



UNICAMP

FRANCINI GONÇALVES MANZATO

**“POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO MEDIADA POR NITRÓXIDOS PARA A
PRODUÇÃO DE POLIESTIRENO MONODISPERSO”**

Campinas

2012



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

FRANCINI GONÇALVES MANZATO

“POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO MEDIADA POR NITRÓXIDOS PARA A
PRODUÇÃO DE POLIESTIRENO MONODISPERSO”

Orientadora: Prof^a Dr^a Liliane Maria Ferrareso Lona

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química, na área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos.

**Este exemplar corresponde à versão final da dissertação
defendida por Francini Gonçalves Manzato, e orientada
pela Prof^a Dr^a Liliane Maria Ferrareso Lona**

Prof^a Dr^a Liliane Maria Ferrareso Lona

Campinas, 2012

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

M319p Manzato, Francini Gonçalves
Polimerização em solução mediada por nitróxido para
a produção de poliestireno monodisperso / Francini
Gonçalves Manzato. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

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

1. Polimerização radicalar. 2. Poliestireno. 3.
Reatores químicos. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso,
1966-. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Polymerization in solution mediated by nitroxide to produce monodisperse polystyrene

Palavras-chave em Inglês: Radical polymerization, Polystyrene, Chemical reactors

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, Ana Rita Morales

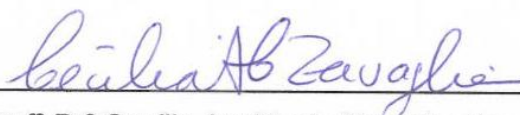
Data da defesa: 05-07-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

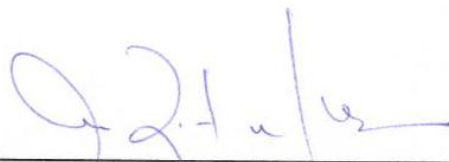
Dissertação de Mestrado defendida por Francini Gonçalves Manzato e aprovada em
(05/07/2012) pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profª Drª Liliane Maria Ferrareso Lona



Profª Drª Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia



Profª Drª Ana Rita Morales

Aos meus pais por serem as pessoas mais importantes da minha vida, sempre me incentivando e dando apoio para a realização dos meus sonhos.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por tudo que me proporcionou até hoje, dando força e coragem para enfrentar os desafios e colocar em meu caminho pessoas maravilhosas que sempre estiveram dispostas a me ajudar.

Agradeço à professora Liliane pela sua excelente orientação, paciência, conselhos e dedicação durante todo o curso.

Agradeço a todos os colegas do laboratório LASSPQ, pelo apoio e colaboração na realização dos meus trabalhos, em especial a Carol e o Rô que sempre me ouviram e me deram ótimos conselhos.

Agradeço a todos da minha família, em especial, meus pais que sempre me deram o suporte necessário para que eu conseguisse realizar meus objetivos e por serem as pessoas mais importantes da minha vida.

Agradeço a todos meus amigos que sempre participaram da minha vida de maneira muito especial, compartilhando das minhas vitórias e derrotas.

Agradeço aos professores constituintes da banca examinadora da defesa, e aos professores constituintes da banca do exame de qualificação e aos demais professores e funcionários da FEQ (Unicamp).

Finalmente, agradeço à Unicamp por permitir que eu realizasse este trabalho e o CNPq pelo apoio financeiro concedido.

“Nem tudo que se enfrenta pode ser
modificado, mas nada pode ser
modificado até que seja enfrentado.”

Albert Einstein

Resumo

O conceito de polimerização via radical livre controlada (do inglês *Living Free Radical Polymerization - LFRP*) tem atraído interesse significativo devido às suas vantagens como um processo de radicais livres, cujas condições de reação não são tão rigorosas quanto às da polimerização iônica, usualmente utilizada para a produção de polímeros com baixa polidispersidade, e para a produção de polímeros com arquiteturas moleculares complexas e pré-definidas. No presente trabalho, estes princípios foram aplicados na investigação experimental da polimerização de estireno mediado por nitróxidos (NMRP), em solução de xileno em reator tanque agitado em batelada, com o objetivo de estudar a viabilidade do aumento de escala da produção de polímeros controlados via processo NMRP. A polimerização controlada via processo NMRP é geralmente estudada considerando sistema em massa (*bulk*). Poucas pesquisas existem na literatura considerando o processo NMRP em solução, uma alternativa para aumentar o controle da temperatura e da agitação do sistema. Neste trabalho, com o objetivo de produzir polímeros com distribuições de massas molares estreitas, com polidispersidades (PDI) próximas da unidade a uma elevada velocidade de conversão, foi utilizada uma combinação de dois tipos de iniciadores: o TBEC (tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato), que possui uma constante de decomposição baixa, e o BPO (peróxido de benzoíla), com constante de decomposição maior. A conversão do polímero foi determinada através de análise gravimétrica, e a caracterização do polímero foi feita através da análise das massas molares médias e das distribuições de massa molar pela técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). Observou-se a possibilidade de produzir polímeros controlados, a uma velocidade de reação razoável, a partir do processo NMRP em solução.

Palavras-chaves: Polimerização controlada em solução, NMRP, estireno.

Abstract

The concept of Living Free Radical Polymerization (*LFRP*) has attracted considerable interest due to its advantages like its reaction conditions which are not as strict as in the ionic polymerization, usually, used for the production of polymers with low polydispersity. The LFRP also allows the production of polymers with complex and predefined molecular architectures. In this work, these principles were applied in an experimental investigation of living free radical polymerization mediated by nitroxide (NMPR) in xylene solution using a batch reactor, with the purpose of study the viability of scaling up the production of polymers controlled via NMRP process. Generally, NMRP technique is studied in bulk polymerization systems and a few works have been performed in solution which is an alternative to improve the temperature and stirring control of the system. The main objective of this work was to produce polymer with narrow molecular weight distribution and polydispersity around 1 at high conversion speed through solution polymerization. A combination of two types of initiators was used: tert-butylperoxy 2-ethylhexyl carbonate (TBEC) and benzoyl peroxide (BPO), which have low and high decomposition rates respectively. The polymer conversion was determined by gravimetry, and the polymer average molecular weights and molecular weight distributions were obtained by gel permeation chromatography (GPC). The experimental results show that is possible to produce polymers controlled at a reasonable rate of reaction from the NMRP process in solution.

Key-words: Controlled/living polymerization in solution, NMRP, styrene.

Nomenclatura

Latinas

[AIBN]	Concentração do iniciador AIBN
[BPO]	Concentração do iniciador BPO
DP	Grau de polimerização
I	Iniciador.
[I]	Concentração de iniciador
[I] _m	Concentração de iniciador no sistema em massa
[I] _s	Concentração de iniciador no sistema em solução
k _d	Constante cinética da taxa de decomposição do iniciador
k _a	Constante cinética da taxa de ativação
k _{da}	Constante cinética da taxa de desativação
K	Constante de equilíbrio da equação de ativação-desativação
M	Monômero
M ₁	Massa do béquer vazio
M ₂	Massa do béquer com a mistura polímero, monômero e solvente
M ₃	Massa do béquer mais polímero seco
[M]	Concentração de monômero
[M] _m	Concentração de monômero no sistema em massa
[M] _s	Concentração de monômero no sistema em solução
[M] ₀	Massa da mistura inicial
[M] _{pol}	Massa de polímero formado
MW	Massa molar ou " <i>molecular weight</i> "
M _w	Massa molar média mássica.
M _n	Massa molar média numérica
Mt ⁿ	Espécie dormente na ATRP
N*	Nitróxido estável
P*	Radical de polímero na NMRP

(P-N)	Espécie dormente na NMRP
R	Razão molar de [TEMPO]/[iniciador]
[S]	Concentração de estireno
t	Tempo.
t _{1/2}	Tempo de meia-vida.
T*	Radical TEMPO
T _{1/2}	Temperatura de meia vida
[TBEC]	Concentração do iniciador TBEC
[TEMPO]	Concentração do controlador TEMPO
X	Conversão gravimétrica
[X]	Concentração de xileno

Abreviações

ATRP	Polimerização via radical por transferência de átomo ou “ <i>Atom transfer radical polymerization</i> ”.
AIBN	2,2-azo-iso-butyronitrile.
BPO	Peróxido de benzoila.
BSTR	Reator em batelada perfeitamente agitado ou “ <i>Batch Stirred Tank Reactor</i> ”
CSA	Ácido canforsulfônico
FRP	Polimerização via radical livre ou “ <i>Free radical polymerization</i> ”.
GPC	Cromatografia de permeação em gel ou “ <i>gel permeation chromatography</i> ”
INIFERTER	Molécula de iniciador-agente de transferência-terminador
LASSPQ	Laboratório de Análise, Simulação e Síntese de Processos
LFRP	Polimerização via radical livre controlada ou “ <i>Living free radical polymerization</i> ”
NMRP	Polimerização via radical livre mediante nitróxido ou “ <i>Nitroxide mediated radical polymerization</i> ”
PDI	Polidispersidade ou “ <i>Polydispersity index</i> ”
PS	Poliestireno

PS-TEMPO	Iniciador-controlador: polímero dormente com uma massa molar muito pequena (menor que 2000 g/mol) para iniciar o processo monomolecular do NMRP
RAFT	Polimerização via transferência reversível por adição-fragmentação ou “ <i>Reversible addition-fragmentation transfer chain</i> ”
S	Estireno ou “ <i>Styrene</i> ”
SFRP	Polimerização via radical livre estável ou “ <i>Stable Free radical polymerization</i> ”
TBEC	Tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil
TBPA	Terc-butil peroxiacetato
THF	Tetrahidrofurano

Subscritos

con	controlador
i	comprimento da cadeia.
in	iniciador.
mon	monômero.
pol	polímero.
sol	solvente

Sumário

Resumo.....	viii
Nomenclatura.....	x
Capítulo 1	1
Introdução.....	1
1.1. Importância e Justificativa	1
1.2. Objetivos	3
Capítulo 2	4
Revisão Bibliográfica e Conceitos.....	4
2.1. Polimerização via radical livre Controlada (LFRP)	4
2.1.1. Características de cinética da LFRP	7
2.2. Revisão Bibliográfica sobre NMMP	9
2.3. LFRP na Indústria.....	11
2.3.1. Desenvolvimento industrial da NMMP	12
2.4. NMMP em solução utilizando reatores.....	13
Capítulo 3	17
Materiais e Métodos	17
3.1. Equipamentos	17
3.2. Reagentes.....	18
3.3. Procedimento Experimental	19
3.3.1. Purificação do monômero.....	19
3.3.2. Cálculo das massas de iniciador e controlador	19
3.3.3. Polimerização em Ampolas	20
3.3.4. Polimerização em Reator do tipo batelada.....	22
3.4. Condições de Processo.....	26
3.4.1. Seleção da Temperatura	26
3.4.2. Seleção dos Iniciadores	26
3.4.3. Seleção da razão molar $[\text{TEMPO}]/[\text{Iniciador}] = R$	27
3.5. Caracterização	27
3.5.1. Cálculo para análise gravimétrica da polimerização em solução em ampolas	27
3.5.2. Cálculo para análise gravimétrica da polimerização em solução em reator.....	29

3.5.3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	30
Capítulo 4	31
Resultados e Discussões	31
4.1. Estudo do efeito do solvente na polimerização NMRP	33
4.2. Estudo do efeito da polimerização em solução convencional versus NMRP pela técnica de ampolas	37
4.3. Estudo comparativo da NMRP em ampolas e reator do tipo batelada	41
4.4. Estudo do efeito da variação da concentração de monômero na solução polimerização	44
4.5. Estudo do efeito da razão molar [TEMPO]/[Iniciador] na polimerização	45
Capítulo 5	48
Conclusões	48
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

Capítulo 1

Introdução

1.1. Importância e Justificativa

Até antes da década de 90, polímeros controlados, com polidispersidade próxima da unidade, eram conseguidos somente através da polimerização iônica. Entretanto, esta técnica é muito sensível às impurezas e ao tipo de solvente, sendo muito pouco robusta, inviabilizando economicamente sua aplicação em alguns processos industriais. Para contornar este tipo de problema, a partir da década de 90, surgem na literatura propostas que prometem a produção de polímeros com microestruturas altamente controladas e baixas polidispersidades através da técnica radicalar, que é uma técnica bastante robusta. Este novo tipo de rota ficou conhecido como polimerização radicalar controlada ou polimerização via radical livre controlada ou polimerização radicalar viva.

As três técnicas mais utilizadas dentro desta nova classe de reação são: Polimerização via radical livre mediada por nitróxido (NMRP), Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP), e Polimerização via transferência reversível por adição-fragmentação (RAFT). Todas estas técnicas se baseiam no mesmo princípio, sendo a característica comum entre elas o equilíbrio termodinâmico entre os radicais livres em crescimento e os vários tipos de espécies dormentes, devido ao bloqueio reversível das cadeias capturadas por um agente capturador. A diferença entre elas é devida ao mecanismo e a química dos processos de equilíbrio/troca. Dentre estas três rotas, a que vem sendo estudada há mais tempo, estando mais próxima da aplicação no nível industrial, é a técnica NMRP.

A pesquisa sobre processos NMRP considerando polimerização em massa e em pequena escala já está relativamente bem definida. Entretanto, a produção de polímeros controlados via NMRP utilizando condições de processos químicos que se aproximem das empregadas em escala industrial é ainda bastante rara.

Em função da dificuldade de aumento na escala de produção de um polímero na técnica em massa, rota usualmente utilizada na literatura nos processos *NMRP* em escala experimental, neste trabalho está sendo estudada a polimerização controlada em solução, o que facilitaria o controle do processo em reatores tanque agitado, em função da redução da viscosidade do sistema, menor geração de calor de reação e maior facilidade na agitação dos reatores.

Como ponto de partida, este trabalho baseiou-se nos resultados promissores obtidos por Malere (2011), que obteve poliestireno com polidispersidade menor que 1,10 através da mistura de dois iniciadores (TBEC e BPO) pela técnica *NMRP* em massa e em ampolas. Estes polímeros produzidos tiveram uma microestrutura muito bem definida e foram utilizados como padrões para cromatografia de permeação em gel (GPC). Para reproduzir os resultados obtidos por Malere (2011), em uma maior escala, foi utilizado um reator do tipo batelada com capacidade de 1 litro e a técnica de polimerização em solução para que houvesse um maior controle na viscosidade e geração de calor do sistema.

Será utilizada a mistura de iniciadores TBEC e BPO com o objetivo de aproveitar as vantagens de ambos iniciadores. O BPO apresenta um tempo de meia vida ($t_{1/2}=3,1\text{min}$) baixo e um k_d alto ($k_d = 0,226 \text{ m}^{-1}$), ele se decompõe logo no início da reação, ocasionando uma polimerização mais lenta. O TBEC apresenta um tempo de meia vida longo ($t_{1/2}=40,6\text{min}$) e um k_d baixo ($k_d = 0,017 \text{ m}^{-1}$). A lenta decomposição deste tipo de iniciador garante a produção de radicais ao longo da reação para reiniciar a propagação das cadeias e aumentar a conversão de monômero, obtendo-se uma taxa de reação mais alta. Segundo a literatura, devido à lenta polimerização realizada com BPO, é possível obter-se polímeros com arquitetura mais definida, PDI mais baixos, do que com a iniciação realizada pelo TBEC, por este possuir uma taxa de polimerização mais elevada.

Espera-se, com este trabalho, viabilizar a produção controlada de poliestireno via processo *NMRP* em solução, o que tornaria viável a produção em larga escala deste tipo de polímero.

1.2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é o estudo da polimerização controlada via radicais Nitróxido (NMRP) do poliestireno em solução, com o objetivo de estudar a viabilidade da produção em escala industrial de polímeros controlados.

Como ponto de partida, serão consideradas as condições operacionais do trabalho de Malere (2011), que obteve poliestireno com polidispersidade menor que 1,10 através da mistura de dois iniciadores (TBEC e BPO) pela polimerização em massa e em ampolas.

Para realizar o aumento da escala, serão consideradas as mesmas concentrações de iniciadores e controlador utilizadas no trabalho de Malere (2011), mas adotando a polimerização em solução (xileno), para que haja um melhor controle de viscosidade no reator e uma menor geração de calor de reação. Para isso, será verificado também o efeito solvente na cinética de polimerização do processo NMRP.

Será analisado o efeito da concentração de monômero no processo, visando o aumento da taxa de polimerização. O efeito da razão molar entre o controlador e o iniciador, também será analisado para a produção dos polímeros monodispersos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica e Conceitos

Este capítulo apresenta uma breve revisão teórica sobre as diferentes técnicas de polimerização radicalar controlada (seção 2.1.), destacando-se a polimerização radicalar mediada por nitróxido (seção 2.2.). Descreve-se a aplicação da polimerização radicalar livre controlada na indústria, com a apresentação de alguns desafios e conquistas já obtidas (seção 2.3.). Descreve-se também o uso de reatores para a síntese de polímeros utilizando a técnica NMRP em solução (seção 2.4.) e, por fim, apresentam-se os desafios que motivaram este trabalho.

2.1. Polimerização via radical livre Controlada (LFRP)

A polimerização radicalar convencional (FRP) possui limitações em relação ao grau de controle na distribuição de massa molar, arquiteturas moleculares e funcionalidade de terminação. Estas limitações vêm sendo compensadas pelo desenvolvimento de processos que promovem aspectos de reações controladas conhecidas como polimerização via radical livre controlada (LFRP).

No início dos anos 90 foram descobertas técnicas de polimerização radicalar controlada que permitiram sintetizar polímeros vinílicos lineares com um grau de homogeneidade muito superior aos análogos obtidos por polimerização radicalar convencional obtendo microestruturas controladas. Esta técnica consiste na adição de um agente químico capaz de ligar-se reversivelmente à cadeia em propagação e, assim controlar o crescimento da cadeia polimérica.

O primeiro processo de polimerização via radical livre controlada foi introduzido por Otsu e Yoshida (1982), usando uma molécula INIFERTER (iniciador-agente de transferência-terminador), e o conceito de desativação reversível de radicais em crescimento como meio de reduzir a terminação bimolecular. (Gonçalves, 2006)

Uma característica especial da LFRP é a existência de um equilíbrio entre as espécies ativas e dormentes. A troca entre as espécies ativas e dormentes permite um crescimento lento, mas simultâneo, de todas as cadeias mantendo a baixa concentração de radicais suficientes para minimizar a terminação. Esta troca também permite uma iniciação quantitativa necessária para formar polímeros com arquiteturas e funcionalidades especiais. (Meyer e Keurenties, 2005)

Há diferentes mecanismos que utilizam diferentes agentes capturadores na LFRP, formando diferentes processos de polimerização radicalar livre controlada como: polimerização radicalar mediada por radical nitróxido (NMRP) ou polimerização radical livre mediada por um radical estável (SFRP), polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP), polimerização via transferência degenerativa e polimerização por transferência de cadeia reversível de adição-fragmentação (RAFT). A diferença entre os processos de polimerização radicalar se deve ao mecanismo e à química do processo de equilíbrio entre as espécies dormentes e as espécies radicalares em crescimento (Matyjaszewski, 2000).

Na polimerização radicalar por transferência de átomos (ATRP) ocorre a formação de um haleto orgânico radicalar como espécie dormente. A Figura 1 mostra o mecanismo de formação do haleto orgânico radicalar e como este sofre um processo redox reversível, catalisado por um metal de transição (quase sempre o cobre), espécie dormente (Matyjaszewski e Spanswick, 2005). As reações do tipo ATRP têm sido muito estudadas porque podem ser conduzidas a temperaturas moderadas, mas a presença do sal de cobre e a precipitação no meio reacional geram muitos problemas operacionais ainda não solucionados.

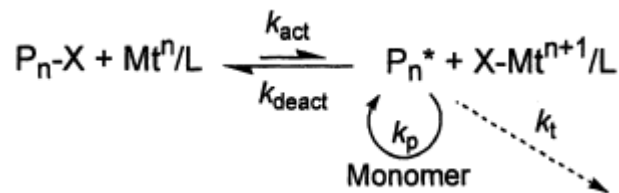


Figura 1. Mecanismo de reação da ATRP (Matyjaszewski e Spanswick, 2005).

Na polimerização por transferência tipo adição-fragmentação (RAFT) o controle de crescimento da cadeia é realizado por uma transferência reversível de cadeia,

empregando quase sempre como agente de captura o cumil ditiobenzoato e seus derivados (Cunningham et al., 2002). O mecanismo de formação e atuação do agente de captura para esse tipo de polimerização é ilustrado na Figura 2. A polimerização do tipo RAFT depende ainda do desenvolvimento de catalisadores economicamente mais acessíveis, para que possa ser utilizada industrialmente de forma adequada.



Figura 2. Mecanismo de reação da RAFT (Matyjaszewski e Spanswick, 2005)

Na polimerização radicalar mediada por radical nitróxido (NMRP) ou polimerização radical livre mediada por um radical estável (SFRP) o agente de captura é gerado na forma de um radical livre de natureza estável. A polimerização viva mediada por nitróxido (NMPR) merece uma atenção especial dentro desta família de processos, pois tal agente é capaz de reagir com uma espécie viva, tornando-a reversivelmente em espécie dormente com grande eficiência (Hawker et al., 2001). A figura 3 mostra o mecanismo da ativação reversível espontânea de espécies dormentes (T^* = radical de nitróxido). Diferencia-se das outras técnicas mencionadas pela relativa simplicidade do seu mecanismo, maior tolerância a muitos grupos funcionais e facilidade na purificação de reagentes. Neste trabalho a técnica de NMPR será utilizada e o processo será mais bem detalhado a seguir no item 2.2.

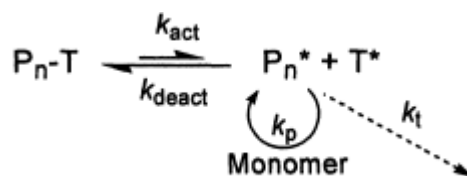


Figura 3. Mecanismo de reação da NMRP (Matyjaszewski e Spanswick, 2005)

2.1.1. Características de cinética da LFRP

A cinética da LFRP se assemelha a dos sistemas convencionais, mas há algumas características distintas:

- 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;
- Em um sistema ideal de polimerização via radical livre, onde a iniciação é mais rápida do que a propagação e as reações de cadeias de transferência e de terminação podem ser reduzidas, as massas moleculares do polímero são proporcionais à relação entre o consumo de monômero e a concentração de cadeias iniciadas. Na maioria dos casos, assumimos que a eficiência do iniciador é próxima de 1, de modo que a concentração de cadeias iniciadas pode ser substituída pela concentração de iniciador inicial. (Eq. 2-1)

$$M_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[I]_0} \times M_0 \quad (2-1)$$

Sendo: M_n é a massa molar média numérica do polímero. $[M]_0$ é a concentração de monômero no tempo $t=0$, $[M]_t$ é a concentração do monômero no tempo t , $[I]_0$ é a concentração de iniciador no tempo $t=0$, e M_0 é a massa molar da unidade de monômero.

- Para sistemas com lenta iniciação e troca, a polidispersidade deveria diminuir com a conversão. Quando as reações de interrupção se tornam significativas, as polidispersidades 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.
- A distribuição da massa molar é estreita.

Na figura 4, apresentam-se cromatogramas de amostras de poliestireno sintetizadas usando polimerização convencional e NMRP, onde fica evidente a possibilidade de obter produtos com arquitetura controlada utilizando a técnica NMRP. A distribuição da massa molar estreita deriva do fato de que cada cadeia sofre períodos de crescimento e desativação alternativamente. (Gonçalves, 2008)

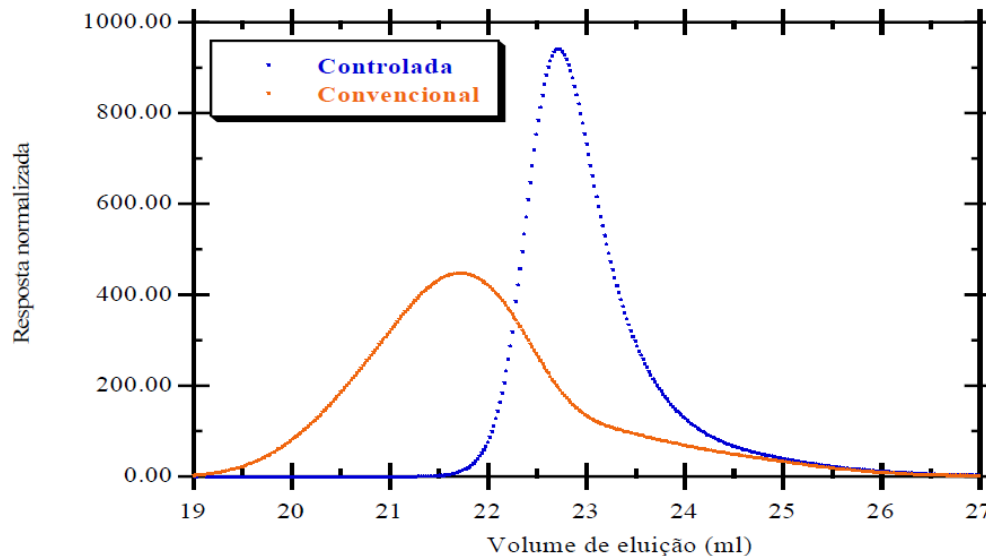


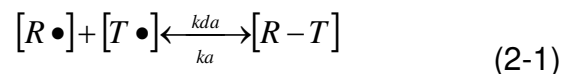
Figura 4. Análise de cromatografia de permeação em gel (GPC) de amostras de estireno.
(Gonçalves, 2008)

Como o foco desta pesquisa é o processo NMRP, na próxima seção será feita uma breve revisão bibliográfica sobre esta técnica LFRP.

2.2. Revisão Bibliográfica sobre NMRP

O conceito de aplicação de radicais estáveis de nitróxido, para controlar uma polimerização radicalar livre, foi desenvolvido entre o final dos anos 80 e começo dos anos 90 por Solomon e Rizzardo para uma variedade de monômeros vinílicos, mas foi limitado aos polímeros e aos oligômeros de baixa massa molar. Posteriormente, Georges e co-autores adaptaram esta abordagem para polimerização de estireno iniciada por peróxido de benzoíla (BPO) em presença de TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil), produzindo polímeros com microestruturas bem definidas, com baixas polidispersidades e aumento linear da massa molar com a conversão. (Greszta e Matayaszewski, 1997)

O princípio desta técnica consiste na combinação reversível (ativação-desativação) de um radical de polímero $R\bullet$ com um radical de nitróxido estável (no caso o TEMPO) $T\bullet$, para formar uma espécie dormente (R-T), como mostra a equação (2-1). Na desativação a espécie dormente (R-T) é dissociada termicamente ou fotoquimicamente em $T\bullet$ e $R\bullet$, onde o radical estável $T\bullet$ é bastante estável para não se submeter à outra reação a não ser a reação de combinação com o radical $R\bullet$. A reação de captura das cadeias em crescimento pelo radical nitróxido TEMPO produz um equilíbrio deslocado para a direita (k_{da} maior do que k_a) entre os radicais em crescimento e as cadeias dormentes.



Onde:

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

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

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

Com o equilíbrio químico da reação de ativação-desativação (eq. 2-1) é deslocado para o sentido das cadeias dormentes (R-T), a cadeia polimérica crescente se encontra por um longo período de tempo como cadeia dormente, o que resulta em baixas taxas de reações desses sistemas de polimerização. Portanto, o processo de polimerização controlada tem como desvantagem a lenta velocidade de reação. (Gonçalves, 2006)

Para que a reação possa ser conduzida de forma eficiente, algumas condições básicas devem ser satisfeitas durante a polimerização mediada por nitróxido. Por exemplo, a iniciação das cadeias deve ser feita em um curto intervalo de tempo para maximizar a conversão. O aprisionamento das cadeias vivas deve ser reversível, para que este mecanismo não seja equivalente a uma inibição. Além disso, novas cadeias não devem ser geradas pelo nitróxido. Finalmente, reações paralelas que envolvam o desproporcionamento do nitróxido devem ser reduzidas ao máximo (Greszta e Matayaszewski, 1996).

O radical nitróxido pode ser adicionado à polimerização via radical livre controlada através de dois processos: processo bimolecular e processo monomolecular. No processo monomolecular, a iniciação é obtida pela ruptura homolítica do iniciador, que se decompõe em radicais nitróxidos e em centros radicais iniciais. O iniciador ou agente iniciador-controlador, chamado por alguns autores como alquociamina (PS-TEMPO, S-TEMPO e BS-TEMPO), funcionam como espécies dormentes iniciantes no processo NMRP. No processo bimolecular, que será utilizado neste trabalho, a iniciação é obtida a partir de iniciadores químicos convencionais (BPO, TBEC, etc.), o qual é adicionado ao monômero junto com um radical nitróxido estável no processo, para formar espécies dormentes.

Na próxima seção será apresentado, brevemente, o desenvolvimento industrial da técnica LFRP e algumas de suas aplicações.

2.3. LFRP na Indústria

O amplo desenvolvimento científico da polimerização radicalar controlada (LFRP) contrasta com o número muito limitado de produtos comercialmente disponíveis derivados desta tecnologia. Apesar de seu lento desenvolvimento, a LFRP é vista como um método revolucionário para produções de polímeros com estruturas controladas, a próxima geração de especialidade de aditivos para polímeros e materiais.

As aplicações de (co) polímeros obtidos pela LFRP podem ser encontradas em patentes desenvolvidas em diversos campos como emulsificantes, dispersantes, elastômeros termoplásticos, modificadores de superfície, modificadores de reologia, biomateriais, encapsulante de ingredientes ativos, aglutinantes e reticuladores, etc. Os principais mercados para esses produtos são os de detergentes, cosméticos, saúde, tintas arquitetônicas e automotivas, revestimentos, adesivos, selantes, membranas industriais (tratamento de água, tratamento de metais, agricultura, recuperação de petróleo), eletrônica, aeroespacial e de aeronaves. (Destarac, 2010)

A primeira indústria a utilizar a LFRP foi provavelmente as *Indústrias Daikin*. Desde o início dos anos 80, Tatemoto et al. utilizavam a técnica de polimerização por transferência de iodo (ITP – Iodine Transfer Polymerization), em particular, para produzir fluoroelastômeros termoplástico (sob a marca registrada Dai-EI). A Dupont também produz vários componentes comerciais de tintas, revestimentos e tintas que utilizam LFRP. Em 2007, a *BYK* anunciou a comercialização de dois aditivos de polímero para revestimentos produzidos por LFRP. (Destarac, 2010)

Como produto comercial podemos citar o *DISPERBYK-2010*, que é um aditivo de umectante e de dispersão para sistemas aquosos. É um copolímero acrílico funcional com afinidade em pigmentações fornecido como uma emulsão utilizada em indústrias automotivas, revestimentos industriais e madeira. O *Disperbyk-2020* é um copolímero acrílico de baixa PDI, o que permite preparar revestimentos industriais com alto teor de sólidos e pigmentos concentrados. Ambos os produtos foram obtidos pela técnica de polimerização de transferência de grupo (GTP). (Destarac, 2010)

Embora muitas indústrias estejam comercializando e desenvolvendo novas técnicas de LFRP, o número de produtos comerciais continua a ser limitado e seu

desenvolvimento é mais lento do que inicialmente foi previsto. Isto pode ser devido a vários fatores entre os quais o limitado (embora em ascensão) acesso aos agentes de LFRP em grandes quantidades a custos razoáveis, e aos custos adicionais associados com o passo de purificação do polímero que não podem ser ignorados em muitos casos, podem ser citados. Isto significa que há espaço para melhoria da relação custo-desempenho. A descoberta e acesso a agentes mais baratos e o desenvolvimento de métodos simples e de baixo custo para remover os resíduos e subprodutos dos agentes de controle é a chave para um desenvolvimento comercial mais amplo e mais rápido.

Além disso, os processos industriais citados no artigo de Destarac 2010, parecem não fazer uso da técnica NMRP.

2.3.1. Desenvolvimento industrial da NMRP

A técnica de NMRP tem sido muito utilizada desde que o controlador TEMPO foi originalmente utilizado pela *Dupont* e *Xerox*. O controlador TEMPO é facilmente comercializado e possui um baixo custo no mercado.

Um dos primeiros sucessos comercial da técnica NMRP foi obtido pela empresa *Ciba* (atualmente parceira da *Basf*) através de seus aditivos *EFKA*. A *Ciba* desenvolveu diferentes tipos de NORs (*nitroxide regulators* – controladores de nitróxido) na NMRP, provando ser especialmente adequados para revestimentos de novas matérias-primas na área de pigmento dispersantes. (Destarac, 2010)

A *Arkema* foi a primeira empresa química a investir em pesquisas e desenvolvimento na NMRP. No início do ano 2000, a companhia fez estudos sobre novos controladores como SG1 e a alquociamina *MONAMS* para síntese de resinas com alto teor sólido e revestimentos dispersantes de água. Relataram que algumas das propriedades físicas foram melhoradas comparando aos revestimentos acrílicos convencionais, tais como dureza e maior resistência. (Destarac, 2010)

Recentemente a *Arkema* lançou uma nova família de copolímeros de triblocos de acrílico (P(MMA)–P(BA)–P(MMA)), que compreendem de blocos metacrílicos miscíveis com muitos tipos de polímeros, incluindo a maioria das principais resinas termofixas. Estes copolímeros nanoestruturados obtidos através da técnica NMRP têm dado

propriedade de dureza significativa, sem perder as propriedades base do material. (Destarac, 2010)

2.4. NMRP em solução utilizando reatores

Nesta seção serão apresentados alguns dos poucos trabalhos encontrados em literatura sobre a polimerização controlada em solução.

Wang et al. (2005) estudaram um processo semi-batelada usando a polimerização radicalar mediante nitróxido para desenvolver revestimentos com baixa massa molar. As polimerizações foram conduzidas em reator automático de 1 litro (METTLER TOLEDO LabMax™) controlado pelo software CAMILE TG (Camille Products) em solução de estireno e xileno na proporção volumétrica de 70:30. Foi realizado um estudo para entender o efeito de diferentes iniciadores no curso da polimerização, usando vários sistemas de iniciação com dois componentes (iniciador convencional e o 4-hidroxi TEMPO/processo bimolecular). Um outro experimento foi realizado utilizando uma alquociamina que foi sintetizada e usada como fonte de radicais iniciais (processo monomolecular). Com os iniciadores Luperox 7M75 e Luperox 231 as taxas de polimerização foram mais altas e o controle da polimerização foi razoável. Para o iniciador Luperox 7M75 obtiveram uma conversão de 60% em 900 minutos de reação obtendo polímero com uma $M_n=6000\text{g/mol}$ e $PDI\sim 1,6$, já com o iniciador Luperox 231 para uma conversão de 60% (em 500 minutos) obtiveram uma massa molar mais baixa ($M_n\approx 5000\text{g/mol}$) com $PDI\sim 1,4$. Comparando os resultados obtidos através do Luperox 7M75 e 231 com os obtidos através do BPO, Vazo 67 e a alquociamina, observaram que foi possível obter uma conversão de até 20% maior utilizando os iniciadores Luperox. Concluíram também, que o número de cadeias poliméricas produzidas no final da reação foi sempre menor do que o valor teórico, refletindo numa eficiência pior da iniciação, provavelmente resultado de reações de terminação indesejáveis que vêm ser importantes devido à natureza dos processos semi-batelada. Para provocar um aumento na taxa de reação, usaram o ácido canforsulfônico (CSA) e o carregamento do reator com iniciador e monômero simultaneamente durante o estágio de alimentação semi-batelada.

Nos estudos de Wang et al. (2005) observa-se que os valores de PDI encontrados são maiores que 1,2, o que é considerado alto para um sistema controlado.

Wang et al. (2005) durante o estudo de polimerização via radical livre de estireno em reator do tipo semi-batelada em solução, realizaram uma corrida em reator do tipo batelada em solução de xileno (70% estireno e 30% xileno) variando as razões entre 4-hidroxi TEMPO e o iniciador Luperox 7M75 (t-butyl peroxyacetate) com a finalidade de melhorar o entendimento dos efeitos desta variável durante a polimerização. Foi escolhido o sistema batelada, pelas condições mais simplificadas de interpretação dos resultados. No reator utilizando razão de $[\text{TEMPO}]/[\text{Luperox 7M75}]$ de 1,39, a taxa de polimerização iniciou-se alta e diminuiu gradativamente. A massa molar média numérica (M_n) aumentou rapidamente ($M_n=3000\text{g/mol}$) com a conversão inicial (10%), e em seguida mostrou um crescimento linear. Este comportamento nos mostra um baixo controle no estágio inicial. A polidispersidade manteve-se constante em $\approx 1,4$ para esta razão e para uma conversão de 80% (em 350 minutos) obteve-se uma $M_n=5000\text{g/mol}$. Utilizando razão 1,59 obteve-se uma taxa de polimerização um pouco mais lenta com conversões inferiores comparadas as da razão de 1,39. Para uma conversão de 55% (em 250 minutos) obteve-se uma $M_n=4000\text{g/mol}$. Já a polidispersidade apresentou-se muito melhor com resultados de $\approx 1,2$. Já com a razão de 1,87 a taxa de conversão foi muito mais lenta, o perfil de M_n assemelhou-se ao de uma curva ideal e foi possível obter valores de polidispersidade de 1,1. Para uma conversão de 30% (em 450 minutos) obteve-se uma $M_n=2500\text{g/mol}$. Portanto, um melhor controle da polimerização foi conseguido com valor de razão $[\text{TEMPO}]/[\text{Luperox 7M75}]$ mais alto, como é refletido pelos baixos valores de polidispersidade.

Utilizando uma razão $[\text{TEMPO}]/[\text{Luperox 7M75}]$ de 1,87, Wang et al. (2005) obtiveram valores de $\text{PDI}=1,1$ (menor valor obtido em seu estudo), mas uma velocidade de reação muito baixa, 30% de conversão em 450 minutos, devido à alta razão entre controlador e iniciador adotada. Nesta presente pesquisa, conforme será mostrado na seção 4 de resultados, observam-se conversões maiores do que 30% em 450 minutos de reação.

Gonçalves et al.(2008) realizaram um estudo de copolimerização controlada mediada por nitróxidos de estireno com divinilbenzeno a uma temperatura fixa de 130°C utilizando como iniciador o AIBN e utilizando reator do tipo batelada em solução de xileno. A solução de estireno e xileno foi preparada na proporção volumétrica de 50:50. A razão molar [TEMPO]/[AIBN] variou de 0 a 2, e a concentração molar de AIBN foi de 0,086 mol/L e manteve-se fixa em todas as corridas. Durante o estudo foi realizada também uma corrida de homopolimerização de estireno, a fim de obter resultados para serem utilizados como parâmetros comparativos. Na homopolimerização, a razão molar [TEMPO]/[AIBN] foi de 1,1. Para estas condições os autores obtiveram valores de PDI <1,1 e uma conversão de 50,8% em 8 horas de reação. Ótimos resultados de PDI foram obtidos por Gonçalves et al.(2008) utilizando o iniciador AIBN, embora tenham obtido uma baixa velocidade de reação.

Zhan e Ray (2002) desenvolveram um modelo matemático abrangente para a polimerização radicalar viva conduzida em reatores batelada, semi-batelada e tanque contínuo em solução. O modelo pode ser utilizado tanto para o estudo cinético como para escolher um tipo de reator apropriado e suas melhores condições de operação na polimerização. Neste trabalho os autores apresentaram, pela primeira vez, uma validação do modelo para dados experimentais de reações empregando nitróxido em copolimerização de estireno e acrilato de n-butila. Mostrou-se que a presença do nitróxido influencia na etapa de iniciação térmica. Conseguiram um valor mínimo de PDI de 1,3 em 80% de conversão em 350 minutos. Em particular, foi estudado o efeito das condições de operação e da distribuição do tempo de residência nas propriedades finais do polímero. Neste estudo os autores obtiveram excelentes resultados através da técnica semi-batelada no que se refere à velocidade da reação, mas valores de PDI considerados alto para uma polimerização controlada.

Fu et al. (2007) desenvolveram um modelo de polimerização para alta-temperatura (138°C) de estireno em solução de xileno (70:30) em processo semi-batelada obtendo um material de baixa massa molar ($M_n < 10000$ Dalton). Neste estudo utilizaram a técnica de iniciação térmica na polimerização convencional (FRP) e a

iniciação química na polimerização controlada (NMRP), utilizando como iniciador o TBPA (Terc-butil peroxiacetato) e controlador TEMPO-OH (4-hidróxi-TEMPO), que são utilizados frequentemente para a produção de resinas acrílicas em alta temperatura e processo semi-batelada em solução. Na NMRP, utilizando o iniciador TBPA na razão de 1,4, obteve-se uma relação linear entre M_n e conversão e valores de polidispersidade menores que os da FRP (1,2 contra 1,6). A conversão em 360min na FRP foi mais de 90%, enquanto que a conversão na NMPR neste mesmo período de tempo foi de apenas 30%. A baixa eficiência do iniciador encontrada em NMPR é bem explicada por uma reação de combinação envolvendo nitróxido livres com radicais metil formados pela decomposição do iniciador. Neste estudo os autores conseguiram resultados baixos de conversão e altos PDI para a técnica NMRP.

Em todos os trabalhos vistos, o desafio está em obter um polímero com baixa polidispersidade a uma alta conversão. Verifica-se que ao aumentar a razão $[\text{TEMPO}]/[I]$ é possível encontrar uma PDI mais baixa, mas a taxa de conversão é inversamente proporcional para este caso. Portanto, ao trabalhar com a combinação de diferentes iniciadores, um com alta taxa de decomposição (BPO) e outro com baixa (TBEC), espera-se encontrar uma taxa de polimerização mais alta, pois serão gerados radicais durante toda a reação, e com isso, obter melhores resultados que os reportados até o momento em literatura em termos de redução de polidispersidade e aumento da taxa de reação simultaneamente.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Este capítulo descreve os materiais empregados e os procedimentos experimentais, como também os métodos analíticos utilizados para a caracterização do polímero obtido. Foram realizadas polimerizações via radical livre controlada e convencional em reator do tipo batelada. Para efeito de comparação de resultados a polimerização via radical livre controlada em ampolas também foi realizada.

3.1. Equipamentos

Polimerização em ampolas:

- Banho de óleo aquecido com agitação CINTEC CT-268H
- Bomba de vácuo EDWARDS RV3
- Painel suporte de ampolas com válvulas para vácuo

Polimerização em Reator do Tipo Batelada:

- Reator de 1L (Buchi Ag);
- Agitador mecânico Büchiglasuster Cyclone 300
- Banho termostático (Julabo) (Reator)(controle de temperatura através do software);
- Banho termostático (TECNAL) (Condensador)

Análise Gravimétrica:

- Balança analítica (TECNAL 210A);
- Estufa a vácuo (TECNAL TE-395);
- Bomba a vácuo (TECNAL);

Cromatografia de Permeação em Gel:

- Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC) (VISCOTEK VE 2001);
- Bomba de vácuo WATERS 510;
- Degaseificador VISCOTEK VE7510;
- Injetor RHEODYNE 7725i;

- Triplo detector VISCOTEK TDA 302, com refractômetro, viscosímetro e espalhamento de luz (light scattering);
- 3 colunas + 1 pré-coluna de 300x7,5 mm (comprimento x diâmetro interno), 10µm (tamanho da partícula) e tamanho de poros (10^6 , 10^4 e 10^3 Å)

3.2. Reagentes

Neste trabalho é utilizada a polimerização radicalar do estireno controlada por TEMPO. É usado como solvente o xileno e como iniciadores TBEC e o BPO. A tabela 3 mostra as propriedades químicas dos reagentes utilizados na polimerização e caracterização.

Tabela 3. Propriedades químicas dos reagentes utilizados na polimerização e caracterização.

Nome do Reagente	Fabricante	Pureza	Massa molar (g/mol)	Densidade Relativa	Ponto de Ebulição (°C)
Estireno (C ₆ H ₅ CHCH ₂)	ACROS ORGANICS	99%	104,149	0,906	145,00
Xileno (Xilol) (C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂)	Fmaia Ind e Com LTDA	P.A.	106,17	0,870	142,00
TEMPO (C ₉ H ₁₈ NO)	Aldrich - Chemistry	98%	156,25	-	-
THF (C ₄ H ₈ O)	Tedia	Estabilizado com BHT	72,11	0,886	66,00
BPO	AKZO NOBEL LTDA	75%	242,20	1,300	-
TBEC	ACROS ORGANICS	95%	246,35	0,930	-
Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)	ECIBRA	99,5%	46,07	0,7876	78,40
Cloreto de Cálcio (CaCl ₂)	ACROS ORGANICS	96% anidro.	110,99	-	-
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Fmaia	P.A.	40	-	-

Dos reagentes utilizados, apenas o monômero sofreu o processo de purificação para a retirada do inibidor presente, os demais puderam ser utilizados conforme adquiridos, como visto em alguns trabalhos da literatura.

3.3. Procedimento Experimental

3.3.1. Purificação do monômero

Para retirar possíveis inibidores presentes no monômero, geralmente adicionados com a finalidade de conservação, foi realizada a lavagem do monômero.

Primeiramente, preparou-se uma solução de NaOH com 10% em peso em água deionizada. Esta solução foi adicionada ao monômero na proporção 1:10 em um funil de separação. Agitou-se a solução por cerca de dois minutos, em seguida deixou-se o funil, contendo a solução, repousar, para que houvesse a separação das fases orgânica e aquosa. Foi retirada então a fase aquosa. Este processo foi repetido por três vezes. Logo após, foi feita a lavagem seguindo o mesmo procedimento, mas ao invés de se utilizar a solução de NaOH a 10%, utilizou-se água deionizada.

Depois da lavagem do monômero, este foi transferido para um frasco onde foi armazenado e adicionou-se a ele cloreto de cálcio peletizado, para a secagem. O CaCl_2 foi adicionado ao monômero até que visualmente aparecessem pellets livres flutuando.

3.3.2. Cálculo das massas de iniciador e controlador

Para o cálculo das massas de iniciador e controlador a serem utilizados tanto em ampolas como em reator, foi usada a seguinte fórmula:

$$[I] \text{ (g/L)} = [I] \text{ em mol/L} \times MW_{in} \quad (3-1)$$

Onde $[I]$ em mol/L é a concentração inicial estipulada para o experimento, e a partir dela é possível encontrar a concentração de iniciador em g/L sendo MW_{in} a massa molar do iniciador.

Após encontrar a concentração de iniciador em g/L calculou-se a massa de iniciador em gramas a partir do volume (V) de monômero utilizado, segundo a equação 3-2:

$$\text{Massa de iniciador} = [\text{I}] \text{ em g/L} \times V \text{ mL} \times 1\text{L/mL} \quad (3-2)$$

O cálculo para a massa de controlador a ser utilizada é feito da mesma forma que para o iniciador, utilizando MW_{con} como massa molar do controlador.

3.3.3. Polimerização em Ampolas

As etapas da polimerização em ampolas podem ser verificadas através do fluxograma a seguir (Fig.5).

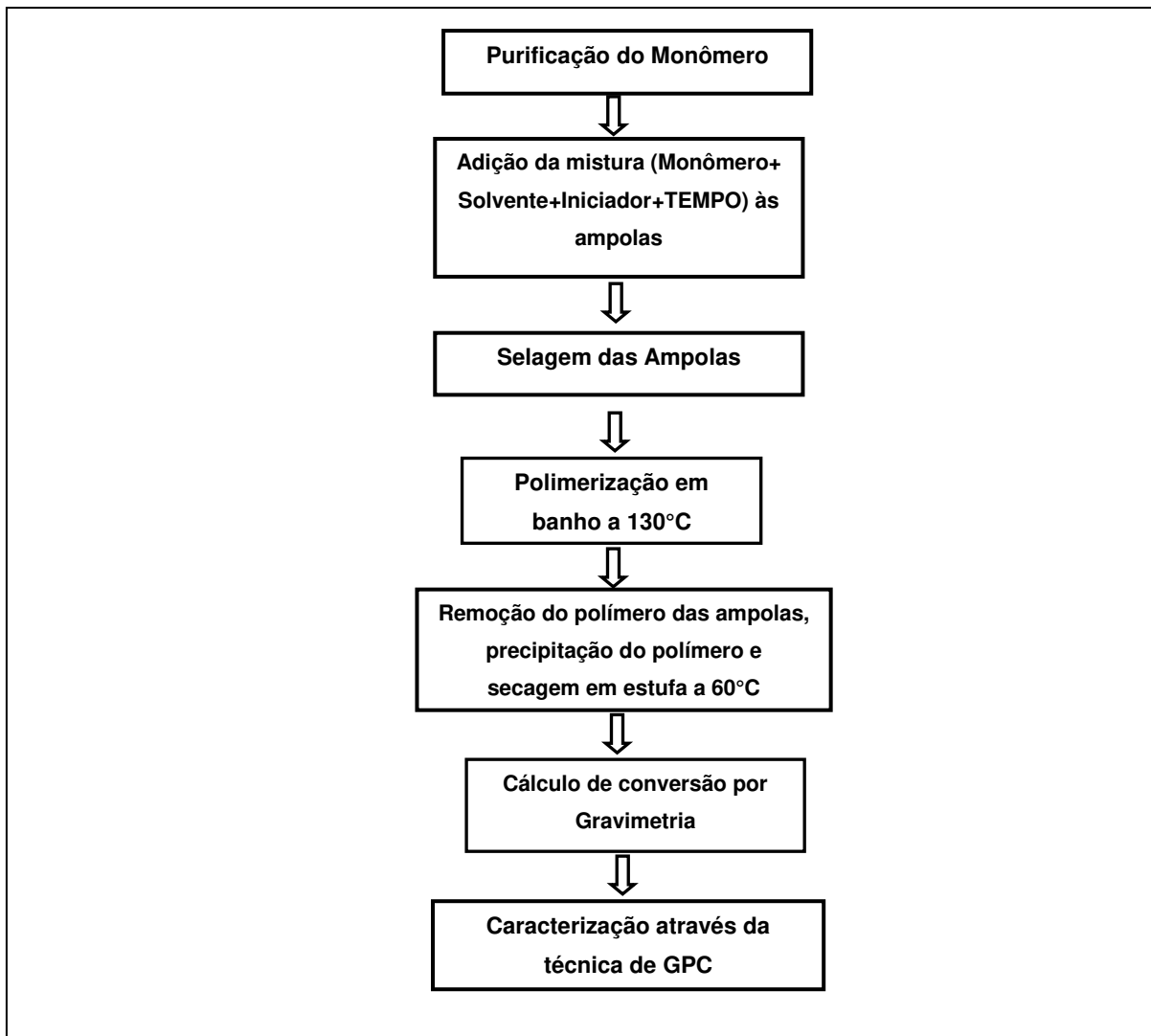


Figura 5. Fluxograma das etapas da polimerização em ampolas

As quantidades utilizadas de monômero, iniciadores, solvente e controlador foram pesadas em balança analítica e adicionadas em um béquer (preparou-se uma solução de 50ml). Para este experimento utilizou-se a concentração de 77% de estireno e 23% de xileno (solvente). Os cálculos para encontrar as massas de iniciadores e controlador foram feitos com base no volume de monômero, através das equações (3-1) e (3-2). 5 ml da solução preparada foi adicionada em cada ampola de vidro, que foram conectadas em um painel suporte, a fim de mantê-las dentro de um recipiente com nitrogênio líquido e permitir sistema de exaustão usando bomba de vácuo. Após o congelamento da solução, ligou-se o vácuo (0,5mmHg) para remoção do oxigênio (agente inibidor). As válvulas foram fechadas e descongelou-se a solução, com a retirada das ampolas do nitrogênio líquido, e lavagem externa das ampolas com solução (50v/v) de água e etanol. Este procedimento de retirada de oxigênio repetiu-se até que não houvesse mais presença evidente de gás nas ampolas.

As ampolas foram seladas usando-se massarico (GLP/O₂). As ampolas seladas foram então colocadas em banho de óleo aquecido a 130°C (temperatura pré-estabelecida) com circulação de fluido para que houvesse a polimerização. A amostragem ocorreu a cada 50min de reação durante 400min (8 amostras). Ao retirar as ampolas de tempos em tempos, estas foram mergulhadas em nitrogênio líquido com a finalidade de parar a reação. Após as ampolas atingirem temperatura ambiente e estarem secas, foram pesadas (ampola + mistura) para análise gravimétrica.

O conteúdo obtido em cada ampola foi retirado. Caso a solução estivesse muito viscosa dentro da ampola, era utilizado um solvente (xileno) para auxiliar na retirada desta amostra. A mistura foi transferida então para béqueres já pesados e identificados. Foi adicionado etanol na mistura (polímero/monômero) para precipitar o polímero. Os pedaços da ampola, que foi quebrada para a retirada da mistura, foram pesados para utilizar os valores no cálculo da conversão. Os béqueres foram deixados na capela para evaporação dos solventes, e depois passaram pela estufa a vácuo (40°C – 650mmHg) conectada a uma bomba de vácuo, para remoção de monômero e solvente residuais.

As amostras secas foram pesadas para o cálculo de análise gravimétrica e caracterizadas através da técnica de GPC.

3.3.4. Polimerização em Reator do tipo batelada

Instalação experimental

As figuras 6 e 7 representam a instalação experimental utilizada para realizar as polimerizações em reator do tipo batelada. O reator é constituído de aço inoxidável e possui capacidade máxima de 1 litro. Está equipado com uma camisa de aquecimento/refrigeração para manter a temperatura desejada. A temperatura é controlada pelo banho termostático Julabo, que possui um software por onde é possível controlar a temperatura da camisa.

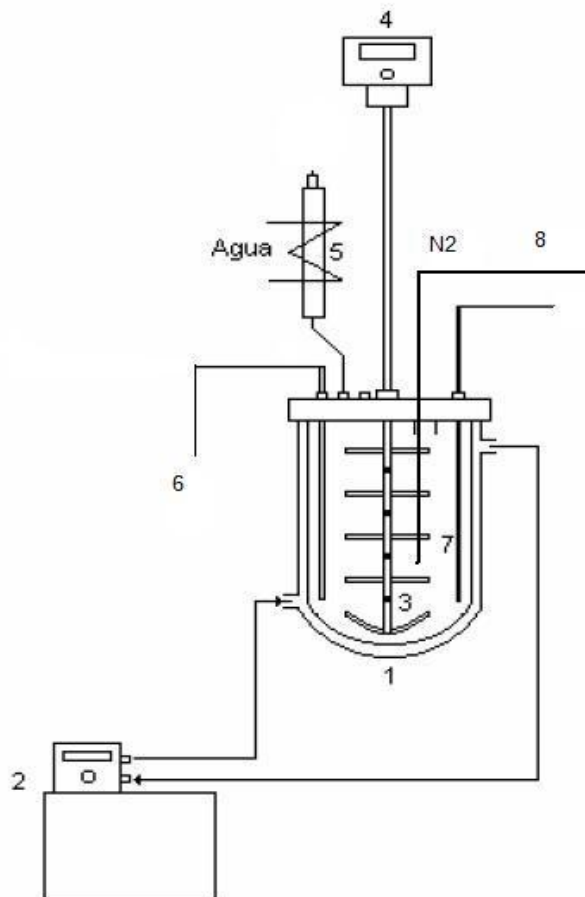


Figura 6. Unidade experimental composta por: 1 - reator de 1L com camisa, 2 - banho termostático, 3 e 4 - agitador, 5 - condensador, 6 - dispositivo para retirada de amostras, 7 - termopar, 8 - entrada de nitrogênio.



Figura 7. Reator batelada do LASSPQ.

O reator está equipado com um condensador para evitar perdas de monômero ou solvente devido ao processo de borbulhamento. O reator possui uma entrada de N_2 para borbulhar a solução. A velocidade do agitador mecânico, Büchiglasuster Cyclone 300, é controlada manualmente.

Procedimento experimental em reator

O fluxograma das etapas do processo de polimerização em ampolas é mostrado através da figura 8.

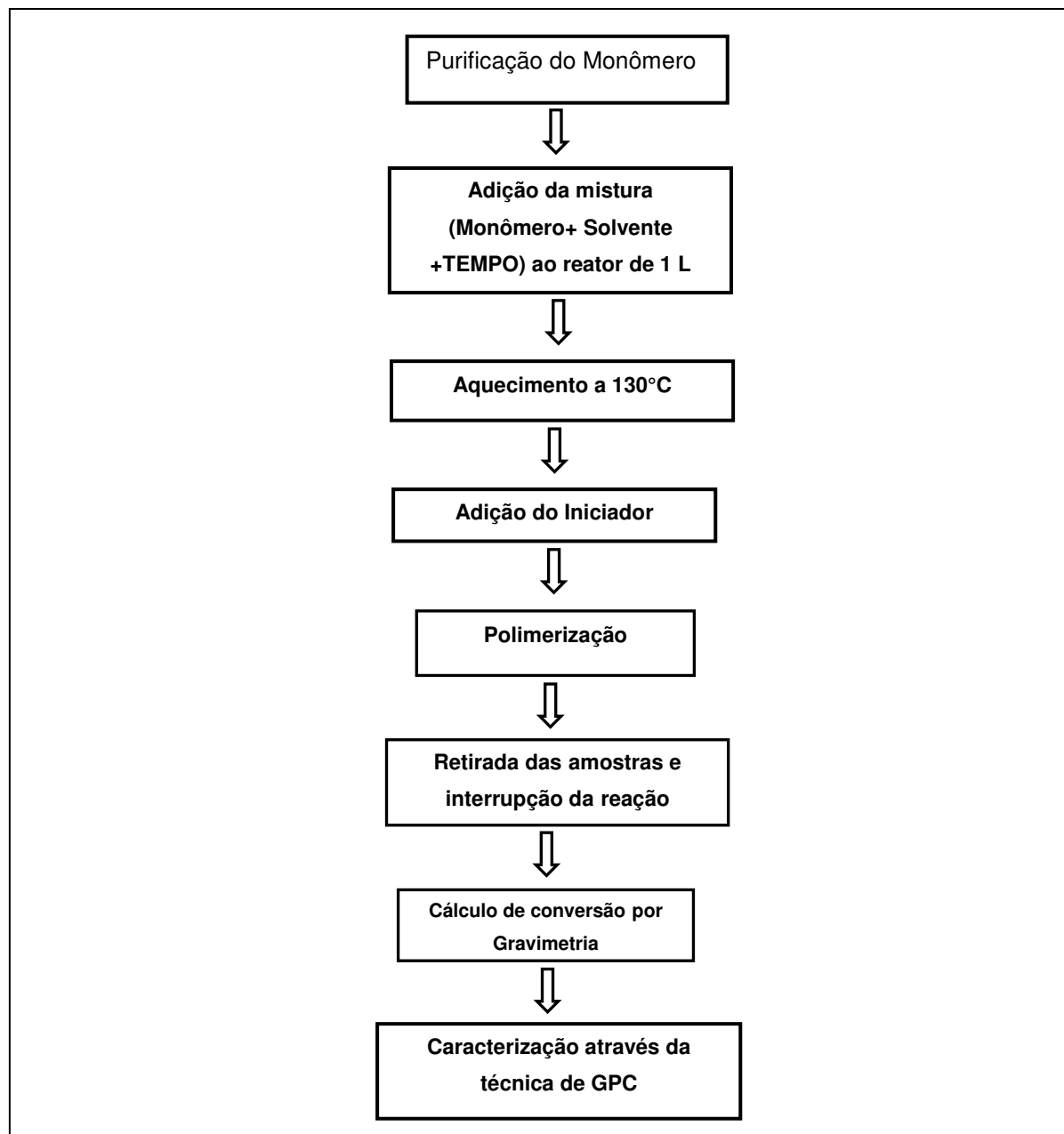


Figura 8. Fluxograma das etapas da polimerização em reator

O procedimento experimental para este trabalho consiste na síntese do poliestireno utilizando iniciação através de dois diferentes tipos de iniciadores (TBEC e BPO) em reator do tipo *BSTR* (reator em batelada perfeitamente agitado) isotérmico de capacidade de um litro como mostra a Figura 6. A polimerização de estireno em solução de xileno mediada por nitróxido (TEMPO) foi conduzidas a 130°C.

Em um béquer de capacidade de 1 litro, é prepara a solução com as quantidades de monômero, solvente e TEMPO com suas respectivas concentrações para um volume de 700 ml de solução. A massa de TEMPO, anteriormente calculada pela equações (3-1) e (3-2), é adicionada no reator juntamente com o monômero e o solvente, para não haver influência da iniciação térmica do estireno que ocorre durante a elevação da temperatura. Após alimentar manualmente o reator com a solução preparada, uma corrente de nitrogênio de aproximadamente 40ml/min borbulha a solução para desoxigenar o meio reacional durante o aquecimento e assim evitar sua inibição.

Ao atingir a temperatura no valor pretendido, que é de 130°C, dá-se início à polimerização com a introdução dos iniciadores.

Amostras de solução de polímero são retiradas em períodos de tempo constantes (50min), colocadas em banho de gelo para que a reação pare, e pesadas em seguida em balança analítica para análise gravimétrica. São diluídas em etanol para que o polímero seja precipitado. Após a secagem do material feita em estufa á vácuo a uma temperatura de 60°C, a amostra é novamente pesada e assim é possível obter a conversão do monômero em polímero.

O polímero obtido foi caracterizado através da análise de suas massas molares médias e de suas distribuições em GPC (Cromatografia de Permeação em Gel), e a conversão foi avaliada através de análise gravimétrica.

3.4. Condições de Processo

As condições de processo foram escolhidas conforme detalhado a seguir.

3.4.1. Seleção da Temperatura

A temperatura de 130°C foi fixada em todas as corridas, pois dados da literatura mostram que o controlador TEMPO tem condições ótimas de aproveitamento acima de 100°C. Nos estudos de Nogueira et. al. (2010) foi analisado o efeito da temperatura na polimerização NMRP de estireno utilizando como iniciador o TBEC. Realizaram experimentos com temperaturas entre 125 e 135°C e verificaram que um aumento na temperatura gera uma taxa de polimerização mais alta sem interferir no perfil de \overline{Mn} . A fim de obter uma alta taxa de polimerização sem que houvesse uma interferência no processo pelo ponto de ebulição dos reagentes, e também buscando uma melhor condição operacional de controle do banho termostático, para que não houvesse grandes variações na temperatura da jaqueta do reator, a temperatura de 130°C foi fixada.

3.4.2. Seleção dos Iniciadores

Nos ensaios serão utilizadas as misturas dos iniciadores TBEC e BPO (1:1), reproduzindo o que foi realizado no trabalho de Malere (2011).

Segundo a pesquisa de Malere (2011), a utilização de misturas de iniciadores com constantes de decomposição (k_d) diferentes no processo NMRP, apresentaram um resultado bastante eficaz no controle da polimerização, proporcionando polímeros com polidispersidades bastante baixas ao longo da reação.

O iniciador TBEC apresenta k_d da ordem $0,02 \text{ s}^{-1}$ na temperatura de 125°C, que é cerca de 10 vezes menor do que o k_d do BPO nesta mesma temperatura, sendo este $0,23 \text{ s}^{-1}$. O BPO, devido ao seu alto valor de k_d , 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. (Malere, 2011)

3.4.3. Seleção da razão molar [TEMPO]/[Iniciador] = R

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 (Malere, 2011).

Em todos os experimentos foram fixadas a concentração de iniciador em 0,036 mol/L e razão molar de controlador/iniciador em 1,6, que foram as condições adotadas por Malere (2011) nos ensaios onde se obteve valores de PDI mais baixos (1,0 a 1,10). Foi realizada também uma corrida com R=1,3, a fim de verificar a possibilidade de aumento na taxa de polimerização sem muito prejuízo no valor de PDI.

O aumento da concentração de radicais TEMPO na reação resulta na diminuição da taxa de reação, o que pode ser verificado pela eq. 3.3 (Veregin et al., 1996b).

$$\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p [R - T][M]}{k_t [T \bullet]} \quad (3-3)$$

3.5. Caracterização

3.5.1. Cálculo para análise gravimétrica da polimerização em solução em ampolas

Primeiramente, para o cálculo é necessário obter a fração mássica do monômero (w_m) na solução (Eq. 3-4). Considera-se apenas o solvente e o monômero, pois as quantidades de iniciador e controlador utilizadas são muito pequenas:

$$w_m = \frac{m_m}{m_m + m_s} \quad (3-4)$$

Onde:

w_m = fração mássica do monômero

m_m = massa do monômero na solução

m_s = massa do solvente na solução

No final da reação, as ampolas são retiradas do banho e são colocadas no nitrogênio líquido, para parar a reação. Em seguida, as ampolas são quebradas e seu conteúdo é retirado e colocado em um béquer pré-pesado.

Desta forma, para o cálculo da conversão através da análise gravimétrica, foram utilizadas as seguintes massas:

M_1 = massa da ampola selada contendo a mistura (polímero mais monômero não reagido mais solvente)

M_2 = massa do béquer vazio

M_3 = massa dos pedaços de ampola após ser quebrada para retirada da mistura

M_4 = massa do béquer mais polímero seco

A massa de polímero formado $[M]_{pol}$ é obtida através da seguinte fórmula (eq. 3-5):

$$[M]_{pol} = M_4 - M_2 \quad (3-5)$$

A massa do monômero inicial $[M]_0$ antes de iniciar a polimerização, pode ser obtida através da eq. 3-6, que representa a diferença entre M_1 e M_3 multiplicada pela fração mássica de monômero na solução (lembrando que a massa se conserva):

$$[M]_0 = w_m (M_1 - M_3) \quad (3-6)$$

O cálculo da conversão (x), por gravimetria, é feito utilizando a eq. 3-7:

$$x = \frac{[M]_{pol}}{[M]_0} \quad (3-7)$$

3.5.2. Cálculo para análise gravimétrica da polimerização em solução em reator

No caso da polimerização no reator, amostras são retiradas e colocadas em um béquer pré-pesado que é levado a um banho de gelo para parar a reação. Então, para o cálculo da conversão por gravimetria, são utilizadas as seguintes massas:

M_1 = massa do béquer vazio

M_2 = massa do béquer com a mistura (polímero mais monômero não reagido mais solvente)

M_3 = massa do béquer mais polímero seco

A massa de polímero formado $[M]_{pol}$ é obtida através da seguinte fórmula (eq. 3-8):

$$[M]_{pol} = M_3 - M_1 \quad (3-8)$$

A massa do monômero inicial $[M]_0$ antes de iniciar a polimerização, pode ser obtida através da eq. 3-9, que representa a diferença entre M_2 e M_1 multiplicada pela fração mássica de monômero na solução (lembrando que a massa se conserva):

$$[M]_0 = w_m (M_2 - M_1) \quad (3-9)$$

O cálculo da conversão (x) por gravimetria é feito utilizando a eq. 3-10:

$$x = \frac{[M]_{pol}}{[M]_0} \quad (3-10)$$

3.5.3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A técnica empregada nesse trabalho, para a determinação da distribuição de massa molar do polímero, é a cromatografia de permeação em gel utilizando-se os detectores de índice de refração, viscosímetro e *light scattering*. A análise de distribuição de massa molar foi realizada em equipamento da marca Viscotek modelo VE 2001 como mostra a figura 9. Nessa técnica, a separação ocorre exclusivamente por tamanho molecular.



Figura 9. Cromatografia de Permeação em Gel (LASSP).

Para a análise em GPC a amostra foi diluída em THF (tetrahidrofurano) em uma concentração de 3ppm (0,0090g de polímero para 3ml de THF). As amostras diluídas foram filtradas em filtros 0,45 μ m e colocadas em vials para serem usados no amostrador. Os dados foram avaliados através do software OmniSEC versão 4.1.0.224 VISCOTEK. A taxa de bombeamento foi de 1ml/min de amostra à temperatura de 40°C e o volume de injeção de 200 μ L.

No capítulo a seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos desta pesquisa.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos da polimerização via radical livre controlada através do processo NMRP, visando um aumento de escala na produção de poliestireno monodisperso. Os resultados obtidos poderão ser utilizados em estudos que viabilizariam a produção em escala industrial deste tipo de polímero controlado.

As condições operacionais utilizadas para as corridas são apresentadas na tabela 4.

Tabela 4. Condições operacionais utilizadas nas corridas.

Corrida	[I] (mol/L)	[BPO] (mol/L)	[TBEC] (mol/L)	Razão= [TEMPO]/[I]	Razão [Monômero] : [Solvente]	Método
1	0,036	0,018	0,018	0	77:23	Ampolas
2	0,036	0,018	0,018	1,6	77:23	Ampolas
(Malere, 2011)	0,036	0,018	0,018	1,6	100:0	Ampolas
4	0,036	0,018	0,018	1,6	77:23	Reator
5	0,036	0,018	0,018	1,6	70:30	Reator
6	0,036	0,018	0,018	1,6	82:18	Reator
7	0,036	0,018	0,018	1,3	77:23	Reator

Para validação do método de polimerização controlada em solução, foi realizada uma corrida com o intuito de comparar os resultados da técnica de polimerização controlada em solução (corrida 2) com os resultados obtidos por Malere (2011) através da técnica de polimerização controlada em massa, ambas pelo método de ampolas.

Antes de realizar o aumento da escala em reator, foi realizada uma comparação entre as técnicas de polimerização convencional (corrida 1) e polimerização controlada (corrida 2) ambas em ampolas e em solução (xileno).

Após realizar as corridas em ampolas, passou-se então para o aumento de escala, realizando uma corrida experimental (corrida 4) com as mesmas condições utilizadas na corrida 2 (ampolas). Esta comparação foi realizada com o objetivo de avaliar a viabilidade da produção de polímeros controlados utilizando reator do tipo batelada de 1 litro.

Validado o método experimental em reator, realizou-se um estudo variando a concentração de monômero, realizando a corrida 5 com uma concentração mais baixa de monômero (70%) e a corrida 6 com uma concentração mais alta (82%). Foi possível realizar uma comparação entre as diferentes concentrações, a fim de avaliar a relação entre a concentração de monômero presente no meio reacional com a quantidade de radicais de monômero presentes que reagem com os radicais iniciais na polimerização, avaliando o comportamento da velocidade de reação, massas molares e PDI's.

Para finalizar o estudo, realizou-se uma comparação entre diferentes razões molares ($[TEMPO]/[iniciador]$), mantendo a concentração de iniciador e variando a do TEMPO, a fim de analisar a velocidade da reação e controle o sistema (PDI). Para isso comparou-se os dados obtidos utilizando a razão de 1,6 (Corrida 4) com os dados da corrida 7 com a razão de 1,3.

Abaixo encontram-se a foto de amostras de poliestireno obtidos pela técnica NMRP em solução, utilizando ampolas e reator (Fig. 10).

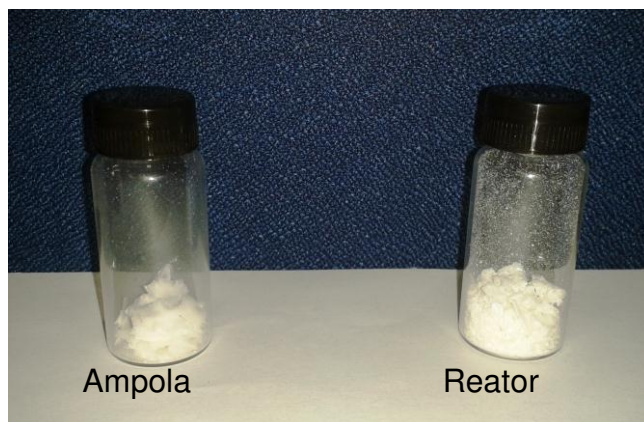


Figura 10. Amostras de poliestireno produzido em ampola e reator

4.1. Estudo do efeito do solvente na polimerização NMRP

Neste trabalho, usou-se como referência a pesquisa de Malare (2011), que obteve polímeros altamente controlados através da polimerização controlada em massa e em ampolas usando 2 iniciadores com constantes de decomposição diferentes.

A fim de se conseguir o aumento da escala, neste trabalho está sendo proposta a polimerização controlada em solução, usando os mesmos iniciadores, porém em reator tanque agitado de 1 litro.

Para não passar diretamente do sistema em massa e em ampolas para o sistema em solução em tanque agitado, o que seria uma alteração muito grande, realizou-se esta passagem em etapas, com o objetivo de se identificar eventuais erros que pudessem ocorrer quando da mudança de um sistema para o outro.

Desta forma, inicialmente foi realizado um experimento também em ampolas, como feito por Malere (2011), mas utilizando o solvente xileno, diferentemente de Malere (2011), que realizou a polimerização em massa. O objetivo desta comparação foi garantir que não houvesse diferenças nos resultados além das esperadas em função da mudança de concentração do reagente (monômero). Assim, se houvesse algum inibidor no solvente ou algo do gênero que inibisse a reação, este efeito seria facilmente verificado.

A Figura 11 mostra perfis de conversão versus tempo (a), massa molar numérica (b) e mássica (c) versus conversão e polidispersidade (d) versus conversão, para a corrida em ampola e em solução (corrida 2) e para a corrida em ampola e em massa (corrida de Malare, 2011). Em ambos os casos se utilizou a mesma temperatura de reação (130°C) e a mesma concentração de iniciador ($[BPO]=0,018 \text{ mol/L}$ e $[TBEC]=0,018\text{mol/L}$).

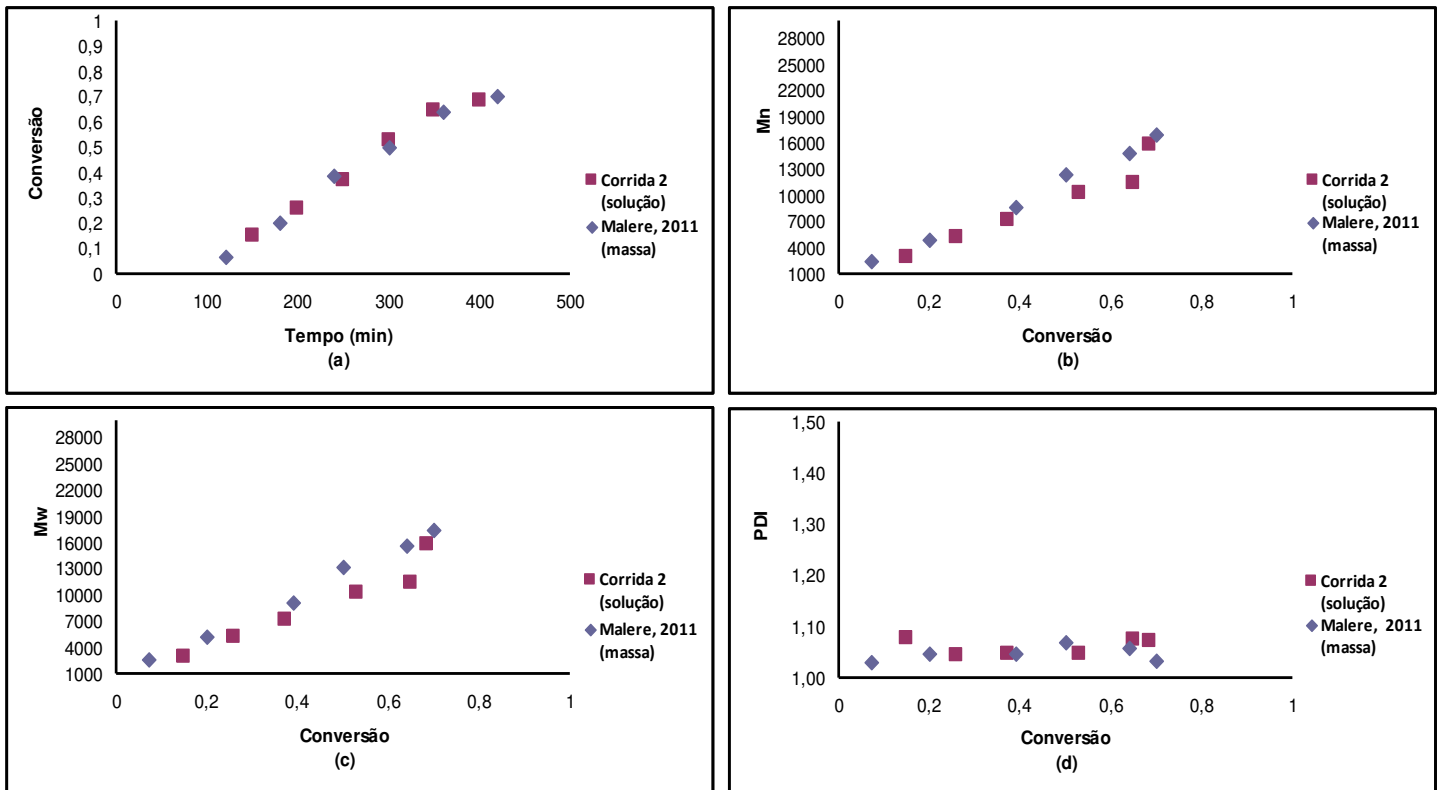


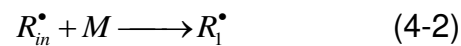
Figura 11. Comparação entre a polimerização de estireno via radical livre em solução e em massa, ambas em ampolas. Perfis de (a) conversão vs. tempo (b) Mn(g/mol) vs. conversão (c) Mw(g/mol) vs. conversão e (d) PDI vs. conversão.

É bem sabido que a adição de solvente diminui a velocidade de reação. Por exemplo, imagine um reator com volume reacional de 1 litro. Se este reator contém apenas monômero, a concentração de monômero neste reator será a número de moles do monômero dividido pelo volume total de reação (1 litro). Imagine agora que este mesmo reator de 1 litro seja alimentado com 50% de monômero e 50% de solvente. Neste caso, o volume reacional irá ser o mesmo (1 litro), porém, o número de moles de monômero alimentado será a metade, pois apenas a metade do reator foi alimentada com monômero. Desta forma, a concentração de monômero no reator no sistema em massa será o dobro da concentração de monômero do sistema em solução, e conseqüentemente, a velocidade de reação será menor no caso da reação em solução.

A fim de facilitar a comparação entre os sistemas em massa e em solução, neste trabalho utilizou-se a mesma massa de monômero tanto para o sistema em massa

como para o sistema em solução, só que no sistema em solução adicionou-se uma quantidade a mais de solvente. Para exemplificar, imagine que no sistema em solução a quantidade de solvente utilizada seja a mesma que a de monômero. Desta forma, a concentração de monômero no sistema em massa $[M]_m$ é o dobro da concentração de monômero no sistema em solução $[M]_s$, ou seja $[M]_m = 2[M]_s$. Além disso, a concentração de iniciador usada nos 2 sistemas (0,036mol/L) leva em conta o volume reacional total. Desta forma, como se supôs que existe o mesmo volume de monômero nos sistemas em massa e em solução e que no sistema em solução existe um volume de solvente igual ao volume do monômero, a quantidade de iniciador no caso do sistema em solução é o dobro do caso do sistema em massa ($[I]_s=2[I]_m$).

A quantidade de radicais livres no sistema pode ser correlacionada com a quantidade de iniciador tendo em vista a expressão de decomposição do iniciador apresentada a seguir (Eq. 4-1 e 4-2):



Sendo que a taxa de iniciação (taxa de formação de radicais iniciais) é dada por (eq. 4-3):

$$R_i = 2fk_d[I] \quad (4-3)$$

Sendo f = fator de eficiência do iniciador ($0 < f < 1$)

Desta forma, um mol de iniciador vai gerar 2 moles de radicais, mas caso f assumira um valor em torno de 0,5 (que é um valor aceitável para a maioria dos iniciadores), 1 mol de iniciador vai gerar cerca de 1 mol de radical. Lembrando que na polimerização controlada a taxa de terminação praticamente inexistente e que não há efeito difusional (efeito gel) que altere a concentração de radicais livres no sistema, a expressão para a taxa de polimerização $R_p = k_p [M] [R^*]$ pode ser aproximada por $R_p = k_p [M] [I]$.

Desta forma, a taxa de polimerização para o sistema em massa é aproximadamente igual à taxa de polimerização para o sistema em solução ($R_{p_m} \sim R_{p_s}$), uma vez que, como explicado anteriormente, $[M]_m = 2*[M]_s$ e $[I]_s=2*[I]_m$.

Com isso em mente, pode-se analisar a Figura 11(a), que mostra os perfis de conversão versus tempo para as polimerizações em massa e em solução, ambas em ampolas. Como esperado, os perfis estão muito próximos, comprovando que o procedimento experimental é confiável e que a adição do solvente não traz nenhum efeito diferente do esperado para processos em solução. Os perfis de massa molecular e polidispersidade também estão muito próximos. As massas molares crescem de forma linear a partir da origem, e os valores de polidispersidade são, na maioria dos casos, menores que 1,10, o que mostra um controle bastante grande do processo.

É importante salientar que 70% de conversão foi obtida em apenas 400 minutos de reação, o que representa uma velocidade de reação elevada, tendo em conta se tratar de um processo controlado, com geração de polímeros com polidispersidades em torno de 1,10. Importante salientar também que os polímeros obtidos apresentam valores de massas molares em torno de 2×10^4 g/mol, que não é considerado um valor baixo para processos controlados.

Como conclusão desta seção, pode-se dizer que foi possível obter polímeros controlados com polidispersidade bastante baixa e com valores razoáveis de massas moleculares a uma velocidade de reação rápida, mesmo sendo este processo em solução e controlado, o que representa um resultado bastante promissor quando se pretende o aumento de escala do processo NMRP.

A fim de se comparar o quão promissor são estes resultados em termos de velocidade de reação, massas molares e polidispersidade, foi feito um estudo comparativo entre a polimerização controlada em solução e a polimerização convencional (sem controlador) em solução.

4.2. Estudo do efeito da polimerização em solução convencional versus NMRP pela técnica de ampolas

Nesta seção, tanto a corrida 1 (polimerização convencional) como a corrida 2 (polimerização controlada) foram realizadas nas mesmas condições operacionais de temperatura, concentração de iniciador, solvente e monômero. Ambas foram realizadas em ampolas.

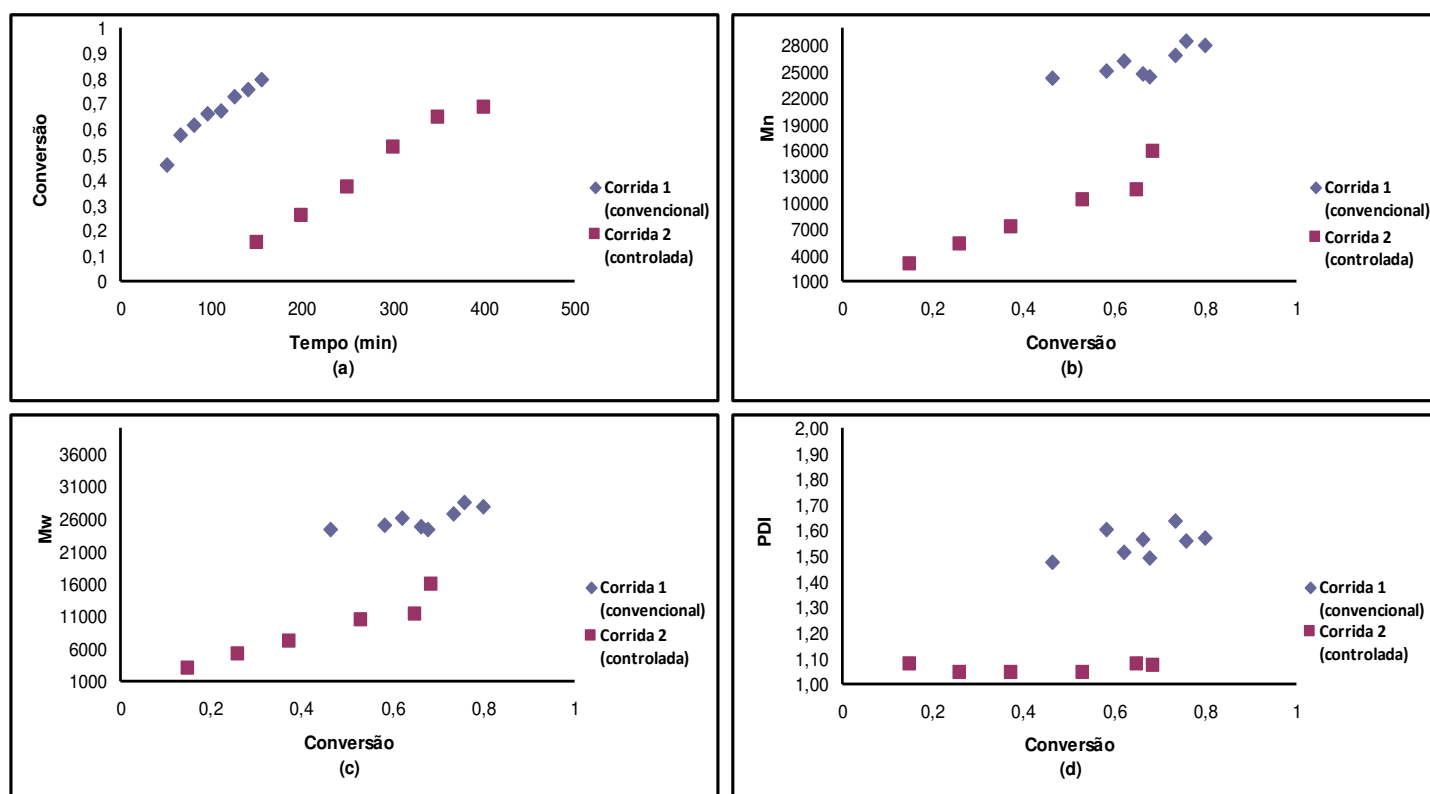


Figura 12. Comparação entre a polimerização em solução convencional e a controlada, ambas utilizando ampolas. Perfis de (a) conversão vs. tempo (b) Mn(g/mol) vs. conversão (c) Mw(g/mol) vs. conversão e (d) PDI vs. conversão.

A Figura 12(a) mostra perfis de conversão versus tempo para as corridas convencional e controlada. Observa-se que, conforme esperado, a velocidade de reação do processo convencional é mais rápida que do processo controlado, entretanto, as velocidades de reação têm a mesma ordem de grandeza. Pode-se observar que para se atingir conversão de 70%, são necessários 100 minutos no processo convencional, contra 400 minutos no processo controlado. Isso pode ser algo aceitável

em termos industriais, se o produto obtido do processo mais lento tiver um maior valor de mercado.

A Figura 12(d) mostra os perfis de polidispersidade versus conversão para os 2 processos. Observa-se uma redução bastante expressiva na polidispersidade para o processo controlado (em torno de 1,10), quando comparado com o processo convencional (em torno de 1,60).

Aqui vale um comentário a respeito do valor da polidispersidade do processo convencional. É sabido que o valor da polidispersidade obtido em polimerizações que apresentam apenas terminação por combinação (como é o caso da polimerização do estireno) é 1,5. Isso é facilmente obtido do método instantâneo, para o cálculo dos pesos moleculares. Quando se chega ao valor de polidispersidade de 1,50 no desenvolvimento do método instantâneo, se supõe que não existam efeitos difusionais, como o efeito gel, que faz com que a concentração de radicais livres no sistema aumente bastante, em função da dificuldade da terminação das cadeias. O valor de polidispersidade obtido na Figura 12(d) para o processo convencional (1,60) é muito próximo do valor ideal obtido do desenvolvimento do método dos momentos (1,50), de forma que a suposição feita na seção anterior, da inexistência de efeito gel, é uma suposição bastante real.

Voltando à comparação da polimerização controlada e convencional, observando as Figuras 12(b) e 12(c), nota-se que existe um crescimento linear das massas molares a partir da origem apenas para o caso do processo controlado. No caso da polimerização convencional, a massa molar já assume valores altos logo nos primeiros instantes da reação, característica de processos não controlados. Vale salientar aqui que as massas moleculares obtidas do processo convencional não são muito superiores das massas moleculares obtidas do processo controlado (M_w em torno de $1,6 \times 10^4$ para o processo controlado contra $2,6 \times 10^4$ g/mol para o processo convencional, ambos para uma conversão em torno de 65%). Isso representa uma vantagem quando comparado com vários resultados de literatura, que só conseguem atingir polidispersidades na ordem de 1,10 para polímeros com massas molares bem menores.

As figuras 13 e 14 apresentam perfis cromatográficos das amostras de poliestireno sintetizadas utilizando polimerização radicalar livre convencional (corrida 1) e NMRP (corrida 2), respectivamente. Nos gráficos verifica-se as curvas, na ordem de cima para baixo, de índice de refração, viscosidade e espalhamento de luz.

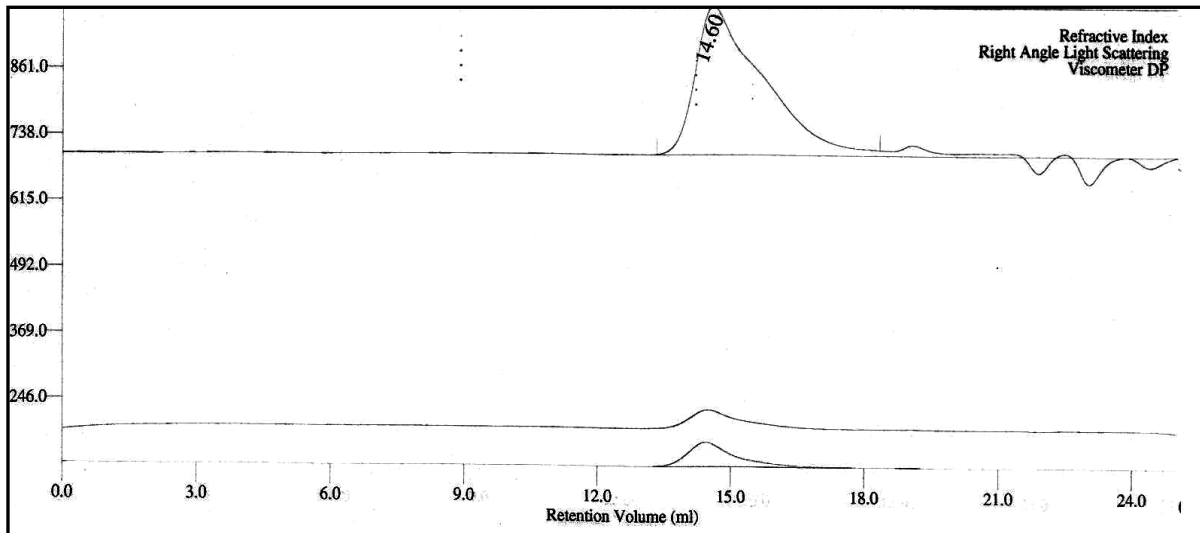


Figura 13. Perfil cromatográfico (detectores índice de refração (RI), viscosimétrico (IV), e detector de espalhamento de luz (LS)) e valor de volume de retenção de uma amostra do método convencional.

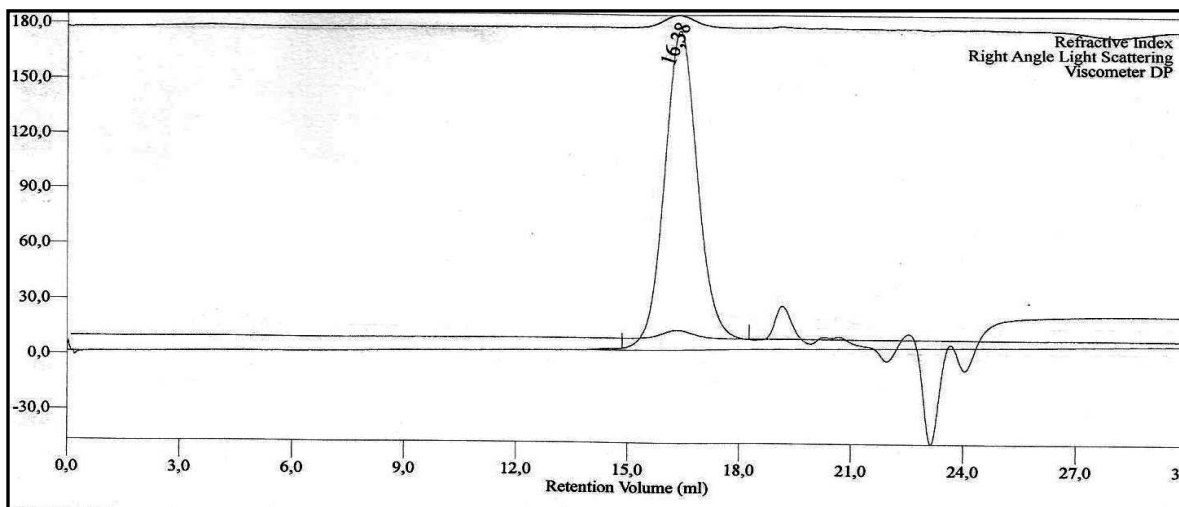


Figura 14. Perfil cromatográfico (detectores índice de refração (RI), viscosimétrico (IV), e detector de espalhamento de luz (LS)) e valor de volume de retenção de uma amostra do método NMRP.

Fazendo uma comparação entre os volumes de retenção encontrados (Fig. 13 e 14), observa-se um menor volume de retenção no perfil cromatográfico da

polimerização convencional (14,60 ml). Isto acontece, pois na polimerização convencional há um maior número de cadeias com massas molares maiores do que na polimerização controlada, e sabe-se que na técnica de GPC, cadeias de massa molar maior são eluídas primeiro, sendo seguidas pelas cadeias menores.

Comparando os dois perfis cromatográficos, verifica-se que em um sistema controlado a distribuição das diferentes massas molares é muito mais estreita do que no sistema convencional, sendo possível obter PDI's próximos da unidade, isto ocorre devido à capacidade do sistema controlado em manter a cadeia polimérica em crescimento dormente reversível.

Nas seções 4.1 e 4.2 todos os experimentos foram realizados em ampolas. Uma vez verificados os ganhos da polimerização controlada frente à convencional (seção 4.2) e o efeito do solvente no processo controlado (seção 4.1), parte-se agora para o estudo do aumento de escala propriamente dito. Na seção 4.3, o experimento apresentado nas seções anteriores como corrida 2 será refeito, considerando agora não mais sistema em ampolas, mas sim um sistema reacional tanque agitado de 1 litro em batelada. Este experimento será representado como corrida 4.

4.3. Estudo comparativo da NMRP em ampolas e reator do tipo batelada

Na tentativa de promover um aumento na escala para a produção de polímeros monodispersos, realizou-se a corrida 4, que baseou-se nas mesmas concentrações de reagentes da corrida 2 (ampolas) ($[I]=0,036\text{mol/L}$; $R=1,6$; razão monômero solvente de 77:23) mas em reator do tipo batelada.

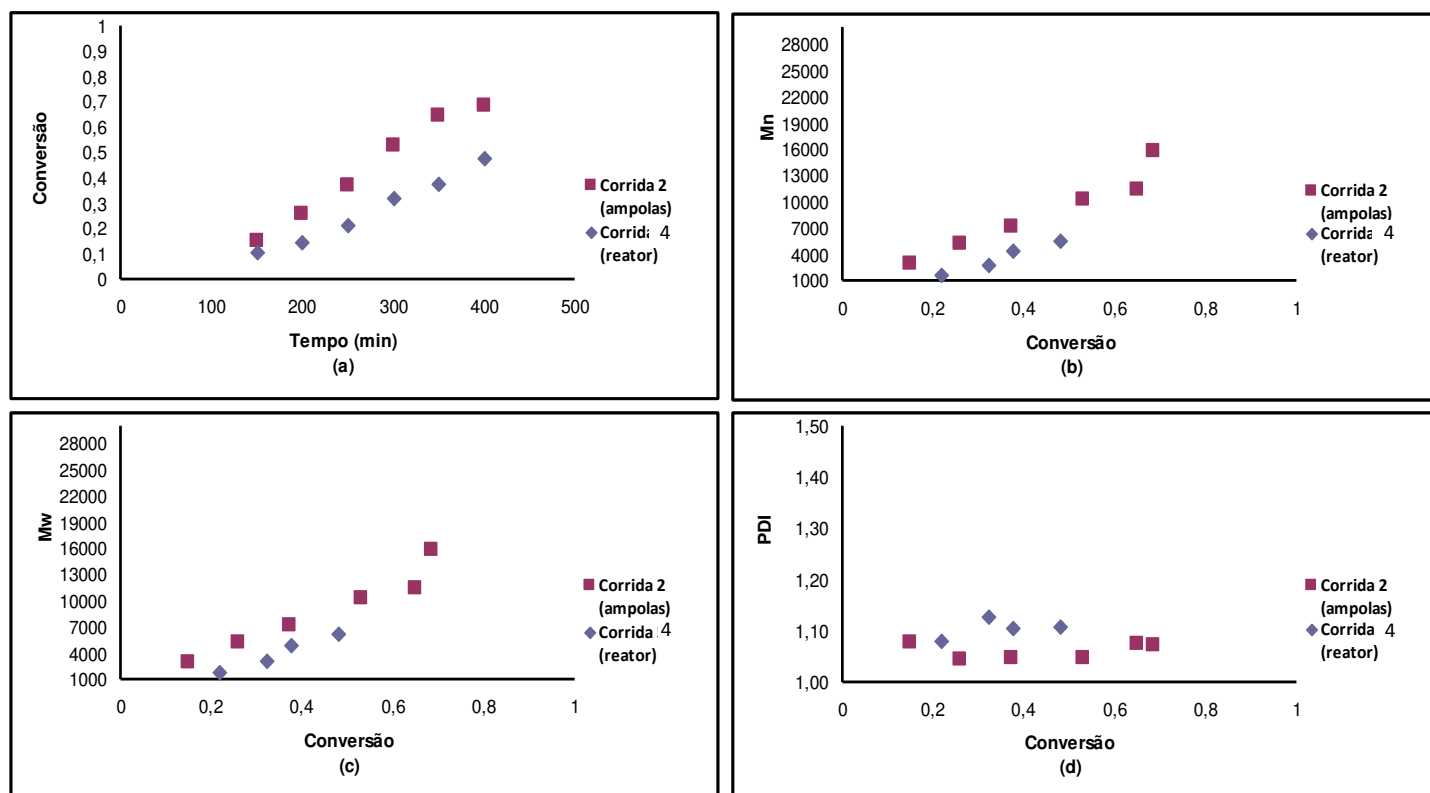


Figura 15. Comparação entre e a polimerização NMRP em solução em ampolas e em reator do tipo batelada. Perfis de (a) conversão vs. tempo (b) Mn(g/mol) vs. conversão (c) Mw(g/mol) vs. conversão e (d) PDI vs. conversão.

Através dos gráficos (Fig. 15 (a), (b), (c) e (d)), verifica-se que o aumento da escala não influenciou muito nos resultados, sendo que ambos os sistemas se comportam como processo controlado. No gráfico de conversão vs. tempo (fig. 15(a)) percebe-se que a conversão obtida no reator é um pouco menor, talvez pelo fato de o meio reacional não ser totalmente inerte. Sabe-se que o oxigênio inibe a reação de polimerização, uma vez que ele pode se ligar às duplas ligações do monômero vinílico.

Para eliminar o oxigênio do sistema, para o caso do reator tanque agitado, fez-se o borbulhamento de N_2 no volume reacional. Não se tem dados na literatura sobre tempo e vazão ideais para o sistema utilizado, com isso a inertização pode não ter sido adequada, inibindo a reação, ao contrário do que ocorre em ampolas que são totalmente seladas após a retirada de O_2 do sistema.

Sabe-se que a reação de polimerização é altamente exotérmica e perfis de temperatura no interior do sistema reacional são mais fáceis de acontecer no caso do reator agitado, não só pelo maior volume do sistema, mas também pelo fato de nenhuma agitação ser perfeita. No caso das reações em ampolas, o diâmetro das ampolas é muito pequeno e já projetado para que os perfis de temperatura radiais sejam imperceptíveis.

Sabe-se que temperaturas maiores fazem com que as velocidades de reação sejam maiores e que as massas moleculares sejam menores. A redução da massa molar com o aumento de temperatura acontece, pois, um aumento na temperatura faz com que a taxa de decomposição do iniciador aumente, aumentando, portanto, a quantidade de radicais no sistema. Desta forma, os monômeros se dividem em um número maior de cadeias iniciadas, fazendo com que o tamanho de cada cadeia seja menor, e conseqüentemente, reduzindo a massa molecular do polímero.

Quando ocorrem perfis de temperatura no interior do sistema, a parte da mistura reacional que estiver a uma temperatura maior vai apresentar cadeias com comprimentos menores, e a parte da mistura reacional com temperatura menor vai apresentar massas moleculares maiores. Isso aumenta a distribuição de massa molecular no sistema reacional (cadeias de diferentes tamanhos no mesmo sistema), e conseqüentemente, aumenta a polidispersidade.

Observando a Figura 15 (d) nota-se que a polidispersidade para o reator tanque agitado apresenta uma polidispersidade um pouco maior quando comparada com o sistema em ampolas. Isso é um resultado aceitável, conforme apresentado acima. Era de se esperar que o aumento de escala pudesse trazer algum tipo de diferença quando comparado com o sistema em ampolas, que é um sistema ideal, entretanto, os valores de polidispersidade obtidos do reator tanque agitado também são bastante baixos (menores que 1,15), o que representa a produção de polímeros altamente controlados.

Relacionando os resultados obtidos de conversão na Corrida 4 (Fig. 15(a)) com os resultados da literatura (subseção 2.4), temos que na pesquisa de Fu et al. (2007) para uma razão $[\text{TEMPO}]/[I]=1,4$, conseguiu-se uma conversão de apenas 30% em 360min, levando em consideração que a razão $[\text{TEMPO}]/[I]$ é inversamente proporcional à conversão, este valor de conversão pode ser considerado baixo. Já no trabalho de Gonçalves et al. (2008), utilizando uma razão de 1,1 conseguiram uma conversão gravimétrica de 50% para 480minutos de reação, o que é considerado ainda baixo para o valor da razão utilizada. Portanto, uma conversão de aproximadamente 50% em 400 minutos para uma razão de 1,6 é um valor bastante significativo utilizando a mistura de iniciadores (TBEC e BPO), e pode ser melhorado através de ajustes nas condições operacionais, como apresentado nas próximas seções.

4.4. Estudo do efeito da variação da concentração de monômero na solução polimerização

Visando um aumento na taxa de polimerização sem influenciar no controle da viscosidade do sistema, realizou-se corridas com diferentes concentrações de monômeros: Corrida 4 = 77%, Corrida 5 = 70% e Corrida 6 = 82% utilizando as mesmas condições operacionais (Tab. 4) de temperatura (130°C), $[\text{I}]=0,036\text{mol/L}$ e $R=1,6$ (Fig. 16).

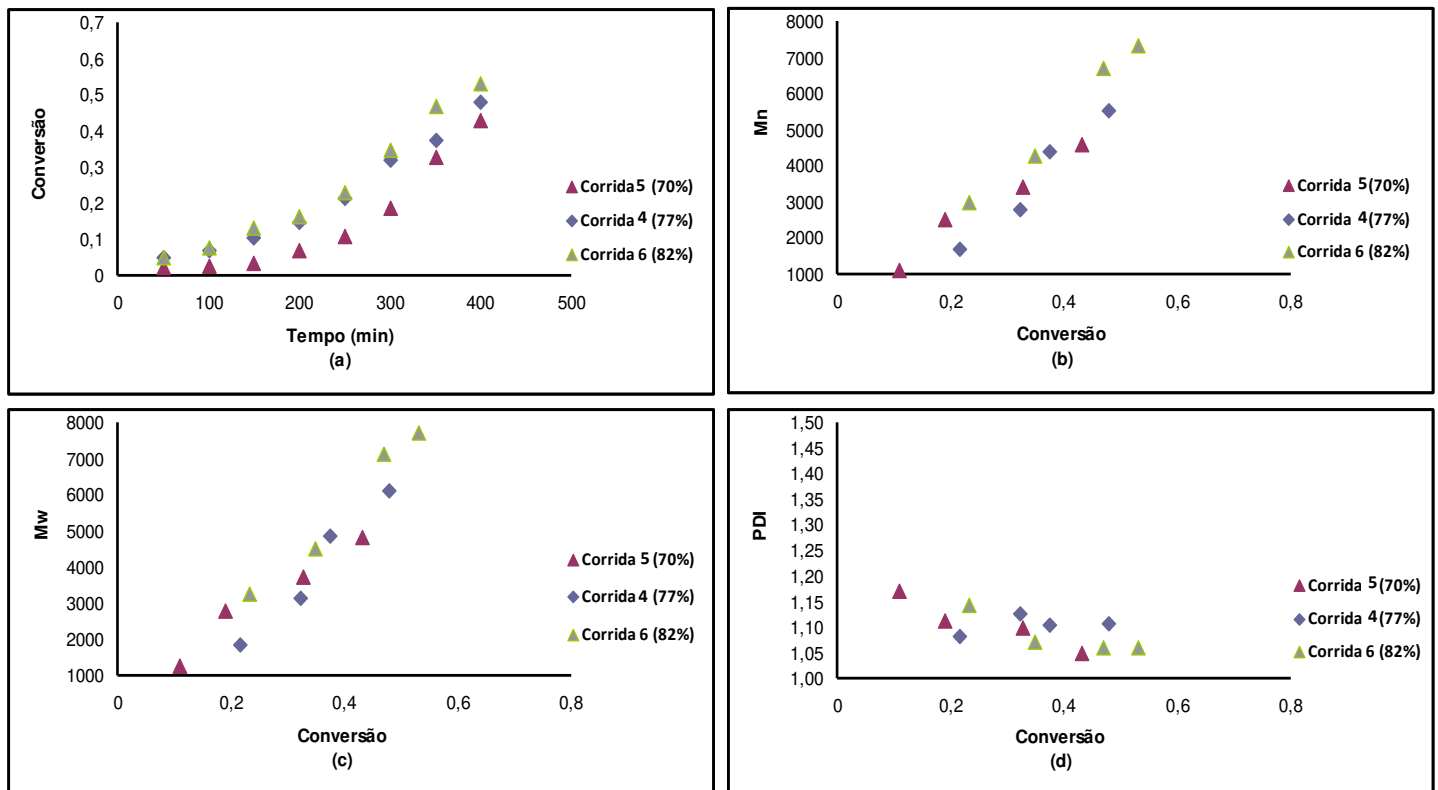


Figura 16. Dados das Corridas 4, 5 e 6 da polimerização de estireno via radical livre em solução em reator batelada com $[\text{M}]=77\%$, 70% e 82% respectivamente. Efeito entre a variação na concentração de monômero, nos perfis de (a) conversão vs. tempo (b) $M_n(\text{g/mol})$ vs. conversão (c) $M_w(\text{g/mol})$ vs. conversão e (d) PDI vs. conversão.

Através do gráfico de conversão vs. tempo (Fig. 16(a)) nota-se que a adição de maior concentração de estireno apresentou um efeito razoável no aumento da taxa de polimerização, apresentando o dobro da conversão em um mesmo tempo (tempo menor que 300 minutos) quando se compara a corrida 5 com a corrida 6.

Pelos gráficos de massas molares (Fig. 16(b) e (c)) percebe-se um pequeno aumento na massa molar quando se utiliza uma maior concentração de estireno. Na corrida utilizando uma concentração de 82% de estireno foi possível obter $M_n \approx 8000 \text{g/mol}$ contra $M_n \approx 5000 \text{g/mol}$ da concentração de 70%.

No gráfico de polidispersidades vs. conversão (Fig. 16(d)), observa-se que para todas as concentrações de monômero utilizadas foi possível obter valores de PDI bastante baixos ($\text{PDI} < 1,1$), próximos da unidade. Mas um maior controle da reação é observado quando se tem uma maior concentração de monômero (Corrida 6).

Todas as corridas apresentaram perfis de polimerização controlada, e através da análise dos resultados, foi possível verificar que com uma concentração de monômero mais alta, conseguimos uma conversão e uma massa molar um pouco maior sem que se perdesse o efeito “vivo” da reação. Ótimos resultados foram obtidos sem que houvesse um aumento significativo na viscosidade do sistema.

4.5. Estudo do efeito da razão molar [TEMPO]/[Iniciador] na polimerização

Sabe-se que 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.

O efeito da razão molar [TEMPO]/[iniciador] nos perfis de conversão vs. tempo, massas molares média numérica e mássica vs. conversão e polidispersidade vs. conversão serão analisados através das corridas 4 e 7 pelas figuras 17 (a), (b), (c) e (d). Até agora, todas as reações foram realizadas considerando uma razão molar [TEMPO]/[iniciador]=1,6. Nesta seção usou-se também uma razão de 1,3 com o objetivo de avaliar a possibilidade de se obter valores de PDI considerados baixa uma velocidade de reação mais alta.

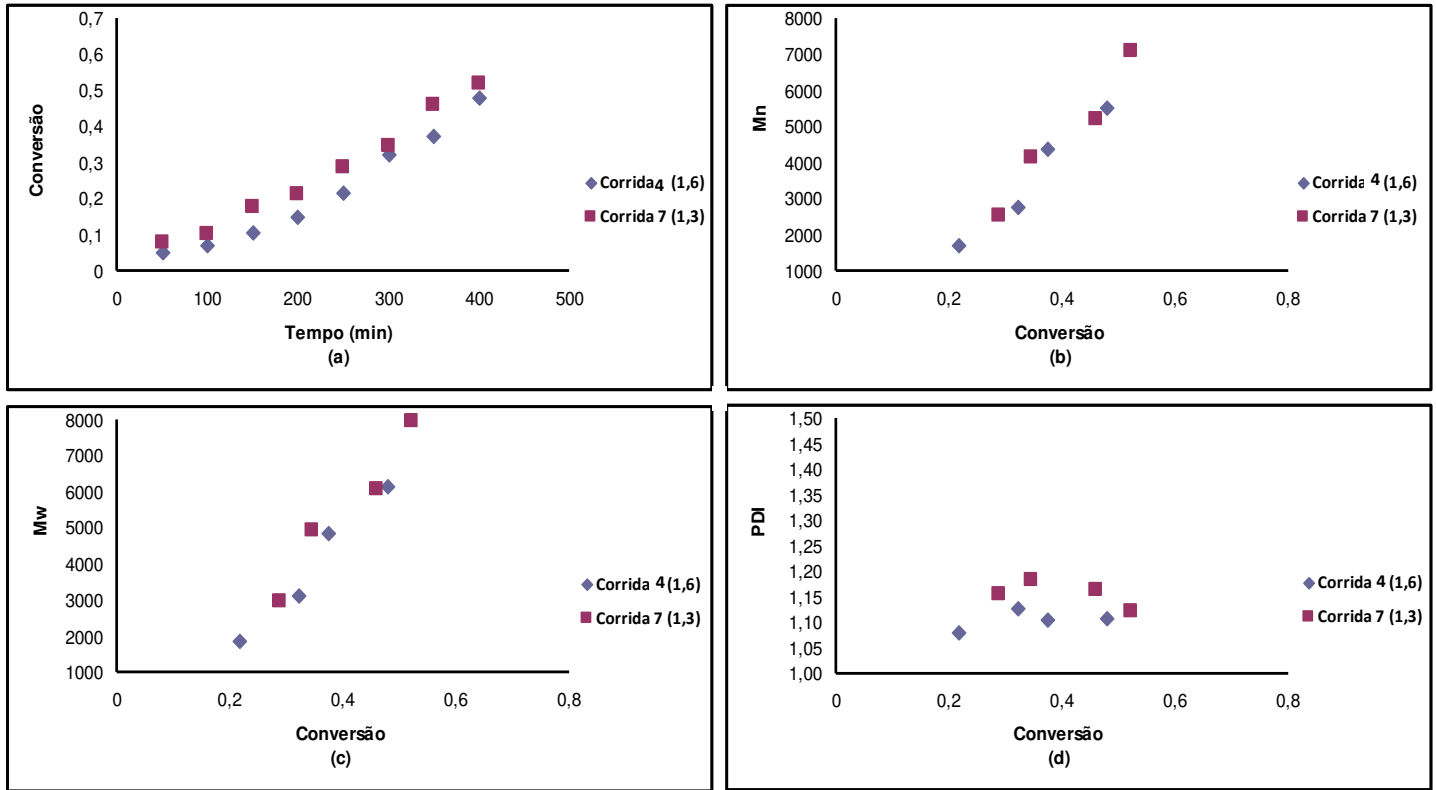


Figura 17. Dados das Corridas 4 e 7 da polimerização de estireno via radical livre em solução em reator batelada com $R=1,6$ e $1,3$ respectivamente. Efeito da razão molar $[TEMPO]/[Iniciador]$ na polimerização, nos perfis de (a) conversão vs. tempo (b) M_n (g/mol) vs. conversão (c) M_w (g/mol) vs. conversão e (d) PDI vs. conversão.

Pela Figura 17 (a), observa-se que ao diminuir a razão de 1,6 para 1,3 houve um pequeno aumento na taxa de polimerização. O comportamento obtido no ensaio está de acordo com o modelo cinético estudado por Veregin et al. (1996b), no qual os autores relataram que a diminuição na concentração inicial de TEMPO provoca um aumento da taxa de polimerização e aumento da polidispersidade, que por sua vez, é inversamente proporcional à taxa de troca entre as espécies ativas pela liberação e captura do controlador durante a polimerização.

Observando as Figuras 17 (b) e (c), nota-se que uma diminuição na razão molar de 1,6 para 1,3 provocou um aumento pouco significativo nos perfis das massas molares média numérica, como também das massas molares média mássica, respectivamente.

Na Figura 17 (d) verifica-se que com a diminuição da razão molar [TEMPO]/[iniciador] de 1,6 para 1,3 a polidispersidade é aumentada de uma faixa de 1,08 a 1,11 para 1,15 a 1,20. Este efeito é descrito nos estudos de Veregin et al. (1996b), que relatam que quanto menor a concentração de radical nitróxido, menor será a taxa de troca entre as espécies ativas e dormentes, aumentando a PDI que é controlada por esta taxa de troca entre as espécies ativas e dormentes.

O aumento da polidispersidade na diminuição da razão molar [TEMPO]/[iniciador] também foi claramente verificado nos estudos de Wang et al. (2005) descrito no Capítulo 2, que realizaram ensaios com três razões diferentes: 1,39, 1,59 e 1,87 obtendo valores de PDI de 1,4, 1,2 e 1,1 respectivamente. Concluíram que um melhor controle da polimerização foi conseguido com valor de razão mais alto, como é refletido pelos baixos valores de polidispersidade.

Conforme a análise dos dados obtidos é possível verificar que melhores resultados podem ser obtidos através da $[TEMPO]/[iniciador] = 1,6$ tendo em vista a obtenção de índices de polidispersidade mais baixos e perfis de conversão praticamente iguais aos obtidos quando se usou razão de 1,3.

Através dos estudos realizados pode-se concluir que é possível obter bons resultados no que se refere a polímeros monodispersos produzidos através da técnica NMRP em solução através da utilização de reator do tipo batelada. Os parâmetros que influenciaram nos valores de PDI foram o aumento da razão molar entre controlador e iniciador e o aumento da concentração de monômero, sendo que os menores valores de PDI foram obtidas a uma maior razão molar entre controlador e iniciador e a uma maior concentração de monômero utilizada.

Capítulo 5

Conclusões

5.1. Conclusões

Neste trabalho foi estudado, em nível experimental, a polimerização controlada via radicais Nitróxido (NMRP) em solução, a fim de estudar a viabilidade da produção de polímeros controlados em uma maior escala de processo. Para isso, foram feitas corridas experimentais em ampolas, utilizando comparações entre a polimerização convencional e controlada em solução, e a técnica em solução e em massa. No aumento de escala, comparou-se os resultados obtidos em reator com os obtidos por ampolas. Foi também estudada a variação na concentração de monômeros (70, 77 e 82%) e a utilização de duas razões molares $[\text{TEMPO}]/[\text{I}]$ diferentes (1,3 e 1,6).

Através deste trabalho foi possível verificar a viabilidade na produção de polímeros monodispersos pela técnica NMRP em solução utilizando reator do tipo batelada de 1 litro. A utilização da mistura de iniciadores com diferentes constantes de decomposição (k_d) apresentou-se como uma medida eficaz para a produção de polímeros com arquitetura controlada, comprovando a pesquisa de Malere (2001).

Na comparação entre a técnica em ampolas e a técnica em reator, observou-se, no aumento da escala, valores um pouco menores de conversão e massas molares, isto pode estar relacionado a perfis de temperatura no interior do reator e não homogeneidade do sistema. Mas apesar dos menores valores de conversão encontrados, o sistema apresentou bons resultados de PDI, caracterizando uma polimerização controlada.

Um aumento na concentração de monômero na solução gerou um pequeno aumento na conversão e na massa molar, mas valores de PDI's mais baixos, produzindo polímeros com polidispersidades menores do que 1,10.

Através da comparação entre diferentes razões molares de $[\text{TEMPO}]/[\text{iniciador}]$ (1,3 e 1,6), verificou-se ser possível obter melhores resultados através da $[\text{TEMPO}]/[\text{iniciador}] = 1,6$ em termos de índices de polidispersidade mais baixos.

Melhores resultados foram obtidos utilizando a concentração de 82% de monômero na solução, $[\text{TEMPO}]/[\text{indiciador}] = 1,6$, onde foi possível obter polímeros com polidispersidade em torno de 1,05 e uma conversão de até 55% para polímeros com M_n de 7000g/mol.

5.2. Trabalhos futuros

Realizando este estudo, verificou-se ser possível produzir polímeros de PDI bem próximos à unidade.

Como trabalhos futuros sugere-se o controle operacional do reator de forma que o controle de temperatura e homogeneização sejam mais eficazes visando obter uma maior taxa de polimerização.

Uma das maneiras também propostas para aumentar a taxa de reação é adaptar o reator para ensaios semi-batelada, onde se adiciona a mistura de iniciadores durante toda a reação, gerando assim um maior número de radicais. Sugere-se trabalhar também com um maior aumento de escala (volume maior que 1 litro). Entre outros estudos, estão: obtenção de polímeros com diferentes massas molares e aplicação de copolimerização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Araujo, C.L.. “Polimerização Radicalar Controlada de Estireno com Alfa-Metil-Estireno e Metacrilato de Metila Mediada por Nitróxido em Reator Tubular”, Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 145p.,2010. Dissertação (Mestrado)

Braunecker, W. A., Matyjaszewski, K., “*Controlled/living Radical Polymerization: Features, Developments and Perspectives*”, Progress in Polymer Science, v. 32, p. 93-146, (2007).

Butté, A.; Storti, G., Morbidelli, M. “*Kinetics of Living Free Radical Polymerizations*” Chemical Engineering Science, 54, 3225-3231, (1999).

Chanda, M. ,”*Introduction to Polymer Science and Chemistry*”. Taylor & Francis Group, London, (2006).

Cheng, K.; Chen, J.; Chiu, W.; Wang, L. Y.; Wang, P., “*Rate Enhancement for Nitroxide Stable Free Radical Polymerization of n-Butyl Acrylate by Dodecylbenzenesulfonic Acid*”. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 43, p. 42-49, (2005).

Cuervo-Rodriguez, R.; Bordegé, V.; Fernández-Monreal, M. C.; Fernández -Garcia, M., Madruga; E. L. “*Nitroxide-Mediated Free-Radical Copolymerization of Styrene with Butyl Acrylate*”, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 42, 4168-4176, (2004).

Cunningham, M. F.. “*Living/Controlled Radical Polymerizations in Dispersed Phase Systems*”, Progress in Polymer Science, v. 27, n. 6, p. 1039-1067. (2002).

Cunningham, M. F., Tortosa, K., Ma, J. W., McAuley, K. B., "Nitroxid Mediated Living Radical Polymerization in Miniemulsion", *Macromol., Symp*, v. 182, p. 273–282. (2002).

Destarac, M.. "Controlled Radical Polymerization: Industrial Stakes, Obstacles and Achievements", *Macromolecular Reaction Engineering*, 4, p. 165-179. (2010).

Fu, Y.; Cunningham, M. F.; Hutchinson, R.A.."Modeling of Nitroxide-Mediated Semibatch Radical Polymerization", *Macromolecular Reaction Engineering* 1, p.243-252. (2007).

Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K., "Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process", *Macromolecules*, 26, 2987-2988, (1993).

Gonçalves, M. C., "Estudo Experimental da Polimerização Via Radical Livre Controlada em Presença de Radicais Nitroxido (NMRP)", Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006, 139p. Dissertação (mestrado).

Gonçalves, M.A.D.; Dias, R.C.S.; Costa, M.R.P.F.N.."Experimental Study of the TEMPO Mediated Copolymerization of Styrene with Divinylbenzene", *International Chemical and Biological Engineering Conference – CHEMPOR 2008*, 10, p.872-877, Bragança. (2008).

Goto, A.; Fukuda, T., "Effects of Radical Initiator on Polymerization Rate and Polydispersity in Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 30, 4272-4277, (1997).

Greszta, D., Matayaszewski, K. "Mechanism of Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxyl Radicais. Kinetics and Simulations". *Macromolecules*, 29, 7661-7670, (1996).

Greszta, D., Matayaszewski, K., "TEMPO-Mediated Polymerization of Styrene: Rate Enhancement with Dicumyl Peroxide" *J Polym Sci A: Polym Chem*, **35**, 1857-1861, (1997).

Hawker, C.J., Bosman, A. W., Harth, E., “*New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization*”, Chemical Reviews, v. 101, p.3661-3688, (2001)

Ide, N., Fukuda, T., “*Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. Evaluation of Pendant Vinyl Reactivity*”. Macromolecules, 30, 4268-4271, (1997).

Ide, N., Fukuda, T., “*Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. 2. Gelation*”. Macromolecules, 32, 95-99, (1999).

Lona, L. M. F.; Fernandes, F. A. N., Apostila: Introdução a Modelagem de Sistemas de Polimerização. (2002).

Malere, C.P.R., “*Síntese e Caracterização de Padrão de Poliestireno para Cromatografia de Permeação em Gel através da Polimerização via Radical Livre Controlada mediada por Radicais Nitróxidos*”, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2011, 90p. Dissertação (mestrado).

Matyaszewski, K; Davis, T.P.. “*Handbook of radical polymerization*” .Hoboken: Wiley-Interscience; (2002).

Meyer, T.; Keurenties, J..”*Handbook of Polymer Reaction Engineering*”. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, (2005).

Murari, A. R. .”*Desenvolvimento de um modelo matemático mais rigoroso para polimerização radicalar controlada mediada por radicais nitróxido de estireno*”. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007, 232p. Dissertação (mestrado).

Nogueira, T. R.; “*Investigação experimental da copolimerização de estireno divinilbenzeno (DVB) via radical livre controlada por radicais nitróxido (NMRP)*”

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2008, 138p. Dissertação (mestrado).

Nogueira, T. R.; Gonçalves, C. M.; Lona, M. F.; Vivaldo-Lima, E.; NeilmcManus, A. P.. *“Effect of Initiator Type and Concentration on Polymerization Rate and Molecular Weight in the Bimolecular Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene”*

Advances in Polymer Technology, Vol. 29, No. 1, 11–19 (2010)

Özkan, G.; Hapoglu, H.; Alpbaz, M. *“Generalized Predictive Control of Optimal Temperature Profiles in a Polystyrene Polymerization Reactor”*. *Chemical Engineering and Processing*, 37, 125-139, (1998).

Rantow, F.S.; Soroush, M.; Grady, M.C.. *“Optimal Control of a High-Temperature Semi-Batch Solution Polymerization Reactor”*, American Control Conference (ACC), Portland, v.5, p.3102 - 3107. (2005).

Roa-Luna, M.; Nabifar, A.; Di´Az-Barber, M. P.; Mcmanus, N. T.; Vivaldo-Lima, E.; Lona, L. M. F.; Penlidis, 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: Pure and Applied Chemistry*, 44, 337–349, (2007).

Souaille M., Fischer H., *“Rate Enhancement and Retardation Strategies in Living Free Radical Polymerizations Mediated by Nitroxides and Other Persistent Species: A Theoretical Assessment”*, *Macromolecules*, 35, 248-261, (2002).

Veregin, R. P. N.; Odell, P. G.; Michalak, L. M.; Georges, M. K., *“Molecular Weight Distributions in Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization: Kinetics of the Slow Equilibria between Growing and Dormant Chains”*, *Macromolecules*, 29, 3346-3352, (1996a)

Veregin, R. P. N.; Odell, P. G.; Michalak, L. M.; Georges, M. K., "*The Pivotal Role of Excess Nitroxide Radical in Living Free Radical Polymerization with Narrow Polydispersity*", *Macromolecules*, 29, 2746-2754, (1996b).

Wang, Y.; Hutchinson, R.A.; Cunningham, M.F.. "*A Semi-Batch Process for Nitroxide Mediated Radical Polymerization*", *Macromolecular Materials and Engineering*, 290, p.230-241. (2005).

Zhang, M.; Ray, H.. "Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization Process. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, p.1630-1662. (2002).