



**UNICAMP**

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

**INVESTIGAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE  
USANDO INICIADORES TRIFUNCIONAIS**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra.: Liliane Maria Ferrareso Lona**

**Bolsista: Ms.: Paula Forte de Magalhães Pinheiro Bonassi Machado**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Março 2009

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

M18i Machado, Paula Forte de Magalhães Pinheiro Bonassi  
Investigação da polimerização via radical livre usando  
iniciadores trifuncionais / Paula Forte de Magalhães  
Pinheiro Bonassi Machado. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

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

1. Polimerização. 2. Estireno. 3. Simulação  
(Computadores. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Investigation of free radical polymerization using trifunctional  
Initiators

Palavras-chave em Inglês: Polymerization, Styrene, Computer simulation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Cláudia Sayer, Domingos Sávio Giordani, Rubens Maciel Filho,  
André Luiz Jardini Munhoz

Data da defesa: 10/03/2009

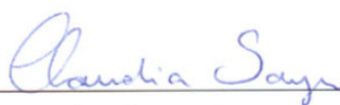
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Paula Forte de Magalhães Pinheiro Bonassi Machado e aprovada em 10 de Março de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Liliane Maria Ferrareso Lona



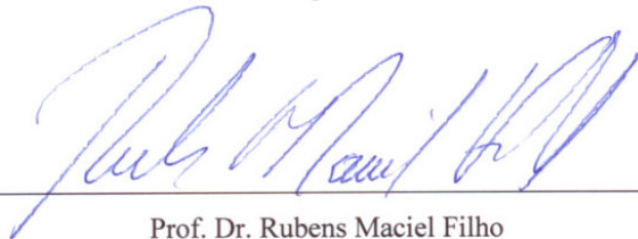
---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Cláudia Sayer




---

Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani



---

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho



---

Dr. André Luiz Jardini Munhoz

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pela Engenheira Química Paula Forte de Magalhães Pinheiro Bonassi Machado, e aprovada pela comissão julgadora em 10 de Março de 2009.



---

Prof.<sup>ª</sup>. Dr.<sup>ª</sup>. Liliâne Maria Ferrareso Lona



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais Alba e Paulo. Por todo o amor, carinho, amizade, apoio, incentivo e ensinamentos, com erros e acertos, sempre tentaram fazer o melhor. Por toda a confiança que têm e sempre tiveram em mim.

Também, ao meu esposo Ricardo. Por sua dedicação, paciência, perseverança e, principalmente, por seu brilhantismo e inteligência, que são para mim fontes de eterna inspiração e orgulho.

Agradeço a Akzo-Nobel, em especial, ao Álvaro Giardini, por ter conseguido nos fornecer a amostra do iniciador Trigonox 301 utilizado nesta pesquisa, sem ela nada poderia ter sido feito.

Finalmente, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa no estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro concedido para o desenvolvimento deste trabalho.

*"Para se viver a vida é necessário olhar para frente; porém, para compreendê-la é necessário olhar para traz."*

*Soren Kierkgaard*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por tudo, sempre, em minha vida!

Agradeço a meu esposo, Ricardo, por seu amor e apoio, incondicionais, em todos os momentos.

Agradeço aos meus pais Alba e Paulo, aos meus queridos avós Elza e Aristides e Alzirilla e Paulo, e a todos os meus familiares que sempre estão, longe ou perto, me ajudando, apoiando e torcendo por mim.

Agradeço, em especial ao meu tio Arly, que é engenheiro químico como eu, por suas conversas, idéias e visões, sempre tão atualizado em todas as tendências e tão interessado nos meus estudos e no meu progresso como pesquisadora.

Agradeço à minha querida amiga e orientadora Professora Doutora Liliane Maria Ferrareso Lona, por ser o exemplo de professora que me motiva a seguir a carreira acadêmica, aos meus colegas do LASSPQ e do LEQUIP pelo companheirismo e a todos os meus amigos de dentro e de fora da faculdade.

Agradeço aos professores constituintes da banca examinadora desta Tese, aos professores constituintes das bancas dos exames de qualificação e aos demais professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

Agradeço ao Fernando, do Laboratório de GPC/HPLC da FEQ, a Kelly e a Laís do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/LUC) da FEQ, que me ajudaram tanto com as análises desta pesquisa.

Agradeço ao Dr. André Jardini, por ter enriquecido esta pesquisa com idéias tão interessantes e por ter disponibilizado o equipamento de seu laboratório para meu uso. Agradeço, também, ao Leonardo, pela ajuda no manuseio do equipamento e ao Sérgio pela companhia.

Agradeço ao Prof. Dr. De Paoli do Instituto de Química e aos funcionários, Léia e Felipe, do Laboratório de Processamento de Polímeros do IQ, por sua ajuda e prontidão.

Agradeço aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação da FEQ por sua atenção, disponibilidade e responsabilidade.

## RESUMO

A utilização de iniciadores químicos com funcionalidade superior a um, na polimerização via radical livre, tem crescido muito no meio acadêmico, científico e industrial. Estes tipos de iniciadores têm a capacidade de aumentar a velocidade da reação sem causar a redução do peso molecular do polímero formado. Além disso, iniciadores com funcionalidade superior a dois (multifuncionais), que não sejam cíclicos, podem ter a capacidade de gerar ramificações nas cadeias, alterando a microestrutura do produto.

Existem alguns poucos trabalhos em literatura que abordam, em nível experimental e/ou de simulação, a polimerização via radical livre utilizando-se iniciadores bifuncionais (com dois grupos funcionais). Em Machado (2004), encontram-se modelos matemáticos utilizando iniciadores bifuncionais para a produção de polímeros lineares (poliestireno) e ramificados (poliacetato de vinila), este último, inédito em literatura aberta.

O grau de complexidade envolvido no mecanismo cinético aumenta de forma significativa à medida que se aumenta a funcionalidade do iniciador.

O objetivo deste trabalho foi estudar a polimerização via radical livre utilizando um iniciador cíclico trifuncional (TRIGONOX 301, T301). Este trabalho foi desenvolvido em nível experimental (polimerização em ampolas) e computacional (desenvolvimento de modelo matemático, modelagem e simulação).

Esta pesquisa propôs um mecanismo cinético e um modelo matemático para polimerização via radical livre do estireno utilizando um iniciador trifuncional. O estireno foi escolhido por ser bastante conhecido e por existir muitos dados e informações a seu respeito em literatura aberta. O modelo matemático construído prediz resultados como conversão, peso molecular ( $M_n$  e  $M_w$ ), concentração de radicais e concentração de polímero. A investigação experimental foi realizada para validar os resultados de simulação. O método utilizado foi a polimerização em ampolas. Análises de Cromatografia por Permeação em Gel (GPC), Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV), Difração por Raio-X (DRX) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas nas amostras obtidas experimentalmente para uma melhor caracterização do polímero final.

As validações foram feitas para os resultados de conversão e peso molecular.

Os resultados obtidos na parte experimental foram de extrema importância para se obter a validação da parte de modelagem e simulação, bem como para se poder conhecer o comportamento do iniciador trifuncional T301. O modelo de predição apresentou boa concordância com os dados experimentais. Através de seu uso, pode-se explorar a reação de polimerização, podendo verificar o comportamento das várias espécies nela presentes. Além disso, pode-se também estudar os efeitos de algumas variáveis como a temperatura e a concentração de iniciador durante a reação de polimerização e também no produto final.

Este estudo se apresenta como uma investigação abrangente da polimerização usando um iniciador trifuncional, fornecendo uma ferramenta que pode simular com confiabilidade a polimerização do estireno via radical livre e, também, apresentando outros tipos de análise que podem ser realizadas no polímero final obtido.

Deve-se destacar que através do uso do iniciador trifuncional T301, houve a possibilidade de obtenção de poliestirenos com altos pesos moleculares, simultaneamente com reduzidas polidispersidades (curvas de distribuição de peso molecular estreitas), a altas temperaturas e, como consequência, com elevadas taxas de reação.

**Palavras-Chaves:** polimerização, iniciador multifuncional, iniciador trifuncional, estireno, modelagem e simulação.

## ABSTRACT

### **Investigation of Free Radical Polymerization using Trifunctional Initiators**

Researchers from industries and universities have investigated the use of initiators with functionality greater than one, in free radical polymerization. These types of initiators are able to increase the polymerization reaction rate with no decrease in molecular weight. Besides, initiators with functionality greater than two (multifunctional initiators), those that do not have a cyclic structure, are able to generate branches in the polymer chains, changing the product microstructure.

Experimental studies of initiators with functionality greater than two in free radical polymerization are very few and the modeling of such systems is really scarce. The complexity of the kinetic mechanism increases with the increasing of the initiator functionality. Machado (2004) presents mathematical models using mono- and bi-functional initiators in free radical polymerization of linear (polystyrene) and branched (poly vinyl acetate) polymers. This last case is brand new in open literature.

The objective of this work was to study free radical polymerization using a trifunctional cyclic initiator (TRIGONOX 301, T301). This work was developed in experimental level (polymerization in ampoules) and in computational level (development of mathematical model, modeling and simulation).

This research proposed a kinetic mechanism and developed a mathematical model to free radical polymerization of styrene using a trifunctional initiator. Styrene was chosen because it is a very well known monomer and there is a lot of data about it. The mathematical model built predicts results as conversion, molecular weight (number average,  $M_n$ , and weight average,  $M_w$ ), radical concentration and polymer concentration profiles. An experimental investigation was also made in order to validate the simulation results. The experimental part followed the method of polymerization in ampoules. The following analyses were performed to characterize the samples of polymers obtained experimentally: Gel Permeation Chromatography (GPC), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and Differential Scanning Calorimetry (DSC).

The validation was made to conversion and molecular weights.

The experimental results were very important to validate the model and also to investigate the behavior of the trifunctional initiator T301. Model simulations showed good agreement with experimental data. Simulations could explore the polymerization reaction, verifying the behavior of all species present in it. Also, it was possible to study the effects of some variables as temperature and initiator concentration during the reaction and in the final product.

This study is a comprehensive investigation of a reaction using a trifunctional initiator, providing a model that simulates accurately the free radical polymerization of styrene and, also, presenting types of different analysis that can be done in the final polymer.

It should be noted that the use of the trifunctional initiator T301 in free radical polymerization brought the possibility of obtaining polystyrenes with high molecular weights, simultaneously with reduced polydispersities (narrower MWD profiles), at high temperatures and, as a consequence, at high reaction rates.

**Keywords:** polymerization, multifunctional initiator, trifunctional initiator, styrene, modeling and simulation.



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Objetivo</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Organização da Tese</b>	<b>3</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONCEITOS</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Iniciadores Multifuncionais</b>	<b>6</b>
<b>2.2. Revisão Bibliográfica</b>	<b>8</b>
<b>2.3. Conclusão</b>	<b>22</b>
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>25</b>
<b>3.1. Metodologia</b>	<b>25</b>
<b>3.1.1. Síntese do Polímero</b>	<b>25</b>
<b>3.1.2. Caracterização do Polímero</b>	<b>27</b>
<b>3.1.3. Esquema de Experimentos</b>	<b>28</b>
<b>3.1.4. Iniciador Trifuncional</b>	<b>29</b>
<b>3.1.5. Conclusão</b>	<b>32</b>
<b>4. MODELAGEM E SIMULAÇÃO</b>	<b>33</b>
<b>4.1. Hipóteses do Modelo</b>	<b>33</b>
<b>4.1.1. Mecanismo Proposto</b>	<b>35</b>
<b>4.1.2. Desenvolvimento do Modelo Matemático</b>	<b>37</b>
<b>4.1.3. Equações do Modelo</b>	<b>38</b>
<b>4.1.4. Estimativa de parâmetros e Validação do modelo</b>	<b>45</b>
<b>4.1.5. Conclusão</b>	<b>46</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>49</b>
<b>5.1. Parte Experimental</b>	<b>49</b>
<b>5.2. Simulação</b>	<b>68</b>

5.2.1. Estudo Paramétrico: Efeito da Temperatura e da Concentração de Iniciador	82
5.3. Parâmetro $dn/dc$ utilizado nas análises do GPC	86
5.4. Caracterização das amostras de poliestireno obtidas	90
5.4.1. MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)	90
5.4.2. DRX (Difração de Raios-X)	97
5.4.3. DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial)	102
6. CONCLUSÃO	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
APÊNDICE 1	117
ANEXOS	119

## NOMENCLATURA

### Latinas

A	Parâmetro do efeito gel (Marten e Hamielec, 1982), adimensional
$A_{crit}$	Fator exponencial usado para $K_{crit}$
B	Parâmetro do efeito vítreo (Marten e Hamielec, 1982), adimensional
C	Parâmetro do efeito gaiola (Marten e Hamielec, 1982), adimensional
$C_{crit}$	Concentração crítica de polímero, $\text{kg/m}^3$
CR	Concentração de Radicais, $\text{kmol/m}^3$
CSTR	Reator Tanque Agitado Contínuo
$E_{a_{crit}}$	Energia de ativação usada para determinar $K_{crit}$ , $\text{kJ/kmol}$
$E_{a_R}$	Energia de ativação para o cálculo do efeito gel, $\text{kJ/kmol}$
$E_{a_t}$	Energia de ativação da terminação do monômero, $\text{kJ/kmol}$
f	Eficiência do Iniciador
$f_0$	Eficiência inicial do iniciador, adimensional
I	Iniciador
$I_3$	Iniciador Trifuncional
$I_4$	Iniciador Tetrafuncional
[I]	Concentração de iniciador, $\text{kmol/m}^3$
K	Parâmetro usado para testar o regime de difusão controlada para a terminação, adimensional
$k_{crit}$	Constante crítica para cálculo do efeito gel, adimensional
$k_d$	Constante da taxa de decomposição do peróxido trifuncional, $\text{s}^{-1}$
$k_{d1}$	Constante da taxa de decomposição do peróxido trifuncional com um radical

	peróxido não decomposto, $\text{min}^{-1}$
$k_{d2}$	Constante da taxa de decomposição do peróxido trifuncional com dois radicais peróxidos não decompostos, $\text{min}^{-1}$
$k_{ia}$	Constante da taxa da iniciação térmica, $\text{m}^6/\text{kmol}^2 \cdot \text{s}$
$k_p$	Constante da taxa de propagação, $\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$
$k_{p0}$	Constante da taxa de propagação quimicamente controlada, $\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$
$k_{p00}$	Constante para o cálculo da constante da taxa de propagação (efeito químico), $\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$
$k_t$	Constante da taxa de terminação, $\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$
$k_{t0}$	Constante da taxa de terminação quimicamente controlada, $\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$
$k_{t00}$	Constante para o cálculo da constante da taxa de terminação (efeito químico), $\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$
$k_{tc}$	Constante da taxa de terminação por combinação, $\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$
$k_{ifm}$	Constante da taxa de transferência para monômero, $\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$
$m$	Parâmetro para terminação por difusão controlada, adimensional
$m_I$	Massa inicial de iniciador, kg
$m_M$	Massa inicial de monômero, kg
$[M]$	Concentração de Monômero, $\text{kmol}/\text{m}^3$
$M$	Molécula de monômero
$M_w$	Peso molecular, $\text{kg}/\text{kmol}$
$M_{w_{\text{crit}}}$	Peso molecular crítico do polímero para início do efeito gel, $\text{kg}/\text{kmol}$
$M_{w_M}$	Peso molecular do monômero, $\text{kg}/\text{kmol}$
$M_{w_I}$	Peso molecular do iniciador, $\text{kg}/\text{kmol}$
$\bar{M}_w$	Peso molecular médio mássico, $\text{kg}/\text{kmol}$
$\bar{M}_n$	Peso molecular médio numérico, $\text{kg}/\text{kmol}$
$n$	Parâmetro da terminação controlada pela difusão, adimensional

N	Parâmetro de ajuste do efeito gel, adimensional
PDI	Polidispersidade Acumulada
$P_n^{u,a,c}$	Molécula de polímero morto com u peróxidos não decompostos, a=0 sites ativos, c centros e n unidades totais monômeros anexadas (tamanho total da cadeia)
$P_r$	Molécula de polímero morto
$\tilde{P}_r$	Molécula de polímero morto com um peróxido não decomposto
$\tilde{\tilde{P}}_r$	Molécula de polímero morto com dois peróxidos não decompostos
$P_{r+s}$	Molécula de polímero morto
$\tilde{P}_{r+s}$	Molécula de polímero morto com um peróxido não decomposto
$\tilde{\tilde{P}}_{r+s}$	Molécula de polímero morto com dois peróxidos não decompostos
$R_{in}^{u,a,c}$	Radical inicial com um peróxidos não-decompostos, a=1 sites ativos e c=0 (linear) ou c=1 (estrela) centros
$R_n^{u,a,c}$	Cadeia de radical com um peróxidos não-decompostos, a sites ativos, c centros e n unidades totais de monômeros anexados.
$\tilde{\tilde{R}}_{in}^{**}$	Radical inicial com dois peróxidos não decomposto com duas extremidades livres
$R_1^{**}$	Radical de comprimento de cadeia 1 e duas extremidades livres
$\tilde{\tilde{R}}_1^{**}$	Radical com um peróxido não decomposto de comprimento de cadeia 1 com duas extremidades livres
$R_r^{**}$	Radical de comprimento de cadeia r e duas extremidades livres
$\tilde{\tilde{R}}_r^{**}$	Macro-radical com um peróxido não decomposto ( $r \geq 1$ ) e com duas extremidades livres
S	Solvente
t	Tempo, s
T	T pode ser S, M, CTA, Z
T	Temperatura de reação, K
$T_g$	Temperatura de transição vítrea, K
$T_{gM}$	Temperatura de transição vítrea para o monômero, K

$T_gP$	Temperatura de transição vítrea para o polímero, K
$V$	Volume do reator, $m^3$
$V_f$	Volume livre, adimensional
$V_{fcrit}$	Volume livre crítico para terminação, adimensional
$V_M$	Volume de monômero, $m^3$
$X$	Conversão de monômero, adimensional
$Z$	Molécula de inibidor (ou impureza)
$[Z]$	Concentração de inibidor (impureza), $kmol/m^3$

### Gregas

$\alpha$	Parâmetro para cálculo do volume livre, $K^{-1}$
$\rho$	Densidade, $kg/m^3$
$\lambda_i$	Momento do radical polimérico temporário vivo ( $i=0,1,2$ )
$\tilde{\lambda}_i$	Momento do radical polimérico temporário vivo com um peróxido não-decomposto ( $i=0,1,2$ )
$\lambda_{to}$	Radicais totais ( $= \lambda_0 + \tilde{\lambda}_0$ )
$\mu_i$	Momento de $P_{r+s}$ ( $i= 0,1,2$ )
$\tilde{\mu}_i$	Momento de $\tilde{P}_{r+s}$ ( $i= 0,1,2$ )
$\tilde{\tilde{\mu}}_i$	Momento de $\tilde{\tilde{P}}_{r+s}$ ( $i= 0,1,2$ )

### Sobrescritos

u, a, c      u, número de peróxidos-não decompostos, a, número de sites ativos e c, número de centros.

## Subscritos

crit	crítico
in	inicial
I	Iniciador
M	Monômero
P	Polímero
r	Comprimento da cadeia
s	Comprimento da cadeia
Z	Inibidor (ou impureza)

## Abreviações

CTA	Agente de Transferência de Cadeia
DRX	Difração de Raio-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
GPC	Cromatografia por Permeação em Gel
JWEB50	Iniciador tetrafuncional (Atofina Chemicals Inc.)
L270	Iniciador monofuncional, t-butil-2-etil hexanoato
L531	Iniciador difuncional, 1,4-bi-(t-butil-carboperóxido) ciclohexano
L555M60	Iniciador monofuncional, t-amil peroxiacetato
LCB	Ramificação de Cadeia Longa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWD	Distribuição do Peso Molecular
PDI	Polidispersidade Acumulada

T301	Iniciador trifuncional; 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano
TAEC	Iniciador monofuncional, 00-t-amil-0-(2-etilhexil) monoperoxi carbonato
TBEC	Iniciador monofuncional, ter-butil-peroxi 2-etil-hexil carbonato
TBPB	Iniciador monofuncional, t-butil-peroxi benzoato
TETMTPA	Iniciador trifuncional utilizado em Sheng et al. (2004)
THABI	Iniciador tetrafuncional, utilizado em Hong e Pan (2001).
THABP	Iniciador tetrafuncional, utilizado em Hong (2001) e Hong e Pan (2001).



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

A natureza da polimerização via radical livre é tal que altas taxas de polimerização e altos pesos moleculares não podem ser, freqüentemente, obtidos simultaneamente. A estrutura química do monômero determina a faixa de valores para a constante da taxa de propagação, o que gera dificuldades no controle da reação de propagação, e, portanto, na regularidade da cadeia polimérica formada. Além disso, considerando-se as cadeias crescentes como radicais livres, altas taxas de terminação ocorrem. Isto restringe a possibilidade de crescimento da taxa de polimerização se, ao mesmo tempo, é necessário manter altos pesos moleculares do produto (Ivanchev, 1979). O mecanismo bem conhecido de polimerização envolvendo iniciadores monofuncionais (Marten e Hamielec, 1982) explica a possibilidade limitada do crescimento da taxa de polimerização pelo crescimento da taxa de iniciação e a necessidade de otimizar a concentração de iniciador de maneira a controlar a distribuição de peso molecular desejada.

A taxa de iniciação é estabelecida pela decomposição cinética do iniciador, que determina os limites de temperatura para o seu uso efetivo, e isto depende da estrutura química do iniciador e sua eficiência. Esta eficiência da iniciação depende da natureza do iniciador e do monômero. Devido a estas limitações, as possibilidades de crescimento de produtividade de um processo de polimerização monofuncionalmente iniciado são limitadas.

Na última década, uma definitiva ruptura com o conceito acima trouxe a introdução comercial de peróxidos a serem usados como iniciadores multifuncionais na polimerização via radical livre. Isto abriu uma nova alternativa para aumentar a produtividade de alguns processos de polimerização. Estes iniciadores, com uma decomposição cinética seqüencial, modificaram completamente o mecanismo tradicional de polimerização, permitindo altas taxas de reação sem, sensivelmente, diminuir o peso molecular do produto final quando a maioria das cadeias poliméricas é formada por terminação multimolecular e a transferência para moléculas pequenas é desprezível. Um

entendimento do mecanismo de reação envolvido na polimerização via radical livre através de iniciadores multifuncionais explica a viabilidade de simultaneamente obter altas taxas de polimerização e altos pesos moleculares.

Para otimizar as novas rotas da síntese de polímeros com iniciadores multifuncionais, é necessário desenvolver um mecanismo cinético quantitativo capaz de, corretamente, prever a taxa de reação e as médias desenvolvidas do peso molecular com a conversão, para uma larga faixa de conversões e sob diferentes condições operacionais.

Pesquisou-se uma aplicação para este tipo de poliestireno produzido através de um iniciador multifuncional e encontrou-se em Berti et al. (2007) a aplicação em espumação e também, fazendo uma pesquisa mais abrangente na internet, que Produtores de Membranas utilizam poliestireno com estruturas tridimensionais na Produção de Membranas Drenantes.

## **1.1. Objetivo**

O objetivo deste trabalho foi o estudo da polimerização via radical livre do estireno usando o iniciador trifuncional Trigonox 301 (T301) e a proposição de um mecanismo cinético de reações que possibilitem a construção de um modelo matemático que simule a reação acima citada. Este modelo foi construído e validado com os resultados obtidos na parte experimental. Uma descrição passo a passo do modelo cinético desenvolvido foi feita, com a inclusão das hipóteses simplificadoras que permitiram a modelagem matemática do sistema. A modelagem de reações de propagação, terminação e difusão controlada a altas conversões de monômero, baseada na teoria de volume livre também foi realizada.

Baseado no mecanismo cinético proposto, um modelo matemático determinístico foi desenvolvido para representar o sistema, fazendo uso do método dos momentos para a predição das propriedades do polímero formado. Alguns resultados de simulação e da parte experimental foram, inicialmente, comparados a alguns dados da literatura (Sheng et al., 2004). Resultados para sistemas trifuncionalmente iniciados foram também comparados com os monofuncionalmente iniciados a fim de verificar se as vantagens em se usar os iniciadores multifuncionais realmente existem. Os resultados de simulação foram validados com dados experimentais obtidos no laboratório LASSPQ através da polimerização em

ampolas usando o iniciador trifuncional cíclico Trigonox 301 (T301) fornecido pelo Akzo-Nobel da Holanda e, também, usando o iniciador monofuncional TBEC.

## **1.2. Organização da Tese.**

A tese encontra-se organizada na forma de capítulos.

No Capítulo 1, tem-se a introdução do assunto explorado e os objetivos da pesquisa.

No Capítulo 2, tem-se uma revisão sobre iniciadores do tipo peróxido e a apresentação de trabalhos que investigaram o uso de iniciadores multifuncionais, que foram usados como referências nesta pesquisa.

No Capítulo 3, apresenta-se a Parte Experimental realizada, seus materiais, métodos e análises, bem como o esquema de experimentos e a apresentação do iniciador trifuncional utilizado, o Trigonox 301, T301.

No Capítulo 4, o mecanismo cinético proposto e o modelo matemático desenvolvido são apresentados juntamente com as hipóteses e considerações realizadas para a elaboração de cada um. A estimativa dos parâmetros, a serem utilizados no modelo, também, é discutida neste capítulo.

No Capítulo 5, encontram-se os resultados obtidos na etapa experimental, as análises de GPC, MEV, DRX e DSC para caracterização do polímero e também os resultados da etapa de simulação aonde se discute o efeito da temperatura e da concentração de iniciador e também o comportamento das espécies presentes ao longo da reação.

No Capítulo 6, apresenta-se a conclusão, apresentando um resumo das informações mais importantes encontradas a respeito da polimerização do estireno através de um iniciador trifuncional.

A tese se finaliza com a apresentação do índice da Revisão Bibliográfica, do Apêndice 1, que contém informações sobre experimentos realizados com o iniciador monofuncional TBEC e dos Anexos, que contém mais algumas informações sobre os trabalhos apresentados do Capítulo 2.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONCEITOS

As primeiras pesquisas voltadas a iniciadores com funcionalidade superior a um começaram com o estudo de iniciadores difuncionais. Os primeiros trabalhos (Prisyazhnyuk and Ivanchev, 1970; Ivanchev, 1979) foram fundamentais para o entendimento do mecanismo de polimerização. Foram investigados vários tipos de iniciadores difuncionais e suas respectivas decomposições para propor um mecanismo cinético para a polimerização do estireno. Vários experimentos foram feitos e foram verificados os benefícios conseguidos com a utilização destes iniciadores (menores tempos de reação, altas conversões e altos pesos moleculares).

Alguns autores (Choi e Lei, 1987; Choi et al., 1988; Villalobos et al., 1991; Estenoz et al., 1996; Gonzalez et al., 1996) desenvolveram modelos matemáticos determinísticos para representar a polimerização de estireno usando iniciadores difuncionais. A complexidade destes modelos variava de acordo com o número de radicais e dirradicais relacionados. Estes modelos auxiliaram no entendimento do comportamento deste sistema.

Observa-se que os estudos com iniciadores difuncionais são majoritariamente realizados utilizando-se como monômero o estireno, que gera um polímero linear. Recentemente, um estudo envolvendo o desenvolvimento de modelos matemáticos para representar a polimerização do acetato de vinila (que gera polímeros ramificados) utilizando-se iniciadores difuncionais foi realizado por Machado (2004).

Pesquisas utilizando iniciadores com funcionalidade superior a dois (iniciadores trifuncionais, tetrafuncionais, ou de forma genérica, multifuncionais) são muito mais escassas e pouco encontradas em literatura aberta. Existem alguns poucos artigos que abordam, em nível experimental, a polimerização usando iniciadores multifuncionais. É o caso do trabalho de Narita et al. (2000) que apresenta um estudo experimental sobre a polimerização do metacrilato de metila através de um iniciador trifuncional, o trabalho de Fityani-Trimmm et al. (2003), que estuda em nível experimental a polimerização de

estireno usando iniciadores tetrafuncionais e o trabalho de Cerna et al. (2002), que estuda experimentalmente a polimerização de estireno usando triperóxidos cíclicos. Sheng et al. (2004) apresentam um estudo experimental bastante completo sobre a polimerização do estireno com o iniciador trifuncional TETMTPA.

No âmbito de modelagem e simulação, foram encontrados em literatura aberta alguns trabalhos que apresentam a modelagem determinística de processos de polimerização usando iniciadores multifuncionais. O trabalho de He et al. (2003) apresenta um estudo qualitativo sobre a polimerização vinílica por auto-condensação na presença de iniciador multifuncional usando a técnica de Monte Carlo, que é uma técnica estatística. Scolah (2005) e Scolah et al. (2007) apresentam estudos contendo investigações, tanto na parte experimental quanto na parte computacional, sobre a polimerização do estireno usando iniciadores tetrafuncionais. Portanto, em termos de modelagem determinística, nada foi desenvolvido até o momento para representar a polimerização usando um iniciador trifuncional, o que confere a este projeto um caráter inédito e inovador. O grande desafio desta pesquisa é a dificuldade e a complexidade na proposta de uma modelagem determinística para este tipo de sistema, como será visto no Capítulo 4.

## **2.1. Iniciadores Multifuncionais**

Iniciadores multifuncionais apresentam 3 (no caso de iniciador trifuncional), 4 (no caso de iniciador tetrafuncional) ou mais grupos funcionais. No caso dos peróxidos, estes grupos funcionais são ligações oxigênio-oxigênio (O-O). Alguns exemplos de estruturas de peróxido tetra- e trifuncional podem ser vistos nas Figuras 1 e 2 respectivamente. Um iniciador trifuncional ao se decompor, inicialmente, quando aquecido, pode gerar um fragmento difuncional com duas extremidades livres e um radical sem peróxidos com duas extremidades livres ou três radicais sem peróxidos com duas extremidades livres como pode ser visto em Sheng et al. (2004), ao passo que o iniciador tetrafuncional pode gerar um fragmento trifuncional com uma extremidade livre e um radical monofuncional com uma extremidade livre.

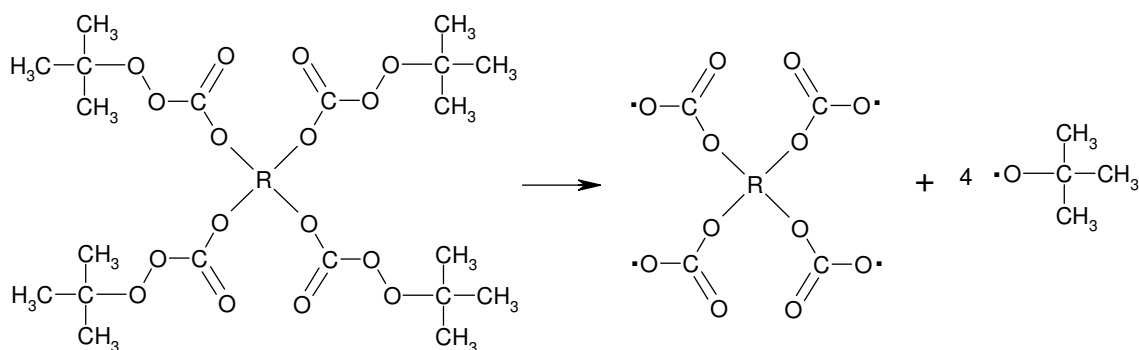


Figura 1: Exemplo de um iniciador tetrafuncional, JWEB50, (Scorah et al., 2007)

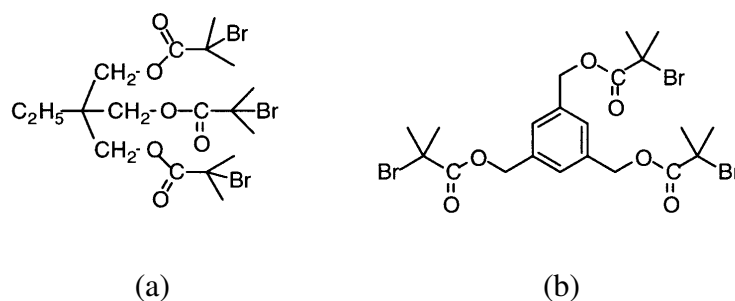


Figura 2: Exemplo iniciadores trifuncionais do tipo éster usados na polimerização viva de metacrilatos, (a) 1,1,1-tris(2-bromoisobutiriloxy)propano e (b) 1,3,5-tri(2-bromoisobutiriloxy)benzeno, (Narita et al., 2000).

Neste projeto foi usado o iniciador trifuncional do tipo peróxido, Trigonox 301 (T301), que foi fornecido pela Akzo-Nobel. Não se encontrou em literatura ou em possíveis fornecedores de iniciadores químicos, iniciadores trifuncionais do tipo peróxido que não fossem cíclicos. Então, na verdade, a representação de um iniciador trifuncional do tipo peróxido seria a correspondente à Figura 3. O iniciador Trigonox 301 (T301) da Akzo-Nobel que foi usado neste projeto é cíclico e sua estrutura será apresentada na Tabela 1 do Capítulo 3.

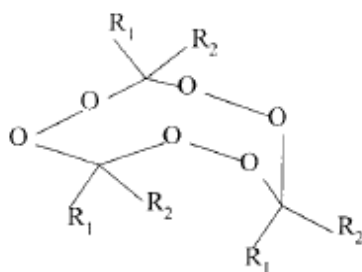


Figura 3: Exemplo de um iniciador trifuncional cíclico (Cerna et al. 2002)

Estudos na utilização de iniciadores multifuncionais com três ou mais grupos funcionais não são tão comuns. Algumas pesquisas tiveram seu foco na síntese desses iniciadores e outras, na pesquisa da utilização desses iniciadores em polimerizações via radical livre.

Iniciadores com funcionalidade maior que dois apresentam comportamento diferente em relação aos iniciadores difuncionais. Dependendo de sua estrutura, eles têm a habilidade de produzir ramificações que formam estruturas na forma de estrela. A introdução de ramificações no polímero final pode influenciar grandemente o número de propriedades do polímero formado desde a solução até o estado de fusão e, na maioria dos casos, uma pequena quantidade de polímero ramificado é sempre desejada.

Recentemente, a utilização de iniciadores multifuncionais cíclicos tem sido investigada para a polimerização via radical livre. Durante a polimerização, a decomposição de um grupo lábil abre o anel formando um dirradical linear como mostra a Figura 4.

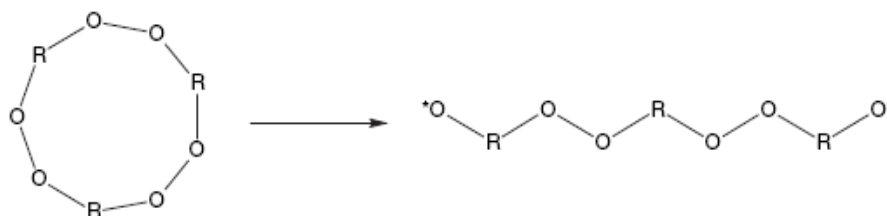


Figura 4: Exemplo de um iniciador triperóxido cíclico (Scorah et al., 2007)

## 2.2. Revisão Bibliográfica

Foram encontrados treze artigos e duas patentes em literatura tratando do assunto da polimerização usando iniciadores multifuncionais. Os resumos destes trabalhos principais encontram-se a seguir. Além destes trabalhos, existem também artigos que estudam os iniciadores mono- e bifuncionais. Estes artigos foram apresentados detalhadamente em Machado (2004). São eles: Villalobos et al. (1991), Dhib et al. (2000), Cavin et al. (2000), Benbachir e Benjelloun (2001), Dhib e Al-Nidawy (2002) e Austesian et al. (2004). A maioria dos modelos, apresentados nos artigos acima, trabalha com o poliestireno (polímero linear) e, um deles, com polietileno (polímero ramificado que

apresenta apenas uma reação de transferência de cadeia para polímero e sua terminação é apenas por combinação). Os iniciadores difuncionais e monofuncionais utilizados, nas referências acima, são peróxidos. As polimerizações consideradas foram via radical livre e na maioria dos casos foram polimerizações em massa e em um ou outro caso, em solução. Todos os modelos apresentam como resultados mais relevantes, apenas, dados de conversão de monômero e pesos moleculares. Os resultados obtidos das simulações com cada iniciador são apresentados separados, em gráficos distintos (este fato, realmente, não evidencia, claramente, as vantagens dos iniciadores com funcionalidade superior sobre os iniciadores monofuncionais).

### **Berti et al. (2007)**

Esta patente refere-se a produtos de poliestireno aperfeiçoados para serem usados em espumação que podem ser obtidos polimerizando estireno na presença de pelo menos um iniciador multifuncional que é trifuncional ou tetrafuncional e pelo menos um iniciador com funcionalidade mais baixa que é bifuncional ou monofuncional. Esta invenção fornece polímeros para aplicação em espumação ou para aplicações de alto impacto onde o polímero tem um índice de fluidez em fusão (MFI) maior e uma distribuição de peso molecular (MWD) mais larga. Os poliestirenos obtidos são particularmente bem apropriados para preparar espumas poliméricas. Ao se preparar estas espumas, o polímero é misturado com um agente de expansão que funciona para produzir células que baixam a densidade do polímero. Como sua resistência em fusão é excelente, o polímero consegue reter mais eficientemente o agente de expansão. Este fato pode gerar redução nos custos de produção por reduzir o tempo de processamento e os custos das matérias-primas.

### **Park et al. (2007)**

Esta pesquisa que resultou em uma patente que consistiu em estudar a preparação de resinas estirênicas de uma estrutura ramificada através da polimerização contínua de uma mistura contendo 100 partes de massa de um monômero estirênico e de 0,001 a 0,1 partes de massa de um iniciador multifuncional. O peso molecular médio mássico obtido desta resina variou numa faixa entre 200000 e 500000. O iniciador multifuncional foi escolhido do grupo dos seguintes iniciadores: 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(t-



butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(t-hexilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)-2-metilciclohexano, 1,1-bis(t-hexilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butil 4,4-bis(t-butilperoxi)valerato, 2,2-bis(4,4-di-t-butilperoxi)ciclohexil)propano, e uma mistura deles. A resina produzida através de tal preparação apresentou boas propriedades mecânicas.

### **Scorah et al. (2007)**

Este trabalho apresenta uma visão geral sobre uma sistemática de investigação do comportamento de um iniciador peróxido tetrafuncional. Este estudo se baseia em três grandes áreas de pesquisa: experimentos cinéticos, caracterização do polímero e modelagem e simulação. A investigação cinética compara o comportamento do iniciador tetrafuncional JWEB50 (ATOFINA Chemicals Inc.) com o de um iniciador monofuncional TBEC (tert-butilperoxi 2-etilhexil carbonato) para uma variedade de monômeros.

Apesar de altas taxas de polimerização serem geradas com o iniciador JWEB50 para todos os monômeros investigados, trocando de um iniciador mono para um iniciador tetra, na verdade, houve o decréscimo do peso molecular para o caso do metacrilato de metila. Por outro lado, os métodos de caracterização cromatográfica foram capazes de detectar ramificações em amostras de poliestireno produzidos com JWEB50 e este já não foi o caso do poli(metacrilato de metila), PMMA. Contudo, evidências de ramificação foram claramente observadas tanto para o poliestireno quanto para o PMMA quando métodos reológicos foram empregados.

De maneira a explicar os resultados experimentais, um modelo matemático foi desenvolvido. Através do seu uso, verificou-se que a concentração e o comprimento da cadeia de várias estruturas poliméricas, linear ou estrela, dependem do tipo de iniciador e das condições de reação. Detalhes sobre o modelo de Scorah et al. (2007) podem ser vistos no ANEXO 1.

### **Scorah et al. (2005)**

Neste trabalho, um modelo matemático para polimerização via radical livre usando iniciadores multifuncionais foi descrito em detalhe com comparações a resultados

experimentais. Reações envolvendo o destino/eficiência dos grupos funcionais são propriamente consideradas, já que anteriormente os modelos cinéticos, encontrados em literatura para iniciadores difuncionais, as ignoravam. A teoria de volume livre foi usada para descrever o regime de difusão controlada. Baseando-se nas previsões do modelo, as concentrações dos multi-radicaís foram estimadas para ser menores que as concentrações dos mono-radicaís. Através de vários casos de estudo, o modelo foi capaz de demonstrar que a concentração e o comprimento de cadeia de várias estruturas de polímeros (linear, estrela ou estrelas acopladas), dependem do tipo de monômero e das condições de reação. O modelo se mostrou bastante útil ao explicar diferenças experimentais no comportamento do iniciador tetrafuncional com estireno comparado ao do iniciador tetrafuncional com o metacrilato de metila (MMA). Em ambos os casos, altas taxas de reação foram obtidas quando houve a troca de iniciador de mono- para tetrafuncional, entretanto a influência no peso molecular variou muito entre os dois sistemas. O trabalho com o estireno mostrou um caminho parecido com o obtido quando do uso de iniciadores difuncionais, onde o iniciador tetrafuncional mantém pesos moleculares similares se comparados aos obtidos com o iniciador monofuncional. Entretanto para o MMA, trocando o iniciador monofuncional por um tetrafuncional, ocorre o decréscimo do peso molecular.

O modelo matemático para o caso do iniciador monofuncional utilizado neste trabalho foi o de Gao e Penlidis (1996 e 1998). Este detalhado modelo foi desenvolvido para polimerização em massa, homopolimerização via radical livre em solução e copolimerização usando iniciadores monofuncionais. O trabalho deles envolveu a revisão de cerca de 800 referências onde modelos, parâmetros do modelo e dados experimentais foram combinados para construir um banco de dados para uma variedade de monômeros, iniciadores, solventes e agentes de transferência de cadeia (CTA). O modelo e o banco de dados são usados aqui neste estudo para prever o comportamento do iniciador monofuncional, tert-butilperoxi 2-etilhexil carbonato (TBEC), enquanto somente o banco de dados é usado para a simulação do iniciador tetrafuncional JWEB50 (ATOFINA Chemicals Inc.), já que o seu modelo, que não existia anteriormente.

Para se definir a modelagem para a polimerização utilizando o iniciador tetrafuncional, algumas hipóteses foram assumidas:

1. Nenhuma cadeia de radical pode ter mais de dois centros ativos.

2. O número máximo de centros que uma cadeia pode ter é dois (não mais de duas estrelas podem se acoplar). Como consequência, o número máximo de sites de peróxidos não decompostos é seis por molécula de polímero e cadeias de radical com dois centros podem apenas terminar em cadeias lineares.

3. A estabilidade térmica dos grupos funcionais não é afetada pela decomposição dos sites vizinhos (todos os grupos funcionais têm cinéticas de decomposição idênticas).

4. Radicais do iniciador, que são os radicais produzidos por decomposição do iniciador e existem antes da propagação começar, não podem ter mais de um site ativo (a molécula de iniciador original não pode ter decomposição simultânea de dois ou mais sites funcionais).

Para a proposição do mecanismo cinético, considerou-se as seguintes espécies:

$R_n^{u,a,c}$	Cadeia de radical com $u$ não decompostos sites, $a$ sites ativos, $c$ centros e $n$ unidades de monômero (comprimento de cadeia total): $0 \leq u \leq 6$ ; $1 \leq a \leq 2$ ; $0 \leq c \leq 2$ ; $n \geq 1$ .
$P_n^{u,a,c}$	Cadeia de polímero morto com índices $u$ , $a$ , $c$ e $n$ , exceto pelo fato de $a = 0$ .
$I_4$	Molécula de iniciador
$I_3, I_2, I_1$	Produtos do grupo funcional do iniciador
$R_{in}^{3,1,1}, R_{in}^{2,1,1}$	Radicais de iniciador com forma de “estrela”
$R_{in}^{1,1,1}, R_{in}^{0,1,1}$	
$R_{in}^{0,1,0}$	Radicais de iniciador lineares
$M$	Monômero
$S$	Solvente

Conhecendo-se as espécies presentes na reação, pode-se descrever o mecanismo cinético proposto e desenvolver as equações do modelo.

Os modelos mono e tetrafuncional foram validados com dados experimentais e proporcionaram estimativas para os parâmetros de volume livre associados ao TBEC e ao JWEB50. O trabalho experimental mostrou que os grupos funcionais do JWEB50 se comportaram como se fossem grupos funcionais do TBEC, e então como resultado, valores de eficiência iguais foram utilizados para cada iniciador. Houve certa disparidade na estimativa dos parâmetros relacionados à terminação controlada pela difusão. As previsões de conversão e de peso molecular concordaram com os dados experimentais para uma larga faixa de temperatura e de concentração de iniciador.

O trabalho experimental com vários monômeros mostrou que altas taxas de reação podem ser obtidas com o iniciador tetrafuncional, contudo somente para certos monômeros não há efeito sobre o peso molecular. Para explicar estes resultados, foram investigados os efeitos da terminação e das reações de transferência no comportamento do iniciador tetrafuncional. Os resultados de simulação mostraram que alterando o modo dominante da terminação de combinação para desproporcionamento ocorre uma drástica queda no peso molecular, maior do que o esperado no caso do iniciador monofuncional. A razão disso é o fato de a terminação por desproporcionamento não permitir a formação de estrelas acopladas.

De modo geral, o modelo tetrafuncional foi capaz de prever bem o comportamento do iniciador JWEB50. O modelo pode ser usado para examinar o efeito de várias reações ou de condições na concentração e no comprimento de cadeia das espécies no mecanismo de polimerização. O modelo foi escrito para processos em batelada, em massa ou em solução, mas pode ser modificado para considerar termos de fluxo.

### **Wang et al. (2005)**

Neste trabalho experimental, dois tipos de cristais de polímeros com estrutura de estrela de três pontas, MJLCPs (cristais de polímero “mesogen-jacketed”) com diferentes centros (centro rígido e centro flexível) foram sintetizados através do 2,5-bis[(4-metoxifenil) oxicarbonil] estireno (MPCS), que foi iniciado por dois iniciadores trifuncionais diferentes, o 1,3,5-(2'-bromo-2' metilpropionato) benzeno ( $I_a$ ) e o 1,1,1-tris (2-bromo-isobutirionximetil) propano ( $I_b$ ), respectivamente. A caracterização destes polímeros feita por HNMR (Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear por Próton)

e GPC, claramente, suporta a formação da estrutura de estrela de três pontas PMPCS (poli{2,5-bis[(4-metoxifenil)oxicarbonil] estireno}). Este polímero apresentou um estreita distribuição de peso molecular e o seu peso molecular médio numérico concordou com o valor teórico, o que revela a eficiência na iniciação.

Os comportamentos de líquido cristalino dos dois tipos de polímero de estrela de três pontas com diferentes estruturas foram investigados através do método de DSC (Differential Scanning Calorimetry) e de POM (Polarized Optical Microscope) e verificou-se que o comportamento de líquido cristalino não se correlaciona com a estrutura do centro, mas se correlaciona com o comprimento do braço da estrutura de estrela de três pontas. Somente cada braço dessa estrutura com um valor de peso molecular médio numérico maior que um determinado valor (9000 g/mol) pode formar a fase de líquido cristalino, que é estável à temperatura de decomposição da estrela MJLCPs.

#### **Arioli (2004)**

Este trabalho apresentou um estudo experimental e computacional sobre alguns peróxidos orgânicos que, quando adicionados ao meio reacional, fornecem, devido a sua baixa estabilidade, radicais livres ao sistema. Estes, por sua vez, darão início à polimerização propriamente dita. Atualmente alguns destes grupos peróxidos já são empregados, porém, os tradicionalmente utilizados pertencem ao grupo dos iniciadores monofuncionais, ou seja, que apresentam apenas um grupo peróxido que irá sofrer cisão. Neste estudo apresentam-se algumas alternativas, que compreendem a utilização de iniciadores monofuncionais pouco estudados, iniciadores bifuncionais, coquetel de iniciadores monofuncionais e coquetel de um iniciador mono com outro bifuncional, na tentativa de conduzir-se a reação de polimerização via radical livre, sem alterar significativamente as propriedades do produto final. Para executar esse objetivo, foi realizada a modelagem matemática para as reações iniciadas pelos diferentes iniciadores e, depois, foi efetuada a validação dos modelos com os dados experimentais. Após a validação dos modelos, foi proposta a utilização de um algoritmo de otimização para a polimerização do estireno, com capacidade de fornecer, com base na conversão e peso molecular médio ponderal do polímero, as condições reacionais mais adequadas em termos de temperatura e de concentração de iniciador (es). Esta ferramenta pode trazer inúmeras

vantagens principalmente em relação à economia de tempo e de reagentes, podendo rapidamente fornecer as condições mais apropriadas para diferentes situações reacionais.

#### **Sheng et al. (2004)**

O objetivo deste trabalho experimental foi estudar a polimerização via radical livre do estireno utilizando um iniciador cíclico trifuncional do tipo peróxido (TETMTPA). Apesar do nome comercial do iniciador utilizado nesta pesquisa ser diferente do Trigonox 301, como será visto no Capítulo 3 e no Anexo 2, o TETMTPA apresenta o mesmo nome oficial e a mesma estrutura do Trigonox 301.

Experimentos com uma completa faixa de conversão foram realizados para verificar os efeitos da temperatura e da concentração de iniciador na cinética de polimerização, no peso molecular e na polidispersidade. O método de Cromatografia por Permeação em Gel (GPC) foi utilizado para medir o peso molecular e a para verificar a distribuição do peso molecular do poliestireno.

Quando este iniciador multifuncional foi utilizado na polimerização do estireno a altas temperaturas, foi possível produzir polímeros com altos pesos moleculares e com estreitas faixas de polidispersidades a uma alta taxa de reação. Isto mostra que o peso molecular e a polidispersidade foram influenciados pela concentração de iniciador e pela temperatura de polimerização da maneira esperada. Além disso, o poliestireno obtido com o peróxido trifuncional, com ligações O-O em suas cadeias moleculares foram analisados usando os métodos de análise de DSC (Differential Scanning Calorimetry) e de GPC.

Este artigo apresenta o primeiro estudo detalhado da polimerização em massa do estireno via radical livre utilizando o iniciador trifuncional TETMTPA. O efeito deste iniciador na dispersão e nas características estruturais do polímero produzido, também foi analisado. Esta polimerização obedeceu as tendências esperadas de uma reação de polimerização em relação ao efeito da temperatura e da concentração de iniciador. Amostras de polímeros produzidos utilizando o iniciador TETMTPA apresentaram um pico exotérmico no DSC (quebra de ligações O-O depois de o polímero estar formado). No caso de polímeros produzidos através de iniciadores monofuncionais não há a presença deste pico. O peso molecular do polímero antes de um aquecimento era apenas um pouco mais alto do que depois de ser aquecido. Isto forneceu evidência da existência de poucas ligações

O-O nas cadeias poliméricas. A presença das ligações O-O nas cadeias poliméricas decresceram com a conversão.

Os gráficos com os resultados obtidos deste trabalho bem como, as rotas consideradas para a decomposição do iniciador trifuncional TETMTPA encontram-se nos ANEXO 2.

Neste trabalho, vários estudos foram realizados para demonstrar a gradual decomposição do TETMTPA e o aumento nos valores do peso molecular mássico proveniente dos peróxidos não decompostos presentes nas cadeias poliméricas. Todos os resultados colaboraram para mostrar que as três ligações O-O do TETMTPA e as ligações O-O não-decompostas no polímero tem a mesma atividade e que o TETMTPA se decompõe e inicia a polimerização

### **He et al. (2003)**

Neste estudo computacional, o método de Monte Carlo foi aplicado para simular a polimerização vinílica por auto-condensação (SCVP) na presença de um iniciador multifuncional com diferentes constantes da taxa de reação. Simulações mostraram que com o aumento da reatividade do iniciador multifuncional, a distribuição do peso molecular diminui, a fração do polímero hiper-ramificado multi-armado aumenta e a melhor razão de reatividade entre o iniciador multifuncional e os radicais do monômero  $AB^*$  (de onde geralmente começa o SCVP) é de 10/1. A diferença de reatividade dos dois sites ativos no radical  $AB^*$  causa grandes efeitos na distribuição do peso molecular e no grau de ramificação. O grau de ramificação e a fração de pontos de ramificação dependem ambos da conversão das duplas ligações, da diferença de reatividade dos dois centros ativos no radical  $AB^*$  e da não relação com iniciador multifuncional adicionado. Detalhes sobre este modelo, encontram-se no ANEXO 3.

Todas as simulações foram realizadas em sistemas de reação contendo  $10^8$  monômeros no início.

Concluindo, este estudo mostrou que o uso do iniciador multifuncional leva a uma distribuição do peso molecular mais estreita e que o seu uso não causa efeito no grau de ramificação.

### Carlmark et al. (2002)

Através deste estudo experimental um iniciador multifuncional para ATRP (“Atom Transfer Radical Polymerization”) foi sintetizado através da reação de um poliéster, baseado no 3-etil-3-(hidroximetil)oxetano com 2-bromo-isobutirilbromide. O macroiniciador obtido possui 25 sites iniciadores por molécula. Ele foi utilizado na polimerização por transferência atômica do metacrilato de metil mediado pelo Cu(I)Br e pelo tris(2-(dimetilamino)etil)amina ( $\text{Me}_6\text{-TREN}$ ) em acetato de etila a temperatura ambiente. O resultado obtido foi um copolímero com arquitetura dendrítica-linear que pode ser visto na Figura 7.

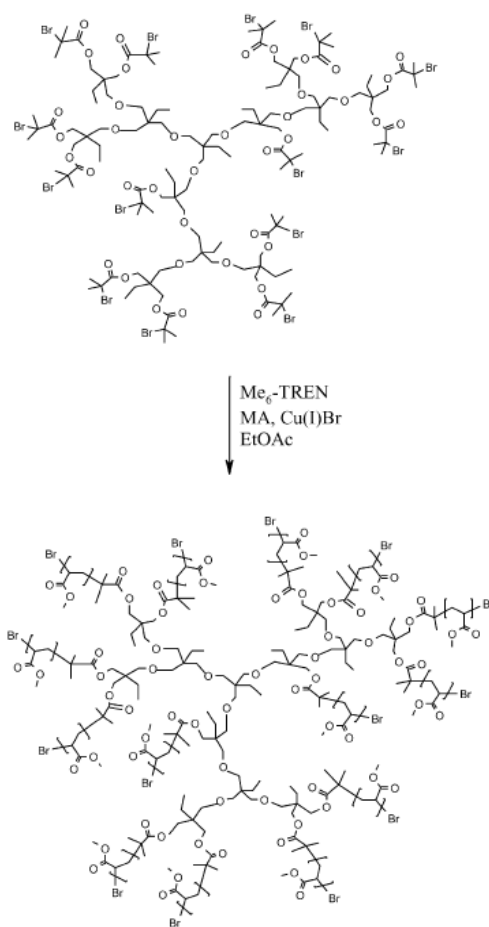


Figura 7: Esquema da polimerização do metil acrilato através de um macroiniciador hiper-ramificado.

O alto número de cadeias em crescimento de cada macromolécula aumenta a probabilidade de reações inter e intramolecular. Para controlar estes tipos sistemas de



polimerização e preveni-los da formação de gel, a concentração dos radicais em propagação foi mantida baixa. A polimerização nestas condições, então, foi bem controlada. Quando foi usada uma razão de sites iniciadores/catalisador de 1:0,05, os polímeros de todas as reações apresentaram baixa polidispersidade, variando de 1,1 à 1,4, sendo a polimerização obtida de mais sucesso. Nenhuma das polimerizações sob estas condições sofreram efeito gel. Conversões de monômero atingiram 65%, mantendo-se o controle sobre a polimerização.

### **Cerna et al. (2002)**

Um estudo experimental sobre polimerização em massa via radical livre do estireno na presença de iniciadores cíclicos bi- e trifuncionais (triperóxido de ciclohexanona, triperóxido de dietilcetona, triperóxido de acetona e diperóxido de pinacolone) foi realizado para se observar o comportamento de iniciadores multifuncionais. Quando estes iniciadores são utilizados na polimerização do estireno a altas temperaturas, é possível produzir polímeros com altos pesos moleculares e polidispersidades estreitas a uma alta taxa de reação. Adicionalmente, estes iniciadores são usados também em uma mistura que mostra que os parâmetros moleculares são influenciados pela concentração de iniciador no sistema de iniciação, em adição ao sistema empregado.

O mecanismo proposto por Cerna et al. (2002) está apresentado detalhadamente no ANEXO 4.

A faixa de temperatura utilizada nos experimentos foi entre 130°C e 150°C e nesta faixa, através do mecanismo A (Figura 1, ANEXO 4) verificou-se, depois de se realizar vários experimentos, que o iniciador se decompõe gradualmente e que o polímero formado com peróxidos não-decompostos na cadeia são responsáveis pelo aumento no peso molecular mássico,  $M_w$ .

A temperaturas mais altas que estas, os resultados revelaram um substancial aumento da conversão, mas um drástico decréscimo no peso molecular. Esta situação foi atribuída a uma total e não gradual decomposição das ligações peróxidos (O-O) dos iniciadores, conforme está representado no mecanismo B da Figura 1 do ANEXO 4.

Concluindo, este estudo verificou que o iniciador trifuncional DEKTP (triperóxido de dietilcetona) e o iniciador bifuncional PDP (diperóxido de pinacolone) apresentaram comportamento típico de iniciador multifuncional, conseguindo simultaneamente alta taxa

de reação e alto peso molecular na polimerização do estireno. O uso de misturas de iniciadores não apresentaram benefícios em relação aos iniciadores multifuncionais sozinhos.

### **Hong et al. (2001)**

Neste trabalho experimental, polímeros hiper-ramificados foram sintetizados através da polimerização vinílica por auto-condensação (SCVP) do 2-[(2-bromobutiril)oxi]etil metacrilato (BBEM) na presença de um iniciador tetrafuncional (THABP) utilizado na polimerização via radical por transferência atômica. A estrutura e as propriedades dos polímeros obtidos foram caracterizadas por HNMR (Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear por Próton), SEC (Cromatografia de Exclusão por Tamanho), RALLS (“Right Angle Laser Light Scattering”), DV (Viscosímetro Diferencial) e RI (Refratômetro Diferencial). O efeito do iniciador tetrafuncional no grau de ramificação (DB), no peso molecular e na distribuição do peso molecular dos polímeros foi estudado. Mais detalhes encontram-se no ANEXO 5.

Como resultado, observou-se, neste estudo, que a adição do iniciador tetrafuncional THABP diminui o índice de polidispersidade apenas quando a relação entre a concentração de iniciador e a concentração de monômero era alta. Em relação ao peso molecular médio mássico, o uso do iniciador tetrafuncional proporcionou o seu aumento. Em relação ao peso médio numérico, o aumento só começou a ser significativo a partir do momento em que relação entre monômero e iniciador se tornou alta. E além disso, a utilização deste iniciador aumentou consideravelmente a possibilidade de formação de polímeros hiper-ramificados.

### **Hong e Pan (2001)**

Neste estudo experimental, uma série de poliácrlatos hiper-ramificados foi sintetizada através da polimerização vinílica por auto-condensação (SCVP) do 2-[(2-bromobutiril)oxi]etil acrilato (BBEA). A polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP) utilizando o iniciador tetrafuncional THABI dormente (bloqueado com bromoisobutiriato) foi utilizada para formar moléculas centro-formadoras. A estrutura e as

propriedades dos polímeros obtidos foram caracterizadas por HNMR (Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear por Próton), SEC (Cromatografia de Exclusão por Tamanho), RALLS (“Right Angle Laser Light Scattering”), DV (Viscosímetro Diferencial) e RI (Refratômetro Diferencial). O efeito do iniciador tetrafuncional no grau de ramificação (DB), no peso molecular e na distribuição do peso molecular dos polímeros foi estudado.

Os mecanismos considerados são os mesmos representados no ANEXO 5.

Como resultado, observou-se, neste estudo, que a adição do iniciador tetrafuncional THABP estreitou a distribuição do peso molecular (MWD) dos poliésteres hiper-ramificados devido à alta reatividade de iniciação dos sites no monômero AB\*. Em relação ainda ao MWD, ela foi se tornando estreita conforme a relação entre iniciador e monômero se tornou alta. E além disso, a polidispersidade do polímero decrescerá conforme a diferença da reatividade de iniciação entre o iniciador multifuncional e o site de iniciação do monômero aumentar.

#### **Liang et al. (2000)**

Neste trabalho computacional, o método de Monte Carlo foi aplicado para se investigar a cinética da reação de enxerto (*grafting*) na copolimerização via radical livre. Nas últimas décadas, a simulação de Monte Carlo se mostrou um método poderoso para investigar a cinética de polimerizações, com pode ser visto em Bruns et al. (1981). Com este método, parâmetros como polidispersidade média e distribuição do peso molecular podem ser monitoradas a qualquer momento durante a polimerização. O objetivo deste trabalho é aplicar este método para a predição das características da copolimerização via enxerto (*graft*) e comparar estes resultados com os das teorias e de experimentos conhecidos para verificar a validade da simulação, e assim, extrapolar a sua aplicação para outros sistemas.

O princípio da simulação para a polimerização via enxerto (*grafting*) é baseado no algoritmo de Gillespie. Detalhes da modelagem, encontram-se no ANEXO 6.

A simulação de Monte Carlo para a polimerização via enxerto (*graft*) do estireno foi realizada. O programa foi escrito em Fortran para um computador Pentium 166Hz.

A simulação se mostrou em concordância com os resultados teóricos e com os experimentais. Isto prova que o método de Monte Carlo é bastante efetivo para a investigação da cinética de reações de enxerto (*grafting*) na copolimerização via radical livre.

### Narita et al. (2000)

Este estudo experimental apresenta a polimerização controlada do metacrilato de metila através de um iniciador trifuncional samarium enolato. A Figura 5 apresenta o esquema desta reação. Este iniciador foi preparado através da redução do 1,3,5-tris(2-bromoisobutiroiloximetil) benzeno com  $\text{SmI}_2$ . Foi realizada a caracterização do polímero através de HNMR (Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear por Próton) e GPC (Cromatografia por Permeação em Gel) e claramente detectou-se a formação do poli-metacrilato de metila (PMMA) com a estrutura na forma de estrela de três pontas representada na Figura 6. Esta estrutura conferiu uma estreita distribuição de peso molecular e o seu peso molecular concordou com o valor teórico, o que revela a considerável eficiência do iniciador.



Figura 5: Esquema da iniciação do MMA através de ésteres de 2-bromoisobutírico com iodeto de samarium(II).

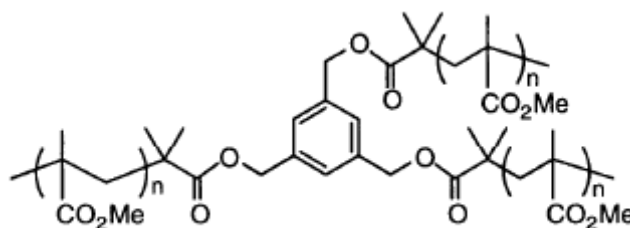


Figura 6: Estrutura na forma de estrela de três pontas do poli metil metacrilato

### **Driscoll e Bevington (1985)**

O objetivo deste trabalho computacional foi determinar a distribuição do peso molecular usando-se iniciadores multifuncionais com estrutura  $R_1-R_1-R_2-R_2-R_1-R_1$  em polimerizações via radical livre em dois estágios.

Primeiramente, foi considerado o caso onde o grupo  $R_1-R_1$  sofre quebra antes que o grupo  $R_2-R_2$ , iniciando o primeiro estágio. Depois, foi feito o contrário sendo o grupo  $R_2-R_2$  sofre quebra antes que o grupo  $R_1-R_1$ , iniciando por sua vez o primeiro estágio. Nos casos em que ocorreram terminação por desproporcionamento, expressões analíticas foram usadas para cálculo da distribuição do peso molecular. No caso da terminação por combinação, foram realizadas simulações usando o método de Monte Carlo, já que expressões analíticas não puderam ser obtidas.

Para caso da terminação por desproporcionamento utilizou-se as Distribuições de Schulz-Flory. Detalhes sobre a modelagem, encontram-se no ANEXO 7.

Os resultados obtidos mostraram que foi possível descrever a distribuição do peso molecular nos casos em que a terminação por desproporcionamento ocorre, utilizando a distribuição de Schulz-Flory. Entretanto, é necessário recorrer à simulação para pelo menos o segundo estágio quando a terminação ocorre por combinação. Aplicando estes resultados a sistemas reais, complicações aparecem em relação a alguns aspectos como a existência de transferências de cadeia, efeito gel e tipos de terminação misturados. Contudo, os dados obtidos neste trabalho servem para guiar outras pesquisas em termos do que se pode esperar como resultados.

### **2.3. Conclusão.**

Arioli (2004) e Driscoll e Bevington (1985) apresentaram-se, entre as referências aqui citadas, como os precursores do estudo da polimerização via radical livre com iniciadores com funcionalidade maior ou igual a dois. O primeiro apresenta uma investigação computacional e experimental e o segundo, apenas computacional, usando o método de Monte Carlo.

He et al. (2003) e Liang et al. (2000) apresentaram estudos que utilizaram o método de Monte Carlo para simulações. He et al. (2003), simulou a polimerização por

auto-condensação na presença de um iniciador multifuncional. Já Liang et al. (2000) investigou a cinética de reação de enxerto (*grafting*) na copolimerização via radical livre.

Wang et al. (2005), Carlmark et al. (2002) e Narita et al. (2000) apresentaram a síntese de iniciadores multifuncionais do tipo ésteres para a síntese de cristais de polímeros (*meson-jacked*) (Wang et al., 2005), para a polimerização via radical por transferência atômica, ATRP, (Carlmark et al., 2002) e para a polimerização controlada (Narita et al., 2000).

Hong et al. (2001) e Hong e Pan (2001) apresentaram a síntese de polímeros hiper ramificados através da polimerização por auto-condensação na presença de iniciadores tetrafuncionais utilizados na polimerização via radical por transferências atômica.

Finalmente, pode-se verificar que os trabalhos mais relevantes encontrados como referências para esta pesquisa foram Scoria et al. (2007), Scoria et al. (2005), Sheng et al. (2004) e Cerna et al. (2002). Os dois primeiros investigaram o uso de um iniciador multifuncional tetrafuncional, do ponto de vista experimental e computacional e os dois últimos, o uso de iniciadores multifuncionais trifuncionais cíclicos, do ponto de vista experimental apenas. Estes trabalhos estudaram o efeito destes iniciadores na polimerização via radical livre. Além disso, as patentes de Berti et al. (2007) e Park et al. (2007) apresentaram, experimentalmente, o uso de iniciadores tetrafuncionais e trifuncionais cíclicos para aplicação na produção de resinas e espumas estirênicas.

Concluindo, deve-se ressaltar a importância da contribuição que este trabalho traz; o desenvolvimento de um modelo matemático, já que não existe em literatura uma ferramenta que prevê a polimerização via radical livre usando um iniciador trifuncional cíclico. Através do software desenvolvido, uma grande quantidade de informações tanto a respeito do polímero formado quanto das espécies presentes em reação foi gerada sem haver a necessidade de se realizar um experimento.

## **CAPÍTULO 3**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

A parte experimental foi realizada no laboratório LASSPQ (Laboratório de Análise, Síntese e Simulação de Processos Químicos) do Departamento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Os experimentos foram realizados desde o fim de 2006, ao longo de 2007 e começo de 2008.

#### **3.1. Metodologia**

Inicialmente, realizou-se a síntese, em ampolas, do poliestireno utilizando-se iniciadores mono e trifuncionais, varrendo todo o espectro de conversão. O polímero foi, então, caracterizado através da análise de seus pesos moleculares em GPC (Cromatografia por Permeação em Gel). Os resultados serviram de subsídios para um melhor entendimento do comportamento de iniciadores trifuncionais na produção de poliestireno, gerando dados para a validação de um modelo desenvolvido (Capítulo 4).

##### **3.1.1. Síntese do Polímero**

##### **Purificação do Monômero**

O monômero foi purificado de qualquer inibidor adicionado pelo fabricante (para garantir transporte e estocagem seguros).

Uma solução 10% de NaOH (hidróxido de sódio) em água deionizada foi preparada e estocada em frasco volumétrico.

Adicionou-se 250 ml de monômero num funil de separação juntamente com aproximadamente 25 ml de solução de NaOH. Agitou-se o balão e fez-se a separação de fases, seguida da lavagem com água deionizada (Figura 1). Após a lavagem, o monômero

foi colocado em um erlenmeyer com cloreto de cálcio peletizado, para agir como agente secante.

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

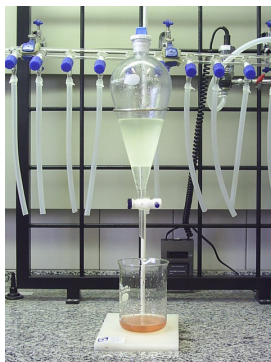


Figura 1: Purificação do monômero

### **Polimerização**

Quantidades desejadas de monômeros e iniciadores foram pesadas, em balança analítica, e adicionadas em um frasco.

Adicionou-se quantidades da solução monômero-iniciador em ampolas (aproximadamente 2 ml), que são conectadas em um painel suporte, a fim de mantê-las dentro de um recipiente com nitrogênio líquido e permitir sistema de exaustão usando bomba à vácuo. Estas ampolas, são ampolas de vidro com diâmetro interno de 5 mm e comprimento de 25 cm.

Após congelamento da solução, ligou-se o vácuo para a remoção de oxigênio, que age como inibidor (Figura 2a). As válvulas foram então fechadas e descongelou-se a solução através da retirada das ampolas do nitrogênio e submersão em um becker com etanol. Repetiu-se este ciclo por pelo menos três vezes. Cada ampola foi, então, selada usando-se uma tocha com fogo. Após seladas, as ampolas passam a ter um comprimento de, aproximadamente, 21 cm.

As ampolas foram colocadas em um banho de óleo aquecido com circulação do fluido a uma determinada temperatura, onde ocorreram as reações de polimerização (Figura 2b). As ampolas foram retiradas em diversos intervalos de tempo pré-estabelecidos, sendo



colocadas em banhos de gelo e em seguida, nitrogênio líquido para parar a reação. Após pesagem, a mistura foi retirada das ampolas e a conversão pode ser calculada por gravimetria.

A mistura polímero/monômero foi dissolvida usando-se diclorometano e depois precipitada com etanol ou metanol. No caso específico dos polímeros obtidos através do iniciador trifuncional, por eles serem difíceis de dissolver em diclorometano (demorava-se semanas para dissolvê-los), utilizou-se o solvente THF (tetrahidrofurano) nesta etapa. Como poderá ser visto nos próximos parágrafos, o THF foi usado para a preparação das amostras que foram analisadas por GPC (Cromatografia por Permeação em Gel). Apesar de ser um solvente químico perigoso e de uso controlado, foi o único que conseguiu dissolver as amostras de poliestireno obtidas através do iniciador trifuncional. Após evaporação de todo solvente dentro da capela com circulação forçada, as amostras foram colocadas em secadora a vácuo para total remoção de monômero e solvente. Depois de secas, as amostras foram transferidas para vials (pequenos tubos de vidro) para posterior análise.



Figura 2a e 2b: Congelamento das ampolas e ampolas em banho de óleo aquecido (reação de polimerização), respectivamente.

### 3.1.2. Caracterização do Polímero

Em vials, dissolveu-se as amostras de polímeros em THF (tetrahidrofurano), que foi previamente filtrado em filtros  $0,02 \mu m$ , numa concentração típica de  $0,008g$  de polímero em  $2 mL$  de solvente. Uma vez dissolvidas, as soluções poliméricas foram filtradas com filtros de  $0,45 \mu m$  e seringas.

Utilizou-se para a caracterização do polímero a Cromatografia por Permeação em Gel (GPC) com três detectores (de índice de refração, viscosimétrico e de espalhamento de

luz). O solvente THF usado no equipamento de GPC foi preparado, através de filtração em filtros com membranas e em seguida através do uso de aparelho de ultra-som.

Nas análises foram usadas 2 colunas (ViscoGEL I-series) de dimensões (7,8 mm x 30 cm). Estas colunas separam polímeros com peso molecular de até 10 milhões. A calibração foi realizada, primeiramente, com uma corrida com o polímero padrão poliestireno com peso molecular de 115.000 (PS115K). Através dela, foram realizadas integrações e houve a construção de um modelo de calibração. Em seguida, outra corrida foi realizada com o polímero padrão poliestireno com peso molecular de 400.000 (PS400K). Novamente, foram realizadas integrações. Depois, aplicou-se o modelo, anteriormente, construído e verificou-se se as informações ( $M_n$  e  $M_w$ ) obtidas com o modelo eram validadas com as informações contidas no padrão. Em caso afirmativo, dava-se início a análise das amostras. As faixas de poliestirenos padrões são bem largas, vão de 1K até 4000K. A vazão de alimentação usada nas análises foi de 1,0 mL/min. As colunas foram escolhidas com base no peso molecular esperado para os polímeros.

### 3.1.3. Esquema de Experimentos

A polimerização em massa (*bulk*) de estireno via radical livre usando iniciador trifuncional foi investigada analisando-se os efeitos de duas variáveis: temperatura (T) e concentração de iniciador (C).

O polímero produzido foi analisado, a fim de se avaliar a influência destas variáveis na conversão e pesos moleculares. Combinações entre as variáveis foram testadas, como apresentado, abaixo, no diagrama da Figura 3.

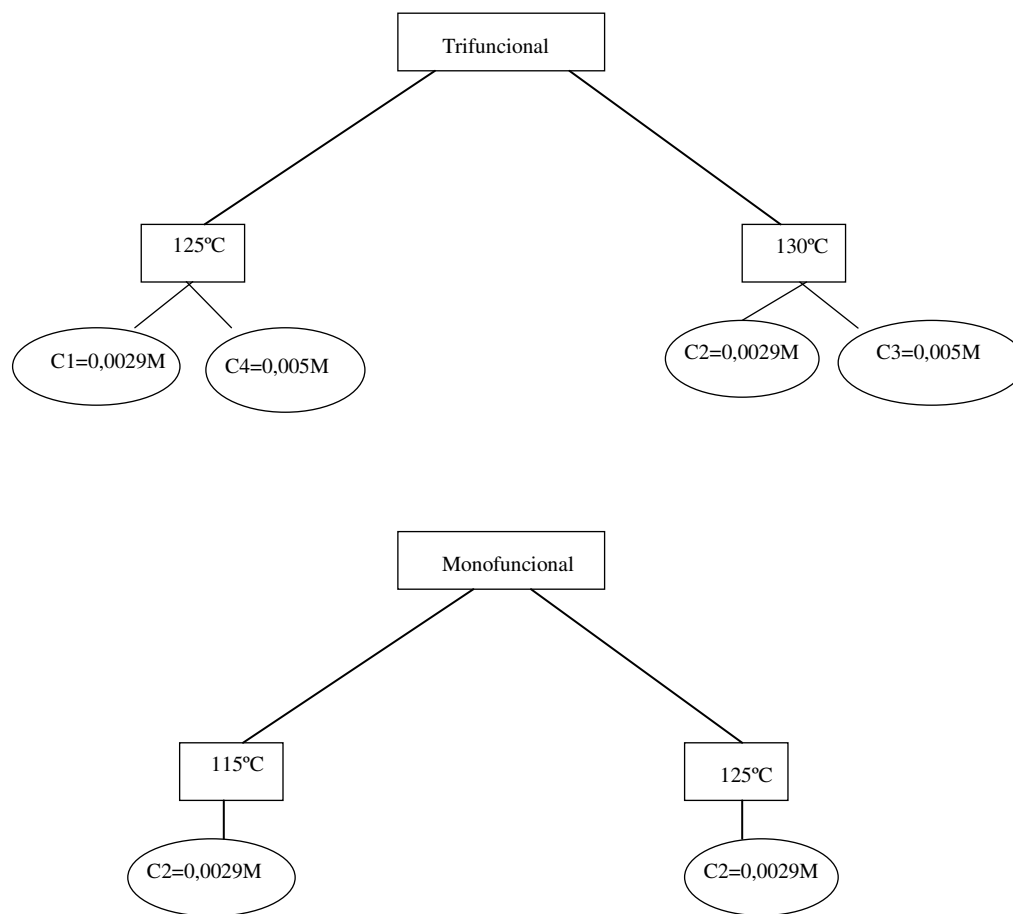


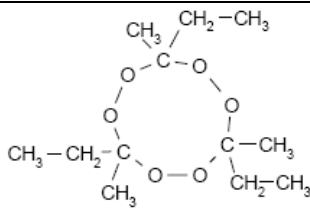
Figura 3: Projeto de experimentos

As reações de polimerização realizadas estão apresentadas na Figura 3. Os valores de T e [I] (concentração de iniciador) usados foram os típicos encontrados em literatura (Sheng et al., 2004 e Cerna et al., 2002).

#### 3.1.4. Iniciador Trifuncional.

O iniciador trifuncional utilizado nesta pesquisa é o Trigonox 301 (T301) da Akzo Nobel. Na Tabela 1, encontram-se algumas informações sobre ele. É necessário ressaltar que houve bastante dificuldade para se encontrar um iniciador trifuncional para a realização da parte experimental, por ser este um iniciador pouco comum se comparado com os iniciadores mono e difuncionais.

**Tabela 1: Algumas Propriedades do Trigonox 301**

<b>Descrição do Produto</b>	3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano (41% solução em isoparafina)		
<b>Fórmula</b>			
<b>Peso Molecular</b>	264,3 g/mol		
<b>Densidade (20°C)</b>	875 kg/m <sup>3</sup>		
<b>Viscosidade (20°C)</b>	5 mPa.s		
<b>Meia Vida</b>	0,1h (170°C)	1h (146°C)	10h (125°C)
<b>Energia de Ativação</b>	150,23 KJ/mol		
<b>Constante A</b>	1,02E+15 s <sup>-1</sup>		
<b>Temp. Estocagem</b>	40°C (máx.)	0°C (min.)	
<b>Estabilidade Térmica</b>	110°C (SADT*)	105°C (ET**)	

\*Self-Accelerating decomposition Temperature

\*\*Emergency Temperature

Como já foi mencionado no Capítulo 2, o T301, possui o mesmo nome oficial e a mesma estrutura do iniciador trifuncional cíclico TETMTPA usado por Sheng et al. (2004) e, portanto, deve ser o mesmo composto químico.

O iniciador trifuncional Trigonox 301, segundo a Akzo, é utilizado por produtores de polipropileno (PP) e de polietileno de baixa densidade (PEBD) que o misturam em polipropileno pronto como aditivo para controle de reologia, de viscosidade e como iniciador em reações de polimerização para a produção de polietileno de baixa densidade.

Obteve-se sucesso nas negociações para se conseguir um iniciador trifuncional apenas com a Akzo Nobel (Brasil-Holanda). Elas começaram em Agosto de 2005 e só no início de 2006, obteve-se a concessão da importação de uma amostra gratuita do iniciador trifuncional T 301. A primeira amostra chegou ao final de Maio de 2006.

A amostra, aproximadamente 1 litro de iniciador, chegou em um recipiente de plástico transportada em um ambiente com temperatura menor que 40°C, conforme foi

informado pela Akzo. O iniciador consiste em um líquido transparente. Na verdade, o iniciador não se encontra puro, ele encontra-se em solução. Sua pureza era de 41,29%. Ele é encontrado assim, porque devido a presença de três ligações O-O ele se torna um composto bem instável e inflamável. O solvente funciona como uma substância que mantém estável o iniciador e permite que ele seja utilizado, armazenado e transportado.

Polimerizações em ampolas já foram realizadas utilizando outros iniciadores líquidos (mono e difuncionais) que ficavam armazenados, no freezer por causa da instabilidade das ligações O-O. Estes iniciadores, quando retirados do freezer apresentam a aparência de estarem congelados, mas com uma leve agitação, eles se soltam e voltam a ficar líquidos incolores. Quando a amostra do iniciador trifuncional T301 chegou ao laboratório, por precaução já que o iniciador é bem instável e por não haver nenhuma restrição à temperatura de armazenamento abaixo de 0°C no manual que foi recebido, colocou-se a amostra no freezer. De um dia para o outro, a amostra congelou e ficou com coloração esbranquiçada e opaca. Tirou-se a amostra do freezer e fez-se uma pequena agitação. O iniciador não se soltou, não virou líquido de novo e continuou opaco. Mais uma vez, fez-se uma agitação, mas não houve mudança. Fez-se, então, uma consulta a Akzo e segundo eles, na temperatura abaixo de 0°C, a solução congelou separando o iniciador do solvente e então, depois que a amostra descongelasse, ela se tornaria opaca e, provavelmente, o iniciador perderia sua atividade. Foi exatamente o que se sucedeu. Amostra, então, foi devolvida para a Akzo para descarte.

Devido a este incidente, uma nova amostra teve que ser importada, e todo o processo se iniciou novamente. A segunda amostra chegou, finalmente, no fim de outubro de 2006. Pedimos para a Akzo se seria possível uma amostra bem menor do que a primeira, já que este iniciador apresentou certa periculosidade e então eles enviaram apenas 100 mililitros. A pureza desta segunda amostra era de 40,7%.

Os trabalhos de Sheng et al. (2004) e Cerna et al. (2002) comentam sobre a periculosidade dos iniciadores trifuncionais.

A amostra, então, foi armazenada no laboratório, em um armário com constante refrigeração entre 18°C e 25°C. Além disso, ela fica isolada em certa área do armário sem outros produtos químicos ou objetos juntos. Fica também isolada da passagem de pessoas, de portas e de gavetas; encontrando-se em uma área tranqüila.

O primeiro experimento foi realizado na primeira quinzena de novembro de 2006.

O experimento foi realizado normalmente da mesma forma como já havia sido realizado com outros peróxidos. Entretanto, algumas dificuldades foram encontradas na realização da polimerização do estireno em ampolas usando o iniciador trifuncional T301. Foram realizadas quatro corridas experimentais. A descrição da realização destes experimentos encontra-se no Capítulo 5.

### **3.1.5. Conclusão.**

Neste capítulo foram apresentados os procedimentos experimentais, o esquema de experimentos e a realização da caracterização do polímero através das análises do GPC. O iniciador trifuncional cíclico T301, também foi apresentando, juntamente com algumas de suas propriedades e características. Foi relatado, também, um pouco do histórico das negociações para sua obtenção e algumas situações que ocorreram devido a sua utilização.

## CAPÍTULO 4

### MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Para se fazer a modelagem da polimerização via radical livre através de um iniciador trifuncional foi necessário propor um mecanismo cinético de reações, já que este não foi encontrado em literatura aberta. A proposta inicial foi desenvolver um mecanismo de reação usando como ponto de partida o trabalho desenvolvido pela bolsista em seu projeto de mestrado (Machado, 2004), que estuda a polimerização com iniciadores difuncionais. Usando uma analogia ao que foi desenvolvido pela bolsista no caso de iniciadores difuncionais, e extrapolando para o caso de iniciadores trifuncionais, algumas propostas foram testadas. Depois de se conseguir alguns resultados experimentais, de conversão e de pesos moleculares, pode-se verificar a validade de vários mecanismos supostos. Houve a necessidade de explorar novos possíveis caminhos para o mecanismo cinético (Sheng et al., 2004) da polimerização do estireno com este iniciador trifuncional com comportamento tão peculiar. Vale salientar ainda que o novo mecanismo proposto neste projeto inclui uma série de hipóteses simplificadoras que serão detalhadas na seção 4.1. Como nesta pesquisa usou-se como caso estudo a polimerização de estireno, as etapas de terminação por desproporcionamento não foram levadas em consideração.

#### 4.1. Hipóteses do Modelo

Para se definir a modelagem para a polimerização utilizando o iniciador trifuncional, algumas hipóteses foram assumidas para se propor o mecanismo cinético:

1. Nenhuma cadeia de radical pode ter mais de dois sítios ativos. O número máximo de centros que uma cadeia pode ter é dois (não mais de duas cadeias poliméricas crescentes podem se acoplar). Como consequência, o número máximo de peróxidos não decompostos é dois por molécula de polímero

2. Após a decomposição inicial do iniciador, considerou-se que o radical formado com dois peróxidos não decompostos, por ser extremamente instável (Sheng et al., 2004), é imediatamente decomposto em dois novos radicais sendo que um deles conterà um

peróxido não decomposto. Devido a este rápido consumo do radical inicial formado com dois peróxidos não decompostos, a presença do radical inicial no mecanismo será negligenciada no mecanismo cinético.

3. A constante da taxa de decomposição para todos os grupos peróxidos é a mesma, assim como a eficiência relativa à quebra de cada grupo peróxido. ( $k_d = k_{d1} = k_{d2}$ )

4. Todas as moléculas de polímeros formadas serão circulares.

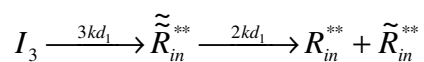
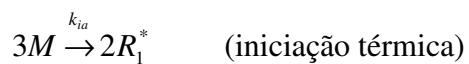
Para a proposição do mecanismo cinético, foram consideradas as seguintes espécies:

$I_3$	Molécula de iniciador trifuncional
$M$	Monômero
$\tilde{R}_{in}^{**}$	Radical proveniente da quebra do primeiro peróxido da molécula do iniciador trifuncional que é rapidamente consumido formando $R_r^{**}$ e $\tilde{R}_r^{**}$
$R_r^{**}$	Radical sem peróxidos não decompostos em sua estrutura <b>(Dirradical sem peróxidos não decompostos)</b>
$\tilde{R}_r^{**}$	Radical com um peróxido não decomposto em sua estrutura <b>(Dirradical com um peróxido não decomposto)</b>
$P_r$	Molécula de polímero circular sem peróxidos não decompostos
$\tilde{P}_r$	Molécula de polímero circular com um peróxido não decomposto
$\tilde{\tilde{P}}_r$	Molécula de polímero circular com dois peróxidos não decompostos

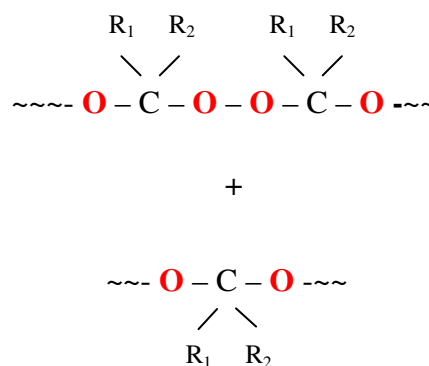
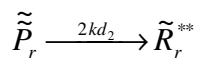
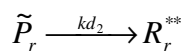
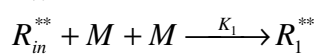
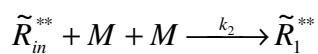
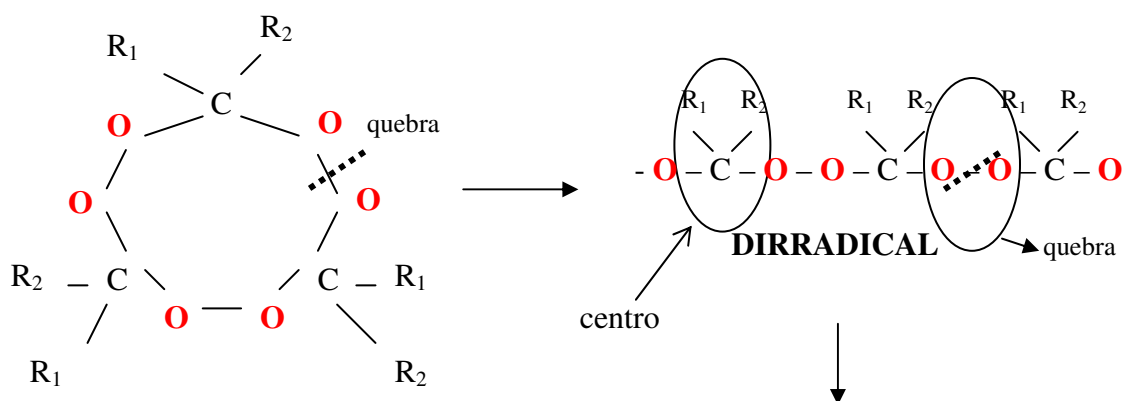


### 4.1.1. Mecanismo Proposto.

#### Iniciação



(dirradical) etapa instantânea

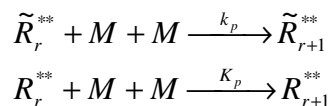


Taxas de Iniciação:

$$R_1^{**} = 2f_1k_{d1}[I] + f_2k_{d2}(\tilde{\mu}_0 + 2\tilde{\mu}_0) + 2k_{ia}M^3$$

$$\tilde{R}_1^{**} = 2f_1k_{d1}[I] + 2f_2k_{d2}\tilde{\mu}_0$$

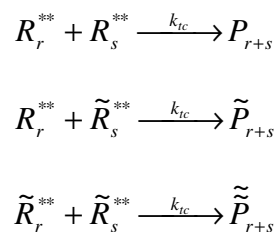
## Propagação



Taxa de propagação:

$$R_p = k_p [M] \lambda_{to}$$

## Terminação



Taxa de terminação:

$$R_t = k_t [\lambda_{to}]^2$$

$k_t$  é a constante da taxa de terminação, que no caso do poliestireno é dada por:

$$k_t = k_{tc}.$$

A transferência para monômero não é considerada porque para o caso poliestireno ela, praticamente, não ocorre.

O mecanismo proposto acima se assemelha ao mecanismo dos iniciadores difuncionais. Além disso, existem até dois grupos O-O do peróxido não dissociado nos polímeros mortos ( $\tilde{P}_{r+s}, \tilde{\tilde{P}}_{r+s}$ ), assim como no caso dos iniciadores difuncionais.

As hipóteses feitas no item 4.1, que estabelecem que a taxa de decomposição para todos os peróxidos é a mesma, assim como a eficiência, foram baseadas em constatações encontradas em Cerna et al.(2002) e Sheng et al. (2004). Nestes trabalhos, análises de DSC

(Differential Scanning Calorimetry) foram realizadas e verificou-se que não existe diferença substancial entre as reatividades dos três grupos peróxidos no iniciador trifuncional e que os três grupos peróxidos têm a mesma atividade. Sheng et al. (2004) ainda conclui que estes resultados do DSC corroboram para o fato de o iniciador trifuncional se decompor e iniciar a reação de forma sequencial. Cerna et al. (2002) complementa ainda que as eficiências dos três grupos peróxidos são idênticas. O fato dos grupos peróxidos se decomparem de forma sequencial não impede que as constantes cinéticas sejam as mesmas. Além disso, segundo Cerna et al.(2002) e Sheng et al. (2004) dependendo da temperatura da reação que esteja em operação, a decomposição do iniciador pode se dar através de duas rotas, como pode visto nos Anexos 2 e 4, podendo haver a quebrar todas a ligações peróxidos simultaneamente, ou não.

No mecanismo apresentado já estão consideradas estas hipóteses simplificadoras. Observa-se que, sem se considerar estas hipóteses, se cada uma das extremidades do dirradical se ligar a radicais com um grupo O-O não dissociado, quando estes se dissociarem e propagarem (e finalmente terminarem), poderia haver a formação de radicais (e polímeros) com uma quantidade muito maior de grupos O-O nas cadeias que a considerada no mecanismo acima. Na verdade, o número de ligações O-O pode crescer em progressão geométrica, não havendo limites para a quantidade de grupos peróxidos não dissociados nas cadeias. Esta característica não se observava no caso de iniciadores difuncionais, onde o número de grupos O-O nos polímeros e radicais é limitado.

No mecanismo proposto acima, assume-se que exista um número finito de grupos O-O nas cadeias. Esta hipótese simplificadora se baseia em observações experimentais obtidas no trabalho de Fityani-Trimmm et al. (2003) e de Scorah et al. (2005), que comparam o comportamento de iniciadores mono e tetrafuncional.

#### 4.1.2. Desenvolvimento do modelo matemático

Baseando-se no mecanismo cinético proposto, as equações para a modelagem do sistema foram desenvolvidas. Balanços de massa para todas as espécies presentes no reator foram consideradas: iniciador, monômero, e todas as espécies de polímeros mortos ( $\tilde{P}_{r+s}, \tilde{\tilde{P}}_{r+s}$ ) e todas as espécies de radicais ( $R_r^{**}, \tilde{R}_r^{**}$ ).

O método dos momentos será utilizado para a predição dos pesos moleculares, médio numérico e mássico. Para tanto, serão considerados os momentos de ordem 0, 1 e 2 para todos os tipos de polímeros mortos e todos os tipos de polímeros vivos, a saber:

Momento Zero de Distribuição de Polímero Vivo ( $\lambda_0, \tilde{\lambda}_0$ )

Primeiro Momento de Distribuição de Polímero Vivo ( $\lambda_1, \tilde{\lambda}_1$ )

Segundo Momento de Distribuição de Polímero Vivo ( $\lambda_2, \tilde{\lambda}_2$ )

Momento Zero de Distribuição de Polímero Morto ( $\mu_0, \tilde{\mu}_0, \tilde{\tilde{\mu}}_0$ )

Primeiro Momento de Distribuição de Polímero Morto ( $\mu_1, \tilde{\mu}_1, \tilde{\tilde{\mu}}_1$ )

Segundo Momento de Distribuição de Polímero Morto ( $\mu_2, \tilde{\mu}_2, \tilde{\tilde{\mu}}_2$ )

O grau de complexidade embutido nesta etapa é bastante grande, em função das várias espécies presentes neste sistema. Um programa computacional foi desenvolvido em linguagem Fortran para a simulação deste sistema. O sistema de equações diferenciais gerado foi resolvido através do método de Gear que levou em conta a rigidez do sistema. No total são 20 equações para predizer todas as espécies, utilizando por volta de 20 parâmetros cinéticos e difusionais (parâmetros monômero + iniciador). Alguns destes parâmetros foram obtidos através da literatura e outros estimados como será observado adiante, no item 4.1.4.

#### 4.1.3. Equações do Modelo

O modelo aqui apresentando não foi o primeiro a ser proposto, antes de se chegar nele várias outras propostas foram feitas, mas não conseguiram ser finalizadas. Os modelos anteriores não conseguiram ser validados pelos dados experimentais, ocorrendo vários problemas no desenvolvimento e execução, já que as equações eram extremamente complexas e por serem necessários vários parâmetros ainda desconhecidos que não existiam ou que não foram encontrados em literatura. Além disso, ocorreram problemas de

não convergência do programa, superação do tamanho de matriz, entre outros. As equações abaixo apresentadas são, atualmente, as equações finais, as quais foram validadas pelos dados experimentais.

### Balanzo de Massa para Cada Espécie

O balanço de massa para cada espécie em reator batelada é apresentado a seguir.

#### Monômero:

$$\frac{d(V[M])}{dt} = -k_p [M] \lambda_{to} V \quad (4.1)$$

#### Iniciador:

$$\frac{d(V[I])}{dt} = -3f k_d [I] V \quad (4.2)$$

A concentração total de radicais é dada por:

$$\lambda_{to} = \lambda_0 + \tilde{\lambda}_0 \quad (4.3)$$

### Método dos Momentos

O procedimento utilizado para derivar as equações do momento consistiu nas mesmas três etapas, apresentadas para os casos dos iniciadores mono e difuncional (Machado, 2004).

- formulação de balanços para as espécies de radicais livres e de cadeias de polímero morto,
- somatório dos balanços das espécies de todos os comprimentos de cadeia para a construção das expressões dos Momentos,
- desconsideração da hipótese do estado estacionário para os radicais

*Momento Zero de Distribuição de Polímero Vivo ( $\lambda_0, \tilde{\lambda}_0$ )*

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_0)}{dt} = 2fk_d[I] + 2k_{ia}M^3 + 2fk_d\tilde{\mu}_0 + 2fk_d\tilde{\tilde{\mu}}_0 - k_{tc}\lambda_{to}\lambda_0 \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\lambda}_0)}{dt} = 2fk_d[I] + 2fk_d\tilde{\tilde{\mu}}_0 - k_{tc}\lambda_{to}\tilde{\lambda}_0 \quad (4.5)$$

*Primeiro Momento de Distribuição de Polímero Vivo ( $\lambda_1, \tilde{\lambda}_1$ )*

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_1)}{dt} = 2fk_d[I] + 2k_{ia}M^3 + fk_d\tilde{\mu}_0 + 2fk_d\tilde{\tilde{\mu}}_0 + fk_d\tilde{\mu}_1 + k_p[M]^2\lambda_0 - k_{tc}\lambda_{to}\lambda_1 \quad (4.6)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\lambda}_1)}{dt} = 2fk_d[I] + 2fk_d\tilde{\tilde{\mu}}_1 + k_p[M]^2\tilde{\lambda}_0 - k_{tc}\lambda_{to}\tilde{\lambda}_1 \quad (4.7)$$

*Segundo Momento de Distribuição de Polímero Vivo ( $\lambda_2, \tilde{\lambda}_2$ )*

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_2)}{dt} = & 2fk_d[I] + 2k_{ia}M^3 + fk_d\tilde{\mu}_0 + 2fk_d\tilde{\tilde{\mu}}_0 + fk_d\tilde{\mu}_2 + \\ & + k_p[M]^2\lambda_0 + k_p[M]^22\lambda_1 - k_{tc}\lambda_{to}\lambda_2 \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\lambda}_2)}{dt} = 2fk_d[I] + 2fk_d\tilde{\tilde{\mu}}_2 + k_p[M]^2\tilde{\lambda}_0 + k_p[M]^22\tilde{\lambda}_1 - k_{tc}\lambda_{to}\tilde{\lambda}_2 \quad (4.9)$$

*Momento Zero de Distribuição de Polímero Morto ( $\mu_0$ )*

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_0)}{dt} = \frac{1}{2}k_{tc}\lambda_0^2 + k_{fM}\lambda_0[M]^2$$

(4.10)

*Primeiro Momento de Distribuição de Polímero Morto ( $\mu_1$ )*

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_1)}{dt} = k_{tc} \lambda_0 \lambda_1 + k_{fM} \lambda_1 [M]^2 \quad (4.11)$$

*Segundo Momento de Distribuição de Polímero Morto ( $\mu_2$ )*

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_2)}{dt} = k_{tc} (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) + k_{fM} \lambda_2 [M]^2 \quad (4.12)$$

*Momento Zero da Distribuição de Polímero Intermediário ( $\tilde{\mu}_0$ )*

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_0)}{dt} = -k_d \tilde{\mu}_0 + k_{tc} \lambda_0 \tilde{\lambda}_0 + k_{fM} \tilde{\lambda}_0 [M]^2 \quad (4.13)$$

*Primeiro Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ( $\tilde{\mu}_1$ )*

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_1)}{dt} = -k_d \tilde{\mu}_1 + k_{tc} (\lambda_0 \tilde{\lambda}_1 + \lambda_1 \tilde{\lambda}_0) + k_{fM} \tilde{\lambda}_1 [M]^2 \quad (4.14)$$

*Segundo Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ( $\tilde{\mu}_2$ )*

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_2)}{dt} = -k_d \tilde{\mu}_2 + k_{tc} (\tilde{\lambda}_0 \lambda_2 + 2\lambda_1 \tilde{\lambda}_1 + \lambda_0 \tilde{\lambda}_2) + k_{fM} \tilde{\lambda}_2 [M]^2 \quad (4.15)$$

*Momento Zero da Distribuição de Polímero Intermediário ( $\tilde{\tilde{\mu}}_0$ )*

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\tilde{\mu}}_0)}{dt} = -2k_d \tilde{\tilde{\mu}}_0 + k_{tc} \tilde{\tilde{\lambda}}_0^2 \quad (4.16)$$

*Primeiro Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ( $\tilde{\mu}_1$ )*

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_1)}{dt} = -2k_d\tilde{\mu}_1 + k_{tc}\tilde{\lambda}_0\tilde{\lambda}_1 \quad (4.17)$$

*Segundo Momento da Distribuição de Polímero Intermediário ( $\tilde{\mu}_2$ )*

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\tilde{\mu}_2)}{dt} = -2k_d\tilde{\mu}_2 + k_{tc}\tilde{\lambda}_0\tilde{\lambda}_2 + k_{tc}\tilde{\lambda}_1^2 \quad (4.18)$$

Os pesos moleculares médios são calculados de acordo com as equações abaixo:

$$\bar{M}_N = \frac{MW\{\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \tilde{\mu}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1\}}{\mu_0 + \tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_0 + \lambda_0 + \tilde{\lambda}_0} \quad (4.19)$$

$$\bar{M}_W = \frac{MW\{\mu_2 + \tilde{\mu}_2 + \tilde{\mu}_2 + \lambda_2 + \tilde{\lambda}_2\}}{\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \tilde{\mu}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1} \quad (4.20)$$

As equações, consideradas no modelo, que levam em conta os efeitos difusionais, são abaixo apresentadas. A dependência da temperatura de constantes da taxa quimicamente controladas foi dada pela Lei de Arrhenius. Neste trabalho utilizou-se da teoria semi-empírica de volume livre descrita para um regime de difusão controlada encontrada em Gao e Penlidis (1996) e Dhib et al. (2000). O volume livre de monômero e polímero foram dados pelas equações abaixo.

$$V_{fm} = (0,025 + \alpha_m(T - T_{gm})) \frac{V_m}{V} \quad (4.21)$$



$$V_{fp} = (0,025 + \alpha_p (T - T_{gp})) \frac{V_p}{V} \quad (4.22)$$

Onde,

$m$  e  $p$  são, respectivamente, monômero e polímero.

$V$  é o volume total do meio reacional.

$\alpha$  é o coeficiente de expansão do volume livre.

$T_g$  é temperatura de transição vítrea.

$T$  é a temperatura de reação.

O volume livre de cada espécie muda através da reação isotérmica devido a mudanças em seus volumes individuais ( $V_m$  e  $V_p$ ) e por sua vez, no volume total. O valor crítico para se caracterizar o regime de difusão controlada será definido por  $K_{crit}$ :

$$K_{crit} = A_{crit} \exp\left(\frac{E_{crit}}{RT}\right) \quad (4.23)$$

Para cada acréscimo na solução de população e nas equações de momento, o parâmetro  $K$ , será calculado e comparado com  $K_{crit}$ .

$$K = M_w^m \exp\left(\frac{A}{V_f}\right) \quad (4.24)$$

Onde,

$M_w$  é o peso molecular médio mássico.

$V_f$  é o volume livre total ( $V_f = V_{fm} + V_{fp}$ ).

$m$  e  $A$  são parâmetros que dependem do tipo de monômero.

Com o progresso da reação, o volume livre decresce. Enquanto  $K$  é menor que  $K_{crit}$ , a constante da taxa de terminação é dominada pela difusão.

Com altas concentrações de polímeros, o meio reacional se torna mais viscoso e a mobilidade das cadeias de radicais decresce. Este fenômeno se manifesta como um repentino aumento na conversão, conhecido como efeito gel. No modelo cinético, isto irá acontecer quando  $K$  se iguala a  $K_{crit}$ . Neste ponto da reação,  $V_f$  e  $M_w$ , são tomados como valores críticos e a constante da taxa de terminação decresce se acordo com a seguinte equação.

$$k_t = k_{to} \left( \frac{M_{w_{crit}}}{M_w} \right)^n \exp \left( -A \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f_{crit}}} \right) \right) \quad (4.25)$$

Onde,

$n$  e  $A$  são parâmetros que dependem do tipo de monômero.

A constante da taxa de propagação é similarmente afetada pelo processo de difusão controlada e começa a decrescer quando o volume livre tem valor menor que o volume crítico de monômero,  $V_{f_{critM}}$ .

$$k_p = k_{po} \exp \left( -B \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f_{critM}}} \right) \right) \quad \text{para } V_f < V_{f_{critM}} \quad (4.26)$$

Onde,

$k_{po}$  é a constante da taxa de propagação quimicamente controlada.

$B$  é um parâmetro específico do monômero.

Em altas conversões, a eficiência começa a decrescer conforme os radicais de iniciador vão encontrando dificuldades em sair de suas “gaiolas” devido à crescente presença de moléculas grandes. É esperado que a eficiência decresça vertiginosamente quando o volume livre crítico para o iniciador for atingido,  $V_{f_{critEff}}$ .

$$f = f_o \exp\left(-C\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f_{critEff}}}\right)\right) \quad \text{para } V_f < V_{f_{critEff}} \quad (4.27)$$

Onde,

$f_o$  é a eficiência inicial do iniciador.

C é uma constante.

#### 4.1.4. Estimativa de parâmetros e Validação do modelo

Existe uma grande quantidade de parâmetros a serem ajustados neste modelo, não apenas parâmetros cinéticos (em função do mecanismo proposto), mas também parâmetros difusionais (referentes aos efeitos gel, vítreo e gaiola).

Em Machado (2004), quando se migrou da modelagem usando iniciadores monofuncionais para difuncionais, observou-se que os parâmetros utilizados para as correlações de efeito gel, vítreo e gaiola não precisaram ser alterados. Usando esta experiência passada, como primeira hipótese, foram mantidos para o caso do iniciador trifuncional, os mesmos parâmetros difusionais utilizados no caso do iniciador difuncional. Análises de sensibilidade foram realizadas para verificar quais parâmetros apresentaram mais efeito nos valores de conversão e peso molecular. Através do método de tentativa e erro, estes parâmetros, usados nas equações de efeito gel e gaiola, foram ajustados, promovendo resultados através das simulações bem coerentes com os dados obtidos experimentalmente. Estes parâmetros se encontram apresentados no Capítulo 5, juntamente com uma breve discussão de como foram determinados.

Em relação aos parâmetros cinéticos, no caso do estireno e do poliestireno, eles foram obtidos através do banco de dados Database construído pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade de Waterloo, Canadá. Alguns parâmetros cinéticos do iniciador trifuncional T301, foram fornecidos pela Akzo-Nobel e os outros foram assumidos como sendo os de um iniciador difuncional de Machado (2004). Todos estes parâmetros se encontram apresentados no Capítulo 5, também, acompanhados de uma breve discussão sobre como foram determinados. Imaginou-se também poder obter os parâmetros cinéticos através da comparação entre o iniciador monofuncional e o iniciador trifuncional. Anteriormente esperava-se que o perfil de conversão versus tempo obtido,

utilizando-se certa concentração  $x$  de iniciador trifuncional, seria próximo ao perfil de conversão obtido se uma concentração três vezes maior ( $3x$ ) de iniciador monofuncional fosse usada. Verificou-se que isto realmente não acontece. No Capítulo 5, poderá se verificar que apesar de se conseguir pesos moleculares maiores usando-se o iniciador trifuncional, não se conseguiu uma conversão melhor que a conseguida pelo iniciador monofuncional. Um fato bastante interessante apontado por Sheng et al. (2004), em relação a isso é que, a cadeia cíclica do iniciador trifuncional confere a ele tal instabilidade que durante toda a reação, as cadeias poliméricas ficam se abrindo e se fechando, fazendo com que, na verdade, o número de radicais durante a reação varie de forma aleatória, promovendo esta baixa conversão.

Através dos dados fornecidos pelo Database, das informações fornecidas pela Akzo-Nobel, da hipótese de se usar os parâmetros de um iniciador difuncional no lugar dos parâmetros desconhecidos do T301, de análises de sensibilidade e do método de tentativa e erro, conseguiu-se realizar um bom refinamento dos parâmetros, desenvolver o programa computacional em linguagem Fortran com a consequente simulação da reação de polimerização do estireno utilizando um iniciador trifuncional.

Deve-se ressaltar que o enfoque do trabalho não foi fazer a otimização dos parâmetros cinéticos e difusionais desconhecidos. Com o método de tentativa e erro já se conseguiu um bom resultado de validação do modelo e por isso, não se preocupou com a realização da otimização dos parâmetros.

#### 4.1.4. Conclusão.

Neste capítulo foi realizado todo o desenvolvimento para a construção do software de simulação da polimerização via radical livre do estireno usando um iniciador trifuncional cíclico. Para isto, várias considerações e hipóteses simplificadoras foram feitas.

O mecanismo cinético proposto se assemelha ao mecanismo dos iniciadores difuncionais. Na molécula de polímero morto, existem até dois grupos O-O do peróxido não dissociado ( $\tilde{P}_{r+s}, \tilde{P}_{r+s}$ ), assim como no caso dos iniciadores difuncionais.

A partir do mecanismo proposto, através do Método dos Momentos, elaborou-se as equações diferenciais para as espécies radicais e para os polímeros mortos, com todos os

possíveis tamanhos de cadeias. Também foram consideradas as equações que levam em conta os efeitos difusionais na reação.

O software foi desenvolvido em linguagem Fortran e o sistema de equações diferenciais gerado foi resolvido através do método de Gear que levou em conta a rigidez do sistema. No total foram 20 equações para predizer todas as espécies, utilizando por volta de 20 parâmetros cinéticos e difusionais (parâmetros monômero + iniciador). Alguns destes parâmetros foram obtidos através da literatura e outros estimados.

Deve-se ressaltar a importância do desenvolvimento deste modelo matemático já que não existe em literatura uma ferramenta como esta que prediz a polimerização via radical livre usando um iniciador trifuncional cíclico. Através deste software, gerou-se uma grande quantidade de informações tanto a respeito do polímero formado quanto das espécies presentes em reação, sem haver a necessidade de se realizar um experimento.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1. Parte experimental

Nos quatro experimentos realizados com o iniciador trifuncional Trigonox 301, considerou-se condições operacionais previamente encontradas em literatura (Cerna et al., 2002; Sheng et al., 2004) e também, condições próximas às utilizadas, anteriormente, nos experimentos com o iniciador monofuncional. Abaixo, a Tabela 1 apresenta as condições operacionais utilizadas.

**Tabela 1: Condições Operacionais da Reação de Polimerização do Estireno com o Trigonox 301, T301.**

Experimento	Concentração de Iniciador	Temperatura	Tempo de Reação
1	0,005 mol/l	130°C	4h20
2	0,0029 mol/l	125°C	3h
3	0,005 mol/l	125°C	5h
4	0,0029 mol/l	130°C	5h

O tempo de reação escolhido foi baseado em tempos encontrados em literatura, em que foram obtidos valores próximos da conversão total. Serão apresentados valores de conversão e pesos moleculares obtidos dos quatro experimentos. O valor do erro considerado para a conversão calculada por gravimetria é de +/-10%. O valor do erro para os valores dos pesos moleculares é de +/-10% segundo especificação do fabricante do GPC.

Nos quatro experimentos, encontraram-se diferenças e até mesmo dificuldades em relação aos experimentos anteriores com iniciadores mono e difuncionais, principalmente na etapa pós-polimerização, quando as ampolas seriam quebradas para dissolver o conteúdo delas em diclorometano (DCM). Nos dois primeiros experimentos, 1 e 2, observou-se que a partir da terceira amostra, o conteúdo se apresentava com uma consistência de gel, bem

viscoso e a partir da quarta e quinta amostra, ele se apresentava, muito rígido. Isso fez com que a retirada do “polímero” (na verdade, polímero + monômero + iniciador) de dentro da ampola fosse extremamente difícil e trabalhosa. As ampolas tiveram que ser quebradas em várias partes. Depois disso, as ampolas foram bem lavadas com diclorometano e deixadas nos beakers, junto com o “polímero”, cobertas com o mesmo solvente.

Por vários dias teve-se que completar diclorometano aos beakers, porque o polímero não se dissolvia e continuava grudado dentro das ampolas, mesmo enxaguando com o DCM. Após, aproximadamente, três semanas, o polímero pareceu se desgrudar da ampola e aí tentou-se fazer a precipitação com etanol. Entretanto, ao jogar etanol nas ampolas, principalmente nas ampolas retiradas mais no final da reação (maior conversão), percebeu-se que ainda havia pedaços de polímeros grudados na parede interna da ampola. Por isso, algumas ampolas foram deixadas mais uma semana mergulhadas no DCM. Ao fim, então de um mês, conseguiu-se precipitar todas as amostras com etanol. Mesmo assim depois de todo este tempo, ao se observar bem de perto com uma lupa algumas ampolas lavadas com etanol, ainda verifica-se uma fina camada de polímero branco bem aderido às paredes da ampola. Devido à grande quantidade de diclorometano usado (foi necessária uma grande quantidade de etanol para precipitar o polímero), foram necessários, aproximadamente, cinco dias para o etanol evaporar com o DCM. Somente depois desta etapa é que os beakers foram para estufa para a total evaporação de solvente e monômero residual.

Apesar da dificuldade nesta parte da dissolução em diclorometano ter ocorrido nos dois experimentos, ela foi muito maior no experimento 2. Isto ocorre, pois, quanto menor a concentração de iniciador no meio reacional, maior se torna o tamanho das cadeias poliméricas, pois se têm menos radicais crescendo, e por consequência o peso molecular se torna maior o que dificulta sua dissolução. Sheng et al. (2004), em sua parte experimental, não usam diclorometano para dissolver o polímero formado e sim o monômero, o metacrilato de metila. Depois por um processo de extração, o poliestireno é obtido puro.

Após algumas discussões e também, depois de preparar várias amostras para a análise de GPC, percebeu-se que talvez um possível solvente que pudesse ser eficiente, em substituição ao diclorometano, seria o tetrahidrofurano, THF. As amostras de polímero já formado são, usualmente, dissolvidas em THF para poderem ser analisadas pelo GPC. Então, foi intuitivo testar o THF, na corrida 4, utilizou-se o THF no lugar do diclorometano

e o resultado foi mais eficaz. As amostras de polímeros dentro das ampolas demoraram muito menos para serem dissolvidas do que usando o DCM e aquela aparente camada fina de polímero grudada à parede da ampola se tornou quase que imperceptível. Entretanto, apesar de ter se resolvido esta dificuldade na dissolução do polímero, outro problema surgiu: o THF é um solvente químico perigoso e de uso controlado, sua compra é bastante limitada e seu uso frequente não é recomendado (se aspirado vai diretamente para o sistema nervoso central).

Outro item interessante a ser discutido é que os pesos dos beakers, depois de colocados na estufa, variam muito e demoram a se estabilizar. Para os dois primeiros experimentos foram necessários um mês de estufa, pesando-se de dois em dois dias.

As Tabelas de 2 a 6 abaixo apresentam os tempos de reação que cada ampola foi retirada e as suas respectivas conversões, para cada experimento realizado.

**Tabela 2: Dados Obtidos**

<b>Experimento 1</b>	
<b>Tempo (min)</b>	<b>Conversão (X %)</b>
30	15,37
60	26,46
90	37,30
120	45,47
140	53,37
160	59,40
180	68,92
200	74,05
230	77,03
260	89,69

**Tabela 3: Dados Obtidos**

<b>Experimento 2</b>	
<b>Tempo (min)</b>	<b>Conversão (X %)</b>
10	4,36
20	6,70
40	12,67
60	18,79
80	23,36
100	34,13
120	-
140	39,40
160	47,57
180	58,19



Tabela 4: Dados Obtidos

Experimento 3	
Tempo (min)	Conversão (X %)
20	8,49
40	16,48
80	24,71
120	33,67
160	43,03
200	57,54
230	67,03
260	73,22
200	-

Tabela 5: Dados Obtidos

Experimento 4	
Tempo (min)	Conversão (X %)
20	19,49
40	19,72
80	35,18
120	45,94
160	76,04
200	84,71
230	-
260	91,11
300	-

Os gráficos obtidos através dos Experimentos de 1 a 4, de conversão, pesos moleculares médios numérico e mássico, encontram-se nas Figuras 1 a 12.

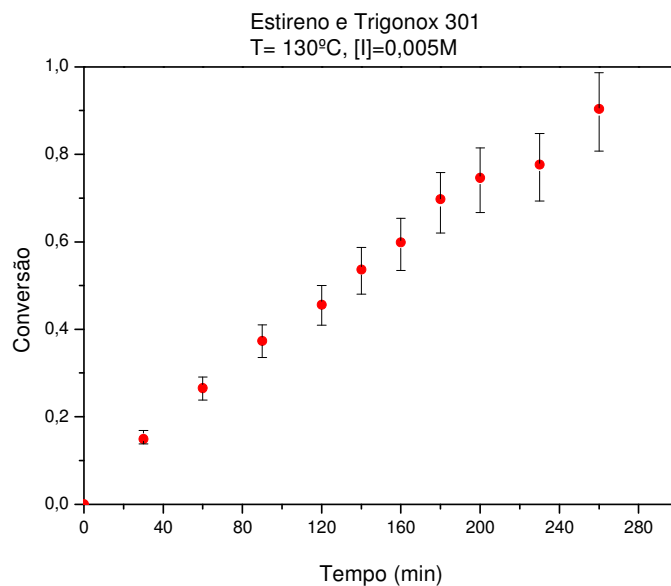


Figura 1: Conversão x Tempo (Experimento 1)

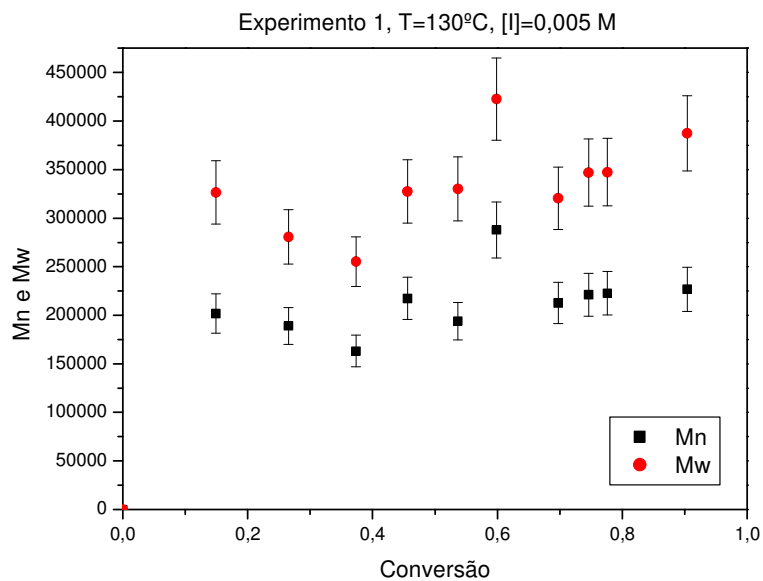


Figura 2: Mn e Mw x Conversão (Experimento 1)

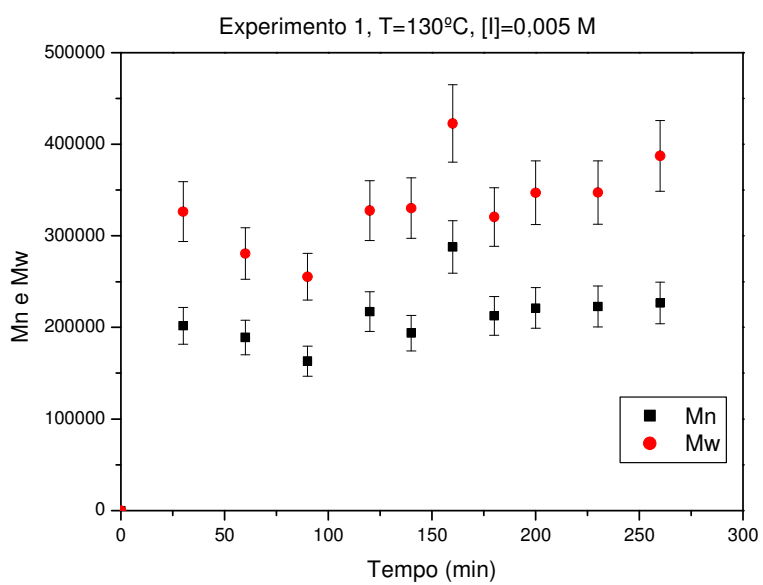


Figura 3: Mn e Mw x Tempo (Experimento 1)

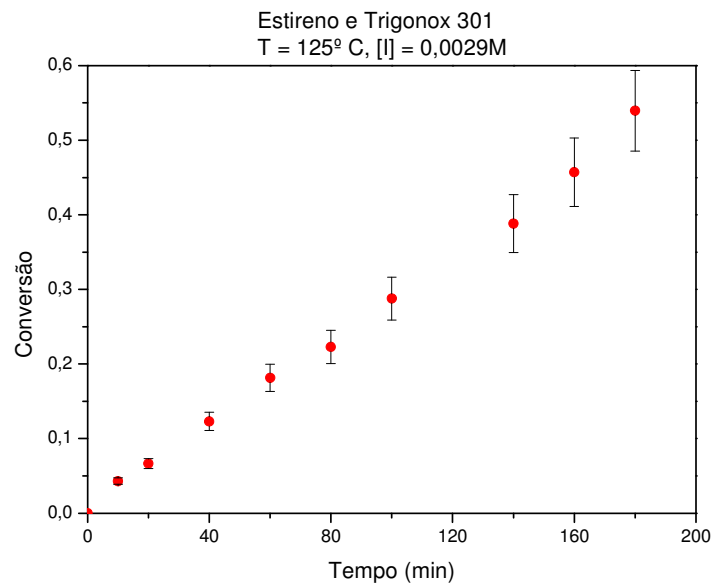


Figura 4: Conversão x Tempo (Experimento 2)

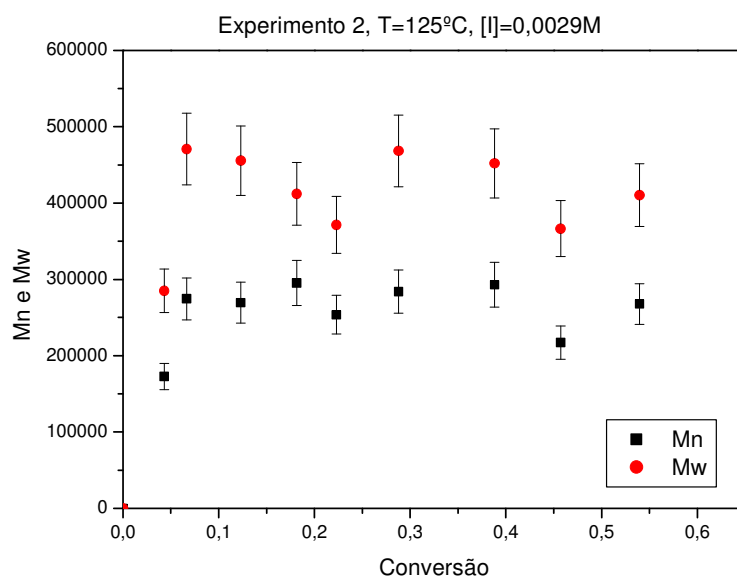


Figura 5: Mn e Mw x Conversão (Experimento 2)

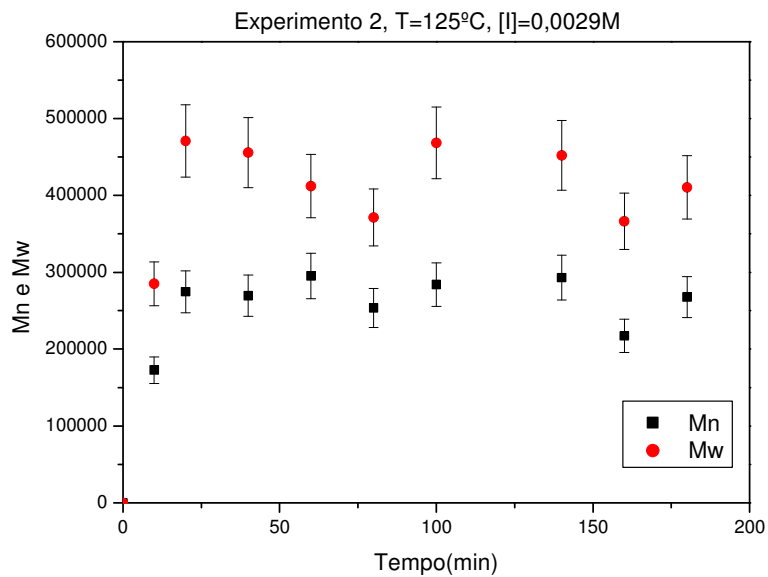


Figura 6: Mn e Mw x Tempo (Experimento 2)

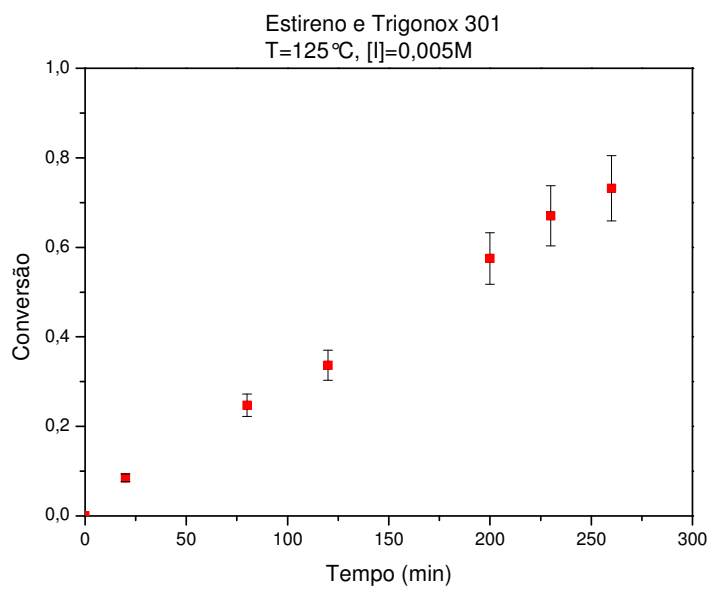


Figura 7: Conversão x Tempo (Experimento 3)

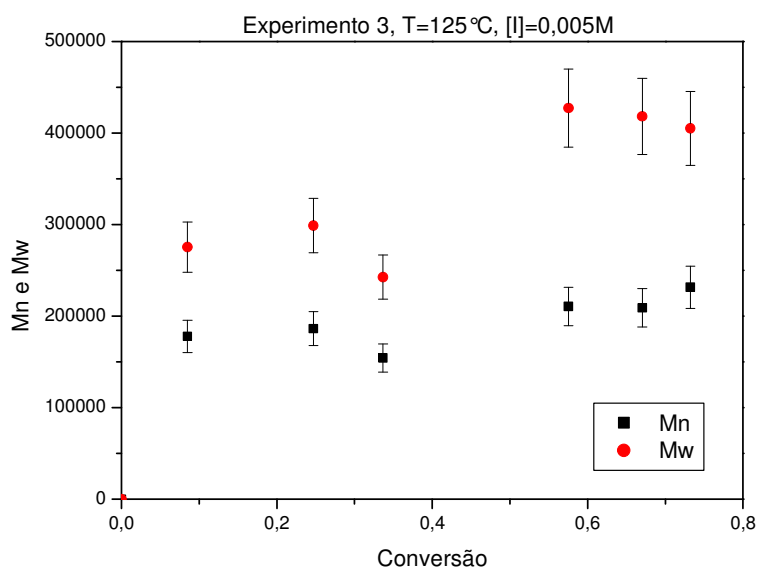


Figura 8: Mn e Mw x Conversão (Experimento 3)

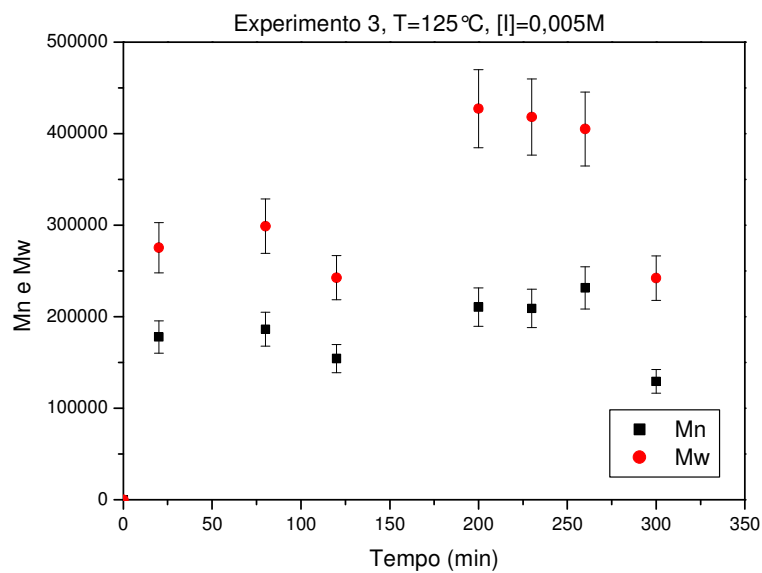


Figura 9: Mn e Mw x Tempo (Experimento 3)

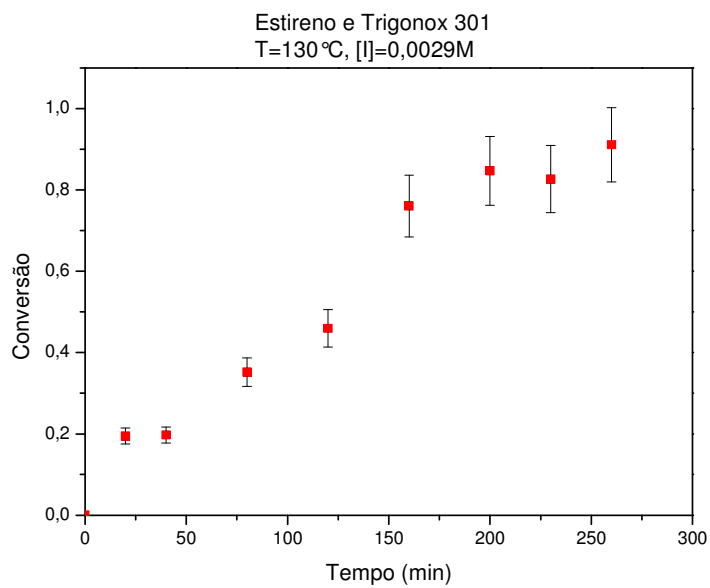


Figura 10: Conversão x Tempo (Experimento 4)

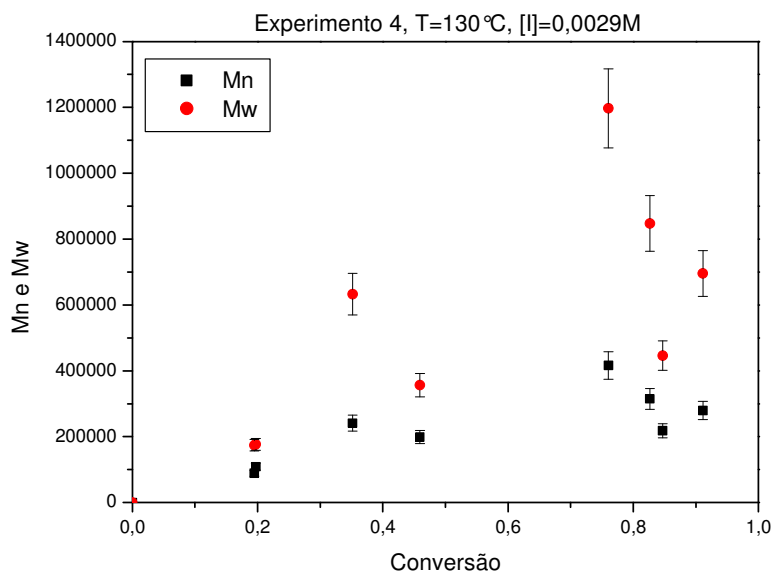


Figura 11: Mn e Mw x Conversão (Experimento 4)

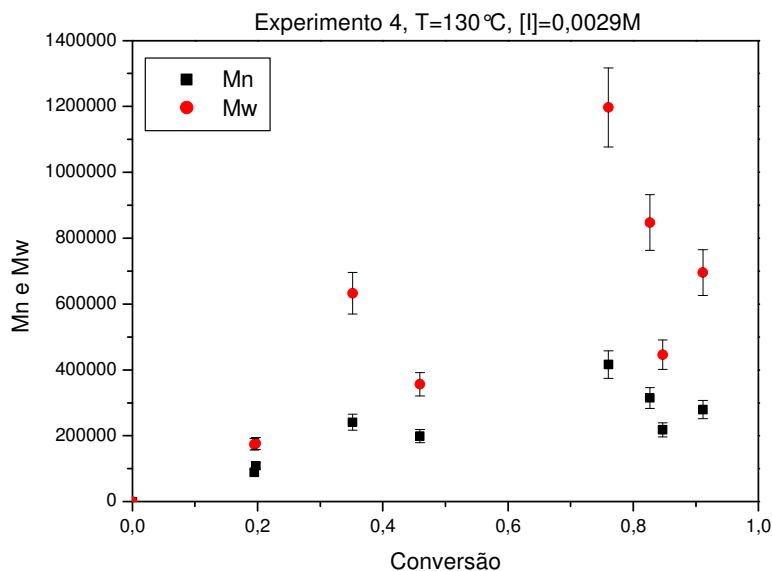


Figura 12: Mn e Mw x Tempo (Experimento 4)

Pode-se observar pelos gráficos de Pesos Moleculares de todas as corridas que os valores dos pesos moleculares variam muito durante a reação, aumentando, diminuindo depois aumentando de novo, apresentando o comportamento de uma oscilação. Pode ser que alguns destes pontos estejam errados e talvez até possam ser descartados, mas segundo Sheng et al. (2004) e Cerna et al. (2001), isto acontece porque a estrutura do iniciador é tão instável que quando as cadeias estão de um determinado tamanho, devido a presença ainda de peróxidos na sua estrutura, elas podem se quebrar em cadeias menores fazendo com que o peso molecular caia. Após algum tempo as cadeias podem aumentar e ainda se combinar com alguma outra cadeia e formar novas cadeias maiores fazendo com que o peso molecular aumente de novo. Obviamente, para a parte de simulação, não se conseguiu reproduzir este comportamento de “bolinha pingando”, pois esta hipótese não foi considerada no modelo, mas conseguiu-se construir um modelo que resulte em simulações que passem ao redor destes resultados experimentais.

É importante ressaltar que nos cálculos de conversão, já descritos no Capítulo 3, se considera a pureza do iniciador. É necessário se pesar uma quantidade maior de amostra de iniciador quando se deseja uma determinada massa de iniciador (ele se encontra em uma solução de 40,7% de isoparafina). Então, por exemplo, no caso dos dois experimentos a

massa da amostra de iniciador pesada para se chegar às concentrações de 0,005M e 0,0029M, foram na verdade, a concentração de iniciador desejada vezes o peso molecular do iniciador Trigonox 301 vezes o volume desejado, tudo dividido pela pureza da amostra de iniciador, que no caso da segunda amostra, era de 40,7% ( $\{[I] \times PM_I \times V\} / 0,407$ ).

As análises de GPC forneceram a distribuição do peso molecular para cada amostra e através dela, puderam ser determinados os pesos moleculares. As Figuras de 13 a 16 apresentam estes dados para amostra de polímero final de cada corrida experimental.

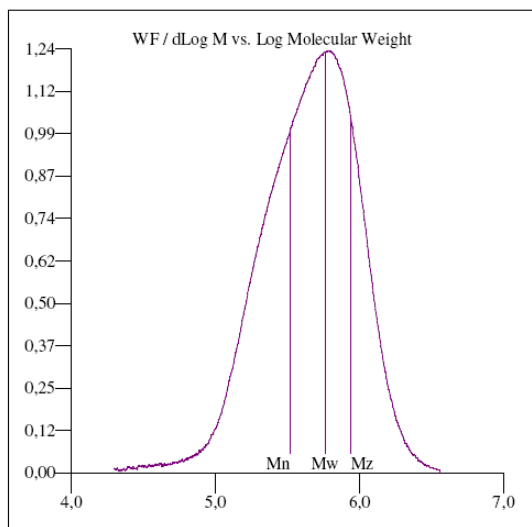


Figura 13: Distribuição Peso Molecular-  
Corrida 1 (amostra final)

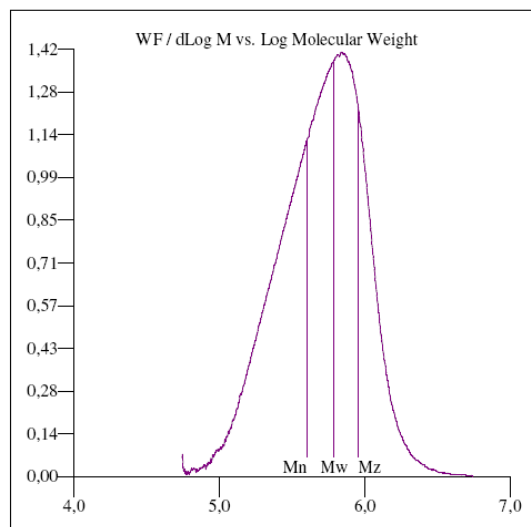


Figura 14: Distribuição Peso Molecular-  
Corrida 2 (amostra final)

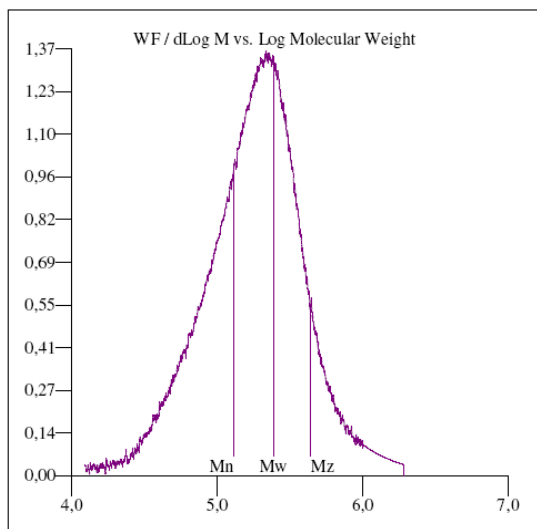


Figura 15: Distribuição Peso Molecular-  
Corrida 3 (amostra final)

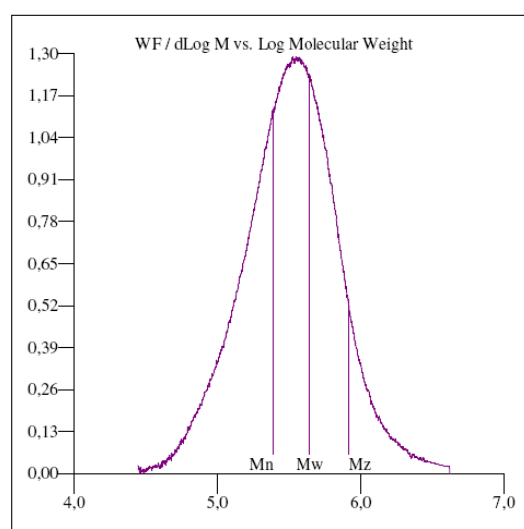


Figura 16: Distribuição Peso Molecular-  
Corrida 4 (amostra final)



Pode-se verificar observando as Figuras de 13 a 16 que as distribuições de peso molecular (MWD) são estreitas, indicando uma baixa polidispersidade (valores de PDI encontrados entre 1,5 e 2,0). Este fato é bastante interessante, pois mesmo obtendo altos pesos moleculares, o iniciador trifuncional consegue obter baixas polidispersidades, o que não é comum acontecer em se usando iniciadores multifuncionais (ocorre a formação de cadeias de vários tamanhos, causando aumento da PDI como pode ser observado em Machado, 2004).

Apenas como confirmação dos resultados experimentais obtidos, fez-se a validação de alguns dados experimentais com dados experimentais da literatura, especificamente de Sheng et al. (2004), que se apresentou uma referência muito importante para esta pesquisa. É importante ressaltar, entretanto, que esta pesquisa investiga a parte experimental para fornecer dados suficientes de conversão e pesos moleculares para a validação da parte computacional. O objetivo é se obter um simulador da reação de polimerização do estireno através do iniciador trifuncional T301. O trabalho de Sheng et al. (2004), é um estudo exclusivamente experimental focado na síntese e no comportamento de um iniciador trifuncional durante a reação de polimerização. As Figuras de 17 a 19 apresentam os gráficos de validação entre os dados obtidos nesta pesquisa e os dados obtidos por Sheng et al. (2004).

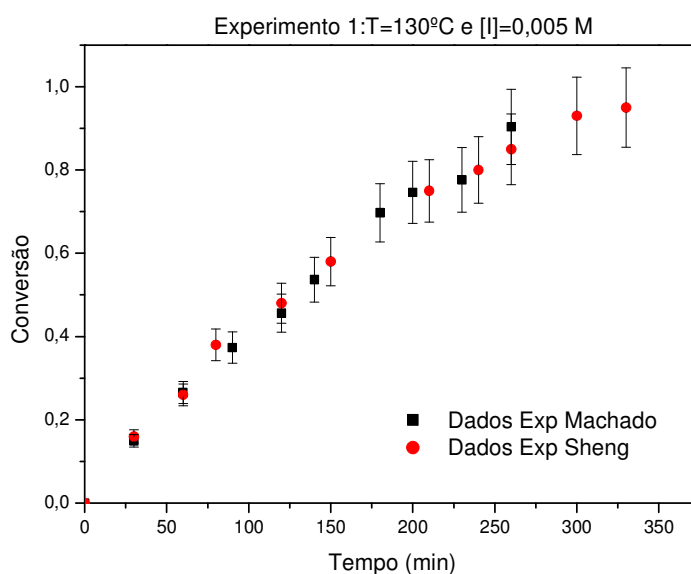


Figura 17: Conversão x Tempo ( Exp 1 x Exp Sheng)

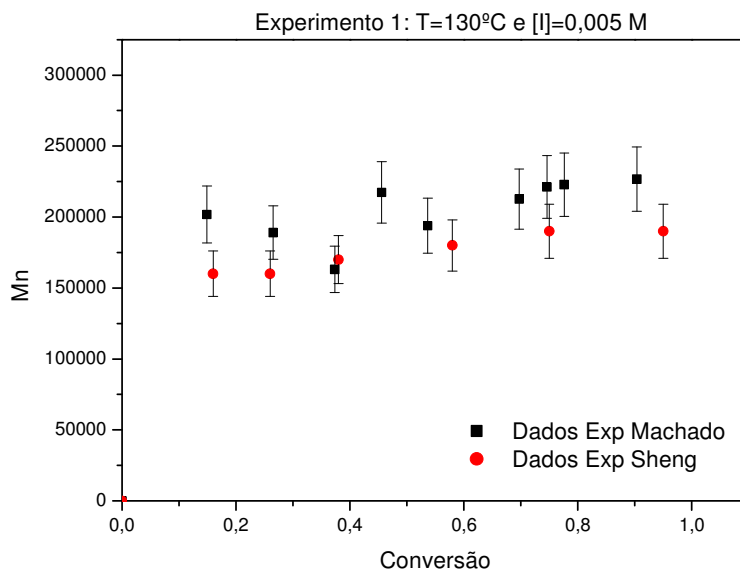


Figura 18: Peso Molecular Médio Numérico x Conversão (Exp 1 x Exp Sheng)

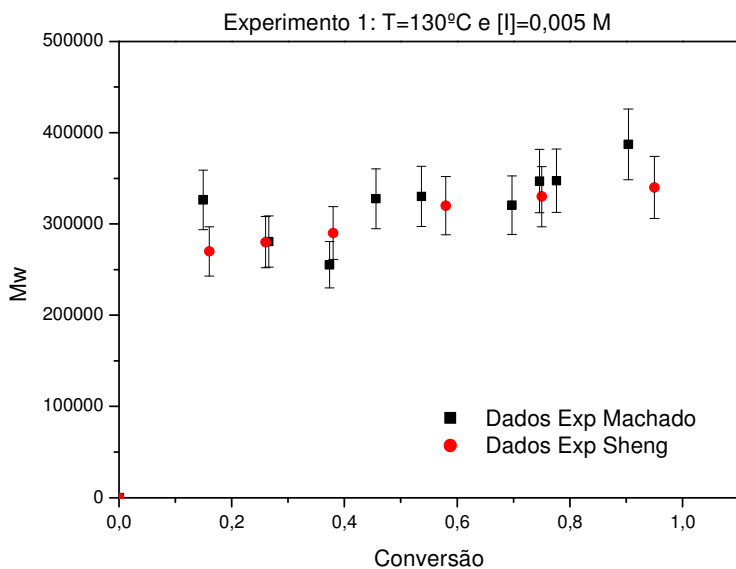


Figura 19: Peso Molecular Médio Mássico x Conversão (Exp 1 x Exp Sheng)

Pode-se verificar, analisando as Figuras 17, 18, e 19 que os dados experimentais obtidos no experimento 1 se aproximam dos dados encontrados por Sheng et al. (2004). De qualquer forma, o resultado desta comparação, indica, a princípio, certa confirmação da

parte experimental realizada nesta pesquisa, o que é muito importante já que se necessita de dados confiáveis para depois se realizar a validação do modelo matemático desenvolvido.

Também foi realizada a comparação entre a polimerização do estireno com o iniciador trifuncional e a polimerização do estireno com o iniciador monofuncional TBEC, nas mesmas condições operacionais,  $T = 125^{\circ}\text{C}$  e  $[I] = 0,0029\text{M}$  (experimento 2). A Figura 20 apresenta esta comparação entre os valores de conversão dos dois iniciadores.

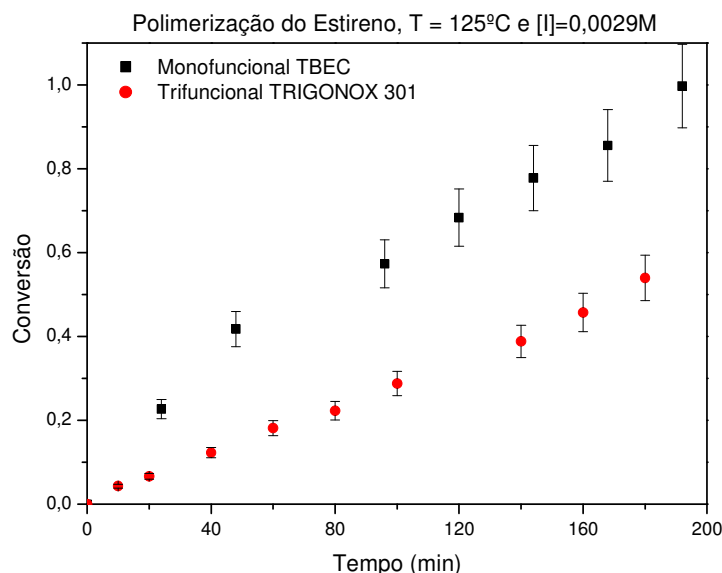


Figura 20: Conversão x Tempo (MONO x TRI)

Analisando a Figura 20, pode-se verificar que a atuação do iniciador monofuncional aparentemente é melhor que a do iniciador trifuncional em termos de velocidade de reação. Para se entender este fato, deve-se analisar as constantes de decomposição de cada iniciador. Para o caso da temperatura em operação,  $125^{\circ}\text{C}$ , o valor da taxa de decomposição do iniciador monofuncional TBEC é  $1,7425 \times 10^{-2}\text{min}^{-1}$  ( $k_d = k_{d0} \cdot \text{Exp}(-E_a/RT)$ , aonde  $k_{d0\text{TBEC}} = 3,3890 \times 10^{15}\text{min}^{-1}$ ,  $E_{a\text{TBEC}} = 31494 \text{ cal/mol}$  e  $R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$ ) e para o iniciador trifuncional T301 é  $1,2278 \times 10^{-3}\text{min}^{-1}$ . Como pode se notar, o TBEC se decompõe quase 15 vezes mais rápido que o T301, por isso a conversão de monômero se dá mais rapidamente com ele. Além disso, a instabilidade do iniciador pode fazer com que a cadeia do macro-radical se abra e se feche, fazendo com que a velocidade

de propagação diminua. Entretanto, espera-se que pesos moleculares mais altos sejam obtidos com o T301. As Figuras 21 e 22 apresentam os gráficos de comparação de pesos moleculares obtidos com os iniciadores mono TBEC e trifuncional T301.

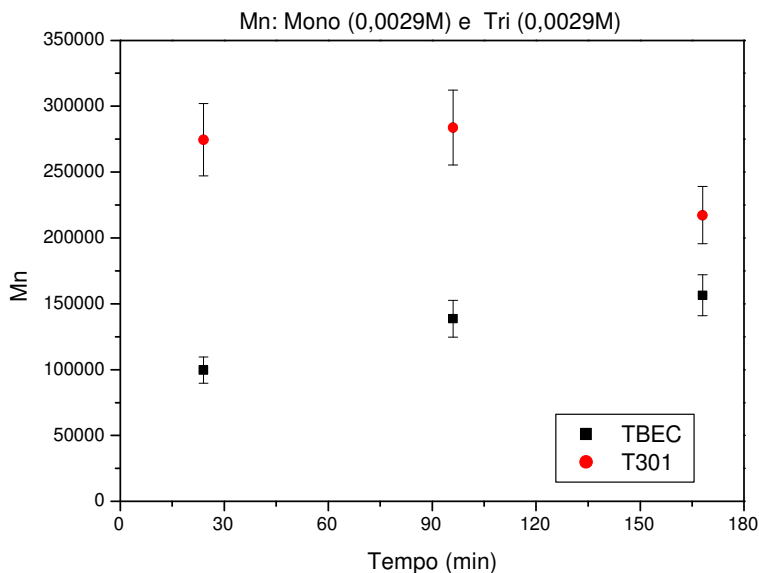


Figura 21: Mn x Tempo (MONO x TRI)

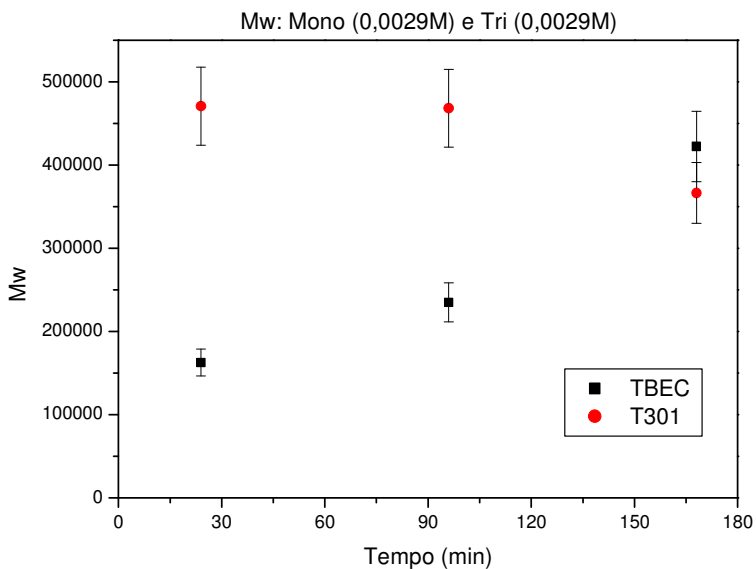


Figura 22: Mw x Tempo (MONO x TRI)

Pode-se verificar que os valores de ambos os pesos moleculares para o caso do iniciador trifuncional são bem maiores que do iniciador monofuncional. Além disso, pode-se observar que com o trifuncional existe a vantagem em se conseguir altos pesos em tempos de reação bastante curtos. No caso do iniciador trifuncional cíclico, a ruptura do primeiro peróxido permite que a cadeia possa crescer de ambos os lados (simultaneamente ao que ocorre com iniciadores difuncionais) o que favorece o aumento do peso molecular da cadeia.

Os resultados aqui apresentados com o iniciador TBEC, também, foram obtidos realizando-se a polimerização do estireno em ampolas, com as mesmas condições operacionais de um dos experimentos realizado com o iniciador T301. Entretanto, para se verificar de forma mais abrangente o comportamento do iniciador T301 frente aos iniciadores monofuncionais, utilizou-se dados da literatura (Dhib et al, 2000) de outros iniciadores monofuncionais, além do TBEC. As Figuras de 23 a 29 apresentam a comparação dos iniciadores monofuncionais L270, TAEC, TBPB e L555M60 frente ao T301.

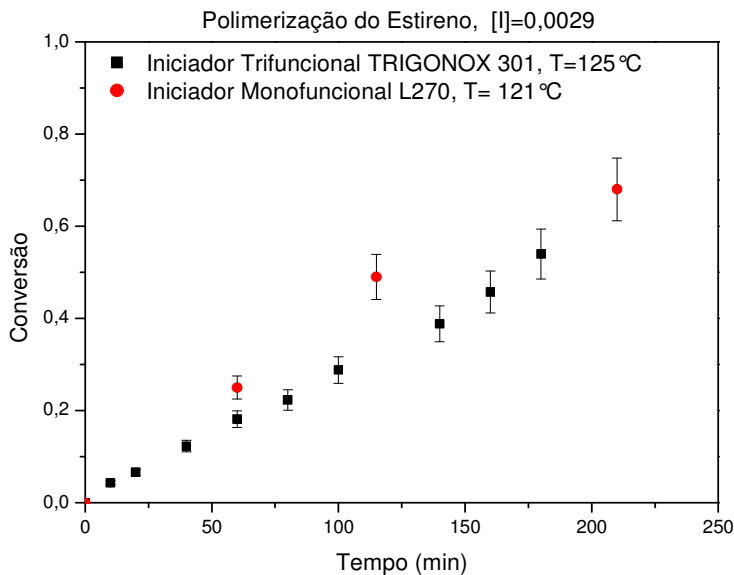


Figura 23: Conversão x Tempo (MONO x TRI)

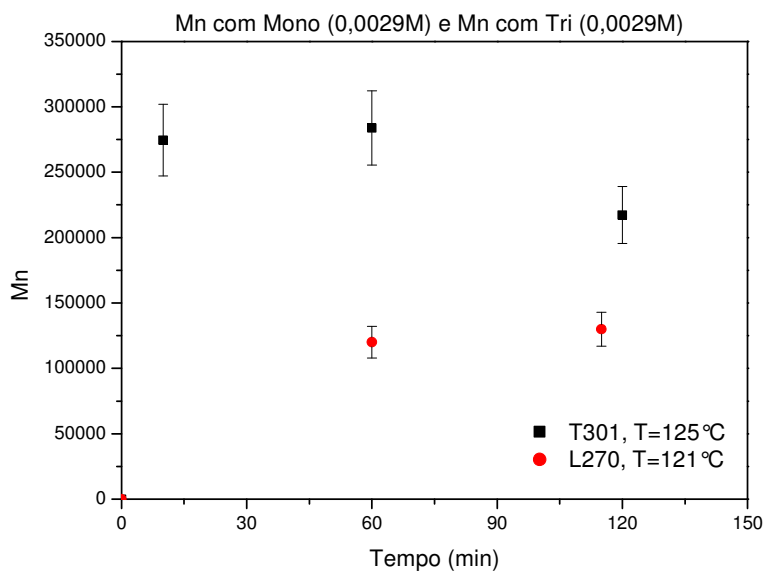


Figura 24: Mn x Tempo (MONO x TRI)

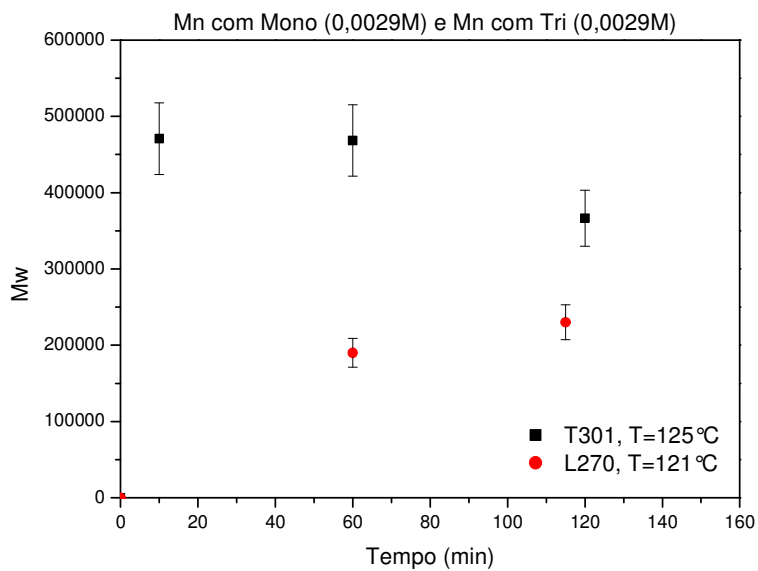


Figura 25: Mw x Tempo (MONO x TRI)

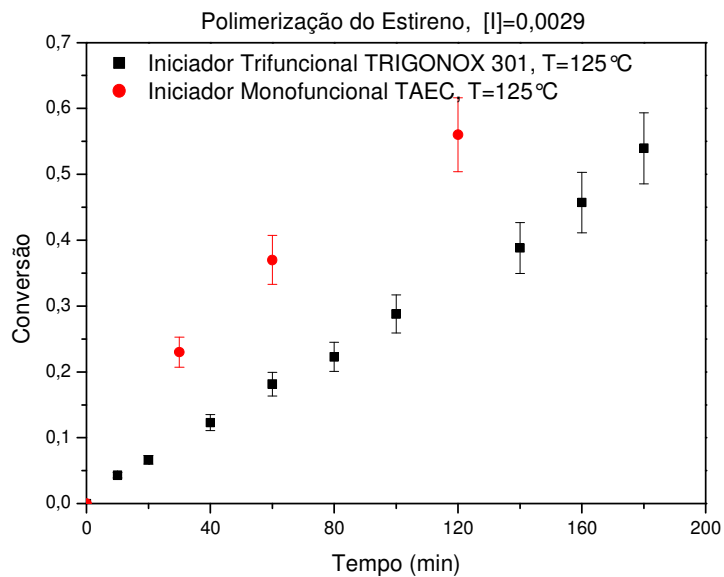


Figura 26: Conversão x Tempo (MONO x TRI)

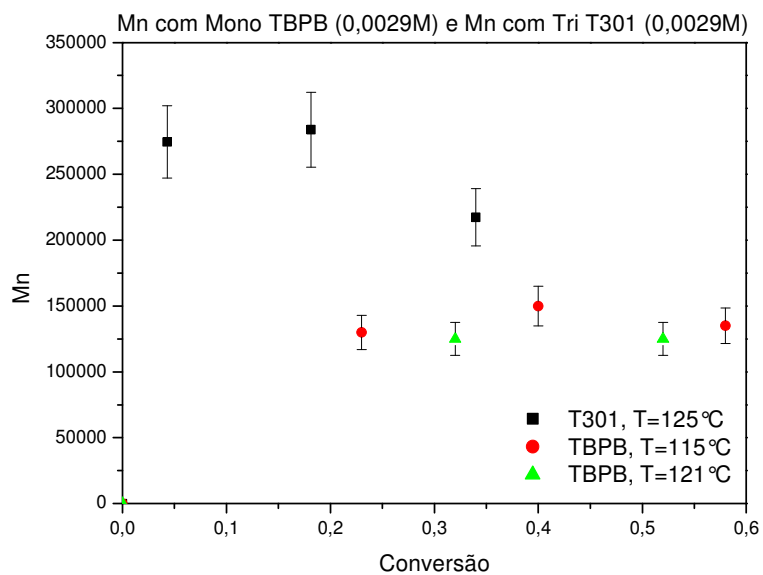


Figura 27: Mn x Conversão (MONO x TRI)

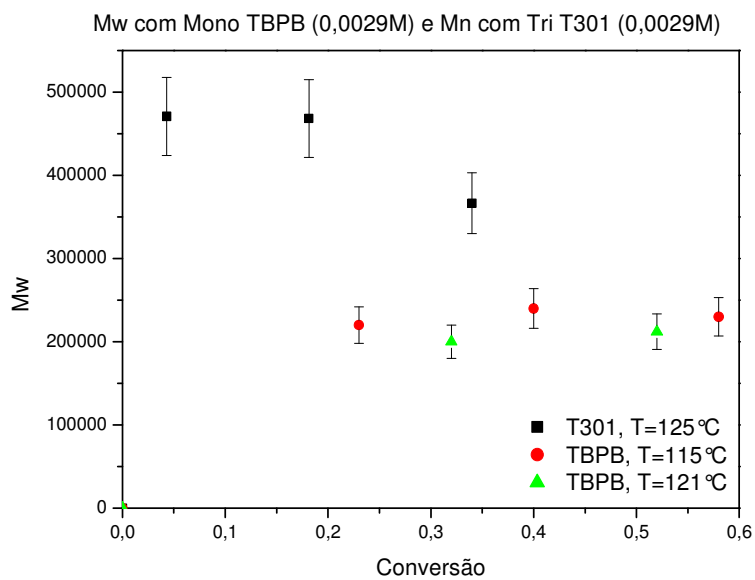


Figura 28: Mw x Conversão (MONO x TRI)

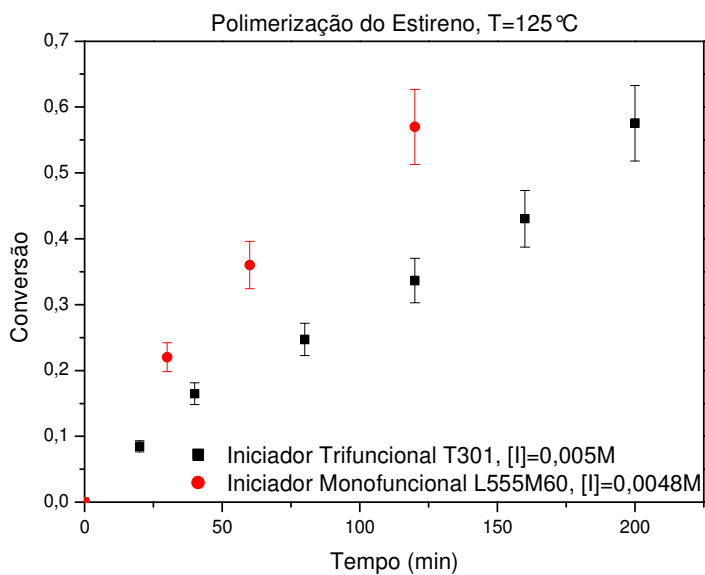


Figura 29: Conversão x Tempo (MONO x TRI)



Pode-se verificar, observando as Figuras 23, 26 e 29 que os valores de conversão para o iniciador trifuncional são menores em relação aos dos monofuncionais L270, TAEC, TBPB e L555M60. Assim como foi para o TBEC, os valores de ambos os pesos moleculares para o caso do iniciador trifuncional são bem maiores que os de todos os novos iniciadores monofuncionais, o que pode ser visto nas Figuras 24, 25, 27 e 28. Analisando as constantes de decomposição de cada um destes iniciadores monofuncionais ( $k_{dL270}=1,5586 \times 10^{-2}\text{min}^{-1}$ ,  $k_{dTAEC}=2,8916 \times 10^{-2}\text{min}^{-1}$ ,  $k_{dTBPB}=1,1709 \times 10^{-2}\text{min}^{-1}$  e  $k_{dL555M60}=3,1758 \times 10^{-2}\text{min}^{-1}$ ) podemos ver que são todas maiores que do trifuncional T301 ( $k_{dT301}=1,2278 \times 10^{-3}\text{min}^{-1}$ ), por isso em relação a conversão, ela se dá mais lentamente para o caso da reação usando o T301. Deve se observar que a velocidade de polimerização ( $r_p=k_p[M].[R^*]$ ) é proporcional a  $k_d^{1/2}$  uma vez que  $[R^*]=(2fk_d[I]/k_t)^{1/2}$ . A presença de três grupos peróxidos no mesmo iniciador favorece a produção de polímeros com altos pesos moleculares.

## 5.2. Simulação

Conforme foi descrito no Capítulo 4, um modelo matemático foi construído para simular a reação de polimerização do estireno através do iniciador trifuncional Trigonox 301. Conseguiu-se que ele simulasse de maneira bastante satisfatória todos os experimentos, apesar de ter se encontrado muita dificuldade em desenvolvê-lo. Depois de construir, modelar, refinar e finalizar o programa, foi realizada uma primeira etapa de validação do modelo com os dados experimentais obtidos na parte experimental desta pesquisa. Utilizou-se para esta etapa de validação, os dados experimentais obtidos através das quatro corridas.

Para a simulação, considerou-se polimerização em massa, em regime de batelada, em um reator isotérmico, a pressão de 1atm e considerando-se a hipótese de mistura perfeita. Para se obter resultados mais precisos, não se considerou a hipótese do estado pseudo-estacionário. O modelo descreve as taxas de iniciação, propagação, terminação, taxa de transferência para monômero, difusão (efeito gaiola, efeito gel, efeito vítreo) e os momentos dos polímeros vivos e mortos. Os parâmetros cinéticos e difusionais das espécies presentes no reator serão apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8.

**Tabela 6: Parâmetros utilizados no modelo**

<b>Parâmetros do Poliestireno</b>		
<b>A<sub>P</sub></b>	1,08E+00	kg/l
<b>B<sub>P</sub></b>	6,05E-04	kg/l.K
<b>TgP</b>	3,78E+02	K
<b>alphaP</b>	4,80E-04	1/C

$$R \quad 1,987 \quad \text{cal/mol.K}$$

**Tabela 7: Parâmetros utilizados no modelo**

<b>Parâmetros do Estireno</b>		
<b>A<sub>M</sub></b>	9,24E-01	kg/l
<b>B<sub>M</sub></b>	9,18E-04	kg/l.K
<b>k<sub>p00</sub></b>	1,30E+09	l/mol.min
<b>Ea<sub>p</sub></b>	7,76E+03	cal/mol
<b>k<sub>t00</sub></b>	4,92E+11	l/mol.min
<b>Ea<sub>t</sub></b>	3,47E+03	cal/mol
<b>k<sub>fM0</sub></b>	6,58E+08	l/mol.min
<b>Ea<sub>fM</sub></b>	1,34E+04	cal/mol
<b>k<sub>ia0</sub></b>	1,35E+07	l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> .min
<b>Ea<sub>i</sub></b>	2,74E+04	cal/mol
<b>TgM</b>	1,85E+02	K
<b>alphaM</b>	1,00E-03	1/C
<b>pre_ratio</b>	0,00E+00	-
<b>Ea<sub>ratio</sub></b>	0,00E+00	cal/mol
<b>Mw<sub>M</sub></b>	1,04E+02	g/gmol

**Fonte: Instituto para Pesquisa em Polímeros (Universidade de Waterloo – Canadá), Base de dados Database**

**Correlações que utilizam os valores das tabelas:**

$$\rho_M = A_M - B_M \cdot (T - 273,15) \quad (5.1)$$

$$\rho_P = A_P - B_P \cdot (T - 273,15) \quad (5.2)$$

$$k_{ia} = k_{ia0} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_i \cdot T}{R}\right) \quad (5.3)$$

$$k_{p0} = k_{p00} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_p \cdot T}{R}\right) \quad (5.4)$$

$$k_{t0} = k_{t00} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_t \cdot T}{R}\right) \quad (5.5)$$

$$k_{fM} = k_{fM0} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{fM} \cdot T}{R}\right) \quad (5.6)$$

$$ratio = pre\_ratio \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{ratio} \cdot T}{R}\right) \quad (5.7)$$

$$[M_0] = \frac{m_M}{Mw_M} \quad (5.8)$$

$$V_f = (0,025 + alphaP * (T - TgP)) * \left(1 - \frac{V_M}{V}\right) + (0,025 + alphaM * (T - TgM)) * \left(\frac{V_M}{V}\right) \quad (5.9)$$

Os parâmetros apresentados na tabela 6 e 7 são todos relativos ao poliestireno e ao estireno unicamente, não importando que tipo de iniciador está sendo usado na reação. Estes valores foram encontrados na base de dados Database.

Os parâmetros apresentados na tabela 8 são todos relativos ao iniciador trifuncional, T301. De todos estes parâmetros, os únicos conhecidos e fornecidos pela Akzo-Nobel foram os parâmetros cinéticos  $k_d$  e  $Ea_d$ . Todos os demais parâmetros não foram encontrados no Database e nem na literatura. Por este motivo, como já se havia trabalhado anteriormente com alguns iniciadores difuncionais, escolheu-se usar os parâmetros de um iniciador difuncional que produzisse cadeias com pesos moleculares próximos aos do T301. Este iniciador foi o L256 e como ponto de partida, utilizou-se os seus parâmetros sem alterá-los.

Depois de algumas simulações, através de análises de sensibilidade verificou-se que os parâmetros que quando alterados causavam alguma mudança nos perfis dos pesos eram os dos efeitos difusionais gel, vítreo e gaiola ( $N$ ,  $A$ ,  $Ea_R$ ,  $k$ ,  $B$ ,  $Ea_{crit,p}$ ,  $V_{fcrit,p0}$ ,  $Ea_{crit,f}$ ,  $V_{fcrit,f0}$ ,  $C$ ). Analisando mais profundamente cada um destes parâmetros, verificou-se que realmente quem causava grande aumento ou decréscimo, variando-se um pouco o seu valor, eram os valores de  $N$  (efeito gel) e  $V_{fcrit,f0}$  e  $C$  (efeito gaiola). Através do método de tentativa e erro, baseando-se nos valores destes parâmetros para o L256, os valores de  $N$ ,  $V_{fcrit,f0}$  e  $C$  foram assumidos como sendo os apresentados na tabela 8, por serem estes os valores que conseguiram fazer com que os perfis dos pesos moleculares se aproximassem mais dos valores de peso obtidos experimentalmente.

Utilizando os parâmetros apresentados na tabela 8, conseguiu-se uma boa concordância do modelo com os dados experimentais.

**Tabela 8: Parâmetros utilizados no modelo**

<b>Parâmetros do T301(estireno)</b>		
<b><math>k_d</math></b>	6,12E+16	1/min
<b><math>Ea_d</math></b>	3,59E+04	cal/mol
<b><math>f_{10}</math></b>	6,00E-01	-
<b><math>Ea_{f1}</math></b>	0,00E+00	cal/mol
<b><math>Mw_I</math></b>	2,64E+02	g/gmol
<b><math>N</math></b>	1,75E+00	-
<b><math>A</math></b>	3,48E-01	-
<b><math>Ea_R</math></b>	1,93E+03	cal/mol
<b><math>k</math></b>	9,44E+00	-
<b><math>B</math></b>	1,00E+00	-
<b><math>Ea_{crit,p}</math></b>	1,67E+03	cal/mol
<b><math>V_{fcrit,p0}</math></b>	3,11E-01	-
<b><math>Ea_{crit,f}</math></b>	0,00E+00	cal/mol
<b><math>V_{fcrit,f0}</math></b>	1,00E+00	-
<b><math>C</math></b>	2,50E-01	-

**Fonte: Instituto para Pesquisa em Polímeros (Universidade de Waterloo – Canadá), Base de dados Database e Akzo-Nobel.**

**Correlações que utilizam os valores das tabelas:**

$$k_d = k_{d1} = k_{d2}$$

$$f = f_1 = f_2$$

$$k_d = k_{d0} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_d \cdot T}{R}\right) \quad (5.10)$$

$$f = f_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea_f}{R \cdot T}\right) \quad (5.11)$$

$$k_{crit} = k \cdot \exp\left(\frac{Ea_R}{T}\right) \quad (5.12)$$

$$[I_0] = \frac{m_I}{Mw_I} \quad (5.13)$$

$$k_t = k_{t0} \cdot \left( \left( \frac{\overline{Mw}_{crit}}{\overline{Mw}} \right)^N \right) \cdot \exp\left( -A * \left( \left( \frac{1}{V_f} \right) - \left( \frac{1}{V_{fcrit}} \right) \right) \right) \quad (\text{efeito gel})$$

(5.14)

$$V_{fcrit,p} = V_{fcrit,p0} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{crit,p}}{R \cdot T}\right) \quad (\text{efeito vítreo})$$

(5.15)

$$k_p = k_{p0} \cdot \exp\left( -B * \left( \left( \frac{1}{V_f} \right) - \left( \frac{1}{V_{fcrit,p}} \right) \right) \right)$$

(5.16)

$$V_{f_{crit},f} = V_{f_{crit},f0} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_{crit,f}}{R.T}\right) \quad (\text{efeito gaiola})$$

(5.17)

$$f = f_0 \cdot \exp\left(-C * \left(\left(\frac{1}{V_f}\right) - \left(\frac{1}{V_{f_{crit},f}}\right)\right)\right)$$

(5.18)

As Figuras de 30 a 41 apresentam os gráficos de validação do modelo com os dados experimentais obtidos. Os gráficos apresentam valores de conversão e pesos moleculares médios mássicos e numéricos.

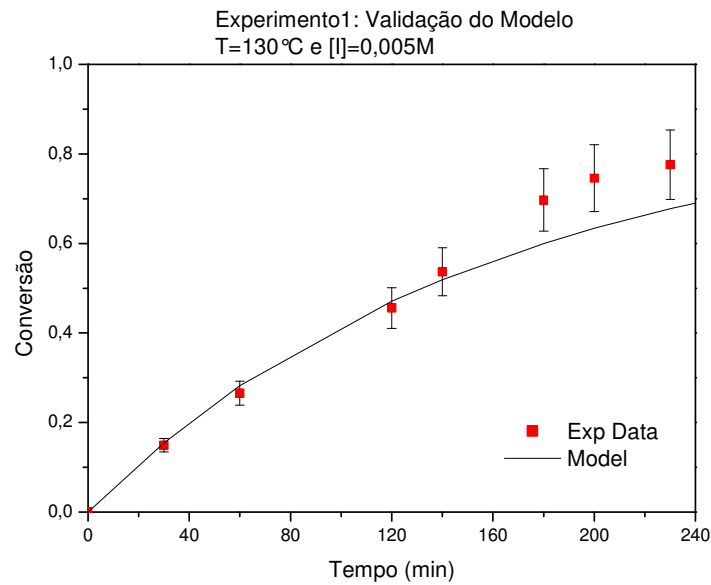


Figura 30: Conversão x Tempo

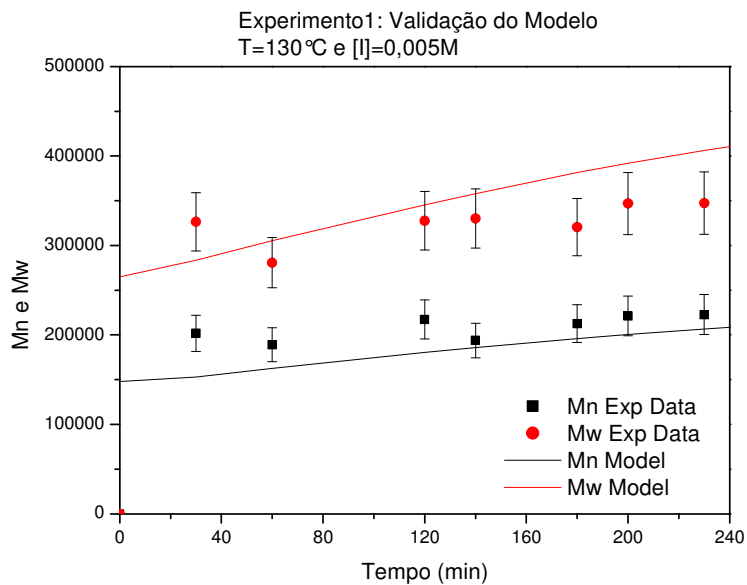


Figura 31: Peso Molecular Médio Numérico e Mássico x Tempo

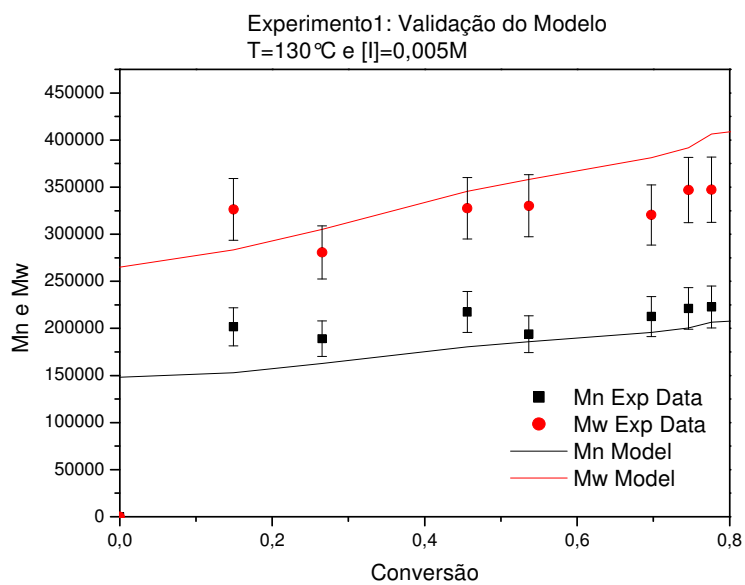


Figura 32: Peso Molecular Médio Numérico e Mássico x Conversão

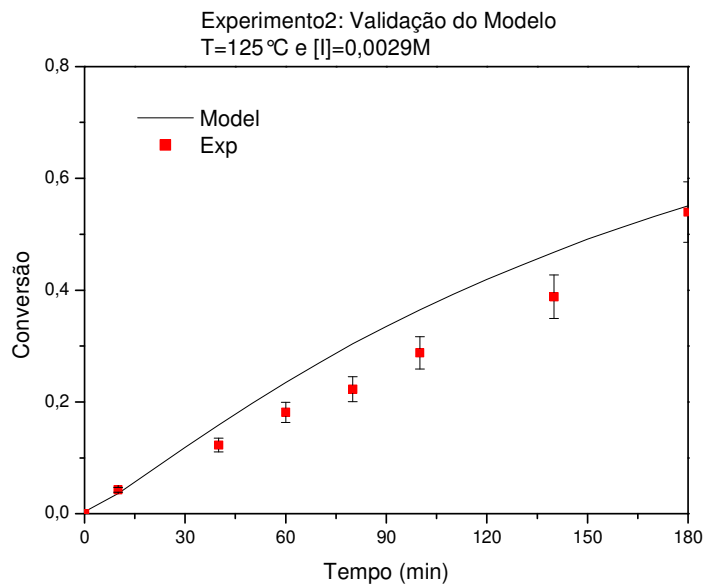


Figura 33: Conversão x Tempo

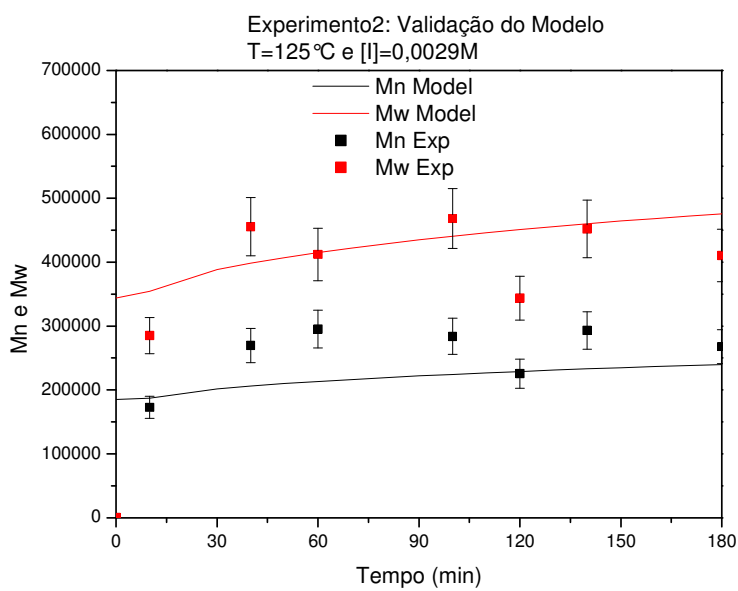


Figura 34: Peso Molecular Médio Numérico e Mássico x Tempo



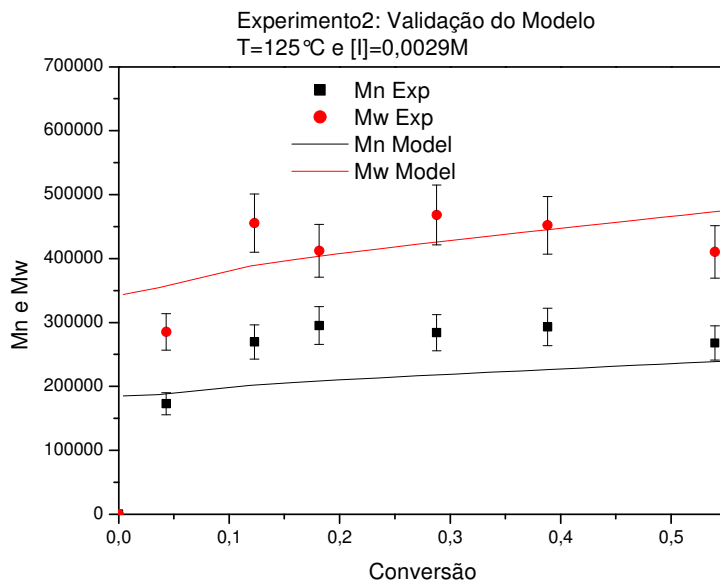


Figura 35: Peso Molecular Médio Numérico e Mássico x Conversão

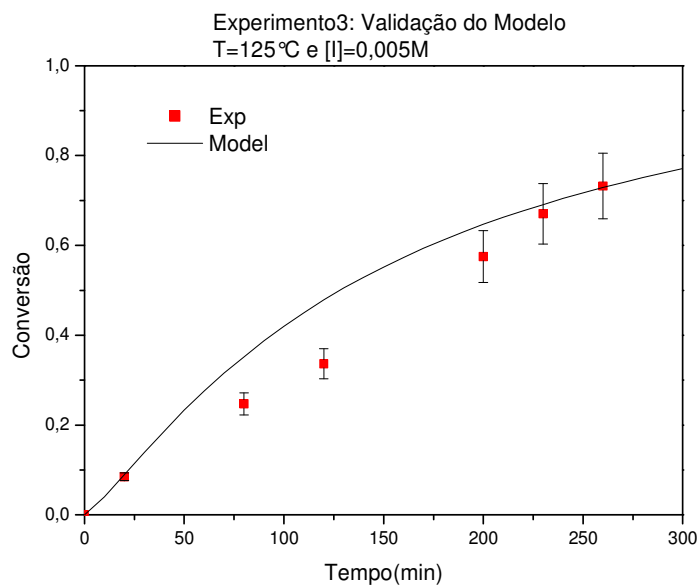


Figura 36: Conversão x Tempo

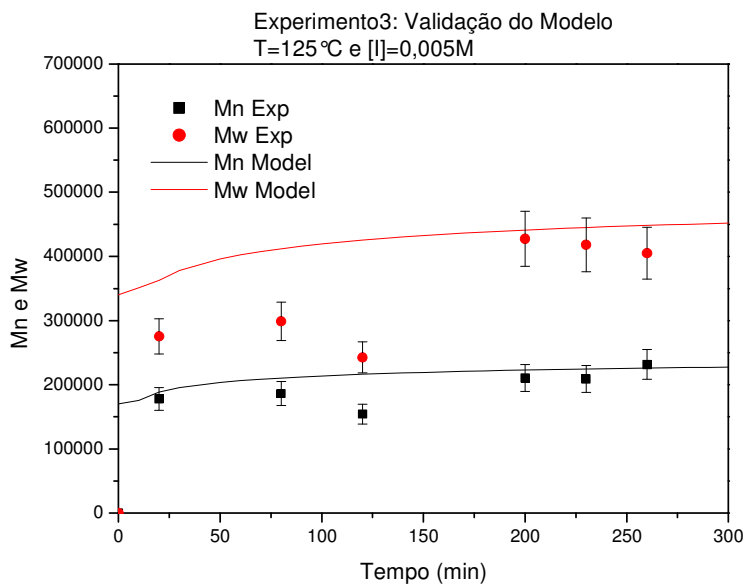


Figura 37: Peso Molecular Médio Numérico e Mássico x Tempo

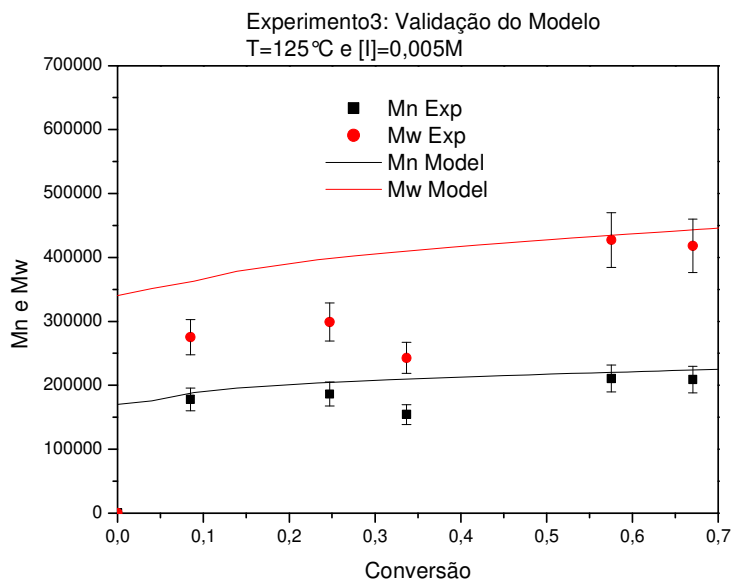


Figura 38: Peso Molecular Médio Numérico e Mássico x Conversão

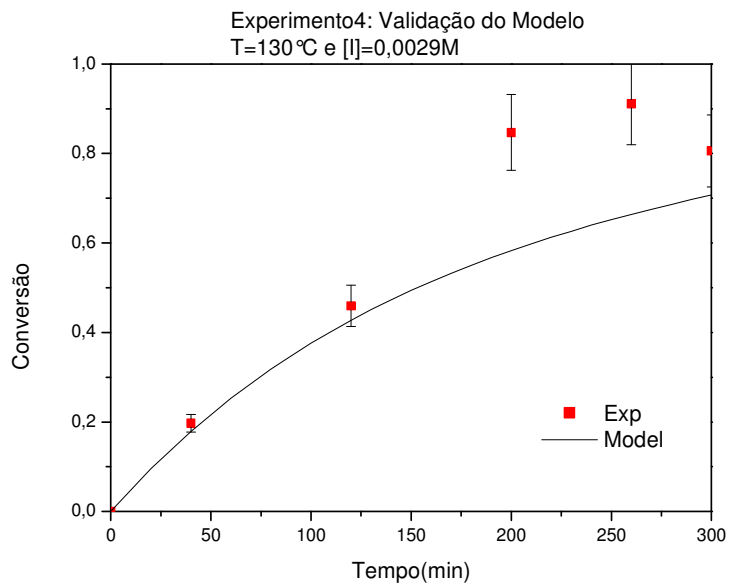


Figura 39: Conversão x Tempo

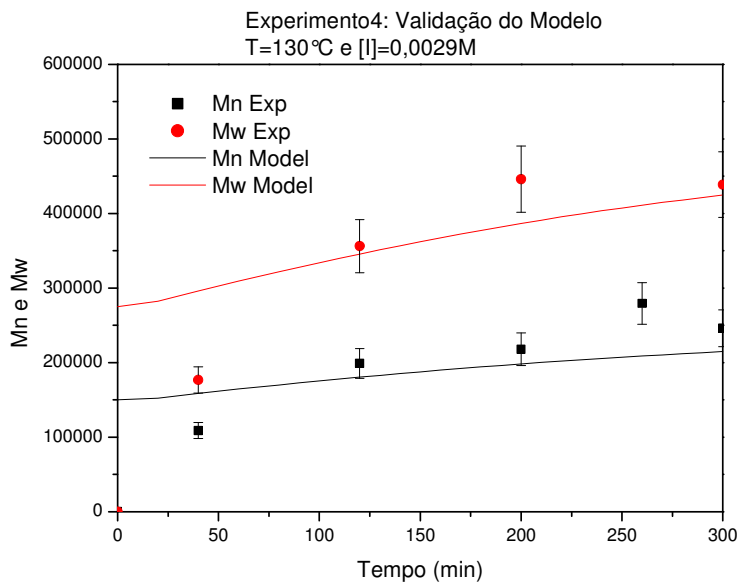


Figura 40: Peso Molecular Médio Numérico e Mássico x Tempo

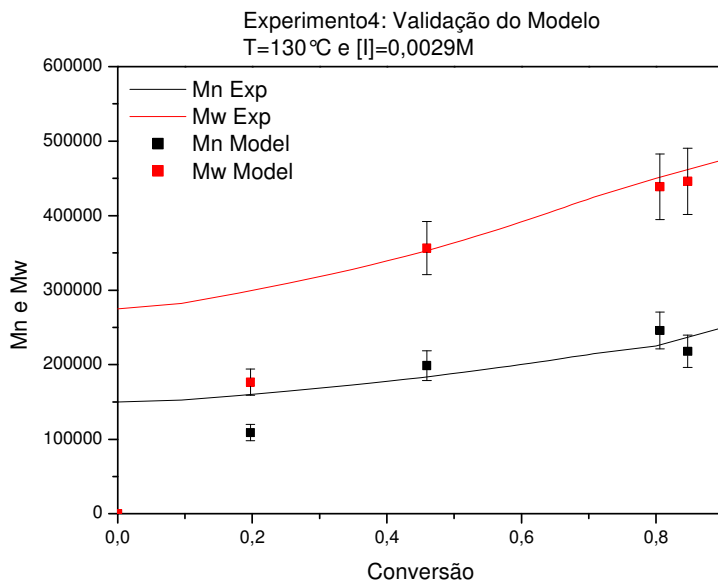


Figura 41: Peso Molecular Médio Numérico e Mássico x Conversão

Observando as Figuras de 30 a 41, pode se verificar que a concordância do modelo com todos os dados experimentais se apresenta satisfatória. Nota-se que o ajuste melhor foi para a temperatura de 125°C e talvez, isso se deva a própria decomposição do iniciador. Como já foi comentado anteriormente, o iniciador trifuncional cíclico pode se decompor através de mais de uma rota, dependendo da temperatura de reação. No modelo desenvolvido nesta pesquisa se considerou apenas a rota em que há a formação do dirradical, pois é a rota que gera as cadeias com altos pesos moleculares. A rota em que o iniciador se decompõe em todas as suas ligações peróxidos em uma única etapa (altas temperaturas), não foi considerada. Talvez, a não consideração desta última rota, seja o motivo da diferença de ajustes do modelo em relação às duas temperaturas de reação escolhidas. Completar este passo foi muito importante, pois com a validação do modelo pelas quatro corridas, pode-se realizar a etapa de simulação com outras condições de operação (temperatura e concentração), diferentes das utilizados nos experimentos realizados nesta pesquisa.

Nas Figuras de 42 a 48, estão apresentados mais alguns gráficos que o modelo matemático pode fornecer para se poder estudar a reação de polimerização do estireno

utilizando o iniciador trifuncional T301 a uma determinada temperatura e concentração de iniciador (no caso 130°C e  $[I]=0,005$  mol/l).

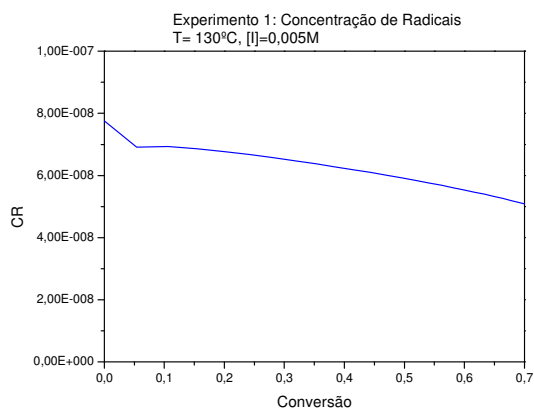


Figura 42: Concentração de Radicais x Conversão

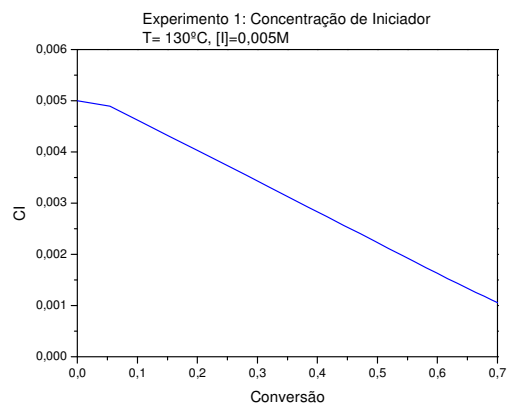


Figura 43: Concentração de Iniciador x Conversão

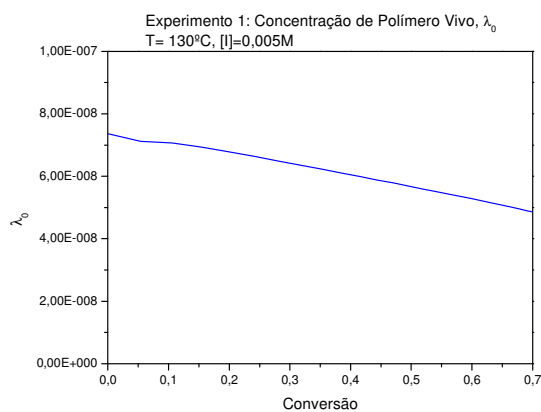


Figura 44: Concentração de Polímero Vivo x Conversão

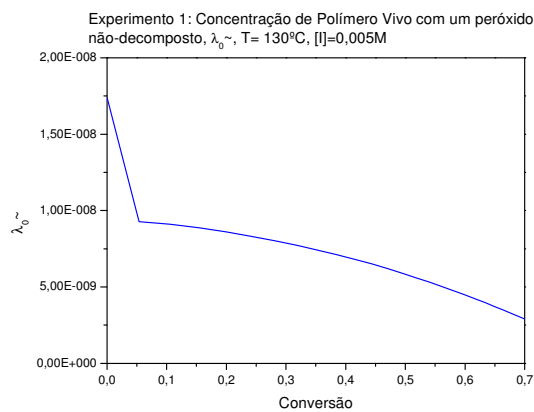


Figura 45: Concentração de Polímero Vivo com um O-O x Conversão

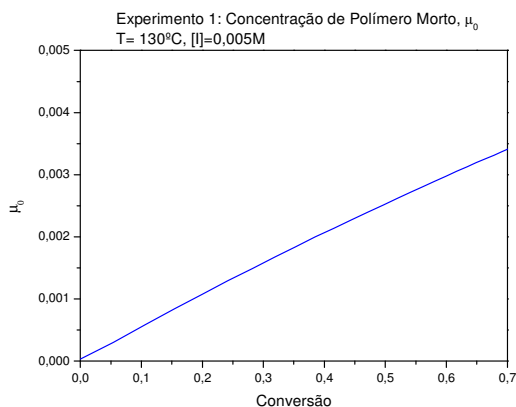


Figura 46: Concentração de Polímero Morto x Conversão

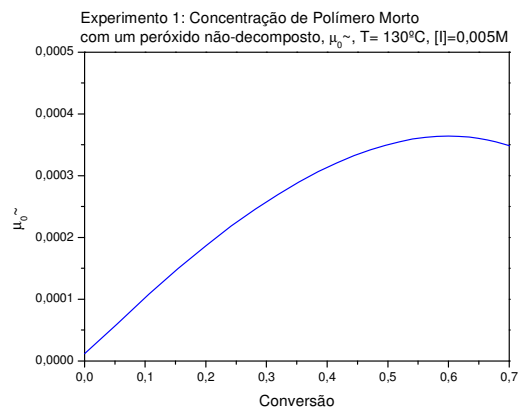


Figura 47: Concentração de Polímero Morto com um O-O x Conversão

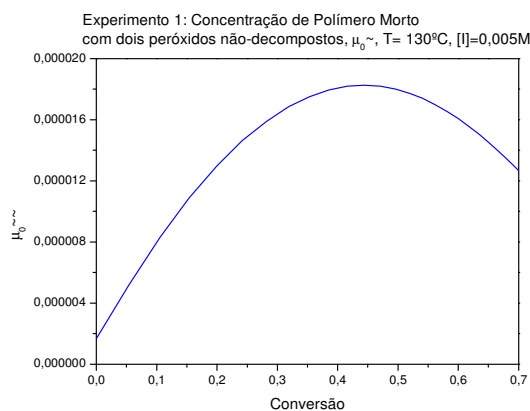


Figura 48: Concentração de Polímero Morto com dois O-O x Conversão

As curvas das Figuras 42, 44 e 45, que apresentam os gráficos de concentração de todos os radicais presentes na reação. A concentração de radicais totais CR ( $[R] = [R^* + \tilde{R}^*]$ ) é representada pela soma da Concentração de Polímero Vivo com a Concentração de Polímero Vivo com um peróxido não-decomposto ( $[R] = \lambda_{to} = \lambda_0 + \tilde{\lambda}_0$ ).

Para o iniciador trifuncional, assim como para iniciadores difuncionais existe a possibilidade de formação de outros tipos de polímeros, além do polímero morto que é representado por pela concentração  $\mu_0$  (Figura 46). As Figuras 47 e 48 apresentam as concentrações destes polímeros que possuem em sua estrutura um ou dois peróxidos não-

decompostos, respectivamente,  $\tilde{\mu}_0$  e  $\tilde{\tilde{\mu}}_0$ . Estes polímeros intermediários são macromoléculas com ligações O-O ainda não quebradas. Ao longo do tempo, conforme vai havendo o consumo de iniciador estas macromoléculas com peróxidos não-decompostos podem começar a sofrer quebra na ligação O-O. Isto favorece novamente um crescimento da cadeia na nova extremidade do que era antes um polímero intermediário e aí, então, pode-se começar a ter polímeros mortos de peso molecular bem alto.

Pode-se verificar na Figura 45, os valores de  $\tilde{\lambda}_0$  vão diminuindo conforme a conversão vai aumentando. Isto ocorre pois com o consumo de iniciador (Figura 43), se tem uma produção dos radicais com peróxidos não-decompostos, conseqüentemente tem-se a formação de polímeros mortos ( $\mu_0$ ,  $\tilde{\mu}_0$  e  $\tilde{\tilde{\mu}}_0$ )

Analisando as Figuras 46, 47 e 48, verifica-se que as curvas de  $\mu_0$ ,  $\tilde{\mu}_0$  e  $\tilde{\tilde{\mu}}_0$  em relação à conversão têm ordens de grandeza diferentes, mas todas são significativas em termos de valor, não podendo ser desprezadas, demonstrando que para o iniciador trifuncional existe uma quantidade significativa de todos os tipos de polímeros mortos, com ou sem peróxidos não-decompostos (ligações O-O) e sem, também. Aparentemente, as ligações O-O dos polímeros intermediários só começam a ser quebradas em maior quantidade quando a concentração de iniciador fica baixa (queda das curvas das Figuras 47 e 48), além disso, no final da reação pode haver, também, uma formação menor de polímeros com peróxidos não-decompostos.

### **5.2.1. Estudo Paramétrico: Efeito da Temperatura e da Concentração de Iniciador**

#### **Efeito da Temperatura**

Foram realizadas simulações da polimerização com o estireno utilizando o iniciador trifuncional T301 em três temperaturas diferentes (125°C, 130°C e 135°C) e a uma mesma concentração de iniciador,  $[I]= 0,005$  mol/l. As Figuras 49, 50 e 51, apresentam estes gráficos.

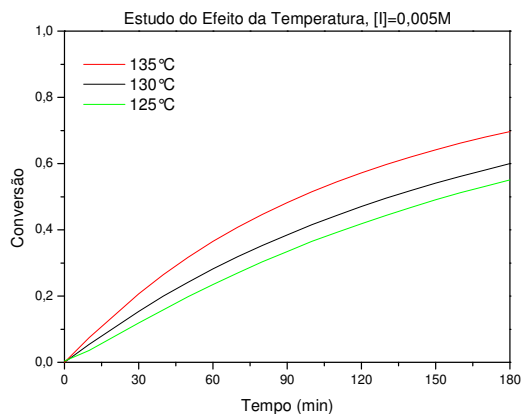


Figura 49: Conversão x Tempo

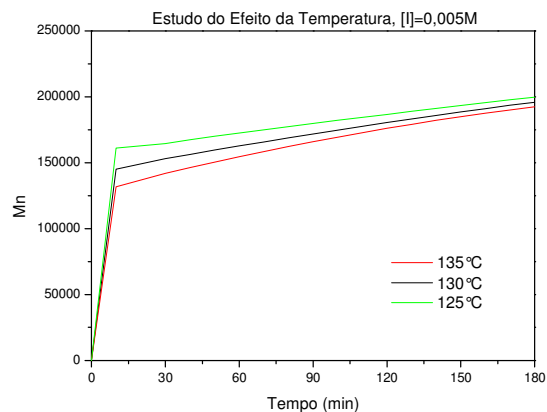


Figura 50: Peso Molecular Médio Numérico x Tempo

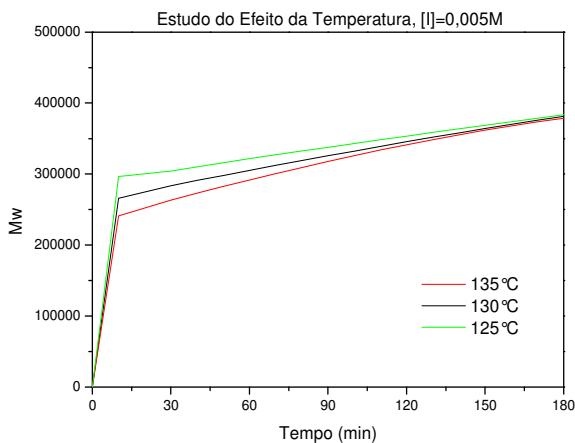


Figura 51: Peso Molecular Médio Mássico x Tempo

Observando a Figura 49, verifica-se que o aumento da temperatura favorece o aumento da conversão. Isso era esperado, pois, o aumento da temperatura promove a formação de mais radicais, e conseqüentemente causa um aumento do consumo de monômero, fazendo com que sua conversão se dê mais rapidamente.

Nas Figuras 50 e 51, percebe-se o decréscimo dos pesos moleculares com o aumento da temperatura. Isso acontece, pois, com o aumento da temperatura, mais radicais são formados, então o número de cadeias aumenta e, portanto, o peso molecular médio numérico (que é função do número de cadeias) diminui. O mesmo ocorre com o peso



molecular médio mássico, pois, com o aumento da temperatura, mais radicais são formados, aumentando o número de cadeias iniciadas e, portanto, a competição pelo monômero aumenta entre os radicais iniciais e os radicais que estão crescendo. Então se tem cadeias com comprimento menor e, portanto, um peso molecular médio mássico menor. É interessante observar que o efeito da temperatura nas massas moleculares é menos importante que para iniciadores monofuncionais (Machado, 2004), talvez pelo fato da temperatura afetar, também, o mecanismo da reação (observando-se que a temperatura afeta diferentemente a iniciação e a terminação).

### Efeito da Concentração de Iniciador

Foram realizadas simulações de polimerização com o estireno utilizando o iniciador trifuncional T301 em três concentrações diferentes (0,0025M, 0,005M e 0,01M) e a uma mesma temperatura,  $T=130^{\circ}\text{C}$ . As Figuras 52, 53 e 54 apresentam estes gráficos.

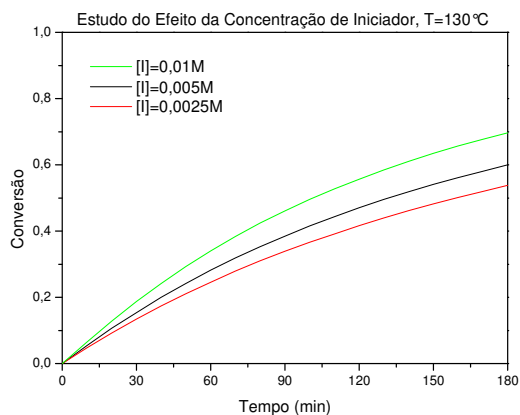


Figura 52: Conversão x Tempo

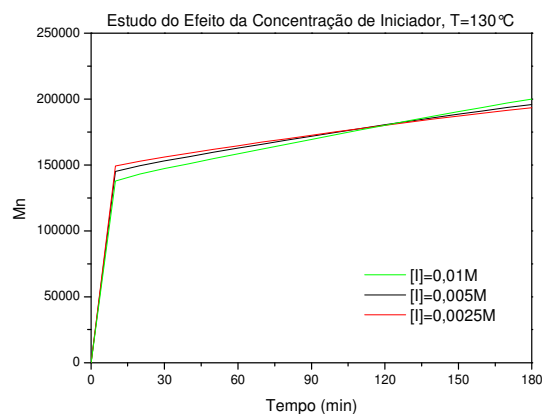


Figura 53: Peso Molecular Médio Numérico x Tempo

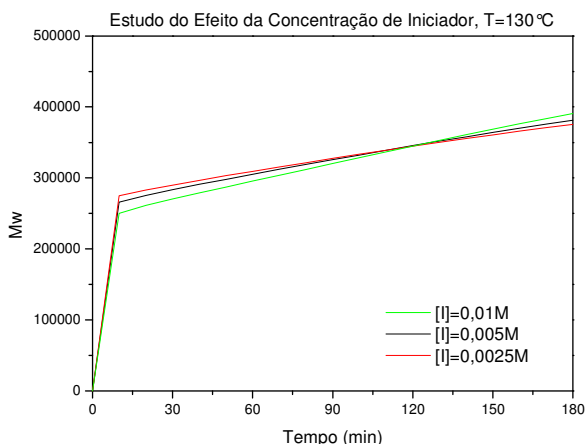


Figura 54: Peso Molecular Médio Mássico x Tempo

Observando a Figura 52, verifica-se que o aumento da concentração de iniciador favorece o aumento da conversão. Isso era esperado, pois, aumentando-se a concentração de iniciador aumenta-se a quantidade de radicais iniciais que conseqüentemente consomem uma maior quantidade de monômero, fazendo com que sua conversão se dê mais rapidamente.

Nas Figuras 53 e 54, percebe-se o decréscimo dos pesos moleculares com o aumento da concentração de iniciador até certo tempo (120 minutos) e depois se percebe a inversão deste comportamento, resultando pesos moleculares mais altos para as concentrações mais altas. Este comportamento é bastante inédito. Não se encontrou em literatura algum iniciador que promova este comportamento. Isso deve acontecer, pois, com o aumento da concentração de iniciador, mais radicais são formados, então o número de cadeias aumenta e antes de 120 minutos o peso molecular médio numérico (que é função do número de cadeias) diminui. Entretanto, depois de 120 minutos, quando o iniciador já foi consumido, as cadeias poliméricas que tem peróxidos não-decompostos começam a se quebrar, fazendo com que os pesos moleculares comecem a diminuir. Então, começa a haver a inversão do comportamento, pois neste determinado ponto quando se usa a concentração mais alta ainda não houve total consumo do iniciador e o peso molecular continua ainda a aumentar. Para o peso molecular médio mássico, logicamente, comportamento análogo é observado.

Em Machado (2004), este comportamento do consumo de iniciadores difuncionais foi também observado. Os grupos peróxidos presentes nas cadeias poliméricas vivas ou mortas só eram quebradas após total consumo do iniciador.

### 5.3. Parâmetro $dn/dc$ utilizado nas análises do GPC

Um fato que deve ser comentado é que a variável  $dn/dc$  utilizada na análise de GPC, que é definida como sendo a variação do índice de refração de uma solução devido a um incremento na concentração (g/ml), é sempre considerada um valor padrão para o poliestireno, segundo trabalhos da literatura e também segundo manual de instruções do equipamento GPC. Entretanto, quando se fez uma análise da amostra de poliestireno obtido com o iniciador trifuncional para o cálculo do  $dn/dc$  desta amostra em particular, descobriu-se um valor bem diferente do  $dn/dc$  de um poliestireno padrão. Esta análise foi realizada preparando-se várias soluções de poliestireno obtido com o iniciador trifuncional (que será chamado de PS TRI) com THF, com diferentes concentrações. Estas amostras de várias concentrações foram analisadas em GPC e habilitando-se no software o cálculo do  $dn/dc$  pode-se descobrir o valor de  $dn/dc$  para o caso do poliestireno obtido através do iniciador trifuncional (PS TRI). O valor do  $dn/dc$  do poliestireno padrão usado nas análises de GPC é 0,185. O valor do novo  $dn/dc$  encontrado para o poliestireno PS TRI é 0,159. Usando este novo  $dn/dc$ , os pesos moleculares de todos os experimentos foram recalculados e se apresentaram bem mais altos (valores em torno de até  $10^6$ ). As Figuras de 55 a 58 apresentam as diferenças entre os valores dos pesos moleculares dos experimentos 1, 2, 3 e 4.

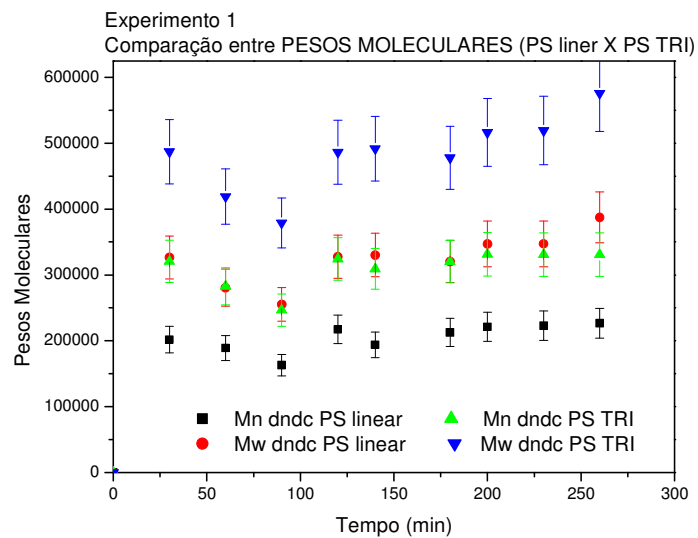


Figura 55: Pesos Moleculares, Mn e Mw X Tempo ( PS TRI x PS padrão, Exp 1)

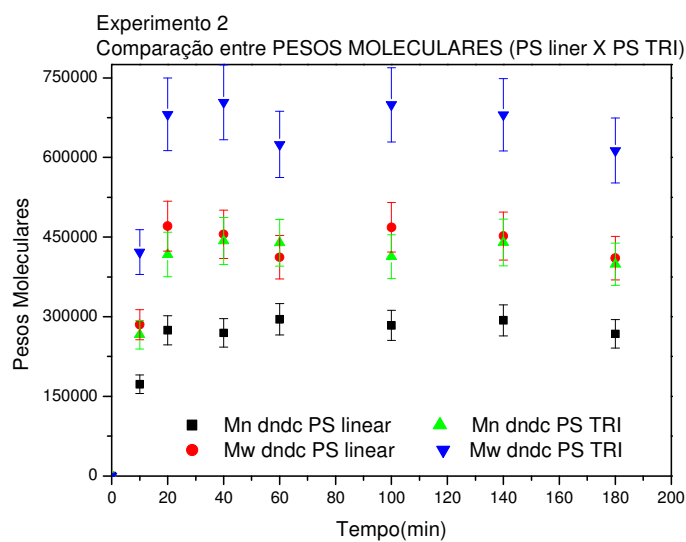


Figura 56: Pesos Moleculares, Mn e Mw X Tempo ( PS TRI x PS padrão, Exp 2)

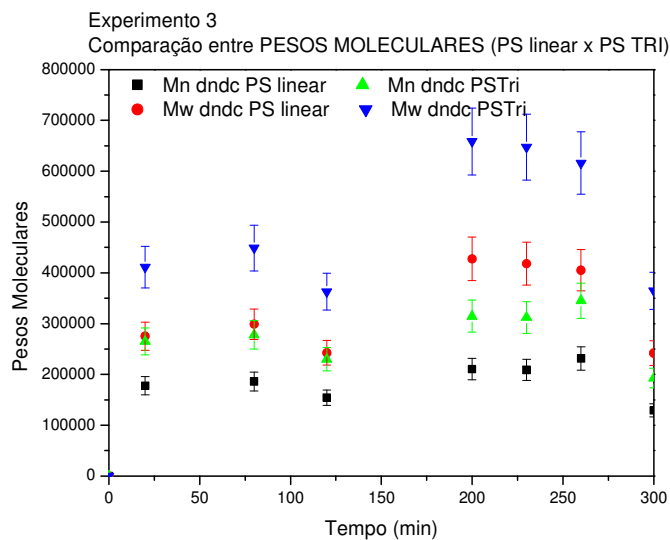


Figura 57: Pesos Moleculares, Mn e Mw X Tempo ( PS TRI x PS padrão, Exp 3)

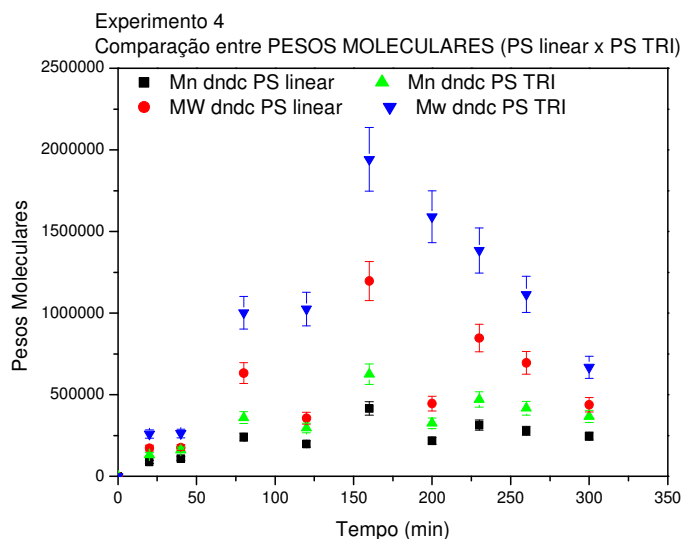


Figura 58: Pesos Moleculares, Mn e Mw X Tempo ( PS TRI x PS padrão, Exp 4)

Esta descoberta foi bastante interessante, pois evidencia que poliestirenos obtidos através de um iniciador trifuncional devem apresentar estrutura, propriedades e características diferentes de um poliestireno obtido por iniciadores mono e difuncionais. Como os primeiros resultados experimentais usando o dn/dc padrão, foram comparados e validados com dados experimentais da literatura obtidos por Sheng et al. (2004) que

também deve ter usado  $dn/dc$  padrão em suas análises de GPC, optou-se por manter os dados experimentais obtidos com  $dn/dc$  padrão para a validação do modelo. Entretanto, verificou-se a importância deste ponto para ser considerado em trabalhos futuros, pois os resultados obtidos com o ajuste do  $dn/dc$  devem ser mais reais, pois apresentam pesos moleculares maiores condizentes com a rigidez encontrada nas amostras de polímero obtidas. Os trabalhos encontrados em literatura, geralmente, usam o valor padrão do  $dn/dc$ , não havendo preocupação em calcular o seu valor, especificamente, para a amostra, em particular, em estudo.

Além disso, fazendo-se uma pesquisa em literatura a respeito de valores de  $dn/dc$ , encontrou-se o site do American Polymer Standards Corporation (<http://www.ampolymer.com/dndc.html>) que contém uma lista de valores de  $dn/dc$  para vários componentes poliméricos. O fato interessante desta lista é que para o caso do poliestireno, em particular, o  $dn/dc$  varia dependendo do valor de peso molecular de sua cadeia, do solvente em que está em solução e da temperatura em que se encontra. A tabela abaixo apresenta estes valores.

**Tabela 9: Valores de  $dn/dc$  para Poliestireno**

Polystyrene ( $M_n = 162$ )	0.0930 ml/gm THF at 25°C	Dr. Chance, Exxon
Polystyrene ( $M_n = 266$ )	0.1320 ml/gm THF at 25°C	Dr. Chance, Exxon
Polystyrene ( $M_n = 370$ )	0.1480 ml/gm THF at 25°C	Dr. Chance, Exxon
Polystyrene ( $M_n = 550$ )	0.1540 ml/gm THF at 25°C	Dr. Chance, Exxon
Polystyrene ( $M_n = 1,590$ )	0.1870 ml/gm THF at 25°C	Dr. Chance, Exxon
Polystyrene ( $M_n = 2,320$ )	0.1870 ml/gm THF at 25°C	Dr. Chance, Exxon
Polystyrene ( $M_w = 176,000$ )	0.1590 ml/gm DMF at 23°C	LDC
Polystyrene ( $M_w = 960$ )	0.1680 ml/gm THF at 23°C	LDC

Polystyrene (Mw = 2,400)	0.1768 ml/gm THF at 23°C	LDC
Polystyrene (Mw = 4,300)	0.1828 ml/gm THF at 23°C	LDC
Polystyrene (Mw = 259,000)	0.1845ml/gm THF at 23°C	LDC
Polystyrene (Mw = 178K to 259K)	0.1100 ml/gm Toluene at 23°C	LDC
Polystyrene (Mw = 3,900)	0.2067 ml/gm MEK at 23°C	LDC
Polystyrene (Mw = 259,000)	0.2120 ml/gm MEK at 23°C	LDC

Fonte: American Polymer Standards Corporation (<http://www.ampolymer.com/dndc.html>)

#### 5.4. Caracterização das amostras de poliestireno obtidas

Para entender melhor o comportamento do polímero formado através do uso do iniciador trifuncional T301, outras três análises foram realizadas, a saber: microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x (DRX) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Estas análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ.

##### 5.4.1. MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)

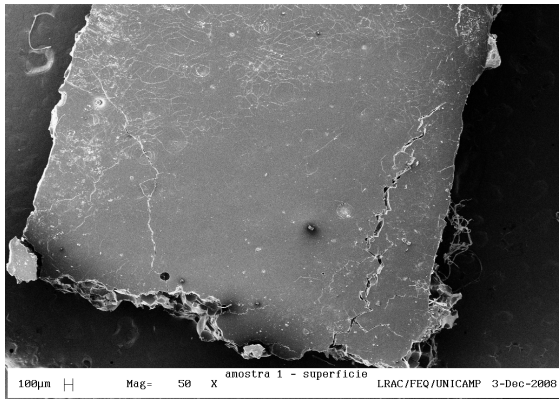
O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente. Sua ampliação é em até 300000 vezes.

Esta análise foi realizada, pois o polímero formado, apesar de muito rígido, mostrou-se poroso e acreditou-se que esta análise, em particular, pudesse evidenciar a presença ou não de poros. Verificou-se que as amostras em sua parte interna possuem bolhas de ar, que provavelmente devem estar relacionadas com o método de evaporação dos solventes.

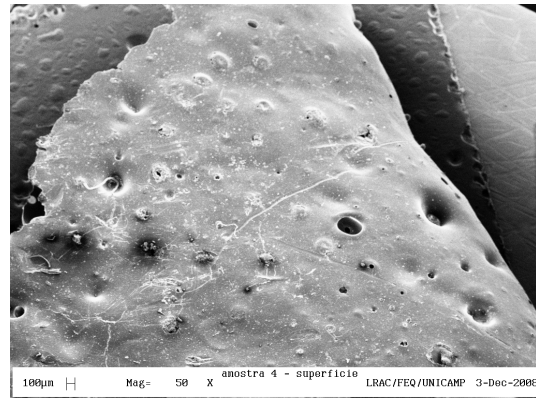
Para tentar se evidenciar alguma diferença ou particularidade das amostras produzidas com o T301, amostras de polímeros obtidas através de iniciadores monofuncional (TBEC) e difuncional (L531) também foram analisadas. Estas amostras foram obtidas em experimentos realizados por Franco (2006) em condições operacionais diferentes das utilizadas com o iniciador T301. Para o caso das amostras obtidas através do iniciador monofuncional TBEC, as condições usadas foram temperatura de 125°C e concentração de iniciador de  $[I]=0,00145M$  e para o caso das amostras obtidas através do iniciador difuncional L531, as condições usadas foram temperatura de 120°C e concentração de iniciador de  $[I]=0,0022M$ .

Nas Figuras 59, 60, 61 e 62 são apresentados os resultados das análises feitas no MEV, com amostras de poliestirenos obtidos através de iniciadores tri-, di- e monofuncional. O máximo aumento que se conseguiu foi 2000 vezes, pois acima disto a imagem já começava a apresentar falhas.

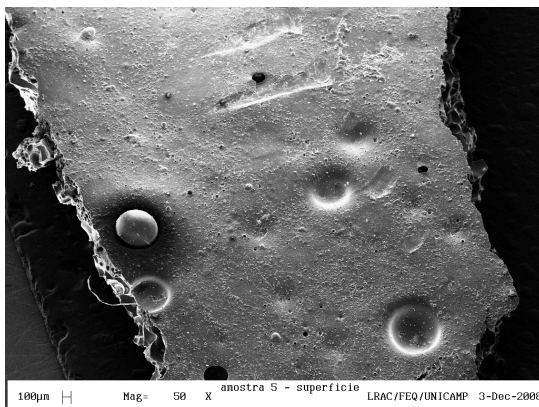




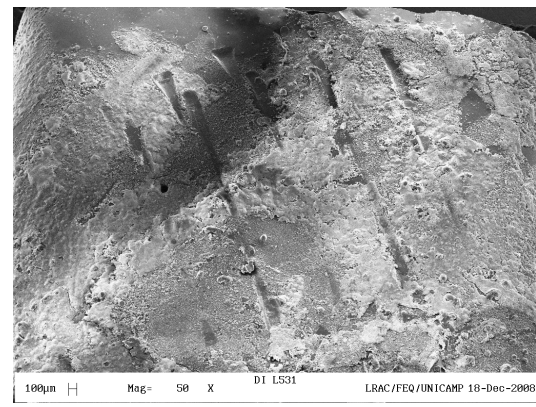
Poliestireno (TRI) amostra 1



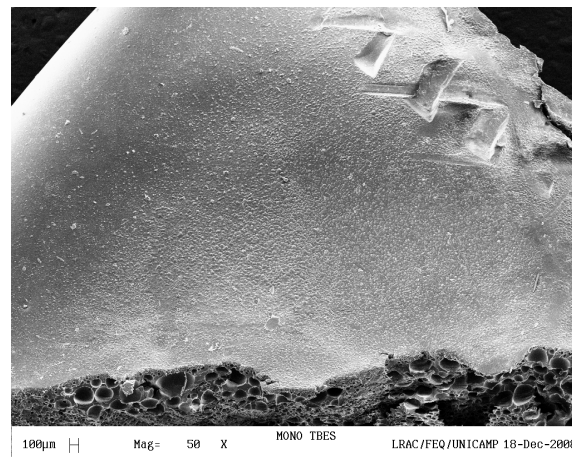
Poliestireno (TRI) amostra 3



Poliestireno (TRI) amostra 4

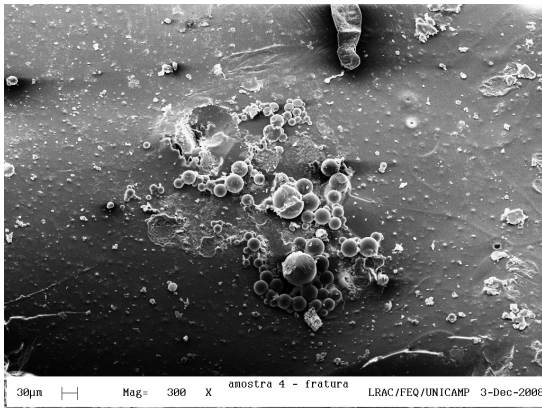


Poliestireno (DI)

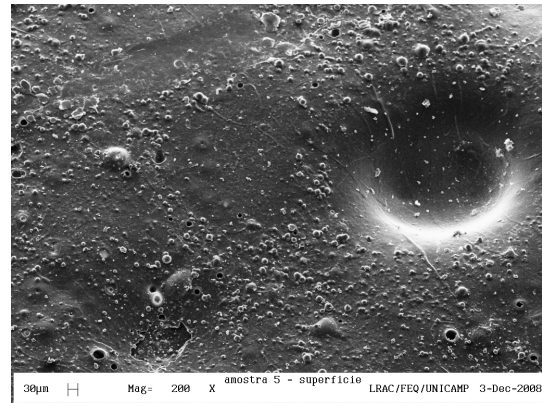


Poliestireno (MONO)

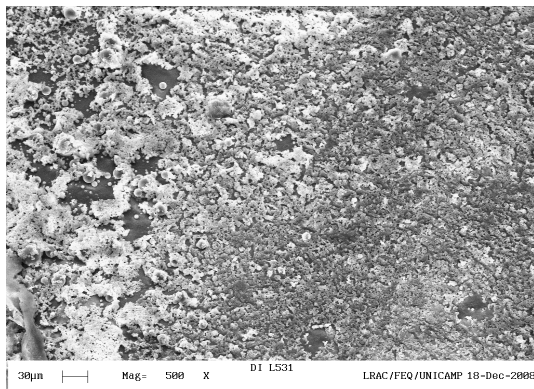
Figura 59: Análises do MEV em amostras de poliestireno com ampliação de 50 vezes.



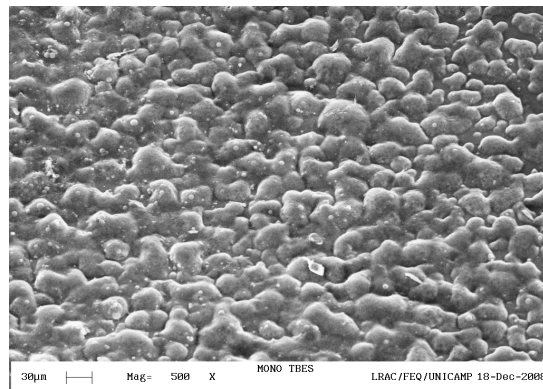
Poliestireno (TRI) amostra 3 (300 vezes)



Poliestireno (TRI) amostra 4 (200 vezes)

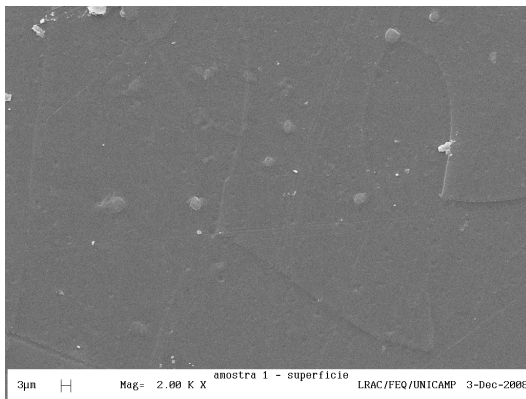


Poliestireno (DI) (500 vezes)

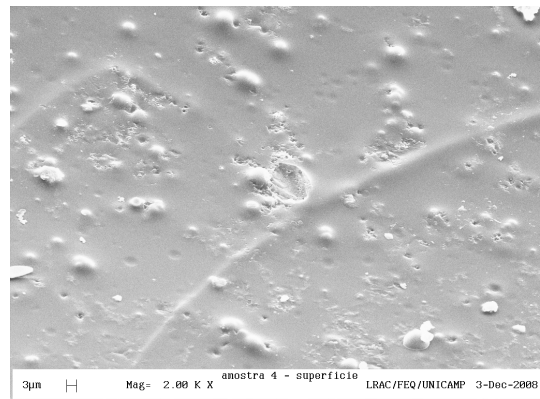


Poliestireno (MONO) (500 vezes)

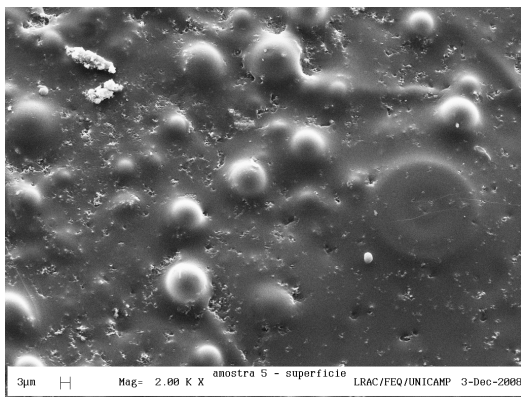
Figura 60: Análises do MEV em amostras de poliestireno com ampliação de 200 a 500 vezes.



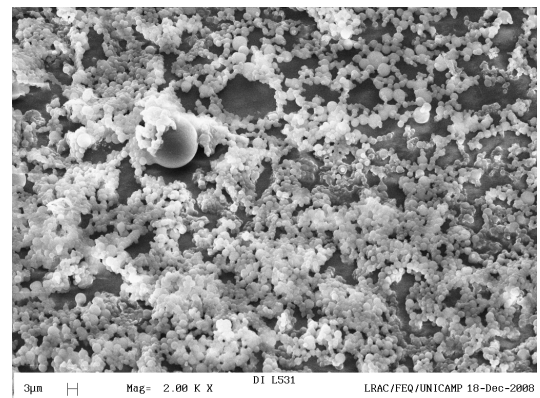
Poliestireno (TRI) amostra 1



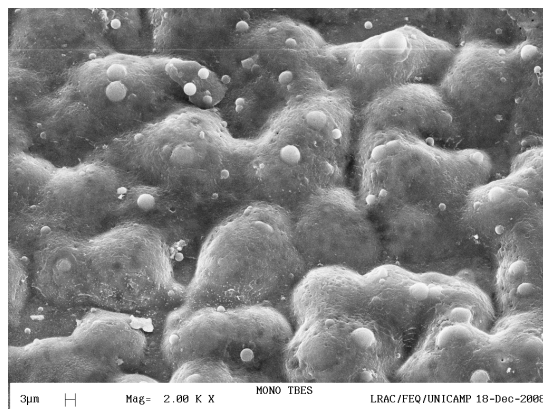
Poliestireno (TRI) amostra 3



Poliestireno (TRI) amostra 4

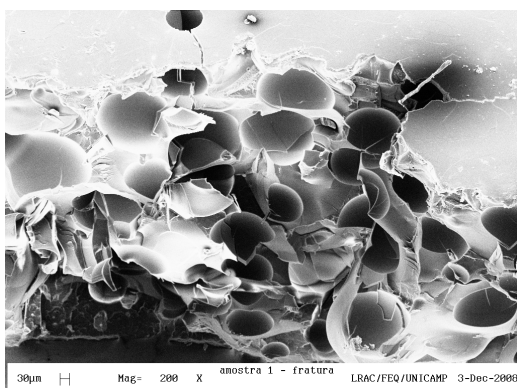


Poliestireno (DI)

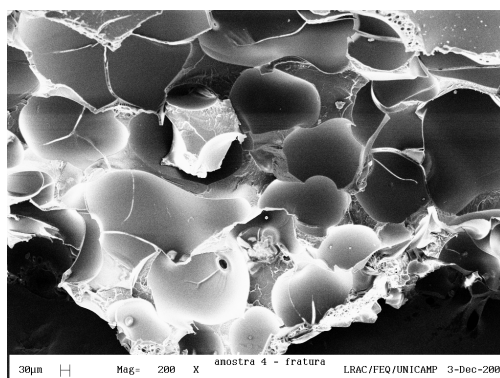


Poliestireno (MONO)

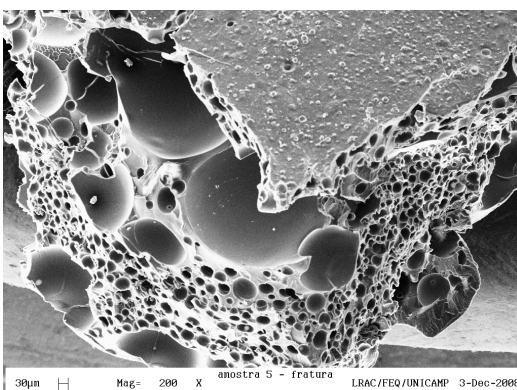
Figura 61: Análises do MEV em amostras de poliestireno com ampliação de 2000 vezes.



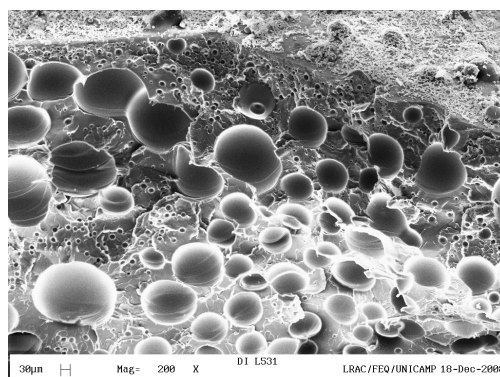
Poliestireno (TRI) amostra 1



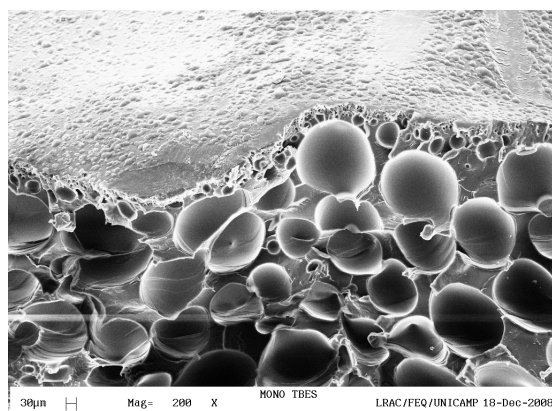
Poliestireno (TRI) amostra 3



Poliestireno (TRI) amostra 4



Poliestireno (DI)



Poliestireno (MONO)

Figura 62: Análises do MEV em amostras de poliestireno com ampliação de 200 vezes.

A Figura 59 apresenta amostras de poliestireno conseguidas através das corridas 1, 3 e 4 utilizando o iniciador trifuncional T301 e amostras utilizando o iniciador difuncional L531 e monofuncional TBEC (Franco, 2006), ampliadas em 50 vezes. Pode se observar que

nesta ampliação as amostras não diferem muito entre si, a não ser a amostra de poliestireno obtida através do iniciador difuncional que apresenta uma espécie de poeira em sua superfície.

A Figura 60 apresenta as amostras 3 e 4 obtidas utilizando o iniciador trifuncional T301 e também amostras obtidas utilizando o iniciador difuncional L531 e monofuncional TBEC (Franco, 2006). A amostra 3 foi ampliada em 300 vezes, a mostra 4 em 200 vezes e as amostras de mono- e difuncional em 500 vezes. Pode se observar que nesta ampliação as amostras já diferem entre si. As amostras do trifuncional apesar de terem algumas estruturas circulares em sua superfície, se apresentam mais lisas. A amostra do difuncional realmente parece possuir uma camada de poeira em toda superfície e a do monofuncional apresenta a superfície bem irregular. Acredita-se que estas diferenças sejam devidas à forma como cada amostra precipitou, não havendo relação com a funcionalidade do iniciador.

A Figura 61 apresenta as amostras agora ampliadas em 2000 vezes. Pode se observar que nesta ampliação as amostras diferem bastante entre si. As amostras do trifuncional apesar de terem algumas estruturas circulares em sua superfície, se apresentam mais lisas. A amostra do difuncional é realmente a mais interessante, pois se consegue ver que a camada de poeira em toda superfície é, na verdade, formada por várias estruturas pequenas circulares umas ligadas nas outras, formando como se fosse uma teia por toda a superfície do poliestireno. A amostra do monofuncional apresenta a superfície bem irregular, como se existissem bolhas internas na amostra que não conseguiram estourar.

A Figura 62 apresenta as amostras ampliadas em 200 vezes, mas agora analisando a fratura (onde houve quebra), que é a seção que melhor caracteriza o polímero formado. Pode se observar que nesta ampliação e neste ângulo, os interiores das amostras são bastante parecidos, com uma grande quantidade de bolhas internas. Acredita-se, que este aspecto seja característico do método de secagem do polímero depois de dissolvido em THF e etanol (evaporação dentro da capela).

Apesar de ter-se observado algumas diferenças entre amostras de poliestirenos obtidos com os vários iniciadores de funcionalidades diferentes, não se pode dizer que estas diferenças estão relacionadas com alguma propriedade ou característica específica que o poliestireno obtido com o trifuncional possa ter. Diferenças entre as análises podem existir,

em função das diferentes amostras que foram retiradas, mas a Figura 58 mostra que a estrutura porosa é comum a todas as amostras, em função da forma como o polímero foi dissolvido, precipitado e seco.

#### 5.4.2. DRX (Difração de Raios-X)

O método de espalhamento de raios-X é uma das técnicas mais antigas e mais usadas no estudo da estrutura dos polímeros. Um feixe de raios-X incidente em um material é parcialmente absorvido, outra parte é espalhada e o restante é transmitido sem modificação. O espalhamento dos raios-X ocorre como um resultado da interação com os elétrons no material. Os raios-X espalhados sofrem interferência entre si e produzem um padrão de difração que varia com o ângulo de espalhamento. A variação da intensidade espalhada e difratada com o ângulo dá informações sobre a distribuição de densidade eletrônica e, portanto, das posições atômicas dentro do material (Roe, 1985)

As técnicas de espalhamento de raios-X mais comuns são o espalhamento de raios-X de ângulo largo (WAXS = wide-angle X-ray scattering) e espalhamento de raios-X de ângulo pequeno (SAXS = small-angle X-ray scattering). Em termos gerais, WAXS é usado para obter informações na escala de 1 nm ou menor e SAXS na escala de 1-1000 nm (Roe, 1985).

O padrão de espalhamento de um polímero amorfo consiste somente de picos amorfos alargados (halos) que, entretanto, oferecem muitas informações úteis sobre o estado de empacotamento das moléculas no interior do polímero amorfo (Roe, 1985). A relação de Bragg, escrita como  $d = \lambda/2 \cdot \sin\theta$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação e  $\theta$  o ângulo de máxima intensidade de espalhamento, pode ser usada como uma boa regra prática para estimar a escala de tamanho 'd' da estrutura responsável pelo espalhamento. Em WAXS, o menor ângulo  $2\theta$  no qual a intensidade pode ser medida convenientemente está em torno de  $6^\circ$  (Roe, 1985).

Em polímeros não-cristalinos, o espaçamento médio molecular entre cadeias ( $\langle R \rangle$ ) em ângstroms é calculado a partir do pico máximo mais intenso, através da equação (Halasa et al, 1991):

$$\langle R \rangle = \frac{5}{8} \times \frac{\lambda}{\sin \theta}$$

A largura a meia altura (HW) da banda de maior intensidade é usada para descrever a distribuição do espaçamento médio molecular entre cadeias (Halasa et al, 1991).

A difração de raios-X encontra aplicação na determinação do grau de cristalinidade do polímero. O difratograma pode ser dividido e ajustado matematicamente em duas partes: uma amorfa e a outra cristalina. A quantificação destas áreas permite avaliar o grau de cristalinidade de um polímero.

### **Aplicação da difração de raios-X ao poliestireno**

Os máximos numa curva de WAXS correspondentes a distâncias menores que 4 Å, surgem indubitavelmente de distâncias intramoleculares, isto é, dos pares de carbono-carbono conectados entre si diretamente ou através de poucas ligações covalentes (vizinhos próximos). Os picos a distâncias maiores surgem de efeitos inter e intramoleculares. A diferenciação entre picos intermoleculares e intramoleculares pode ser auxiliada pelo estudo de amostra altamente orientada, porque a intensidade de espalhamento dos picos devidos a pares intramoleculares tende a concentrar-se ao longo do meridiano e aqueles devido a pares intermoleculares ao longo do equador (Roe, 1985).

O padrão WAXS de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  para o poliestireno atático (cadeias desordenadas e emaranhadas, radicais benzeno para cima e para baixo sem seguir uma ordem, volume livre grande) é a soma de, no mínimo, três halos que se sobrepõem. O período de identidade medido do poliestireno sindiotático (cadeias mais ordenadas com quantidades iguais de radicais benzeno para cima e para baixo, cadeias mais compactadas, volume livre menor) é 5,06 Å, enquanto que do poliestireno isotático, cristalino, (cadeias bem ordenadas e radicais benzeno todos de um único lado, cadeias bem compactadas, volume livre bem pequeno) é 6,65 Å (Ishihara et al, 1986).

Baseando-se nas informações acima apresentadas, pode-se avaliar os resultados obtidos com as amostras de poliestireno obtidas através dos iniciadores trifuncional T301, difuncional L531 e monofuncional TBEC. As Figuras de 63 à 68 apresentam dos resultados

obtidos através da análise dessas amostras por DRX.

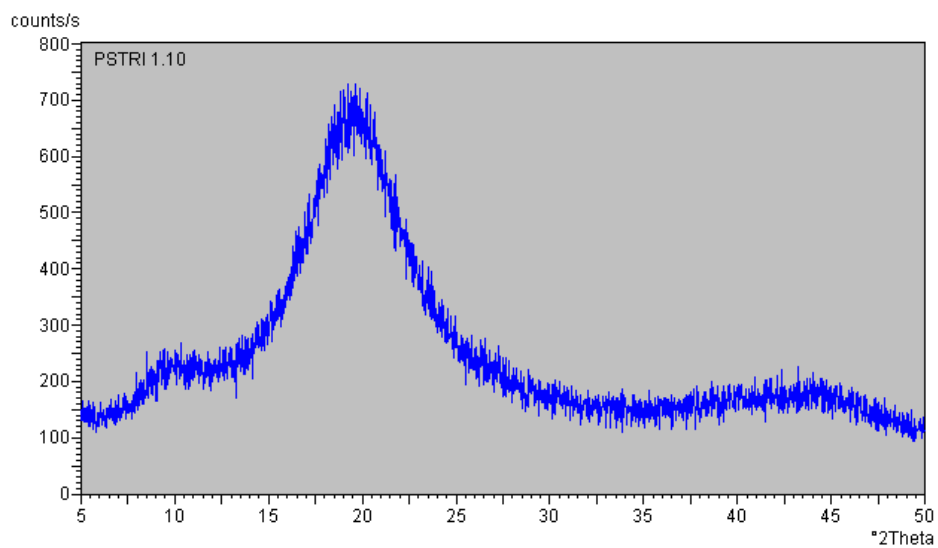


Figura 63: Poliestireno (TRI) 1, Intensidade x  $2\theta$  (Dados obtidos por DRX)

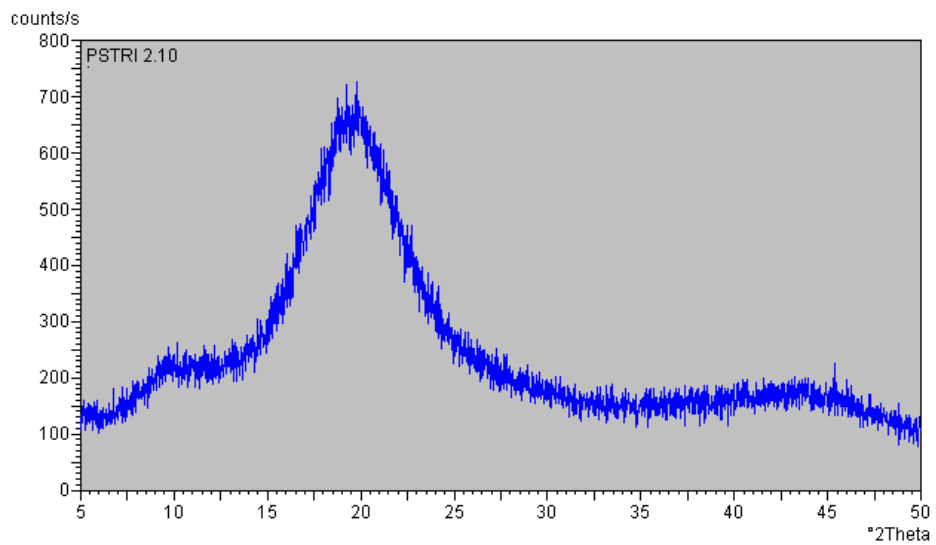


Figura 64: Poliestireno (TRI) 2, Intensidade x  $2\theta$  (Dados obtidos por DRX)



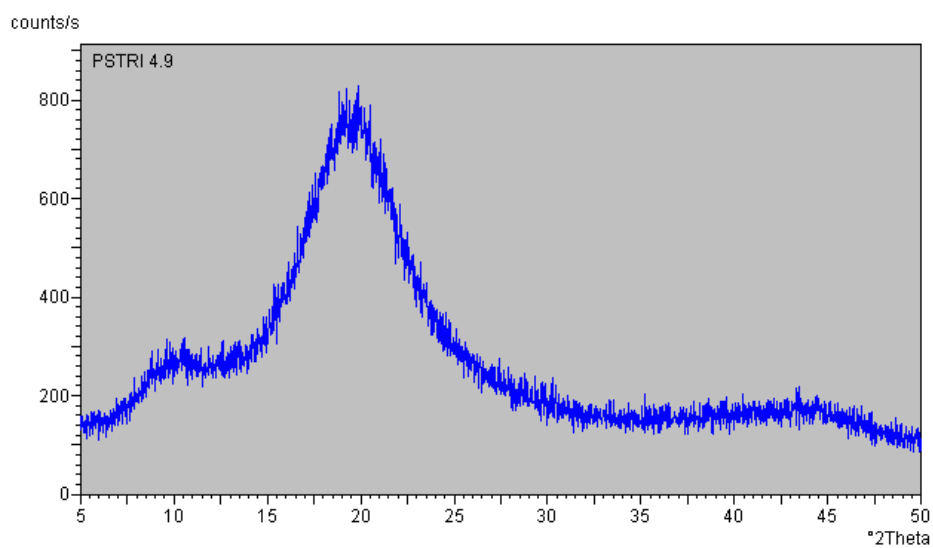


Figura 65: Poliestireno (TRI) 3, Intensidade x  $2\theta$  (Dados obtidos por DRX)

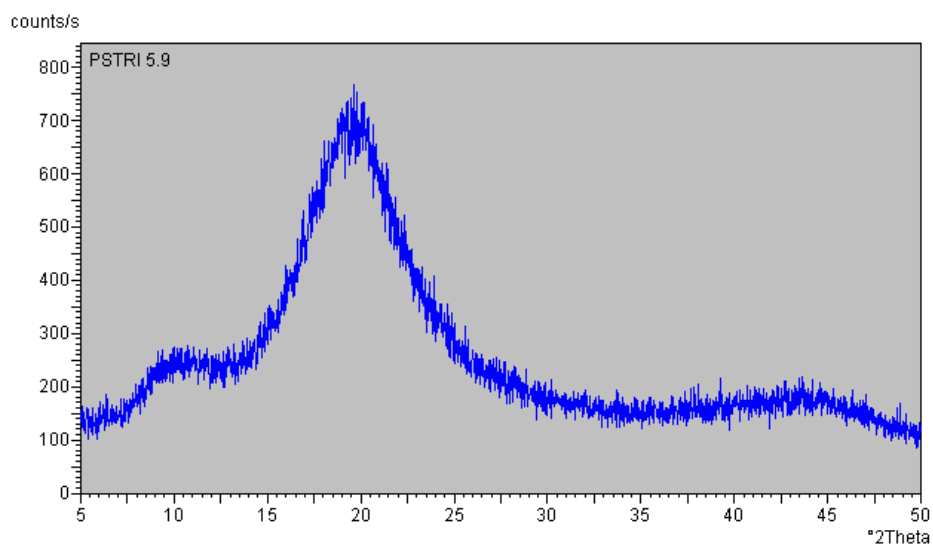


Figura 66: Poliestireno (TRI) 4, Intensidade x  $2\theta$  (Dados obtidos por DRX)

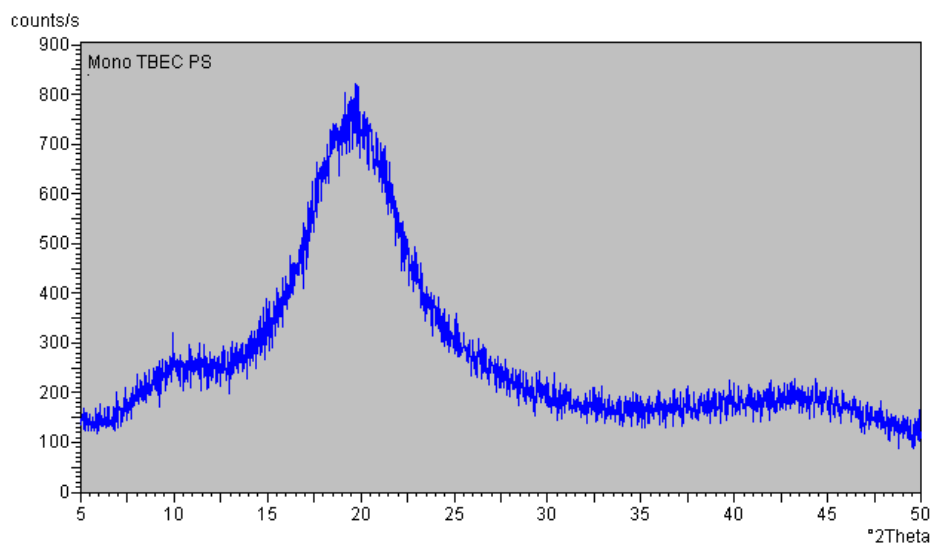


Figura 67: Poliestireno (MONO), Intensidade x  $2\theta$  (Dados obtidos por DRX)

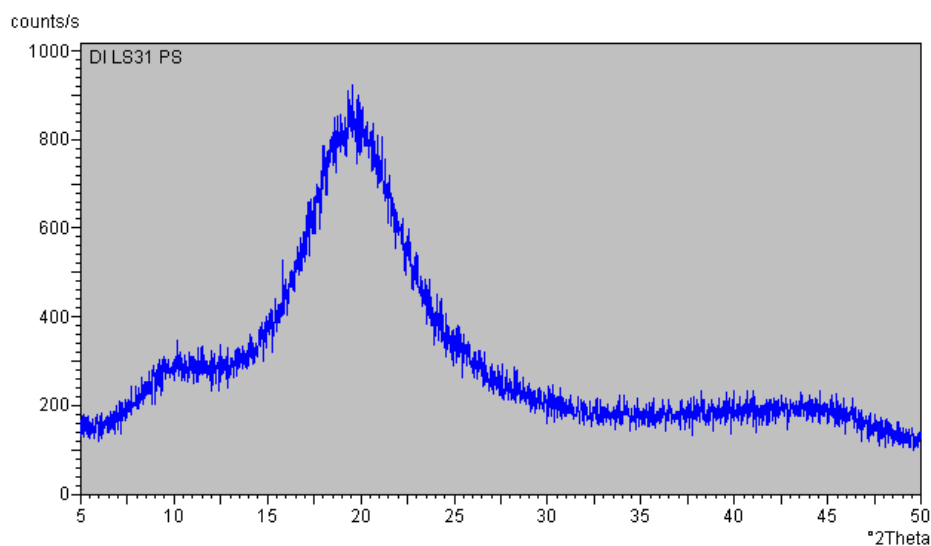


Figura 68: Poliestireno (DI), Intensidade x  $2\theta$  (Dados obtidos por DRX)

Analisando as Figuras de 63 a 68, observa-se que todas são muito parecidas e que os halos aparecem no intervalo quando  $2\theta$  está entre  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  e isso indica que todas as amostras de poliestireno são atáticas, indicando que o polímero é amorfo. Se os resultados das amostras apresentassem algum pico indicando que o poliestireno pudesse ser sindiotático, ou isotático, ter-se-ia a indicação de que a amostra poderia ter alguma

característica cristalina. Como não se encontrou nenhuma diferença entre os resultados de cada poliestireno obtido com cada iniciador de funcionalidade diferente, conclui-se que este método de análise não conseguiu identificar ou verificar alguma particularidade do iniciador trifuncional T301 frente aos outros iniciadores.

### 5.4.3. DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é usada extensivamente em laboratórios de polímeros, de indústrias e de pesquisa, para caracterização de materiais, monitoramento e controle de qualidade dos produtos. Uma curva de DSC de um polímero mostra os seus principais eventos térmicos. A calorimetria exploratória diferencial pode ser utilizada para determinar a temperatura de fusão e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero (por exemplo, o poliestireno apresenta  $T_g \cong 100\text{ }^\circ\text{C}$ ).

As amostras de poliestireno produzidas com os três tipos de iniciadores foram analisadas pelo DSC para de verificar os valores de suas  $T_g$ 's. Abaixo, nas Figuras de 69 a 74, estão apresentados os resultados do DSC para cada amostra. Os valores de  $T_g$  encontrados são os valores de  $T_{g2}$ , que se encontram nos gráficos.

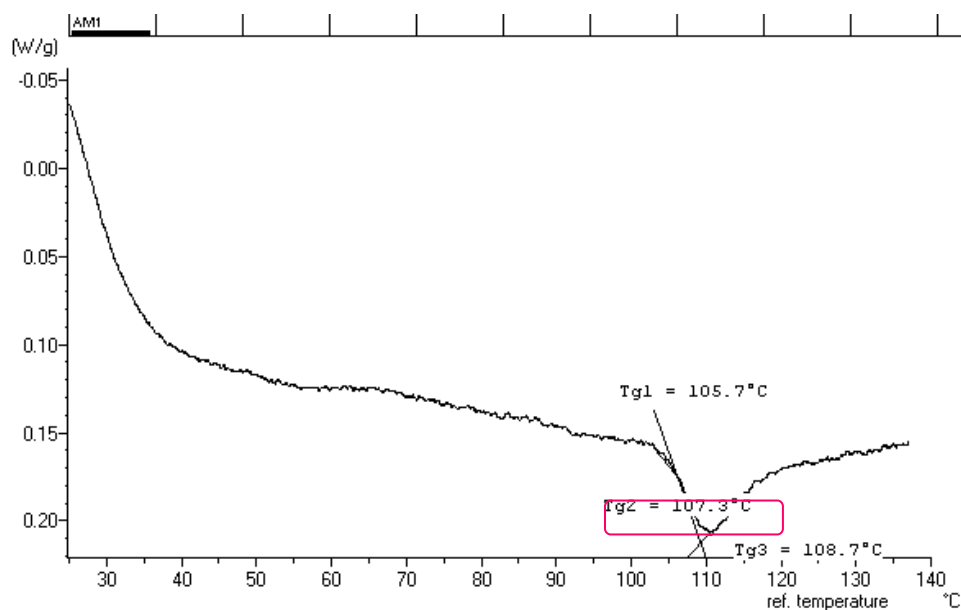


Figura 69: Poliestireno (TRI) 1 (Dados obtidos por DSC)

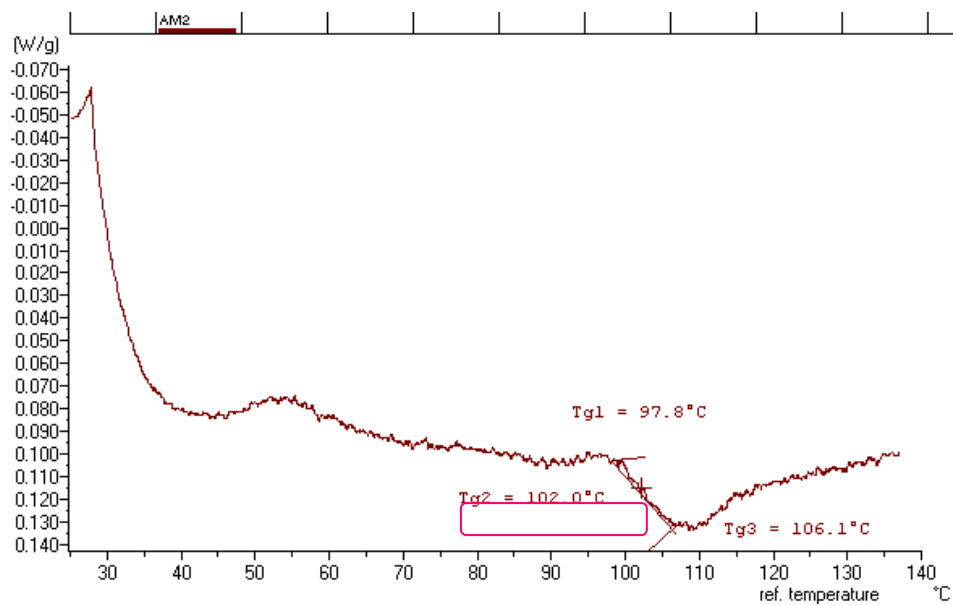


Figura 70: Poliestireno (TRI) 2 (Dados obtidos por DSC)

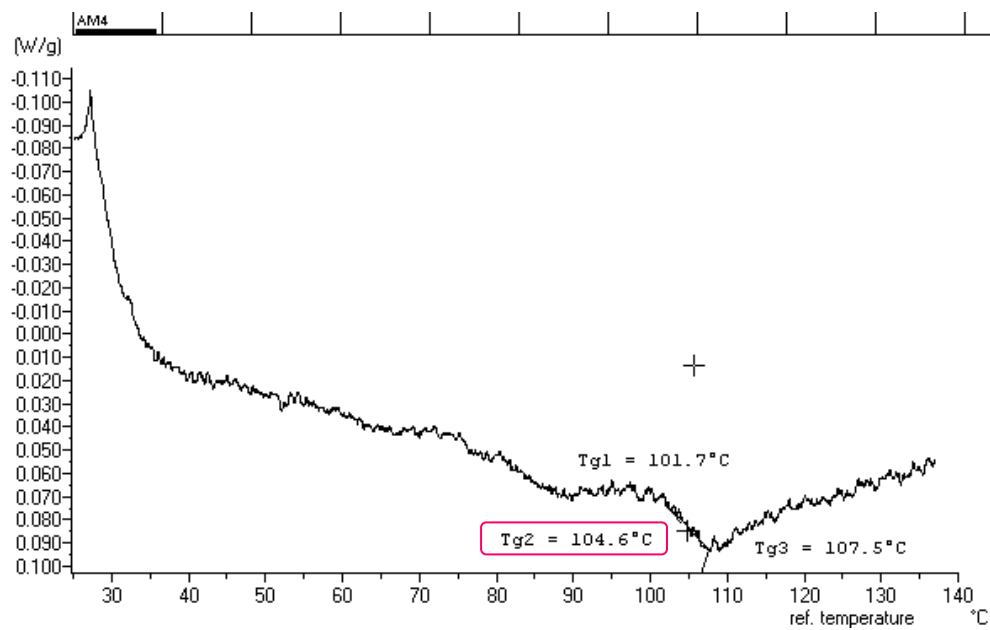


Figura 71: Poliestireno (TRI) 3 (Dados obtidos por DSC)

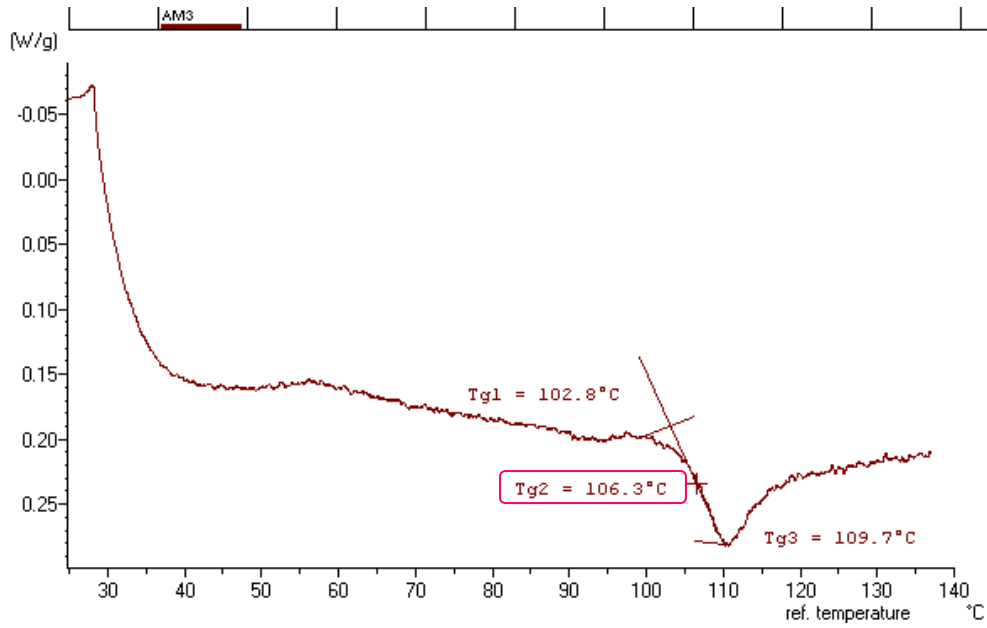


Figura 72: Poliestireno (TRI) 4 (Dados obtidos por DSC)

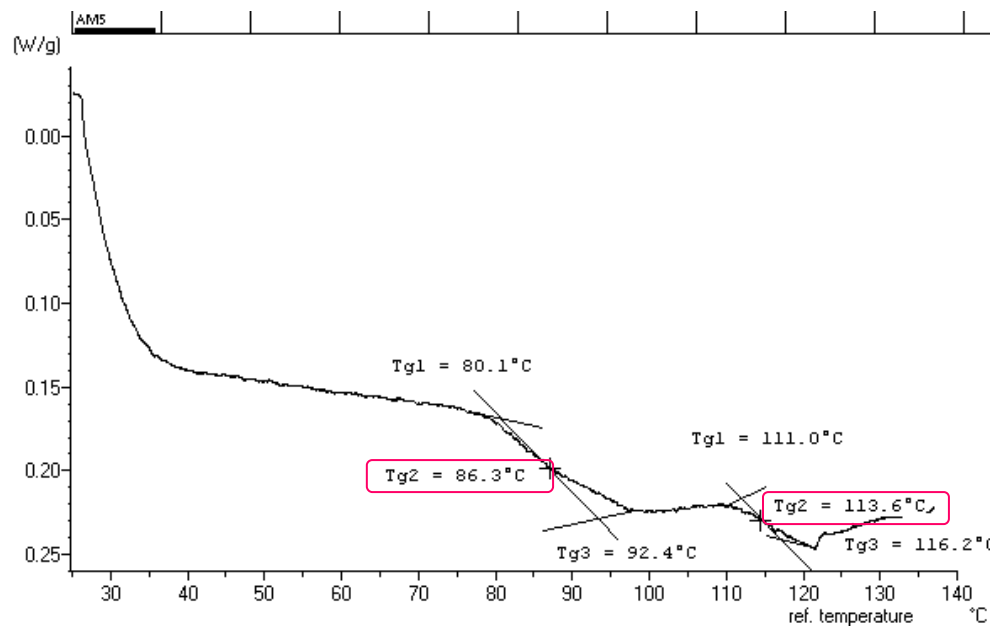


Figura 73: Poliestireno (MONO) (Dados obtidos por DSC)

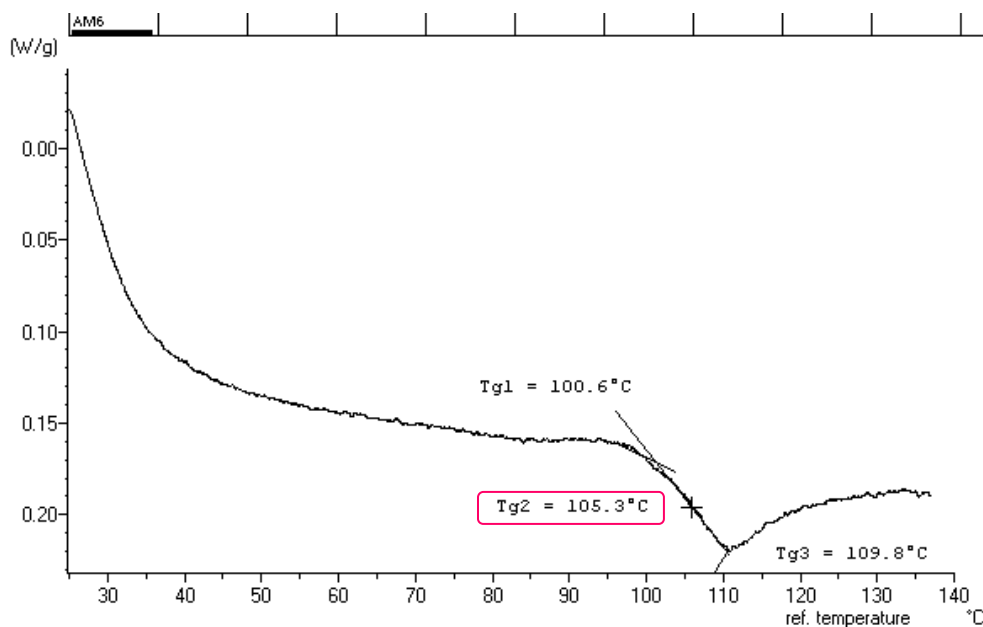


Figura 74: Poliestireno (DI) (Dados obtidos por DSC)

Pode-se observar que Tg de todas as amostras de poliestireno não diferiram muito entre si e apresentam valor muito próximo ao de um poliestireno padrão (90 a 100°C, Canevarolo, 2006). A única observação a ser feita é sobre o resultado um pouco diferente do poliestireno obtido com o iniciador monofuncional. Provavelmente, houve algum erro na realização da análise, pois ele deveria apresentar um único pico para baixo, como no caso das outras amostras. Houve a realização de uma nova análise, mas o resultado foi o mesmo. Não se realizou um novo experimento para produzir uma nova amostra de monofuncional, pois se comparando os resultados do difuncional com o trifuncional já pode se verificar que o valor da Tg, não importando o tipo de iniciador, encontra-se dentro da faixa esperada para um poliestireno padrão.



## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, o efeito do iniciador trifuncional cíclico, Trigonox 301 (T301), na polimerização via radical livre do estireno foi analisado experimentalmente e através de modelagem e simulação.

Realizou-se a síntese, em ampolas, do poliestireno utilizando-se o iniciador trifuncional T301, varrendo todo o espectro de conversão. O polímero foi, então, caracterizado através da análise de GPC (Cromatografia por Permeação em Gel), que forneceu os valores de pesos moleculares médios ( $M_n$  e  $M_w$ ) e a distribuição de peso molecular de cada amostra. Estes resultados foram utilizados para a validação do modelo desenvolvido. Outras análises para caracterização do polímero foram realizadas: MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), DRX (Difração de Raios-X) e DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial). Todos os resultados destas análises serviram de subsídios para um melhor entendimento do comportamento de iniciadores trifuncionais na produção de poliestireno.

Os dados de distribuição de peso molecular indicaram a produção de polímeros com baixas polidispersidades (distribuições de peso moleculares estreitas) e altos pesos moleculares, simultaneamente. Esta característica obtida através do iniciador trifuncional é bastante interessante, já que geralmente, isso não é esperado quando se utiliza iniciadores multifuncionais.

Os trabalhos encontrados até hoje em literatura, que estudam este tipo de iniciador em particular, apresentam investigações experimentais, sem apresentar resultados de simulação. Por isso, o objetivo desta pesquisa foi em apresentar uma contribuição através do desenvolvimento de um modelo matemático construído utilizando-se o Método dos Momentos para simular a polimerização do estireno utilizando um iniciador trifuncional.

Um sistema de equações considerando todas as espécies presentes no meio reacional foi utilizado e um programa em linguagem Fortran foi desenvolvido para a simulação da polimerização via radical livre do estireno com o iniciador trifuncional.



Foram fundamentais os dados de conversão e pesos moleculares obtidos na parte experimental para a validação do modelo. Os dados experimentais obtidos com a amostra do iniciador trifuncional serviram para validar o modelo matemático desenvolvido e para simular a polimerização do estireno com o iniciador trifuncional.

Comparações do comportamento do iniciador trifuncional T301 frente ao iniciador monofuncional (TBEC) mostraram que o iniciador T301 é capaz de produzir polímeros com pesos moleculares muito maiores apesar da velocidade de reação ficar mais lenta.

Com o mecanismo cinético proposto confirmado e, com o programa validado com todas as corridas experimentais, foram escolhidas algumas condições de operação para se realizar simulações a fim de se estudar os efeitos de temperatura e de concentração de iniciador para o caso da polimerização do estireno com o iniciador trifuncional T301. O estudo do efeito da temperatura, como era esperado mostrou que com o aumento da temperatura obtém-se o aumento da conversão e a queda dos pesos moleculares. Já o estudo do efeito da concentração de iniciador, apresenta o comportamento inédito do iniciador trifuncional. Mesmo operando-se com altas concentrações, o iniciador trifuncional T301 consegue produzir polímeros com alto peso molecular.

Um fato que deve ser comentado é que a variável  $dn/dc$  utilizada na análise de GPC, que é definida como sendo a variação do índice de refração de uma solução devido a um incremento na concentração (g/ml), é sempre considerada um valor padrão para o poliestireno nos trabalhos apresentados em literatura e também segundo manual de instrução do GPC. Entretanto, quando se fez o cálculo do  $dn/dc$  para uma amostra de poliestireno obtido com o iniciador trifuncional, descobriu-se um valor bem diferente do  $dn/dc$  de um poliestireno padrão. Usando este novo  $dn/dc$ , os pesos moleculares de todos os experimentos foram recalculados e se apresentaram bem mais altos (valores em torno de até  $10^6$ ). Esta descoberta foi bastante interessante, pois evidencia que poliestirenos obtidos através de um iniciador trifuncional devem apresentar estrutura, propriedades e características diferentes das de um poliestireno obtido por iniciadores mono e difuncionais.

Análises de MEV, DRX e DSC foram realizadas em amostras de poliestirenos obtidos com o iniciador trifuncional T301 e seus resultados foram comparados com análises obtidas de poliestirenos produzidos com iniciador mono (TBEC) e difuncional (L531). Os

três tipos de análise não conseguiram evidenciar características e particularidades específicas do poliestireno obtido através do iniciador trifuncional T301.

Este trabalho apresentou um estudo da polimerização do estireno utilizando um iniciador trifuncional que é mais completo em relação aos trabalhos existentes atualmente na literatura, no sentido em que, além da investigação experimental e de modelagem e simulação, apresenta o estudo do comportamento das espécies presentes em reação para a melhor compreensão do processo de formação do polímero através do iniciador trifuncional T301. O modelo matemático aqui desenvolvido fornece as concentrações de cada espécie ao longo da reação ( $CI$ ,  $CR$ ,  $\lambda_0$ ,  $\tilde{\lambda}_0$ ,  $\mu_0$ ,  $\tilde{\mu}_0$  e  $\tilde{\tilde{\mu}}_0$ ). Os estudos até hoje realizados, existentes a respeito da polimerização com iniciadores trifuncionais, apresentam apenas dados de conversão e peso molecular.

Considerou-se neste trabalho o caso de polimerização em massa, sem a presença, portanto, de solvente, CTA e inibidor. Entretanto, o programa está preparado para simular em condições que considerem a presença destas espécies.

O monômero considerado neste estudo foi o estireno, mas o programa está preparado para utilizar qualquer outro monômero, desde que feitas as devidas adaptações em função das características do novo monômero e de seus parâmetros.

O iniciador encontrado para ser utilizado neste trabalho foi o trifuncional Trigonox 301, mas pode ser utilizado qualquer outro iniciador desde que seja trifuncional.

Finalizando, este estudo forneceu uma boa ferramenta, com boa confiabilidade para poder se prever o comportamento da polimerização do estireno utilizando um iniciador trifuncional. A parte experimental foi fundamental para se investigar o comportamento deste iniciador na formação do poliestireno, verificar o seu efeito no polímero final e ser a base para a construção da modelagem matemática.

A partir deste projeto, agora tendo um maior conhecimento sobre a atuação de um iniciador multifuncional na polimerização, novos projetos poderão ser desenvolvidos usando outros tipos de monômeros para se conseguir a potencialização dos efeitos causados por iniciadores multifuncionais, que como foi observado neste estudo, podem trazer características peculiares e desejadas para o polímero final.

O estudo da otimização dos parâmetros utilizados no modelo pode ser aprofundado para se verificar como a variação deles pode afetar os resultados da simulação. Outras análises podem ser realizadas como, por exemplo, análises mecânicas para se verificar as propriedades do polímero obtido. As análises de DSC podem ser novamente realizadas, mas visando obter resultados de  $\Delta H$ , conversão e cálculo de parâmetros cinéticos. Pode-se, ainda, realizar a polimerização em uma diferente escala, trabalhando-se com um reator contínuo em emulsão ou com micro-reatores.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Arioli, R. (2004), “A Utilização de Iniciadores Multifuncionais na Polimerização do Estireno em Suspensão”, Tese de Mestrado, LCP/EQA/UFSC,2004, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

Asteasuain, M.; Brandolin, A.; Sarmoria, C. (2004), “Molecular Weight Distributions in Styrene Polymeirzation with Asymmetric Bifunctional Initiators”, *Polymer* 45, p. 321-335.

Benbachir, M.; Benjelloun, D. (2001), “Investigation of Free Radical Polymerization using Diperoxyesters as Bifunctional Initiators”, *Polymer* 42, p. 7727-7738.

Berti, D. A., Sosa, J. M. , Reimers, J. (2007), “ Produção de Poliestireno para Aplicação em Espumação, usando a combinação de Peróxidos Iniciadores”, n° Patente: PI 0511129-3 A.

Bruns, W.; Motoc, I; O’Driscoll, K.F. (1981), “Monte Carlo Application in Polymer Science”, Berlin, Springer-Verlag.

Canevaloro, S. V. (2006), “Ciência de Polímeros”, Ed. Artliber, 2<sup>a</sup> Edição, 280.

Carlmark, A.; Vestberg, R.; Jonsson, M.E. (2002), “Atom Transfer Polymerization of Methyl Acrylate from Multifunctional Initiator at Ambient Temperature.”, *Polymer* 43,. 3925-3935.

Cavin, L.; Rouge, A.; Meyer, T.; Renken, A. (2000), “Kinetic Modeling of Free Radical Polymerization of Styrene Initiated by the Bifunctional Initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethyl hexanoyl peroxy)hexane”, *Polymer* 41, p. 3925-3935.

Cerna, J.R.; Morales, G.; Eyley, G.N.; Canizo, A.I. (2002), "Bulk Polymerization of Styrene Catalyzed by Bi- and Trifunctional Cyclic Initiators", *J. Applied Polymer Sci.*, Vol. 83, pp. 1-11.

Choi, K.Y. e Lei, G.D. (1987), "Modelling of Free-radical polymerization of styrene by Bifunctional Initiators", *AIChE J.*, 33(12), 2067-2076

Choi, K.Y.; Liang, W.R.; Lei, G.D. (1988), "Kinetics of Bulk Styrene Polymerization Catalyzed by Symmetrical Bifunctional Initiators", *J. Appl. Polym. Sci.*, 35(6), 1547-1562.

Dhib, R.; Gao, J.; Penlidis, A. (2000), "Simulation of Free Radical Bulk/Solution Homopolymerization using Mono-and Bifunctional initiators", *Polymer Reaction Engineering*, v.8, n.4, p. 299-464.

Dhib, R.; Al-Nidaway, N. (2002) "Modelling of Free Radical Polymerization of Ethylene using Difunctional Initiators, *Chemical Engineering Science*", v. 57, p. 2735-2746.

Driscoll, K.F.; Bevington, J.C. (1985), "The Effect of Multifunctional Initiators on Molecular Weight in Free Radical Polymerization", *Eur. Polym. Journal*, 12, n.4, p. 1039-1043.

Estenoz, D.A.; Laeal, G.P.; Lopez, Y.R.; Oliva, H.M.; Meira, G.R. (1996), "Bulk Polimerization of Styrene in the Presence of Polybutadiene. The Use of Bifunctional Initiators", *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 917-939.

Franco, C.M. (2006), "Polimerização Experimental sobre a Polimerização via Radical Livre com Iniciadores Mono e Difuncionais", Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil.

Fityani-Trimmm, S.; Dhib, R.; Penlidis, A. (2003), “ Free Radical Polymerization of Styrene with a New Tetrafunctional Peroxide Initiator”, *Macromol. Chem. Phys.*, 204,436-442.

Gao, J.; Penlidis, A. (1996), “A Comprehensive Simulator/Database Package for Reviewing Free-Radical Homopolymerizations”, *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. Phys.*, v. C36, n.2, p. 199-404.

Gao, J.; Penlidis, A. (1998), “A Comprehensive Simulator Database Package for Reviewing Free-Radical Copolymerizations”, *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* C38 (4), 651-780.

Gonzalez, I.M.; Meira, G.R.; Oliva, H.M. (1996) “Synthesis of Polysterene with Mixture of Mono- and Bifunctional Initiators”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1015-1026.

Halasa, A.F.; Wathen, G.D.; Hsu, W.L.; Matrana, B.A.; Massie, J.M. (1991), “Relationship between interchain spacing of amorphous polymer and blend miscibility as determined by wide-angle X-ray scattering”, *Journal of Applied Polymer Science*, 43, 183-190.

He, X.; Liang, H.; Pan, C. (2003) “ Self-Condensing Vinyl Polymerization in the Presence of Multifunctional Initiator with Unequal Rate Constants: Monte Carlo Simulation”, *Polymer*, 44, 6697-6706.

Hong, CY; Pan, CY; Huang Y.; Xu ZD (2001), “Preparation and Characterization of Hyperbranched Polyacrylate Copolymers by Self-Condensing Vinyl Copolymerization (SCVCP)”, *Polymer*, 42, 6733.

Hong, CY; Pan, CY (2001), "Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polyacrylates in the Presence of a Tetrafunctional Initiator with Higher Reactivity than Monomer by Self-Condensing Vinyl Polymerization", *Polymer*, 42, 9385-9391.

Ishihara, N.; Seymiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. (1986), "Crystalline syndiotactic polystyrene", *Macromolecules*, 19, 2464-2465.

Ivanchev, S.S.(1979), "New Views on Initiaton and Radical Polimerization in Homogeneous and Heterogeneous Systems", *Review, Polym. Sci. USSR*, 20(9), 2157-2181.

Liang, H.; Li, F; He, X.; Wei, J. (2000), "Monte Carlo Simulation for the Modification of Polymer via Grafting", *Eur. Polym. Journal*, 36, 1613-1617.

Machado, P.F.M.P.B. (2004), "Polimerização via Radical Livre para Polímeros Lineares e Ramificados usando Iniciadores Monofuncionais e Difuncionais", *Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil.*

Marten, F.L.; Hamielec, A.E. (1982), "High Conversion Diffusion-Controlled Polymerization of Styrene." *J. Appl. Polymer Sci.*, 27, 489-505.

Narita, M.; Nomurat, R.; Tomita, I.; Endo, T. (2000), "Living Polymerization of Methyl Methacrylate by Novel Samarium-Based Trifunctional Initiator", *Polym. Bulletin*, 45, 231-236.

Park H. S.; Lee B. D.; Jin Y. S.; et al. (2007), "Styrenic resin of branched structure having high molecular weight and excellent flowability, and light diffusing sheet using the same", *Cheil Ind. Inc., Derwent Innovations Index SM, Patent Number: KR2007060596-A.*

Prisyazhnyuk, A.I.; Ivanchev, S.S. (1970), "Diperoxides with Differing Thermal Stabilities of the Peroxide Groups as Initiators of Radical Polymerization and Block Copolymerization", *Polym. Sci. USSR*, 12(2), 514-524.

R. Roe (1985), "X-ray diffraction". *In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. vol.17, J. I. Kroschwitz (Ed.), John Wiley & Sons, Nova York

Scorah, M. J. (2005), "Modelling of Free Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate by a Tetrafunctional Initiator", PhD thesis, Dept. of Chem. Eng., University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.

Scorah, M. J.; Dhib, R.; Penlidis, A. (2007), "Recent Advances in the Study of Multifunctional Initiators in Free Radical Polymerizations", *Macrom. React. Eng.*, 1, 209-221.

Sheng, W.C.; Wu J.Y.; Shan G.R.; Huang Z.M.; Weng, Z.X. (2004), "Free Radical Bulk Polymerization of Styrene with a New Trifunctional Cyclic Peroxide Initiator", *J. Appl. Polymer Sci.*, 94, 1035-1042.

Vancso, G.; Snétivy, D.; Tomka, I. (1991) "Structural changes during polystyrene orientation: a study of optical birefringence and wide angle X-ray scattering", *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 1351-1359.

Villalobos M.A., Hamielec A.E., Wood P.E. (1991), "Kinetic Model for Short-Cycle Bulk Styrene Polymerization through Bifunctional Initiators" *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 629-641.

Wang, XZ.; Zhang, HL.; Shi, DC.; Chen, JF.; Wang, XY.; Zhou, QF. (2005) "Synthesis of a Novel Star Liquid Polymer using Trifunctional Initiator via Atom Transfer Radical Polymerization", *Eur. Polym. Journal*, 41, 933-940.



## APÊNDICE 1

Abaixo segue a Tabela 1 com algumas informações sobre o iniciador monofuncional TBEC.

**Tabela 1: Iniciadores utilizados neste trabalho**

<b>Iniciador (nomes em inglês e código comercial)</b>	<b>Funcionalidade</b>	<b>Grupo Funcional</b>	<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	<b>T<sub>1/2</sub> (121°C)</b>	<b>T<sub>1/2</sub> (100°C)</b>
Luperox TBEC: tert-butyl 1-(2-ethylhexyl) monoperoxycarbonate	Mono	Monoperóxido - carbonato	246,343	1 hora	10 horas

Abaixo, encontram-se as Tabelas 2, 3 e 4 com os resultados experimentais.

**Tabela 2: Polimerização do Estireno através do iniciador monofuncional TBEC à 115°C (  $m_{\text{estireno}} = 27,222 \text{ g}$ ,  $m_I = 0,0214\text{g}$ ,  $[I] = 0,0029 \text{ g/mol}$  )**

<b>Tempo (min)</b>	<b>Conversão (X%)</b>	<b>Mw</b>	<b>Mn</b>	<b>PDI</b>
33	16,71	206580	131795	1,567
66	28,28	-	-	-
99	38,16	-	-	-
132	48,04	266504	152159	1,751
165	59,49	-	-	-
198	77,43	-	-	-
264	84,87	503177	189430	1,813

**Tabela 3: Polimerização do Estireno através do iniciador monofuncional TBEC à 125°C (  $m_{\text{estireno}} = 27,222 \text{ g}$ ,  $m_I = 0,0214\text{g}$ ,  $[I] = 0,0029 \text{ g/mol}$  )**

<b>Tempo (min)</b>	<b>Conversão (X%)</b>	<b>Mw</b>	<b>Mn</b>	<b>PDI</b>
24	22,68	162603	99745	1,630
48	41,77	-	-	-
96	57,29	138660	138660	1,694
120	68,34	-	-	-
144	77,80	-	-	-
168	85,56	422312	156451	1,756
192	99,72	-	-	-
216	97	-	-	-
240	89,96	-	-	-

## ANEXO 1

### Resultados obtidos do trabalho de Scolah et al. (2007)

O comportamento de um iniciador peróxido tetrafuncional pode ser visto na Figura 1. Ele possui quatro grupos funcionais monoperóxidos carbonados anexados a um centro.

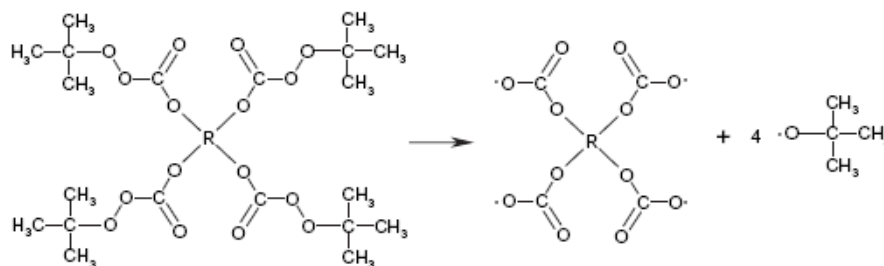


Figura 1: Decomposição do iniciador peróxido tetrafuncional, JWEB50.

Experimentos foram realizados com o iniciador tetrafuncional JWEB50 e com o iniciador monofuncional TBEC, a fim de se poder comparar os resultados e identificar as vantagens do iniciador tetrafuncional frente ao monofuncional. A Figura 2, mostra resultados típicos obtidos de conversão versus tempo.

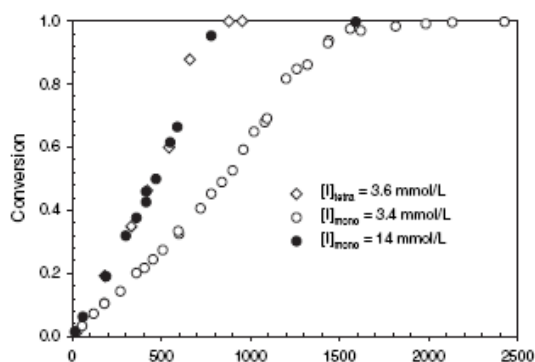


Figura 2: Polimerização via radical livre do estireno com JWEB50(tetra) e TBEC (mono) a 90°C.

Pode-se verificar que, à mesma concentração, o JWEB50 alcança uma determinada conversão, muito mais rapidamente que o TBEC. Em outras palavras, o JWEB50 fornece o benefício de uma taxa de polimerização mais rápida comparado ao TBEC. Considerando a decomposição, uma molécula de iniciador tetrafuncional gera oito extremidades para o crescimento de cadeias (1 radical tetrafuncional e 4 monorradicais), enquanto que o monofuncional produz duas extremidades (2 monorradicais). Então, existe um fator de 4 entre a quantidade de extremidades. Como a taxa de polimerização é diretamente proporcional à concentração total de radicais, não é surpreendente que taxas similares são obtidas quando o iniciador monofuncional é empregado a uma concentração quatro vezes maior que a do JWEB50.

A Figura 3 apresenta os resultados de pesos moleculares que são típicos em reação de polimerização do estireno.

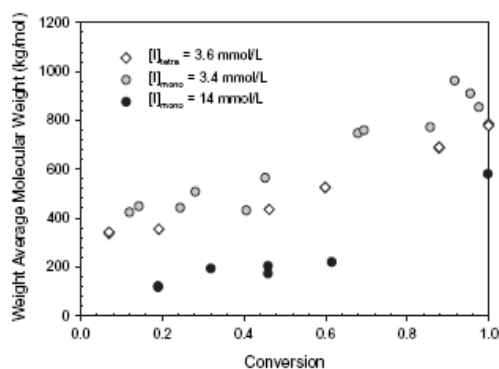


Figura 3: Peso molecular médio mássico em função da conversão para a polimerização em massa via radical livre do estireno com JWEB50 (tetra) e TBEC (mono) a 90°C.

O gráfico apresenta a tendência dos valores de peso molecular obtidos com o JWEB50 serem similares aos do TBEC, quando ambos são empregados à mesma concentração. Aumentando-se a concentração do iniciador monofuncional percebe-se a redução no peso molecular. Conclui-se que o JWEB50 consegue produzir altas taxas de reação e ao mesmo tempo manter os valores de peso molecular, no caso da polimerização do estireno. Entretanto, a vantagem de se utilizar o iniciador tetrafuncional depende do monômero que será polimerizado.

A Figura 4 apresenta os resultados de peso molecular para a polimerização em massa do metacrilato de metila (MMA).

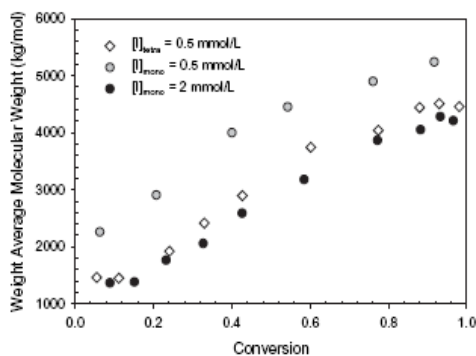


Figura 4: Peso molecular médio mássico em função da conversão para a polimerização em massa via radical livre do MMA com JWEB50 (tetra) e TBEC (mono) a 100°C.

Este caso particular apresentou um resultado inesperado aonde a polimerização do MMA através do iniciador tetrafuncional JWEB50 produz polímeros com pesos moleculares similares aos produzidos através do uso do monofuncional TBEC a uma concentração quatro vezes maior que a do iniciador tetrafuncional. Então, para o caso da polimerização do MMA, aumentando a funcionalidade do iniciador se produzirão taxas de polimerização mais rápidas, mas com o custo da redução ao peso molecular.

Para caracterizar os polímeros produzidos com o iniciador tetrafuncional, o método de cromatografia por exclusão de tamanho e o método de estudos reológicos (propriedades de solução) foram utilizado. A Figura 5 apresenta a detecção da presença de ramificações no poliestireno obtidos através do uso do iniciador tetrafuncional. No final verifica-se a presença de ramificações.

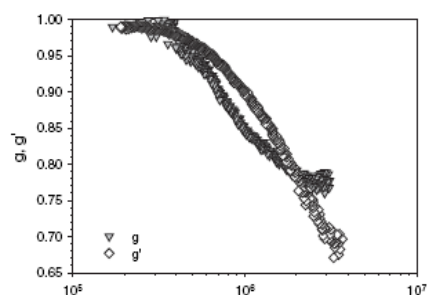


Figura 5: Fatores de ramificação (ou de contração) para o poliestireno produzido com o iniciador tetrafuncional.

A modelagem foi proposta considerando a formação de radicais na forma de estrelas. Utilizou-se o método dos momentos e o balanço de massa de cada espécie

presente em reação. Além dos resultados comumente obtidos na parte de modelagem e simulação como conversão e peso molecular, a concentração de polímero e também o comprimento médio mássico de cadeia, também podem ser encontrados. A Figura 6 apresenta o efeito da variação no modo de terminação entre a terminação total por combinação e a terminação total por desproporcionamento. Estes gráficos são perfis para a polimerização em massa do estireno com o iniciador tetrafuncional JWEB50, à 90°C.

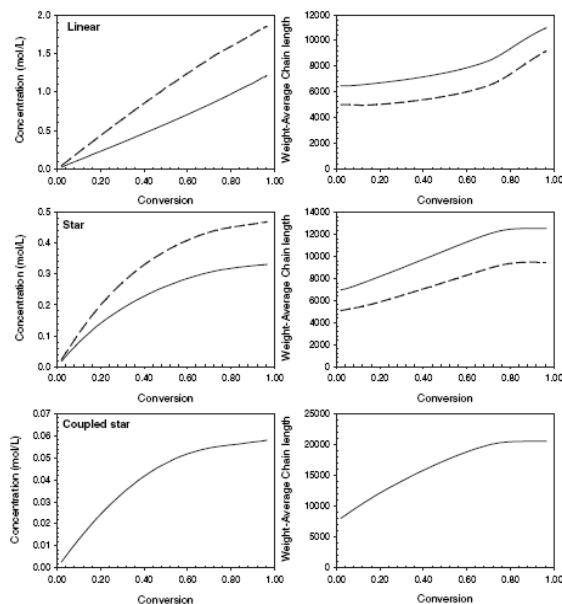


Figura 6: Concentração de polímero e comprimento de cadeia para estruturas lineares, estrelas e estrelas duplas. As linhas sólidas representam a terminação por combinação e linhas tracejadas representam a terminação por desproporcionamento.

A primeira observação a ser feita é que quando a terminação é por desproporcionamento, a concentração de estrelas duplas através da polimerização, é zero. Isto é um resultado esperado já que as estrelas duplas somente podem ser produzidas através de reações de combinação de dois radicais do tipo estrela. A segunda observação é que quando se compara o tamanho relativo de cada estrutura, a tendência para terminação por combinação é demonstrar maiores comprimentos de cadeia. Para o caso do desproporcionamento o comprimento de cadeia de estrelas duplas não pode ser determinado já que estas espécies não são formadas.

Além dessas observações, os resultados da Figura 6 explicam o diferente comportamento observado entre o estireno e o metacrilato de metila. Para o estireno, os pesos moleculares eram similares quando se trocava o iniciador monofuncional pelo tetrafuncional, enquanto que para o MMA houve um decréscimo no peso molecular quando se aumentou a funcionalidade do iniciador. Para o caso do poliestireno, a terminação por combinação radical foi capaz de produzir grandes estruturas de estrelas e de estrelas duplas que mantiveram o peso molecular global alto. Para o caso do MMA, a terminação por desproporcionamento não permitiu que as cadeias de radicais estrelas crescessem e mais importante, este modo de terminação impede a formação de estruturas largamente ramificadas que ajudariam a manter o peso molecular.

Concluindo, a estrutura do polímero e seu peso molecular, entre outros, dependem do tipo de monômero, do tipo de iniciador e das condições de reação

## ANEXO 2

### Resultados obtidos do trabalho de Sheng et al. (2004)

A Figura 1 apresenta o efeito da temperatura na conversão do monômero utilizando concentrações de iniciador TETMTPA de 0,0050 mol/L e 0,00150 mol/L, respectivamente.

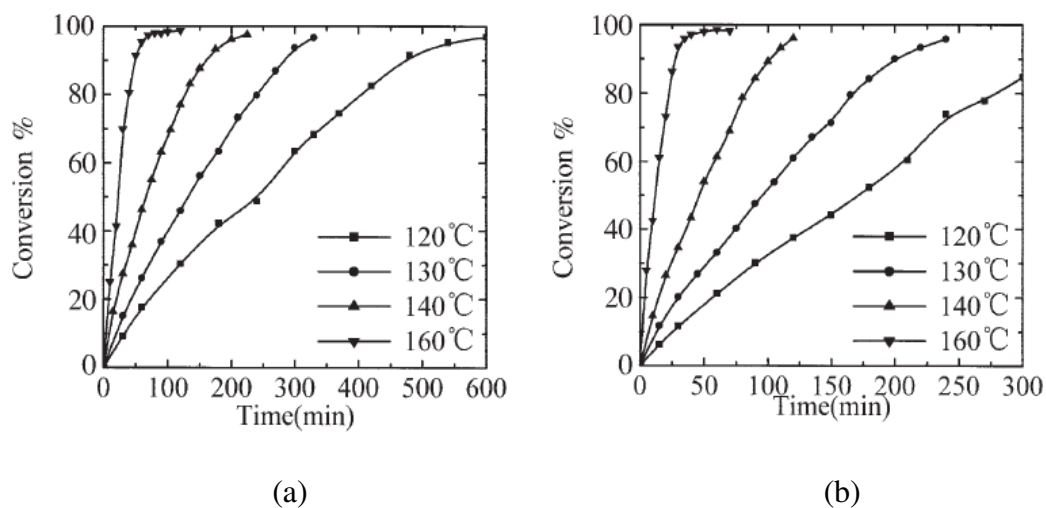


Figura 1: Efeito da temperatura nos gráficos de Conversão versus Tempo para polimerização do estireno com concentrações de iniciador iniciais de 0,005 mol/L (a) e 0,0150 mol/L (b), respectivamente.

É interessante observar que as conversões finais de todas estas curvas se aproximam de 100%, mas quanto mais alta é a temperatura de polimerização mais próxima de 100% é a conversão final.

A Figura 2 apresenta as tendências dos pesos moleculares do poliestireno preparados em diferentes temperaturas utilizando concentrações de iniciador de 0,005 mol/L (a) e 0,0150 mol/L (b), respectivamente.



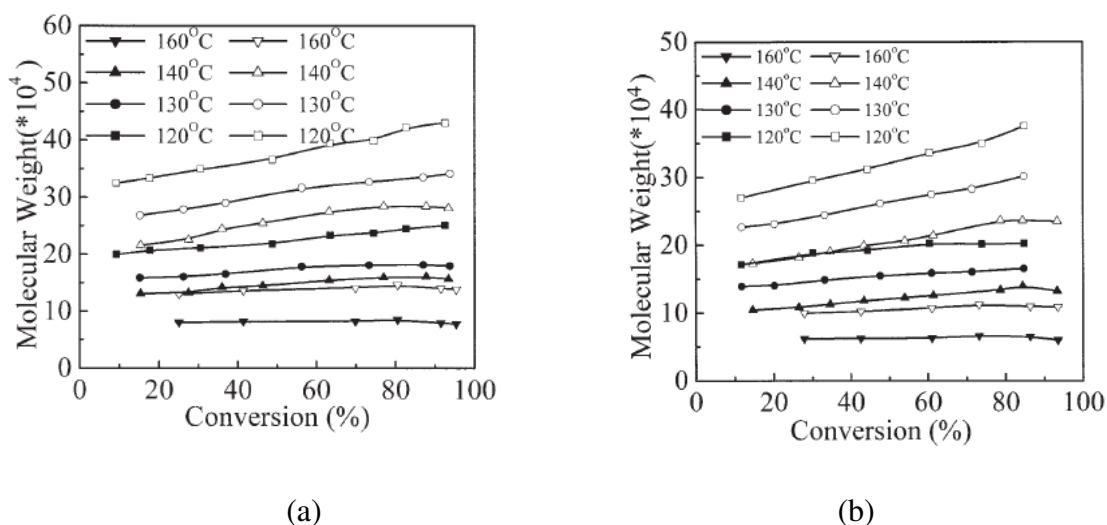


Figura 2: Efeito da temperatura nos gráficos de Peso Molecular versus Conversão para polimerização do estireno com concentrações de iniciador iniciais de 0,005 mol/L (a) e 0,0150 mol/L (b), respectivamente. Os símbolos sólidos representam  $M_n$  e os símbolos abertos representam  $M_w$ .

Para ambas concentrações, os valores de  $M_w$  são menores quando as reações estão sob altas temperaturas. O peso molecular cresce discretamente com o aumento da conversão a altas temperaturas. É importante verificar que o peso molecular aumenta gradualmente, na faixa inteira de conversão, devido à diminuição das espécies ativas, ao aumento das viscosidades do meio, às reações de terminação, envolvendo radicais poliméricos, tornarem-se difusionalmente controladas e à diminuição considerável da constante da taxa de terminação devido ao aumento da conversão de monômero.

A Figura 3 apresenta o efeito da temperatura nos perfis de polidispersidade na polimerização do estireno utilizando concentrações de iniciador de 0,005 mol/L (a) e 0,0150 mol/L (b), respectivamente.

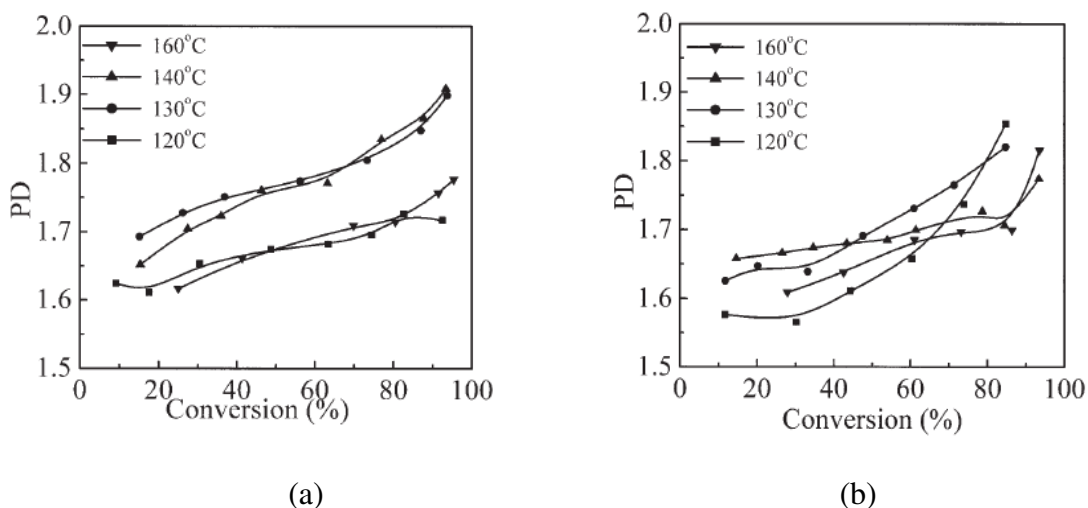


Figura 3: Efeito da temperatura nos gráficos de Polidispersidade versus Conversão para poliestireno com concentrações de iniciador iniciais de 0,005 mol/L (a) e 0,0150 mol/L (b), respectivamente.

Foi observado que com o aumento da temperatura, o índice de polidispersidade, em uma mesma conversão, primeiro cresceu e depois decresceu. Esta observação foi diferente do que se encontra em Villalobos et al. (1991) e Choi et al.(1988). Eles verificaram que a polidispersidade decrescia com o aumento da temperatura para iniciadores difuncionais e que um aumento na taxa de polimerização causada por um aumento na temperatura ou na concentração de iniciador, causaria um decréscimo na polidispersidade. Isso acontece, no caso dos difuncionais, porque estes iniciadores produzem dois monorradicais, causando uma baixa no valor do peso molecular, enquanto que o dirradical causa um aumento no valor do peso molecular. No caso do iniciador trifuncional, ele se decompõe gerando dirradicais, enquanto que a iniciação térmica gera monorradicais. Então, concluí-se que, este fenômeno do aumento da polidispersidade primeiramente e em seguida decréscimo, com o aumento da temperatura, está intimamente ligado ao aumento na proporção da iniciação térmica. Quando a iniciação térmica é dominante, o índice de polidispersidade decresce.

A Figura 4 apresenta a conversão de monômero versus o tempo em diferentes concentrações de TETMTPA à 140°C. A taxa de polimerização cresceu com a concentração de iniciador.

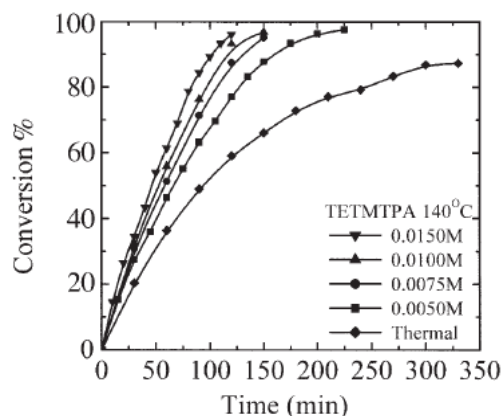


Figura 4: Efeito da concentração de iniciador no gráfico de Conversão versus Tempo para a polimerização do estireno a 140°C.

A Figura 5 apresenta os perfis de peso molecular (a) e polidispersidade (b). Ambos decresceram a altas concentrações de iniciador.

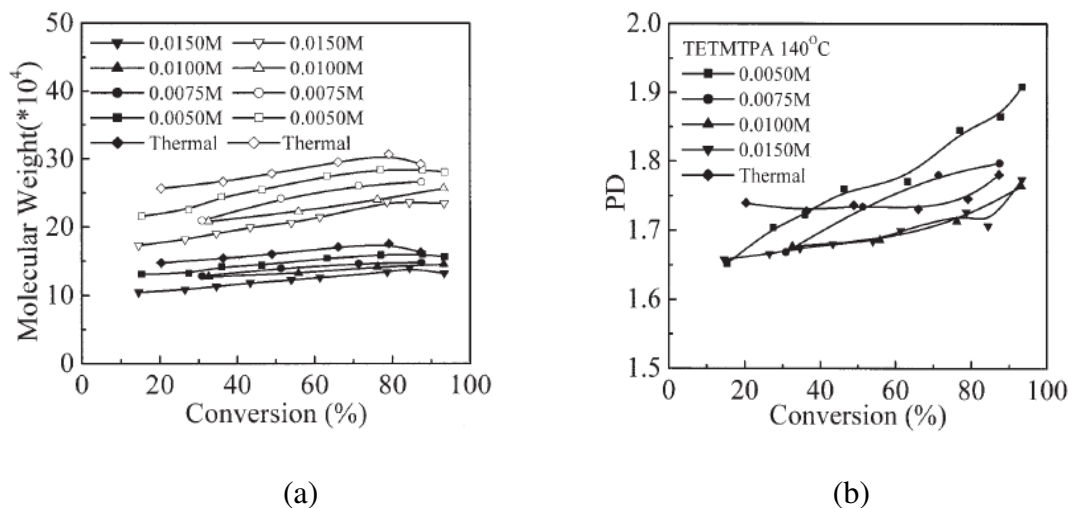


Figura 5: Efeito da concentração de iniciador no gráfico de Peso Molecular versus Conversão (a) (os símbolos sólidos representam  $M_n$  e os símbolos abertos representam  $M_w$ ) e no gráfico de Polidispersidade versus Conversão (b), ambos para a polimerização do estireno a 140°C.

Analisando o perfil da polidispersidade (5b), verifica-se que a polidispersidade raramente varia com a conversão por iniciação térmica. É interessante ressaltar que quanto mais altas eram as concentrações de TETMTPA, mais estreitos eram os perfis da

polidispersidades. Este fato é particular do iniciador trifuncional cíclico TETMTPA, porque mais dirradicais são gerados em altas concentrações favorecendo a propagação em duas direções, o que leva a altos pesos moleculares e a estreitas polidispersidades para o mesmo efeito da iniciação térmica.

A Figura 6 apresenta gráficos de peso molecular mássico,  $M_w$ , versus a conversão para comparação da iniciação térmica com a iniciação via TETMTPA.

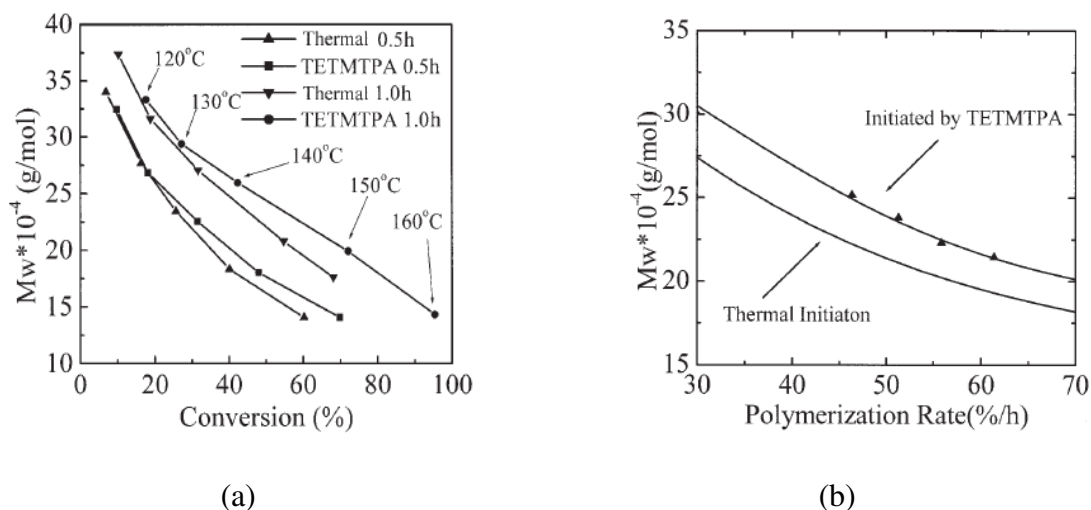


Figura 6: Comparação dos gráficos de Peso Molecular,  $M_w$ , versus Conversão para o poliestireno iniciado termicamente e pelo TETMTPA em diferentes temperaturas e com concentração inicial de 0,005mol/L (a) e à temperatura de 140°C com concentrações de iniciador de 0,005 mol/L; 0,0075 mol/L; 0,010 mol/L e 0,0150 mol/L (b).

Pode-se verificar nestes gráficos que as vantagens das polimerizações iniciadas pelo TETMTPA são óbvias em comparação àquelas iniciadas termicamente.

É de extrema importância no estudo do iniciador trifuncional identificar sua cinética de decomposição. A Figura 7 apresenta a decomposição do TETMTPA e a síntese do poliestireno.

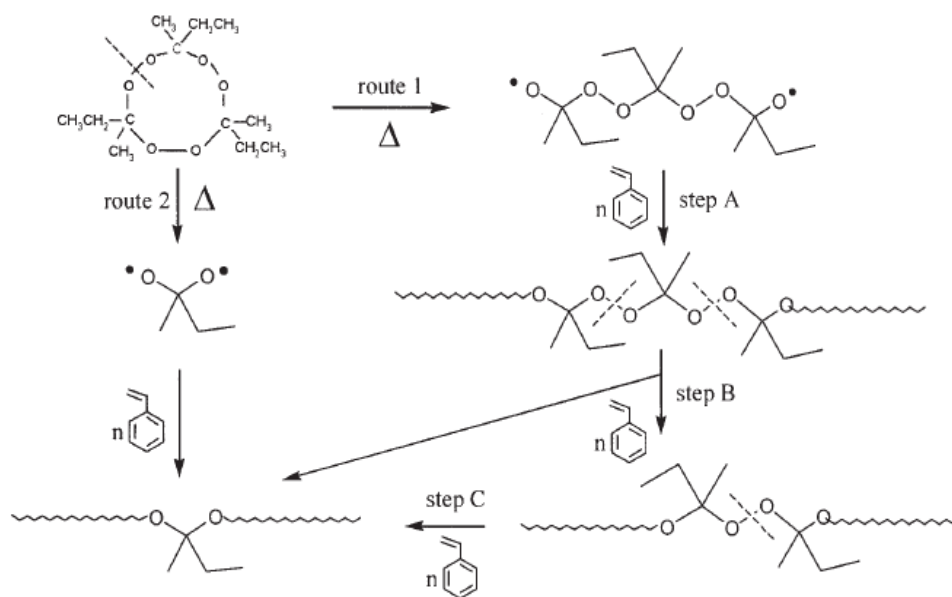


Figura 7: Polimerização do estireno com o iniciador trifuncional TETMTPA.

Duas possibilidades são consideradas para a polimerização do estireno iniciada pelo TETMTPA: decomposição sequencial dos três peróxidos, passo a passo (A, B, C) e a simultânea decomposição dos três grupos peróxidos.

Baseando-se nos valores de  $k_d$  do iniciador TETMTPA e na constante da taxa de propagação, a decomposição das ligações O-O nos macro-radicais pode ser negligenciada durante a propagação. Isto significa que apenas quando os macro-radicais com peróxidos não decompostos são terminadas é que as ligações O-O se decompõem. De qualquer forma, a possibilidade 2 (rota 2 da Figura 7) raramente aparece. Na possibilidade 1 (rota 1), a primeira ligação O-O no iniciador TETMTPA se decompõe e inicia a polimerização no passo A. Depois da terminação, a segunda ligação O-O nas cadeias poliméricas se decompõe de novo e reinicia-se a polimerização do estireno no passo B e depois no passo C. Mesmo assim, polímeros com ligações O-O podem ser formados durante o processo de polimerização.

## ANEXO 3

### Resultados obtidos do trabalho de He et al. (2003)

Supondo que o volume  $V$  contenha uma mistura homogênea de iniciador multifuncional,  $G$  com radical  $AB^*$  proveniente do monômero e que essas espécies são capazes de reagir através de canais de reação  $R_q$ . Em um intervalo de tempo de Monte Carlo, um canal  $n$  é determinado pelo número de intervalo unidade uniformemente distribuído,  $r$ , ( com  $r$  entre 0 e 1), de acordo com a relação abaixo:

$$\sum_{q=1}^{n-1} R_q < r \sum_{q=1}^{16} R_q \leq \sum_{q=1}^n R_q \quad (1)$$

Onde,

$R_q$  é a taxa da  $q$ th reação num total de 16 canais de reação

Como uma reação bimolecular de segunda ordem,  $R_q$  pode ser escrita como:

$$R_q = k_{lm} X_l Y_m \quad (2)$$

Onde,

$k_{lm}$  é a constante da taxa de reação entre as espécies  $l$  e  $m$ .

$X_l$  é a concentração molar dos centros ativos na estrutura molecular  $l$ .

$Y_m$  é a concentração molar da ligação dupla na estrutura molecular  $m$ .

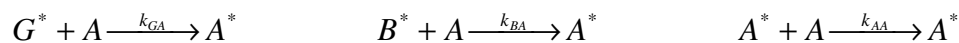
A probabilidade de reação do canal de reação  $R_q$  é dado por:

$$P_q = \frac{R_q}{\sum_{q=1}^{16} R_q} \quad (3)$$

A equação 13, obviamente, satisfaz a condição de normalização:

$$\sum_{q=1}^{16} P_q = 1 \quad (4)$$

Da Figura 1, ainda, verifica-se que todas as reações envolvem três tipos de centros ativos,  $G^*$ ,  $B^*$ ,  $A^*$  e um ligação dupla A. Então, conforme as reações abaixo existem três tipos de constantes de taxa de reação  $k_{lm}$  ( $k_{GA}$ ,  $k_{BA}$ ,  $k_{AA}$ ) na SCVP diferentes.



A Figura 1 apresenta todas as possíveis reações entre grupos funcionais de diferentes estruturas consideradas na SCVP na presença do iniciador multifuncional G.

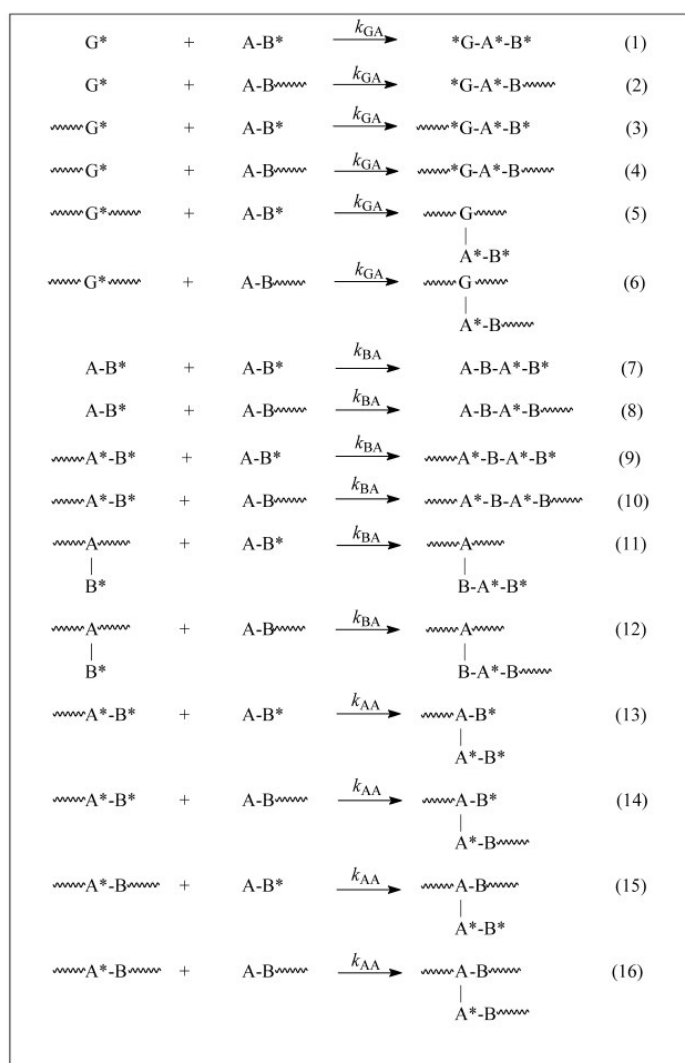


Figura 1:  $AB^*$  e  $G^*$  são respectivamente, o radical vindo do monômero (iminer) e o iniciador multifuncional com três grupos iniciadores.

Abaixo, encontram-se as equações obtidas para o sistema.

$$P_n = \frac{1 - (1 - c_x) \exp\left(-\frac{\mathcal{K}_x}{\gamma + 1}\right)}{(1 - c_x) \left[1 - \exp\left(-\frac{\mathcal{K}_x}{\gamma + 1}\right)\right] + \frac{1}{f_G \gamma} \left[1 - \exp\left(-\frac{f_G \gamma}{\gamma + 1}\right)\right]} \quad (5)$$

$$P_w = \frac{(\gamma + f_G) \left[\frac{1 + \gamma}{1 + \gamma(1 - c_x)}\right]^2 - 2f_G \left[\frac{1 + \gamma}{1 + \gamma(1 - c_x)}\right] + f_G - \gamma(1 - c_x) \exp\left(-\frac{\mathcal{K}_x}{\gamma + 1}\right)}{\gamma \left[1 - (1 - c_x) \exp\left(-\frac{\mathcal{K}_x}{\gamma + 1}\right)\right]} \quad (6)$$

$$\gamma = \frac{M}{(f_G x G)} \quad (7)$$

Onde,

$F_G$  é o número inicial de grupos ativos no iniciador multifuncional.

$M$  e  $G$  são o número inicial de  $AB^*$  e de iniciador multifuncional.

$c_x$  é a conversão da dupla ligação.



## ANEXO 4

### Resultados obtidos do trabalho de Cerna et al. (2002)

A Figura 1 apresenta uma total e não gradual decomposição das ligações peróxidos (O-O) dos iniciadores.

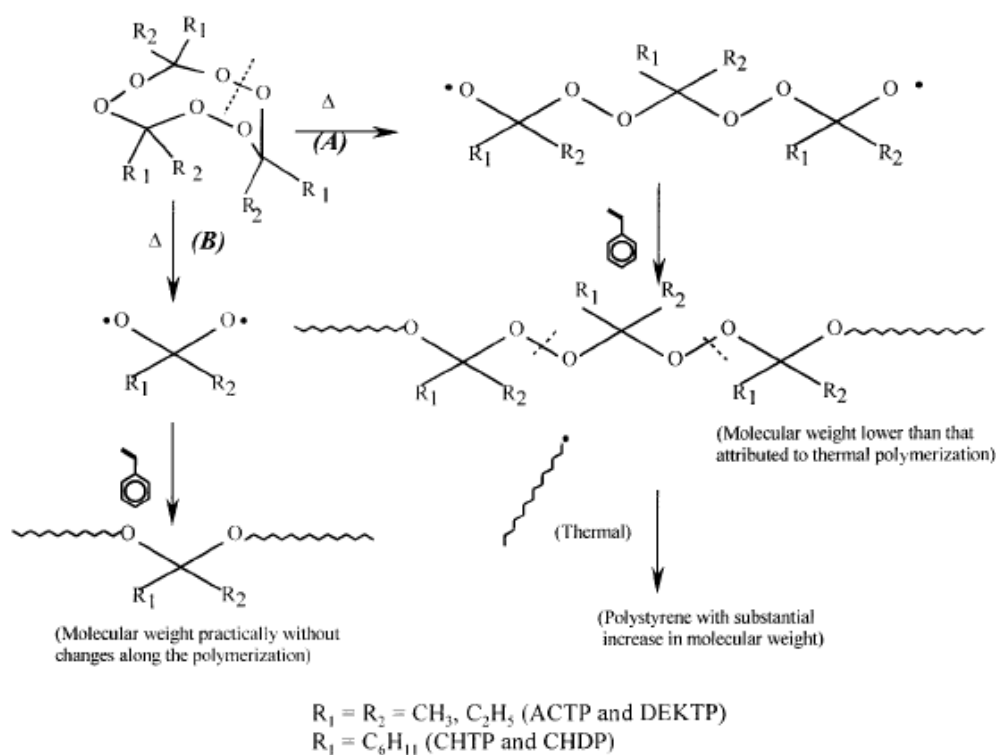


Figura 1: Possíveis mecanismos de decomposição e iniciação de peróxidos cíclicos.

A Figura 2, mostra o gráfico de peso molecular mássico versus o tempo de reação para o caso do iniciador trifuncional triperóxido de dietilcetona (DEKTP) e do iniciador bifuncional diperóxido de pinacolone (PDP). O aumento brusco do peso molecular a partir do tempo de 200 min na curva do DEKTP ocorre como consequência das espécies que contém grupos peróxidos que ainda não se decompuseram.

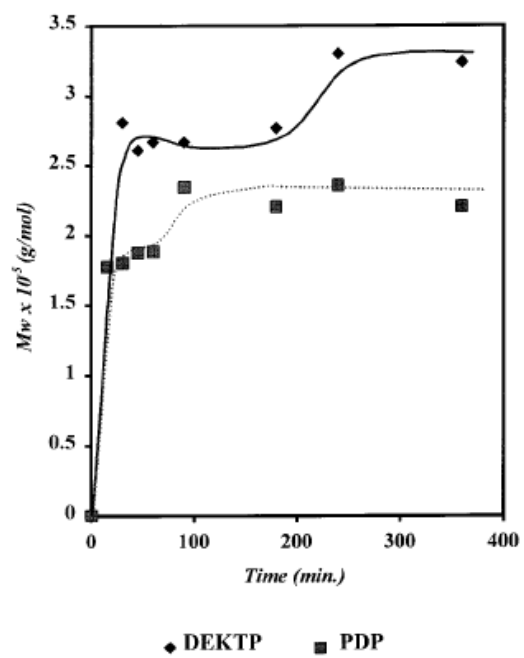


Figura 2: Efeito do tempo de polimerização no peso molecular médio mássico.



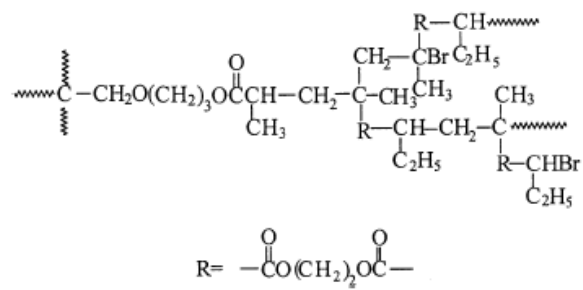


Figura 3: Estrutura do polímero hiper-ramificado preparado através da polimerização do BBEM com o iniciador tetrafuncional THABP.

## ANEXO 6

### Resultados obtidos do trabalho de Liang et al. (2000)

Supõe-se que uma reação elementar ocorre discretamente através de  $n$  canais de reação e o tipo de reação que aparece em um intervalo entre  $t$  e  $t + \tau$ , pode ser determinada pela unidade de intervalo uniformemente distribuída  $r_1$ , de acordo com a seguinte relação:

$$\sum_{v=1}^{\mu-1} P_v < r_1 \leq \sum_{v=1}^{\mu} P_v \quad (1)$$

$$P_v = \frac{R_v}{\sum_{v=1}^N R_v} \quad (2)$$

Onde,

$\mu$  é o número do canal de reação selecionado

$P_v$  é a probabilidade de reação da reação  $v$

$R_v$  é a taxa de reação da reação  $v$

$N$  é o número total de canais de reação

A equação 6, obviamente, satisfaz a condição de normalização:

$$\sum_{v=1}^N P_v = 1 \quad (3)$$

Se for assumido que as reatividades dos macrorradicais são independentes do comprimento da cadeia, a taxa de reação da reação  $v$ , em um  $t$  será:

$$R_v = K_q \cdot X_q(t) \quad \text{para reações de primeira ordem} \quad (4)$$

$$R_v = K_{sq} \cdot X_s(t) \cdot X_q(t) \text{ para reações de Segunda ordem (5)}$$

Onde,

$K_q$  e  $K_{sq}$  são as constantes das taxas de reação para reações de primeira e segunda ordem respectivamente.

$X_s(t)$  e  $X_q(t)$  são os números de moléculas de espécie  $s$  e espécie  $q$ , respectivamente, em um tempo  $t$ .

O intervalo de tempo entre duas reações sucessivas,  $\tau$ , é uma variável que pode ser determinada por outra unidade de intervalo uniformemente distribuída  $r_2$ .

$$\tau = \frac{1}{\sum_{v=1}^{\mu} R_v} \ln\left(\frac{1}{r_2}\right) \quad (6)$$

O mecanismo cinético utilizado neste trabalho considerou que radicais de poliestireno livres e radicais de poliestireno enxertado (*grafted*) possuíam reatividades iguais. A eficiência do peróxido foi considerada constante e incluída no  $K_d$ . Assumindo que o estado estacionário existe para todos os radicais, foi desenvolvido um rigoroso modelo matemático para a reação. De acordo com este modelo, foram estimados os valores das constantes cinéticas.

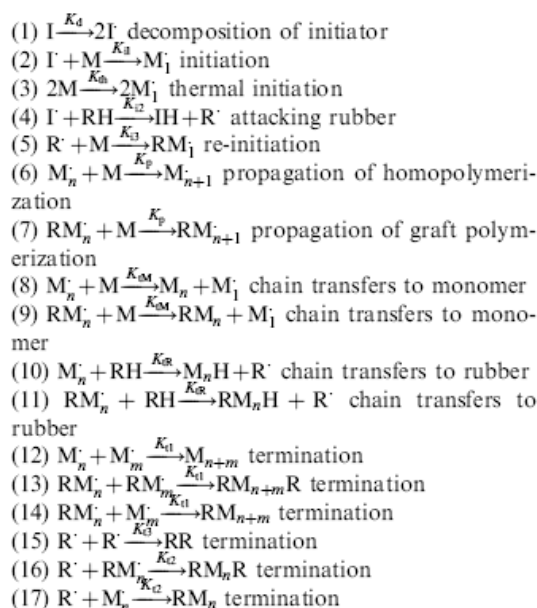


Figura 1: Mecanismo de Reação considerado por Liang at al. (2000)

A Figura 1 apresenta o mecanismo de reação utilizado. A espécie I é o iniciador, M é o monômero, RH é o polímero em crescimento,  $M_n$  é o estireno livre da cadeia em crescimento com comprimento n,  $R_n$  é a cadeia em crescimento com o estireno enxertado (*grafted*) com comprimento n,  $R'$  é o radical na cadeia polimérica, todos os K's são constantes das taxas das reações.

Com os valores destas constantes, fez-se a simulação de Monte Carlo para a polimerização por enxerto (*graft*) do estireno. O programa foi escrito em Fortran para um computador Pentium 166Hz.

A simulação se mostrou em concordância com os resultados teóricos e com os experimentais. Isto prova que o método de Monte Carlo é bastante efetivo para a investigação da cinética de reações de enxerto (*grafting*) na copolimerização via radical livre.

## ANEXO 7

### Resultados obtidos do trabalho de Driscoll e Bevington (1985)

Distribuições de Schulz-Flory.

$$W(n) = \left(\frac{1}{\nu}\right)^{k+1} \left(\frac{n^k}{k}\right) \exp\left(-\frac{n}{\nu}\right) \quad (1)$$

Onde,

$W(n)$  é a fração do peso da cadeia de comprimento entre  $n$  e  $n + dn$  e as cadeias são construídas a uma média cinética de comprimento de cadeia  $\nu$ .

$k$  é o parâmetro que é igual a 1 para a terminação por desproporcionamento e igual a 2 para a terminação por combinação.

O número de frações de cadeias para o comprimento  $n$  é dado por:

$$F(n) = W(n) \left(\frac{k\nu}{n}\right) \quad (2)$$

Para a combinação, a soma é dada por:

$$F(n)_{c\nu} = \sum_{m=0}^{m=n} F(n)_{d,\nu} * F(m-n)_{d,\nu} \quad (3)$$

Onde ,

$n$ ,  $m$ , e  $m-n$  são diferentes comprimentos de cadeia

$F(m)*F(m-n)$  é a probabilidade da cadeia de comprimento  $m$  se combinar com uma cadeia de comprimento  $m-n$ .



A distribuição do peso molecular é descrita pelo peso adicionado à distribuição do peso:

$$W(n) = \sum_i w_i W(n)_i \quad (4)$$

Os programas foram escritos em Basic para um computador Apple II. A geração de radicais de cadeias poliméricas foi calculada pelo usual procedimento de Monte Carlo. A Figura 1 mostra os resultados obtidos.

Case	$v$	Number I molecules	Stage 1		Stage 2	
			$\bar{P}_n$	$\bar{P}_w/\bar{P}_n$	$\bar{P}_n$	$\bar{P}_w/\bar{P}_n$
ID	100	500	151	1.77	170	1.65
	1000	500	1490	1.84	1677	1.71
2D	100	500	98.6	1.99	147.3	1.76
	100	500	102.1	2.00	149.5	1.81
	1000	500	966.7	2.08	1498	1.80
1C	100	100	375.1	1.67	566.2	2.01
	100	250	388.2	1.72	581.2	2.73
2C	100	500	194.1	1.48	598	2.27

Figura 1: Resultados da simulação de Monte Carlo