

UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**LABORATÓRIO DE ANÁLISE, SIMULAÇÃO E SÍNTESE DE PROCESSOS
QUÍMICOS – LASSPQ**

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA POLIMERIZAÇÃO VIA
RADICAL LIVRE CONTROLADA EM PRESENÇA DE
RADICAIS NITRÓXIDO (NMRP)**

Maria Cecília Gonçalves

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

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

Campinas-São Paulo

Setembro de 2006

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

G586e Gonçalves, Maria Cecília
Estudo experimental da polimerização via radical livre
controlada em presença de radicais nitróxido (NMRP) /
Maria Cecília Gonçalves.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.

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

1. Polimerização. 2. Estireno. 3. Radicais (Química). 4.
Polímeros. 5. Peso molecular. I. Lona, Liliane Maria
Ferrareso. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Experimental study of living free radical polymerization
mediated nitroxide (NMRP)

Palavras-chave em Inglês: Controlled polymerization; Nitroxide radical;
Iniciator TBEC; Styrene.

Área de concentração: Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Pedro Carlos de Oliveira e Aline Carvalho da Costa.

Data da defesa: 13/09/2006.

Dissertação de Mestrado defendida por Maria Cecília Gonçalves e aprovada em 13 de Setembro de 2006 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

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

Prof. Dr. – Pedro Carlos de Oliveira.

Prof^a. Dr^a. – Aline Carvalho da Costa.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Eng. Maria Cecília Gonçalves e aprovada pela comissão julgadora em 13 de Setembro de 2006.

Orientador

Dedicatória

Aos meus amados pais, Roberto e Sônia, por todo amor, carinho, ensinamentos e apoio em todos os momentos da minha vida e pela confiança que sempre tiveram em mim.

Às minhas queridas irmãs, Carol e Natália, por existirem e por sempre buscarem apoio em mim.

Ao João, por ser tão especial. Por me fazer feliz, pelo amor, carinho, incentivo, por acreditar em mim, enfim, por entrar na minha vida.

A vocês dedico este trabalho, além do meu amor, carinho, gratidão e admiração.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela força que depositou em mim e por tornar possível essa conquista.

Agradeço à professora Liliane pela sua ótima orientação, conselhos, idéias, dedicação e paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os amigos da Unicamp, principalmente aqueles que trabalharam junto comigo no laboratório LASSPQ, pela amizade, companheirismo e pela disposição em me ajudar nos momentos que precisei.

Agradeço aos meus pais, às minhas irmãs e ao João por estarem comigo nesta caminhada, sempre me dando força e por serem as pessoas mais importantes da minha vida.

Agradeço a todos da minha família, que mesmo de longe torceram por mim. Aos meus adoráveis primos Elô, Cris e Falcão, pela amizade, força, consideração e por estarem sempre de braços abertos.

Em especial, ao Sr. Abelardo e D. Mariquinha pela compreensão, disposição e carinho com que sempre me receberam durante esses dois anos.

A todos os amigos de Lorena, em especial minhas queridas amigas Ci (que sempre estive ao meu lado desde o primeiro ano de faculdade), Cris, Lá, Marli, Mô, Kika e Rê, pela fiel amizade, por todos os momentos alegres e tristes pelos quais passamos juntas, e hoje, mesmo de longe, estamos sempre unidas (valeu meninas!). Agradeço também com muito carinho aos amigos de Mirandópolis (sem me especificar porque não são poucos).

Agradeço aos professores constituintes da banca examinadora desta Tese, aos professores constituintes da banca do exame de qualificação e aos demais professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, em especial ao pessoal da secretaria da pós-graduação da FEQ.

Finalmente, agradeço à Unicamp por permitir o andamento deste trabalho e à Fapesp pelo apoio financeiro concedido.

”A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

Resumo

A polimerização via radical livre controlada mediante radicais nitróxido (NMRP) tem recebido cada vez mais atenção como uma técnica para produção de polímeros com estrutura altamente controlada. Distribuições de pesos moleculares estreitas são obtidas, com polidispersidades baixas.

Neste trabalho, será estudado o processo NMRP, no qual ocorre a adição de um radical nitróxido estável, como o 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO) para capturar o radical em crescimento. Embora o processo NMRP de ao polímero características controladas (polidispersidades baixas e pesos moleculares que aumentam linearmente com a conversão), ainda existe um desafio nos processos controlados, por apresentarem baixas velocidades de reação.

O objetivo principal deste trabalho está focado num estudo experimental do processo NMRP visando aumentar a velocidade de reação sem perder as características principais do processo. O efeito de dois iniciadores BPO (peróxido de benzoíla) e TBEC (tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato) foi analisado. Observou-se que o TBEC (iniciador com constante de decomposição baixa) foi capaz de aumentar significativamente a taxa de polimerização do processo NMRP, quando comparado ao BPO, pois conversões mais altas foram obtidas, num mesmo tempo de reação, mantendo a característica controlada do sistema. O uso do TBEC apresenta uma vantagem frente ao BPO em processos controlados, não somente porque reduz o tempo de reação, mas também porque concentrações menores de iniciador e controlador foram usadas, obtendo uma taxa de reação ainda maior, o que reduz o custo operacional.

Para as condições estudadas, comprovou-se experimentalmente que a taxa de reação é inversamente proporcional à concentração inicial de TEMPO, para uma mesma concentração de iniciador. A análise dos resultados através da aplicação da técnica de planejamento de experimento auxiliou numa melhor compreensão do sistema e na obtenção de condições ótimas de operação para se obter baixas polidispersidades e baixos tempos de polimerização.

Abstract

NMRP process (Nitroxide Mediated Radical Polymerization) has received increasing attention as a technique for production polymers with highly controlled structures, narrow molecular weight distribution (MWD) and polydispersity index close to 1.0.

In this work 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl (TEMPO) is used as the stable radical to reversibly terminate the growing polymer chain. Polymerizations were performed in ampoules, using TBEC (tert-butylperoxy-2-ethylhexyl carbonate) and BPO (benzoyl peroxide) as initiators.

With the purpose of enhancing the reaction rate for NMRP process maintaining the controlled and living characteristics of the polymer synthesized (low polydispersity and molecular weights increasing linearly with conversion) an experimental study was done to evaluate the effect of two different initiators (BPO and TBEC). It was observed that TBEC (initiator with low decomposition rate) was able to enhance significantly the polymerization rate compared to BPO, keeping the living and controlled characteristics of the system. The results show that TBEC seems to be a promising initiator that make the NMRP process more efficient, not only because it reduces the polymerization time, but also because it allows smaller amounts of controller and initiator to be used.

For the operational conditions studied, experimental results with TBEC exposed that the polymerization rate is inversely proportional to the initial concentration of TEMPO, for the same amount of initiator. Using a statistical planning, it was possible to obtain a better understanding of the system and to search for operating conditions that bring low polydispersity and low reaction rates. Finally, the results are expected to have significant benefits for controlled polymerization on an industrial setting.

Nomenclatura

Latinas

A	Parâmetro cinético da equação de Arrhenius.
$[Br - Cu^{(II)}]$	Concentração do complexo metálico formado no ATRP.
c_i	Peso total das moléculas de comprimento de cadeia i.
$[Cu^{(I)}]$	Concentração de íons metálicos no ATRP.
DP	Grau de polimerização.
DP _n	Grau de polimerização médio.
E	Parâmetro cinético da equação de Arrhenius.
I	Iniciador.
[I]	Concentração de iniciador
k_d	Constante cinética da taxa de decomposição do iniciador.
k_p	Constante cinética de propagação.
k_{td}	Constante cinética da terminação por desproporcionamento.
k_{tc}	Constante cinética da terminação por combinação.
k_t	Constante cinética da terminação global.
k_{fx}	Constante cinética de transferência de cadeia para S.
$k_{p''}$	Constante cinética de reiniciação.
k_a	Constante cinética da taxa de ativação da reação de ativação-desativação.
k_{da}	Constante cinética da taxa de desativação da reação de ativação-desativação.
k_L	Constante de equilíbrio da equação de ativação-desativação.

k_{adAB} e k_{adBA}	Constantes da taxa de adição da reação adição-fragmentação.
k_{frAB} e k_{frBA}	Constantes da taxa de fragmentação da reação adição-fragmentação.
M	Monômero.
[M]	Concentração de monômero.
MW	Peso molecular.
M _w	Peso molecular médio mássico.
M _n	Peso molecular médio numérico.
M_i	Peso do polímero de comprimento de cadeia i.
M ₀	Concentração inicial do monômero.
M _t	Concentração final de monômero no tempo t.
NO-C	Ligação polímero-nitróxido.
P _r	Polímero com comprimento de cadeia = r.
P _s	Polímero com comprimento de cadeia = s.
R _p	Taxa de polimerização.
P _{r+s}	Polímero com comprimento de cadeia = r+s.
P _A	Radical polimérico com comprimento de cadeia A.
P _B	Radical polimérico com comprimento de cadeia B.
$(P_A - (X \bullet) - P_B)$:	Radical intermediário instável formado antes de formar as espécies dormentes no RAFT.
$(P_A - X)$:	Radical polimérico alquil-ditio dormente de tamanho A (espécies poliméricas dormentes no RAFT).
$R \bullet$	Radicais livres ou radicais livres em crescimento.
[$R \bullet$]	Concentração de radicais livres.
$R_1 \bullet$	Radical livre com comprimento de cadeia = 1.
$R_r \bullet$	Radical livre com comprimento de cadeia = r.

$R_{r+1} \bullet$	Radical livre com comprimento de cadeia = r+1.
$R_s \bullet$	Radical livre com comprimento de cadeia = s.
$R-X$	Radicais poliméricos dormentes (desativados).
$[R-X]$	Concentração de radicais poliméricos dormentes.
$[R-T]$	Concentração de radicais capturados pelo radical TEMPO (espécies poliméricas dormentes).
$[R-Br]$	Concentração de espécies poliméricas dormentes do processo ATRP.
R	Razão molar de [TEMPO]/[iniciador].
S	Molécula pequena.
$[T \bullet]$	Concentração de radicais nitróxidos (TEMPO).
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida.
$T^{1/2}$	Temperatura de meia-vida.
t	Tempo.
w_i	Fração mássica das moléculas de comprimento i.
$X \bullet$	Agentes capturantes.
$(X-P_B):$	Radical polimérico alquil-ditio dormente de tamanho B (espécies poliméricas dormentes no RAFT).

Abreviações

ATRP	Polimerização via radical por transferência de átomo ou “Atom transfer radical polymerization”.
AIBN	2,2-azo-iso-butyronitrile.
BHP	Tert-butil hidroperóxido.
BPO	Peróxido de benzoíla.

BS-TEMPO	Iniciador-controlador: polímero dormente com um peso molecular muito pequeno (menor que 2000 g/mol) para iniciar o processo monomolecular do NMRP.
CSA	Ácido canforsulfônico.
DCP	Dicumil peróxido.
DDBSA	Ácido dodecilbenzenosulfônico.
ESR	Electron Spin Resonance.
FRP	Polimerização via radical livre ou “Free radical polymerization”.
GPC	Cromatografia de permeação em gel ou “gel permeation chromatography”.
GL	Graus de liberdade
INIFERTER	Molécula de iniciador-agente de transferência-terminador.
LFRP	Polimerização via radical livre controlada ou “Living free radical polymerization”.
MWD	Distribuição do peso molecular ou “Molecular weight distribution”.
NMRP	Polimerização radical mediante nitróxido ou “Nitroxide mediated radical polymerization”.
MQ	Média quadrática.
MQ _R	Média quadrática devido à regressão.
MQ _r	Média quadrática devido aos resíduos.
MQ _{FAJ}	Média quadrática devido à falta de ajuste.
MQ _{EP}	Média quadrática devido ao erro puro.
PDI	Polidispersidade ou “Polydispersity index”.
PVC	Policloreto de vinila.
PS	Poliestireno.
PMMA	Polimetilmetacrilato.
PVA	Poliacetato de vinila.

PE	Polietileno.
PS-TEMPO	Iniciador-controlador: polímero dormente com um peso molecular muito pequeno (menor que 2000 g/mol) para iniciar o processo monomolecular do NMRP.
RAFT	Polimerização via transferência reversível por adição-fragmentação ou “Reversible addition-fragmentation transfer chain”.
S-TEMPO	Iniciador-controlador: polímero dormente com um peso molecular muito pequeno (menor que 2000 g/mol) para iniciar o processo monomolecular do NMRP.
SQ	Soma Quadrática.
SQ _R	Soma Quadrática devido à regressão.
SQ _T	Soma Quadrática Total.
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil.
TBEC	Tert-butilperóxido-2-etihexil carbonato.

Subscritos

i	comprimento da cadeia.
in	iniciador.
mon	monômero.
pol	polímero.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1) Importância e justificativa	1
1.2) Objetivos	3
Capítulo 2 – Conceitos Gerais sobre Polímeros	5
2.1) Polímeros	5
2.2) Definições	5
2.3) Peso Molecular	6
2.4) Aplicações	8
2.5) Classificação do Polímero	9
2.6) Mecanismo de reação da polimerização via radical livre	9
2.6.1) Iniciação	10
2.6.2) Propagação	11
2.6.3) Terminação	12
2.6.4) Transferência de cadeias para pequenas moléculas	14
2.7) Efeito difusional na polimerização via radical livre controlada	14
2.8) Diferenças entre a Polimerização via radical livre convencional (FRP) e a polimerização via radical livre controlada (LFRP)	15
Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica e conceitos sobre LFRP	17
3.1) Polimerização via radical livre controlada	17
3.1.1) Polimerização Radical mediante Nitróxido (NMRP)	20
3.1.1.1) <i>Estudos da taxa de polimerização do processo NMRP</i>	27
3.1.2) Polimerização radical por transferência de átomo (ATRP)	35
3.1.3) Polimerização via radical livre controlada por transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT)	38
Capítulo 4 – Materiais e Métodos	41

4.1)	Materiais	41
4.1.1)	Reagentes	41
4.1.2)	Equipamentos	42
4.2)	Metodologia	42
4.2.1)	Purificação do monômero	42
4.2.2)	Polimerização	44
4.2.2.1)	Cálculo das massas de iniciador e controlador	46
4.3)	Cálculo da conversão por gravimetria	46
4.4)	Análise dos pesos moleculares médios e distribuições	47
4.5)	Características dos iniciadores e do controlador usados neste trabalho	48
Capítulo 5 – Resultados experimentais		51
5.1)	Validação do procedimento experimental	51
5.2)	Polimerização vida radical livre mediante nitróxido (NMRP)	56
5.2.1)	Efeito do tipo de iniciador no processo NMRP	58
5.2.2)	Efeito da Razão molar [TEMPO]/[TBEC] usando o iniciador TBEC no processo NMRP	64
5.2.3)	Efeito da temperatura usando o iniciador TBEC no processo NMRP	71
5.2.4)	Efeito de um aumento simultâneo na concentração de iniciador (TBEC) e na concentração de TEMPO no processo NMRP	77
5.2.5)	Conclusão dos resultados apresentados	83
Capítulo 6 – Planejamento Fatorial de Experimentos		85
6.1)	Análise dos resultados obtidos através do planejamento fatorial	87
6.1.1)	Análise de Superfícies de Respostas e Curvas de Nível para a polimerização radicalar controlada através do processo NMRP	99
6.2)	Conclusão dos resultados apresentados pelo planejamento experimental	102
Capítulo 7 – Conclusão e considerações finais		105
7.1)	Conclusão	105
7.2)	Trabalho futuro	108
Referências bibliográficas		109

Capítulo 1

Introdução

1.1) Importância e Justificativa

Atualmente a polimerização via radical livre controlada é um campo promissor na ciência de polimerização.

Até meados dos anos 90, a polimerização via radical livre (FRP, do inglês *Free Radical Polymerization*) era um tipo de polimerização que se caracterizava por produzir polímeros com pesos moleculares médios elevados (1×10^5 - 1×10^6) desde o começo da polimerização, índice de polidispersidade (PDI) maior ou igual a 1,5 e larga distribuição de peso molecular (MWD). A rota para sintetizar moléculas de polímeros com arquitetura controlada, com estrutura mais definida, tem sido via iônica, portanto, normalmente se optava pela polimerização aniônica, que é uma técnica capaz de produzir polímeros com um peso molecular controlado, PDI próximo de 1,0 (1,1–1,2) e distribuição de peso molecular (MWD) estreita.

A polimerização aniônica é, entretanto, denominada polimerização controlada ou “living polymerization”, porque ela não experimenta reações de terminação ou transferência de cadeia. Seu mecanismo inclui somente as reações de iniciação e propagação. Entretanto, processos iônicos são sensíveis à impurezas e tipo de solvente, tendo a necessidade de ser realizada em um meio altamente puro, o que faz da polimerização aniônica um processo bastante custoso e pouco usado industrialmente. O uso de polimerização via radical livre, que é mais versátil e robusto a impurezas, na produção de polímeros com estrutura controlada através de processos “controlados” ou “pseudo-living” tem se tornado uma alternativa promissora.

O primeiro processo de polimerização via radical livre controlada foi introduzido por Otsu e Yoshida (1982), usando uma molécula INIFERTER (iniciador-agente de

transferência-terminador), e o conceito de desativação reversível de radicais em crescimento como meio de reduzir a terminação bimolecular.

Com a possibilidade de se estender nos estudos da polimerização via radical livre controlada (LFRP, do inglês *Living Free-Radical Polymerization*), Georges et al. (1993) criam um novo tipo de polimerização via radical livre, que envolve a adição de um agente capturador (radical nitróxido) que produz polímeros com pesos moleculares que aumentam linearmente com o tempo, com PDI próximo de 1,0 (menor que 1,5) e MWD estreitas. Com esta descoberta, a polimerização via radical livre controlada (LFRP) tornou-se imediatamente muito atrativa. O desenvolvimento rápido na polimerização via radical livre controlada gerou um grande interesse no meio acadêmico em pouco tempo.

Mecanicamente, a polimerização via radical controlada (LFRP) se distingue da polimerização via radical livre convencional (FRP) pela existência de um processo de ativação reversível. A LFRP envolve a adição de um agente capturante, que produz uma reação reversível de ativação-desativação.

A cadeia dormente é supostamente ativada pelo radical polimérico. Na presença do monômero, o radical polimérico pode se propagar até que este seja desativado a polímero dormente novamente. As cadeias capturadas pelo agente capturador (ou agente controlador) são conhecidas como cadeias dormentes, e estas são impossibilitadas de propagar, mas também de terminar. O principal objetivo deste processo de ativação reversível é a reversibilidade das cadeias capturadas para cadeias em crescimento a partir da adição de espécies capturantes. Se a cadeia em crescimento experimentar ciclos frequentes de ativação-desativação suficiente em todo o período de tempo da polimerização, todas as cadeias vivas (cadeias ativas e dormentes) terão chance de crescer quase que igualmente com o tempo, produzindo polímeros com polidispersidade baixa. Esta reação reduz a concentração de radicais, resultando numa terminação bi-molecular mínima. A presença da terminação bimolecular é inevitável tanto na polimerização via radical livre controlada como também na polimerização via radical livre convencional. Apesar da presença da terminação bimolecular (ou terminação por combinação), o produto obtido pela LFRP apresenta polidispersidade baixa, contanto que o número de cadeias terminadas seja pequeno comparado ao número de cadeias vivas. As distribuições do peso molecular são particularmente largas em conversões baixas, mas caem dramaticamente com o aumento da conversão, alcançando uma polidispersidade (PDI) de 1,3-1,4, abaixo do valor mínimo

possível de 1,5 característico de polimerizações via radical livre convencionais que terminam por combinação.

Atualmente, existem diferentes processos de polimerização via radical livre controlada, como: polimerização radical mediada por nitróxidos (NMRP), polimerização via radical por transferência de átomo (ATRP), polimerização via transferência reversível por adição-fragmentação (RAFT), entre outros processos de transferência degenerativa. A característica comum destes processos é o equilíbrio termodinâmico entre os radicais livres em crescimento e os vários tipos de espécies dormentes, devido ao bloqueio reversível das cadeias capturadas por um agente capturador. A diferença entre eles é devida ao mecanismo e a química dos processos de equilíbrio/troca. O primeiro mecanismo LFRP que foi descoberto (Georges et al., 1993) foi a polimerização radical mediada por nitróxido (NMRP, do inglês *Nitroxide Mediated Radical Polymerization*), que será focada neste trabalho e explicada detalhadamente no Capítulo 3. A importância de estudar os mecanismos LFRP é evidente, pois combinam as vantagens da química da polimerização via radical livre com as capacidades da polimerização controlada, sendo uma técnica promissora na obtenção de polímeros com estrutura definida. Ainda existe um desafio nos processos de polimerização via radical livre controlada, que é tentar aumentar as baixas velocidades de reação. Pelo fato da cadeia polimérica em crescimento se encontrar por um longo período de tempo como cadeia dormente durante a reação (impossibilitada de propagar), as taxas de polimerização desses sistemas LFRP são baixas.

É importante ressaltar que vários grupos estudaram o processo NMRP visando aumentar a taxa de reação, porém, a maioria dos estudos usou o processo monomolecular. Nesta pesquisa, usaremos um processo bimolecular para estudar a taxa de reação. Existem alguns autores que estudaram a taxa de reação do processo NMRP e utilizaram o processo bimolecular, entretanto, nesses estudos diferentes mecanismos foram usados na tentativa de aumentar a taxa de reação, como: o uso de diferentes regimes de adição (semi-batelada) do iniciador e o uso de outro tipo de controlador.

1.2) Objetivos

O objetivo desta pesquisa é o estudo em nível experimental da polimerização via radical livre controlada através do processo de polimerização radical mediada por nitróxido

(NMRP), usando como caso estudo o estireno. Para isso, foram feitas polimerizações em ampolas utilizando-se o controlador TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil), os iniciadores convencionais TBEC (tert-butilperóxido-2-etihexil carbonato) e BPO (peróxido de benzoíla), e os resultados foram analisados em termos de conversão, peso molecular e polidispersidade do produto final. O efeito dos dois iniciadores diferentes (BPO e TBEC) na taxa de polimerização foi analisado no processo NMRP. Sabe-se que a polimerização controlada tem como desvantagem a lenta velocidade de reação, portanto, o objetivo principal deste trabalho está focado num estudo experimental da polimerização controlada visando melhorar a velocidade de reação sem que haja perda das características principais do processo, que são polidispersidade baixa e um aumento linear do peso molecular com a conversão desde o início da reação.

Um estudo estatístico usando planejamento de experimentos também foi incluído neste projeto, a fim de melhor compreender as características deste tipo de reação e obter condições ótimas de operação para o processo NMRP usando o iniciador TBEC.

Não foram encontrados, em literatura aberta, dados experimentais para o processo NMRP usando o TBEC como iniciador convencional. Portanto, este trabalho aponta para uma forma eficiente do processo NMRP, já que o TBEC apresentou vantagens frente ao iniciador BPO.

Capítulo 2

Conceitos Gerais sobre Polímeros

Neste capítulo 2, serão abordados alguns conceitos básicos sobre polímeros, polimerização e técnicas de polimerização que auxiliarão na compreensão deste trabalho.

2.1) Polímeros

Polímero é uma macromolécula com peso molecular da ordem de 10^3 a 10^6 , cuja estrutura apresenta simples unidades químicas repetidas, chamadas meros.

Uma grande quantidade de tipos de polímeros existe no mercado, derivados de diferentes compostos químicos. Dependendo de suas propriedades físicas, mecânicas, elétricas, óticas e outras, cada polímero é mais indicado para uma ou mais aplicações.

Os polímeros mais consumidos atualmente são os polietilenos, poliestirenos, polipropilenos, poliéster, poliuretanos e poliacetatos. Outras classes de polímeros, como os poliacrilatos, policarbonatos e fluorpolímeros têm tido uso crescente. Vários outros polímeros são fabricados em menor escala, por terem uma aplicação muito específica ou devido ao seu custo ainda ser alto e por isso são chamados de plásticos de engenharia.

2.2) Definições

Monômero: composto químico cuja polimerização irá gerar uma cadeia de polímero.

Homopolímero: é o polímero que possui na sua estrutura uma única unidade repetitiva, ou seja, uma macromolécula derivada de um único tipo de monômero.

Copolímero: macromolécula que contém unidades repetitivas de dois ou mais tipos de monômeros diferentes em sua estrutura.

Termoplástico: polímeros que amolecem e podem fluir quando aquecidos ou quando resfriado endurecem e mantêm a forma que lhes são impostas.

Termofixo: polímeros que não podem serem dissolvidos ou aquecidos até altas temperaturas de forma a permitir deformação contínua. Os termoplásticos se tornam termofixos através de crosslinks.

Crosslinks: ligações químicas cruzadas entre cadeias de polímeros. Muitas cadeias podem se ligar uma nas outras formando uma rede de polímeros.

Grau de polimerização (DP): é o número de unidades monoméricas presentes na molécula do polímero. O grau de polimerização se dá por:

$$DP = MW_{pol}/MW_{mon} \quad (2.1)$$

Onde:

MW: peso molecular

2.3) Peso Molecular

Uma grande quantidade de monômeros vão se adicionando para formar uma cadeia de polímero durante a polimerização, resultando em cadeias de diferentes comprimentos. Portanto, uma distribuição de comprimentos de cadeias será obtida e uma distribuição de pesos moleculares também existirá, não sendo possível obter um valor único e definido para o peso molecular do polímero. O peso molecular do polímero deve ser calculado baseado numa média dos pesos moleculares da distribuição como mostra a figura 2.1:

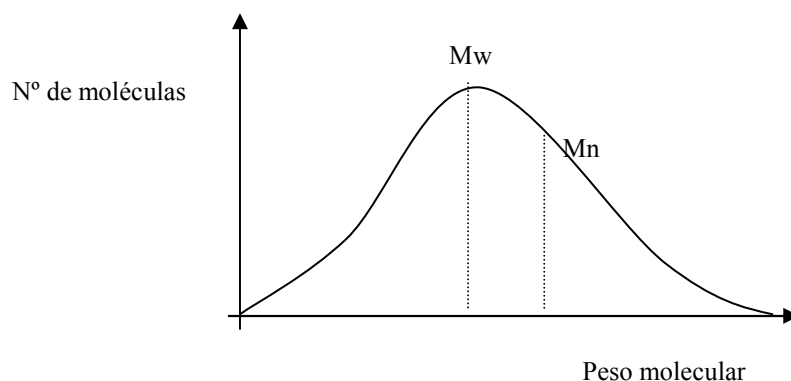


Figura 2.1: Distribuição de pesos moleculares e representação dos pesos moleculares médios.

As principais medidas do peso molecular médio do polímero são:

Peso Molecular Médio Numérico (Mn):

$$Mn = \frac{\text{peso total de polímero}}{\text{número total de moléculas de Polímero}} \quad (2.2)$$

Peso Molecular Médio Ponderal ou Médio Mássico (Mw):

$$Mw = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\text{Peso Total}} = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \sum w_i M_i \quad (2.3)$$

Onde:

c_i : peso total das moléculas de comprimento de cadeia i.

M_i : peso do polímero de comprimento de cadeia i.

w_i : fração mássica das moléculas de comprimento i.

Além dos pesos moleculares médios, a amplitude da distribuição de pesos moleculares pode ser caracterizada pela polidispersidade do polímero:

Polidispersidade ou Índice de polidispersidade (PDI):

$$PDI = \frac{Mw}{Mn} \quad (2.4)$$

As propriedades mecânicas e o comportamento do polímero são altamente dependentes do tamanho médio e da distribuição de comprimentos das cadeias. Embora a estrutura química do polímero seja igual, pesos moleculares diferentes podem mudar completamente as propriedades do polímero, e por isso, os polímeros são caracterizados principalmente por seu peso molecular. Tanto o peso molecular quanto a sua distribuição são determinados pelas condições operacionais da reação, isto é, diferentes condições operacionais produzirão polímeros com diferentes pesos moleculares médios.

Pela grande competitividade no mercado industrial, é bastante importante a habilidade de poder controlar o peso molecular do polímero durante sua produção e o entendimento de como o peso molecular influencia nas propriedades finais do polímero.

2.4) Aplicações

Os polímeros são usados para diversas aplicações. Alguns polímeros e suas aplicações são mostrados a seguir na tabela 2.1:

Tabela 2.1: Alguns polímeros e suas aplicações.

Polímeros	Aplicações
Poliétileno	Embalagens, filmes, utensílios e peças diversas
Poliestireno	Embalagens, utensílios domésticos, isolantes térmicos
Poliacetato de vinila	Revestimentos
Polimetilmetacrilato	Tintas, balcões, vitrais
PVC	Tubos e conexões
Teflon	Antiaderente
Poliacrilamida	Lentes de contato
Polipropileno	Embalagens, utensílios, peças diversas, tapetes

2.5) Classificação do polímero

Assim como o peso molecular médio, a estrutura molecular do polímero e sua conformação vão influenciar as propriedades dos polímeros. O polímero pode ser classificado quanto ao número de unidades estruturais presentes no polímero como homopolímero e copolímero e quanto a estrutura molecular do polímero, podendo ser: polímero linear, polímero ramificado e polímero em rede.

Polímeros lineares são aqueles que possuem monômeros ligados a somente dois outros monômeros. Poliestireno (PS) e polimetilmetacrilato (PMMA) são exemplos de polímeros lineares, pois estes contêm ramificações pequenas, que são parte da própria estrutura do monômero. Polímeros ramificados são aqueles que possuem monômeros que podem se ligar em mais de dois monômeros, ou seja, as unidades repetitivas não são unidas

num arranjo linear em função de que pelo menos um dos monômeros tem funcionalidade maior do que dois ou quando o processo de polimerização produz pontos ramificados no polímero. Poliacetato de vinila (PVA) e polietileno (PE) são exemplos de polímeros ramificados, em que as ramificações não são da estrutura do monômero. Polímeros em rede (*crosslinked*) são aqueles que possuem ramificações que se interconectam formando um polímero com peso molecular infinito. O polímero é considerado de peso molecular infinito quando o seu valor é maior que o valor máximo que os equipamentos de análise conseguem medir. Os polímeros em rede pode ser feitos por polímeros lineares ou ramificados interconectados e o processo usado para fazer isso é um processo chamado crosslink.

2.6) Mecanismo de reação da polimerização via radical livre

Este item 2.6 mostra o mecanismo de reação básico dos polímeros formados por poliadição iniciados pela ação de radicais livres.

Como no ciclo de vida dos seres vivos, os polímeros também nascem, crescem e morrem. Traduzindo para a linguagem usada em polimerização eles passam pelos estágios de iniciação, propagação e terminação.

Estas são as etapas básicas pelas quais os polímeros passam, entretanto, outras reações podem ocorrer entre os radicais livres e os outros elementos presentes no meio reacional (monômeros, solvente, agentes de transferência de cadeia, polímeros, impurezas).

2.6.1) Iniciação

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

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



Onde:

I : iniciador.

$R \bullet$: radical livre.

k_d : constante cinética da taxa de decomposição do iniciador.

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



Onde:

M : monômero.

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

O número de moléculas de polímero formado é proporcional à taxa de iniciação e quanto maior a taxa, mais moléculas serão formadas. Uma maior quantidade de radicais livres presentes no meio reacional significa uma maior taxa de polimerização, pois haverá um maior número de radicais consumindo monômero. Se existe uma grande quantidade de radicais competindo por monômero, então as moléculas de monômeros disponíveis serão divididas entre um maior número de radicais e conseqüentemente, o peso molecular do polímero será menor.

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

Os fatores que influenciam na taxa de iniciação são: tipo de iniciação (química,

térmica ou radiativa), concentração de iniciador ou intensidade de radiação e temperatura.

2.6.2) Propagação

Na etapa de propagação, os radicais reagem com as moléculas de monômero fazendo com que o comprimento da cadeia do radical livre aumente.

Os radicais contendo moléculas de monômeros em suas estruturas continuam a reagir com outras moléculas de monômeros, fazendo com que a cadeia de radical livre cresça. Esta é a etapa responsável pelo crescimento da cadeia polimérica.



Onde:

k_p : constante cinética de propagação.

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

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

A taxa de propagação, ou taxa de polimerização (R_p) será proporcional à taxa de consumo de monômero e proporcional à taxa de produção de polímero.

A reação de propagação consiste da reação de um monômero com um radical livre e, portanto, dependerá da concentração destes dois elementos no meio reacional.

$$R_p = +k_p [M] \cdot [R\bullet] \quad (2.8)$$

Onde:

R_p : taxa de polimerização.

$[M]$: concentração de monômero.

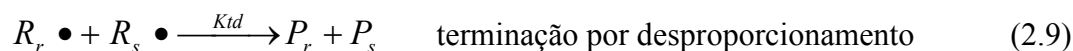
$[R\bullet]$: concentração de radicais livres.

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

2.6.3) Terminação

A forma mais simples de terminação nas reações de polimerização é a terminação bimolecular, onde dois radicais se encontram e reagem formando uma ou duas moléculas de polímero.

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



Onde:

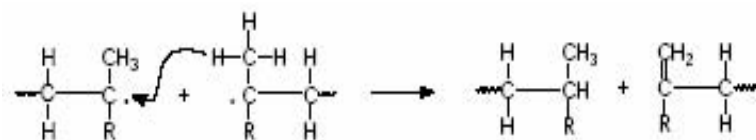
P_r : polímero com comprimento de cadeia = r.

P_s : polímero com comprimento de cadeia = s.

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

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

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



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

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (2.11)$$

Onde:

k_t : constante cinética de terminação global

k_{tc} : constante cinética de terminação por combinação

k_{td} : constante cinética de terminação por desproporcionamento

A constante de terminação é altamente dependente do tamanho da cadeia do radical. Conforme a conversão de monômero aumenta, maior será a quantidade de moléculas de polímero presente no meio reacional. Esta maior concentração de polímero na mistura diminui o espaço disponível para a movimentação dos radicais, dificultando o encontro de dois radicais para haver a terminação. Consequentemente, a taxa de terminação diminui em muitas ordens de grandeza (entre 10^5 e 10^8 vezes).

2.6.4) Transferência de cadeia para pequenas moléculas

Nestas reações de transferência de cadeia, o radical em crescimento reage com uma molécula pequena, que pode ser monômero, iniciador, inibidor, agente de transferência, solvente e impurezas. A transferência de cadeia ocorre quando o radical abstrai um hidrogênio instável de uma molécula pequena presente no meio reacional. Esta reação de transferência termina com o crescimento da cadeia e transfere o centro ativo (radical) para a molécula que teve seu hidrogênio abstraído. Este novo centro ativo pode se propagar formando uma nova molécula de polímero. As reações de transferência podem ser representadas como:



Onde:

S : molécula pequena.

K_{fx} : constante cinética de transferência de cadeia para S .

$K_{p''}$: constante cinética de reiniciação.

Estas reações não afetam a taxa de polimerização ou a taxa de consumo do monômero, se as reações forem quimicamente controladas, porém, se as reações forem controladas pela difusão, as reações de transferência de cadeia para pequenas moléculas reduzem o tamanho dos radicais poliméricos (diminui o peso molecular) e aumenta a taxa de terminação bimolecular.

2.7) Efeito difusional na polimerização via radical livre controlada

Na polimerização via radical livre controlada (LFRP), estas limitações difusionais ocorrem diferentemente das limitações difusionais num processo de polimerização via radical livre convencional (FRP).

Na polimerização via radical livre convencional, as cadeias poliméricas atingem tamanhos elevados logo no início da reação e o efeito gel então começa a ser considerado. Já na LFRP, as cadeias poliméricas são controladas e vão crescendo lentamente com o tempo, não chegando a tamanhos no qual ultrapassem o valor onde a difusão afeta a cinética do processo, consequentemente o efeito gel não é considerado na grande maioria dos trabalhos publicados em literatura.

Para a polimerização via radical livre controlada, poucos estudos foram feitos analisando o comportamento da polimerização levando em conta os efeitos difusionais, não permitindo conclusões concretas destes fenômenos na LFRP.

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

A polimerização via radical livre convencional consiste de quatro reações básicas: iniciação, propagação, terminação e de transferência de cadeia. A LFRP consiste basicamente de: iniciação, propagação, terminação, transferência de cadeia e reação de ativação-desativação (mantendo a cadeia polimérica dormente e ativa reversivelmente).

A FRP resulta em polímeros com as seguintes propriedades: pesos moleculares elevados logo no começo da reação de polimerização (peso molecular varia durante todo o período de reação), polímeros com polidispersidade maior ou igual a 1,5 e largas distribuição de peso molecular. A LFRP resulta em polímeros com as seguintes propriedades: pesos moleculares aumentando linearmente com o tempo praticamente em toda a faixa de conversão (polímeros são controlados durante toda a reação e como consequência vão crescendo lentamente), polímeros com polidispersidade baixa (próximo de 1,0) e distribuição de peso molecular estreita.

Na FRP, a cinética é controlada pelos efeitos difusionais, diferentemente do que ocorre na LFRP, onde a taxa da reação controla o processo. Na LFRP a participação das reações de terminação bimolecular é pequena, portanto, os efeitos difusionais são mínimos.

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

Mais detalhes sobre a LFRP serão vistos no capítulo 3.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica e conceitos sobre LFRP

Esta revisão bibliográfica cobre características fundamentais da polimerização via radical livre controlada (LFRP). Serão relatadas a polimerização via radical livre mediante nitróxido (NMRP), polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) e polimerização via transferência reversível por adição-fragmentação (RAFT). Estudos da taxa de polimerização (R_p), polidispersidade (PDI) e peso molecular no sistema LFRP serão sumarizadas, entretanto, uma ênfase maior será dada ao estudo experimental do processo NMRP, uma vez que este é o objetivo desta pesquisa.

Em 2004, Goto e Fukuda fizeram uma revisão geral da polimerização via radical livre controlada, fornecendo um auxílio fundamental para a compreensão dos processos LFRP.

3.1) Polimerização via radical livre controlada

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

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



Onde:

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

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

$X\bullet$: agentes capturantes.

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

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

A idéia principal é conseguir a reversão das cadeias capturadas para cadeias em crescimento a partir da adição de espécies capturantes e assim reduzir a concentração de radicais. A concentração de radicais é baixa (em torno de 1×10^{-8} - 1×10^{-11} mol/L) (Bonilla et al., 2002).

As cadeias experimentam ciclos frequentes de ativação–desativação propagando no primeiro caso, e tornando-se reversivelmente desativadas (dormentes) no segundo caso. Consequentemente, as cadeias são geradas durante um curto período inicial da reação, depois elas crescem homogeneamente ao longo da reação, obtendo assim MWD estreitos. A mesma aproximação pode ser aplicada para copolímeros em bloco, pela sequência característica na adição dos monômeros em FRP (Georges et al., 1993).

Na polimerização via radical livre convencional (FRP), o tempo de vida do radical polimérico ($R\bullet$) é da ordem de 1s durante a iniciação, propagação e terminação, produzindo cadeias mortas que vão se formando a cada instante e vão sendo acumuladas do começo ao fim da polimerização. Na LFRP, repetindo ciclos frequentes de ativação-desativação, todas as cadeias vivas crescem de maneira intermitente, ou seja, numa escala de tempo longa, crescendo lentamente. Portanto, o tempo de vida “transitório” do radical $R\bullet$, ou seja, o intervalo de tempo entre uma ativação e subsequente desativação na mesma cadeia, está entre 0,1-10ms.

Supondo que na polimerização convencional (FRP), o grau de polimerização médio (DPn) seja 10^4 , na polimerização controlada (LFRP) este valor de DPn tem que ser

menor, ou seja, sendo 10^3 na LFRP, pode-se dizer que 10% das cadeias estão mortas, sendo 10^2 pode-se dizer que 1% das cadeias estão mortas, e assim por diante. Uma fração alta de cadeias vivas é um requisito bastante importante para preparar polímeros com estruturas controladas, portanto, na LFRP os polímeros deverão ter um valor de DPn relativamente baixo, e isto dependerá bastante dos monômeros e das condições experimentais.

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

A equação 3.1 é uma reação de equilíbrio entre as cadeias dormentes e as cadeias ativas. Enquanto a cadeia está ativa, há incorporação de monômeros na cadeia até voltar ao estágio dormente.

Na equação 3.1, as constantes da taxa de ativação (ka) e desativação (kda) são definidas como constantes de pseudo primeira ordem, de unidade s^{-1} . Cada cadeia dormente é ativada em $ka^{-1}s$ e desativada (voltando para o estágio dormente) em $kda^{-1}s$. Nas LFRPs bem sucedidas, $ka^{-1}=10\text{-}10^3s$ e $kda^{-1}=0,1\text{-}1ms$. A estabilidade da polimerização requer o seguinte equilíbrio:

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

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

As reações de ativação reversível (ativação-desativação) na polimerização via radical livre controlada são classificadas em: a) combinação-dissociação (polimerização radical mediante nitróxido), b) transferência de átomo (polimerização via radical por

transferência de átomo) e c) transferência de cadeia degenerativa (polimerização via transferência reversível por adição-fragmentação).

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

3.1.1) Polimerização Radical mediante Nitróxido (NMRP)

A polimerização radical mediante nitróxido é um mecanismo de combinação-dissociação, no qual $R-X$ é dissociado termicamente ou fotoquimicamente em $R\bullet$ e $X\bullet$, onde o radical estável $X\bullet$ é supostamente bastante estável para não se submeter a outra reação, a não ser a reação de combinação com o radical $R\bullet$ (equação 3.1). Os exemplos mais conhecidos de radical livre estável são os nitróxidos.

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

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

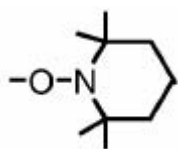


Figura 3.1: TEMPO

O primeiro uso de radicais nitróxidos na polimerização via radical livre foi reportado por Solomon e Rizzardo (1986) para uma variedade de monômeros vinils, mas foi limitado aos polímeros e aos oligômeros de baixo peso molecular. Estudos extensivos

subsequentes por Georges et al. (1993) na polimerização via radical livre controlada de estireno na presença de TEMPO, demonstraram que polímeros bem definidos com polidispersidade (PDI) baixa podem ser preparados por este sistema de polimerização.

O TEMPO é o radical nitróxido mais usado no processo NMRP por ter estabilidade, baixo custo e por ser disponível em quantidades comerciais.

Um sistema mediado por TEMPO é eficiente somente para polimerizações e copolimerizações de estireno e não pode ser usado com sucesso nas polimerizações de metacrilatos e outros monômeros polares (Fukuda et al., 1996c e Hawker et al., 1996).

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

A reação de captura das cadeias em crescimento pelo radical nitróxido TEMPO produz um equilíbrio deslocado para a direita (*kda* maior do que *ka*) entre os radicais em crescimento e as cadeias dormentes, de acordo com a equação 3.3.



onde:

$[R\bullet]$: concentração de radicais poliméricos em crescimento.

$[T\bullet]$: concentração de radicais nitróxidos (TEMPO).

$[R - T]$: concentração de radicais capturados pelo radical TEMPO (espécies poliméricas dormentes).

Como o equilíbrio químico da reação de ativação-desativação (Equação 3.3) é deslocado para o sentido das cadeias dormentes, a cadeia polimérica crescente se encontra por um longo período de tempo como cadeia dormente (“proibida” de propagar), o que resulta em baixas taxas de reações desses sistemas de polimerização. Portanto, o processo de polimerização controlada tem como desvantagem a lenta velocidade de reação.

A reação de ativação-desativação (equação 3.3) é responsável por dois efeitos principais. Primeiramente, reduz a concentração de radicais em crescimento, fazendo as terminações bimoleculares quase que insignificantes. A terminação bimolecular é mínima, mas não é eliminada (como um sistema “vivo” requereria). O segundo efeito é que cada cadeia em crescimento é mantida regularmente em períodos alternados, estando ativa ou dormente. Durante o período em que a cadeia está ativa, ela tem a possibilidade de adicionar um número limitado de unidades de monômeros, antes de começar a capturação dessas cadeias novamente, tornando-as dormentes. Como resultado, todas as cadeias crescem numa taxa média durante todo o processo de polimerização, assim, conduzindo a uma uniformidade notável no comprimento da cadeia.

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

Pelo processo monomolecular, a iniciação é obtida pela ruptura homolítica do iniciador, que se decompõe em radicais nitróxidos e em centros radicais iniciais. O iniciador ou agente iniciador-controlador, chamado por alguns autores como alquociamina (Zhang e Ray, 2002), PS-TEMPO (Fukuda et al., 1996a,b,c), S-TEMPO e BS-TEMPO, funcionam como espécies dormentes iniciantes no processo NMRP. A Figura 3.2 mostra os tipos de iniciadores-controladores citados acima. Os iniciadores-controladores são sintetizados e purificados independentemente do funcionamento do processo NMRP ou são preparados durante a corrida NMRP. Neste último, por exemplo, uma mistura de peróxido de benzoila (BPO) como iniciador convencional, o monômero e o TEMPO, numa relação

apropriada são aquecidos numa temperatura adequada para gerar BS-TEMPO e seus análogos, com duas ou mais unidades de monômeros, que funcionarão como iniciadores-controladores (Georges et al., 1993).



Figura 3.2: Tipos de iniciadores-controladores.

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

Estudos experimentais para o processo NMRP através do processo bimolecular têm sido reportado por alguns grupos. Alguns estudos feitos serão sumarizados a seguir.

Georges et al. (1993) relataram que resinas com polidispersidades e pesos moleculares estreitos, em princípio, podem ser obtidas por um processo de polimerização via radical livre que tenha mecanismos “vivos”, onde a terminação seja mínima e todas as cadeias sejam iniciadas ao mesmo tempo, similarmente ao que ocorre no processo de polimerização aniônica. Realizaram o primeiro estudo experimental do processo NMRP e obtiveram sucesso. O processo compreende um aquecimento da mistura do monômero (no caso, estireno) junto com iniciador convencional (BPO) e o radical nitróxido 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO) como controlador. A mistura foi aquecida, sob argônio, a 95°C por 3,5 horas, seguido de um aquecimento a 123°C por 69 horas, rendendo um poliestireno com polidispersidade $\text{PDI} = 1,26$. Foi feita uma análise via GPC (Cromatografia de Permeação em Gel), na qual observaram que uma polidispersidade estreita foi obtida logo no início da reação. A polidispersidade permaneceu constante durante todo o tempo de reação, o que significa que a reação está ocorrendo por um tipo de polimerização via radical livre controlada (viva). Resultados similares são obtidos, se ao

invés de fazer um aquecimento inicial à 95°C por 3,5 horas como descrito acima (monomolecular), os reagentes forem aquecidos todos juntos à temperatura entre 125 e 150°C (bimolecular). Pesos moleculares altos como 150.000 são conseguidos enquanto mantém-se a polidispersidade em 1,3 ou até menos. Obtiveram também resultados satisfatórios para copolimerização de estireno com BPO e TEMPO. Observaram que a relação TEMPO/BPO afeta a taxa de reação e a polidispersidade pode ser afetada pela eficiência de decomposição do iniciador.

Georges e seus colaboradores (Veregin et al., 1993) usaram a técnica ESR (do inglês, *Electron Spin Resonance*) para estudar a cinética e o mecanismo da primeira etapa da polimerização viva descrita acima: aquecimento a 95°C. Através do ESR acompanharam a concentração de TEMPO ao longo da reação para entenderem a obtenção de polímeros com PDI baixas e altos pesos moleculares. Observaram através do GPC, que a 95°C, há apenas formação de pequenas cadeias poliméricas (oligômeros), concluindo que todas as cadeias estão capturadas pelo TEMPO, ou seja, estão dormentes, com tamanhos de cadeias da ordem de 1 a 4 unidades repetitivas (formação do iniciador-controlador PS-TEMPO). Na reação de ativação, k_a é a taxa de quebra da ligação NO-C (polímero/nitróxido), dando radicais em crescimento e radicais nitróxidos. A 95°C esta constante da taxa é muito pequena. Inicialmente foi assumido que as duas etapas (aquecimento a 95°C, seguido de um aquecimento a 123°C, processo monomolecular) foram necessárias para produção de polímeros com PDIs estreitas, entretanto, aquecer a mistura reacional diretamente (processo bimolecular) a uma temperatura alta (no caso 120°) também dá ao polímero PDI estreita.

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

o equilíbrio, consequentemente a taxa de reação e PDI, são controlados pela quebra da ligação polímero-nitróxido.

Veregin et al. (1996a) também estudaram o processo NMRP usando TEMPO como radical nitróxido e BPO como iniciador. Os dados foram obtidos em três diferentes temperaturas (115, 125 e 135°C) e duas diferentes razões molares TEMPO/BPO a 125°C (1,1 e 1,3). Foi analisado o comportamento da polidispersidade com a conversão e os pesos moleculares numéricos (M_n) e mássicos (M_w) nessas condições descritas acima. Os dados mostraram que os pesos moleculares (M_n e M_w) são lineares com a conversão, como esperado. E a polidispersidade foi inicialmente alta a conversões baixas e decaiu rapidamente com o aumento da conversão.

Veregin et al. (1996a) verificou o efeito do excesso de radical nitróxido (TEMPO) na cinética de polimerização do processo NMRP. Usaram ESR para acompanhar a concentração de TEMPO livre durante a polimerização, usando análise termogravimétrica para acompanhar a conversão e GPC para obter a distribuição do peso molecular. As polimerizações mostraram um aumento linear do peso molecular com a conversão e polidispersidade estreita (menor que 1,4) para as duas razões molares estudadas a 125°C. Um aumento inicial da concentração de TEMPO reduz a taxa de polimerização de acordo com o mecanismo cinético e reduz a polidispersidade numa conversão equivalente. Numa conversão de 40%, a PDI para a razão molar TEMPO/BPO de 1,1 (concentração inicial de TEMPO menor) é de 1,35 e para a razão molar de 1,3 (concentração inicial de TEMPO maior) é de 1,25. Isto ocorre devido à taxa de troca entre as cadeias ativas e dormentes ser mais rápida para uma razão molar maior. O modelo cinético prediz que a taxa de polimerização é inversamente proporcional ao excesso de TEMPO, portanto um aumento na concentração inicial de TEMPO provoca um decaimento na taxa de polimerização dramaticamente.

Veregin et al. (1996b) derivaram uma solução geral para as distribuições dos pesos moleculares em função da conversão e foi possível calcular o efeito da taxa de troca entre as espécies ativas e dormentes na polimerização radicalar mediada por nitróxido (NMRP). A solução depende das constantes da taxa de propagação (k_p), de capturação das cadeias em crescimento pelo radical nitróxido (k_{da}) e liberação do radical nitróxido (k_a). Um bom ajuste experimental para a polidispersidade foi obtido. Aumentando a taxa de troca entre as cadeias, as cadeias vivas experimentam condições ainda mais similares ao longo da reação,

causando um estreitamento da PDI. Pode-se dizer que a PDI é controlada pela taxa de troca entre as cadeias em crescimento e as dormentes. Nas conversões elevadas, onde a taxa de polimerização é alta, há também uma pequena quantidade de cadeias terminadas irreversivelmente e de alguma autopolimerização.

Bonila et al. (2002) desenvolveram um modelo cinético para a polimerização radicalar mediada por nitróxido através do processo monomolecular e do processo bimolecular. O radical nitróxido utilizado para o processo bimolecular foi um radical diferente do TEMPO, tal como AT-298 (que contém um grupo $NO\bullet$ que atua como radical capturante ou controlador), cujo comportamento é similar ao TEMPO. A polimerização de estireno com BPO como iniciador convencional e AT-298 como controlador foi estudada numa temperatura de 130°C com $[AT-298] = 1 \text{ mol } \%$ e uma razão molar AT-298/BPO de 1,3:1. Bonila et al. fizeram uma comparação entre a predição do modelo e dados experimentais de conversão, peso molecular médio, índice de polidispersidade e logaritmo da conversão (a fim de mostrar um crescimento linear) em função do tempo. Observaram um comportamento similar para a conversão e para o peso molecular em função do tempo e que houve um pequeno período de indução no início da reação. Esse período de indução está relacionado com o tempo necessário para alcançar o equilíbrio entre as espécies ativas e dormentes, embora este não tenha sido evidente para os dados experimentais. Analisaram também a variação da concentração do radical nitróxido e as diferentes espécies geradas na polimerização (espécies dormentes, vivas e terminadas ou morta) em função da conversão e observaram uma quantidade significativa de radicais nitróxidos no começo da reação (durante o tempo de indução) e que esses são consumidos imediatamente pelos radicais livres (liberados pelo iniciador) para gerar as espécies dormentes. No começo da polimerização, a concentração de espécies vivas aumenta numa taxa proporcional ao consumo de radicais nitróxidos. Uma vez que o equilíbrio é alcançado, a concentração de radicais nitróxidos é estabilizada, e depois de um tempo aumenta novamente devido ao efeito da reação de terminação bimolecular (que é minimizada, mas não eliminada). A concentração de polímero morto cresce muito rapidamente durante o período de indução, devido ao rápido aumento de radicais vivos. O rápido crescimento de polímero vivo e morto pára somente no fim do período de indução. A concordância entre a predição do modelo e os dados experimentais foi razoavelmente boa.

3.1.1.1) Estudos da taxa de polimerização do processo NMRP

Neste item será feita uma revisão bibliográfica relatando alguns estudos feitos visando melhorar a taxa de reação do processo NMRP através dos processos mono e bimolecular.

Pelo fato do equilíbrio químico da reação de ativação-desativação ser deslocado para o sentido das cadeias dormentes, a concentração de espécies ativas é menor na polimerização controlada quando comparada à convencional, sendo assim, a terminação bimolecular é baixa e não conduz a uma larga distribuição do peso molecular. Entretanto, em função da reação de ativação-desativação, a cadeia não cresce nos períodos em que se encontra dormente, fazendo com que o tempo de polimerização seja maior que o tempo de uma polimerização via radical livre convencional, o que é uma desvantagem do processo. A redução do tempo de polimerização é o maior desafio a ser vencido nas polimerizações controladas.

A taxa de reação da polimerização via radical livre do estireno controlada pelo TEMPO é governada pela iniciação térmica do estireno (que ocorre em temperaturas acima de 100°C), ou seja, a iniciação térmica do estireno fornece uma concentração de radicais em propagação suficientes para obter uma taxa de polimerização controlada razoável (Greszta e Matyjaszewski, 1996a e b; Fukuda e Terauchi, 1996 a e b), porém, ainda são taxas baixas se comparadas à polimerização convencional. A iniciação térmica produz radicais ao longo da reação que compensam a perda de radicais devido à terminação bimolecular e previne o acúmulo excessivo de radicais TEMPO, fazendo com que a taxa de reação não seja extremamente baixa. Se a iniciação térmica for ausente, a polimerização será ainda mais lenta.

Fukuda et al., 1996a através do processo monomolecular, estudaram o efeito da concentração de radicais TEMPO na taxa de polimerização de estireno na presença de PS-TEMPO como iniciador-controlador, onde PS é o poliestireno e TEMPO é 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil. Fukuda et al. concluíram que a taxa de polimerização para um processo NMRP é independente da concentração de PS-TEMPO. Mostraram que para o sucesso de uma polimerização via radical livre controlada mediada por radicais nítróxidos, uma quantidade constante de radicais iniciantes deve ser fornecida (por exemplo, por iniciação térmica), para assim compensar a perda de radicais poliméricos devido à

terminação irreversível e a combinação frequente reversível de radicais poliméricos e radicais nitróxidos. E que para iniciadores derivados de TEMPO (tal como, PS-TEMPO) ou iniciadores-controladores, a conversão para o processo NMRP foi similar à conversão obtida pela autopolimerização de estireno. O número total de radicais iniciantes a ser fornecido pode ser pequeno comparado ao número de PS-TEMPO, de modo que não tenham nenhuma influência importante no peso molecular do polímero e em sua distribuição. Há sistemas em que a dissociação do polímero adulto PS-TEMPO ocorre para formar radicais iniciais e a polimerização térmica não ocorre, como num sistema simulado por Johnson et al. (1990). Nesse sistema de Johnson et al. não há um estado estacionário entre as espécies em crescimento e os radicais estáveis (radicais nitróxido), e há um rápido aumento de TEMPO e uma diminuição de radicais em crescimento e consequentemente uma queda na taxa de reação. Assim, fica difícil obter uma conversão elevada, a menos que a taxa de propagação seja alta. Entretanto, uma taxa muito alta de propagação com uma frequência insuficiente da dissociação do PS-TEMPO não garantiria uma polidispersidade baixa. E de fato, na simulação de Johnson et al. (1990) não há produção de polímeros com polidispersidades muito baixas dentro do tempo simulado. Neste trabalho de Fukuda et al. (1996a) mostram um controle bem sucedido, fornecendo um número apropriado de radicais formados pela iniciação térmica do estireno e pela dissociação do PS-TEMPO.

Greszta e Matjaszewsky (1996a), através do processo monomolecular, simularam um mecanismo cinético para o processo NMRP, usando PS-TEMPO como iniciador-controlador a 120°C. Concluíram, que através da ruptura homolítica reversível do PS-TEMPO e da iniciação térmica, são obtidos os radicais que iniciarão o processo NMRP. A quebra reversível das alquociaminas (PS-TEMPO) é bastante importante, pois fornece uma redução da polidispersidade e sintetiza polímeros com estrutura bem definida. A iniciação térmica é responsável por manter uma taxa de polimerização razoável. A ausência da iniciação térmica levaria a uma polimerização mais lenta. Evidenciaram também que existe terminação como ocorre em todos os sistemas de radical livre, mas a contribuição da terminação no processo NMRP é muito baixa, principalmente porque a concentração de radicais também é baixa. A proporção de cadeias terminadas é insignificativa quando comparada ao número total de cadeias no sistema. A decomposição das alquociaminas afeta fortemente a polidispersidade e a cinética em conversões elevadas. Numa conversão de

60%, 20% das alquociminas estão decompostas e numa conversão de 80%, 50% das alquociaminas estão decompostas.

Uma alternativa para o aumento da taxa das polimerizações controladas é o uso de iniciadores com constante de decomposição (k_d) baixa, que se decompõem lentamente ao longo da reação juntamente com os radicais formados pela iniciação térmica do estireno (Greszta e Matyjaszewski, 1997; Goto e Fukuda, 1997; Goto e Fukuda, 1999; Baethge et al., 1999; He et al., 2000; Souaille e Fischer, 2002), sendo assim, haverá uma maior concentração de radicais se decompondo lentamente durante toda a reação, aumentando a taxa de polimerização.

Greszta e Matyjaszewsk (1997) usaram um mecanismo alternativo para o aumento da taxa de reação da polimerização controlada na presença de TEMPO. O aumento na taxa foi conseguido pela adição de um iniciador com um tempo de meia vida longo na temperatura de reação. Submeteram um experimento similarmente sugerido por Fukuda et al., 1996 (BHP), usando o iniciador dicumil peróxido DCP, o qual nas concentrações empregadas, decompõe-se com uma taxa comparável à taxa de iniciação térmica do estireno sob as mesmas condições de polimerização. Para a realização dos experimentos, usaram o processo monomolecular para obter o iniciador-controlador 1-fenil etil-TEMPO. A adição do DCP aumenta a taxa de reação, entretanto, um longo período de indução no início da reação foi observado. Observaram que os pesos moleculares estão lineares com a conversão, entretanto, a adição do DCP causou um aumento na polidispersidade, sendo significativo para concentrações altas de DCP (com 40% molar de DCP a PDI variou num intervalo de 1,4-1,55), ainda assim está abaixo do limite para polimerização convencional (acima de 1,5). Um outro mecanismo para aumentar a taxa de reação pela adição de DCP, foi testado para a polimerização do estireno na presença de TEMPO iniciada pelo iniciador AIBN (processo bimolecular). A adição de DCP no mecanismo iniciado pelo AIBN, provocou um aumento na taxa de reação da mesma forma do mecanismo iniciado pelo 1-fenil etil-TEMPO (iniciador-controlador), resultando em polidispersidades maiores. Esse aumento na PDI pode ser explicado pelo fato de que inicialmente o AIBN estava fornecendo radicais para propagar e serem capturados pelo TEMPO e após adicionar o DCP, que é uma outra fonte adicional de radicais, a taxa de propagação dos radicais foi maior do que a taxa de propagação desses radicais. E por fim, o DCP foi adicionado para modificar o procedimento inventado por Georges et. al. (1993), no qual a mistura (estireno,

TEMPO e BPO) foi aquecida a 90°C por 3,5 horas para fornecer as alquociaminas correspondentes (PS-TEMPO) e subsequentemente aquecida a 120°C, na qual a polimerização começa. No procedimento modificado, o aumento da taxa foi conseguido usando uma mistura dos iniciadores DCP e BPO (BPO + 20-30%mol de DCP).

Goto e Fukuda (1997) estudaram o efeito de um radical iniciador, BHP (tert-butil hidroperóxido) à 114°C, na taxa de polimerização e no peso molecular da polimerização via radical livre do estireno iniciada pelo PS-TEMPO (processo monomolecular). O iniciador BHP foi escolhido por causa de sua taxa desejável de decomposição na temperatura usada nos experimentos. Demonstraram que pela adição do BHP a taxa de reação foi aumentada sem causar nenhum aumento apreciável no número de cadeias e na polidispersidade. Estes resultados são consistentes com os esquemas cinéticos propostos previamente por Fukuda et al. (1996a) e sugerem um método geral para manipular a taxa de polimerização de tais sistemas. Os autores concluíram que o BHP tem um efeito de abaixar a concentração de equilíbrio do radical nitróxido, aumentando o número de unidades de monômero a ser adicionados por ciclo de ativação-desativação, aumentando a taxa de reação. Concluíram também que a polidispersidade é determinada essencialmente pelo número de ciclos de ativação-desativação e que a taxa de propagação (R_p) não tem efeito ou o efeito é pequeno na polidispersidade. Uma equação analítica simples foi apresentada, mostrando como a polidispersidade é “estreitada” pelo processo reversível de ativação-desativação, e permitiu a avaliação da frequência de ativação independentemente de outras reações. Esta equação interpretou coerentemente os resultados experimentais.

Os mecanismos para aumentar a taxa de polimerização controlada usando um iniciador com constante de decomposição baixa, reportados por Greszta e Matyjaszewski (1997); Goto e Fukuda (1997), são procedimentos realizados através do processo monomolecular, o que diferencia deste trabalho, que também retrata o aumento da taxa do processo NMRP usando o TBEC (iniciador com k_d baixo), mas através do processo bimolecular. Greszta e Matyjaszewski (1997) também realizaram experimentos pelo processo bimolecular, entretanto, a polimerização é iniciada por dois iniciadores (AIBN e DCP), deixando o processo mais custoso, o que não ocorre nas polimerizações feitas neste trabalho usando o TBEC como iniciador.

He et al. (2000) estudaram uma nova técnica experimental que também foi desenvolvida com o auxílio de uma simulação computacional, envolvendo a adição

continua de uma pequena quantidade do iniciador AIBN para aumentar a taxa de reação da polimerização via radical livre controlada mediante radicais nitróxido. Usando este método de adição do AIBN continuamente ao longo da reação, a taxa de polimerização do estireno na presença do 4-hidroxi TEMPO foi aumentada três vezes mais comparada à taxa com adição do AIBN em batelada. O peso molecular do polímero e sua distribuição permaneceram os mesmos entre os dois tipos de adição do iniciador, até mesmo em altas conversões do monômero.

Souaille e Fischer (2002) estudaram teoricamente três estratégias para melhorar o desempenho da polimerização controlada mediada por radicais nitróxido e verificaram cineticamente as vantagens e os limites do processo. Primeiramente, o aumento da taxa foi conseguido pela adição de um iniciador convencional e pela auto-iniciação do monômero. Se a taxa de iniciação for menor do que a taxa de ativação dos polímeros dormentes, um alto grau de polímeros “livingness” e um melhor controle do processo são verificados. Em segundo, o aumento da taxa foi conseguido pela redução na concentração do radical persistente (nitróxido) pelas reações deste com aditivos ou por um decaimento natural dessas espécies. Em terceiro, o aumento da taxa foi conseguido por um retardamento do excesso inicial das espécies persistentes. Os limites destes três procedimentos foram especificados. Equações analíticas facilitaram a extração de dados cinéticos das conversões, grau de polimerização e de polidispersidade. Esses dados concordaram com os dados experimentais.

Torkelson et al. (2003) e Broadbelt et al. (2003) mostraram que a iniciação térmica na polimerização radicalar mediada por nitróxido não pode ser desprezada. Em concentrações baixas de alquociaminas e em conversões elevadas, as polimerizações são dominadas pela autopolimerização térmica. A iniciação térmica ajusta limitações na síntese de polímeros uniformes com alto peso molecular nas temperaturas baixas ($< 90^{\circ}\text{C}$). Não conseguiram sintetizar poliestireno com alto peso molecular e polidispersidade baixa através da redução da concentração de iniciador.

Schulte et al. (2004) estudaram o efeito da variação da concentração de alquociamina na conversão e na polidispersidade da polimerização via radical livre controlada de estireno mediada por nitróxido. Quatro diferentes tipos de alquociaminas foram usadas para este estudo. Concluíram que para uma alquociamina com uma constante da taxa de equilíbrio baixa, como styryl-TEMPO, a conversão é controlada somente pela

autopolimerização de estireno, sendo assim, taxas mais baixas foram obtidas. As outras três alquociminas foram mais eficientes, obtiveram conversões mais altas com o aumento da concentração de alquociaminas (conversões mais significativas) do que a conversão obtida pela autopolimerização (alquocimina com uma constante da taxa de equilíbrio baixa). Concluíram também que em concentrações altas de alquociaminas, as conversões variaram numa faixa pequena, para todas as alquociminas estudadas. Conseguiram sintetizar polímeros com conversões elevadas e polidispersidades baixas.

Em 2004, Díaz-Camacho et al. estudaram o efeito do regime de adição do iniciador (iniciador convencional - AIBN) na polimerização de estireno mediante nitróxido. Demonstraram que a taxa de polimerização para NMRP pode ser modificada através de regimes discretos de adição do iniciador AIBN em tempos diferentes da reação. Uma taxa significativa de polimerização foi alcançada em vários regimes específicos, enquanto as características principais de um sistema controlado ou "vivo" foram preservadas. Os pesos moleculares obtidos foram mais baixos que o esperado e foram aumentando linearmente com a conversão. As polidispersidades continuaram estreitas, similares às polidispersidades obtidas nos sistemas clássicos de polimerização de estireno mediada por TEMPO (sem regime de adição do iniciador).

Cheng et al. (2005) estudaram um processo semi-batelada usando a polimerização radicalar mediante nitróxido para desenvolver revestimentos com baixo peso molecular, típicos daqueles usados nas indústrias automobilísticas. Enquanto a polimerização controlada oferece muitas vantagens no controle da microestrutura das cadeias poliméricas que podem conferir importantes propriedades físicas e químicas beneficiando o revestimento, o processo semi-batelada apresenta desafios significativos na estrutura e no processo de operação. Foi feito um estudo para entender o efeito de diferentes iniciadores no curso da polimerização, usando o estireno e vários sistemas de iniciação com dois componentes (iniciador convencional e o 4-hidróxi TEMPO/processo bimolecular). Além disso, foi feito um outro experimento usando uma alquocimina que foi sintetizada e usada como fonte de radicais iniciais (processo monomolecular). Com os iniciadores Luperox 7M75 e Luperox 231 as taxas de polimerização foram mais altas e o controle da polimerização foi razoável, enquanto que o BPO, o Vazo 67 (azonitrila) e a alquocimina foram menos eficazes. Concluíram que o número de cadeias poliméricas produzidas no final da reação foi sempre menor do que o valor teórico, refletindo numa eficiência pior da

iniciação, provavelmente resultado de reações de terminação indesejáveis que vem ser importante devido à natureza dos processos semi-batelada. Para provocar um aumento na taxa de reação usaram o ácido canforsulfônico (CSA) ou carregaram o reator com iniciador simultaneamente com monômero durante o estágio de alimentação semi-batelada. Foi também demonstrada a copolimerização do estireno e butil acrilato (50/50), rendendo polímeros controlados com pesos moleculares que aumentaram linearmente com a conversão.

Vários grupos estudaram o processo NMRP visando aumentar a taxa de reação, porém, a maioria dos estudos usou o processo monomolecular. Nesta pesquisa, estamos usando um processo bimolecular. Autores como Diaz-Camacho et al. (2004); He et al. (2000) e Cheng et al. (2005) utilizaram também o processo bimolecular, entretanto, nesses estudos diferentes mecanismos foram usados na tentativa de aumentar a taxa de reação, como: o uso de diferentes regimes de adição (semi-batelada) do iniciador e o uso de outro tipo de controlador (He et al., 2000 e Cheng et al., 2005). O uso do iniciador TBEC no processo NMRP aponta para uma forma mais eficiente de operação, pois não são necessários regimes específicos de adição do iniciador para aumentar a taxa de reação. Além disso, até o momento não foi encontrado em literatura aberta, estudos do processo NMRP usando o TBEC como iniciador para aumentar a velocidade de reação.

Uma outra técnica bastante empregada para conseguir o aumento da taxa das polymerizações controladas e consequentemente uma redução no tempo de reação é a adição de aditivos como, ácido canforsulfônico (CSA) (Georges et al., 1994; Veregin et al., 1996c; Baldovi et al., 1996; Cunningham et al., 2002), 2-fluor-1-metilpiridina p-toluenosulfonato (Odell et al., 1995), anidrido acético (Malmstrom et al., 1997; Baumann et al., 2001; Goto et al., 2000; Schmidt-Naake e Bothe, 2004), ácido ascórbico (Georges et al., 2004; Lin et al., 2004; Cunningham et al., 2006) e ácido dodecilbenzenosulfônico (Cheng et al., 2005).

Georges et al. (1994) reportaram que a adição de uma pequena quantidade de CSA na polimerização controlada em presença de TEMPO, aumenta a taxa de reação significativamente, mas a adição do ácido pode causar polidispersidades altas, principalmente no começo da polimerização. No caso do CSA como aditivo, Veregin et al. (1996c), mostraram que a concentração de TEMPO decai na presença do ácido, provavelmente por uma reação rápida e direta do TEMPO com o ácido. Esta reação

irreversível elimina alguns radicais TEMPO logo no começo da polimerização, reduzindo assim o tempo de indução e aumentando a taxa de reação.

Hawker et al. (1997) demonstraram que a adição do anidrido acético foi usado para diminuir o tempo da polimerização via radical livre controlada mediada por radicais nítróxido e propuseram mecanismos que explicam a aceleração da taxa de polimerização. Baldovi et al. (1996) e Marque et al. (2001) reportaram que a adição do CSA na polimerização controlada mediada por radicais nítróxidos, diminui a taxa de captura das cadeias em crescimento pelo TEMPO e não tem um efeito significativo na taxa homolítica das alquociaminas.

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

Cunningham et al. (2006) estudaram a polimerização via radical livre do estireno em miniemulsão mediada pelo radical nítróxido estável TEMPO a 100°C. Embora esta temperatura seja de 20-35°C mais baixa do que as temperaturas típicas normalmente usadas nas polimerizações mediada por TEMPO (120-135°C), foram conseguidas taxas razoáveis de reação. Usaram dois mecanismos para o aumento da taxa de polimerização a 100°C, no qual um é a adição do ácido ascórbico e o outro é a adição de um iniciador que fornece

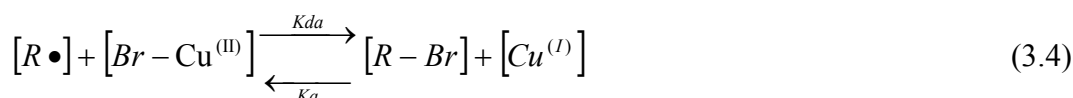
radical ao meio reacional. Os principais desafios que encontraram ao operar numa temperatura mais baixa foram: (1) constante de equilíbrio desfavorável para ativação-desativação e (2) ausência da iniciação térmica, que é importante para o sucesso da polimerização do estireno mediada por TEMPO, já que determina na maior parte da reação, a taxa de polimerização do sistema (Fukuda et al., 1996a; Greszta e Matyjaszewski, 1997). O caráter “living” das cadeias foi preservado e o grau de polímeros “livingness” foi comparável às polimerizações conduzidas à 135°C. Usando o ácido ascórbico, as polidispersidades foram mais largas quando comparadas àquelas observadas em polimerizações mediadas por TEMPO bem controladas, variando de 1,4-1,6. Esses valores de polidispersidades (1,4-1,6) foram os mais baixos, já que obtiveram valores bastante altos (1,8) em algumas condições operacionais usadas quando se trata de polimerização via radical livre controlada. Fizeram uma comparação entre o uso do ácido ascórbico e o uso do iniciador a 100°C, e observaram que para a condição na qual a concentração de iniciador foi muito alta, o grau de cadeias “livingness” foi baixo, por causa da taxa alta de geração de radicais durante a reação, que resulta num consumo excessivo de TEMPO. Nas outras condições o caráter “living” foi mais preservado, embora sempre mais baixo do que quando o ácido ascórbico foi adicionado. As polidispersidades obtidas com o uso do iniciador foram maiores ainda quando comparadas às PDI's obtidas pelo uso do ácido. Chegaram a obter polidispersidades maiores que 3,0. Os resultados foram significativos por dois motivos. Facilitaram as polimerizações em miniemulsão mediada por TEMPO nos reatores não-pressurizados (ou minimamente pressurizados) e revelaram um potencial para expandir a escala de temperatura tradicional do TEMPO e possivelmente outros nitroxídeos nas polimerizações em massa, solução e miniemulsão.

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

3.1.2) Polimerização radical por transferência de átomo (ATRP)

A polimerização radicalar por transferência de átomo é um mecanismo de transferência de átomo, no qual $R-X$ (cadeia dormente) é ativado por um catalisador de ativação.

Na ATRP, o equilíbrio entre as cadeias ativas e as cadeias dormentes é regulado pela reação redóx que envolve íons metálicos $\text{Cu}^{(I)}$, $\text{Ru}^{(II)}$, $\text{Mo}^{(0)}$ e $\text{Fe}^{(II)}$ como ativadores e um átomo de halogênio (geralmente Cl e Br) que tenha a mesma função do TEMPO em NMRP. No caso particular, onde $\text{Cu}^{(I)}$ e Br são as espécies envolvidas, a reação de troca entre as cadeias ativas e as cadeias dormentes, ou seja, a reação de ativação-desativação assume a seguinte forma:



Onde:

$[R - Br]$: concentração de cadeias dormentes

$[R \bullet]$: concentração de radicais poliméricos em crescimento.

$[\text{Cu}^{(I)}]$: concentração de íons metálicos (metal de transição Cu).

$[Br - \text{Cu}^{(II)}]$: concentração do complexo metálico formado (Cu é reduzido de $\text{Cu}^{(II)}$ para $\text{Cu}^{(I)}$).

k_a : constante de ativação da reação de ativação-desativação

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

A principal vantagem do processo ATRP é que com uma escolha apropriada do composto metálico é possível operar com um spectrum largo de monômeros, o que não acontece no processo NMRP, que obtém sucesso somente com monômeros estirênicos. A terminação bimolecular neste processo também é mínima, mas não eliminada. Uma desvantagem desta técnica é a necessidade de um ligante para solubilizar o complexo metálico na fase orgânica. Além disso, esses compostos dão à mistura reacional uma cor profunda, sendo necessário sua separação do produto final.

Para explorar os processos NMRP e ATRP, Butté et al. (1999) desenvolveram um modelo matemático para os dois processos baseados nas constantes cinéticas. Uma comparação entre as predições do modelo e os dados experimentais (obtidos tanto na literatura quanto no laboratório) foi executada. O modelo permitiu obter pesos moleculares e polidispersidades dos polímeros formados. A diferença principal entre os processos

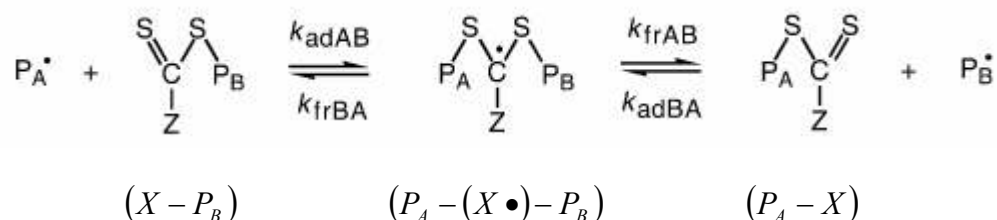
ATRP e NMRP está relacionada com a troca entre as espécies dormentes e ativas. Primeiramente, foi feita a polimerização de estireno mediada por TEMPO iniciada pelo AIBN (iniciador convencional) e TEMPO livre para o processo bimolecular. Foram realizadas três diferentes reações, numa temperatura de 125°C e diferentes valores da relação $[TEMPO]/[AIBN]$ com uma concentração constante inicial de TEMPO. Fizeram uma análise experimental da conversão em função do tempo para as três diferentes relações $[TEMPO]/[AIBN]$ de 1,1, 1,3 e 1,5. Observaram o mesmo comportamento experimental para os três casos estudados: uma rápida decomposição do AIBN na temperatura considerada (125°C) e uma determinada quantidade de radicais novos capturados pelo TEMPO livre que foram produzidos. Se o número de radicais produzidos pelo AIBN for mais baixo do que a quantidade de TEMPO livre, um excesso de TEMPO livre permanece no meio reacional, resultando numa concentração de cadeias ativas mais baixa. Consequentemente, para o caso em que $[TEMPO]/[AIBN]=1,5$, um período de indução é observado logo no início da reação, no qual o excesso de TEMPO livre é consumido pelos radicais produzidos termicamente. Se o número de radicais produzidos pela decomposição do AIBN for maior do que a concentração de TEMPO livre, o excesso de radicais livres não serão capturados e propagarão da maneira clássica. Para os casos em que $[TEMPO]/[AIBN]$ é 1,1 e 1,3, a polimerização ocorre muito rapidamente na temperatura considerada, atingindo uma conversão de aproximadamente 10% logo nos primeiros minutos de reação. Fizeram também uma análise da conversão e PDI em função do tempo com dados experimentais reportados por Goto e Fukuda (1997). A taxa de reação foi aumentada adicionando o iniciador convencional. Finalmente, fizeram uma aplicação para o processo ATRP, no qual os dados experimentais foram reportados por Matyjaszewski et al. (1997). Pela comparação entre o modelo desenvolvido e as diferentes condições experimentais estudadas, a confiabilidade do modelo foi avaliada e espera-se este ter um potencial significativo para projetar e otimizar condições operacionais ótimas nas LFRPs, uma vez que o modelo desenvolvido para NMRP e ATRP validou bem os dados experimentais.

Zhang e Ray, em 2002 desenvolveram um modelo matemático geral para os processos NMRP e ATRP para homopolímeros e copolímeros. O modelo foi testado para três casos diferentes: a) homopolimerização de n-butil acrilato a 90°C em reator batelada. b) copolimerização de estireno e n-butil acrilato a 110°C em reator semi-batelada. c)

copolimerização de estireno e n-butil acrilato a 110°C em reator contínuo. Os autores mostraram que este modelo geral foi capaz de prever bem os resultados experimentais para cada mecanismo de polimerização via radical livre controlada.

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

Os agentes que representam esta polimerização via radical livre por transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação são os ditioésteres (agentes orgânicos). O agente orgânico tem que ter uma dupla ligação que possa ser atacada reversivelmente por um radical livre para dar forma a um intermediário que depois se fragmenta e forma um radical alquil-ditio dormente. Este intermediário tem uma estrutura simétrica, mas instável de modo que possa imediatamente liberar um radical de uma ou outra extremidade e continuar a propagação. O mecanismo simplificado do processo RAFT será mostrado a seguir:



Esquema 3.2: mecanismo simplificado do processo RAFT (Z = CH₃ ou Ph).

onde:

k_{adAB} e k_{adBA} : constantes da taxa de adição da reação adição-fragmentação.

k_{frAB} e k_{frBA} : constantes da taxa de fragmentação da reação adição-fragmentação.

P_A : radical polimérico com comprimento de cadeia A.

P_B : radical polimérico com comprimento de cadeia B.

$(X - P_B)$: radical polimérico alquil-ditio dormente de tamanho B (espécies poliméricas dormentes).

$(P_A - (X\bullet) - P_B)$: radical intermediário instável formado antes de formar as espécies dormentes.

$(P_A - X)$: radical polimérico alquil-ditio dormente de tamanho A (espécies poliméricas dormentes).

A polimerização RAFT, como uma técnica de LFRP de alta performance, tem os pré-requisitos adicionais em que a fragmentação deverá ocorrer rapidamente para que a concentração do radical intermediário permaneça num nível baixo, e que esse radical intermediário não prejudique o trabalho da polimerização como um iniciador ou um radical capturante.

Zhang e Ray (2001) desenvolveram um modelo detalhado para o processo RAFT que concordou bem com os dados experimentais. Mostraram também o efeito da configuração do reator e das condições operacionais na estrutura molecular do polímero resultante. Embora o interesse na aproximação do RAFT seja grande, até então, parecia não ter nenhum modelo relatado na literatura para o processo RAFT. Além disso, nenhum estudo que considerasse a influência da escolha do reator na polimerização via radical livre controlada tinha sido feito.

Uma das principais vantagens do processo RAFT é que este processo de polimerização é compatível com uma grande escala de monômeros, incluindo os monômeros funcionais que contêm, por exemplo, ácido, hidróxido e amido terciário. Outra vantagem deste processo é que o processo trabalha bem em meios aquosos. Este tipo de polimerização também é caracterizado pela terminação bimolecular mínima. Entretanto, o processo RAFT apresenta as seguintes desvantagens: os compostos “ditio” dão ao polímero um aumento na toxicidade, cor e odor; devem ser removidos por processos químicos posteriores; os compostos “ditio” são caros e não são comercialmente disponíveis; requerem um iniciador o qual pode gerar grupos finais indesejáveis e produzir novas cadeias, aumentando a taxa de terminação bi-molecular.

Dentre todos os mecanismos mostrados (NMRP, ATRP e RAFT), o NMRP tem sido o processo mais estudado, sendo o processo que possui maior quantidade de dados experimentais. Possui uma grande vantagem por ser o mecanismo mais simples de todos, e mesmo sendo limitado para monômeros estirênicos, a quantidade de tipos de monômeros

que podem ser sintetizados pelo processo NMRP vem sendo aumentada, permitindo a obtenção de arquiteturas macromoleculares promissoras.

Apesar de todas as vantagens do processo NMRP, temos como desafio conseguir o aumento da velocidade de reação, mantendo as características controladas do processo (polidispersidade baixa e pesos moleculares que aumentam linearmente com a conversão), uma vez que esses sistemas experimentam taxas de reações muito mais lentas que as polimerizações via radical livre convencionais.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Neste trabalho, foi feita a síntese, em ampolas, do poliestireno, utilizando-se o controlador TEMPO e os iniciadores TBEC e BPO, varrendo todo o espectro de conversão. O polímero foi então caracterizado, através da análise de seus pesos moleculares médios e de suas distribuições em GPC (Cromatografia de Permeação em Gel) e através de suas conversões pelo método gravimétrico. Essas duas técnicas serão descritas com mais detalhes nos itens 4.3 e 4.4, respectivamente.

Inicialmente, como base de comparação, foi feita uma polimerização via radical livre convencional. Foi utilizado o TBEC como iniciador para ambas as polimerizações (convencional e controlada) e o iniciador BPO para a polimerização controlada, a fim de analisar o efeito do tipo de iniciador na polimerização controlada.

O procedimento experimental para a polimerização via radical livre convencional (FRP) e controlada (LFRP) são iguais, sendo que no segundo caso ocorre a adição do TEMPO junto ao monômero e iniciador convencional (processo bimolecular).

4.1) Materiais

4.1.1) Reagentes

- Estireno – $C_6H_5CHCH_2$ - Rhodia Poliamida e especialidades LTDA
- Tert-butilperóxido-2-etihexil carbonato/iniciador TBEC - ATOFINA Chemicals (95%)
- Peróxido de benzoíla/iniciador BPO - AKZO NOBEL LTDA (75%)
- 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil/controlador TEMPO - ACROS ORGANICS (98%)
- Hidróxido de Sódio - NaOH – ECIBRA (P.A.)
- Cloreto de Cálcio - $CaCl_2$ – ECIBRA (P.A.)

- Cloreto de Metileno – CH_2Cl_2 – ECIBRA (P.A.)
- Etanol – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – ECIBRA (99,5%)
- Acetona – $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ – ECIBRA (P.A.)
- Tetrahidrofurano/THF HPLC – TEDIA BRASIL

4.1.2) Equipamentos

- Evaporador rotativo vertical FISATOM
- Banho de refrigeração TECNAL TE-184
- Bomba de vácuo EDWARDS RV3
- Bomba de vácuo TECNAL
- Balança analítica TECNAL 210A ($\pm 0,0001\text{g}$)
- Banho de óleo aquecido com agitação CINTEC CT-268H
- Secadora (ou estufa) a vácuo TECNAL TE-395
- Deiozinador e Destilador de água PERMUTION
- Cromatógrafo de permeação em gel (vide seção 4.4)

4.2) Metodologia

Os iniciadores TBEC e BPO foram usados como recebidos, sem purificação. O monômero estireno foi purificado para retirar o inibidor adicionado pelo fabricante (para garantir transporte e estocagem seguros). Esta etapa de purificação do monômero foi feita em duas fases, lavagem e destilação como mostradas no item 4.2.1 a seguir. Depois de purificado o monômero, foi feita a preparação da mistura reacional em ampolas para posterior reação de polimerização, como explicado no item 4.2.2.

4.2.1) Purificação do monômero

1º etapa: Lavagem do monômero

Primeiramente o monômero foi retirado do refrigerador para atingir temperatura ambiente.

Uma solução 10% em peso de NaOH em água deionizada foi preparada em frasco volumétrico. Assim 10g de NaOH em pellets foi dissolvido em 100mL de água deionizada. Para preparar a solução de NaOH, usou-se um balão volumétrico que foi preenchido até a metade com água deionizada e adicionou-se 10g NaOH vagarosamente. Para evitar o aquecimento do frasco, já que o NaOH é higroscópico, este foi colocado em um banho de gelo e agitado continuamente. Quando as pellets de NaOH foram todas dissolvidas, completou-se o balão volumétrico com água deionizada e agitou-se para garantir a homogeneidade da solução.

Depois de preparada a solução de NaOH, a quantidade utilizada desta solução foi aproximadamente 1/10 da quantidade de monômero que foi adicionada no funil de separação. Então, adicionou-se 250ml de monômero no funil de separação juntamente com aproximadamente 25ml de solução de NaOH. A solução de NaOH é utilizada para remover o inibidor, geralmente a quinona, do monômero. Depois de colocado o NaOH junto com o monômero, o funil foi vigorosamente agitado por 2 a 3 minutos. Em seguida, deixou o funil contendo a solução em repouso até que houvesse a separação da fase orgânica e da fase aquosa. A fase aquosa foi drenada para um bécker e foi descartada.

Esta etapa de lavagem do monômero com NaOH foi repetida 3 vezes. Depois de completar este ciclo, o monômero foi lavado novamente por 3 vezes com água deionizada da mesma maneira descrita acima (ao invés de usar a solução de NaOH, nesta etapa usou-se água). Na terceira lavagem deste ciclo com água deionizada, foi necessário deixar as fases em repouso por um período de tempo maior, pois a água tende a aderir nas paredes do funil.

Depois da lavagem completa do monômero, este foi transferido para um erlenmeyer onde foi adicionado cloreto de cálcio peletizado, que é um agente secante. A quantidade adicionada de CaCl_2 dependerá da quantidade de água que tem no monômero. O CaCl_2 foi adicionado até que visualmente aparecesse pellets livres flutuando. Caso não houvesse pellets flutuando, adicionava-se mais CaCl_2 e deixava-se o monômero na capela por 2 a 3 horas para garantir que o monômero estivesse seco. Depois deste tempo, o monômero ‘seco’ era colocado no refrigerador e estava pronto para ser destilado.

2º etapa: Destilação do monômero

Esta etapa consiste na destilação do monômero, através do evaporador rotativo vertical equipado com bomba de vácuo EDWARDS e banho aquecido. Também há instalado um “trap” entre o condensador e a bomba de vácuo para evitar que vapores de monômeros entrem em contato com a bomba.

Todas as vidrarias do evaporador rotativo foram devidamente rinsadas com acetona e secas para posteriormente serem utilizadas. Foi utilizado um banho de refrigeração com uma mistura 50% de água/etileno-glicol para resfriar o condensador a uma temperatura de 2°C e o aquecimento do banho foi ligado a uma temperatura na faixa de 19° a 24° C. Colocou-se nitrogênio líquido no trap. Prendeu-se o frasco receptor junto ao destilador. O monômero foi transferido para o frasco de evaporação e este foi preso de tal forma para ficar dentro da água do banho. O vácuo foi ligado (-3mmHg) e a válvula do destilador foi aberta lentamente até que o monômero começasse a ser destilado. Não foi necessário ligar a rotação do destilador para ajudar na destilação do monômero. As quantidades iniciais de destilado foram descartadas, pois são consideradas impurezas voláteis.

Depois de terminada a destilação, todos os equipamentos foram devidamente desligados e o frasco de evaporação foi retirado do banho. O monômero destilado foi transferido para um erlenmeyer limpo para posterior preparação das amostras nas ampolas.

Caso este monômero não fosse utilizado logo após a destilação, selava-se o erlenmeyer para evitar evaporação do monômero e colocava-o no refrigerador. A polimerização do monômero deverá ocorrer dentro das próximas 24 a 48 horas após a destilação.

4.2.2) Polimerização

O iniciador, o controlador e o monômero, se necessário, são retirados do refrigerador para que atinjam temperatura ambiente antes de serem utilizados.

Quantidades desejadas de monômeros, iniciadores e controladores (se for LFRP) foram pesadas em balança analítica e adicionadas em um frasco.

Aproximadamente 3 mL da mistura monômero/iniciador/controlador foram pipetados e adicionados em cada ampola de vidro (diâmetro interno 5mm), que são conectadas em um painel suporte, a fim de mantê-las dentro de recipiente com nitrogênio líquido e permitir sistema de exaustão usando bomba de vácuo. No item 4.2.2.1 será mostrado como foi feito o cálculo das massas de iniciador e controlador usadas a partir das concentrações iniciais. Foi preparado, em todos os experimentos, uma solução com 25mL de monômero para depois pipetar 3mL em cada ampola.

Após congelamento da solução, ligou-se o vácuo (0,5mmHg) para a remoção de oxigênio (bomba de vácuo EDWARDS), que age como inibidor. As válvulas foram então fechadas e descongelou-se a solução através da retirada das ampolas do nitrogênio e submersão em um becker com etanol. Repetiu-se este ciclo até que não houvesse mais evidências de escape de gás quando a mistura estava descongelada. Cada ampola foi selada usando-se uma tocha com fogo (massarico GLP/O₂).

Após a selagem das ampolas, fez-se a polimerização, que ocorreu a uma temperatura constante (sistema isotérmico) ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$), conforme condições pré-estabelecidas. As ampolas foram então colocadas em um banho de óleo aquecido com circulação do fluido a uma determinada temperatura. A temperatura do banho foi monitorada para garantir condições constantes de reação.

O tempo de polimerização foi controlado utilizando um cronômetro. As ampolas foram retiradas em diversos intervalos de tempo pré-estabelecidos e depois foram colocadas em banhos de gelo e em seguida, no nitrogênio líquido para parar a reação. As condições operacionais usadas nos experimentos serão mostradas no capítulo 5.

Depois que as ampolas estavam totalmente limpas e secas, foram feitas as pesagens (ampola/mistura) e os valores foram anotados para depois serem utilizados no cálculo da conversão por gravimetria.

O conteúdo polímero/monômero de cada ampola foi retirado usando um solvente apropriado (cloreto de metileno) e transferido para beckers já identificados. Este solvente foi utilizado para dissolver o polímero. As ampolas foram limpas também com solvente, e caso o conteúdo estivesse muito viscoso, utilizavam-se pinças para facilitar a retirada da mistura monômero/polímero das ampolas.

Quando a mistura polímero/monômero estava completamente dissolvida, adicionou-se ao becker etanol que foi utilizado para precipitar o polímero. Em seguida, os beckers foram deixados na capela com circulação forçada para evaporação dos solventes. Depois, secaram-se as amostras em secadora a vácuo (40 ° C e -711 mmHg) conectada à uma bomba de vácuo TECNAL, para total remoção de monômero e solvente. Depois de secas, as amostras foram pesadas novamente (beckers/polímero) para posterior cálculo de conversão através do método gravimétrico. As amostras secas foram então transferidas para vials para posterior análise em GPC.

4.2.2.1) Cálculo das massas de iniciador e controlador

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

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

Onde:

[I]: concentração de iniciador

MW_{in} : peso molecular do iniciador

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

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

4.3) Cálculo da conversão por gravimetria

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

adicionar a mistura. O valor do peso do frasco vazio considera-se P_2 . Depois de cortada a ampola, estes pedaços de ampola foram pesados. Considera-se o valor do peso dos pedaços de ampola como sendo P_3 . Depois de dissolvida a mistura polímero/monômero com cloreto de metileno, usou-se etanol para a precipitação do polímero. Após a evaporação de todo o solvente, os frascos (com polímero) foram colocados em secadoras a vácuo para total remoção do solvente e monômero. Estes frascos contendo o polímero foram pesados de tempos em tempos até atingir uma estabilidade no peso destes (o que significa que todo o solvente e monômero foram evaporados), portanto considerou-se que o peso do frasco+polímero depois de estabilizado é P_4 .

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

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

A massa da mistura inicial (monômero, iniciador e controlador) $[M]_0$ antes de iniciar a polimerização é obtida pela diferença entre P_1 (lembrando que a massa se conserva) e P_3 , portanto:

$$[M]_0 = P_1 - P_3 \quad (4.2)$$

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

$$X = [P] / [M]_0 \quad (4.3)$$

4.4) Análise dos pesos moleculares médios e distribuições

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

- Bomba de vácuo WATERS 510
- Degaseificador VISCOTEK VE7510
- Injetor RHEODYNE 7725i
- Triplo detector VISCOTEK TDA 302, com refractômetro, viscosímetro e espalhamento de luz (light scattering);

- 3 colunas + 1 pré-coluna de 300x7,5 mm (comprimento x diâmetro interno), 10 μ m (tamanho da partícula) e tamanho de poros (10^6 , 10^4 e 10^3 Å, cada uma das colunas respectivamente;

Para este tipo de detectores não foi necessário fazer a curva de calibração. A calibração foi feita com um padrão de poliestireno 70,6k, da POLYMERLABS.

Os dados foram tratados através do software OmniSEC versão 4.1.0.224 VISCOTEK. Em vials, dissolveu-se as amostras de polímeros em THF (tetrahidrofurano), que foi previamente filtrado em filtros 0,45 μ m, numa concentração de 0,012g de polímero em 3 mL de solvente (4mg/ml). Uma vez dissolvidas, as soluções poliméricas foram filtradas com filtros de 0,45 μ m em seringas de 1ml. O solvente THF usado no GPC foi preparado, através de filtragem em filtros com membranas e em seguida através do uso de aparelho de ultra-som.

A condição de operação foi: taxa de bombeamento de 1ml/min e temperatura de 40°C (recomendada quando utilizado o solvente THF) e volume de injeção de 200 μ L.

4.5) Características dos iniciadores e do controlador usados neste trabalho

A Tabela 4.1 mostra as características dos iniciadores TBEC e BPO e do controlador TEMPO usado neste trabalho.

Tabela 4.1: características dos iniciadores TBEC e BPO e do controlador TEMPO.

Iniciadores e controlador (nomes e códigos comerciais)	Grupo Funcional	Peso Molecular (g/mol)
Peróxido de benzoíla: BPO	Peróxido	242,2
tert-butilperóxido-2-etihexil carbonato: TBEC	Monoperóxido carbonato	246,3
2,2,6,6-tetrametil-1- piperidinoxil: TEMPO	Nitróxido	156,25

Como ilustração, as Figuras 4.1 a 4.3 mostram, respectivamente, as estruturas dos iniciadores BPO e TBEC e do controlador TEMPO.

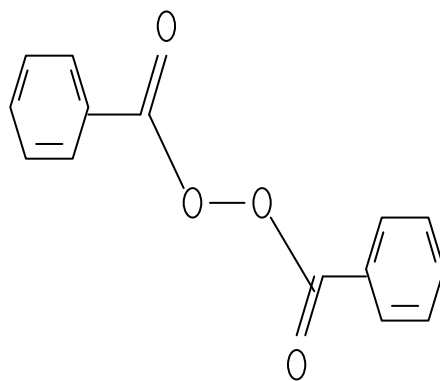


Figura 4.1: Estrutura do iniciador BPO.

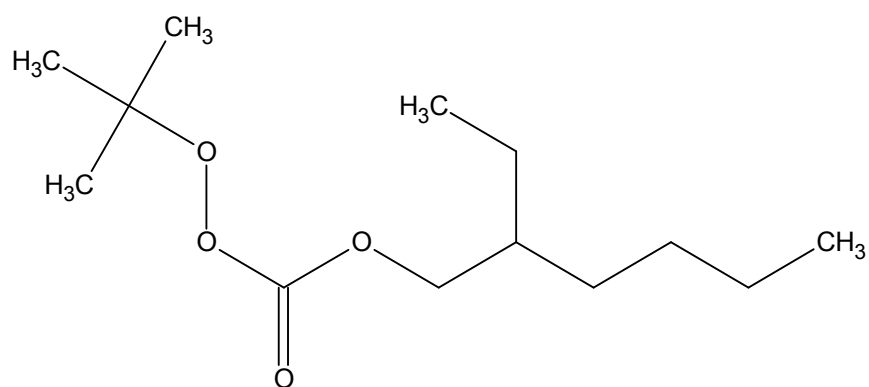


Figura 4.2: Estrutura do iniciador TBEC.

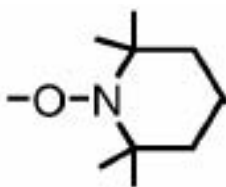


Figura 4.3: Estrutura do controlador TEMPO.

Capítulo 5

Resultados experimentais

O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos pela polimerização via radical livre controlada através do processo NMRP. Será discutido o efeito do tipo de iniciador usado no processo NMRP, visando acelerar a taxa de reação. Será feita uma análise, observando-se o efeito da razão molar $[\text{TEMPO}]/[\text{TBEC}]$, da temperatura e de um aumento simultâneo na concentração de iniciador e de controlador no processo, buscando compreender todas as características do processo NMRP. Os pesos moleculares e polidispersidades foram analisados, a fim de mostrar os comportamentos controlados dos polímeros obtidos usando o iniciador TBEC. As conversões foram calculadas por gravimetria e os pesos moleculares foram obtidos via GPC, como explicado no capítulo 4.

5.1) Validação do procedimento experimental

Inicialmente, foram realizadas duas corridas de polimerização via radical livre convencional a 115°C (Figura 5.1) e a 125°C (Figura 5.2), respectivamente, usando Luperox TBEC como iniciador e estireno como monômero. Foram escolhidas algumas amostras dos polímeros obtidos pelas duas polimerizações citadas acima, para análise em GPC, a fim de obter os pesos moleculares médios e suas distribuições.

Dados experimentais da literatura para a polimerização convencional reportados por Dhib et al. (2000) também são apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2, a fim de validar o procedimento experimental implantado no laboratório. A concentração de iniciador e as duas temperaturas usadas para a polimerização convencional foram baseadas nos dados de Dhib et al. (2000). Essas duas corridas de polimerização convencional foram realizadas para validação da técnica, uma vez que a polimerização via radical livre controlada é experimentalmente feita da mesma forma.

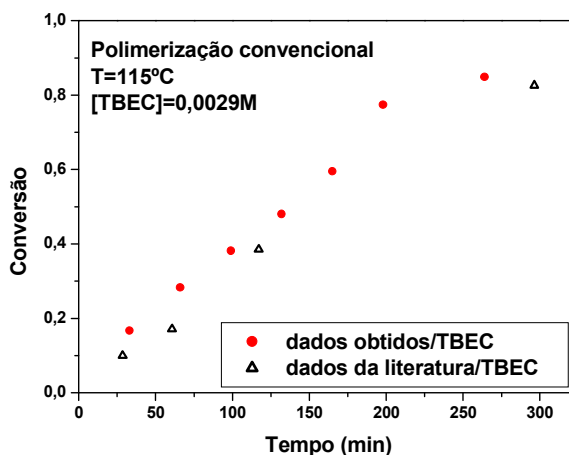


Figura 5.1: Polimerização de estireno via radical livre convencional a $T=115^{\circ}\text{C}$ e $[TBEC]=0,0029M$.

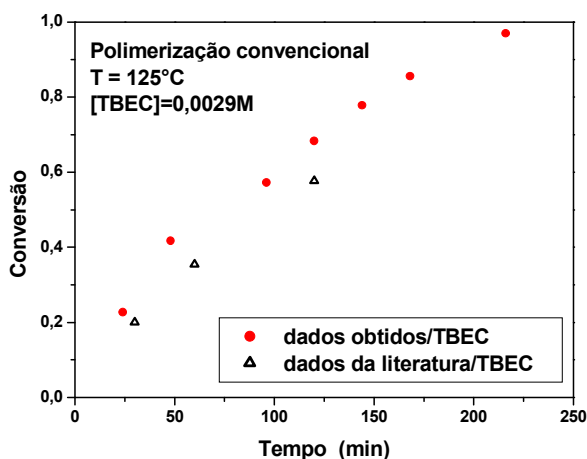


Figura 5.2: Polimerização de estireno via radical livre convencional a $T=125^{\circ}\text{C}$ e $[TBEC]=0,0029M$.

Nas Figuras 5.1 e 5.2 pode-se observar que os dados experimentais obtidos foram bastante satisfatórios, estando próximos dos dados experimentais da literatura, o que comprova a confiabilidade do procedimento experimental implantado no laboratório.

A Figura 5.3 mostra o efeito da temperatura na polimerização convencional de estireno nos perfis de conversão vs. tempo.

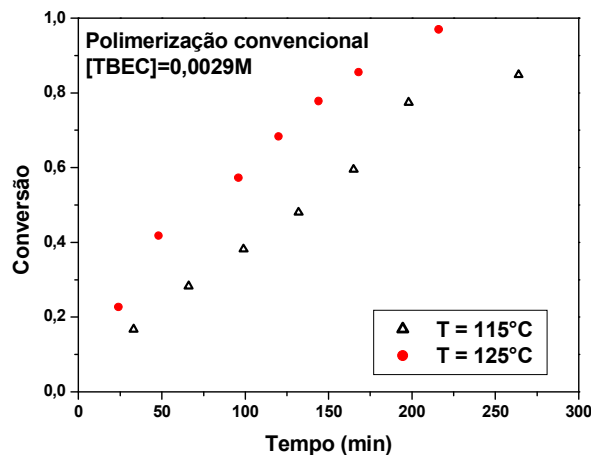


Figura 5.3: Polimerização convencional, mostrando o efeito da temperatura (115 e 125°C) nos perfis de conversão vs. tempo. $[TBEC] = 0,0029M$.

Pode-se observar que quando se utiliza uma maior temperatura na polimerização convencional, são obtidos valores de conversão mais elevados num mesmo tempo de reação, pois um aumento na temperatura provoca um aumento na taxa de polimerização (propagação) e iniciação. Entretanto, quando se utiliza uma temperatura maior, obtém-se polímeros com pesos moleculares menores, como mostra a Figura 5.4, pois um aumento na temperatura provoca um aumento na quantidade de radicais iniciais, aumentando a competição de monômero por radicais iniciais. Como consequência, o tamanho do polímero formado será menor.

As Figuras 5.5 e 5.6 mostram os perfis dos pesos moleculares médio mássico (M_w) e numérico (M_n) vs. conversão para as polimerizações convencionais realizadas nas temperaturas de 115 e 125°C, respectivamente. Pode-se observar, como esperado, que os pesos moleculares médio mássicos são maiores do que os numéricos em todo o spectra de conversão, ficando esta diferença mais aparente a altas conversões, onde os efeitos difusionais são mais pronunciados.

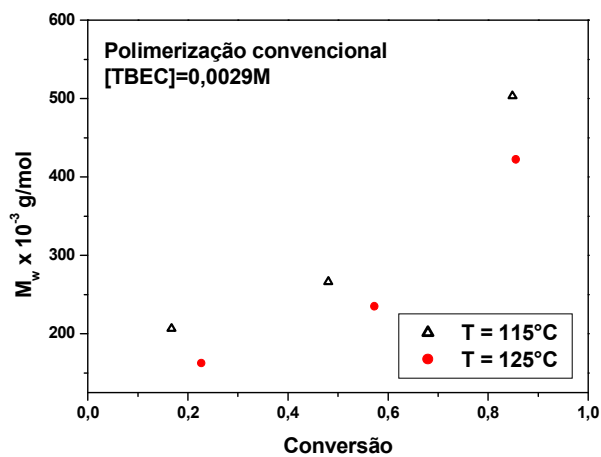


Figura 5.4: Polimerização convencional, mostrando o efeito da temperatura nos perfis de peso molecular mássico médio vs. conversão. $[TBEC] = 0,0029M$.

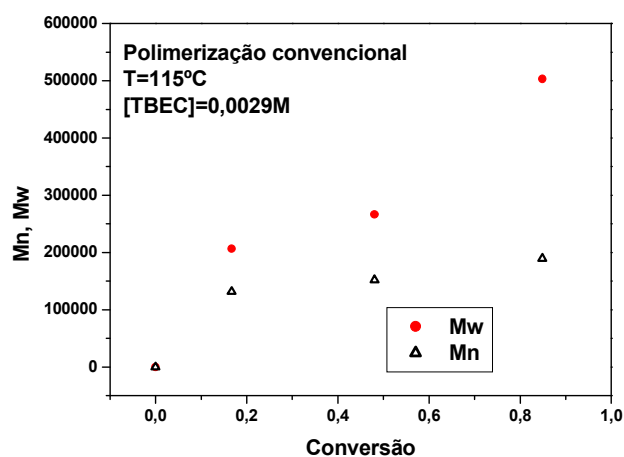


Figura 5.5: Polimerização convencional, mostrando os perfis dos pesos moleculares mássicos e numéricos vs. conversão. T=115°C. $[TBEC] = 0,0029M$.

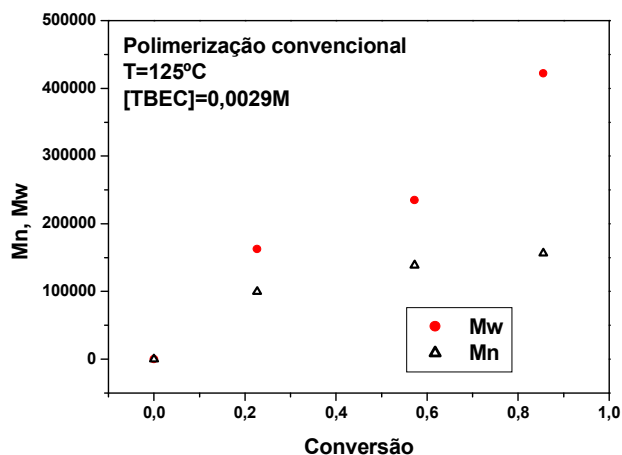


Figura 5.6: Polimerização convencional, mostrando os perfis dos pesos moleculares mássicos e numéricos vs. conversão. T=125°C. $[TBEC]=0,0029M$.

A Figura 5.7 mostra o efeito da temperatura (115 e 125°C) nos perfis de polidispersidade (PDI) vs. conversão para as polimerizações convencionais. Pode-se observar que em ambos os casos existe um aumento no valor da polidispersidade com a conversão, em função das limitações difusionais (efeito gel), que ocorrem a altas conversões, as quais dificultam as reações de terminações, fazendo com que se obtenham cadeias longas, o que promove uma distribuição de peso molecular mais larga e maior valor de polidispersidade.

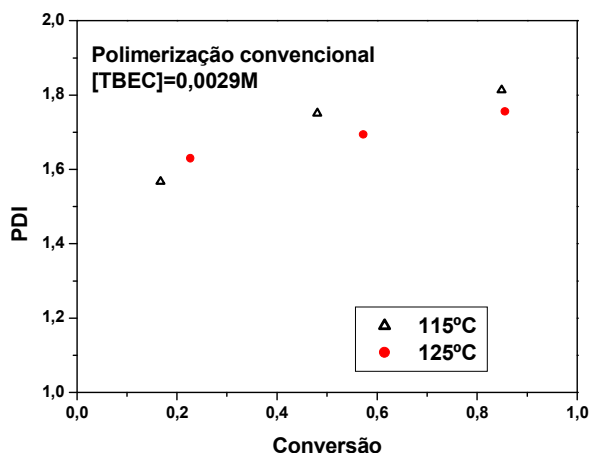


Figura 5.7: Polimerização convencional, mostrando o efeito da temperatura nos perfis de polidispersidade vs. conversão. $[TBEC]=0,0029M$.

5.2) Polimerização via radical livre mediante nitróxido (NMRP)

Foram realizadas corridas de polimerização via radical livre controlada de estireno mediante nitróxido (processo NMRP) usando TEMPO como controlador, Luperox TBEC e BPO como iniciadores convencionais. As condições operacionais usadas para a polimerização radicalar controlada através do processo NMRP são mostradas na Tabela 5.1. As temperaturas de 125 e 135°C, a concentração de iniciador de 0,036M e as duas razões molares $[TEMPO]/[I]$ (1,1 e 1,3) usadas no processo NMRP foram baseadas nas condições operacionais de Veregin et al. (1996). E a concentração de 0,0029M no processo NMRP foi baseada na condição experimental usada na polimerização convencional mostrada anteriormente. As corridas 10 e 11 (replicatas), cujas condições experimentais estão no ponto central em relação às outras condições, foram feitas para a execução do planejamento experimental que será mostrado no capítulo 6.

Para efeito de comparação entre os dois iniciadores utilizados (TBEC e BPO) no processo NMRP, foi calculada através da equação de Arrhenius, as constantes de decomposição kd (min^{-1}), usando os parâmetros cinéticos A (min^{-1}) e E (cal/mol), para os dois iniciadores utilizados na temperatura de 125°C, além dos tempos de meia-vida $t_{1/2}$ (min) e das temperaturas de meia-vida $T_{1/2}$ (°C) para o tempo de 10h, como mostra a Tabela 5.2. A constante de decomposição kd do iniciador apresenta um efeito grande na taxa de

polimerização e na polidispersidade do polímero obtido, já que esta interfere na formação dos radicais iniciais, cuja quantidade e velocidade de produção influenciam todo o processo da polimerização. Observa-se que o k_d do iniciador TBEC é cerca de 13 vezes menor do que o k_d do iniciador BPO. Pode-se observar também que os dois iniciadores apresentam $T_{1/2}$ entre 70 e 120°C para um tempo de 10 horas, necessária para a polimerização do estireno em temperaturas de reação na faixa de 80 – 160°C.

Tabela 5.1: Condições operacionais usadas para o processo NMRP.

Tipo de iniciador	Temperatura (°C)	Concentração de iniciador (II)	Razão Molar (R=[TEMPO]/[I])	Corridas (condições operacionais)
TBEC	125	0,0029M	1,1	1
TBEC	125	0,036M	1,1	2
TBEC	135	0,0029M	1,1	3
TBEC	135	0,036M	1,1	4
BPO	125	0,036M	1,1	5
TBEC	125	0,0029M	1,3	6
TBEC	125	0,036M	1,3	7
TBEC	135	0,0029M	1,3	8
TBEC	135	0,036M	1,3	9
TBEC	130	0,0195M	1,2	10
TBEC	130	0,0195M	1,2	11

Tabela 5.2 – Constantes de decomposição, tempo de meia-vida e temperatura de meia-vida para os iniciadores a uma temperatura de 125°C. A(1/min), E(cal/mol), k_d (min⁻¹), $t_{1/2}$ (min) e $T_{1/2}$ (°C)

I	A*	E*	k_d^*	$t_{1/2}^*$	$T_{1/2}^{**}$
TBEC	$3,3890 \cdot 10^{15}$	31494	0,017	40,6	100
BPO	$2,2896 \cdot 10^{14}$	27325	0,226	3,1	71

Fonte: * Penlidis et al. (2000).

**Sanchez e Myers (1996).

5.2.1) Efeito do tipo de iniciador no processo NMRP

A Figura 5.8 (a) mostra, para o processo NMRP, uma comparação entre perfis de conversão vs. tempo usando o iniciador TBEC e o iniciador BPO numa temperatura de 125°C (corridas 1, 2 e 5), a fim de analisar o efeito de dois iniciadores diferentes na taxa de polimerização para o processo NMRP. Observa-se que, na polimerização controlada, quando se utiliza o iniciador TBEC, a taxa de polimerização é mais rápida, atingindo-se valores de conversão mais altos do que os obtidos quando se usa o iniciador BPO, num mesmo tempo de reação.

Sabe-se que o equilíbrio químico da reação de ativação-desativação (Equação 3.6) é deslocado para a direita, fazendo com que a cadeia polimérica crescente se encontre por um longo período de tempo como cadeia dormente, o que resulta em baixas taxas de reações desses sistemas de polimerização, o que é uma desvantagem do processo. Uma grande vantagem na utilização do iniciador TBEC frente ao BPO em polimerizações controladas pode ser evidenciada na Figura 5.8 (a), pois foi possível atingir altas conversões num tempo muito mais curto, sem perder a característica “living” e controlada do processo (vide Figuras 5.8 (b), (c) e (d) e linearidade nas Figuras 5.9 (a) e (b)). Isso ocorre pelo fato do iniciador BPO se decompor rapidamente nos primeiros minutos de reação (vide altos valores de kd na Tabela 5.2 para o caso do BPO). Assim, após a iniciação se completar, não haverá radicais provenientes da decomposição do BPO suficientes para manter um excesso de TEMPO livre a um nível tal que a taxa de reação seja alta, já que esta é inversamente proporcional à concentração de radicais TEMPO (Veregin, et al. 1996a). Analogamente, a iniciação térmica do estireno é responsável por manter uma taxa de polimerização razoável, portanto, a ausência da iniciação térmica levaria a uma polimerização mais lenta ainda.

Por outro lado, o iniciador TBEC é estável, ou seja, apresenta um tempo de meia vida longo para a temperatura de reação e um kd baixo (vide valores do $t_{1/2}$ e kd na Tabela 5.2). Iniciadores com baixa constante de decomposição apresentam uma vantagem frente à polimerização controlada NMRP, uma vez que a lenta decomposição do iniciador garante a produção de radicais ao longo da reação para reiniciar a propagação das cadeias e aumentar a conversão de monômero continuamente. Desta forma, iniciadores com kd baixo diminuem a concentração de equilíbrio do radical TEMPO em função de um consumo contínuo do excesso de radicais TEMPO pela reação com os radicais formados pela lenta

decomposição do iniciador, o que leva a um aumento na taxa de reação, já que esta é inversamente proporcional à concentração de radicais TEMPO.

Foram feitas análises em GPC para obter os valores dos pesos moleculares médio numérico (M_n) (g/mol) e mássico (M_w) (g/mol) e os valores de polidispersidade (PDI) para as polimerizações radicalares controlada realizadas nas condições operacionais 1, 2 e 5. As Figuras 5.8 (b), (c) e (d) mostram como os pesos moleculares médio numérico, mássico e a polidispersidade se comportaram com a evolução da conversão, respectivamente.

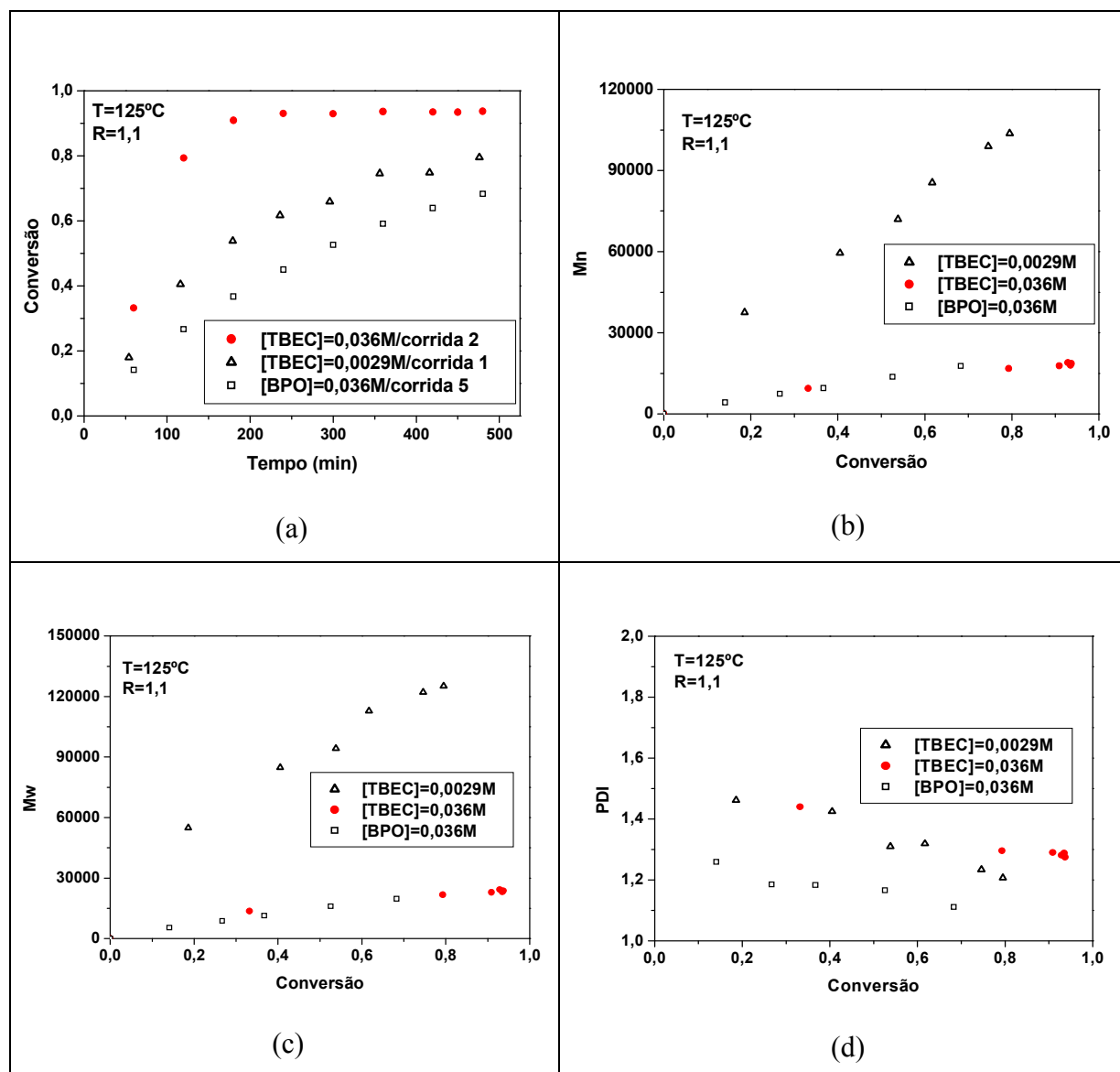


Figura 5.8: Corridas 1, 2 e 5. Processo NMRP. Efeito entre os iniciadores TBEC e BPO nos perfis de (a) conversão vs. tempo (b) peso molecular médio numérico vs. conversão (c) peso molecular médio mássico vs. conversão e (d) polidispersidade vs. conversão.

Como era de se esperar, observando as Figuras 5.8 (b) e (c), nota-se que os pesos moleculares para as três corridas (1, 2 e 5) aumentam linearmente com a conversão após os primeiros minutos da polimerização. Isso se explica pelo fato de que o iniciador químico vai se decompondo no começo da polimerização e o radical nitróxido começa capturá-lo. No momento em que a concentração de radical nitróxido estiver no seu nível mais baixo, as cadeias experimentam séries frequentes de reação de ativação-desativação, propagando quando estão como radical ativo, assim, o peso molecular do polímero começa a aumentar e vai sendo controlado durante todo o curso da polimerização. Uma outra observação feita é que os perfis da corrida 1 ($[TBEC]=0,0029M$) nas Figuras 5.18 (b) e (c) podem ser comparados aos perfis da polimerização convencional na Figura 5.6, já que a temperatura e concentração de iniciador são iguais. Percebe-se que para o processo NMRP (5.18b e c), os pesos moleculares médio numérico e mássico, por serem controlados durante toda a polimerização, são menores e aumentam linearmente com a conversão desde o começo da reação, o que não ocorre com os pesos moleculares dos polímeros obtidos pela polimerização convencional. Os valores de polidispersidade para a corrida 1 na Figura 5.8 (d), como esperado, são mais baixos (1,4-1,2) do que os valores de polidispersidade para esta mesma condição experimental na polimerização convencional (Figura 5.7) que variam de 1,6 a 1,8, o que mostra que os polímeros obtidos pelo processo NMRP apresentam polidispersidades mais baixas.

Pela Figura 5.8 (d), que mostra perfis da polidispersidade vs. conversão para as três corridas (1, 2 e 5), podemos observar que os valores de PDI são baixos (menores que 1,5), como era de se esperar na polimerização radicalar controlada, o que comprova características controladas dos polímeros obtidos. Portanto, o uso do iniciador TBEC no processo NMRP quando comparado ao BPO, foi vantajoso por apresentar conversões maiores num mesmo tempo de reação, mantendo perfis lineares dos pesos moleculares em função da conversão e PDI's baixas. Já era de se esperar que as polidispersidades para os polímeros obtidos usando o TBEC fossem mais altas do que os polímeros obtidos usando o BPO na mesma condição experimental. A razão deste comportamento se explica pelo fato de que introduzindo uma fonte de radicais ao longo da reação através do iniciador que apresenta uma constante de decomposição baixa, reduzirá a concentração estacionária de TEMPO e, conseqüentemente, a taxa de desativação das cadeias em propagação, ou seja, o tempo médio necessário para uma cadeia em crescimento desativar aumenta, causando

comprimentos mais longos dos radicais em propagação. Comprimentos mais longos dos radicais em propagação não causam perda do caráter living (Cunningham et al., 2006), mas reduzem o grau de controle da polimerização, levando a uma distribuição do peso molecular menos estreita. Embora os valores das polidispersidades referentes à corrida 4, usando o BPO, sejam menores, os polímeros obtidos usando o TBEC estão controlados por estarem dentro do limite permitido para a polimerização controlada. Esta obtenção de polímeros controlados comprova que a razão molar $[\text{TEMPO}]/[\text{TBEC}]$ usada no processo NMRP proporcionou uma concentração de TEMPO suficiente para que houvesse a reação do TEMPO com todos os radicais gerados pelo iniciador TBEC. Consequentemente, o polímero foi controlado durante todo o curso da polimerização. Um iniciador monofuncional (neste caso TBEC) pode produzir dois centros radicais se a eficiência deste for de 100% (Equação 2.5), o que exige uma razão molar $[\text{TEMPO}]/[\text{I}]$ de 2,0 (Veregin et al., 1996a). Considerando uma eficiência do iniciador de 50%, é necessário uma razão molar $[\text{TEMPO}]/[\text{I}]$ de 1,0 para que exista o controle do processo. Desta forma, foi usada no processo NMRP uma razão molar $[\text{TEMPO}]/[\text{TBEC}]$ de no mínimo 1,1 para garantir uma quantidade adicional de radicais TEMPO no meio reacional.

Ao utilizar iniciadores com constantes de decomposição baixa, Greszta e Matyjaszewski (1997), usando o iniciador dicumil peróxido (DCP) e Goto et al. (1997c) usando o iniciador tert-butil hidroperóxido (BHP), também conseguiram um aumento na taxa de polimerização do processo NMRP. Entretanto, em ambos os casos foram feitas polimerizações controlada de estireno através do processo NMRP pelo processo monomolecular. No trabalho de Greszta e Matyjaszewski (1997), obtiveram polidispersidades maiores que 1,5, que foram reduzindo com o aumento da conversão (para concentrações de DCP mais baixas). Para concentrações mais altas de DCP, obtiveram polidispersidades acima de 1,5 no começo da reação, estabilizando em torno de 1,4 para conversões mais altas. Neste trabalho, utilizando o iniciador TBEC no processo NMRP pelo processo bimolecular, não foram obtidos valores de polidispersidade acima de 1,5, e atingimos polidispersidades baixas com o aumento da conversão para a concentração de TBEC de 0,036M (1,44 – 1,27). He et al., 2000 e Díaz-Camacho et al. (2004) estudaram a taxa de polimerização no processo NMRP através do processo bimolecular e observaram um aumento da taxa através de regimes de adição do iniciador AIBN durante a reação (regime semi-batelada). Entretanto, o uso do iniciador TBEC no processo NMRP proposto

neste projeto aponta para uma forma mais eficiente de operação, pois não são necessários regimes específicos de adição de iniciador ao longo da reação (regime batelada), já que este apresenta uma característica capaz de acelerar a taxa de reação do processo (*kd* baixo).

Outras observações importantes decorrem da Figura 5.8(a). Quando se usa o iniciador TBEC (corrida 2) na mesma concentração do iniciador BPO (corrida 5) no processo NMRP, há um aumento médio na conversão de 101% e uma redução no tempo de polimerização de 56%. Ao se utilizar uma concentração de TBEC doze vezes menor (corrida 1) do que a concentração de BPO (corrida 5), há um aumento médio na conversão de 32%. Vale ressaltar que, o uso do iniciador TBEC em concentrações muito menores se comparados com as do BPO, e a redução no tempo de polimerização, reduziriam o custo operacional do processo.

O sucesso do aumento da taxa do processo NMRP foi conseguido quando uma quantidade constante de radicais iniciantes foi fornecida ao sistema (por iniciação química) juntamente com os radicais fornecidos pela iniciação térmica do estireno, para assim compensar a perda de radicais poliméricos devido à terminação irreversível (que existe no começo da polimerização) e a combinação frequente reversível de radicais poliméricos e radicais nitróxidos (Fukuda et al., 1996a).

Alguns autores como Veregin et al. (1996a) mostram os valores de conversão na forma de $\ln(M_0/M_t)$, na busca de uma relação linear desta variável em função do tempo.

Nas Figuras 5.9 e 5.10 podem-se observar os dados experimentais de $\ln(M_0/M_t)$ vs. tempo obtidos para os processos NMRP e para a polimerização convencional respectivamente, onde M_0 é a concentração inicial do monômero e M_t é a concentração de monômero no tempo t . $\ln(M_0/M_t)$ é uma forma de apresentar os valores de conversão, onde se verifica uma relação linear deste valor com o tempo caso exista o caráter “living”. Foi feita uma comparação da polimerização radicalar controlada através do processo NMRP (corrida 1 e Figura 5.9) com a polimerização via radical livre convencional (Figura 5.10) realizada na mesma condição operacional (concentração de iniciador e temperatura) do processo NMRP. Observando a Figura 5.9, pode-se dizer que a característica “living” está sendo evidenciada em todos os processos NMRP, já que uma linearidade entre os pontos é obtida. No entanto, como era de se esperar, não é evidenciada uma linearidade entre os valores de conversão com o tempo na polimerização convencional (Figura 5.10).

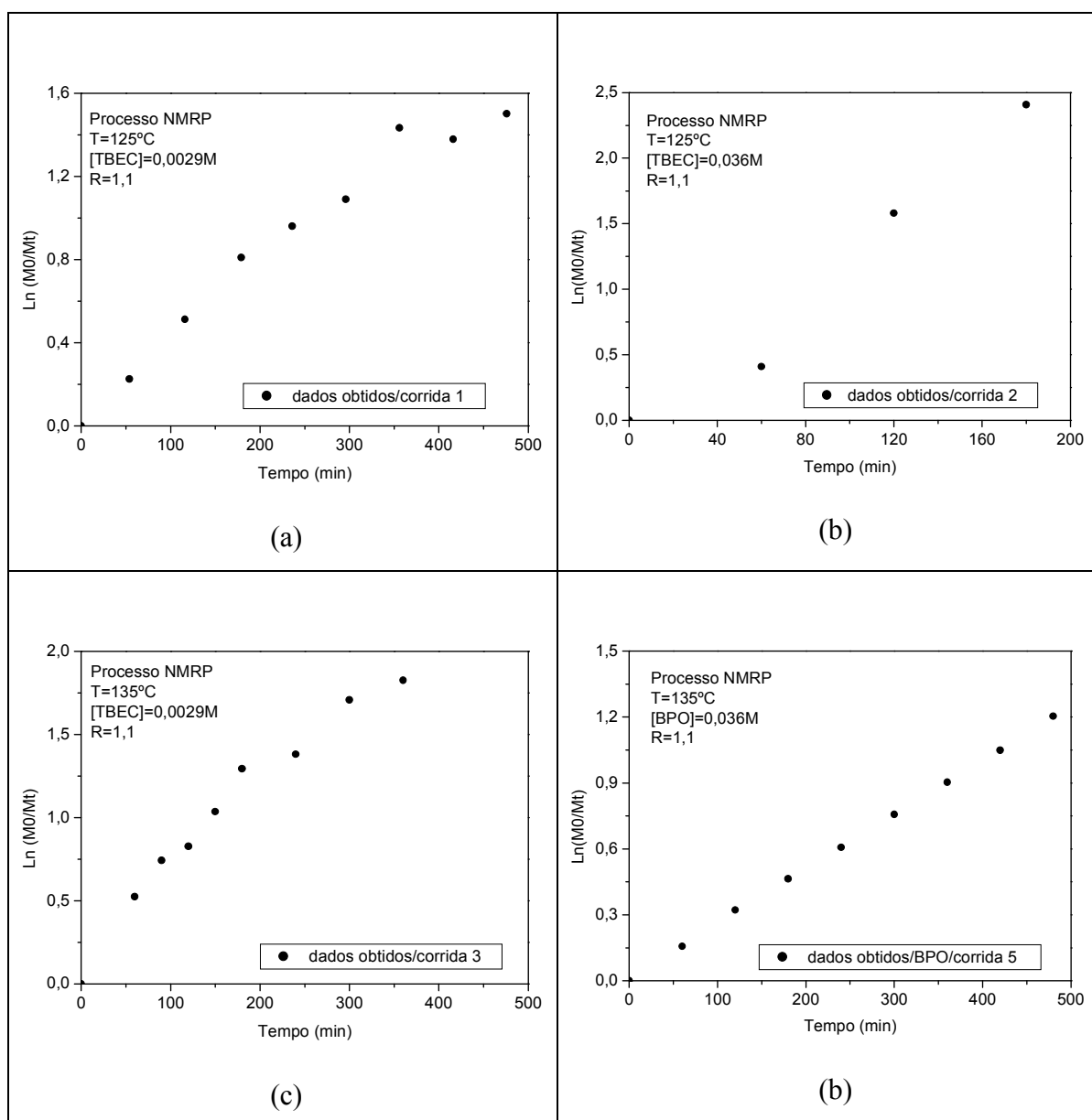


Figura 5.9: $\ln(M_0/M_t)$ vs. tempo para o processo NMRP. (a) corrida 1; (b) corrida 2; (c) corrida 3; (d) corrida 5.

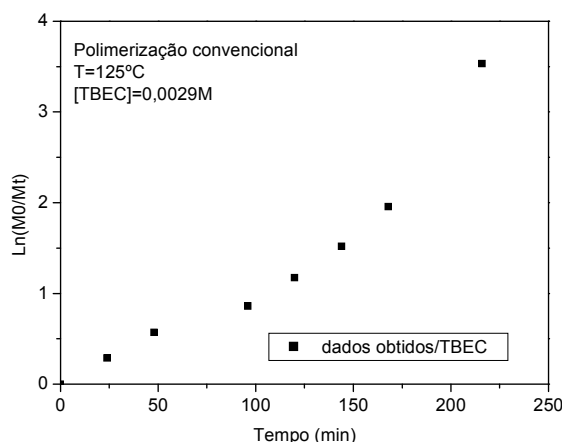


Figura 5.10: $\ln(M_0/M_t)$ vs. tempo para a polimerização convencional.

5.2.2) Efeito da Razão Molar [TEMPO]/[I] usando o iniciador TBEC no processo NMRP

O efeito da razão molar [TEMPO]/[TBEC] nos perfis de conversão vs. tempo, pesos moleculares médio numérico e mássico vs. conversão e polidispersidade vs. conversão serão analisados através das corridas 2 e 7 pelas Figuras 5.11 (a), (b), (c) e (d), respectivamente. Pela Figura 5.11 (a), observa-se que ao se aumentar a razão R de 1,1 para 1,3 (mantendo a concentração de iniciador e variando a do TEMPO) houve um decréscimo na taxa de polimerização NMRP, ou seja, a taxa de polimerização se mostrou inversamente proporcional à concentração de TEMPO, de acordo com o que relataram Veregin et al. (1996a). Observando-se a Figura 5.11 (a) verificou-se que ao aumentar a razão de 1,1 para 1,3, houve uma redução na conversão média de 22% e um aumento no tempo de polimerização de 8%. Isso se deve ao fato de que um aumento na concentração inicial de TEMPO acarreta num excesso também maior de radicais TEMPO $[T\cdot]$ durante a polimerização, aumentando o tempo de vida transitório do polímero dormente, o que diminui a taxa de reação, de acordo com a Equação 5.1 (Veregin et al. 1996a), que mostra o consumo de monômero em relação ao tempo.

$$\frac{d[M]}{dt} = -\frac{k_p [R-T][M]}{K_L [T\bullet]} \quad (5.1)$$

onde, k_p é a constante de propagação, K_L é a constante de equilíbrio da Equação 3.6 (Equação de ativação-desativação) e $[M]$ é a concentração de monômero.

Observando as Figuras 5.11 (b) e (c), um aumento na razão molar de 1,1 para 1,3 provocou uma diferença muito pequena entre os perfis dos pesos moleculares médio numérico como também dos pesos moleculares médio mássico, respectivamente. Este comportamento está de acordo com os dados experimentais de Veregin et al. 1996a, que também analisa o efeito do excesso de TEMPO no processo NM RP, embora seja para o iniciador BPO. Um aumento no excesso de radicais TEMPO ($[T\bullet]$) provocou uma pequena diminuição nos pesos moleculares, já que quanto maior o excesso de TEMPO no meio reacional, as cadeias poderão ficar por um longo tempo como cadeias dormentes, impossibilitadas de propagar. Na Figura 5.11 (c), que mostra o efeito da razão molar $[TEMPO]/[TBEC]$ no peso molecular médio mássico, este efeito foi mais visualizado do que na Figura 5.11 (b), que mostra o comportamento do peso molecular médio numérico.

O efeito da razão molar $[TEMPO]/[TBEC]$ na polidispersidade pode ser visto na Figura 5.11 (d). À medida que a relação $[TEMPO]/[TBEC]$ é aumentada, o índice de polidispersidade é diminuído. Segundo Veregin et al., 1996b, quanto maior a concentração de radical nítróximo, maior será a taxa de troca entre as espécies ativas e dormentes, diminuindo o índice de polidispersidade. Não é possível avaliar experimentalmente se a taxa de troca entre as espécies é maior ou menor, entretanto, os dados experimentais obtidos para o processo NM RP usando TBEC, mostrados na Figura 5.11 (d), estão de acordo com a equação proposta por Veregin et al., 1996b, na qual a polidispersidade é inversamente proporcional à taxa de troca entre as espécies ativas e dormentes. A polidispersidade é controlada por esta taxa de troca entre as espécies ativas e dormentes, que por sua vez é controlada pela liberação e capturação do TEMPO.

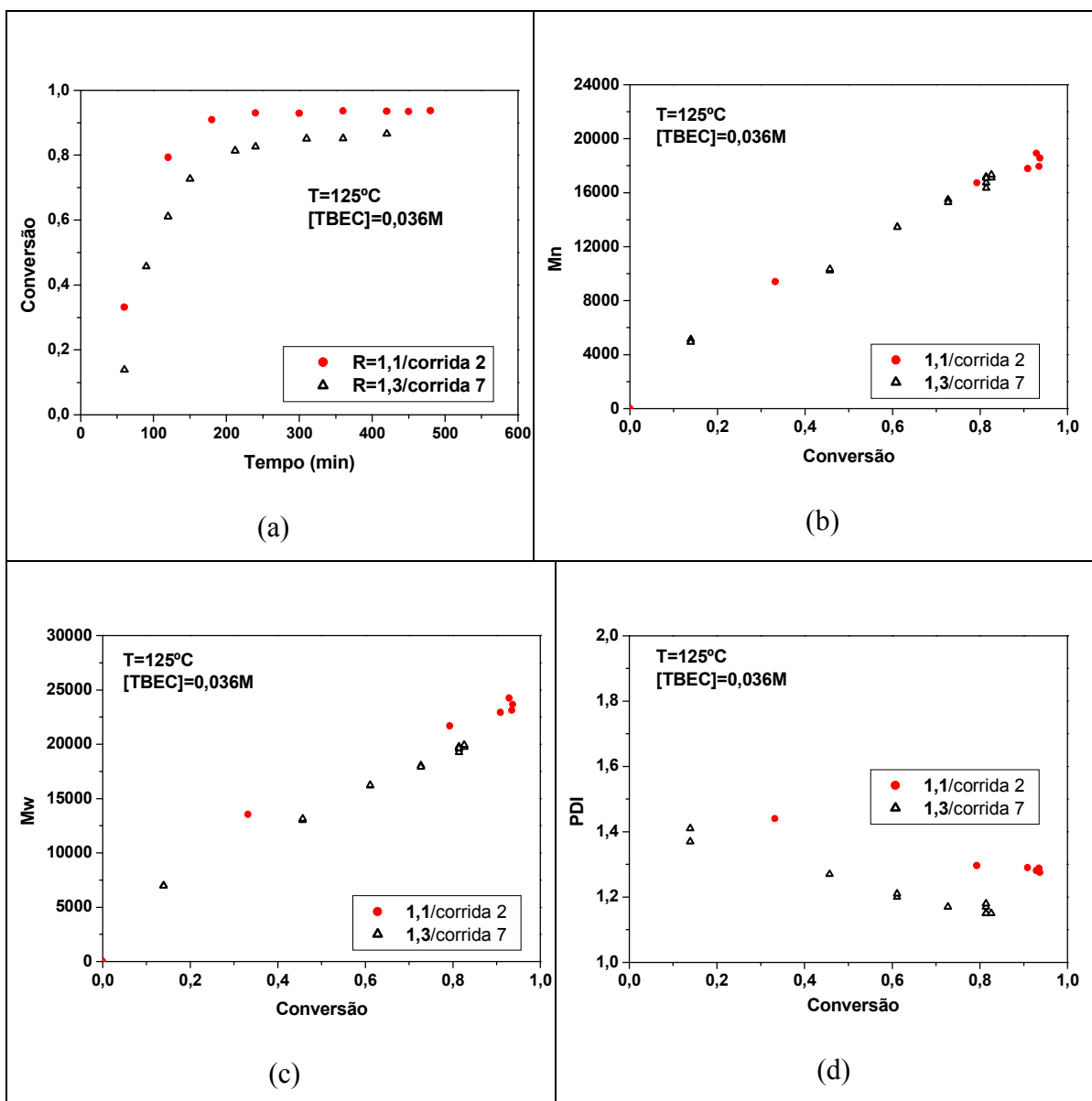
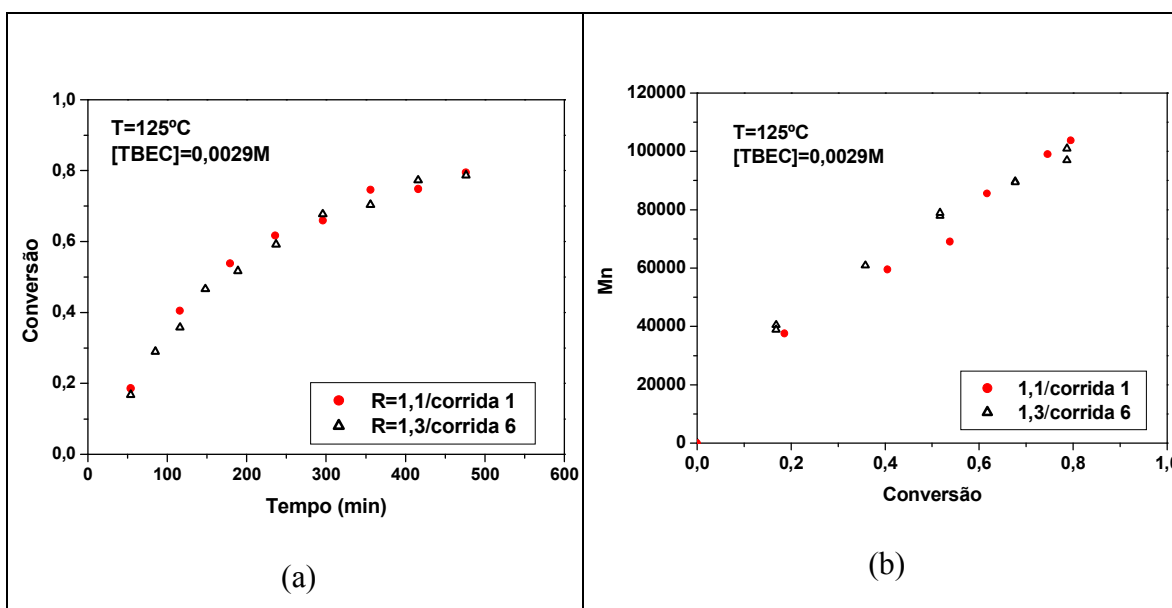


Figura 5.11: Corridas 2 e 7. Efeito da Razão $[TEMPO]/[TBEC]$ nos perfis de (a) conversão vs. tempo (b) pesos moleculares médio numérico vs. conversão (c) pesos moleculares médio mássico vs. conversão e (d) polidispersidade vs. conversão.

O efeito da razão molar $[TEMPO]/[TBEC]$ na conversão, pesos moleculares médio numérico e mássico e polidispersidade também foi analisado em outras condições experimentais, como mostram as Figuras 5.12, 5.13 e 5.14, respectivamente.

A Figura 5.12 (a) mostra que ao se aumentar a razão R de 1,1 para 1,3 o decréscimo na taxa ocorre, mas a diferença entre os perfis de conversão é muito pequena. Isso pode ser explicado pelo fato das concentrações de iniciador e controlador serem bem

menores (12 vezes menor) do que na Figura 5.11 (a), na qual as concentrações de iniciador e controlador são maiores. Tendo concentrações de iniciador e controlador menores, a quantidade de cadeias poliméricas no meio reacional também será menor, portanto, menor será evidenciada a diferença na taxa de reação. Observando-se a Figura 5.12 (a), verificou-se que ao se aumentar a razão de 1,1 para 1,3, houve uma redução na conversão média de 6%. Pelas Figuras 5.12 (b) e (c), observa-se o mesmo comportamento analisado nas Figuras 5.11 (b) e (c), na qual uma mudança na concentração inicial de TEMPO provocou uma variação muito pequena nos perfis dos pesos moleculares médio numérico e mássico, respectivamente. Para a Figura 5.12 (d), o efeito da razão molar $[\text{TEMPO}]/[\text{TBEC}]$ também foi significativo, como ocorreu na Figura 5.11 (d), entretanto, com uma diferença na polidispersidade para 80% de conversão, já que a polidispersidade para uma razão de 1,3 é maior do que para 1,1. Uma possibilidade para este aumento na polidispersidade final é que em altas conversões pode haver terminação das cadeias irreversivelmente ou alguma autopolimerização, provocando assim, um aumento na polidispersidade.



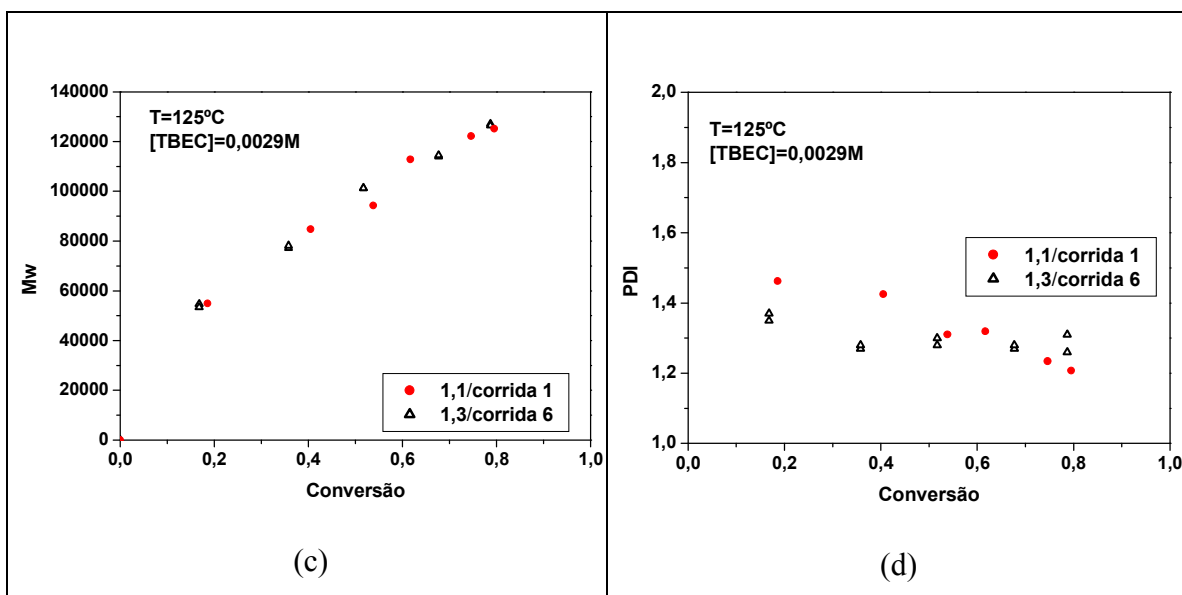


Figura 5.12: Corridas 1 e 6. Efeito da Razão $[\text{TEMPO}]/[\text{TBEC}]$ nos perfis de (a) conversão vs. tempo (b) pesos moleculares médio numérico vs. conversão (c) pesos moleculares médio mássico vs. conversão e (d) polidispersidade vs. conversão.

Observando as Figuras 5.13 (a), (b), (c) e (d), cujas concentrações de TBEC e TEMPO são as mesmas das Figuras 5.11 (a), (b), (c) e (d), com temperaturas diferentes (neste caso, 135°C), podemos dizer que o efeito da razão molar $[\text{TEMPO}]/[\text{TBEC}]$ na conversão, pesos moleculares médio numérico e mássico e polidispersidade é similar, o que comprova que o efeito verificado experimentalmente é confiável. Para a Figura 5.13 (a), ao aumentar a razão de 1,1 para 1,3, obteve-se uma redução na conversão média de 25% e um aumento no tempo de polimerização de 110% (para as condições das corridas 4 e 9, o tempo de polimerização reduziu significativamente quando comparado com as corridas 2 e 7). Neste caso, o tempo para se atingir a conversão máxima foi bem menor para razão menor.

Pelas Figuras 5.13 (b) e (c), também observamos que um aumento na razão molar de 1,1 para 1,3 provocou uma pequena diminuição nos perfis dos pesos moleculares médio numérico e mássico, respectivamente, como visto nas Figuras 5.11 (b) e (c).

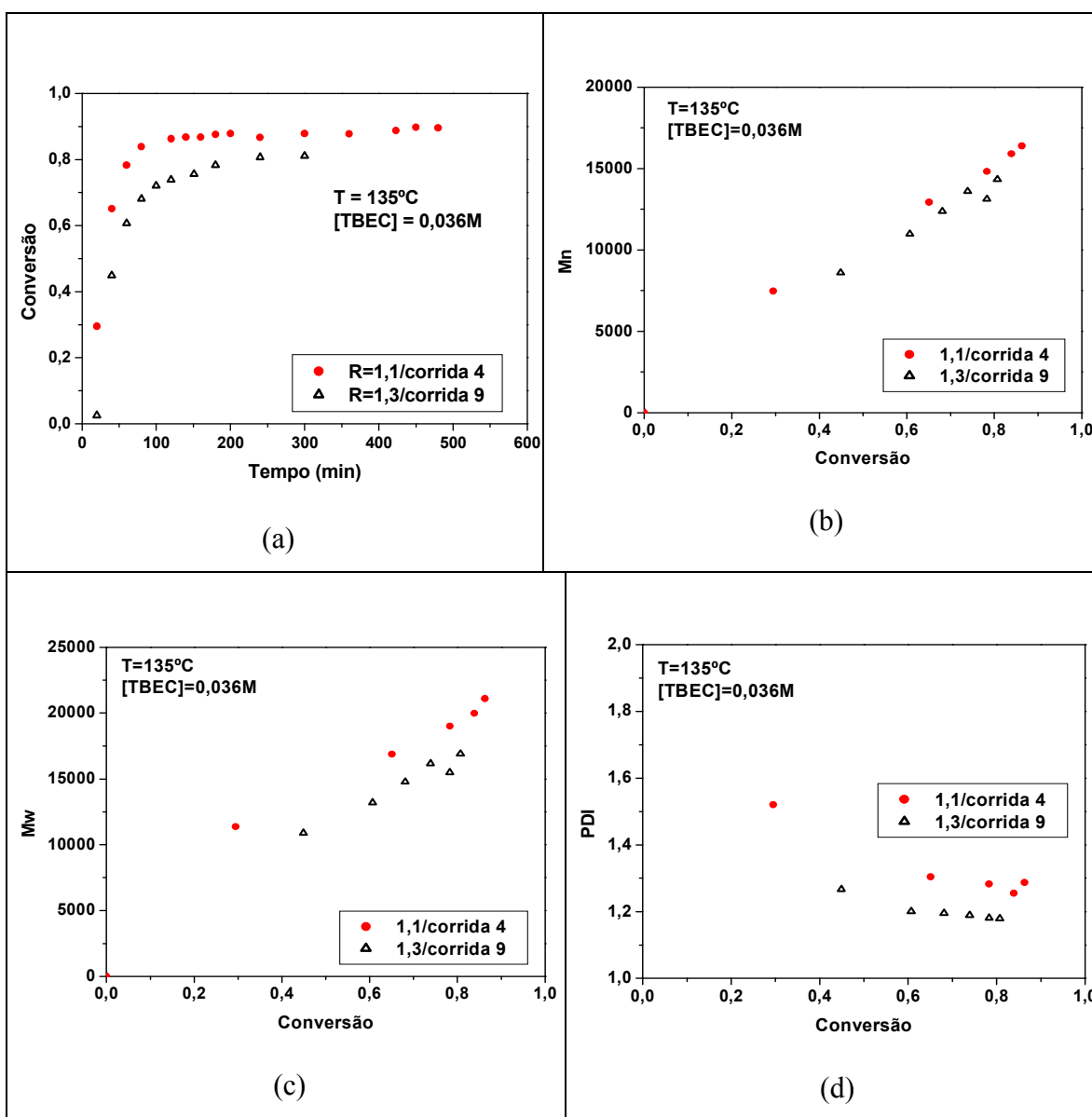


Figura 5.13: Corridas 4 e 9. Efeito da Razão $[\text{TEMPO}]/[\text{TBEC}]$ nos perfis de (a) conversão vs. tempo (b) pesos moleculares médio numérico vs. conversão (c) pesos moleculares médio mássico vs. conversão e (d) polidispersidade vs. conversão.

Observando as Figuras 5.14(a), (b), (c) e (d), cujas concentrações de TBEC e TEMPO são as mesmas das Figuras 5.12 (a), (b), (c) e (d), com temperaturas diferentes (neste caso, 135°C), podemos dizer que o efeito da razão molar $[\text{TEMPO}]/[\text{TBEC}]$ na conversão, pesos moleculares médio numérico e mássico e polidispersidade é similar, o que comprova que o efeito verificado experimentalmente e discutido anteriormente é confiável.

Um aumento na razão molar de 1,1 para 1,3, provocou uma diminuição nas conversões e polidispersidades, enquanto que os pesos moleculares ficaram muito próximos.

Para Figura 5.14 (a), ao se aumentar a razão de 1,1 para 1,3, obteve-se uma redução na conversão média de 6%. As mesmas baixas porcentagens obtidas para as duas Figuras 5.12 (a) e 5.14 (a) comprovam que usando pequenas concentrações de iniciador e controlador, a diferença no perfil de conversão será mínima.

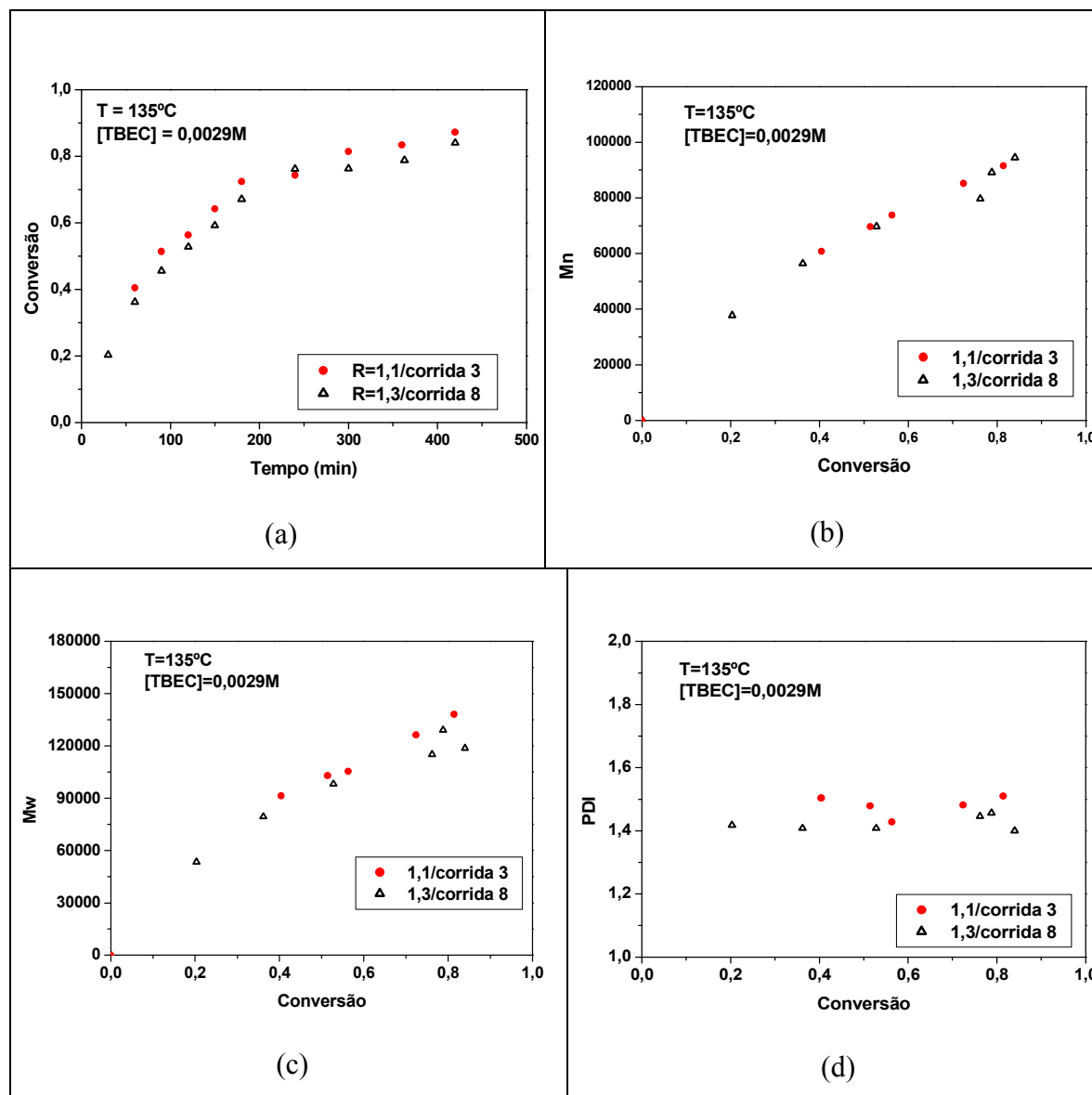


Figura 5.14: Corridas 3 e 8. Efeito da Razão $[TEMPO]/[TBEC]$ nos perfis de (a) conversão vs. tempo (b) pesos moleculares médio numérico vs. conversão (c) pesos moleculares médio mássico vs. conversão e (d) polidispersidade vs. conversão.

5.2.3) Efeito da Temperatura usando o iniciador TBEC no processo NMRP

As Figuras 5.15 (a), (b), (c) e (d) mostram para o processo NMRP o efeito da temperatura (125 e 135°C) nos perfis de conversão vs. tempo, pesos moleculares médio numérico e mássico vs. conversão e polidispersidade vs. conversão, respectivamente, através das corridas 1 e 3. Pela Figura 5.15 (a), pode-se observar que utilizando-se uma maior temperatura no processo NMRP, são obtidos valores de conversão mais elevados num mesmo tempo de reação, analogamente ao que ocorre na polimerização via radical livre convencional, na qual um aumento na temperatura provoca um aumento na taxa de polimerização (propagação) e iniciação (química e térmica). Com o aumento da temperatura de 125 para 135°C conseguiu-se um aumento significativo na conversão, não somente pelo fato da temperatura influenciar nas constantes de propagação e de decomposição do iniciador, mas também por influenciar na constante de ativação (Mesa et al. 2003). À medida que a temperatura aumenta, o valor da constante de ativação também vai aumentar, fazendo com que cadeias dormentes sejam mais ativadas (convertidos em cadeias em crescimento) e permitindo assim, que mais radicais consigam propagar, aumentando a conversão do monômero.

Pelas Figuras 5.15 (b) e (c), observa-se que a temperatura tem um efeito pequeno nos perfis dos pesos moleculares médio numérico e mássico, respectivamente, diferente do que ocorre na polimerização convencional. Um aumento na temperatura provocou uma pequena diminuição nos pesos moleculares médio numérico (5.15b). Conforme a temperatura aumenta, a quantidade de radicais gerados pela iniciação térmica e química também aumenta, sendo assim, aumentará a competição de monômero por radicais iniciais, e como consequência o tamanho do polímero formado será um pouco menor.

Para estas condições operacionais testadas (corridas 1 e 3), não foi possível verificar experimentalmente uma tendência em relação à variação do peso molecular mássico com a temperatura (Figura 5.15c), possivelmente devido a desvios nas medidas experimentais. Entretanto, será visto nas Figuras 5.16, 5.17 e 5.18 que existe uma pequena redução no peso molecular mássico quando se aumenta a temperatura de operação.

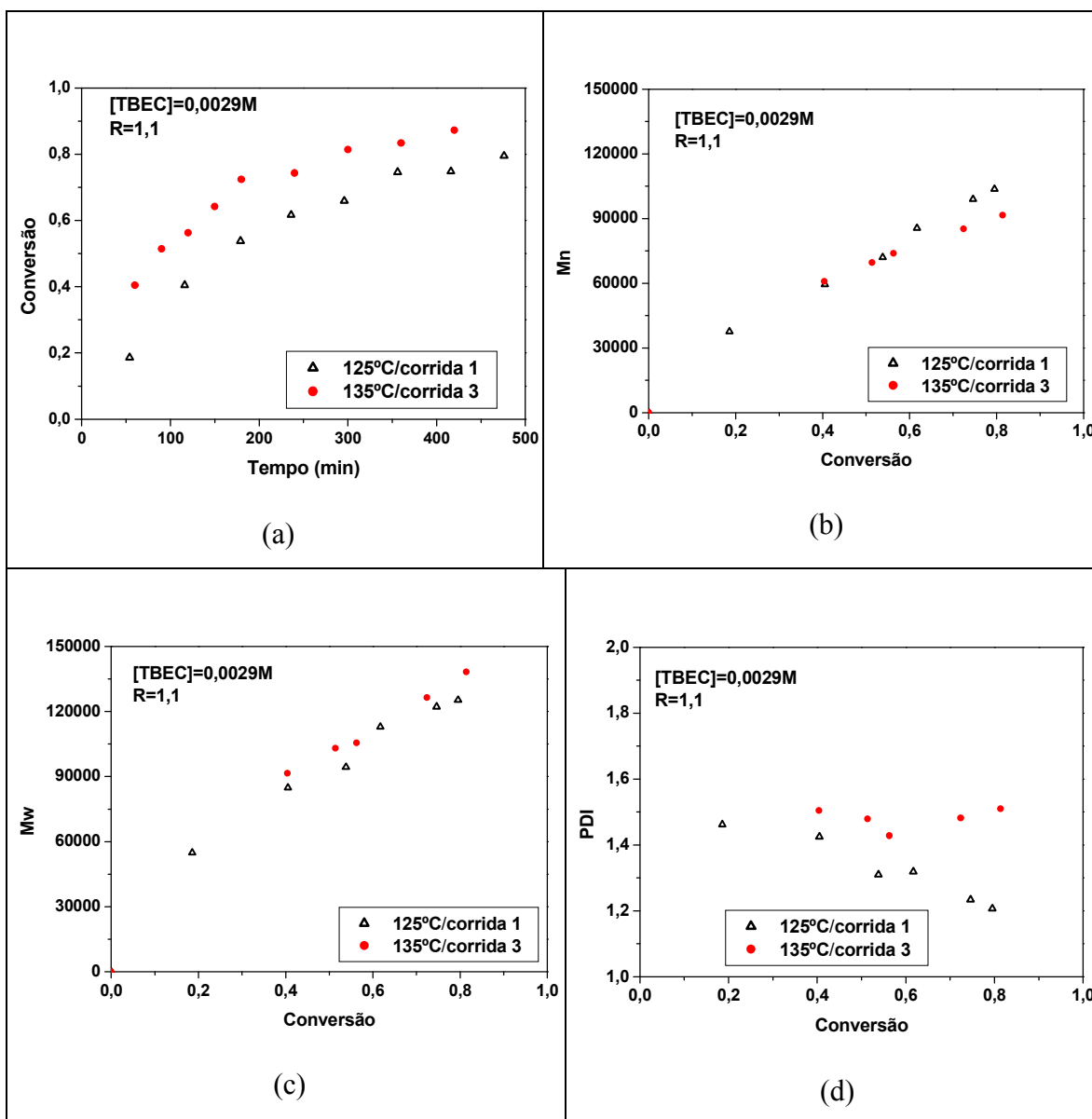


Figura 5.15: Corridas 1 e 3. Efeito temperatura nos perfis de (a) conversão vs. tempo (b) pesos moleculares médio numérico vs. conversão (c) pesos moleculares médio mássico vs. conversão e (d) polidispersidade vs. conversão.

Para diferentes temperaturas, ainda não está claro na literatura o comportamento ideal que um perfil de polidispersidade deve seguir. O aumento da temperatura resultou em conversões maiores, porém, para o caso da Figura 5.15 com polidispersidades também maiores, pois a relação de M_w em relação à temperatura, especificadamente na Figura 5.15 (c), é oposta à relação de M_n em relação à temperatura, fazendo com que o efeito da temperatura na polidispersidade seja intensificado. Vale ressaltar também que a diferença

nos dois perfis de polidispersidade parece grande em função da escala usada no gráfico (geralmente se usa $0 \leq \text{PDI} \leq 2$).

O efeito da temperatura na conversão, pesos moleculares médio numérico e mássico e polidispersidade também foi analisado em outras condições experimentais, a fim de validar as discussões feitas, como mostram as Figuras 5.16, 5.17 e 5.18, respectivamente.

Nas Figuras 5.16 (a), cujas concentrações de iniciador e TEMPO são maiores do que na Figura 5.15 (a), observa-se que no início da polimerização, a velocidade de reação é mais rápida quando se usa maior temperatura, como era de se esperar, entretanto, quando se atinge conversão máxima, o perfil para a temperatura de 135°C se estabiliza abaixo do perfil para a temperatura de 125°C. O que pode ter acontecido é que tendo concentrações maiores juntamente com uma temperatura também maior (corrida 4), a quantidade de radicais iniciais gerada foi muito alta, sendo a maioria desses radicais capturados pelo TEMPO num tempo curto (120 minutos) com uma conversão alta (86%), estabilizando numa conversão menor quando comparado ao perfil para a corrida 2 (125°C). Embora o perfil para a temperatura de 125°C tenha se estabilizado numa conversão um pouco mais alta (aproximadamente 93%) do que o perfil para a temperatura de 135°C, a conversão máxima foi conseguida num tempo um pouco maior (240 minutos).

Pelas Figuras 5.16 (b) e (c), observa-se o comportamento dos pesos moleculares médio numérico e mássico, respectivamente. Como visto anteriormente, um aumento na temperatura provocou uma pequena diminuição nos perfis dos pesos moleculares médio numérico (5.16b) e mássico (5.16c). A razão deste comportamento foi a maior geração de radicais iniciais com o aumento da temperatura.

Pela Figura 5.16 (d), o comportamento da polidispersidade não é muito afetado pelo efeito de diferentes temperaturas.

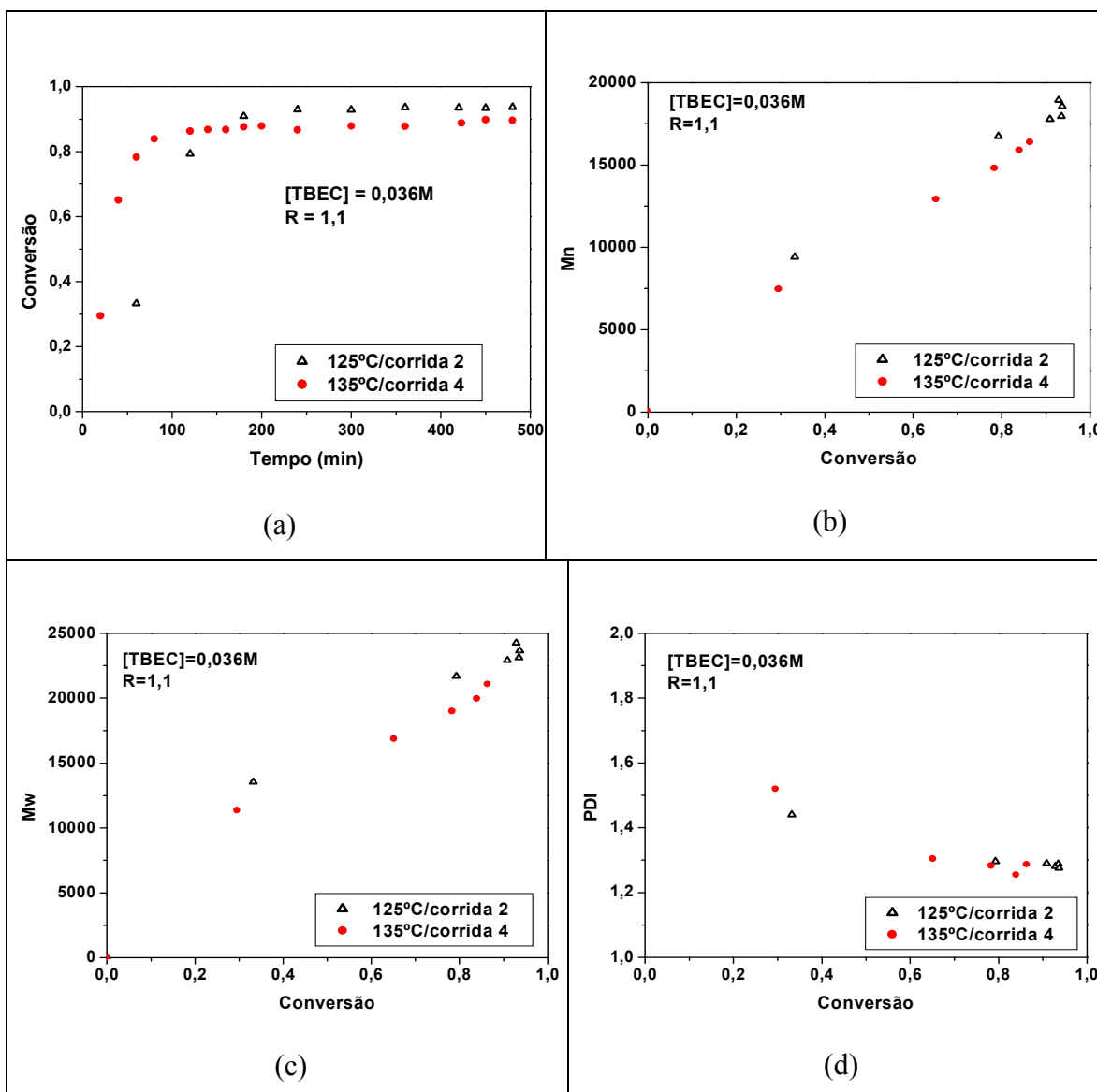


Figura 5.16: Corridas 2 e 4. Efeito temperatura nos perfis de (a) conversão vs. tempo (b) pesos moleculares médio numérico vs. conversão (c) pesos moleculares médio mássico vs. conversão e (d) polidispersidade vs. conversão.

As Figuras 5.17 (a), (b), (c) e (d) também foram feitas para analisar o efeito da temperatura nos perfis de conversão, pesos moleculares médio numérico e mássico e polidispersidade. Pela Figura 5.17 (a), observa-se o mesmo efeito discutido para a Figura 5.15 (a), já que apresentam concentrações de TBEC e TEMPO iguais, mudando apenas a razão molar entre eles (neste caso, 1,3).

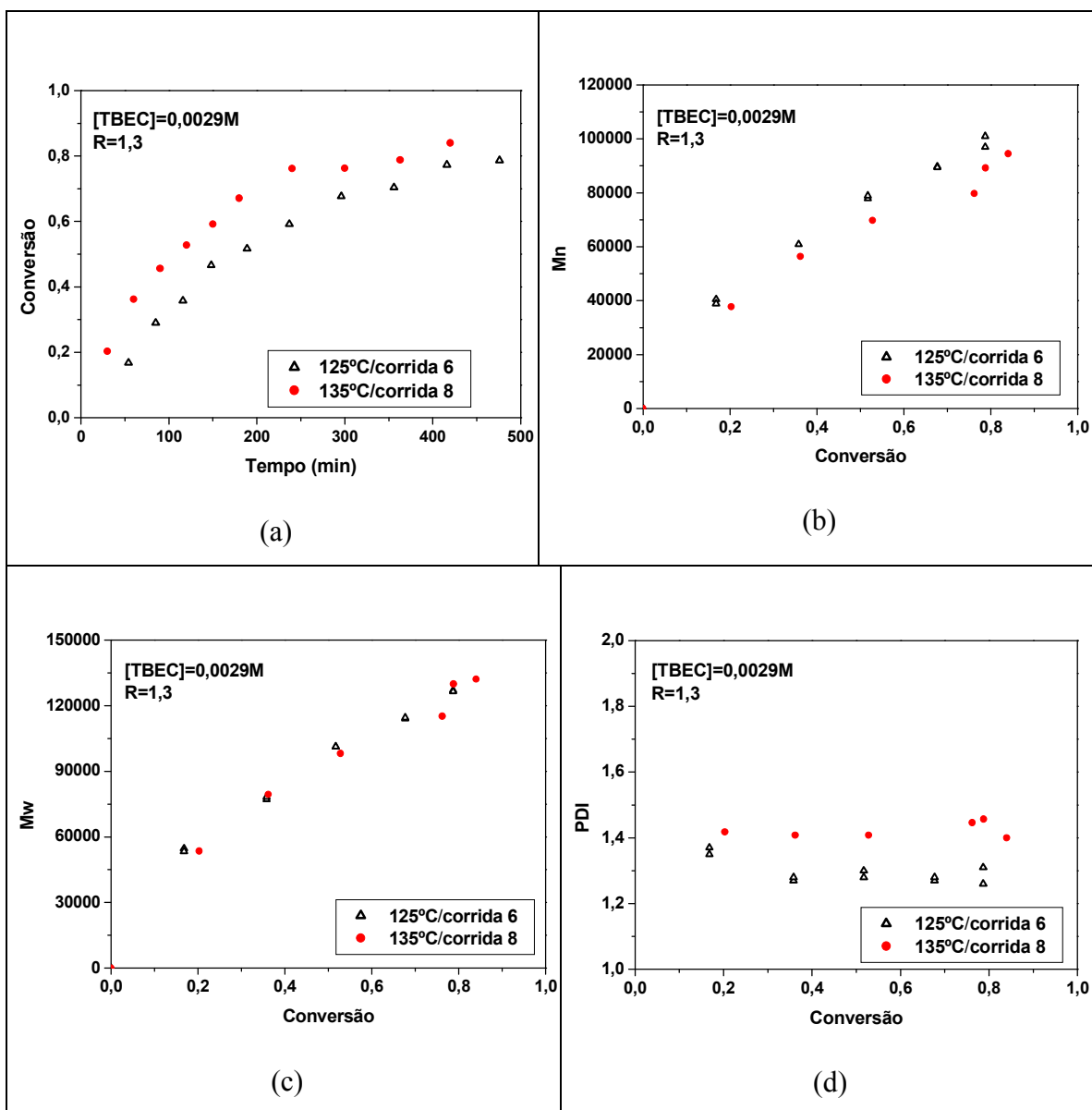


Figura 5.17: Corridas 6 e 8. Efeito temperatura nos perfis de (a) conversão vs. tempo (b) pesos moleculares médio numérico vs. conversão (c) pesos moleculares médio mássico vs. conversão e (d) polidispersidade vs. conversão.

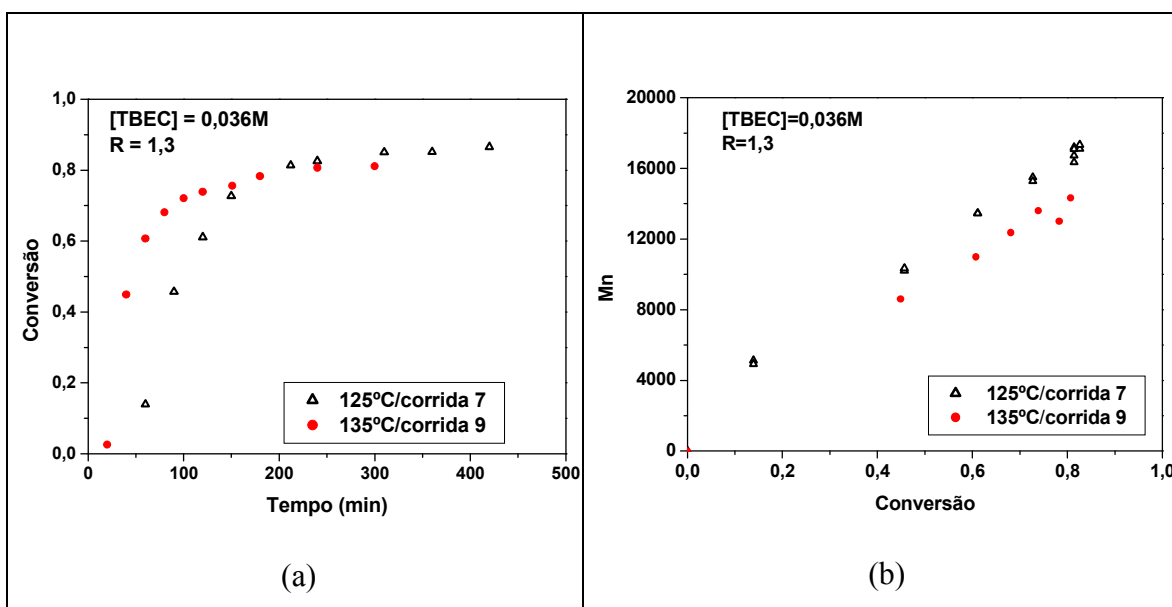
Pelas Figuras 5.17 (b) e (c), podemos observar que neste caso, a temperatura teve uma influência um pouco maior do que nas Figuras 5.15 (b) e (c), uma vez que o perfil do peso molecular médio numérico para a temperatura de 135°C está desde o começo da reação abaixo do perfil à 125°C.

O efeito da temperatura na polidispersidade para a condição experimental das corridas 6 e 8 (Figura 5.17d) foi o mesmo verificado na Figura 5.15 (d), no qual

polidispersidades mais altas foram obtidas para uma temperatura maior. Para os dois perfis as polidispersidades estão abaixo de 1,5.

As Figuras 5.18 (a), (b), (c) e (d) também foram feitas para analisar o efeito da temperatura nos perfis de conversão, pesos moleculares médio numérico e mássico e polidispersidade. Para a Figura 5.18 (a) o mesmo efeito da temperatura foi evidenciado quando comparado ao efeito da Figura 5.16 (a). No início da polimerização a velocidade de reação é mais rápida quando se usa maior temperatura, entretanto, quando se atinge conversão máxima, o perfil para a temperatura de 135°C se estabiliza abaixo do perfil para a temperatura de 125°C. Neste caso, os dois perfis para as duas temperaturas estudadas estabilizaram em conversões mais próximas do que os dois perfis da Figura 5.16 (a).

As Figuras 5.18 (b) e (c) mostram o comportamento dos pesos moleculares médio numérico e mássico, respectivamente, para as duas temperaturas estudadas. Verifica-se o mesmo comportamento anterior, o qual com o aumento da temperatura os pesos moleculares são menores. Analisando a polidispersidade na Figura 5.18 (d), o efeito da temperatura foi menos significativo para esta condição experimental do que nas outras condições analisadas anteriormente. A razão para este comportamento foi o fato dos pesos moleculares médio numérico e mássico diminuírem quase que na mesma proporção para as duas temperaturas, provocando assim, polidispersidades próximas. Ainda assim, em conversões mais elevadas podemos observar que as polidispersidades estão um pouco mais altas para temperatura de 135°C, como verificado nas outras condições.



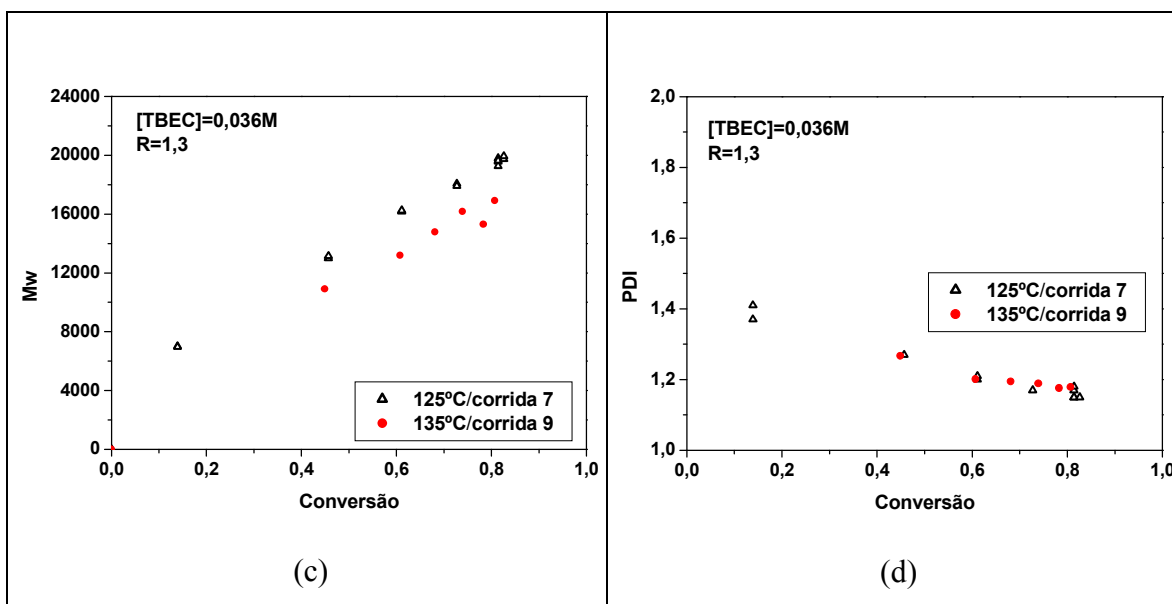


Figura 5.18: Corridas 7 e 9. Efeito temperatura nos perfis de (a) conversão vs. tempo (b) pesos moleculares médio numérico vs. conversão (c) pesos moleculares médio mássico vs. conversão e (d) polidispersidade vs. conversão.

5.2.4) Efeito de um aumento simultâneo na concentração de iniciador (TBEC) e na concentração de TEMPO no processo NMRP

As Figuras 5.19 (a), (b), (c) e (d) mostram o efeito de um aumento simultâneo na concentração de iniciador e na concentração de TEMPO, mantendo-se a razão entre eles (1,1), nos perfis de conversão vs. tempo, pesos moleculares médio numérico e mássico vs. conversão e polidispersidade vs. conversão, respectivamente, através das corridas 1 e 2 numa temperatura de 125°C. Essa mesma análise mostrando o efeito de um aumento simultâneo na concentração de iniciador e na concentração de TEMPO, mantendo-se a razão entre eles (1,1), nos perfis de conversão vs. tempo, pesos moleculares médio numérico e mássico vs. conversão e polidispersidade vs. conversão, foi feita através das corridas 3 e 4, como mostra as Figuras 5.20 (a), (b), (c) e (d), respectivamente, numa temperatura de 135°C.

Analisando a Figura 5.19 (a) e 5.20 (a), pode-se observar que houve um aumento significativo nos perfis de conversão para a corridas 2 (5.19a) e 4 (5.20a), cujas corridas apresentam concentrações de iniciador e controlador 12 vezes maior que as concentrações usadas nas corridas 1 (5.19a) e 3 (5.20a). Essas condições referentes às corridas 2 e 4

favorecem um aumento pronunciado na concentração de cadeias dormentes, já que a concentração de equilíbrio de cadeias dormentes para as corridas 2 e 4 é maior do que a concentração de equilíbrio de cadeias dormentes para as corridas 1 e 3, respectivamente. Conseqüentemente, a taxa de reação aumenta, uma vez que esta é diretamente proporcional à concentração das espécies dormentes (de acordo com a equação 5.1). Pelos resultados simulados por Mesa (2001), quando existe uma quantidade de radicais iniciais maior, possibilita-se um maior número de polímero morto, entretanto, uma formação de cadeias dormentes também maior, e isso pode causar um descontrole na polidispersidade.

Como era de se esperar, as Figuras 5.19 (b), (c) e 5.20 (b), (c) mostram que os pesos moleculares médio numéricos e mássicos são menores para a corrida 2 e 4, respectivamente, nas quais concentrações maiores de iniciador e controlador foram usadas. A razão deste comportamento pode ser explicada em função da concentração de radicais iniciais que iniciam a polimerização. Se uma maior quantidade de radicais iniciais for produzida, resultará em um número de cadeias poliméricas maior, com cadeias mais curtas, pois existe uma mesma quantidade de monômero para ser adicionado a um maior número de cadeias poliméricas, portanto, serão obtidos polímeros com pesos moleculares menores.

Pela Figura 5.19 (d), o perfil para a polidispersidade com concentrações de iniciador e controlador maiores (corrida 2) estão acima para conversões altas quando comparado ao perfil referente à corrida 1. Não foi possível fazer uma conclusão a respeito do perfil inteiro de polidispersidade por não existir medidas em conversões baixas para a corrida 2, mas analisando a tendência do perfil partindo do primeiro valor de polidispersidade para esta corrida, os perfis das corridas 1 e 2 estão próximos, ficando com uma diferença mais significativa em conversões altas.

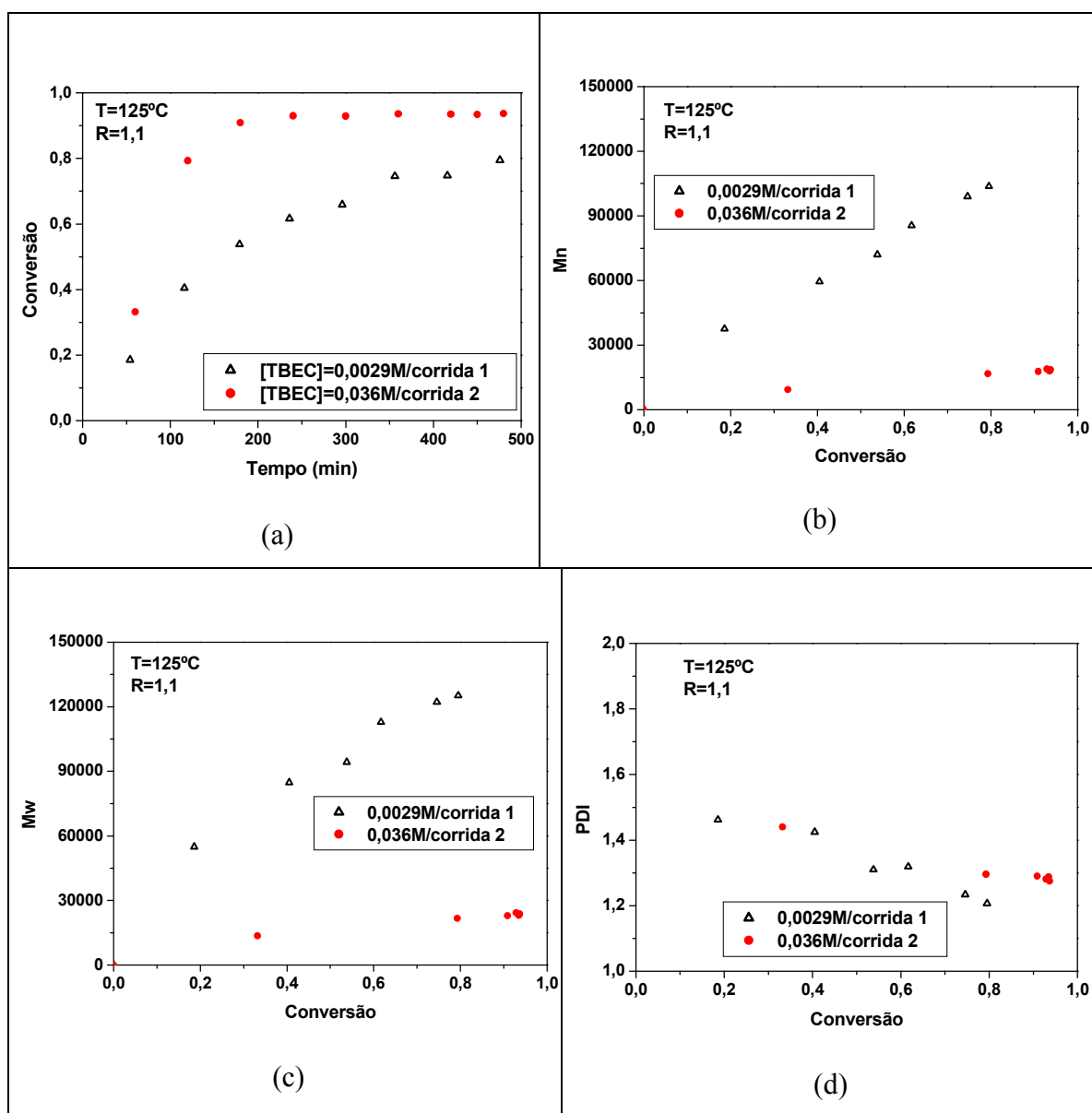


Figura 5.19: Corridas 1 e 2. Efeito de um aumento simultâneo na concentração de iniciador e na concentração de TEMPO nos perfis de (a) conversão vs. tempo (b) pesos moleculares médio numérico vs. conversão (c) pesos moleculares médio mássico vs. conversão e (d) polidispersidade vs. conversão.

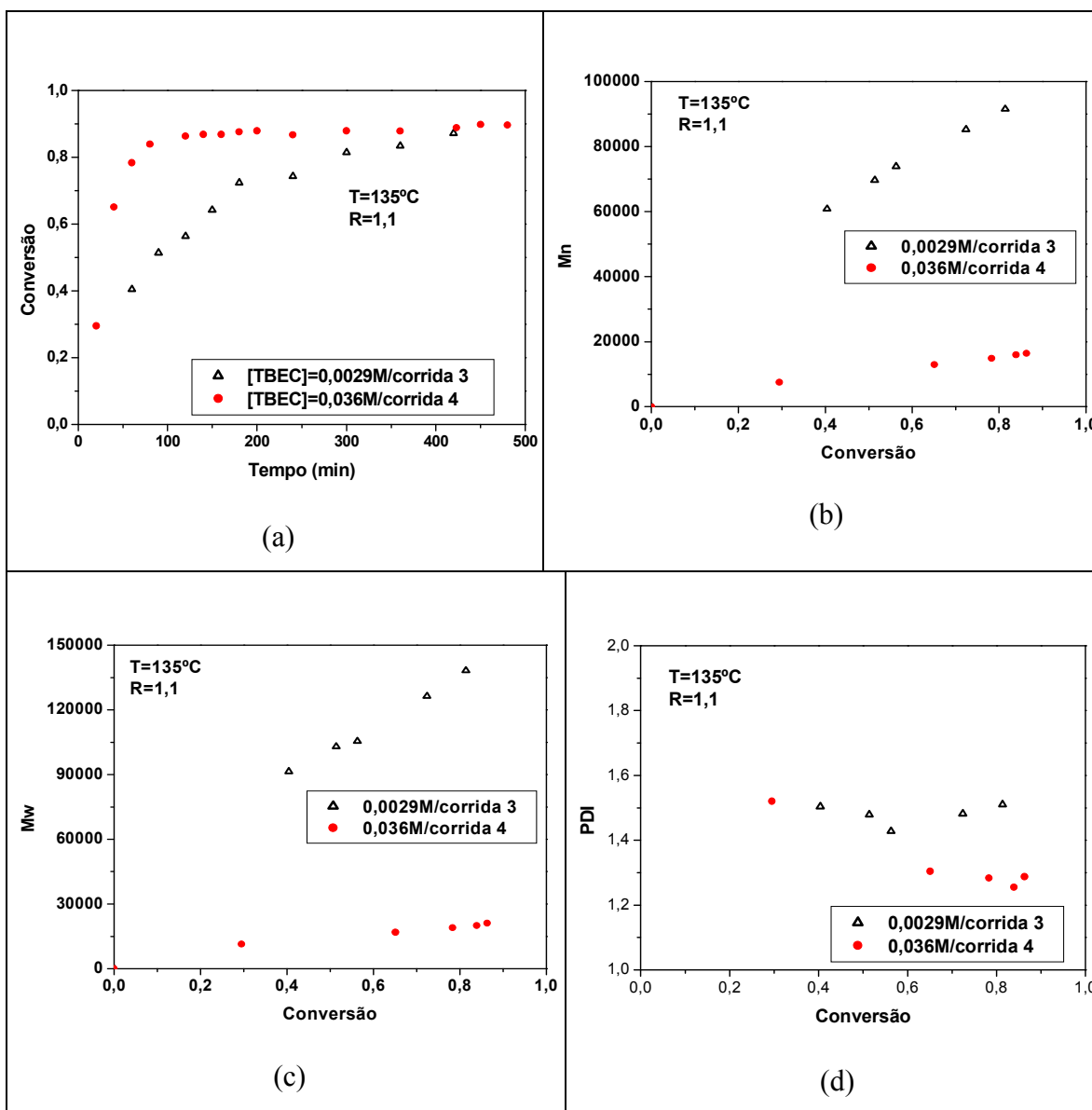


Figura 5.20: Corridas 3 e 4. Efeito de um aumento simultâneo na concentração de iniciador e na concentração de TEMPO nos perfis de (a) conversão vs. tempo (b) pesos moleculares médio numérico vs. conversão (c) pesos moleculares médio mássico vs. conversão e (d) polidispersidade vs. conversão.

Foi feita uma mesma análise do efeito de um aumento simultâneo na concentração de iniciador e na concentração de TEMPO para um nível superior de razão (1,3), como ilustram as Figuras 5.21 (a), (b), (c) e (d) e 5.22 (a), (b), (c) e (d), respectivamente. As conclusões estão de acordo com as apresentadas acima para razão 1,1, na qual maiores concentrações de iniciador e controlador causaram um aumento na taxa de polimerização

(Figura 5.21a e Figura 5.22a) e uma diminuição nos perfis dos pesos moleculares médio numérico (5.21b e 5.22b e mássico (5.21c e 5.22c). Um aumento nas concentrações de iniciador e controlador permite que um maior número de radicais iniciais possa reagir com mais radicais nitróxidos e gerar uma maior quantidade de cadeias poliméricas dormentes, aumentando assim a taxa de reação (de acordo com a equação 5.1).

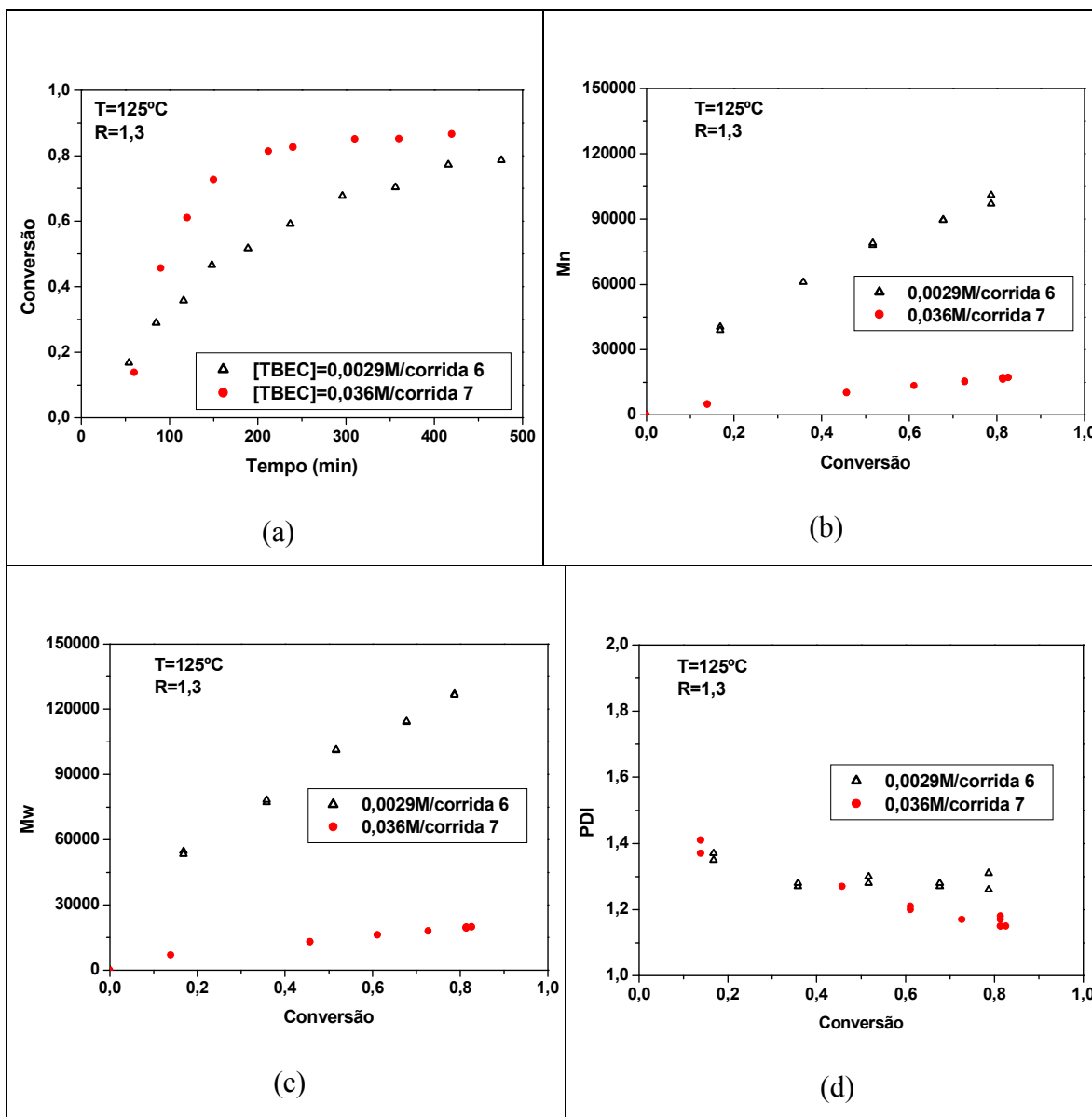


Figura 5.21: Corridas 6 e 7. Efeito de um aumento simultâneo na concentração de iniciador e na concentração de TEMPO nos perfis de (a) conversão vs. tempo (b) pesos moleculares médio numérico vs. conversão (c) pesos moleculares médio mássico vs. conversão e (d) polidispersidade vs. conversão.

Analisando as polidispersidades pelas Figuras 5.21 (d) e 5.22 (d), podemos observar que para as corridas 7 e 9 (concentrações maiores), os valores são menores quando comparados às corridas 6 e 8 (concentrações menores).

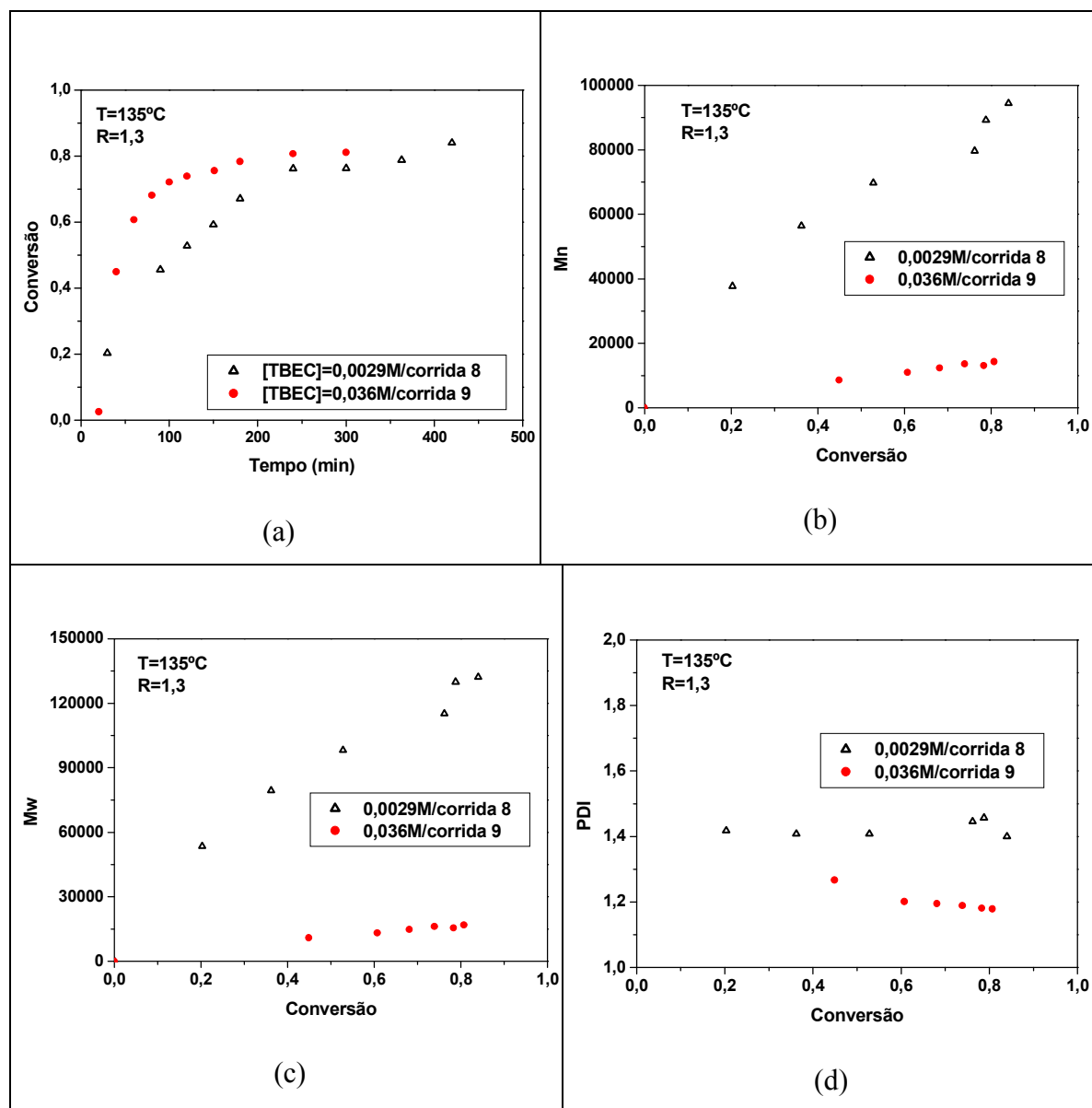


Figura 5.22: Corridas 8 e 9. Efeito de um aumento simultâneo na concentração de iniciador e na concentração de TEMPO nos perfis de (a) conversão vs. tempo (b) pesos moleculares médio numérico vs. conversão (c) pesos moleculares médio mássico vs. conversão e (d) polidispersidade vs. conversão.

É interessante observar que foi possível obter polímeros com pesos moleculares altos, na ordem de 10^5 , mantendo-se o sistema controlado (vide por exemplo Figuras 5.19 e 5.20).

5.2.5) Conclusão dos resultados apresentados

Como conclusão geral para o uso do TBEC no processo NMRP, podemos dizer que a taxa de polimerização do processo NMRP iniciado pelo TBEC foi aumentada, obtendo conversões elevadas, por um lento decaimento da concentração de radicais TEMPO, pela reação com os radicais fornecidos pelo iniciador TBEC durante todo o curso da polimerização. Pode-se dizer que foi proporcionado ao sistema, adicionando um iniciador com k_d baixo, um aumento na concentração de radicais em propagação durante a polimerização, entretanto, a taxa de captura das cadeias em crescimento pelo TEMPO foi maior do que a taxa de propagação das cadeias em crescimento, visto que os polímeros apresentam polidispersidades baixas (menores que 1,5) e pesos moleculares que aumentam linearmente com a conversão. Caso a concentração de radicais fornecidos pela decomposição do iniciador TBEC fosse muito alta em comparação com a concentração de radicais TEMPO, este procedimento conduziria a uma alta taxa de terminação bimolecular, uma vez que muitos radicais propagando com uma baixa concentração de TEMPO, o sistema tenderia a polimerização convencional, resultando em polímeros com largas distribuições de pesos moleculares, consequentemente polidispersidades altas e os pesos moleculares não seriam lineares com o aumento da conversão.

Uma importante observação é que diante de todas as diferentes condições experimentais (nove corridas) usadas para entender o efeito do tipo de iniciador, da razão molar $[\text{TEMPO}]/[\text{TBEC}]$, da temperatura e do aumento simultâneo na concentração de TBEC e TEMPO no processo NMRP, é que usando o iniciador TBEC, todos os perfis dos pesos moleculares foram crescendo linearmente com o aumento da conversão e as polidispersidades foram menores que 1,5. Não foram feitas discussões detalhadas a respeito dos efeitos da temperatura e do aumento simultâneo da concentração de TBEC e TEMPO na polidispersidade, pelo fato de não ter sido obtidos comportamentos similares dentro das condições estudadas e também por encontrar em literatura discussões divergentes entre os autores que também estudam o processo NMRP. O que pode ser dito da polidispersidade é

para todas as condições estudadas, foram obtidos valores abaixo de 1,5 e em todos os perfis obtivemos polidispersidades mais altas em conversões baixas e foram decaindo com o aumento da conversão. Esse comportamento para o perfil de polidispersidade era de se esperar, já que para manter uma polidispersidade baixa e constante durante a reação, não pode haver variação no número de ciclos de ativação-desativação, sendo assim, em tempos baixos de reação, nem todas as cadeias podem ter sido ativadas-desativadas, podendo ter experimentado um número limitado de ciclos de ativação-desativação. Então, há uma variabilidade considerável na frequência deste ciclo numa cadeia em crescimento, dando distribuições mais largas no começo da reação. Conforme o tempo de reação progride, a variabilidade no número de ciclos decai (atingindo um quase-equilíbrio) e a polidispersidade diminui também.

É possível encontrar dentro das oito corridas de polimerização para o processo NMRP usando o TBEC, condições ótimas de operação para os melhores resultados de conversão, peso molecular e polidispersidade, entretanto, essas condições ótimas operacionais serão destacadas através do planejamento experimental que será mostrado no capítulo 6, a fim de verificar melhor o comportamento do iniciador TBEC no processo NMRP e analisar como os três fatores estudados entre a razão molar, temperatura e aumento simultâneo da concentração de iniciador e TEMPO influenciam no tempo de polimerização, nos pesos moleculares e na polidispersidade.

Capítulo 6

Planejamento Fatorial de Experimentos

Neste capítulo, será mostrado um estudo estatístico para a polimerização via radical livre controlada através do processo NMRP usando o iniciador TBEC.

Para fazer um planejamento experimental, primeiramente foram definidos quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores são as variáveis que o experimentador tem condições de manipular, podendo ser qualitativos ou quantitativos. As respostas são as variáveis de saída do sistema, nas quais estamos interessados e que serão, ou não, afetadas por modificações provocadas nos fatores (Barros Neto et al., 1995).

Neste caso, os fatores definidos são: *Temperatura* (T), *Concentração de iniciador* (C) e *Razão Molar* (R, [TEMPO]/C) e as respostas definidas são: *tempo de reação* (min), *peso molecular numérico* (M_n) e *polidispersidade* (PDI). Foi considerado como padrão para a resposta *tempo* o ponto em que se atingiu 70% de conversão.

O método de planejamento empregado foi o Planejamento Fatorial 2^3 , sendo 3 os fatores a serem estudados e 2 os respectivos valores dos níveis em que cada fator deverá ser estudado, ou seja, os valores dos fatores. Esses tipos de planejamentos são úteis em investigações preliminares, quando se quer saber se certos fatores têm ou não influência sobre a resposta e o interesse não está em descrever rigorosamente esta possível influência. São planejamentos muito simples de executar e podem ser ampliados para formar um planejamento mais sofisticado, que é necessário quando se deseja conhecer melhor a relação entre a resposta e os fatores (Barros Neto et al., 1995).

O Planejamento experimental tem como objetivo analisar os efeitos dos fatores sobre as respostas em uma faixa de condições para a polimerização via radical livre controlada através do processo NMRP usando o iniciador TBEC.

Os parâmetros estudados, denominados fatores, e seus respectivos níveis são mostrados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Fatores e níveis superior e inferior utilizados no planejamento fatorial para a polimerização radicalar controlada através do processo NMRP.

Fatores	Nível inferior (-1)	Nível superior (+1)
Temperatura (T, °C)	125	135
Concentração de Iniciador (C, mol/l)	0,0029	0,036
Razão Molar (R, [TEMPO]/C)	1,1	1,3

Para fazer um planejamento fatorial completo, foram feitos experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores, resultando em oito ensaios como mostrados na Tabela 6.2. Os oito ensaios utilizados no planejamento experimental são os mesmos analisados no capítulo 5, ou seja, aqueles já utilizados com o iniciador TBEC no processo NMRP. Foram realizados ensaios com replicata no ponto central, portanto o erro experimental será baseado nos ensaios feitos em replicata.

Tabela 6.2: Matriz de planejamento fatorial 2^3 para a polimerização radicalar controlada através do processo NMRP.

Ensaio	Temperatura (T, °C)	Concentração de Iniciador (C, mol/l)	Razão Molar (R, [TEMPO]/C)	Tempo (min.)	Mn	PDI
1	-	-	-	332,69	93957,42	1,26
2	+	-	-	184,78	83307,86	1,46
3	-	+	-	103,84	15537,06	1,27
4	+	+	-	47,42	13576,14	1,29
5	-	-	+	336,48	91266,38	1,27
6	+	-	+	203,71	83602,62	1,42
7	-	+	+	142,67	14827,51	1,18
8	+	+	+	80,31	12512,01	1,19
9	0	0	0	108,65	23608,86	1,23
10	0	0	0	101,68	23149,97	1,27

A conversão de 70% é a conversão comum entre todas as corridas experimentais usadas neste planejamento, sendo que, sempre, aquela se deu antes de atingir o estado

estacionário. Portanto, para obter os resultados foi considerado o *tempo de reação*, o *peso molecular numérico* e a *polidispersidade* neste ponto de 70% de conversão.

Os resultados deste planejamento serão avaliados através do programa computacional software *Statistica for Windows*.

6.1) Análise dos resultados obtidos através do planejamento fatorial

As Tabelas 6.3, 6.4 e 6.5 apresentam os resultados dos efeitos principais para o processo estudado e de interação para as respostas *tempo*, *peso molecular numérico* e *polidispersidade*.

O modelo de análise proposto pela técnica de planejamento fatorial segue uma distribuição normal, dentro de um intervalo de confiança de $\pm 95\%$.

Pode-se dizer que o efeito em questão é estatisticamente significativo quando ambos os intervalos de confiança apresentam sinais iguais. No entanto, quando ambos os intervalos de confiança apresentam sinais opostos, há probabilidade de que o verdadeiro valor do efeito seja zero, e com isso pode-se dizer que não há evidência suficiente para manter o fator em questão no modelo, neste caso o fator não é estatisticamente significativo. De uma maneira mais simplificada, pode-se dizer que um efeito é estatisticamente significativo quando ao passar pelos níveis de confiança de -95% a 95% os limites não passam pelo valor zero.

Uma outra maneira de verificar se o efeito é ou não estatisticamente significativo é pela análise do valor $t(1)$ mostrado nas Tabelas 6.3, 6.4 e 6.5. Como são duas replicatas no ponto central, tem-se 1 grau de liberdade. Se o valor de $t(1)$ for maior do que o valor de t tabelado para 95% de confiança com 1 grau de liberdade que se encontra no livro Barros et al., 1995, o efeito é considerado significativo. O valor de t tabelado para 95% de confiança com 1 grau de liberdade encontrado no livro Barros et al. (1995) é $t = 12,706$.

Observando as Tabelas 6.3, 6.4 e 6.5, verifica-se que para a resposta *tempo*, *peso molecular numérico* (M_n) e *polidispersidade* (PDI), respectivamente, são estatisticamente significativos os efeitos identificados com o sinal (*). Para a resposta *tempo*, os efeitos significativos foram para os fatores temperatura (1) e concentração de iniciador (2). Para a resposta *peso molecular numérico* (M_n), os efeitos significativos foram para os fatores

temperatura (1), concentração de iniciador (2) e a interação da temperatura com a concentração de iniciador (12). Para a resposta *polidispersidade* (PDI), nenhum efeito foi significativo, o que mostra que nenhum dos fatores estudados interfere na polidispersidade. Esta observação está de acordo com as observações feitas no capítulo 5 (resultados experimentais), no qual não foi verificado um comportamento característico para o efeito da temperatura e da concentração de iniciador na polidispersidade. Entretanto, o efeito da razão molar na resposta *polidispersidade*, de acordo com os resultados vistos no capítulo 5, deveria ter sido significativo, já que um aumento na razão molar de 1,1 para 1,3 provoca uma diminuição na polidispersidade. A razão deste fator não ter sido significativo nesta resposta pode estar atribuída ao número de experimentos feitos no ponto central. Foram feitas duas replicatas no ponto central (com 1 grau de liberdade), portanto, o valor t tabelado para 95% de confiança ($t = 12.706$) é maior do que o valor t referente ao efeito da razão molar na *polidispersidade* (Tabela 6.5), que é 2.75, o que mostra que o efeito da razão molar na *polidispersidade* não é significativa. Com três replicatas no ponto central, aumentaria o grau de liberdade para 2 e o valor de t tabelado para 95% de confiança seria bem menor, o que talvez possibilitaria ser significativo o efeito da razão molar na *polidispersidade*. Vale ressaltar, que para a polimerização radicalar controlada é importante obter polidispersidades baixas (menores que 1,5), sendo significativos ou não os efeitos estudados nesta resposta.

Pelo planejamento experimental, a razão molar foi um efeito não significativo nas respostas *tempo* e *peso molecular numérico*. Era de se esperar, que este fator fosse significativo na resposta *tempo*, como visto no capítulo 5 (resultados experimentais), no qual uma mudança na razão molar de 1,1 para 1,3 provocou uma diminuição no tempo de polimerização para concentrações maiores de iniciador e controlador, de acordo com os resultados do capítulo 5 e com a literatura estudada. A razão deste fator não ter sido significativo na resposta *tempo* no planejamento experimental também pode estar atribuída ao número de replicatas feitas no ponto central como explicado anteriormente para a *polidispersidade*. Se tivesse uma triplicata no ponto central o valor t tabelado para 95% de confiança seria menor ($t = 4,303$) do que o valor de t para o efeito da razão molar ($t = 6.8$) mostrado na Tabela 6.3, sendo assim, o efeito da razão molar no *tempo* poderia ser significativo. Como visto no capítulo 5, o efeito da razão molar no tempo de polimerização para concentrações bem menores de iniciador e controlador foi verificada, mas a diferença

entre os perfis de conversão referentes à $R=1,1$ e $1,3$ foi pequena, o que podemos dizer que foi menos significativo do que para concentrações maiores. Uma outra observação para a resposta *tempo*, é que a razão molar pode realmente não ser muito significativa quando comparada ao efeito da temperatura e da concentração de iniciador. No capítulo 5, fica claro que a temperatura e a concentração de iniciador apresentam efeitos maiores quando comparado à razão molar no tempo de polimerização.

Para a resposta *peso molecular numérico*, como era de se esperar, o efeito da razão molar nesta resposta se mostrou insignificante. Este comportamento também foi visto no capítulo 5, no qual um aumento na razão molar de $1,1$ para $1,3$ não provocou uma diferença significativa nos *pesos moleculares numéricos*.

Nas duas respostas *tempo* e *peso molecular numérico*, o fator que está sendo mais significativo é a concentração de iniciador, o que concorda com os resultados apresentados no capítulo 5.

Tabela 6.3: Estimativa dos efeitos sobre a resposta *tempo* para o processo de polimerização radicalar controlada através do processo NM RP.

Fator	Efeito	Erro Padrão do Efeito	t(1)	Intervalos de confiança	
				-95%	+95%
Média	164,2*	1,55854	105,3698	144,420	184,026
(1) Temperatura (T, °C)	-99,9*	3,48500	-28,6557	-144,146	-55,584
(2) Concentração de iniciador (C, mol/l)	-170,9*	3,48500	-49,0258	-215,136	-126,574
(3) Razão Molar (R, [TEMPO]/C)	23,6	3,48500	6,7747	-20,671	67,891
Interação 1 com 2	40,5	3,48500	11,6141	-3,806	84,756
Interação 1 com 3	2,3	3,48500	0,6600	-41,981	46,581
Interação 2 com 3	12,3	3,48500	3,5151	-32,031	56,531
Interação 1 com 2 com 3	-5,3	3,48500	-1,5122	-49,551	39,011

Tabela 6.4: Estimativa dos efeitos sobre a resposta *peso molecular numérico* (M_n) para o processo de polimerização radicalar controlada através do processo NMRP.

Fator	Efeito	Erro Padrão do Efeito	t(1)	Intervalos de confiança	
				-95%	+95%
Média	45534,6*	102,6109	443,760	44230,8	46838,4
(1) Temperatura (T, °C)	-5647,4*	229,4450	-24,613	-8562,8	-2732,1
(2) Concentração de iniciador (C, mol/l)	-73920,4*	229,4450	-322,170	-76835,8	-71005,0
(3) Razão Molar (R, [TEMPO]/C)	-1042,5	229,4450	-4,544	-3957,9	1872,9
Interação 1 com 2	3509,2*	229,4450	15,294	593,8	6424,6
Interação 1 com 3	657,8	229,4450	2,867	-2257,6	3573,2
Interação 2 com 3	155,6	229,4450	0,678	-2759,7	3071,0
Interação 1 com 2 com 3	-835,1	229,4450	-3,640	-3750,5	2080,3

Tabela 6.5: Estimativa dos efeitos sobre a resposta *polidispersidade* (PDI) para o processo de polimerização radicalar controlada através do processo NMRP.

Fator	Efeito	Erro Padrão do Efeito	t(1)	Intervalos de confiança	
				-95%	+95%
Média	1,3*	0,008944	143,5556	1,170352	1,397648
(1) Temperatura (T, °C)	0,1	0,020000	4,7500	-0,159124	0,349124
(2) Concentração de iniciador (C, mol/l)	-0,1	0,020000	-6,0000	-0,374124	0,134124
(3) Razão Molar (R, [TEMPO]/C)	-0,055	0,020000	-2,7500	-0,309124	0,199124
Interação 1 com 2	-0,08	0,020000	-4,0000	-0,334124	0,174124
Interação 1 com 3	-0,015	0,020000	-0,7500	-0,269124	0,239124
Interação 2 com 3	-0,04	0,020000	-2,0000	-0,294124	0,214124
Interação 1 com 2 com 3	0,01	0,020000	0,5000	-0,244124	0,264124

Como nenhum efeito foi significativo para a resposta *polidispersidade*, as análises a seguir não serão feitas para esta resposta.

A partir dos efeitos significativos apresentados, pode-se escrever a equação do modelo para cada resposta em função dos fatores estudados com um intervalo de confiança de 95%. Obteve-se correlações para o *tempo* (t') e para o *peso molecular numérico* (Mn') representadas pelas equações 6.1 e 6.2, respectivamente.

$$t' = 82,1 - 49,93X_1 - 85,43X_2 \quad (6.1)$$

$$Mn' = 22767,3 - 2823,7X_1 - 36960,2X_2 + 1754,6X_1X_2 \quad (6.2)$$

onde:

t' = tempo descrito pelo modelo

Mn' = peso molecular numérico descrito pelo modelo

X_1 = valor codificado para a temperatura; $X_1 = (T - 130)/5$

X_2 = valor codificado para a concentração de iniciador; $X_2 = (C - 0,01945)/0,01655$

Para avaliar se os modelos são confiáveis ou não, pode-se observar a relação entre os valores preditos através dos modelos e os valores das respostas obtidos experimentalmente, como pode ser visto nas Figuras 6.1 e 6.2.

O exame dos resíduos deixado pelo modelo é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que gera resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixaria resíduo algum: todas as suas previsões (ou predições, como se diz na estatística) coincidiriam com os resultados observados (Barros Neto et al.,1995).

Nas Figuras 6.1 e 6.2 os pontos assinalados representam os valores observados, e a reta de coeficiente angular unitário representa a igualdade entre os valores. A pouca dispersão em torno da reta fornece um indicativo de confiabilidade do modelo, portanto, observando as Figuras 6.1 e 6.2 verifica-se que os pontos experimentais estão distribuídos de forma aleatória, sem apresentar nenhuma tendência, ao longo da reta valores preditos = valores observados. Para as duas respostas *tempo* e *peso molecular numérico*, alguns pontos estão dispersos em torno da reta. Portanto, não foi possível afirmar ainda se os valores observados estão em concordância com os valores preditos pelo modelo. Entretanto, conclusões sobre a validade do modelo só podem ser tomadas a partir da análise das variâncias dos resultados.

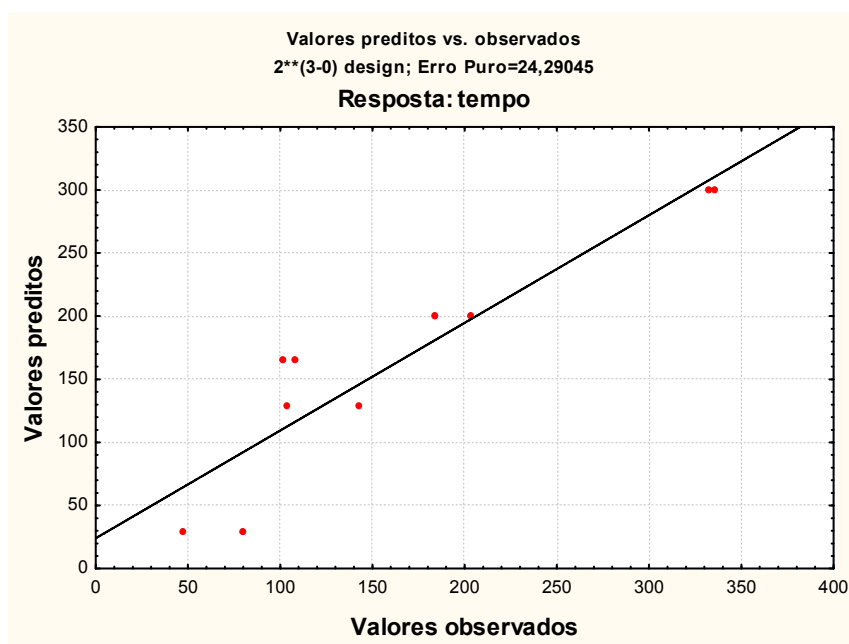


Figura 6.1: Valores preditos vs. valores observados para a resposta *tempo* na polimerização radicalar controlada através do processo NMRP.

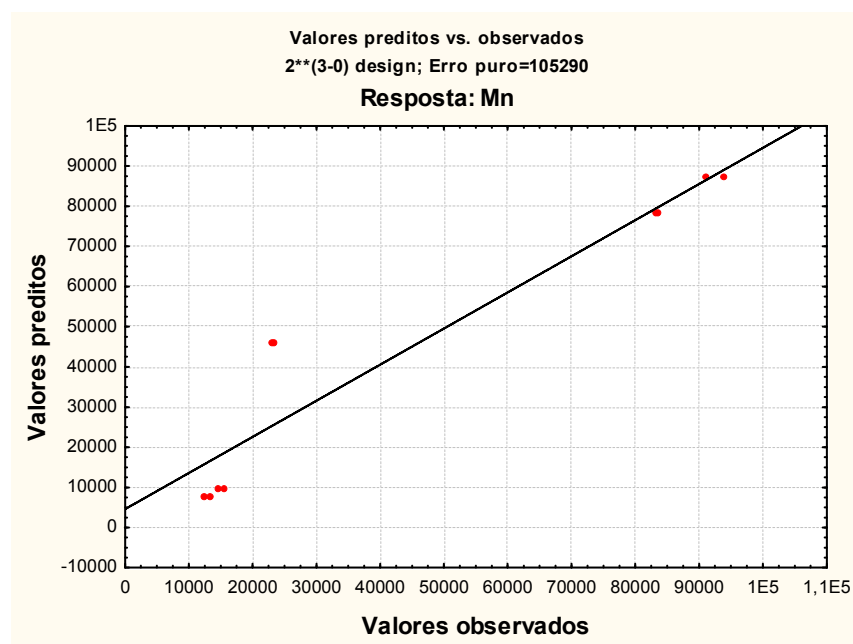


Figura 6.2: Valores preditos vs. valores observados para a resposta *peso molecular numérico* na polimerização radicalar controlada através do processo NMRP.

Para garantir a validade do modelo, ou seja, se os dados experimentais estão se ajustando ao modelo proposto, é necessário fazer uma análise das variâncias dos resultados. As Tabelas 6.6 e 6.7 apresentam a análise da variância (ANOVA) dos ensaios para a polimerização radicalar controlada através do processo NMRP. A porcentagem de variação explicada calculada para as duas respostas é obtida pela razão entre a soma quadrática devido à regressão (SQ_R) e a soma quadrática total (SQ_T), o que quer dizer que uma parte da variação total das observações em torno da média é descrita pela equação da regressão, e o restante fica por conta dos resíduos. Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo. Observando as Tabelas 6.6 e 6.7, respectivamente, nota-se que para o modelo que descreve o *tempo* tem-se que 85,3% da variação total em torno da média é explicada pela regressão, ficando 14,7% com os resíduos, para o modelo que descreve o *peso molecular numérico*, tem-se que 89,94% da variação total em torno da média é explicada pela regressão, ficando 10,05% com os resíduos. A porcentagem máxima de variação explicável é obtida da seguinte forma: $SQ_R - SQ_{ep} / SQ_T$.

Tabela 6.6: Análise de Variância (ANOVA) referente à resposta *tempo* dos ensaios para a polimerização radicalar controlada através do processo NMRP.

FONTE DE VARIÇÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)
Regressão (R)	78328,9	2	39164,5
Resíduos (r)	13501,5	7	1928,8
Falta de Ajuste (faj)	13477,2	6	2246,2
Erro puro (ep)	24,3	1	24,3
Total (SQ)	91830,4	7	13118,6
% de variação explicada = 85,3			
% máxima de variação explicável = 99,97			

Tabela 6.7: Análise de Variância (ANOVA) referente à resposta *peso molecular numérico* dos ensaios para a polimerização radicalar controlada através do processo NMRP.

FONTE DE VARIACÃO	SOMA QUADRÁTICA (SQ)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)	MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)
Regressão (R)	1,101686E10	3	3,672288E9
Resíduos (r)	1,231716E9	6	2,052860E8
Falta de Ajuste	1,231611E9	5	2,463222E8
Erro puro	1,052900E5	1	1,052900E5
Total (SQ)	1,224858E10	9	1,360954E9
% de variação explicada = 89,94			
% máxima de variação explicável = 99,99			

A significância estatística da regressão é um parâmetro importante na análise de variância (ANOVA). Podemos usar as médias quadráticas para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. Se a razão entre a média quadrática devido à regressão (MQ_R) e a média quadrática devido aos resíduos (MQ_r) for superior à distribuição estatística F, no intervalo de confiança desejado, a possibilidade de que o fator estudado seja nulo deve ser descartada. Dizer que o fator estudado é nulo, significa dizer que não há relação entre o fator estudado e a resposta analisada, e portanto, a razão entre a média quadrática MQ_R e a média quadrática MQ_r seria aproximadamente igual à distribuição F. De acordo com as Tabelas 6.6 e 6.7 (ANOVA), tem-se as correlações MQ_R/MQ_r para cada resposta estudada que são comparadas com os valores tabelados de F também obtido para cada resposta. Na distribuição estatística, considerando os graus de liberdade para MQ_R (v_1) e os graus de liberdade para MQ_r (v_2) num intervalo de confiança de 95%, encontra-se F_{v_1, v_2} para cada resposta estudada (valor tabelado na distribuição F que se encontra no livro Barros et al., 1995). Neste caso, para as duas respostas estudadas obtém-se as seguintes conclusões:

- *tempo*:

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} = 20,31 \quad F_{2,7} = 4,74$$

Como $\frac{MQ_R}{MQ_r} > F_{2,7}$, a regressão representada pelo modelo para a resposta *tempo* é significativa.

- *peso molecular numérico*:

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} = 17,89 \quad F_{3,6} = 4,76$$

Como $\frac{MQ_R}{MQ_r} > F_{3,6}$, a regressão representada pelo modelo para a resposta *peso molecular numérico* é significativa.

Para as duas respostas analisadas, a regressão representada pelo modelo mostrou-se significativa, ou seja, há uma relação entre os fatores e as respostas estudadas. Entretanto, o que pode estar acontecendo nas duas respostas analisadas acima é que a regressão, embora significativa do ponto de vista do teste F, não seja útil para realizar previsões, por cobrir uma faixa de variação pequena dos fatores estudados. Box e Wetz, 1973 sugeriram que para que isso não aconteça, ou seja, para que uma regressão seja não apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor da razão MQ_R / MQ_r deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes maior do que o valor de F_{v_1, v_2} .

Outro parâmetro observado através da ANOVA é a evidência ou não de falta de ajuste entre os valores preditos e os observados. Isto é feito verificando-se a relação existente entre a média quadrática devido à falta de ajuste e a média quadrática devido ao erro puro (MQ_{FAJ} / MQ_{EP}). Quanto maior for esta razão entre as médias quadráticas, em relação à distribuição F num intervalo de confiança especificado, maior a tendência do modelo proposto não ajustar bem os valores observados experimentalmente. Neste caso, para as duas respostas estudadas obtém-se as seguintes correlações:

- *tempo*:

$$\frac{MQ_{FAJ}}{MQ_{EP}} = 92,5$$

Na distribuição estatística F, considerando 6 graus de liberdade para MQ_{FAJ} e 1 grau de liberdade para MQ_{EP} , encontra-se $F_{6,1} = 234,0$ (valor tabelado na distribuição com 95% de confiança). Como a razão entre as médias quadráticas é menor do que a distribuição F, para o modelo que descreve a resposta *tempo*, não há evidência de falta de ajuste. Portanto, o modelo para a resposta *tempo* mostrou-se significativo, pois passou pelos dois testes F feitos (regressão e falta de ajuste) através da ANOVA.

- *peso molecular numérico*:

$$\frac{MQ_{FAJ}}{MQ_{EP}} = 2239,5$$

Na distribuição estatística F, considerando 5 graus de liberdade para MQ_{FAJ} e 1 grau de liberdade para MQ_{EP} , encontra-se $F_{5,1} = 230,2$ (valor tabelado na distribuição com 95% de confiança). Como a razão entre as médias quadráticas é maior do que distribuição F, para o modelo que descreve a resposta *peso molecular numérico*, há evidência de falta de ajuste dos dados experimentais. O modelo para o *peso molecular numérico* passou pelo teste F da regressão, entretanto, há limitações para este modelo (Equação 6.2), pois este não passou pelo teste F da falta de ajuste.

Os dois modelos obtidos serão usados para traçar as superfícies de respostas, entretanto, as conclusões feitas a respeito do modelo que descreve o *peso molecular numérico* poderão ser confirmadas por experimentos feitos futuramente, já que este modelo apresenta limitações.

6.1.1) Análise de Superfícies de Respostas e Curvas de Nível para a polimerização radicalar controlada através do processo NMRP.

A metodologia de superfície de resposta (ou RSM, Response Surface Methodology) é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais. Esta metodologia tem duas etapas distintas, modelagem e deslocamento, que são repetidas quantas vezes for necessário com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem é feita ajustando-se modelos a respostas obtidas com planejamentos fatoriais. Com estes modelos, podemos traçar superfícies de resposta (Barros Neto et al., 1995).

As Figuras 6.3 a 6.6 apresentam as superfícies de resposta para a polimerização radicalar controlada através do processo NMRP usando o iniciador TBEC. Para as duas respostas *tempo* e *peso molecular numérico*, as superfícies foram feitas variando a temperatura com a concentração de iniciador e fixando a razão molar, já que a razão molar é o efeito não significativo.

A partir das Figuras 6.3 a 6.6, podemos encontrar condições ótimas de operação para temperatura, concentração de iniciador e razão molar. Para atingir 70% de conversão num *tempo* menor (50 minutos de polimerização), a condição ótima de operação para se trabalhar é no nível superior de temperatura (135°C) e concentração de iniciador (0,036M), independente da razão molar 1,1 ou 1,3 (Figuras 6.3 e 6.4). É importante destacar que trabalhando nos níveis superiores para temperatura e concentração de iniciador, independente da razão molar, a *polidispersidade* está em torno de 1,19 – 1,29, o que comprova que os polímeros obtidos estão controlados usando o iniciador TBEC no processo NMRP. Nesta condição operacional citada acima, os *pesos moleculares numéricos* não são grandes, ficando entre 12000 – 14000. Observando as Figuras 6.5 e 6.6, *pesos moleculares* maiores são obtidos quando se trabalha no nível inferior de temperatura (125°C) e de concentração de iniciador (0,0029M), independente da razão molar 1,1 ou 1,3, já que esta também não é significativa nos pesos moleculares numéricos.

Pela Figura 6.6, nota-se que os pesos moleculares numéricos são pouco influenciados pela temperatura, ou seja, do nível inferior (-1) ao superior (+1), a variação nos pesos moleculares não foi grande. Entretanto, trabalhando no nível superior de temperatura, a polidispersidade é bem mais alta (1,42 – 1,46). Quando se trabalha nos

níveis inferiores de temperatura e de concentração de iniciador, as *polidispersidades* são baixas, ficando em torno de 1,26 – 1,27. Enfim, para especificar uma condição ótima de operação, dependerá das respostas que se deseja obter, ou seja, se o objetivo for reduzir o *tempo* de polimerização, deve se trabalhar nos níveis superiores de temperatura e de concentração de iniciador, porém, com *pesos moleculares numéricos* menores. Se o objetivo for produzir polímeros com *pesos moleculares numéricos* grandes, deve-se trabalhar nos níveis inferiores de temperatura e concentração de iniciador, porém, o *tempo* de polimerização para atingir 70% de conversão será maior.

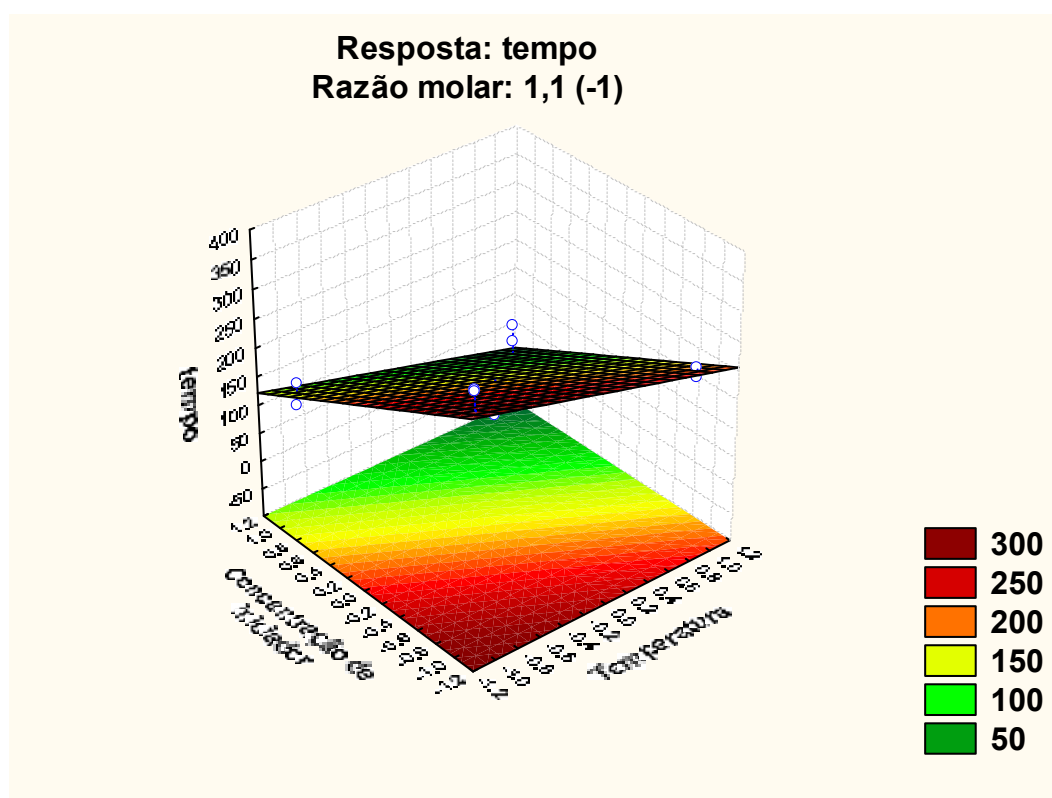


Figura 6.3: Análise da interação Temperatura com a Concentração de iniciador para a Razão Molar de 1,1.

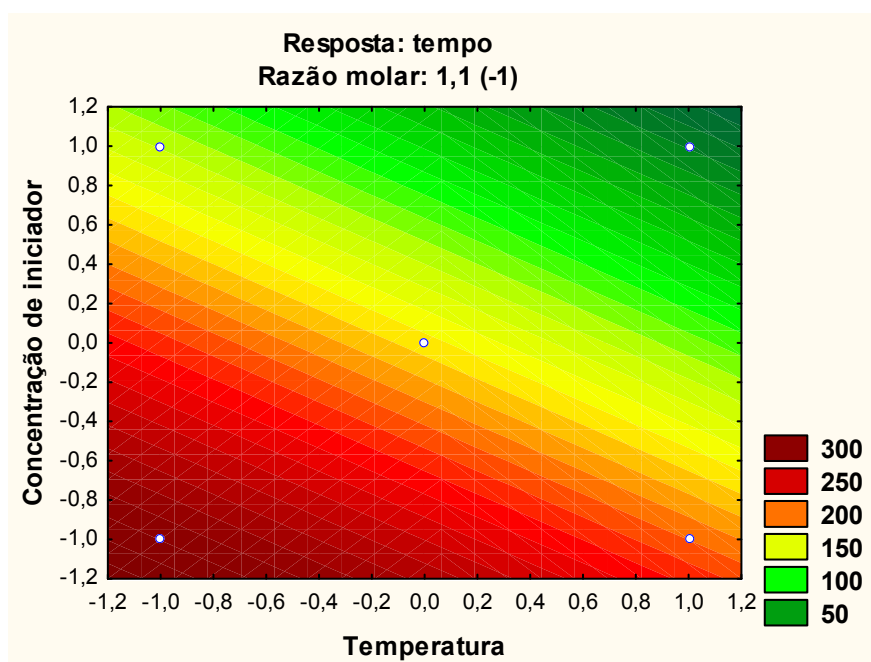


Figura 6.4: Análise bidimensional da interação Temperatura com a Concentração de iniciador para a Razão Molar de 1,1.

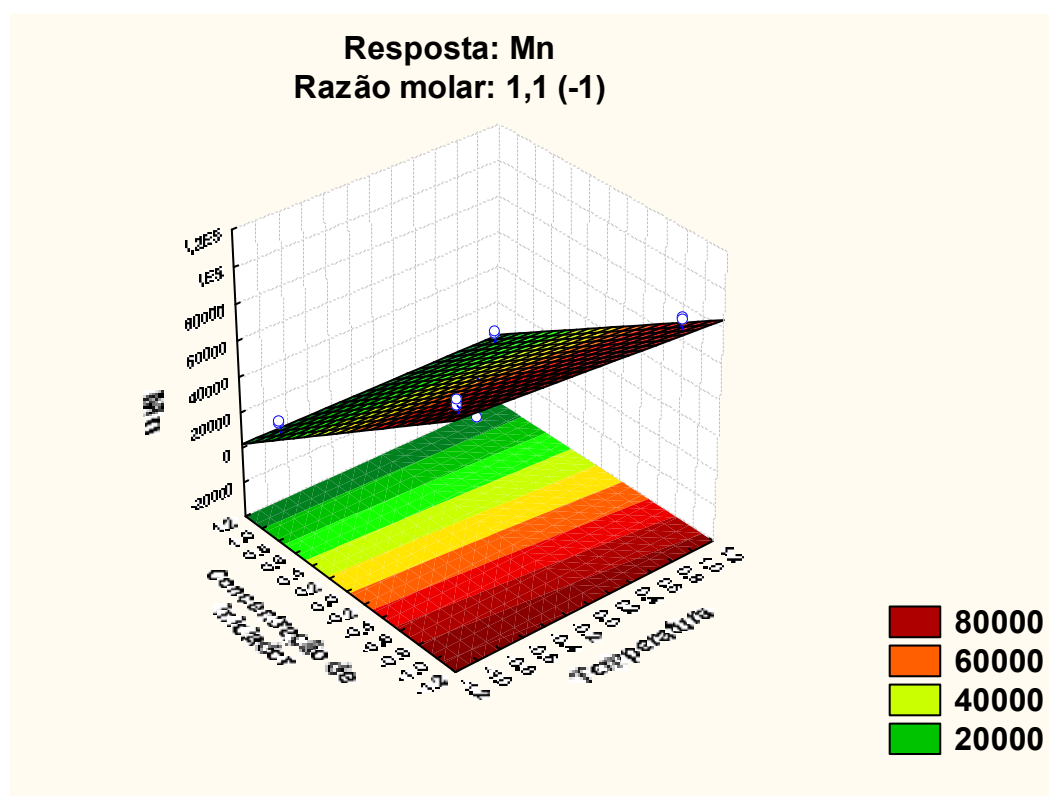


Figura 6.5: Análise da interação da Temperatura com a Concentração de iniciador para a Razão molar de 1,1.

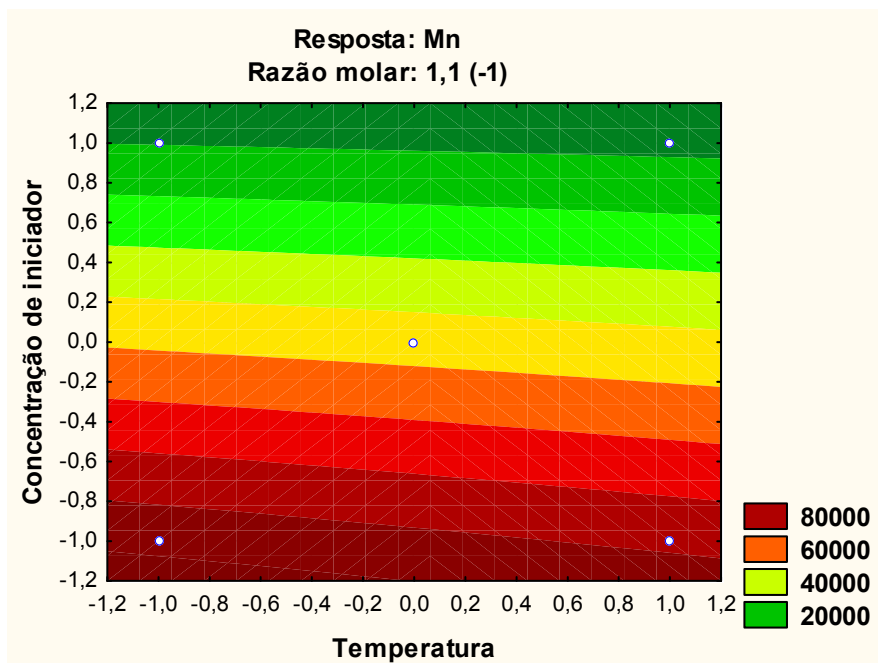


Figura 6.6: Análise bidimensional da interação Razão Molar com a Concentração de iniciador para a Temperatura de 135°C.

6.2) Conclusão dos resultados apresentados pelo planejamento experimental

A aplicação da técnica do planejamento experimental ao processo NMRP usando o iniciador TBEC contribuiu para um melhor entendimento do comportamento deste tipo de iniciador na polimerização controlada, além de fornecer condições ótimas operacionais para obtenção de resultados esperados como reduzir o tempo de polimerização sem perder as características controladas do processo.

Para as duas respostas *tempo* e *peso molecular numérico*, a temperatura e a concentração de iniciador foram efeitos significativos, como visto nos resultados apresentados no capítulo 5, no qual esses dois fatores afetaram o tempo de polimerização e os pesos moleculares. Para a *polidispersidade*, nenhum efeito foi significativo, o que mostra que nenhum dos fatores estudados interfere na polidispersidade. Esta observação está de acordo com as observações feitas no capítulo 5 (resultados experimentais), no qual não foi verificado um comportamento ideal para o efeito da temperatura e da concentração de iniciador na polidispersidade. A razão molar não foi significativa em nenhuma das respostas estudadas (*tempo*, *peso molecular* e *polidispersidade*). Era de se esperar, que este

fator fosse significativo na resposta *tempo* e *polidispersidade*, como visto no capítulo 5 e na literatura estudada, nos quais uma mudança na razão molar de 1,1 para 1,3 provocou uma diminuição no tempo de polimerização para concentrações maiores de iniciador e controlador, e uma diminuição na polidispersidade. Como já explicado anteriormente, a razão deste comportamento no planejamento pode estar eventualmente atribuída ao número de replicatas feitas no ponto central. E na resposta *tempo*, uma outra observação é que similarmente ao que ocorre no capítulo 5, a razão molar é o efeito menos significativo quando comparado à temperatura e à concentração de iniciador.

Em geral, o modelo para o *tempo* foi significativo, pois passou pelos dois testes F feitos (regressão e falta de ajuste). O modelo que descreve o *peso molecular numérico* passou somente pelo teste F da regressão feito através da ANOVA, portanto, as conclusões serão confirmadas através de outros experimentos futuros, já que existem limitações para este modelo estudado.

Foi possível obter condições ótimas operacionais para guiar ou facilitar experimentos futuros para o processo NMRP usando o iniciador TBEC. Para reduzir o tempo de polimerização e atingir 70% de conversão, deve se trabalhar nos níveis superiores de temperatura (135°C) e de concentração de iniciador (0,036M), porém, com *pesos moleculares numéricos* menores (de 12000 – 14000), independente da razão molar 1,1 ou 1,3. Para produzir polímeros com *pesos moleculares numéricos* grandes, deve se trabalhar nos níveis inferiores de temperatura (125°C) e concentração de iniciador (0,0029M), porém, o tempo de polimerização para atingir 70% de conversão será maior. Em ambos os casos, as *polidispersidades* ficam em torno de 1,19 – 1,29.

Capítulo 7

Conclusão e considerações finais

7.1) Conclusão

Neste trabalho foi estudada, em nível experimental, a polimerização via radical livre de estireno controlada mediante TEMPO (NMRP). Para isso, foram feitas corridas experimentais usando TBEC e BPO como iniciadores, realizadas em duas temperaturas diferentes (125 e 135°C), duas concentrações de iniciadores diferentes (0,0029 e 0,036M) e duas razões molares $[\text{TEMPO}]/[\text{I}]$ diferentes (1,1 e 1,3).

Foi feita uma breve comparação entre a polimerização convencional e a polimerização controlada, e como esperado, a polimerização controlada apresentou polímeros com pesos moleculares que aumentaram linearmente com a conversão desde o começo da reação, por serem controlados durante todo o processo, o que não ocorre com os pesos moleculares dos polímeros obtidos pela polimerização convencional. Polidispersidades menores também foram obtidas para os polímeros da polimerização controlada e uma linearidade nos valores de conversão em função do tempo, comprovando características *living* e controladas do sistema.

Foi analisado o efeito de dois iniciadores diferentes (BPO e TBEC) na polimerização controlada NMRP. Observou-se que usando o iniciador TBEC conversões mais altas foram obtidas quando comparado ao BPO, num mesmo tempo de reação, mantendo a característica controlada do sistema. Isso foi possível pelo fato do iniciador TBEC apresentar um tempo de meia vida longo para a temperatura de reação e uma constante de decomposição baixa. Usando o iniciador TBEC, conseguiu-se atingir conversões mais rápidas utilizando-se menores concentrações de controlador e iniciador, o que reduziria o custo operacional do processo. O iniciador TBEC teve um efeito de abaixar a concentração de equilíbrio do radical nitróxido, aumentando o tempo de vida “transitório” do radical em propagação, ou de aumentar o número de unidades de monômero a ser adicionadas por ciclo de ativação-desativação, ou seja, teve a capacidade de aumentar a

taxa de reação do processo NMRP. As polidispersidades para os polímeros obtidos usando o TBEC foram mais altas do que os polímeros obtidos usando o BPO na mesma condição experimental, por fornecer ao sistema uma quantidade de radicais iniciais durante todo o processo, o que permite um alargamento na distribuição do peso molecular. Entretanto, os polímeros obtidos usando o TBEC estão controlados por estarem dentro do limite permitido para a polimerização controlada.

Comprovou-se experimentalmente que a taxa de reação se mostrou inversamente proporcional à concentração inicial de TEMPO para a faixa de condições estudada. Através dos gráficos analisados, foi possível observar que quanto maior a razão molar [TEMPO]/TBEC, maior o excesso de radicais TEMPO no meio reacional e menor a conversão obtida. Outro fator importante que foi observado no processo NMRP usando o iniciador TBEC é que para baixas concentrações de iniciador e controlador ocorreu um decréscimo na taxa de reação ao aumentar a razão de 1,1 para 1,3, mas a diferença entre os perfis de conversão foi muito pequena. Tendo concentrações de iniciador e controlador menores, as quantidades de cadeias no meio reacional também serão menores, portanto, menor será evidenciada a diferença na taxa de reação. Um aumento na razão molar de 1,1 para 1,3 provocou uma diferença muito pequena entre os perfis dos pesos moleculares médio numérico e mássico. Já na polidispersidade, o efeito da razão molar foi mais evidenciado, ou seja, quanto maior a concentração de radical nitróxido, maior a taxa de troca entre as espécies ativas e dormentes, diminuindo o índice de polidispersidade.

Foi analisado o efeito da temperatura no processo NMRP e observou-se que quanto maior a temperatura, maior a conversão obtida num mesmo tempo de reação, analogamente ao que ocorre na polimerização via radical livre convencional, na qual um aumento na temperatura provoca um aumento na taxa de polimerização (propagação) e iniciação. A temperatura teve um efeito pequeno nos perfis dos pesos moleculares médio numérico e mássico, diferente do que ocorre na polimerização convencional. Para diferentes temperaturas, não está claro um comportamento característico do perfil de polidispersidade. Não foi encontrada em literatura uma explicação conclusiva sobre o comportamento da polidispersidade, já que ainda ocorrem muitas divergências nos resultados existentes. Entretanto, polímeros com polidispersidades baixas foram obtidos.

O aumento simultâneo da concentração de iniciador e da concentração de TEMPO para os dois níveis de razão estudados resultou numa taxa de reação significativamente

maior. Para maiores concentrações de iniciador e controlador houve um aumento significativo nos perfis de conversão e uma diminuição nos perfis de peso molecular médio numérico e mássico. Quanto maior a concentração de iniciador e controlador, maior o número de cadeias dormentes, resultando em taxas mais altas, uma vez que esta é diretamente proporcional à concentração das espécies dormentes. Se uma maior quantidade de radicais iniciais for produzida, resultará em um número de cadeias poliméricas maior, com cadeias mais curtas, portanto, serão obtidos polímeros com pesos moleculares menores. Neste caso, polidispersidades menores que 1,5 também foram obtidas, mas não está claro o comportamento ideal que a polidispersidade deveria seguir para diferentes concentrações de iniciador e controlador.

A análise dos resultados através da aplicação da técnica de planejamento de experimento auxiliou numa melhor compreensão do sistema para guiar experimentos futuros e na obtenção de condições ótimas de operação para se obter baixas polidispersidades e baixos tempos de polimerização. Para especificar uma condição ótima de operação dependerá do objetivo a ser alcançado. Se o objetivo for reduzir o tempo de polimerização, deve se trabalhar nos níveis superiores de temperatura (135°C) e de concentração de iniciador (0,036M), porém, com pesos moleculares numéricos menores (de 12000 – 14000), independente da razão molar 1,1 ou 1,3. Para produzir polímeros com pesos moleculares numéricos grandes, deve se trabalhar nos níveis inferiores de temperatura (125°C) e concentração de iniciador (0,0029M), porém, o tempo de polimerização para atingir 70% de conversão será maior. Em ambos os casos, as polidispersidades ficam em torno de 1,19 – 1,29, que é considerada uma polidispersidade bastante baixa.

Não foram encontrados em literatura aberta, dados experimentais para o processo NMRP utilizando-se o iniciador TBEC, de forma que este trabalho aponta para uma forma mais eficiente de polimerização controlada via Radicais Nitróxido. Finalmente, espera-se que os resultados contribuam significativamente para a polimerização controlada em nível industrial.

7.2) Trabalho Futuro

Primeiramente, propõe-se como trabalho futuro a ser realizado, gerar dados de simulação para o iniciador TBEC através do software já desenvolvido para o processo NMRP no laboratório LASSPQ (Laboratório de Análise, Síntese e Simulação de Processos Químicos), usando as mesmas condições operacionais usadas neste trabalho e assim comparar se os dados experimentais se ajustam ao modelo.

Outro trabalho futuro é analisar o iniciador TBEC no processo NMRP em outras condições operacionais (diferentes concentração de iniciador, razão molar e temperatura) e poder verificar se o iniciador se comporta da mesma forma.

Realizar este mesmo trabalho para o processo NMRP usando o iniciador TBEC numa escala laboratorial maior (por exemplo, reator com agitação e em solução), já que este foi feito em ampolas.

A partir do planejamento experimental apresentado neste trabalho, propor um novo planejamento deslocando os experimentos na direção da condição ótima, com o objetivo de obter uma condição operacional ainda mais otimizada.

Referências Bibliográficas

BARROS, B. N.; SCARMINIO, I. E.; BRUNS, R.E., “Planejamento Experimental e Otimização de Experimentos”, 3ª ed., UNICAMP, 1995.

BAETHGE, H., BUTZ, S., HAN, C., SCHMIDT-NAAKE, G., Rate enhancement of the N-oxyl-controlled free radical copolymerization of styrene with N-vinylcarbazole. *Angew. Makromol. Chem.* Vol. 267, p. 52–56, 1999.

BALDOVI, M. V.; MOHTAT, N.; SCAIANO, J. C., Influence of Acids on Reaction Rates of Free Radical Scavenging by TEMPO. Relevance to "Living" Free Radical Polymerizations. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 5497-5499, 1996.

BAUMANN, M.; SCHMIDT-NAAKE, G., Acetic anhydride - Accelerating agent for nitroxide-controlled free-radical copolymerization of styrene and acrylonitrile. *Macromol Chem Phys*, Vol. 202, p. 2727-2731, 2001.

BONILLA, J.; SALDIVAR, E.; FLORES, A.; VIVALDO L. E.; PFAENDNER, R.; TICARENO, L., Detailed modeling, simulation and parameter estimation of nitroxide mediated living free radical polymerization of styrene. *Polymer Reaction Engineering*, Vol. 10, No. 4, p. 227-263, 2002.

BOX, G. E. P. E WETZ, J. Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function. *University of Wisconsin Technical Report*. Vol. 9, 1973.

BUTTÉ, A.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M., Kinetics of “living free radical polymerizations. *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, p. 3225-3231, 1999.

CANEVAROLO, S. V. J., Técnicas de caracterização de polímeros, *Artliber editora*, p. 117-147, 2003.

CHENG, K.; CHEN, J.; CHIU, W.; WANG, L. Y.; WANG, P., Rate Enhancement for Nitroxide Stable Free Radical Polymerization of *n*-Butyl Acrylate by Dodecylbenzenesulfonic Acid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 43, p. 42-49, 2005.

CUNNINGHAM, M. F.; TORTOSA, K.; LIN, M.; KEOSHKERIAN, B.; GEORGES, M. K., Influence of camphorsulfonic acid in nitroxide-mediated styrene miniemulsion polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, p. 2828, 2002.

CUNNINGHAM, M. F.; NG, D. C. T.; MILTON, S. G.; KEOSHKERIAN, B., Low temperature TEMPO-mediated styrene polymerization in miniemulsion. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 44, p. 232-242, 2006.

DÍAZ-CAMACHO, F.; LÓPEZ-MORALES, S.; VIVALDO LIMA, E.; SALDÍVAR-GUERRA, E.; VERA-GRAZIANO, R.; ALEXANDROVA, L., Effect of Regime of Addition of Initiator on TEMPO-Mediated Polymerization of Styrene. *Polymer Bulletin*, Vol. 52, p. 339-347, 2004.

DHIB, R.; GAO, J.; PENLIDIS, A., "Simulation of free radical bulk/solution homopolymerization using mono-and bifunctional initiators", *Polymer Reaction Engineering*, Vol. 8(4), p. 299-464, 2000.

FERNANDES, F.A. N.; LONA L.M.F., Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização, 1ª ed, 2002.

FUKUDA, T.; TERAUCHI, T.; GOTO, A.; OHNO, K.; TSUJII, Y.; MIYAMOTO, T., Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 6393-6398, 1996a.

FUKUDA, T.; TERAUCHI, T., Mechanism of "Living" Radical Polymerization Mediated by Stable Nitroxyl Radicals. *Chem. Lett.* Vol. 4, p. 293-294, 1996b.

FUKUDA, T.; TERAUCHI, T.; GOTO, A.; TSUJII, Y.; MIYAMOTO, T., Well-Defined Block Copolymers Comprising Styrene-Acrylonitrile Random Copolymer Sequences Synthesized by "Living" Radical Polymerization. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 3050-3052, 1996c.

GEORGES, M. K.; VEREGIN, R. P.; KASMAIER, P. M.; HAMER, G. K., Narrow Molecular weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules*, Vol. 26, p. 2987-2988, 1993.

GEORGES, M. K.; VEREGIN, R. P.; KASMAIER, P. M.; HAMER, G. K.; SABAN, M., Narrow polydispersity by a Free-Radical Polymerization Process - rate enhancement. *Macromolecules*, Vol. 27, p. 7228-7229, 1994.

GEORGES, M. K.; LUKKARILA, J. L.; SZKURHAN, A. R., TEMPO-Mediated *n*-Butyl Acrylate Polymerizations. *Macromolecules*, Vol. 37, p. 1297-1303, 2004.

GOTO, A.; FUKUDA, T., Effects of Radical Initiator on Polymerization Rate and Polydispersity in Nitroxide-Controlled Free Radical. *Macromolecules*, Vol. 30, p. 4272-4277, 1997.

GOTO, A.; FUKUDA, T., Kinetic study on nitroxide-mediated free radical polymerization of tert-butyl acrylate. *Macromolecules*, Vol. 32, p. 618-623, 1999.

GOTO, A.; TSUJII, Y.; FUKUDA, T., Effects of acetic anhydride on the activation and polymerization rates in nitroxide-mediated polymerization of styrene. *Chemistry Letters*, p. 788-789, 2000.

GOTO, A.; FUKUDA, T., Kinetics of living radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 29, p. 329-385, 2004.

GRAY, M. K.; ZHOU, H.; NGUYEN, S. T.; TORKELSON, J. M., Limitations on the synthesis of high molecular weight polymers via nitroxide-mediated controlled radical polymerization: Experimental studies. *Macromolecules*, Vol. 36, p. 5792-5797, 2003.

GRESZTA, D.; MATYJASZEWSKI, K., Mechanism of controlled/ 'living' radical polymerization of styrene in the presence of nitroxyl radicals. Kinetics and simulations. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 7661-70, 1996a.

GRESZTA, D.; MATYJASZEWSKI, K., Comments on the Paper "Living Radical Polymerization: Kinetic Results" (Catala, J. M.; Bubel, F.; Oulad Hammouch, S. *Macromolecules* 1995, 28, 8441). *Macromolecules*, Vol. 29, p. 5239-5240, 1996b.

GRESZTA, D.; MATYJASZEWSKI, K., TEMPO-Mediated Polymerization of styrene: Rate Enhancement with Dicumyl Peroxide. *J Polym Sci A: Polym Chem*, Vol. 35, p. 1857-1861, 1997.

HAWKER, C. J.; ELCE, E.; DAO, J.; VOLKSEN, W.; RUSSEL, T. P.; BARCLAY, G. G., Well-Defined Random Copolymers by a "Living" Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 2686, 1996.

HE, J.; CHEN, J.; LI, L.; PAN, J.; LI, C.; CAO, J.; TAO, Y.; HUA, F.; YANG, Y.; MCKEE, G. E.; BRINKMANN, S., Rate enhancement of nitroxide-mediated living free-

radical polymerization by continuous addition of initiator. *Polymer*, Vol. 41, p. 4573-4577, 2000.

JOHNSON, C.H.J.; MOAD, G.; SOLOMON, D.H.; SPURLING, T.H.; VEARING, D.J., The application of supercomputers in modeling chemical reaction kinetics: kinetic simulation of 'quasi-living' radical polymerization. *Aust J Chem*; Vol. 43, p. 1215-30, 1990.

KRUSE, T. M.; SOULEIMONOVA, R.; CHO, A.; GRAY, M. K.; TORKELOSON, J. M.; BROADBELT, L. J., Limitations in the Synthesis of High Molecular Weight Polymers via Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization: Modeling Studies. *Macromolecules*, Vol. 36, p. 7812-7823, 2003.

LIN, M.; CUNNINGHAM, M. F.; KEOSHKERIAN, B., Achieving high conversions in nitroxide-mediated living styrene miniemulsion polymerization. *Macromolecular Symposia*, Vol. 206, p. 263-274, 2004.

MALMSTROM, E. E.; HAWKER, C. J.; MILLER, R. D., Development of a new class of rate-accelerating additives for nitroxide-mediated 'living' free radical polymerization. *Tetrahedron*, Vol. 53, p. 15225-15236, 1997.

MATYJASZEWSKI, K., PATTEN, T.E., & XIA, J., Controlled/"living" radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 119, p. 674-680, 1997.

MESA, P.V.R., Modelagem da Homopolimerização via radical livre controlada em presença de radicais nítróido, Tese de Mestrado, FEQ – Unicamp, 2003.

ODELL, P. G.; VEREGIN, R. P. N.; MICHALAK, L. M.; BROUSMICHE, D.; GEORGES, M. K., Rate Enhancement of Living Free-Radical Polymerizations by an Organic Acid Salt. *Macromolecules*, Vol. 28, p. 8453-8455, 1995.

OTSU, T.; YOSHIDA, M., Role of Initiator-Transfer Agent-Terminator (INIFERTER) in Radical Polymerizations – Polymer Design by Organic Disulfides as INIFERTERS. *Makromol. Chem., Rapid Commun*, Vol. 3, p. 127-133, 1982.

PENLIDIS, A., Simulation of free radical bulk/solution homopolymerization using mono- and bi-functional initiators. *Polymer Reaction Engineering*, Vol. 8(4), p. 299-464, 2000.

SANCHEZ J., MYERS, T., Peroxides and Peroxide Compounds: Organic Peroxides, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed. Wiley, vol. 18; Initiators: Free Radical Peroxides, *ibid*, vol. 13. , 1996.

SCHMIDT-NAAKE, G; BOTHE, M., Nitroxide-Mediated Radical Polymerization with Bisaminoxy Compounds as Initiators - Controlled Biradical Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 205. p. 208-216, 2004.

SCHULTE, T.; KNOOP, C. A.; STUDER, A., Nitroxide-Mediated Living Free-Radical Polymerization of Styrene: A Systematic Study of the Variation of the Alkoxyamine Concentration. *Wiley InterScience*, 2004.

SOUAILLE, M.; FISCHER, H., Rate enhancement and Retardation Strategies in Living Free Radical Polymerizations Mediated by Nitroxides and Other Persistent Species: A Theoretical Assessment. *Macromolecules*, Vol. 35, p. 248, 2002.

SOLOMON, D. H.; RIZZARDO, E.; CACIOLI, P., *U. S. Pat.*, Vol. 4, p. 581,429, 1986.

VEREGIN, R. P. N.; GEORGES, M. K.; KASMAIER, P. M.; HAMER, G. K., Free radical Polymerization for Narrow Polydispersity Resins: Electron Spin Resonance Studies of the Kinetics and Mechanism. *Macromolecules*, Vol. 26, p. 5316-5320, 1993.

VEREGIN, R. P. N.; GEORGES, M. K.; HAMER, G. K.; KASMAIER, P. M., Mechanism of Living Free Radical Polymerizations with Narrow Polydispersity: Electron Spin Resonance and Kinetic Studies. *Macromolecules*, Vol. 28, p. 4391-4398, 1995.

VEREGIN, R. P. N.; ODELL, P. G.; MICHALAK, L. M.; GEORGES, M. K., The Pivotal Role of Excess Nitroxide Radical in Living Free Radical Polymerizations with Narrow Polydispersity. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 2746-2754, 1996a.

VEREGIN, R. P. N.; ODELL, P. G.; MICHALAK, L. M.; GEORGES, M. K., Molecular Weight Distributions in Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization: Kinetics of the Slow Equilibria between Growing and Dormant Chains. *Macromolecules*, Vol. 29, p. 3346-3352, 1996b.

VEREGIN, R. P. N.; ODELL, P. G.; MICHALAK, L. M.; GEORGES, M. K., Mechanism of Rate Enhancement Using Organic Acids in Nitroxide-Mediated Living Free-Radical Polymerizations. *Macromolecules*, Vol 29, p. 4161-4163, 1996c.

ZHANG, M.; RAY, H., Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization with RAFT Chemistry. *Ind. Eng. Chem. Research*, Vol. 40(20), p. 4336-4352, 2001.

ZHANG, M.; RAY, H., The Value of Fundamental Modeling in the Design and Operation of Controlled Free Radical Polymerization Processes. *Macromol. Symp*, Vol. 182, p. 169-180, 2002.