmulas empíricas normalmente se aproximam bastante dos valores obtidos experimentalmente. As chamadas tabelas de correlação são frequentemente utilizadas para prever os deslocamentos químicos.

Quando se tem uma substituição nas posições alfa ou beta, geralmente ocorre uma desblindagem do núcleo em observação, porém uma substituição na posição gama causa uma blindagem no núcleo. O efeito gama, é de grande importância nos estudos de conformação. Entretanto é importante frisar que o significado físico e o mecanismo de transmissão do efeito gama ainda não são totalmente claros.

Substituintes na posição delta causam muito pouco efeito de blindagem ou desblindagem e estes núcleos são então desprezados nos cálculos.

Para a obtenção de espectros de ressonância magnética nuclear é aconselhável utilizar um solvente que não contenha o núcleo de interesse. No caso de carbono-13 pode-se usar um solvente que não absorva na mesma região dos núcleos de carbono 13 da amostra. No estudo de polímeros através da ressonância de carbono-13 um fator importante é a concentração da amostra, pois existe uma abundância isotópica bastante pequena deste núcleo quando comparada por exemplo ao núcleo de hidrogênio-1. Em alguns casos é importante utilizar soluções concentradas. Tubos de 10 mm de diâmetro externo são recomendados para o estudo de soluções poliméricas.

Várias técnicas e conceitos (DEPT, RMN 2D, cross-polarização entre outros) que facilitam a interpretação dos espectros e a atribuição dos sinais foram recentemente desenvolvidas em Ressonância Magnética Nuclear .

Os espectros não desacoplados de carbono-13 podem ser relativamente complexos devido aos elevados valores de acoplamento entre núcleos de carbono-13 e núcleos de hidrogênio (125 a 20 Hz) e a possibilidade de acoplamentos de longo alcance. A remoção destes acoplamentos é importante para aumentar a intensidade do sinal de carbono-13, ou seja melhorar, a razão sinal /ruído. Outra maneira de aumentar a sensibilidade da técnica é através da transferência de polarização de núcleos sensíveis, como o próton, por exemplo. Esta técnica é chamada de SPT ou "Selective Population Transfer" e permite o aumento da intensidade do sinal de um fator de até quatro vezes. Com sequências de pulso apropriadas, como o DEPT, por exemplo, além de termos um aumento na intensidade do sinal é possível diferenciar carbonos metínicos, metilênicos e metílicos.

No caso de integrar espectros de carbono-13, para realizar análises quantitativas, deve-se utilizar a técnica de "gated decoupling", que evita que o efeito nuclear Overhauser (NOE) aumente a intensidade dos carbonos ligados a prótons. Neste experimento os intervalos entre os pulsos são longos de forma a assegurar que uma relaxação longitudinal completa ocorra para todos os núcleos de carbono-13 na amostra. Se a taxa de repetição de pulsos de rf se aproxima do T1 de alguns núcleos de carbono da amostra, intensidades incorretas dos sinais serão registradas. Como regra prática, o "delay" na sequência de pulsos de rf devem ser três vezes superior ao T1 dos núcleos com maior tempo de relaxação.

A análise quantitativa por carbono-13 é desejável na determinação de estruturas e na determinação de uma mistura de dois ou mais componentes.

3.3.2. Aplicação da RMN no estudo de polímeros

3.3.2.1. Introdução

O uso da RMN de C-13 suplantou rapidamente a de H-1 no estudo da microestrutura de polímeros, pois nos espectros de carbono-13 é menos frequente a sobreposição de sinais que pertencem a diferentes estereosequências, o que é bastante comum nos espectros de próton de soluções poliméricas.[4,22]

A grande vantagem do carbono-13 no estudo da microestrutura de polímeros é o fato de que os espectros de carbono-13 apresentam sinais em uma faixa larga de deslocamento químico, sem

apresentar acoplamentos homonucleares que tornam a análise do espectro de próton mais complexa. O acoplamento ^{13}C - ^1H é facilmente removido simplificando bastante o espectro obtido.

A largura das linhas dos picos de RMN de ^{13}C observadas em solução refletem o movimento local da cadeia, em função da viscosidade do solvente e não da viscosidade da solução polimérica. Assim, solventes de baixa viscosidade são preferidos para a obtenção de espectros. O uso de altas temperaturas na obtenção de espectros de polímeros ($T > 80\text{ }^\circ\text{C}$) é recomendado já que nessa condição as cadeias poliméricas se movem mais rapidamente o que implica em uma redução do alargamento dipolar, e conseqüentemente no afinamento das bandas de RMN de ^{13}C . O solvente mais adequado para RMN é assim, aquele que tenha um alto ponto de ebulição, dissolva o polímero e não apresente sinais na mesma faixa de frequência do polímero. No caso do uso de altas temperaturas se recomenda o uso de HMDS [4,22] ao invés de TMS, já que este tem um baixo ponto de ebulição.

A técnica de RMN de carbono-13 permite obter as seguintes informações a respeito de polímeros:[22]

- Caracterização estrutural
- Taticidade de homopolímeros
- Distribuição de seqüências em copolímeros
- Determinação de defeitos estruturais
- Estudos de interação entre dois polímeros

No caso da determinação da taticidade de homopolímeros, por exemplo, as probabilidades $P(rr)$ e $P(mm)$ (ver item 3.2.2.2.) podem ser obtidas dos espectros de RMN simplesmente medindo-se as razões das intensidades integradas das respectivas bandas, quando essas intensidades não são afetadas por saturação ou efeito Nuclear Overhauser [5].

Variações no deslocamento químico do carbono permitem discriminar as diferentes configurações , devido às orientações relativas aos substituintes nas unidades adjacentes. A taticidade de díades (m ou r) e tétrades (de unidades monoméricas) podem ser deduzidas a partir do carbono beta e do hidrogênio beta, e a taticidade de seqüências de tríades e pêntades a partir do carbono ou hidrogênio alfa ou do substituinte no carbono alfa. No caso de polímeros preparados a partir de um monômero vinílico, por exemplo, os metilenos podem mostrar sensibilidade configuracional para díades e tétrades, e os metinos e carbonos ligados a eles, que pertencem a cadeias laterais, mostrar sensibilidade a tríades, pêntades etc. Isto ocorre devido a simetria. Os carbonos metilênicos aparecem ligados a dois centros assimétricos.

O assinalamento de díades , tríades, e tétrades seguem certas regras. O deslocamento químico de tríades (mm , mr e rr) torna-se progressivamente menor quando substitui-se m por r . No entanto, quando adiciona-se grupamentos em cada lado das tríades para formar as pêntades, o deslocamento aumenta quando se substitui m por r . Por exemplo, para as pêntades $mmmm$, $mmmr$ e $rrmr$ é a última que apresenta o menor deslocamento químico.[5]

Nem todas as díades são distinguíveis por RMN. Por exemplo, a díade rm não pode ser diferenciada da forma mr , pois o deslocamento químico e constantes de acoplamento são as mesmas para cada par de formas reversas. Assim, somente a soma de probabilidades pode ser determinada por RMN para cada par de seqüências reversas:

$$P(rm) = P(mr) = P(mr) + P(rm)$$

Variações nos deslocamentos químicos podem ser causadas por fortes interações, como do tipo pH por exemplo. Na interpretação dos espectros é fundamental o assinalamento correto dos deslocamentos químicos dos núcleos.

As medidas do tempo de relaxação no estudo de polímeros podem ser úteis no assinalamento estrutural (frequentemente a forma isotática apresenta um valor de T1 longo, heterotática T1 médio e sindiotática T1 pequeno) no estudo de interações entre polímero-polímero e polímero-solvente. O tempo de relaxação longitudinal, T1, em polímeros, está diretamente ligado à mobilidade das cadeias poliméricas. Recentes estudos indicaram que T2 pode ser utilizado para fazer uma correlação com o peso molecular do polímero. Este fato foi interpretado como sendo devido a entrelaçamentos físicos na solução do polímero de tal forma que T2 pode ser correlacionado com o grau de ligação cruzada no polímero.

No caso do estudo de polímeros através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear, alguns pontos devem ser considerados e são importantes para auxiliar a interpretação dos espectros:

- * deve-se ter noção do peso molecular das amostras e se possível da distribuição de peso molecular
- * é importante conhecer o processo de obtenção do polímero
- * a temperatura em que a análise é realizada deve ser explicitada. No caso da determinação de taticidade é interessante trabalhar com temperaturas mais elevadas pois os picos ficam mais estreitos aumentando a razão sinal/ruído.
- * as condições de análise devem ser conhecidas e o solvente utilizado especificado.
- * é importante detectar a quantidade mínima no caso de misturas
- * para obtenção de espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 é importante que as soluções contenham pelo menos 4 % em peso do polímero.

A vantagem da utilização da ressonância magnética de próton é que as análises são rápidas e as determinações quantitativas são fáceis.

Recentemente a técnica de ressonância magnética de alta resolução em sólidos [9,25], tem trazido informações importantes para as pesquisas que envolvem a ciência de polímeros. Técnicas de Polarização cruzada, "Magic-angle spinning" e desacoplamento "high power" são utilizadas isoladamente ou são combinadas para obter espectros de boa resolução e para aumentar a sensibilidade da técnica. Entre algumas aplicações da técnica de RMN no estado sólido na área de polímeros pode-se citar a determinação da composição química de materiais insolúveis, o estudo de reações no estado sólido, a determinação de cura em resinas, o estudo da morfologia de polímeros entre outros. A RMN no estado sólido é de fundamental importância no caso de polímeros não solúveis.

Métodos 2D são também frequentemente utilizados no estudo de polímeros. Mirau e Heffner [9] utilizam técnicas de 2D e 3D em solução no estudo da conformação de cadeia de copolímeros. Dong [23] emprega métodos 2D para atribuições configuracionais de polimetacrilonitrila.

3.3.2.2. Efeito de substituintes no deslocamento de carbono -13

Para se conhecer o potencial da técnica de carbono 13 no estudo de microestruturas é importante conhecer a conexão entre características microestruturais e os correspondentes deslocamentos químicos. [13]

A partir de dados da literatura, sabe-se, que para cada carbono alfa ou beta adicionado a um carbono observado (Co) tem-se uma desblindagem de 9 ppm. Entretanto, quando se adiciona um carbono na posição gama se tem um deslocamento diamagnético de 2 ppm [4]. Para um núcleo de carbono ser blindado por um substituinte em posição gama, foi sugerido que eles devessem estar em arranjo gauche. Qualquer variação na microestrutura de um molécula que afete sua conformação local é esperada refletir nos sinais de carbono-13 via um efeito gama- gauche.

Os deslocamentos químicos de núcleos de carbono-13 dependem do campo magnético local, o qual é influenciado pela conformação local (vizinhança do núcleo de carbono ressonante) sendo esta determinada pela microestrutura da vizinhança. Assim, a sensibilidade de carbono-13 quanto à microestrutura é baseada na dependência da conformação local na microestrutura.

Como regra geral, quanto mais longe o grupo observado estiver da cadeia polimérica ("backbone") menos provável é que se possa ver um desdobramento das diferentes sequências.

A ressonância se baseia em três diferentes métodos para determinar a estereosequência de polímeros vinílicos: métodos tradicionais (observação de compostos modelos), RMN de 2D e o efeito gama gauche [5].

Certas relações entre intensidades dos picos devido a estereosequências particulares devem ser mantidas e a verificação destas relações auxilia o assinalamento dos picos. [4]

3.3.2.3. RMN aplicada ao estudo da microestrutura de copolímeros [10,11,12]

A espectrometria de ressonância magnética nuclear permite obter as seguintes informações estruturais em se tratando de copolímeros [22]:

1. Determinação qualitativa e quantitativa da composição do copolímero
2. Detecção de díades; diferenciação entre mistura de polímeros, polímeros bloco, alternados e randômicos.
3. Detecção de estruturas inversas como "head-to-head" e "tail-to-tail".
4. Determinação da distribuição do comprimento das sequências e verificação de teorias de copolimerização.

No caso do estudo da microestrutura de copolímeros a RMN é normalmente aplicada no caso de copolímeros randômicos, já que o espectro de copolímeros do tipo bloco e graft, que contêm longas sequências dos comonômeros, é idêntico aos espectros dos homopolímeros constituintes. A informação que se consegue obter nestes casos é o tamanho médio das sequências contendo um único tipo de monômero.

Copolímeros randômicos apresentam espectros de RMN bastante diferentes dos espectros dos homopolímeros constituintes. Isto é uma consequência direta da interação estututal entre as unidades dos comonômeros. É esta sequência de comonômeros que faz que a técnica de RMN, uma técnica

sensível a estruturas e conformações moleculares locais, seja tão útil na determinação de microestruturas de copolímeros randômicos.

A análise do espectro de RMN de C-13 e de H-1 permite calcular parâmetros de copolimerização como os raios de reatividade terminal e penúltimo, a concentração de díades, as probabilidades condicionais, o tamanho médio numérico das sequências. O parâmetro de coisotaticidade (δ) é também determinado. Assim, no caso de um copolímero genérico AB, determina-se experimentalmente a área das tríades centradas em A e em B a partir do espectro de RMN. A partir da concentração das tríades determina-se as razões de reatividade penúltimas r_{ab} e r_{aa} através das seguintes fórmulas:

$$r_{aa} = \{ 2 (AAA) / (AAB) + (BAA) \} \cdot [Bf]/[Af]$$

$$r_{ba} = \{ [AAB + BAA] / 2 [BAB] \} \cdot [Bf]/[Af]$$

onde o termo $[Bf]/[Af]$ corresponde à razão dos monômeros na alimentação. Similarmente calculam-se os termos r_{bb} e r_{ab} . Para o cálculo das probabilidades condicionais, $P(AB)$ e $P(BA)$, através das tríades centradas em A e B empregam-se as seguintes relações:

$$P(AB) = \{ [BAB] + [BAA]/2 \} / \{ [BAB] + [BAA] + [AAA] \} \text{ e}$$

$P(BA) = \{ [ABA] + [BBA]/2 \} / \{ [ABA] + [BBA] + [BBB] \}$ onde $P(AB)$ é a probabilidade que a unidade A-B resulte de uma cadeia em crescimento terminando em A adicionando B e $P(BA)$ é a probabilidade que a unidade B-A seja formada de uma cadeia com terminal B adicionando A. Com estes valores obtêm-se o tamanho de sequência numérico N_a e N_b , que são os recíprocos das probabilidades condicionais calculadas. Finalmente, pode-se usar a distribuição de tríades para calcular a composição das díades. Por exemplo:

$$[AA] = [AAA] + [BAA]/2$$

$$[BB] = [BBB] + [BBA]/2$$

$$[AB] = 1 - [AA] - [BB]$$

Para a determinação da distribuição de sequências dos homopolímeros no copolímero normalmente se utilizam mais frequentemente as díades do que as tríades, porque espectroscopicamente as díades são mais facilmente evidenciadas. Às vezes as tríades não apresentam boa resolução espectral e portanto torna-se difícil discriminar todas as sequências de tríades.

Nos artigos publicados por Brar e colaboradores [14 a 17] é mencionado que para a determinação de microestrutura através da técnica de RMN a conversão deve ser mantida baixa (5%) quando se utiliza a polimerização em massa, a fim de evitar a polimerização em bloco.

Em alguns casos é possível verificar que as linhas correspondentes às tríades são parcialmente resolvidas em pentades. Entretanto, às vezes não é possível fazer medidas quantitativas precisas devido à resolução e sensibilidade.

Grenier- Loustalot [12] enfatiza que é importante notar que no caso de monômeros que possuam centros assimétricos devem-se considerar os deslocamentos químicos particulares devidos à proximidade de diferentes grupamentos e também os devidos à taticidade e cotaticidade na interpretação dos espectros de carbono-13.

3.3.3. Espectro de RMN de polímeros acrílicos e vinílicos

Schaefer [6] apresentou um trabalho pioneiro no estudo da taticidade de poliacrilonitrila através da RMN de carbono-13. Investigando um homopolímero preparado por polimerização com sistema redox, persulfato/bissulfito, e outro utilizando NaAlEt_4 e etanol, observou que este último possui um maior grau de regularidade na cadeia. Ambos produtos apresentaram alto peso molecular. Observou três linhas para o pico de nitrila que foram então atribuídas as três possíveis configurações estéricas. Os resultados indicaram que poliacrilonitrila é um polímero quase completamente atático enquanto que o produto preparado com um catalisador organometálico apresenta uma certa esterorregularidade.

Inoue [21] publicou um ano mais tarde um trabalho sobre estudos de RMN de carbono-13 e de próton da poliacrilonitrila onde enfatiza a dificuldade de utilizar o espectro de próton para observar a taticidade dos materiais. Em seu trabalho ele compara a microtaticidade de homopolímeros de acrilonitrila sintetizados em diferentes condições. O cálculo da porcentagem de triades isotáticas, sindiotáticas e heterotáticas é feito a partir das áreas tanto do pico do grupo ciano tanto quanto do grupo metino, e a concordância entre os resultados é boa. Soluções a 20% em dimetilsulfóxido e em dimetilformamida foram utilizadas para obter os espectros de carbono-13 a 25,14 Mhz. Observando o espectro obtido verifica-se que os metilenos são pouco afetados pelas diferentes configurações. O homopolímero obtido através de irradiação com raios gama foi o que apresentou maior estereoregularidade com cerca de 56% de triades isotáticas.

Inoue [7] também publicou um estudo da taticidade do poliacetato de vinila e do álcool polivinílico. Ele evidenciou que os carbonos dos átomos pertencentes ao esqueleto da cadeia molecular são mais sensíveis às configurações estéricas do que os que pertencem a cadeias laterais. Para calcular a porcentagem das triades foi utilizado o pico atribuído ao metino. O sinal do metino aparece dividido em três picos que se atribui às formas isotática, heterotática e sindiotática, respectivamente, com o aumento da intensidade do campo.

Grenier-Loustalot [10 a 12] se ateu ao estudo de microestrutura de terpolímeros contendo principalmente etileno e acetato de vinila como dois dos monômeros. Uma das preocupações em seus estudos foi verificar se ocorria diferença de taticidade em frações de diferente peso molecular do polímero.

Brar e Sunita [14-19] sintetizaram vários copolímeros contendo acrilonitrila, como acrilonitrila/etilmetacrilato, acrilonitrila/estireno, e determinaram a microestrutura para diversas composições em monômeros. A referência [14] descreve a determinação de sequência em copolímeros de acrilonitrila e acetato de vinila preparados por polimerização em emulsão, utilizando lauril sulfato de sódio como surfactante e persulfato de amônio como iniciador. Foram obtidos a distribuição de sequência das triades, a concentração das díades, parâmetros de probabilidade, comprimento médio das sequências e a fração molar dos comonômeros no copolímero. As razões de reatividade obtidas foram iguais a $r_a = 0,789$ e $r_v = 0,025$ no caso de polimerização em emulsão, enquanto que para polimerização em massa obtem-se $r_a = 3,277$ e $r_v = 0,032$, indicando que as razões de reatividade dependem do tipo de polimerização.

Estudos sobre terpolímeros também foram realizados. Buback [26] apresentou resultados das razões de reatividade para a terpolimerização de eteno, acrilonitrila e acetato de vinila. Eteno foi o componente principal das polimerizações. A polimerização foi tratada como uma copolimerização binária de eteno/acetato de vinila e acrilonitrila.

Gerken e Ritchey [39] determinaram a microestrutura de copolímeros contendo acrilonitrila. Copolímeros de Acrilonitrila/ metacrilato de metila e Acrilonitrila/ metacrilato de etila foram estudados. A partir do espectro de carbono-13 foram calculadas as razões de reatividade.

Pichot e colaboradores [40] caracterizaram copolímeros de acrilonitrila e ácido metacrílico contendo predominantemente acrilonitrila. Os cálculos de distribuição de sequência foram obtidos através da análise dos espectros de carbono-13 e de hidrogênio-1. Foi observado que a distribuição de sequência de triades obedece a regra de Markov de primeira ordem.

Minagawa e colaboradores [43] trabalharam com a técnica de RMN 2D -J resolvida para determinar a estereoregularidade de amostras de poli(acrilonitrila) dada a inconsistência de alguns dados citados na literatura. Neste trabalho é enfatizada a dificuldade em determinar a estereoregularidade da poli(acrilonitrila) e a dificuldade em correlacionar os resultados com propriedades químicas e físicas.

A ordem dos picos correspondentes às triades do carbono-13 do metileno alfa é sindiotático, heterotático e isotático, com o aumento da intensidade do campo. A ordem é a mesma no caso do próton do metileno alfa, ou seja, sindiotático, heterotático e isotático. Em geral, a ordem dos picos, no caso dos prótons na cadeia principal de polímeros vinílicos, é afetada por interações magnéticas através do espaço, campos elétricos locais e efeito do solvente, enquanto que no caso de carbono-13 a ordem é principalmente dada de acordo com a densidade eletrônica dos elétrons 2p. [6]

CAPÍTULO IV - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS

4.1.1. Introdução

No início deste trabalho foi estabelecido sintetizar e estudar cinco diferentes copolímeros/terpolímeros acrílicos: dois copolímeros de AN e MAS, dois terpolímeros de AN/AVM/MAS e um copolímero AN/AVM. A composição em comonomeros foi definida de tal forma que estes materiais pudessem ser utilizados como matéria-prima para a indústria têxtil e em função dos objetivos propostos para este trabalho, que se encontram descritos no capítulo I. Justificasse, assim, o interesse em estudar copolímeros ricos em acrilonitrila (AN), contendo baixas concentrações dos monômeros metilalilsulfonato de sódio (MAS) e acetato de vinila (AVM).

No capítulo dedicado à Parte Experimental deste trabalho (item 5.1.5.) são detalhados aspectos referentes à escolha dos equipamentos para a montagem do Micropiloto de polimerização. Foram necessários 12 ensaios para a definição da configuração definitiva do micropiloto. Neste ensaios foram verificados problemas operacionais como: alteração da vazão dos reagentes durante o processo, alteração da composição da mistura reacional devido a forma inadequada de retirada da suspensão (utilização de vácuo), parada de bombeamento de reagente, ataque do material da mangueira de adição pelos reagentes e entupimento do sistema devido a aumento súbito da viscosidade do meio. Estes problemas operacionais implicaram em testar diferentes reatores, compatibilidade de materiais com os reagentes, etc.

Os cinco produtos sintetizados foram submetidos às seguintes análises: RMN de próton e carbono-13, Infravermelho, DSC e TG, e uma análise de distribuição de peso molecular por GPC.

Para medir a performance do micropiloto de polimerização e detectar variações na composição do polímero durante o tempo, algumas determinações quantitativas foram realizadas. Entre elas está o acompanhamento do teor de acrilonitrila por HPLC na suspensão, a qual era recolhida em intervalos de tempo constantes, e o acompanhamento do teor de nitrogênio no polímero seco através da análise elementar, que é diretamente proporcional ao teor de acrilonitrila incorporada no polímero.

Os métodos analíticos utilizados encontram-se descritos no capítulo V. Além destes parâmetros, foram obtidos espectros de infravermelho e de RMN das diversas frações de polímero recolhidas durante os ensaios.

Através da análise de cromatografia de permeação em gel foi possível verificar que os polímeros estudados apresentam uma distribuição de peso molecular bastante regular, sendo que os cromatogramas obtidos mostram curvas bastante simétricas. O valor da massa molecular média encontrada é da mesma ordem de grandeza dos polímeros obtidos industrialmente e é suficiente para a obtenção de fibras. O fato dos polímeros obtidos apresentarem valores de massa molecular média próximos é importante para que se possa estabelecer uma comparação entre eles. Os resultados desta análise são discutidos com mais detalhe no item 4.5. deste capítulo.

4.1.1.1. Análise da composição dos polímeros sintetizados - Comparação dos métodos de dosagem

A Tabela 01, abaixo, indica a composição dos cinco diferentes copolímeros/terpolímeros sintetizados que foram então analisados. São mostradas a composição na alimentação e a composição dos copolímeros obtidos através de análises químicas.

Tabela 01 - Composição dos co/ terpolímeros de Acrilonitrila/ Acetato de vinila/ Metilalilsulfonato de sódio

Amostra N.	Alimentação (%)			Composição Polímero (%)			Conversão em AN (%)
	AN	AVM	MAS	AN	AVM	MAS	
A	84	-	16	90,6	-	9,4	79 %
B	89	-	11	92,5	-	7,5	86 %
C	75	20	5	91,3	7,8	0,9	81 %
D	90	8,5	1,5	95,7	3,6	0,7	86 %
E	80	20	-	90,6	9,4	-	75 %

Os resultados indicados acima são dados em porcentagem mássica e foram obtidos através da análise de RMN dos polímeros. Os valores obtidos através da RMN foram preferidos em relação aos obtidos através de análise elementar, pois no primeiro caso não é necessário expressar o teor dos outros comonômeros por diferença. Foram tomados os valores de RMN de próton em preferência aos valores de carbono-13.

Os resultados de composição dos polímeros obtidos pela análise RMN e pela análise elementar apresentaram, todavia, certa concordância. No caso do polímero B, por exemplo, obteve-se por análise elementar 88,9% em acrilonitrila e 11,1% em sal enquanto por RMN foi obtido respectivamente 92,5 e 7,5%. A concordância entre os resultados obtidos para o polímero E é melhor, sendo 86,96% de AN através da análise elementar e 86,7% por RMN de carbono-13. É importante salientar que o resultado expresso pela análise elementar corresponde a uma média das diversas frações analisadas para um mesmo polímero.

Na Tabela 2 são mostradas a composição da alimentação e do copolímero em termos de fração molar. Para o cálculo das frações molares foram utilizados os pesos moleculares da acrilonitrila, acetato de vinila e metilalilsulfonato de sódio, respectivamente 53, 86 e 158 g/mol.

Tabela 02 - Composição dos co/ terpolímeros de Acrilonitrila/ Acetato de vinila/ Metilalilsulfonato em fração molar

Polímero N.	Alimentação			Copolímero		
	AN	AVM	MAS	AN	AVM	MAS
A	0,94	-	0,06	0,966	-	0,034
B	0,96	-	0,04	0,974	-	0,026
C	0,84	0,14	0,02	0,947	0,050	0,003
D	0,94	0,05	0,01	0,975	0,023	0,002
E	0,87	0,13	-	0,940	0,060	-

Os resultados da Tabela acima indicam que em todos os polímeros estudados houve um aumento do teor de acrilonitrila no polímero em relação à sua proporção na alimentação indicando assim uma maior reatividade do monômero acrilonitrila.

Na Tabela 3 são mostrados os resultados de dosagem dos comonômeros através das diferentes técnicas utilizadas neste estudo, como a RMN de C-13, RMN de próton e análise elementar.

Tabela 3 - Comparação de métodos para determinação da composição dos copolímeros

Amostras	AN %			AVM %			MAS %		
	RMN C-13	Análise elementar	RMN H-1	RMN C-13	An. elementar	RMN H-1	RMN C-13	Análise elementar	RMN H-1
A	90,5	85,1	90,6	-	-	-	9,5	-	9,4
B	92,5	88,9	92,5	-	-	-	7,5	11,1*	7,5
C	n.c.	83,5	91,3	n.c.	-	7,8	n.c.	-	0,9
D	n.c.	-	95,7	n.c.	-	3,6	n.c.	-	0,7
E	86,7	86,96	90,6	13,5	13,04*	9,4	-	-	-

Em geral houve uma boa concordância dos resultados de composição, principalmente entre aqueles obtidos através da RMN de próton e de carbono-13. Os resultados que contém o símbolo * foram obtidos por diferença. "n.c." indica que a composição não foi determinada através da técnica (se refere principalmente a análise de carbono-13 dos terpolímeros, que não se mostrou suficientemente sensível para detectar os carbonos pertencentes às unidades MAS dada a baixa concentração do monômero MAS nestes polímeros).

Observa-se que entre os resultados de RMN e análise elementar existe provavelmente um erro sistemático, obtendo-se valores sempre inferiores para os resultados provenientes da análise elementar.

4.1.2. Otimização do Micropiloto de polimerização

Para acompanhar os produtos obtidos durante as sínteses, algumas análises foram realizadas. Um dos objetivos destas análises é verificar o tempo necessário para que o reator de polimerização entre em equilíbrio, ou seja a partir de que momento pode-se considerar que a variação da composição do polímero ou copolímero é mínima e o reator se encontra em estado estacionário.

4.1.2.1. Variação da concentração de monômeros com o tempo

A seguir encontram-se gráficos mostrando a variação do teor de acrilonitrila na suspensão com o tempo. As amostras retiradas foram conservadas na geladeira com hidroquinona para evitar a continuação da reação. Os métodos analíticos utilizados para as dosagens dos monômeros em solução são descritos no item 5.2.6. São mostrados os resultados de dois ensaios, quanto a variação do teor de acrilonitrila:

Gráfico 01 - Variação da concentração de acrilonitrila na suspensão na síntese do produto B

Conc. de AN (%)

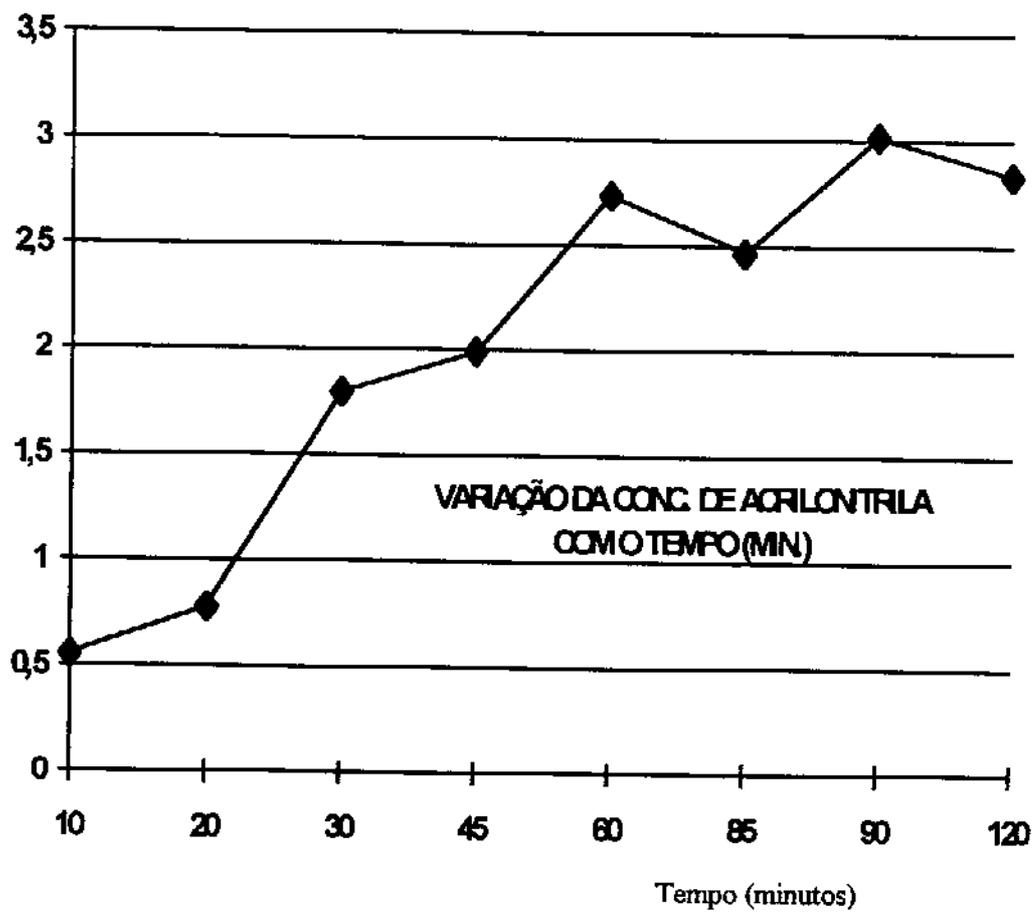
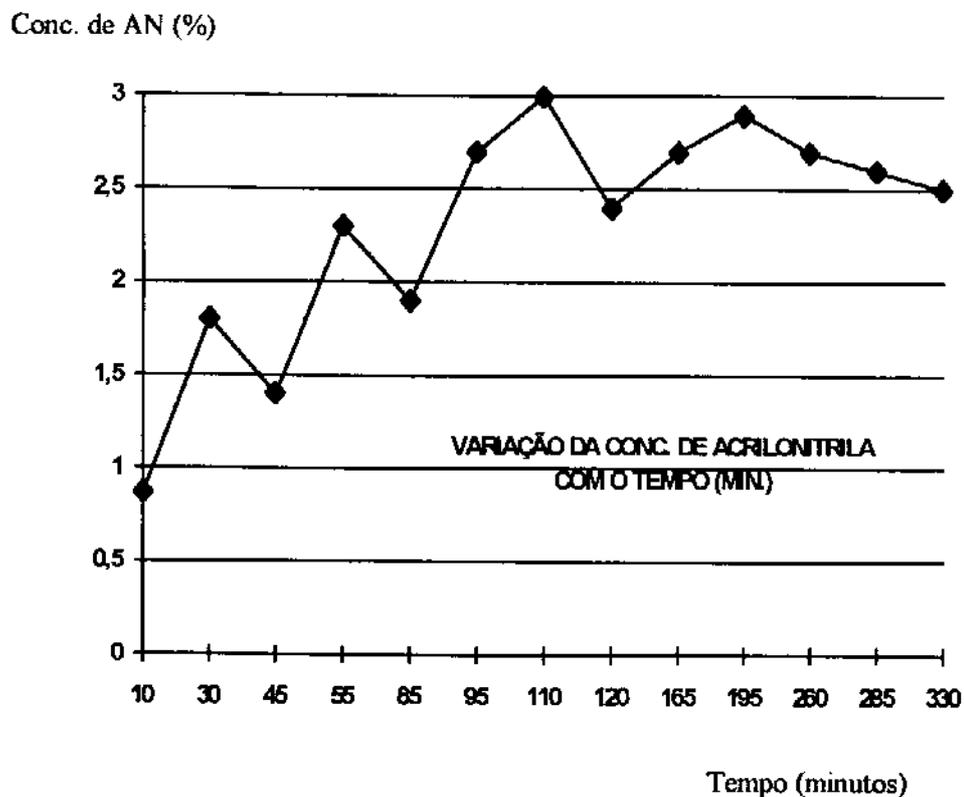


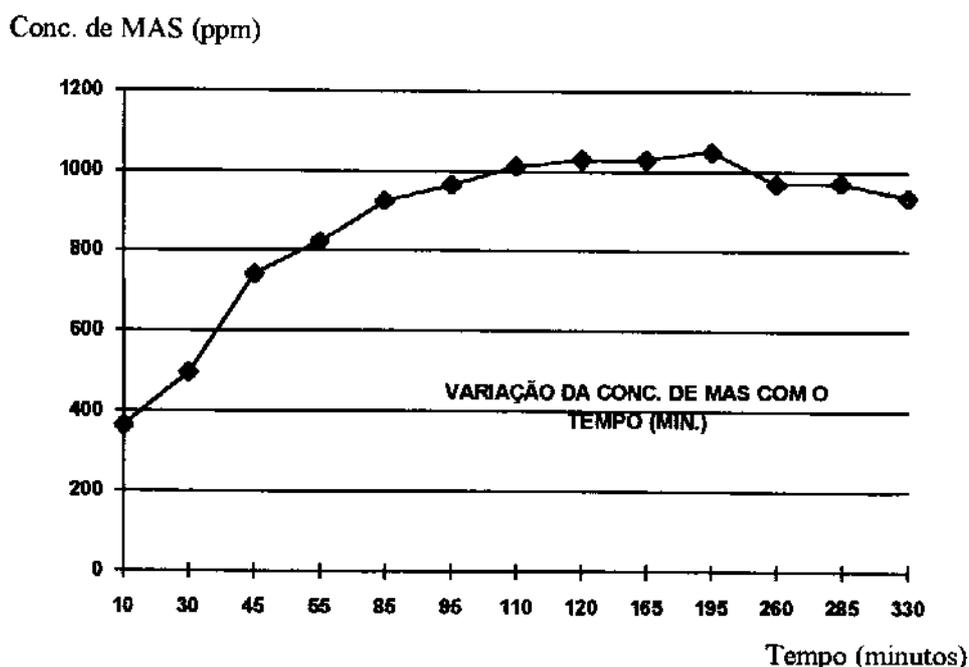
Gráfico 02 - Variação da concentração de acrilonitrila na suspensão na síntese do produto D



A partir dos resultados obtidos observou-se que o tempo necessário para o reator entrar em regime é de aproximadamente 2 horas, visto que, após este período existe uma estabilização da concentração de acrilonitrila na suspensão indicando que o sistema encontra-se em equilíbrio. Este resultado foi confirmado comparando por exemplo espectros de infravermelho das diferentes frações de um mesmo polímero.

A concentração do monômero MAS também foi monitorada em uma das polimerizações. No gráfico da página seguinte é apresentada a variação da concentração deste monômero com o tempo.

Gráfico 03 - Variação da concentração de MAS na suspensão na síntese do produto D



Nesta síntese foram introduzidos 0,06 g de MAS/min com uma vazão mássica na entrada de 19,35 g/min, ou seja a concentração de MAS na entrada foi de 0,3 %. Uma média de 0,1% de MAS foi detectada na suspensão, ou seja a conversão em MAS foi de 67%. No gráfico acima os valores da ordenada encontram-se em ppm de MAS. O resultado obtido acima mostra também que o teor do monômero MAS começa a ficar estável na suspensão a partir de duas horas de reação.

4.1.2.2. Variação da composição do polímero durante a polimerização

Uma maneira alternativa de estudar o comportamento do micropiloto quanto à composição dos produtos obtidos ao longo do tempo, é analisar a variação da composição de acrilonitrila no polímero final, após secagem. A composição em acrilonitrila deste polímero é obtida a partir do dado do teor de nitrogênio no polímero, o qual é determinado, por sua vez, através da análise elementar do produto. A Tabela 5, abaixo, ilustra a variação da composição em acrilonitrila de diferentes frações na síntese do polímero C. O valor que se encontra entre parenteses na coluna "Fração" corresponde ao tempo em que a amostra foi recolhida em relação ao início do processo de polimerização.

Tabela 04 - Análise elementar de frações do polímero C

Fração	% Carbono	% Hidrogênio	% Nitrogênio	% Enxofre	% Acrilonitrila
5 (3 horas)	64,0	6,0	22,5	0,8	83,1
6 (3,5 horas)	64,7	6,0	22,7	0,6	84,3
7 (4 horas)	63,9	6,0	22,6	0,7	84,0
8 (5 horas)	63,4	6,0	22,3	0,8	82,8

Estes resultados indicam neste caso uma variação na concentração de acrilonitrila no polímero durante a síntese de 1,79%.

A comparação dos espectros de infravermelho e dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear obtidos para as diversas frações que compõe a síntese dos produtos também é uma maneira de verificar e avaliar a variação na composição.

4.1.2.3. Cálculo da taxa de conversão em acrilonitrila

A taxa de conversão foi calculada a partir da dosagem do monômero não reagido na suspensão. Para esta dosagem foi utilizada a cromatografia líquida de alta eficiência. As condições analíticas encontram-se descritas no capítulo 05, no item 5.2.6.3.

Tabela 05 - Taxa de conversão em acrilonitrila (%)

Polímero	Vazão de entrada de AN M_{AN} (g_{AN}/min)	Vazão de entrada total M_T (g_{sol}/min)	Concentração de AN na entrada $C_{AN,E}$ (g_{AN}/g_{sol})	Concentração de AN na suspensão $C_{AN,S}$ (g_{AN}/g_{sol})	Taxa de conversão em AN (%)
A	1,539	9,17	0,1679	0,035	79 %
B	1,62	9,12	0,1776	0,025	86 %
C	1,539	10,26	0,150	0,029	81 %
D	3,483	19,35	0,180	0,025	86 %
E	1,855	14,31	0,1296	0,032	75 %

Observamos assim, que em todos os ensaios a taxa de conversão de acrilonitrila foi mantida superior a 75 %. Os valores de "Concentração de AN na suspensão" foram calculados a partir da média dos teores de AN das frações após um tempo de reação de 120 minutos.

4.1.2.4. Distribuição do tamanho de partículas

Algumas frações do produto D foram analisadas quanto ao tamanho das partículas para verificar a distribuição do tamanho de partículas, bem como o tamanho médio. Para tal, foi empregado um Analisador de partículas Malvern. Os resultados obtidos para as frações denominadas 3, 4 e 5 são mostrados respectivamente no anexo 01, na figura A na página 39 e no anexo 2. A fração número três foi retirada após 1,5 horas do início da reação, a 4 após 2 horas e a fração número 5 após 2,8 horas de reação.

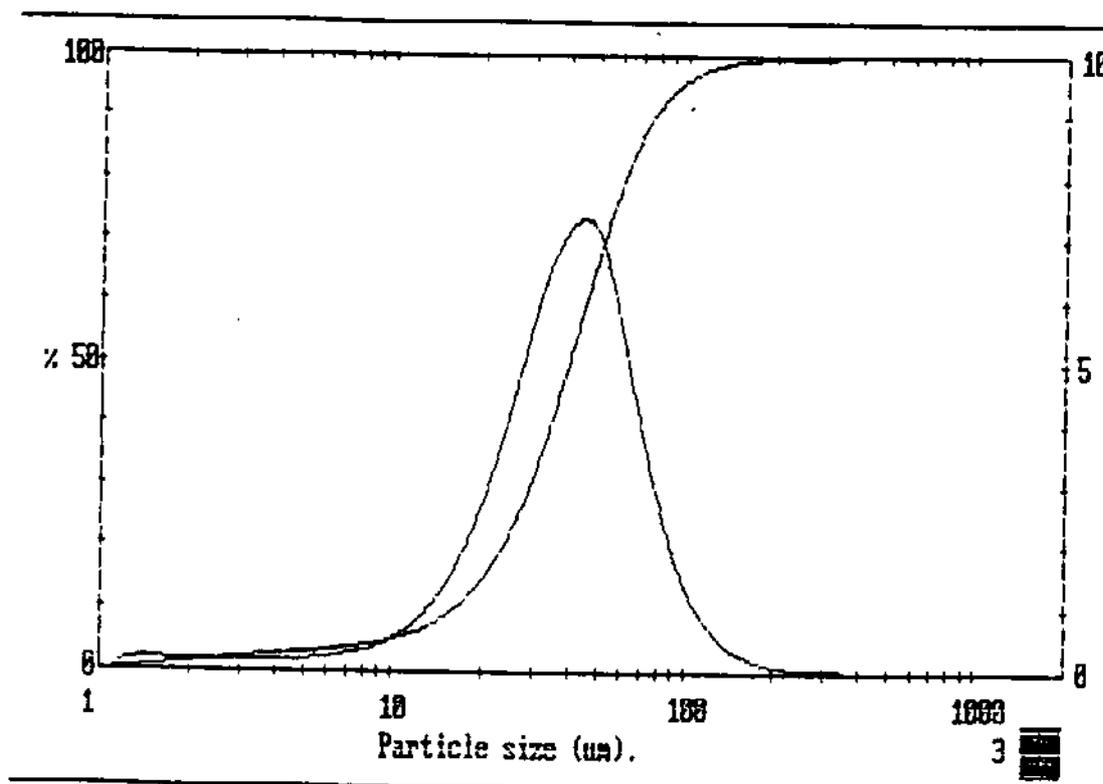
Para estas três amostras observamos distribuições monomodais, contrariamente às distribuições de tamanho de partículas verificadas em polímeros produzidos em piloto industrial, onde frequentemente tem-se curvas bimodais e polimodais. Enquanto a amostra retirada após 1,5 horas do início da reação apresenta um diâmetro médio igual a 26 μm , as outras duas apresentam valores mais concordantes, próximos a 40 μm , indicando um crescimento e estabilização do tamanho da partícula, bem como a estabilização do próprio sistema de polimerização.

Outro ponto a observar é quanto ao tamanho médio das partículas, que foi de aproximadamente 40 μm nas amostras analisadas. Este valor se aproxima bastante dos valores normais em instalações industriais, indicando uma boa agitação do micropiloto.

É mostrado abaixo, como ilustração, a curva de distribuição de tamanho de partículas do polímero D, fração 4 (tempo de reação igual a 2 horas).

Figura A - Curva de Distribuição de tamanho de partícula do terpolímero D

High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	Span
600	100	203	99.6	68.5	85.9	23.1	19.3	7.82	4.2	2.64	2.0			1.51
544	100	184	99.5	62.1	81.1	21.0	16.0	7.08	3.9	2.39	1.8			D[4, 3]
493	100	166	99.3	56.2	75.3	19.0	13.3	6.42	3.6	2.17	1.6			44.76 μm
446	100	151	99.1	50.9	68.5	17.2	11.2	5.82	3.4	1.97	1.4			D[3, 2]
404	99.9	137	98.7	46.2	61.2	15.6	9.5	5.27	3.2	1.78	1.2			20.76 μm
366	99.9	124	98.2	41.8	53.9	14.1	8.1	4.77	3.0	1.61	1.1			D(v, 0.9)
332	99.9	112	97.4	37.9	46.7	12.8	7.0	4.33	2.8	1.46	0.8			76.21 μm
301	99.9	102	96.3	34.3	39.9	11.6	6.2	3.92	2.7	1.32	0.6			D(v, 0.1)
273	99.8	92.1	94.7	31.1	33.6	10.5	5.5	3.55	2.5	1.20	0.4			16.13 μm
247	99.8	83.4	92.6	28.2	28.1	9.52	5.0	3.22	2.3					
224	99.7	75.6	89.7	25.5	23.3	8.63	4.6	2.92	2.2					
Source =		:Averaged		Obscuration = 0.1746				Volume Conc. = 0.0588%				D(v, 0.5)		
				Volume distribution				Sp. S.A 0.2890 μ^2/cc .				39.68 μm		



4.2. ANÁLISE DOS POLÍMEROS POR RMN DE PRÓTON

4.2.1. Atribuição dos sinais

Copolímeros A e B (Acrilonitrila / MAS)

A porção devida a acrilonitrila apresenta o sinal do CH₂ entre 1,8 e 2,3 ppm e o sinal do CH entre 2,95 e 3,3 ppm. O metilalisulfonato quando polimerizado apresenta três picos. O primeiro é atribuído ao metila e aparece entre 1,1, e 1,35 ppm, o segundo é atribuído ao metileno da cadeia principal tendo um deslocamento de 1,8 a 1,9 ppm. Este sinal aparece, no caso de copolímeros contendo acrilonitrila, muito próximo à base do pico de CH₂ da acrilonitrila ficando difícil a integração ou análise do mesmo. Finalmente, o metileno ligado ao grupamento sulfonato é encontrado entre 2,7 e 2,8 ppm. Através da integração de sinais é possível determinar a composição em peso dos copolímeros. Os espectros correspondentes aos produtos A e B (AN/MAS) são mostrados a seguir.

Comparando os dois espectros apresentados, notamos apenas uma diferença a nível da definição do pico correspondente ao metileno da cadeia principal proveniente do metilalisulfonato. Verifica-se que o metileno do monômero MAS, a 1,2 ppm é sensível a taticidade, entretanto devida a baixa resolução e pequena intensidade de sinal não é possível estimar de modo conveniente as configurações existentes. O perfil deste pico é semelhante nos produtos A e B.

Figura B- Espectro de RMN de próton do copolímero A (AN 90,6 /MAS 9,4)

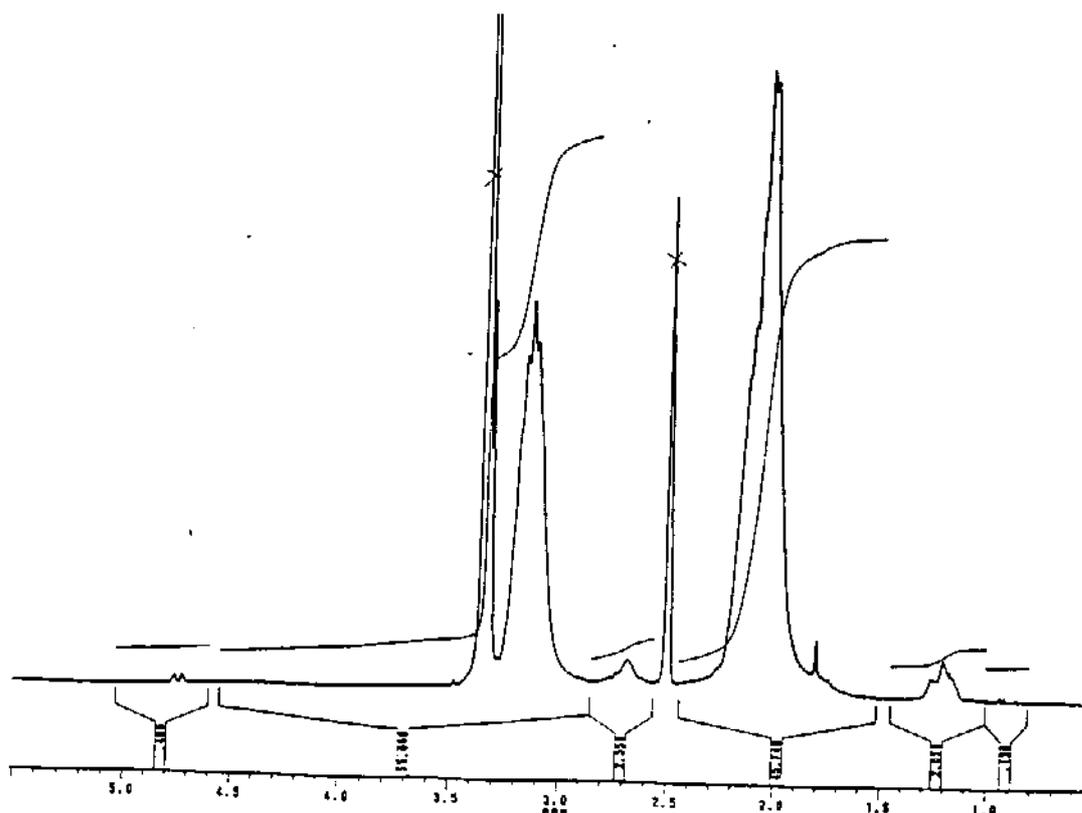
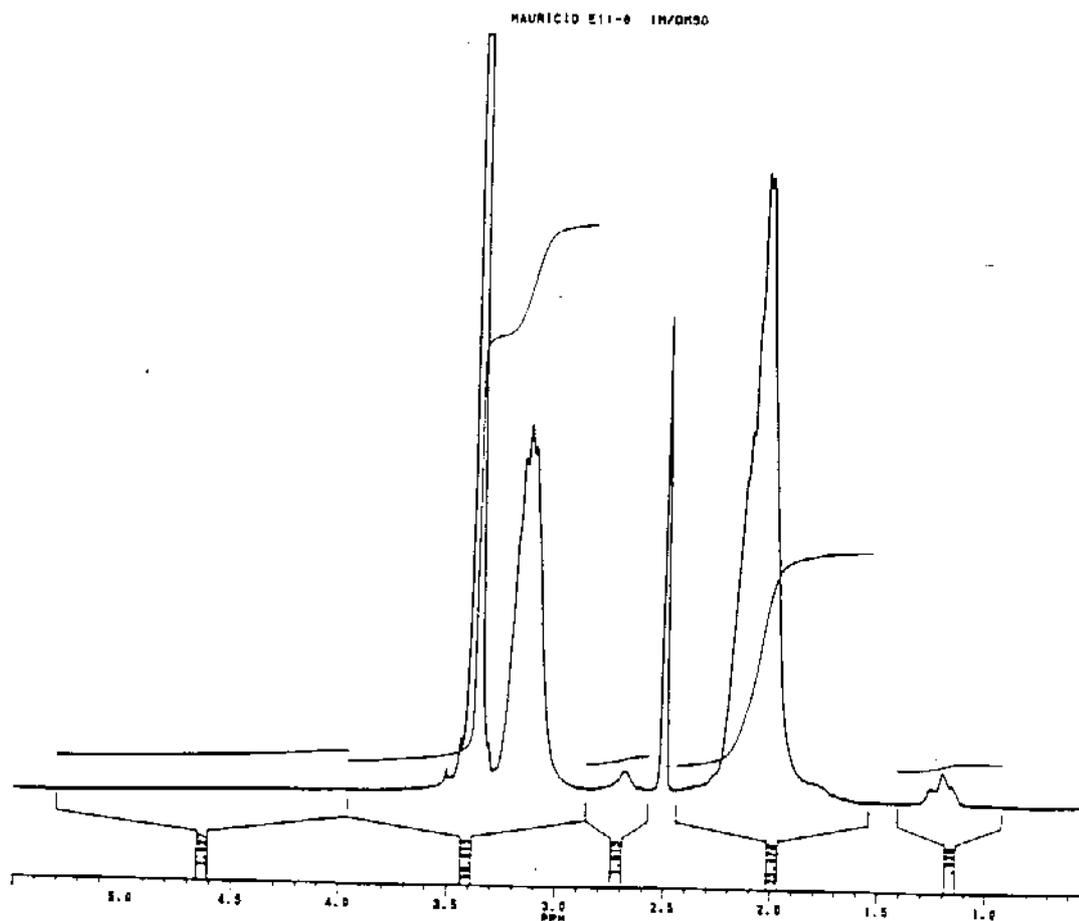


Figura C - Espectro de RMN 300 MHz de próton do copolímero B (AN 92,5 /MAS 7,5)



Observando-se os valores de integração de diferentes frações de um mesmo polímero, verificamos que o resultado de composição exibe apenas uma pequena variação que pode ser explicada pela exatidão da técnica aplicada (ver Tabela 6). Tomando como exemplo o produto B, calcula-se uma diferença de composição em Acrilonitrila entre as frações 07 (3,7 horas) e 09 (5,4 horas) de 0,4%. Os espectros da fração 5 do produto A e da fração 9 do produto B são mostrados no anexo 3.

Tabela 6 - Variação da composição de frações do produto B determinada por RMN de próton a 300 MHz e temperatura ambiente

<i>Fração</i>	<i>AN %</i>	<i>MAS %</i>
7	92,9	7,1
8	92,2	7,8
9	92,5	7,5

Na Tabela 7 é resumida a atribuição dos picos para os espectros de RMN de próton dos copolímeros de Acrilonitrila e MAS.

Tabela 7 - Deslocamentos químicos de próton (300 MHz) de copolímeros de AN/MAS em DMSO-d₆ a temperatura ambiente

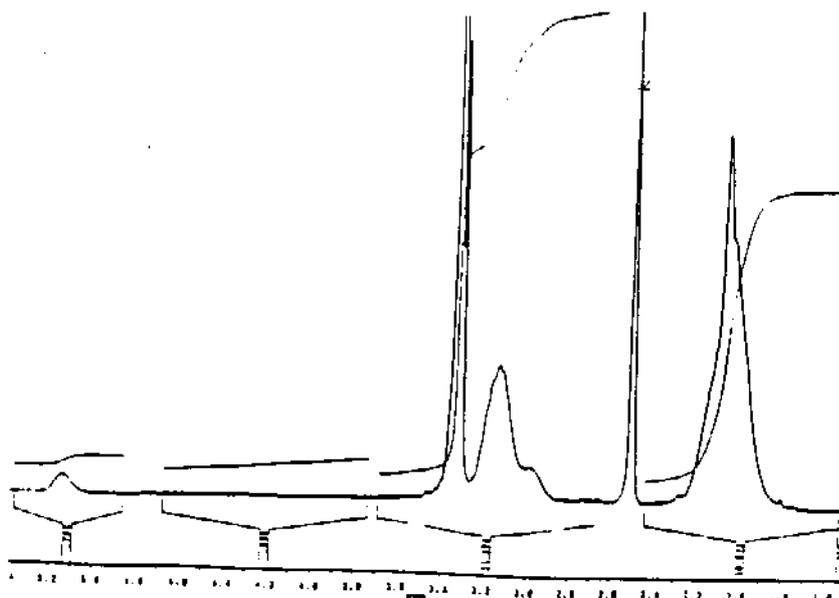
Atribuição	Pico δ (ppm)
-CH ₃ (MAS)	1,15 a 1,35
-CH ₂ (MAS)	1,75 a 1,85
-CH ₂ - SO ₃ (MAS)	2,6 a 2,8
-CH ₂ (AN)	1,9 a 2,3
-CH (AN)	3,0 a 3,3
DMSO	2,5
Água	3,3 a 3,5

Quando comparados aos outros polímeros estudados, que contém acetato de vinila na composição, verificamos uma menor solubilidade dos copolímeros contendo apenas AN e MAS em Dimetilsulfóxido. Este fato é devido a um aumento do carácter iônico do polímero composto apenas por AN e MAS.

Terpolímeros C e D (AN / AVM / MAS)

Os terpolímeros contendo acrilonitrila, acetato de vinila e metilalilsulfonato exibem além dos picos já atribuídos no item anterior, dois outros picos. O primeiro, que aparece como uma cauda entre 3,0 e 3,1 ppm, é atribuído a taticidade do metino da acrilonitrila. O segundo a 5,15 ppm atribuído ao metino do grupo acetato de vinila. O grupo metino do AVM mostrou-se bastante simétrico e arredondado não sendo possível estudar a taticidade. Observar que o sinal centrado em 2 ppm corresponde ao grupos: metila e metileno do acetato de vinila e metileno da acrilonitrila. É importante notar que mesmo considerando baixos teores do monômero MAS, os sinais atribuídos ao metileno vizinho ao grupo SO₃ foram observados tanto no terpolímero C quanto no terpolímero D. O espectro de próton do polímero C é mostrado abaixo. No anexo 04 são mostrados os espectros de próton das frações 5 (2,8 horas de reação) e 8 (5 horas de reação) do terpolímero D.

Figura D - Espectro de RMN de próton a 300 MHz do terpolímero C (AN/AVM/MAS) (91:8:1)

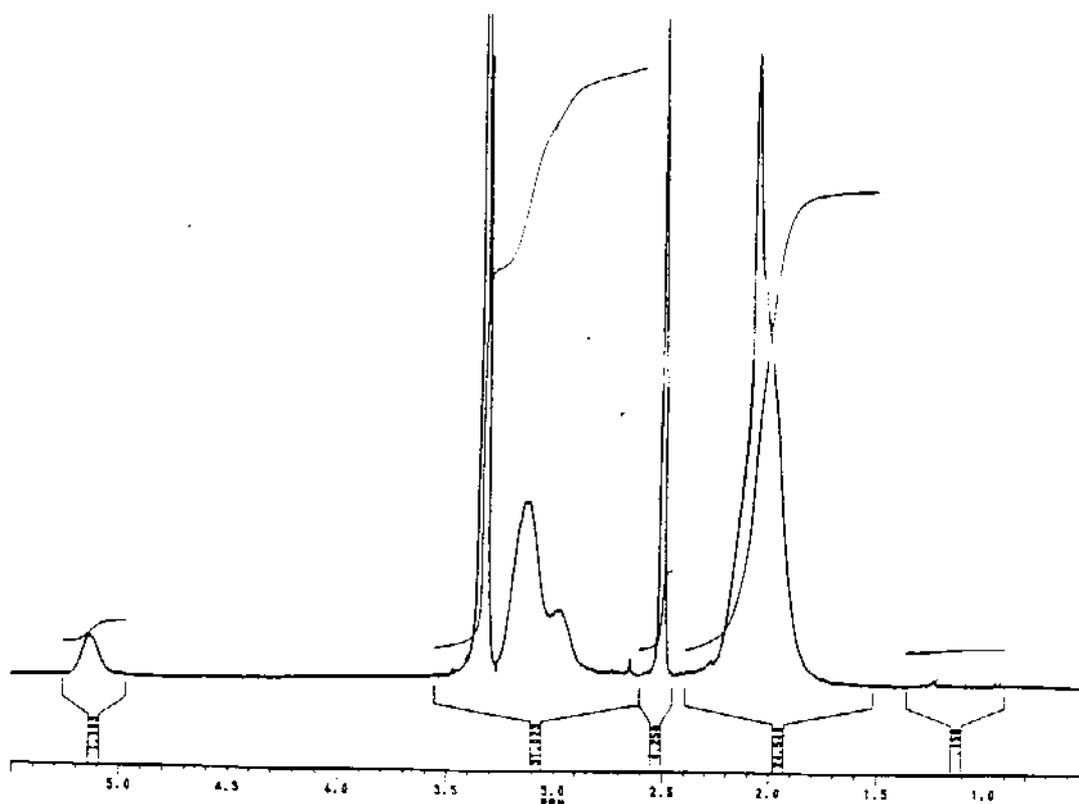


Copolímero E (AN / AVM)

Contrariamente ao esperado, no copolímero AN/AVM foram observados além dos sinais atribuídos aos monômeros acrilonitrila e acetato de vinila, outros na região de 2,7 ppm e 1,25 ppm. Estes sinais correspondem aos grupos metileno, por exemplo, ligados ao SO_3^- terminal, que se encontra nas extremidades das cadeias poliméricas e que contribuem como já mencionado, para a afinidade tintorial da fibra. As fibras obtidas a partir de copolímeros AN/AVM apresentam na prática certa afinidade tintorial que é atribuída aos grupos sulfonatos terminais. Experimentalmente vimos que é possível observar estes grupos através da técnica de RMN de próton.

Isto confirma dados obtidos no espectro de Infravermelho do polímero E (AN/AVM), onde uma banda a 1045 cm^{-1} , atribuída ao grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ [27], foi observada. Um espectro correspondente a uma fração do copolímero AN/AVM é mostrado logo abaixo.

Figura E - Espectro de RMN de próton do copolímero AN/AVM (90,6 : 9,4).



4.2.2. Dosagens quantitativas

Pelo fato da RMN de hidrogênio-1 ser muito mais sensível do que a de carbono-13, foi possível através da análise do espectro de próton da amostra do polímero, detectar, por exemplo, resíduo do monômero MAS nos produtos sintetizados contendo alto teor deste componente. Através de integração obteve-se, por exemplo, 0,7% em peso do monômero MAS no produto A.

A presença deste monômero no polímero pode ser talvez explicada em termos de uma redução da solubilidade do monômero no meio reacional acompanhada de oclusão no polímero devido a presença de carga elétrica neste. A presença de monômero ocluído deve de certa forma influir nas propriedades do polímero. É importante lembrar que os polímeros foram todos lavados exaustivamente com água quente (ver item 5.1.4.) e secos previamente a qualquer análise. Os sinais do monômero MAS são observados a 3,8 ppm, atribuído ao metileno vizinho ao grupo sulfonato e 4,7 ppm atribuído aos prótons alifáticos. O sinal do metila aparece a aproximadamente 2,1 ppm e encontra-se encoberto pelos metilenos da acrilonitrila.

Sinais atribuídos aos monômeros acetato de vinila (2,1 ppm ; 4,5 a 5,0 ppm e 7,3 ppm) e acrilonitrila (picos entre 5,3 e 6,3 ppm) não foram detectados em nenhuma das amostras analisadas.

No anexo 05 deste trabalho foram plotadas as condições experimentais padrão para a obtenção dos espectros de RMN de próton utilizados neste trabalho.

4.2.3. Conclusão

A análise dos polímeros acrílicos estudados pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear de próton não permite estudar a taticidade dos polímeros dado o fato dos picos não apresentarem uma resolução compatível para tal estudo. No caso do copolímero AN/MAS foi possível observar que o sinal atribuído ao metila do MAS é sensível a microestrutura. Entretanto, a baixa concentração em que este monômero se encontra nos polímeros estudados não permitiu que fossem feitos cálculos da concentração de díades ou tríades.

O estudo mostrou que em polímeros contendo apenas acrilonitrila e acetato de vinila, sintetizados em um sistema catalítico baseado em reação de oxi-redução na presença de bissulfito de sódio, são observados sinais na região do grupo sulfonato.

4.3. ANÁLISE DOS POLÍMEROS POR RMN DE CARBONO-13

4.3.1. Introdução

Os espectros de RMN de carbono-13 foram obtidos em três temperaturas diferentes. Observou-se que o aumento de temperatura durante a análise implica em um aumento da relação sinal/ruído, sendo mais conveniente utilizar os espectros a altas temperaturas quando se deseja uma melhor resolução. Em geral, verificamos que trabalhando com um número elevado de scans não se faz necessário, em alguns casos, o uso de temperaturas superiores a ambiente, sendo que os resultados são semelhantes. Serão mostrados espectros de carbono -13 de um polímero nas três temperaturas empregadas no anexo 07.

Desde que existia uma preocupação em obter sinais de integração representativos para os picos observados, todos os espectros de carbono foram obtidos com uma técnica de pulso que suprime o efeito NOE, chamada INVGATE. Os detalhes referentes a esta técnica são descritos detalhadamente na Parte Experimental deste trabalho. No anexo 06 são mostradas as condições experimentais utilizadas para a obtenção de um dos espectros de carbono. O espectro obtido é um espectro desacoplado de próton e sem o efeito NOE. Em relação ao intervalo de tempo entre os pulsos seguidos, este foi mantido em 10 segundos, já que foi verificado experimentalmente que todos os carbonos relaxavam com este intervalo.

4.3.2. Atribuição dos sinais de carbono-13

4.3.2.1. Espectro dos copolímeros AN/MAS

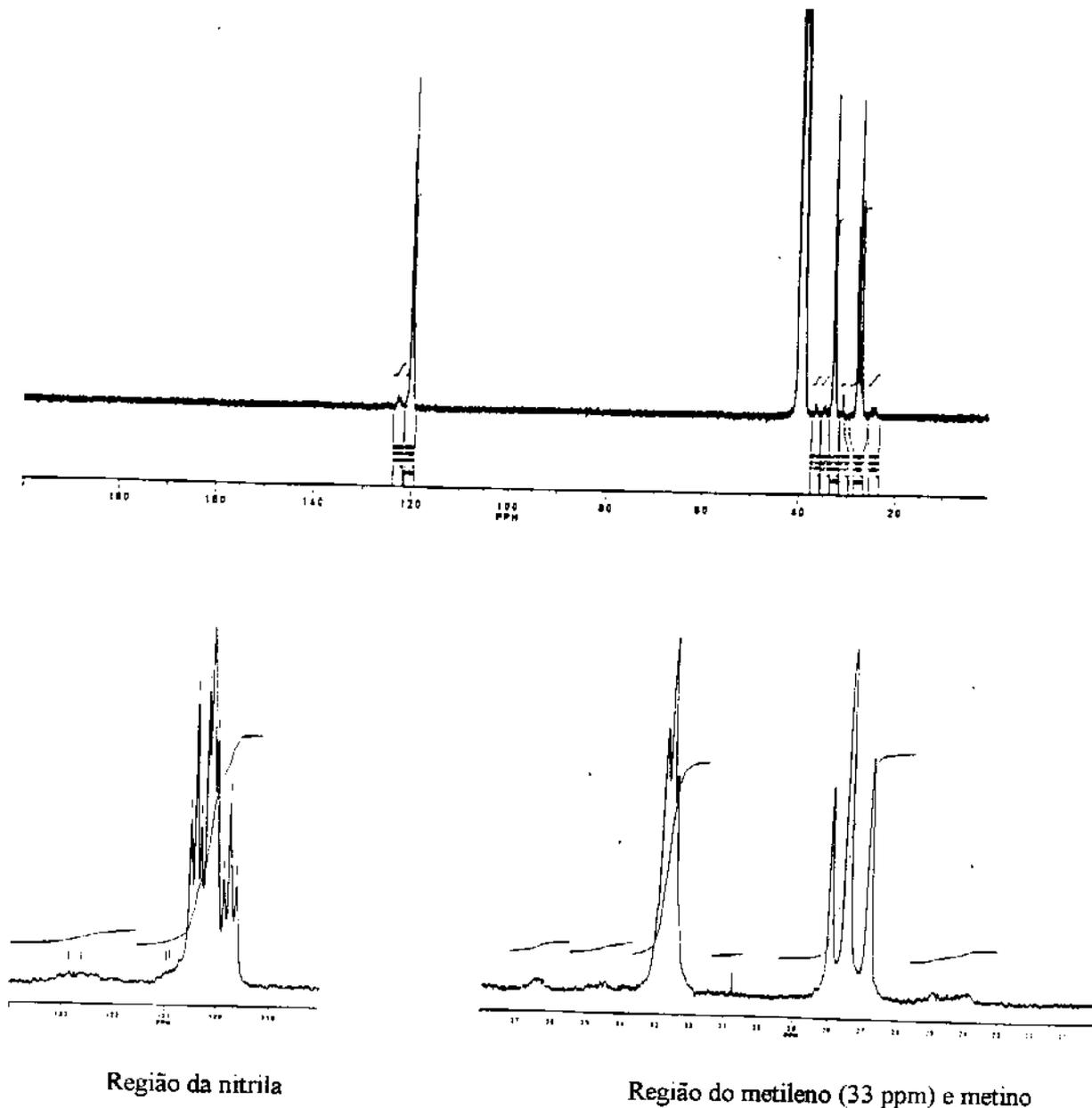
A atribuição dos picos foi dada graças a dados obtidos em literatura para copolímeros da acrilonitrila [8,14,21]. Observamos que os picos de nitrila e de metileno encontrados nas tríades e nas diades foram deslocados para campo mais baixo, em relação ao homopolímero poli(acrilonitrila), provavelmente pelo fato dos grupamentos sulfonato serem fortemente polares e estarem sobretudo dissociados, ou seja contendo carga.

Tabela 07 - Deslocamento químico (ppm) dos núcleos de carbono-13 nas temperaturas estudadas- Picos principais do produto B (92,5 AN / 7,5 MAS)

Temperatura (K) e Deslocamento Químico (ppm)			Atribuição
297 K	343 K	363 K	
26,8	26,98	26,6	CH - tríade isotat.
27,5	27,5	27,05	CH - tríade heter.
27,9	27,9	27,50	CH - tríade sindio
32,5	32,9	32,59	metileno
32,7	33,0	32,69	metileno
32,8	33,15	32,80	metileno
119,610	119,519	118,998	CN - pentade mrrm
119,729	119,610	119,075	CN - pentade rrrm
119,850	119,710	119,164	CN - pentade rrrr
119,986	119,837	119,287	CN - pentade mrrm
120,067	119,909	119,359	CN - pentade rrrm
120,185	119,986	119,425	CN - pentade rrrr
120,290	120,128	119,570	CN - pentade mrrm
120,387	120,199	119,635	CN - pentade rrrm
120,488	120,285	119,709	CN - pentade rrrr

São mostradas, a seguir, na Figura F, três porções correspondentes ao espectro de carbono-13 da amostra B, copolímero contendo 92,5 % de acrilonitrila e 7,5% de MAS, obtido a 297 K. Na primeira figura é mostrado o espectro completo e nas outras são detalhadas as regiões dos carbonos metínicos, metilênicos e do grupo ciano.

Figura F - Espectro de RMN de carbono-13 de copolímero AN/MAS (produto B)



É importante notar que além dos picos principais, que foram atribuídos na Tabela 07, verificamos outros sinais. Entre 24 e 25 ppm observa-se um sinal pouco resolvido que foi atribuído ao metila pertencente ao monômero MAS. Um experimento DEPT confirmou este resultado. O sinal a 30,6 ppm foi considerado uma interferência, já que não se reproduziu em outros espectros. Entre 36,2 e 36,7 ppm aparece um outro sinal que pode ser atribuído ao metileno ligado ao grupo sulfonato. A comparação entre os valores de integrais destes sinais é coerente dentro do erro experimental. A partir dos valores de integral do grupo metila do MAS com os carbonos metilênicos foi possível calcular a composição do copolímero através da técnica de carbono-13. O fato de os sinais atribuídos ao monômero MAS aparecerem dispersos sobre uma faixa importante de frequência, (caso do metila que se encontra entre 24 e 25 ppm) pode ser interpretado pela forte tendência dos grupos sulfonato se repelirem e tenderem a se situar o mais distantes um dos outros.

Como vimos na Tabela 03, os resultados quantitativos obtidos são concordantes com aqueles obtidos através de outras técnicas. Próximo ao pico do grupo metileno centrado em 32,7 ppm (diades AA), observamos um sinal entre 34 e 35 ppm que é atribuído as diades AM. Adicionando-se os valores de integração das diades AA e AM obtemos um valor coerente com a integral do carbono metínico.

O espectro de carbono-13 de alta resolução permitiu observar o grupo nitrila a nível de pentades. Os três primeiros sinais que aparecem em campo mais alto (119,61 a 119,85 ppm a 297 K) são atribuídos a triades sindiotáticas (rr), os sinais intermediários a triades heterotáticas e os que se encontram em campo mais baixo, a triades isotáticas. Assim, o maço que aparece entre 119,61 e 120,48 é todo atribuído a uma distribuição AAA, ou seja a uma unidade de acrilonitrila cercada de outras duas unidades de acrilonitrila. A resolução e sensibilidade não são muito boas para medidas quantitativas precisas a nível da distribuição das pentades devido ao recobrimento das diversas configurações , mas uma estimativa semiquantitativa pode ser estabelecida. Técnicas de deconvolução de espectro, como a de "pico Lorentiziano" [16], poderiam ser utilizadas, caso houvesse interesse em obter a proporção entre as frações das diferentes pentades.

Trabalhando com copolímeros muito ricos em acrilonitrila, como neste estudo, é possível estudar a taticidade de triades de homossequências de unidades acrilonitrila no copolímero. Assim, comparando-se o deslocamento químico dos carbonos dos grupos nitrila do copolímero estudado com aqueles do homopolímero poli(acrilonitrila) (valores da literatura), verifica-se que a nível das sequências AAA não existe diferença significativa. A relação $4IS/H^2$ (I corresponde à fração isotática, S à fração sindiotática e H à fração heterotática) foi calculada e o resultado indica que tanto no caso da poli(acrilonitrila) e do copolímero AN/MAS rico em AN, a estatística de propagação de triades é quase de Bernoulli, ou seja, a reação de propagação não obedece nenhuma orientação do monômero.

Tabela 08 - Taticidade de triades da Poli(acrilonitrila) e das homossequências da acrilonitrila no copolímero AN/MAS 92,5/7,5

	Poli(acrilonitrila) *			Copolímero B (T=297 K)		
	Fração (C α)	C α	CN	Fração (C α)	C α	CN
mm	0,30	25,2	120,2	0,22	26,8	120,4
mr+rm	0,48	25,6	119,9	0,49	27,5	120,1
rr	0,22	26,1	119,6	0,29	27,9	119,7
$4(mm).(rr)/$ $(mr)^2$	1,14			1,06		

Os valores referentes ao homopolímero, poli(acrilonitrila), foram obtidos a partir de dados da literatura [42].

Ocorre uma inversão entre os valores da fração correspondente a triade isotática e a triade sindiotática, comparando a poli(acrilonitrila) com o copolímero. Mesmo com esta inversão a soma das frações isotáticas e sindiotáticas é praticamente constante, sendo que o conteúdo estereorregular, que poderia explicar em certo ponto a menor solubilidade do copolímero, não é aumentado no copolímero.

No caso do copolímero, os valores de fração do carbono alfa para a temperatura de 343 K foram iguais aos mostrados na Tabela 08, mas no entanto, para a temperatura de 363 K, manteve-se o valor da triade heterotática e obteve-se 0,28 para a triade isotática e 0,24 para a sindiotática.

Em termos de deslocamento químico, enquanto que para o carbono da nitrila a variação pode ser explicada em termos de erro experimental, para o carbono alfa a variação é mais significativa, de tal forma que os grupos sulfonato da cadeia deslocam o sinal deste carbono para um campo mais baixo em mais de 1,5 ppm.

O conteúdo do monômero MAS, embora considerado alto em termos de polímero acrílico de aplicação industrial, é baixo no que tange as medidas de carbono-13 objetivando uma determinação precisa da sequência de distribuição, pois como pode se observar a intensidade dos sinais atribuídos ao monômero MAS é bastante baixa, não sendo possível determinar as frações de triades centradas neste monômero.

A figura F, que mostra os sinais relativos ao grupo CN, é bastante ilustrativa. Podem ser encontrados os sinais referentes as nove pentades possíveis entre 119,8 e 120,5 ppm (triades AAA) e entre 122,3 e 122,8 ppm podem ser observadas as triades centradas em uma unidade acrilonitrila mas que tem uma unidade MAS vizinha. Percentualmente este sinal corresponde a 7,5% do total atribuído ao grupo CN.

É importante ressaltar que no caso dos polímeros derivados da poliácrlonitrila o fato de ser possível sintetizar poliácrlonitrila altamente cristalina, que é identificada por outras técnicas físicas como isotática, facilita as atribuições das triades nos espectros de carbono-13. Assim, as atribuições dos sinais de carbono-13 quanto a taticidade nos polímeros acrílicos são baseadas em comparações.

No caso do metileno podemos pensar a nível de tétrades, entretanto, a sobreposição que ocorre entre estas tétrades é muito extensa. Mesmo assim, foi possível observar a relação entre díades AM e AA que é de 1/18, ou seja aproximadamente 5%.

Observando os valores de deslocamento químico dos núcleos de carbono para as diferentes temperaturas estudadas verifica-se uma variação de cerca de 0,5 ppm para campo mais alto dos carbonos de nitrila a temperatura de 363 K. A variação no deslocamento químico de núcleos com a temperatura é uma propriedade conhecida na RMN. Um estudo mais detalhado, contando com ensaios de reprodutibilidade deveriam ser realizados, caso se deseje confirmar os valores obtidos.

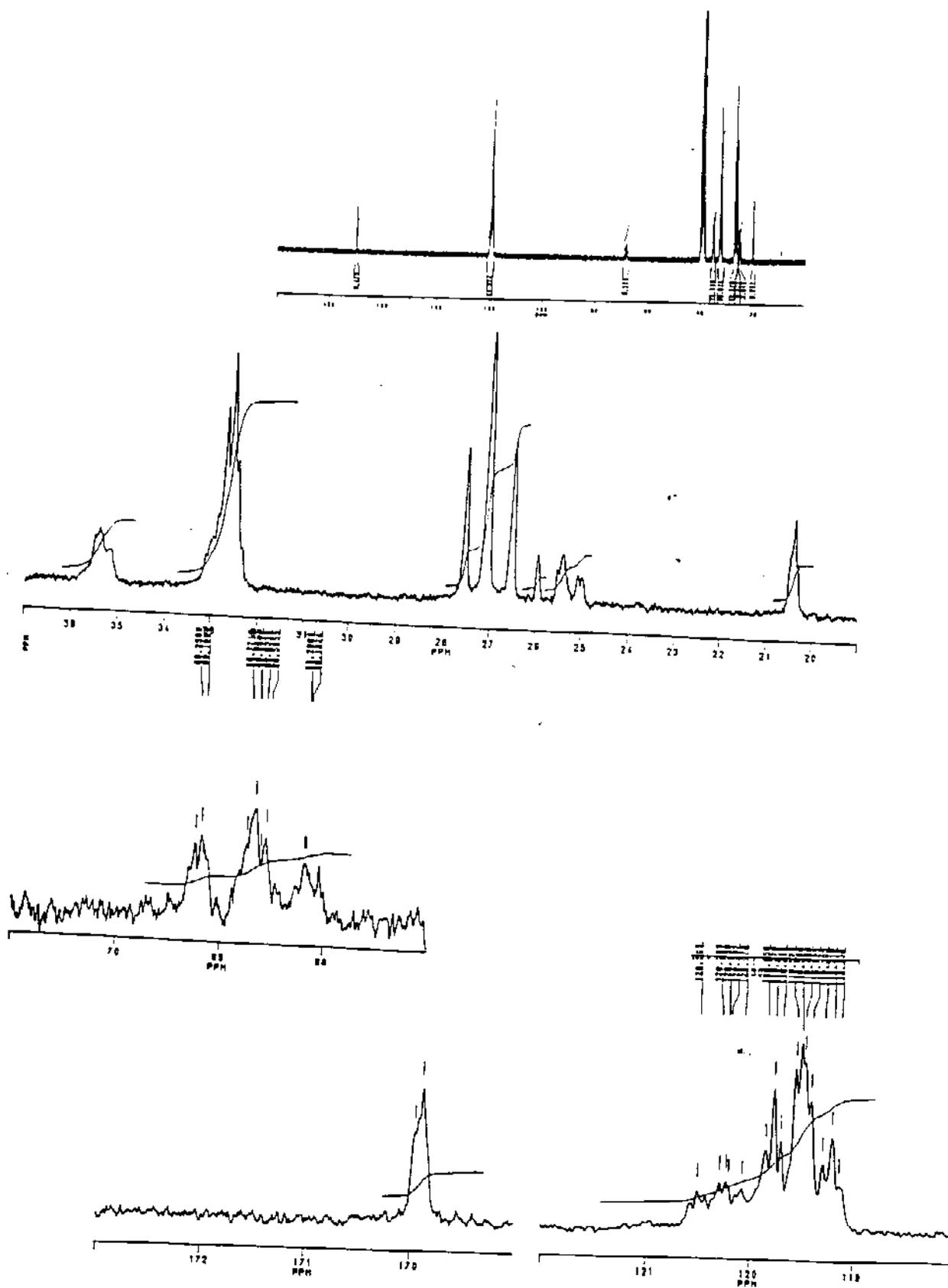
4.3.2.2. Copolímero AN/AVM

A seguir encontra-se o espectro deste copolímero obtido a temperatura de 343 K, condição em que se verificou melhor resolução (temperatura e número de scans).

A região da nitrila permite observar as triade centradas em acrilonitrila e a região do metino do acetato de vinila, próxima a 70 ppm, permite observar as triades centradas naquele monômero.

O mesmo efeito da temperatura sobre o deslocamento químico do maço atribuído ao grupo CN observado no caso do copolímero AN/MAS foi verificado, ou seja, com o aumento da temperatura existe um deslocamento deste maço para campo mais alto. Isto pode ser observado no anexo 7, onde são mostradas as regiões de nitrila deste copolímero nas três diferentes temperaturas. Não temos explicação para esta observação.

Figura G - Espectro de RMN de C-13 do copolimero AN/AVM a 343 K.



Na Tabela 09, encontram-se as atribuições de frequência para o copolímero AN/AVM.

Tabela 09 - Atribuições dos sinais do espectro de carbono-13 do copolímero AN/AVM (90,6/9,4)

Atribuição *	Pico δ (ppm)
-CH ₃ (V)	20,99
-CH (A)	25,0 a 27,5
-CH ₂ - (A)	32,2 a 33,2
-CH ₂ (V)	35 a 36
-CH (V)	68 a 69,3
-CN	119 a 121,6
-CO-	169,9

* entende-se por A as unidades acrilonitrila e V as unidades acetato de vinila.

O primeiro pico observado, que aparece em campo mais alto, é atribuído ao metila do AVM. Este foi utilizado para o cálculo da concentração deste monômero no copolímero. Os picos localizados entre 25 e 27,5 ppm são atribuídos ao metino do grupo AN, e como pode se observar, este é sensível a taticidade. Os picos principais a 26,5, 27,2 e 27,7 são atribuídos a triades AAA e mostram a sensibilidade do grupo metino a taticidade, ou seja, correspondem a triades mm, mr e rr. Em campo mais alto, aparecem sinais que devem ser atribuídos a triades centradas em unidade A com vizinhança de unidades V.

O pico do metileno, normalmente largo, tem o seu lado esquerdo alargado (comparar com as figuras referentes ao copolímero AN/MAS), devido ao efeito da presença dos grupos acetato de vinila. O grupo metileno do acetato de vinila se mostra também sensível às vizinhanças (a nível de diades), mas a resolução é bastante inferior àquela verificada para o grupo metino do acetato de vinila. Entre 68 e 69,3 ppm são misturados sinais atribuídos à sensibilidade do grupo metino à estereoquímica do acetato de vinila e a taticidade do polímero ou seja, à vizinhança de grupos AN. Não se tentou atribuir estes sinais, por falta de dados mais consistentes (considerar a resolução insuficiente para diferenciar estes sinais). Enquanto na literatura [14], estes sinais são utilizados no cálculo das triades centradas em acetato de vinila, não parece coerente, com o espectro obtido, atribuir isoladamente estes sinais.

Utilizando os picos do metino atribuídos às triades AAA, verifica-se que a proporção isotático, heterotático e sindiotático se mantém semelhante àquela observada para o copolímero AN/MAS, ou seja, respectivamente, 27, 49 e 24%, e com estes valores se confirma o resultado de 4 (mm).(rr)/(mr)², tendendo também à unidade. Desta forma, não existe modificação da taticidade de homossequência devido a presença de diferentes vizinhanças monoméricas, de tal forma que tanto grupos carregados (sulfonato), como grupos carbonilas não interferem na estereoquímica de propagação no caso de copolímeros ricos em acrilonitrila.

Em relação às nitrilas, os sinais aparecem entre 119 e 121,6 ppm (espectros obtidos a 343 e 363 K), sendo que os seis primeiros sinais que se encontram em campo mais baixo, ou seja entre 119,0 e 119,8 ppm foram atribuídos as homossequências de acrilonitrila (triades AAA), e apresentam um perfil semelhante àquele verificado para o copolímero AN/MAS. No experimento a 297 K o maciço aparece deslocado cerca de 0,5 ppm para campo mais baixo (primeiro sinal aparece a 119,6 ppm). Este comportamento, a nível de temperatura é completamente inverso ao observado para o copolímero AN/MAS. Experimentos suplementares devem ser realizados caso se deseje confirmar se

esta diferença pode ser interpretada como erro experimental. Deve-se considerar que os espectros a diferentes temperaturas foram obtidos com intervalos de apenas algumas horas.

Em seguida aos sinais atribuídos a homossequências de acrilonitrila, sinais de menor intensidade são observados. Estes devem corresponder a acrilonitrila com unidades AVM na vizinhança. Integrando estes sinais e verificando a porcentagem dos mesmos no maciço atribuído ao grupo nitrila encontramos cerca de 25%, ou seja 75% dos grupos nitrila tem como vizinho duas unidades acrilonitrila.

O pico encontrado em campo mais baixo é a carbonila do grupo acetato. O sinal mostra ser pouco sensível a taticidade.

4.3.2.3. Terpolímero AN/AVM/MAS

Os terpolímeros sintetizados contém quantidades bastante pequenas do monômero MAS (cerca de 1%). Analisando os espectros de carbono-13 não foi possível detectar os sinais devido a este monômero. Desta forma, a partir dos espectros de carbono-13 não foi possível calcular a composição destes produtos.

As variações de temperatura, quando das medidas, provocaram um deslocamento global médio dos deslocamentos químicos de 0,5 ppm. Considera-se que tal variação esteja dentro do erro experimental. O aumento da concentração de unidade acetato de vinila (comparando os produtos B e C) não introduziu diferença significativas a nível de deslocamento químico, mas apenas em termos de integração, como esperado.

Este polímeros tem seus espectros bastante semelhantes àquele do copolímero AN/AVM.

4.3.3. Efeito da composição dos copolímeros no espectro de carbono-13

A presença de metilalilsulfonato de sódio a nível de 1% em massa não altera o espectro de terpolímeros AN/AVM/MAS em relação a um copolímero AN/AVM. Os deslocamento químicos são mantidos.

Tomando teores próximos dos monômero MAS e AVM em copolímeros AN/MAS e AN/AVM, verifica-se que o AVM influi de maneira mais significativa no espectro. Por exemplo, a intensidade dos sinais atribuídos as sequências AAV no copolímero AN/AVM é muito maior do que aquela das sequências AAM no copolímero AN/MAS, mesmo quando o teor de AVM no primeiro copolímero é da mesma ordem de grandeza do teor de MAS no segundo copolímero.

4.4. ANÁLISE DOS POLÍMEROS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A partir dos espectros de infravermelho em KBr, pode-se observar diferentes grupos químicos nos polímeros sintetizado. A banda da nitrila aparece em 2245 cm^{-1} . Entre 1041 e 1045 cm^{-1} observa-se um ombro que é atribuído ao grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ [27]. A intensidade desta absorção é proporcional ao número de grupos sulfônicos ácidos terminais. Este ombro não é observado em polímeros acrílicos preparados, por exemplo, com azobisisobutironitrila, mas é observado em polímeros preparados com sistemas redox, ou seja, o grupo sulfonato é proveniente do bissulfito de sódio introduzido no sistema como iniciador da reação [27]. Sabe-se também que a intensidade desta banda decresce com o aumento do grau de polimerização. Observou-se que os produtos contendo alto teor em MAS (polímeros A e B), apresenta este ombro bastante definido. No caso do polímero E, que não contém

MAS na alimentação, ainda se verifica este ombro, entretanto com menor intensidade. De fato, comparando o espectro do terpolímero AN/AVM/MAS com o espectro do copolímero AN/AVM, verificamos que as diferenças principais, desconsiderando a diferença de concentração do monômero AVM, são exatamente o ombro que aparece em 1200 cm^{-1} , junto à banda 1235 cm^{-1} , encontrado apenas no terpolímero (teor do monômero MAS no terpolímero é de cerca de 1% em massa), e o ombro a 1045 cm^{-1} que é mais definido no terpolímero.

Outras bandas são indicadas na Tabela abaixo. Através dos espectros de Infravermelho das diversas frações obtidas para cada produto sintetizado foi possível verificar diferenças ou não em relação à composição do polímero observando a relação entre a intensidade das bandas.

Tabela 10 - Polímeros Acrílicos - Bandas observadas no IR

Produtos	Composição %AN no polímero	Bandas observadas (cm^{-1})				
		C-H	CN	C=O	S=O, S-O C=S	Outras bandas observadas
MAS	---	2989m			795w, 698w; 1192s 1153s 1061s (νSO_2)	1647m ($\nu\text{C}=\text{C}$). 1412m ($\delta\text{C-H}$). 1227s. . 895s ($\delta\text{C-H}$)
Amostra industrial	95	2939m	2245s	1740m		1454s(C-H). 1365m. 1242m, 1076mw
A	90,6	2939m	2245s		791w, 1200s	1454s. 1365m. 1045s
B	92,5	2939m	2245s		791w, 771w. 1203s	1454s. 1362m. 1072s. 1041s
C	86,9	2939m	2245s	1740s	771w, 691w	1454s. 1373m. 1234s, 1041m. 943w
D	94,0	2939m	2245s	1740s	791w, 671w	1454s, 1373m, 1238s, 1076m, 1041m, 941w
E	87,1	2939m	2245m	1740s		1454m, 1373m, 1234s, 1030-1045m, 941w

Empregou-se o sistema utilizado na literatura para indicar a intensidade das bandas ou seja, "s" para bandas intensas, "m" para bandas de média intensidade e "w" para bandas de fraca intensidade.

As figuras H, I e J mostram os espectros dos produtos A (copolímero AN/MAS), C (terpolímero AN/AVM/MAS) e E (copolímero AN/AVM), respectivamente.

Figura H - Espectro de Infravermelho do copolímero AN/MAS (produto A)

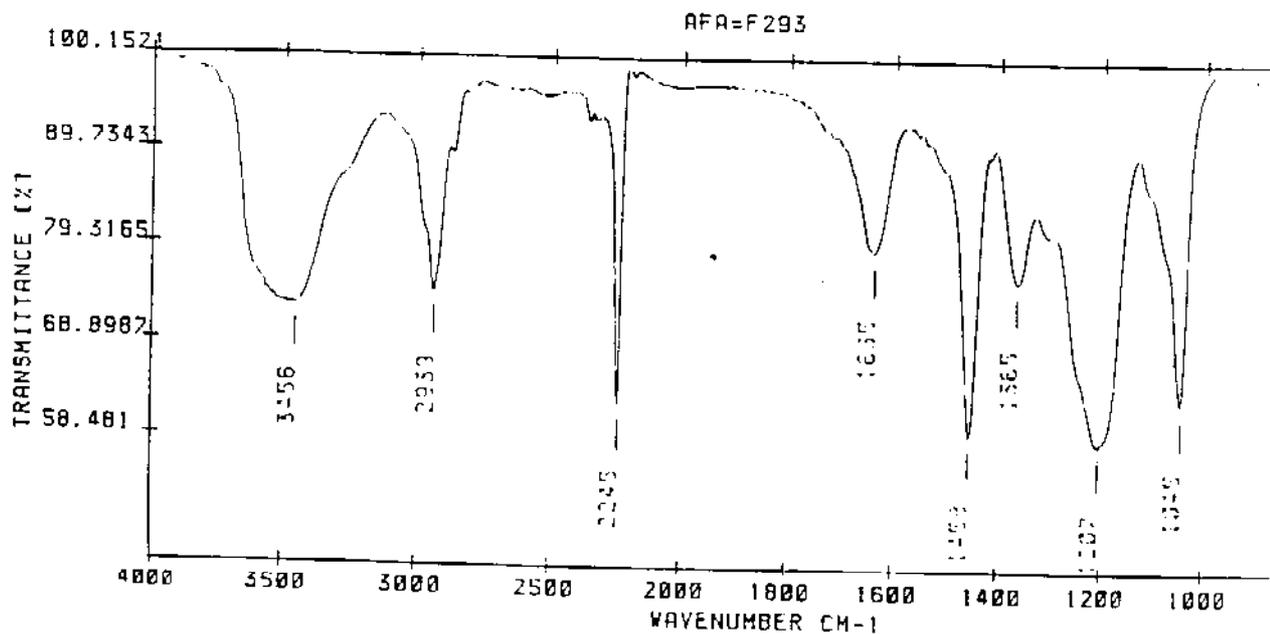
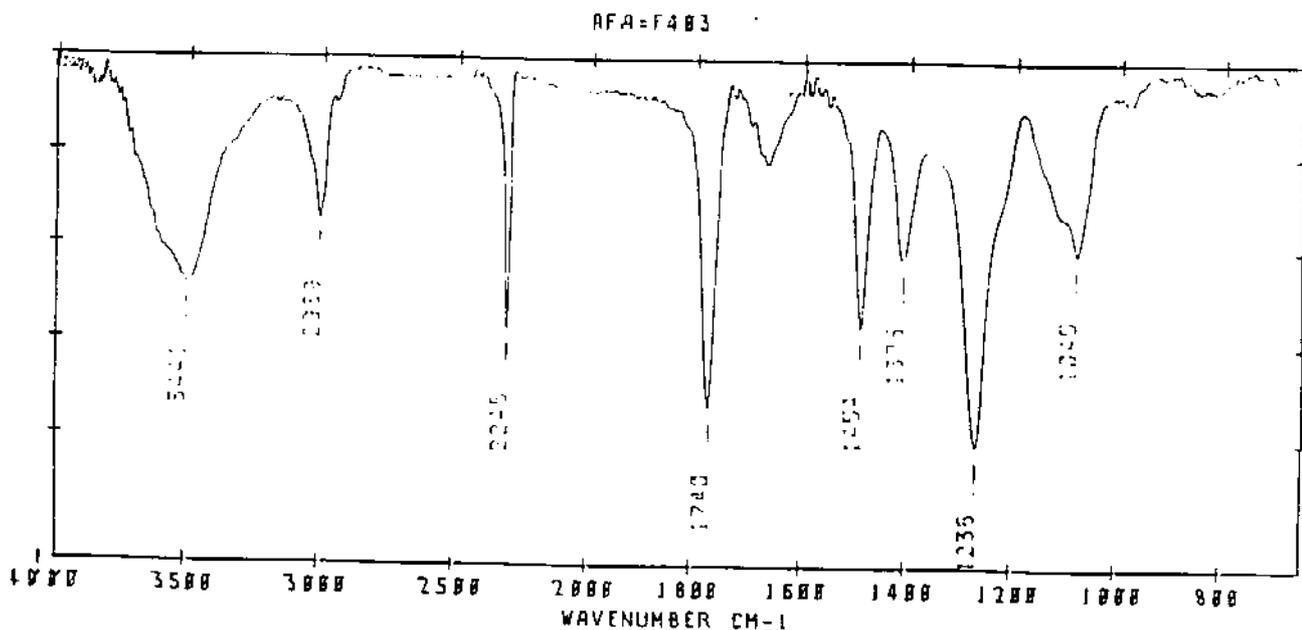
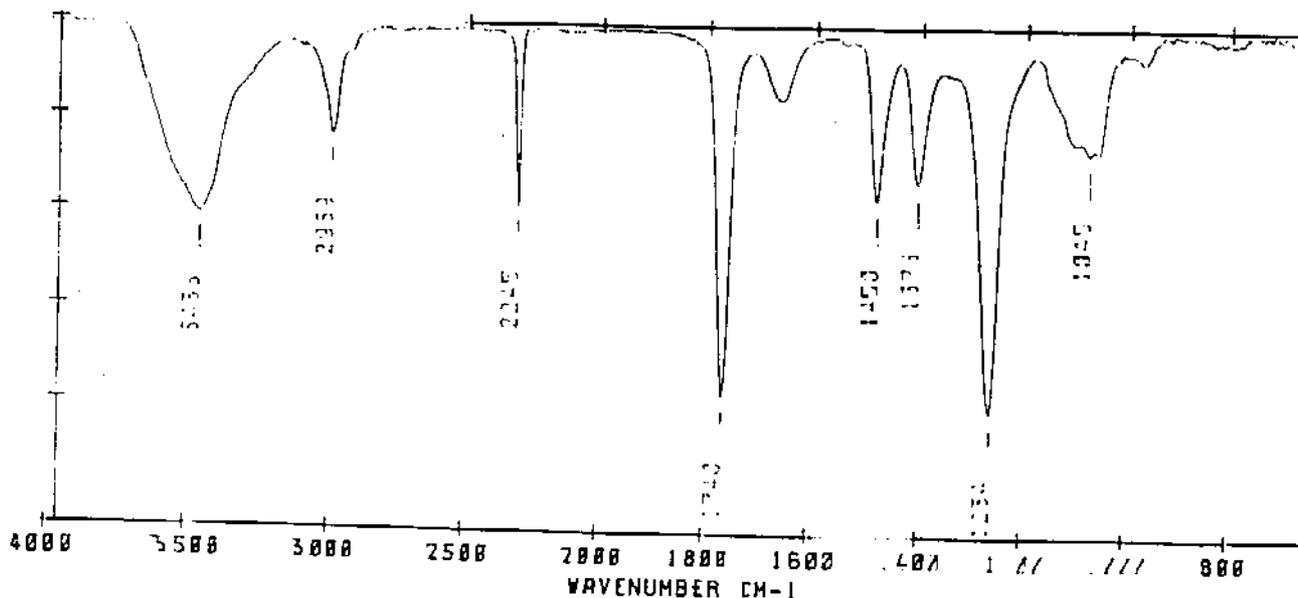


Figura I - Espectro de Infravermelho do terpolímero AN/AVM/MAS (produto C)



No anexo 08 são apresentados espectros de infravermelho de várias frações do produto B. Não se observam diferenças entre os espectros das diferentes frações. No anexo 09 é apresentado um espectro do terpolímero C.

Figura J- Espectro Infravermelho do copolímero AN/AVM (produto E)



4.5. ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS POLÍMEROS OBTIDOS POR ANÁLISE TÉRMICA.

A temperatura de decomposição inicial de um copolímero é normalmente inferior do que a do homopolímero. Comonômeros que tenham um caráter ácido, como no caso o MAS, promovem as reações exotérmicas enquanto que o acetato de vinila deve agir como um comonômero neutro não inibindo ou promovendo tais reações [24,40,41].

Assim, os polímeros sintetizados foram submetidos à análise térmica diferencial (DSC) e à termogravimetria com o intuito de verificar o efeito da composição na degradação destes polímeros. As Tabelas abaixo mostram para cada um dos polímeros sintetizados, valores médios das várias frações analisadas. A análise térmica foi realizada na presença e na ausência de oxigênio.

4.5.1. Análise por DSC

Tabela 11 - Análise dos polímeros por DSC

Polímero	Pico Temperatura °C	Energia J/g	Extremos do pico °C		Largura do pico °C
			MIN.	MAX.	
A (ar)	296	2224	230	396	166
D (ar)	307	2378	226	404	178
E (ar)	315	1068	253	374	116
B (N ₂)	297	4246	228	401	173
C (N ₂)	315	855	241	370	129

Embora dados mais detalhados sobre as condições experimentais sejam encontrados no próximo capítulo, é importante enfatizar que as análises DSC foram realizadas em atmosfera de nitrogênio ou ar (sendo indicado na tabela este dado), a uma taxa de aquecimento de 5 °C /minuto. Foram pesados entre 3 e 8 mg de amostra para esta análise.

Observando os dados acima nota-se uma menor temperatura inicial de decomposição dos copolímeros contendo apenas acrilonitrila e MAS, independente do ensaio ter sido realizado em atmosfera de ar ou de nitrogênio. O resultado de DSC confirma um efeito iniciador de reação exotérmica para os polímeros contendo comonomero ácido.

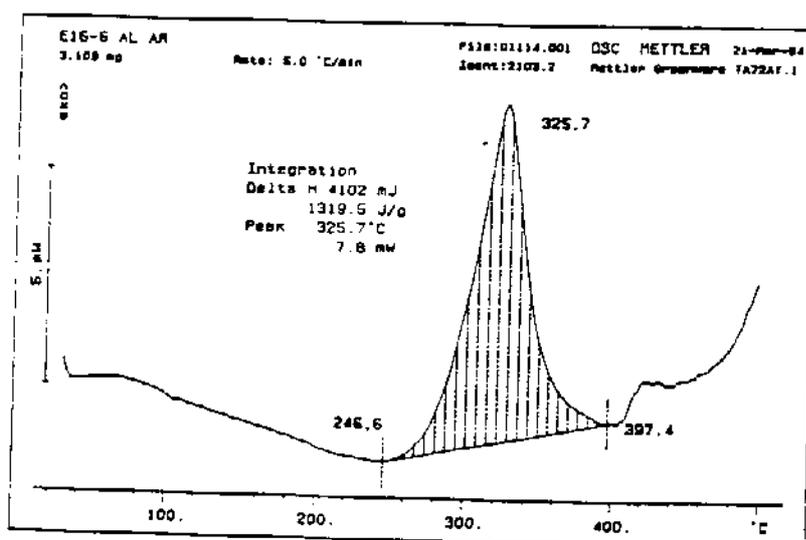
Em relação à energia em J/g para a exotermia, observamos o maior valor para a amostra B, que contém apenas acrilonitrila e MAS e que foi analisada em atmosfera de nitrogênio. Enquanto na presença de ar o teor de MAS não altera significativamente a Energia da exotermia, em presença de nitrogênio verifica-se que o alto teor do monômero MAS provoca um grande aumento desta. A presença de grupos iônicos no polímero, resulta, provavelmente, em interações mais fortes entre as cadeias poliméricas, aumentando a energia requerida para o rompimento destas ligações.

Outro dado interessante, que foi observado, corresponde ao formato das curvas DSC. Os produtos que não contém acetato de vinila em sua composição apresentam curvas com ombros. Isto pode ser observado no anexo 10.

O dados acima são concordantes com alguns dados obtidos para copolímeros de acrilonitrila por Gupta [40]. A introdução de Acetato de vinila na estrutura molecular reduz interações intermoleculares entre cadeias devido a uma perda de estrutura. No caso da inserção de MAS interagem dois fatores: a perda de estrutura e o aumento de polaridade.

A figura K, abaixo, ilustra a análise de um dos polímeros através da técnica de Análise Térmica Diferencial.

Figura K - DSC do copolímero AN/AVM em ar.



4.5.2. Análise Termogravimétrica

Tabela 12 - Resultado das análises termogravimétricas

Polímero	Derivada Temperatura T1 °C	Perda de massa até T1 (%)	Derivada Temperatura T2 °C	Perda de massa até T2 (%)
A (1)	270	24	655	96
D (1)	285	15	590	73
E (1)	301	46	608	60
B (2)	274	28	375	44
C (2)	294	26	383	50

(1) Atmosfera de oxigênio, entre 30 e 900°C, à 10°C/min.

(2) Atmosfera de nitrogênio, entre 30 e 600°C, à 10°C/min.

Em atmosfera de oxigênio a presença de metalilsulfonato de sódio garante de certa forma uma decomposição praticamente completa do produto até T2, ou seja a decomposição termoxidativa é facilitada. O monômero acetato de vinila provoca um aumento na temperatura do pico correspondente à derivada T1. Além disso, observa-se em relação a T2, para os polímeros contendo maior quantidade deste monômero, um aumento na quantidade de resíduo, que se eleva praticamente a 40%, no caso do produto que contém 13% em acetato de vinila (polímero E). Verificou-se também que teores elevados de acetato de vinila proporcionam uma perda a T1 mais importante.

Quando o ensaio é realizado na presença de nitrogênio, observam-se dois picos entre 200 e 400 °C. A presença de acetato de vinila altera a temperatura do primeiro pico (tende a aumentar a temperatura com o aumento da concentração), mas não altera de forma significativa a proporção de resíduo após o primeiro pico e após o segundo pico.

Constata-se que os processos de degradação envolvendo oxigênio e uma atmosfera inerte (nitrogênio) são bastante diferentes. O resultado obtido mostra que na presença de oxigênio existe um aumento da estabilidade da estrutura formada na primeira etapa do processo térmico que reduz a perda de massa, e na segunda etapa, que envolve uma oxidação do resíduo, existe uma maior perda de peso. A ausência de oxigênio para a segunda etapa de degradação explica o alto teor de resíduos (40 e 50%) no caso dos polímeros B e C. O oxigênio aumenta a estabilidade térmica à baixas temperaturas, mas reduz esta estabilidade a altas temperaturas.

Em resumo, os termogramas mostram dois estágios da degradação oxidativa dos polímeros acrílicos. No primeiro estágio (primeiro pico) tem-se perda de cerca de 30% a qual está associada com a oligomerização do grupo nitrila com a cisão das cadeias (estágio intramolecular). O segundo estágio está ligado a reações termoxidativas que levam a uma maior perda de massa do que as reações de degradação térmica. A melhor compreensão do comportamento térmico dos polímeros e copolímeros acrílico é importante na definição de agentes antichamas que muitas vezes são adicionados nos

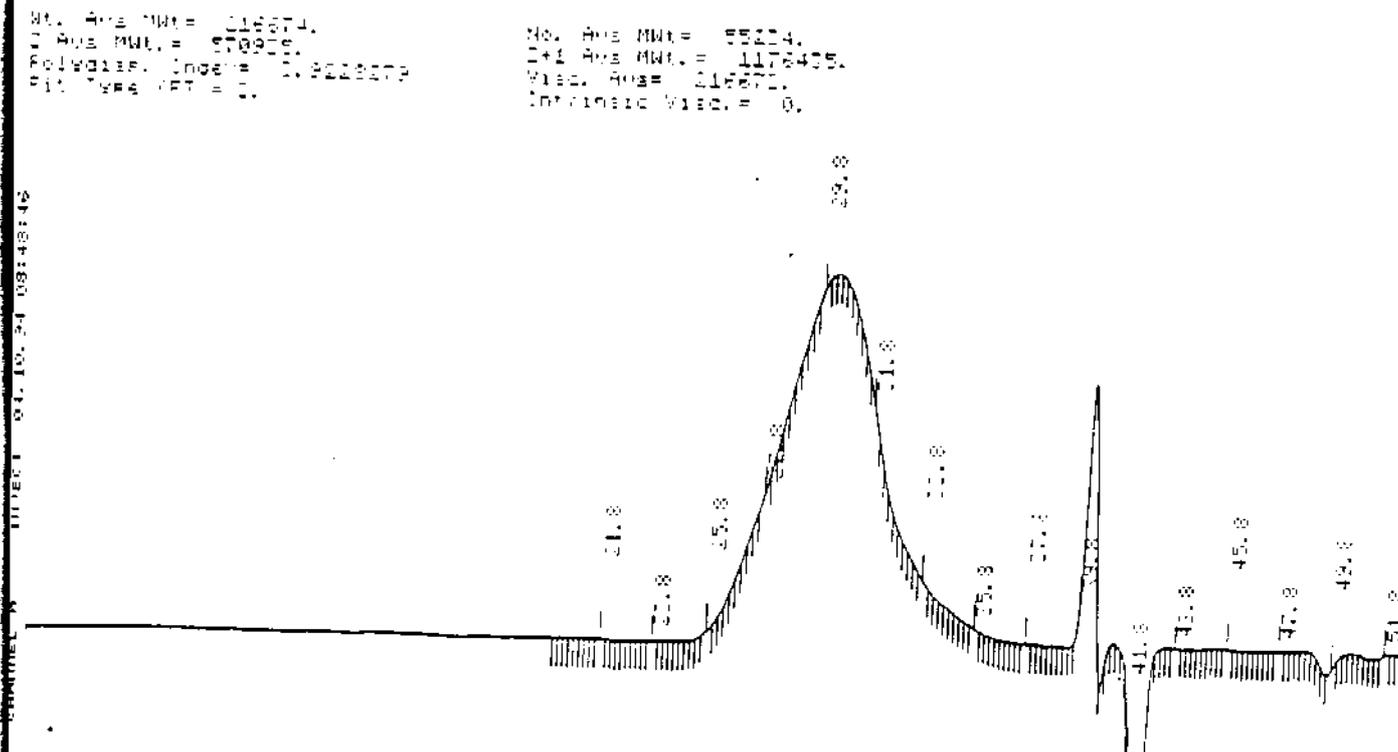
materiais. No anexo 11 são mostrados dados de termogravimetria para alguns dos polímeros estudados.

4.6. ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLECULAR DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS

Para a análise de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) dos polímeros estudados foram utilizados padrões de polioxietileno. Nas condições de análise, a separação obtida foi boa obtendo-se o primeiro pico a 29,12 min, o segundo a 32,27 e o terceiro a 40,14 minutos. A faixa coberta pela curva de calibração vai de 18.000 a 1000.000 u.m.a. No anexo 12 encontram-se os dados relativos à curva de calibração. No anexo 13 é mostrado o cromatograma dos padrões de polioxietileno e no anexo 14 a curva de calibração propriamente dita. O desvio obtido entre duas injeções é de 1,3% e consideramos adequado para o estudo em questão.

Através da análise da distribuição de massa molecular dos polímeros sintetizados, verificamos primeiramente que todas as amostras analisadas apresentaram curvas de distribuição monomodais. Isto era uma das preocupações deste estudo, ou seja que o micropiloto produzisse polímeros com uma curva de distribuição simétrica, semelhante às curvas de distribuição dos produtos sintetizados em escala industrial. Na figura abaixo é mostrado o cromatograma referente ao produto A.

Figura L- Distribuição de peso molecular do copolímero AN/MAS.



Na Tabela abaixo encontram-se os resultados em termos de massa molecular ponderal média, massa molecular numérica e índice de polidispersividade dos polímeros analisados. Para alguns destes polímeros mais de uma fração foi analisada com o objetivo de detectar possíveis variações na distribuição de massa molecular.

Tabela 13 - Análise GPC de alguns polímeros sintetizados

Produto	Fração	$M_w \cdot 10^5$	$M_n \cdot 10^3$	I_p
B	5	2,54	63,3	4,02
D	5	2,04	56,1	3,64
	6	2,16	55,7	3,88
	7	2,17	55,2	3,92
E	6	3,52	119	2,96
	8	3,62	118	3,06

Onde M_w , M_n e I_p representam respectivamente, a peso molecular ponderado mássico médio, peso molecular numérico e ao índice de polidispersividade.

Nos anexos 15 e 16 são mostradas as distribuições de massa molecular de duas frações dos polímeros D e E. Os resultados de análise GPC de duas frações do mesmo polímero são bastante concordantes.

O copolímero contendo acetato de vinila e acrilonitrila nas condições em que foi obtido apresenta massa molecular ponderal média e massa molecular numérica superior aos outros materiais.

4.7. CONCLUSÃO E COMENTÁRIOS

O valor de composição obtido pelos diversos métodos é bastante satisfatório. O micropiloto estudado é preciso, dentro de um limite, para a formulação e estudo de novas composições de copolímeros ou terpolímeros. O principal fator limitante é quanto a precisão das bombas responsáveis pela introdução dos reagentes. É de importância fundamental conhecer o comportamento dos diversos materiais empregados como tubos quando em presença de agentes químicos. Observou-se que em alguns casos, embora o ataque ao material não seja imediato, modificações de vazão são verificadas com o passar do tempo.

A caracterização de polímeros e terpolímero é apenas completa quando se dispõe de diversas técnicas. Enquanto que para uma determinada técnica a presença de uma pequena quantidade de um monômero não é detectada, em outras técnicas a influência deste material é facilmente percebida.

Particularmente no caso da técnica de RMN de carbono-13 no estado líquido, a adição de pequenas quantidades de um monômero é dificilmente percebida. Trabalhando com os diversos materiais obtidos, observa-se que a sensibilidade desta técnica é função primordialmente das substâncias observadas. A atribuição dos sinais é particularmente difícil, dado que o observado, no caso de polímeros ricos em acrilonitrila, é uma somatória dos sinais da estereoquímica das homossequências de acrilonitrila e de sinais relativos a colocação de unidades diferentes da acrilonitrila na cadeia.

Diversos trabalhos na literatura tratam de uma maneira simplista estes sinais que são então utilizados em cálculos de razões de reatividade e cálculos estatísticos de distribuição das diades e triades.

Embora os dados obtidos neste trabalho não tenham permitido calcular um valor de limite de detecção para o teor de MAS em polímeros acrílicos, observamos que a uma concentração de aproximadamente 1% deste monômero incorporado, não são observados sinais referentes a ele no espectro de carbono-13.

Observa-se que a presença de comonômeros estudados até cerca de 15% não afeta a tendência natural das unidades de acrilonitrila se propagarem em sequência atáticas.

A técnica de RMN de próton, embora não seja adequada para observar a distribuição de sequências é interessante principalmente para obter a composição dos polímeros pois utiliza nos cálculos sinais que estão relacionados com a estrutura química da polímero, enquanto que o uso de dados de análise elementar pode incorrer em erro, já que diversas aproximações são feitas.

Ainda dentro de sugestões para trabalhos futuros, pode-se citar o uso da RMN de sólidos para estudar os copolímeros de acrilonitrila.

A análise GPC dos materiais indicou que estes são adequados para a produção de fibras, dado o peso molecular. Um estudo interessante pode aparecer do comportamento tintorial de fibras obtidas destes materiais. Uma outra questão que surge é relativa a distribuição dos grupos sulfonato em função do peso molecular das cadeias. Embora não exista mais do que um pico na análise GPC, a separação dos produtos em faixas de massa molecular pode fornecer dados sobre esta distribuição.

Quanto a análise térmica dos materiais, fica clara a forte influência da presença de comonômeros no comportamento térmico dos mesmos. Alterações da energia e temperatura para as transições são facilmente verificadas.

CAPÍTULO V - PARTE EXPERIMENTAL

5.1. SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS

5.1.1. Reagentes

5.1.1.1. Acrilonitrila

A acrilonitrila utilizada foi fornecida pela Acrinor - Acrilonitrila do Nordeste S/A. O material foi utilizado sem nenhuma purificação prévia.

A especificação do material utilizado encontra-se abaixo:

- Inibidor (etil-metil-hidroquinona) : 35- 40 ppm
- Água : 0,25 - 0,45%
- Acetona: < 300 ppm
- Acetonitrila: < 500 ppm
- Acroleína: < 5 ppm

5.1.1.2. Acetato de Vinila

O acetato de vinila utilizado foi fornecido pela Rhodia S.A. As especificações do produto se encontram abaixo:

- Água: < 400 ppm
- Hidroquinona: 14-17 ppm
- Ácido acético: < 50 ppm
- Aldeído acético: 100 ppm

5.1.1.3. Metilalilsulfonato de sódio (3-metil-2-propeno-1-sulfonato de sódio)

O produto foi fornecido pela Nissei Chemical com título mínimo de 97%.

5.1.1.4. Catalisadores

O sistema catalítico empregado foi um sistema redox composto de clorato de potássio, como agente oxidante e bissulfito de sódio como agente redutor. A solução de bissulfito de sódio continha pequenas quantidades de Sal de Mohr que atua como fornecedor de íons Fe (II) que catalisam a reação de geração de radicais.

O clorato de potássio foi fornecido pela Companhia Eletroquímica Jaraguá. O produto tem um título mínimo de 99,5% e um teor máximo de cloreto de 1000 ppm. O produto é adicionado no reator em forma de solução aquosa.

O bissulfito de sódio foi fornecido pela Quanza Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. O produto foi fornecido em solução aquosa concentrada que para a utilização é diluída e aditivada com Sal de Mohr. O título da solução aquosa foi de 37%. A solução continha um teor de sulfato máximo inferior a 2,7%.

O sulfato ferroso amoniacal, conhecido como Sal de Mohr, foi fornecido pela Quimibras Indústrias Químicas S/A. O sal de Mohr foi introduzido na solução diluída de bissulfito de sódio.

5.1.2. Materiais

- Bombas :
 - Bomba peristáltica Micronal mod. B 324
 - Bomba peristáltica Ismatec modelo MCP-CA 12 - cedida pelo laboratório de Análise Industrial do Centro de Pesquisas de Paulínia
 - Bomba seringa K. K. Sanyo mod. T -63K - Rikagaku Kikai Seisakusho, proc. Japão - caminho do êmbulo de 35 mm.
- Reatores :
 - Reator de vidro duplo encamisado, vol. 500 mL
 - Reator de vidro duplo encamisado com saída na parte inferior, vol. útil de 500 mL
- Tubos de silicone, tygon, ismapreno e viton para bomba peristáltica
- Agitador Heidolph
- Frascos de 1 L com tampa em teflon
- funil de Büchner
- termômetro
- banho termostaticado

5.1.3. Condições experimentais para a síntese dos polímeros

As condições experimentais foram escolhidas de tal forma a reproduzir a polimerização industrial. A concentração de monômero foi calculada para ser de 20% no regime e o tempo de residência de aproximadamente 50 minutos, o que corresponde a uma vazão total de entrada de 10 ml/min. Diferentes vazões foram empregadas para obter copolímeros com diferentes composições nos monômeros. Foram obtidos copolímeros de acrilonitrila /MAS, acrilonitrila /acetato de vinila e terpolímeros AN/AVM/MAS. É importante enfatizar que os fatores que influenciam o processo de copolimerização são o tipo de sistema redox empregado, o tempo de residência, a concentração de monômeros no regime, a temperatura, e finalmente a proporção entre os comonômeros. Sendo assim, todos os resultados obtidos são válidos para as condições aqui descritas, ou seja, para a temperatura de 50 °C, para o sistema catalítico bissulfito/clorato, etc.

As seguintes relações foram utilizadas para o cálculo das vazões dos catalisadores:

$$[\text{bissulfito}]/[\text{monômero}] \times [\text{clorato}]/[\text{monômero}] = 50 \text{ (g }^2\text{cat. / kg}^2\text{ monomero.)}$$

$$[\text{bissulfito}]/[\text{clorato}] = 4,5$$

$$[\text{clorato}] = 3,33 [\text{monômero}]$$

Os cálculos das vazões são feitos como descrito no exemplo abaixo e são adaptados conforme as necessidades:

Vazão	Total	AN	MAS	KClO ₃	NaHSO ₃
Mássica g/min.	$M_T = V_T \cdot d \text{ média}$ =10. 0,95 =9,5	$X.C.M_T$	$Y.C.M_T$	$3,33 \cdot 10^{-3}$ ($m_{AN} + m_{SAL.}$ $+m_{AVM}$)	$4,5 M_{KClO_3}$
Volumétrica ml/min.	$V_T = 10$	$\frac{X \cdot C \cdot M_T}{\delta_{AN}}$ $\frac{X \cdot 0,2 \cdot 9,5}{0,81}$	a escolher	a escolher	a escolher
Concentração g/l			$C = \frac{M_{SAL}}{V_{SAL}}$	$C = \frac{M_{KClO_3}}{V_{KClO_3}}$	$C = \frac{M_{NaHSO_3}}{V_{NaHSO_3}}$

X e Y são respectivamente as porcentagens de AN e de MAS ($X + Y = 1$); C é a concentração em monômeros $C=20\%$. A vazão volumétrica utilizada é entre 10 e 30ml/min., para que o tempo de residência se encontre dentro dos limites definidos.

Os cálculos para os outros copolímeros são feitos de maneira similar.

5.1.4. Modo Operatório

As vazões dos tubos são medidas inicialmente com água. O material do tubo é escolhido de acordo com a compatibilidade com o reagente a ser utilizado e o diâmetro com a vazão desejada. Todas as vazões devem ser verificadas e medidas com o produto a ser bombeado, antes do início da reação.

O reator é completado com água desmineralizada e a temperatura regulada a 50°C para todos os ensaios realizados.

As mangueiras são ligadas aos respectivos frascos e mergulhadas no fundo do reator. Verificar se não existem bolhas na mangueira o que pode resultar em alterações na vazão medida. A figura M ilustra a montagem do micropiloto.

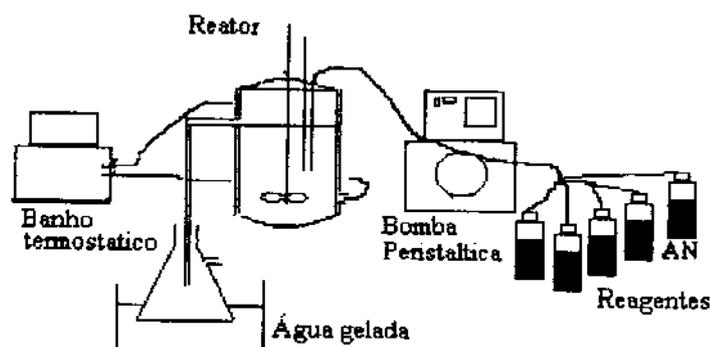


Figura M - MICROPILOTO DE POLIMERIZAÇÃO

A Tabela 14 indica a compatibilidade dos tubos disponíveis com os reagentes utilizados nos ensaios. Estes dados são experimentais.

Tabela 14 - Compatibilidade dos materiais com os reagentes utilizados

	Silicone	Ismapreno	Viton	Tygon
AN	não	sim	não	não
AVM	?	média	?	sim
MAS	sim	sim	sim	sim
KClO ₃	média	média	não	sim
NaHSO ₃	sim	sim	sim	sim

A agitação é regulada a cerca de 800 rpm. As mangueiras são dispostas de modo que as soluções se misturem bem dentro do reator. Inicia-se o bombeamento das soluções. Um pequeno tubo de teflon é utilizado para evitar entupimentos na saída do reator.

A suspensão é recuperada em um kitassato contendo alguns miligramas de hidroquinona para evitar a continuação da reação. O erlenmeyer é mantido em um banho de gelo. São amostradas várias frações (7 a 10 frações por ensaio) de forma a evitar a mistura de diferentes composições de polímero que poderiam se formar ao longo da reação. As frações de suspensão recuperadas são mantidas em refrigerador antes de serem filtradas. As frações são filtradas em filtro de papel ou eventualmente em filtro Millipore, lavadas exaustivamente com água destilada a 40 °C e secas em estufa a vácuo a 60°C até massa constante. O polímero obtido é submetido a análise centesimal permitindo conhecer o teor de acrilonitrila incorporada em função do teor de nitrogênio encontrado.

Foram retiradas outras frações de 5 mL de suspensão em intervalos de tempo menores para o cálculo da taxa de conversão. Os frascos de penicilina utilizados para coletar a suspensão também contém pequenas quantidades de hidroquinona.

5.1.5. Avaliação dos materiais - Otimização do Micropiloto de polimerização

Diversos ensaios com diferentes bombas de adição, diferentes reatores e diferentes processos para retirada da suspensão foram testados objetivando obter um sistema para a manutenção da composição do polímero durante a síntese. Abaixo encontram-se a avaliação dos materiais usados.

5.1.5.1. Bombas Peristálticas

Abaixo são descritas as bombas utilizadas e comparadas as performances nos ensaios de síntese dos copolímeros.

- Bomba Peristáltica Ismatec

A bomba Ismatec contém 12 canais e funciona com várias rotações permitindo obter diferentes vazões com um mesmo tubo. É possível obter vazões que variam de 0,02 a 194 ml/min. Os tubos são identificados com duas faixas coloridas. A empresa fabricante indica uma precisão de 10% do valor nominal.

Na Tabela 15 são encontrados algumas vazões para determinadas velocidades de rotação. Entretanto, as vazões devem ser obrigatoriamente verificadas antes da realização de um ensaio.

Tabela 15 - Vazões de alguns tubos utilizados na bomba ISMATEC

Ensaio	Produto	vazão	Tubo	Velocidade de rotação
E12 (1)	AVM	0.44	Ismapreno Azul - laranja	40
	SAL69+NaHSO ₃	5.1	Ismapreno Branco-Branco	40
	KClO ₃	3.35	Viton Branco-Branco	40
E14	AN	4.3	Ismapreno Branco-Branco	32
	AVM	0.35	Ismapreno Azul-Laranja	32
	SAL69	7.5	Tygon Amarelo-Amarelo	32
	NaHSO ₃	4.1	Tygon Preto-Preto	32
	KClO ₃	4.1	Tygon Preto-Preto	32
E16	AN	2.29	Ismapreno Violeta-Violeta	
	AVM	0.61	Ismapreno Azul-Laranja	58
	NaHSO ₃	6.15	Ismapreno Branco-Branco	58
	KClO ₃	5.9	Silicone 1.0mm	58

(1) AN é bombeada com uma bomba do tipo seringa neste ensaio. A vazão obtida é de 2,0 ml/min.

Os ensaios E12, E14 e E16 correspondem respectivamente aos produtos identificados neste trabalho como C, D e E.

- Bomba peristáltica Micronal e Bomba seringa

A bomba peristáltica Micronal, mod. 324, trabalha com apenas uma velocidade de rotação. O carrossel comporta até seis tubos. As mangueiras disponíveis permitem obter vazões de 0,40 a 4,93 ml/min.

Os primeiros ensaios foram realizados com esta bomba. Verificou-se experimentalmente que embora o valor nominal de vazão para os tubos fosse correto, ocorria uma alteração da vazão durante o experimento após algumas horas de funcionamento da bomba. Acreditamos que este problema possa ser devido a um aquecimento do sistema.

A bomba seringa apresentou bons resultados nos primeiros ensaios. É de fundamental importância verificar a não existência de bolhas de ar na bomba que comprometem a precisão da medida. Trabalhamos com uma vazão de 2,0 ml/min com uma precisão de 0,1 ml/min. Em alguns ensaios verificamos problemas mecânicos da bomba. Este tipo de bomba foi abandonado visto a boa performance da bomba Ismatec.

5.1.5.2. Reator

Um dos desafios deste trabalho foi a construção de um micropiloto de polimerização, de tal forma que o processo industrial contínuo pudesse ser reproduzido em laboratório. Várias formas de retirada da suspensão foram testadas: sucção com vácuo, bombeamento, e outras. Entretanto, estas não foram satisfatórias, ocorrendo problemas durante o processo de polimerização.

O processo mais adequado para a retirada da suspensão foi o uso de um reator de vidro com dupla camisa e uma saída lateral. Assim, a suspensão de polímero com os monômeros não reagidos saem do reator por transbordamento. Toda a reação é conduzida em meio aquoso, já que o polímero formado não é solúvel nos monômeros e na água.

O volume útil calculado do reator é de 500 mL. Durante o processo de polimerização a mistura é mantida agitada através da utilização de um agitador pneumático.

O controle de temperatura do reator é feito circulando-se uma solução refrigerante através da camisa do reator. A temperatura mantida em todas as polimerizações foi de 50 °C com variações de até um grau.

Antes do início do experimento eram testadas as vazões de cada uma das mangueiras utilizadas. As vazões utilizadas variaram de ensaio para ensaio. Em média o tempo de residência foi de 50 minutos. O reator foi considerado entrar em regime após um tempo de 2,5 vezes o tempo de residência.

5.1.6. Secagem do polímero

Os polímeros obtidos foram secos em estufa à vácuo a uma temperatura de 70 °C e pressão de 40 mmHg durante uma noite. Em alguns dos ensaios realizados verificou-se alteração da coloração do polímero produzido, indicando um princípio de degradação. O processo de secagem se dá de forma mais efetiva quando se evita a presença de aglomerados de polímero. Verificou-se que o maior

número de problemas de secagem do material estava relacionado com a presença destes aglomerados que impedem a saída gradativa da água.

5.2. INSTRUMENTAÇÃO E CONDIÇÕES DE ANÁLISE

5.2.1. Espectroscopia de Infravermelho

- Equipamento - Espectrofotômetro Bruker IFS 48 S

- . Resolução : 4 cm^{-1}
- . Número de Scans : 10
- . Detector MCT da Infrared Associates
- Pastilhador e prensa Perkin Elmer
- Preparação da amostra -

A amostra seca, conforme descrito no item 5.1.6. é misturada com KBr previamente seco em estufa para a preparação de pastilha.

5.2.2. Análise Térmica

- Equipamento - Termoanalisador Mettler TA 4000 e microbalança
- Condições de análise -

Termogravimetria

- . Faixa de Temperatura : 20 a 900 °C
- . Taxa de aquecimento : 10 °C/min
- . Atmosfera : ar ou nitrogênio
- . massa de amostra : 10 a 20 mg

Calorimetria Diferencial

- . Faixa de Temperatura : 20 a 500 °C
- . Taxa de aquecimento : 5 °C/min
- . Atmosfera : ar ou nitrogênio
- . massa de amostra : 2 a 5 mg

5.2.3. Espectros de RMN

Os espectros de Carbono-13 e Hidrogênio-1 foram obtidos em dimetilsulfóxido- d_6 .

Para as análises de carbono-13, as soluções foram preparadas a uma concentração de 6 a 8 % (massa/massa), utilizando-se tubos de 10 mm para uma melhor resolução e foram feitas medidas em

diferentes temperaturas: 297, 343 e 363 K. Dada a menor solubilidade dos copolímeros de acrilonitrila e metilalilsulfonato de sódio, a concentração das soluções deste material se encontrou entre 4 e 6%.

Os espectros de hidrogênio foram obtidos a partir de soluções mais diluídas em tubos de 5 mm.

O equipamento usado neste estudo foi o espectrômetro Bruker AC 300/P pertencente a Universidade Estadual de Campinas. Abaixo estão relacionadas as condições experimentais para as medidas de carbono-13 e próton.

5.2.3.1. Hidrogênio-1

Os espectros foram registrados em um espectrômetro Bruker AC 300/P (300,1347 MHz), a uma largura espectral de 6024 Hz, um tempo de aquisição de 2,72 seg., e pulso ("pulse width") de 3,5 μ s (que corresponde a um ângulo de 45°), e temperatura ambiente. Foi utilizado um espaço de memória de 32.000 pontos e um número de scans igual a 96.

No anexo 05 são mostrados os valores dos diversos parâmetros de medida de uma amostra no equipamento Bruker.

5.2.3.2. Carbono - 13

Os espectros de Carbono-13 (75,469 MHz) foram obtidos com um espectrômetro Bruker AC 300/P a três diferentes temperaturas: 297, 343 e 363 K. Os registros foram feitos nas seguintes condições: ângulo de impulsão 90° (correspondendo a uma largura de pulso de 12,4 μ s), intervalo entre os pulsos de 10 s., largura espectral de 20.000 Hz, espaço de disco de 64 K, e tempo de aquisição de 1,6384 s. O número de acumulações (NS) variou de 700 até 3500 (este último para medidas na temperatura ambiente).

Utilizou-se uma sequência de pulso com desacoplamento concatenado para eliminar o Efeito Nuclear Overhauser, já que objetivou-se obter espectros onde relações quantitativas pudessem ser traçadas. A técnica utilizada é conhecida como "Inverse Gated Decoupling", ou INVGATE.

Como ilustração, é mostrado no anexo 06 a listagem dos parâmetros utilizados para a medida dos espectros de carbono-13 no equipamento Bruker AC 300/P.

5.2.4. Cromatografia de Permeação em Gel

A análise através da cromatografia de permeação em gel permite obter a distribuição de massa molecular do polímero, bem como, calcular os valores de massa molecular numérica médio e massa molecular ponderada.

Abaixo encontram-se descritas as condições analíticas e o equipamento utilizado para a determinação da distribuição de massa molecular.

5.2.4.1. Equipamento : Cromatógrafo Waters 150-C equipado com um detetor de índice de refração
Integrador Water 745
Coluna PIGel 10 micra - mixed B

5.2.4.2. Reagentes : Dimetilformamida p.a. (uvasol) Merck art. 2937

Nitrato de sódio p.a. art. 6537
Padrões de polioxietileno

5.2.4.3. Parte experimental

5.2.4.3.1. Preparação do eluente

Dissolver o nitrato de sódio em dimetilformamida para obter uma solução de concentração de 0,2 M em nitrato de sódio. O eluente deve ser previamente degaseificado para a análise.

5.2.4.3.2. Curva de calibração

Sete amostras de padrão de polioxietileno foram utilizadas para a elaboração da curva de calibração. Os padrões cobrem a faixa de 18000 a 996000 daltons. As amostras de padrão foram dissolvidas no eluente descrito acima.

5.2.4.3.3. Preparação das amostras

15,0 mg de amostra são dissolvidos em 4 mL do eluente. Permitiu-se a dissolução da amostra no compartimento do injetor ajustado a 50 °C.

5.2.4.3.4. Parâmetros de análise

Temperatura da coluna: 80° C

Temperatura da bomba: 50° C

Temperatura do injetor: 50° C

Sensibilidade: 16

Velocidade de Eluição: 1 mL/ min

Observação: A utilização de nitrato de sódio no eluente evita o efeito de hiperexclusão causado pela presença de cargas na molécula do polímero. Pelo fato das moléculas de poliácilonitrila não serem altamente ramificadas pode se considerar a calibração universal.

Observamos variações médias de 1,3% entre resultados de peso molecular de duplicatas de injeção.

5.2.5. Análise Elementar

5.2.5.1. Equipamento : Perkin Elmer 2400

A calibração do equipamento é feita com um padrão de cistina contendo 29,99% em carbono, 5,03% em hidrogênio, 11,67% em nitrogênio e 26,69% em enxofre.

5.2.6. Cromatografia líquida

Esta técnica foi utilizada na determinação do teor de monômeros residuais em amostras de suspensão de polímero retiradas durante o processo de polimerização. Assim que as amostras eram separadas adicionava-se uma pequena quantidade de hidroquinona, com o objetivo de impedir a continuidade da reação. Através da determinação do teor de monômeros residuais é possível calcular a taxa de conversão bem como verificar se o sistema polimérico se encontrava em regime ou estado estacionário.

Para a análise a amostra é filtrada e diluída em água para a injeção. Duas condições analíticas são necessárias para a dosagem dos monômeros em estudo. Abaixo encontram-se descritas as condições analíticas.

5.2.6.1. Equipamentos

- * bomba para cromatografia líquida Varian - mod. 5050
- * detetor ultravioleta Varian - mod. 5100
- * integrador Spectra-Physics- mod. 4270

5.2.6.2. Dosagem de MAS

- Eluentes

Eluente A : água /metanol/ ácido fosfórico 0,08 M (86:4:10 v/v/v)

Eluente B : acetonitrila/ água (90:10 v/v)

- coluna HIBAR RP-18 250 x 4 mm Merck
- vazão : bomba A - 1,0 mL/min e bomba B - 1,5 mL/min
- detetor UV a 210 nm , fundo de escala 0,16 AUFS
- temperatura : 40°C
- volume de injeção : 5 μ L
- solvente : água Milli Q
- solvente para lavagem da seringa : acetonitrila/água (90:10)
- Integrador : atenuação = 4 ; PW= 6, PT = 24
- Programação para os eluentes - gradiente

Eluente A	Tempo (min.)
100%	0
100%	8
0%	9
0%	20
100%	21
Injeção amostra	45

Os padrões preparados para a obtenção da curva de calibração continham entre 5 e 40 ppm de MAS. O tempo de retenção do metilalilsulfonato de sódio na condição acima descrita é de 4,9 minutos.

5.2.6.3. Dosagem de Acrilonitrila e Acetato de Vinila

A condição descrita abaixo permite a dosagem dos dois comonômeros. O pico de acrilonitrila aparece com um tempo de retenção de 2,6 min. e o do acetato de vinila com 11,5 min. A condição utilizada é isocrática.

- coluna : HIBAR -RP-18 - 5 micra - 250 x 4 mm Merck
- eluente : Metanol / Ácido fosfórico 0,08 M / Água (4:10:86 v/v/v)
- vazão : 1,5 mL/min
- Loop : 5 μ L
- detecção UV a 210 nm e AUFS 0,64.

- solvente : água Milli Q
- Integrador : Atenuação = 8, PW = 12 e PT =24

A curva padrão é linear para a faixa compreendida entre 20 e 300 ppm para a acrilonitrila. No caso do acetato de vinila a curva de calibração foi construída com padrões contendo de 7 a 86 ppm do composto.

5.3. SOLVENTES UTILIZADOS

Abaixo encontra-se a relação dos reagentes utilizados neste trabalho:

- Dimetilformamida p.a., Merk.
- Acetonitrila p.a. , J.T. Baker.
- Dimetilsulfóxido d₆, Aldrich.
- Metanol p.a., Merk ou similar.
- Ácido fosfórico p.a., Merk.
- Acetato de vinila p.a., Merk.

Todos os solventes utilizados para as análises são de qualidade p.a.

CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, 5th edition, VCH, Weinheim, 1985, vol. A 1, pag. 180-182.
- (2) Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, 5th edition, VCH, Weinheim, 1987, vol. A 10, pag. 629-639.
- (3) Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, Wiley Interscience, New York, 1978, vol. 1, pag. 355.
- (4) Tonelli, A.E., "NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational connection", VCH, New York, 1989.
- (5) Hummel, Dieter O., "Polymer Spectroscopy", Monographs in Modern Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
- (6) Schaefer, J., Macromolecules, **4**, n.1, (1971).
- (7) Inoue, Y., Chujô, R., Polym. J., **4**, n.3, pg. 244-252, (1973)
- (8) Pichot, C., Makromol. Chem., **180**, 2359-2370 (1979).
- (9) Mirau, P.A., Polymer, **33**, n.6, (1992).

- (10) Grenier-Loustalot, M.F., Eur. Polym. J., 25, n.3., pg. 211-220, (1989).
- (11) Grenier-Loustalot, M.F., Eur. Polym.J., 21, n.4., pg. 361-369, (1985).
- (12) Grenier-Loustalot, M.F., Andenaert, M., Boutillier, J., Eur. Polym. J., 25, n.4., pg. 411-418, (1989).
- (13) Román, J. S., Macromolecules, 24, pg. 6089-6094, (1991).
- (14) Sunita e Brar, A.S., Polym. Sci., [Symp. Proc. Polym. 91], t 2, pg. 582-587, (1991).
- (15) Brar, A.S., e Dubey, S.K., Indian J. Chem., 28A, pg. 570-573, (1989).
- (16) Brar, A.S., e Sunita, Eur. Polym. J., 27, pg. 17-20, (1991).
- (17) Brar, A.S., e Sunita, Eur. Polym. J., 28, n.7, pg. 803-808, (1992).
- (18) Brar, A.S., Kapur, G.S., Indian J. Chem., 29A, pg. 425-430, (1990).
- (19) Brar, A.S., Kapur, G.S., Polym. J., 24, n.8, pg. 807-809, (1988).
- (20) Brar, A.S., Saini, A.K., J. Appl. Polym. Sci., 32, pg. 4607-4613, (1986).
- (21) Inoue, Y. e Nishioka, A., Polym. J., 3, n.2, pg. 149-152, (1972).
- (22) Koenig, J. L., "Chemical Microstructure of Polymer Chains", John Wiley and Sons, New York, 1980.
- (23) Limim, D., Hill, D., O'Donnell, J. H. e Whittaker A. K., Macromolecules, 27, pg. 1830-1934, (1994).
- (24) Horrocks, A. R., Polym. Int., 33, pg. 303-314, (1994).
- (25) Havens, J. R., e Koenig, J. L., Appl. Spectrosc., 37, n.3, pg. 226-249, (1983).
- (26) Buback, M. e Panten, K., Makromol. Chem., 194, pg. 2471-2481, (1993).
- (27) Yamadera, R., J. Polym. Sci. L., 153, pg. 87 (1961).
- (28) Zakharova, N. N., Zenkov I. D., Khim. Volokna, 2, pg. 16-17, (1988).
- (29) Imoto, M., Polym. Lett., 13, pg. 131-134, (1975).
- (30) Gröbe, V., Makschin W., e Reichert H., Faserforsch. Textiltech., 18, pg. 491, (1967).
- (31) Imoto M., Nakamura, Y. e Ouchi T., Bull. Chem. Soc.Jpn., 49 (5), pg. 1342-1345, (1976).
- (32) Czajlik, I., Eur. Polym. J., 14, pg. 1059-1066, (1978).
- (33) Czjlik, I. e Vertes E., J. Macromol. Sci. - Chem., A14(8), pg. 12432-1254, (1980).

-
- (34) Marlet, J. M., Tese de Doutorado apresentada ao Depto. de Eng. Química da Universidade Estadual de Campinas, (1994).
- (35) Harwood, J. M., J. Polymer Sci., parte C, 25, pg. 37-45, (1968).
- (36) Tüdös, F. e Kelen, T., J. Macromol. Sci-Chem., A 9(1), pg. 1-27, (1975).
- (37) Kelen, T., Makromol. Chem., 193, pg. 749-753, (1992).
- (38) Dube, M., J. Polym. Sci.: Part A, 29, pg. 703-708, (1991).
- (39) Gerken, T. e Ritchey W. M., J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp., 34, pg. 17-34, (1978).
- (40) Gupta, D. C., J. Appl. Polym. Sci., 38, pg. 271-280, (1989).
- (41) Grassie, N., "Development in Polymer Degradation -1", Applied Science Publishers, New York, 1977.
- (42) Pichot, C., Hamoudi, A., Pham, Q.T. e Guyot, A., Eur. Polym. J., 14, pg. 109-116, (1978).
- (43) Minagawa, M., Ute, K., Kitayama, T. e Hatada, K., Macromolecules, 27, pg. 3669-3671, (1994).
- (44) Odian, G., "Principles of Polymerization", McGraw-Hill, N.Y., 1970.

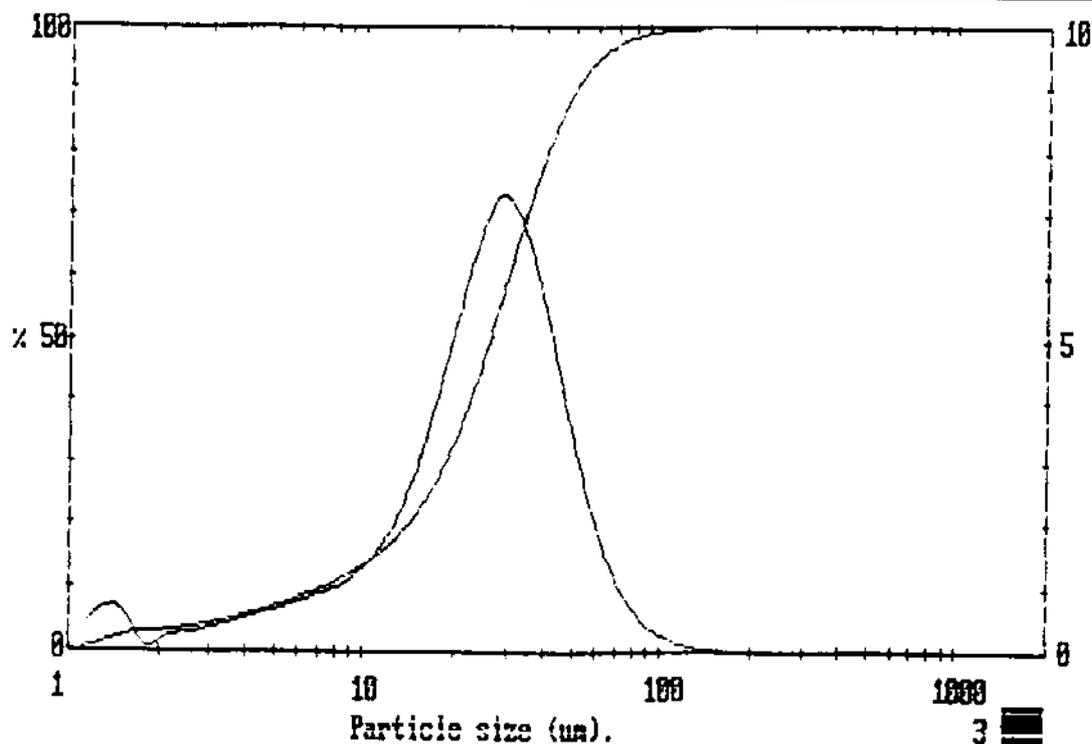
ANEXO 1. Curva de Distribuição do tamanho de partículas do polímero D - Tempo de reação de 1,5 hs.

POLIMERO ACRILICO
 AMOSTRA E14-3
 CEARA- PAULINIA

Dispersante : AGUA
 Aditivos : _____
 Ultrassom : 50% (30seg)
 Circuiação : 60 %
 Agitação : 60 %
 Notas :
 LENTE = 300mm
 MODELO OPTICO = STND
 MODELO MATEMATICO = INDEPENDENTE
 BANCO DE DADOS = GP04594

3843 stnd 1M10041M

High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	Span 1.65
600	100	203	100	68.5	97.0	23.1	41.8	7.82	10.9	2.64	4.0	D[4,3] 28.41µm
544	100	184	100	62.1	95.5	21.0	35.9	7.08	10.0	2.39	3.7	
493	100	166	100	56.2	93.4	19.0	30.7	6.42	9.1	2.17	3.5	
446	100	151	100	50.9	90.5	17.2	26.5	5.82	8.3	1.97	3.3	D[3,2] 11.72µm
404	100	137	99.9	46.2	86.8	15.6	22.9	5.27	7.5	1.78	3.2	
366	100	124	99.8	41.8	82.1	14.1	20.1	4.77	6.9	1.61	3.0	
332	100	112	99.7	37.9	76.5	12.8	17.8	4.33	6.2	1.46	2.4	D[V, 0.9] 50.13µm
301	100	102	99.5	34.3	70.0	11.6	16.0	3.92	5.7	1.32	1.6	
273	100	92.1	99.2	31.1	63.0	10.5	14.4	3.55	5.2	1.20	1.0	
247	100	83.4	98.7	28.2	55.6	9.52	13.1	3.22	4.8			D[V, 0.1] 7.11µm
224	100	75.6	98.0	25.5	48.4	8.63	11.9	2.92	4.4			
Source =		:Averaged		Obscuration = 0.1959				Volume Conc. = 0.0379%				D[V, 0.5] 26.11µm
				Volume distribution				Sp.S.A 0.5120 µ²/cc.				



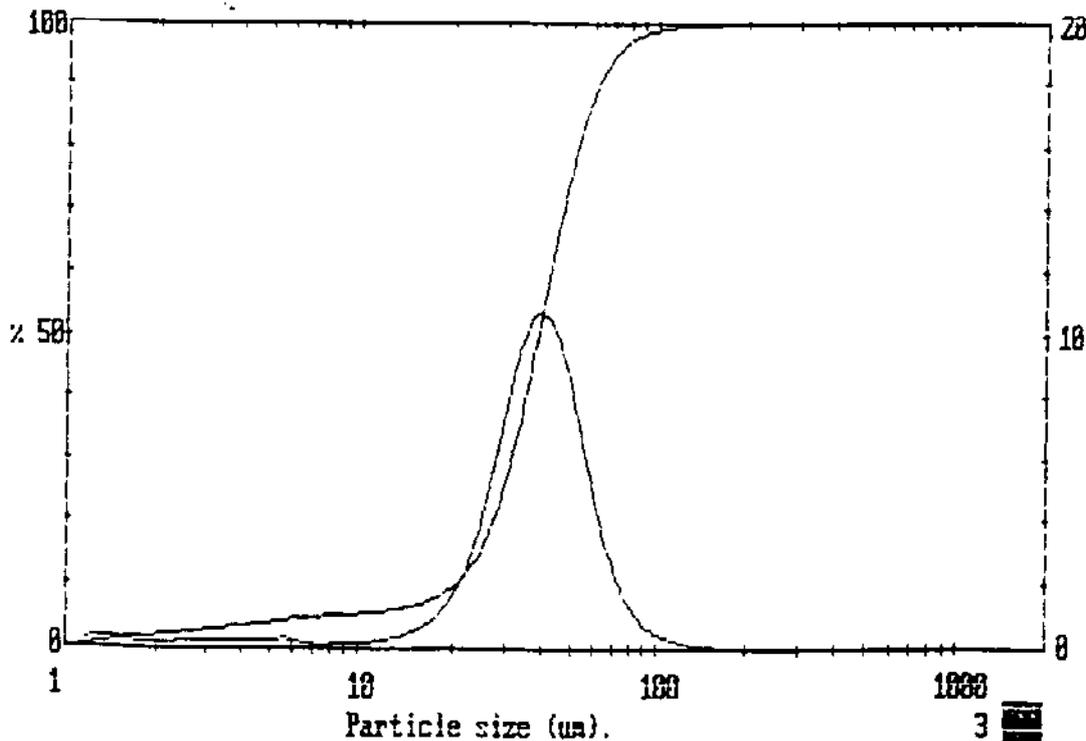
ANEXO 2. Curva de Distribuição do tamanho de partículas do polímero D - Tempo de reação de 2,8 hs.

POLÍMERO ACRÍLICO
 AMOSTRA E14-5
 CEARÁ- PAULÍNIA

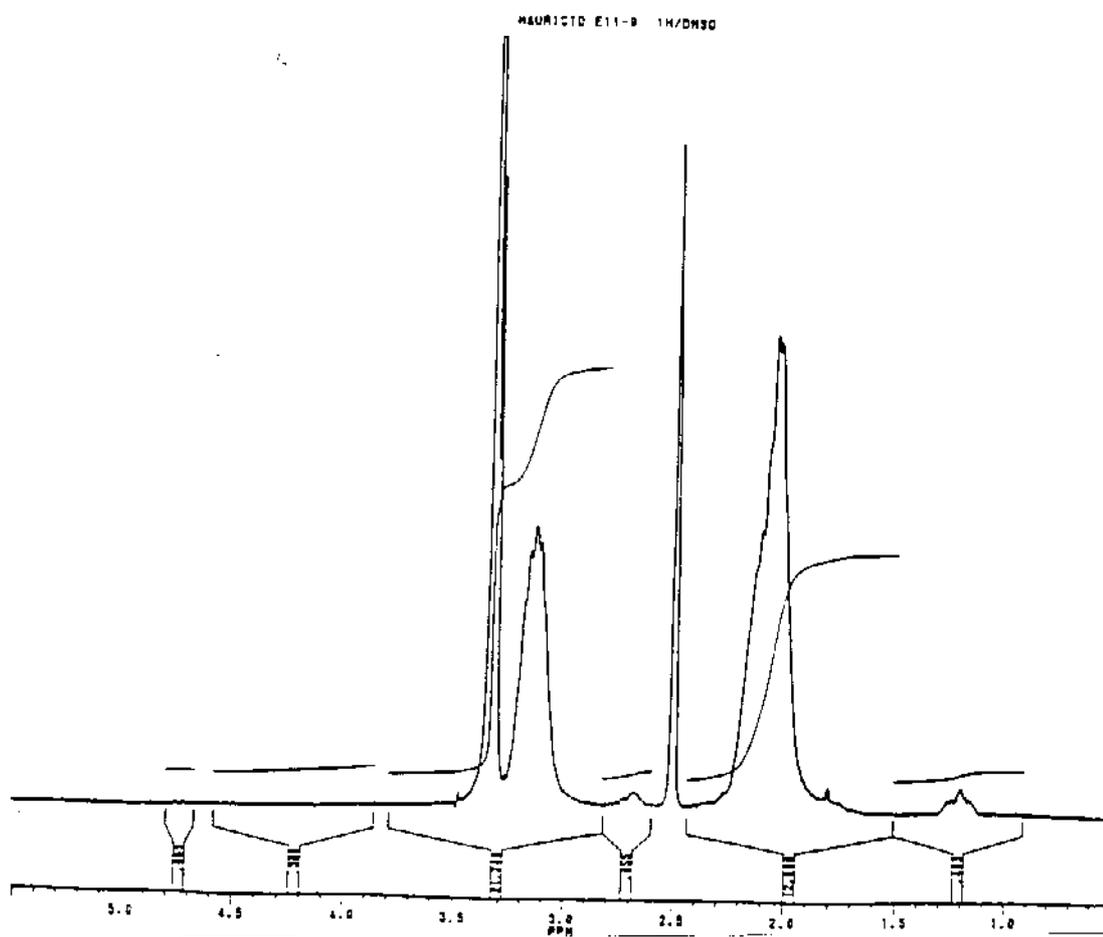
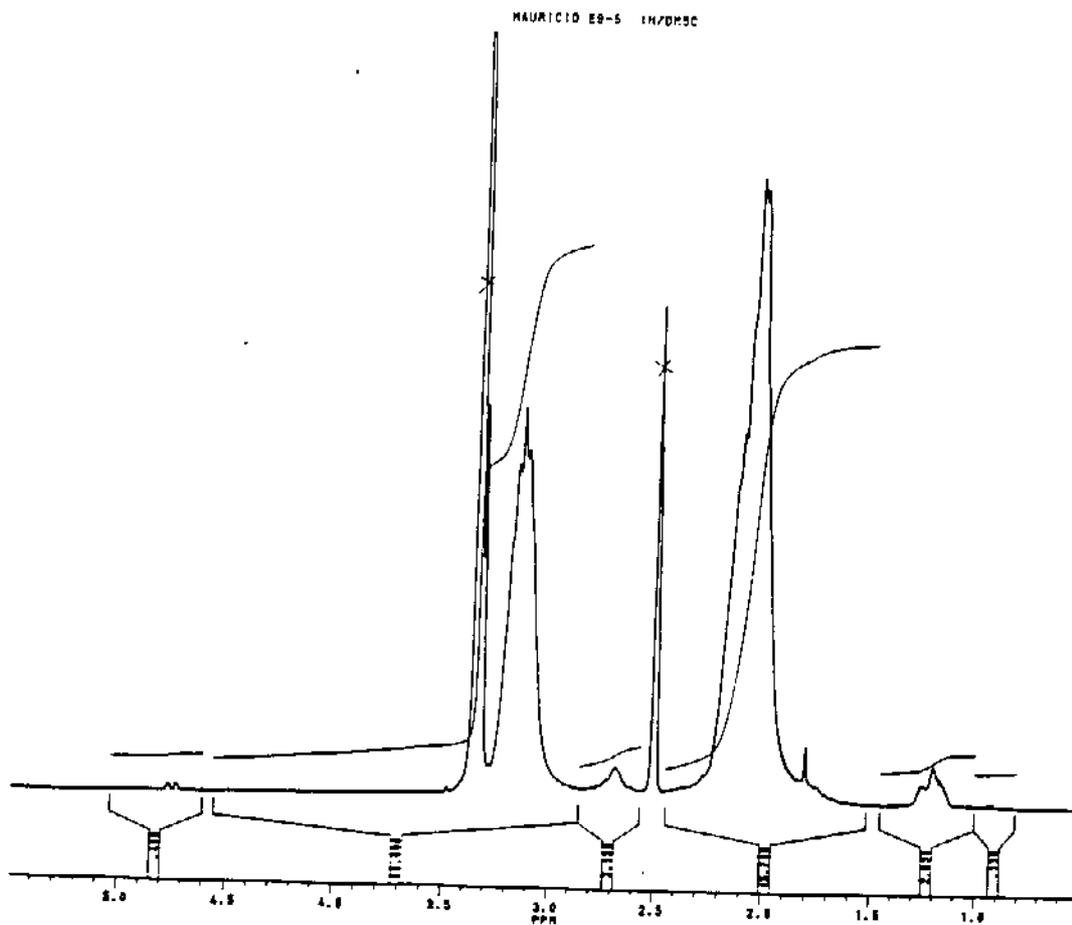
Dispersante : ÁGUA
 Aditivos : —
 Ultrassom : 50% (30seg)
 Circulação : 60 %
 Agitação : 60 %
 Notas :
 LENTE = 300mm
 MODELO ÓPTICO = STND
 MODELO MATEMÁTICO = INDEPENDENTE
 BANCO DE DADOS = GP04694

3843 stnd IM10041M

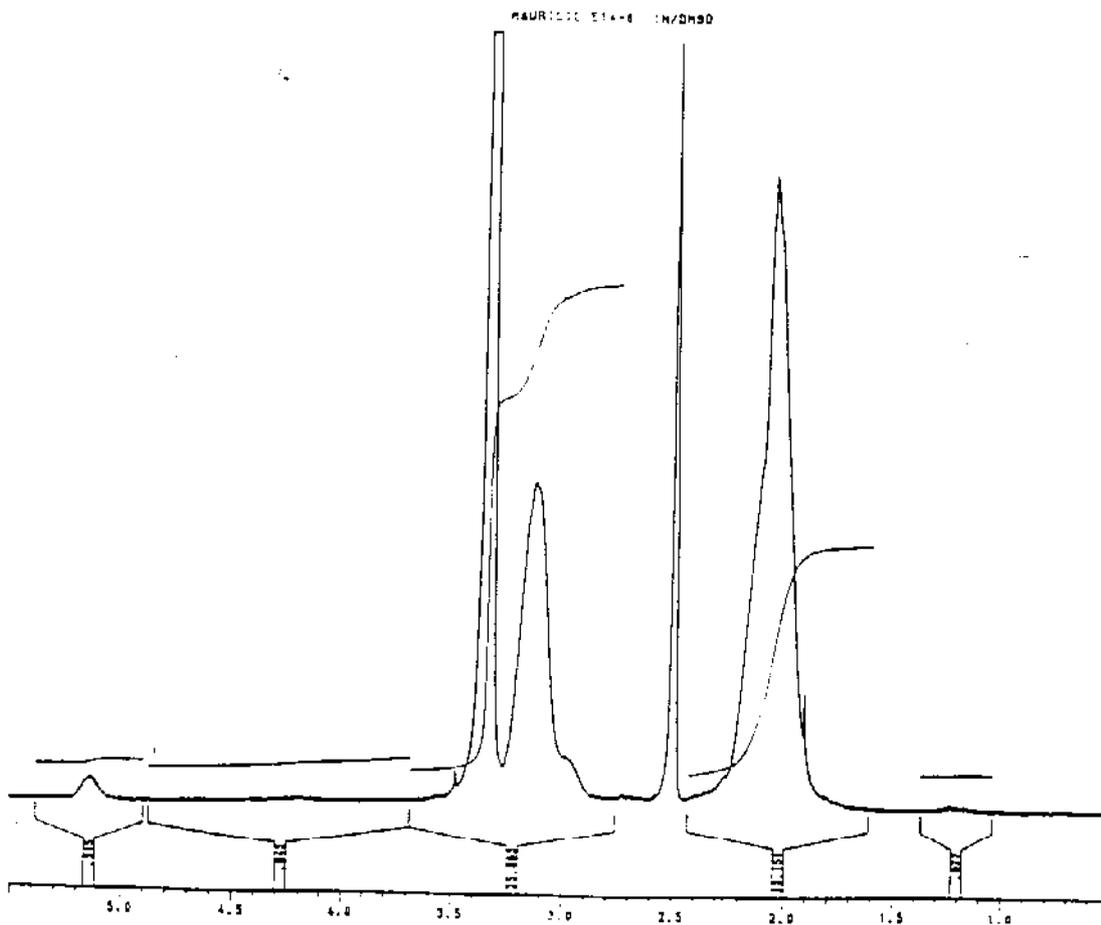
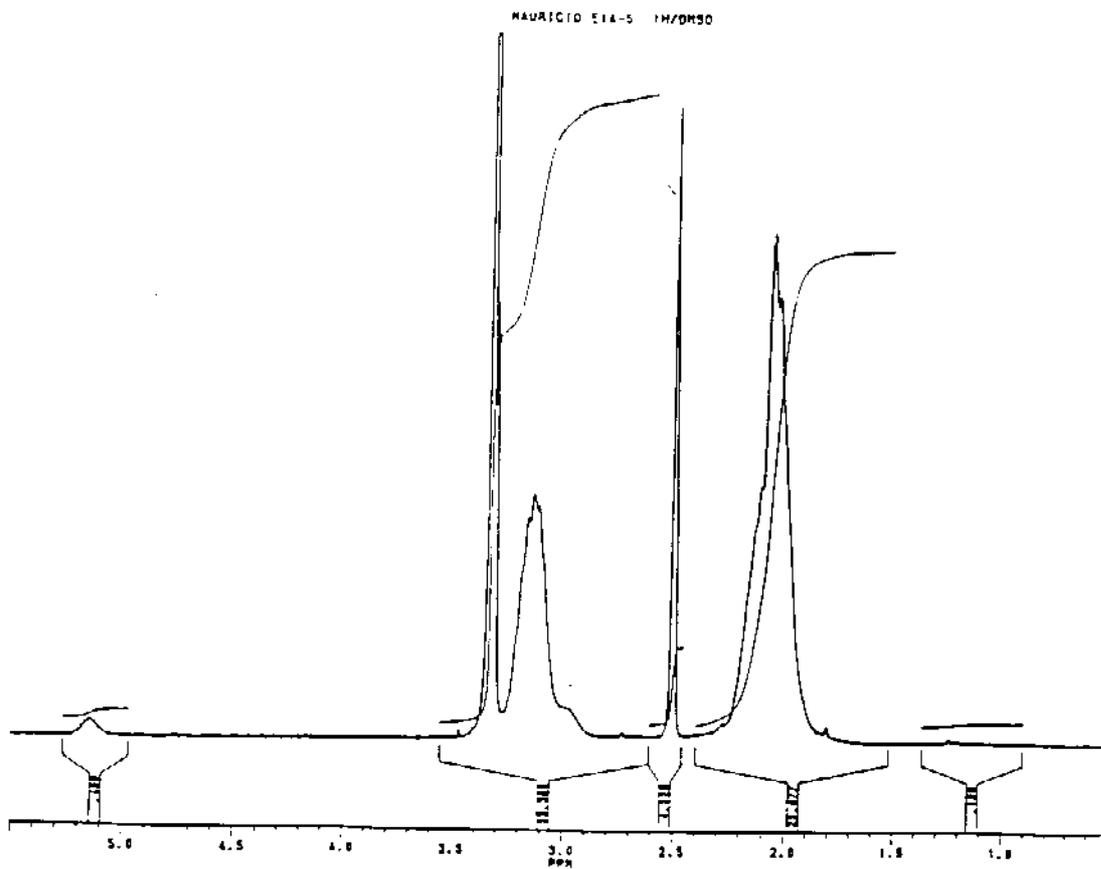
High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	Span
600	100	203	99.9	68.5	94.0	23.1	12.9	7.82	5.1	2.64	2.6	D[4,3]
544	100	184	99.9	62.1	90.6	21.0	10.5	7.08	5.0	2.39	2.4	40.16µm
493	100	166	99.9	56.2	85.6	19.0	8.8	6.42	4.9	2.17	2.2	
446	100	151	99.9	50.9	78.5	17.2	7.7	5.82	4.6	1.97	2.0	D[3,2]
404	100	137	99.8	46.2	69.6	15.6	7.0	5.27	4.3	1.78	1.8	18.74µm
366	100	124	99.6	41.8	59.4	14.1	6.5	4.77	4.0	1.61	1.6	
332	100	112	99.4	37.9	48.6	12.8	6.1	4.33	3.8	1.46	1.3	D[v, 0.9]
301	100	102	99.1	34.3	38.3	11.6	5.8	3.92	3.5	1.32	1.0	61.19µm
273	100	92.1	98.5	31.1	29.2	10.5	5.6	3.55	3.3	1.20	0.6	
247	100	83.4	97.7	28.2	21.9	9.52	5.4	3.22	3.1			D[v, 0.1]
224	100	75.6	96.2	25.5	16.6	8.63	5.3	2.92	2.8			20.48µm
Source =		:Averaged		Obscuration = 0.1605				Volume Conc. = 0.0488%				D[v, 0.5]
				Volume distribution				Sp.S.A 0.3201 m ² /cc.				38.39µm



ANEXO 3. Espectros de RMN de próton dos copolímeros AN/MAS - Produtos A e B



**ANEXO 4. Comparação dos Espectros de RMN de próton de duas frações do polímero D -
Fração 5 com 2.8 horas de reação e fração 8 com 5 horas de reação.**



ANEXO 5. Condições experimentais para a obtenção de espectros de próton no espectrômetro Bruker AC 300/P.

LP

FVMAURIH.005

PD QN QP A0 DP = 63L TD = 32K
 AQ = 2.7197440 SI = 32K SF = 300.1347877
 Q1 = 6584.520 Q2 = 3200.000 SW = 6024.096
 HZ/PT = .368 FW = 7600 TE = 297
 RD = 0.0 PW = 3.50 NS = 96
 DS = 2 DW = 83 DE = 103.80
 DR CURRENT = 12 SY = 210.0000000 PR = 1 1
 RG = 20 DATE 17-2-95 17:05

NC = 4 LB = .300 GB = 0.0
 TM1 = 0 TM2 = 0 APKN = 1
 F1[PPM] = 10.000 F2[PPM] = -.000
 HZ/CM = 100.05 PPM/CM = .3333 CX = 30.000
 CY = 18.000 MAXX = 35 MAXY = 20.000
 SR = 4787.675 IS = 2 AZFW = 200.000H
 AZFE = 15 ABC0 = 0 ABC1 = 0
 ABCN = 0 ABS0 = 5 ABSL = 3
 FABE = 0 NOBC = 0 NBCI = 0
 ISEN = 400 MI = .500 PC = 1.000
 AI = 0 PC0 = 0.0 PC1 = 0.0
 QS GAMMA = 0.0 ALPHA = 0.0
 NZP = 0 SREP = 8
 1.PP

FVMAURIH.005

MIN. INTENSITY = .500 MAXY = 20.00000 PP CONSTANT = 1.000
 INTENS. LEVEL = .500 NOISE = .02342 SENS. LEVEL = .093
 F1 = 3001.37 HZ = 10.0001 PPM F2 = -.01 HZ = -.0000 P

#	CURSOR	FREQUENCY	PPM	INTENSITY
1	8890	1540.314	5.1321	1.163
2	10301	1021.314	3.4029	.828
3	10356	1001.111	3.3355	268.076
4	10376	994.006	3.3119	18.195
5	10533	936.110	3.1190	5.2251
6	10659	889.856	2.9649	2.108
7	10915	795.694	2.6511	.719
8	11026	754.749	2.5147	7.551
9	11031	753.180	2.5095	14.829
10	11035	751.390	2.5035	20.740
11	11040	749.626	2.4976	16.444
12	11045	747.982	2.4922	9.070
13	11223	682.419	2.2737	.687
14	11392	620.355	2.0669	18.051

1.7 1.

ANEXO 6. Condições experimentais para a obtenção de espectros de carbono-13 no espectrômetro Bruker AC 300/P.

```

1.PX      1.1P
          FVMAURIC.012      AU NAME = INVGATE1.AUR
DO QN QP AO      DP = 14H      TD = 64I
AQ = 1.6084000    SI = 64I      SF = 75.4689810
O1 = 7661.697     D2 = 6109.669  SN = 20000.000
HZ/PT = .610     FW = 25000     TE = 397
RD = 0.0          PW = 12.40     NS = 3625
DS = 0            DW = 25        DE = 33.80
DR CURRENT = 12   SV = 75.0000000  PR = H 2
RG = 100          DATE 24-2-95 9:20
    
```

```

NC = 9           LR = 1.000     GB = 0.0
TM1 = 0          TMC = 0         APKN = 1
F1[PPM]= 200.004  F2[PPM]= .009
HZ/CM= 503.11   PPM/CM= 6.6665    CX = 30.000
CY * 10.000     MAXX * 35         MAXY = 20.000
SR = -1018.180  IS = 1            AZFW = 200.000H
AZFE = 15       ABCO = 0         ABCI = 0
ABCN = 0        ABSG = 5         ABBL * 2
FABE = 0        NDEC = 0        NDCI = 0
ISEN = 20       MI = .500      PC = .500
AI = 0          PCO = 0.0        PC1 = 0.0
QS             GAMMA = 0.0     ALPHA = 0.0
NZP * 0         SREF * R
1.PP
    
```

```

          FVMAURIC.012
MIN. INTENSITY = .500      HAYY = 20.00000
INTENS. LEVEL * .500      NOISE = .05507
F1 = 15094.06 HZ          200.0035 PPM      F2 =
                                PP CONSTANT = 1.00000
                                SENS. LEVEL = .11012
                                .68 HZ = .00000 PPM
    
```

#	CURSOR	FREQUENCY	PPM	INTENSITY
1	15707	9093.107	120.4884	4.946
2	15721	9084.787	120.3773	8.433
3	15731	9078.180	120.2900	4.775
4	15747	9068.769	120.1634	8.756
5	15759	9061.360	120.0674	10.639
6	15769	9055.235	119.9264	7.331
7	15786	9044.502	119.8497	3.198
8	15801	9038.840	119.7370	5.464
9	15816	9026.860	119.6102	3.908
10	25567	3075.125	40.7470	.880
11	25618	3044.078	40.2255	20.575
12	25652	3022.091	40.0374	91.024
13	25686	3000.088	39.7791	179.331
14	25721	2981.087	39.50007	209.945
15	25765	2960.090	39.2226	177.529
16	25790	2938.078	38.9442	88.831
17	25824	2918.085	38.6660	28.965
18	26545	2479.123	30.8496	7.691
19	26565	2468.827	30.6733	10.344
20	26585	2454.796	30.5070	6.331
21	26801	2322.112	29.7691	.722
22	27147	2110.797	27.9691	6.127
23	27207	2070.790	27.4788	10.168
24	27284	2026.820	26.9562	6.997

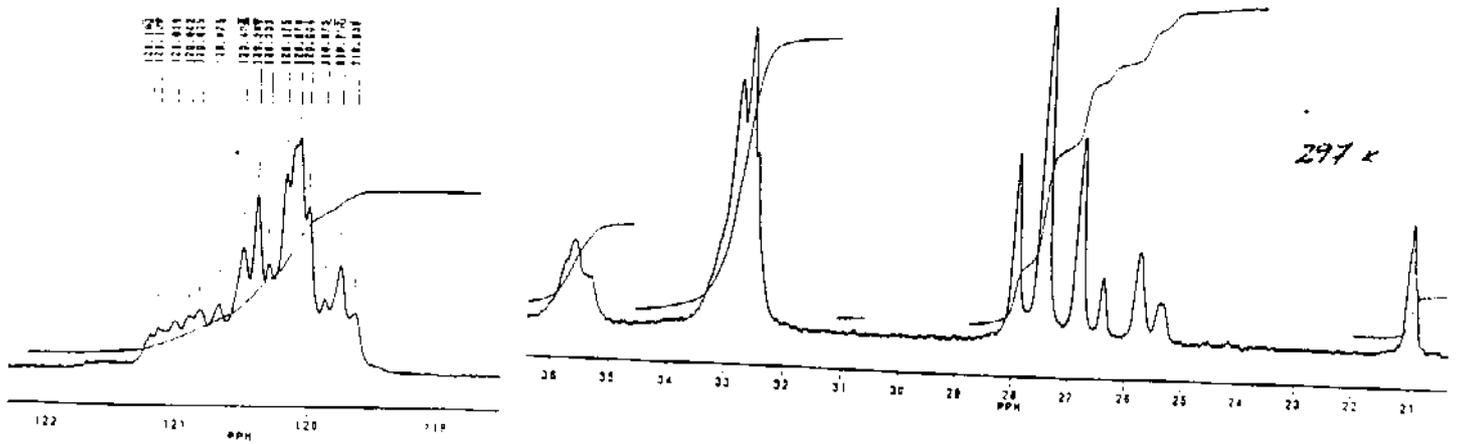
1.2 1.1A INVGATE.AUR

```

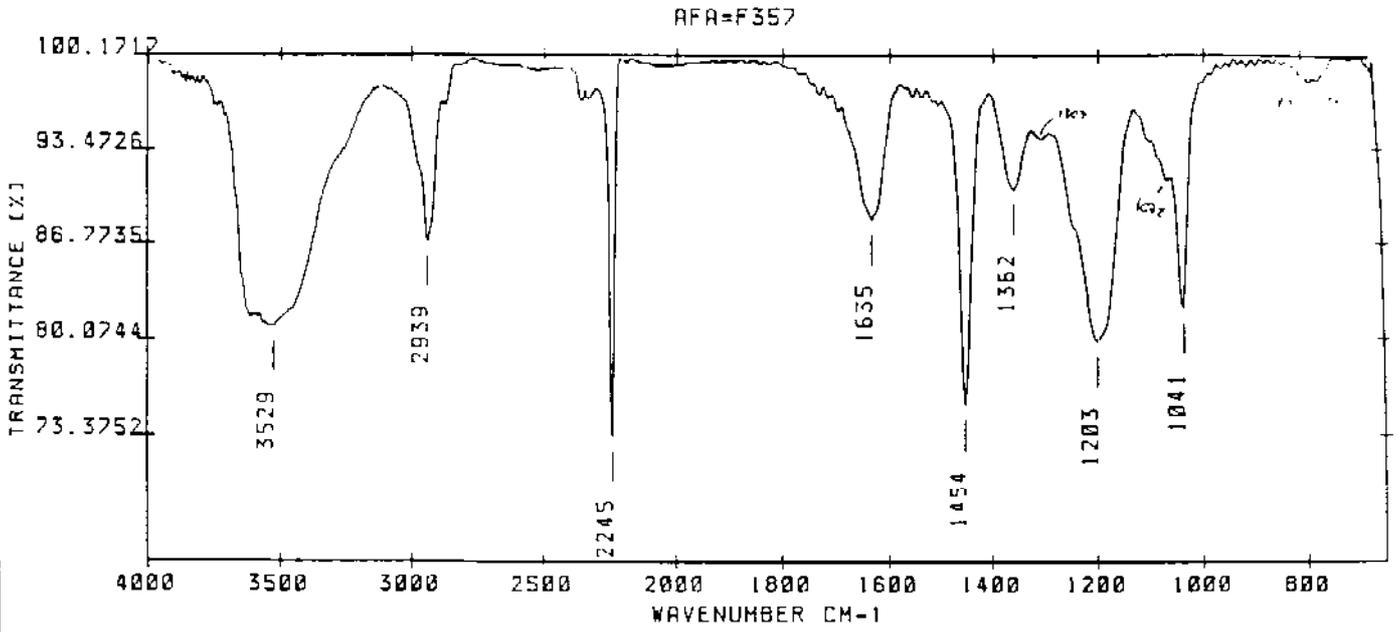
          INVGATE.AUR
D1 = 10.0000000    C2 = 14H      PD = 0.0
PW = 12.40        DE = 33.80     NS = 3625
DS = 0            PR = 120.00    CE = .0050000
    
```

1.2 1.2 1.

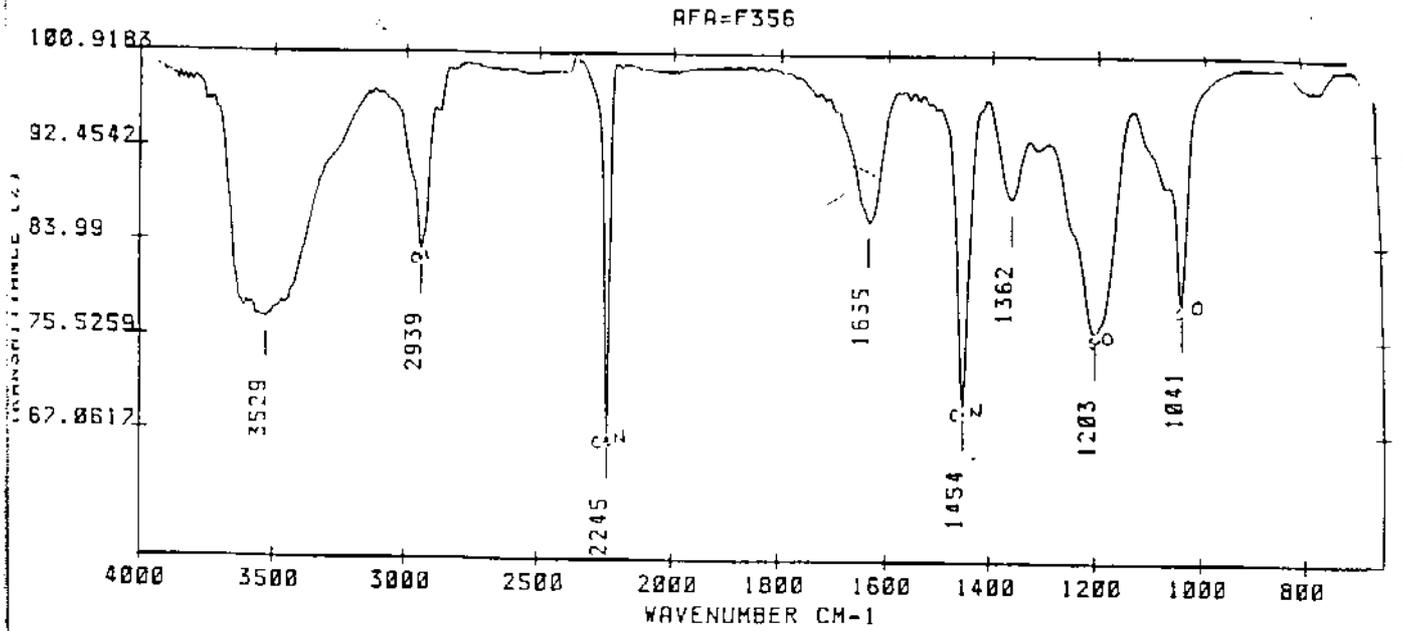
ANEXO 7. Espectros de RMN de carbono-13 do copolimero AN/AVM nas temperaturas de 297,343 e 363 K.



ANEXO 8. Espectros de Infravermelho de diferentes frações do copolímero AN/MAS (92,5/7,5).

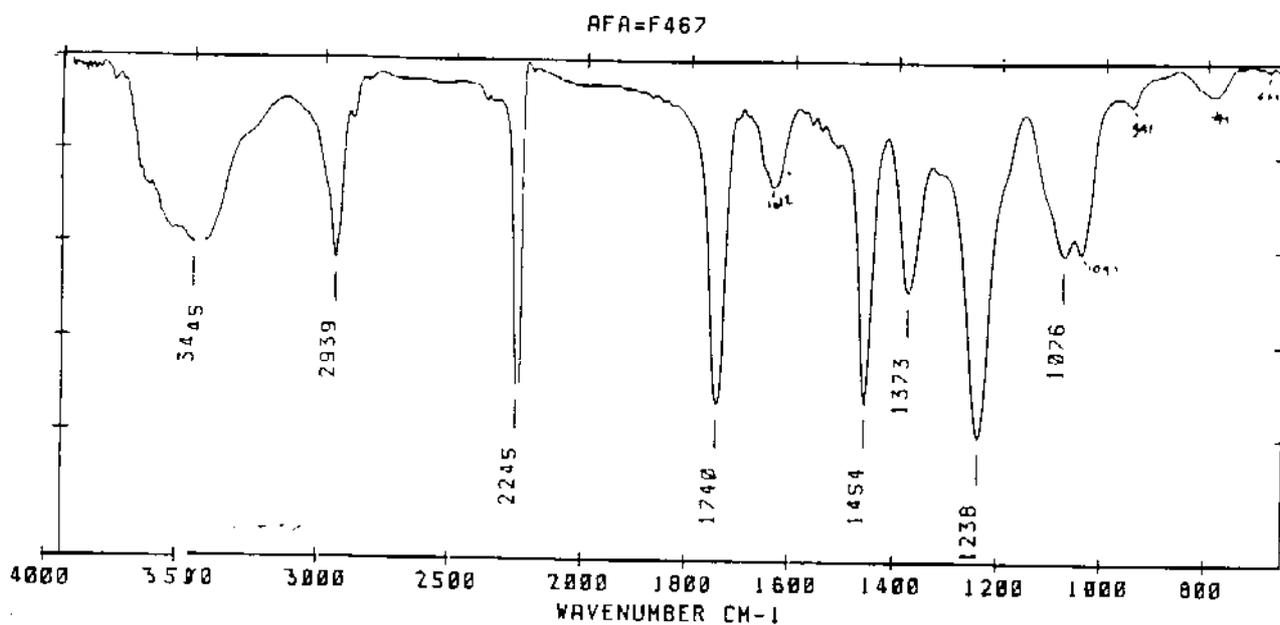


MAURICIO
 POL. ACR. E11-6
 3323
 KBR
 TIME 07:32:26
 DATE 04/01/94



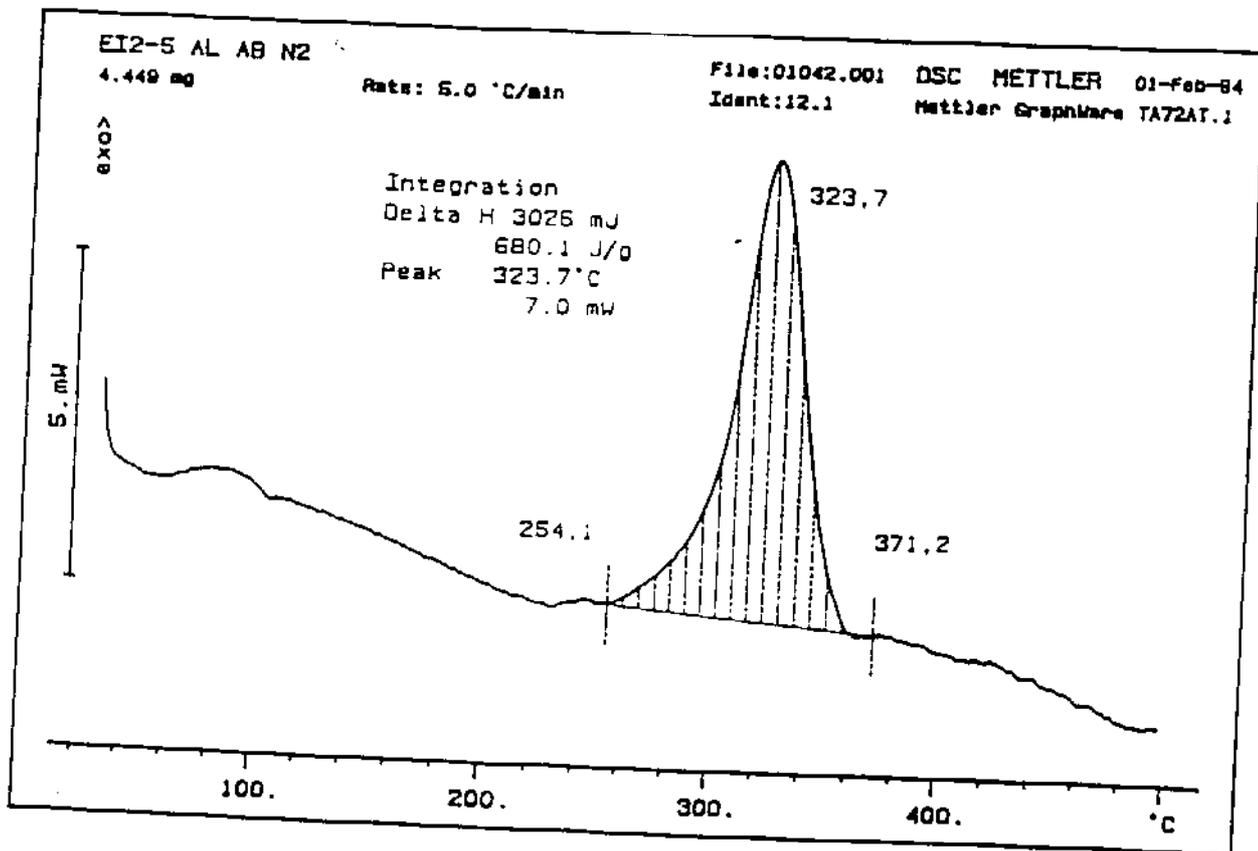
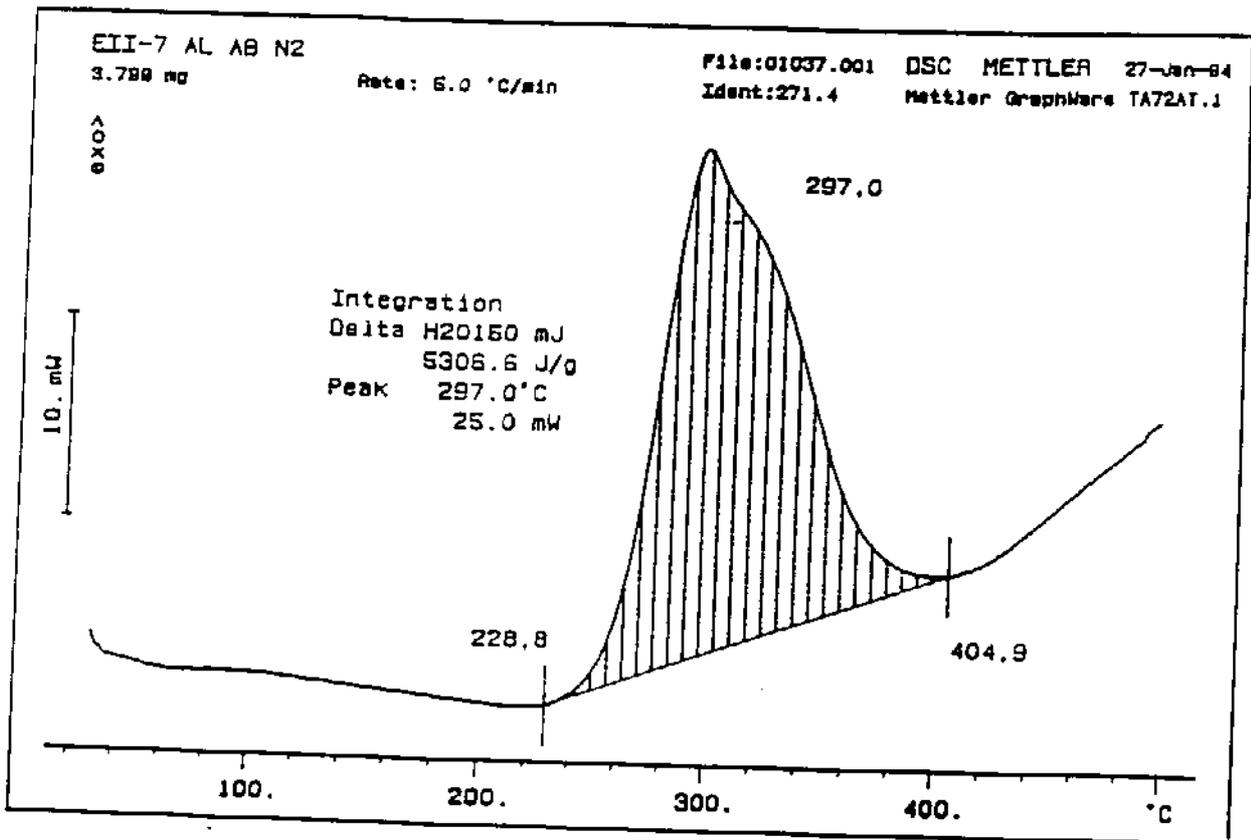
MAURICIO
 POL. ACR. E11-7
 3321
 KBR
 TIME 16:00:25
 DATE 03/01/94

ANEXO 9. Espectro de Infravermelho do Terpolimero AN/AVM/MAS (produto D).

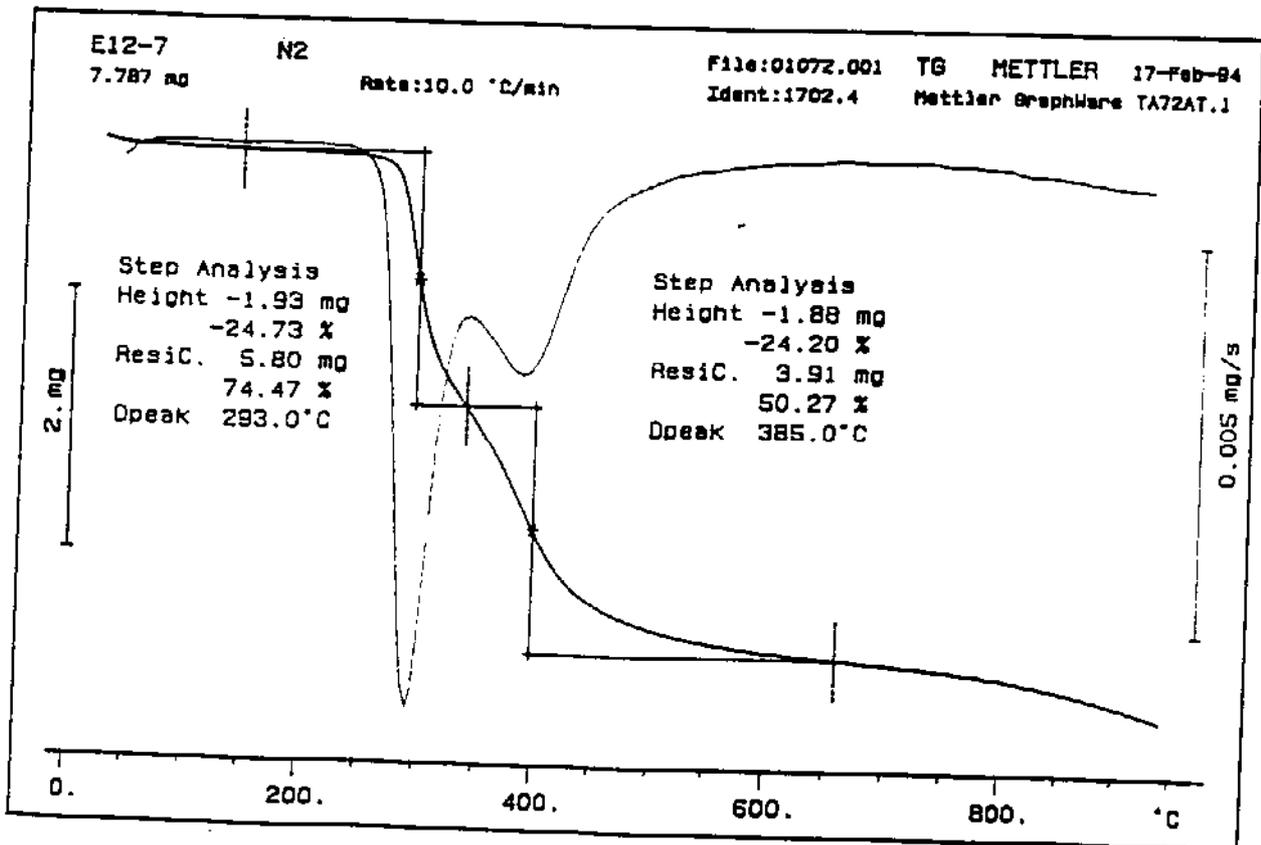
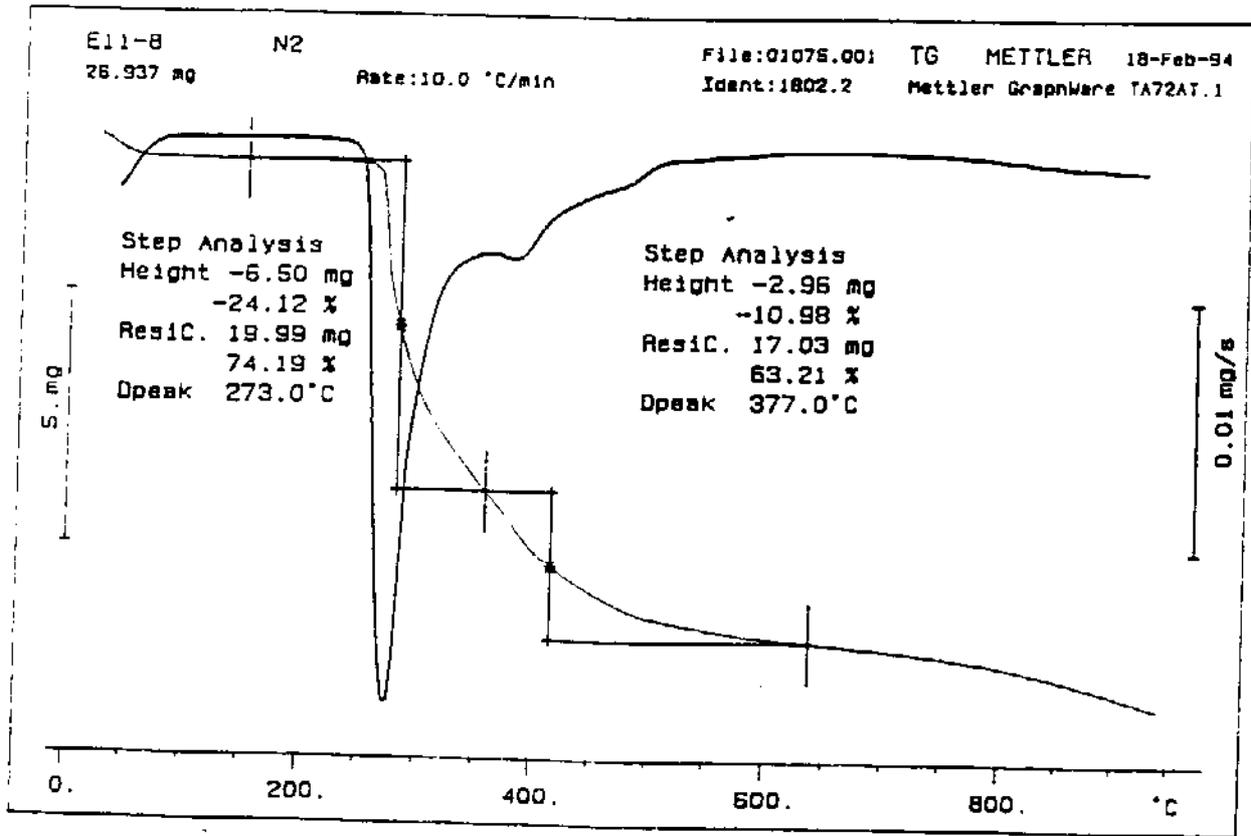


E14-8
4057
KER
TIME 15:03:07
DATE 25/02/94

ANEXO 10. Curvas DSC do copolímero AN/MAS e do terpolímero AN/AVM/MAS (produto C).



ANEXO 11. Termogramas dos polímeros B e C.



ANEXO 12. Dados da curva de Calibração para a análise GPC.

DATA ACQUISITION

Initial Delay (15.) = End of Data (45.) =
 Memory is available for 1225. slices
 No. of Slices (180.) = Slice Width = 0.2 mins
 Ref Peak time (8.) =
 TIME FUNCTION VALUE

Begin Baseline (20.) = End Baseline (35.) =
 Begin Data Proc. (22.) = 15 End Data Proc. (34.) =

PRESENTATION OF DATA

Graph Sample Data (Y/N) (N) Print Slice Data (Y/N) (Y)
 Slice Interval (1-10) (1.) Slice Marker on Plot (Y/N) (Y)

CALIBRATION DATA

Universal Calib. (Y/N) (N) /

ELUTION TIME	MOLECULAR WEIGHT
25.26	975000
27.46	574000
29.26	301000
31.26	145000
33.26	66000
35.24	19000
37.24	10000

Please Wait . . . Calculating Calibration Coefficients

Calibration Report

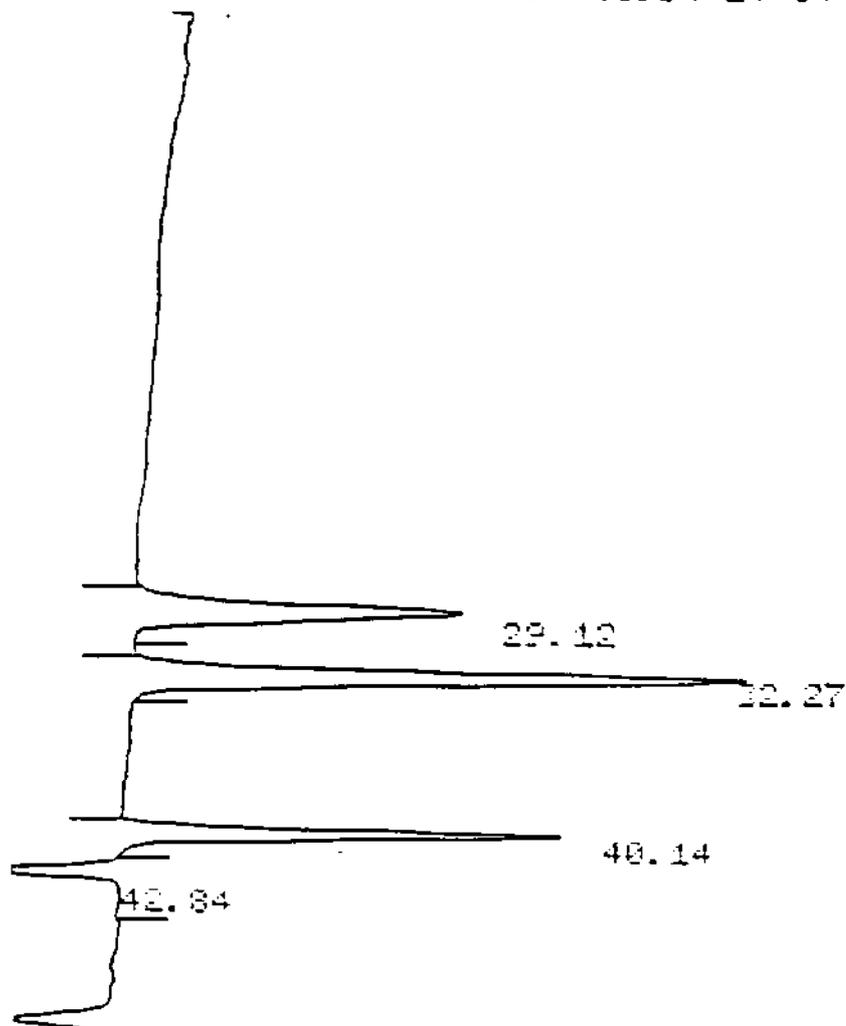
Elution Time	Actual M. Wt.	Linear	Quad.	Cubic
25.26	975000.	365502.	977902.	986282.
27.46	574000.	301242.	600236.	596671.
29.26	301000.	279162.	259640.	257367.
31.26	145000.	157716.	144774.	144495.
33.26	66000.	11965.	84497.	84954.
35.24	19000.	38297.	38317.	38657.
37.24	10000.	18440.	18269.	18150.

Regression Analysis

Coefficients	Linear	Quad.	Cubic
CO	15.378261	12.444129	24.295723
CP	-1.2622743	-1.222595	-1.406534
CP2		-1.0006384	0.3286362
CP3			-1.0004224
Correlation (r2):	0.9998057	0.9997929	0.9998087
Std. Error of Est.	0.509515	0.5112462	0.5052982

ANEXO 13. Análise GPC - Cromatograma dos padrões de polioxi-etileno

CHANNEL A INJECT 04.06.94 14:54:37

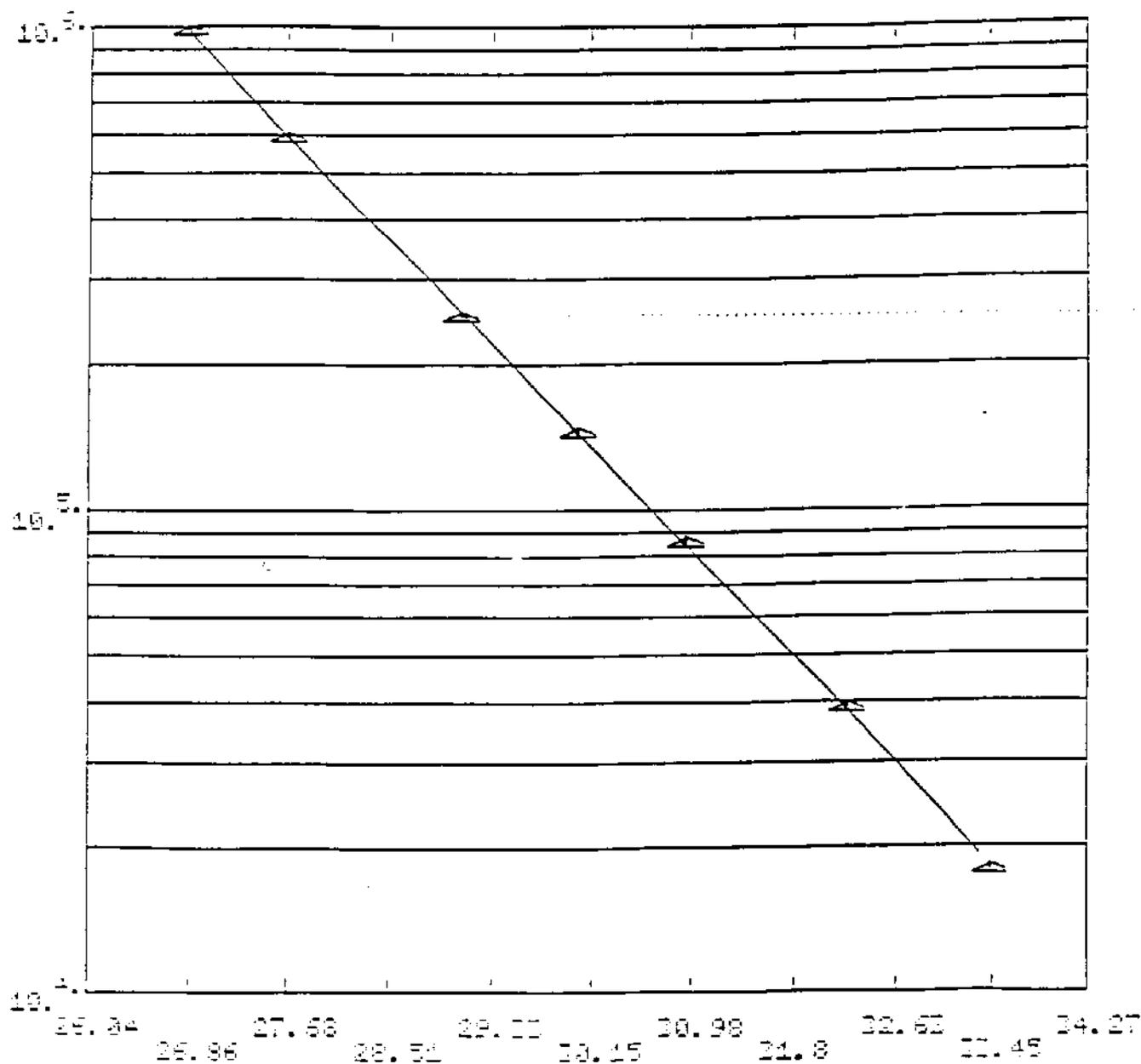


PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	25.327	29.12	163726	01
2	40.297	32.27	270049	01
3	21.195	40.14	142039	01
4	13.18	42.84	88328	01
TOTAL	100.		670142	

PAN 04.06.94 14:54:37 CH= "A" PS=
 FILE 2. METHOD 0. RUN 2 INDEX 2

ANEXO 14. Curva de calibração dos padrões de polioxietileno - Cromatografia de Permeação em Gel.

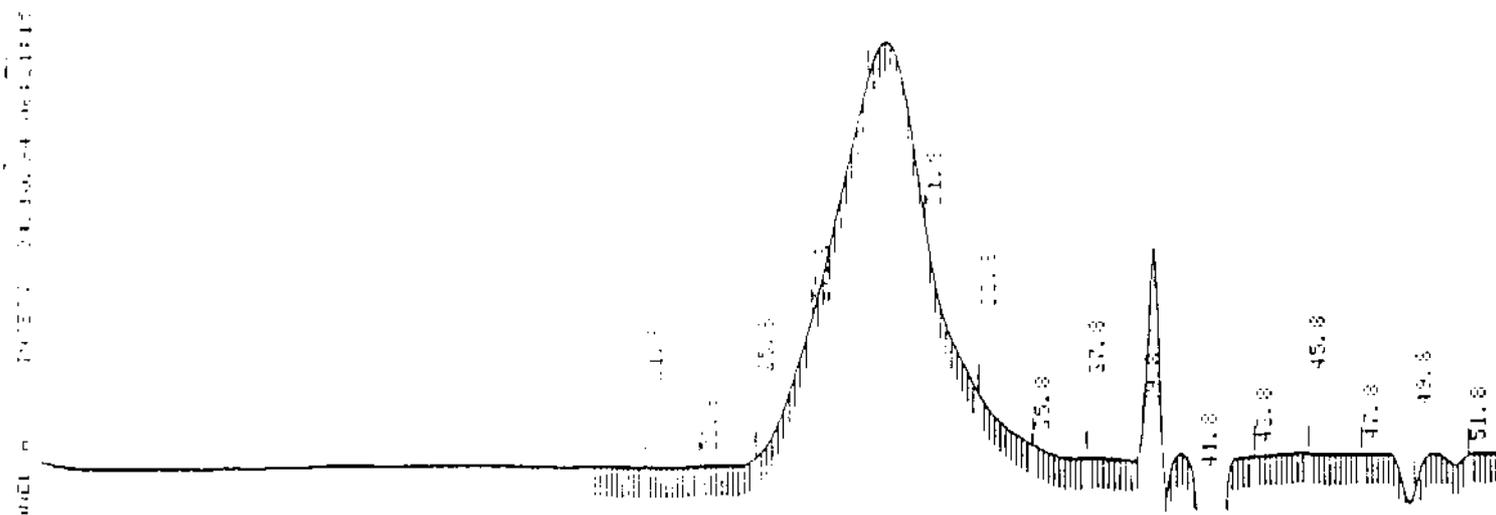
Calibration Curve Fit Type: Cubic 02.18.94 18:25:27
Log MW. vs. Ret. Time



ANEXO 15. Análise GPC do polímero D - Frações representando 2 e 3 horas de reação.

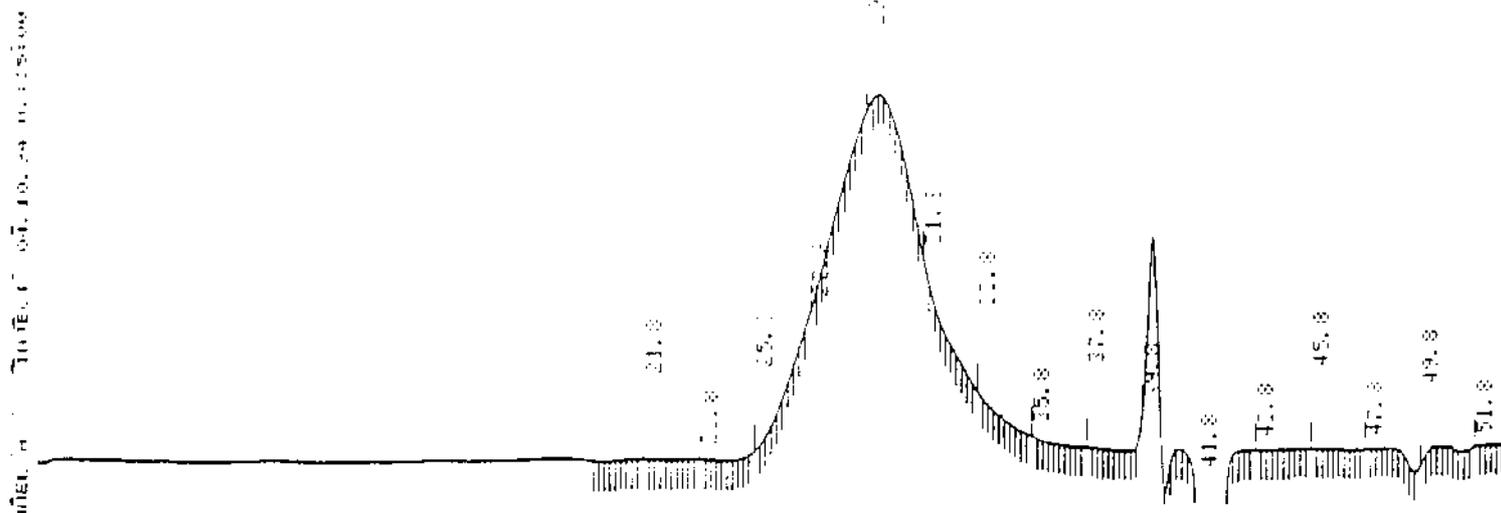
Id. Área MWn = 204211.
 Id. Área MWw = 842500.
 Índice = 1.9579711
 Polímero: PT-4-1.

Id. Área MWn = 561447.
 Id. Área MWw = 1014861.
 Índice = 204211.
 Polímero: PT-4-1.



Id. Área MWn = 116105.
 Id. Área MWw = 173311.
 Índice = 1.734331

Id. Área MWn = 89006.
 Id. Área MWw = 173311.
 Índice = 116105.
 Polímero: PT-4-1.

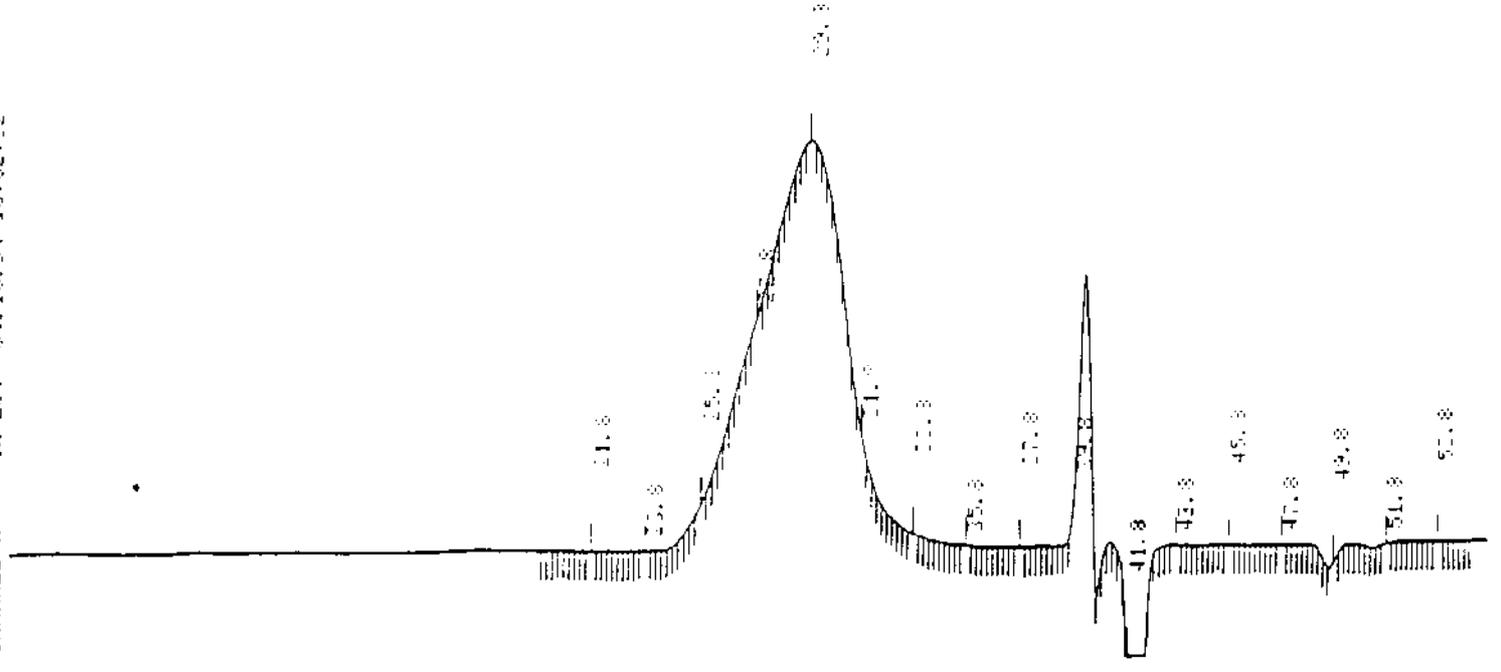


ANEXO 16. Análise GPC do polímero E - Frações representando 2,5 e 3,5 horas de reação.

No. Anál. MWt. = 050160.
 Da Anál. MWt. = 060000.
 Polímero. Ino. e = 1.0550049
 No. Anál. MWt. = 119157.
 Da Anál. MWt. = 1500000.
 Polímero. Ino. e = 050160.
 No. Anál. MWt. = 119157.

No. Anál. MWt. = 050160.
 Da Anál. MWt. = 060000.
 Polímero. Ino. e = 1.0550049
 No. Anál. MWt. = 119157.
 Da Anál. MWt. = 1500000.
 Polímero. Ino. e = 050160.
 No. Anál. MWt. = 119157.

CHANNEL 8 INJECT 01.10.34 10102102



No. Anál. MWt. = 050160.
 Da Anál. MWt. = 060000.
 Polímero. Ino. e = 1.0550049
 No. Anál. MWt. = 119157.
 Da Anál. MWt. = 1500000.
 Polímero. Ino. e = 050160.
 No. Anál. MWt. = 119157.

No. Anál. MWt. = 050160.
 Da Anál. MWt. = 060000.
 Polímero. Ino. e = 1.0550049
 No. Anál. MWt. = 119157.
 Da Anál. MWt. = 1500000.
 Polímero. Ino. e = 050160.
 No. Anál. MWt. = 119157.

CHANNEL 8 INJECT 01.10.34 10102102

