

Síntese Controlada por Nitróxidos de Copolímeros Estireno/Divinilbenzeno

Miguel Ângelo Diz Gonçalves

*Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança para
obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.*

Orientado por:

Professor Doutor Rolando Carlos Pereira Simões Dias

Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo Júri

Bragança

2008

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Rolando Dias, meu orientador, pela oportunidade concedida na realização deste trabalho. Aos excelentes conhecimentos científicos que me transmitiu, bem como a sua dedicação e paciência ao longo deste trabalho.

O meu muito obrigado a todos os colegas do Laboratório de Separação e Reacção pela amizade, espírito de entreaajuda e incentivos demonstrados.

À minha colega Ivone Trigo pela ajuda na execução da parte experimental.

À multinacional BASF, ao LSRE e à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança pelas ajudas financeiras e facilidades concedidas na realização deste trabalho.

Resumo

Com base na descoberta das técnicas de polimerização radicalares controladas, feita no início dos anos noventa, têm sido ultimamente investigadas diversas possibilidades de produzir polímeros com arquiteturas moleculares complexas e pré-definidas. No presente trabalho, estes princípios foram aplicados na investigação experimental da copolimerização de Estireno (S) com Divinilbenzeno (DVB) mediada por nitróxidos (NMRP), em solução de Xileno e à temperatura de 130 °C. As propriedades dos produtos sintetizados foram medidas por cromatografia de exclusão de tamanhos (SEC) com detecção do índice de refração (RI) e dispersão multi-ângulo da luz (MALLS).

Foram também realizados estudos teóricos relativos à copolimerização radicalar S/DVB controlada por TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxyl), nomeadamente no que diz respeito aos esquemas e parâmetros cinéticos envolvidos. Obtiveram-se resultados laboratoriais relativos à copolimerização convencional S/DVB a 60 °C iniciada por AIBN que mostraram a necessidade de aumentar a temperatura para a gama de 120 a 140 °C nas copolimerizações controladas por TEMPO.

O programa experimental realizado no âmbito NMRP incluiu a variação da fracção molar de DVB entre 0 e 4.23% e a razão molar inicial TEMPO/AIBN entre 0 e 2. Concluiu-se que é possível controlar a polidispersão dos polímeros lineares através da implementação de técnicas de polimerização controladas e que esta técnica é também de grande utilidade na manipulação da arquitectura molecular de polímeros não lineares.

Os estudos realizados constituem uma contribuição para estabelecer linhas gerais de síntese de polímeros não lineares com arquitectura molecular controlada, que em geral apresentam aplicações importantes nas áreas da Biomedicina, Ambiente ou Indústria Farmacêutica.

Palavras-chave: Copolimerização, Reticulação, Mediação por Nitróxidos, Cinética

Summary

Since the discovery of controlled radical polymerization (CRP) in the early nineties, an ever increasing activity has been focused on the production of polymers with narrow molecular weight distributions and well-defined architectures. This work describes an experimental research on the nitroxide-mediated radical polymerization (NMRP) of Styrene (S) and Divinylbenzene (DVB) in Xylene (X) solution at 130 °C, using the stable radical TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxy) as mediator and AIBN (azobisisobutyronitrile) as initiator. Measurements of absolute molecular weights and z -average radius of gyration of the produced copolymers have been performed using a SEC system with coupled refractive index (RI) and multi-angle laser light scattering (MALLS) detectors.

Theoretical studies comprising the kinetic schemes correspondent to the homopolymerization of Styrene and copolymerization of S/DVB are also here presented. In a first stage were obtained experimental results concerning the conventional copolymerization of Styrene with Divinylbenzene at 60 °C initiated by AIBN (azobisisobutyronitrile). These studies showed the need of increasing the temperature for the range of 120-140 °C in the NMRP experiments.

The experimental program performed with NMRP polymerization system includes the variation of the mole fraction of DVB from 0 up to 4.23% and the molar ratio TEMPO/AIBN was changed between 0 and 2. It was concluded that it is possible to produce linear polymers with narrow molecular weight distributions and to control the molecular architecture of non-linear polymers by using the NMRP technique.

These results can be important in the production of polymers with applications in different areas like biomedicine, environment protection and pharmaceutical industry.

Keywords: Copolymerization, Crosslinking, Nitroxide-Mediated, Kinetics

Índice

Índice de Figuras	h
Índice de Tabelas	q
Lista de Abreviaturas	t
1 - Introdução	1
2 - Secção Experimental	5
2.1 - Instalação Experimental	5
2.2 - Reagentes Utilizados	6
2.3 - Procedimentos Experimentais	7
2.4 - Listagem e Resultados das Experiências	9
3 - Modelos Cinéticos	15
3.1 -Parâmetros Cinéticos	15
3.2 -Espécies Químicas	18
3.3- Equações Químicas	27
4 - Resultados e Discussão	32
4.1- Copolimerizações Estireno/Divinilbenzeno Convencionais à Temperatura de 60 °C	32
4.2 - Polimerizações Convencionais à Temperatura de 130 °C	34
4.3 - Copolimerizações Estireno/Divinilbenzeno com controlo NMRP à Temperatura de 130 °C	34
5 - Conclusões	51
6 - Referências Bibliográficas	53
Anexos A	I

Anexos B

XVII

Anexos C

XXXII

Índice de Figuras

1 Instalação experimental usada nas polimerizações lineares e não lineares, convencionais ou controladas do sistema S/DVB com operação em reactor fechado ou semi-fechado	5
2 Registo fotográfico da instalação experimental usada nas polimerizações lineares e não lineares, convencionais ou controladas do sistema S/DVB com operação em reactor fechado ou semi-fechado	5
3 Registo fotográfico de Polymer Laboratories PL-GPC-50 contendo o sistema SEC com refractómetro diferencial (RI) na gama de 950 ± 30 nm ligado a um detector de dispersão de luz multi-ângulo (MALLS) Wyatt Technology DAWN8 ⁺ HELEOS 658 nm	8
4 Registo fotográfico de um frasco com metanol e a solução retirada do reactor com polímero precipitado	9
5 Registo fotográfico de um refractómetro OPTILAB DSP 633 nm interferometric da Wyatt Technology	9
6 Valores medidos e previsões de \overline{M}_w em diferentes copolimerizações S/DVB a 60 °C em solução de Tolueno e usando AIBN como iniciador	32
7 Influência das razões de reactividade das ligações duplas pendentes nas previsões de \overline{M}_w . Comparação com dados experimentais referentes à copolimerização convencional S/DVB a 60 °C	33
8 Evolução do sinal de dispersão de luz para amostras de S/DVB retiradas do reactor de polimerização em diferentes tempos de polimerização. Observa-se a formação de uma população de polímero com baixa concentração e elevada massa molecular à medida que a gelificação se aproxima	33
9 Massas moleculares médias medidas na polimerização em solução de Estireno/Xileno com iniciação por AIBN à temperatura de 130 °C	34
10 Cromatogramas de amostras de PS sintetizadas usando polimerização radicalar convencional e NMRP à temperatura de 130 °C. Comparação entre polimerização convencional e NMRP	35

11 Cromatogramas de amostras de PS sintetizadas usando polimerização radicalar convencional e NMRP à temperatura de 130 °C. Evolução da massa molecular com o tempo de polimerização em amostras sintetizadas via NMRP	36
12 Evolução com o tempo de reacção do índice de polidispersão de polímeros sintetizados usando diferentes técnicas e sistemas químicos: homopolimerização de S convencional e mediada por NMRP e copolimerização S/DVB mediada por NMRP. Temperatura de polimerização de 130 °C em todas as experiências	36
13 Dinâmica medida experimentalmente da temperatura no reactor em copolimerizações S/DVB a 130 °C convencionais e por NMRP	38
14 Previsões e resultados experimentais para a conversão de monómero em polimerizações convencionais e por NMRP lineares ($y_{DVB} = 0$). Na experiência NMRP usou-se a razão molar inicial TEMPO/AIBN=1.1. As previsões incluem a iniciação térmica do Estireno durante o período de aquecimento	38
15 Simulações e resultados experimentais para \overline{M}_n e \overline{M}_w em polimerizações lineares convencionais e NMRP ($y_{DVB} = 0$). Na experiência NMRP usou-se a razão molar inicial TEMPO/AIBN=1.1. As previsões incluem a iniciação térmica do Estireno durante o período de aquecimento	39
16 Diagrama cinético que mostra o carácter “vivo” de uma experiência NMRP com TEMPO/AIBN=1.1	39
17 Previsões e dados experimentais da evolução ao longo do tempo de polimerização de \overline{M}_n e \overline{M}_w numa copolimerização de S/DVB por NMRP com ($y_{DVB} = 0.5\%$) e razão molar inicial TEMPO/AIBN=1.1	40
18 Previsões e dados experimentais da evolução ao longo do tempo de polimerização de \overline{M}_w em copolimerizações de S/DVB por NMRP e convencionais com ($y_{DVB} = 0.5\%$)	40
19 Evolução ao longo do tempo de previsões e dados experimentais de \overline{M}_w em copolimerizações NMRP com diferentes quantidades de reticulante (DVB). A razão molar inicial TEMPO/AIBN=1.1 em todas as experiências	41

20	Influência da razão molar inicial TEMPO/AIBN nas previsões e valores experimentais de \overline{M}_w ao longo do tempo em copolimerizações NMRP de S/DVB com razão molar constante de DVB ($y_{DVB} = 4.23\%$)	41
21	Previsões e valores experimentais do \overline{R}_g em polimerizações lineares convencionais e NMRP ($y_{DVB} = 0$). Na experiência de NMRP a razão molar inicial de TEMPO/AIBN=1.1. As previsões incluem a iniciação térmica do Estireno	42
22	Previsões e valores experimentais do \overline{R}_g em copolimerizações NMRP com diferentes quantidades de reticulante (DVB). A razão molar inicial TEMPO/AIBN=1.1 em todas as experiências	42
23	Comparação de valores experimentais observados num diagrama \overline{R}_g vs. \overline{M}_z em várias experiências convencionais e controladas, lineares e não lineares na copolimerização do S/DVB	44
24	Evolução do sinal de índice de refração em cromatogramas SEC a diferentes tempos de polimerização de amostras NMRP sintetizadas na copolimerização de S/DVB	44
25	Evolução do sinal de dispersão de luz (90°) em cromatogramas SEC de amostras NMRP sintetizadas na copolimerização de S/DVB a diferentes tempos de polimerização	45
26	Evolução do sinal de dispersão de luz (90°) e de índice de refração em cromatogramas SEC na copolimerização NMRP de S/DVB para um tempo de polimerização de 9 h (perto da gelificação)	45
27	Evolução da massa molecular ao longo dos cromatogramas SEC para uma amostra de S/DVB sintetizada por NMRP com tempo de polimerização de 9 h (perto da gelificação)	46
28	Evolução do raio de giração ao longo dos cromatogramas SEC para uma amostra de S/DVB sintetizada por NMRP com tempo de polimerização de 9 h (perto da gelificação)	46
29	Variação da massa molecular e do raio de giração ao longo dos cromatogramas SEC para uma amostra sintetizada por NMRP de S/DVB com tempo de polimerização de 9 h (perto da gelificação)	47

30 Evolução da massa molecular ao longo dos cromatogramas SEC para uma amostra sintetizada por NMRP de S/DVB com tempo de polimerização de 7 h (longe da gelificação)	47
31 Evolução do raio de giração ao longo dos cromatogramas SEC para uma amostra sintetizada por NMRP de S/DVB com tempo de polimerização de 7 h (perto da gelificação)	48
32 Comparações das massas moleculares absolutas observadas num cromatograma de amostras de S/DVB sintetizadas por NMRP a diferentes tempos de polimerização (inclui-se poliestireno linear)	48
33 Influência da razão molar inicial TEMPO/AIBN nas previsões e valores experimentais de \bar{R}_g ao longo do tempo em copolimerizações NMRP de S/DVB com razão molar constante de DVB ($y_{DVB} = 4.23\%$)	49
34 Sinais medidos de índice de refração e de dispersão de luz (90°) em cromatogramas SEC para amostras sintetizadas de S/DVB convencional e controlada com tempos de polimerização perto do ponto de gel	49
35 Comparações observadas num diagrama de massa molecular vs. volume de eluição de amostras S/DVB sintetizadas por NMRP e de forma convencional em tempos de polimerização perto da gelificação	50
36 Comparações observadas num diagrama de raio de giração vs. volume de eluição de amostras S/DVB sintetizadas por NMRP e de forma convencional em tempos de polimerização perto da gelificação	50
A.1 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 4 com um tempo de polimerização de 2 horas	I
A.2 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 4 com um tempo de polimerização de 8 horas	II
A.3 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 4 com um tempo de polimerização de 16 horas	II

A.4 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 5 com um tempo de polimerização de 2 horas	III
A.5 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 5 com um tempo de polimerização de 8 horas	III
A.6 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 5 com um tempo de polimerização de 16 horas	IV
A.7 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 6 com um tempo de polimerização de 2 horas	IV
A.8 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 6 com um tempo de polimerização de 8 horas	V
A.9 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 6 com um tempo de polimerização de 16 horas	V
A.10 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 7 com um tempo de polimerização de 2 horas	VI
A.11 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 7 com um tempo de polimerização de 8 horas	VI
A.12 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 7 com um tempo de polimerização de 16 horas	VII
A.13 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 8 com um tempo de polimerização de 0 horas	VII

A.14 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 8 com um tempo de polimerização de 1 horas	VIII
A.15 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 8 com um tempo de polimerização de 1.38 horas	VIII
A.16 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 9 com um tempo de polimerização de 1.5 horas	IX
A.17 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 9 com um tempo de polimerização de 4 horas	IX
A.18 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 9 com um tempo de polimerização de 7 horas	X
A.19 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 10 com um tempo de polimerização de 2 horas	X
A.20 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 10 com um tempo de polimerização de 8 horas	XI
A.21 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 10 com um tempo de polimerização de 11.78 horas	XI
A.22 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 11 com um tempo de polimerização de 1.5 horas	XII
A.23 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 11 com um tempo de polimerização de 3.25 horas	XII

A.24 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 11 com um tempo de polimerização de 3.65 horas	XIII
A.25 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 12 com um tempo de polimerização de 0.5 horas	XIII
A.26 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 12 com um tempo de polimerização de 2 horas	XIV
A.27 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 12 com um tempo de polimerização de 4.97 horas	XIV
A.28 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 13 com um tempo de polimerização de 1 hora	XV
A.29 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 13 com um tempo de polimerização de 5 horas	XV
A.30 Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 13 com um tempo de polimerização de 8.93 horas	XVI
B.1 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 2 horas na experiência 4	XVII
B.2 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 8 horas na experiência 4	XVII
B.3 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 16 horas na experiência 4	XVIII
B.4 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 2 horas na experiência 5	XVIII

B.5 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 8 horas na experiência 5	XIX
B.6 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 16 horas na experiência 5	XIX
B.7 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 2 horas na experiência 6	XX
B.8 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 8 horas na experiência 6	XX
B.9 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 16 horas na experiência 6	XXI
B.10 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 2 horas na experiência 7	XXI
B.11 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 8 horas na experiência 7	XXII
B.12 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 16 horas na experiência 7	XXII
B.13 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 0 horas na experiência 8	XXIII
B.14 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 1 horas na experiência 8	XXIII
B.15 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 1.38 horas na experiência 8	XXIV
B.16 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 1.5 horas na experiência 9	XXIV
B.17 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 4 horas na experiência 9	XXV

B.18 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 7 horas na experiência 9	XXV
B.19 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 2 horas na experiência 10	XXVI
B.20 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 8 horas na experiência 10	XXVI
B.21 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 11.78 horas na experiência 10	XXVII
B.22 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 1.5 horas na experiência 11	XXVII
B.23 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 3.25 horas na experiência 11	XXVIII
B.24 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 3.65 horas na experiência 11	XXVIII
B.25 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 0.5 horas na experiência 12	XXIX
B.26 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 2 horas na experiência 12	XXIX
B.27 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 4.65 horas na experiência 12	XXX
B.28 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 1 horas na experiência 13	XXX
B.29 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 5 horas na experiência 13	XXXI
B.30 Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 8.93 horas na experiência 13	XXXI
C.1 Diagrama RI vs. tempo usado na determinação do dn/dc de uma amostra de PS	XXXII

Índice de Tabelas

1 Propriedades químicas de todos os reagentes utilizados nas diversas polimerizações e caracterizações	6
2 Esquema representativo das estruturas das espécies presentes nas várias polimerizações	7
3 Conjunto de experiências realizadas	10
4 Fração molar inicial de Divinilbenzeno usada nas experiências a 130 °C	10
5 Razão molar inicial TEMPO/AIBN usada nas experiências a 130 °C	11
6 Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 4	11
7 Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 5	11
8 Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 6	12
9 Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 7	12
10 Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 8	12
11 Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 9	13
12 Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 10	13
13 Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 11	13
14 Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 12	14

15 Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 13	14
16 Parâmetros cinéticos considerados na extensão da homopolimerização a elevada temperatura (120 -140 °C) do Estireno controlada por TEMPO à sua copolimerização com Divinilbenzeno	16
17 Parâmetros cinéticos considerados na extensão da homopolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) do Estireno controlada por TEMPO à sua copolimerização com Divinilbenzeno (continuação)	17
18 Conjunto de grupos químicos considerado na copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO: monómeros e ligações duplas pendentes	18
19 Conjunto de grupos químicos considerado na copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO: outros grupos químicos activos	19
20 Conjunto de grupos químicos considerado na copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO: radicais poliméricos	20
21 Conjunto de grupos químicos considerado na copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO: radicais poliméricos protegidos	20
22 Copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO: propagações envolvendo radicais de Estireno	21
23 Copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com divinilbenzeno controlada por TEMPO: propagações envolvendo radicais de <i>m</i> -Divinilbenzeno	22
24 Copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com divinilbenzeno controlada por TEMPO: propagações envolvendo radicais de <i>p</i> -Divinilbenzeno	23
25 Copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com divinilbenzeno controlada por TEMPO: propagações envolvendo radicais da ligação pendente <i>m</i> -Divinilbenzeno	24

- 26 Copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com divinilbenzeno controlada por TEMPO: propagações envolvendo radicais da ligação pendente *p*-Divinilbenzeno 25
- 27 Copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO: trocas vivo/protegido mediadas por TEMPO de diferentes tipos de radicais do polímero 26

Lista de Abreviaturas

[AIBN ₀]	Concentração Inicial de AIBN
[DVB]	Concentração de Divinilbenzeno
[S ₀]	Concentração Inicial de Estireno
[TEMPO ₀]	Concentração Inicial de TEMPO
[T ₀]	Concentração Inicial de Tolueno
[X ₀]	Concentração Inicial de Xileno
AIBN	Azobisisobutironitrilo
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BPO	Peróxido de Benzoílo
CLRP	Polimerizações Radicais Vivas/Controladas/Mediadas
CRP	Controlled Radical Polymerization
DVB	Divinilbenzeno
LS	Dispersão de Luz
MALLS	Detector de Dispersão de Luz Multi-Ângulo
MW	Massa Molecular
MWD	Distribuições de Massa Molecular
NMRP	Nitroxide/Mediated Radical Polymerization
PDB	Ligações Duplas Pendentes
PS	Poliestireno
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer
RI	Detector de Índice de Refracção
S	Estireno
SEC	Cromatografia de Exclusão de Tamanhos
t	Tempo de Polimerização
TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxyl
THF	Tetrahidrofurano
X	Xileno
dn/dc	Incremento Especifico do Índice de Refracção
\bar{M}_n	Massa Molecular Média em Número
\bar{M}_w	Massa Molecular Média em Peso
\bar{M}_z	Massa Molecular Média z
n_{DVB}	Número de Moles de Divinilbenzeno
n_S	Número de Moles de Estireno
\bar{R}_g	Raio de Giração Médio z
y_{DVB}	Fracção Molar Inicial de Divinilbenzeno

1– Introdução

Nas últimas décadas têm havido alterações significativas na compreensão das polimerizações radiculares, o que levou a uma evolução na capacidade de controlar e de prever estes processos de polimerização. Dois factores têm contribuído para um aumento de interesse em todos os aspectos da química radicalar: as velocidades e a especificidade das reacções radiculares que as teorias clássicas da reactividade dos radicais e do mecanismo de polimerização não explicam de uma forma adequada. Como consequência não podem ser usadas para prever a maneira como a velocidade de polimerização (conversão) e a microestrutura do polímero (distribuições de massa moleculares) dependem das condições da reacção. Foram desenvolvidas novas técnicas que permitem uma caracterização mais detalhada da microestrutura, cinética e mecanismo das polimerizações. Estes novos conhecimentos e a compreensão dos processos radiculares resultaram em novas estruturas poliméricas e em novos materiais, muitos com relevância comercial. A polimerização radicalar é agora usada na produção de copolímeros em bloco, homopolímeros de baixa polidispersão e outros materiais com arquitectura controlada. (Moad e Solomon, 2006).

Nos últimos anos verificou-se também um grande aumento nas actividades de investigação relacionadas com a síntese e caracterização da estrutura macromolecular de polímeros ramificados. Este aumento está relacionado com o uso intensivo em medicina, agricultura e indústria sanitária, devido às propriedades únicas dos polímeros obtidos, como por exemplo a capacidade para absorver quantidades de solvente muito superiores ao seu peso seco (Dias e Costa, 2005). Estes materiais apresentam melhorias nas propriedades em relação aos polímeros lineares: uma larga gama de solubilidade, baixa viscosidade em solução e alta densidade de grupos funcionais. Assim, estes materiais têm aplicações em diferentes campos como por exemplo o transporte e libertação de genes em biomedicina (Gonçalves et al., 2007).

A maior virtude das polimerizações radiculares consiste no facto de poderem ser feitas em condições menos exigentes quando comparadas com as polimerizações iónicas ou coordenativas que têm por exemplo que ser realizadas na presença de muito menos impurezas. Uma consequência imediata é que a produção de polímeros de elevada massa molecular poder ser feita sem ser necessária a remoção de estabilizadores/inibidores dos monómeros comerciais ou em solventes que contenham impurezas ou não tenham sido previamente secos. De facto, as polimerizações radiculares são únicas entre os processos de polimerização em cadeia porque podem ser feitas em meios aquosos. É devido a esta simplicidade das polimerizações radiculares que esta técnica é amplamente usada em sínteses laboratoriais e industriais a larga escala. Hoje em dia, uma grande quantidade da produção de polímeros envolve química radicalar em algum passo da sua síntese ou durante etapas posteriores. Estes factores conduziram a esforços maiores de investigação na tentativa de definir com maior precisão a cinética e os mecanismos das polimerizações radiculares. O objectivo destes estudos foi o de definir os parâmetros necessários para prever e reproduzir sínteses de polímeros e para melhor perceber as propriedades dos materiais poliméricos produzidos. Recentemente, as polimerizações radiculares têm sido direccionadas para um novo campo onde o controlo e a precisão são requerimentos importantes. De facto, estes aspectos dominam actualmente a literatura das polimerizações radiculares (Moad e Solomon, 2006).

O processo de produção de polímeros não lineares com estrutura bem definida (dendrímeros) envolve várias etapas de síntese que tornam impossível a sua utilização em escala industrial. Por isso, o interesse em investigar polímeros hiperramificados tem aumentado visto estes serem dendrímeros com uma estrutura menos refinada

mas que são obtidos numa só etapa. Podem ser usados em muitas aplicações importantes sendo possível a sua síntese à escala industrial permitindo deste modo elevadas vantagens económicas (Gretton-Watson et al., 2006).

A síntese de polímeros hiperramificados é um processo consolidado em termos de polimerizações por policondensação mas está menos desenvolvido quando se usam monómeros mono e divinílicos. Por esta razão, nos últimos anos, foram publicados vários trabalhos respeitantes à produção de materiais hiperramificados envolvendo monómeros vinílicos multifuncionais usando polimerizações radiculares clássicas (Gretton-Watson et al., 2006; Saunders et al., 2005; O'Brien et al. 2000) ou vivas/controladas/mediadas (Bannister et al., 2006). Um dos grandes problemas deste tipo de sistemas de polimerização é o facto da gelificação (inconveniente para algumas aplicações) ocorrer para conversões de monómero muito baixas mesmo quando se usam pequenas quantidades do monómero vinílico multifuncional. Por esta razão, tem sido estudada a inclusão de um agente de transferência de cadeia para regular ou até mesmo eliminar a gelificação do sistema de polimerização e permitir a produção de polímeros ramificados solúveis a altas conversões de monómero (Gretton-Watson et al., 2006; Saunders et al., 2005; O'Brien et al. 2000; Bannister et al., 2006). Numa outra vertente, estas copolimerizações são realizadas com o intuito de promover a gelificação dos monómeros mono e divinílicos, especialmente usando o sistema Estireno/Divinilbenzeno (Okay, 2000). Neste caso, é formado um gel macroporoso (partículas insolúveis) que pode ser usado em resinas de permuta iónica e outros adsorventes específicos com aplicações na biotecnologia, indústria farmacêutica (separação da albumina (Bayramoglu et al., 2007)) e medicina para além da aplicação bem conhecida na separação de polímeros por tamanho molecular (SEC).

A relevância industrial das polimerizações radiculares convencionais é evidente no facto de ser responsável por metade da produção dos polímeros comerciais. Polietileno de baixa densidade, poli (cloroeteno vinílico), poliestireno e os seus copolímeros (com divinilbenzeno, acrilonitrilo, butadieno etc.), poliacrilatos, poliacrilamidas, poliacetato vinílico e polímeros fluorados são os materiais produzidos mais importantes (Braunecker e Matyjaszewski, 2006). No entanto, as copolimerizações radiculares clássicas originam inevitavelmente redes de polímero com elevado grau de heterogeneidade devido às reacções de terminação e à diferente reactividade dos grupos funcionais, sendo conhecido o seu impacto negativo sobre as propriedades físicas destes materiais (Yu et al., 2001). Assim, sentiu-se a necessidade de criar produtos onde ocorresse pouca ou nenhuma terminação. Foram feitas várias tentativas de controlar a velocidade global das polimerizações radiculares (por retardação/inibição (Bamford et al. 1958; Bengough e Fairservice, 1965)) e as massas moleculares (com reacções de transferência/telomerizações (Boutevin e Pietrasanta, 1991)). No entanto, nas polimerizações radiculares livres em geral não é possível controlar com detalhe as massas moleculares (MW) e as correspondentes distribuições de massas moleculares nem a quantidade produzida de copolímero devido ao pouco tempo de vida das cadeias de polímero vivo (menos de 1s). Este tempo de vida é muito curto para que se consiga fazer uma manipulação de síntese do polímero ou adição de um segundo monómero para obter um copolímero em bloco (Braunecker e Matyjaszewski, 2006).

Szwarc (Szwarc, 1956; Szwarc et al., 1956) foi o primeiro a obter um polímero vivo na polimerização aniónica do Estireno iniciada por sódio/naftaleno. A ideia de um polímero vivo (Szwarc, 1997) foi bem sucedida em polimerizações aniónicas, catiónicas (Matyjaszewski, 1996), coordenativas e de abertura de ciclo (Ivin e Saegusa, 1984). No início dos anos 90 foram descobertas técnicas de polimerização radiculares (polimerizações radiculares vivas/controladas/mediadas - CLRP) que permitem sintetizar polímeros vinílicos lineares com um grau de homogeneidade muito superior aos análogos obtidos por polimerização radicalar clássica. Desta forma

procura-se incorporar as vantagens das polimerizações radiculares livres nas polimerizações vivas e criar uma nova técnica de polimerização para obter estruturas macromoleculares controladas (Ward e Peppas, 2000).

Com base nestes elementos, foram propostos vários métodos para obter polimerizações radiculares controladas (Greszta et al., 1994) sendo o conceito básico destes métodos a introdução de uma reacção de terminação reversível que permite ao sistema ser similar a uma polimerização viva (Ward e Peppas, 2000). As polimerizações radiculares controladas/vivas/mediadas permitem a síntese de polímeros com distribuições de massas moleculares de baixa polidispersão, pesos moleculares predeterminados e várias arquitecturas (Georges et al. 1993; Veregin et al., 1995; Matyjaszewski, 2003; Goto e Fukuda, 2004). As três técnicas de CLRP mais conhecidas e usadas são a Nitroxide/Mediated Radical Polymerization (NMRP), Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), e Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT).

Em resumo, os dois processos de polimerização (convencional/controlada) usam um mecanismo radicalar, exibem as mesmas selectividades e podem polimerizar o mesmo tipo de monómeros. No entanto existem algumas diferenças importantes, como o tempo de vida do crescimento das cadeias, velocidades de iniciação, proporção de polímero morto, tempos de polimerização, concentração de radicais sendo que um dos mais importantes é a etapa de terminação das cadeias (Braunecker e Matyjaszewski, 2006).

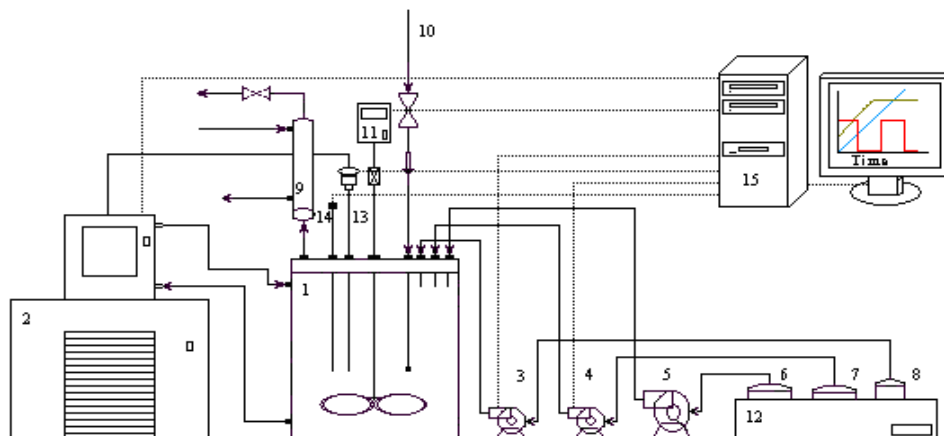
Torna-se assim também evidente a vantagem em aliar técnicas CLRP, nomeadamente NMRP, à produção de polímeros hiperramificados ou gel para obter materiais com elevado grau de homogeneidade (Ide e Fukuda, 1997; Ide e Fukuda, 1999; Alam et al., 2006; Tuinman et al., 2006; Saka et al., 2007). No entanto, existem ainda neste âmbito vários problemas em aberto: a realização de estudos cinéticos que permitam obter uma descrição mecanicista detalhada de polimerizações não lineares envolvendo NMRP, a possibilidade de aumentar a velocidade de polimerização dos sistemas NMRP através da adição programada do iniciador em reactor semi-fechado (Tuinman et al., 2006), o esclarecimento das interrogações sobre o verdadeiro impacto da aplicação de técnicas CLRP a este tipo de copolimerizações (produção de estruturas mais homogéneas ou apenas atraso da gelificação (Ide e Fukuda, 1997; Ward e Peppas, 2000). A obtenção de contribuições importantes na investigação destes problemas passa certamente pela possibilidade de realizar uma descrição experimental detalhada dos produtos sintetizados em diferentes tipos de reactores (fechado/semi-fechado) na presença e ausência de gel. O uso de modelos matemáticos que permitam lidar de uma forma rigorosa com a complexidade dos sistemas de polimerização não lineares (Costa e Dias, 2003, 2005 e 2007) poderá também constituir uma vantagem importante no estudo destes problemas, como recentemente demonstrado no âmbito da copolimerização radicalar convencional de Estireno com Divinilbenzeno (Gonçalves et al., 2007).

No presente trabalho será usada a técnica NMRP na copolimerização de Estireno/Divinilbenzeno com o objectivo de tentar mostrar a possibilidade de controlar a arquitectura molecular de polímeros não lineares. Procura-se assim estabelecer linhas gerais de síntese deste tipo de materiais que apresentam actualmente aplicações importantes na área da Biomedicina ou Indústria Farmacêutica.

2 - Secção Experimental

2.1– Instalação Experimental

As figuras 1 e 2 representam a instalação experimental usada para realizar copolimerizações S/DVB com operação do reactor em modo fechado ou semi-fechado. O reservatório de reacção em aço inoxidável (capacidade máxima de 2.5 dm³) está equipado com uma camisa de aquecimento/refrigeração para manter a temperatura de reacção no valor pretendido.



1 Recipiente reacção (2.5 L)	2 Banho termostático	3,4,5 Bombas peristálticas
6,7 Reservatórios (1 L)	8 Reservatório (200 mL)	9 Condensador
10 Entrada de Árgon	11 Agitador mecânico	12 Banho de aquecimento
13 Termopar	14 Sonda de fluorescência	15 Computador

Figura 1: Instalação experimental usada nas polimerizações lineares ou não lineares, convencionais ou controladas do sistema S/DVB com operação em reactor fechado ou semi-fechado (Gonçalves et al., 2007).



Figura 2: Registo fotográfico da instalação experimental usada nas polimerizações lineares ou não lineares, convencionais ou controladas do sistema S/DVB com operação em reactor fechado ou semi-fechado.

É usado um termopar para medir em tempo real a temperatura do meio reaccional. O controlo da temperatura é executado de forma automática pelo banho (aquecimento/arrefecimento) que é controlado por um computador.

A alimentação programada ao longo do tempo dos monómeros, iniciador e solvente é possível graças às duas bombas de medição que são comandadas pelo computador. Uma terceira bomba opera a caudal constante.

Os reagentes que vão ser introduzidos no reactor usando o modo semi-fechado estão nos três reservatórios de aço inoxidável ($2 \times 1 \text{ dm}^3 + 0.2 \text{ dm}^3$) mantidos à mesma temperatura do reactor usando um banho de aquecimento. Uma corrente de árgon é usada para purgar o reactor e para borbulhar continuamente ao longo do processo de polimerização em solução. O reactor está equipado com um condensador para evitar perdas de monómero ou solvente devidas ao processo de borbulhamento. A velocidade do agitador mecânico é controlada por computador.

2.2- Reagentes Utilizados

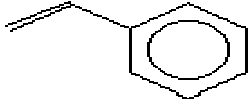
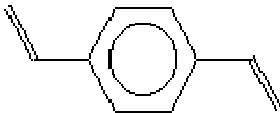
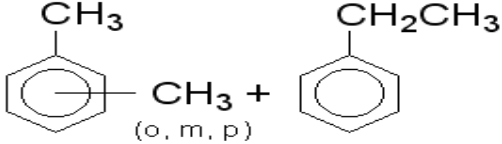
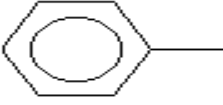
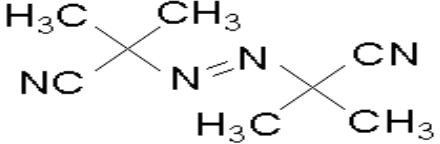
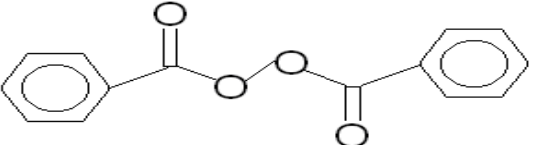
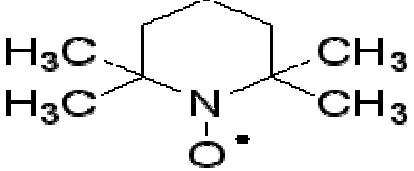
Neste trabalho é usado como sistema modelo a polimerização radicalar do Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO. São usados como solventes Tolueno e Xileno e AIBN ou BPO como iniciadores térmicos. Na tabela 1 e 2 apresentam-se as propriedades e as estruturas químicas, respectivamente, das espécies usadas no âmbito deste trabalho.

Tabela 1: Propriedades químicas de todos os reagentes utilizados nas diversas polimerizações e caracterizações.

Nome do composto	Massa molecular (g/mol)	Densidade Relativa	Ponto Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)
Estireno	104.15	0.909	145.00	-30.60
Divinilbenzeno	130.19	0.912	195.00	-66.90
Tolueno	92.13	0.865	111.00	-95.00
Xileno	106.17	0.870	142.00	-30.00
TEMPO	156.25			38.00
THF	72.10	0.890	66.00	-108.50
Metanol	32.00	0.690	65.00	-98.00
BPO	242.20	1.300		105.00
AIBN	164.21	1.100		

Como monómeros foram usados Estireno estabilizado com 0.005% w/w de 4-tert-butylcatechol a uma pureza de 99% e Divinilbenzeno estabilizado com 0.1% w/w de 4-tert-butylcatechol a uma pureza de 80%, este grau comercial do Divinilbenzeno é uma mistura de isómeros, 56.2% *m*-Divinilbenzeno e 24.2% *p*-Divinilbenzeno, mais 19.6% de etilvinilbenzeno. Os solvente usado nas polimerizações a 60 °C foi o Tolueno com uma pureza de 99.7%, o Xileno foi o solvente usado nas polimerizações a 130 °C e é uma mistura dos três isómeros (*meta*, *para* e *orto*) mais etilbenzeno ($\leq 25\%$) a 99% de pureza. Os iniciadores térmicos usados foram o AIBN ou o BPO com purezas de 98% e 97%, respectivamente. Como mediador/controlador foi usado o TEMPO com 98% de pureza. Todos os reagentes foram adquiridos à Sigma Aldrich (excepto o Xileno que foi adquirido à Lab Scan) e usados conforme adquiridos.

Tabela2: Esquema representativo das estruturas das espécies presentes nas várias polimerizações.

Nome do Composto	Descrição	Formula Química	Estrutura
Estireno	Monómero	$C_6H_5CHCH_2$	
Divinilbenzeno (mistura de isómeros)	Monómero	$C_6H_4(CH=CH_2)_2$	
Xileno (mistura de isómeros)	Solvente	$C_6H_4(CH_3)_2$	
Tolueno	Solvente	$C_6H_5CH_3$	
Azobisisobutironitrilo	Iniciador	$(CH_3)_2(CN)CN=NC(CN)(CH_3)_2$	
Peróxido de Benzóilo	Iniciador	$(C_6H_5CO)_2O_2$	
2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy	Mediador/controlador	$C_9H_{18}NO$	

2.3- Procedimentos Experimentais

O programa experimental desenvolvido incidiu na síntese de copolímeros S/DVB usando iniciação clássica (AIBN como iniciador) e operando a instalação experimental em modo fechado ou semi-fechado. Foram realizadas neste âmbito experiências a 60 e 130 °C de modo a cobrir gamas de temperatura onde a auto-iniciação do Estireno é praticamente desprezável (60 °C) e outras onde a sua influência é bastante acentuada (130 °C). Note-se que devido à diminuição da velocidade de polimerização inerente aos sistemas NMRP é útil a realização destas experiências na gama de temperaturas 120 a 140 °C.

As quantidades desejadas de monómeros e solventes são colocadas no reactor. Uma corrente de árgon borbulha a solução no reactor a um caudal de 40 mL/min uma hora antes do início da reacção para desoxigenar o meio reaccional e assim evitar a sua inibição. Terminada a desoxigenação coloca-se a temperatura no valor pretendido e quando esse valor for atingido dá-se início à polimerização com a introdução do iniciador.

As massas moleculares e o raio de giração molecular médio foram medidos em THF com um Polymer Laboratories PL-GPC-50 contendo o sistema SEC com refractómetro diferencial na gama de 950 ± 30 nm ligado a um detector de dispersão de luz multi-ângulo Wyatt Technology DAWN8⁺ HELEOS 658 nm. As amostras de polímero foram separadas por tamanho usando um conjunto de 3 colunas GPC PL gel (300×7.5 mm) com um tamanho de partícula nominal de 10 µm e poros do tipo MIXED-B-LS, mantido à temperatura constante de 30 °C e usando THF como eluente a um caudal de 1 ml/min. A conversão de monómero foi medida usando os valores de sinal do refractómetro diferencial (RI) das áreas do pico de monómero e de polímero no cromatograma da análise de SEC. Um refractómetro OPTILAB DSP 633 nm interferometric da Wyatt Technology foi usado para medir o incremento do índice de refração (dn/dc) dos polímeros em THF, como exigido na análise dos resultados obtidos por MALLS.



Figura 3: Registo fotográfico de Polymer Laboratories PL-GPC-50 contendo o sistema SEC com refractómetro diferencial (RI) na gama de 950 ± 30 nm ligado a um detector de dispersão de luz multi-ângulo (MALLS) Wyatt Technology DAWN8⁺ HELEOS 658 nm

Durante as polimerizações foram retiradas do reactor amostras de solução de polímero em períodos de tempo constantes que foram diluídas em THF para posterior análise por SEC/RI/MALLS (figura 3). O sistema de cromatografia de exclusão de tamanhos está equipado com detectores de índice de refração e de dispersão da luz o que permite obter informação detalhada sobre a arquitectura dos produtos, nomeadamente a MWD e o raio de giração médio bem como a medição da conversão de monómero que foi também confirmada por gravimetria. Esta técnica consistiu em retirar do reactor uma amostra contendo polímero, monómero e solvente que foi colocada num frasco com metanol (figura 4), o que provoca a precipitação do polímero. A solução é filtrada para obtermos apenas o polímero e levada a uma estufa de vácuo para ficar completamente livre de metanol (e o que resta de monómero e solvente). Para obtermos o peso final de polímero pesa-se a amostra passado um dia e volta-se a pesar no dia seguinte, se o peso for o mesmo o polímero está seco. A conversão do monómero

determina-se dividindo a massa de polímero seco pela massa de solução retirada do reactor multiplicada pela quantidade inicial de monómero.



Figura 4: Registo fotográfico de um frasco com metanol e a solução retirada do reactor com polímero precipitado.



Figura 5: Registo fotográfico de um refractómetro OPTILAB DSP 633 nm interferometric da Wyatt Technology

Foi também determinado experimentalmente o dn/dc usando um refractómetro diferencial (figura 5) para os polímeros, Tolueno, Xileno e Estireno em THF (respectivamente 0.185; 0.110; 0.102; 0.170 cm^3/g), que são necessários para analisar os resultados de MALLS. Este procedimento repetiu-se genericamente nas restantes experiências realizadas neste trabalho

2.4- Listagem e Resultados das Experiências

Na tabela 3 apresentam-se as quantidades iniciais de monómeros, solventes, iniciadores e mediadores usadas em cada experiência, bem como a temperatura e modo de operação do reactor. Nesta tabela os valores das

concentrações estão em mol/L. As tabelas 4 e 5 apresentam a fracção molar inicial de Divinilbenzeno $y_{DVB} = n_{DVB} / (n_{DVB} + n_S)$ e a razão molar inicial TEMPO/AIBN, respectivamente, usadas nas copolimerizações S/DVB controladas por TEMPO.

Tabela 3: Conjunto de experiências realizadas.

Experiência	[So]	[DVB]	[To]	[Xo]	[AIBNo]	[TEMPOo]	Operação Reactor	Temperatura [°C]
1	4.3122	0.0608	4.6537	0	0.0805	0	Fechado	60
2	4.3499	0.0136	4.6939	0	0.0814	0	Semi-fechado (2 horas)	60
3	4.3499	0.0137	4.6939	0	0.0812	0	Semi-fechado (6 horas)	60
4	4.3639	0	0	4.0972	0.0086	0	Fechado	130
5	4.3639	0	0	4.0972	0.0086	0.0096	Fechado	130
6	4.3501	0.0221	0	4.0843	0.0087	0.0096	Fechado	130
7	4.3434	0.0330	0	4.0779	0.0085	0.0097	Fechado	130
8	4.3505	0.0216	0	4.0846	0.0085	0	Fechado	130
9	4.3072	0.0911	0	4.0439	0.0085	0.0095	Fechado	130
10	4.3505	0.0536	0	4.0659	0.0085	0.0095	Fechado	130
11	4.2471	0.1874	0	3.9876	0.0083	0.0094	Fechado	130
12	4.2473	0.1872	0	3.9877	0.0084	0.0113	Fechado	130
13	4.2474	0.1869	0	3.9879	0.0083	0.0169	Fechado	130

Tabela 4: Fracção molar inicial de Divinilbenzeno usada nas experiências a 130 °C

Experiência	Fracção molar de Divinilbenzeno (y_{DVB})
4	0
5	0
6	0.5%
7	0.75%
8	0.5%
9	2.07%
10	1.22%
11	4.23%
12	4.23%
13	4.23%

Tabela 5: Razão molar inicial TEMPO/AIBN usada nas experiências a 130 °C

Experiência	TEMPO/AIBN
4	0
5	1.1
6	1.1
7	1.1
8	0
9	1.1
10	1.1
11	1.1
12	1.3
13	2.0

Tabela 6: Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 4.

Tempo (hora)	Conversão SEC	Conversão gravimetria	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_z (g/mol)	\bar{R}_g (nm)
2.0167	0.4735	0.5165	3.704E+04	9.870E+04	1.695E+05	17.0
4.0000	0.5721	0.6193	4.574E+04	1.124E+05	1.912E+05	17.8
5.9833	0.6301	0.6855	4.633E+04	1.160E+05	1.948E+05	19.5
8.0000	0.6572	0.7149	5.223E+04	1.184E+05	1.961E+05	19.7
10.0000	0.6593	0.7680	4.766E+04	1.177E+05	1.942E+05	18.4
12.0167	0.7345	0.8898	4.835E+04	1.152E+05	1.859E+05	18.1
13.9833	0.7228	0.8487	4.902E+04	1.180E+05	1.939E+05	18.4
16.0000	0.7775	0.8949	5.127E+04	1.163E+05	1.878E+05	18.3

Nas tabelas 6 a 15 estão representados os resultados das caracterizações das amostras de polímero obtidas pelo sistema SEC/RI/MALLS e a conversão por gravimetria.

Tabela 7: Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 5.

Tempo (hora)	Conversão SEC	Conversão gravimetria	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_z (g/mol)	\bar{R}_g (nm)
2.0167	0.2692	0.2829	1.227E+04	1.381E+04	1.691E+04	49.7
3.9667	0.3721	0.4301	1.419E+04	1.632E+04	1.803E+04	6.9
5.9833	0.4513	0.5148	1.762E+04	1.931E+04	2.080E+04	12.5
8.0167	0.5080	0.6641	1.960E+04	2.168E+04	2.328E+04	9.9
9.9833	0.5580	0.4876	2.061E+04	2.327E+04	2.513E+04	8.7
12.0000	0.5823	0.6571	2.170E+04	2.450E+04	2.654E+04	11.5
14.0000	0.6331	0.7244	2.249E+04	2.568E+04	2.777E+04	6.9
15.9833	0.6596	0.7761	2.463E+04	2.696E+04	2.898E+04	9.9

Tabela 8: Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 6.

Tempo (hora)	Conversão SEC	Conversão gravimetria	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_z (g/mol)	\bar{R}_g (nm)
2.0000	0.2657	0.2780	1.143E+04	2.615E+04	1.056E+05	16.5
4.0000	0.3695	0.4253	1.780E+04	2.957E+04	8.951E+04	15.4
5.9833	0.4644	0.4882	2.065E+04	3.530E+04	8.592E+04	10.5
8.0000	0.5183	0.5704	2.468E+04	4.223E+04	9.055E+04	10.7
10.0000	0.5756	0.6367	2.686E+04	4.945E+04	1.015E+05	11.3
12.0000	0.6143	0.6604	3.045E+04	5.880E+04	1.236E+05	13.0
13.9833	0.6478	0.7133	3.379E+04	6.941E+04	1.505E+05	12.3
15.9500	0.6829	0.7685	3.571E+04	8.026E+04	1.872E+05	13.5

Tabela 9: Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 7.

Tempo (hora)	Conversão SEC	Conversão gravimetria	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_z (g/mol)	\bar{R}_g (nm)
0.5333	0.1565	0.1054	8.581E+03	1.002E+04	1.284E+04	28.1
2.0000	0.2728	0.2831	1.131E+04	1.462E+04	1.953E+04	
4.0000	0.3363	0.2537	1.654E+04	2.195E+04	3.151E+04	
6.0000	0.4278	0.4644	2.076E+04	2.866E+04	4.486E+04	12.5
8.0000	0.4827	0.5439	2.362E+04	3.791E+04	6.670E+04	6.8
10.0000	0.4790	0.5470	2.809E+04	5.785E+04	1.122E+05	
12.0000	0.5821	0.6692	3.439E+04	7.568E+04	1.877E+05	12.0
14.0000	0.6321	0.7558	3.502E+04	1.040E+05	3.165E+05	15.7
16.0000	0.6737	0.7574	4.423E+04	1.604E+05	5.932E+05	19.8

Tabela 10: Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 8.

Tempo (hora)	Conversão SEC	Conversão gravimetria	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_z (g/mol)	\bar{R}_g (nm)
0.0000	0.0407	0.0385	1.378E+05	2.032E+05	2.873E+05	22.9
0.4833	0.2849	0.3152	4.033E+04	2.031E+05	7.814E+05	29.8
1.0000	0.3867	0.3970	1.271E+05	7.708E+05	3.846E+06	67.2
1.3167	0.4212	0.4710	2.294E+05	1.624E+06	1.004E+07	113.6
1.3833	0.4264	0.4718	2.264E+05	1.944E+06	1.304E+07	130.6
1.4667	0.4241	0.4925	2.636E+05	1.743E+06	9.186E+06	107.6

Tabela 11: Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 9.

Tempo (hora)	Conversão SEC	Conversão gravimetria	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_z (g/mol)	\bar{R}_g (nm)
0.5000	0.1178	0.1133	6.102E+03	8.337E+03	1.336E+04	24.6
1.5000	0.2296	0.2233	1.132E+04	1.593E+04	2.383E+04	6.3
2.5000	0.3149	0.3032	1.700E+04	2.890E+04	5.407E+04	14.3
3.0000	0.3492	0.3611	2.185E+04	3.967E+04	8.162E+04	9.7
4.0000	0.3991	0.4300	2.904E+04	7.137E+04	1.863E+05	11.0
5.0000	0.4411	0.4799	4.006E+04	1.595E+05	5.717E+05	18.5
6.0000	0.4833		5.402E+04	5.357E+05	3.003E+06	41.7
6.8833	0.4871		3.208E+05	6.214E+06	1.149E+08	330.1
6.9333	0.4808		3.842E+05	3.082E+06	2.170E+07	255.2
7.0000	0.4747		4.898E+05	4.026E+06	3.402E+07	174.9

Tabela 12: Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 10.

Tempo (hora)	Conversão SEC	Conversão gravimetria	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_z (g/mol)	\bar{R}_g (nm)
0.0000			3.443E+02	5.032E+02	8.858E+02	29.5
0.5000	0.1109	0.0960	5.295E+03	7.060E+03	9.857E+03	18.5
0.9833	0.1765	0.1457	8.374E+03	1.052E+04	1.420E+04	19.7
2.0000	0.2734	0.2671	1.278E+04	1.735E+04	2.514E+04	9.2
4.0000	0.3967	0.4278	2.161E+04	3.595E+04	6.860E+04	10.3
6.0000	0.4727	0.5194	2.914E+04	7.048E+04	1.831E+05	11.0
7.9667	0.5347	0.6139	4.058E+04	1.604E+05	6.124E+05	19.6
9.0833	0.5668	0.6376	4.748E+04	3.025E+05	1.563E+06	30.2
10.0000	0.5896	0.6693	6.042E+04	5.780E+05	3.506E+06	46.7
10.8000	0.6035	0.6901	1.072E+05	1.257E+06	7.805E+06	73.4
11.7833	0.6060		3.066E+05	2.292E+06	1.540E+07	112.4

Tabela 13: Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 11.

Tempo (hora)	Conversão SEC	Conversão gravimetria	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_z (g/mol)	\bar{R}_g (nm)
0.5000	0.1118	0.0526	6.470E+03	9.632E+03	1.663E+04	25.4
1.5000	0.2352	0.1315	1.389E+04	2.484E+04	4.736E+04	6.2
2.5000	0.3171	0.3238	2.749E+04	9.586E+04	2.952E+05	12.6
3.2500	0.3673	0.3476	5.778E+04	6.470E+05	3.412E+06	41.4
3.6000	0.3519		4.955E+05	3.389E+06	1.776E+07	111.3
3.6500	0.3610		6.203E+05	3.471E+06	2.396E+07	139.0

Tabela 14: Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 12.

Tempo (hora)	Conversão SEC	Conversão gravimetria	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_z (g/mol)	\bar{R}_g (nm)
0.5000	0.0822	0.0219	5.154E+03	7.516E+03	1.328E+04	64.7
1.0000	0.1244	0.0627	5.334E+03	7.287E+03	1.199E+04	
2.0000	0.2095	0.0754	1.252E+04	1.955E+04	3.467E+04	11.7
3.0000	0.3083	0.3101	2.057E+04	4.869E+04	1.204E+05	9.6
4.0000	0.3466	0.4839	4.061E+04	1.903E+05	7.271E+05	19.9
4.9667	0.2912		2.440E+05	1.723E+06	1.268E+07	91.7

Tabela 15: Resultados experimentais da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência 13.

Tempo (hora)	Conversão SEC	Conversão gravimetria	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_z (g/mol)	\bar{R}_g (nm)
0.5000	0.0088	0.0011	2.088E+04	2.562E+04	3.490E+04	70.3
1.0000	0.0122	0.0006	7.733E+03	1.001E+04	1.383E+03	
2.0000	0.0227	0.0004	2.238E+03	4.479E+03	1.034E+04	74.1
3.0000	0.0581	0.0639	3.783E+03	4.699E+03	7.125E+03	110.8
4.0000	0.1388	0.1124	5.569E+03	6.886E+03	1.183E+04	102.0
5.0000	0.2231	0.2021	8.629E+03	1.190E+04	1.963E+04	32.1
6.0000	0.2892	0.2759	1.341E+04	2.346E+04	4.569E+04	
7.0000	0.3485	0.3797	2.141E+04	5.339E+04	1.431E+05	11.3
8.0000	0.4036	0.4313	3.123E+04	1.808E+05	7.215E+05	18.5
8.9333	0.4352		3.893E+05	4.848E+06	1.449E+08	344.1
9.0333	0.4236		7.756E+05	5.268E+06	4.566E+07	186.3

3– Modelos Cinéticos

3.1- Parâmetros Cinéticos

Nas tabelas 16 e 17 apresentam-se os parâmetros cinéticos usados nas copolimerizações de S/DVB controladas por TEMPO à temperatura de 130 °C.

Os valores das constantes cinéticas estão representados em $\text{dm}^3/(\text{mol s})$, salvo se explicitamente outra unidade for indicada. Para cálculo da variação destes parâmetros com a temperatura deve usar-se o valor $R=1.9872 \text{ cal}/(\text{mol K})$. O uso da lei de Arrhenius é aqui especialmente importante porque o processo de polimerização não é isotérmico. De facto, nas experiências a elevada temperatura existe um período de aquecimento (tipicamente na ordem de 100 min para passar de 60 para 130 °C) cuja descrição exige a consideração do efeito de auto-iniciação do Estireno.

As leis de decomposição térmica dos iniciadores mais comuns neste âmbito, podem encontrar-se em trabalhos de referência recentes (Zhang e Ray,, 2002).

Para a etapa de desactivação, considera-se que a constante cinética é independente do tipo de radical e corresponde ao valor determinado experimentalmente por Beckwith et al., 1992. Para a etapa de activação são usados pressupostos similares e os valores usados correspondem aos determinados por Fukuda et al., 1996.

Os processos de dimerização do Estireno e decomposição do dímero são descritos com base nos trabalhos de Belincanta-Ximenes et al., 2007 e Fu et al., 2007. A auto-iniciação do Estireno é quantificada com base no trabalho de Belincanta-Ximenes et al., 2007

A iniciação por radicais primários considera-se igual à propagação do Estireno, conforme sugerido em trabalhos anteriores sobre este assunto (Belincanta-Ximenes et al., 2007; Fu et al., 2007). Hipótese similar é usada para as etapas de iniciação por radicais do dímero, monómero e solvente.

A constante cinética de propagação do Estireno corresponde ao valor determinado por Buback et al., 1995. Para a constante de transferência ao monómero considera-se o valor determinado por Hui e Hamielec, 1976. Os valores anteriormente determinados para as reacções de transferência ao dímero e ao solvente (Greszta e Matyjaszewski, 1996; Fu et al., 2007) são também considerados neste trabalho.

Os processos de decomposição do monómero dormente e eliminação de hidreto são aqui descritos de acordo com os trabalhos anteriores de Belincanta-Ximenes et al., 2007.

As etapas de terminação de radicais livres são no presente trabalho descritas com base nos valores anteriormente determinados para este passo cinético por Hui e Hamielec, 1976.

Razões de reactividade dos isómeros do divinilbenzeno e correspondentes ligações duplas pendentes foram recolhidos da referência (Hecker, 2000). Com base em medições experimentais, outros valores aparentes das reactividades $r_{14} = k_{p11}/k_{p14} = 2.72$ e $r_{15} = k_{p11}/k_{p15} = 1.48$ foram recentemente determinados para este sistema químico (Gonçalves et al., 2007). Conclusões similares foram recentemente obtidas para o sistema Metacrilato de Metilo / Etileno-Glicol-Dimetacrilato (Trigo et al., 2008). É provável que a discrepância entre estes valores se deva à influência das reacções de ciclização. Os valores de k_{p22} e k_{p33} são estimados com base em medições experimentais (Nyhus et al., 1999; Gonçalves et al., 2007) e considerando que a energia de activação é a mesma para todas as reacções de propagação. Os valores de C_{R2} , C_{R3} , C_{R4} e C_{R5} são estimados tendo por base uma provável diminuição da reactividade (devido à estrutura química) dos radicais de m e p – Divinilbenzeno e radicais das correspondentes ligações pendentes. Considera-se também que as

constantes cinéticas de iniciação dos diferentes monómeros e ligações pendentes por radicais primários, radicais do dímero, radicais do Estireno, radicais do solvente são iguais às correspondentes propagações com radicais do Estireno.

Tabela 16: Parâmetros cinéticos considerados na extensão da homopolimerização a elevada temperatura (120 - 140 °C) do Estireno controlada por TEMPO à sua copolimerização com Divinilbenzeno.

Passo reaccional	Parâmetro cinético	T=130 °C
Decomposição do iniciador	$k_d = 4.31 \times 10^{15} \exp(-31477/RT)$ (AIBN) $k_d = 1.7 \times 10^{15} \exp(-30000/RT)$ (BPO) Eficiência: $f = 0.5$ até 0.7 Unidades : s^{-1}	3.72×10^{-2} (AIBN) 9.28×10^{-2} (BPO)
Desactivação de radicais	$k_{da} = 5.03 \times 10^9 \exp(-3722/RT)$ $k_{daR} = k_{daM} = k_{da}$ $k_{daj} = k_{da} (j = 1, \dots, 5)$	4.83×10^7
Activação de radicais	$k_a = 2 \times 10^{13} \exp(-29683/RT)$ $k_{aR} = k_{aM} = k_a$ $k_{aj} = k_a (j = 1, \dots, 5)$ Unidades : s^{-1}	1.62×10^{-3}
Dimerização do Estireno	$k_{dim} = 188.97 \exp(-16185.1/RT)$	3.18×10^{-7}
Decomposição do dímero	$k_{dim}^{-1} = 5.49 \times 10^9 \exp(-25363/RT)$ Unidades : s^{-1}	9.8×10^{-5}
Auto-iniciação do Estireno	$k_{iA} = 6.359 \times 10^{12} \exp(-36598.55/RT)$	9.19×10^{-8}
Propagações	$k_{p11} = 4.266 \times 10^7 \exp(-7769.17/RT)$ $r_{12} = k_{p11}/k_{p12} = 0.43$ $r_{13} = k_{p11}/k_{p13} = 0.25$ $r_{14} = k_{p11}/k_{p14} = 0.92$ $r_{15} = k_{p11}/k_{p15} = 0.5$ $k_{p22} = 9.509 \times 10^7 \exp(-7769.17/RT)$ $k_{p33} = 6.335 \times 10^7 \exp(-7769.17/RT)$ $C_{R2} = k_{p22}/k_{p12} = 0.76485$ $C_{R3} = k_{p33}/k_{p13} = 0.29565$ $k_{p2j} = C_{R2} k_{p1j} (j = 1, \dots, 5)$ $k_{p3j} = C_{R3} k_{p1j} (j = 1, \dots, 5)$ $C_{R4} = C_{R2}^2$ $C_{R5} = C_{R3}^2$ $k_{p4j} = C_{R4} k_{p1j} (j = 1, \dots, 5)$ $k_{p5j} = C_{R5} k_{p1j} (j = 1, \dots, 5)$	2620.5 5841.2 3891.5

Tabela 17: Parâmetros cinéticos considerados na extensão da homopolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) do Estireno controlada por TEMPO à sua copolimerização com Divinilbenzeno (continuação).

Iniciação dos monómeros e ligações duplas pendentes por radicais Primários	$k_{iRj} = k_{p1j} (j = 1, \dots, 5)$	
Iniciação dos monómeros e ligações duplas pendentes por radicais do Dímero	$k_{iDj} = k_{p1j} (j = 1, \dots, 5)$	
Iniciação dos monómeros e ligações duplas pendentes por radicais do Estireno	$k_{iMj} = k_{p1j} (j = 1, \dots, 5)$	
Iniciação dos monómeros e ligações duplas pendentes por radicais do Solvente	$k_{iXj} = k_{p1j} (j = 1, \dots, 5)$	
Transferências aos monómeros	$C_M = k_{fM11}/k_{p11} = 0.2198 \exp(-5603.9/RT)$ $k_{fMjk} = C_M k_{pjk}$ ($j = 1, \dots, 5$ e $k = 1, \dots, 3$)	
Transferência ao dímero	$C_D = k_{fD1}/k_{p11} = 1.9 \times 10^{-2}$ $k_{fDj} = C_D k_{p1j} (j = 1, \dots, 5)$	
Transferência ao solvente	$C_X = k_{fX1}/k_{p11} = 6.9 \times 10^{-4}$ $k_{fXj} = C_X k_{p1j} (j = 1, \dots, 5)$	
Transferência ao Iniciador	$C_I = k_{fI1}/k_{p11} = 0.091 - 0.14$ (AIBN, 60 °C) $C_I = k_{fI1}/k_{p11} = 0.048 - 0.1$ (BPO, 60 °C) $k_{fIj} = C_I k_{p1j} (j = 1, \dots, 5)$	
Decomposição de monómero dormente	$k_{decomp} = 5.7 \times 10^{14} \exp(-36639.6/RT)$ Unidades : s^{-1}	
Eliminação de hidreto	$k_h = 10^{-3}$	
Terminação	$k_t/k_p^2 = 1.1 \times 10^{-5} \exp(12452.2/RT)$ $\alpha_{tc} = k_{tc}/k_t$ $\alpha_{td} = 1 - \alpha_{tc}$	

As constantes cinéticas de transferências aos monómeros, dímero solvente e iniciador consideram-se proporcionais às correspondentes propagações usando a transferência ao Estireno como referência. Os valores das razões de transferência aos iniciadores foram recolhidos da referência Odian, 1991.

3.2– Espécies Químicas

Na tabela 18 estão representados os monómeros e as ligações duplas pendentes considerados na copolimerização a elevada temperatura de Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO: monómero de Estireno, o monómero do Divinilbenzeno que engloba uma mistura de isómeros (*meta* e *para*) com diferentes reactividades. São consideradas duas ligações duplas pendentes com origem nos isómeros do DVB que funcionam como se fossem dois monómeros adicionais. Na tabela 19 estão caracterizados os restantes grupos químicos activos presentes no sistema polimérico em estudo.

Na tabela 20 são apresentados os cinco radicais poliméricos formados a partir da reacção de radicais primários (decomposição do iniciador, auto-iniciação do Estireno e radicais do solvente) com os monómeros apresentados na tabela 18. Na tabela 21, apresentam-se os cinco radicais poliméricos protegidos que se obtêm a partir da reacção dos radicais da tabela 20 com um radical de TEMPO. Nas tabelas 22, 23, 24, 25 e 26 estão exemplificadas reacções de propagação dos monómeros envolvendo os radicais de Estireno, *m*-divinilbenzeno, *p*-divinilbenzeno, ligações duplas pendentes do *meta* e do *para* divinilbenzeno em que estes radicais reagem com os cinco monómeros formando-se assim uma cadeia de polímero com mais uma unidade repetitiva do monómero em questão. Na tabela 27 apresenta-se o esquema das reacções de troca vivo protegido. Trata-se de uma reacção reversível onde os radicais de Estireno e TEMPO se activam/desactivam conforme a direcção da reacção.

Tabela 18: Conjunto de grupos químicos considerado na copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO: monómeros e ligações duplas pendentes.







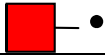


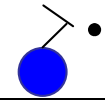
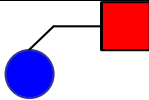
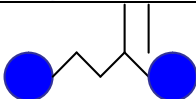
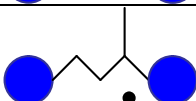



Espécie Química	Representação Esquemática
Estireno (M ₁)	
<i>m</i> -Divinilbenzeno (M ₂)	
<i>p</i> -Divinilbenzeno (M ₃)	
Ligação dupla pendente de <i>m</i> -Divinilbenzeno (M ₄)	
Ligação dupla pendente de <i>p</i> -Divinilbenzeno (M ₅)	

Tabela 19. Conjunto de grupos químicos considerado na copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com divinilbenzeno controlada por TEMPO: outros grupos químicos activos.

Grupo químico	Representação Esquemática
Iniciador bifuncional (I)	
Radical TEMPO	
Radical Primário (R)	
Radical Primário Protegido (RS)	
Radical do Estireno (RM)	
Unidade de Estireno protegido (MS)	
Dímero do Estireno (D)	
Radical do Dímero (RD)	
TEMPO saturado (TS)	
Xileno (X)	
Radical do Xileno (RX)	

As equações (1)-(125) representam simbolicamente o esquema cinético completo, constituído por 125 reacções químicas distintas, considerado no âmbito do estudo da copolimerização a elevada temperatura (120-130 °C) de S/DVB controlada por TEMPO. Apenas os componentes dos vectores \mathbf{m} , \mathbf{r} e \mathbf{d} mais relevantes para cada reacção são explicitamente indicadas, entendendo-se implicitamente que as restantes não sofrem alterações. De modo a simplificar a apresentação destas equações, foi usada a seguinte notação:

$P_m^{\mathbf{r},\mathbf{d}}$: Representa o conjunto de moléculas de polímero cuja composição é especificada pelos vectores \mathbf{m} , \mathbf{r} , e \mathbf{d} .

$\mathbf{m} = (m_1, m_2, m_3, m_4, m_5)$ -vector que contabiliza o número de unidades de Estireno, *m*-Divinilbenzeno, *p*-Divinilbenzeno e ligações duplas pendentes *m*- e *p*- presentes nas moléculas de polímero.

$\mathbf{r} = (r_1, r_2, r_3, r_4, r_5)$ -vector que contabiliza o número de radicais de cada tipo presentes nas moléculas de polímero.

$\mathbf{d} = (d_1, d_2, d_3, d_4, d_5)$ -vector que contabiliza o número de radicais dormentes de cada tipo presentes nas moléculas de polímero.

Tabela 20: Conjunto de grupos químicos considerado na copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO: radicais poliméricos.

Espécie Química	Representação Esquemática
Radical de Estireno (R_1)	
Radical de <i>m</i> -Divinilbenzeno (R_2)	
Radical de <i>p</i> -Divinilbenzeno (R_3)	
Radical de ligação pendente de <i>m</i> -Divinilbenzeno (R_4)	
Radical de ligação pendente de <i>p</i> -Divinilbenzeno (R_5)	

Tabela 21: Conjunto de grupos químicos considerado na copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO: radicais poliméricos protegidos.

Espécie Química	Representação Esquemática
Radical dormente de Estireno	
Radical dormente de <i>m</i> -Divinilbenzeno	
Radical dormente de <i>p</i> -Divinilbenzeno	
Radical dormente de ligação pendente de <i>m</i> -Divinilbenzeno	
Radical dormente de ligação pendente de <i>p</i> -Divinilbenzeno	

Tabela 22: Copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO: propagações envolvendo radicais de Estireno.

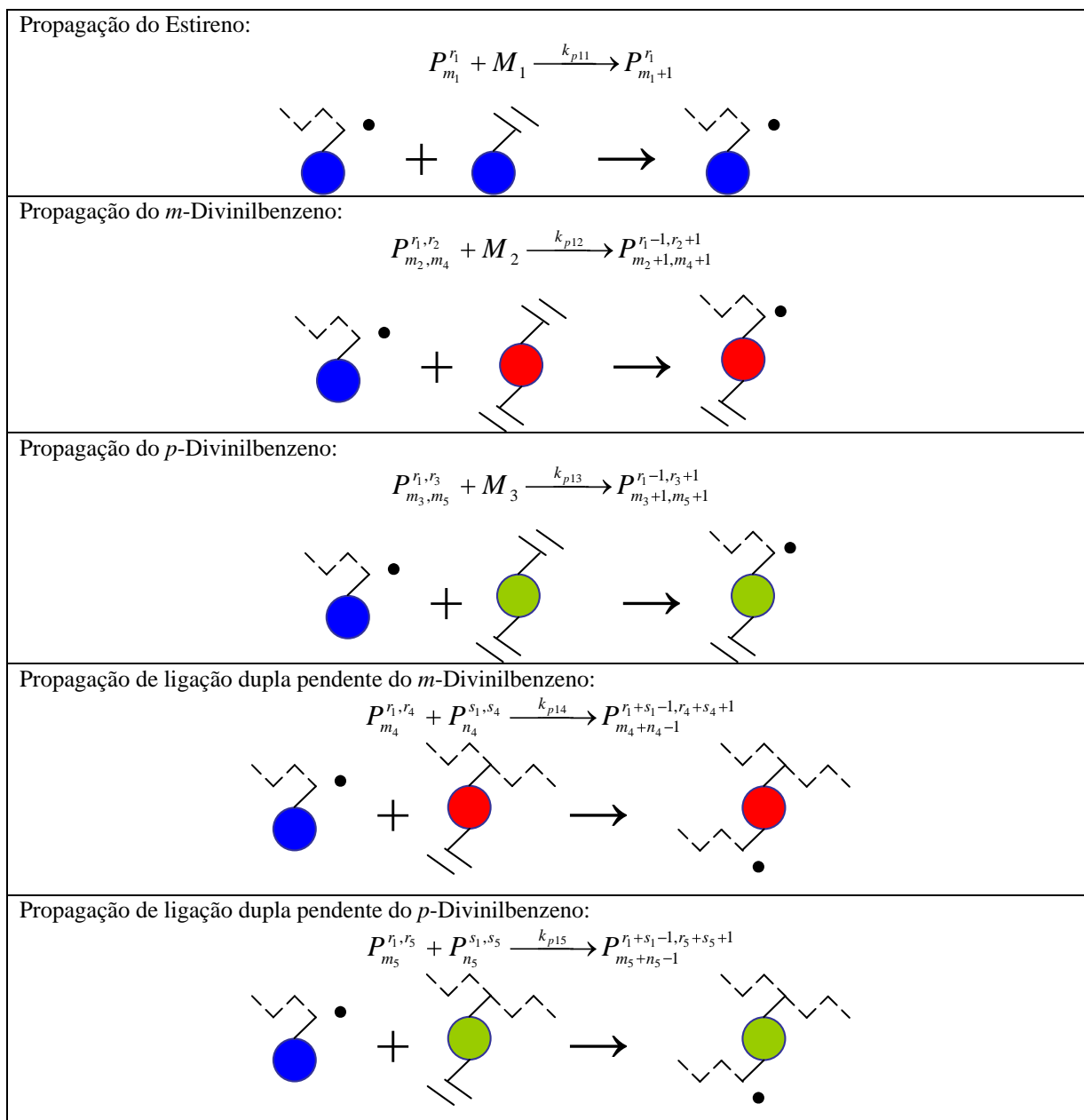


Tabela 23. Copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com divinilbenzeno controlada por TEMPO: propagações envolvendo radicais de *m*-Divinilbenzeno.

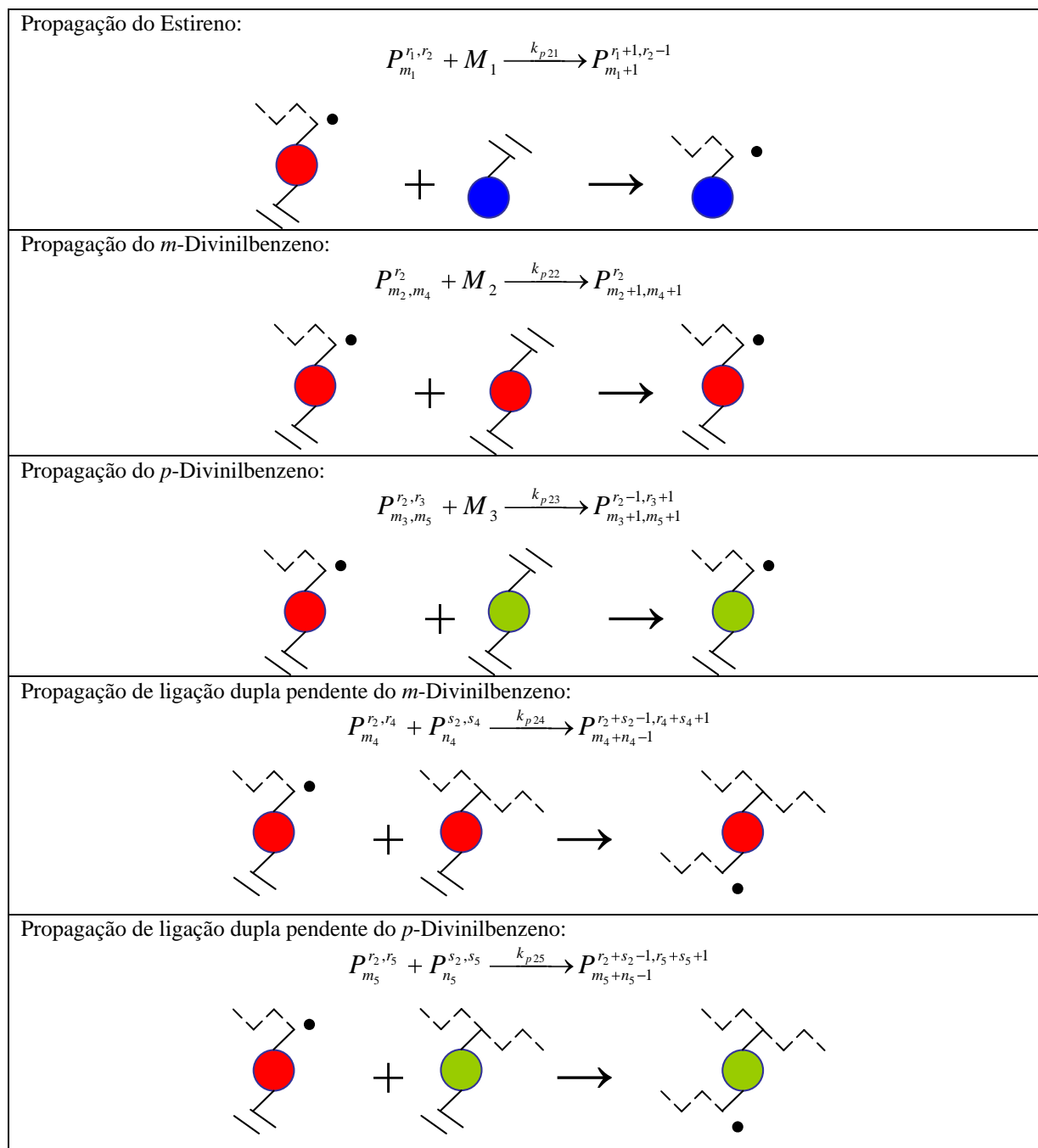


Tabela 24. Copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO: propagações envolvendo radicais de *p*-Divinilbenzeno.

<p>Propagação do Estireno:</p> $P_{m_1}^{r_1, r_3} + M_1 \xrightarrow{k_{p31}} P_{m_1+1}^{r_1+1, r_3-1}$
<p>Propagação do <i>m</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_{m_2, m_4}^{r_2, r_3} + M_2 \xrightarrow{k_{p32}} P_{m_2+1, m_4+1}^{r_2+1, r_3-1}$
<p>Propagação do <i>p</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_{m_3, m_5}^{r_5} + M_3 \xrightarrow{k_{p33}} P_{m_3+1, m_5+1}^{r_5}$
<p>Propagação de ligação dupla pendente do <i>m</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_{m_4}^{r_3, r_4} + P_{n_4}^{s_3, s_4} \xrightarrow{k_{p34}} P_{m_4+n_4-1}^{r_3+s_3-1, r_4+s_4+1}$
<p>Propagação de ligação dupla pendente do <i>p</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_{m_5}^{r_5, r_5} + P_{n_5}^{s_5, s_5} \xrightarrow{k_{p35}} P_{m_5+n_5-1}^{r_5+s_5-1, r_5+s_5+1}$

Tabela 25. Copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO: propagações envolvendo radicais de ligação pendente *m*-Divinilbenzeno.

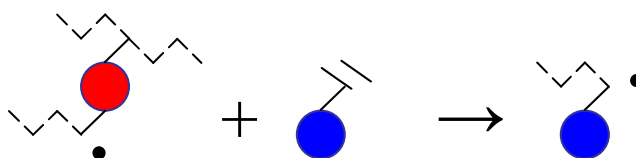
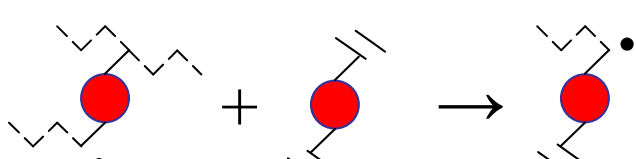
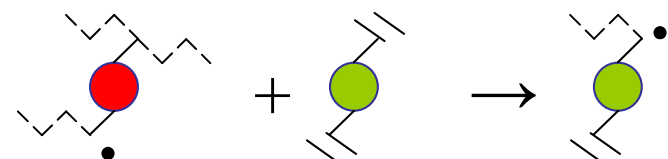
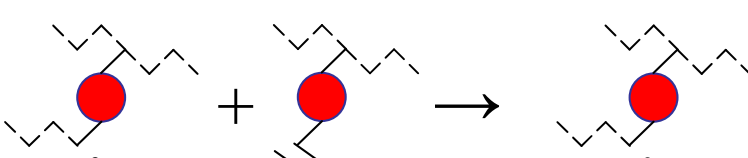
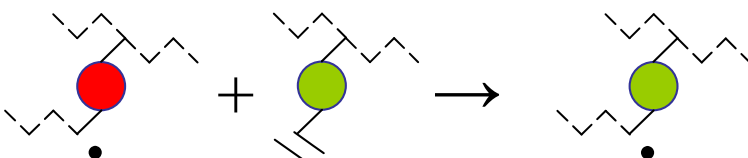
<p>Propagação do Estireno:</p> $P_{m_1}^{r_1, r_4} + M_1 \xrightarrow{k_{p41}} P_{m_1+1}^{r_1+1, r_4-1}$ 
<p>Propagação do <i>m</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_{m_2, m_4}^{r_2, r_4} + M_2 \xrightarrow{k_{p42}} P_{m_2+1, m_4+1}^{r_2+1, r_4-1}$ 
<p>Propagação do <i>p</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_{m_3, m_5}^{r_3, r_4} + M_3 \xrightarrow{k_{p43}} P_{m_3+1, m_5+1}^{r_3+1, r_4-1}$ 
<p>Propagação de ligação dupla pendente do <i>m</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_{m_4}^{r_4} + P_{n_4}^{s_4} \xrightarrow{k_{p44}} P_{m_4+n_4-1}^{r_4+s_4}$ 
<p>Propagação de ligação dupla pendente do <i>p</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_{m_5}^{r_4, r_5} + P_{n_5}^{s_4, s_5} \xrightarrow{k_{p45}} P_{m_5+n_5-1}^{r_4+s_4-1, r_5+s_5+1}$ 

Tabela 26. Copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO: propagações envolvendo radicais de ligação pendente *p*-Divinilbenzeno.

<p>Propagação do Estireno:</p> $P_{m_1}^{r_1, r_5} + M_1 \xrightarrow{k_{p51}} P_{m_1+1}^{r_1+1, r_5-1}$
<p>Propagação do <i>m</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_{m_2, m_4}^{r_2, r_5} + M_2 \xrightarrow{k_{p52}} P_{m_2+1, m_4+1}^{r_2+1, r_5-1}$
<p>Propagação do <i>p</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_{m_3, m_5}^{r_3, r_5} + M_3 \xrightarrow{k_{p53}} P_{m_3+1, m_5+1}^{r_3+1, r_5-1}$
<p>Propagação de ligação dupla pendente do <i>m</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_{m_4}^{r_4, r_5} + P_{n_4}^{s_4, s_5} \xrightarrow{k_{p54}} P_{m_4+n_4-1}^{r_4+s_4+1, r_5+s_5-1}$
<p>Propagação de ligação dupla pendente do <i>p</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_{m_5}^{r_5} + P_{n_5}^{s_5} \xrightarrow{k_{p55}} P_{m_5+n_5-1}^{r_5+s_5}$

Tabela 27: Copolimerização a elevada temperatura (120-140 °C) de Estireno com Divinilbenzeno controlada por TEMPO: trocas vivo/protegido mediadas por TEMPO de diferentes tipos de radicais do polímero.

<p>Radicais de Estireno:</p> $P_m^{r_1, d_1} + TEMPO \xrightleftharpoons[k_{a1}]{k_{da1}} P_m^{r_1-1, d_1+1}$
<p>Radicais de <i>m</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_m^{r_2, d_2} + TEMPO \xrightleftharpoons[k_{a2}]{k_{da2}} P_m^{r_2-1, d_2+1}$
<p>Radicais de <i>p</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_m^{r_3, d_3} + TEMPO \xrightleftharpoons[k_{a3}]{k_{da3}} P_m^{r_3-1, d_3+1}$
<p>Radicais de ligação pendente de <i>m</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_m^{r_4, d_4} + TEMPO \xrightleftharpoons[k_{a4}]{k_{da4}} P_m^{r_4-1, d_4+1}$
<p>Radicais de ligação pendente de <i>p</i>-Divinilbenzeno:</p> $P_m^{r_5, d_5} + TEMPO \xrightleftharpoons[k_{a5}]{k_{da5}} P_m^{r_5-1, d_5+1}$

3.3– Equações Químicas

A polimerização tem início com a decomposição térmica do iniciador, Eq. (1), na qual se produzem radicais primários que irão reagir com os monómeros e as ligações duplas pendentes, Eqs. (11)-(15). Estes radicais primários reagem com o mediador TEMPO numa reacção reversível em que se processa a sua activação/desactivação instantânea, Eqs (2) e (3). Nestas condições de reacção (temperatura de 130 °C) ocorre a dimerização de Mayo, Eqs (4) e (5), entre duas moléculas de Estireno originando o seu dímero, numa reacção reversível. O dímero pode reagir com uma molécula de Estireno resultando uma radical de Estireno e um radical de dímero, provocando a auto-iniciação do Estireno, ou pode sofrer uma reacção de transferência com o TEMPO, Eq 10, da qual se obtém um radical de dímero e TEMPO saturado (não reactivo). Estes radicais de dímero e de Estireno vão também iniciar os monómeros e as ligações duplas pendentes, Eqs (16)-(25).

Nas reacções de iniciação formam-se os radicais dos monómeros e das ligações duplas pendentes. Os radicais de Estireno por acção do TEMPO ficam desactivados ou activados conforme a reacção ocorra no modo directo ou inverso, Eqs (7) e (8). A unidade de Estireno dormente produzida na reacção directa pode reagir novamente com o TEMPO (reacção inversa) ou pode decompor-se em Estireno e em TEMPO saturado, Eq (9). Existem espécies químicas presentes no meio reaccional capazes de funcionar como agentes de transferência de cadeia: os monómeros, o solvente, o dímero e o iniciador, Eqs (31)-(60). Estas etapas cinéticas acontecem quando uma cadeia polimérica reage com uma molécula de monómero, solvente, iniciador ou dímero e transfere para essa molécula um radical, dando origem a radicais de monómeros, solvente, iniciador e dímero. Estas reacções de transferência de cadeia quebram o crescimento das cadeias de polímero mas não a cadeia cinética, isto é, afectam o comprimento da cadeia (massa molecular) mas não a velocidade de polimerização. Da reacção de transferência ao solvente obtém-se um radical de solvente, que por sua vez poderá iniciar os monómeros e as ligações duplas pendentes, Eqs (26)-(30).

As reacções de propagação consistem na incorporação dos monómeros e ligações duplas pendentes numa cadeia de polímero através de reacções com radicais macromoleculares, Eqs (61)-(85). Estas são as reacções mais importantes da polimerização pois permitem o crescimento das cadeias poliméricas. A grande diferença entre as polimerizações convencionais e vivas/controladas/mediadas está nas reacções de troca vivo/protégido de radicais do polímero mediadas por TEMPO. Trata-se duma reacção reversível entre um radical de TEMPO e um radical de monómero/ligação dupla pendente em que na reacção directa se forma um radical protegido que inibe a sua reactividade (impedindo-o de reagir), enquanto que na reacção inversa torna-se a formar o radical, permitindo assim a sua propagação, Eqs (86)-(95). Desta forma consegue-se controlar as reacções de propagação, permitindo que estas ocorram apenas no instante em que o radical fica desprotegido, voltando depois ao seu estado inactivo. Estas constantes activações e desactivações dos radicais poliméricos possibilitam a obtenção de moléculas de polímero com massas moleculares muito próximas e uma menor polidispersão.

As reacções de terminação acontecem quando os radicais morrem através da sua aniquilação mútua. Tratam-se de reacções bimoleculares entre dois radicais que podem ocorrer por combinação, Eqs (96)-(110), e/ou dismutação, Eqs (111)-(125). Neste sistema polimérico a terminação acontece essencialmente por combinação. Com a presença do controlador as reacções de terminação têm mais dificuldade em ocorrer devido à protecção dos radicais e à probabilidade de dois radicais estarem activos ao mesmo tempo e reagirem ser muito reduzida, comparativamente ao caso convencional.

O esquema cinético aqui considerado é uma generalização de esquemas cinéticos mais simples recentemente considerados em polimerizações similares controladas por TEMPO (Zhang e Ray, 2002; Tuinman et al., 2006; Fu et al., 2007). Faz-se também a extensão do esquema cinético considerado na copolimerização convencional S/DVB (Gonçalves et al., 2007) ao caso com controlo por TEMPO. Pretende-se no presente trabalho usar os resultados experimentais obtidos para validar o esquema cinético que é proposto.

Decomposição térmica do iniciador:



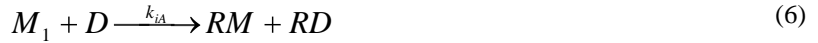
Trocas vivo/protegido de radicais primários:



Dimerização do Estireno (Dimerização de Mayo):



Auto-iniciação do Estireno:



Trocas vivo/protegido de radicais do Estireno:



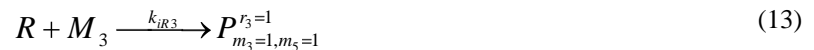
Decomposição de monómero protegido:



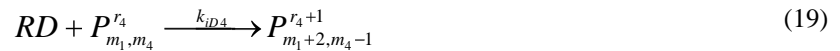
Transferência entre o dímero e o tempo:



Iniciações dos monómeros e ligações duplas pendentes por radicais primários:



do dímero:



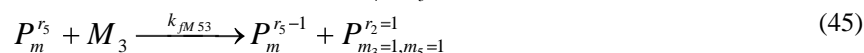
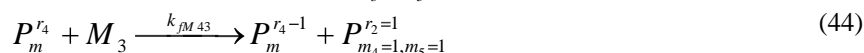
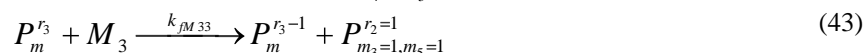
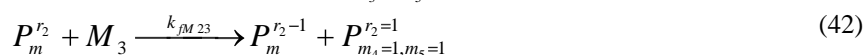
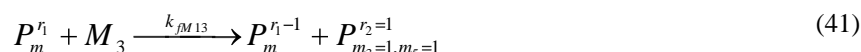
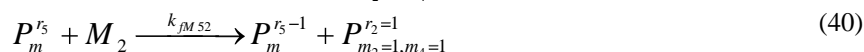
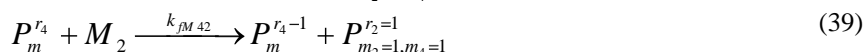
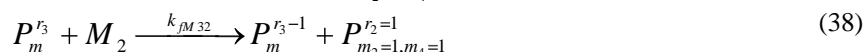
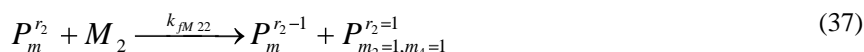
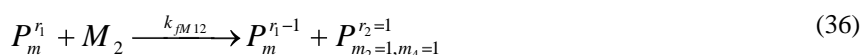
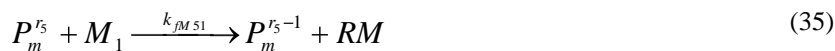
do Estireno:



do solvente:



Reações de transferência aos monómeros:



ao solvente:



ao dímero



ao iniciador:

$$P_m^{r_1} + I \xrightarrow{k_{\beta 1}} P_m^{r_1-1} + R \quad (56)$$

$$P_m^{r_2} + I \xrightarrow{k_{\beta 2}} P_m^{r_2-1} + R \quad (57)$$

$$P_m^{r_3} + I \xrightarrow{k_{\beta 3}} P_m^{r_3-1} + R \quad (58)$$

$$P_m^{r_4} + I \xrightarrow{k_{\beta 4}} P_m^{r_4-1} + R \quad (59)$$

$$P_m^{r_5} + I \xrightarrow{k_{\beta 5}} P_m^{r_5-1} + R \quad (60)$$

Propagações envolvendo os radicais de Estireno:

$$P_{m_1}^{r_1} + M_1 \xrightarrow{k_{p11}} P_{m_1+1}^{r_1} \quad (61)$$

$$P_{m_2, m_4}^{r_1, r_2} + M_2 \xrightarrow{k_{p12}} P_{m_2+1, m_4+1}^{r_1-1, r_2+1} \quad (62)$$

$$P_{m_3, m_5}^{r_1, r_3} + M_3 \xrightarrow{k_{p13}} P_{m_3+1, m_5+1}^{r_1-1, r_3+1} \quad (63)$$

$$P_{m_4}^{r_1, r_4} + P_{n_4}^{s_1, s_4} \xrightarrow{k_{p14}} P_{m_4+n_4-1}^{r_1+s_1-1, r_4+s_4+1} \quad (64)$$

$$P_{m_5}^{r_1, r_5} + P_{n_5}^{s_1, s_5} \xrightarrow{k_{p15}} P_{m_5+n_5-1}^{r_1+s_1-1, r_5+s_5+1} \quad (65)$$

de *m*-Divinilbenzeno:

$$P_{m_1}^{r_1, r_2} + M_1 \xrightarrow{k_{p21}} P_{m_1+1}^{r_1+1, r_2-1} \quad (66)$$

$$P_{m_2, m_4}^{r_2} + M_2 \xrightarrow{k_{p22}} P_{m_2+1, m_4+1}^{r_2} \quad (67)$$

$$P_{m_3, m_5}^{r_2, r_3} + M_3 \xrightarrow{k_{p23}} P_{m_3+1, m_5+1}^{r_2-1, r_3+1} \quad (68)$$

$$P_{m_4}^{r_2, r_4} + P_{n_4}^{s_2, s_4} \xrightarrow{k_{p24}} P_{m_4+n_4-1}^{r_2+s_2-1, r_4+s_4+1} \quad (69)$$

$$P_{m_5}^{r_2, r_5} + P_{n_5}^{s_2, s_5} \xrightarrow{k_{p25}} P_{m_5+n_5-1}^{r_2+s_2-1, r_5+s_5+1} \quad (70)$$

de *p*-Divinilbenzeno:

$$P_{m_1}^{r_1, r_3} + M_1 \xrightarrow{k_{p31}} P_{m_1+1}^{r_1+1, r_3-1} \quad (71)$$

$$P_{m_2, m_4}^{r_2, r_3} + M_2 \xrightarrow{k_{p32}} P_{m_2+1, m_4+1}^{r_2+1, r_3-1} \quad (72)$$

$$P_{m_3, m_5}^{r_3} + M_3 \xrightarrow{k_{p33}} P_{m_3+1, m_5+1}^{r_3} \quad (73)$$

$$P_{m_4}^{r_3, r_4} + P_{n_4}^{s_3, s_4} \xrightarrow{k_{p34}} P_{m_4+n_4-1}^{r_3+s_3-1, r_4+s_4+1} \quad (74)$$

$$P_{m_5}^{r_3, r_5} + P_{n_5}^{s_3, s_5} \xrightarrow{k_{p35}} P_{m_5+n_5-1}^{r_3+s_3-1, r_5+s_5+1} \quad (75)$$

das ligações pendentes de *m*-Divinilbenzeno:

$$P_{m_1}^{r_1, r_4} + M_1 \xrightarrow{k_{p41}} P_{m_1+1}^{r_1+1, r_4-1} \quad (76)$$

$$P_{m_2, m_4}^{r_2, r_4} + M_2 \xrightarrow{k_{p42}} P_{m_2+1, m_4+1}^{r_2+1, r_4-1} \quad (77)$$

$$P_{m_3, m_5}^{r_3, r_4} + M_3 \xrightarrow{k_{p43}} P_{m_3+1, m_5+1}^{r_3+1, r_4-1} \quad (78)$$

$$P_{m_4}^{r_4} + P_{n_4}^{s_4} \xrightarrow{k_{p44}} P_{m_4+n_4-1}^{r_4+s_4} \quad (79)$$

$$P_{m_5}^{r_4, r_5} + P_{n_5}^{s_4, s_5} \xrightarrow{k_{p45}} P_{m_5+n_5-1}^{r_4+s_4-1, r_5+s_5+1} \quad (80)$$

das ligações pendentes de *p*-Divinilbenzeno:

$$P_{m_1}^{r_1, r_5} + M_1 \xrightarrow{k_{p51}} P_{m_1+1}^{r_1+1, r_5-1} \quad (81)$$

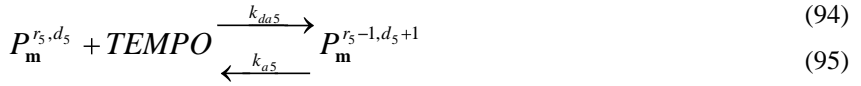
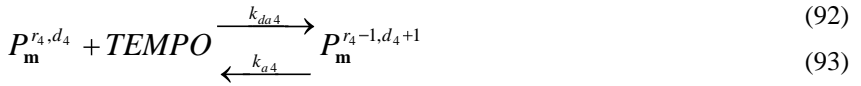
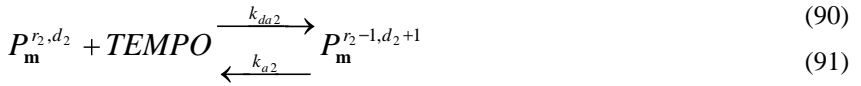
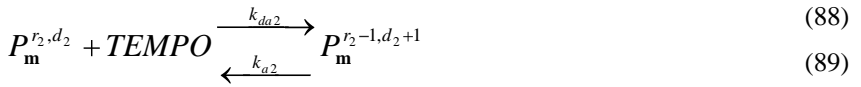
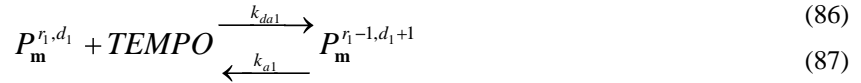
$$P_{m_2, m_4}^{r_2, r_5} + M_2 \xrightarrow{k_{p52}} P_{m_2+1, m_4+1}^{r_2+1, r_5-1} \quad (82)$$

$$P_{m_3, m_5}^{r_3, r_5} + M_3 \xrightarrow{k_{p53}} P_{m_3+1, m_5+1}^{r_3+1, r_5-1} \quad (83)$$

$$P_{m_4}^{r_4, r_5} + P_{n_4}^{s_4, s_5} \xrightarrow{k_{p54}} P_{m_4+n_4-1}^{r_4+s_4+1, r_5+s_5-1} \quad (84)$$

$$P_{m_5}^{r_5} + P_{n_5}^{s_5} \xrightarrow{k_{p55}} P_{m_5+n_5-1}^{r_5+s_5} \quad (85)$$

Trocas vivo/protegido mediadas por TEMPO de radicais do polímero:



Terminação por combinação:



dismutação:



4– Resultados e Discussão

4.1– Copolimerizações Convencionais Estireno/Divinilbenzeno à Temperatura de 60 °C.

As copolimerizações S/DVB em solução de Tolueno foram iniciadas por AIBN à temperatura de 60 °C. Colocaram-se 0.5 dm³ de S com 0.5 dm³ de Tolueno no reactor a 60 °C durante 1 h antes da polimerização. Usou-se um caudal de árgon de 40 mL/min para manter o meio reaccional na ausência de oxigénio. Posteriormente, deu-se início à polimerização através da adição de AIBN ao sistema. Tipicamente as concentrações usadas foram 4.4, 4.7 e 0.08 mol/dm³ em S, Tolueno e AIBN, respectivamente. A concentração de DVB variou entre 0 (homopolimerização de S) e 0.014 (fracção molar de DVB relativamente a S).

Na figura 6 apresentam-se os valores experimentais de \overline{M}_w para diferentes copolimerizações S/DVB a 60 °C em solução de Tolueno e usando AIBN como iniciador. Mostra-se a influência das condições de operação na evolução das propriedades do polímero, nomeadamente a sua gelificação que pode ser controlada através da adição de DVB em modo semi-fechado.

Na figura 7 apresenta-se a influência das razões de reactividade das ligações duplas pendentes nas previsões de \overline{M}_w na copolimerização convencional S/DVB a 60 °C. Com base nos dados experimentais foi possível estimar que as reactividades das PDB dos dois isómeros do DVB devem ser próximas de 2.72 e 1.48 (isómeros *meta* e *para*, respectivamente). Estes parâmetros têm uma influência decisiva no processo de formação da rede de polímero (Gonçalves et al., 2007).

Na figura 8 mostra-se a formação de uma população de polímero com baixa concentração e elevada massa molecular à medida que a gelificação se aproxima. Só é possível a visualização deste fenómeno devido à potencialidade do sistema SEC/RI/MALLS utilizado, nomeadamente a detecção do sinal de dispersão de luz.

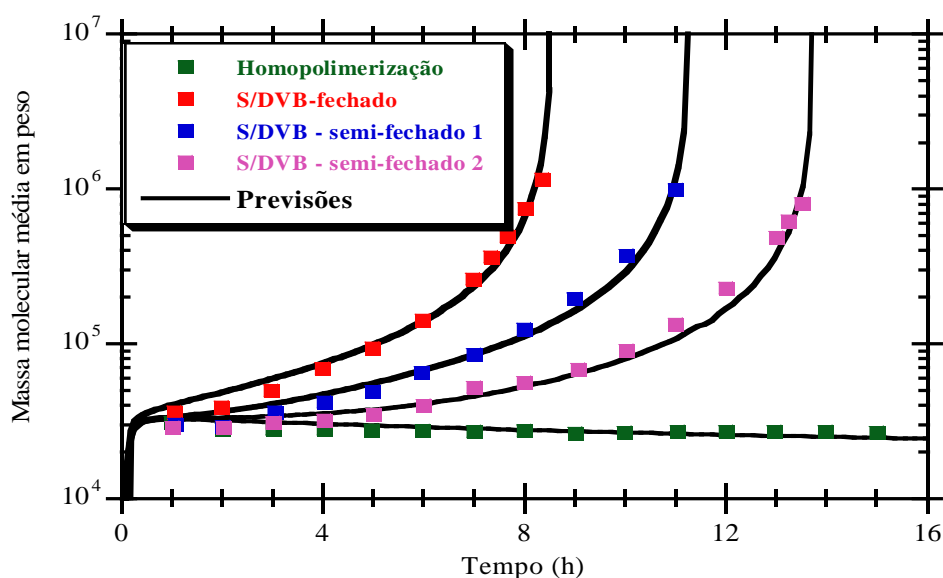


Figura 6: Valores medidos e previsões de \overline{M}_w em diferentes copolimerizações S/DVB a 60 °C em solução de Tolueno e usando AIBN como iniciador (Gonçalves et al., 2007).

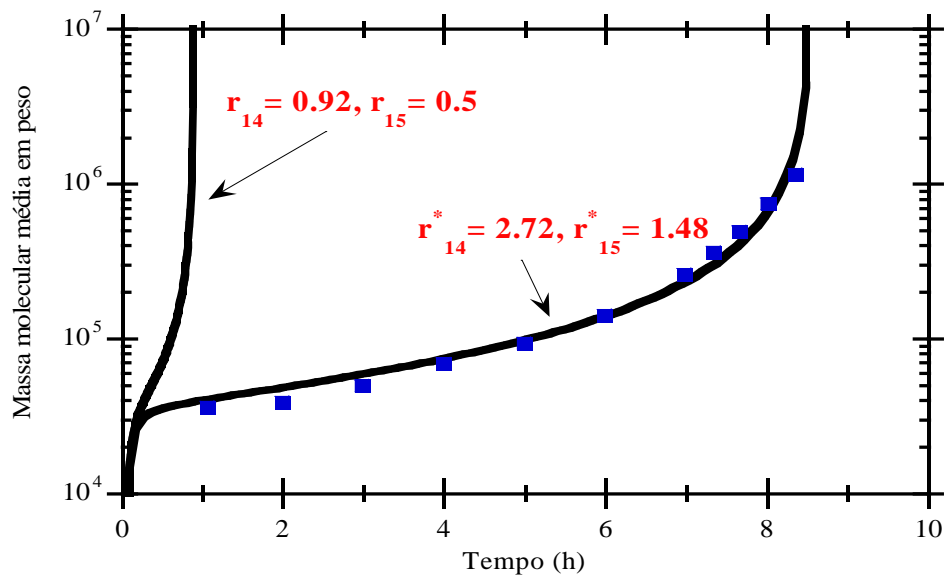


Figura 7: Influência das razões de reactividade das ligações duplas pendentes nas previsões de \overline{M}_w . Comparação com dados experimentais referentes à copolimerização convencional S/DVB a 60 °C (Gonçalves et al., 2007).

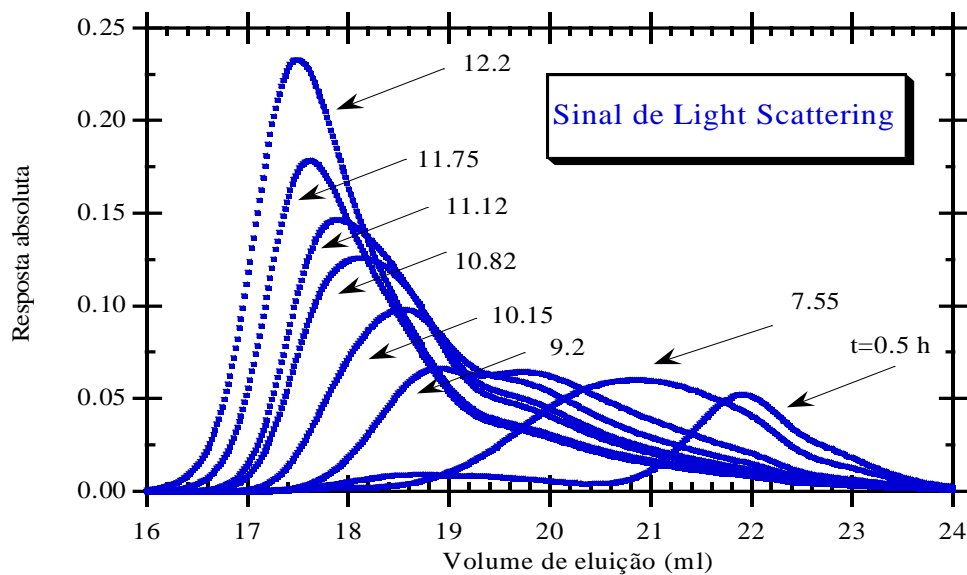


Figura 8: Evolução do sinal de dispersão de luz para amostras de S/DVB retiradas do reactor de polimerização em diferentes tempos de reacção. Observa-se a formação de uma população de polímero com baixa concentração e elevada massa molecular à medida que a gelificação se aproxima (Gonçalves et al., 2007).

4.2– Polimerizações Convencionais à Temperatura de 130 °C.

Dada a necessidade de realizar as experiências S/DVB controladas por NMRP na gama de temperaturas 120 a 140 °C. (velocidade de reacção razoável), foi também realizada uma experiência de polimerização convencional do S iniciada por AIBN à temperatura de 130 °C. O principal objectivo desta experiência é a confirmação da existência de auto-iniciação do Estireno. A reacção processou-se numa mistura Estireno/Xileno (50 v/v) sendo a concentração de AIBN 8.6×10^{-3} mol/dm³.

Na figura 9 apresentam-se as massas moleculares médias observadas na polimerização de Estireno em solução de Xileno com iniciação por AIBN e à temperatura de 130 °C. A comparação destes resultados experimentais com as previsões obtidas usando o modelo cinético atrás apresentado permitirá quantificar a importância da auto-iniciação do Estireno neste sistema de polimerização, nomeadamente através da determinação dos parâmetros cinéticos relevantes.

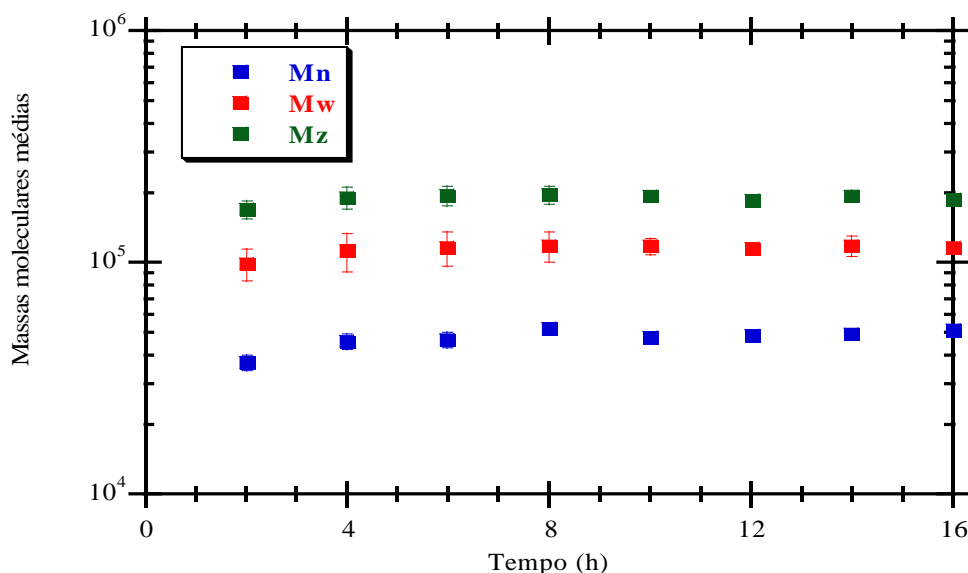


Figura 9: Massas moleculares médias medidas na polimerização em solução de Estireno/Xileno com iniciação por AIBN à temperatura de 130 °C.

4.3– Copolimerizações Estireno/Divinilbenzeno com Controlo NMRP à Temperatura de 130 °C.

Neste âmbito foram também realizadas experiências de homopolimerização do Estireno e copolimerização S/DVB, ambas controladas por NMRP e à temperatura de 130 °C. Foi também usada polimerização em solução de Xileno (50% em volume) e uma razão molar TEMPO/AIBN que variou entre 0 e 2. Assim, as concentrações destes reagentes variaram de 0 a 0.0169 mol/dm³ para o TEMPO e o valor fixo de 8.6×10^{-3} mol/dm³ para o AIBN. Nas experiências não lineares foram incluídos valores de DVB na gama de concentrações de 0.02 a 0.1874 mol/dm³.

Nas figuras 10 e 11 apresentam-se cromatogramas de amostras de PS sintetizadas usando polimerização radicalar convencional e NMRP, ambas à temperatura de 130 °C. Da figura 10 fica evidente a possibilidade de obter produtos com arquitectura controlada usando mediação por NMRP em alternativa à polimerização

convencional. Na figura 11 mostra-se o crescimento da massa molecular com o tempo de reacção de amostras de PS sintetizadas através de NMRP. O crescimento linear da massa molecular com a conversão de monómero é característico de sistemas controlados.

Na figura 12 apresenta-se a evolução com o tempo de reacção do índice de polidispersão de polímeros sintetizados usando diferentes técnicas e diferentes sistemas químicos nomeadamente a homopolimerização convencional de Estireno, mediada por NMRP e a copolimerização S/DVB também mediada por NMRP. As três experiências foram realizadas à temperatura de 130 °C. Da análise desta figura fica clara a possibilidade de manipular a arquitectura (polidispersão neste caso) destes polímeros. De facto, a copolimerização S/DVB pode ser usada para produzir materiais com índice de polidispersão predefinido, compreendido entre os valores correspondentes às homopolimerizações convencionais e controladas por NMRP. Este objectivo pode ser alcançado fazendo variar a razão molar inicial entre Estireno e Divinilbenzeno.

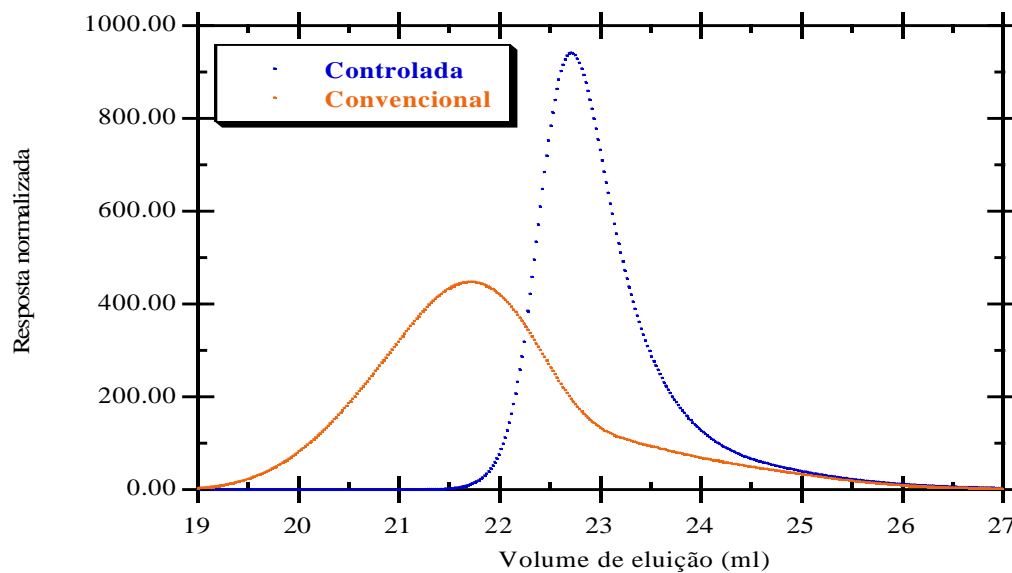


Figura 10: Cromatogramas de amostras de PS sintetizadas usando polimerização radicalar convencional e NMRP à temperatura de 130 °C. Comparação entre polimerização convencional e NMRP.

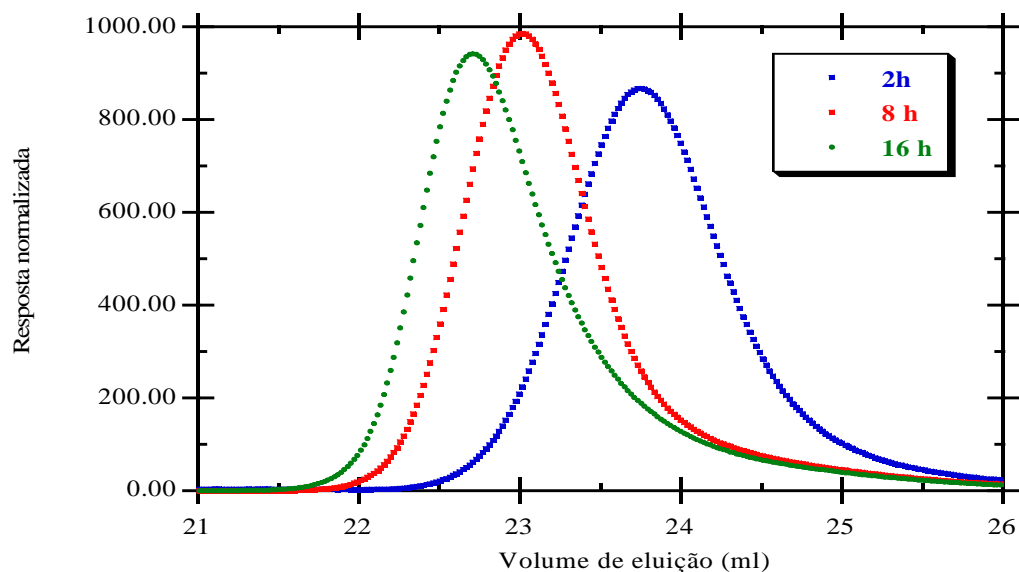


Figura 11: Cromatogramas de amostras de PS sintetizadas usando polimerização radicalar convencional e NMRP à temperatura de 130 °C. Evolução da massa molecular com o tempo de polimerização em amostras sintetizadas via NMRP.

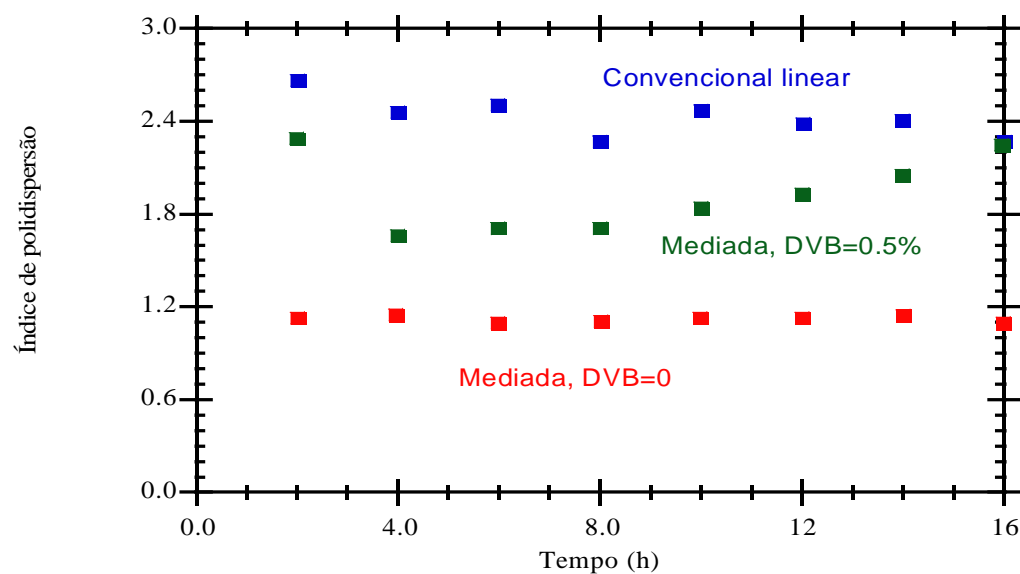


Figura 12: Evolução com o tempo de reação do índice de polidispersão de polímeros sintetizados usando diferentes técnicas e sistemas químicos: homopolimerização de S convencional e mediada por NMRP e copolimerização S/DVB mediada por NMRP. Temperatura de polimerização de 130 °C em todas as experiências.

Na figura 13 apresentam-se as dinâmicas da temperatura do reactor nas copolimerizações S/DVB convencional e controlada onde se pode observar uma pequena influência do controlador/mediador na temperatura do reactor dado que impede o processo de auto-iniciação e portanto a libertação de calor de reacção.

A figura 14 mostra resultados experimentais e previsões da conversão de monómero em polimerizações convencionais e controladas lineares ($y_{DVB} = 0$), onde fica evidente a influência da auto-iniciação do Estireno na conversão de monómero na polimerização convencional. É também visível uma menor conversão de monómero nas polimerizações controladas devida à presença dos grupos mediadores (TEMPO).

Na figura 15 estão representados resultados experimentais e previsões de \overline{M}_n e \overline{M}_w em polimerizações lineares convencionais e NMRP, onde mais uma vez fica clara a influência da auto-iniciação do Estireno, nas polimerizações convencionais agora nas massas moleculares médias. O índice de polidispersão nas polimerizações NMRP é muito próximo de 1 o que nos permite obter um controlo da arquitectura destes polímeros.

Na figura 16 mostra-se um diagrama cinético com previsões teóricas e resultados experimentais na qual é visível o carácter “vivo” das polimerizações NMRP com o aumento linear da conversão ao longo do tempo de polimerização.

Na figura 17 apresentam-se resultados experimentais e previsões teóricas de \overline{M}_n e \overline{M}_w ao longo do tempo em copolimerizações S/DVB. Mostra-se a influência da reticulação no índice de polidispersão, mais acentuado para tempos de polimerização elevados.

Estão representados na figura 18 dados experimentais e previsões de \overline{M}_w ao longo do tempo em polimerizações não lineares ($y_{DVB} = 0.5\%$) convencional e controlada, onde é visível que a gelificação é influenciada pela presença de TEMPO. Na polimerização convencional é um processo bastante rápido enquanto que na controlada não é atingida para esta concentração de DVB.

Na figura 19 representam-se previsões teóricas e valores experimentais de \overline{M}_w em copolimerizações controladas S/DVB com TEMPO/AIBN=1.1. Pretende-se mostrar a influência da quantidade de reticulante (DVB) na \overline{M}_w , no tempo em que se atinge a gelificação. Por outro lado, na figura 20 estão apresentadas também as previsões e os resultados obtidos na evolução ao longo do tempo da \overline{M}_w em diferentes experiências NMRP de S/DVB com razão molar constante de DVB ($y_{DVB} = 4.23\%$) e diferentes valores de razão molar inicial de TEMPO/AIBN. Demonstra-se que quanto maior for essa razão molar inicial mais tempo demora o sistema a gelificar e obtêm-se maiores \overline{M}_w .

Na figura 21 observa-se o mesmo que na figura 15 mas agora em termos de \overline{R}_g nas polimerizações convencionais. De notar que os dados experimentais do \overline{R}_g nas polimerizações NMRP só têm significado para valores acima de 10 nm (limite mínimo do sistema SEC/RI/MALLS). A figura 22 apresenta a mesma conclusão que a figura 19, mas em termos de \overline{R}_g .

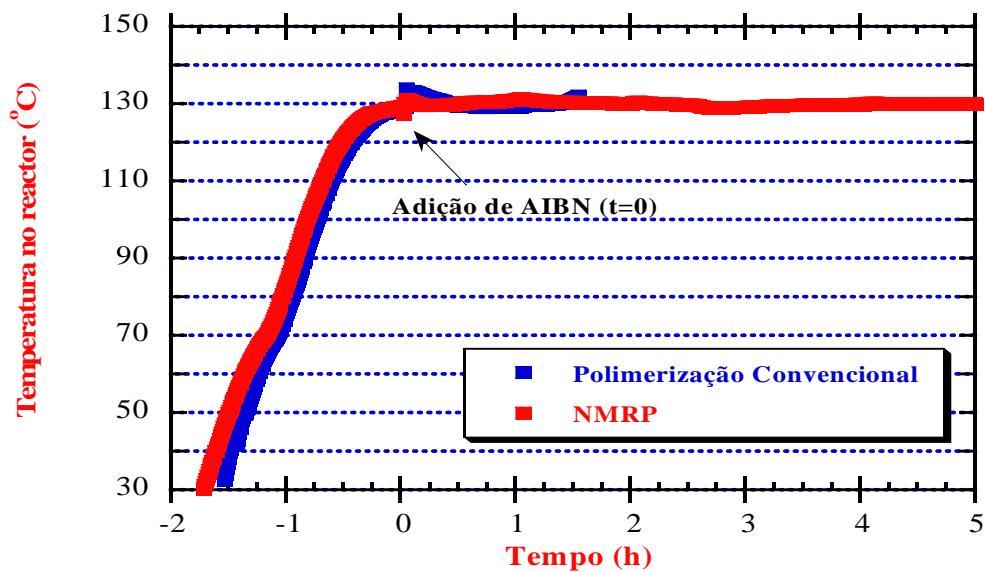


Figura 13: Dinâmica medida experimentalmente da temperatura no reator em copolimerizações S/DVB a 130 °C convencionais e por NMRP.

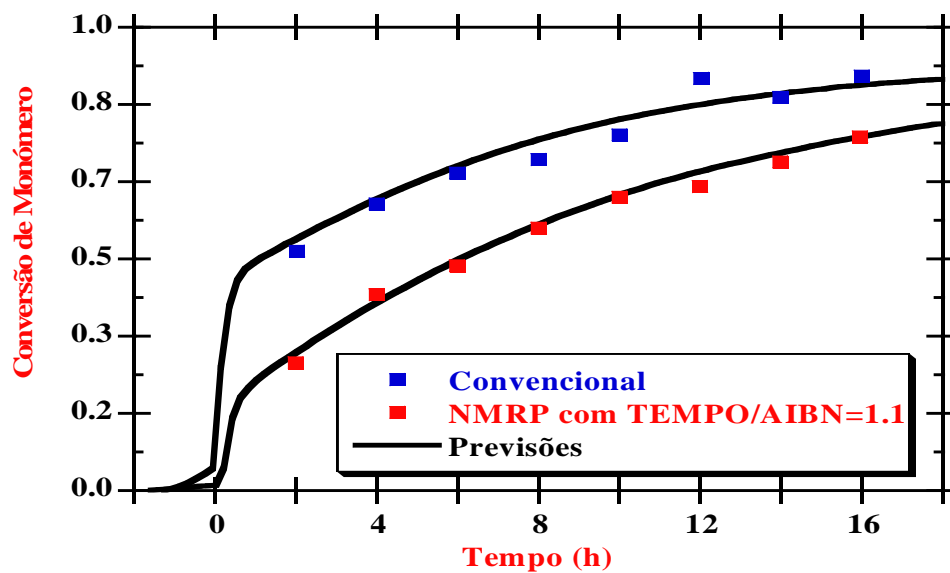


Figura 14: Previsões e resultados experimentais para a conversão de monómero em polimerizações convencionais e por NMRP lineares ($y_{DVB} = 0$). Na experiência NMRP usou-se a razão molar inicial TEMPO/AIBN=1.1. As previsões incluem a iniciação térmica do Estireno durante o período de aquecimento.

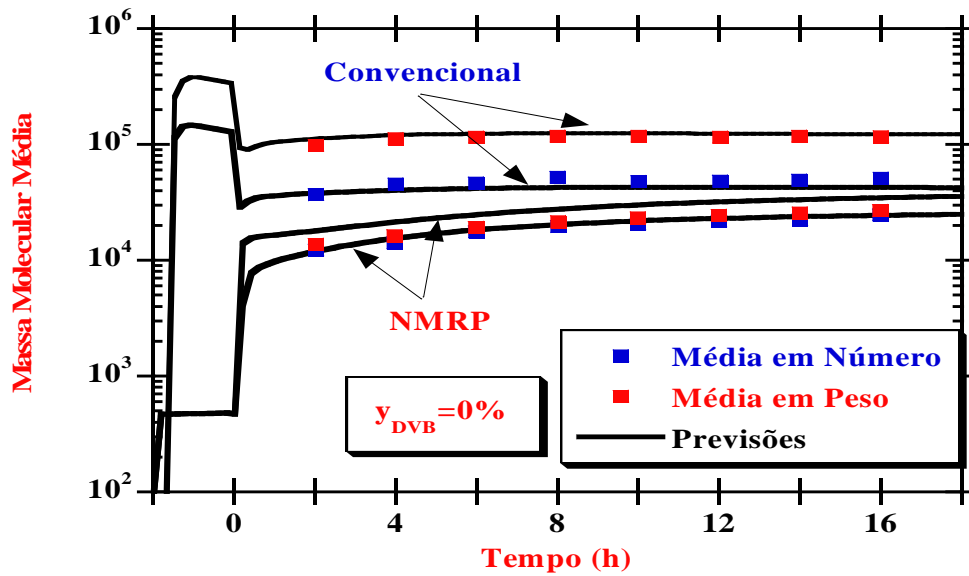


Figura 15: Simulações e resultados experimentais para \bar{M}_n e \bar{M}_w em polimerizações lineares convencionais e NMRP ($y_{DVB} = 0$). Na experiência NMRP usou-se a razão molar inicial TEMPO/AIBN=1.1. As previsões incluem a iniciação térmica do Estireno durante o período de aquecimento.

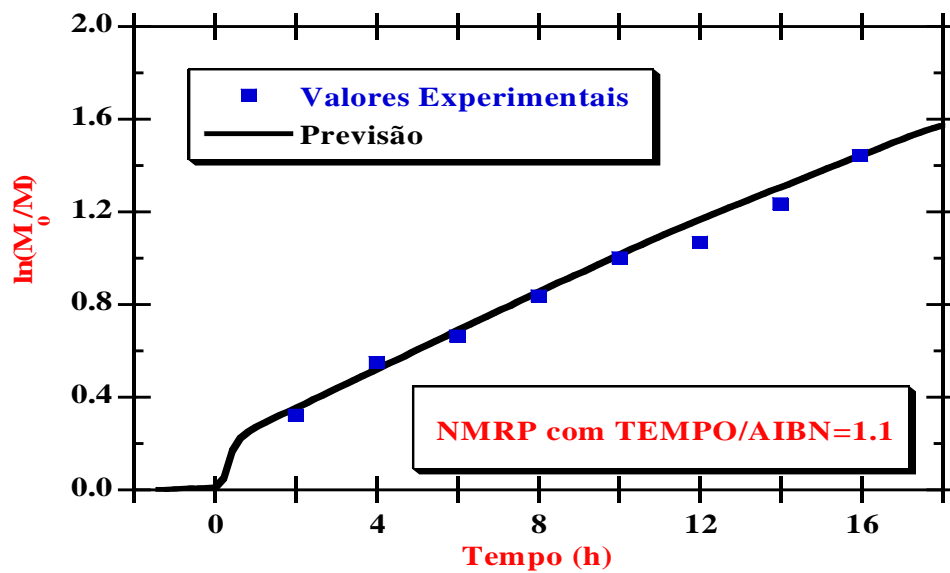


Figura 16: Diagrama cinético que mostra o carácter “vivo” de uma experiência NMRP com TEMPO/AIBN=1.1.

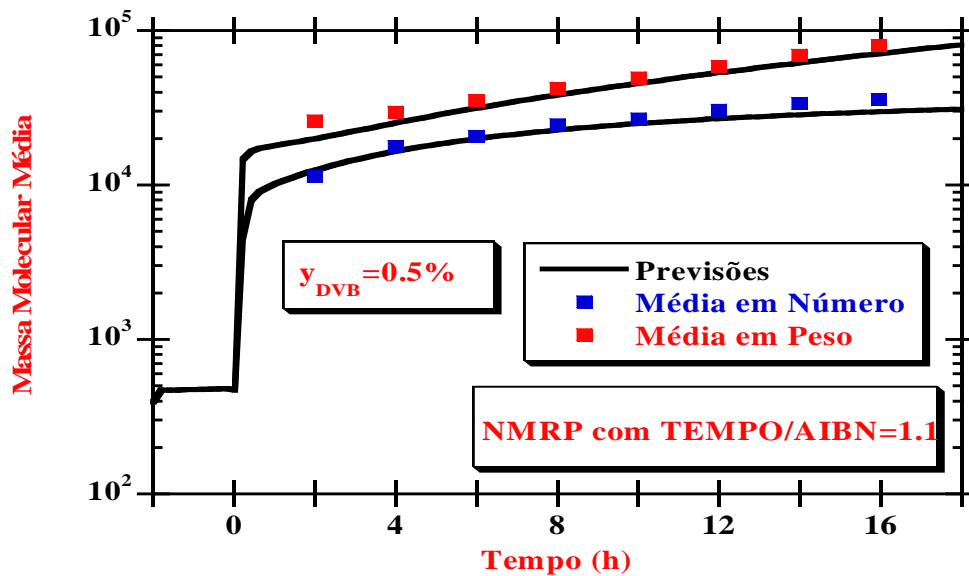


Figura 17: Previsões e dados experimentais da evolução ao longo do tempo de polymerização de \bar{M}_n e \bar{M}_w numa copolimerização de S/DVB por NMRP com ($y_{DVB} = 0.5\%$) e razão molar inicial TEMPO/AIBN=1.1.

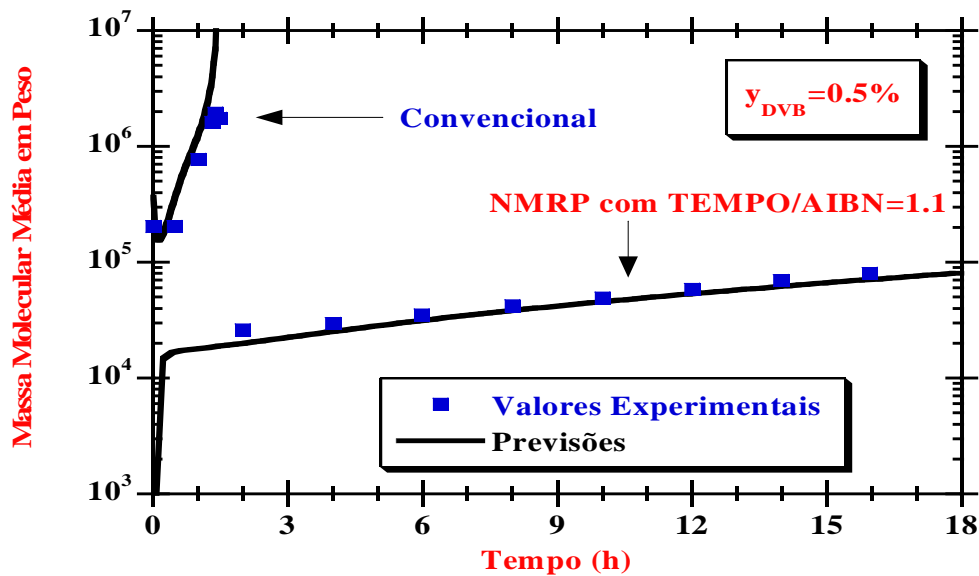


Figura 18: Previsões e dados experimentais da evolução ao longo do tempo de polymerização de \bar{M}_w em copolimerizações de S/DVB por NMRP e convencionais com ($y_{DVB} = 0.5\%$).

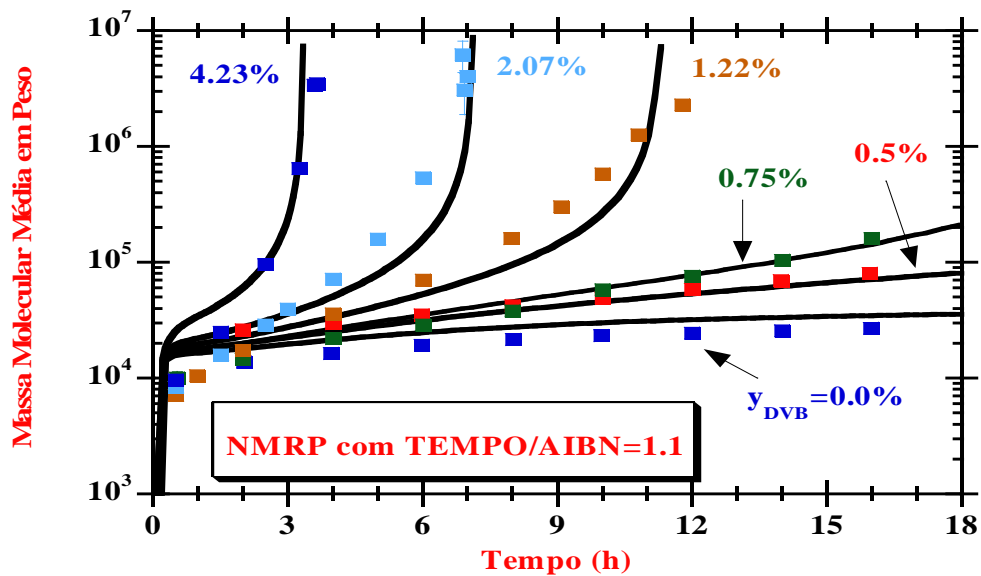


Figura 19: Evolução ao longo do tempo de previsões e dados experimentais de \bar{M}_w em copolimerizações NMRP com diferentes quantidades de reticulante (DVB). A razão molar inicial TEMPO/AIBN=1.1 em todas as experiências.

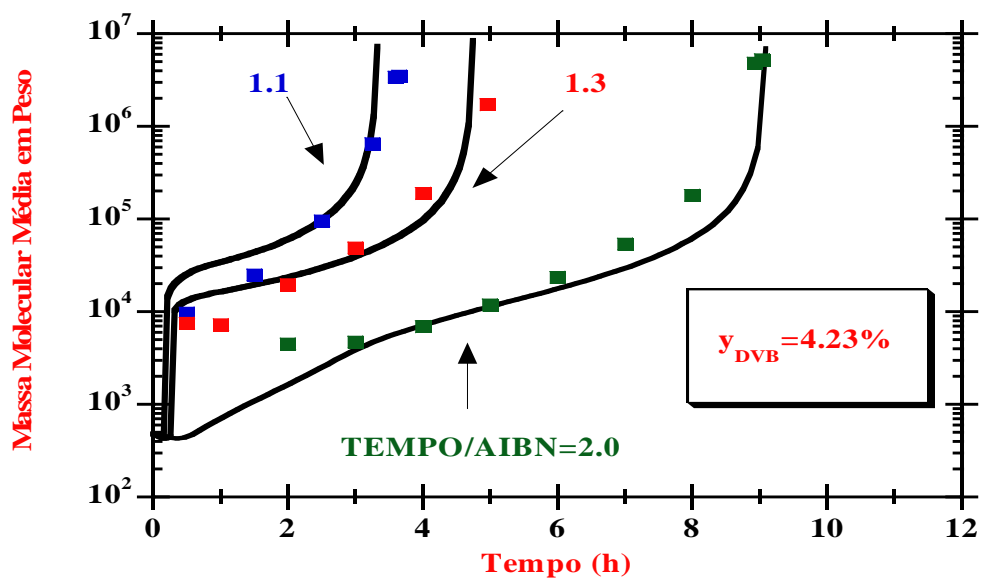


Figura 20: Influência da razão molar inicial TEMPO/AIBN nas previsões e valores experimentais de \bar{M}_w ao longo do tempo em copolimerizações NMRP de S/DVB com razão molar constante de DVB ($y_{DVB} = 4.23\%$).

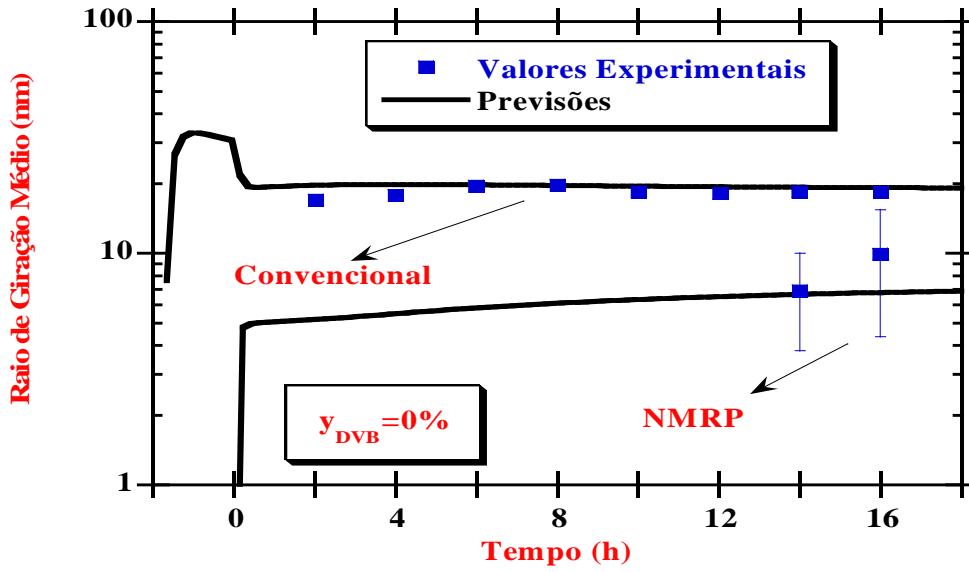


Figura 21: Previsões e valores experimentais do \bar{R}_g em polimerizações lineares convencionais e NMRP ($y_{DVB} = 0$). Na experiência de NMRP a razão molar inicial de TEMPOAIBN=1.1. As previsões incluem a iniciação térmica do Estireno

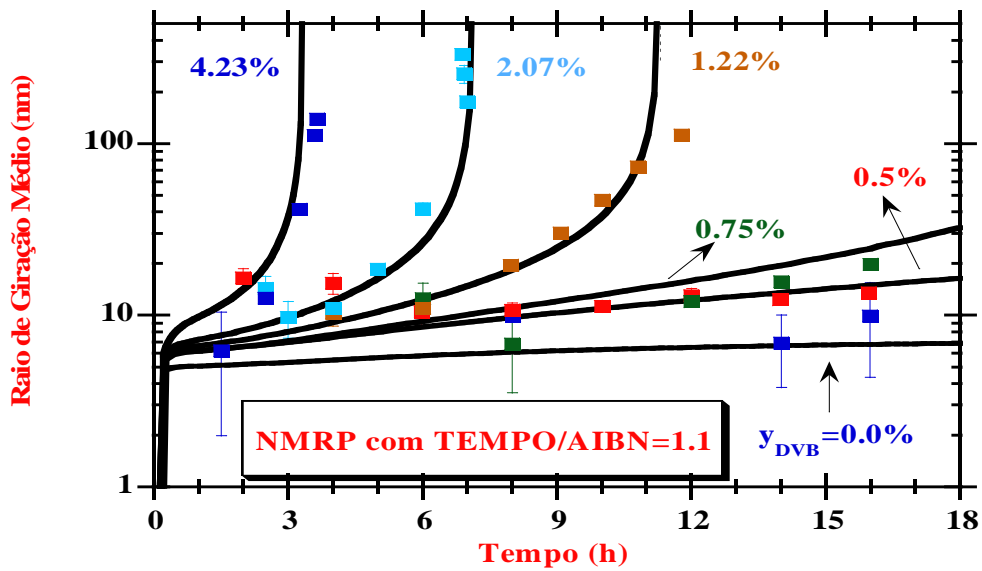


Figura 22: Previsões e valores experimentais do \bar{R}_g em copolimerizações NMRP com diferentes quantidades de reticulante (DVB). A razão molar inicial TEMPO/AIBN=1.1 em todas as experiências.

A figura 23 compara valores experimentais de \overline{R}_g vs. \overline{M}_z em diferentes tipos de polimerizações, onde se mostra que para o mesmo \overline{M}_z as polimerizações não lineares controladas apresentam menor \overline{R}_g do que as análogas convencionais, isto deve-se à maior terminação existente nas convencionais que leva a um maior tamanho para massas moleculares iguais.

As figuras 24 e 25 representam valores medidos do sinal de índice de refração e de dispersão de luz (detector de 90°), respectivamente, nos cromatogramas SEC de amostras S/DVB sintetizadas por NMRP. É visível nos dois casos que a polidispersão aumenta com o decorrer do tempo de polimerização e que os cromatogramas se deslocam no sentido de volumes de eluição mais baixos com o aproximar do tempo de gelificação. Este facto deve-se à formação de cadeias de polímero reticuladas.

A figura 26 apresenta os valores medidos do índice de refração e da dispersão de luz (90°) num cromatograma SEC de uma amostra de S/DVB sintetizada por NMRP próxima da gelificação. O sinal de dispersão de luz mostra a formação de uma população de polímero com elevada massa molecular mas de concentração muito baixa. As figuras 27 e 28 mostram a variação da massa molecular e do raio de giração, respectivamente, ao longo de um cromatograma SEC da mesma amostra da figura 26. É possível verificar que a \overline{M}_w diminui na medida em que o volume de eluição aumenta, perdendo significado quando o sinal de dispersão de luz se aproxima de zero, o mesmo acontece para o raio de giração, sendo esta medição mais sensível à perda de sinal. Ainda para a mesma amostra, a figura 29 apresenta a evolução da massa molecular e do raio de giração ao longo de um cromatograma SEC. Deve notar-se a inflexão na massa molecular e raio de giração característico de amostras não lineares, que não é observável em polímeros com estrutura linear.

As figuras 30 e 31 representam a evolução da massa molecular e do raio de giração num cromatograma SEC para uma amostra de S/DVB sintetizada por NMRP longe da gelificação. Nota-se que, neste caso a polidispersão, massa molecular e o raio de giração são menores do que na amostra próxima da gelificação em todo o cromatograma.

Na figura 32 apresentam-se comparações observadas num diagrama massa molecular vs. volume de eluição de amostras de S/DVB sintetizadas por NMRP (a diferentes tempos de polimerização) com a calibração linear das colunas cromatográficas em termos de poliestireno. Desta representação fica evidente a aproximação do ponto de gelificação com o tempo de polimerização em termos de massa molecular. É também visível que as diferenças nas massas moleculares (linear/não linear) são maiores próximas da gelificação (9 horas). Na figura 33 retira-se a mesma análise da figura 20 agora em termos de \overline{R}_g .

A figura 34 mostra os sinais medidos de índice de refração e de dispersão de luz (90°) em cromatogramas SEC de amostras convencionais e controladas com tempos de polimerização próximos da gelificação. Em ambos os casos é possível identificar a formação de uma população de polímero de elevada massa molecular mas com baixa concentração (aproximação da gelificação) mas a restante população de polímero apresenta diferenças significativas quando a técnica de síntese varia.

Na figura 35 apresentam-se comparações da relação massa molecular vs. volume de eluição de amostras de S/DVB convencionais, sintetizadas por NMRP e calibração em termos de poliestireno linear. Mostra-se que para o mesmo volume de eluição (mesmo tamanho molecular) a massa molecular de copolímeros S/DVB convencionais é superior à do caso linear e que a massa de copolímeros S/DVB controlados é ainda superior às duas anteriores. Desta forma fica evidente que a calibração de colunas cromatográficas em termos de

poliestireno linear não pode ser usada para interpretar cromatogramas de polímeros não lineares. Da figura 36 retira-se informação análoga em termos do raio de giração dos polímeros.

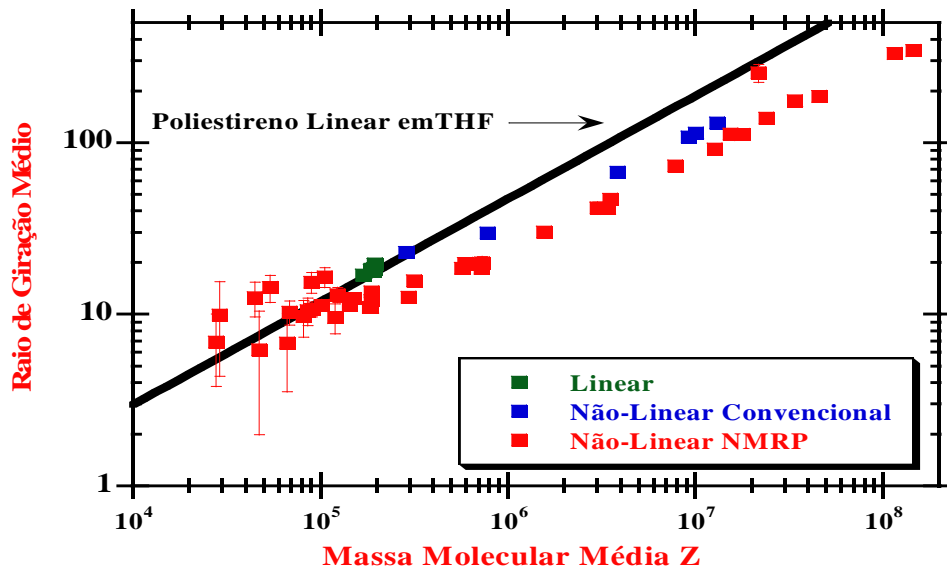


Figura 23: Comparação de valores experimentais observados num diagrama \bar{R}_g vs. \bar{M}_z em várias experiências convencionais e controladas, lineares e não lineares na copolimerização do S/DVB.

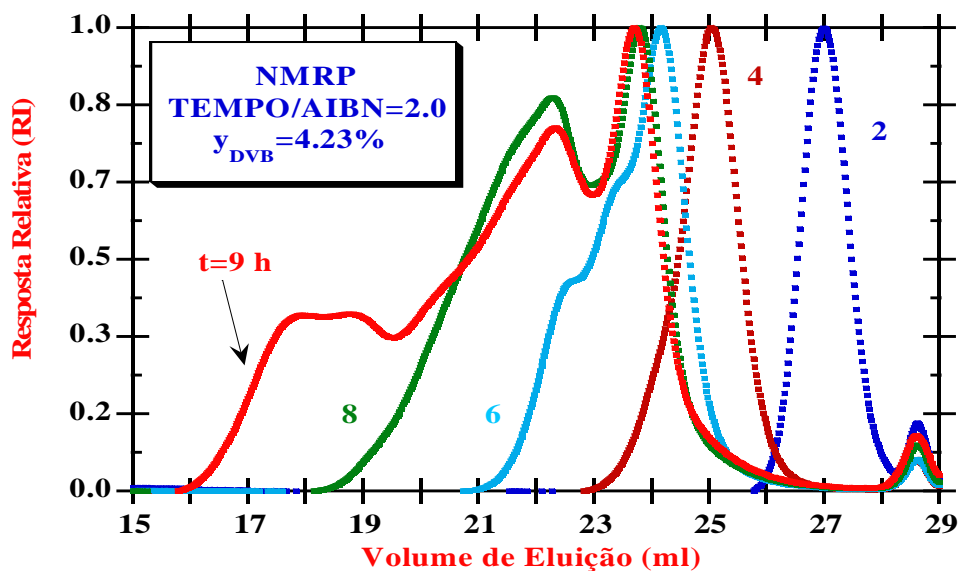


Figura 24: Evolução do sinal de índice de refração em cromatogramas SEC a diferentes tempos de polimerização de amostras NMRP sintetizadas na copolimerização de S/DVB.

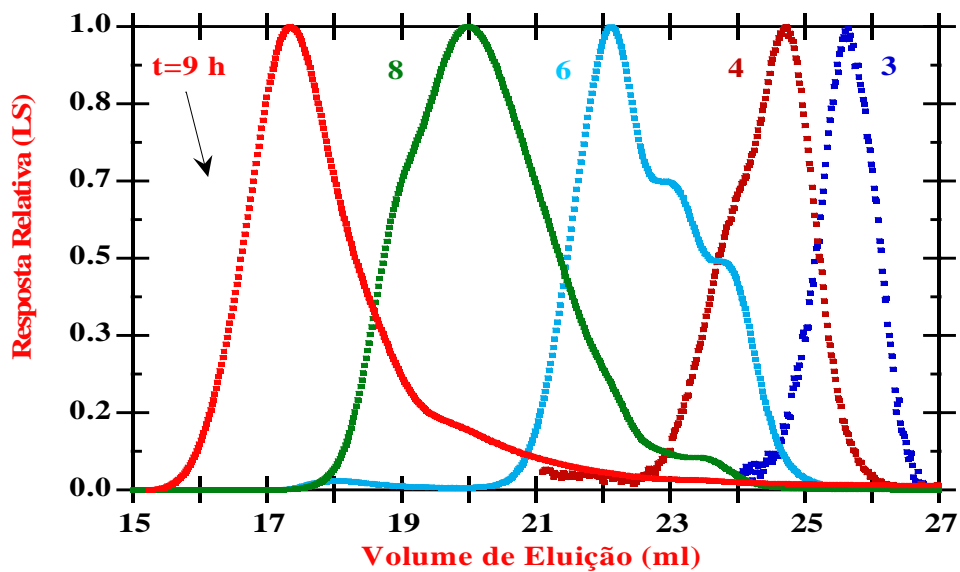


Figura 25: Evolução do sinal de dispersão de luz (90°) em cromatogramas SEC de amostras NMRP sintetizadas na copolimerização de S/DVB a diferentes tempos de polimerização.

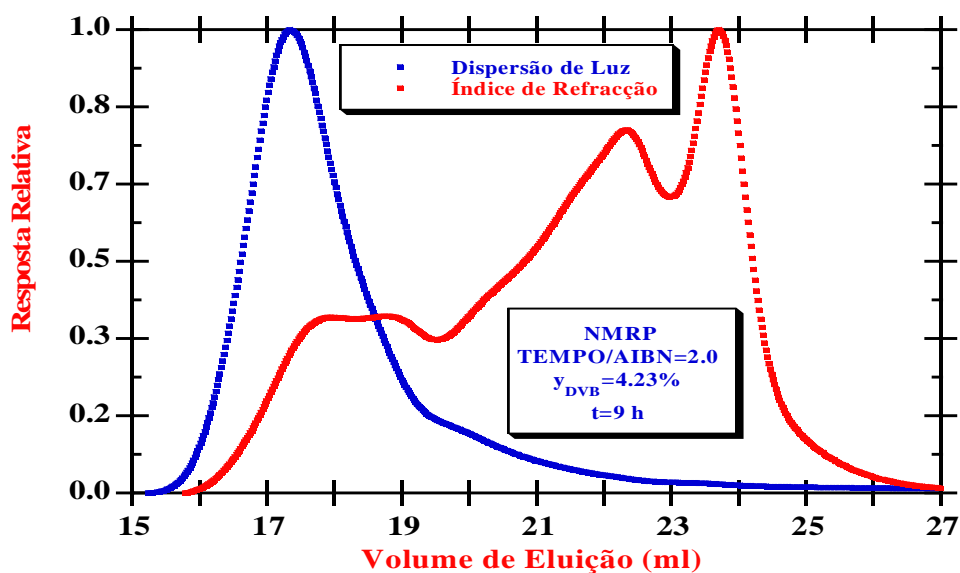


Figura 26: Evolução do sinal de dispersão de luz (90°) e de índice de refração em cromatogramas SEC na copolimerização NMRP de S/DVB para um tempo de polimerização de 9 h (perto da gelificação).

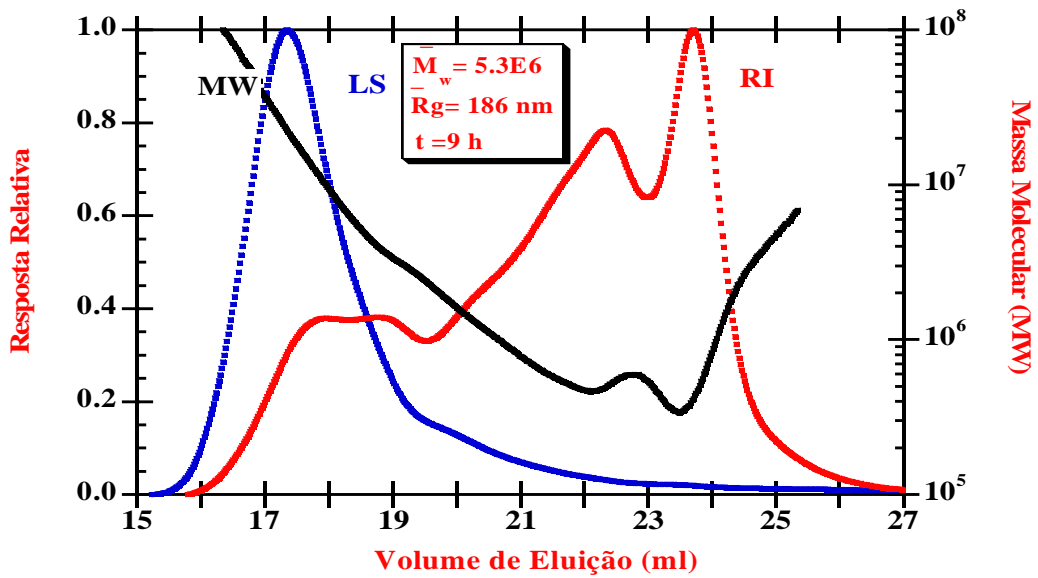


Figura 27: Evolução da massa molecular ao longo dos cromatogramas SEC para uma amostra de S/DVB sintetizada por NMRP com tempo de polimerização de 9 h (perto da gelificação).

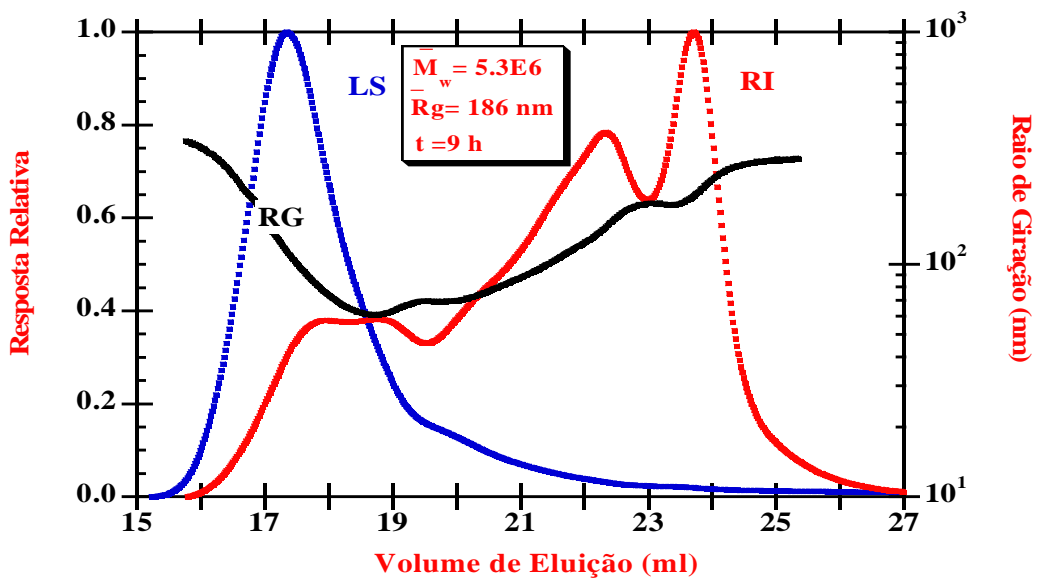


Figura 28: Evolução do raio de giroação ao longo dos cromatogramas SEC para uma amostra de S/DVB sintetizada por NMRP com tempo de polimerização de 9 h (perto da gelificação).

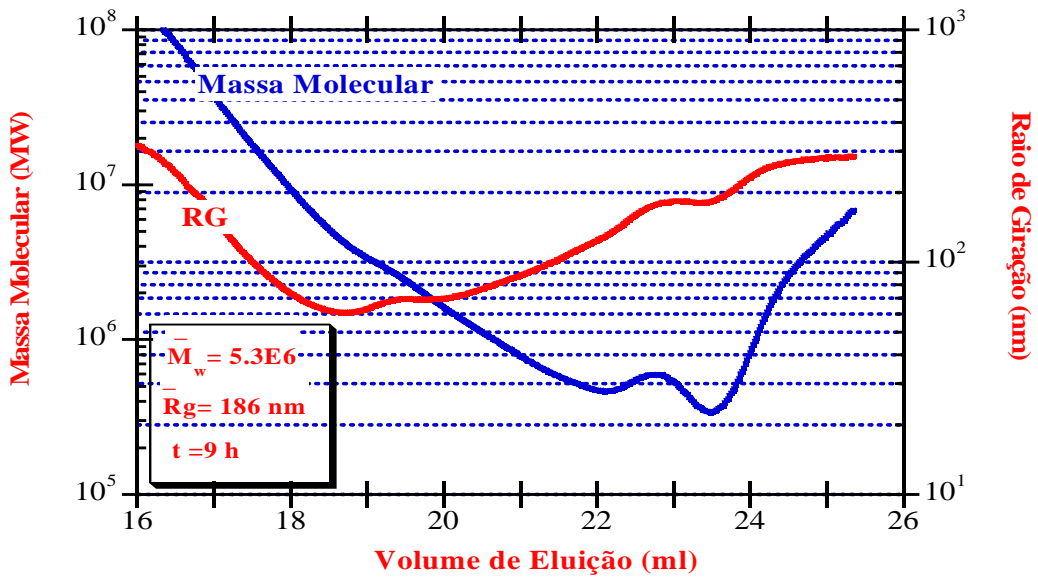


Figura 29: Variação da massa molecular e do raio de giração ao longo dos cromatogramas SEC para uma amostra sintetizada por NMRP de S/DVB com tempo de polimerização de 9 h (perto da gelificação).

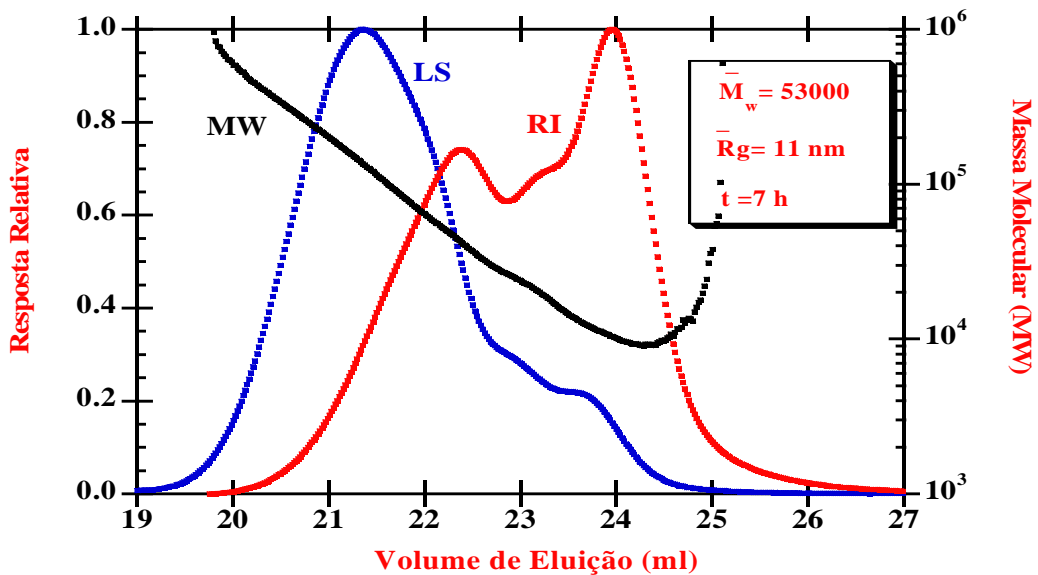


Figura 30: Evolução da massa molecular ao longo dos cromatogramas SEC para uma amostra sintetizada por NMRP de S/DVB com tempo de polimerização de 7 h (longe da gelificação).

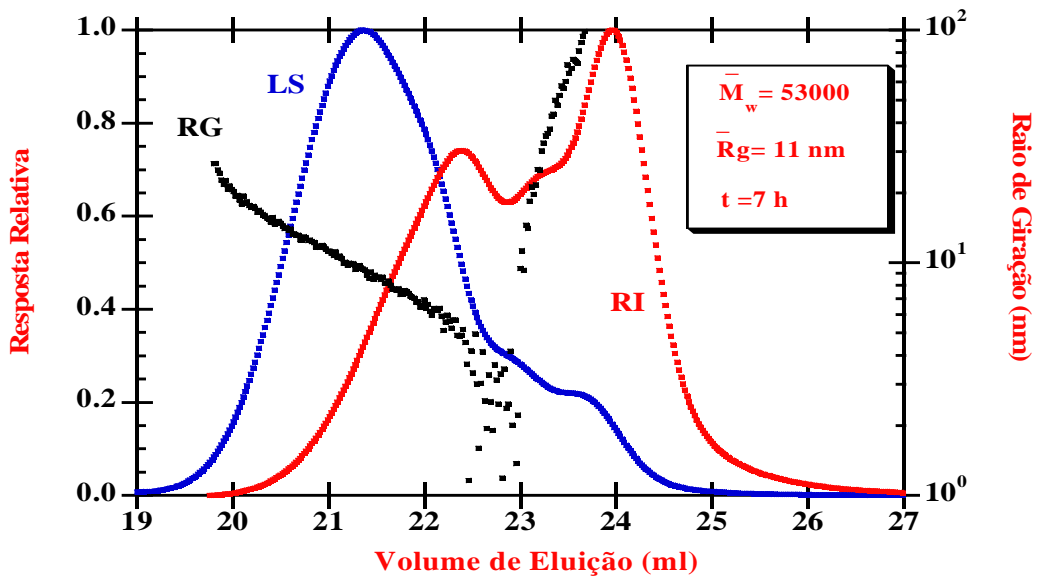


Figura 31: Evolução do raio de giração ao longo dos cromatogramas SEC para uma amostra sintetizada por NMRP de S/DVB com tempo de polimerização de 7 h (perto da gelificação).

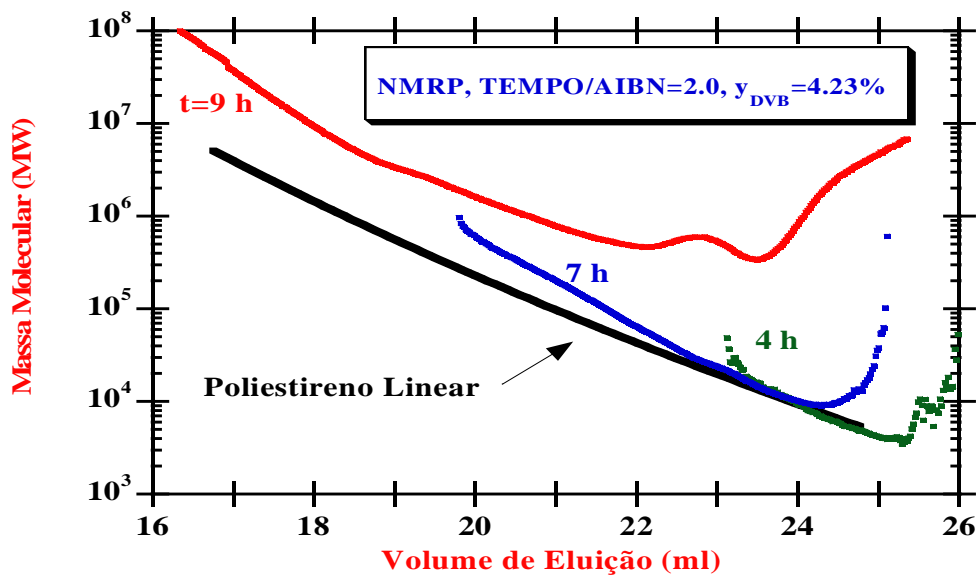


Figura 32: Comparações das massas moleculares absolutas observadas num cromatograma de amostras de S/DVB sintetizadas por NMRP a diferentes tempos de polimerização (inclui-se poliestireno linear).

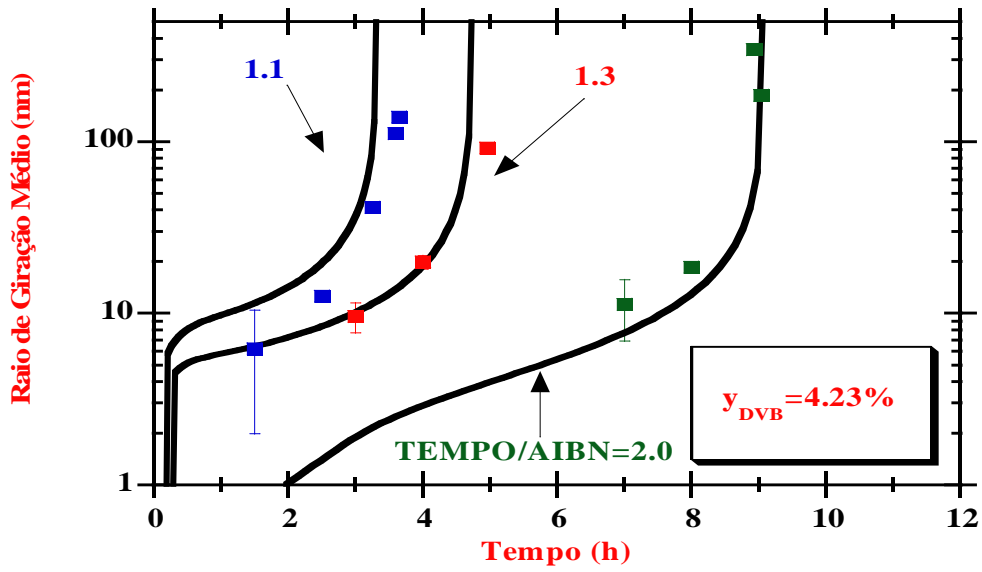


Figura 33: Influência da razão molar inicial TEMPO/AIBN nas previsões e valores experimentais de \bar{R}_g ao longo do tempo em copolimerizações NMRP de S/DVB com razão molar constante de DVB ($y_{DVB} = 4.23\%$).

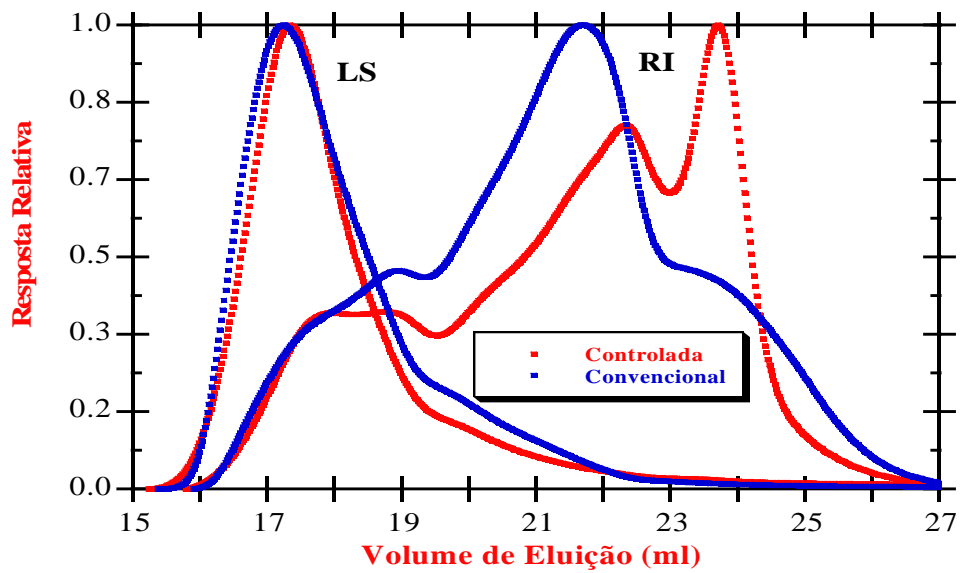


Figura 34: Sinais medidos de índice de refração e de dispersão de luz (90°) em cromatogramas SEC para amostras sintetizadas de S/DVB convencional e controlada com tempos de polimerização perto do ponto de gel.

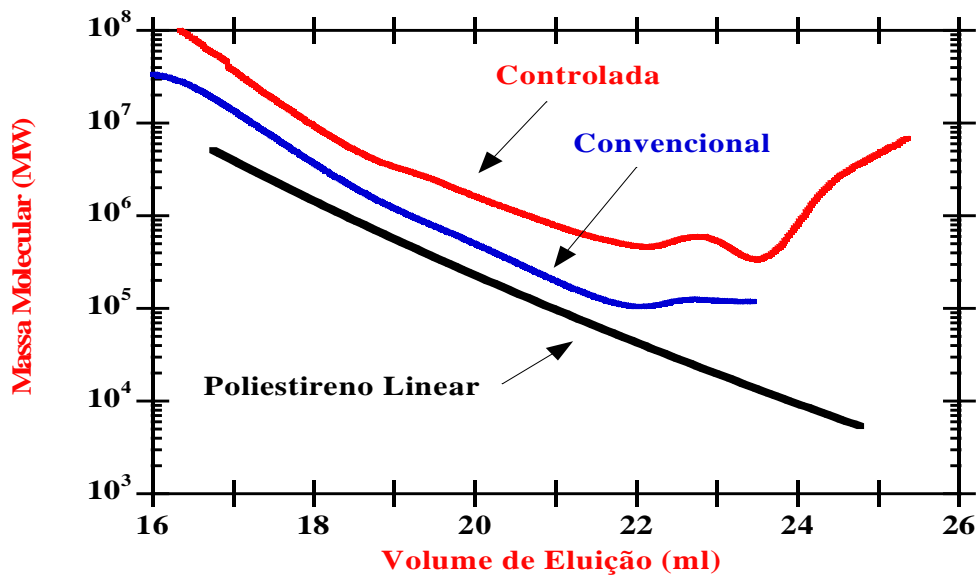


Figura 35: Comparações observadas num diagrama de massa molecular vs. volume de eluição de amostras S/DVB sintetizadas por NMRP e de forma convencional em tempos de polimerização perto da gelificação.

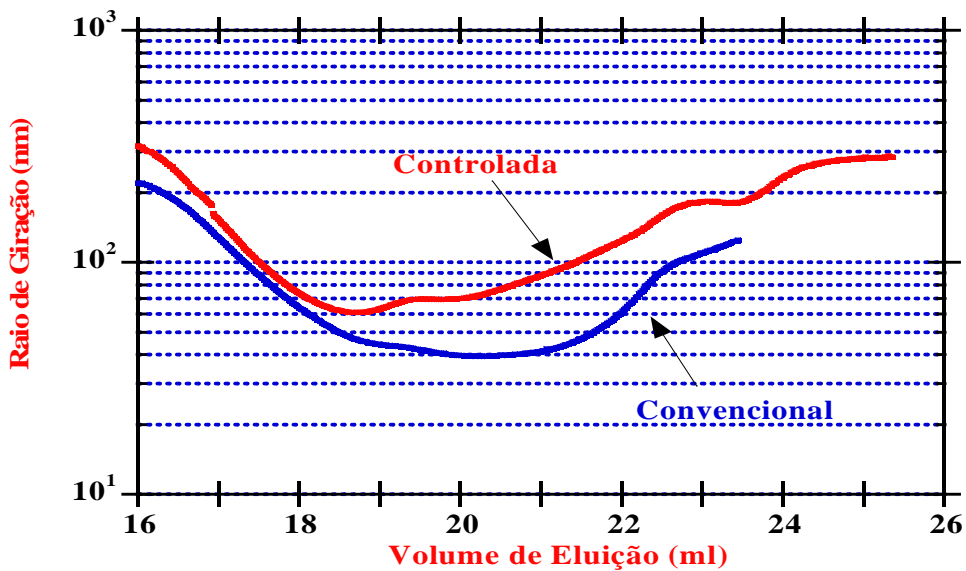


Figura 36: Comparações observadas num diagrama de raio de giração vs. volume de eluição de amostras S/DVB sintetizadas por NMRP e de forma convencional em tempos de polimerização perto da gelificação.

5– Conclusões

Neste trabalho realizou-se o estudo experimental da copolimerização de Estireno (S) / Divinilbenzeno (DVB), em reactor de bancada à escala de 1 Litro. O programa experimental incluiu a operação do reactor em modo fechado e semi-fechado.

Os produtos obtidos foram caracterizados através de um sistema de cromatografia de exclusão de tamanhos com detecção de índice de refração e de dispersão multi-ângulo da luz (SEC/RI/MALLS). A conversão de monómero foi também determinada por gravimetria. Foi usado um refractómetro diferencial para medição do incremento do índice de refração dos polímeros, solventes e monómeros.

Através do sistema de caracterização SEC/RI/MALLS foi possível obter uma informação detalhada acerca da arquitectura molecular dos polímeros não lineares sintetizados. Em concreto, foram medidas as massas moleculares médias em número, peso e z (\overline{M}_n , \overline{M}_w e \overline{M}_z) e o raio de giração médio z (\overline{R}_g) dos produtos.

Para além disso foram obtidas distribuições de massas moleculares e a variação da massa molecular absoluta e do raio de giração com o volume de eluição.

As experiências realizadas em modo semi-fechado a 60 °C, de uma forma genérica, consistiram na adição (lenta) ao longo do tempo do DVB ao reactor de polimerização. Os resultados obtidos mostram que desta forma é possível aumentar o nível de controlo sobre a arquitectura molecular dos produtos, comparativamente à operação convencional em modo fechado (Gonçalves et al., 2007a e 2007b).

A investigação da copolimerização S/DVB controlada por TEMPO exigiu a alteração da temperatura de operação para a gama de 120 a 140 °C, de modo a obter conversões razoáveis numa escala de tempo aceitável (neste caso chegou-se no máximo a 16 horas de polimerização). Nesta gama de temperaturas torna-se importante o efeito de auto-iniciação do Estireno que é desprezável a 60 °C.

O programa experimental realizado para as copolimerizações NMRP de S/DVB incluiu a variação da fracção molar de DVB entre 0 e 4.23% e da razão molar inicial TEMPO/AIBN entre 0 e 2. Foram assim produzidos polímeros lineares e não lineares, com e sem controlo por TEMPO. Todas experiências foram realizadas a 130 °C em reactor fechado.

Foi também usado um modelo de simulação geral para a análise dos resultados experimentais obtidos. Este modelo tem em conta as complexidades deste sistema químico, nomeadamente o elevado número de reacções simultâneas características desta polimerização (influência do efeito de auto-iniciação) e a diferente reactividade das espécies químicas envolvidas, especialmente as ligações duplas pendentes dos dois isómeros do DVB (*m*- e *p*-). Os resultados obtidos mostram uma boa concordância entre as medições experimentais de conversão, massas moleculares médias e raio de giração e as correspondentes previsões. Foi assim possível validar uma ferramenta de simulação que pode ser útil no projecto de condições de operação com influência nas propriedades dos produtos sintetizados.

Os resultados obtidos permitiram observar diferenças significativas entre as arquitecturas moleculares de polímeros não lineares sintetizados de forma convencional e controlada. De facto, a estrutura de copolímeros S/DVD controlados por TEMPO é muito mais compacta do que a correspondente aos sintetizados de forma convencional (iniciação térmica por AIBN, por exemplo). Foi observado que, para a mesma massa molecular, copolímeros controlados S/DVB apresentam um tamanho molecular (raio de giração) inferior aos correspondentes convencionais. É também de salientar a demonstração do erro cometido quando se interpretam cromatogramas SEC de polímeros não lineares com base em calibrações lineares das colunas cromatográficas (Gonçalves et al., 2008a e 2008b). Estes resultados têm potencial importância na síntese e caracterização de polímeros não lineares que actualmente apresentam aplicações em biomedicina, indústria farmacêutica ou ambiente.

O trabalho de investigação aqui apresentado pode ser explorado no futuro tendo em vista o alcance de um grau de controlo ainda maior sobre a estrutura de polímeros não lineares. De facto, dos resultados obtidos, infere-se que a combinação da operação em reactor semi-fechado com o uso de técnicas de polimerização controladas (não só NMRP mas também ATRP ou RAFT) deve permitir com maior facilidade a síntese de materiais com estruturas pré-definidas. A extensão destes conceitos a sistemas de polimerização heterogéneos (suspensão, emulsão) e/ou sistemas de polimerização aquosos constituem potenciais desenvolvimentos do presente trabalho com aplicações industriais.

6– Referências Bibliográficas

- Alam, M.N, Zetterlund, P.B., Okubo, M., 2006. Network Formation in Nitroxide-Mediated Radical Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene in Miniemulsion. *Macromol. Chem. Phys.* 207, 1732—1741.
- Bamford, C.H., Barb, W.G., Jenkins, A.D., Onion, P.F., 1958. The kinetics of vinyl polymerization by radical mechanisms. Academic Press: New York.
- Bannister, I., Billingham, N.C., Armes, S.P., Rannard, S.P., Findlay, P., 2006. Development of Branching in Living Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. *Macromolecules* 39, 7483—7492.
- Bayramoglu, G., Senkal, F.B., Celik, G., Arica, M.Y., 2007. Preparation and characterization of sulphonylhydrazine attached poly (styrene-divinylbenzene) beads for separation of albumin. *Colloids and Surfaces A* 294, 56—63.
- Belincanta-Ximenes, J., Mesa, P.V.R., Lona, L.M.F, Vivaldo-Lima, E., McManus, N.T., Penlidis, A., 2007. Simulation of Styrene Polymerization by Monomolecular and Bimolecular Nitroxide-Mediated Radical Processes over a Range of Reaction Conditions. *Macromol. Theory Simul.* 16, 194—208.
- Bengough, W.I., Fairservice, W.H., 1965. Effects of salts of metals on vinyl polymerization. I. Polymerization of methyl methacrylate in the presence of cupric chloride. *Trans Faraday Soc* 61, 1206.
- Boutevin, B., Pietrasanta, Y., 1991. *Telomerisation*. Pergamon: Oxford.
- Braunecker, W.A., Matyjaszewski, K., 2007. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.* 32, 93—146.
- Buback, M., Gilbert, R.G., Hutchinson, R.A., Klumperman, B., Kuchta, F.D., Manders, B.G., O'Driscoll, K.F., Russel, G.T., Schweer, J., 1995. Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization .1. Propagation Rate Coefficient for Styrene. *Macromolecular Chemistry and Physics* 196, 3267—3280.
- Costa, M.R.P.F.N., Dias, R.C.S., 2003. Prediction of Sol Fraction and Average Molecular Weights after Gelation for Non-Linear Free Radical Polymerizations Using a Kinetic Approach. *Macromol. Theory Simul* 12, 569—572.
- Costa, M.R.P.F.N., Dias, R.C.S., 2005. An improved General Kinetic Analysis of Non-Linear Irreversible Polymerizations. *Chemical Engineering Science* 60, 423—446.

Costa, M.R.P.F.N., Dias, R.C.S., 2007. Prediction of Mean-Square Radius of Gyration of Tree-Like Polymers by a General Kinetic Approach. *Polymer* 48, 1785—1801.

Dias, R.C.S., Costa, M.R.P.F.N., 2005. Semibatch operation and primary cyclization effects in homogeneous free-radical crosslinking copolymerizations. *Polymer* 46, 6163—6173.

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

Fukuda, T., Terauchi, T., Goto, A., Ohno, K., Ttsujii, Y., Miyamoto, T., 1996. Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules* 29, 6393—6398.

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

Gonçalves, M.A.D., Dias, R.C.S., Costa, M. R. P. F. N., 2007a. Kinetic Modelling of Semi-Batch Radical Crosslinking Copolymerizations. AICHE Annual Meeting, CD-ROM Conference Proceedings, ISBN: 978-08169-1022-9, Salt Lake City, Utah, USA.

Gonçalves, M.A.D., Dias, R.C.S., Costa, M. R. P. F. N., 2007b. Time Programmed Feed of Semi-Batch Reactors with Non-Linear Radical Copolymerizations: An Experimental Study of the System Styrene + Divinylbenzene Using SEC/MALLS. *Macromol Symp* 259, 124—134.

Gonçalves, M.A.D., Dias, R.C.S., Costa, M. R. P. F. N., 2008a. Experimental Study of the TEMPO Mediated Copolymerization of Styrene with Divinylbenzene. Chemical and Biological Engineering Conference, Braga, Portugal. Aceite para apresentação

Gonçalves, M.A.D., Trigo, I.M.R., Dias, R.C.S., Costa, M. R. P. F. N., 2008b. Kinetic Modeling of the Molecular Architecture of Cross-Linked Polymers Synthesized by Controlled Radical Polymerization Techniques. Polymer Networks Group Conference, Larnaca, Cyprus.

Goto, A., Fukuda, T., 2004. Kinetics of living radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 29, 329—385.

Greszta, D., Mardare, D., Matyjaszewski, K., 1994. “Living” Radical Polymerization. 1. Possibilities and Limitations. *Macromolecules* 27, 638—644.

Greszta, D., Matyjaszewski, K., 1996. Mechanism of Controlled/Living Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxyl Radicals. Kinetics and Simulation. *Macromolecules* 29, 7661—7670.

Gretton-Watson, S.P., Alpay, E., Steinke, J.H.G., Higgins, J.S., 2006. Multi-functional monomer derived hyperbranched poly(methyl methacrylate): Kinetic modelling and experimental validation. *Chemical Engineering Science* 61, 1421—1433.

Hecker, M., 2000. Experimentelle Untersuchungen und Monte-Carlo-Simulation netzwerkbildender Copolymerisationen. *Fortschritte der Polymerisationstechnik II* (H.U. Moritz ed.), ISBN 3-89685-353-8, Wissenschaft & Technik Verlag, Berlin.

Hui, A.W., Hamielec, A.E., 1972. Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures- An Experimental Study. *Journal of Applied Polymer Science* 16, 749.

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

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

Ivin, K. Saegusa, T., 1984. *Ring Opening Polymerization*. Elsevier, New York.

Matyjaszewski, K., 1996. *Cationic Polymerizations: Mechanism, Synthesis and Applications*. Marcel Dekker, New York.

Matyjaszewski, K., 2003. The synthesis of functional star copolymers as an illustration of the importance of controlling polymer structures in the design of new materials. *Polymer International* 52, 1559—1565.

Moad, G., Solomon, D.H., 2006. *The Chemistry of Radical Polymerization*. Elsevier, Amsterdam.

Nyhus, A.K., Hagen, S., Berge, A., 1999. A Kinetic Study of the Polymerization of Pure *meta*-Divinylbenzene and *para*-Divinylbenzene. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 37, 3345—3359.

O'Brien, N., McKee, A., Sherrington, D.C., Slark, A.T., Titterton, A., 2000. Facile, versatile and cost effective route to branched vinyl polymers. *Polymer* 41, 6027—6031.

Okay, O., 2000. Macroporous Copolymer Networks. *Progress in Polymer Science* 25, 711—779.

Saka, Y., Zetterlund, P.B., Okubo, M., 2007. Gel formation and primary chain lengths in nitroxide-mediated radical copolymerization of styrene and divinylbenzene in miniemulsion. *Polymer* 48, 1229—1236.

Saunders G., Cormack, P.A.G., Graham, S., Sherrington, D.C., 2005. Use of Rapid Triple Detection Size Exclusion Chromatography To Evaluate the Evolution of Molar Mass and Branching Architecture during Free Radical Branching Copolymerization of Methyl Methacrylate and Ethylene Glycol Dimethacrylate 38, 6418—6422.

Szwarc, M., 1956. Living Polymers. *Nature* 178, 1168—1169.

Szwarc, M., 1997. Living Polymers. Their Discovery, Characterization, and Properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 36, IX—XV.

Szwarc, M., Levy, M., Milkovich R., 1956. Polymerization initiated by electron transfer to monomer, A new method of formation of block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2656—2657.

Trigo, I.M.R., Gonçalves, M.A.D., Dias, R.C.S., Costa, M.R.P.F.N., 2008. Molecular Architecture of Non-Linear Polymers: Kinetic Modeling and Experimental Characterization of the System Methyl Methacrylate + Ethylene Glycol Dimethacrylate. *Macromol Symposia*. Aceite para publicação.

Tuinman, E., McManus N.T., Roa-Luna, M., Vivaldo-Lima, E., Lona, L.M.F., Penlidis, A., 2006. Controlled Free-Radical Copolymerization Kinetics of Styrene and Divinylbenzene by Bimolecular NMRP Using TEMPO and Dibenzoyl Peroxide. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 43, 995—1011.

Veregin, R.P.N., Georges, M.K., Hamer, K.G., 1995. Mechanism of Living Polymerizations with Narrow Polydispersity: Electron Spin Resonance and Kinetic Studies. *Macromolecules* 28, 4391—4398.

Ward, J.H., Peppas, N.A., 2000. Kinetic Gelation of Controlled Radical Polymerizations. *Macromolecules* 33, 5137—5142.

Yu, Q., Zeng, F., Zhu, S., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization of Poli(ethylene glycol) Dimethacrylate. *Macromolecules* 34, 1612—1618.

Zhang, M., Ray, W.H., 2002. Modeling of “Living” Free-Radical Polymerization Process. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors. *Journal of Applied Polymer Science* 86, 1630—1662.

Anexo A

As figuras A.1 a A.30 apresentam cromatogramas obtidos a partir do software ASTRA V que permitiram o cálculo da conversão, \overline{M}_n , \overline{M}_w , \overline{M}_z e \overline{R}_g . São visíveis os sinais absolutos dos oito detectores de dispersão de luz e do detector de índice de refração para varias experiências a diferentes tempos de polimerização.

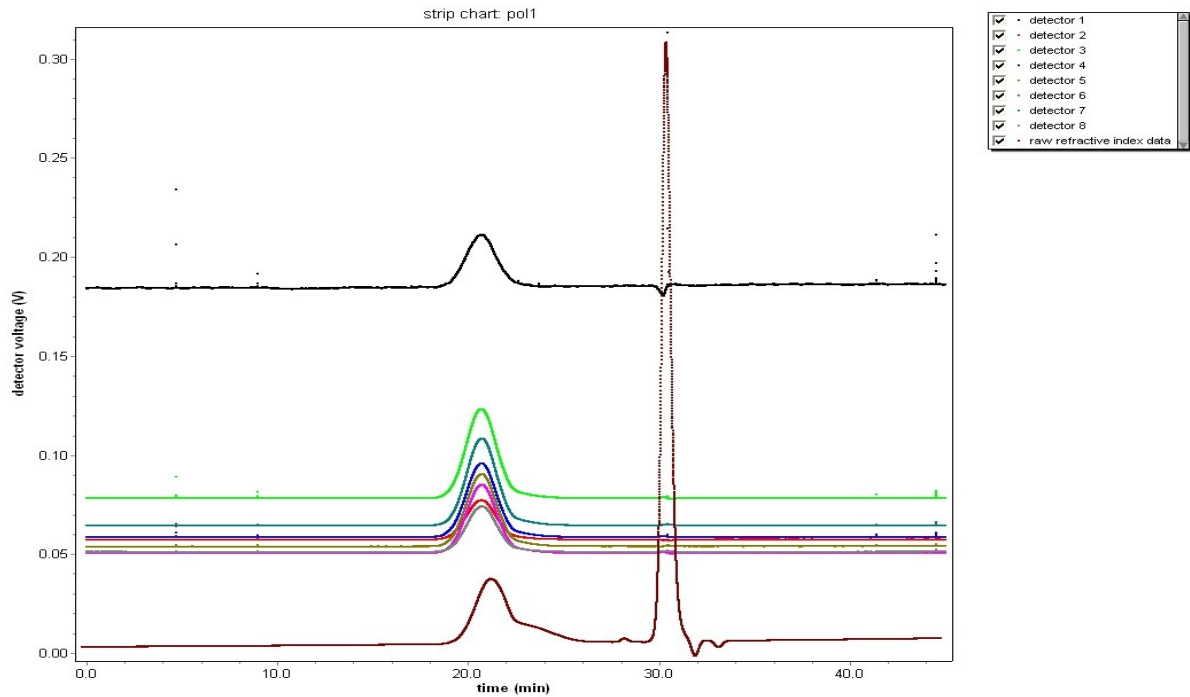


Figura A.1: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 4 com um tempo de polimerização de 2 horas.

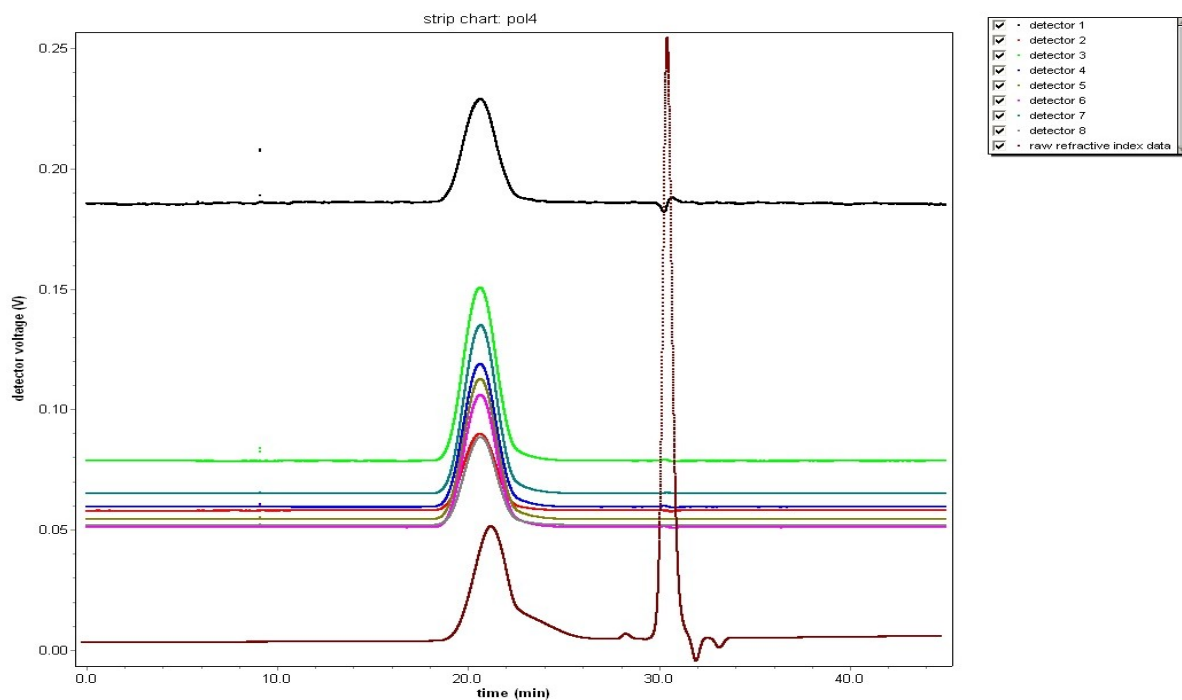


Figura A.2: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 4 com um tempo de polimerização de 8 horas.

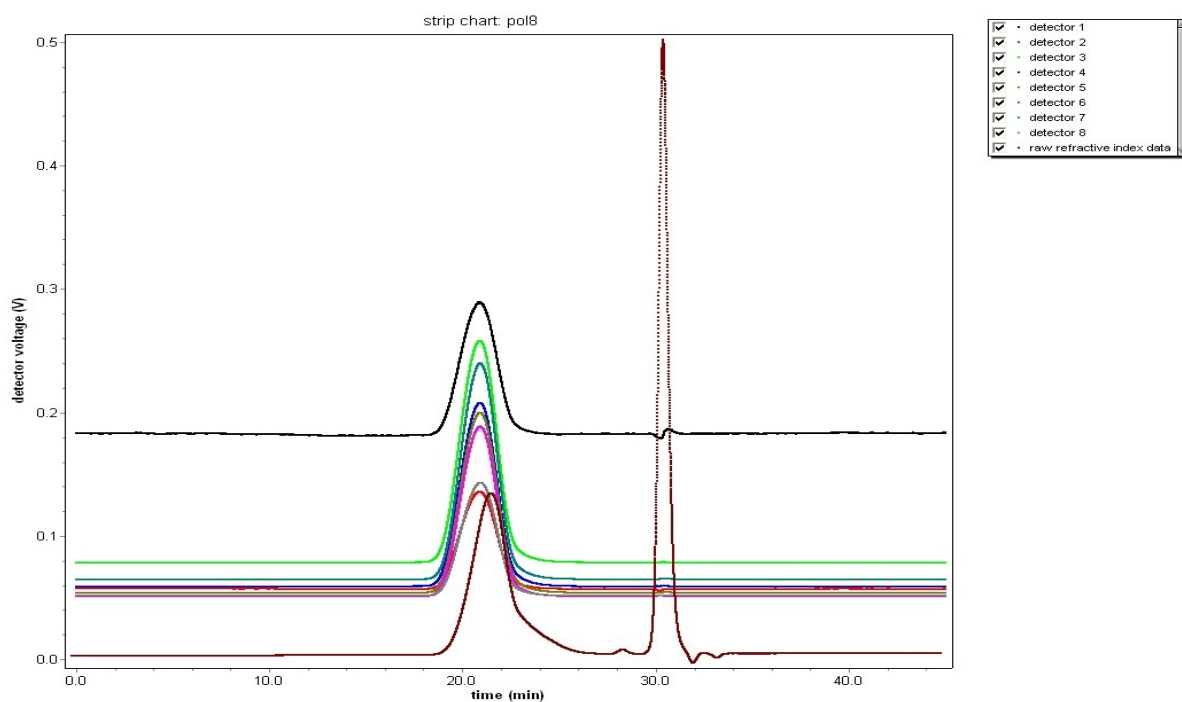


Figura A.3: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 4 com um tempo de polimerização de 16 horas.

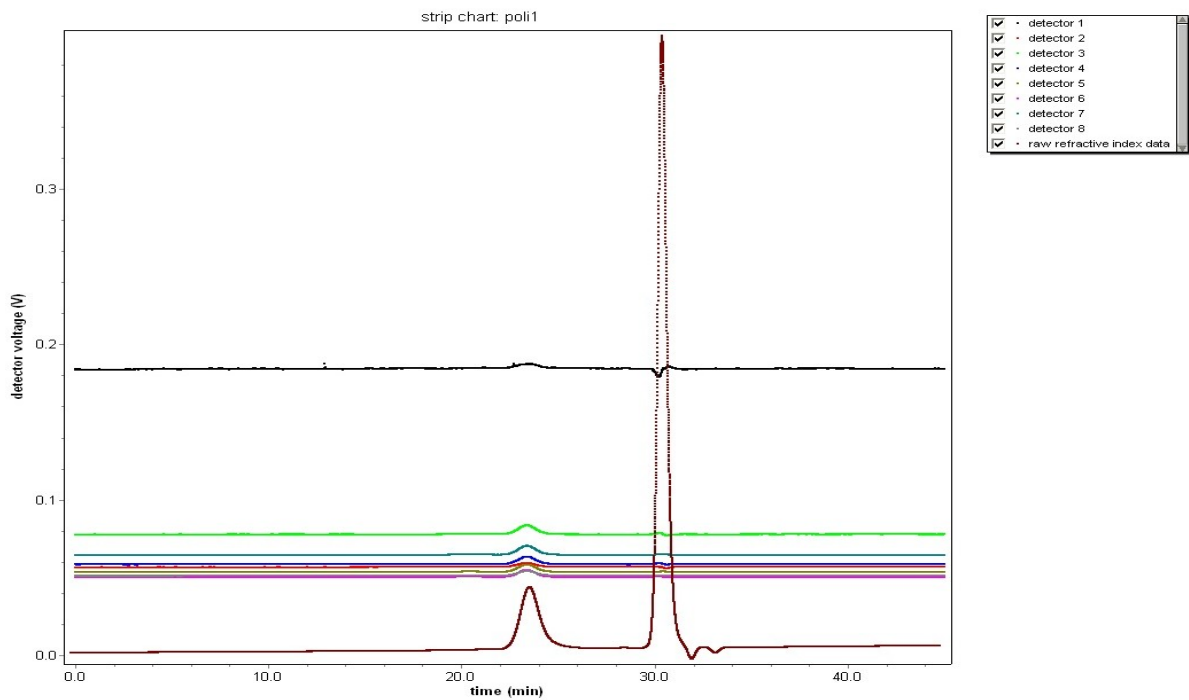


Figura A.4: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 5 com um tempo de polimerização de 2 horas.

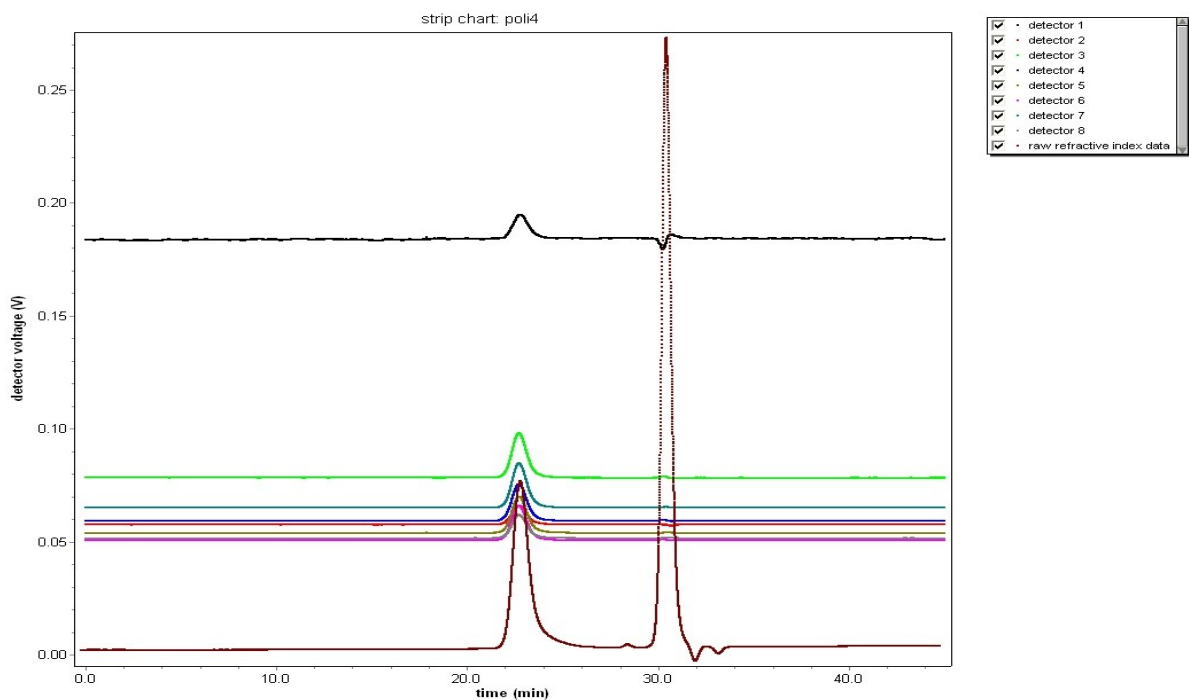


Figura A.5: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 5 com um tempo de polimerização de 8 horas.

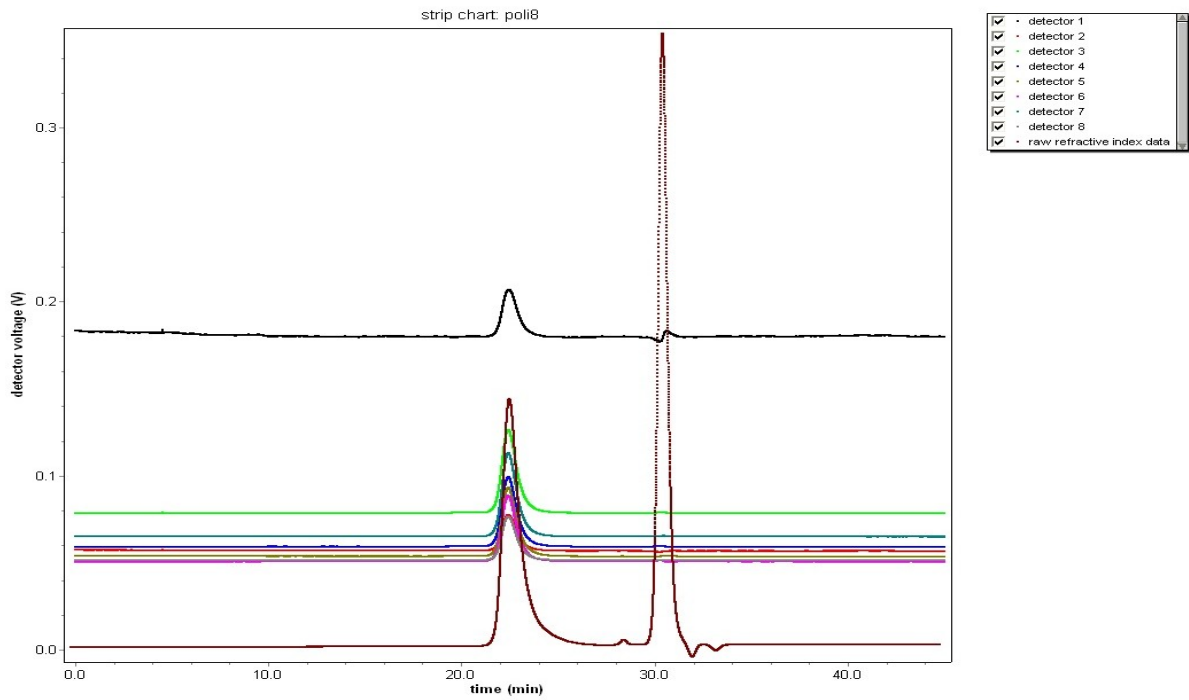


Figura A.6: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 5 com um tempo de polimerização de 16 horas.

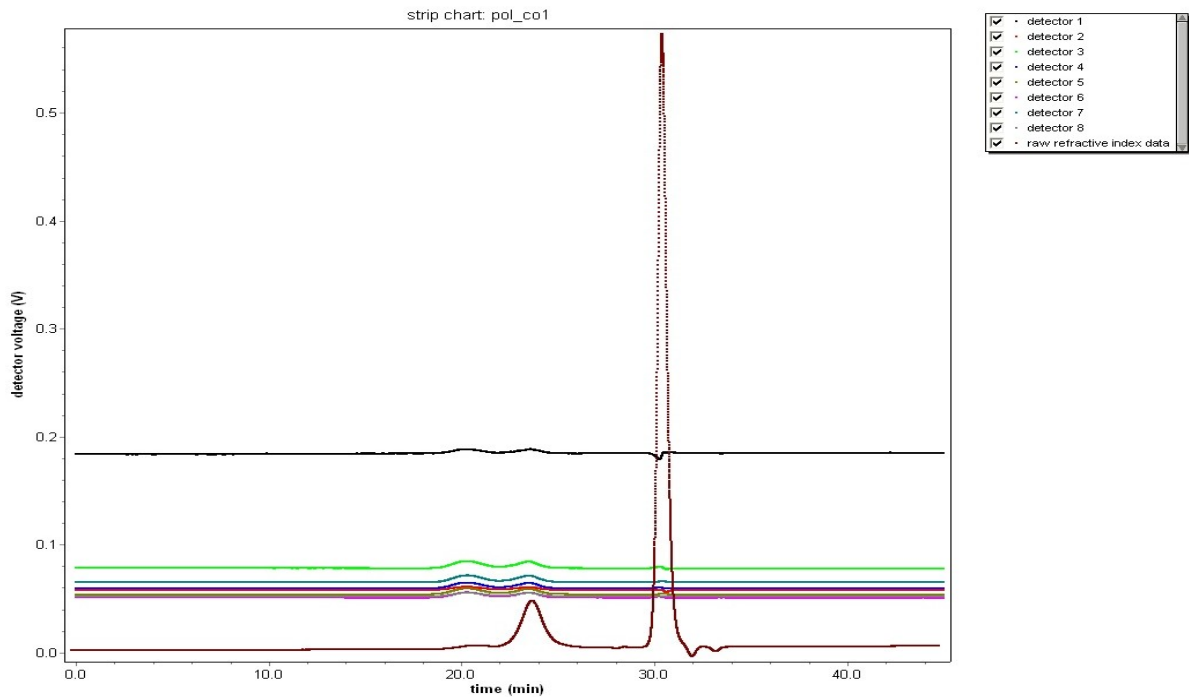


Figura A.7: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 6 com um tempo de polimerização de 2 horas.

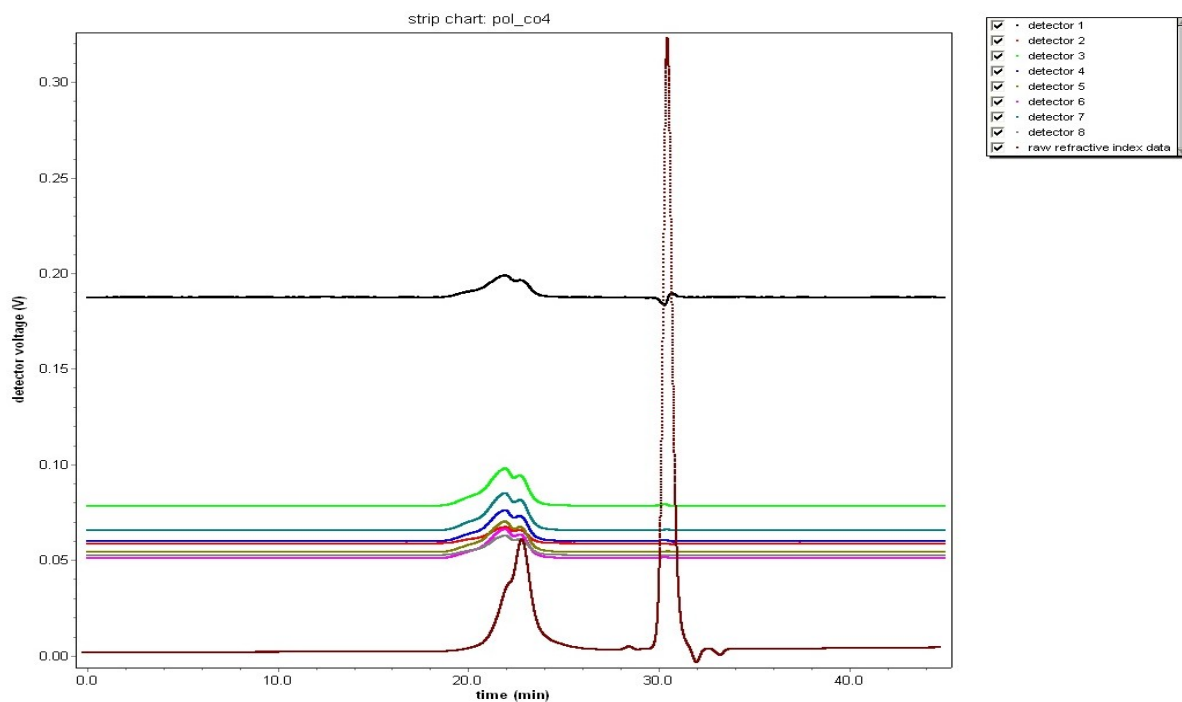


Figura A.8: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 6 com um tempo de polimerização de 8 horas.

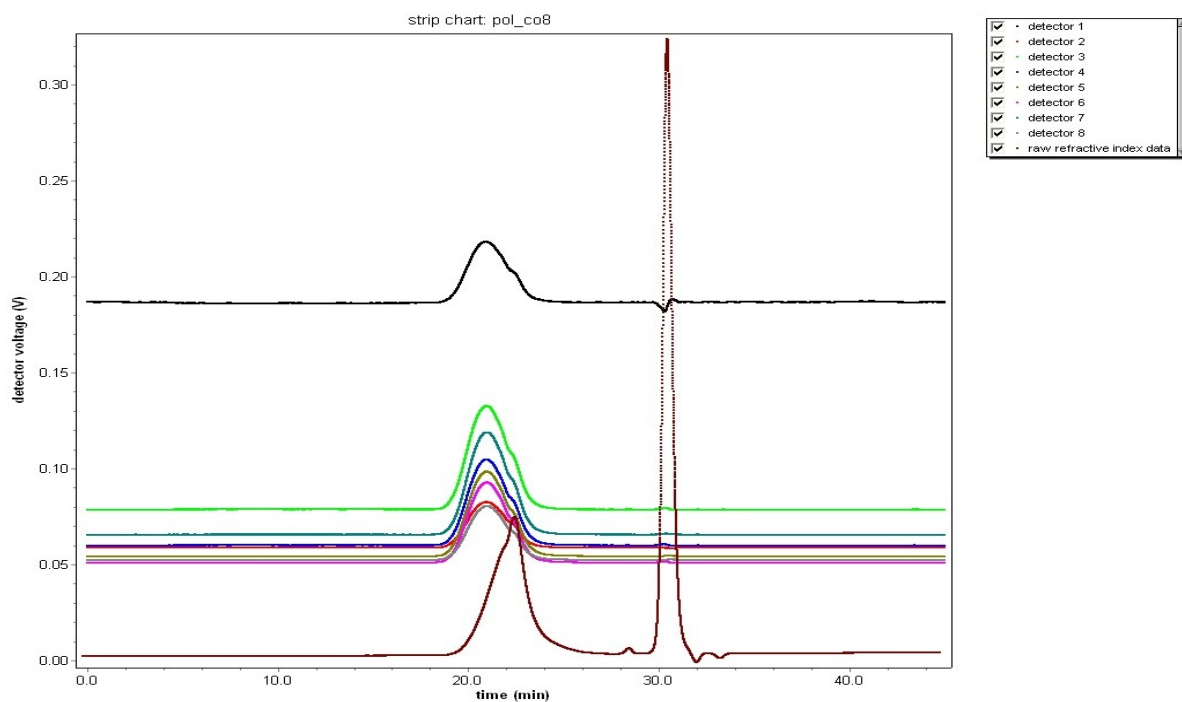


Figura A.9: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 6 com um tempo de polimerização de 16 horas.

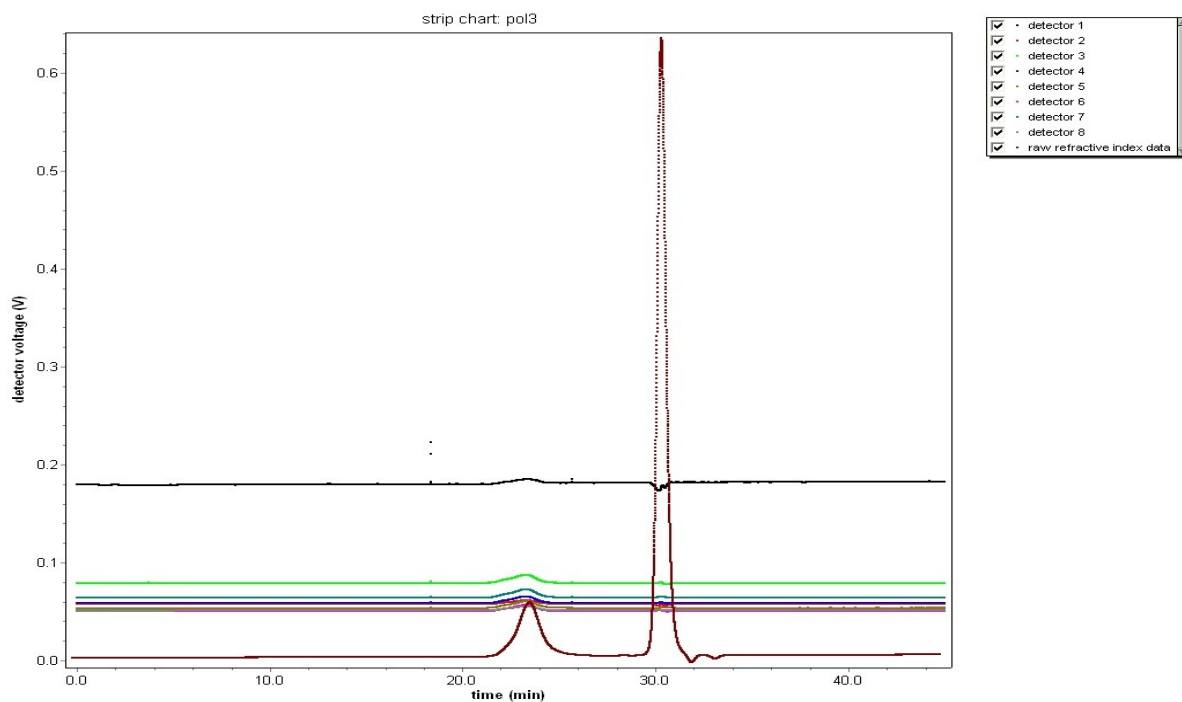


Figura A.10: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 7 com um tempo de polimerização de 2 horas.

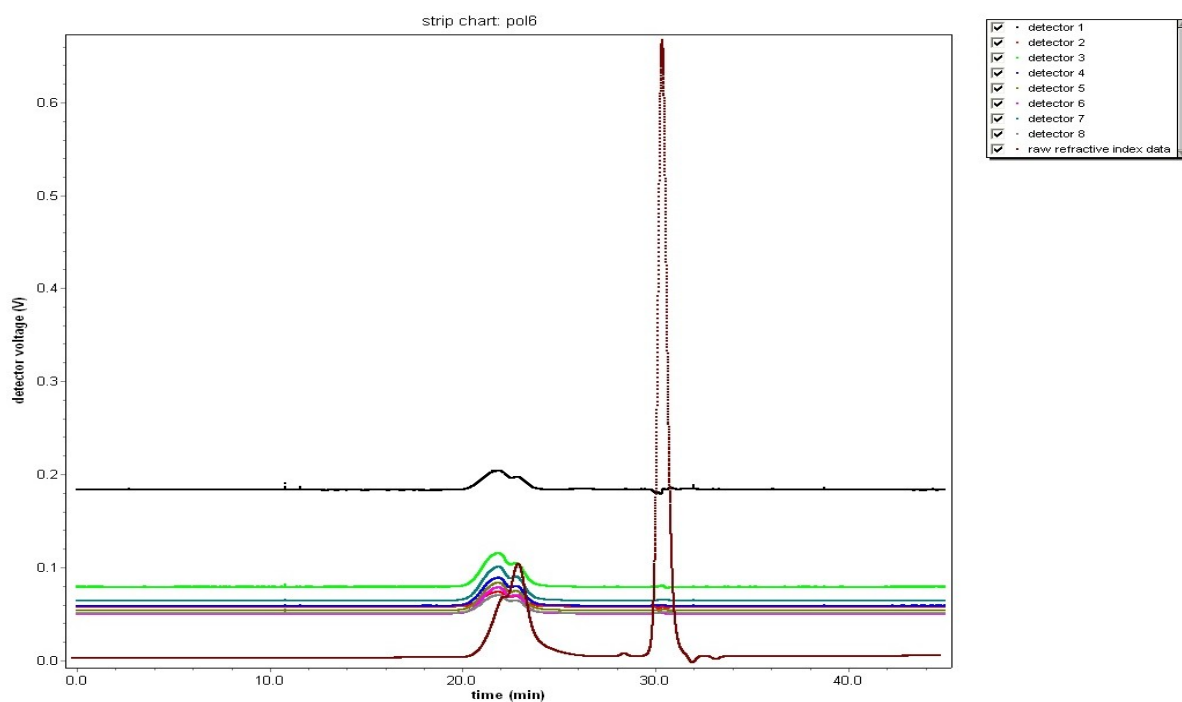


Figura A.11: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 7 com um tempo de polimerização de 8 horas.

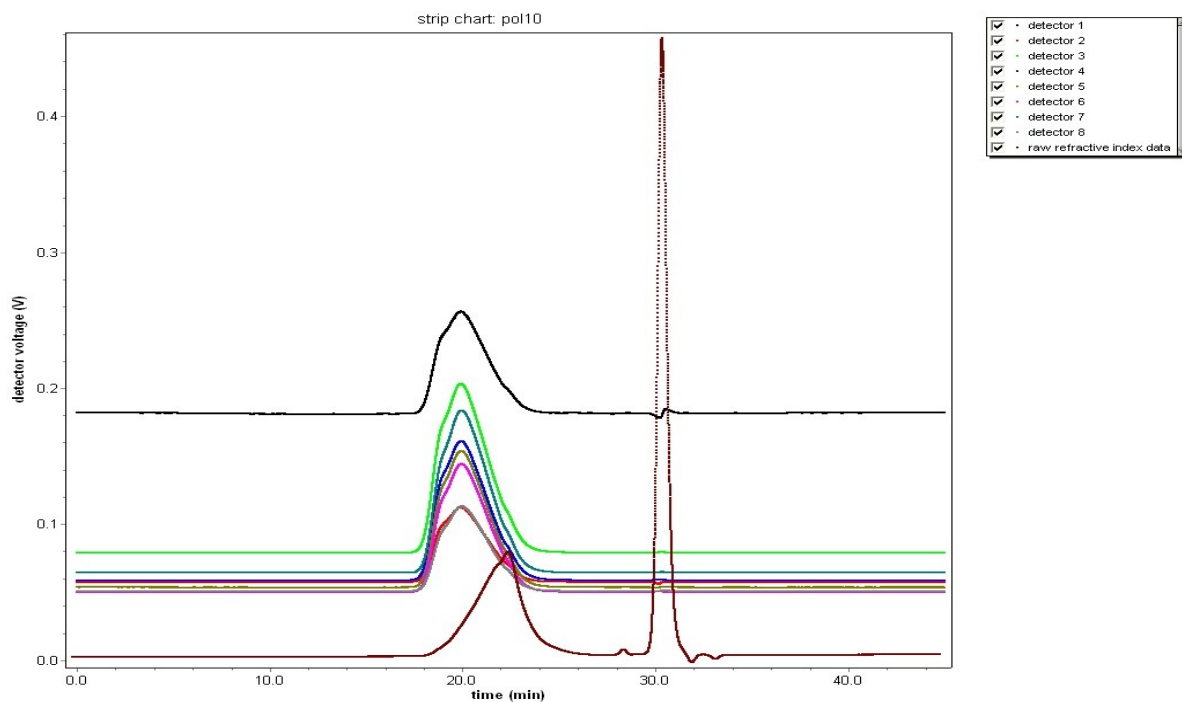


Figura A.12: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 7 com um tempo de polimerização de 16 horas.

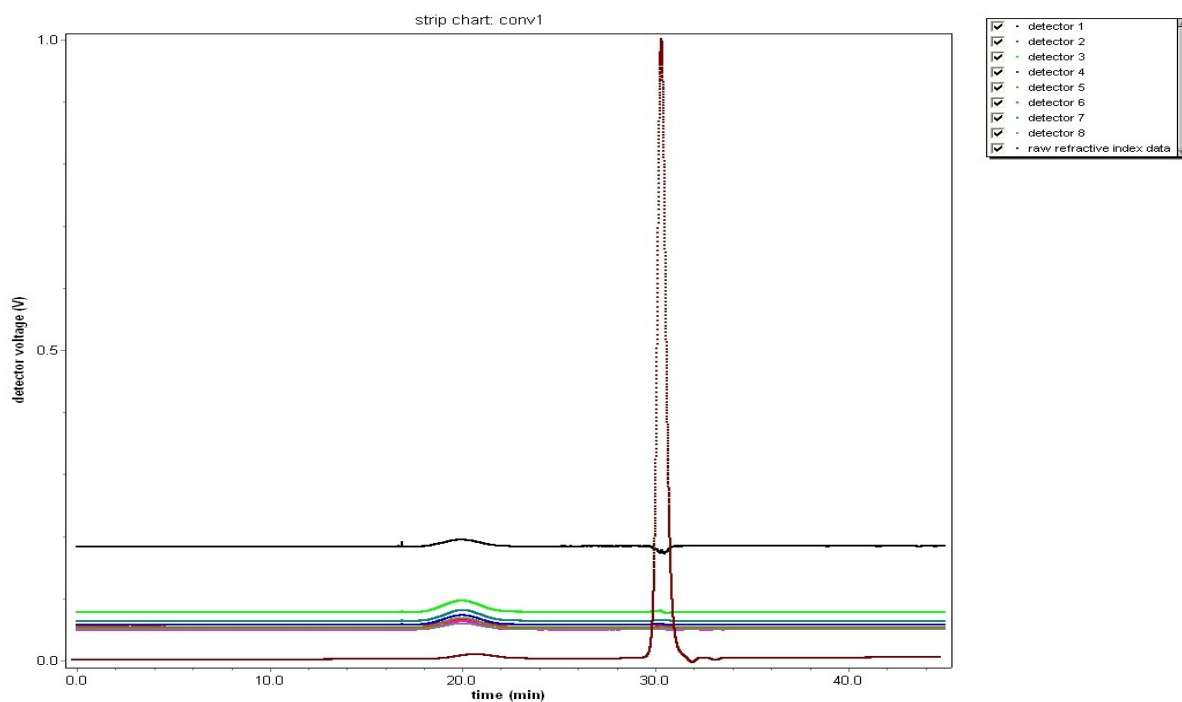


Figura A.13: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 8 com um tempo de polimerização de 0 horas.

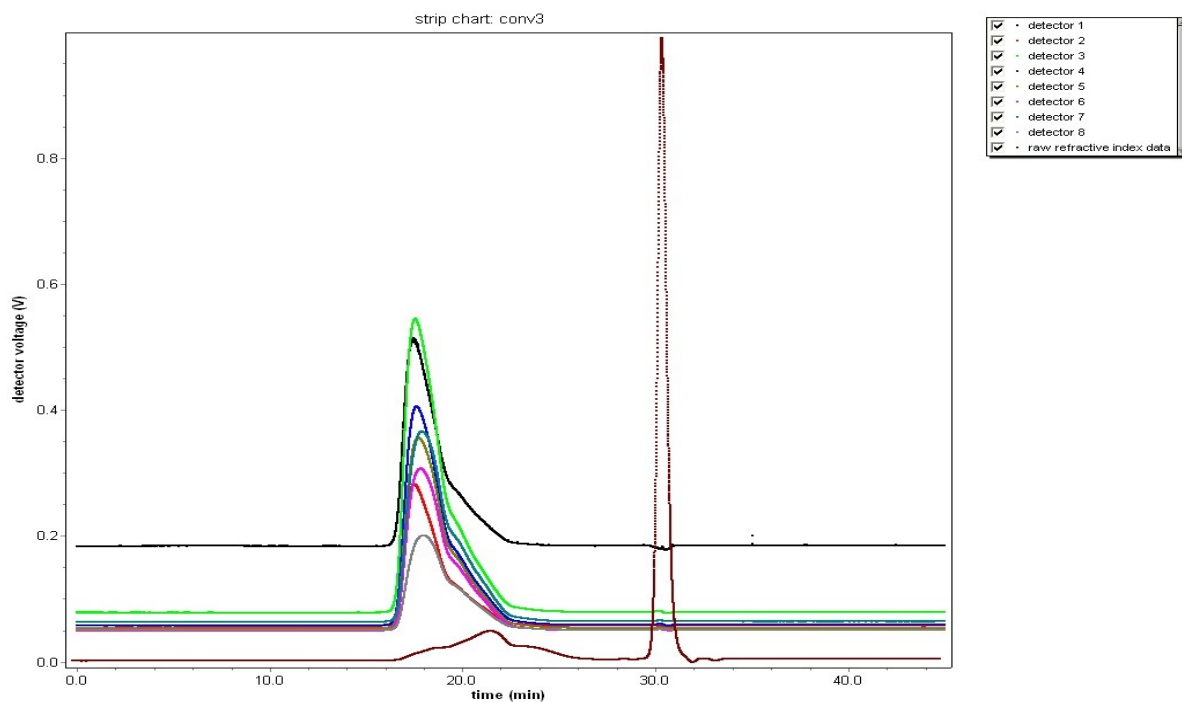


Figura A.14: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 8 com um tempo de polimerização de 1 horas.

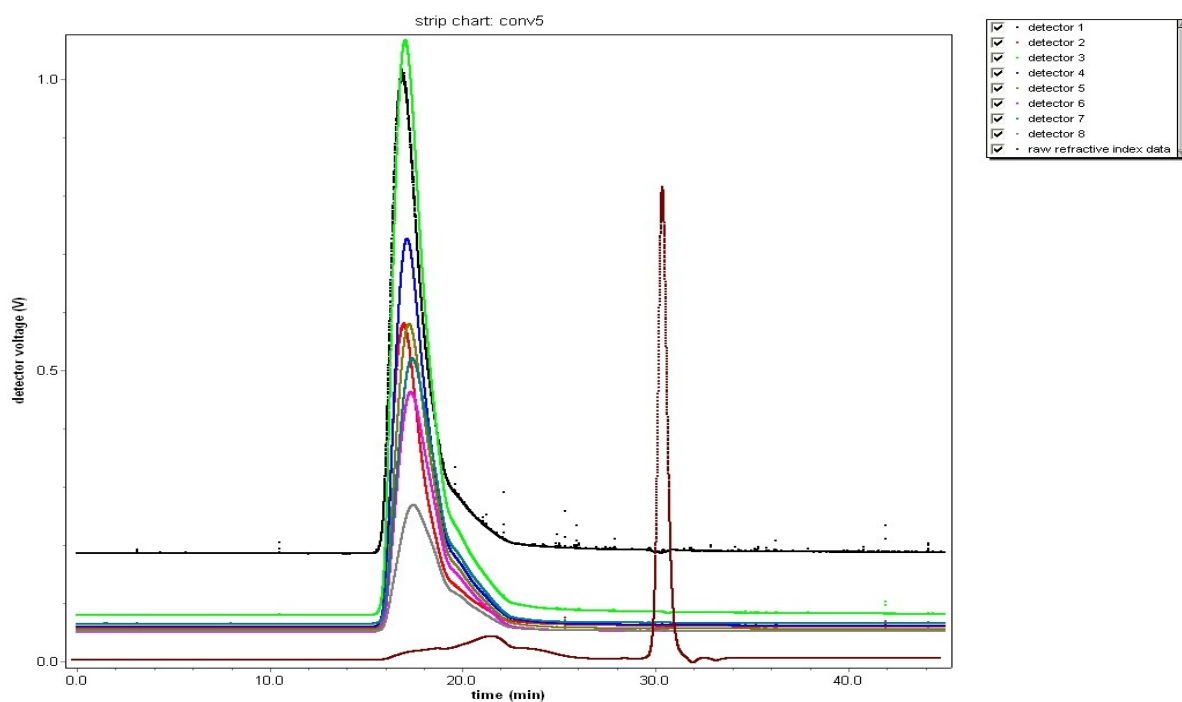


Figura A.15: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 8 com um tempo de polimerização de 1.38 horas.

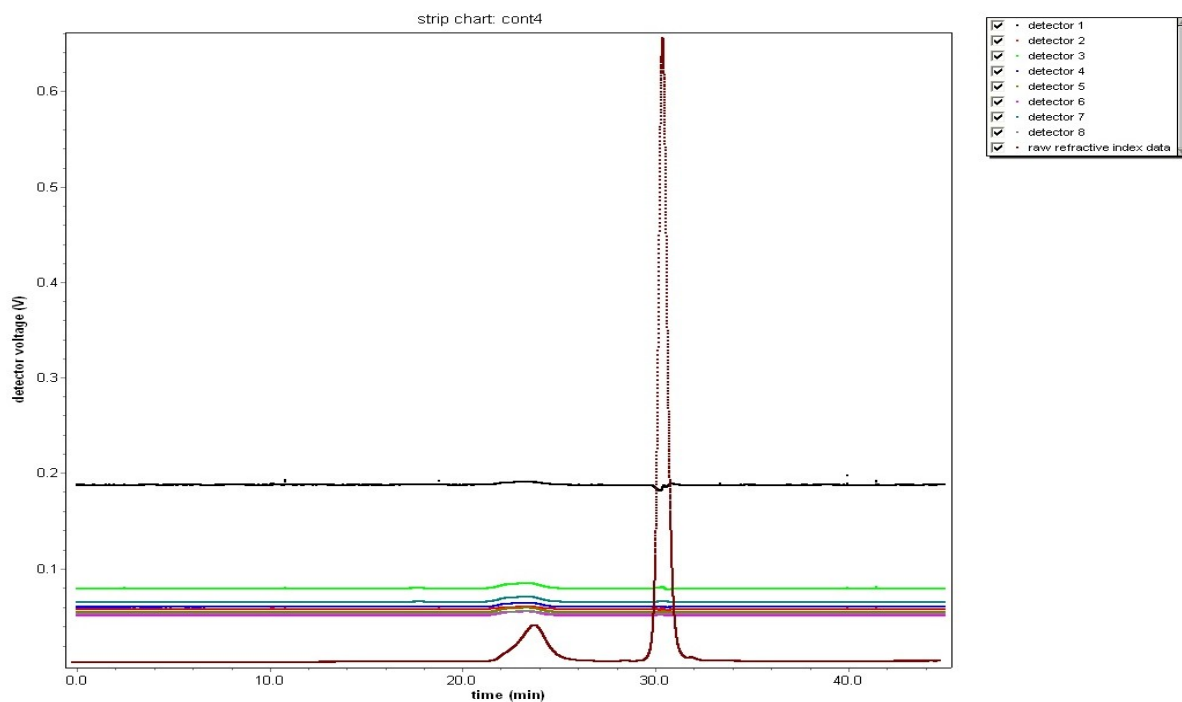


Figura A.16: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 9 com um tempo de polimerização de 1.5 horas.

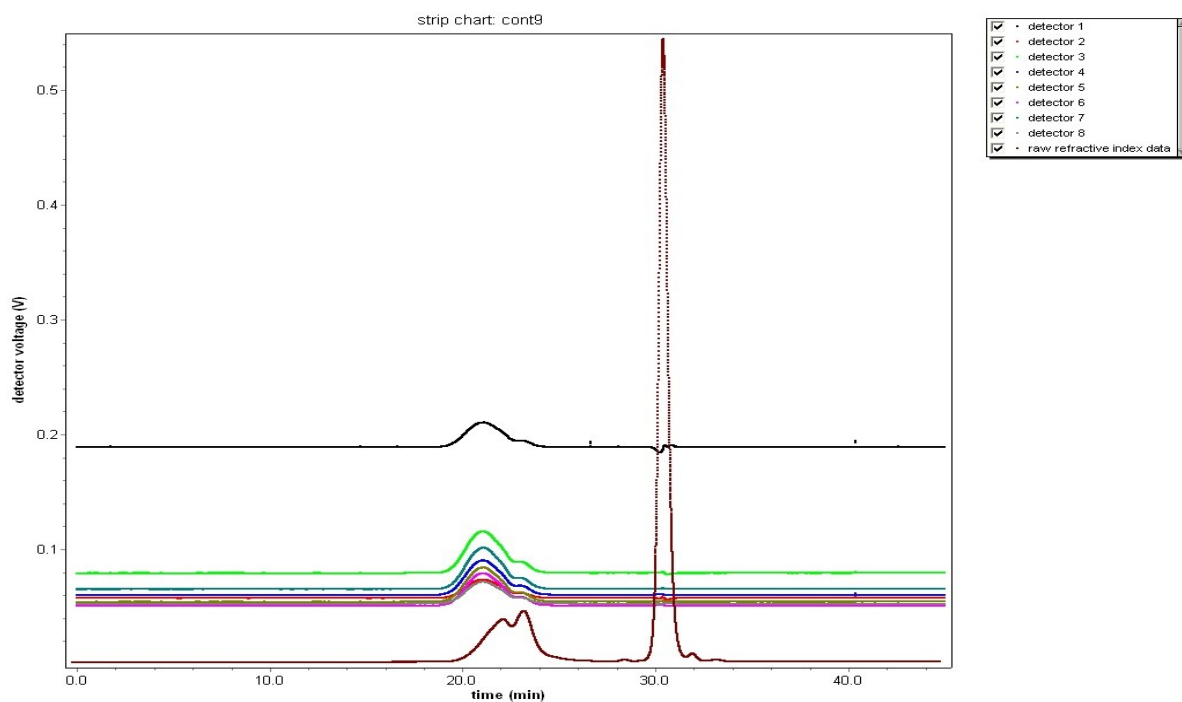


Figura A.17: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 9 com um tempo de polimerização de 4 horas.

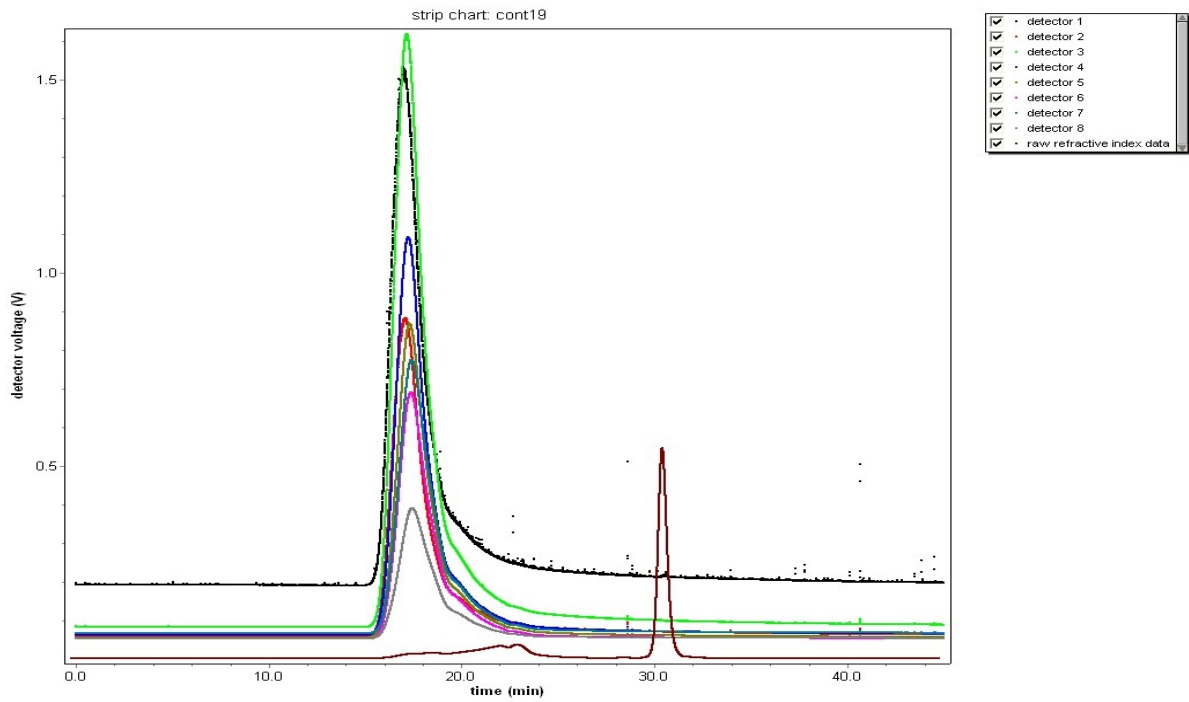


Figura A.18: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 9 com um tempo de polimerização de 7 horas.

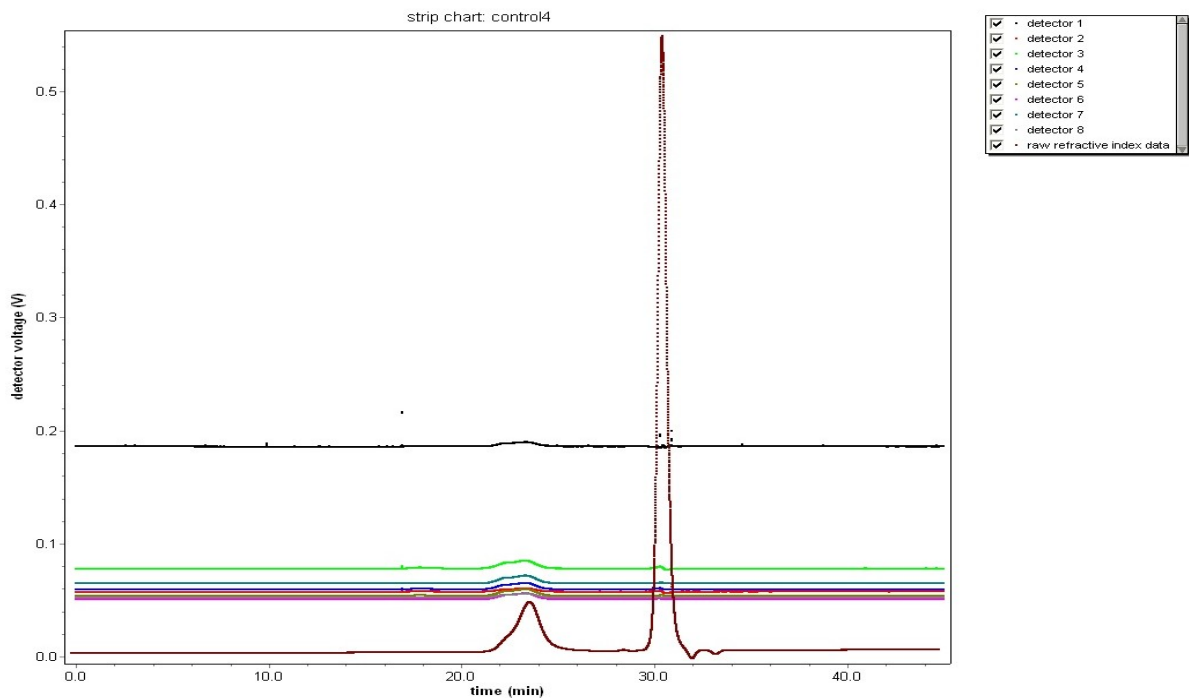


Figura A.19: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 10 com um tempo de polimerização de 2 horas.

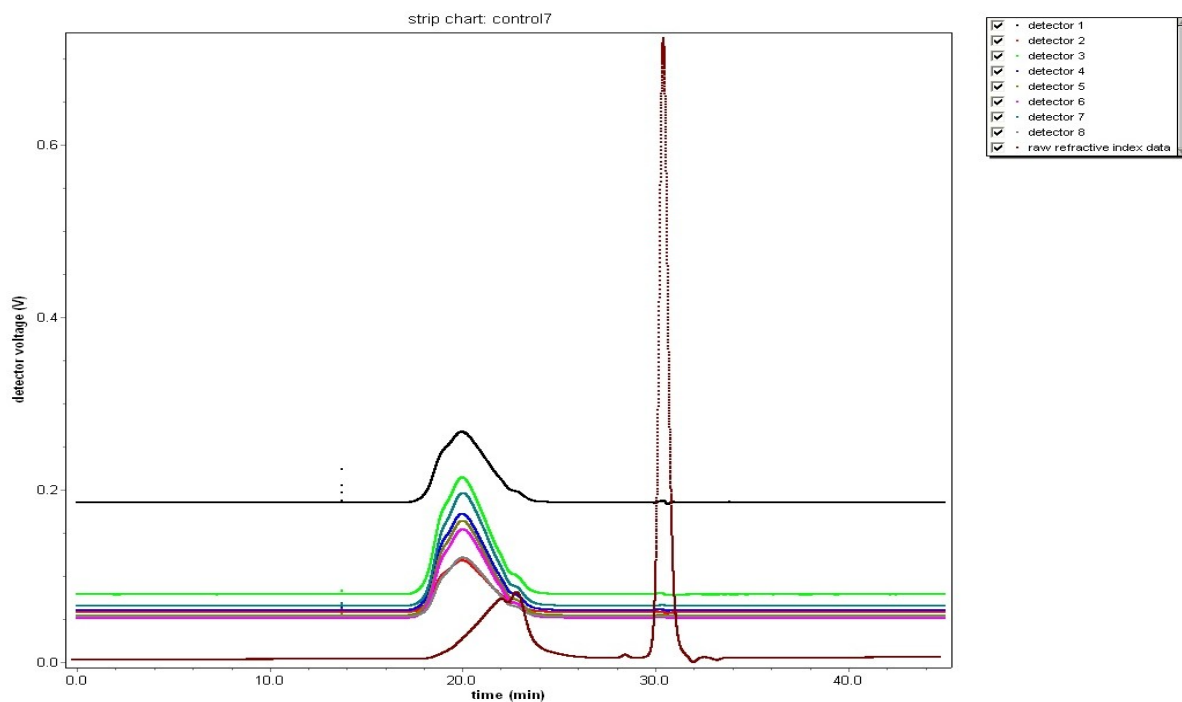


Figura A.20: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 10 com um tempo de polimerização de 8 horas.

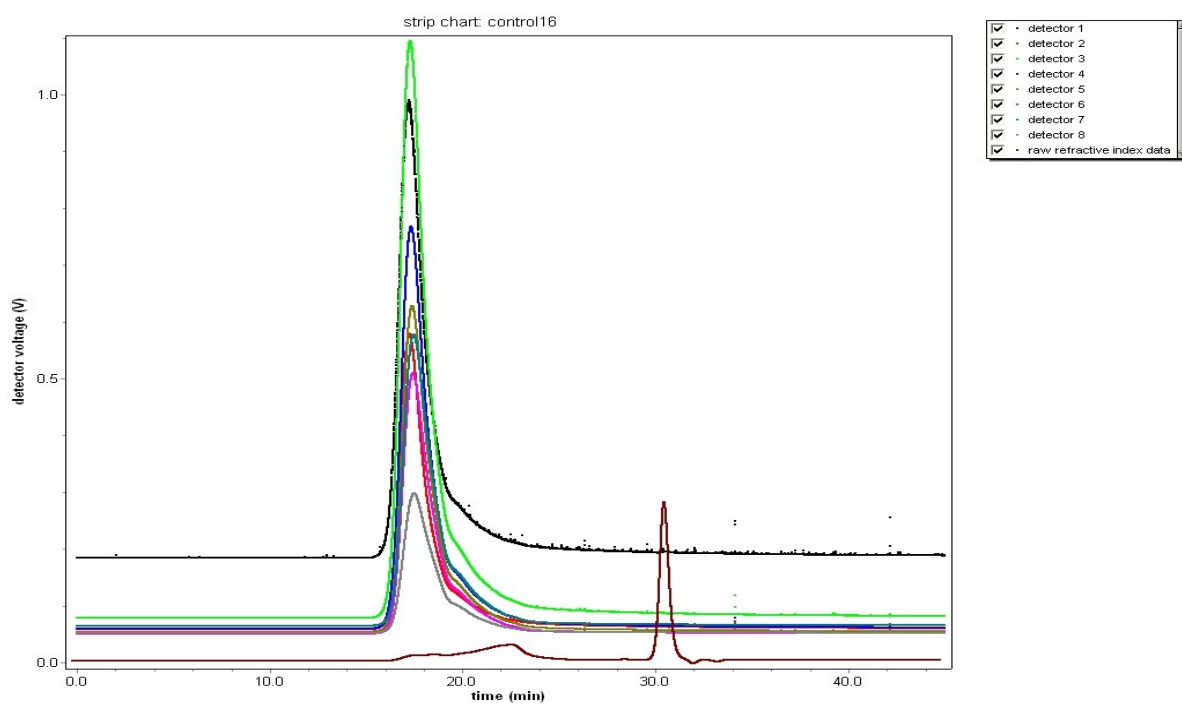


Figura A.21: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 10 com um tempo de polimerização de 11.78 horas.

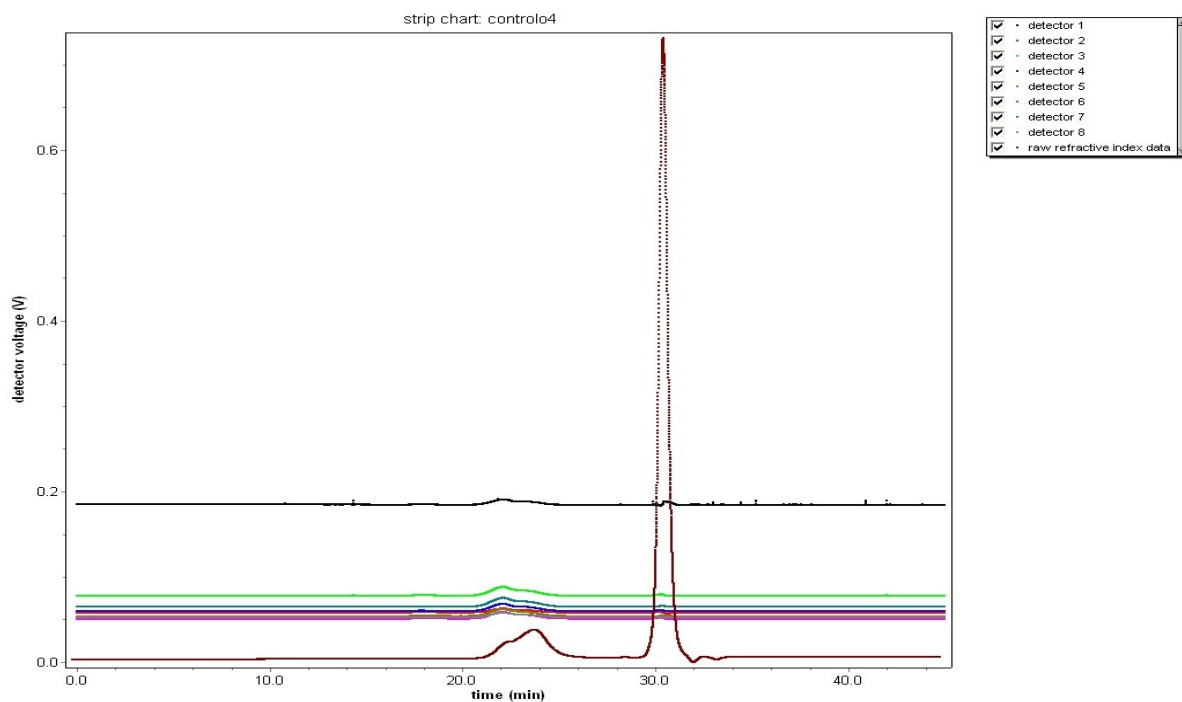


Figura A.22: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 11 com um tempo de polimerização de 1.5 horas.

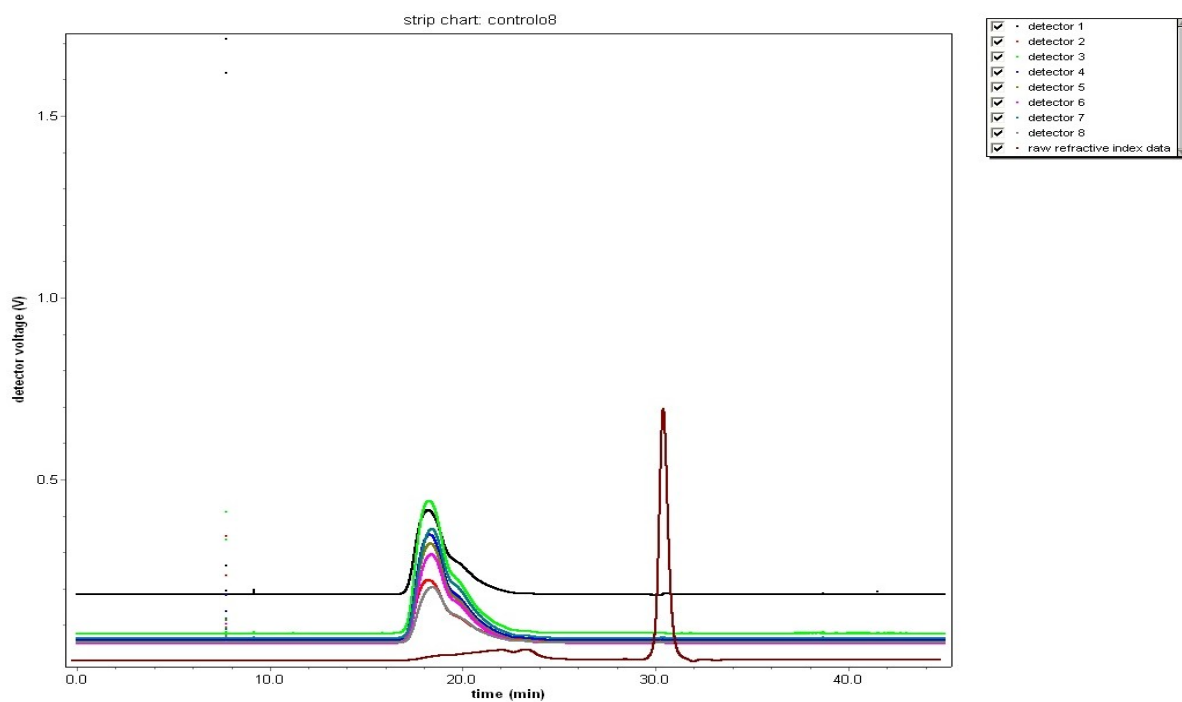


Figura A.23: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 11 com um tempo de polimerização de 3.25 horas.

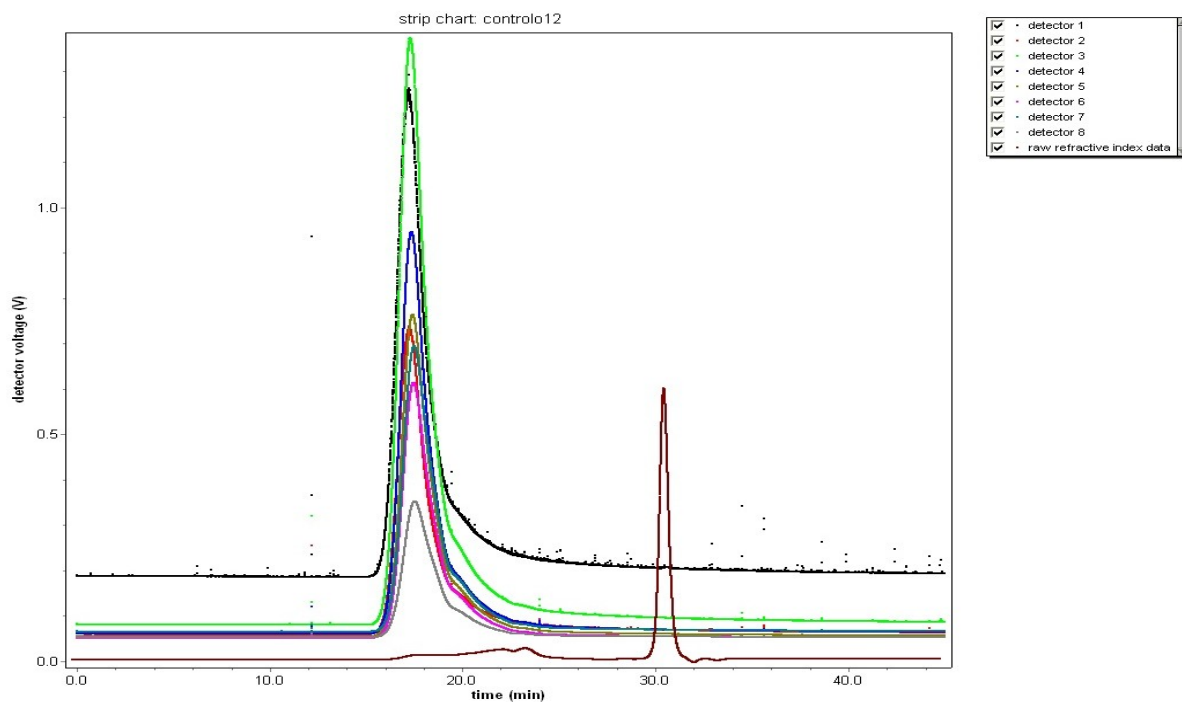


Figura A.24: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 11 com um tempo de polimerização de 3.65 horas.

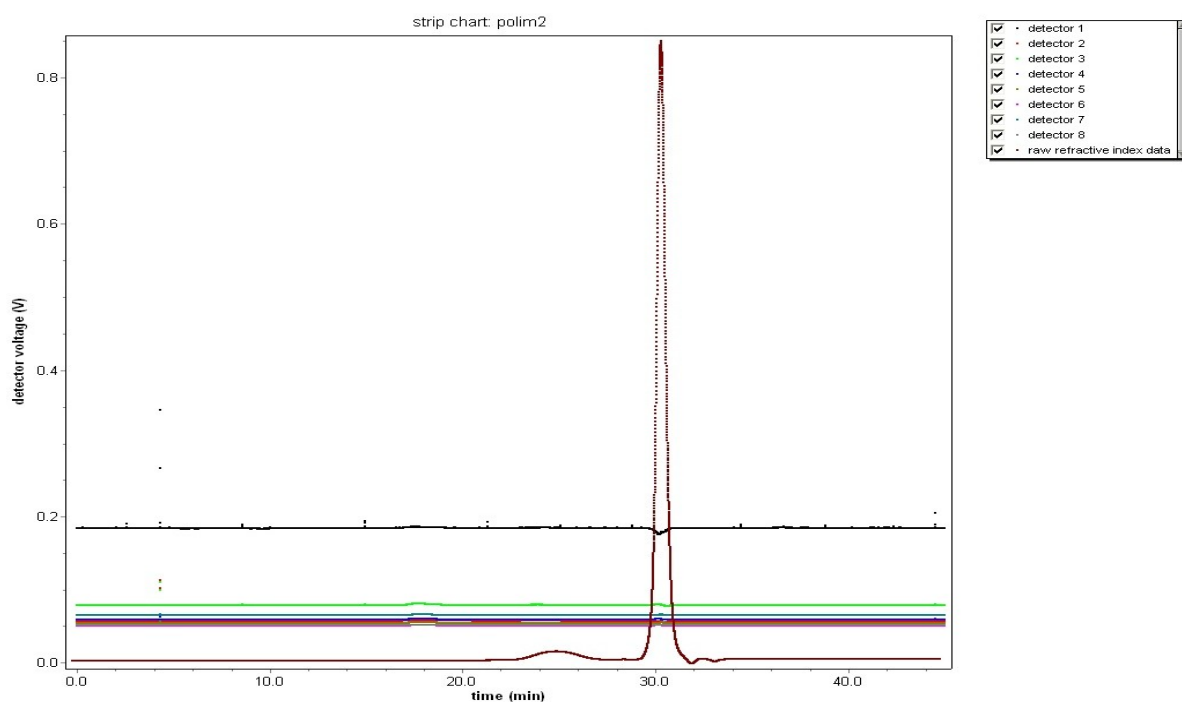


Figura A.25: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 12 com um tempo de polimerização de 0.5 horas.

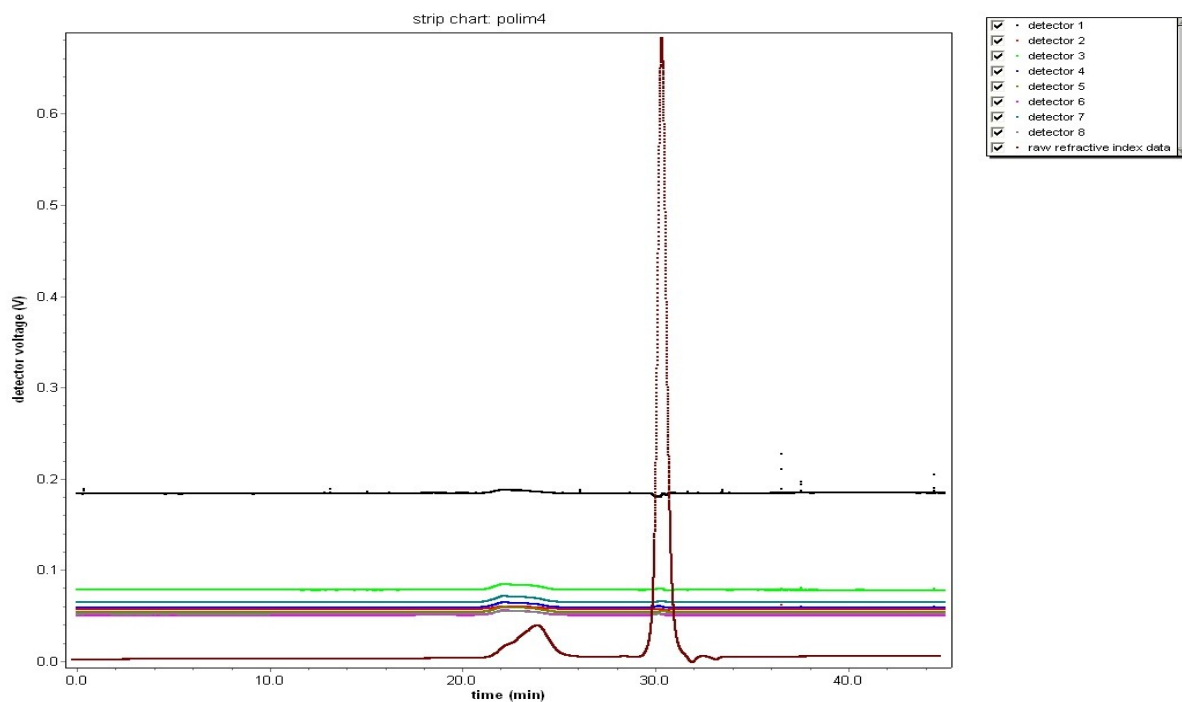


Figura A.26: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 12 com um tempo de polimerização de 2 horas.

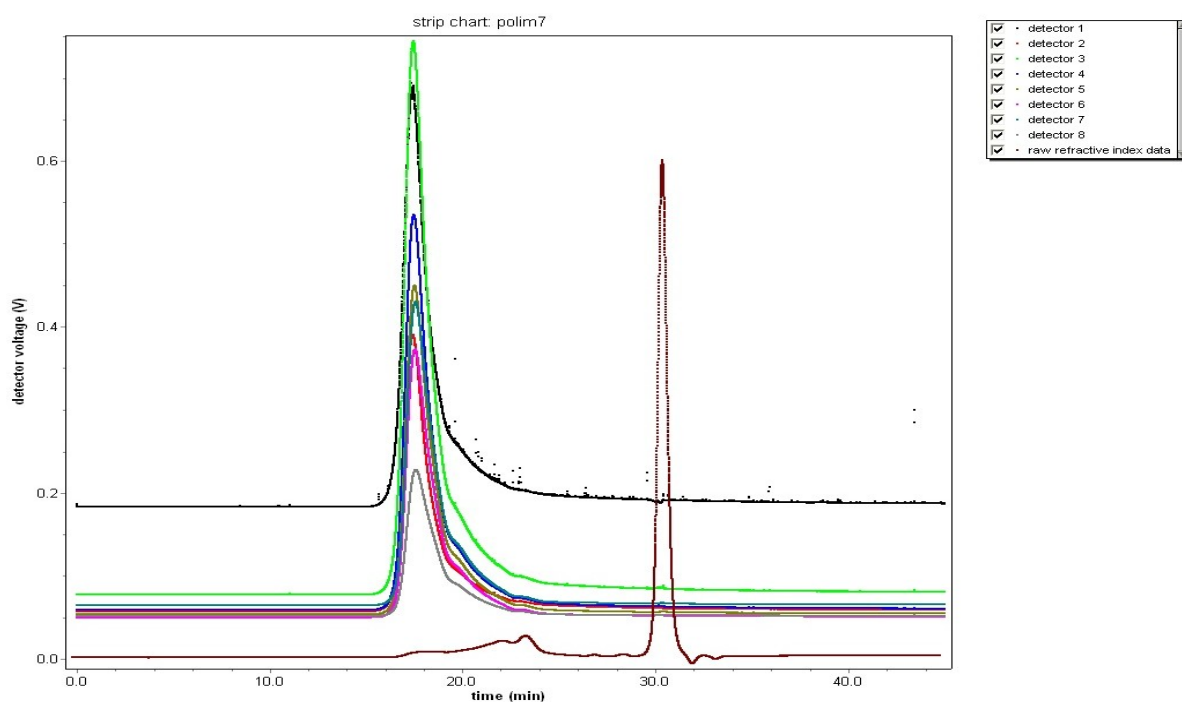


Figura A.27: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 12 com um tempo de polimerização de 4.97 horas.

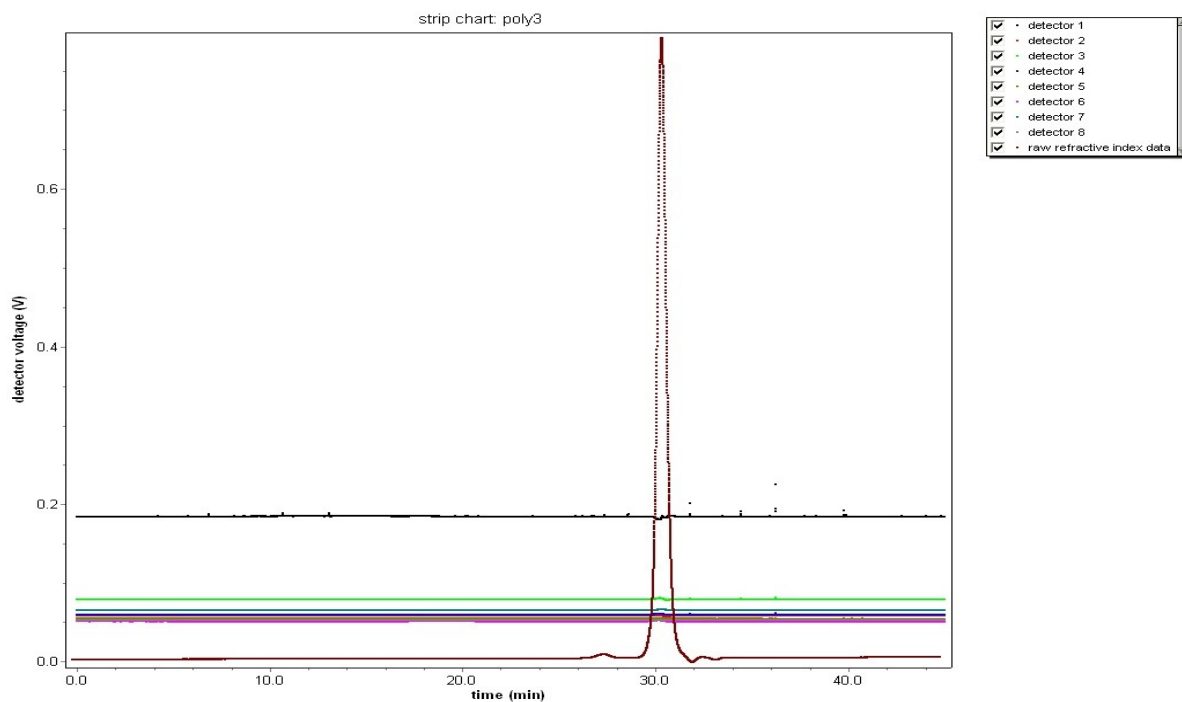


Figura A.28: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 13 com um tempo de polimerização de 1 hora.

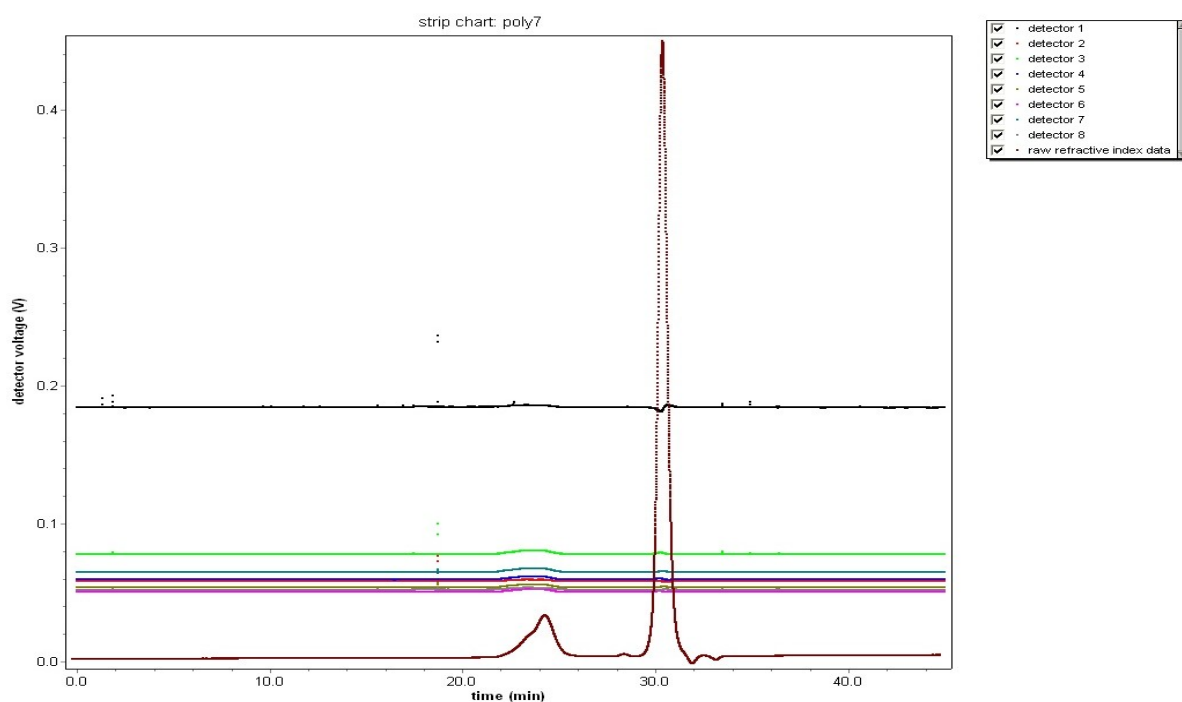


Figura A.29: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 13 com um tempo de polimerização de 5 horas.

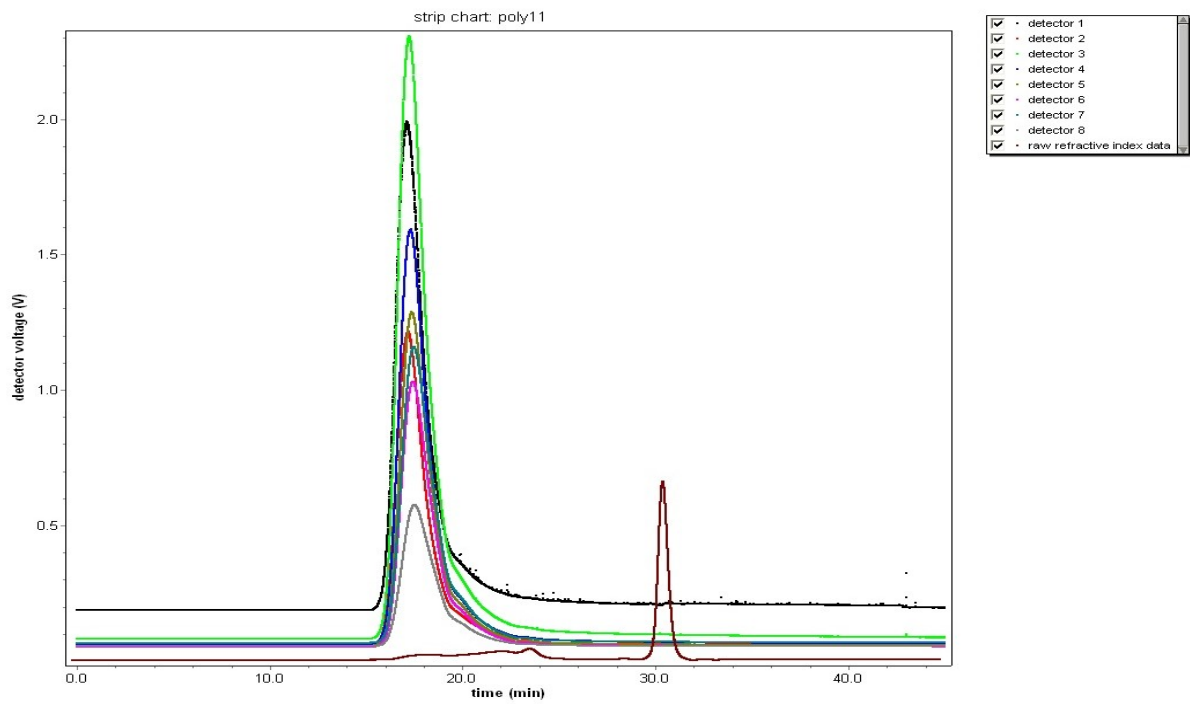


Figura A.30: Sinais absolutos do detector de índice de refração e dos oito detectores de dispersão de luz observados num cromatograma SEC correspondentes à experiência 13 com um tempo de polimerização de 8.93 horas.

Anexo B

As figuras B.1 a B.30 representam a variação da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC em diferentes experiências e a vários tempos de polimerização. Mostra a possibilidade de obter informações sobre a variação da massa molecular e do raio de giração a partir do software ASTRA V.

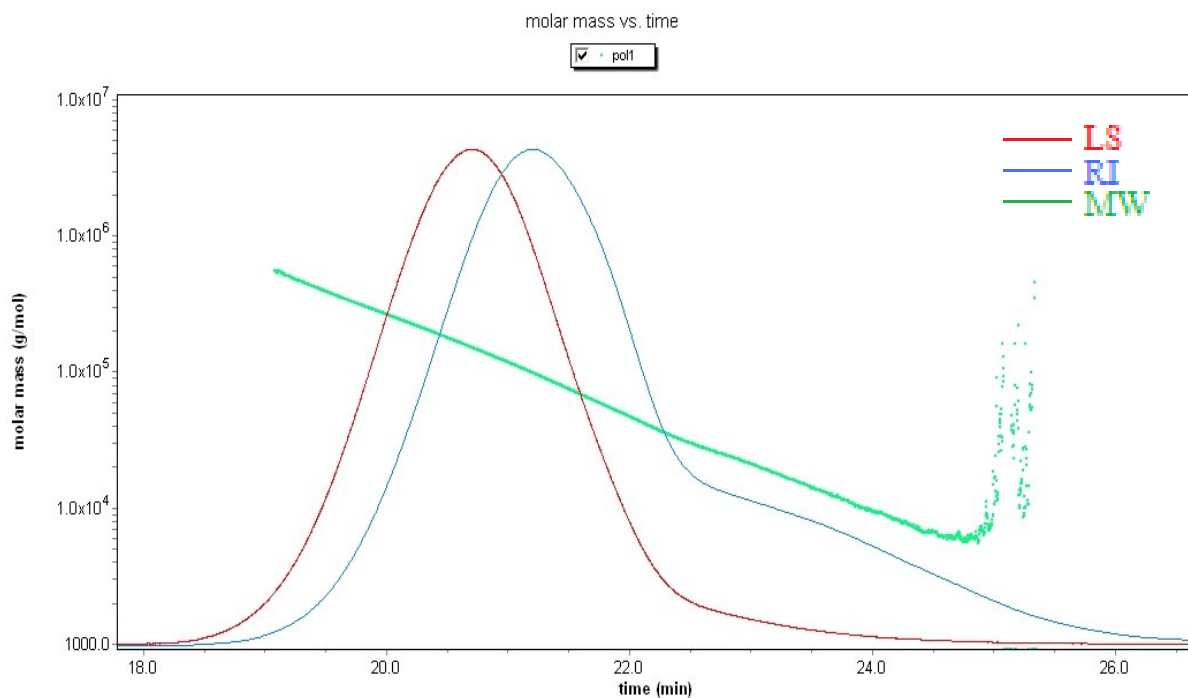


Figura B.1: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 2 horas na experiência 4.

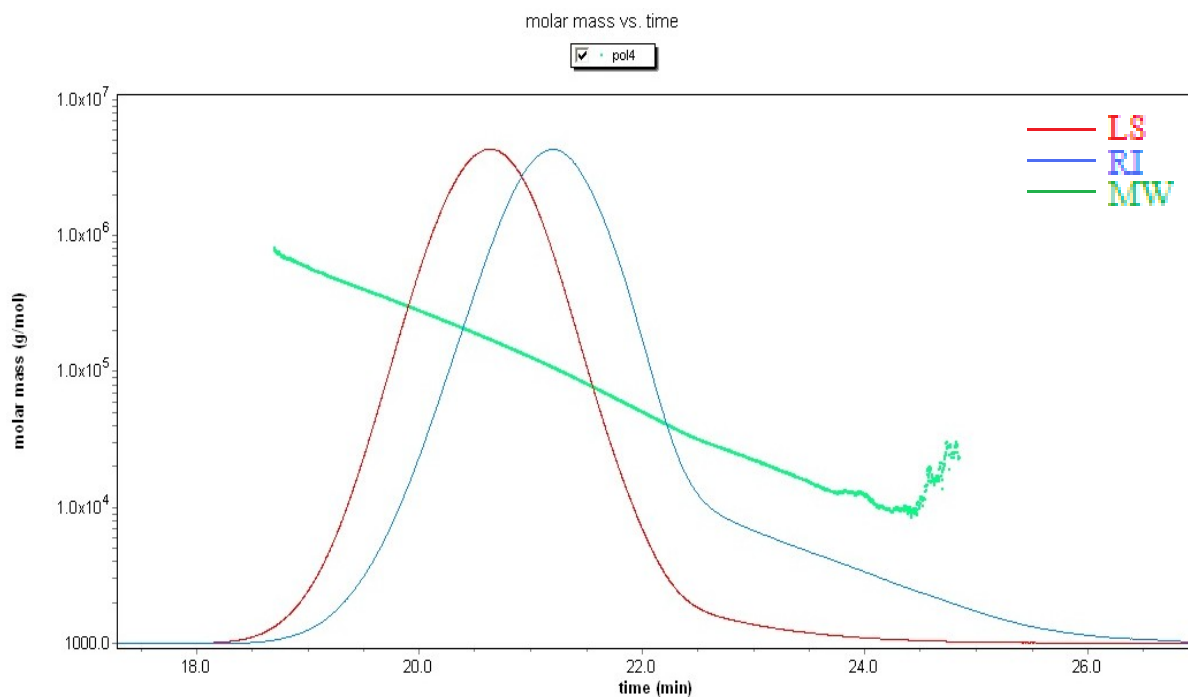


Figura B.2: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 8 horas na experiência 4.

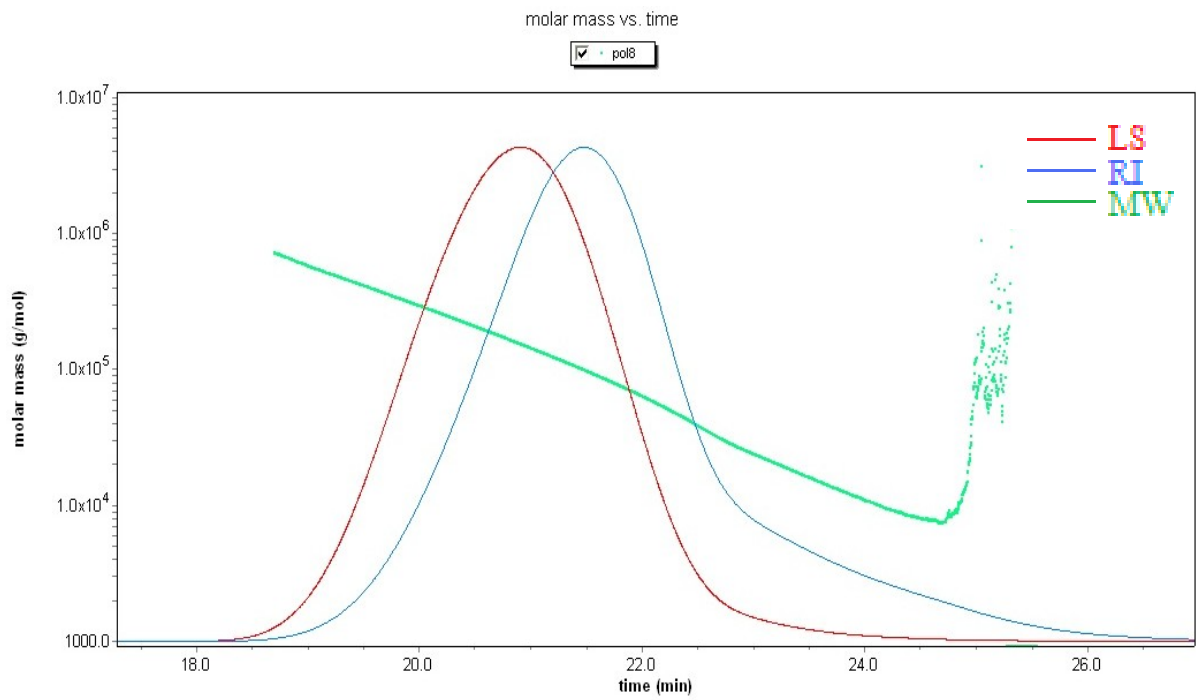


Figura B.3: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 16 horas na experiência 4.

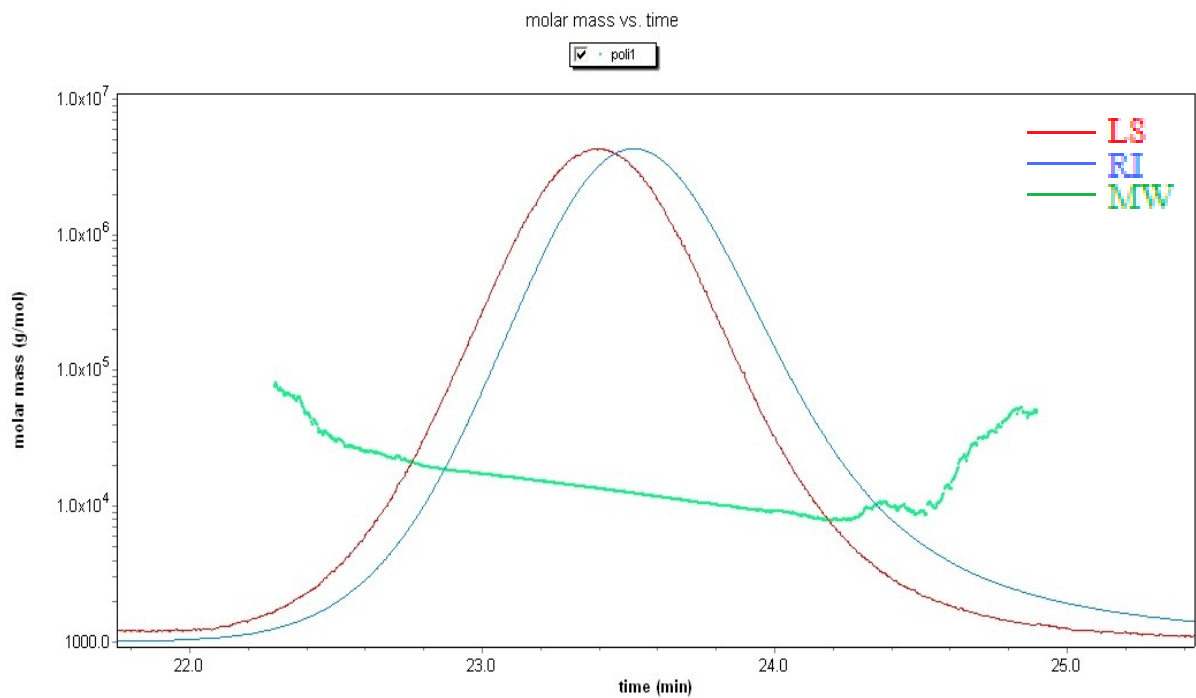


Figura B.4: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 2 horas na experiência 5.

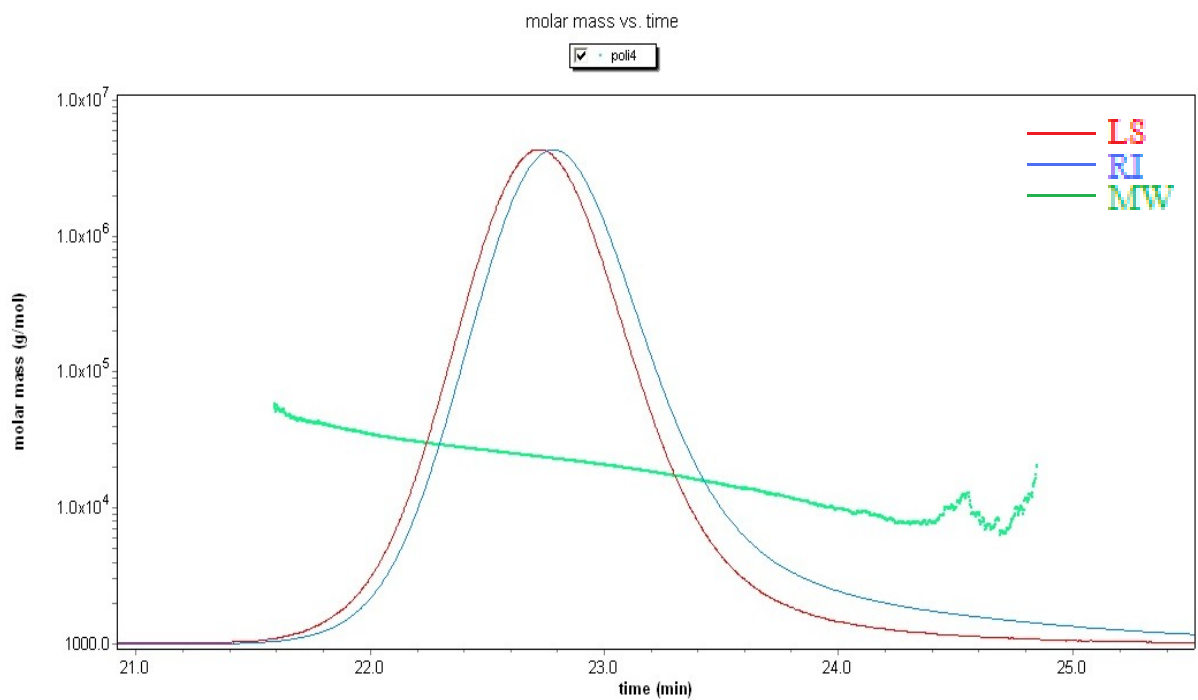


Figura B.5: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 8 horas na experiência 5.

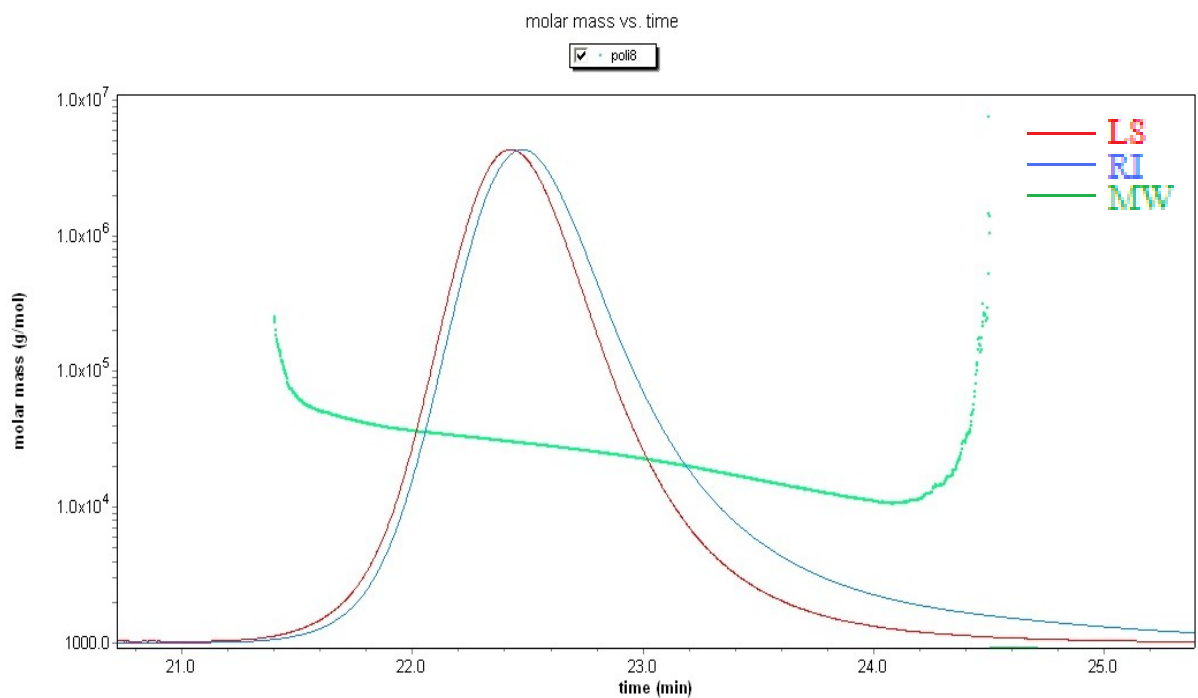


Figura B.6: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 16 horas na experiência 5.

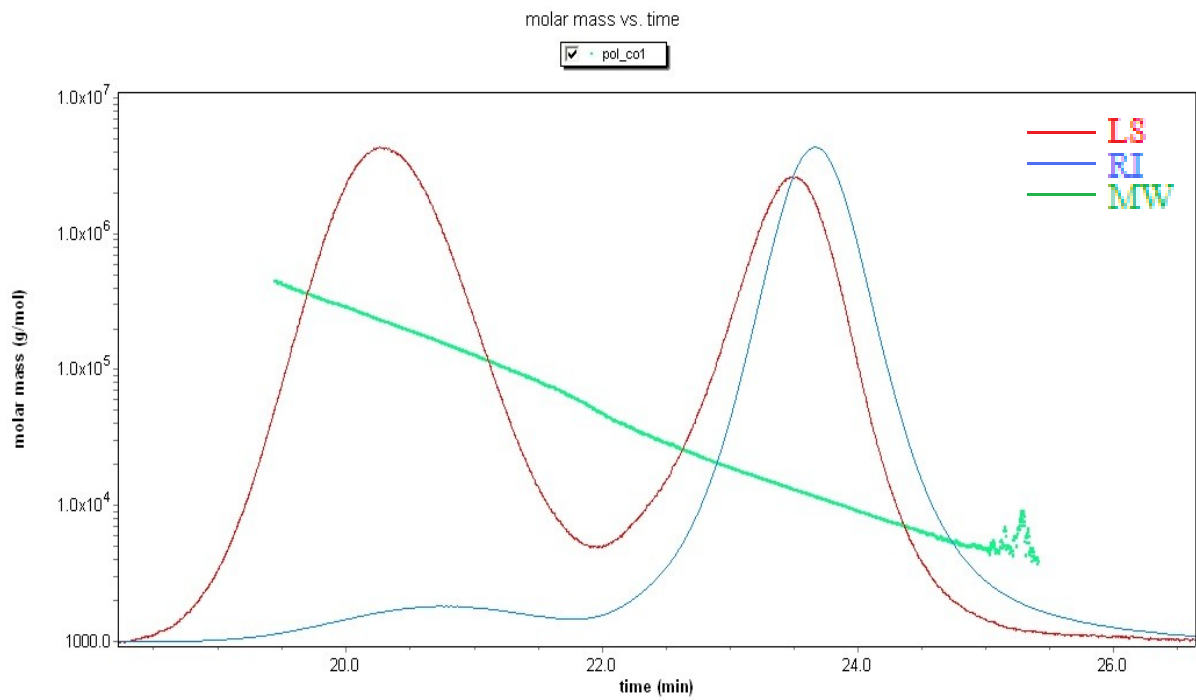


Figura B.7: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 2 horas na experiência 6.

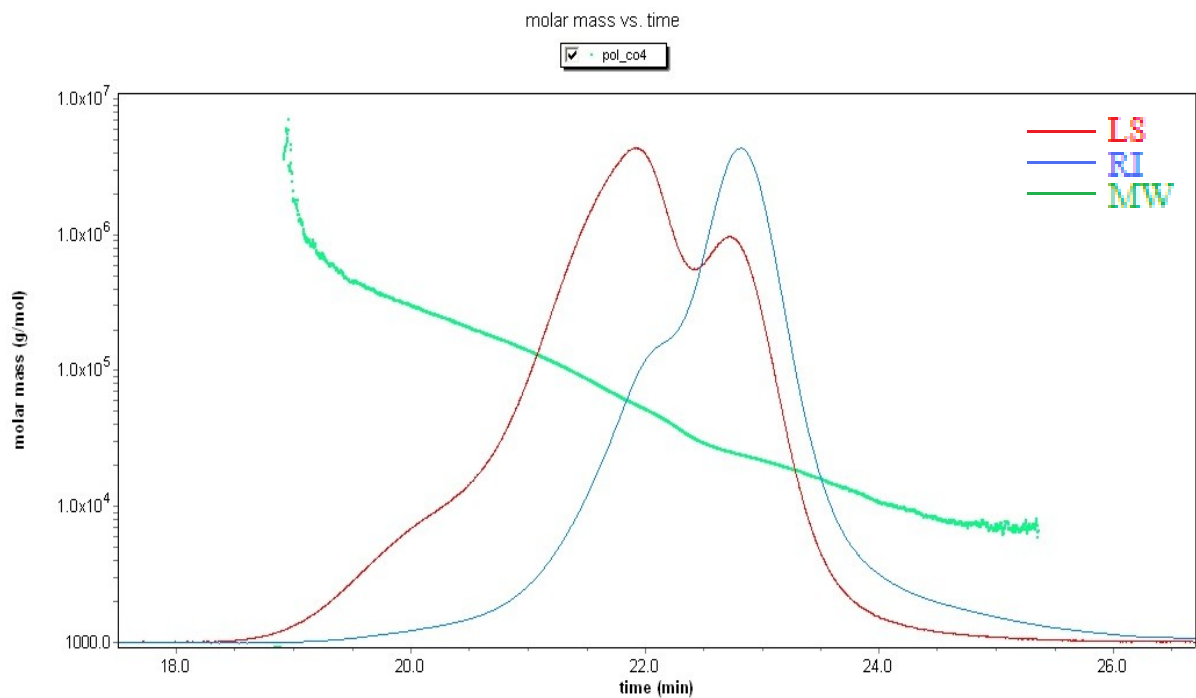


Figura B.8: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 8 horas na experiência 6.

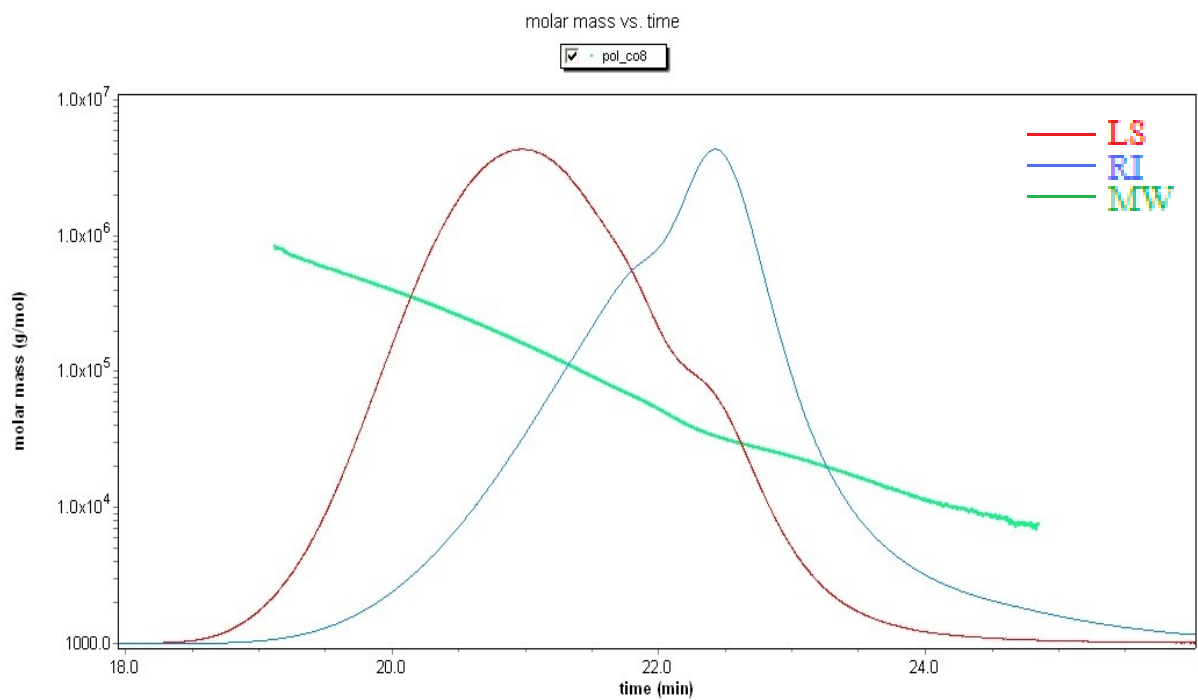


Figura B.9: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 16 horas na experiência 6.

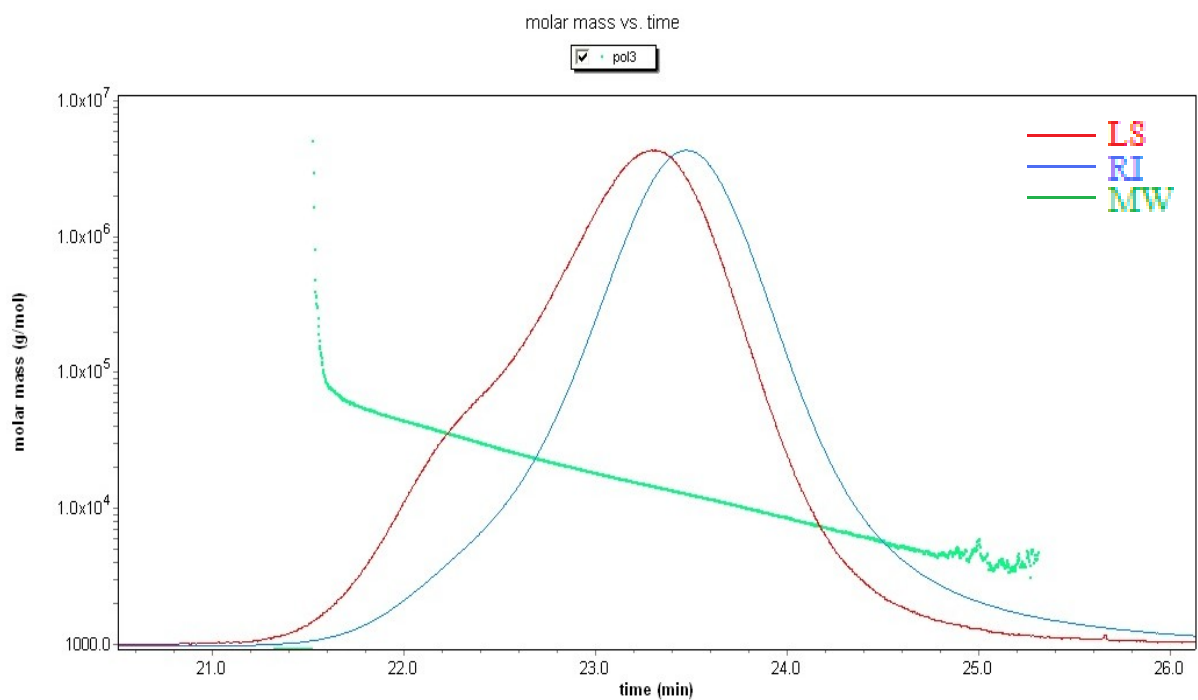


Figura B.10: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 2 horas na experiência 7.

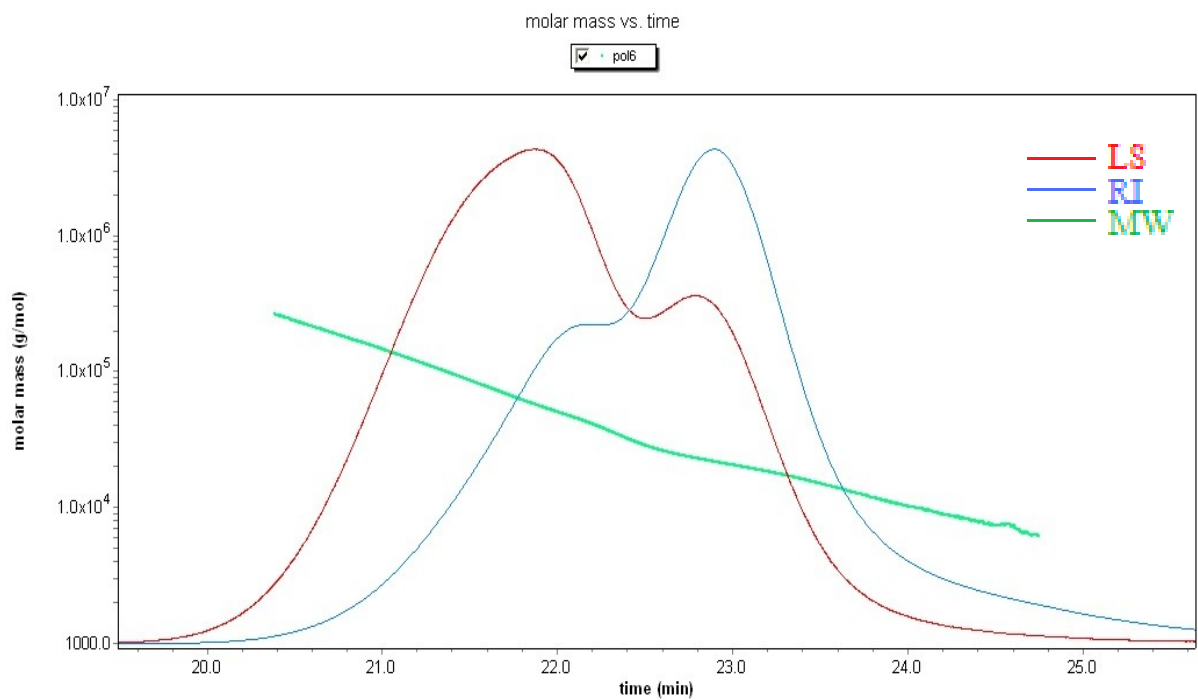


Figura B.11: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 8 horas na experiência 7.

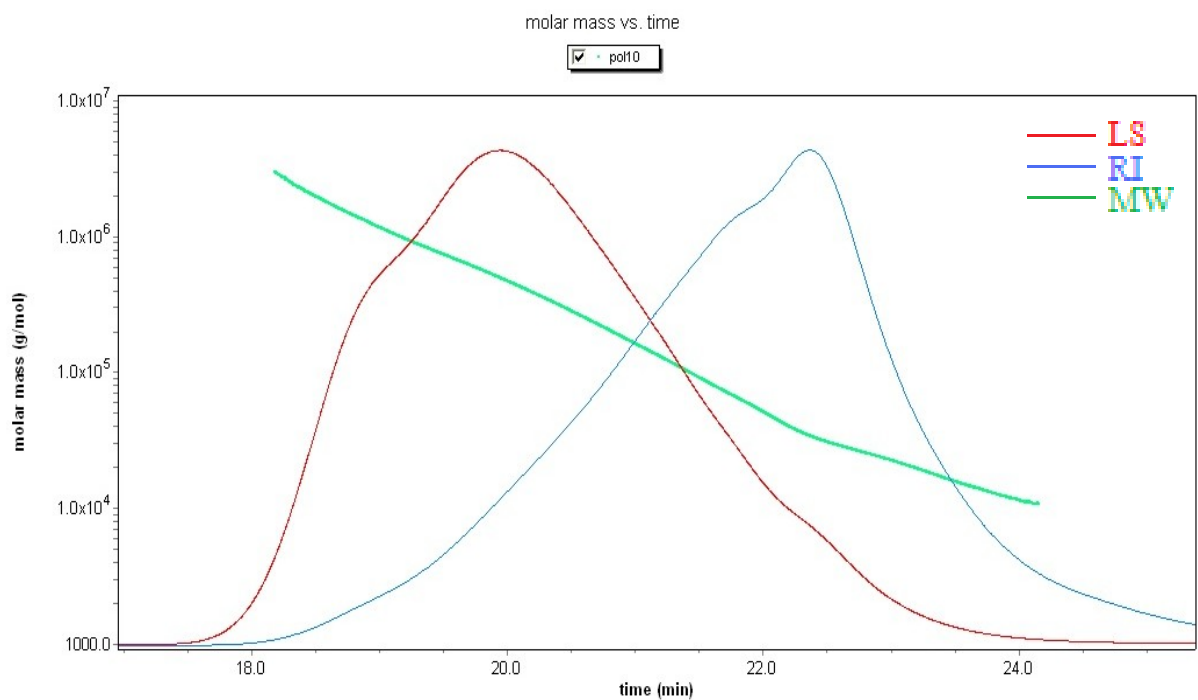


Figura B.12: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 16 horas na experiência 7.

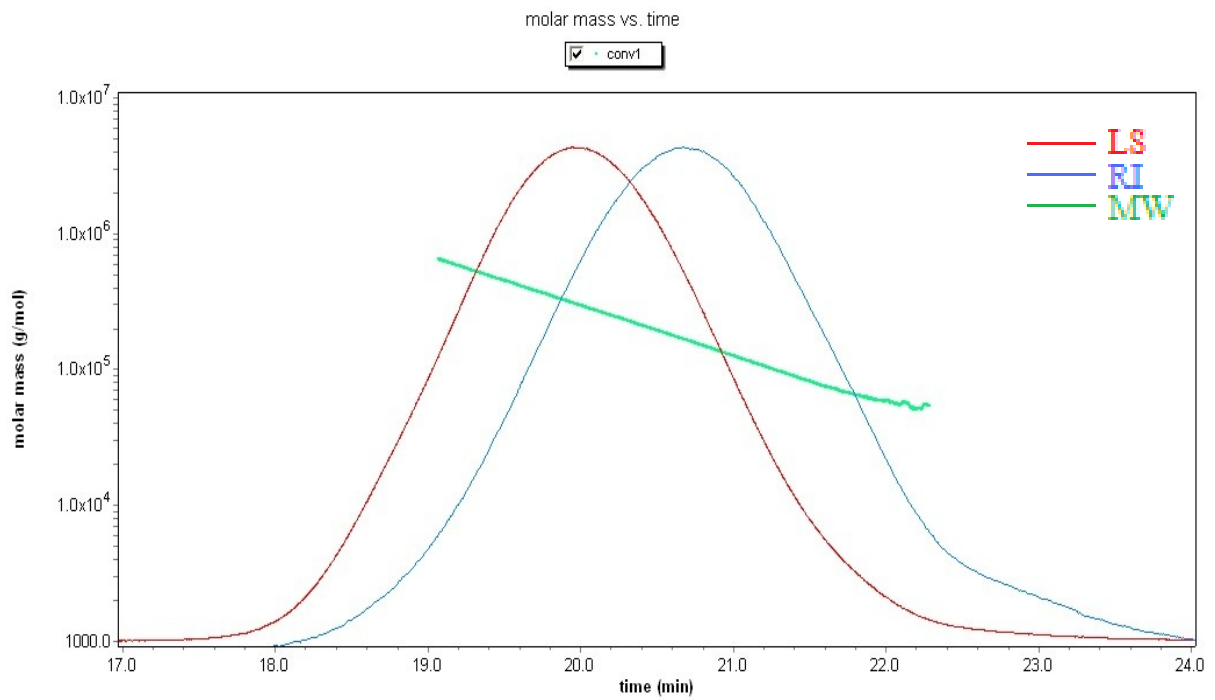


Figura B.13: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 0 horas na experiência 8.

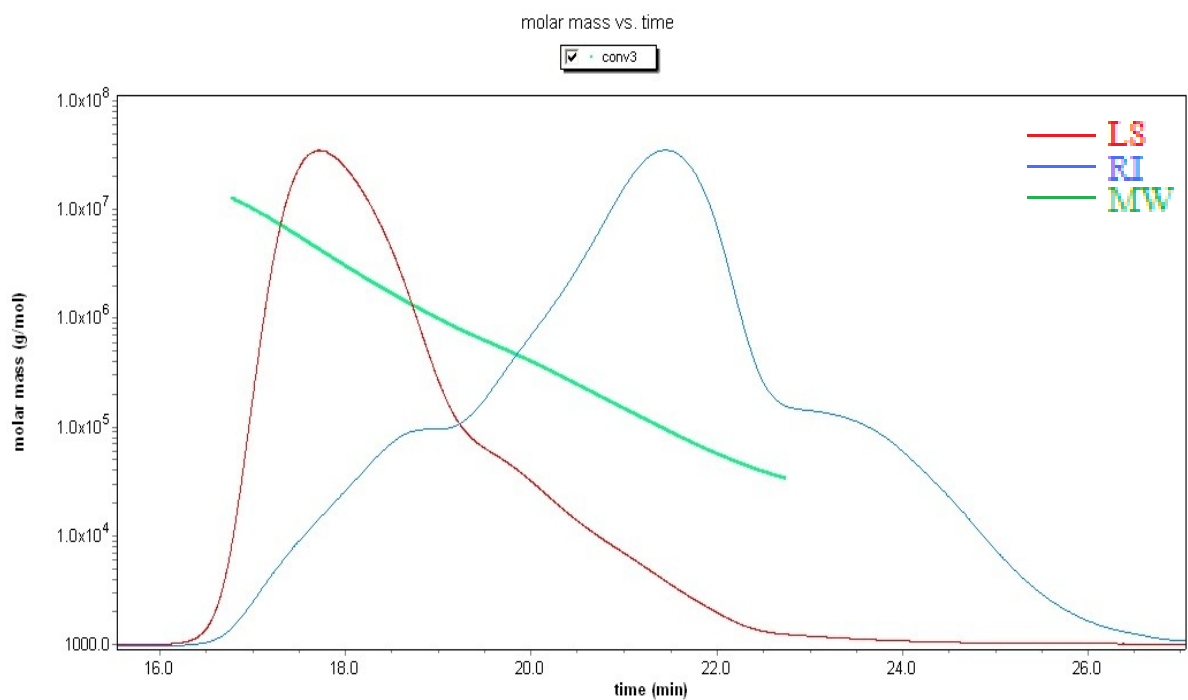


Figura B.14: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 1 horas na experiência 8.

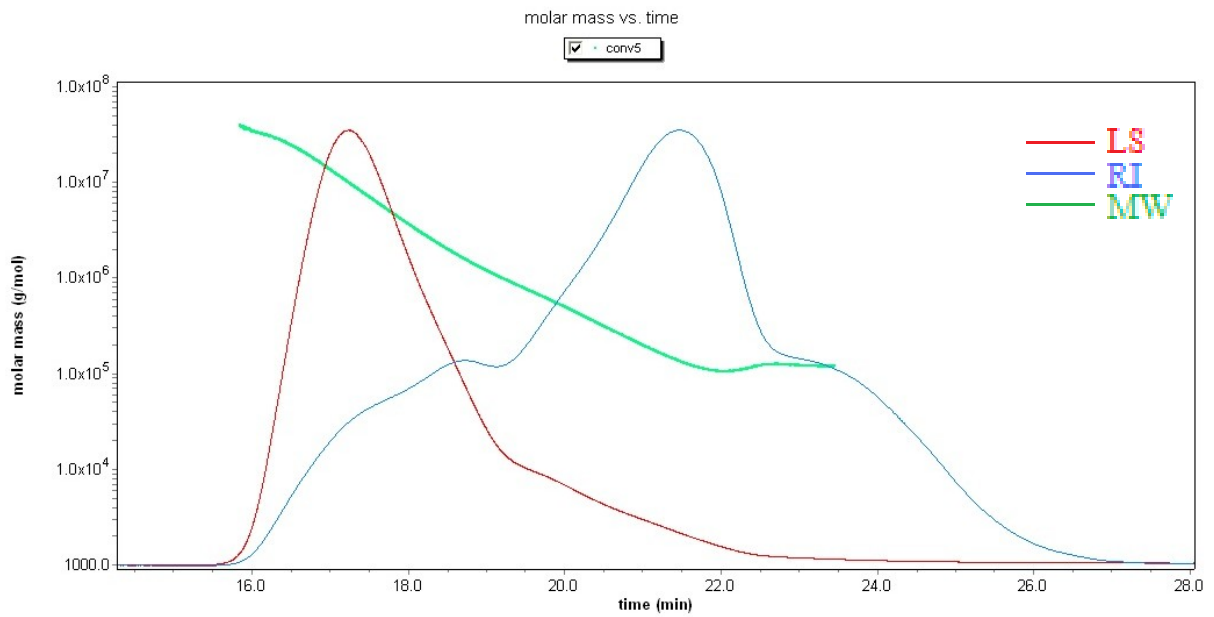


Figura B.15: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 1.38 horas na experiência 8.

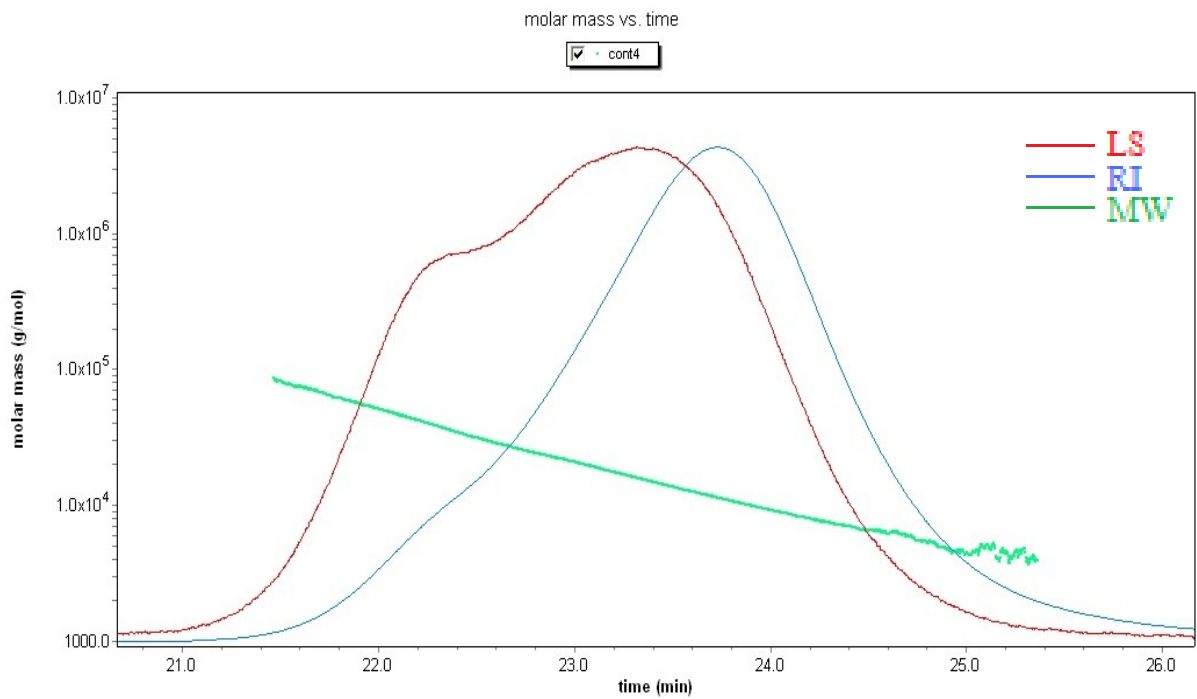


Figura B.16: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 1.5 horas na experiência 9.

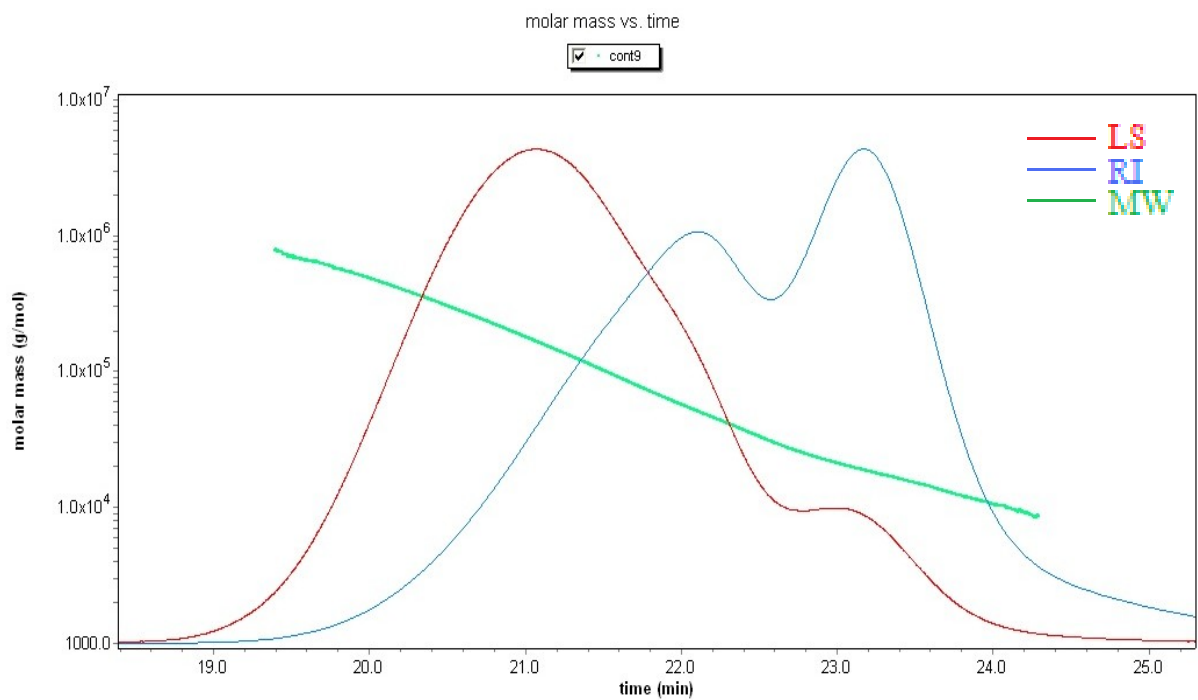


Figura B.17: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 4 horas na experiência 9.

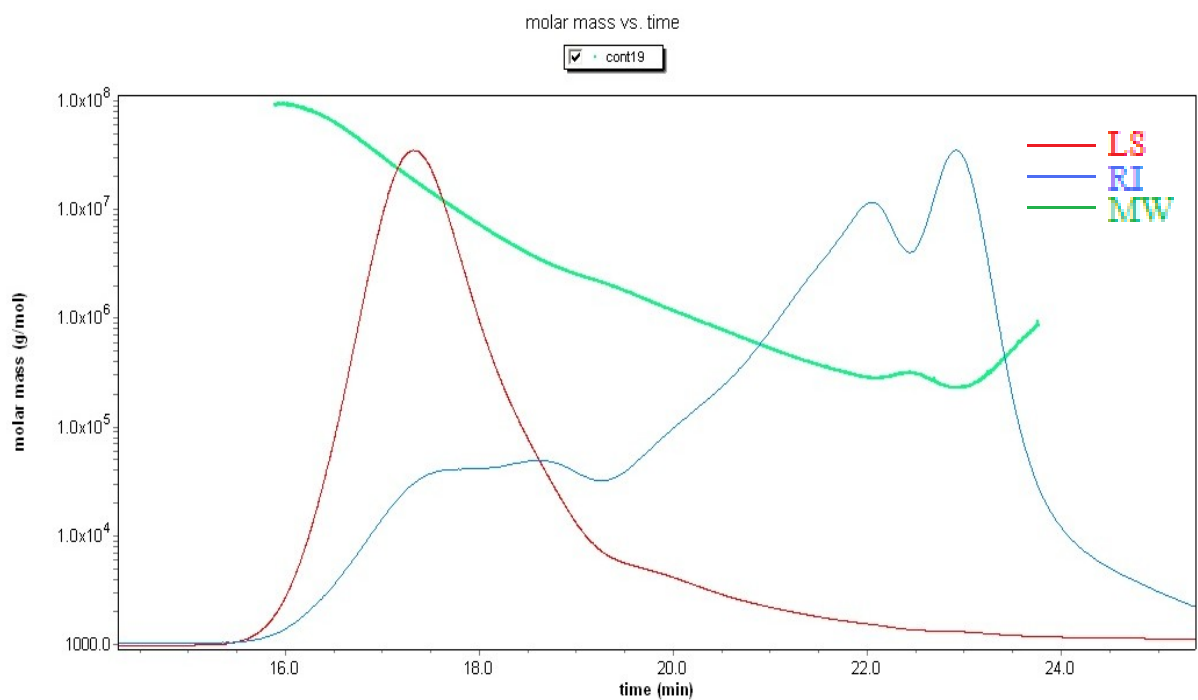


Figura B.18: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 7 horas na experiência 9.

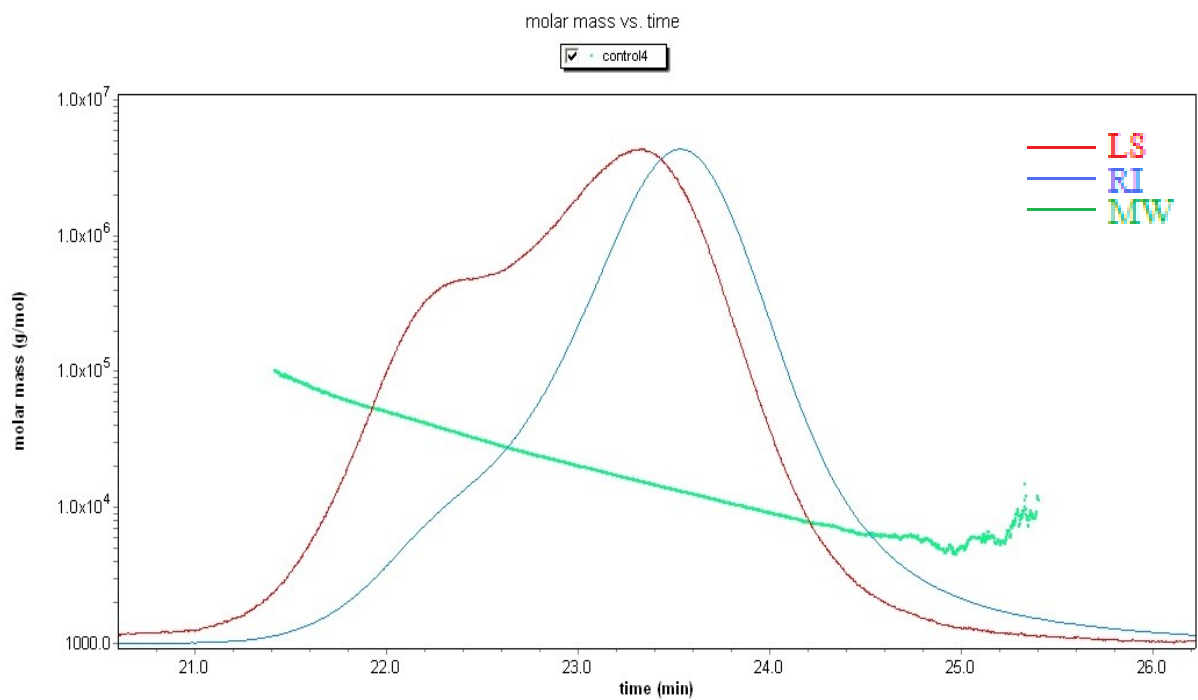


Figura B.19: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 2 horas na experiência 10.

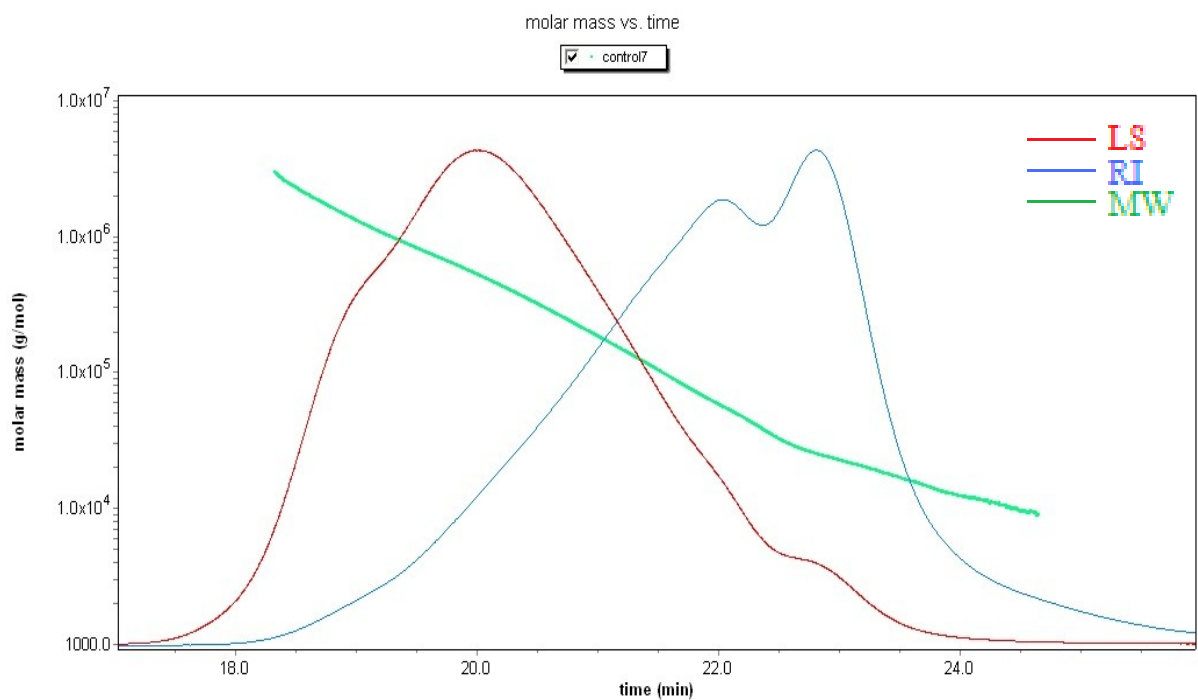


Figura B.20: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 8 horas na experiência 10.

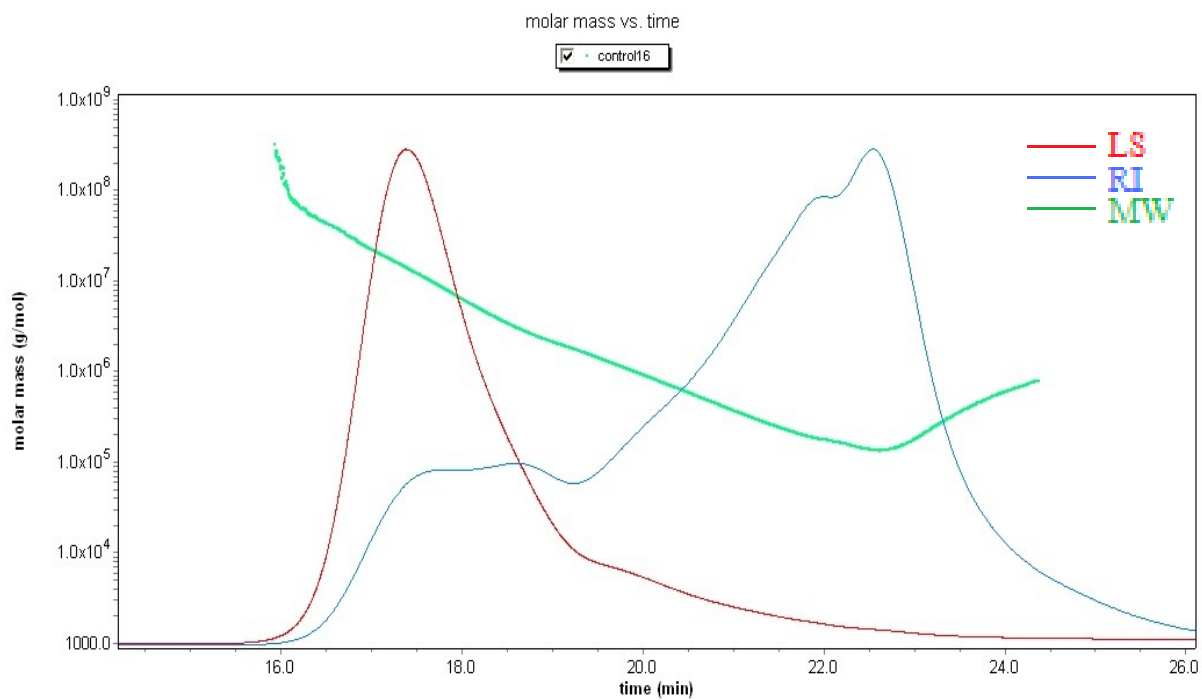


Figura B.21: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 11.78 horas na experiência 10.

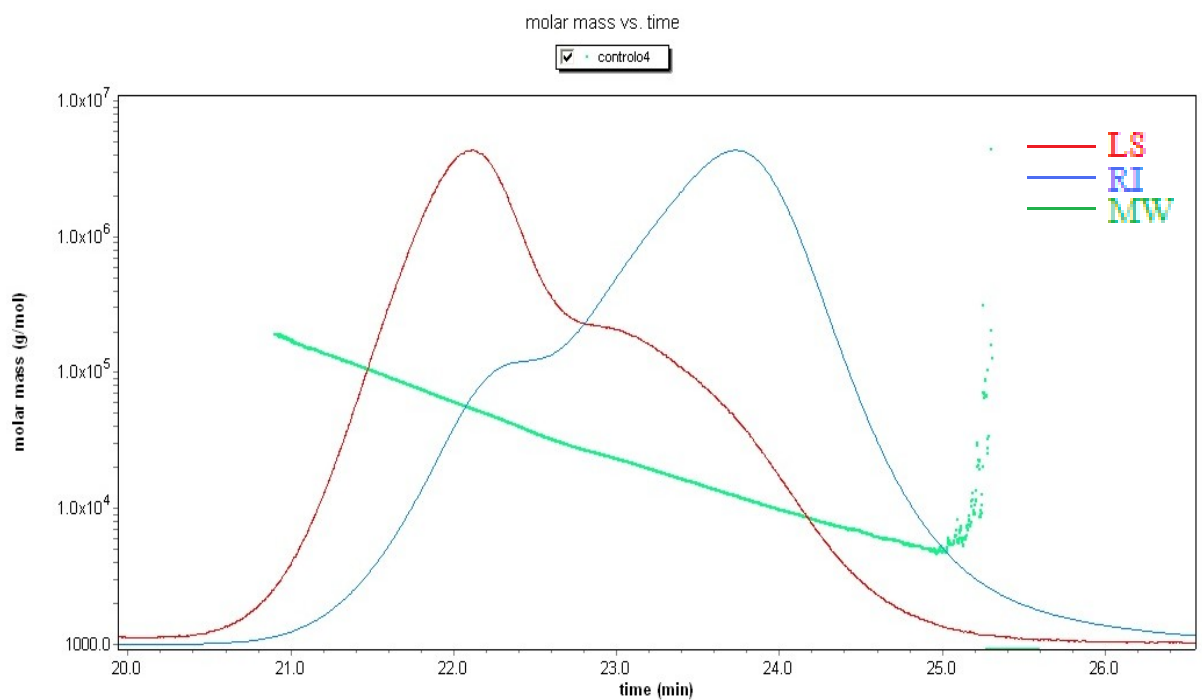


Figura B.22: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 1.5 horas na experiência 11.

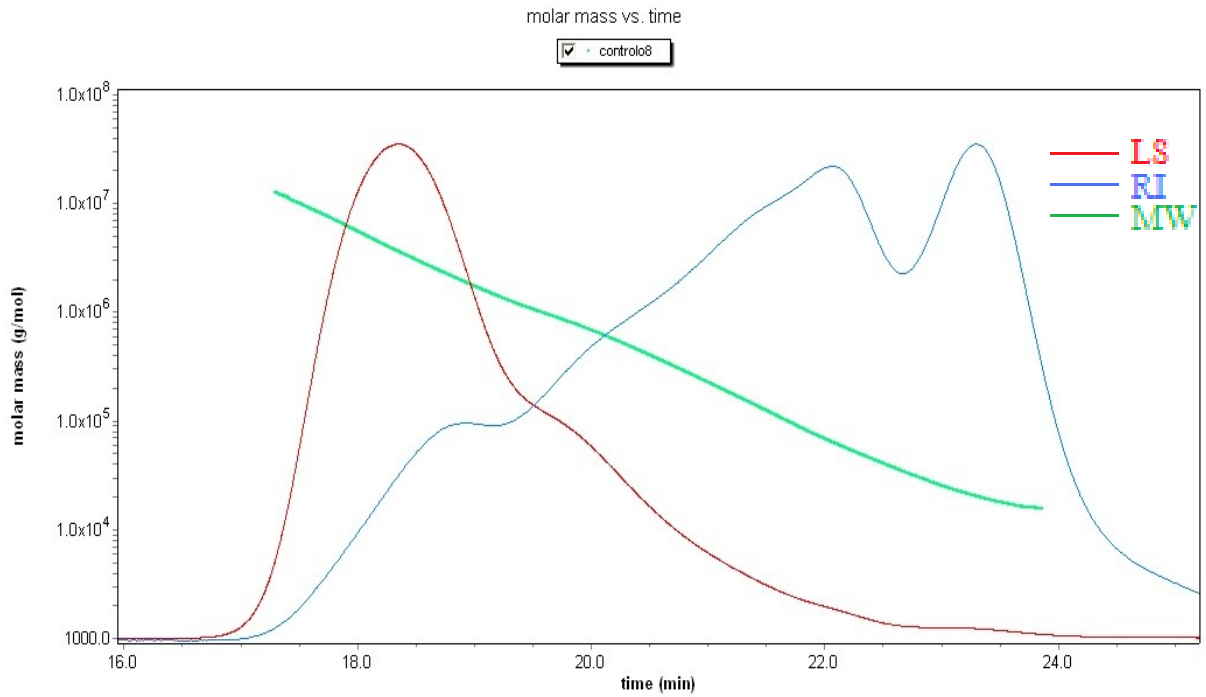


Figura B.23: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 3.25 horas na experiência 11.

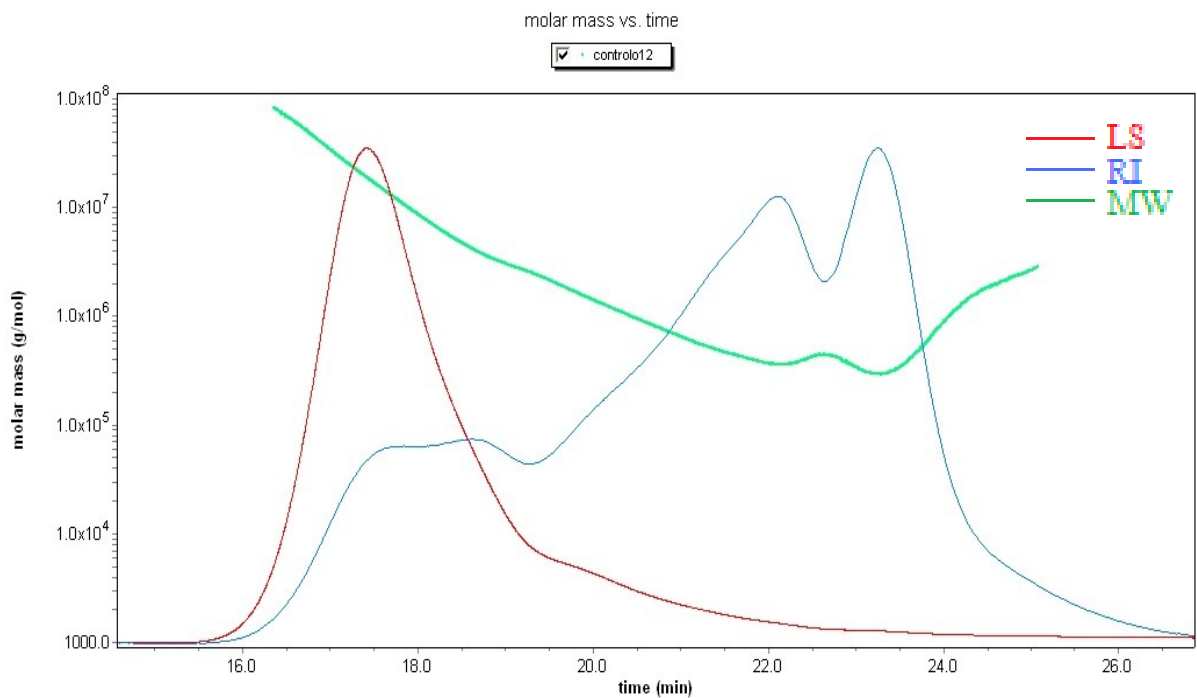


Figura B.24: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 3.65 horas na experiência 11.

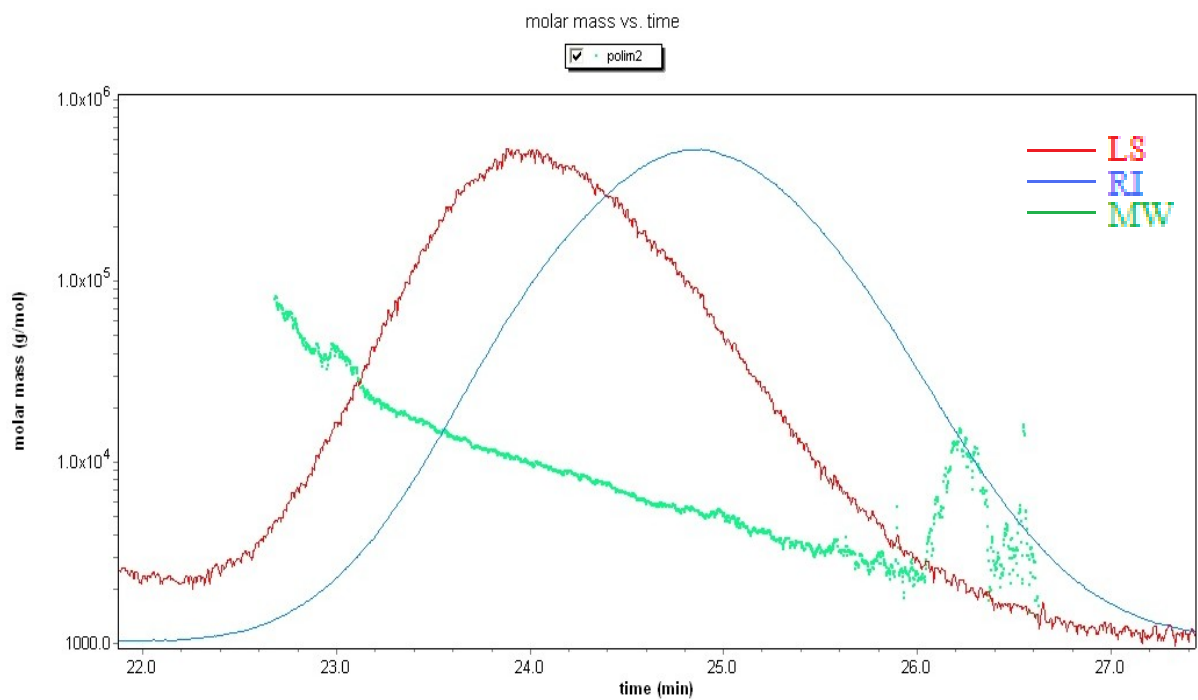


Figura B.25: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 0.5 horas na experiência 12.

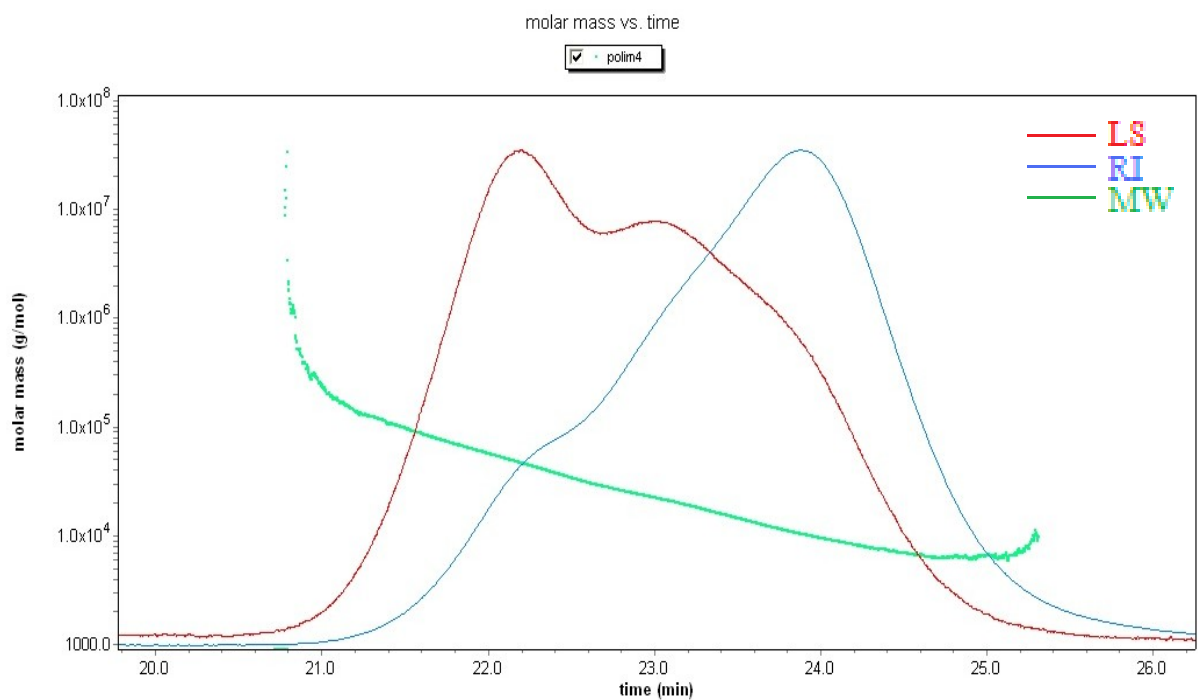


Figura B.26: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 2 horas na experiência 12.

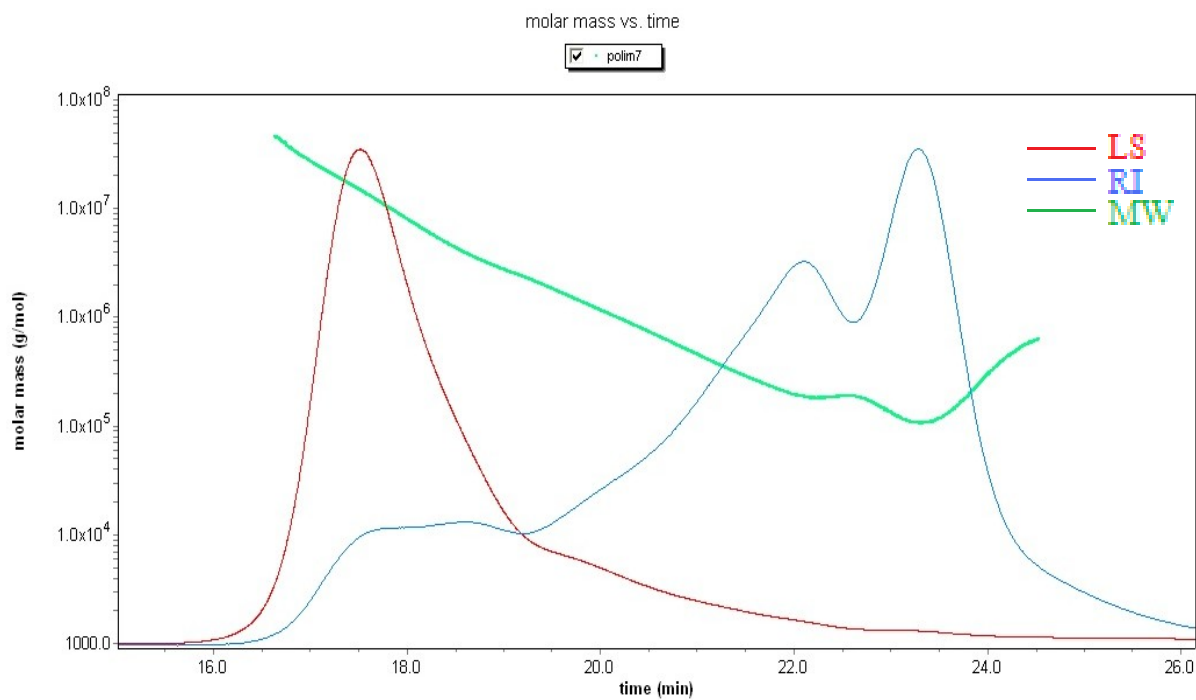


Figura B.27: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 4.65 horas na experiência 12.

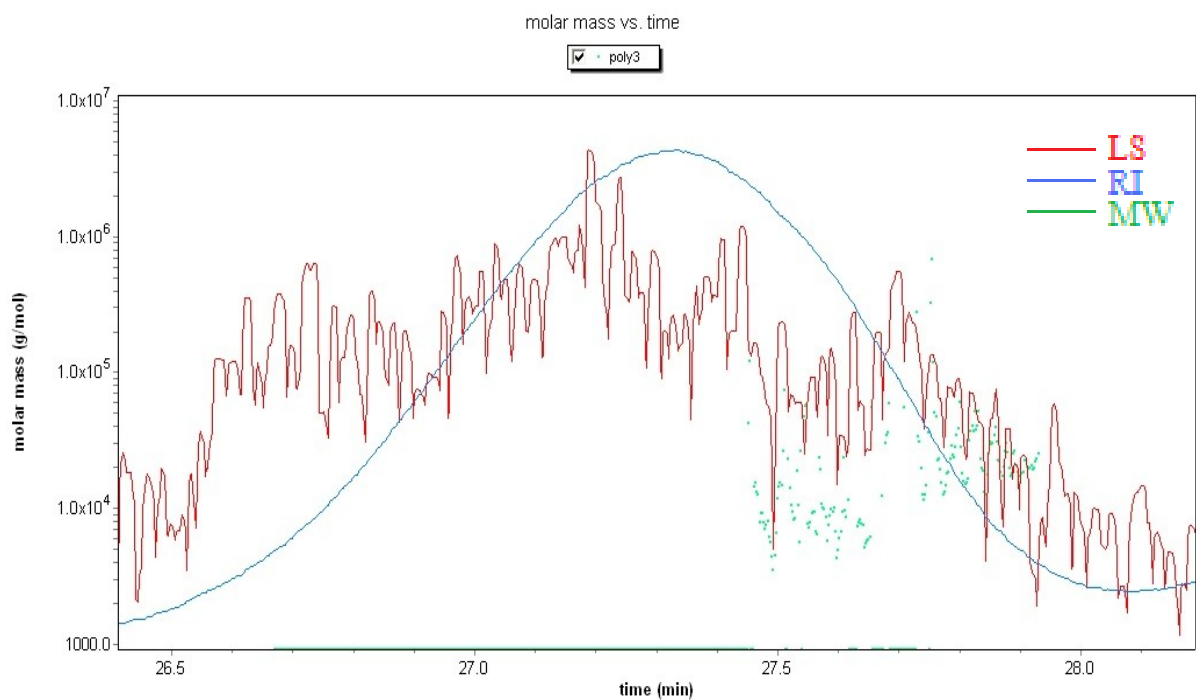


Figura B.28: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 1 horas na experiência 13.

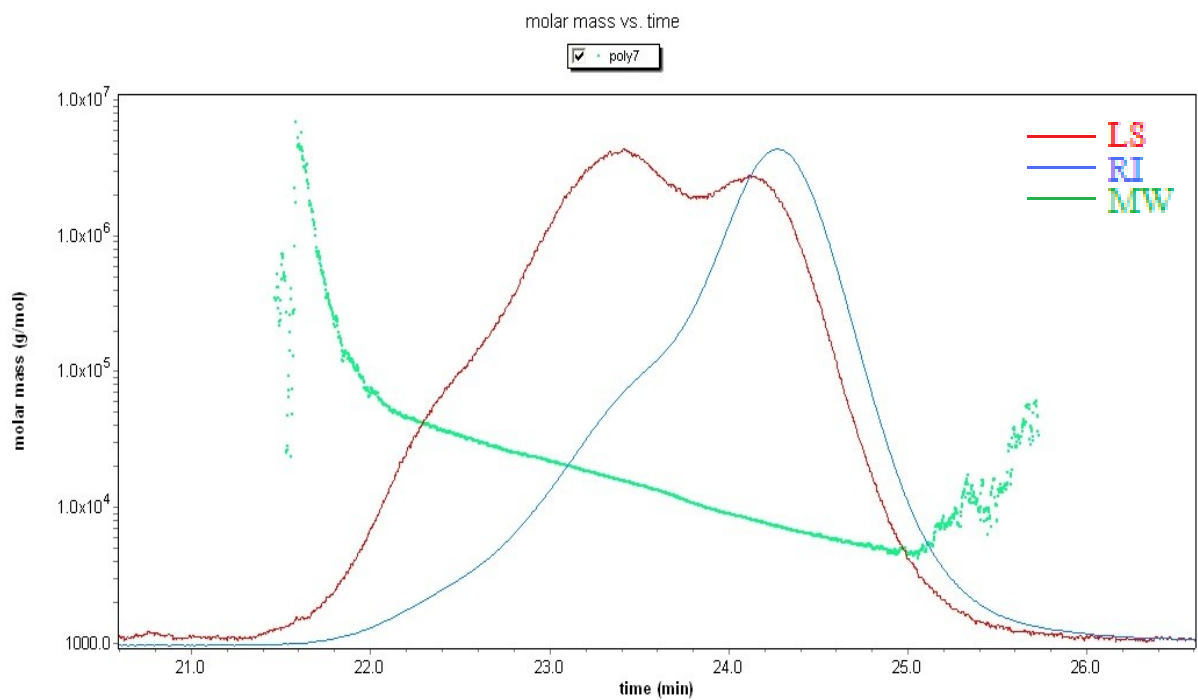


Figura B.29: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 5 horas na experiência 13.

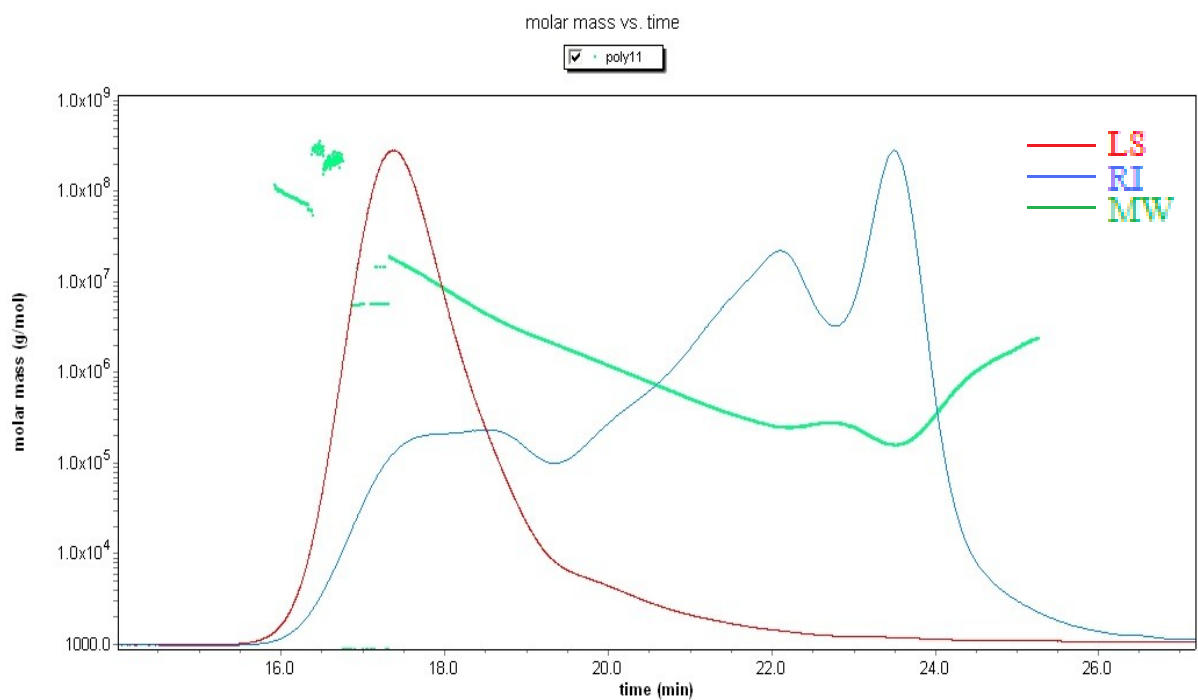


Figura B.30: Evolução da massa molecular ao longo de um cromatograma SEC correspondendo a um tempo de polimerização de 8.93 horas na experiência 13.

Anexo C

O parâmetro dn/dc descreve as mudanças de uma solução de polímero, monómero ou solvente com a sua concentração. Esta medida é importante para a caracterização de polímeros, pois este parâmetro permite que o cálculo das massas moleculares, raio de giração e conversão seja independente da concentração das amostras injectadas por SEC/RI/MALLS. Quanto menor for o dn/dc maior terá de ser a concentração (devendo ter-se em atenção a possibilidade de saturação do detector) da amostra a injectar, para permitir aos detectores de dispersão de luz e de índice de refração os cálculos desejados.

A figura C.1 representa o comportamento típico de uma determinação de dn/dc usando o OPTILAB DSP. A cada patamar corresponde uma concentração da amostra em THF e uma resposta no índice de refração diferente. Fazendo um ajuste linear entre os valores de concentração e de RI é possível obter o valor de dn/dc , sendo para isso necessária a constante de calibração do aparelho.

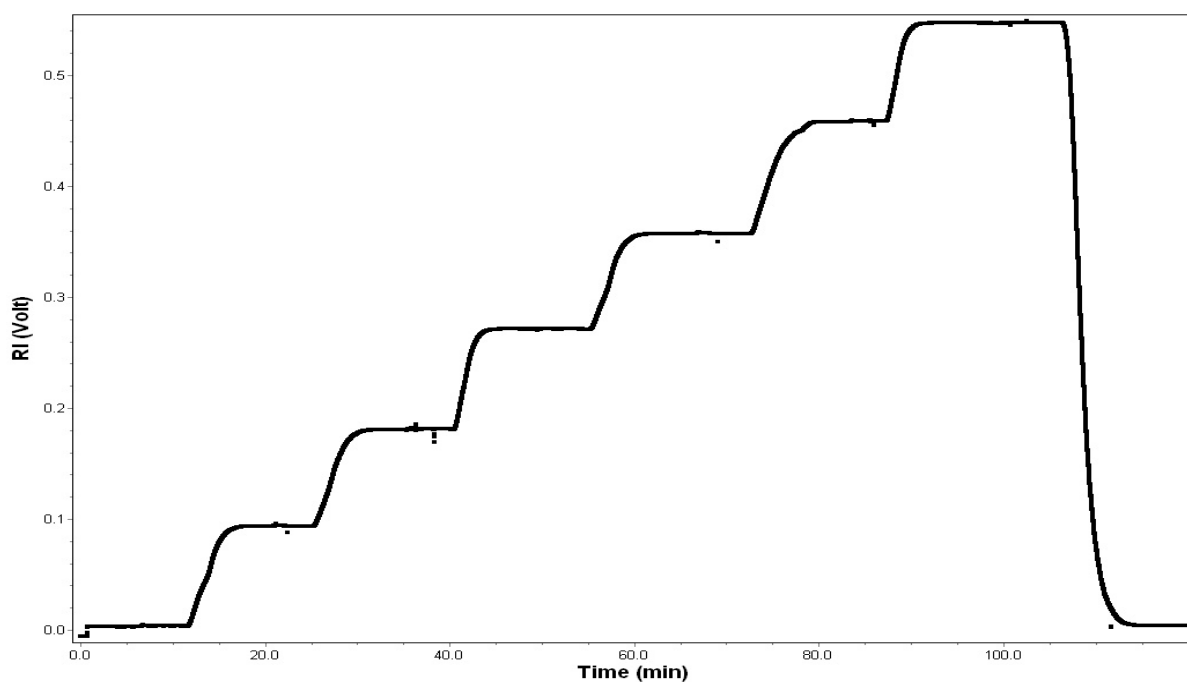


Figura C.1: Diagrama RI vs. tempo usado na determinação do dn/dc de uma amostra de PS.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.