



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**Síntese e Caracterização de Padrão de Poliestireno para
Cromatografia de Permeação em Gel através da Polimerização
via Radical Livre Controlada mediada por Radicais Nitróxidos**

Caroline Paganucci dos Reis Malere

Autora

Prof^a. Dra.: Liliane Maria Ferrareso Lona

Orientadora

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

Agosto de 2011.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

CAROLINE PAGANUCCI DOS REIS

*SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PADRÃO DE
POLIESTIRENO PARA CROMATOGRAFIA DE PERMEÇÃO
EM GEL ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL
LIVRE CONTROLADA MEDIADA POR RADICAIS
NITRÓXIDOS*

Dissertação de Mestrado apresentada a
Faculdade de Engenharia Química da
Unicamp para obtenção do Título de Mestre,
na área de Desenvolvimento de Processos
Químicos

LILIANE MARIA FERRARESO LONA

CAMPINAS, 2011

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

M293s Malere, Caroline Paganucci dos Reis
Síntese e caracterização de padrão de poliestireno para cromatografia de permeação em gel através da polimerização via radical livre controlada mediada por radicais nitróxidos / Caroline Paganucci dos Reis Malere. -- Campinas, SP: [s.n.], 2011.

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

1. Poliestireno . 2. Cromatografia em gel. 3. Polimerização. 4. Reações de radicais livres. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Synthesis and characterization of polystyrene standard for gel permeation chromatography using nitroxide mediated radical polymerization (NMRP)

Palavras-chave em Inglês: Polymerization, Gel permeation chromatography, Polymerization, Free radical reactions

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

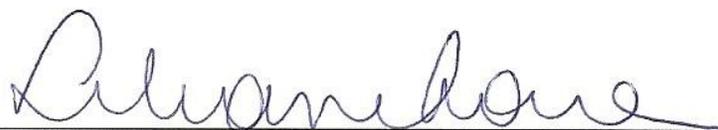
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Reinaldo Giudici, Paula Sbaite Duarte dos Santos

Data da defesa: 08-08-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Caroline Paganucci dos Reis Malere e aprovada em 08 de agosto de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dra. – Liliane Maria Ferrareso Lona



Prof. Dr. Reinaldo Giudici



Dra. Paula Sbaite Duarte dos Santos

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA CAROLINE PAGANUCCI DOS REIS MALERE, E
ORIENTADA PELA PROF. DRa. LILIANE MARIA FERRARESO LONA**

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Liliane Lona', is written above a solid horizontal line.

Prof. Dra. – Liliane Maria Ferrareso Lona

*Ao João Pedro, pelo amor, compreensão e
apoio para tornar realidade todos os projetos
importantes da minha vida.*

Agradecimentos

Agradeço a professora Liliane por sua orientação, paciência e por seus conselhos e idéias.

A FAPESP pelo apoio financeiro.

Aos amigos do LASSPQ pela amizade e companheirismo durante o tempo que passamos juntos. Um obrigado especial a Telma por sua amizade e disposição em me ensinar as técnicas de polimerização em ampolas e por compartilhar comigo suas experiências, ao Rodrigo Duarte pela sua amizade, motivação e ajuda na vida cotidiana do laboratório, a Sheila pelas correções, incentivo, e novas idéias, a Fran, o J. Costa, Rodrigo Botan, Paulinha e outros amigos do laboratório pela convivência em um ambiente agradável e cheio de dedicação à pesquisa.

A Paulinha Sbaite e professora Leila Peres pelas dicas preciosas e correções da minha qualificação.

A empresa Akzo Nobel por ter concedido gentilmente os iniciadores utilizados neste trabalho e ao Álvaro pelas dicas preciosas sobre os mesmos.

Aos Professores e Funcionários da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

Aos meus pais e meu irmão, a quem devo tudo que sou, pelo amor incondicional e apoio, pois sem eles nada seria possível.

Ao meu marido João Pedro companheiro de todas as horas por estar sempre ao meu lado, me apoiando e incentivando seja qual forem as minhas escolhas.

Ao sr Ernesto e a Clau pelo carinho, apoio e amizade.

A Ritinha meu muito obrigada por ser a grande amiga-irmã, pela amizade de todos esses anos e pelos almoços e cafés com terapias semanais e a Val pelos almoços divertidos.

A Deus por fazer o sol brilhar todos os dias e nunca deixar faltar em minha vida felicidade e disposição para vencer todos os desafios que nela aparecem.

"Cada dia chega trazendo seus próprios presentes. Desamarre as fitas."

Ruth Ann Schabaker

Resumo

A Cromatografia de Permeação em Gel ou “Gel Permeation Chromatography (GPC), também conhecida como Cromatografia de Exclusão por Tamanho ou “Size Exclusion Chromatography” (SEC) é uma das técnicas analíticas mais utilizadas para separação e caracterização de polímeros naturais e sintéticos, copolímeros e proteínas, fornecendo informações distribuição de massa molar (MWD), viscosidade intrínseca (IV) e polidispersividade (PDI).

A importância de sua resposta na análise de determinado polímero se reflete em termos de sua processabilidade, uma vez que as propriedades mecânicas e químicas são drasticamente afetadas por sua massa molar média, tamanho da cadeia e distribuição.

Na técnica de GPC os padrões utilizados são de primordial importância para obtenção de resultados confiáveis, pois são utilizados nas construções de curvas de calibrações necessárias para aquisição dos resultados quanti e qualitativos na técnica.

Apesar da vasta utilização da técnica de GPC no Brasil, tanto em centros de pesquisa como em indústrias químicas e petroquímicas, os padrões disponíveis para comercialização são todos adquiridos no exterior, por meio de importação a altos custos.

Visto a necessidade de mudança desse paradigma, este trabalho tem como objetivo desenvolver um produto nacional utilizando a polimerização via radical livre mediada por radicais nitroxídicos (NMRP), também chamada “living free radical polymerization (LFRP)”.

O padrão escolhido para o estudo foi o poliestireno (PS), por ser ele um dos padrões mais utilizados na calibração de análise de GPC orgânico.

Um dos desafios enfrentados neste trabalho foi a obtenção de polímeros com índices de polidispersividade (PDI) variando de 1 a 1,10, distribuição de massa molar (MWD) estreita e alto grau de pureza, utilizando pela primeira vez uma mistura de iniciadores no processo NMRP. A NMRP é uma técnica robusta e inovadora comparada com a polimerização iônica que é atualmente o processo empregado para obtenção de polímeros com valores de PDI muito baixos. O processo NMRP possui vantagens frente à polimerização iônica para produção de polímeros com estrutura controlada, pois nele não são necessários etapas de purificações complexas, sendo que as reações requerem menos condições estritas em relação a impurezas e temperaturas de trabalho. Este é um processo simples e barato, na qual as reações podem ser realizadas em ampolas de vidros.

Abstract

Gel Permeation Chromatography, also known as Size Exclusion Chromatography, is the most employed technique to characterize macromolecules such as proteins, copolymers, natural and synthetic polymers. It provides information such as molecular weight distribution (MWD), intrinsic viscosity (IV) and polydispersity (PDI).

The importance of its response reflects in terms of polymer processability once the mechanic and chemicals properties are drastically affected by the polymer average molecular weight, chain size and distribution.

The standards in the GPC technique have a great importance to obtain reliable results because they are employed in calibration curves needed to acquire the quantitative and qualitative data.

Despite the wide use of GPC in Brazil at research centers, chemical and petrochemical industries, all the standards available are obtained outside the country through high importation costs.

To change this paradigm, this work aims to develop a national product using the pseudo-living radical polymerization or living free radical polymerization (LFRP), which is a robust and innovative technique in the polymerization science area.

The standard chosen was the polystyrene, which is the most used polymer in calibration curves of organic GPC analysis.

Our challenge in this work was to obtain a controlled structure polymer with polydispersity index (PDI) between 1 and 1.10, narrow molecular weight distribution (MWD) and high purity degree, using to the best of our knowledge for the first time a mixture of initiators in a NMRP process.

The NMRP is a robust and innovative technique compared with the ionic polymerization that is the currently employed process to obtain polymers with very low PDI. The advantages of NMRP process over ionic polymerization to produce controlled structure polymers are that no complicated purification steps are needed, controlled radical reactions require less stringent conditions for impurities and working temperatures, it is a simple and cheaper process, where the reactions can be carried out into glass ampoules.

Nomenclatura

Latinas

f	Eficiência;
I	Iniciador;
$[I]$	Concentração de iniciador;
k_a	Taxa de ativação;
k_d	Constante de desativação;
k_d'	Pseudo-constante de decomposição;
k_i	Constante de iniciação;
k_p	Constante cinética de propagação;
k_{tc}	Constante de terminação por combinação;
k_{td}	Constante de terminação por desproporcionamento;
\ln	Logaritmo neperiano;
M	Monômero;
$[M]$	Concentração de monômero;
$[P_n \bullet]$	Concentração de espécies em crescimento;
$[P_n - X]$	Concentração de espécies dormentes;
P_r	Polímero com comprimento de cadeia r ;
P_{r+s}	Polímero com comprimento de cadeia $r+s$;
P_s	Polímero com comprimento de cadeia s ;
$R \bullet$	Radical livre;
$R_r \bullet$	Radical livre com comprimento de cadeia r ;

$R_{r+1} \bullet$	Radical livre com comprimento de cadeia r+1;
$R_1 \bullet$	Radical polimérico de comprimento de cadeia l;
$[R \bullet]$	Concentração de radicais poliméricos vivos;
R_p	Taxa de polimerização;
$[R - T]$	Concentração de espécies poliméricas dormentes;
$[R - X]$	Concentração de espécies poliméricas dormentes;
$[T \bullet]$	Concentração de radicais TEMPO;
$[X \bullet]$	Concentração de radicais de captura;

Gregas

Δ	Variação;
θ	Ângulo incidente;
λ	Comprimento de onda;

Abreviações

A_2	Segundo coeficiente virial da solução;
ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomo;
BPO	Diperóxido de dibenzoíla ou “dibenzoyl peroxide”;
C	Concentração da amostra analisada;
FRP	Polimerização via radical livre convencional ou “free radical polymerization”;
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel ou “Gel Permeation Chromatography”;
I_v	Viscosidade intrínseca ou “intrinsic viscosity”;
KBr	Brometo de Potássio;
Kc	Constante óptica do polímero;

LFRRP	Polimerização via radical livre controlada ou “living free radical polymerization”;
NIST	“National Institute of Standards and Technology”;
NMRP	Polimerização controlada via radical livre mediada por nitróxido ou “nitroxide mediated radical polymerization”;
$M_1 \bullet$	Radical monomérico;
M_w	Massa molar ponderal média;
M_n	Massa molar numérica;
M_z	Massa molar;
MWD	Distribuição de massa molar ou “molecular weight distribution”;
n	Número de medições realizadas;
N_A	Número de avogrado;
PERKADOX L-W75	Diperóxido de benzoflã;
PDI	Índice de polidispersividade ou “polydispersivity index”;
PS	Poliestireno;
R_θ	Relação entre o excesso de fator Rayleigh da solução e do solvente puro medido no ângulo θ em relação ao ângulo incidente;
R_i	Taxa de iniciação;
RSD (%)	Desvio padrão relativo em porcentagem;
s	Desvio padrão absoluto;
STR	Reator de tanques agitados ou “stirred tank reactor”;
TBEC	Tert-butilperóxido-2-etihexil carbonato (iniciador monofuncional);
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (controlador utilizado na polimerizações);
TRIGONOX 101	2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)hexano;

TRIGONOX C Tert-butilperoxibenzoato;

THF Tetrahidrofurano;

UV/Vis Ultravioleta/Visível;

Subscritos

M_i Massa molar de determinada cadeia na distribuição polimérica;

η_0 Índice de refração do solvente;

n_i Número de cadeias de um determinado tamanho na distribuição polimérica;

n_t Número total de cadeias na distribuição polimérica;

V_{el} Volume de eluição;

x_i Valor individual da medição;

x_{lab} Valor obtido experimentalmente;

x_{med} Média aritmética entre as medidas;

x_v Valor aceito como verdadeiro;

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Introdução e justificativa.....	1
1.2	Objetivos	2
2	Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica	3
2.1	Conceitos gerais sobre polímeros.....	3
2.2	O Poliestireno.....	3
2.3	O padrão de GPC e a curva de calibração.....	4
2.4	Iniciadores	6
2.5	Polimerização Controlada	7
2.5.1	Característica geral da técnica de polimerização via radical livre controlada (LFRP)	7
2.5.2	Diferença entre polimerização via radical livre convencional (FRP) e polimerização via radical livre controlada (LFRP).....	10
2.5.3	Polimerização controlada via radical livre mediada por radicais nitróxidos (NMFRP).....	11
2.6	Cromatografia de Permeação em Gel.....	16
2.7	A técnica de GPC	16
	2.7.1.1 Sistema de GPC	17
	2.7.1.2 Colunas	18
2.7.2	A importância do valor de dn/dc para determinação da massa molar absoluta em análises de GPC.	18
2.7.3	Preparação da amostra e fase móvel para a análise de GPC	20
	2.7.3.1 Preparo da amostra	20
	2.7.3.2 Preparo da fase móvel.....	21
2.7.4	Desenvolvimento e validação de metodologia analítica	21
	2.7.4.1 Linearidade	23
	2.7.4.2 Precisão.....	23
	2.7.4.3 Exatidão	24
	2.7.4.4 Repetibilidade de injeção.....	25
	2.7.4.5 Robustez	25
3	Procedimento Experimental	26
3.1	Materiais e reagentes.....	26
3.1.1	Reagentes	26
3.1.2	Equipamentos.....	26
3.1.3	Procedimento experimental.....	26
3.1.4	Síntese do Polímero.....	28
	3.1.4.1 Cálculo das massas de iniciador e controlador na reação.....	29
	3.1.4.2 Ensaio realizados.....	30
3.1.5	Caracterização do Polímero	32
	3.1.5.1 Caracterização por cromatografia de permeação em gel.....	32
	3.1.5.2 Caracterização por espectroscopia de absorção no infravermelho	33
3.1.6	Validação da metodologia analítica desenvolvida para caracterização dos poliestirenos sintetizados.....	33
	3.1.6.1 Linearidade	33
	3.1.6.2 Precisão.....	33
	3.1.6.3 Exatidão	33
	3.1.6.4 Repetibilidade de injeção.....	34
	3.1.6.5 Robustez	34
3.1.7	Apresentação do padrão de GPC sintetizado como produto comercial	34

4	Resultados e Discussão	36
4.1	Validação do procedimento experimental	36
4.2	Estratégia Experimental	37
4.2.1	Seleção da Temperatura de trabalho	37
4.2.2	Seleção do Iniciador	37
4.2.3	Seleção da razão molar [TEMPO]/[Iniciador]	38
4.3	Estudo do efeito de misturas de iniciadores com diferentes constantes de decomposição na polidispersividade de polímeros no processo NMRP.....	42
4.4	Estudo do efeito de misturas de iniciadores com diferentes constantes de decomposição na taxa de reação no processo NMRP.....	47
4.5	Análises de Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT- IR).....	49
4.6	Curva de Calibração Convencional obtida com padrões sintetizados.....	52
4.7	Validação da metodologia para caracterização do padrão por GPC	56
4.7.1	Linearidade.....	56
4.7.2	Precisão	57
4.7.3	Exatidão	59
4.7.4	Repetibilidade de injeção	61
4.7.5	Robustez.....	63
5	Conclusão e Etapas Futuras	64
6	Referências	65
7	Anexo A	69

1 Introdução

1.1 Introdução e justificativa

Os padrões de GPC são de primordial importância na obtenção de resultados confiáveis, pois são utilizados na construção de curvas de calibrações, necessárias para aquisição dos resultados quanti e qualitativos na técnica de GPC.

A calibração das colunas na técnica de GPC é realizada por meio da injeção de padrões de polímeros com massas molares conhecidas. O método de calibração pode ser realizado por meio de três processos:

- Calibração convencional – emprega-se somente um detector de concentração, podendo ser um Índice de Refração ou um Ultravioleta (UV/VIS);
- Calibração universal - nesta calibração são empregados dois detectores, sendo eles um Índice de Refração ou Ultravioleta (UV/VIS) e um detector Viscosimétrico;
- Calibração triplo detector – São empregados detectores Índice de Refração ou Ultravioleta (UV/VIS), detector Viscosimétrico e detector de Espalhamento de Luz.

As calibrações convencional e universal requerem a utilização de pelo menos 8 polímeros padrões com massas molares conhecidas para a construção de uma curva de calibração, que será utilizada como referência na análise de polímero. Na calibração triplo detector é necessário a utilização de um único padrão bem caracterizado, com informações precisas de massa molar, viscosidade intrínseca e polidispersividade (PDI) para calibrar algumas constantes de cada um dos detectores empregados.

Atualmente no Brasil, os padrões de GPC comercializados são produtos importados, por isso são adquiridos a alto custo e apesar do desenvolvimento da técnica de GPC, ainda nos deparamos com padrões de polímeros muito mal caracterizados e sem nenhum tipo de certificação e rastreabilidade.

Visto a importância da utilização de padrões para calibração bem definidos e a necessidade de um produto nacional para diminuição dos custos, temos como meta nesse

trabalho desenvolver padrões, através de polimerização via radical livre controlada mediada por radical nitróxido (NMRP).

A NMRP é uma técnica robusta e inovadora comparada com a polimerização iônica que é atualmente o processo empregado em diversos países para obtenção de padrões de GPC. O processo NMRP possui vantagens frente à polimerização iônica para produção de polímeros com estrutura controlada, pois nele não são necessários etapas de purificações complexas, sendo que as reações requerem menos condições estritas em relação a impurezas e temperaturas de trabalho. Este é um processo simples e barato, no qual as reações podem ser realizadas em ampolas de vidros.

Desta forma, o trabalho visa contribuir para o desenvolvimento de um produto diferenciado que, além de trazer resultados mais precisos e confiáveis para a técnica de GPC, posteriormente poderão ser patenteados e comercializados por empresas interessadas.

1.2 Objetivos

O objetivo deste projeto de pesquisa foi a obtenção e caracterização de padrão de poliestireno para GPC com índice de polispersividade (PDI) próximo de 1,0 e distribuição de massa molar (MWD) estreita. A obtenção do polímero padrão foi realizada através da polimerização via radical livre controlada mediada por radical nitróxido (NMRP), empregando o controlador TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil) em conjunto com diferentes iniciadores como TBEC (terc-butilperóxido-2-etihexil carbonato), TRIGONOX C (tert-butilperoxibenzoato), TRIGONOX 101 (2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)hexano), e PERKADOX L-W75 (diperóxido de benzoíla).

Os polímeros sintetizados foram caracterizados em GPC Avançado para obtenção de respostas importantes para um padrão, tais como: massas molares absolutas - ponderal média (Mw), numérica (Mn) e molecular (Mz), polidispersividade (PDI) e viscosidade intrínseca (Iv). Em seguida, o método analítico utilizado na caracterização das amostras foi validado, para assim demonstrar a qualidade das medições realizadas, garantindo por meio de estudos experimentais, que o método responde a informações confiáveis

2 Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

2.1 Conceitos gerais sobre polímeros

Encontra-se no Anexo A uma fundamentação teórica dos conceitos gerais sobre polímeros.

2.2 O Poliestireno

Neste trabalho foram sintetizados poliestireno com diferentes massas molares para utilização específica em curvas de calibrações de GPC. Os poliestirenos comerciais comumente possuem massas molares médias numéricas que variam de 20000 a 150000 g/mol e índices de polidispersividade entre 2 e 4, sendo uma exceção quando utilizados em curvas de calibração de análises de GPC, pois podem ter suas massas molares variando de 500 a 10000000 g/mol e valores de PDI menores do que 1,1.

O poliestireno foi acidentalmente descoberto por Edward Simon em 1839 (Berlim), a partir de uma resina de âmbar destilada, mas sua produção comercial foi iniciada somente em 1930.

É um polímero muito comum na vida cotidiana e suas principais aplicações estão na fabricação de isolantes, materiais para eletrotécnica, vernizes de resinas, plásticos para telefonia celular, copos plásticos, embalagens e também como uns dos principais polímeros utilizados como padrão para GPC em análises de amostras que se dissolvem em solventes orgânicos.

O poliestireno é um homopolímero, resultante da polimerização do estireno, também conhecido como vinilbenzeno, um derivado insaturado do benzeno.

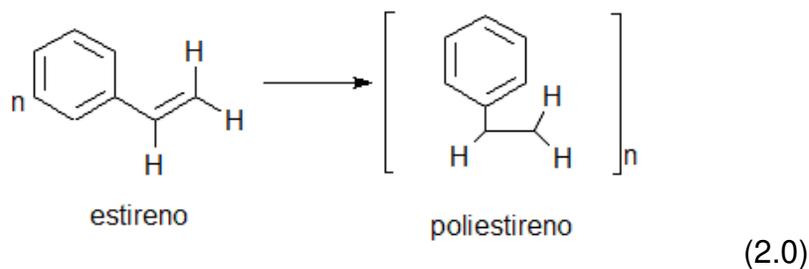


Figura 1. Produção de poliestireno a partir do estireno.

Trata-se de uma resina termoplástica flexível que, quando sob ação de calor, pode ser moldada, sendo ela transparente e de fácil colorimento.

O poliestireno possui a desvantagem de ser quebradiço e pouco resistente ao impacto. Para aumentar sua utilidade e melhorar suas características, são utilizadas blendas poliméricas ou copolímero de estireno.

O poliestireno pode ser comercializado sob as seguintes formas:

- EPS que é uma resina de poliestireno expandida, aqui no Brasil conhecido comercialmente como Isopor[®] comercializado pela empresa Basf;
- HIPS (poliestireno de alto impacto), é um poliestireno modificado pela adição de borracha butadiênica, resultando um produto com resistência ao impacto, podendo ser utilizado como plástico de engenharia no segmento de componentes de refrigeradores e televisores, muitas vezes concorrendo com o ABS (acrilonitrila butadieno estireno).

2.3 O padrão de GPC e a curva de calibração

Os padrões de GPC são peças fundamentais para respostas precisas fornecidas pela análise, ao empregar-se um padrão de polímero como material de referência, este deveria seguir norma ISO (International Standardization Organization), que define material de referência como um material ou substância na qual uma ou mais propriedades estão suficientemente estabelecidas para serem usadas na calibração de um instrumento, na avaliação de um método analítico ou para designar valores a materiais.

Como a técnica de GPC é um método na maioria das vezes relativo, com exceção da análise que utiliza o detector de espalhamento de luz (absoluta), ela necessita de padrões bem caracterizados para construção de uma curva de calibração que empregam de 8 a 12 desses padrões com massas molares distintas.

Nas análises de GPC orgânico normalmente são empregados padrões de poliestireno com distribuições estreitas, obtidos por meio da polimerização aniônica, mas outros polímeros também podem ser empregados, tais como polimetilmetacrilato, polibutadieno, policarbonato, poliacetato de vinila, polietileno (análise a alta temperatura), entre outros.

Nas análises de GPC aquoso comumente são empregados padrões monodispersos de dextrana e polióxido de etileno.

As faixas de massas molares dos padrões utilizados nas curvas de calibrações variam na faixa de 500 a 1000000 g/mol.

A Figura 2 apresenta um modelo demonstrativo de uma curva de calibração na qual foram utilizados 12 padrões.

A curva de calibração tem um leve formato de S apresentando uma região linear mais ao centro, sendo a parte utilizada nas medidas. Cada ponto da curva é obtido através da integração da área do pico obtido para um padrão de massa molar conhecida, onde os valores de cada integração são ajustados à curva, sendo esta um polinômio de terceiro grau e a partir dos seus coeficientes é possível obter-se a massa molar para qualquer amostra analisada que tenha o volume de eluição dentro da faixa linear, ou seja, a região útil da curva.

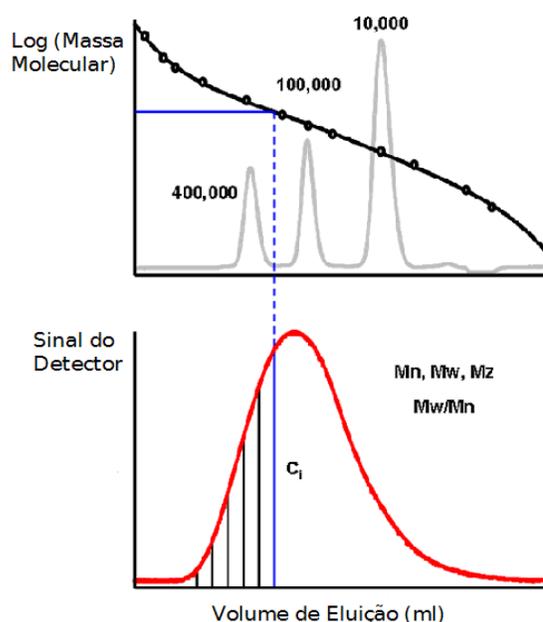


Figura 2. Exemplo de curva de calibração na técnica de GPC.

Fonte: HANEY, M. A., 2003.

Três tipos de calibrações são utilizadas na técnica de GPC, dependendo do tipo de detector empregado na análise, sendo elas:

Calibração Convencional – É a mais simples das calibrações, nela utiliza-se apenas um detector, normalmente um refratômetro, que responde às concentrações das

soluções de polímeros, entretanto em certas aplicações, como a caracterização de proteínas e análise de copolímeros, o detector de UV/Vis é utilizado em conjunto com um refratômetro para prover maiores informações sobre propriedades e composição do material;

Calibração Universal - Além do refratômetro, um segundo detector, o viscosímetro capilar é utilizado nessa calibração, que responde diretamente à viscosidade intrínseca de soluções ou densidade molecular do polímero;

Calibração Avançada Triplo Detector – Além dos detectores refratômetro e viscosimétrico a calibração triplo detector envolve a adição de um detector de espalhamento de luz (“Light Scattering”). Juntos os detectores são capazes de fornecer informações mais completas do polímero analisado, pois além de respostas sobre a concentração das soluções poliméricas e viscosidade intrínseca de soluções obtidas por meio dos detectores refratômetro e viscosímetro, respectivamente, a tecnologia do detector de espalhamento de luz permite obtenção direta de massa molar absoluta de um polímero, uma vez que, pela teoria de Rayleigh, ao incidir na partícula um feixe de laser, parte da radiação é espalhada e a intensidade do espalhamento depende basicamente do tamanho da partícula. Isto torna a técnica de espalhamento de luz muito útil na determinação de massa molar de polímeros.

2.4 Iniciadores

O iniciador é um agente capaz de formar radicais livres, que se decompõem por meio da introdução de energia, seja ela, calor ou luz e sua escolha em uma polimerização é de grande importância, pois esta pode aumentar ou diminuir a produtividade da reação, ou ainda mudar a arquitetura do polímero, se tratando de iniciadores multifuncionais.

Os radicais livres formados a partir da decomposição do iniciador são moléculas capazes de abstrair um elétron confinado à ligação dupla do monômero, dando origem a um radical polimérico com um elétron livre no átomo de carbono não atacado pelo iniciador. Em uma reação de polimerização, este processo é chamado mecanismo de iniciação.

Diversos tipos de iniciadores podem ser utilizados nas reações de polimerização, dentre eles, encontram-se os peróxidos orgânicos e os compostos azo.

Compostos azo e peróxidos orgânicos são típicos iniciadores de polimerizações e também as melhores fontes de radicais livres, já que são encontrados comercialmente com diferentes formulações e tipos.

Os iniciadores apresentam características importantes, tais como a constante de decomposição e o tempo de meia vida.

- Constante de decomposição de iniciadores - As diferenças nas taxas de decomposição de vários iniciadores estão relacionadas às suas diferenças nas estruturas e dos radicais formados pelos mesmos, no qual a constante de decomposição (k_d) aumenta com o aumento da polaridade do solvente e diminui com o aumento da pressão e viscosidade do meio reacional.
- Tempo de meia vida – É o tempo que um iniciador leva para que metade de sua massa se decomponha na temperatura de operação. O tempo de meia vida do iniciador é dado pela seguinte expressão: $t_{1/2} = \frac{0,693}{k_d}$, sendo $k_d = k \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$.

A escolha de um iniciador deve estar baseada em uma produção constante de radicais ao longo da polimerização. Geralmente, são escolhidos iniciadores que tenham um tempo de meia vida igual à metade do tempo de reação.

Outros fatores, como custo, solubilidade, segurança, eficiência, tipos de radicais, entre outros também são verificados.

Neste trabalho, buscam-se iniciadores capazes de produzir polímeros com MWD estreitas por meio da polimerização controlada via NMRP.

2.5 Polimerização Controlada

2.5.1 Característica geral da técnica de polimerização via radical livre controlada (LFRP)

Na busca por novos processos de polimerização via radical livre, em 1993 Georges et al., criaram um novo tipo de mecanismo via radical livre, que envolve a adição de um agente (radical nitróxido) capaz de produzir polímeros com massas molares que aumentam linearmente com o tempo. À descoberta é dado o nome de polimerização via radical livre controlada ou “living free radical polymerization” (LFRP).

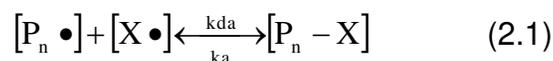
A LFRP é conhecida como uma técnica que permite a obtenção de polímeros com estrutura controlada e distribuição de massa molar estreita, tendo origem nos progressos realizados na polimerização iônica, que é baseada no equilíbrio entre espécies dormentes e ativas e as vantagens das reações orgânicas radicais controladas e por isso, necessita de condições menos estritas em relação a impurezas e temperaturas de trabalho.

A pesquisa no campo da LFRP no decorrer de décadas tem trazido progressos significativos para o campo da ciência de polimerização, resultando no desenvolvimento de novos métodos, sendo eles:

- Polimerização controlada via radical livre mediada por nitróxidos ou “nitroxide mediated radical polymerization” (NMRP);
- Polimerização radicalar por transferência de átomo ou “atom transfer radical polymerization” (ATRP);
- Polimerização via radical livre controlada por transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT).

A fim de estender o tempo de propagação das cadeias, cada um dos métodos citados acima se baseia em um equilíbrio dinâmico entre uma baixa concentração de cadeias ativas se propagando e uma quantidade predominante de cadeias dormentes que não são capazes de se propagar ou terminar (Matyjaszewski e Spanswick, 2005).

A propagação na polimerização radicalar controlada pode ser descrita conforme a equação seguinte:



Onde,

$[P_n \bullet]$ = concentração de espécies em crescimento;

$[X \bullet]$ = concentração de radicais de captura;

$[P_n - X]$ = concentração de espécies dormentes;

k_{da} = constante de desativação da reação de ativação-desativação;

k_a = constante de ativação da reação de ativação-desativação.

As cadeias experimentam ciclos frequentes de ativação-desativação propagando no primeiro caso e tornando-se reversivelmente desativadas (dormentes) no segundo caso. Conseqüentemente, as cadeias são geradas durante um curto período inicial da reação, depois elas crescem homogêneaemente ao longo da reação, obtendo-se assim MWD estreitas (Georges et al, 1993).

De acordo com Nogueira (2008), a polimerização radicalar controlada possui as seguintes características:

- Se a reação é de primeira ordem em relação à concentração de monômero, o gráfico em coordenadas logarítmicas $\ln \frac{[M]_0}{M}$ versus tempo deve exibir uma cinética linear;
- A massa molar deve variar linearmente com a conversão e são preditas por $\Delta[M]/[I]_0$, sendo que se massas maiores forem obtidas pode ocorrer a indicação de iniciação ineficiente ou combinação de cadeias e o contrário, se massas menores são obtidas, pode ocorrer a indicação de transferência;
- Para sistemas com lenta iniciação e troca, a polidispersividade deveria diminuir com a conversão. Quando as reações de interrupção se tornam significativas, as polidispersividades aumentam com a conversão;
- A lenta iniciação não afeta a funcionalidade final da cadeia, no entanto, esta é reduzida quando reações de interrupção de cadeia se tornam significativas;
- A polimerização procede até que todo o monômero tenha sido consumido;
- O número de moléculas de polímero e centros ativos é uma constante, que é sensivelmente independente da conversão;
- A estequiometria da reação pode controlar as massas molares;
- Copolímeros em bloco podem ser preparados pela adição sequencial de monômero;
- Polímeros com final de cadeias funcionalizados podem ser preparados em quantitativo rendimento.

2.5.2 Diferença entre polimerização via radical livre convencional (FRP) e polimerização via radical livre controlada (LFRP)

A polimerização radical livre convencional apresenta etapas de iniciação, propagação, terminação e de transferência de cadeia, por sua vez, a polimerização via radical livre controlada além das etapas descritas na FRP, possui também um mecanismo de ativação e desativação, capaz de manter a cadeia polimérica em crescimento dormente reversivelmente.

Um das principais diferenças entre a polimerização convencional e a controlada é que por meio da polimerização controlada é possível obter-se um crescimento linear da massa molar em função da conversão e índices de polidispersividades baixos, especificamente menores que 1,5, resultados inacessíveis de se alcançar por meio da polimerização convencional.

Segundo Matyjaszewski (2002), as diferenças entre as polimerizações são consideradas nos seguintes fatores:

- **Iniciação**

A principal diferença entre a polimerização convencional e a controlada na iniciação é referente à geração de radicais. Enquanto na polimerização convencional os radicais são formados em baixas concentrações, continuamente e irreversivelmente, na polimerização controlada os radicais são formados reversivelmente, tanto no estágio de iniciação como no estágio de propagação.

Na polimerização controlada, a concentração de radicais é estabelecida pelo balanço das taxas de ativação e desativação, já na polimerização convencional, tal concentração é obtida pela diferença entre os radicais gerados pela iniciação e consumidos pela terminação.

- **Propagação**

Nesta etapa as estruturas das polimerizações são idênticas e envolvem a adição de um radical a uma dupla ligação de um monômero, mas uma diferença pode ser notada nestes dois sistemas e está relacionada ao tempo de propagação que aumenta de aproximadamente 1s na polimerização convencional para 1h quando se trata da

polimerização controlada. Na polimerização convencional, a adição dos monômeros ocorre aproximadamente a cada 1ms, já na polimerização controlada ocorre a aproximadamente 1min.

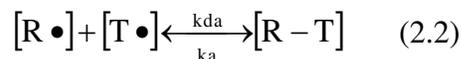
- **Terminação**

A terminação em ambos os sistemas são similares, elas ocorrem e não podem ser evitadas, entretanto existem algumas diferenças.

No sistema convencional a maioria das reações pode ocorrer entre um radical de cadeia longa com um radical de cadeia curta, ou então, entre dois radicais de cadeias curtas, porque a terminação é dependente do comprimento da cadeia e os coeficientes de terminação tendem a diminuir com seu comprimento. Por outro lado, no sistema controlado a terminação ocorre entre cadeias longas, já que neste sistema as cadeias crescem lentamente, mas continuamente em função da conversão e em altas conversões, quando as cadeias se tornam longas, o coeficiente de terminação irá diminuir como também a taxa de terminação diminui significativamente, fazendo com que as reações de terminação sejam diminuídas, mas não eliminadas do sistema.

2.5.3 Polimerização controlada via radical livre mediada por radicais nitróxidos (NMRP).

A NMRP é um dos processos mais utilizados e populares na área de polimerização controlada, sendo que a mesma envolve a adição de um radical nitróxido estável para capturar as cadeias em crescimento ou em propagação (Buttè et al, 1999), conforme equação a seguir:



onde,

$[R \bullet]$ = concentração de radicais poliméricos vivos;

$[T \bullet]$ = concentração de radicais TEMPO;

$[R - T]$ = concentração de espécies poliméricas dormentes;

k_{da} = constante de desativação da reação de ativação-desativação;

k_a = constante de ativação da reação de ativação-desativação.

Este processo é muito atrativo, pois suas reações ocorrem livres de metal, como acontece no processo ATRP e também por sua facilidade na purificação dos reagentes que irão fazer parte da reação, uma vez que o método é bastante robusto a impurezas.

Baseada em diferentes estratégias, a NMRP pode utilizar dois tipos de iniciação, o processo unimolecular, no qual a etapa de iniciação é obtida pela ruptura homolítica do iniciador, decompondo-se em radicais nitróxidos e em centros radicais iniciais, sendo conhecidos como alquociamina (Zhang e Ray, 2002) e por outros como PS-TEMPO (Fukuda et al, 1996), S-TEMPO ou BS-TEMPO, já no processo bimolecular a iniciação é obtida a partir de um iniciador químico tal como o diperoxido de benzoíla (BPO).

Desde 1993, quando Georges et al. publicaram seu primeiro trabalho em polimerização radicalar controlada do estireno utilizando uma mistura de peróxido de benzoíla (BPO) e TEMPO como controlador, uma grande escala de trabalhos têm sido publicados com interesse em demonstrar a utilização da técnica para a produção de polímero com estruturas bem definidas, arquiteturas complexas e baixas polidispersividades, tais quais não podem ser produzidas por meio dos métodos convencionais, como também um grande interesse em se estudar as taxas de polimerizações com a intenção de aumentá-las, uma vez que os sistemas controlados, devido ao seu equilíbrio químico ser deslocado para o sentido de formação das espécies dormentes, apresentam polimerizações muito lentas comparadas às polimerizações convencionais.

Em 2000, He et al. com o intuito de aumentar a taxa de polimerização via radical livre mediada por radicais nitróxidos, estudaram a adição contínua de pequenas quantidades de iniciador no meio reacional, tanto experimentalmente como por simulação. Para isso, utilizaram em suas reações iniciador AIBN, controlador OH-TEMPO e temperatura de 115°C, na qual 4/5 do iniciador foi adicionada em batelada e o restante adicionado em diferentes tempos de polimerização. Os resultados apresentados demonstraram que as taxas de polimerizações para os sistemas com adição contínua de iniciador são muito mais altas do que com a adição de iniciador em batelada, apresentando um aumento linear de massas molares com a conversão, característica de uma polimerização controlada. O sistema

estudado produziu massas molares mais altas e diminuição da polidispersividade com a conversão, resultando em valores abaixo de 1,5.

Souaille e Fisher (2002) estudaram três estratégias para aumentar a performance da polimerização controlada mediada por radicais nitróxidos, nos quais estas foram cineticamente analisadas para explorar suas vantagens e limites. Na primeira estratégia, o aumento da taxa foi conseguido pela adição de um iniciador convencional ou pela auto-iniciação do monômero, na qual se a taxa de iniciação fosse menor do que a taxa de ativação dos polímeros dormentes, um alto grau de polímeros “livingness” e um melhor controle do processo era observado. Na segunda, observaram que um aumento da taxa foi conseguido pela redução na concentração do radical nitróxido pelas reações destes com aditivos ou por um decaimento natural dessas espécies, já na terceira estratégia, o aumento da taxa foi conseguido por um retardamento do excesso inicial das espécies persistentes.

Diaz-Camacho et al. (2004), investigando polimerizações mediadas por TEMPO na síntese de estireno, verificaram que o curso da polimerização pode ser modificado drasticamente por regimes de adição de iniciador (AIBN) sem utilizar nenhum outro aditivo. Uma aceleração significativa da polimerização foi alcançada, sem alterar a polidispersividade do polímero resultante. Os autores realizaram polimerização em vials do estireno, a 120°C, utilizou-se como iniciador AIBN e razões molares de iniciador/controlador 0,87; 1,3 e 1,8. Cinco regimes de adição foram testados com tempos 30, 50, 60, 75 e 120 minutos.

Outra questão bastante discutida na literatura em relação a NMRP é a avaliação do comportamento da polidispersividade e perfis de massas molares, sendo que estes fatores são alvo de estudo deste trabalho, no qual espera-se, por meio da aplicação de uma nova metodologia que utiliza misturas de iniciadores com constantes de decomposição diferentes, obter polímeros com polidispersividades muito baixas (menores que 1,10) para serem empregados como padrão de cromatografia de permeação em gel.

Atualmente polímeros com baixas polidispersividades empregados como padrões de GPC são produzidos por meio de polimerização aniônica, como descrito no trabalho de Lee et al. (2001), que estudaram a produção de homopolímeros e copolímeros em blocos por meio da polimerização aniônica em mini escala piloto, onde descreveram o preparo de

amostras padrões dos mesmos com massas molares controladas e baixos índices de polidispersividade utilizando vários monômeros, dentre eles estireno, isopreno, metilmetacrilato e n-Buli como iniciador, produzindo polímeros com PDI na faixa de 1,03 a 1,12.

A produção de padrões por meio da polimerização NMRP apresenta vantagens frente à polimerização aniônica, pois o último é um procedimento complexo que requer tratamento para purificação do monômero e solvente a baixas temperaturas e alto vácuo e operação livre de contaminates, já o processo NMRP é robusto a impureza e de simples procedimento.

Em 2007, Roa-Luna et al. reavaliaram as condições da polimerização NMRP no processo bimolecular utilizando TEMPO e BPO com o objetivo de criar uma fonte mais completa e confiável de dados experimentais para estimativa de parâmetros e validação de modelos. Foram utilizados no estudo três diferentes técnicas experimentais para a polimerização via NMRP do estireno, sendo elas a polimerização em vials, a polimerização em ampolas e a polimerização em tubo “schlenk”. A confiabilidade dos resultados produzidos em vials com atmosfera inerte de nitrogênio foi avaliada tomando-se como referência uma técnica mais confiável que utiliza ampolas seladas com atmosfera inerte. As taxas de polimerizações obtidas em vials foram consideradas confiáveis caso a perda de monômero tivesse sido levada em conta, mas a confiabilidade dos dados de massa molar a altas conversões puderam ser questionadas. Foram realizadas polimerizações com temperaturas a 120 e 130°C utilizando-se TEMPO e BPO com razões molares de 0,9 a 1,5. A comparação dos dados experimentais coletados versus as predições obtidas através de um modelo cinético previamente reportado na literatura sugeriram na compreensão dos autores que o sistema de reações é incompleto ou alguma constante cinética reportada na literatura não é precisa ou ambos.

Dias et al. (2007) estudaram os efeitos de um iniciador difuncional na desenvolvimento da massa molar do polímero, no caso a massa molar média numérica, na polidispersividade e na taxa de polimerização do poliestireno por meio da NMRP utilizando TEMPO como controlador, iniciadores monofuncionais BPO e TBEC e iniciador difuncional Luperox L531 (1,1-di(tert-amylperoxy)-cyclohexane). Os resultados obtidos através do iniciador difuncional foram comparados com as polimerizações realizadas com

os iniciadores monofuncionais. Os autores também avaliaram o efeito de diferentes razões molares entre Luperox L531 e TEMPO na massa molar média numérica e polidispersividade, sendo observado que no caso de iniciadores difuncionais, a taxa de polimerização e a massa molar média numérica podem ser simultaneamente aumentadas em relação às obtidas com iniciadores monofuncionais.

Em 2009, Nabifar et al., investigaram os aspectos da contribuição da polimerização do estireno por meio da auto iniciação na NMRP em presença de TEMPO e ausência de iniciador, trabalhando em temperaturas de 120 e 130°C. Para isso, os autores compararam os resultados obtidos no experimento descrito, tais como dados de conversão, massas molares médias, polidispersividades e distribuições de massas molares, com os resultados obtidos por meio da polimerização do estireno no processo NMRP em presença de TEMPO e iniciador bimolecular BPO. Assim, puderam verificar que a polimerização na ausência de iniciador pode gerar distribuições de massas molares estreitas, mas nunca como as obtidas na polimerizações realizadas com o iniciador BPO. As polidispersividades obtidas para as reações realizadas por meio da NMRP com auto iniciação e presença de TEMPO encontravam-se na faixa de 1,1 a 1,4, aumentando com a conversão, já as obtidas por meio da NMRP na presença de BPO/TEMPO encontravam-se na faixa de 1,1 a 1,2.

Nogueira et al. (2010) compararam a polimerização via NMRP do estireno em presença de TEMPO como controlador e TBEC como iniciador com a polimerização via NMRP utilizando TEMPO como controlador e iniciador BPO. As corridas foram realizadas seguindo um planejamento de experimento 2^3 , no qual 3 representa os números de fatores estudados para respostas de interesse, sendo eles tempo (min), massa molar média numérica e polidispersividade e 2 o número dos diferentes níveis estudados (inferior e superior). Foram verificados, os efeitos do tipo de iniciador, da razão molar entre controlador/iniciador, da temperatura de trabalho utilizando-se TBEC como iniciador e o efeito do aumento simultâneo na concentração de iniciador e controlador. Por meio deste estudo, os autores observaram que a utilização do TBEC frente ao uso do BPO pode trazer vantagens ao processo, uma vez que foi possível a obtenção de taxas de polimerizações mais rápidas e ainda assim, polidispersividades relativamente baixas.

Pode-se dizer que existem muitos estudos na literatura sobre a NMRP. A grande maioria tem a intenção de aumentar a velocidade das polimerizações do processo por meio

de iniciadores com baixa taxa de decomposição (Nogueira et al. (2010)), com a adição contínua de iniciadores (He et al. (2000)), com a adição de aditivos especiais como descrito em Diaz-Camacho et al. (2004). Grande parte destes trabalhos da literatura conseguiram aumentar consideravelmente as velocidades das reações no processo NMRP. Em Nogueira et al. (2010), por exemplo, os autores conseguiram aumentar em 12 vezes a velocidade da reação ao trocar o iniciador BPO pelo iniciador TBEC. Entretanto, observa-se em todos os trabalhos da literatura que ao se aumentar a velocidade de reação na NMRP, obtêm-se polímeros controlados, porém com PDI maiores do que 1,1.

Para produção de padrões cromatográficos é necessária não apenas produzir polímeros controlados, mas sim, obtê-los com PDI muito próximas de 1,0 e em diferentes valores de massas molares, a fim de se produzir uma curva de calibração com aproximadamente 12 pontos, sendo este o desafio deste trabalho.

2.6 Cromatografia de Permeação em Gel

2.7 A técnica de GPC

A técnica de GPC é um dos métodos mais populares de separação e caracterização de materiais poliméricos, sendo muito mais atrativa do que técnicas como ultracentrifugação e métodos de fracionamento, também utilizadas para esse fim, pois através dela facilmente podemos obter um cromatograma qualitativo relacionado à distribuição de massa molar de macromoléculas, parâmetro que influencia diretamente as propriedades mecânicas do material e sua aplicação.

Pode ser estudado por meio da análise da distribuição de massa molar, por exemplo, as condições de processamento na degradação de um polímero, realizar controle de qualidade de processo, acompanhar reações e determinar a composição de copolímeros de determinada amostra. Na técnica GPC, a obtenção da distribuição de massa molar de um polímero é baseada em um processo de separação das moléculas por meio de seu raio hidrodinâmico (R_h) ou volume hidrodinâmico (V_h) e não por meio de sua massa molar.

Segundo Canevarolo Jr.(2004), o princípio de fracionamento da técnica de GPC envolve a separação do polímero a ser analisado em um número muito grande de frações com diferentes massas molares. Esta separação ocorre quando uma solução do polímero é bombeada por meio de uma coluna recheada com um gel poroso. Normalmente um gel

formado por esferas de poliestireno copolimerizado com divinil-benzeno e com ligações cruzadas, possui uma porosidade de dimensões conhecidas, permitindo às cadeias poliméricas entrarem nos poros, excluindo as cadeias maiores que então contornam as partículas. Ao penetrarem nestes poros, as cadeias menores percorrem um caminho maior que as cadeias maiores, atrasando-se em relação a estas. Ao final da coluna de separação, cadeias de massa molar maior serão eluídas primeiro, sendo seguidas pelas cadeias menores. Com a escolha correta do tamanho e da distribuição dos poros do gel consegue-se uma separação contínua das cadeias da amostra polimérica com diferentes massas molares.

2.7.1.1 Sistema de GPC

O sistema GPC é composto basicamente de uma bomba pulsante ou contínua para carrear a fase móvel pelo do sistema com fluxo constante, um injetor de amostra que pode ser manual ou automático, um forno para colunas, colunas onde a separação irá ocorrer, um ou uma série de detectores e software para coletar e analisar os dados, conforme esquema demonstrado na Figura 3 a seguir:

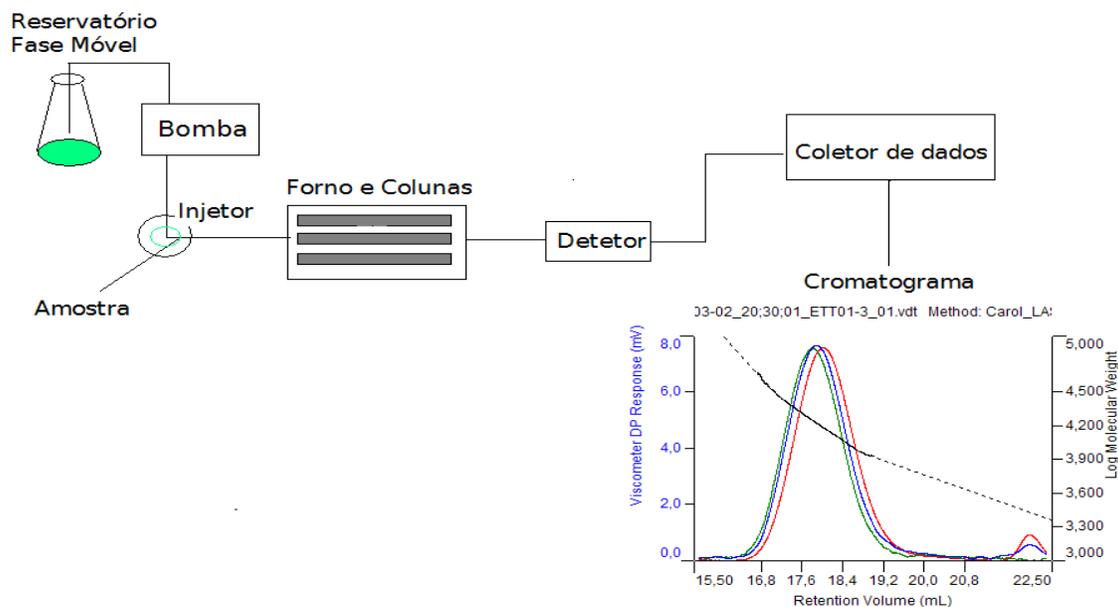


Figura 3. Esquema de um sistema de cromatografia de permeação em gel.

Em um sistema de GPC, comumente são empregadas três colunas, colocadas em série. As tubulações do equipamento devem possuir diâmetro interno de aproximadamente 0,25 mm e serem as mais curtas possíveis entre os constituintes e interior dos detectores, para diminuir o volume morto.

Os detectores devem ter sensibilidade suficiente para quantificar e qualificar as amostras analisadas.

2.7.1.2 Colunas

As colunas de GPC são muito importantes, elas são consideradas o coração do equipamento, pois nelas ocorre o fracionamento do polímero analisado.

Feitas de um tubo de aço inoxidável, seus diâmetros e comprimentos podem variar, sendo mais comum dimensões de 300 x 7,5 mm. Sua fase estacionária (recheio) é composta de um pó muito fino formado por esferas, normalmente um copolímero de poliestireno divinilbenzeno, com tamanhos que variam de 5 a 10 μm dependendo da coluna.

As colunas podem apresentar leito misto, ou seja, uma quantidade de poros com diversos tamanhos constituem sua fase estacionária ou leito com alta e baixa distribuição de poros, nestes últimos casos, servindo para aplicações mais específicas, como separação de oligômeros.

As colunas de GPC podem ser instaladas em série, com diferentes faixas de exclusão de tamanho para uma separação mais eficiente, neste caso, deve-se colocá-las na ordem de eluição do polímero da menor para a de maior tamanho de partícula.

2.7.2 A importância do valor de dn/dc para determinação da massa molar absoluta em análises de GPC.

Segundo Tumolo et. al, (2004), a mudança do índice de refração da solução como uma função da concentração de soluto (dn/dc), também chamada de incremento do índice de refração é um parâmetro essencial para diversas técnicas físicas e analíticas que são baseadas em medidas ópticas, dentre elas encontra-se a medida da massa molar absoluta de polímeros por meio da técnica de espalhamento de luz.

Em análises de GPC que empregam o detector de espalhamento de luz, conhecer o valor de dn/dc de uma amostra não é só importante para obtenção de sua massa molar absoluta, mas também para caracterizar tamanhos, conformações e coeficientes virial de uma molécula, uma vez que este valor é utilizado na equação fundamental de espalhamento de luz (equação de Zimm) para soluções poliméricas:

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2C \quad (2.3)$$

$$M_w = \frac{1}{\frac{Kc}{R_{\theta}} - 2A_2C} \quad (2.4)$$

Sendo M_w a massa molar do polímero analisado, A_2 o segundo coeficiente virial da solução, C a concentração da amostra analisada, Kc a constante óptica do polímero e R_{θ} é a relação entre o excesso de fator Rayleigh da solução e do solvente puro medido no ângulo θ em relação ao ângulo incidente.

A equação 2.5 demonstra a importância do valor de dn/dc para encontrar-se o valor da constante Kc que será utilizada na equação fundamental de espalhamento de luz (equação de Zimm) para soluções poliméricas:

$$Kc = \left(\frac{2\pi n_0}{\lambda^4 N_A} \right) \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2.5)$$

Na qual, n_0 é o índice de refração do solvente, λ o comprimento de onda, N_A o número de avogrado e dn/dc é a mudança do índice de refração da solução como uma função da concentração de soluto.

A partir das equações descritas acima verifica-se que o valor de massa molar medida por esta técnica é inversamente proporcional ao quadrado do valor de dn/dc , deixando claro que a acuracidade de tais valores é altamente dependente de valores de dn/dc da solução polimérica. Normalmente valores altos de dn/dc também indicam melhores propriedades ópticas do polímero em solução, resultando em análises com boa relação sinal/ruído que irão contribuir para obtenção de dados mais confiáveis.

Os valores de dn/dc para soluções polimérica podem ser obtidos através de uma curva analítica que correlaciona o sinal medido (área do pico do detector índice de refração (mV)) e a concentração das soluções poliméricas (mg/mL), conforme descrito na Figura 4.

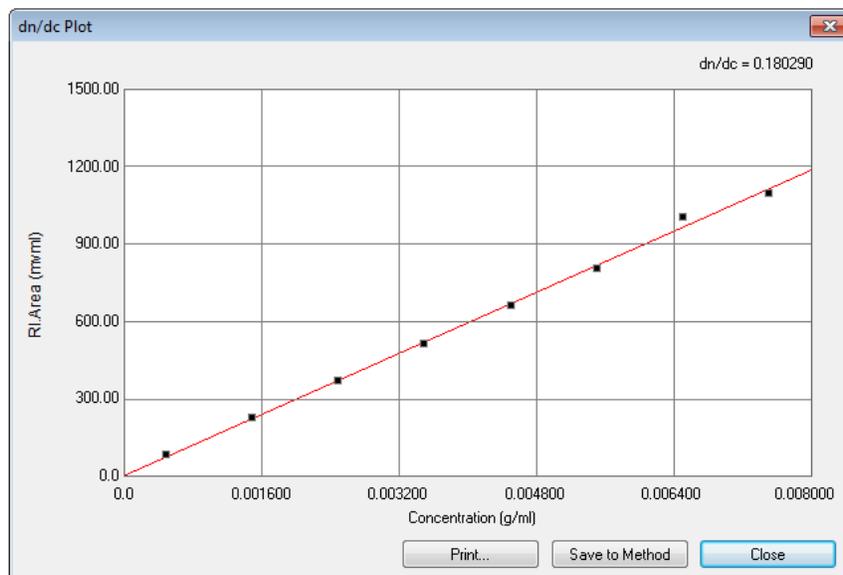


Figura 4. Exemplo de curva analítica Área do pico detector RI versus Concentração para encontrar valor de dn/dc de amostra de polímero.

2.7.3 Preparação da amostra e fase móvel para a análise de GPC

2.7.3.1 Preparo da amostra

A preparação da amostra e fase móvel é de fundamental importância na técnica de GPC, pois permitirá a obtenção de resultados reprodutíveis.

A amostra quando preparada, não deve ser injetada de imediato, pois a solubilização do polímero é um processo lento, no qual primeiro ocorre o inchamento da molécula e posteriormente a solubilização da mesma.

De acordo com Canevarolo Jr. (2004), o preparo de soluções poliméricas levou à observação de alguns comportamentos característicos, que podem ser sistematizados nas Regras Empíricas de Solubilização, sendo foi observado que para haver solubilização:

- I) Deve existir semelhança química e estrutural entre o polímero e o solvente, ou seja, semelhante dissolve semelhante;
- II) Para um dado par polímero/solvente, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura e/ou redução da massa molar da cadeia polimérica;

- III) Polímeros termoplásticos altamente cristalinos apresentam solubilidade somente a temperaturas iguais ou maiores do que sua temperatura de fusão cristalina.

A fase móvel deve ser filtrada e desgaseificada antes do uso, para evitar formação de bolhas na linha e injeção de impurezas que podem comprometer o bom o funcionamento das colunas e detectores.

2.7.3.2 Preparo da fase móvel

Fase móvel orgânica, como o THF que pode formar peróxidos quando em contato com o ar, devem ser usadas assim que forem abertas ou então ser adquirida com estabilizante, pois os peróxidos formados podem ocasionar deslocamento da linha de base.

A filtração e desgaseificação da fase móvel devem ser realizadas sob vácuo, agitação por aparelho de ultrassom e membrana de filtração com porosidade 0,45µm específica para o solvente empregado. O tempo para uma desgaseificação eficiente de 1L de fase móvel é no mínimo 10 minutos.

2.7.4 Desenvolvimento e validação de metodologia analítica

Em análises de cromatografia, o desenvolvimento e validação da metodologia utilizada são de fundamental importância para obtenção de resultados confiáveis e reprodutíveis.

No desenvolvimento da metodologia em GPC as seguintes condições devem ser avaliadas:

- Tipo de coluna;
- Fase móvel;
- Detector empregado, dependendo da sensibilidade do mesmo para a amostra em análise;
- Temperatura;
- Concentração da amostra.

Uma vez selecionadas tais condições que permitam a obtenção de um perfil cromatográfico adequado para caracterização da amostra, pode-se partir para a validação da metodologia.

Segundo Ribani et al. (2004), dentro do âmbito geral de validação de métodos é possível distinguir dois tipos, sendo eles a validação no laboratório ou “in house” e a validação completa ou “full validation”. O primeiro, a validação “in house”, consiste das etapas de validação dentro de um único laboratório, seja para validar um método novo que tenha sido desenvolvido localmente ou para verificar que um método adotado de outras fontes está bem aplicado. A validação no laboratório é utilizada nas etapas preliminares do desenvolvimento de uma metodologia e na publicação de artigos para revistas científicas, em que são avaliadas todas as características de desempenho da validação da metodologia, porém sem verificar a reprodutibilidade. Pode-se considerar esta etapa como sendo preliminar à validação completa, já que a mesma envolve todas as características de desempenho e um estudo interlaboratorial que é utilizado para verificar como a metodologia se comporta com uma determinada matriz em vários laboratórios, estabelecendo a reprodutibilidade da metodologia e a incerteza expandida associada à metodologia como um todo.

A validação da metodologia de GPC tem como função testar os parâmetros de desempenho analítico no método utilizado, sendo que os parâmetros testados devem ser relevantes ao método desenvolvido.

Até o presente momento, não foram encontradas validações de metodologia para cromatografia de permeação em gel, sendo este um método não normalizado, ou seja, não desenvolvido por um órgão de normalização, mas este estudo foi baseado em documentos oficiais que possuem diretrizes sobre validação analítica, sendo eles DOQ-CGCRE-00 - INMETRO, 2003 e Q2B (CPMP/ICH281/95) - ICH, 1995.

A validação da metodologia analítica para caracterização de amostras de poliestireno teve a intenção de verificar a confiabilidade do método de análise, uma vez que tais amostras podem ser empregadas como padrões na técnica de GPC, mas também servir de referências para posteriores análises de poliestireno em nosso grupo de pesquisa.

Neste estudo foi realizada uma validação “in house” e os parâmetros avaliados estão descritos a seguir.

2.7.4.1 Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame dentro de determinada faixa de aplicação.

A avaliação da linearidade é realizada por meio de um estudo de correlação entre o sinal medido, área do pico do detector índice de refração, e concentrações conhecidas da amostra em análise. Essa relação matemática deve ser expressa como uma equação de reta chamada de “curva analítica”, na qual será analisado o coeficiente de correlação (r).

O parâmetro de correlação (r) permitirá a obtenção de uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor será a dispersão do conjunto de pontos experimentais, sendo que para o estabelecimento da linearidade é recomendado pelo ICH um mínimo de 5 pontos.

Em análises de GPC o detector de índice de refração não é utilizado para medidas quantitativas como acontece em uma análise de HPLC, mas a avaliação da correlação entre o sinal medido da área do pico que responde a concentração é importante principalmente quando o equipamento emprega o detector de espalhamento de luz ou “light scattering”, pois a resposta dos valores de massas molares obtidas através deste tipo de detector está relacionada aos valores de dn/dc da amostra analisada com determinado solvente e temperatura, sendo que tais valores são encontrados através de uma curva de calibração que irá relacionar os valores de concentração da amostra com a área do pico do detector RI conforme descrito no item 2.6.2.

2.7.4.2 Precisão

A precisão representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões sob condições definidas (INMETRO).

A precisão será expressa por meio da estimativa do desvio padrão relativo (RSD), também conhecida como coeficiente de variação (CV) obtido por meio das equações 2.6 e 2.7 a seguir:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - x_{med})^2}{n-1}} \quad (2.6)$$

Sendo, x_i é o valor individual da medição, x_{med} é a média aritmética entre as medidas e n é o número de medições realizadas.

$$RSD(\%) = \left(\frac{s}{x_{med}}\right) \times 100 \quad (2.7)$$

Na técnica de GPC, como o método quantifica compostos em macro quantidades é esperado obter-se RSD de 1 a 3%.

A precisão em validação pode ser considerada em 3 níveis diferentes: repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade.

Neste estudo, foi avaliada a repetitividade do método desenvolvido, que envolve medições sucessivas da amostra a ser analisada em diferentes preparações em um mesmo procedimento, mesmo analista e mesmo instrumento sob as mesmas condições em um curto intervalo de tempo. Para o cálculo da estimativa do desvio padrão, o INMETRO recomenda sete ou mais e o ICH sugere um número mínimo de 9 determinações cobrindo um limite especificado do procedimento, como exemplo 3 níveis com triplicata de cada um.

2.7.4.3 Exatidão

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro.

Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são materiais de referência, comparação de métodos, ensaios de recuperação e adição de padrão.

A exatidão é obtida por meio da comparação entre resultados obtidos no método desenvolvido e os resultados obtidos por meio de um método de referência para um padrão adquirido comercialmente. Deve ser avaliado o grau de proximidade entre os resultados, ou seja, o grau de exatidão do método testado em relação ao de referência.

Segundo orientações do INMETRO uma forma de avaliar a exatidão do método por meio do cálculo do erro relativo (ER) expresso em percentagem:

$$ER = \frac{x_{lab} - x_v}{x_v} \cdot 100$$

Na qual, x_{lab} é o valor obtido experimentalmente e x_v = valor aceito como verdadeiro.

De acordo com diretrizes do ICH devem ser efetuados ensaios em triplicatas para 3 níveis diferentes na faixa de concentração em que se pretende validar o método.

2.7.4.4 Repetibilidade de injeção

A avaliação do parâmetro repetibilidade de injeção consiste na verificação da concordância entre os valores de volume de retenção (v_R) obtidos para um conjunto de replicatas de uma amostra.

2.7.4.5 Robustez

Um método é robusto quando ele não é afetado por uma modificação pequena de seus parâmetros, tais como, concentração do solvente orgânico, pH, força iônica da fase móvel em cromatografia líquida e temperatura.

A robustez do método cromatográfico desenvolvido pode ser avaliada através da variação da temperatura do forno das colunas e detectores em aproximadamente 5°C, para verificar se os limites de exatidão, precisão e seletividade encontram-se dentro dos limites aceitáveis, com também por meio da variação de concentração da amostra em uma faixa de aplicação do método.

3 Procedimento Experimental

3.1 Materiais e reagentes

Nos procedimentos experimentais realizados neste trabalho foram empregados os reagentes e equipamentos descritos nos itens 3.1.1.e 3.1.2 a seguir:

3.1.1 Reagentes

Cloreto de Cálcio Anidro (CaCl_2) – Nuclear

Estireno 99% – Acros Organics

Etanol PA – Synth

Hidróxido de Sódio PA (NaOH) – Merck

PERÓXIDO L-W75 diperoxido de benzoíla – Akzo Nobel, 75%

TBEC (Tert-butil peróxido – 2- etilhexil carbono) – Sigma-Aldrich, 95%

TRIGONOX 101 2,5–dimetil–2,5-di(tert-butilperoxi)hexano – Akzo Nobel, 92%

TRIGONOX C tert-butilperoxibenzoato – Akzo Nobel, 99%

Tetrahidrofurano (THF) grau HPCL – Tedia

TEMPO 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil – Acros Organics

3.1.2 Equipamentos

Balança Analítica TECNAL 210A (0,0001g)

Banho de Óleo Aquecido com agitação CINTEC CT-268H

Bomba de vácuo EDWARDS RV3

Estufa a vácuo TECNAL TE-395

Deionizador e Destilador de água PERMUTION

Cromatógrafo de Permeação em Gel TDA 302 – Viscotek

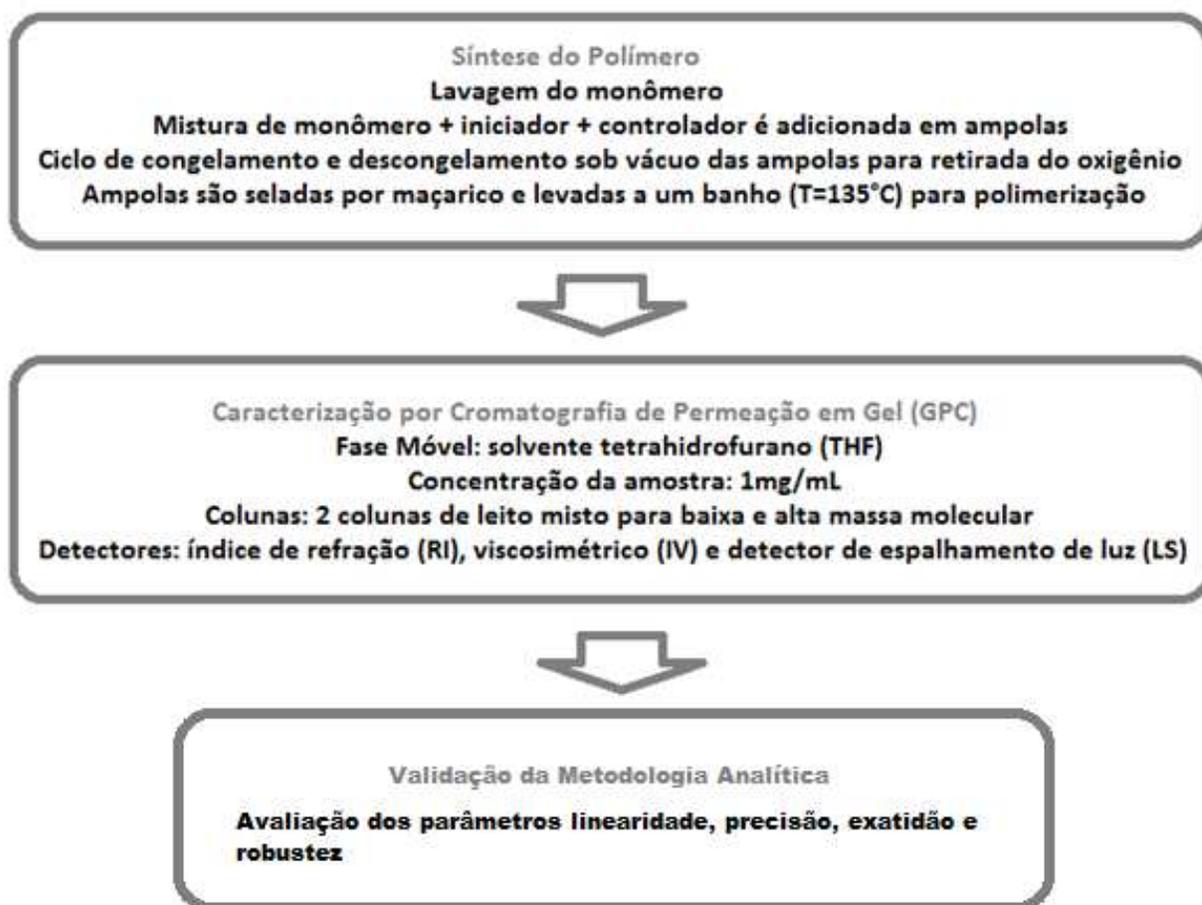
3.1.3 Procedimento experimental

O procedimento experimental foi realizado em três etapas:

- Síntese do poliestireno: nesta etapa foram realizados 10 ensaios utilizando-se diferentes iniciadores monofuncionais e controlador TEMPO, a fim de se obter polímeros monodispersos.
- Caracterização do polímero sintetizado através das técnicas: gravimetria para obtenção de taxa de conversão, cromatografia de permeação em gel avançada para caracterização de suas massas molares, índice de polidispersividade (PDI), viscosidade intrínseca e espectrometria de absorção no infravermelho.
- Validação “in house” do Método Analítico desenvolvido para caracterização do padrão sintetizado pela técnica de GPC.

Logo abaixo é apresentado as etapas do procedimento experimental em um fluxograma:

Fluxograma das etapas do procedimento experimental



3.1.4 Síntese do Polímero

Como foram necessárias pequenas quantidades de polímero para o desenvolvimento desta pesquisa, optou-se por utilizar a síntese do polímero via ampolas. Nesta técnica, deve-se inicialmente purificar o monômero de qualquer inibidor que possa ter sido adicionado pelo fabricante.

Na etapa de purificação, o monômero é lavado com solução aquosa de hidróxido de sódio 10% seguida de água deionizada (Figura 5.a). Para isso, utiliza-se um funil de separação de 500 ml, onde são adicionados monômero acompanhado de 1/5 de seu volume da solução de NaOH, a solução é agitada vigorosamente por 2 min. e colocada em repouso até separação da fase orgânica e aquosa. A fase aquosa deve ser drenada e descartada, sendo que este processo de lavagem é realizado por mais 2 vezes.

Ao estireno lavado é adicionado cloreto de cálcio anidro até saturação para secagem do mesmo.

Na síntese do polímero, quantidades desejadas de monômero, iniciador e controlador são pesadas em balança analítica e adicionadas em um erlenmeyer com tampa. Um volume 3 mL desta solução é adicionado em ampolas de vidro.

As ampolas contendo a mistura são seladas com maçarico (Figura 5.c) após remoção de oxigênio, pois este é um agente oxidante inibidor da reação.

O processo de remoção de oxigênio é realizado por meio do congelamento das ampolas em nitrogênio líquido, aplicação de alto vácuo (0,5 mmHg) e descongelamento da mesma com mistura de etanol/água 50%. Este procedimento é realizado em um aparato que permite conectar as ampolas em uma linha sob vácuo conforme Figura 5.b.

As ampolas são colocadas em um banho de óleo de alto ponto de ebulição com circulação e são aquecidas a uma temperatura de 135°C, ocorrendo as polimerizações (Figura 5.d).

Para análise de conversão, as ampolas são retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, sendo colocadas em banho de gelo e em seguida, nitrogênio líquido para parar a reação. Posteriormente, elas são quebradas e todo conteúdo da ampola é transferido para um béquer.

Na solução contida no béquer composta por polímero, monômero e controlador é adicionado THF para solubilização da mistura e em seguida etanol P.A, que funciona

como um não solvente, precipitando o polímero formado. A solução contendo o polímero precipitado é colocada em capela para total evaporação da fase líquida, assim os componentes indesejáveis presentes na mesma, sendo eles o monômero e controlador residuais serão carreados pelo THF durante o processo de evaporação, restando somente no béquer o polímero puro.

A conversão é realizada por meio de análise gravimétrica, sendo que o polímero depois de precipitado deve ser colocado em uma estufa à vácuo (temperatura 60°C) por 5 dias para secagem do mesmo. (Figura 5.e).

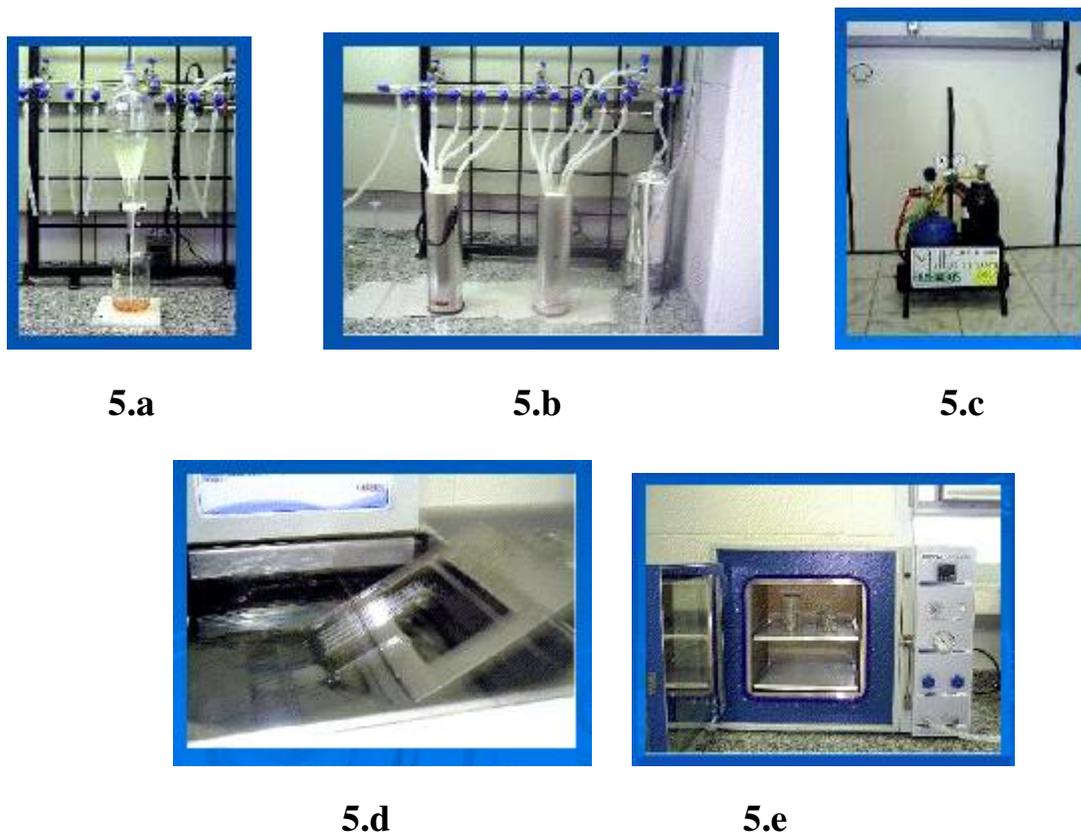


Figura 5. (a), (b), (c) e (d) Etapas do procedimento experimental.

3.1.4.1 Cálculo das massas de iniciador e controlador na reação

O cálculo utilizado para encontrar as massas de iniciador e controlador a serem utilizadas na reação é o mesmo, portanto será demonstrado o cálculo para massa de iniciador.

$$[I] \text{ (g/L)} = [I] \text{ (mol/L)} \times M_{w_{in}} \quad (3.1)$$

$$\text{Massa de iniciador} = [I] \text{ (g/L)} \times V_{\text{mon}} \text{ (l)} \quad (3.2)$$

Sendo,

$[I]$ = concentração de iniciador;

$M_{w_{in}}$ = massa molar do iniciador;

V_{mon} = volume de monômero utilizado na reação.

3.1.4.2 Ensaios realizados

Na Tabela 1 encontram-se as características dos iniciadores utilizados neste trabalho.

Tabela 1 – Massas Molares, constantes de decomposição e tempo de meia-vida para iniciadores (Akzo Nobel) a 125°C.

I	Massa Molar (g/mol)	Kd (s ⁻¹)	t _{1/2} (min)
TBEC	246,4	0,02	40,6
PERKADOX-LW75	242,25	0,23	3,1
TRIGONOX C	194,23	0,03	27
TRIGONOX 101	290,40	0,001	540

(Fonte AKZO NOBEL)

Nas Tabelas 2 e 3 encontram-se as descrições dos ensaios propostos, que incluem as condições experimentais para tipo de iniciador empregado e sua concentração, sendo que durante as reações foram realizadas 8 coletas com intervalos de 1 hora cada. Os ensaios encontram-se em duas tabelas, pois teve-se a intenção de separar em uma única tabela os experimentos utilizados como ponto de partida, que utilizaram os iniciadores TBEC e PERKADOX, dos experimentos em que foram utilizados misturas de iniciadores com constantes de decomposições diferentes.

Tabela 2 – Ensaios e condições experimentais para reações com somente 1 iniciador: TBEC ou PERKADOX.

Ensaio	Iniciador	Concentração Iniciador (mol/L)	Razão Controlador/Iniciador
1	TBEC	0,036	1,6
2	TBEC	0,0029	1,6
3	PERKADOX	0,036	1,6

Dos ensaios descritos na Tabela 3, para a mistura TBEC+PERKADOX, decidiu-se trabalhar com diversas concentrações (0,050; 0,036; 0,018 e 0,009mol/L) visando a obtenção de polímeros com diferentes massas molares. Para as misturas PERKADOX+TRIGONOX C (ensaio 9) e PERKADOX+TBEC+TRIGONOX 101 (ensaio 10), selecionou-se a concentração final de iniciador igual a 0,036mol/L e razão controlador/iniciador 1,6, a fim de comparar seus resultados com os obtidos nos ensaios 1 e 5 e assim verificar o efeito do tipo e mistura de iniciador nas polidispersividades dos polímeros sintetizados. Por sua vez o ensaio 11, na qual foi utilizada uma mistura dos iniciadores PERKADOX+TBEC com concentração final de iniciador 0,036 mol/L e razão controlador/iniciador 1,1 teve como objetivo avaliar o efeito na taxa de polimerização da reação, sendo esta comparada com uma reação realizada em um trabalho anterior em nosso grupo de pesquisa (Nogueira, 2010), que utilizou as mesmas condições de concentração de iniciador e razão controlador/iniciador, mas fazendo uso de somente o iniciador PERKADOX, também conhecido como BPO.

Tabela 3 – Ensaios e condições experimentais para reações com mistura de iniciadores.

Ensaio	Mistura de Iniciadores	Relação de Iniciador na Misturas	Concentração final Iniciador (mol/L)	Razão Controlador/Iniciador
4	TBEC+PERKADOX	1:1	0,050	1,6
5	TBEC+PERKADOX	1:1	0,036	1,6
6	TBEC+PERKADOX	1:1	0,018	1,6
7	TBEC+PERKADOX	1:1	0,009	1,6
8	TBEC+PERKADOX	1:1	0,009	2,0
9	PERKADOX+TRIGONOX C	1:1	0,036	1,6
10	PERKADOX+TBEC+TRIGONOX101	1:1:1	0,036	1,6
11	TBEC+PERKADOX	1:1	0,036	1,1

3.1.5 Caracterização do Polímero

3.1.5.1 Caracterização por cromatografia de permeação em gel

Os polímeros sintetizados foram caracterizados por GPC no cromatógrafo TDA 302 triple detector Viscotek (Figura 6.a), utilizando-se os detectores índice de refração, viscosímetro e light scattering. As colunas empregadas na análise foram ViscoGEL I-series, 300 x 7,5 mm, tamanho de partícula 10 μm com poros para separação de polímeros com massa molares variando entre 10^6 e 10^3 fabricante Viscotek (Figura 5.b). Tetrahidrofurano grau HPLC foi utilizado como fase móvel (40°C) e diluente das amostras.

Foi utilizado padrão de poliestireno Mn 115.000 e IV 0,519 para calibração de GPC triplo detector.

Para análise, o THF foi desgaseificado através de agitação em ultrassom na presença de vácuo e filtrado em membrana de nylon 0,45 μm . O polímero foi dissolvido em THF na concentração de 1,00 mg/mL, esta solução polimérica foi transferida para um vial após ser filtrada em filtro de membrana de nylon 0,45 μm .

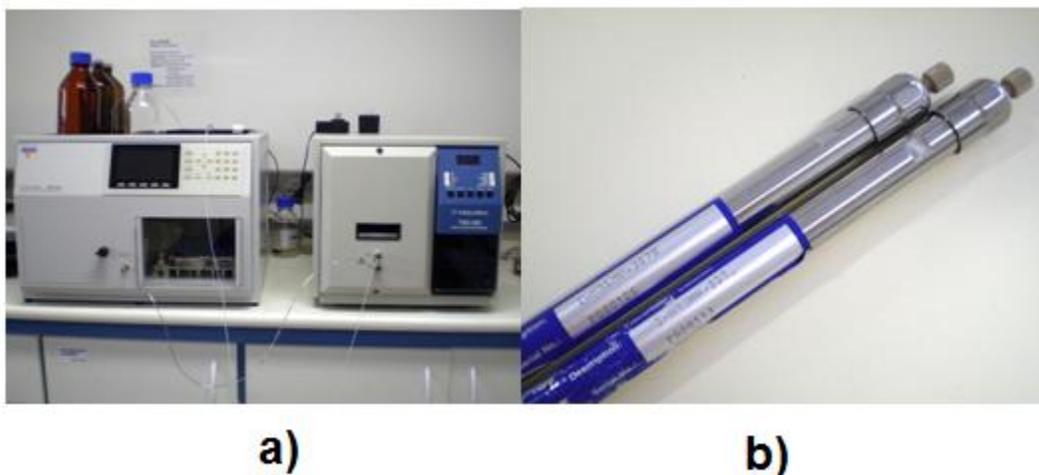


Figura 6. (a) Cromatógrafo TDA 302 triple detector (Viscotek-EUA), (b) colunas ViscoGEL I-series, 300 x 7,5 mm, tamanho de partícula 10 μm com poros de 10^6 e 10^3 (Viscotek-EUA).

3.1.5.2 Caracterização por espectroscopia de absorção no infravermelho

Foram realizadas análise de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT – IR) na região de 4000 a 450 cm⁻¹, sendo utilizado uma pastilha de KBr e equipamento Spectrum One – FT Spectrometer (Perkin Elmer).

3.1.6 Validação da metodologia analítica desenvolvida para caracterização dos poliestirenos sintetizados.

Nos itens a seguir estão descritos as condições de preparo das amostras para avaliação dos parâmetros de desempenho analítico utilizados na validação da metodologia desenvolvida.

Para avaliação de tais parâmetros foram realizadas análises em cromatógrafo TDA 302 triple detector Viscotek (detectores índice de refração, viscosímetro e light scattering). As colunas empregadas na análise foram ViscoGEL I-series, 300 x 7,5 mm, tamanho de partícula 10 µm com poros de 10⁶ e 10³ fabricante Viscotek. Tetrahidrofurano grau HPLC foi utilizado como fase móvel (40°C) e diluente das amostras.

3.1.6.1 Linearidade

Para a construção de uma curva analítica no teste de linearidade foram preparadas soluções nas concentrações 0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5; 5,5; 6,5 e 7,5 mg/mL a partir de uma solução mãe de uma amostra de poliestireno sintetizado (ensaio 8 coleta 6) na concentração de 10 mg/mL.

3.1.6.2 Precisão

Para avaliação do parâmetro precisão foram realizadas 3 preparações de uma amostra de polímero sintetizado (ensaio 8 coleta 6) nas concentrações de 1,5; 3,5 e 5,5 mg/mL. Cada solução foi injetada em triplicata, no mesmo dia, pelo mesmo analista, com as mesmas condições cromatográficas.

3.1.6.3 Exatidão

Foram preparadas 3 amostras de padrão comercial Viscotek para calibração Triple Detector (Mp 6040 e PDI 1,06) na concentração de aproximadamente 3 mg/mL, sendo que tais amostras foram injetadas em triplicata.

3.1.6.4 Repetibilidade de injeção

A repetibilidade de injeção foi avaliada preparando-se 3 amostras de padrão comercial Viscotek (Mp 6040 e PDI 1,06) na concentração de aproximadamente 3 mg/ml. As amostras foram injetadas em triplicata.

3.1.6.5 Robustez

O parâmetro robustez foi avaliado através da mudança na concentração da amostra, para isso foram realizadas injeções em triplicata de um polímero sintetizado (ensaio 8 coleta 6) nas concentrações 1,5; 3,5 e 5,5 mg/mL.

3.1.7 Apresentação do padrão de GPC sintetizado como produto comercial

Como os polímeros sintetizados neste trabalho possuem a finalidade de um produto comercial, eles podem ser apresentados para comercialização em frascos contendo 1g do polímero (Figura 7.(a)) ou então em frascos contendo filmes de polímeros com massas pré-determinadas e prontos para a diluição em volume de 10 mL, resultando assim em uma solução com concentração de polímero na faixa de 1,00 a 3,00 mg/mL, dependendo da massa molar do polímero utilizado, pois polímeros com massa molares menores devem ser preparados em concentração maiores para análise de GPC.

A forma de apresentação em frascos com polímeros pré-pesados pode facilitar a rotina do analista, como também aumentar a precisão no preparo das amostras dos padrões.

O produto final poderá ser comercializado em frascos com tampa e capacidade de 15 mL cada (Figura 7 (a)), possuindo etiquetas com informações importantes do padrão, tais como: Mw, Mn e Mp, IV e PDI (Figura 8 (a)). No caso do polímero pré-pesado, além das informações citadas também será adicionado o peso em miligramas do filme de polímero contido dentro do frasco (Figura 8 (b)).

Para preparação de 10 frascos de um padrão pré-pesado, prepara-se uma solução mãe de poliestireno em THF na concentração de 1,00 a 3,00 mg/mL e a partir dela, alíquotas de 10mL pipetadas volumetricamente foram levadas a aquecimento em banho maria (70°C) até a evaporação total do solvente, com a finalidade de obter-se uma película de polímero no fundo do frasco.



Figura 7. (a) Frasco capacidade 15 mL com tampa contendo padrão de poliestireno (b) padrão de poliestireno.



Figura 8. Etiqueta com descrições importantes para: (a) frasco de padrão sólido e (b) frasco de padrão pré-pesado para analista colocar a concentração final da solução após diluição do filme.

4 Resultados e Discussão.

A seguir são apresentados os resultados obtidos, como também a discussão do efeito dos diferentes tipos e misturas de iniciadores utilizados nas reações, observando-se as influências dos mesmos no processo NMRP quando se busca polímeros com índices de polidispersividades muito baixos para obtenção de um padrão de cromatografia de permeação em gel.

4.1 Validação do procedimento experimental

Inicialmente, foi realizado um ensaio para aprendizagem da técnica de polimerização via ampolas. A condição experimental adotada neste ensaio foi concentração molar de iniciador 0,036 mol/L, razão molar controlador/iniciador 1,3 e temperatura de trabalho 135°C. De acordo com estudos realizados em nosso laboratório por Nogueira et al. (2010), utilizando-se tais condições era esperada a obtenção de polímeros com M_n na faixa de 2000 a 20000 Da e PDI variando de 1,2 a 1,5.

Observando-se a Figuras 9a, 9b e 9c foi verificado que as massas molares médias numéricas e polidispersividades obtidas encontram-se dentro das faixas de valores esperados, validando-se assim a execução do procedimento de polimerização via ampolas

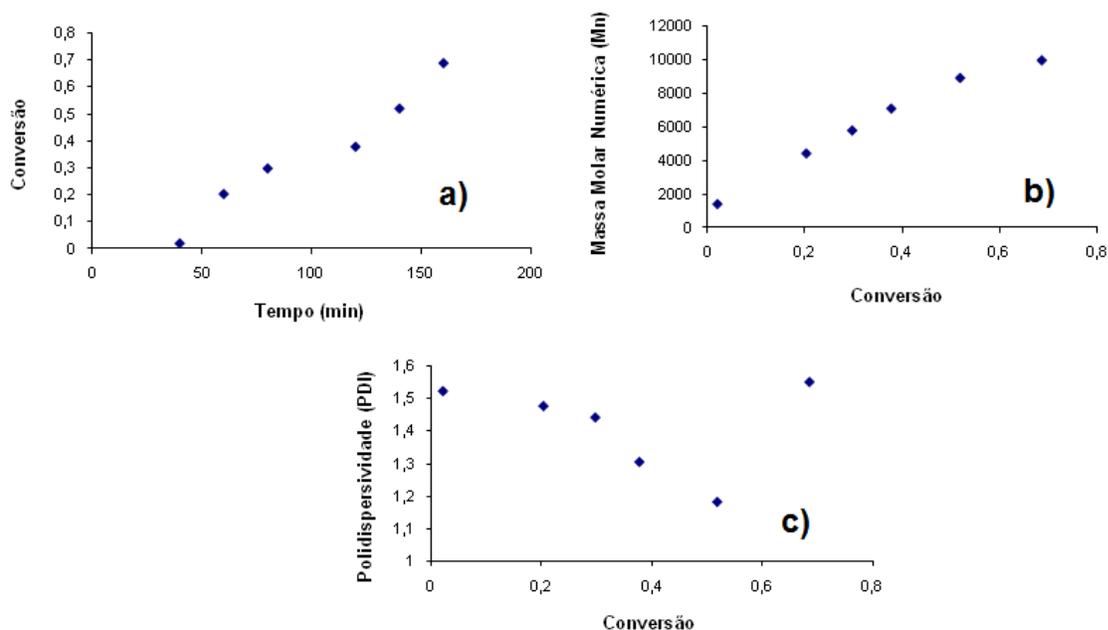


Figura 9 – Perfis de (a) Conversão vs Tempo de Polimerização (min), (b) Massa Molar Numérica (M_n) versus Conversão e (c) Polidispersividade (PDI) versus Conversão.

4.2 Estratégia Experimental

4.2.1 Seleção da Temperatura de trabalho

Baseado em estudos anteriores realizados no laboratório (Nogueira et al. 2010) com relação à melhor temperatura de trabalho para manter a taxa de reação do processo NMRP mais alta e na necessidade de altas temperaturas de trabalho do TEMPO (entre 125 e 145°C), decidiu-se fixar a temperatura das polimerizações em 135°C.

Nogueira et al. (2010) estudaram o efeito da temperatura utilizando iniciadores TBEC e BPO no processo NMRP, sendo que foi verificado que o aumento da temperatura de 125 para 135°C provocou um aumento na taxa de polimerização (propagação) e iniciação (química e térmica), como também um aumento significativo na conversão, já em relação aos perfis de massas molares médias numérica e mássica foi observado efeito muito pequeno.

4.2.2 Seleção do Iniciador

Nos ensaios 1 e 2 optou-se por trabalhar com o iniciador TBEC, pois este quando empregado em um processo NMRP, faz com que as reações apresentem taxas de polimerizações mais rápidas, atingindo valores de conversões mais altos frente às polimerizações que utilizam o iniciador PERKADOX (ensaio 3), mas sem perder a característica controlada do processo, já o iniciador PERKADOX é um iniciador capaz de fornecer polímeros com PDI baixas, mas suas reações são muito lentas comparadas às reações que utilizam iniciadores com constantes de decomposição (k_d) mais baixas.

Os ensaios iniciais foram realizados com somente um iniciador, mas o foco principal deste trabalho foi avaliar a utilização de misturas de diferentes iniciadores (Tabela 3/capítulo 3) nas reações para obtenção dos padrões de GPC em relação aos valores de polidispersividades e taxas de reações, uma vez que tais misturas por possuírem iniciadores com constantes de decomposição diferentes (k_d), podem permitir uma geração de radicais primários diferenciados durante a reação, favorecendo a diminuição da polidispersividade do polímero produzido.

4.2.3 Seleção da razão molar [TEMPO]/[Iniciador]

Razões maiores de controlador/iniciador podem gerar polímeros com PDI menores, pois com uma maior concentração de controlador em relação a concentração de iniciador em um sistema, existirá uma maior probabilidade das cadeias poliméricas ficarem dormentes, mas essa condição também implicará na redução da velocidade de propagação, aumentando o tempo de polimerização.

Os primeiros ensaios demonstrados anteriormente na Tabela 2 serviram como ponto de partida para os ensaios seguintes (Tabela 3).

Na primeira condição experimental adotada (ensaio 1) foi utilizada a mesma concentração de iniciador (0,036 mol/L) do ensaio realizado na validação do procedimento experimental, mas com uma razão molar de controlador/iniciador maior ($R = 1,6$), na tentativa de obter valores de massas molares próximas das obtidas anteriormente, porém PDI menores na faixa de 1,0 a 1,10 (valores esperado para um padrão de GPC).

Na Figura 10(a), comparando-se os perfis de Concentração versus Tempo de polimerização (min) dos ensaios validação e ensaio 1, pode-se verificar que o aumento da razão molar controlador/iniciador de 1,3 para 1,6, provocou uma pequena diminuição da taxa de polimerização da reação, diminuindo os valores de conversão.

Esse comportamento está de acordo com a equação 4.1 descrita em Veregin et al. (1996), demonstrando que o aumento da concentração de radicais TEMPO na reação resulta na diminuição da taxa de reação.

$$\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p [R - T][M]}{k_1 [T \bullet]} \quad (4.1)$$

Comparando-se os perfis de Massas Molares Médias e Polidispersividade versus Conversão das Figuras 10(b) e 10(c), verifica-se que o aumento da razão molar de 1,3 para 1,6 resultou uma diminuição significativa da PDI de uma faixa de 1,18 a 1,55 para uma faixa de 1,05 a 1,15, sendo que as massas molares permaneceram praticamente sem alteração.

O comportamento obtido no ensaio está de acordo com o modelo cinético estudado por Veregin et al. (1996), no qual os autores relataram que o aumento na concentração

inicial de TEMPO provoca uma diminuição da taxa de polimerização e redução da polidispersividade, que por sua vez, é inversamente proporcional à taxa de troca entre as espécies ativas pela liberação e captura do controlador durante a polimerização.

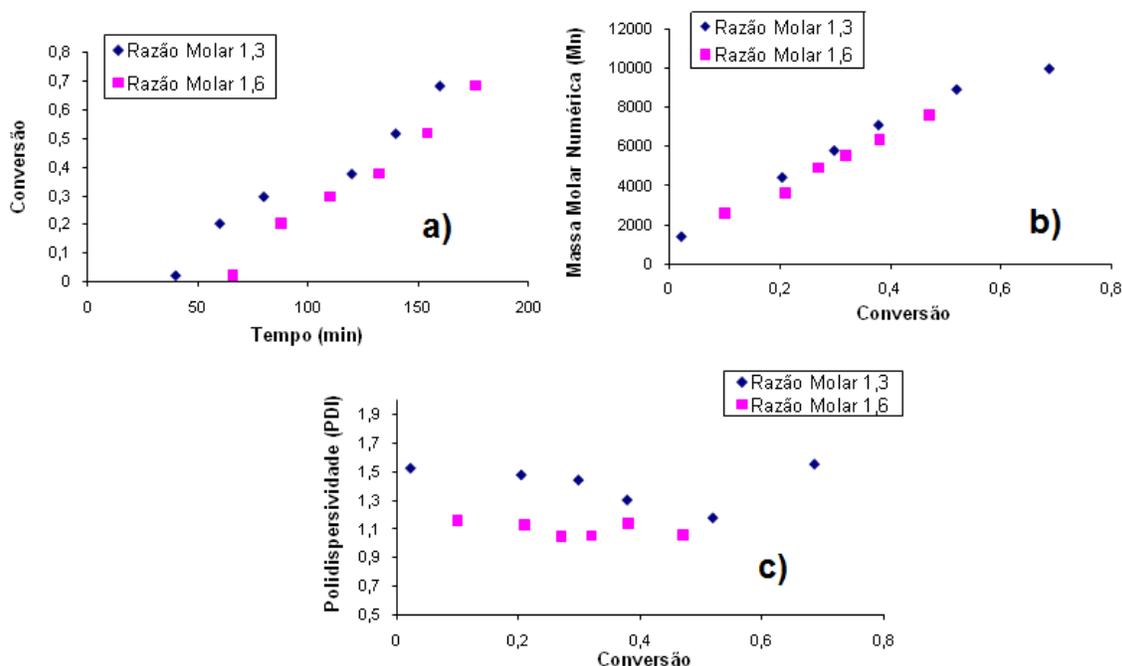


Figura 10 – Perfis de (a) Conversão vs Tempo de Polimerização (min), (b) Massa Molar Numérica (Mn) versus Conversão e (c) Polidispersividade (PDI) versus Conversão, para reações realizadas com TEMPO/TBEC, concentração iniciador 0,036 mol/L, razões molares 1,3 e 1,6 e $T (^{\circ}\text{C}) = 135$.

As Figuras 11 (a), (b) e (c) apresentam os resultados obtidos no ensaio 2 que empregou as condições experimentais TEMPO/TBEC, concentração de iniciador 0,0029 mol/L, razão molar controlador/iniciador 1,6 e temperatura 135°C .

Ao diminuir a concentração molar de iniciador de 0,036 mol/L para 0,0029 mol/L tinha-se a intenção de obter polímeros com massas molares maiores para a curva de calibração, já que esta necessita de polímeros controlados com diferentes massas molares.

Por meio dos resultados pode-se observar que ao empregar-se concentração de 0,0029 mol/L foi possível obter polímeros com massas molares maiores do que os obtidos no ensaio 1, na faixa de 65000 a 100000 g/mol.

Esse comportamento ocorre porque a baixa concentração de iniciador produz uma pequena quantidade de radicais para os monômeros se ligarem, resultando em uma menor quantidade de cadeias com comprimentos maiores.

Analisando os valores obtidos para a PDI, pode-se verificar que a reação foi controlada, uma vez que os valores apresentaram-se inferiores a 1,37, mas não com polidispersividades desejadas para obtenção de um padrão de GPC (faixa de 1,00 a 1,10).

Segundo Nogueira (2008), em uma polimerização com concentrações muito baixas de controlador/iniciador, a concentração de radicais fornecidos pela auto-iniciação do estireno passa a ser significativa no processo, alterando a razão molar da reação, já que os radicais no meio reacional não são provenientes apenas do iniciador. Por vezes, esta polimerização pode apresentar um comportamento muito próximo de uma polimerização convencional.

Nestas reações também foi verificado um tempo de indução, este tipo de comportamento pode ser observado devido a baixa concentração de iniciador empregado.

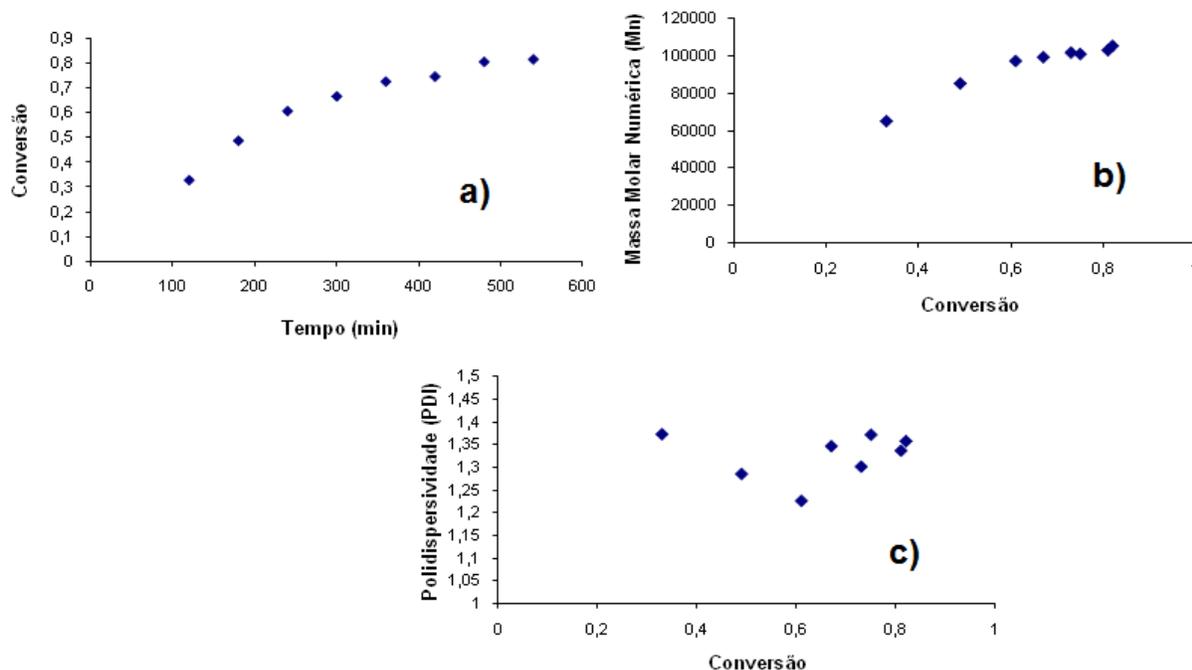


Figura 11– Perfis de (a) Conversão vs Tempo de Polimerização (min), (b) Massa Molecular Numérica (Mn) versus Conversão e (c) Polidispersividade (PDI) versus Conversão, para reações realizadas com TEMPO/TBEC, concentração iniciador 0,0029mol/L, razão molar 1,6 e T (°C) = 135 (ensaio 2).

As Figuras 12 (a), (b) e (c) apresentam os resultados obtidos para as polimerizações realizadas com somente o iniciador PERKADOX ou BPO (ensaio 3). Roa-Luna et al. (2006) obtiveram para experimentos realizados com TEMPO e BPO nas razões molares 1,1; 1,2 e 1,5 PDI com valores entre 1,07 e 1,2. Já por meio do experimento realizado no presente trabalho, verifica-se que com um pequeno aumento na razão molar controlador/iniciador de 1,3 para 1,6 foi possível a obtenção, para conversões mais baixas valores de polidispersividades menores do que os obtidos no trabalho citado.

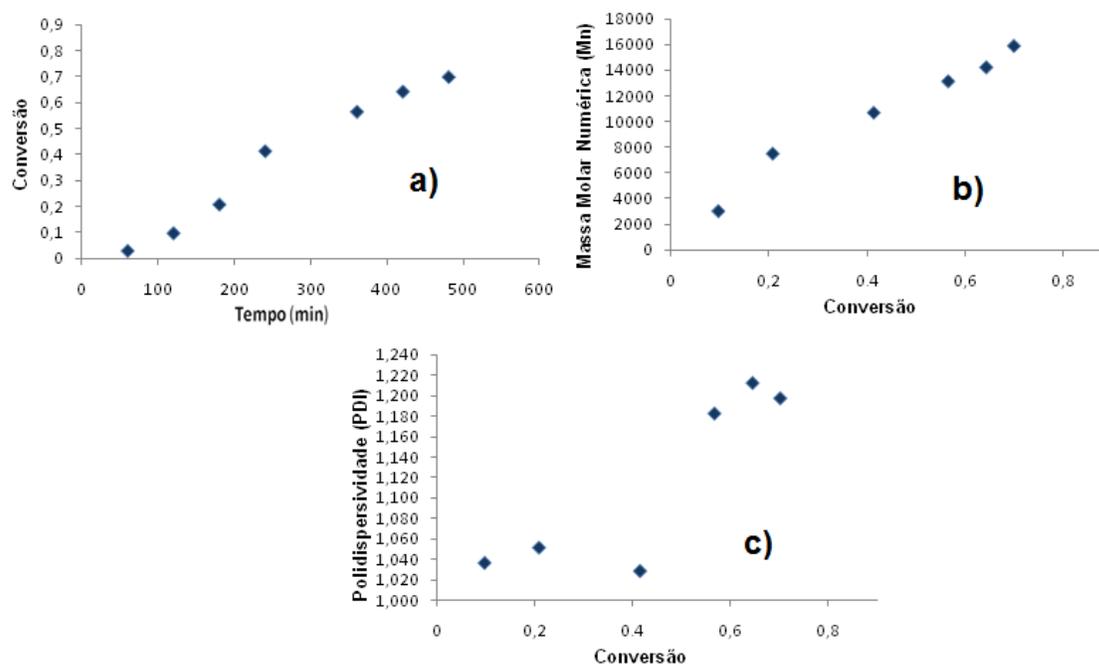


Figura 12– Perfis de (a) Conversão vs Tempo de Polimerização (min), (b) Massa Molar Numérica (Mn) versus Conversão e (c) Polidispersividade (PDI) versus Conversão, para reações realizadas com TEMPO/PERKADOX, concentração iniciador 0,036mol/L, razão molar 1,6 e T (°C) = 135 (ensaio 3).

Por meio dos resultados obtidos nesta primeira etapa pode-se verificar que é interessante a utilização de razões maiores controlador/iniciador, sendo estas maiores do que 1,3, uma vez que isto propicia uma redução nos valores de PDI, fator essencial para a produção de padrões cromatográficos.

4.3 Estudo do efeito de misturas de iniciadores com diferentes constantes de decomposição na polidispersividade de polímeros no processo NMRP

Na busca por resultados com PDI's menores do que as obtidas nos ensaios anteriores, optou-se por trabalhar com misturas de iniciadores com constantes de decomposição (k_d) diferentes e razões molares de controlador/iniciador maiores do que 1,6, a fim de obter uma produção de radicais mais uniforme durante a polimerização, garantindo mais ciclos de liberação e captura do TEMPO, resultando em PDI menores.

Para isso, foram realizados ensaios com os iniciadores TBEC e PERKADOX e outros dois iniciadores mais recentes no mercado, gentilmente concedidos pela empresa AKZO NOBEL para o desenvolvimento desta pesquisa, sendo eles o TRIGONOX C e TRIGONOX 101.

Ao selecionar a mistura de iniciadores, procurou-se verificar se os iniciadores presentes na mesma iriam permitir que a reação tivesse uma produção uniforme de radicais durante todo processo, no qual um deles funcionaria como um “acelerador” e o outro como um “finalizador”.

Nas Figuras 13 (a), (b) e (c) foram realizadas comparações entre os perfis obtidos nos ensaios 1, 3 e 5. Por meio de suas análises foi observado que a reação na qual empregou-se a mistura de iniciadores TBEC + PERKADOX (ensaio 5) apresentou uma diminuição dos valores de PDI em conversões mais altas comparado ao ensaio 3, que utilizou somente iniciador PERKADOX, sendo esta uma vantagens da utilização de misturas de iniciadores para produção de padrões de GPC, pois polímeros com massas molares maiores puderam ser considerados padrões. Também foi observado que estes ensaios (3 e 5) apresentaram perfis muito próximos de aumento da massa molar e taxa de reação em função da conversão. Era esperado que a taxa de polimerização do ensaio 5 (TBEC+PERKADOX) fosse maior do que a observada no ensaio 3 (PERKADOX), uma vez que este ensaio possui iniciadores com k_d diferentes na mesma proporção e o iniciador TBEC, por apresentar uma constante de decomposição baixa poderia influenciar na taxa de polimerização do processo, como visto no ensaio 1, mas foi verificado que em ambas polimerizações (3 e 5) as taxas de reações foram influenciadas somente pela concentração de controlador TEMPO e iniciador PERKADOX. O ensaio 1, apesar de apresentar uma

taxa de reação maior do que as obtidas nos ensaios 3 e 5, mesmo utilizando uma razão alta de controlador/iniciador, apresentou poucos pontos com polidispersividades muito baixa, não sendo tão eficiente na produção de padrões para GPC.

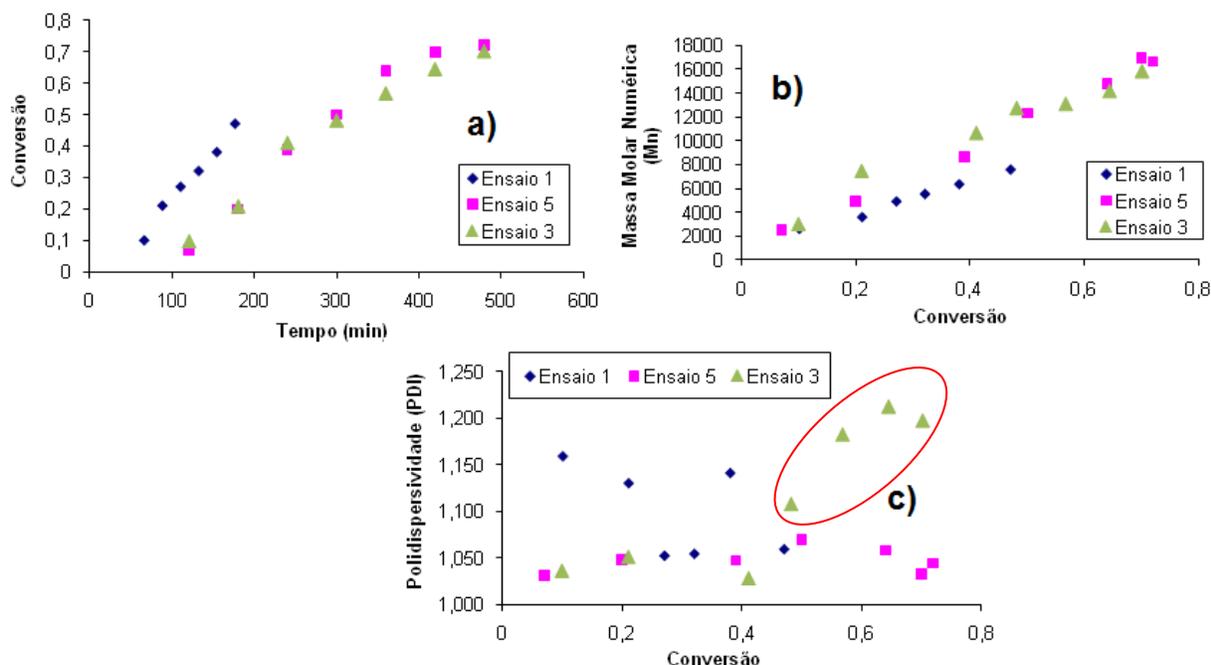


Figura 13 – Perfis de (a) Conversão vs Tempo de Polimerização (min), (b) Massa Molar Numérica (Mn) versus Conversão e (c) Polidispersividade (PDI) versus Conversão, para reações realizadas com TEMPO/TBEC (ensaio 1), TEMPO/PERKADOX (ensaio 3) e TEMPO/TBEC/PERKADOX (ensaios 5), razão molar 1,6 e $T(^{\circ}\text{C}) = 135$.

A mistura de iniciadores TBEC+PERKADOX proporcionou um maior controle da polimerização, uma vez que os iniciadores utilizados possuem constantes de decomposição (kd) bastante diferentes.

Sabe-se que o kd de um iniciador tem efeito sobre os perfis de taxa de polimerização e polidispersividade, pois podem influenciar o processo de formação e velocidade de produção de radicais iniciais em uma polimerização.

O iniciador TBEC apresenta kd da ordem $0,02 \text{ s}^{-1}$ na temperatura de 125°C , que é cerca de 10 vezes menor do que o kd do PERKADOX nesta mesma temperatura, sendo este $0,23 \text{ s}^{-1}$. O PERKADOX devido ao seu alto valor de kd se decompõe rapidamente nos

primeiros minutos de reação, já o iniciador TBEC, devido seu k_d baixo e tempo de meia vida longo apresenta uma lenta decomposição.

Devido a tais características, a presença dos dois iniciadores no meio reacional faz com que a produção de radicais durante todo o processo seja garantida, viabilizando assim a liberação e captura do TEMPO durante toda a reação de polimerização, que resultará em PDI menores ao longo da reação.

As Figuras 14 (a), (b) e (c) apresentam os resultados obtidos nos ensaios 4, 5 e 6 com condições experimentais TEMPO/TBEC/PERKADOX, concentrações de iniciadores 0,050; 0,036 e 0,018 mol/L respectivamente, razão molar controlador/iniciador 1,6 e temperatura 135°C.

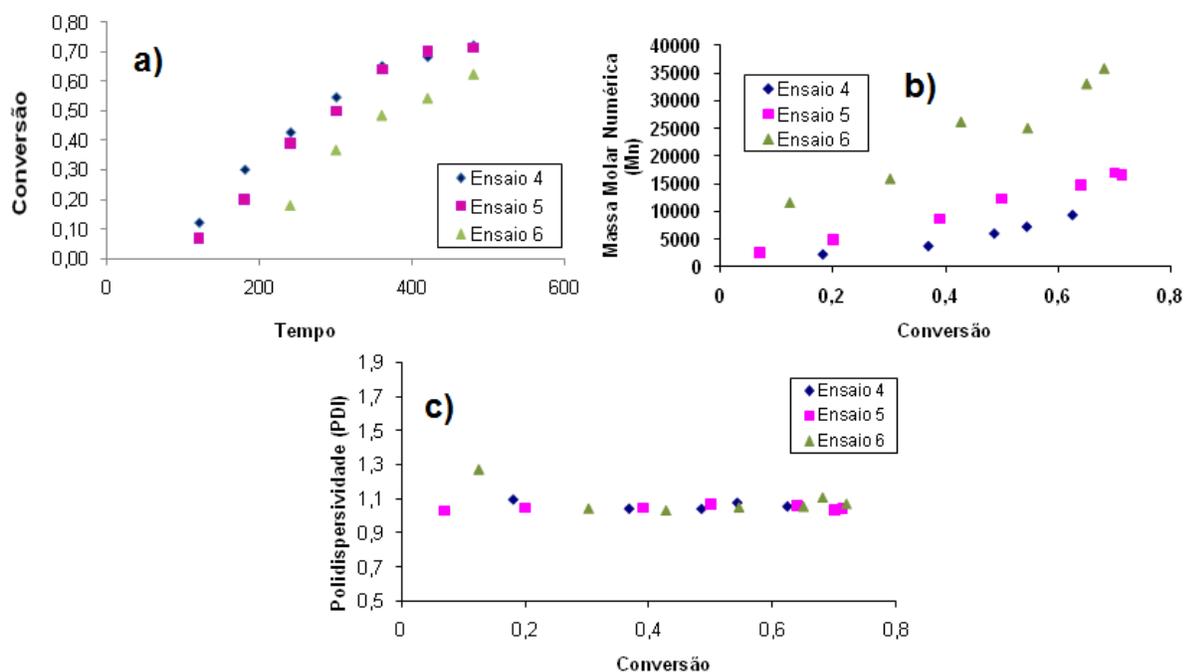


Figura 14 – Perfis de (a) Conversão vs Tempo de Polimerização (min), (b) Massa Molar Numérica (M_n) versus Conversão e (c) Polidispersividade (PDI) versus Conversão, para reações realizadas com TBEC/PERKADOX/TEMPO concentrações iniciador 0,050 (ensaio 4); 0,036 (ensaio 5) e 0,018 mol/L (ensaio 6) , razão molar 1,6 e $T(^{\circ}\text{C}) = 135$.

Comparando-se os perfis de PDI dos ensaios 4, 5 e 6 pode-se verificar que conforme esperado, as reações realizadas com a mistura de iniciadores

TBEC+PERKADOX apresentaram resultados de PDI muito baixos ao longo das conversões, na faixa de 1,03 a 1,11, independente da concentração de iniciador utilizado e perfis de massa molar crescendo linearmente com a conversão, verificando-se o bom controle do processo.

Nas Figuras 15 (a), (b) e (c) encontram-se os resultados obtidos nos ensaios 7 e 8. Analisando-se estas figuras foi verificado que para a obtenção de polímeros com massas molares acima de 30000 e estrutura muito controlada, ou seja, com PDI menores do que 1,10, a razão molar controlador/iniciador 1,6 (ensaio 7) apesar de produzir polímeros com massa molares na faixas de 29000 a 56000 Da e PDI baixas, não foi eficiente para obtenção de PDI menores do que 1,10. Para as mesmas condições experimentais, concentração molar de mistura de iniciadores TBEC+PERKADOX 0,009 mol/L e temperatura de trabalho 135°C, mas razão molar controlador/iniciador igual a 2,0 os polímeros apresentaram PDI menores do que 1,10 conforme desejado. Também foi observado que apesar dos ensaios possuírem as mesmas concentrações de iniciador, a razão molar controlador/iniciador teve influência nos perfis de massa molar dos polímeros obtidos, sendo que estes se tornaram menores com o aumento do razão. Roa-Luna et al. (2006), em ensaios para obtenção de poliestireno utilizando controlador TEMPO e iniciador BPO com diferentes razões molares (0,9; 1,1; 1,2 e 1,5), observaram que estas influenciam o desenvolvimento da massa molar, sendo que altos valores de massa molar são obtidos quando a razão controlador/iniciador é diminuída.

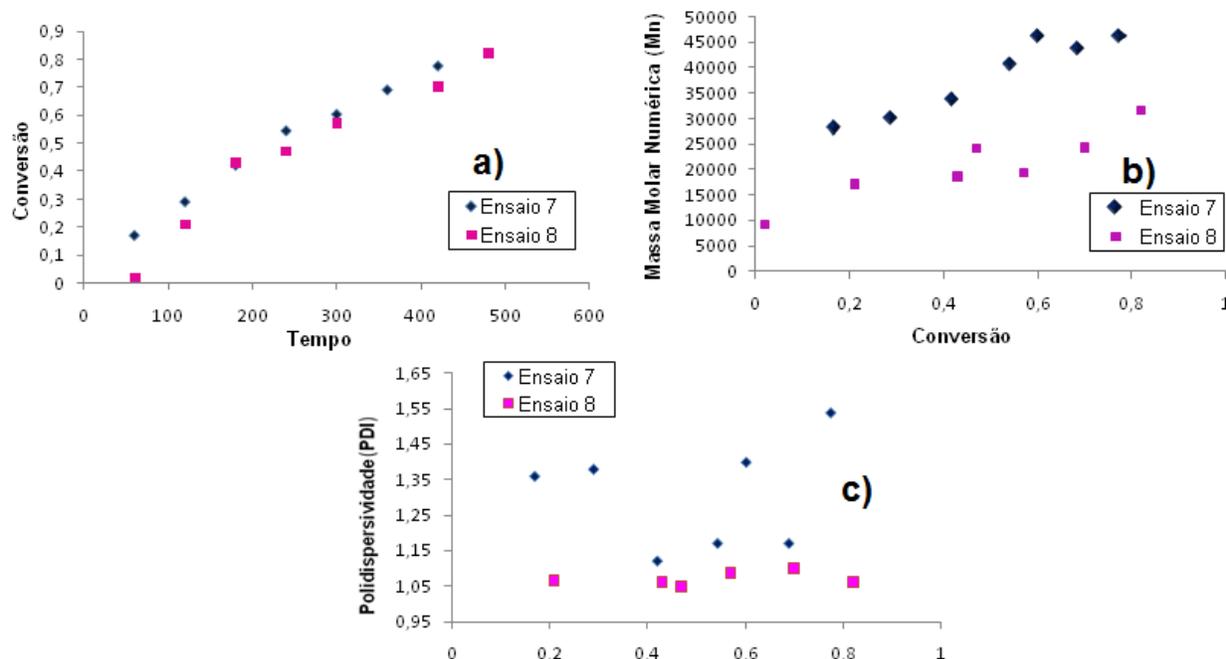


Figura 15 – Perfis de (a) Conversão vs Tempo de Polimerização (min), (b) Massa Molar Numérica (Mn) versus Conversão e (c) Polidispersividade (PDI) versus Conversão, para reações realizadas com TBEC/PERKADOX/TEMPO, para ensaios 7 e 8, razões molares 1,6 e 2,0 respectivamente, onde $T(^{\circ}\text{C}) = 135$.

As Figuras 16 (a), (b) e (c) apresentam a comparação dos resultados obtidos nos ensaios 5, 9 e 10 para verificar o efeito do tipo e mistura de iniciador nas polidispersividades e comportamento das massas molares e conversões dos polímeros sintetizados. Para isso foram utilizadas nos ensaios, misturas de iniciadores diferentes, mas com as mesmas concentrações de iniciador (0,036 mol/L) e razões entre controlador/iniciador (1,6).

Comparando os perfis de massa molar numérica, pode-se avaliar que para uma mesma conversão, os valores de massas molares de todos os experimentos crescem linearmente com o tempo, sendo esta uma característica da polimerização controlada, sendo que os ensaios 9 (PERKADOX+TRIGONOX C) e 10 (PERKADOX+TBEC+TRIGONOX 101) apresentaram para as mesmas conversões valores de massas molares menores frente às polimerizações obtidas no ensaio 5 (PERKADOX + TBEC).

Avaliando os perfis de PDI e Massas Molares, verificou-se que as diferentes misturas de iniciadores utilizadas produziram polímeros com polidispersividades menores do que 1,10.

Pelos resultados alcançados pode-se concluir que as misturas de iniciadores PERKADOX+TRIGONOX C e PERKADOX+TBEC+TRIGONOX 101 também são alternativas efetivas para obtenção de padrões para GPC.

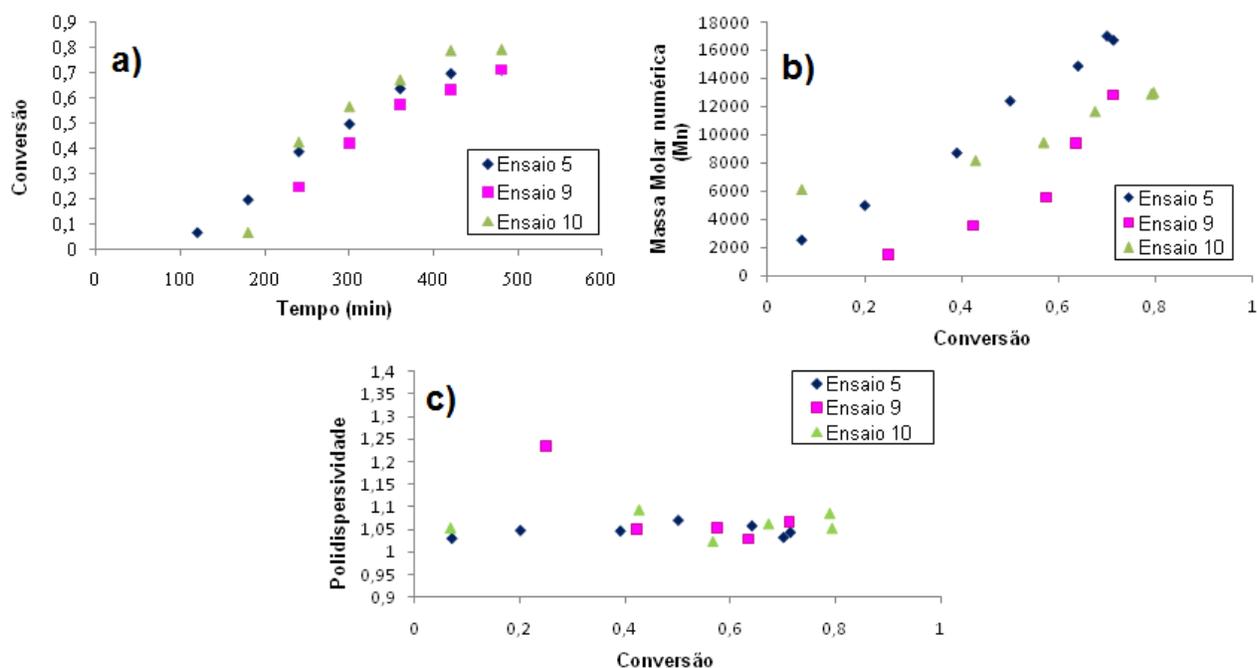


Figura 16 – Perfis de (a) Conversão vs Tempo de Polimerização (min), (b) Massa Molar Numérica (Mn) versus Conversão e (c) Polidispersividade (PDI) versus Conversão, para reações realizadas com TBEC/PERKADOX/TEMPO, PERKADOX/TRIGONOX C/TEMPO e PERKADOX/TBEC/TRIGONOX 101/TEMPO, para ensaios 5, 9 e 10, razão molar 1,6 e $T(^{\circ}\text{C}) = 135$.

4.4 Estudo do efeito de misturas de iniciadores com diferentes constantes de decomposição na taxa de reação no processo NMRP.

Para avaliação da taxa de reação da polimerização utilizando-se misturas de iniciadores foi realizada a comparação dos resultados obtidos para reação com iniciadores PERKADOX+TBEC (ensaio 11) e reação realizada em um trabalho anterior em nosso

grupo de pesquisa (Nogueira, 2010), que utilizou somente o iniciador PERKADOX, sendo que para ambas as reações foram utilizadas as mesmas condições de concentração de iniciador (0,036 mol/L), razão molar de controlador/iniciador ($R = 1,1$) e temperatura de polimerização (125°C).

Em ensaios anteriores (3 e 5) foram comparadas reações que fizeram uso de mistura de iniciadores PERKADOX + TBEC e somente uso do iniciador PERKADOX, mas com razão molar controlador/iniciador 1,6, sendo verificado que as reações apresentavam taxas de polimerizações muito próximas. Para avaliar se esse comportamento não estava relacionado à alta concentração de controlador TEMPO empregado, optou-se por trabalhar com uma razão molar de controlador/iniciador mais baixa ($R = 1,1$).

A análise das Figuras 17 (a), (b) e (c) demonstraram que mesmo para uma concentração mais baixa de controlador ($R = 1,1$) as reações apresentam taxas de reação praticamente iguais. Por meio desta comparação, foi verificado que a redução da concentração do iniciador PERKADOX (alto k_d , responsável por polimerizações lentas) pela metade ($[I] = 0,018$ mol/L) na reação que utilizou mistura de iniciadores em relação a polimerização que utilizou somente este iniciador ($[I] = 0,036$ mol/L) não teve influência na taxa de polimerização do processo. Era esperado que no ensaio 11 a diminuição da concentração de iniciador PERKADOX pudesse promover uma concentração menor de radicais logo no início da reação e assim o seu equilíbrio químico não estaria tão deslocado para a formação de cadeias dormentes, diminuindo a velocidade de propagação e fazendo com que a taxa de polimerização aumentasse frente ao experimento que utilizou concentração maior deste iniciador.

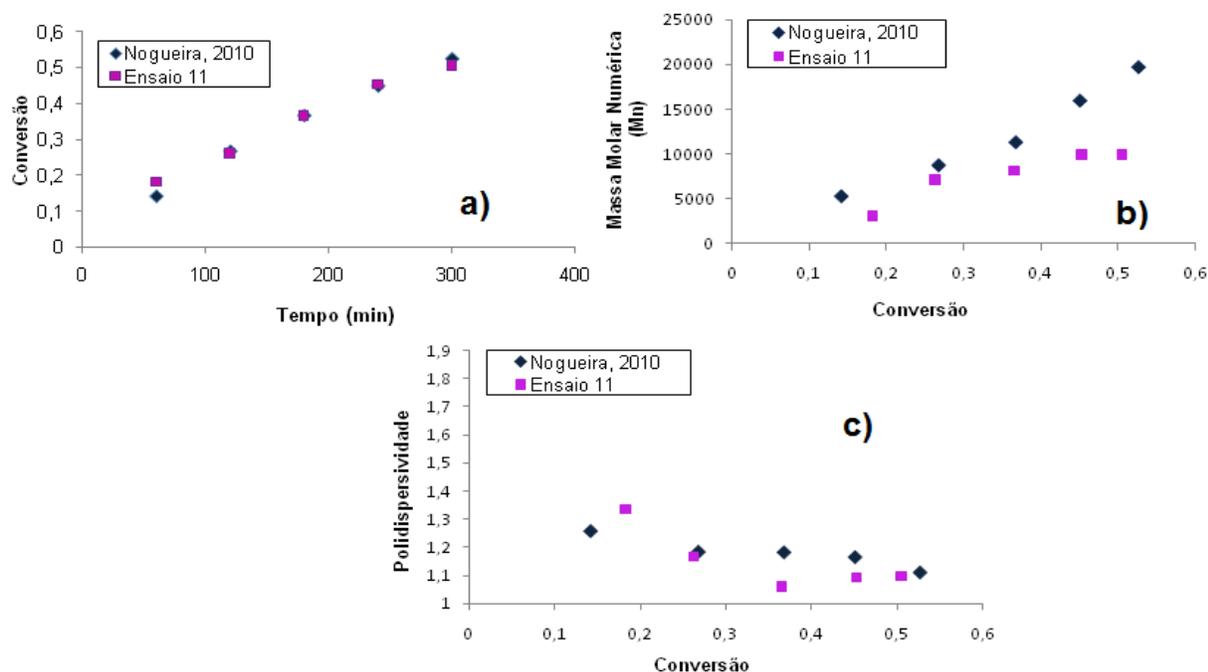


Figura 17 – Perfis de (a) Conversão vs Tempo de Polimerização (min), (b) Massa Molar Numérica (Mn) versus Conversão e (c) Polidispersividade (PDI) versus Conversão, para reações realizadas com TBEC/PERKADOX/TEMPO, PERKADOX/TEMPO, para ensaios realizados nas condições: razão molar controlador/iniciador 1,1, concentração iniciador 0,036 mol/L e $T(^{\circ}\text{C}) = 125$.

Também foi observado por meio da Figura 17 (c) que o ensaio 11 apresentou valores polímeros com estrutura muito mais controlada do que os obtidos por Nogueira, (2010), comprovando a eficácia da mistura de iniciadores na obtenção de polímeros com estrutura bastante controlada para aplicação como padrões de GPC.

4.5 Análises de Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT- IR)

Foram realizadas análises de FT-IR de um padrão de poliestireno comercial (Polymer Laboratories) e de uma amostra obtida neste trabalho, para que por meio da avaliação dos seus espectros fosse possível verificar se o método de precipitação do polímero sintetizado (item 3.1.4) foi eficiente para obtenção de um padrão com grau de pureza, similar ao de um padrão comercial.

Nas Figuras 18 e 19 são apresentados os espectros de absorção no infravermelho para as amostras do padrão comercial e amostra sintetizada, já a Figura 20 apresenta o “overlay” dos espectros obtidos para as duas amostras.

Na Tabela 4 abaixo se encontram as faixas de frequência de absorção para os principais grupos funcionais do poliestireno, como também os valores obtidos para cada uma das amostras analisadas, sendo verificado que a estrutura do mero de poliestireno possui três tipos de ligações CH não equivalentes, sendo elas: CH₂, CH alifático e CH aromático.

Tabela 4 – Principais bandas de absorção no FT-IR do poliestireno

Tipo de Ligação	Grupo Funcional	Faixa de Frequência de Absorção (cm⁻¹)	Padrão Comercial (cm⁻¹)	Amostra Sintetizada (cm⁻¹)
-CH-	aromático	3100 - 3000	3030	3025
-CH-	alifático	2960 - 2850	2885	2849
-C=C-	aromático	1600 - 1450	1495	1492
-CH₂-		1470 - 1430	1455	1452
-CH-	aromático mono substituído fora do plano	770 - 730 ou 710 - 690	765	756

(Fonte Lee, 1997 – Chemical Education Resources/ Furman University)

Através da análise das Figuras 18, 19 e 20 pode-se observar que as amostras analisadas apresentam perfis muito similares, comprovando a efetividade do processo de precipitação dos polímeros sintetizados neste trabalho.

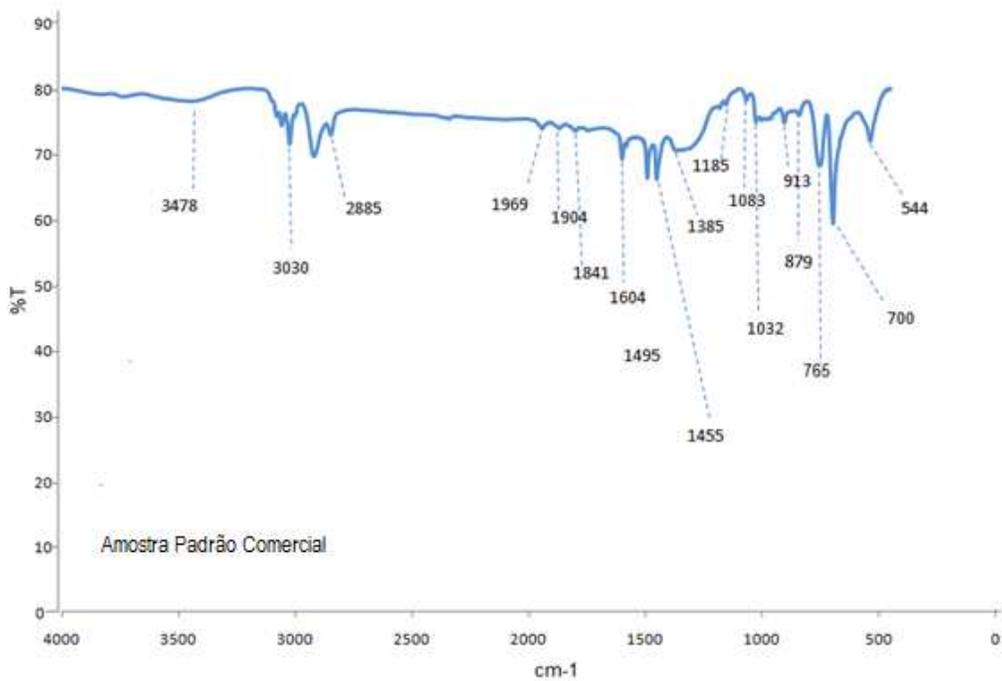


Figura 18 – Espectro FT-IR para padrão comercial Polymer Laboratories.

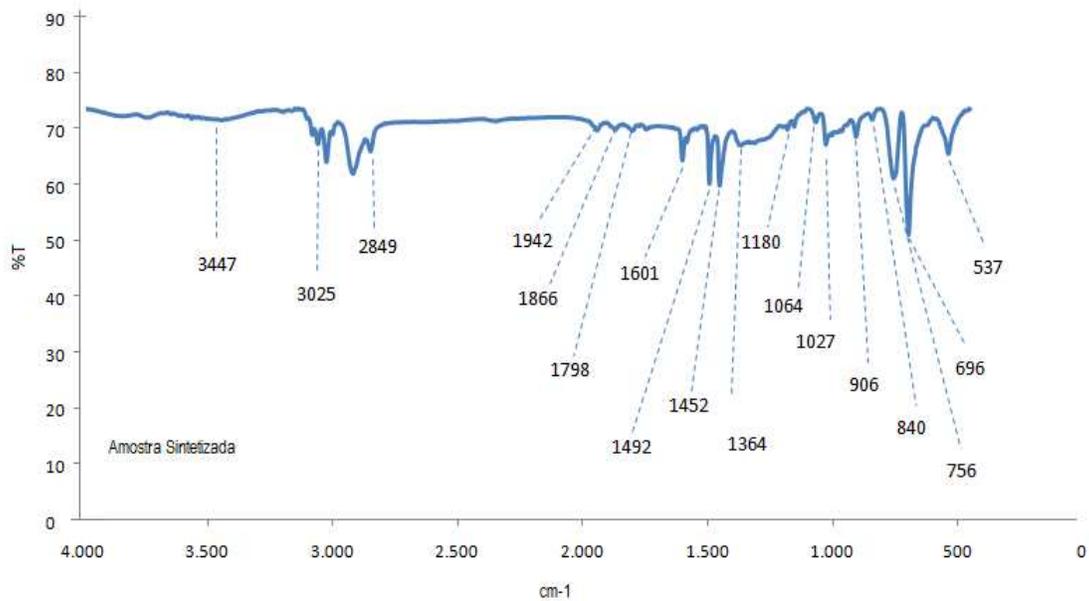


Figura 19– Espectro FT-IR para padrão sintetizado neste trabalho.

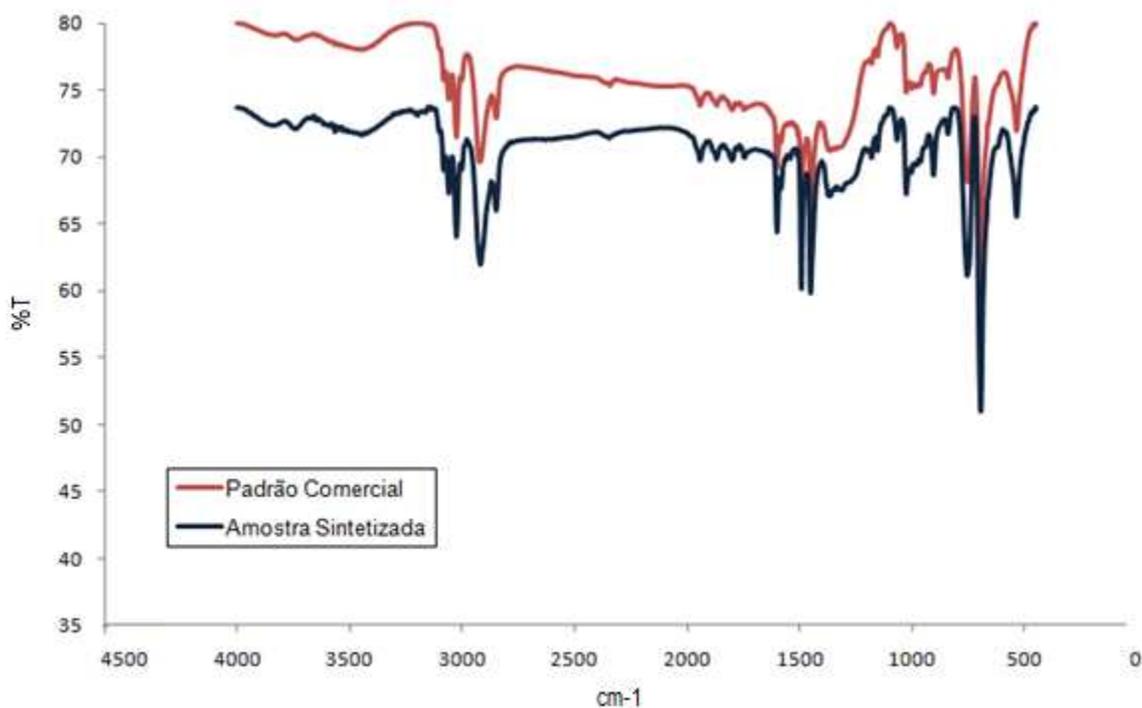


Figura 20 – Sobreposição de Espectros FT-IR para amostras: padrão comercial Polymer Laboratories e padrão sintetizado.

4.6 Curva de Calibração Convencional obtida com padrões sintetizados.

A curva de calibração convencional a seguir foi obtida utilizando-se 8 pontos de padrões sintetizados neste trabalho (Tabela 5), sendo que cada ponto da curva de calibração é proveniente de amostras de diferentes ensaios e conversões.

Tabela 5 – Polímeros sintetizados para aplicação na curva de calibração convencional.

Padrão Sintetizado	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mp (g/mol)	PDI (Mw/Mn)	IV
1	2352	2582	2590	1,098	0,0498
2	3842	4008	3842	1,043	0,0553
3	6105	6359	6710	1,042	0,0720
4	8808	9275	9562	1,053	0,0954
5	11568	12043	11956	1,041	0,1050
6	15875	16344	16821	1,030	0,1246
7	28468	26624	28379	1,069	0,1863
8	33038	36598	39701	1,100	0,2093

A análise e preparação dos polímeros sintetizados foram realizadas conforme descrição nos item 3.1.5 deste trabalho.

Para construção da curva de calibração convencional, foi utilizado o software OmninSec 4.1 (Viscotek) e cromatógrafo TDA 302 triple detector Viscotek, empregando-se somente detector índice de refração (Figura 20).

Conforme demonstrado na Figura 21 verifica-se que os pontos experimentais foram ajustados a um polinômio de terceiro grau, sendo que a região linear mais ao centro é a parte utilizada nas medidas para obtenção da massa molar do polímero analisado, deste que este tenha seu volume de eluição dentro da faixa linear. Também foi possível verificar que a faixa linear da curva de calibração possui um coeficiente de linearidade (r^2) de 0,995 sendo este um valor satisfatório, uma vez que na avaliação de uma curva de calibração este valor deve se igual ou superior a 0,950.

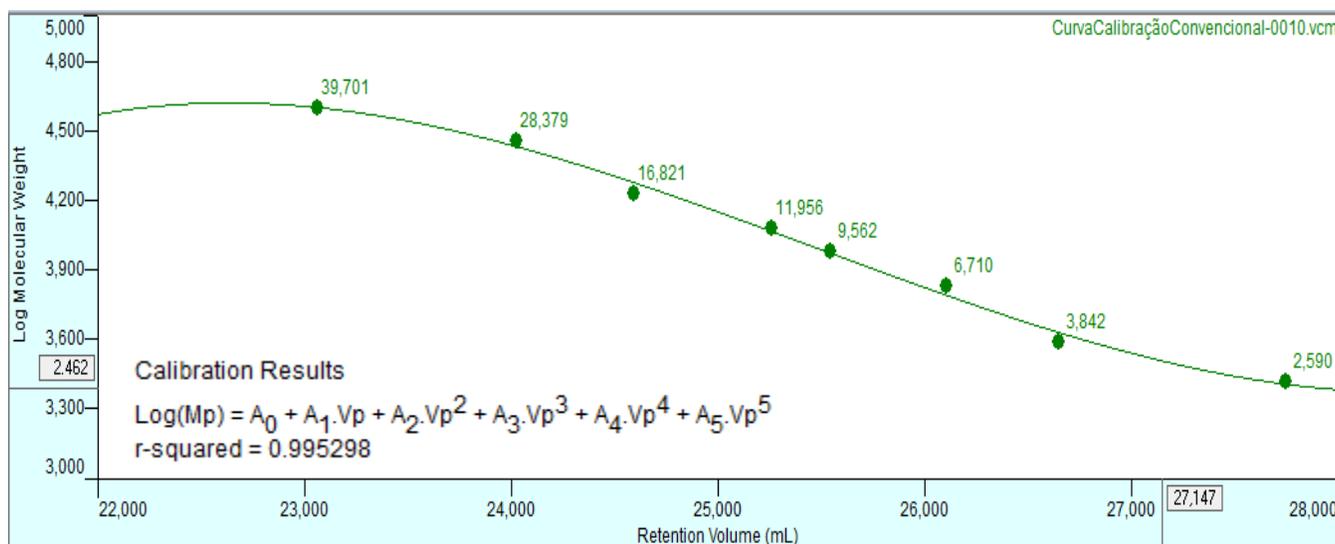


Figura 21 – Curva de calibração convencional obtida através dos polímeros sintetizados e perfil cromatográfico de um padrão adicionado a curva.

Para verificação da eficiência da curva de calibração convencional fez-se a análise de uma amostra (Figura 22) previamente analisada com calibração triple detector, que empregou os detectores índice de refração, viscosimétrico e light scattering e padrão comercial marca Viscotek (Mn 115K), a fim de se comparar os resultados obtidos pelos dois métodos.

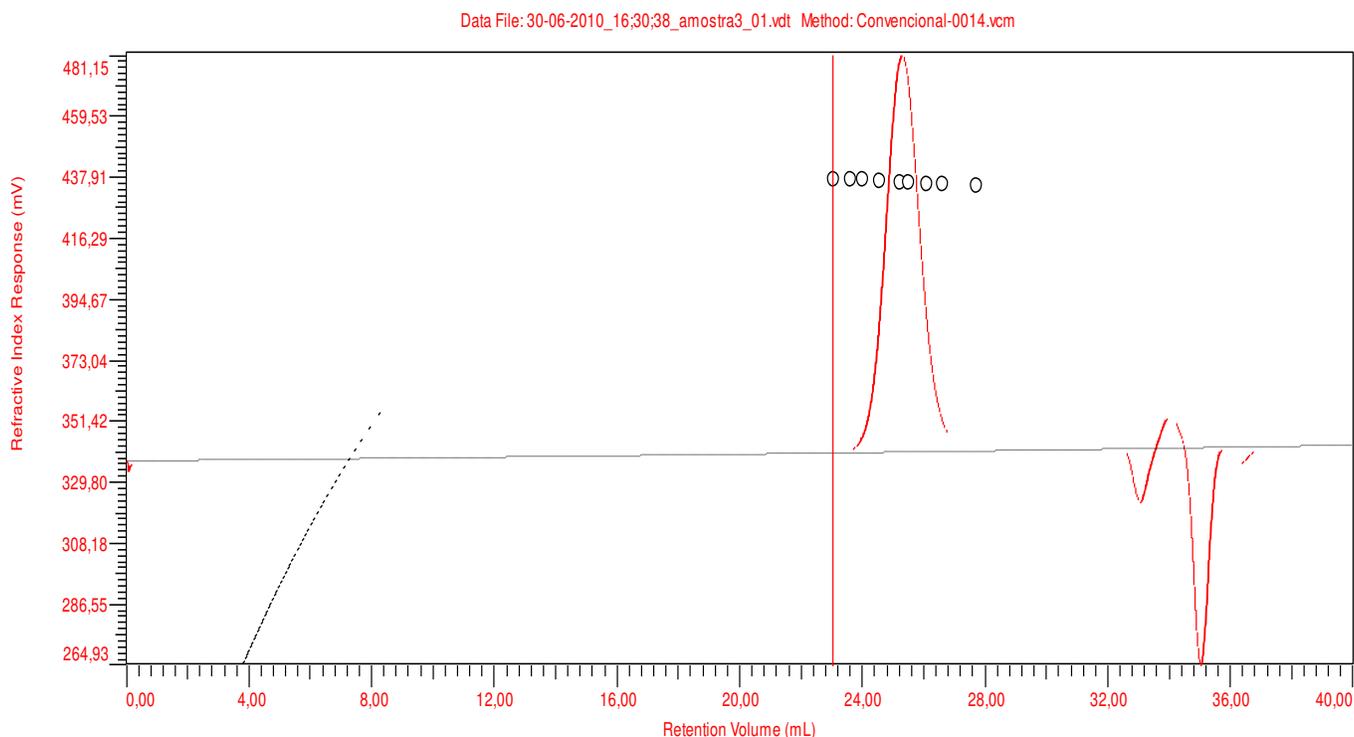


Figura 22 – Perfil cromatográfico (detector índice de refração) da amostra analisada.

As Tabelas 6 e 7 demonstram os resultados obtidos pelos diferentes métodos de calibração empregados, a calibração convencional e a calibração triple detector.

Tabela 6 - Resultados obtidos por meio da calibração triple detector, análises realizadas em software OmniSEC 4.1 - cromatógrafo TDA 302 triple detector Viscotek

Multi-Detectors - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	26,803
Mn - (Daltons)	3.460
Mw - (Daltons)	4.126
Mz - (Daltons)	4.657
Mp - (Daltons)	4.252
Mw / Mn	1,192
Percent Above Mw: 0	0,000
Percent Below Mw: 0	0,000
IV - (dl/g)	0,0586
Rh - (nm)	1,539

Tabela 7 – Resultados obtidos através de calibração convencional, análises realizadas em software OmniSEC 4.1 - cromatógrafo TDA 302 triple detector Viscotek.

Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	26.803
Mn - (Daltons)	3.748
Mw - (Daltons)	4.296
Mz - (Daltons)	5.011
Mp - (Daltons)	4.073
Mw / Mn	1,146

Para avaliação da exatidão das medidas encontradas por meio da calibração convencional, foram encontrados os valores dos erros relativos (E_r). A exatidão de uma medida é o grau de concordância entre o valor verdadeiro e o valor encontrado, sendo os valores adotados como verdadeiros nestas análises foram os valores obtidos por meio da calibração triple detector, uma vez que este método emprega o detector de espalhamento de luz para medidas de massas molares absolutas.

Por meio dos resultados de E_r obtidos para medidas dos valores de Mn, Mw, Mz, Mp e PDI demonstrados na Tabela 8 verifica-se que a curva de calibração convencional, na qual empregam-se padrões sintetizados neste trabalho, apresentou resultados satisfatórios, pois a porcentagem de exatidão (E_r) obtida não ultrapassa 10% e está dentro do esperado para análises de GPC.

Tabela 8 – Erro relativo (E_r) encontrados para valores de Mn, Mw, Mz, Mp e PDI obtidos com calibração convencional.

	Calibração Triple Detector	Calibração Convencional	Erro Relativo (%) ($E_r = \frac{E_a}{\mu_0} \times 100$)*
Mn	3460	3748	8,32
Mw	4126	4296	4,17
Mz	4657	5011	7,60
Mp	4252	4073	4,21
PDI	1,192	1,146	3,86

* E_a = Erro Absoluto e μ_0 = valor adotado como verdadeiro.

4.7 Validação da metodologia para caracterização do padrão por GPC

A validação da metodologia analítica “in house” teve como função verificar o desempenho e comportamento do método adotado na caracterização dos polímeros sintetizados, no qual foram avaliados os parâmetros analíticos relevantes para o método desenvolvido, sendo eles linearidade, precisão, exatidão, repetibilidade de injeção e robustez.

4.7.1 Linearidade

A linearidade do método foi avaliada a partir da regressão linear de uma curva analítica obtida por meio da injeção de soluções com diferentes concentrações de uma amostra sintetizada neste trabalho (ensaio 8 coleta 6). As soluções foram preparadas conforme item 3.1.6.1. Para tal avaliação foram relacionados os sinais do detector índice de refração com as concentrações das soluções em cada ponto (Tabela 9).

Tabela 9 – Valores de concentração e sinal medido do detector RI para pontos da curva analítica.

Ponto	Concentração (mg/mL)	Área Pico Detector RI (mv/ml)
1	0,5	82,43
2	1,5	225,81
3	2,5	367,72
4	3,5	510,73
5	4,5	658,39
6	5,5	805,30
7	6,5	1000,67
8	7,5	1093,11

Por meio dos parâmetros analíticos obtidos na regressão linear da curva analítica (Figura 23), verifica-se que o método pode ser considerado linear, uma vez que o coeficiente de correlação (r) da mesma tem um valor de 0,9989. O coeficiente de correlação de uma curva analítica é um número puro que varia de -1 a +1, sendo que este parâmetro permite estimar a qualidade da curva obtida e quanto mais próximo de 1, mais forte ou perfeita será a correlação entre os pontos.

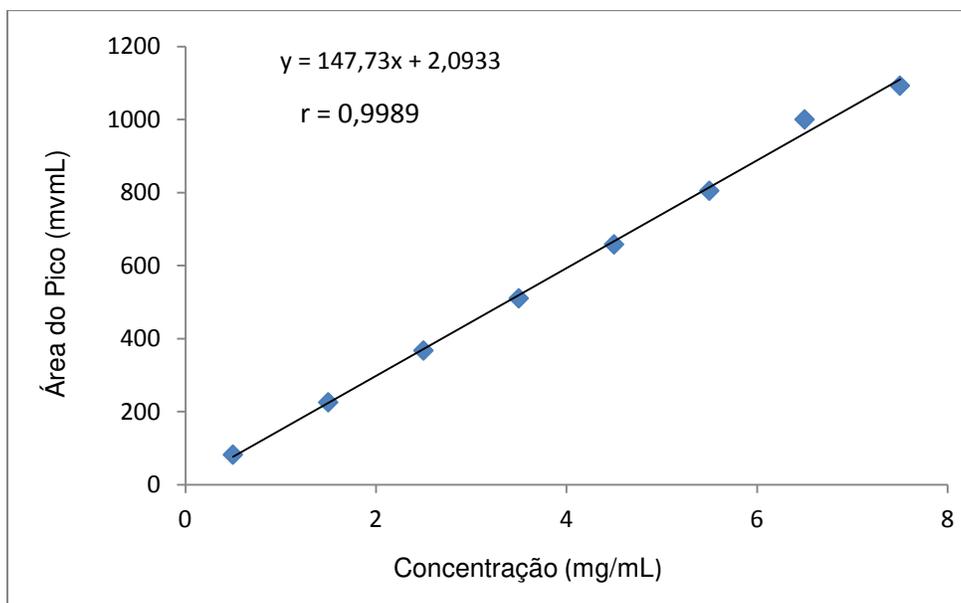


Figura 23 – Curva analítica e parâmetros obtidos através da regressão linear.

4.7.2 Precisão

A avaliação do parâmetro precisão foi realizada em termos de repetitividade para verificar a dispersão dos resultados obtidos em injeções repetidas de uma mesma amostra (precisão do instrumento), como também para avaliar a dispersão entre os resultados obtidos em preparações diferentes (precisão do método). A precisão foi avaliada por meio da estimativa do desvio padrão relativo (RSD) ou coeficiente de variação (CV). Para análise da precisão a partir de uma amostra de polímero foram realizadas 3 preparações com concentrações em níveis da faixa de aplicação do método, sendo elas: 1,5; 3,5 e 5,5 mg/mL.

Na Tabela 10, 11 e 12 encontram-se os resultados obtidos por GPC e avaliações estatísticas para injeções realizadas em triplicata das amostras 1, 2 e 3 respectivamente.

Por meio das análises dos desvios padrões relativos (RSD (%)) calculados para os resultados obtidos das injeções em triplicatas, foi verificado que eles encontram-se muito próximos, pois o valor máximo de RSD (%) para essas medidas foi de 0,7950. Este resultado valida o parâmetro precisão em relação ao instrumento para injeções consecutivas de uma mesma amostra, sendo que para análises de GPC são esperados desvios menores que 3%.

A Tabela 13 demonstra os cálculos dos RSD (%) para os valores das médias aritméticas obtidas das amostras 1, 2 e 3, visando avaliar a precisão do método para diferentes preparações de um mesmo polímero. Observando tais valores, pode-se concluir que o método é considerado preciso, pois os valores de RSD não ultrapassam 3%.

Tabela 10 – Valores de Mn, Mw, Mz, Mp , PDI, x_{med} e desvios padrões absolutos encontrados para diferentes injeções da amostra 1 (1,5 mg/mL)

	Mn	Mw	Mz	Mp	PDI
Injeção 1	37895	40580	42528	43431	1,071
Injeção 2	37455	40146	42099	44079	1,072
Injeção 3	37556	40773	42817	43977	1,086
x_{med}	37635	40499	42481	43829	1,076
RSD (%)	0,6124	0,7929	0,7950	0,7950	0,7791

Tabela 11 – Valores de Mn, Mw, Mz, Mp , PDI, x_{med} e desvios padrões relativos encontrados para diferentes injeções da amostra 2 (3,5 mg/mL)

	Mn	Mw	Mz	Mp	PDI
Injeção 1	37774	39814	41558	42324	1,054
Injeção 2	37900	39909	41539	42543	1,053
Injeção 3	37910	39908	41659	42457	1,053
x_{med}	37861	39877	41585	42441	1,053
RSD (%)	0,2002	0,1368	0,1551	0,2599	0,0548

Tabela 12 – Valores de Mn, Mw, Mz, Mp , PDI, x_{med} e desvios padrões relativos encontrados para diferentes injeções da amostra 3 (7,5 mg/mL)

	Mn	Mw	Mz	Mp	PDI
Injeção 1	37824	39227	40968	41297	1,037
Injeção 2	37877	39246	40869	41404	1,036
Injeção 3	37700	39221	40703	41498	1,040
x_{med}	37800	39231	40847	41400	1,038
RSD (%)	0,2403	0,0333	0,3278	0,2430	0,20061

Tabela 13 – Valores médios para Mn, Mw, Mz, Mp , PDI, x_{med} e desvios padrões relativos encontrados para diferentes preparações de um mesmo polímero.

	Mn	Mw	Mz	Mp	PDI
Amostra 1	37635	40499	42481	43829	1,076
Amostra 2	37861	39877	41585	42441	1,053
Amostra 3	37800	39231	40847	41400	1,038
x_{med}	37766	39869	41638	42557	1,056
RSD (%)	0,3096	1,5907	1,9660	2,8639	1,842

4.7.3 Exatidão

Na avaliação da exatidão do método analítico foi verificada a concordância dos resultados obtidos experimentalmente para injeções em triplicatas de 3 preparações de uma amostra de padrão e seu valor de referência, ou seja, aquele aceito como verdadeiro. Para isso, os valores de média e desvio padrão obtidos para as triplicatas foram comparados aos valores nominais do padrão de poliestireno (NIST – Traceable) informados pelo fabricante (Viscotek), sendo eles: **Mn 5870, Mw 6220, Mp 6040, PDI 1,06 e IV 0,0698.**

Por meio dos resultados demonstrados nas Tabelas 14, 15 e 16 verifica-se que o método empregado apresenta valores de erros relativos (Er) que variam de 0,0093 até 3,5945 para cada uma das preparações injetadas em triplicata. Tais valores de porcentagem

de exatidão são considerados satisfatórios para análises de GPC, sendo que estes não devem ultrapassar 10%.

Tabela 14 – Valores para Mn, Mw, Mp , PDI, IV, x_{med} , desvios padrões relativo e erro relativo encontrados para injeções da amostra 1.

	Mn	Mw	Mp	PDI	IV
Injeção 1	6060	6064	6076	1,001	0,0701
Injeção 2	6113	6118	6054	1,008	0,071
Injeção 3	6018	6026	6078	1,001	0,069
x_{med}	6064	6069	6069	1,003	0,070033
RSD (%)	0,7851	0,7617	0,2194	0,4028	1,4303
Erro	3,2993	2,4223	0,4857	0,2397	0,3343

Tabela 15 – Valores para Mn, Mw, Mp , PDI, IV, x_{med} , desvios padrões relativo e erro relativo encontrados para injeções da amostra 2.

	Mn	Mw	Mp	PDI	IV
Injeção 1	6032	6043	5957	1,002	0,0697
Injeção 2	6076	6078	6086	1,000	0,0687
Injeção 3	613	6139	6109	1,001	0,0687
x_{med}	6081	6087	6050,667	1,000	0,0690
RSD (%)	0,8499	0,7982	1,3540	0,0999	0,8363
Erro	3,5945	2,1436	0,1766	0,0068	1,0984

Tabela 16 – Valores para Mn, Mw, Mp , PDI, IV, x_{med} , desvios padrões relativo e erro relativo encontrados para injeções da amostra 3.

	Mn	Mw	Mp	PDI	IV
Injeção 1	6071	6074	5988	1,000	0,0670
Injeção 2	6090	6109	5989	1,003	0,0677
Injeção 3	6022	6032	6099	1,002	0,0678
x_{med}	6061	6071,667	6025,333	1,002	0,0675
RSD (%)	0,5789	0,6350	1,0588	0,1525	0,6458
Erro	3,2538	2,3848	0,2428	0,0093	3,2951

4.7.4 Repetibilidade de injeção

No estudo de repetibilidade de injeção foram avaliados para cada uma das injeções de uma amostra de padrão comercial Viscotek (Mp 6040 e PDI 1,06) os valores de volume de retenção (v_R) e seu desvio padrão relativo (RSD (%)). Nas Figuras 24, 25 e 26 são demonstrados os perfis cromatográficos e volume de retenção (v_R) obtidos para cada injeção da amostra em análise, já a Tabela 17 apresenta os valores de média e RDS (%) para as injeções realizadas em triplicata.

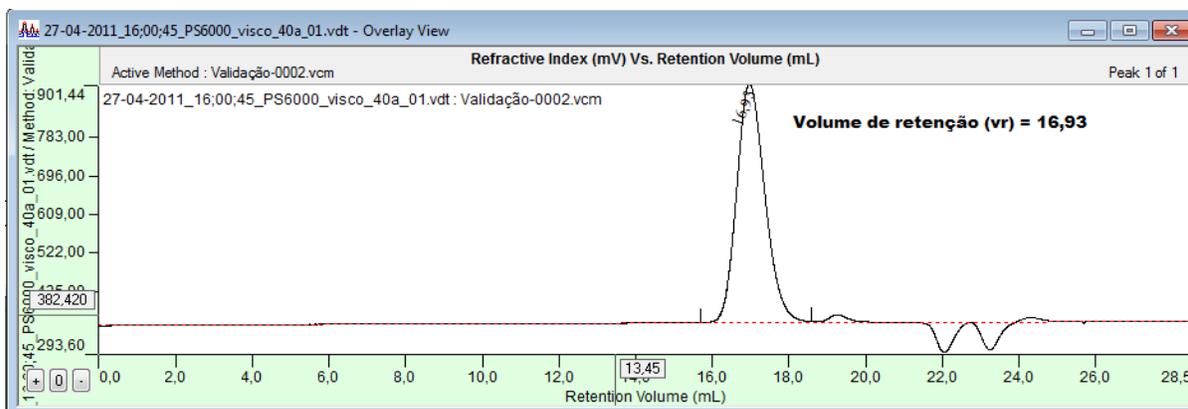


Figura 24 – Perfil cromatográfico (detector índice de refração) e valor de volume de retenção para injeção n° 1 da amostra padrão.

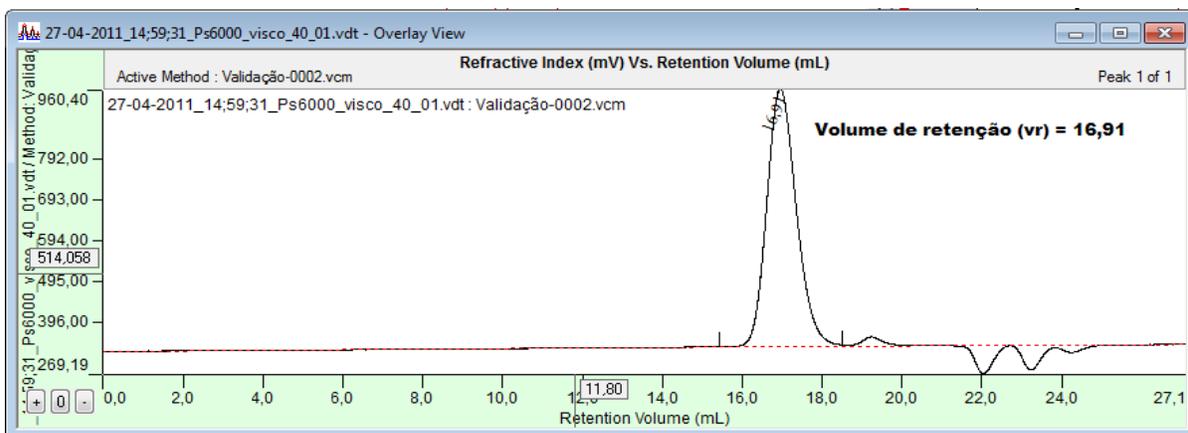


Figura 25 – Perfil cromatográfico (detector índice de refração) e valor de volume de retenção para injeção n° 2 da amostra padrão.

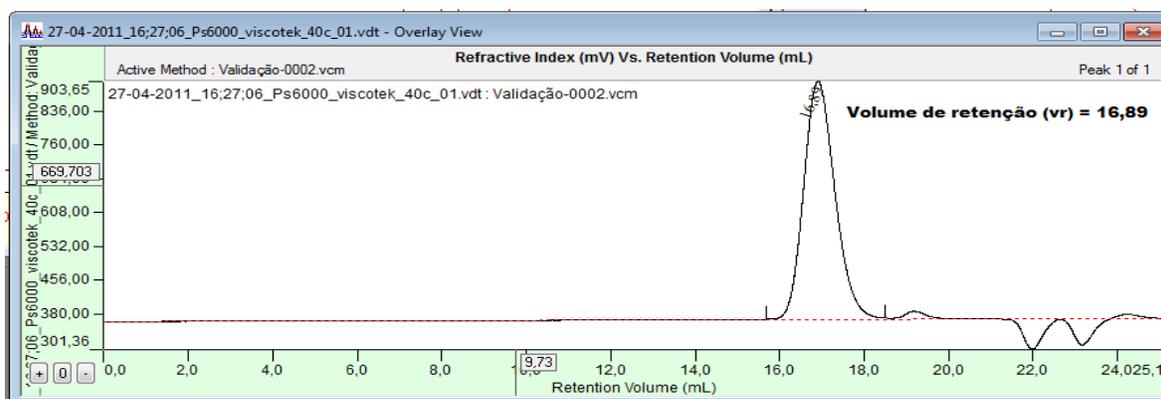


Figura 26 – Perfil cromatográfico (detector índice de refração) e valor de volume de retenção para injeção n° 3 da amostra padrão.

Tabela 17 – Valores de volume de retenção (v_R), x_{med} e desvio padrão encontrados para injeções diferente de uma mesma amostra.

Injeção	Volume de retenção (v_R) (mL)
1	16,93
2	16,91
3	16,89
x_{med}	16,91
RSD (%)	0,1183

O valor calculado de RSD (%) para as injeções foi de 0,1183, sendo este um valor consideravelmente baixo demonstrando a repetibilidade do método em relação ao volume de retenção (V_R).

4.7.5 Robustez

O método desenvolvido pode ser considerado robusto, porque o mesmo não foi afetado por variações na concentração de uma amostra em análise conforme descrito no item 4.7.3 para avaliação do parâmetro precisão.

A validação de metodologia demonstrada neste trabalho atingiu seu objetivo, pois pode garantir por meio de um estudo estatístico que as respostas obtidas nas análises de cromatografia de permeação em gel para o padrão de poliestireno sintetizado, tais como massas molares média, numérica e mássica, índice de polidispersividade, viscosidade intrínseca são confiáveis e reprodutíveis, permitindo que este produto possa ser empregado como referência em análises de GPC, assim atingindo com sucesso o objetivo aqui proposto.

5 Conclusão e Etapas Futuras

Através desta pesquisa foi possível obter polímeros com índices de polidispersividade muito baixos para serem empregados como padrões de GPC, sendo que estes padrões foram sintetizados pela primeira vez através da técnica de polimerização via radical livre mediada por radicais nitróxidos.

Os ensaios realizados neste trabalho permitiram a utilização de misturas de iniciadores com constantes de decomposição (k_d) diferentes no processo NMRP, onde os mesmos apresentam-se como uma medida eficiente para obtenção de polímeros com polidispersividades muito baixas ao longo da reação comparado às polimerizações de reações que antes faziam uso de somente o iniciador PERKADOX.

Por meio dos ensaios realizados, foi possível obter polímeros com PDI muito baixas, com faixa de massas molares de 2000 a 40000 g/mol, sendo que a maioria dos pontos apresentou PDI menores que 1,10 e podem ser considerados padrões para a cromatografia de permeação em gel.

Atualmente os padrões de GPC são produzidos fora do país e devem ser adquiridos pelos usuários da técnica via importação e altos custos, pois além dos custos de importação, esses padrões são sintetizados via polimerização aniônica, que é uma técnica mais cara frente à polimerização radical livre, por ser pouco robusta a impurezas no meio reacional.

Acreditamos que o custo do nosso produto em relação ao custo praticado por representantes de empresas fabricantes de padrão fora do país será menor, pois além de não haver mais custos de importação, a técnica empregada para síntese de nossos padrões é simples e de baixo custo. Ela não requer grandes espaços físicos para adaptação do laboratório, equipamentos caros e complexos e os reagentes utilizados são disponíveis comercialmente no mercado nacional e de fácil acesso.

A partir deste trabalho, ainda podem ser avaliadas em etapas futuras a realização de “scale up” para produção de padrões via NMRP em reator, uma vez que este trabalho avaliou a síntese de padrões através da polimerização em ampolas. Também pode ser avaliado, ao se trabalhar em um reator o comportamento da taxa de reação através de adições contínuas da mistura de iniciadores durante a reação com a intenção de aumentá-la.

6 Referências

- Butté, A., Storti, G. e Morbidelli, M., Kinetics of “Living free radical polymerization. *Chemical Engineering Science*, Vol.54, p. 3225-3231, 1999.

- Canevaloro Jr., S.; Técnicas de Caracterização de Polímeros, Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2004.

- Complete Guide for GPC/SEC/GFC Instrumentation and Detection Technologies – The Right Instrument for your Application, Viscotek Corporation, Houston – TX, 2008.

- Dias, R.S.; Gonçalves, M.C.; Lona, L. F.M.; Vivaldo-Lima, E.; McManus, N.T.; Pendilis, A., Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene Using Mono and Di-functional Initiators, *Chemical Engineering Science*, Vol 62, p. 5240-5244, 2007.

- Díaz-Camacho, F.; López-Moralez, 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.

- Georges, M., Veregin, R., Kasmaier, P., Hamer, G., Narrow molecular weight resins by a Free Radical Polymerization Process. *Macromolecules*, Vol. 26, p.2987-2988, 1993.

- Gonçalves, M., Estudo Experimental da Polimerização via Radical Livre Controlada em Presença de radicais Nitróxidos (NMRP). Dissertação de Mestrado, FEQ-UNICAMP, 2006.

- Hanney, M.A.; Principles of Triple Detection GPC/SEC Laboratory Equipment. Viscotek, 2003.
- 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.
- International Conference on Harmonization (ICH); Validation of Analytical Procedures: Methodology, Q2B (CPMP/ICH 281/95), 1995.
- Lanças, F.M; Validação de Métodos Cromatográficos de Análise, Rima: São Carlos, 2004.
- Lee, H.; Park, Y.; Kang, S.; Noh, S. Mini-Pilot Scale Production of Homopolymer and Block Copolymer by Anionic Polymerization. *J. Ind. Eng. Chem*, Vol 7 n°4, p. 204-211, 2001.
- Lee, M. Identifying an Unknown Compound by Infrared Spectroscopy. Chemical Education Resources. Furman University, USA, 1997.
- Lucas, E.F; Soares, B.G; Monteiro, E.E.C., Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica, Ed. E-papers, Rio de Janeiro, 2001.
- Matyjaszewski, K., General Concepts and History of Living Radical Polymerization, In: Matyjaszewski, K.; Davis, T., P.; Handbook of Radical Polymerization, 2002, USA, John Wiley & Sons.

- Nabifar, A., McManus, N.T.; Vivaldo-Lima, E.; Lona, L.M.F.; Pendilis, A.; Thermal polymerization of styrene in the presence of TEMPO. *Chemical Engineering Science*, vol. 64, 304-312, 2009.
- Nogueira, R. T.; Gonçalves M. C.; Lona, L.M.F.; Vivado-Lima, E.; McManus, N.; Pendilis, A.; Effect of Initiator Type and Concentration on Polymerization Rate and Molecular. *Advances in Polymer Technology*, vol.29, n° 1,11-19, 2010.
- Nogueira, T. R.; Investigação em nível experimental da copolimerização de estireno-divinilbenzeno (DVB) via radical livre controlada por radicais nitróxidos (NMRP). Dissertação de Mestrado, FEQ – UNICAMP, 2008.
- Odian, G.; *Principles of Polymerization*, 3° edition, New York, John Wiley & Sons, 1991.
- Ribani, M.; Bottoli, C.B.G; Collins, C.H; Jardim, I.F; Melo, L.F.C; Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos; *Química Nova*, Volume 27, n° 5; 771-780, 2004.
- Roa-Luna, M.; Afsaneh, N.; Díaz-Barber, M. P.; Mcnanus, N.T.; Vivaldo-Lima, E.; Lona, L.M.F.; Pendilis, A. Another Perspective on the Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP) of Styrene Using 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) and Dibenzoyl Peroxide (BPO). *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 44:3,337 –349, 2007.
- Souaille, M.; 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.
- Pereira, E. S.; Moura, S.S.; Guimarães, E C.B.T.; Azevedo, M. W. D.; Oliveras, L.; Simões, T.; Oliveira, A. R.; Souza, V.; Hartmann, A.; Souza, L.H.N.; Harcar, V.;

Motta, S.; Lionel, H.; Higashi, K.; Silva, P. A. L.; Ramos, R.; Bindilatti, W.; Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, INMETRO, DOQ-CGCRE-008 Revisão 01 , 2003

- Tumolo, T.; Angnes, L.; Baptista, S. M.; Determination of the refractive index increment (dn/dc) of molecule and macromolecule solutions by surface plasmon resonance. *Analytical Biochemistry*, n° 333, 273-279, 2004.

- Valente Soares, L.M; Como obter resultados confiáveis em cromatografia, Ref. Inst. Adolfo Lutz, 60(1):79-84, 2001.

7 Anexo A

A. Conceitos gerais sobre polímeros

A.1 - Definições

Polímeros são macromoléculas de elevada massa molar podendo alcançar centenas ou milhões, pois são constituídos pela ligação de um grande número de pequenas moléculas denominadas monômeros.

A reação na qual os monômeros se combinam para formar uma molécula de polímero é chamada polimerização.

Um polímero pode ser classificado dependendo de sua composição, estado de conformação, características mecânicas e arquitetura molecular, como:

- **Composição:** homopolímero e copolímero.
- **Estado de conformação:** polímero amorfo, polímero cristalino e polímero semi-cristalino.
- **Características mecânicas:** polímero termoplástico, polímero termofixo e elastômeros.
- **Arquitetura molecular:** polímero linear, polímero ramificado e polímero em rede ou “crosslinked”.

A.2 Polimerização

Durante o desenvolvimento da ciência de polimerização, foram empregados dois tipos de classificações baseadas nas estruturas dos polímeros, sendo elas, a polimerização via adição e a polimerização via condensação.

A.2.1 Polimerização via adição (Poliadição).

A polimerização por poliadição envolve monômeros que contém duplas ligações. Tais monômeros podem reagir com eles mesmos para formar polímeros através da conversão de suas duplas ligações em ligações saturadas.

Na reação de poliadição os monômeros presentes no meio reacional são adicionados a cadeia do polímero em crescimento um de cada vez.

A poliadição apresenta três diferentes estágios, iniciação, propagação e terminação e em alguns casos, reações de ativação e desativação, todas com velocidades e mecanismos diferentes, o crescimento da cadeia é rápido e polímeros de alta massa molar são formados em pouco tempo de reação.

A.2.2 Polimerização via condensação (Policondensação).

A policondensação ocorre quando duas moléculas bifuncionais (diol, diálcool, diamina, etc) reagem dando origem a uma molécula pequena, geralmente a água e outra molécula bifuncional que irá permitir a continuidade da reação e crescimento do polímero.

Neste tipo de polimerização o crescimento do polímero é lento e aleatório, não havendo distinção reacional entre o início da formação do polímero, do crescimento macromolecular e da terminação.

A.3-Massas molares

A maioria dos polímeros é formada por cadeias de comprimento diferentes. Por esse motivo, quando se trata de um polímero, não é possível a obtenção de único valor para sua massa molar, mas sim, uma distribuição de tamanhos de cadeias. Tal característica nos polímeros é decorrente do processo de polimerização, que assim como nas reações químicas, é governada pelas probabilidades de interação entre duas moléculas.

Os fenômenos químicos, muitas vezes responsáveis pela distribuição da massa molar de um polímero, podem ser: a probabilidade de iniciadores de reação se recombinar após a fragmentação inicial, probabilidade de duas cadeias poliméricas em crescimento se combinarem para formar uma única cadeia, etc.

As propriedades mecânicas e o comportamento do polímero durante seu processamento são dependentes da sua distribuição de massa molar (figura 1). Mesmo se tratando de um polímero com mesma estrutura química, massas molares diferentes podem mudar completamente suas propriedades.

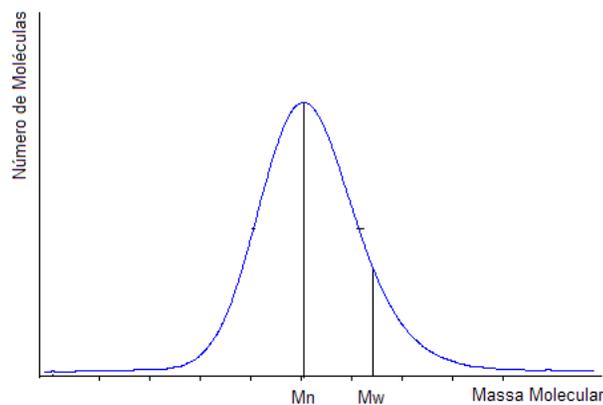


Figura A1 – Distribuição de massa molar e massas molares médias.

São massas moleculares médias de um polímero:

□ Massa Molar Média Numérica (M_n)

$$M_n = \sum_{i=0}^n \frac{n_i M_i}{n_t} \quad (\text{A.1})$$

onde,

n_i = número de cadeias de um determinado tamanho

M_i = massa molar de uma determinada cadeia

n_t = número total de uma determinada cadeia

□ Massa Molar Média Ponderal

$$\frac{\sum_i w_i M_i}{\sum w_i} \quad (\text{A.2})$$

onde,

w_i = peso em gramas de material com massa molar M_i

M_i = massa molar de determinada cadeia

A distribuição de massa molar, como também sua massa molar média, é determinada pelas condições operacionais e estequiométricas da reação, sendo que diferentes condições operacionais produzirão polímeros com massas molares diferentes.

A razão entre as massas molares médias pode fornecer a forma da distribuição de massa molar do polímero, apresentando-se com uma forma monodispersa ou polidispersa, a essa razão é dado o nome de polidispersividade, sendo ela:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (A.3)$$

A.4 - Mecanismo de reação na polimerização via radical livre

A.4.1 Iniciação

A iniciação é a responsável pela formação de radicais livres, sendo esta responsável pela geração contínua de radicais ao longo do tempo de polimerização, como também por determinar o número de moléculas do polímero que será formado e seu peso molecular.

Nesta etapa, a molécula de iniciador irá se decompor para formar dois ou mais radicais livres:



onde,

I: iniciador ;

$R \bullet$: radical livre;

k_d : constante de decomposição do iniciador.

Os radicais livres formados irão reagir com moléculas de monômeros presentes no meio reacional:



onde,

M: monômero;

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

A.4.2 Propagação

Esta etapa é a responsável pelo crescimento da cadeia de radical, onde o mesmo passa a adicionar moléculas de monômeros a sua estrutura.



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 polimerização (R_p) será proporcional à taxa de consumo de monômero e proporcional à taxa de produção de polímero.

$$R_p = +k_p \cdot [M][R \bullet] \quad (\text{A.7})$$

onde,

k_p = constante cinética de propagação;

R_p = taxa de polimerização;

$[M]$ = concentração de monômero;

$[R \bullet]$ = concentração de radicais livres totais.

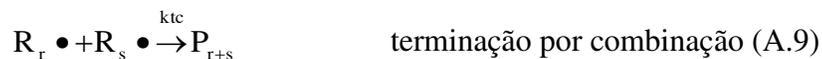
Os radicais livres são criados pela reação de iniciação e desaparecem devido à reação de terminação. A taxa de propagação não altera o número de radicais livres.

A.4.3 Terminação

Na etapa de terminação, dois radicais se encontram e reagem formando uma ou duas moléculas de polímero, sendo esta chamada de terminação bimolecular.

Em uma reação de polimerização podem ocorrer duas formas de terminação da cadeia polimérica, a terminação por desproporcionamento e a terminação por combinação:





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 irão reagir formando uma ligação simples, resultando assim em uma única molécula de polímero. Já na terminação por desproporcionamento, um dos radicais abstrai uma molécula de hidrogênio do outro radical, formando-se duas moléculas, uma com ligações simples e outra com uma ligação dupla terminal.

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

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (\text{A.10})$$

onde, k_{tc} é a constante de terminação por combinação e k_{td} é a constante de terminação por desproporcionamento.