



INSTITUTO POLITÉCNICO DE BRAGANÇA Escola Superior de Tecnologia e de Gestão

Polimerização em Suspensão de Monómeros Vinílicos: Monitorização *In-Line* por FTIR-ATR e Caracterização dos Produtos por SEC/RI/MALLS

Virgínia Domingues Pinto

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

Orientada por:

Professor Doutor Rolando Carlos Pereira Simões Dias

**Bragança
2010**

Agradecimentos:

Ao Professor Doutor Rolando Dias, pela oportunidade concedida, conhecimentos científicos, amizade, disponibilidade e paciência transmitidos ao longo do trabalho.

Ao Eng. Miguel Gonçalves pela ajuda na execução da parte experimental, à sua disponibilidade, conhecimentos científicos, amizade e paciência.

Aos meus pais, família e amigos pelo apoio.

A todos os colegas do LSRE pela amizade e camaradagem.

Ao Laboratório de Separação e Reacção e à Escola Superior de Tecnologia e Gestão pelas facilidades concedidas.

A realização deste trabalho foi apoiada pelos seguintes projectos:

Kinetic Modeling of the Molecular Architecture of Polymer Networks Formed in the Radical Cross-Linking Copolymerization of Acrylic/Trivinyl Monomers, FEUP/IPB/BASF/2008.

NANOPOLY "Hybrid Models for Tailoring Nano-Architectures of polymers", PITN-GA-2009-238700, Marie Curie Action, 2009.

Molecular Engineering, Synthesis and Testing of Water Compatible Smart Polymers, PTDC/EQU-EQU/098150/2008 – FCT, 2010.

Sumário

Neste trabalho realizaram-se estudos experimentais relativos à polimerização em suspensão de monómeros vinílicos. O programa experimental incluiu também a extensão desta investigação às copolimerizações de monómeros vinílicos/divinílicos. As polimerizações foram realizadas num reactor fechado com agitação e capacidade máxima de 2.5 dm³. Usou-se polimerização em suspensão com o objectivo de obter perfis de operação isotérmicos mesmo para reacções rápidas e fortemente exotérmicas (ex. polimerização de acrilatos). Com este modo de polimerização foi também possível conseguir elevadas conversões de monómero mantendo boas condições de agitação ou mesmo operar para além da gelificação no caso não linear.

Fez-se a monitorização *In-Line* das reacções de polimerização usando uma sonda de imersão FTIR-ATR. Para além da medição em tempo real das conversões dos monómeros, avaliou-se a possibilidade desta técnica poder ser usada para obter informação adicional sobre o processo de formação dos diferentes tipos de polímeros estudados. A detecção da gelificação no caso não linear e a determinação de razões de reactividade dos monómeros/ligações duplas pendentes são alguns aspectos com interesse neste âmbito.

A dinâmica de formação dos produtos foi quantificada *Off-Line* através da recolha de amostras em diferentes tempos de polimerização e sua análise por SEC/RI/MALLS. Foi assim possível a medição da distribuição de massas moleculares (MWD) e suas médias bem como a do raio de giração médio \bar{z} destes materiais. Estas observações foram feitas para toda a população de polímero em amostras recolhidas antes da gelificação e para a fracção de material solúvel quando a gelificação já tinha ocorrido.

O programa experimental incluiu a investigação da influência de parâmetros chave das polimerizações nas propriedades dos diferentes tipos de polímeros sintetizados: temperatura de reacção, razão molar inicial entre monómeros e iniciador, fracção molar de monómero divinílico na mistura inicial, presença de diluente na fase orgânica e seu impacto na formação de materiais macroporosos. Misturas de n-Heptano/Tolueno com diferentes composições foram consideradas no estudo deste último factor.

Foram testadas diferentes classes de monómeros vinílicos/divinílicos (acrilatos, metacrilatos, estirénicos e acrílicos) tendo em vista estudar também o impacto das

suas estruturas químicas nas propriedades dos produtos obtidos e sobre o próprio processo de polimerização.

Foram sintetizadas partículas de gel de Estireno/Divinilbenzeno com aplicações práticas de inúmeros processos de separação. A morfologia destas partículas foi caracterizada por Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM). Foi identificada a influência das condições de síntese nas propriedades destes materiais, nomeadamente no que respeita à fracção molar de Divinilbenzeno e tipo de diluente usado. Foi observada a formação de estruturas macroporosas, mas só em condições de operação específicas.

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho são úteis na concepção de condições de operação que permitem aperfeiçoar as propriedades finais de materiais obtidos através da polimerização de monómeros vinílicos e/ou multivinílicos. A comparação destes resultados com as previsões de modelos teóricos apropriados reveste-se de especial importância neste âmbito. A síntese de polímeros hiperramificados ou de redes de polímero insolúveis são áreas específicas onde se enquadra o contributo resultante desta investigação. Este trabalho abre também o caminho para futuras investigações envolvendo sistemas de polimerização radicalar controlados (ex. com mediação por nitróxidos ou por transferência de átomo) onde é espectável um superior controlo da arquitectura molecular dos géis sintetizados.

Summary

This work reports experimental studies concerning the suspension polymerization of different classes of vinyl monomers, namely: styrenics, acrylates, methacrylates and acrylics. In later case, inverse suspension polymerization of acrylic acid and related monomers was considered, using paraffin in the continuous phase. Non-linear products and gels were also synthesized through the inclusion in the reaction mixture of multivinyl monomers such as divinylbenzene, diacrylates, dimethacrylates and triacrylates. These resulting materials are especially useful in different separation process and superabsorbent industries.

Polymerization reactions were *In-Line* monitored using a FTIR-ATR immersion probe. Reliable measurements of the conversion of vinyl monomer can be obtained using this technique but the study of other important kinetic details such as the reactivity of the pendent double bonds was precluded due to the occurrence of "*catastrophic coagulation*" near the gelation point. A new design of operating conditions should be carried out in order to avoid this phenomenon so that this spectroscopic technique can be fully exploited.

Polymer samples collected before and after gelation were *Off-Line* characterized using a SEC/RI/MALLS system allowing the measurement of monomer conversion, average molecular weights, MWD and also the z-average radius of gyration. The weight fraction of insoluble material (gel) was also measured for samples with different reaction times.

Suspension copolymerization of styrene/divinylbenzene with gel formation was studied with particular emphasis. The produced gel beads were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and the impact on the morphology of these materials of parameters such as the proportion of bad/good solvents in the diluent was studied. The swelling ratio of the resulting gel beads was also quantified. SEM characterization of these gel beads confirmed the formation of macroporous structures if appropriated synthesis conditions are used, namely concerning the thermodynamic affinity of the diluent mixture. In the present work, different proportions of n-Heptane/Toluene (bad/good solvents) were considered for this purpose.

The present work paves the way to further studies concerning the design and production of gel beads by means of different radical polymerization systems, namely nitroxide mediated radical polymerization (NMRP) of styrene/divinylbenzene. Comparison of the experimental measurements here

obtained with predictions of theoretical models can be used to develop modeling tools useful for the design of operating conditions allowing the improvement of the performance of the final products.

Índice

Índice de Figuras.....	i
Índice de Tabelas	n
Lista de Abreviaturas	p
1. Introdução	1
1.1. Polimerização em Suspensão	1
1.2. Polimerização em Suspensão de Monómeros Vinílicos	2
1.3. Extensão ao caso Não-Linear	8
2. Descrição Experimental	12
2.1. Instalação Experimental	12
2.2. Reagentes Utilizados.....	14
2.3. Procedimentos Experimentais	15
2.4. Listagem e Resultados das Experiências	17
2.4.1. Suspensão de Estireno/Divinilbenzeno	17
2.4.2. Suspensão de Metacrilato de metilo/Dimetacrilato de etileno-glicol	21
2.4.3. Suspensão de Butil Acrilato	22
2.4.4. Suspensão Inversa de Ácido Acrílico	25
3. Métodos de caracterização experimental	26
3.1. Caracterização por SEC/RI/MALLS	26
3.1.1. Conceitos Fundamentais sobre MALLS.....	26
3.1.2. Medições MALLS em modo "Fechado"	30
3.1.3. Medições MALLS em modo "Contínuo"	31
3.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	32
3.3. Monitorização <i>In-Line</i> por FTIR-ATR.....	33

4.	Resultados e Discussão	34
4.1.	Dinâmica das polimerizações em reactor fechado	34
4.2.	Caracterização da morfologia dos produtos por microscopia electrónica de varrimento (SEM).....	48
4.3.	Monitorização <i>In-Line</i> por FTIR-ATR.....	52
5.	Conclusões	59
6.	Referências Bibliográficas	61

Índice de Figuras

Figura 1: Representação esquemática de uma reacção de transferência ao monómero (nBA utilizado para ilustração) com a criação de uma ligação dupla terminal que pode originar ramificação de cadeia longa.	5
Figura 2: Representação esquemática de uma reacção de transferência ao polímero que origina ramificação de cadeia longa (abstracção de hidrogénio metínico).....	5
Figura 3: Representação esquemática de uma reacção de transferência ao polímero que origina ramificação de cadeia longa (abstracção de hidrogénio de grupo metilo).	5
Figura 4: Representação esquemática do fenómeno de SCB presente na polimerização de monómeros acrilatos.	7
Figura 5: Representação esquemática de mecanismos cinéticos que envolvem radicais resultantes do fenómeno de SCB.	7
Figura 6: Representação esquemática de um mecanismo de reticulação devido à presença de um monómero divinílico na mistura reaccional.	8
Figura 7: Exemplos típicos de monómeros divinílicos usados no presente trabalho.	11
Figura 8: Representação esquemática da instalação experimental utilizada para realizar as reacções de polimerização previstas neste trabalho. Esta instalação inclui uma sonda de imersão FTIR-ATR que permite fazer a monitorização <i>In-Line</i> de processos de polimerização. ^[6]	12
Figura 9: Registo fotográfico da instalação experimental utilizada para realizar as reacções de polimerização previstas neste trabalho. Esta instalação inclui uma sonda de imersão FTIR-ATR que permite fazer a monitorização <i>In-Line</i> de processos de polimerização.	13
Figura 10: Registo fotográfico do sistema integrado 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.	16

Figura 11: Registo fotográfico de um refractómetro OPTILAB DSP 633 nm interferometric da Wyatt Technology.....	17
Figura 12: Exemplo de um gráfico Zimm resultante da caracterização por MALLS de uma amostra de poliacrilato ramificado. As linhas na diagonal-vertical correspondem aos oito detectores (oito ângulos) do instrumento MALLS. As linhas na diagonal-horizontal correspondem a seis concentrações de solução de polímero que foram injectadas no sistema. São também representadas as linhas correspondentes à extrapolação para $\theta=0$ e $c=0$ que determinam A_2 e $\langle r^2 \rangle$ (médio), respectivamente. A intercepção destas duas linhas define a massa molecular média em peso da amostra.	31
Figura 13: Exemplo de representações de Debye correspondentes à análise por SEC/RI/MALLS de uma amostra de poliacrilato ramificado sintetizado neste trabalho. Cada recta corresponde a diferentes porções infinitesimais (diferentes tempos de eluição) da população de polímero que é fraccionada por SEC.	32
Figura 14: Conversão do monómero medida na polimerização em suspensão de estireno a 60 °C.	35
Figura 15: Massa molecular média em peso na polimerização em suspensão de estireno. São apresentados resultados do sistema linear a 60 °C.....	35
Figura 16: Massa molecular média em peso na polimerização em suspensão com reticulação de S/DVB a 60 °C.....	36
Figura 17: Massa molecular média em peso na polimerização em suspensão com reticulação de S/DVB a 60 °C (S3, 10% DVB). Após a gelificação, caracterizou-se a fracção gel. A fracção de sol foi caracterizada por SEC/RI/MALLS.	36
Figura 18: Massa molecular média em peso na polimerização em suspensão com reticulação de S/DVB a 60 °C (S4, 30% DVB). Após a gelificação, caracterizou-se a fracção gel. Após a gelificação, caracterizou-se a fracção gel. A fracção de sol foi caracterizada por SEC/RI/MALLS.	37
Figura 19: Massa molecular média em peso na polimerização em suspensão com reticulação de S/DVB a 60 °C (S5, 50% DVB). Após a gelificação, caracterizou-se a fracção gel. Após a gelificação, caracterizou-se a fracção gel. A fracção de sol foi caracterizada por SEC/RI/MALLS.	37

Figura 20: Evolução do índice de refração (RI) em cromatogramas SEC de amostras referentes à copolimerização de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) e correspondentes a diferentes tempos de polimerização antes de gelificação. Polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno a 60 °C (Run S4, DVB 30%).39

Figura 21: Evolução do sinal de dispersão de luz (LS) em cromatogramas SEC de amostras referentes à copolimerização de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) e correspondentes a diferentes tempos de polimerização antes de gelificação. Polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno a 60 °C (Run S4, DVB 30%).39

Figura 22: Evolução do índice de refração (RI) e do sinal de dispersão de luz (LS) num cromatograma SEC de uma amostra da copolimerização de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) correspondente ao tempo próximo do ponto de gelificação.40

Figura 23: Evolução do sinal do índice de refração (RI) em cromatogramas SEC de duas amostras da copolimerização de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) correspondentes a diferentes tempos de polimerização antes e após a gelificação (fracção solúvel). Polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno a 60 °C (S4, DVB 30%).40

Figura 24: Evolução do sinal de dispersão de luz (LS) em cromatogramas SEC de duas amostras da copolimerização de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) correspondentes a diferentes tempos de polimerização antes e após a gelificação (fracção solúvel). Polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno a 60 °C (S4, DVB 30%).41

Figura 25: Evolução do sinal do índice de refração (RI) e dispersão de luz (LS) num cromatograma SEC da fracção solúvel de uma amostra da copolimerização de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) na após a gelificação. Polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) a 60 °C (Run S4, DVB 30%). 41

Figura 26: Evolução da fracção mássica de gel em duas experiências na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) a 60 °C com diferentes valores iniciais de divinilbenzeno (DVB), (ver tabela 4).42

Figura 27: Evolução da razão de inchamento do gel em DMF para o gel de estireno/divinilbenzeno produzido na polimerização em suspensão com reticulação (S3, ver tabela 6). Amostras de gel com tempo de polimerização de 480 min.43

Figura 28: Foto elucidativa das esferas produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno (S3, tempo de polimerização aos 480 min).	43
Figura 29: Foto elucidativa do inchamento das esferas (em DMF) produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno (S3, tempo de polimerização aos 480 min).	44
Figura 30: Conversão do monómero e massa molecular média em peso (M_w) na polimerização em suspensão de monómeros metacrilato de metilo a 60 °C (ver tabela 9).	45
Figura 31: Fração mássica de gel na polimerização em suspensão com reticulação do MMA/EGDMA a 60 °C. Run M2 com 10% (%mol) de EGDMA (ver tabela 9).	45
Figura 32: Conversão de monómero de amostras da polimerização em suspensão de monómeros acrilatos a 60 °C (ver tabela 11). Efeito da diluição da fase orgânica na cinética de consumo de monómero.	46
Figura 33: Massa molecular média em peso de amostras da polimerização em suspensão de monómeros acrilatos a 60 °C (ver tabela 14). Efeito da diluição da fase orgânica sobre a dinâmica da massa molecular média em peso.	46
Figura 34: Conversão de monómero e massa molecular média em peso na polimerização por ATRP e em suspensão de nBA a 60 °C.	47
Figura 35: Registo fotográfico de partículas de gel produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno, após a sua lavagem em metanol e posterior secagem em estufa. Ampliação de 250x.	49
Figura 36: Registo fotográfico de partículas de gel produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno, após a sua lavagem em metanol e posterior secagem em estufa. Ampliação de 250x.	49
Figura 37: Registo fotográfico de partículas de gel produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno, após a sua lavagem em metanol e posterior secagem em estufa. Ampliação de 50000x.	50
Figura 38: Registo fotográfico de partículas de gel produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno, após a sua lavagem em metanol e posterior secagem em estufa. Ampliação de 50000x.	50

Figura 39: Registo fotográfico de partículas de gel produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno, após a sua lavagem em metanol e posterior secagem em estufa. Ampliação de 2500X.	51
Figura 40: Registo fotográfico de partículas de gel produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno, após a sua lavagem em metanol e posterior secagem em estufa. Ampliação de 20000X.....	51
Figura 41: Espectros FTIR-ATR observados em <i>Off-line</i> dos monómeros nBA, HDDA e BDA.	53
Figura 42: Espectros FTIR-ATR observados na monitorização <i>In-Line</i> da homopolimerização de nBA a 35%.	54
Figura 43: Espectros de FTIR-ATR observados na monitorização <i>In-Line</i> da copolimerização de nBA/HDDA (35 e 0.5%, respectivamente).	54
Figura 44: Espectros FTIR-ATR observados na monitorização <i>In-Line</i> da formação de polímero (homopolimerização de nBA a 35%), da região com números de onda na gama de 3400 a 4000 cm ⁻¹ (bandas alifáticas C-H).	55
Figura 45: Espectros FTIR-ATR observados na monitorização <i>In-Line</i> da formação de polímero (copolimerização de nBA/HDDA, 35 e 0.5%, respectivamente), da região com números de onda na gama de 3400 a 4000 cm ⁻¹ (bandas alifáticas C-H).....	55
Figura 46: Espectros FTIR-ATR observados na monitorização <i>In-Line</i> da homopolimerização de MMA (40%), usando como linha de base de referência a mistura inicial.	56
Figura 47: Espectros FTIR-ATR observados na monitorização <i>In-Line</i> da copolimerização de S/DVB mostrando a ocorrência de "coagulação catastrófica" (" <i>catastrophic coagulation</i> ") nas proximidades do ponto de gelificação.	57
Figura 48: Registo fotográfico da agregação das partículas de gel às paredes do reactor mostrando a ocorrência de "coagulação catastrófica" (" <i>catastrophic coagulation</i> ") nas proximidades do ponto de gelificação.....	58
Figura 49: Registo fotográfico das partículas de gel (de grande dimensão) obtidas na polimerização de monómeros acrílicos em solução e em suspensão inversa. ^[57]	58

Índice de Tabelas

Tabela 1: Esquema representativo de estruturas dos monómeros vinílicos considerados no presente trabalho.....	4
Tabela 2: Propriedades físico-químicas dos reagentes utilizados nas diversas polimerizações e caracterizações.	14
Tabela 3: Concentrações iniciais (mol/dm^3) relativas aos monómeros, solventes, iniciadores e mediadores no conjunto de experiências relativas à síntese do copolímero Estireno/Divinilbenzeno em reator fechado à temperatura de 60 °C. .	17
Tabela 4: Descrição de um conjunto de experiências em suspensão, relativas ao Estireno/Divinilbenzeno.	18
Tabela 5: Resultados da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência S3.	19
Tabela 6: Razão de inchamento em DMF de diferentes amostras de partículas de gel de S/DVB.	20
Tabela 7: Fração gel de diferentes amostras de S/DVB.	20
Tabela 8: Concentrações iniciais (mol/dm^3) relativas aos monómeros, solventes, iniciadores e mediadores no conjunto de experiências relativas à síntese do copolímero Metacrilato de metilo/Dimetacrilato etileno-glicol em reator fechado à temperatura de 60 °C.	21
Tabela 9: Descrição de um conjunto de experiências realizadas na suspensão com reticulação de metacrilato de metilo/dimetacrilato etileno-glicol (MMA/EGDMA) a 60 °C.	21
Tabela 10: Resultados da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência M1.	22
Tabela 11: Concentrações iniciais (mol/dm^3) de monómeros, solventes, iniciadores e mediadores usados em experiências relativas à polimerização em suspensão de acrilatos.	22
Tabela 12: Descrição de um conjunto de experiências realizadas na suspensão com reticulação radicalar de n-Butil acrilato/Diacrilatos a 60 °C.....	23

Tabela 13: Resultados da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência A3.	24
Tabela 14: Resultados da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência A5.	24
Tabela 15: Quantidades iniciais de monómeros, solventes, iniciadores e mediadores usados em experiências relativas à polimerização de monómeros acrílicos.....	25

Lista de Abreviaturas

AIBN – 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile).

ATR – Attenuated Total Reflection.

ATRP – Atom Transfer Radical Polymerization.

BEDA – Bisphenol A Etthoxylate Diacrylate.

(dn/dc) – Incremento do Índice de refração.

DMF – *N,N*-dimethylformamide.

DVB – Divinylbenzene.

EBrP – Ethyl 2-Bromopropionate.

EGDMA – Ethylene Glycol Dimethacrylate.

FTIR – Fourier Transform Infra-Red.

HDDA – 1,6-Hexanediol Diacrylate.

LCB – Long Chain Branching (ramificação de cadeias longas).

MMA – Methyl Methacrylate.

MW - Molecular Weight.

MWD – Molecular Weight Distribution.

nBA – n-Butyl Acrylate.

PDBs – Pendent Double Bonds.

PVOH – Polyvinyl alcohol.

PMDETA – *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylenetriamine.

RAFT – Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization.

S – Styrene.

SEC/RI/MALLS – Size Exclusion Chromatography with Refractive Index and Multi-Angle Laser Light Scattering detection.

SCB – Short Chain Branching.

SEM – Scanning Electron Microscopy.

T – Toluene.

THF – Tetrahydrofuran.

V50 – 2, 2'-Azobis(2-Methylpropionamide)Dihydrochloride.

[S₀] – Concentração inicial de S.

[DVB₀] – Concentração inicial de DVB.

[T₀] – Concentração inicial de T.

[AIBN₀] – Concentração inicial de AIBN.

[PVOH₀] – Concentração inicial de PVOH.

[MMA₀] – Concentração inicial de MMA.

[EGDMA₀] – Concentração inicial de EGDMA.

[nBA₀] – Concentração inicial de nBA.

[Solvente₀] – Concentração inicial de solvente.

[I₀] – Concentração inicial de iniciador.

\bar{M}_n – Number-average relative molecular mass.

\bar{M}_w – Weight-average relative molecular mass.

\bar{M}_z – z-Average relative molecular mass.

\bar{R}_g – Root z-average mean square radius of gyration.

1. Introdução

1.1. Polimerização em Suspensão

Num processo de polimerização industrial a taxa de conversão deve ser razoavelmente alta e o produto deve ter uma distribuição de peso molecular adequada à aplicação final pretendida. No entanto, na produção em larga escala é problemático a obtenção destas condições devido ao difícil controlo da temperatura e da uniformidade da mistura. Estes factores têm influência directa na cinética de polimerização, nomeadamente em processos radiculares exotérmicos. De facto, nestes casos a alta temperatura de polimerização combina-se com uma grande viscosidade do meio de reacção. Estes fenómenos podem conduzir a dificuldades extremas na dissipação de calor e eventualmente gerar um aumento descontrolado da temperatura do sistema de polimerização. Neste contexto, a polimerização em suspensão é um processo industrial importante porque permite aliar elevadas taxas de conversão com reduzida viscosidade e boa dissipação de calor.^[1]

Nos processos de polimerização em suspensão, um ou vários monómeros muito pouco solúveis em água (idealmente completamente imiscíveis) são dispersos por agitação mecânica numa fase aquosa contendo um estabilizador para formar pequenas gotas.^[2-4] A solubilidade dos monómeros na fase contínua deve ser suficientemente reduzida para que o polímero seja produzido dentro das gotas da fase orgânica. Desta forma, a viscosidade efectiva da suspensão permanece baixa ao longo da reacção sendo possível uma agitação eficiente do sistema de polimerização. A razão entre área superficial e volume de pequenas gotas é relativamente elevada o que permite obter uma transferência local de calor eficaz. Na fase contínua (aquosa), devido à boa mistura que é possível obter por agitação mecânica, a transferência de calor do reactor para o seu exterior é também realizada de forma eficiente. É assim possível obter um bom controlo da temperatura e dos parâmetros que esta influencia nomeadamente a velocidade de reacção, o peso molecular do polímero, e a composição dos copolímeros, entre outros.^[1]

Na polimerização em suspensão o polímero é obtido em forma de esferas que pode em alguns casos ser usado directamente. No entanto, pode ocorrer aglomeração de partículas ou alguma contaminação através do estabilizador o que torna necessário a lavagem e/ou a secagem do polímero.^[5]

Em conclusão, a polimerização em suspensão apresenta vantagens importantes relativamente a formas alternativas de operação especialmente à escala industrial. A polimerização em massa de monómeros vinílicos acarreta problemas de agitação e dissipação de calor difíceis de ultrapassar. A polimerização em solução é uma alternativa para eliminar estas dificuldades mas o uso inerente de solventes orgânicos torna esta forma de operar economicamente desvantajosa para além de provocar problemas ambientais. A polimerização em emulsão apresenta vantagens similares à polimerização em suspensão e permite para algumas aplicações importantes a obtenção de partículas de polímero de tamanho reduzido. O elevado volume de reacção (devido à elevada proporção entre fase contínua e fase dispersa) e inerentes gastos energéticos (exemplo: energia de agitação) constitui uma desvantagem das técnicas de polimerização por suspensão ou emulsão.

1.2. Polimerização em Suspensão de Monómeros Vinílicos

Grande parte dos polímeros produzidos industrialmente resulta da polimerização radicalar de monómeros não saturados, ou seja, com ligações duplas carbono-carbono. As polimerizações radicalares são menos sensíveis a vestígios de impurezas no meio reaccional, podendo estas ser feitas em suspensão, emulsão, solução, ou massa (bulk). Estas polimerizações geram produtos com um índice de dispersão muito superior aos obtidos ionicamente. Nos anos mais recentes tem sido investigada a possibilidade de obter polímeros com arquitectura bem definida através de polimerizações radicalares controladas ("vivas").^[6]

Como se referiu atrás, as polimerizações radicalares podem ser realizadas em massa, solução, emulsão ou em suspensão sendo que a técnica de polimerização em suspensão procura reunir as vantagens dos processos de polimerização em massa, solução e emulsão e ao mesmo tempo eliminar algumas das suas desvantagens. A polimerização em suspensão corresponde de uma forma aproximada a uma polimerização em massa dentro de cada gotícula de monómero suspensa no meio aquoso (fase contínua). Dessa forma, aumenta-se a concentração do monómero e, conseqüentemente, as velocidades de reacção relativamente à polimerização em solução. Se pretendido, em cada gota da polimerização em suspensão, pode reproduzir-se uma polimerização em solução, bastando para isso adicionar um solvente à fase orgânica.^[5,7]

Nos processos que são convencionalmente designados por polimerização em "emulsão" e polimerização em "suspensão" é comum fazer-se a sua distinção com base no tamanho das partículas de polímero produzidas. Uma linha arbitrária

divisória entre a emulsão e a suspensão é o tamanho da gotícula/partícula de 1 μm (1000 nm). Fluidos que contêm gotículas/partículas menores que cerca de 1 μm são conhecidos como emulsões (ou fluidos coloidais) e aquelas que contêm partículas maiores de 1 μm designam-se por suspensões.^[7]

A cinética de polimerização em suspensão é similar à da polimerização em massa ou solução, dependendo da ausência ou presença de um diluente do monómero nas gotas da fase orgânica. Neste sentido, a polimerização por suspensão pode ser considerada como polimerização em "micro-massa" ou "micro-solução", porque as gotas individuais de monómero representam pequenos reactores de polimerização em massa ou solução, respectivamente. O meio de suspensão que aloja os "micro-reactores" actua como um eficiente agente de transferência de calor, como atrás referido. Em resultado, elevadas taxas de polimerização podem ser mantidas o que torna possível atingir conversão muito próxima da completa em períodos de tempo relativamente curtos.^[8-10]

No caso de um polímero que é miscível em todas as proporções com o seu monómero (como por exemplo o estireno e o metacrilato de metilo), é observado ao longo da polimerização uma variação muito grande do intervalo de viscosidade da fase dispersa. O líquido de baixa viscosidade (inicialmente monómero) é transformado gradualmente em polímero na solução do próprio monómero. Com o aumento da conversão a fase dispersa adquire as características de uma partícula sólida. Numa fase intermédia (suficientemente "viscosa") as partículas de polímero individuais tendem a formar grupos incompletamente fundidos. A aglomeração nesta fase crítica de conversão é um pouco inibida pela acção do dispersante. No entanto, outras medidas podem contribuir para reduzir a coalescência, incluindo a adaptação das densidades das duas fases para torná-las mais semelhantes ou o aumento da viscosidade da fase contínua. Uma polimerização rápida durante a fase viscosa minimiza o número efectivo de colisões entre as partículas de polímero e, portanto, permite também reduzir a coagulação. Uma questão também importante na polimerização em suspensão é o controlo da distribuição de tamanhos de partículas. O tamanho das partículas formadas depende fundamentalmente do tipo de monómero, da concentração de estabilizador e das condições de agitação no reactor. A morfologia das partículas é uma característica importante na avaliação da qualidade do produto final como por exemplo nos casos do poliestireno expansível e do poli(cloreto de vinilo).

O presente trabalho tem como objectivo a realização de estudos experimentais à escala laboratorial envolvendo a polimerização em suspensão de monómeros

vinílicos, nomeadamente estireno (S), metacrilato de metilo (MMA) e acrilato de butilo (nBA). As estruturas químicas destes monómeros encontram-se representadas na Tabela 1.

Tabela 1: Esquema representativo de estruturas dos monómeros vinílicos considerados no presente trabalho.

Nome do composto	Fórmula química	Estrutura
Acrilato de Butilo (nBA)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	
Metacrilato de Metilo (MMA)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$	
Estireno (S)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	

As polimerizações são realizadas num reactor com capacidade máxima de 2.5 dm³ usando AIBN como iniciador térmico e poli(vinil álcool) (PVOH) como agente estabilizador da suspensão. Pretende-se estudar a influência nas propriedades dos produtos obtidos de parâmetros de operação críticos como por exemplo a temperatura da polimerização, razão molar inicial entre monómero e iniciador ou presença de solvente na fase orgânica. A caracterização dos polímeros sintetizados será feita através de um sistema de SEC/RI/MALLS e pretende-se também fazer a monitorização *In-Line* dos processos de polimerização utilizando para isso uma sonda FTIR-ATR. A descrição destes meios de análise e do reactor de polimerização usado será apresentada mais detalhadamente na secção 2 deste trabalho.

Uma das vantagens da engenharia das reacções de polimerização é permitir relacionar o esquema cinético (conjunto de reacções químicas) interveniente no

processo de formação dos materiais com as suas propriedades finais. Trata-se de um instrumento que pode ser usado na síntese de polímeros com propriedades por medida através do projecto de condições de operação adequadas (ex. temperatura de reacção, concentrações iniciais, formas de alimentação em reactor semi-fechado, etc.). Com este trabalho pretende-se também obter resultados experimentais que possam ser úteis na validação de modelos matemáticos usados nestas tarefas de projecto.

Deve notar-se que a complexidade dos esquemas cinéticos a considerar depende dos monómeros envolvidos e os resultados experimentais a obter serão úteis na identificação da incidência de fenómenos como por exemplo reacções de transferência ao monómero e polímero representadas esquematicamente nas Figuras 1, 2 e 3.

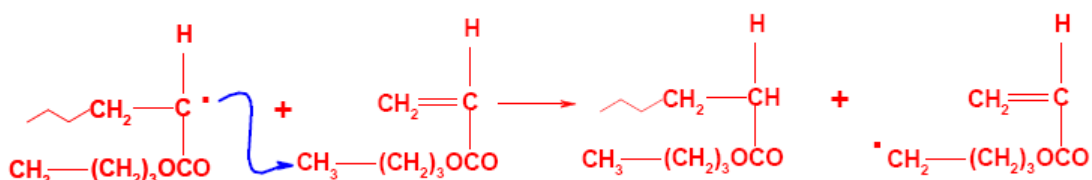


Figura 1: Representação esquemática de uma reacção de transferência ao monómero (nBA utilizado para ilustração) com a criação de uma ligação dupla terminal que pode originar ramificação de cadeia longa.

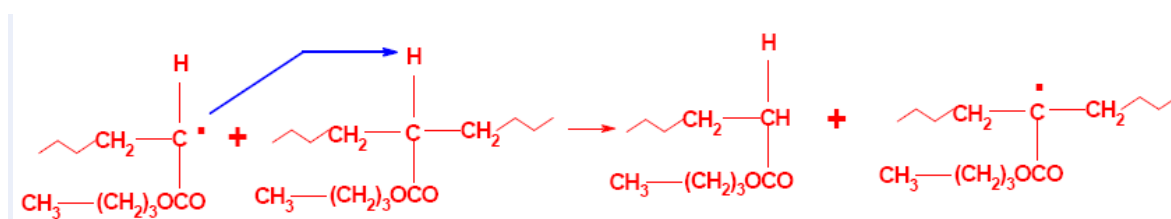


Figura 2: Representação esquemática de uma reacção de transferência ao polímero que origina ramificação de cadeia longa (abstracção de hidrogénio metínico).

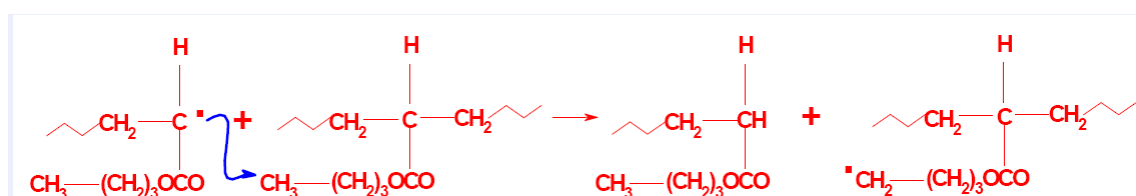


Figura 3: Representação esquemática de uma reacção de transferência ao polímero que origina ramificação de cadeia longa (abstracção de hidrogénio de grupo metilo).

Espera-se, por exemplo, que os resultados experimentais confirmem a importância dos mecanismos representados nas Figuras 1, 2 e 3 para o caso da polimerização do nBA e a sua baixa incidência na polimerização do estireno. É conhecido^[11] que os monómeros de acrilato (entre outros) são susceptíveis a sofrer reacções de transferência ao monómero porque contêm hidrogénios terciários alifáticos que podem estar envolvidos na abstracção de um átomo de H, conforme apresentado na Figura 1. Uma nova cadeia polimérica criada pelo radical resultante irá conter um grupo terminal insaturado (com ligação dupla terminal) capaz de sofrer uma reacção posterior (ex. propagação) com formação simultânea de estruturas não-lineares via ramificação de cadeia longa (Long Chain Branching - LCB). Outras fontes de LCB na polimerização de acrilatos são as reacções de transferência de cadeia intermolecular. Estas reacções envolvem em geral a abstracção do átomo H de um grupo metino (-CH(R)-) com a formação de um radical interno, conforme apresentado na Figura 2. Um mecanismo equivalente representa-se na Figura 3 para o caso da abstracção do átomo H num grupo -CH₃.

As reacções de terminação por combinação e terminação por dismutação são também uma fonte de centros de transferência ao polímero e ligações duplas terminais, respectivamente. Isto significa que os mecanismos de terminação também podem ter um contributo indirecto para LCB. Note-se que estes mecanismos são inevitáveis em processos de polimerização radicalar convencionais como é o caso daqueles estudados no presente trabalho. A espectroscopia NMR pode ser aplicada para quantificar a incidência de diferentes mecanismos da cadeia ramificada^[12,13] em diferentes sistemas de polimerização, nomeadamente envolvendo nBA e acetato de vinilo. A gelificação (formação de redes de polímero tridimensionais insolúveis) que só pode verificar-se na presença simultânea de transferência ao polímero intermolecular e terminação por combinação constitui uma forma prática de observar experimentalmente a incidência destes fenómenos. Este aspecto será também explorado no presente trabalho. Os mecanismos de LCB foram também estudados teoricamente em vários trabalhos, nomeadamente referentes à polimerização em emulsão do nBA.^[14-18] Mais recentemente, a importância da transferência ao polímero intermolecular também foi demonstrada através da síntese de polímeros acrilato usando a técnica de síntese RAFT.^[18]

A transferência ao polímero intramolecular é também uma importante fonte de ramificação na polimerização dos acrilatos. Este mecanismo envolve a formação de um radical no centro da cadeia devido à abstracção intramolecular de um átomo H de um grupo metino vizinho (ver Figura 4). A propagação adicional deste radical

Na maioria dos casos, este processo de reticulação é intencionalmente promovido sendo a quantidade de monómero divinílico usada para manipular a arquitectura molecular dos produtos sintetizados. A reactividade das ligações duplas pendentes é neste caso um parâmetro com grande impacto no processo de polimerização pois controla o fenómeno de gelificação.

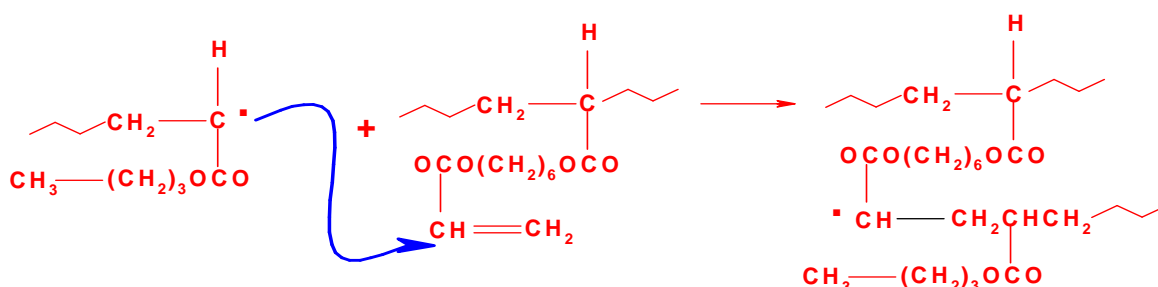


Figura 6: Representação esquemática de um mecanismo de reticulação devido à presença de um monómero divinílico na mistura reaccional.

Neste âmbito, a polimerização em suspensão apresenta a vantagem de permitir operar um reactor agitado, como o usado no presente trabalho, depois da ocorrência da gelificação. Note-se que usando polimerização em massa ou em solução, a operação para além da gelificação em reactor agitado é inviável devido às dificuldades de agitação e dissipação de calor. O estudo experimental da polimerização em suspensão de monómeros vinílicos multifuncionais é também um dos principais objectivos deste trabalho, como detalhado na próxima secção.

1.3. Extensão ao caso Não-Linear

Nos últimos anos, a síntese e caracterização de polímeros ramificados/reticulados tem sido objecto de investigação aprofundada. Há muito para inovar na síntese/caracterização e descoberta de novas aplicações destes materiais, em comparação com os seus homólogos lineares. Por exemplo, a maior densidade de grupos funcionais e gamas de solubilidade e viscosidade apropriados podem ser exploradas para aplicar estes polímeros em novas áreas. É o caso, do transporte genético e libertação controlada de fármacos para além de muitas outras aplicações em biomedicina.^[28] Outra gama de aplicações compreende o fabrico de lentes de contacto ou a síntese de polímeros inteligentes para aplicações ambientais.^[29,30]

A copolimerização de espécies químicas distintas tem sido um processo extensamente usado para modificar as propriedades dos homopolímeros. Escolhendo-se apropriadamente os co-monómeros, as propriedades originais do polímero podem ser melhoradas e modificadas drasticamente, permitindo a

ampliação do tipo e da gama de aplicações dos materiais distintos que podem ser produzidos.

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 a definição dos 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.^[31] Estes estudos revestem-se de importância acrescida nas polimerizações radiculares não lineares devido à complexidade dos mecanismos envolvidos e portanto à maior dificuldade em controlar/projectar estes sistemas de polimerização.

A copolimerização radicalar de monómeros vinílicos/divinílicos oferece a possibilidade de sintetizar polímeros com uma combinação de alta massa molecular e baixa viscosidade. Estes materiais hoje em dia são muitas vezes utilizados como modificadores de reologia ou revestimentos, para além das aplicações atrás referidas na área da biomedicina. Além disso, com esses sistemas de polimerização, também é possível a obtenção de redes poliméricas insolúveis com importantes aplicações numa ampla gama de processos de separação (ex: copolímeros estireno/divinilbenzeno) ou como hidrogéis super absorventes.

No final da década de 1950, uma nova técnica de polimerização foi descoberta, a reticulação de monómeros estirénicos que resultou numa estrutura porosa no estado seco. Esta técnica envolve a copolimerização em suspensão de uma mistura de monómeros (exemplo S/DVB) na presença de uma substância inerte (o diluente), que é também solúvel na mistura de monómeros, mas um mau solvente para o copolímero. Após a polimerização, o solvente é retirado da rede, deixando uma estrutura porosa em partículas de polímero altamente reticuladas e com estabilidade mecânica suficiente para uso em diversos tipos de aplicações práticas. Assim, o diluente inerte actua como um agente de formação de poros e desempenha um papel importante na estrutura dos materiais reticulados obtidos

podendo também ser usado na concepção dos diferentes tipos de poros formados. Foi mostrado que as redes preparadas sem usar um solvente constituem uma fase polimérica contínua, ao contrário das preparadas usando um diluente, que são aglomerados de partículas de diversos tamanhos. Estes novos materiais foram chamados polímeros "macroporosos" ou "redes macroreticuladas". É hoje bem mais claro que a separação de fases durante a formação das redes é fundamental na formação de estruturas porosas em estado seco. Assim, a fim de obter estruturas macroporosas deve ocorrer separação de fases durante o processo de reticulação de modo a que a estrutura de duas fases distintas seja fixada pela formação de reticulações adicionais.^[32-34] Outros estudos^[35] mostraram que na copolimerização em suspensão de estireno e divinilbenzeno, a taxa de reacção pode ser aumentada pelo aumento do nível de reticulação. A escolha cuidadosa do solvente (e tipo/concentração de reticulante), pode ser utilizada na produção de uma vasta gama de porosidades. Variações na concentração de monómero também podem ter um efeito importante sobre a dimensão dos poros nos polímeros assim produzidos em suspensão.^[36] A natureza química do monómero na fase dispersa e do tipo de estabilizador utilizado também pode influenciar a porosidade das esferas como relatado em diferentes trabalhos.^[36-38]

No presente trabalho realiza-se o estudo experimental da copolimerização em suspensão envolvendo monómeros vinílicos/divinílicos e considerando diferentes sistemas químicos, nomeadamente S/DVB, MMA/EGDMA e diferentes combinações de nBA com diacrilatos. Exemplos típicos de monómeros divinílicos usados neste âmbito encontram-se representados na Figura 7. Usa-se também a iniciação térmica por AIBN sendo as suspensões estabilizadas com PVOH. O programa experimental inclui a variação de parâmetros chave como a temperatura de polimerização, razão molar inicial entre monómero e iniciador e a presença/ausência de solvente/diluente na fase orgânica. A avaliação deste último aspecto será feita através da consideração de misturas de n-Heptano/Tolueno com diferentes composições na fase orgânica inicial das polimerizações.

Serão consideradas experiências com produção de polímeros ramificados mas sem formação de gel. Neste âmbito, a fracção molar inicial de monómero vinílico é usada para controlar o processo de gelificação. Este modo de operação é especialmente útil na produção de polímeros hiperramificados. Espera-se avaliar aspectos como a reactividade das ligações duplas pendentes e/ou a formação de ciclos intramoleculares e sua influência nas propriedades desta classe de materiais.

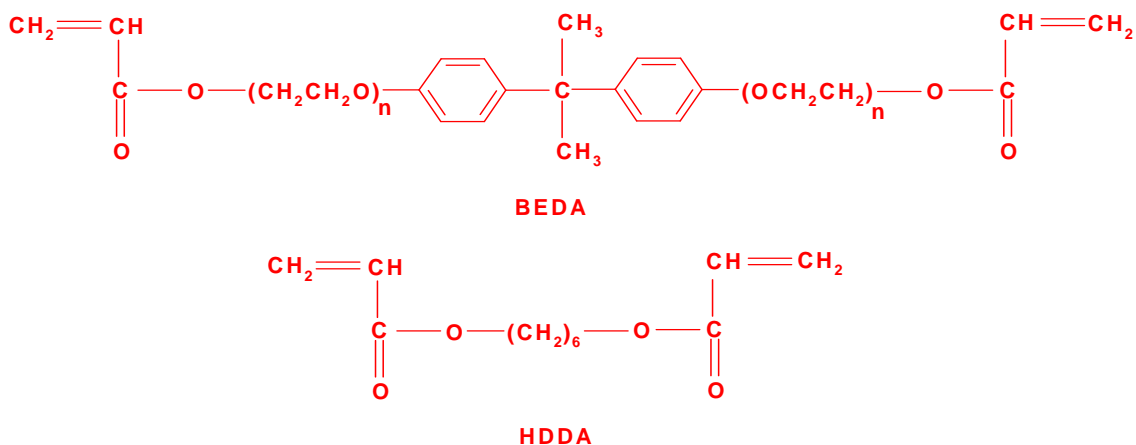


Figura 7: Exemplos típicos de monómeros divinílicos usados no presente trabalho.

Tendo em vista outro campo de aplicações, serão considerados sistemas com formação de gel. A polimerização em suspensão permite operar em reactor agitado para além do ponto de gel e em modo isotérmico. A recolha de amostras após a ocorrência de gelificação permitirá estudar a dinâmica de formação de gel, nomeadamente a medição da fracção de material insolúvel em função do tempo de reacção.

Todo o programa experimental inclui a monitorização *In-line* por FTIR-ATR das reacções de polimerização. Para além da determinação em tempo real da conversão de monómero, aspecto com interesse industrial e já estudado para o caso linear, tenciona-se avaliar a utilidade desta técnica no estudo do processo formativo de redes de polímero. Detecção do ponto de gel, determinação da reactividade dos diferentes monómeros envolvidos e formação de ciclizações intramoleculares são alguns aspectos a explorar neste âmbito.

A dinâmica de formação dos produtos será medida em *Off-Line* através de um sistema de SEC/RI/MALLS. Serão assim determinadas, ao longo do tempo de reacção, distribuições de massas moleculares (MWD) e suas médias e o raio de giração médio dos polímeros sintetizados. Estas medições serão realizadas para toda a população de polímero antes da gelificação e para a fracção de material solúvel após a gelificação. Pretende-se assim obter uma descrição detalhada da evolução com o tempo de polimerização da arquitectura molecular destes materiais.

Espera-se que os resultados experimentais recolhidos neste trabalho possam contribuir para o projecto e optimização das propriedades desta classe de materiais. A sua utilização posterior em modelos matemáticos poderá ser útil na investigação de pontos-chave em aberto nesta área, como por exemplo, a

importância relativa do fenómeno de redução da reactividade das ligações duplas pendentes comparativamente à ocorrência de ciclizações intramoleculares.

2. Descrição Experimental

2.1. Instalação Experimental

As Figuras 8 e 9 representam a instalação experimental utilizada para realizar as reacções de polimerização previstas no programa experimental deste trabalho. Para além do reactor agitado com capacidade máxima de 2.5 dm³, esta instalação inclui, entre outros, uma sonda de imersão FTIR-ATR que permite fazer a monitorização *In-Line* dos processos de polimerização. Uma descrição mais detalhada desta instalação encontra-se apresentada em outros trabalhos deste grupo de investigação.^[6]

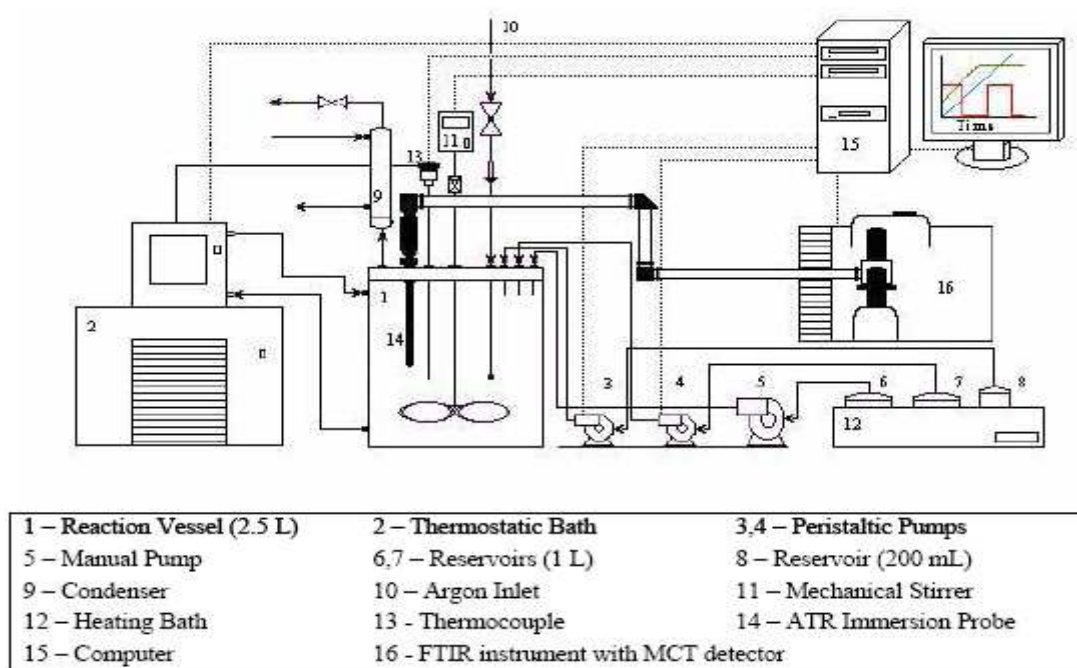


Figura 8: Representação esquemática da instalação experimental utilizada para realizar as reacções de polimerização previstas neste trabalho. Esta instalação inclui uma sonda de imersão FTIR-ATR que permite fazer a monitorização *In-Line* de processos de polimerização.^[6]



Figura 9: Registo fotográfico da instalação experimental utilizada para realizar as reacções de polimerização previstas neste trabalho. Esta instalação inclui uma sonda de imersão FTIR-ATR que permite fazer a monitorização *In-Line* de processos de polimerização.

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

Os reagentes que vão ser introduzidos no reactor usando o modo fechado estão armazenados 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 argón é usada para purgar o reactor e para borbulhar continuamente ao longo do processo de polimerização em suspensão. O reactor está equipado com um condensador para evitar perdas de monómero ou solvente devidas ao processo de borbulhamento. A velocidade do agitador é controlada por computador.

2.2. Reagentes Utilizados

Neste trabalho é usado o sistema de polimerização em suspensão na fase aquosa da fase orgânica dos copolímeros do Estireno com Divinilbenzeno, Metacrilato de metilo com Dimetacrilato Etileno-glicol e n-Butil acrilato com Diacrilatos. Na Tabela 2 apresentam-se as propriedades físico-químicas dos reagentes utilizados nas diferentes polimerizações usadas no âmbito deste trabalho.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas dos reagentes utilizados nas diversas polimerizações e caracterizações.

Nome do Composto	Massa Molecular (g/mol)	Densidade Relativa	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)
S	104.150	0.909	145.00	-30.60
DVB	130.190	0.912	195.00	-66.90
MMA	100.100	0.940	100.05	-48.00
EGDMA	198.200	1.050	260.0	-40.00
nBA	128.170	0.894	144-145	-65.00
Tolueno	92.140	0.869	111.0	-95.0
DMF	73.100	0.948	153.0	-61.0
THF	72.100	0.890	66.0	-108.5
Metanol	32.000	0.690	65.0	-98.0
AIBN	164.210	1.100	--	--
EBrP	181.03	1.394	--	156-160
CuBr	143.46	4.710	1345.0	504.0
Água	18.02	1	100	0
PVOH	85000-124000	1.269	--	200.00
Ácido Acrílico	72.06	1.051	141	14
Parafina	--	0.862	--	40
V ₅₀	271.20	0.42	--	175-177

Estes são usados como solventes da fase orgânica o Tolueno e o DMF e como iniciadores o AIBN e o EBrP. Na experiência em ATRP a polimerização radicalar é controlada pelo complexo metal de transição/ligante (CuBr/PMDETA). Na fase aquosa a água e o PVOH, como agente da suspensão. Na polimerização de monómeros acrílicos usou-se a suspensão inversa da fase aquosa na fase orgânica.

2.3. Procedimentos Experimentais

O programa experimental desenvolvido incidu na síntese de copolímeros S/DVB, MMA/EGDMA e de homopolímeros reticulados nBA, usando como iniciador o AIBN nas iniciações clássicas. Nas homopolimerizações controladas de nBA usou-se também como iniciador EBrP.

As quantidades desejadas de monómeros e solventes foram 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 colocou-se a temperatura no valor pretendido e quando esse valor foi atingido deu-se início à polimerização com a introdução do iniciador.

As massas moleculares e o raio de giração molecular médio foram medidos em THF usando um sistema 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 m 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 10: Registo fotográfico do sistema integrado 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 suspensão de polímero em períodos de tempo constantes que foram diluídas em THF para posterior análise por SEC/RI/MALLS (Figura 10). 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.

Este procedimento consistiu em retirar do reactor uma amostra contendo polímero, monómero, solvente e fase aquosa, mistura que foi colocada num decantador contendo água fria para parar a reacção. Após a separação das duas fases, a fase orgânica foi colocada num frasco com metanol, o que provoca a precipitação do polímero. A solução é filtrada para obter 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 obter 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 considera-se seco. A conversão do monómero por gravimetria determina-se dividindo a massa de polímero seco pela massa de solução retirada do reactor multiplicada pela quantidade inicial de monómero.



Figura 11: 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 11), para os polímeros, polimetacrilato de metilo, MMA, Tolueno, Poliestireno, Estireno, PBA, nBA em THF (respectivamente 0.0912; 0.0770; 0.1110; 0.1850; 0.1700; 0.0634; 0.0131 cm^3/g), que são necessários para analisar os resultados de MALLS.

2.4. Listagem e Resultados das Experiências

2.4.1. Suspensão de Estireno/Divinilbenzeno

Na Tabela 3 apresenta-se as quantidades iniciais de monómeros, solventes, iniciadores e mediadores usados em cada experiência. Nesta tabela os valores das concentrações estão em mol/dm^3 .

Tabela 3: Concentrações iniciais (mol/dm^3) relativas aos monómeros, solventes, iniciadores e mediadores no conjunto de experiencias relativas à síntese do copolímero Estireno/Divinilbenzeno em reactor fechado à temperatura de 60 °C.

Experiência	[S ₀]	[DVB ₀]	[T ₀]	[AIBN ₀]	Água	[PVOH ₀]
S1	2.445	0	6.789	2.447E-03	38.1481	1.3020E-1
S2	2.445	0	6.789	1.223E-01	38.1481	1.291E-1
S3	2.149	2.424E-01	6.783	1.312E-01	38.1481	1.289E-1
S4	1.594	6.839E-01	6.788	1.480E-01	38.1481	1.3060E-1
S5	1.086	1.092	6.788	1.633E-01	38.1481	1.3287E-1

Na Tabela 4 apresentam-se o volume total da mistura, fracções volúmicas e as razões molares e mássicas.

Tabela 4: Descrição de um conjunto de experiências em suspensão, relativas ao Estireno/Divinilbenzeno.

Experiência	V_T (dm³)	α_{OR} (%)	α_M (%)	α_{CL} (%)	α_I (%)	α_{SUR} (%)
S1	1.8	31.3	28.0	0.0	0.10	0.11
S2	1.8	31.3	28.0	0.0	5.00	0.11
S3	1.8	31.4	28.1	10.1	4.98	0.11
S4	1.8	31.3	28.0	30.0	5.00	0.11
S5	1.8	31.3	28.0	50.1	4.99	0.11

V_T – Volume total do meio reaccional (fase orgânica + fase aquosa).

α_{OR} – Fracção de volume (%) da fase orgânica no meio reaccional.

α_M – Fracção de volume (%) do monómero na fase orgânica (tolueno usado como diluente).

α_{CL} – Fracção molar (%) de reticulação no teor total de monómero.

α_I – Razão molar (%) do iniciador (AIBN) calculado relativamente às duplas ligações do vinil total.

α_{SUR} – Razão mássica (%) de surfactante calculada relativamente à quantidade total de monómeros. Poli(vinil álcool) com média \bar{M}_w $85 \times 10^3 \times 124 \times 10^3$ e 87–89% hidrolisado foi usado como emulsionante.

Na tabela 5 estão apresentados os resultados das caracterizações de amostras de polímero obtidas pelo sistema SE/RI/MALLS. Usou-se a experiência S3 como referência.

Tabela 5: Resultados da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência S3.

Tempo (h)	Conversão SEC	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_z (g/mol)	\bar{R}_g (nm)
0.7500	0.0671	1.6350E+04	2.5240E+04	4.0200E+04	15.7
1.5000	0.1474	1.9470E+04	3.9320E+04	7.0550E+04	
2.2500	0.2133	2.1590E+04	6.8940E+04	1.7450E+05	6.6
3.0000	0.2816	2.9450E+04	1.3660E+05	4.0780E+05	13.9
4.0000	0.3685	5.2300E+04	5.0740E+05	1.9430E+06	27.1
5.0000	0.4177	1.5030E+06	5.7210E+06	1.8920E+07	102.5

A título exemplificativo, na Tabela 6, apresenta-se a razão de inchamento de partículas de gel de S/DVB sujeitas a diferentes tempos de imersão em DMF. Neste caso foram usadas partículas de gel sintetizadas na experiência S3. A determinação destes valores foi feita de uma forma simples através da pesagem de gel seco seguida da sua imersão em DMF. Após diferentes tempos, o polímero inchado foi pesado e a razão entre a massa obtida e a massa inicial define a razão de inchamento das partículas. Os resultados aqui apresentados mostram que a cinética de inchamento destas partículas é relativamente rápida, dado que ao fim de cerca de 1 hora o material já estará próximo da saturação em DMF. As discrepâncias entre os valores obtidos para diferentes tempos de imersão devem-se, em parte, à dificuldade em realizar as pesagens do material inchado devido à evaporação do DMF e sua liberação pela partícula quando esta é retirada do solvente. As razões de inchamento aqui medidas são de qualquer forma concordantes com aquelas obtidas em trabalhos relacionados.^[43]

Tabela 6: Razão de inchamento em DMF de diferentes amostras de partículas de gel de S/DVB.

Tempo (h)	Razão de inchamento
0.17	6.5625
0.33	11.0426
0.83	15.0401

Na Tabela 7 apresenta-se a fracção gel que é determinada para amostras de polímero (fracções solúvel e insolúvel), obtidas por precipitação em metanol e que foram filtradas e secas em vácuo durante a noite. Em seguida, foram lavadas várias vezes (durante uma semana) em grandes quantidades de THF, para conseguir a fracção insolúvel.^[47]

Tabela 7: Fracção gel de diferentes amostras de S/DVB.

Tempo (h)	Fracção Gel
4.5	0
6	0.4457
7	0.5382
8	0.7640

2.4.2. Suspensão de Metacrilato de metilo/Dimetacrilato de etileno-glicol

Na Tabela 8 apresentam-se as quantidades iniciais de monómeros, solventes, iniciadores e mediadores usados em cada experiência. Nesta tabela os valores das concentrações estão em mol/dm³.

Tabela 8: Concentrações iniciais (mol/dm³) relativas aos monómeros, solventes, iniciadores e mediadores no conjunto de experiências relativas à síntese do copolímero Metacrilato de metilo/Dimetacrilato etileno-glicol em reator fechado à temperatura de 60 °C.

Experiência	[MMA ₀]	[EGDMA ₀]	[T ₀]	[AIBN ₀]	Água	[PVOH ₀]
M1	2.448	0	6.973	2.470E-3	38.1481	1.290E-1
M2	2.198	2.441E-01	6.789	1.343E-1	38.1481	1.310E-1

Na Tabela 9 apresenta-se o volume total da mistura, frações volúmicas e as razões molares e mássicas.

Tabela 9: Descrição de um conjunto de experiências realizadas na suspensão com reticulação de metacrilato de metilo/dimetacrilato etileno-glicol (MMA/EGDMA) a 60 °C.

Experiência	V _T (dm ³)	α _{OR} (%)	α _M (%)	α _{CL} (%)	α _I (%)	α _{SUR} (%)
M1	1.8	31.3	26.1	0.0	0.10	0.12
M2	1.8	31.3	28.0	10.0	5.00	0.11

Na Tabela 10 são apresentados os resultados das caracterizações das amostras de polímero obtidas pelo sistema SEC/RI/MALLS. Usou-se como referência a experiência M1.

Tabela 10: Resultados da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência M1.

Tempo (h)	Conversão SEC	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_z (g/mol)	\bar{R}_g (nm)
0.7500	0.0516	2.3780E+05	3.1700E+05	4.0500E+05	33.1
1.5000	0.0873	2.1900E+05	3.0170E+05	3.9830E+05	26.7
3.0000	0.1540	1.7420E+05	2.6790E+05	3.6430E+05	24.0
4.0000	0.1869	1.9500E+05	2.7950E+05	3.8190E+05	26.5
5.0000	0.2289	1.5970E+05	2.6010E+05	3.6380E+05	23.5
6.0000	0.2475	1.5480E+05	2.5570E+05	3.6700E+05	25.5

2.4.3. Suspensão de Butil Acrilato

Na Tabela 11 apresentam-se as quantidades iniciais de monómeros, solventes, Tolueno (A1-A4) e DMF (A5), iniciadores (I), AIBN (A1-A4) e EBrP (A5) e mediadores no conjunto de experiências relativas à síntese do polímero Butil acrilato em modo fechado à temperatura de 60 °C.

Tabela 11: Concentrações iniciais (mol/dm³) de monómeros, solventes, iniciadores e mediadores usados em experiências relativas à polimerização em suspensão de acrilatos.

Experiência	[nBA ₀]	[Solvente ₀]	[I ₀]	Água	[PVOH ₀]
A1	2.436	6.137	2.470E-3	46.2963	1.287E-1
A2	6.975	0	6.928E-3	52.4109	1.292E-1
A3	2.436	6.137	2.480E-3	46.2962	1.291E-01
A4	5.220	2.373	5.222E-3	52.4109	1.283E-1
A5	5.220	3.270	1.045E-1	52.4109	1.287E-1

Na Tabela 12 apresenta-se o volume total da mistura, frações volúmicas, as razões molares e mássicas.

Tabela 12: Descrição de um conjunto de experiências realizadas na suspensão com reticulação radicalar de n-Butil acrilato/Diacrilatos a 60 °C.

Experiência	V_T (dm³)	α_{OR} (%)	α_M (%)	α_{CL} (%)	α_I (%)	α_{SUR} (%)
A1	1.8	31.3	34.9	0.0	0.10	0.09
A2	1.8	13.9	100	0.0	0.10	0.09
A3	1.8	17.6	74.8	0.0	0.10	0.09
A4	1.8	31.3	34.9	0.0	0.10	0.09
A5	1.8	18.0	74.8	0.0	*	0.09

V_T – Volume total do meio reaccional (fase orgânica + fase aquosa).

α_{OR} – Fração de volume (%) da fase orgânica no meio reaccional.

α_M – Fração de volume (%) do monómero na fase orgânica (tolueno usado como diluente).

α_{CL} – Fração molar (%) de reticulação no teor total de monómero.

α_I – Razão molar (%) do iniciador (AIBN) calculado relativamente às duplas ligações do vinil total.

α_{SUR} – Razão mássica (%) de surfactante calculada relativamente à quantidade total de monómeros. Poli(vinil álcool) com média Mw 85*10³–124*10³ e 87–89% hidrolisado foi usado como emulsionante.

(*) – A experiência A5 foi utilizada usando polimerização ATRP com nBA/EBrP/CuBr/PMDETA=50/1/0.45 na fase orgânica usando o DMF como diluente.

Nas Tabelas 13 e 14 são apresentados os resultados das caracterizações das amostras de polímero obtidas pelo sistema SEC/RI/MALLS. Usaram-se como referência as experiências A3 e A5.

Tabela 13: Resultados da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência A3.

Tempo (h)	Conversão SEC	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_z (g/mol)	\bar{R}_g (nm)
0.7500	0.3165	2.6330E+05	3.5630E+05	4.6470E+05	38.2
1.5000	0.5672	1.9460E+05	3.1500E+05	4.6110E+05	33.7
2.2500	0.7008	1.8540E+05	2.9860E+05	4.5110E+05	32.8
3.0000	0.7976	1.5890E+05	2.7060E+05	4.1890E+05	31.4
3.7500	0.8500	1.5760E+05	2.6770E+05	4.1450E+05	31.2

Tabela 14: Resultados da caracterização de amostras de polímero referentes à experiência A5.

Tempo (h)	Convesão SEC	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_z (g/mol)	\bar{R}_g (nm)
0.0000	0.3165	7.856E+05	1.443E+06	2.331E+06	93.2
1.0000	0.5672	8.202E+05	1.521E+06	2.299E+06	90.3
2.0000	0.7008	7.467E+05	1.433E+06	2.087E+06	87.7

2.4.4. Suspensão Inversa de Ácido Acrílico

Na tabela 15 apresentam-se as quantidades iniciais de monómeros, solventes, iniciadores e mediadores usados em experiências relativas a polimerizações de monómeros acrílicos em suspensão inversa. A temperatura usada também é apresentada.

Tabela 15: Quantidades iniciais de monómeros, solventes, iniciadores e mediadores usados em experiências relativas à polimerização de monómeros acrílicos.

Experiência	Tipo	Volume dm ³ (Água)	Volume dm ³ (Ácido acrílico)	Massa V ₅₀ , g (Iniciador)	Volume dm ³ (Parafina)	Temperatura °C
PAA1	Solução	800	200	0.14	--	50
PAA2	Solução	800	200	0.14	--	30-40
PAA3	Suspensão Inversa	240	60	0.30	900	40

3. Métodos de caracterização experimental

3.1. Caracterização por SEC/RI/MALLS

Neste trabalho, as distribuições de massas moleculares (MWD), respectivas médias e o raio de giração médio z , foram medidos em THF e a 30 °C, usando um sistema SEC/RI/MALLS. Este sistema integrado inclui um cromatógrafo de exclusão de tamanhos, PL-GPC-50 SEC, com refractometria diferencial (RI) e que opera a 950±30 nm. A este sistema SEC/RI está acoplado um detector MALLS (Multi Angle Laser Light Scattering), tecnologia Wyatt DAWN8 + HELEOS 658 nm. As amostras do polímero são fraccionadas por tamanho molecular utilizando em série 3 colunas de GPC PL gel (300×7,5 mm) com tamanho de partículas nominal 10 µm e tipo de poros MIXED-B-LS, mantido a uma temperatura constante de 30 °C e utilizando THF como eluente a um caudal de 1 mL/min.

Um refractómetro, Wyatt Technology OPTILAB DSP a operar a 633 nm é usado para medir o incremento dos índices de refração (dn/dc) para os polímeros, solventes e monómeros, necessários para a análise dos resultados MALLS e para estimar a conversão a partir dos valores das áreas dos picos do refractómetro diferencial (RI). Estes picos são obtidos nos traços cromatográficos SEC das amostras analisadas por SEC/RI/MALLS. A precisão deste método de determinação da conversão de monómero foi também confirmada por gravimetria. Detalhes adicionais sobre este sistema SEC/RI/MALLS podem ser obtidos em outros trabalhos desta equipa de investigação (ver referência [6] e outros trabalhos aí citados).

3.1.1. Conceitos Fundamentais sobre MALLS

A teoria geral da dispersão multi-ângulo da luz (Multi-Angle Laser Light Scattering – MALLS) numa solução contendo um polímero é descrita pela seguinte equação^[50]:

$$\frac{R_{\theta}}{K^*c} = MP(\theta) - 2A_2cM^2P^2(\theta) \quad (1)$$

sendo:

- c a concentração das moléculas de soluto no solvente (g/mL);
- M o peso molecular do soluto (g/mol), que neste caso é o polímero;

- A_2 o segundo coeficiente virial que mede a interacção entre as moléculas do solvente e do soluto ($\text{mol}\cdot\text{mL}/\text{g}^2$). Este factor é positivo no caso dos "bons" solventes;
- $K^* = 4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 \lambda_0^{-4} N_A^{-1}$ representa uma constante óptica onde n_0 quantifica o índice de refração do solvente, λ_0 o comprimento de onda da radiação incidente expresso em manómetros, N_A o número de Avogadro, dn/dc o crescimento diferencial do índice de refração da solução relativamente a uma alteração na concentração de soluto (expressa-se em mL/g e deve ser medido independente utilizando um detector dRI).
- $P(\theta)$ é um *factor de forma (função de dispersão)* que se demonstra ser aproximadamente igual a $1 - 2\mu^2 \langle r^2 \rangle / 3! + \dots$, onde $\mu = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, sendo θ o ângulo de dispersão da luz e $\langle r^2 \rangle$ o raio de giração quadrático médio das moléculas de soluto. $P(\theta)$ é portanto uma função da forma e do tamanho das moléculas do soluto;
- R_θ representa o excesso (significa no excesso de solvente) da razão de Rayleigh que mede a razão entre a intensidade da luz dispersada pelo soluto e a intensidade da luz incidente. Após a introdução de alguns factores de correcção, esta quantidade é directamente medida pelo instrumento MALLS.

A Equação (1) constitui portanto a base dos cálculos e determinações experimentais que se realizam por MALLS. Em concreto, com base nesta técnica, é possível medir a massa molecular e o raio de giração de moléculas de polímero, que são dois parâmetros essenciais na sua caracterização. O segundo coeficiente virial pode também ser determinado com base nesta técnica. Em geral, trata-se de resolver um problema de mínimos quadrados com base no modelo representado na Equação (1) e as medições experimentais obtidas com o instrumento MALLS. Estão disponíveis medições a diferentes ângulos de dispersão da luz (θ) e diferentes concentrações (c), gerando portanto valores experimentais para, por exemplo, $Y=R_\theta/(K^*c)$ e $X=\sin^2(\theta/2)$. Por exemplo, num instrumento MALLS com 8 ângulos de detecção diferentes e injectando amostras com 6 concentrações diferentes, ficam disponíveis 48 pontos experimentais para determinar 3 parâmetros de ajuste (M , $\langle r^2 \rangle$ e A_2).

No início do desenvolvimento desta técnica foram geradas formas aproximadas (mas mais simples) de aplicação da Equação (1). De facto, é possível tratar matematicamente a Equação (1) de várias formas, o que conduz à existência de

diferentes métodos de ajuste, nomeadamente (entre outros) os modelos de Debye, Zimm e Berry.

No modelo de Debye^[49] é construído um gráfico de $Y=R_{\theta}/(K^*c)$ versus $X=\sin^2(\theta/2)$ e realiza-se um ajuste polinomial dos dados experimentais para assim obter a intercepção no ângulo zero, R_0/K^*c , bem como o declive correspondente à extrapolação para ângulo nulo: $m_0 = d[R_{\theta}/K^*c]/d[\sin^2(\theta/2)]_{\theta \rightarrow 0}$. Note-se que uma extrapolação a ângulo nulo conduz a um factor de forma, $P(\theta)$, unitário e portanto a Equação (1) torna-se:

$$\frac{R_{\theta \rightarrow 0}}{K^*c} = \frac{R_0}{K^*c} = M - 2A_2cM^2 \quad (2)$$

Se considerarmos $A_2 \approx 0$, então:

$$M = \frac{R_0}{K^*c} \quad (3)$$

Uma alternativa mais geral considera a resolução da Equação (2) em ordem a M quando A_2 é conhecido:

$$M = \frac{2\left(1 - \sqrt{1 - 8A_2c\left(\frac{R_0}{K^*c}\right)}\right)}{8A_2c} \quad (4)$$

Deve ter-se especial atenção na resolução de Equação (2) dado que apenas uma das suas soluções é fisicamente realizável. A solução da equação quadrática é fortemente influenciada por erros de arredondamento quando $A_2 \rightarrow 0$, como se pode concluir da inspecção do denominador da Equação (4). Por isso usa-se como alternativa à Equação (4) a seguinte alternativa algébrica:

$$M = \frac{2\left(\frac{R_0}{K^*c}\right)}{1 + \sqrt{1 - 8A_2c\left(\frac{R_0}{K^*c}\right)}} \quad (5)$$

A Equação (5) é menos susceptível a erros de arredondamento. Note-se que a expressão $M = R_0/K^*c$ é directamente obtida da Equação (5) quando $A_2=0$.

Para calcular o raio de giração quadrático das moléculas do soluto, usando o modelo de Debye, faz-se a substituição dos dois primeiros termos da expansão de $P(\theta)$ na Equação (1) para obter:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{-3m_0\lambda^2}{16\pi^2 M(1-4A_2Mc)} \quad (6)$$

Note-se que as equações anteriores tornam-se independentes do segundo coeficiente virial (A_2) quando se considera a extrapolação para concentração de soluto nula, ou seja, $c \rightarrow 0$. A injeção de amostras a concentração muito baixa torna desprezável o efeito do segundo coeficiente virial (A_2). Este é o princípio considerado no modelo de Debye ($A_2=0$). A razoabilidade desta aproximação é em geral avaliada através da análise da qualidade do ajuste observado com o modelo de Debye.

A realização de cálculos correspondentes com o modelo de Zimm^[50], baseia-se também no ajuste dos dados experimentais de $Y=R_\theta/(K^*c)$ versus $X=\sin^2(\theta/2)+kc$, sendo neste caso usada a expansão do recíproco da Equação (1) em função de c :

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2c \quad (7)$$

Nesta representação, o factor arbitrário k designa-se por factor de "esticamento" e é usado para colocar kc e $\sin^2(\theta/2)$ na mesma gama numérica. Os resultados finais da representação de Zimm são independentes de k . Com este método, usando as medições em diferentes ângulos de dispersão da luz, disponibilizadas pelo instrumento MALLS, e injectando amostras com diferentes concentrações de soluto, as seguintes extrapolações permitem obter os três parâmetros procurados:

- O declive da linha recta correspondente à extrapolação para ângulo nulo ($\theta=0$) permite calcular o segundo coeficiente virial, A_2 .
- O declive da linha recta correspondente à extrapolação para concentração nula ($c=0$) permite calcular o raio de giração do soluto, $\langle r^2 \rangle$.
- O ponto correspondente à extrapolação para ângulo nulo ($\theta=0$) e concentração nula ($c=0$) permite calcular a massa molecular do soluto, M .

Abaixo, faz-se a apresentação de aplicações práticas realizadas neste trabalho correspondentes à caracterização de polímeros através do uso das representações de Zimm e de Debye. A primeira permite calcular as propriedades médias da população do polímero e é o resultado da operação do sistema SEC/RI/MALLS em modo batch, ou seja, sem fraccionamento do polímero em termos do seu tamanho molecular (SEC). No segundo caso são determinadas as propriedades "individuais" da população de polímero (distribuições de massas moleculares e distribuições de

raio de giração), usando para isso o fraccionamento por tamanhos moleculares proporcionado pelo sistema SEC e a medição da concentração efectuada pelo detector RI. Cada "fatia" infinitesimal da população de polímero separada por SEC é neste âmbito considerada monodispersa e é usada a representação de Debye para calcular a respectiva massa molecular (M) e raio de giração ($\langle r^2 \rangle$).

3.1.2. Medições MALLS em modo "Fechado"

Na Figura 12 observa-se uma representação de Zimm resultante da caracterização por MALLS de uma amostra de poliacrilato ramificado sintetizada no presente trabalho. A operação do detector MALLS em modo fechado (*batch*) permite medir as propriedades médias da população de polímero, nomeadamente a massa molecular média em peso e o raio de giração médio da mistura de moléculas. O segundo coeficiente virial é também medido.

Na Figura 12, as linhas na diagonal-vertical correspondem aos oito detectores (oito ângulos) do instrumento MALLS. A dispersão da luz incidente quando atravessa a solução de polímero é portanto neste caso medida segundo oito direcções diferentes. As linhas na diagonal-horizontal correspondem a seis concentrações de solução de polímero que foram injectadas no sistema. É portanto necessário preparar soluções do polímero a caracterizar com concentrações diferentes (seis neste caso). As diferentes concentrações usadas são em geral da ordem de grandeza de 1 mg/mL.

São também visualizadas na representação de $Y=R_{\theta}/(K*c)$ versus $X=\sin^2(\theta/2)+kc$ da Figura 12 as linhas correspondentes à extrapolação para $\theta=0$ e $c=0$ que determinam A_2 e $\langle r^2 \rangle$ (médio), respectivamente. A intercepção destas duas linhas define a massa molecular média em peso da amostra, tal como anteriormente detalhado.

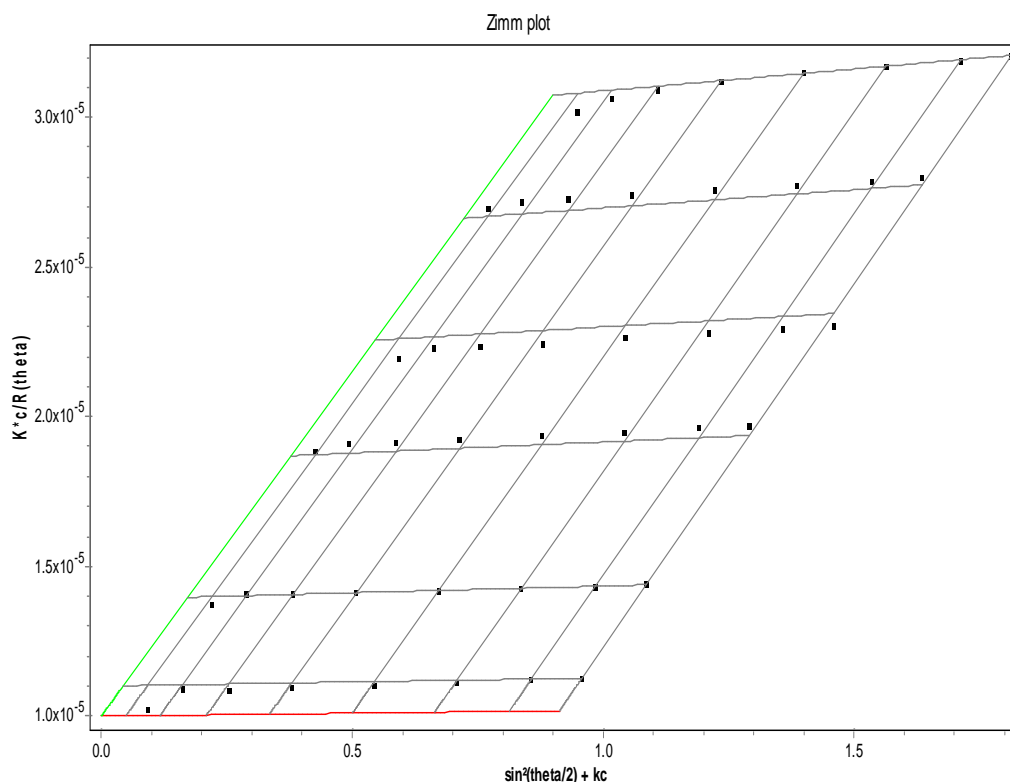


Figura 12: Exemplo de um gráfico Zimm resultante da caracterização por MALLS de uma amostra de poliacrilato ramificado. As linhas na diagonal-vertical correspondem aos oito detectores (oito ângulos) do instrumento MALLS. As linhas na diagonal-horizontal correspondem a seis concentrações de solução de polímero que foram injectadas no sistema. São também representadas as linhas correspondentes à extrapolação para $\theta=0$ e $c=0$ que determinam A_2 e $\langle r^2 \rangle$ (médio), respectivamente. A intercepção destas duas linhas define a massa molecular média em peso da amostra.

3.1.3. Medições MALLS em modo "Contínuo"

A grande vantagem da operação de um instrumento MALLS associado a SEC e com detecção de concentração (em geral detector RI) reside no facto do sistema integrado de SEC/RI/MALLS proporcionar a medida das distribuições associadas a uma população de polímero e não apenas das suas médias, como apresentado atrás para a operação em modo *batch*.

Neste caso é especialmente útil o uso da representação de Debye para cada "fatia" de polímero (sub-população) separada por SEC. A respectiva concentração é medida pelo detector RI sendo também a população considerada monodispersa (conjunto de moléculas iguais). A concentração da amostra injectada deve ser

suficientemente baixa para que se considere desprezável o segundo termo da Equação (1), tal como discutido anteriormente.

Assim, construindo um gráfico de $Y=R_{\theta}/(K^*c)$ versus $X=\sin^2(\theta/2)$ é possível medir a massa molar e o raio de giração de cada porção infinitesimal de polímero num sistema SEC/RI/MALLS. A intersecção com o eixo Y permite calcular a massa molar e a inclinação da recta de ajuste define o raio de giração. Usando essas informações (sendo cada porção infinitesimal é monodispersa) torna-se possível obter medidas diferenciais para as fracções mássicas da distribuição da massa molar e do raio de giração. Estes conceitos são ilustrados na Figura 13 onde se representam exemplos de representações de Debye correspondentes à análise por SEC/RI/MALLS de uma amostra de poliacrilato ramificado sintetizado neste trabalho.

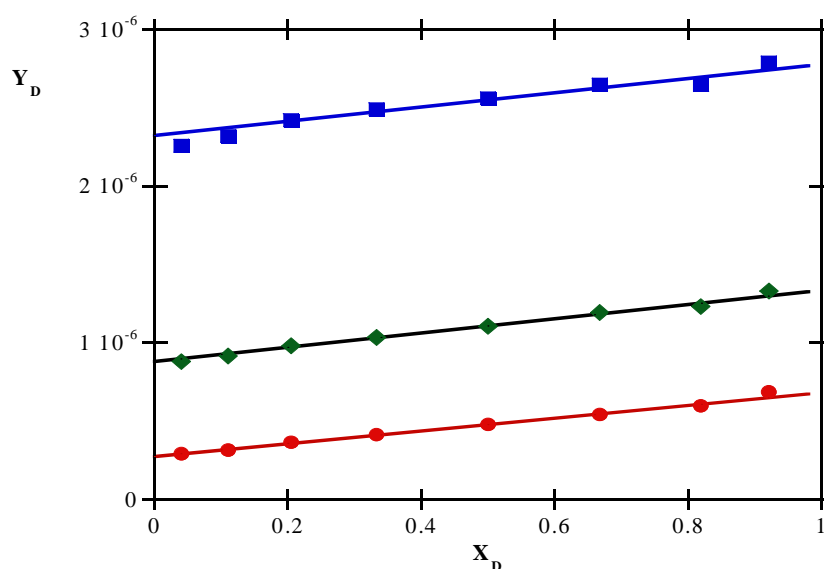


Figura 13: Exemplo de representações de Debye correspondentes à análise por SEC/RI/MALLS de uma amostra de poliacrilato ramificado sintetizado neste trabalho. Cada recta corresponde a diferentes porções infinitesimais (diferentes tempos de eluição) da população de polímero que é fraccionada por SEC.

3.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

As partículas de gel seco foram analisadas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) no Centro de Microscopia da Universidade do Porto (CEMUP). Esta caracterização permitiu verificar a influência das condições de reacção na estrutura destes materiais, tais com a formação de macroporos.

3.3. Monitorização *In-Line* por FTIR-ATR

Em trabalhos publicados na última década é relatada a possibilidade de realizar a monitorização *In-Line* de processos de polimerização envolvendo monómeros vinílicos. É o caso, por exemplo, do trabalho de Storey et al.^[42] em que foi usado um sistema de monitorização ReactIR™ 1000 para acompanhar em tempo real a polimerização do isobutileno. O sistema ReactIR™ 1000 (instrumento comercial da ASI Sistemas Aplicados Inc.) foi desenvolvido para realizar a monitorização de reacções químicas. A tecnologia FTIR-ATR foi combinada em novos desenvolvimentos tecnológicos incluindo por exemplo sondas de diamante que permite a condução da luz até ao meio reaccional. Foi assim criada uma poderosa ferramenta de acompanhamento de processos químicos *In-Line* e mesmo *Off-Line*, caso seja pretendido. A monitorização *In-Line* da polimerização radicalar do estireno é, entre outras, também relatada em trabalhos recentes de investigação.^[39-42] Uma das vantagens destes sistemas é a possibilidade de obter informações sobre a cinética dos processos sem modificações no reactor ou de complicados manuseamentos das amostras extraídas do reactor. Trata-se portanto de uma técnica com elevado interesse industrial, nomeadamente na produção de polímeros, dado que a conversão de monómero(s) pode ser obtida em tempo real.

Neste trabalho, é usada uma sonda de imersão, Axiom Analytical Attenuated Total Reflection (ATR), modelo DRR207 com elemento de ZnSe (seleneto de zinco), corte espectral a 600 cm^{-1} , pressão e temperatura de operação máximas de 60 bar e 280 °C, respectivamente. Pretende-se com este sistema fazer o acompanhamento em tempo real das reacções de polimerização previstas no programa experimental. Este sistema inclui uma guia da luz constituída por três braços que liga a sonda de imersão ao espectrofotómetro ABB Bomem Fourier Transform Infra-Red (FTIR), modelo FTLA2000-104. O espectrofotómetro está equipado com um detector Mercury-Cadmium Telluride (MCT) (modelo D10B), também ABB Bomem, que é arrefecido com azoto líquido. O sistema óptico é continuamente purgado com árgon. A maioria das medições ATR-FTIR é realizada utilizando como referência o *background* (referência para a linha de base) do espectro do ar à temperatura ambiente. Os espectros são realizados numa gama completa MIR de 600 cm^{-1} até 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Cada espectro é calculado a partir dos 64 ou 128 *interferogramas*. Alguns detalhes deste sistema encontram-se representados na Figura 8 e 9, informações adicionais podem ser encontradas em publicações deste grupo de investigação.^[6]

4. Resultados e Discussão

4.1. Dinâmica das polimerizações em reactor fechado

Na Figura 14 compara-se a conversão de monómero medida para duas experiências diferentes (ver Tabela 3) relativas à polimerização de estireno à temperatura de 60°C. Mostra-se assim a dinâmica da conversão de monómero em polimerizações realizadas com diferentes quantidades de iniciador (AIBN). Tal como esperado, aumentado a quantidade de iniciador eleva-se a velocidade de reacção e portanto é possível desta forma obter conversões de monómero superiores.

As Figuras 15 e 16 comparam a Massa Molecular Média em Peso de polímero medida para experiências diferentes (ver Tabela 3) relativas à polimerização de estireno à temperatura de 60°C. Mostra-se assim a dinâmica da Massa Molecular Média em Peso em polimerizações realizadas com diferentes quantidades de iniciador (AIBN), como se pode verificar mais facilmente na Figura 15. Tal como esperado, ao utilizar-se uma quantidade de iniciador inferior obtêm-se massas moleculares mais elevadas. Na Figura 16 nota-se um crescente aumento das massas moleculares ao adicionar o reticulante (divinilbenzeno) comparativamente à experiência sem reticulante (S2). Relativamente às restantes experiências em que se usou reticulante (experiências S3, S4 e S5) observa-se que ao diminuir a quantidade de monómero (S) e adicionar mais quantidade de reticulante (DVB) e iniciador (AIBN) aumenta a massa molecular obtida e não se verifica grande alteração na velocidade de reacção.

As Figuras 17, 18 e 19 comparam a Massa Molecular Média em Peso de polímero, medida para experiências diferentes (ver Tabela 3), antes da gelificação e após a gelificação, relativas à polimerização de estireno com divinilbenzeno à temperatura de 60 °C. Mostra-se assim a dinâmica da Massa Molecular Média em Peso em polimerizações realizadas para diferentes quantidades de reticulante (DVB), como se pode verificar individualmente em cada uma das Figuras. Tal como esperado, as massas moleculares mais próximas da gelificação são mais elevadas. Estas figuras mostram a caracterização da fase solúvel por SEC/RI/MALLS no período após a gelificação.

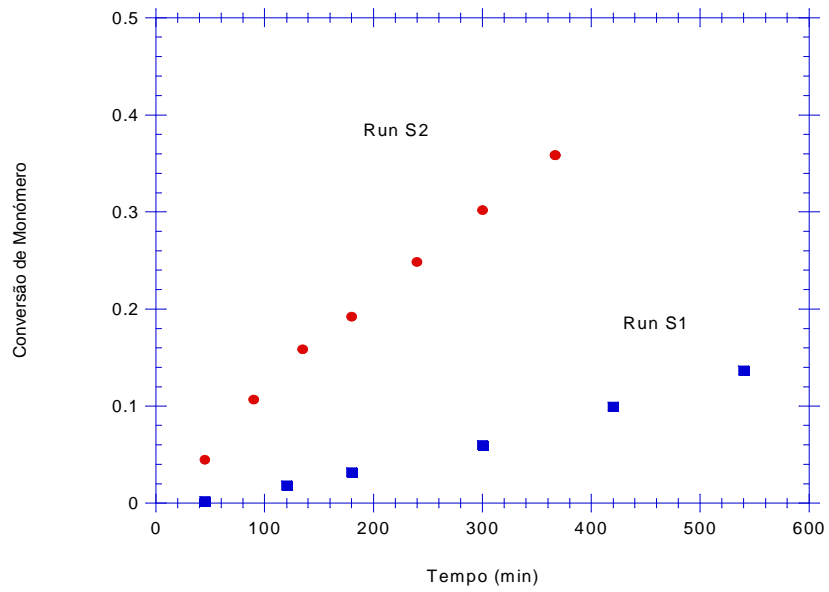


Figura 14: Conversão do monômero medida na polimerização em suspensão de estireno a 60 °C.

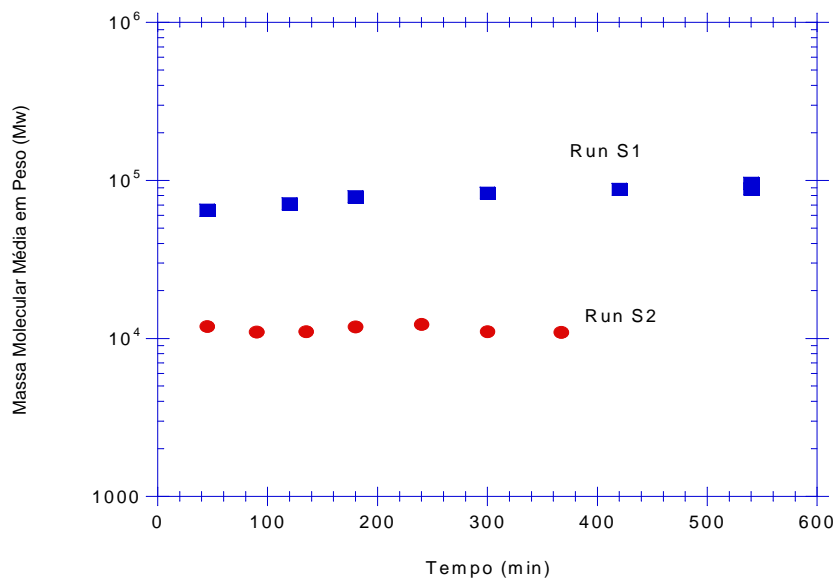


Figura 15: Massa molecular média em peso na polimerização em suspensão de estireno. São apresentados resultados do sistema linear a 60 °C.

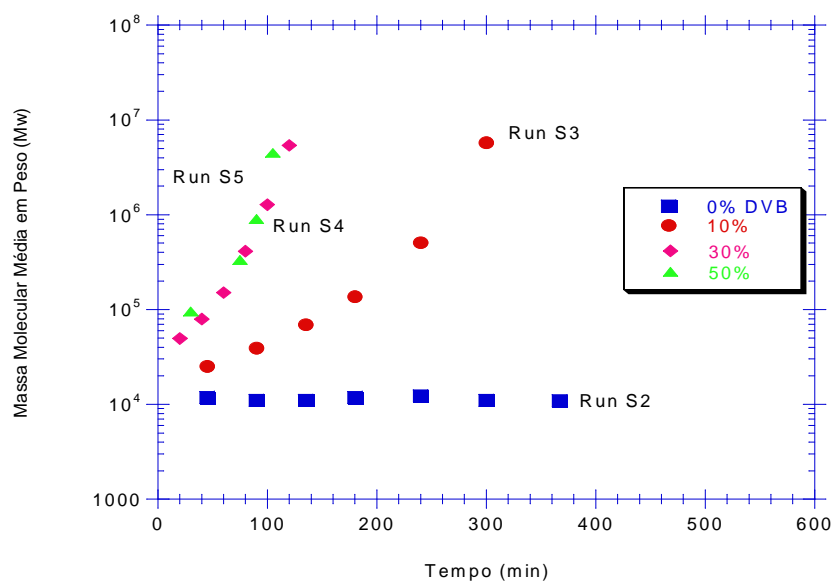


Figura 16: Massa molecular média em peso na polimerização em suspensão com reticulação de S/DVB a 60 °C.

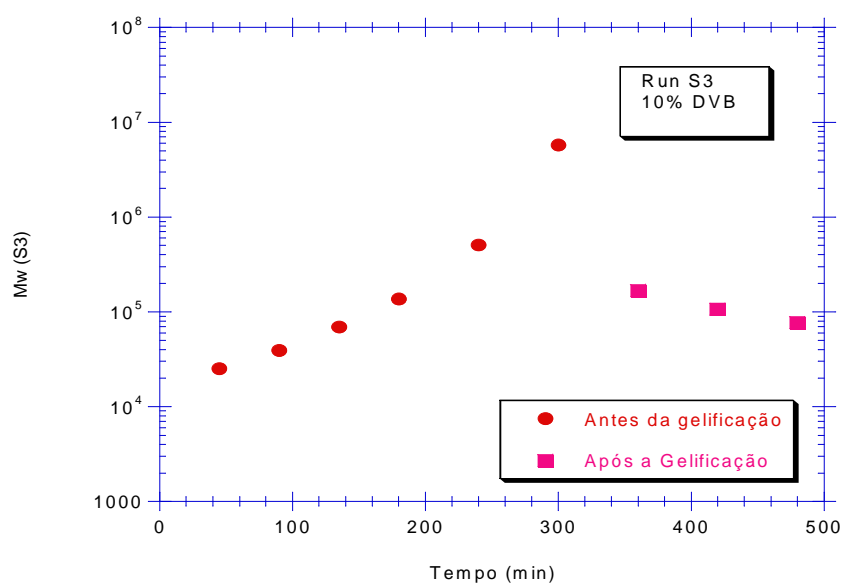


Figura 17: Massa molecular média em peso na polimerização em suspensão com reticulação de S/DVB a 60 °C (S3, 10% DVB). Após a gelificação, caracterizou-se a fracção gel. A fracção de sol foi caracterizada por SEC/RI/MALLS.

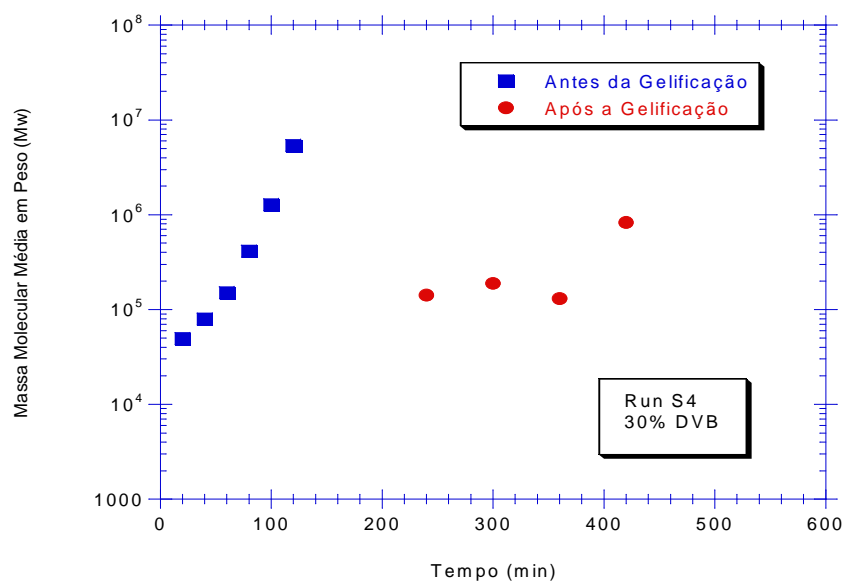


Figura 18: Massa molecular média em peso na polimerização em suspensão com reticulação de S/DVB a 60 °C (S4, 30% DVB). Após a gelificação, caracterizou-se a fracção gel. Após a gelificação, caracterizou-se a fracção gel. A fracção de sol foi caracterizada por SEC/RI/MALLS.

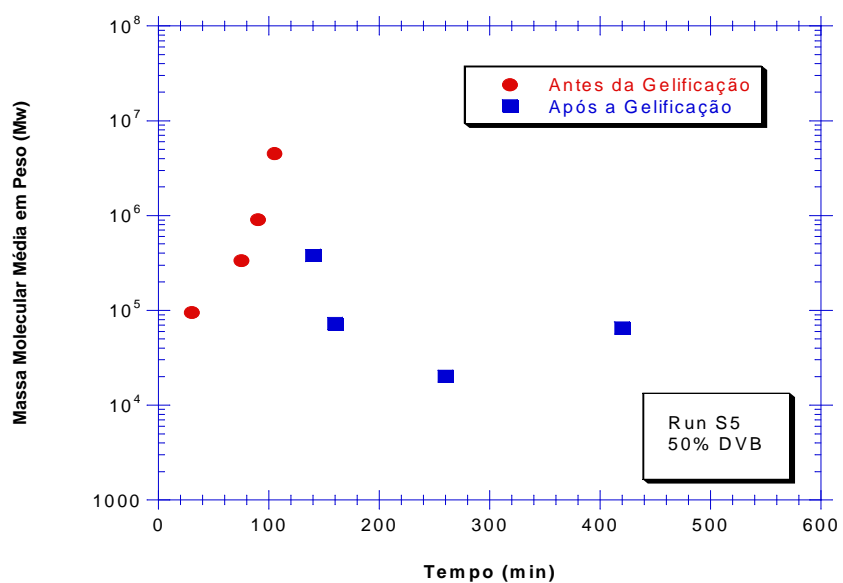


Figura 19: Massa molecular média em peso na polimerização em suspensão com reticulação de S/DVB a 60 °C (S5, 50% DVB). Após a gelificação, caracterizou-se a fracção gel. Após a gelificação, caracterizou-se a fracção gel. A fracção de sol foi caracterizada por SEC/RI/MALLS.

As Figuras 20 e 21 representam valores medidos do sinal do índice de refração (RI) e de dispersão de luz (LS, detector de 90°), respectivamente, nos cromatogramas SEC de amostras S/DVB. É visível nos dois casos que a massa molecular 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.

Na Figura 22 apresenta-se o cromatograma trimodal com valores medidos do índice de refração (RI) e da dispersão de luz a 90° (LS) no sistema SEC/RI/MALLS de uma amostra de S/DVB próxima do ponto de gelificação. O sinal de dispersão de luz mostra a formação de uma população de polímero com elevada massa molecular mas de baixa concentração.

Nas Figuras 23 e 24 observa-se a evolução do sinal de índice de refração (RI) e de dispersão de luz (LS, detector de 90°), respectivamente, em cromatogramas SEC de amostras na copolimerização de estireno/divinilbenzeno (S/DVB), a dois tempos de polimerização, antes da gelificação e após a gelificação. Verifica-se que o cromatograma relativo ao tempo antes da gelificação desloca-se no sentido de volumes de eluição mais baixos com o aproximar do tempo de gelificação, o que nos indica um acentuado aumento das massas moleculares comparativamente ao do tempo após a gelificação. Aparentemente deveria ocorrer o contrário, mas este facto é devido a só estarmos a contabilizar a fracção solúvel.

A Figura 25, paralelamente à Figura 22 apresenta cromatogramas trimodais com valores medidos do índice de refração (RI) e da dispersão de luz a 90° (LS) no sistema SEC/RI/MALLS de uma amostra de S/DVB após o ponto de gelificação. O sinal de dispersão de luz mostra a formação de uma população de polímero com baixas massas moleculares devido à existência da fracção solúvel, como já foi referido atrás.

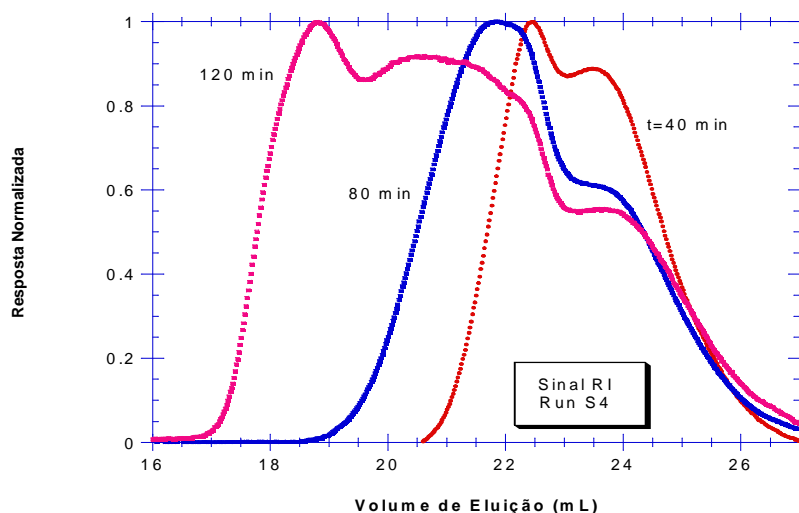


Figura 20: Evolução do índice de refração (RI) em cromatogramas SEC de amostras referentes à copolimerização de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) e correspondentes a diferentes tempos de polimerização antes de gelificação. Polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno a 60 °C (Run S4, DVB 30%).

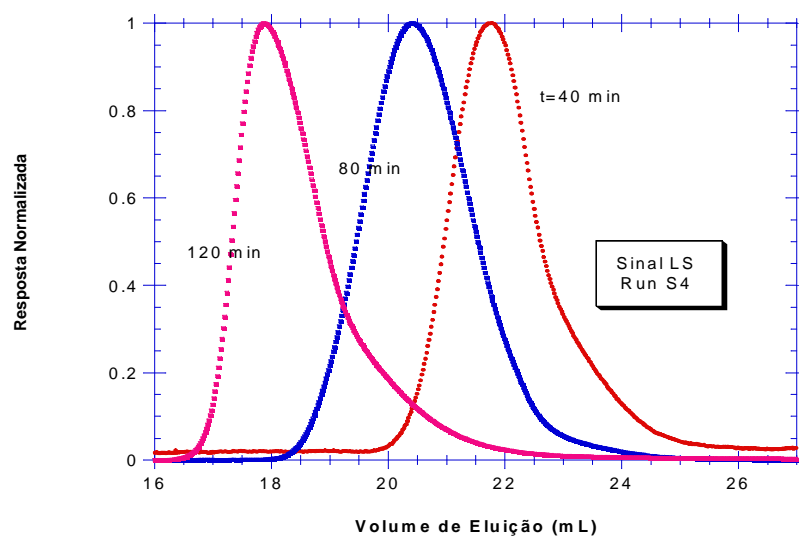


Figura 21: Evolução do sinal de dispersão de luz (LS) em cromatogramas SEC de amostras referentes à copolimerização de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) e correspondentes a diferentes tempos de polimerização antes de gelificação. Polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno a 60 °C (Run S4, DVB 30%).

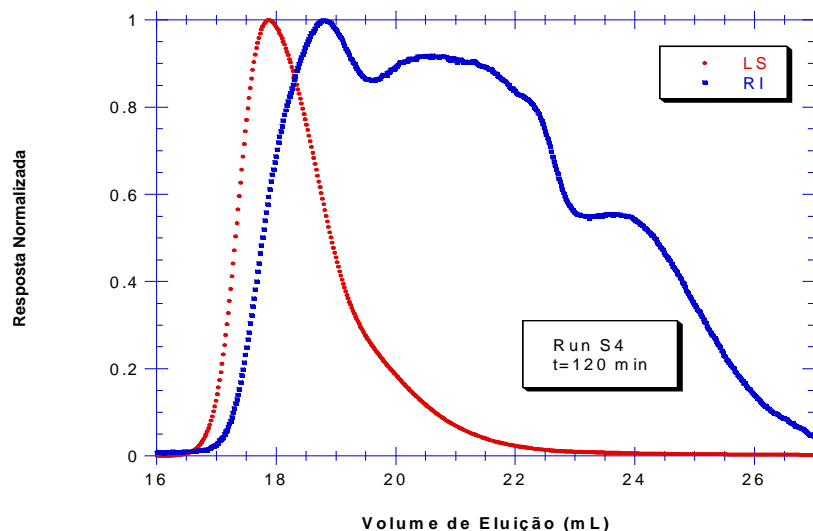


Figura 22: Evolução do índice de refração (RI) e do sinal de dispersão de luz (LS) num cromatograma SEC de uma amostra da copolimerização de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) correspondente ao tempo próximo do ponto de gelificação.

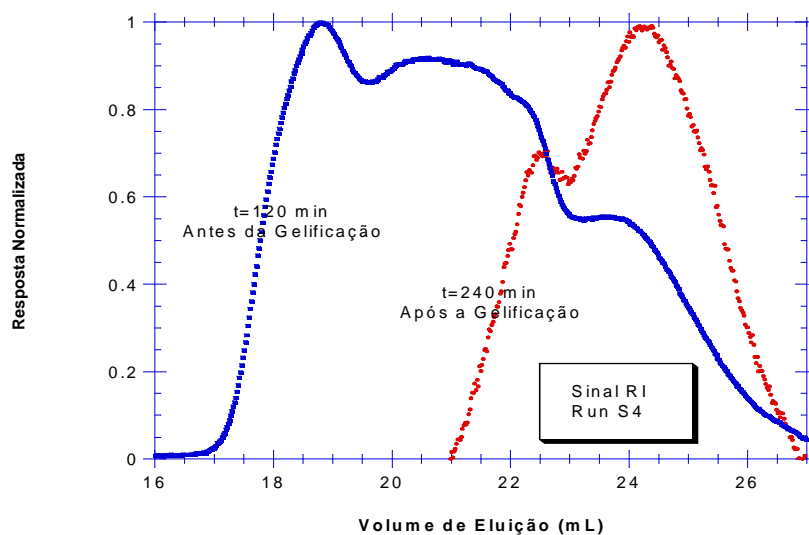


Figura 23: Evolução do sinal do índice de refração (RI) em cromatogramas SEC de duas amostras da copolimerização de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) correspondentes a diferentes tempos de polimerização antes e após a gelificação (fracção solúvel). Polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno a 60 °C (S4, DVB 30%).

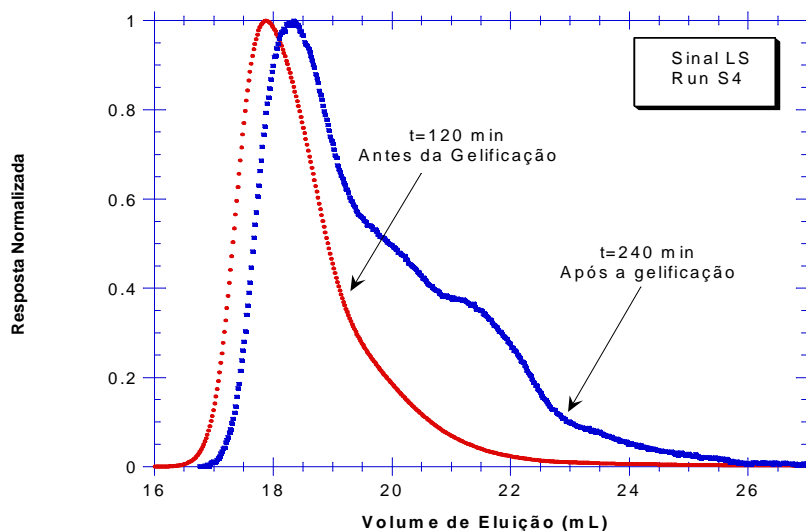


Figura 24: Evolução do sinal de dispersão de luz (LS) em cromatogramas SEC de duas amostras da copolimerização de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) correspondentes a diferentes tempos de polimerização antes e após a gelificação (fracção solúvel). Polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno a 60 °C (S4, DVB 30%).

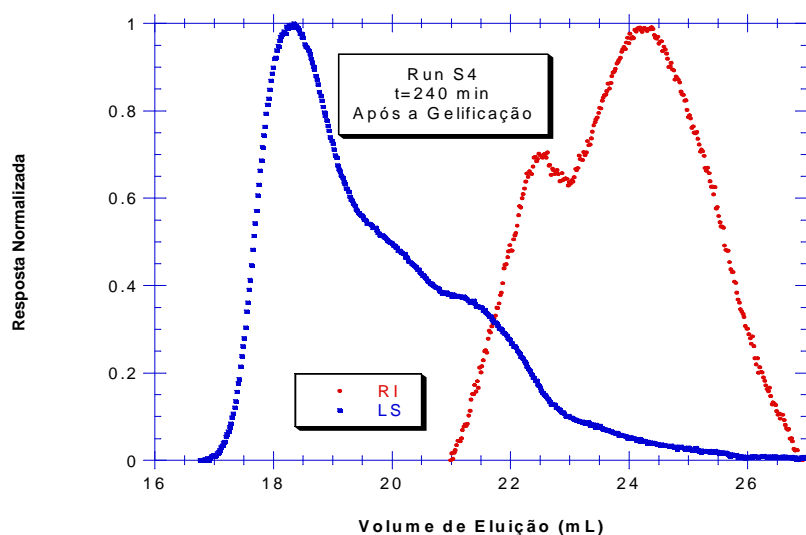


Figura 25: Evolução do sinal do índice de refração (RI) e dispersão de luz (LS) num cromatograma SEC da fracção solúvel de uma amostra da copolimerização estireno/divinilbenzeno (S/DVB) na após a gelificação. Polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) a 60 °C (Run S4, DVB 30%).

Na Figura 26 é apresentada a evolução da fracção mássica de gel ao longo do tempo em duas experiências de polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) a 60 °C, com diferentes quantidades iniciais de divinilbenzeno. Verifica-se que aumentando a quantidade de reticulante (DVB) na experiência S4 comparativamente com a experiência S3 é provocado o aumento fracção mássica do gel.

A Figura 27 mostra que a cinética de inchamento do polímero é relativamente rápida, dado que ao fim de cerca de 1 hora o material já estará próximo da saturação em DMF. É possível visualizar melhor este fenómeno através das Figuras 28 e 29: partículas de gel antes da submersão em DMF (Figura 28) são comparadas com partículas de gel inchadas em DMF (Figura 29).

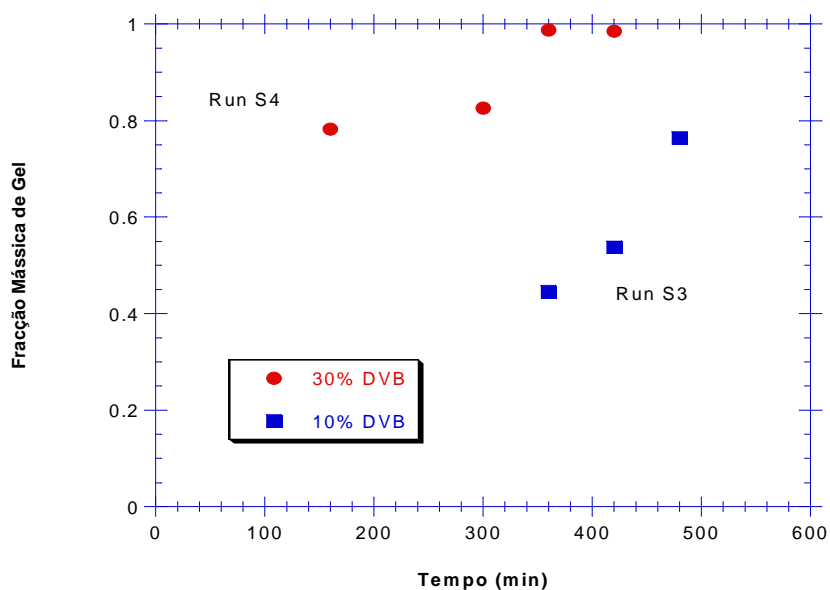


Figura 26: Evolução da fracção mássica de gel em duas experiências na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno (S/DVB) a 60 °C com diferentes valores iniciais de divinilbenzeno (DVB), (ver tabela 4).

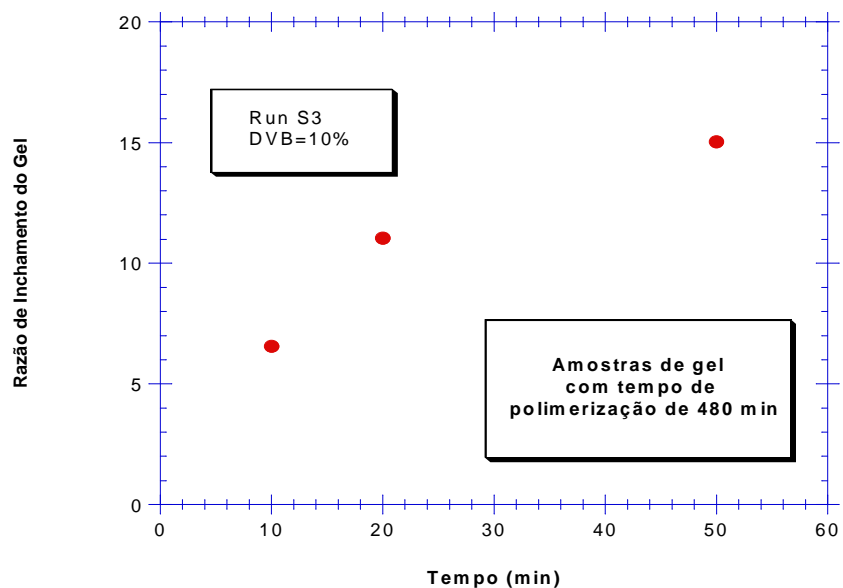


Figura 27: Evolução da razão de inchamento do gel em DMF para o gel de estireno/divinilbenzeno produzido na polimerização em suspensão com reticulação (S3, ver tabela 6). Amostras de gel com tempo de polimerização de 480 min.



Figura 28: Foto elucidativa das esferas produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno (S3, tempo de polimerização aos 480 min).



Figura 29: Foto elucidativa do inchamento das esferas (em DMF) produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno (S3, tempo de polimerização aos 480 min).

A Figura 30 mostra a evolução da conversão de monómero e da massa molecular média em peso na polimerização em suspensão com monómero metacrilato de metilo a 60 °C. Observa-se que ao longo do tempo da reacção a conversão de monómero aumenta diminuindo por sua vez a massa molecular média em peso do polímero. Este facto é devido ao efeito da terminação e transferência ao solvente. O mesmo acontece na homopolimerização do Acrilato de butilo a 60°C, em ATRP como representado na Figura 34.

Na Figura 31 é apresentada a evolução da fracção mássica de gel ao longo do tempo numa experiência de polimerização em suspensão com reticulação de MMA/EGDMA a 60 °C. Foi possível observar o aumento da fracção de gel com o tempo de polimerização.

Na Figura 32 observamos a conversão de monómero em amostras da polimerização em suspensão de monómeros acrilatos a 60 °C (ver tabela 11). Mostra-se o efeito da diluição da fase orgânica na cinética de consumo de monómero. Comparando a experiência A3 com as experiencias A1 e A4, verifica-se ao longo do tempo que ao aumentar a quantidade de monómero obtêm-se conversões mais elevadas nestas homopolimerizações. Por outro lado a Figura 33 mostra a massa molecular média em peso para as diferentes experiências da homopolimerização do nBA ao longo do

tempo. Verifica-se que na experiência onde não é utilizado solvente obtemos massas moleculares mais elevadas e se atinge o ponto de gelificação mais rápido. Este efeito é devido às reacções de ciclização.

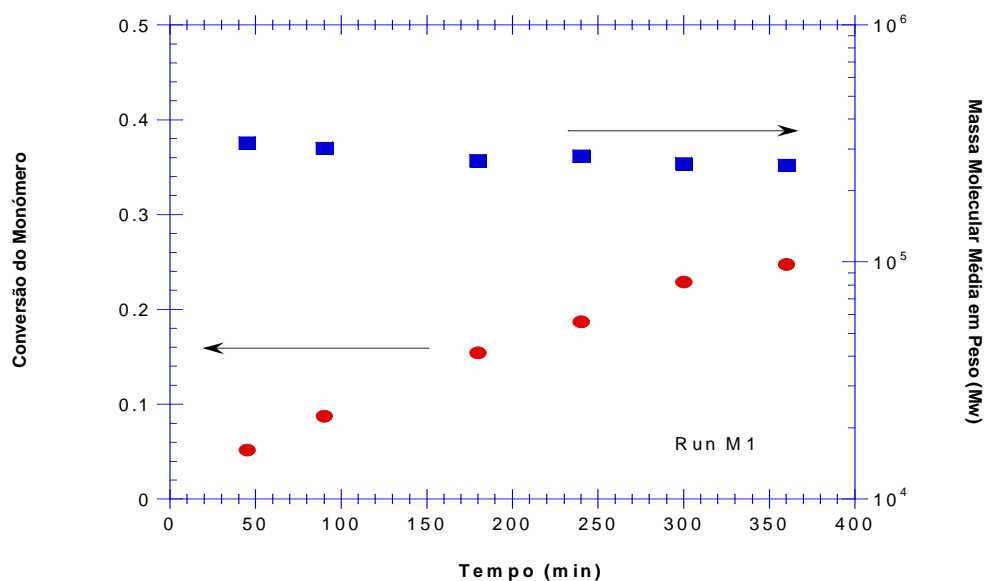


Figura 30: Conversão do monómero e massa molecular média em peso (\bar{M}_w) na polimerização em suspensão de monómeros metacrilato de metilo a 60 °C (ver tabela 9).

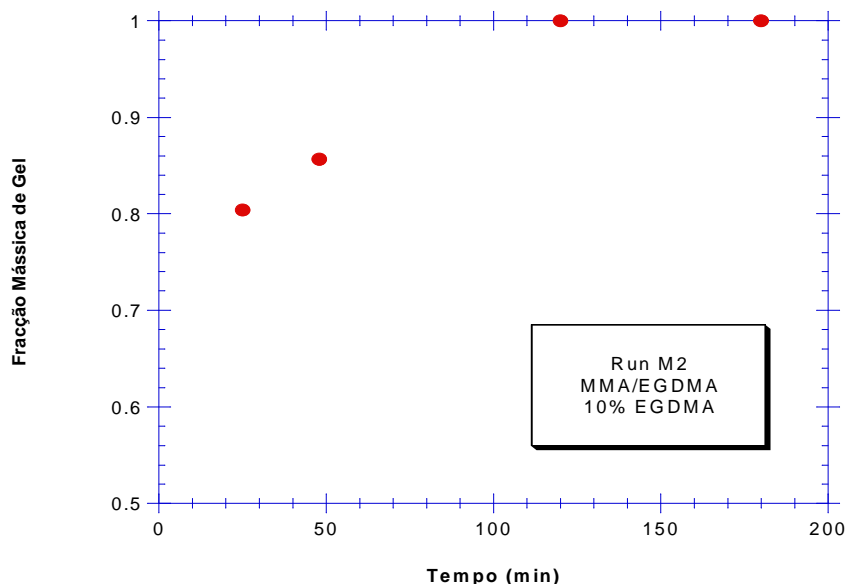


Figura 31: Fracção mássica de gel na polimerização em suspensão com reticulação do MMA/EGDMA a 60 °C. Run M2 com 10% (%mol) de EGDMA (ver tabela 9).

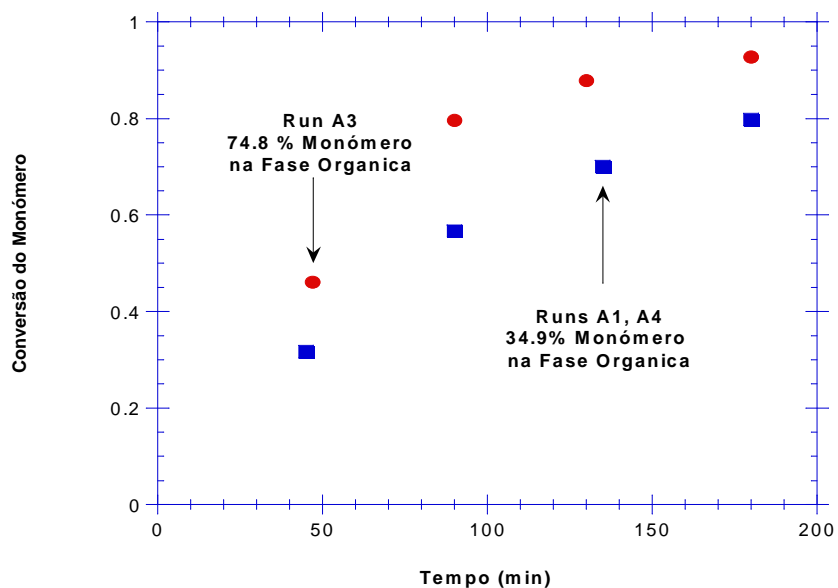


Figura 32: Conversão de monómero de amostras da polimerização em suspensão de monómeros acrilatos a 60 °C (ver tabela 11). Efeito da diluição da fase orgânica na cinética de consumo de monómero.

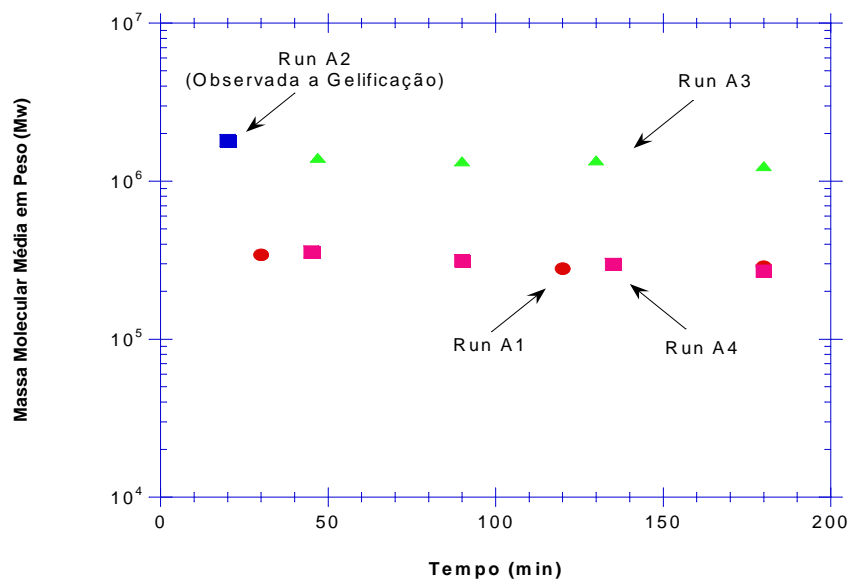


Figura 33: Massa molecular média em peso de amostras da polimerização em suspensão de monómeros acrilatos a 60 °C (ver tabela 14). Efeito da diluição da fase orgânica sobre a dinâmica da massa molecular média em peso.

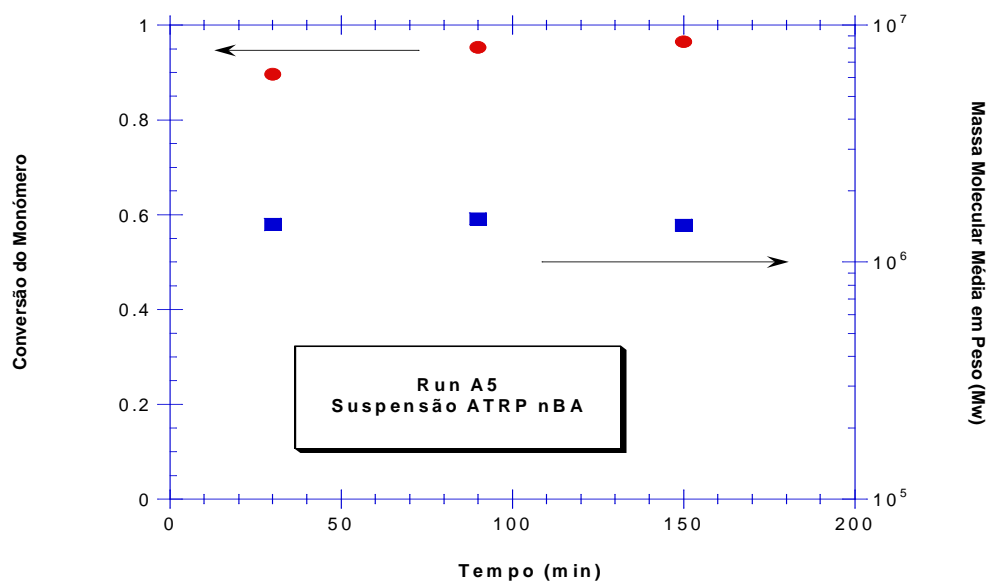


Figura 34: Conversão de monómero e massa molecular média em peso na polimerização por ATRP e em suspensão de nBA a 60 °C.

4.2. Caracterização da morfologia dos produtos por microscopia electrónica de varrimento (SEM)

A influência das condições de síntese nas propriedades de uso final das esferas de gel S/DVB foi extensivamente estudada nas últimas décadas.^[43-46] Os estudos experimentais sobre os efeitos da concentração de iniciador, temperatura, velocidade de agitação, a concentração do agente reticulante, concentração de diluente e afinidade termodinâmica são relatados nesses trabalhos. A influência desses parâmetros na aparência das esferas de gel, ou seja, relativos à fusão e coalescência, foram também estudadas.^[43]

A morfologia dos produtos obtidos na presente investigação também foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM), conforme mostrado nas Figuras 35-40, onde se apresenta a microscopia de esferas de gel S/DVB sintetizados em diferentes condições.

A comparação das Figuras 35 e 36 põe em evidência o efeito do teor de DVB na formação de gotas. Uma maior quantidade DVB parece promover a formação dessas estruturas, evitando a síntese e aglomeração dos produtos fundidos.^[43]

O efeito da afinidade termodinâmica do diluente^[44] com o copolímero pode ser observado pela comparação das Figuras 37 e 38, em que diferentes rácios de n-Heptano/Tolueno são considerados. Esferas de gel que são preparadas com uma grande quantidade de mau solvente (solvente n-Heptano no presente trabalho) mostram superfícies muito ásperas, como observado na Figura 38. Quando a afinidade termodinâmica do diluente aumenta (maior proporção de tolueno), as esferas de gel produzidas têm uma superfície mais lisa, característica de materiais não-porosos, como observado na Figura 37.

Outros detalhes da morfologia desses materiais podem ser observados nas Figuras 39 e 40, onde uma cavidade e estruturas macroporosas são apresentadas por SEM.^[47]

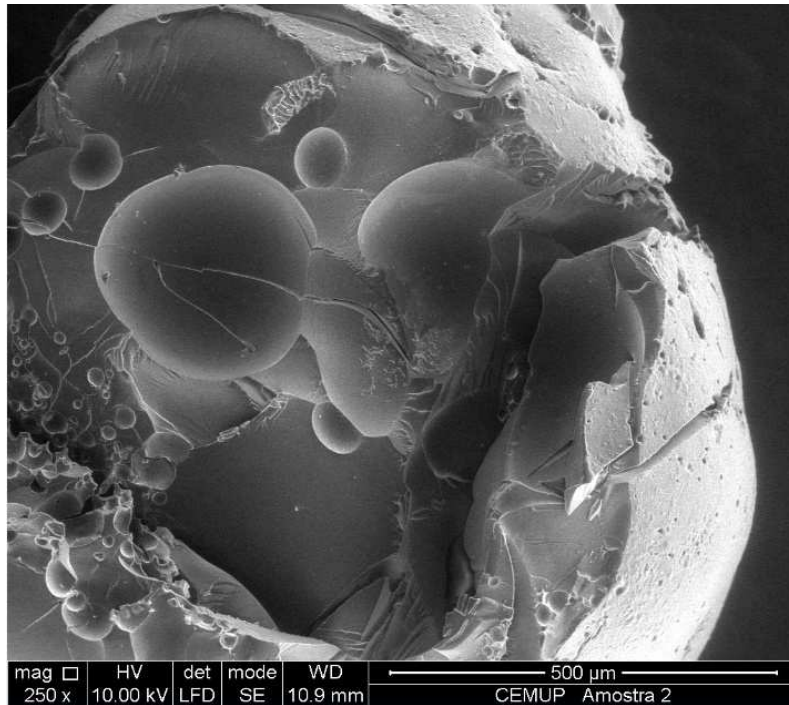


Figura 35: Registo fotográfico de partículas de gel produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno, após a sua lavagem em metanol e posterior secagem em estufa. Ampliação de 250x.

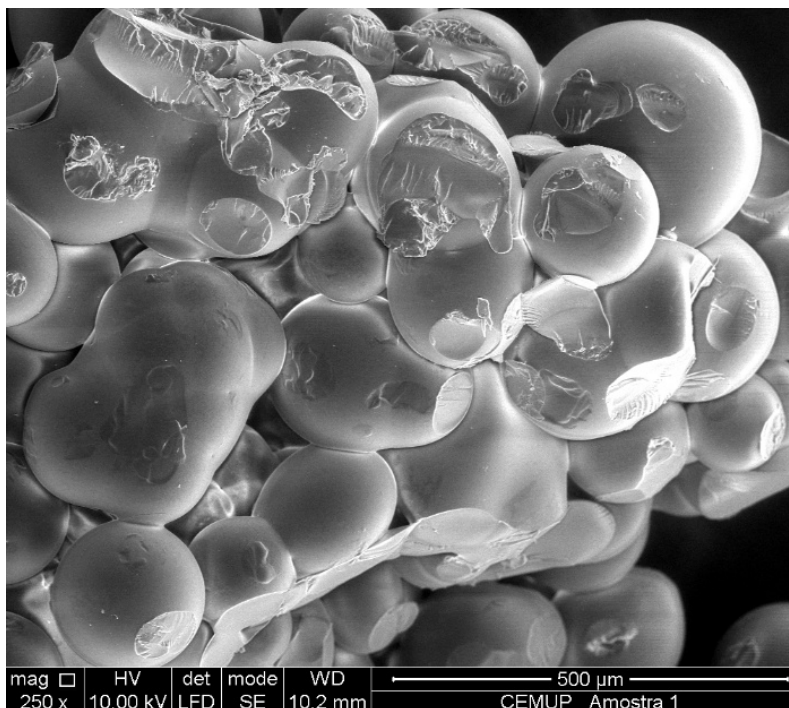


Figura 36: Registo fotográfico de partículas de gel produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno, após a sua lavagem em metanol e posterior secagem em estufa. Ampliação de 250x.

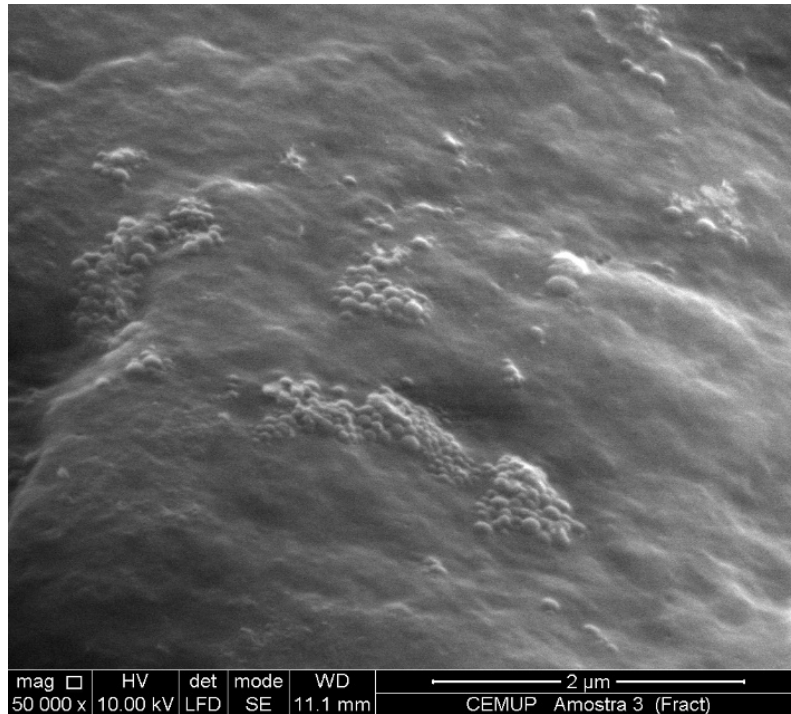


Figura 37: Registo fotográfico de partículas de gel produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno, após a sua lavagem em metanol e posterior secagem em estufa. Ampliação de 50000 \times .

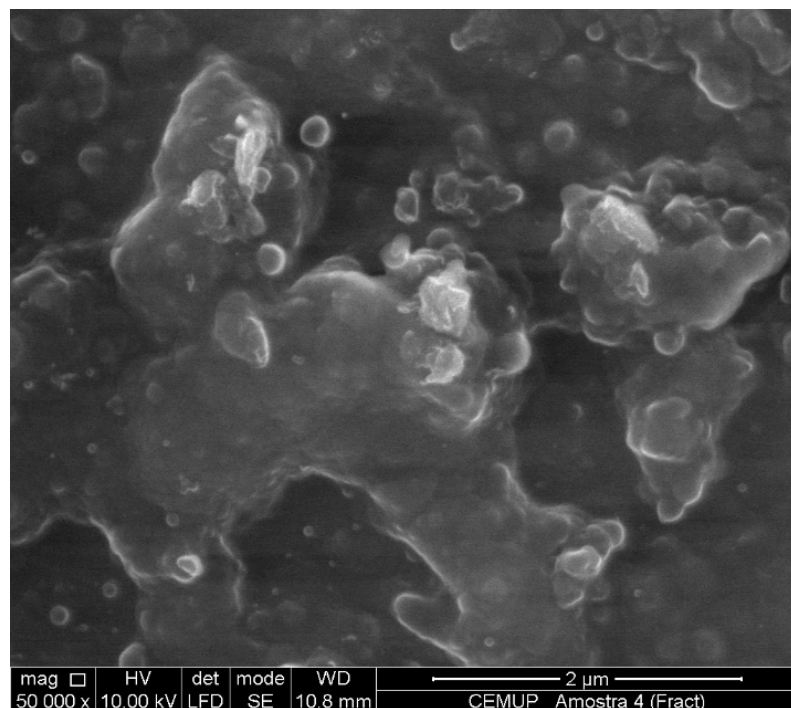


Figura 38: Registo fotográfico de partículas de gel produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno, após a sua lavagem em metanol e posterior secagem em estufa. Ampliação de 50000 \times .

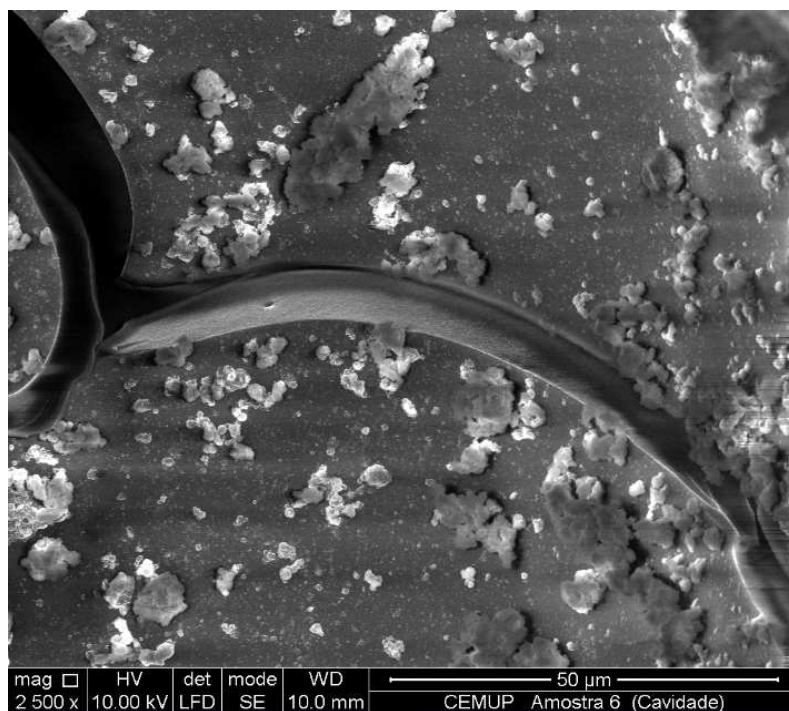


Figura 39: Registo fotográfico de partículas de gel produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno, após a sua lavagem em metanol e posterior secagem em estufa. Ampliação de 2500x.

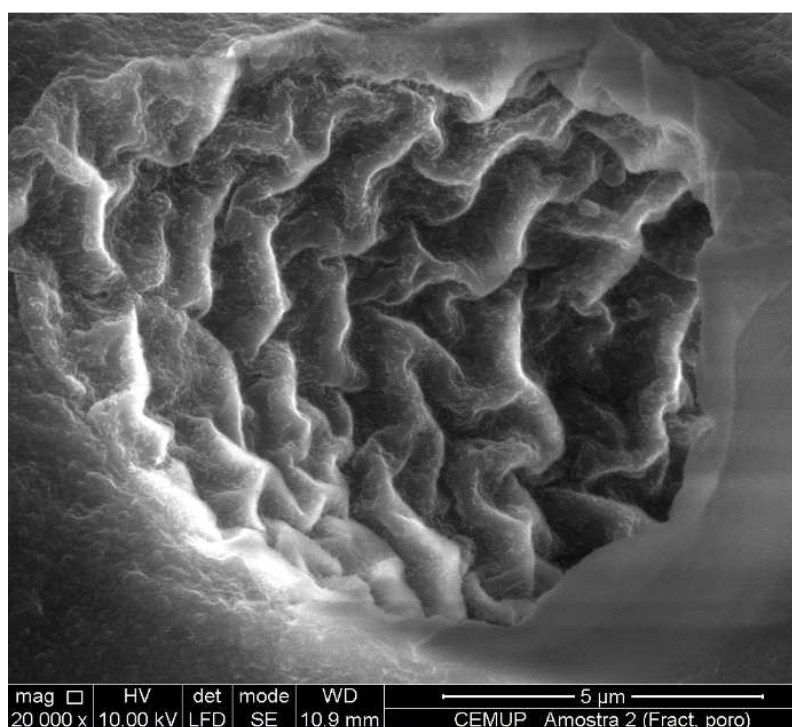


Figura 40: Registo fotográfico de partículas de gel produzidas na polimerização em suspensão com reticulação de estireno/divinilbenzeno, após a sua lavagem em metanol e posterior secagem em estufa. Ampliação de 20000x.

4.3. Monitorização *In-Line* por FTIR-ATR

Os espectros dos vários componentes usados nas polimerizações apresentam diferenças suficientes, de modo a permitir a sua simultânea quantificação por FTIR-ATR. A Figura 41 mostra espectros FTIR-ATR observados *off-line* para alguns monómeros utilizados neste trabalho, nomeadamente, de nBA, HDDA e BEDA. Atribuições vibracionais desses monómeros de acrilato são confirmadas pela absorvância característica nas diferentes bandas que podem ser utilizadas para a análise quantitativa destes processos de polimerização. Nomeadamente =CH₂ torção em 810,6 cm⁻¹ e =CH₂ com 1409 cm⁻¹ de deformação.^[51,52] Note-se que atribuições vibracionais adicionais são identificadas para BEDA devido à presença de anéis aromáticos na sua estrutura química.

Na Figura 42 estão apresentados os espectros FTIR-ATR observados *In-Line* na monitorização da homopolimerização de nBA a 35%, confirmando a utilidade desta técnica para realizar a monitorização em tempo-real da formação de polímeros de vinilo.

No entanto, a monitorização em tempo-real da copolimerização vinil/divinil é uma tarefa difícil para estas polimerizações. É necessário operar em solução diluída para evitar o efeito da auto-aceleração e consequentes perfis de temperatura não-isotérmicos. Torna-se assim muito difícil a análise quantitativa. Além disso, ao produzir polímeros hiper-ramificados, um baixo teor de monómero divinil deve ser usado para evitar gelificação. Por conseguinte, a intensidade das bandas características do monómero divinil é muito baixa nestas copolimerizações, a consequência é uma baixa sensibilidade na monitorização desse componente.

Assim, não é inesperado que as dificuldades surjam quando a formação de copolímeros hiper-ramificados de acrilato/diacrilato é monitorizado por FTIR-ATR, conforme apresentado na Figura 43 para a copolimerização de nBA/HDDA com 35% e 0,5%, respectivamente: com estas condições de funcionamento, a sensibilidade específica à presença de reticulante é muito baixa, impedindo assim a análise quantitativa de parâmetros importantes, tais como a reactividade das ligações duplas pendentes ou a formação de ciclização intramolecular. Conclusões similares foram obtidas através da observação de espectros na região 3400 a 4000 cm⁻¹ onde a formação de polímero é detectada por criação de ligações alifáticas, como está representado nas Figuras 44 e 45 para a monitorização em FTIR-ATR de nBA e das copolimerizações de nBA/HDDA, respectivamente.

A Figura 46 mostra os espectros de FTIR-ATR obtidos na monitorização *In-Line* da homopolimerização de MA a 40%, mas o uso como referência a linha de base da mistura inicial. Neste caso, apenas a formação do polímero é monitorizada. Observa-se que usando como referência de outras linhas de base para além da do ar pode ser útil em meios de polimerização aquosos (suspensão/emulsão) ou ao tentar detectar pequenas quantidades de monómeros divinil. Na verdade, os resultados aqui apresentados mostram que na produção de polímeros hiper-ramificados resultantes da copolimerização vinil/divinil só o monómero vinílico pode ser monitorizado *In-Line* com confiança.

No entanto, a polimerização em suspensão é um caminho promissor para superar estas dificuldades. Esse modo de operação deve permitir trabalhar com elevadas concentrações de monómero e alargar a polimerização para além da gelificação, se desejado. Conversões de monómero superiores, são também possíveis sendo portanto geradas maiores variações de intensidade das bandas características de absorção.

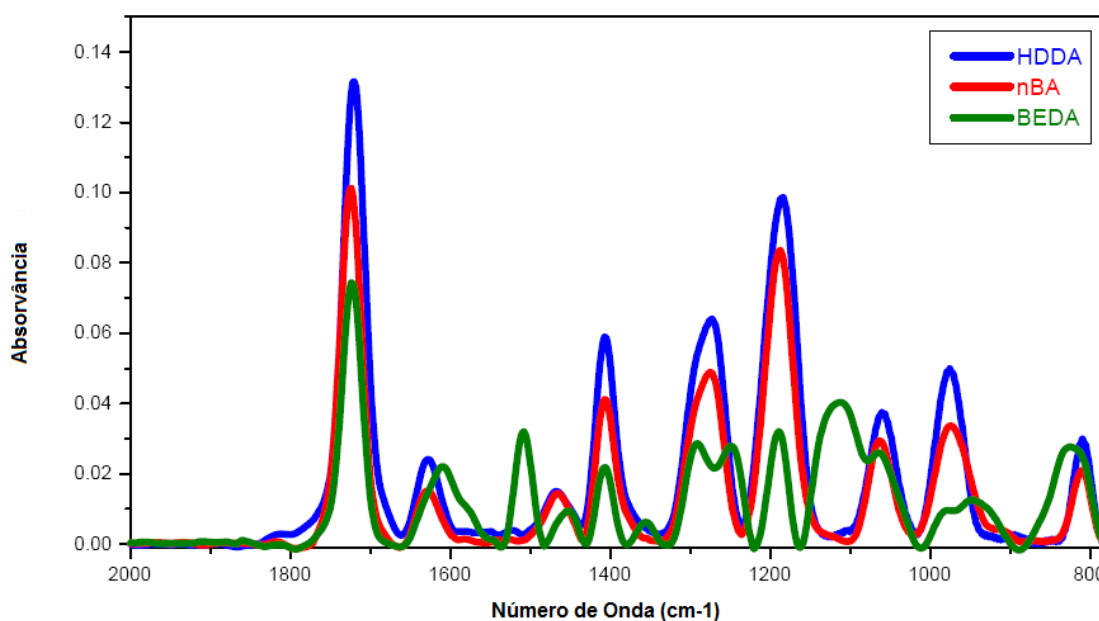


Figura 41: Espectros FTIR-ATR observados em *Off-line* dos monómeros nBA, HDDA e BDA.

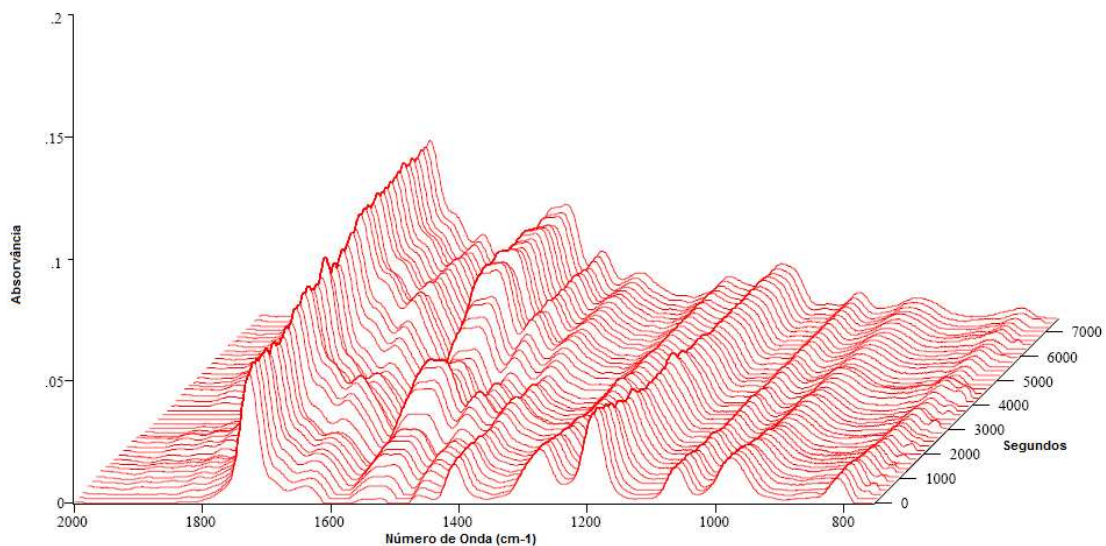


Figura 42: Espectros FTIR-ATR observados na monitorização *In-Line* da homopolimerização de nBA a 35%.

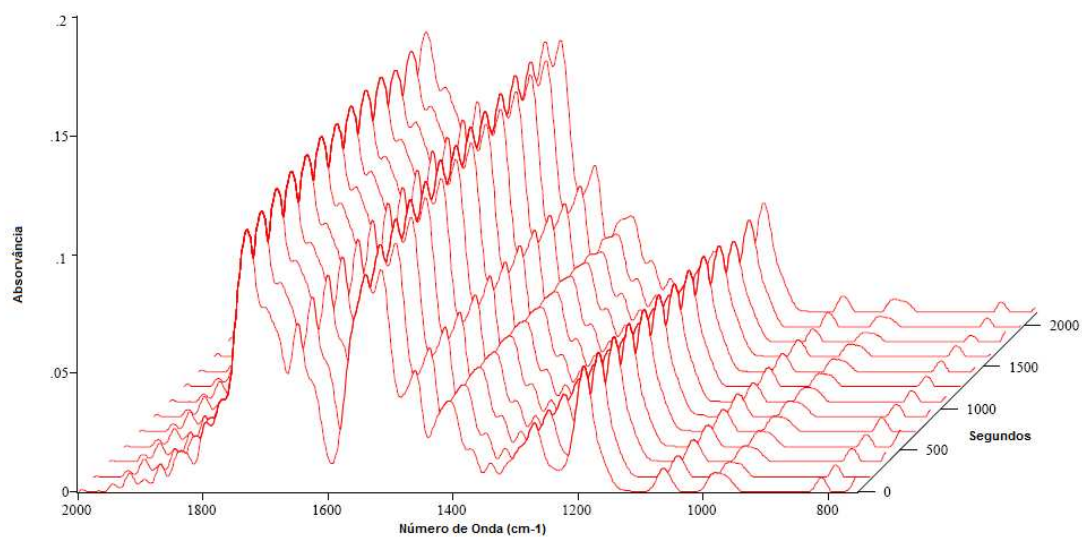


Figura 43: Espectros de FTIR-ATR observados na monitorização *In-Line* da copolimerização de nBA/HDDA (35 e 0.5%, respectivamente).

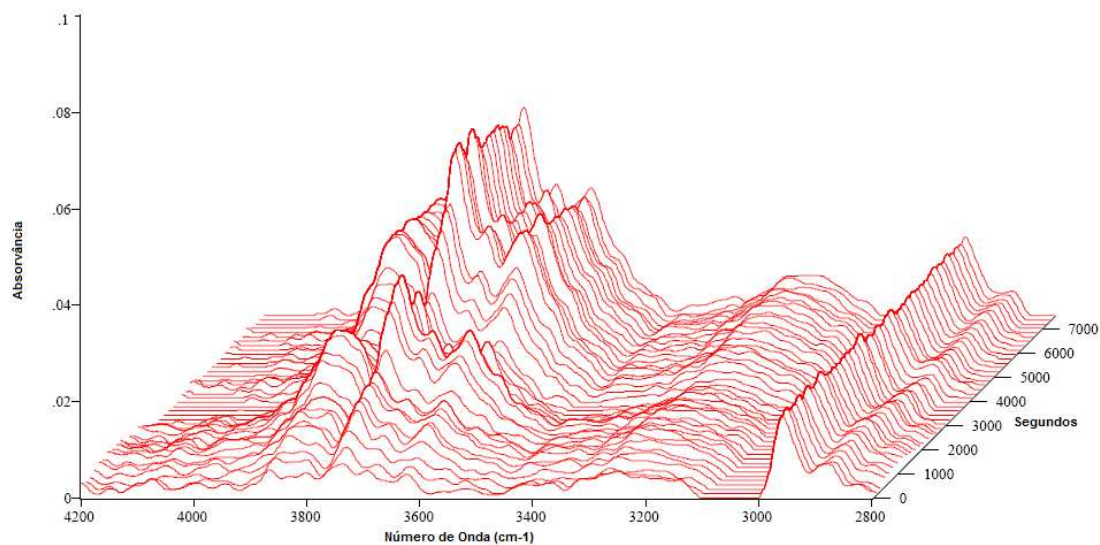


Figura 44: Espectros FTIR-ATR observados na monitorização *In-Line* da formação de polímero (homopolimerização de nBA a 35%), da região com números de onda na gama de 3400 a 4000 cm^{-1} (bandas alifáticas C-H).

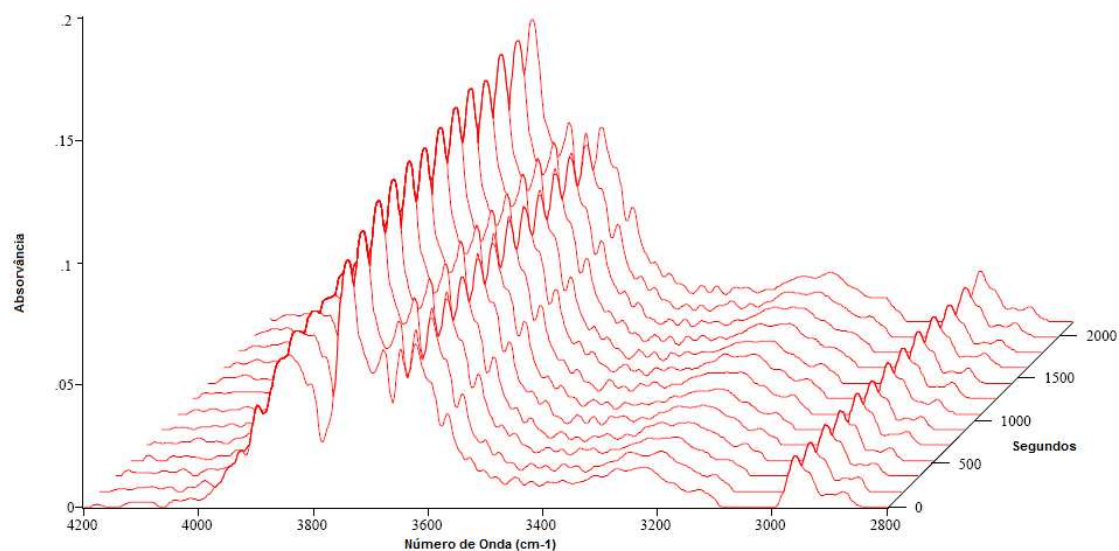


Figura 45: Espectros FTIR-ATR observados na monitorização *In-Line* da formação de polímero (copolimerização de nBA/HDDA, 35 e 0.5%, respectivamente), da região com números de onda na gama de 3400 a 4000 cm^{-1} (bandas alifáticas C-H).

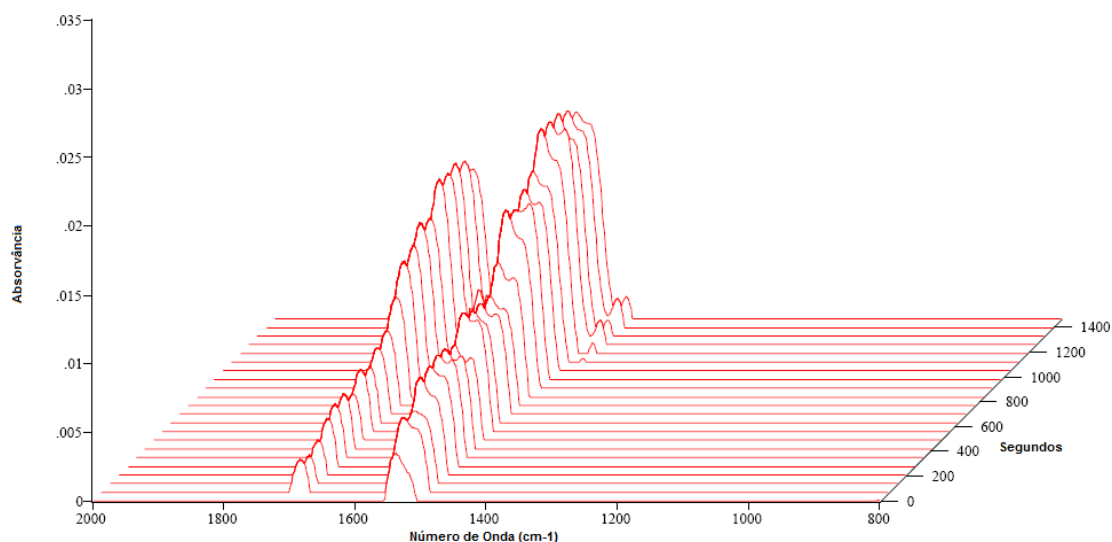


Figura 46: Espectros FTIR-ATR observados na monitorização *In-Line* da homopolimerização de MMA (40%), usando como linha de base de referência a mistura inicial.

A monitorização *In-Line* da polimerização de monómeros vinílicos tem sido investigada nos últimos anos, motivada pela necessidade do aperfeiçoamento da qualidade do produto. O estabelecimento de políticas de adição para monómeros em co-terpolimerização em reactor semi-fechado (*semi-batch*), com impacto esperado na arquitectura molecular de polímeros lineares pode ser feita com o acompanhamento monitorizado *In-Line* por FTIR-ATR. A determinação das razões de reactividade para diferentes grupos de monómeros vinil também é uma importante aplicação da presente técnica. Diversos trabalhos relatados da monitorização *In-Line* por FTIR-ATR de homo-, co-, terpolymerizações utilizando-se diferentes condições operacionais, nomeadamente, processos de emulsão e solução, pode ser encontrada na literatura.^[40-41,51-56]

Copolimerizações em suspensão com reticulação realizadas no presente trabalho foram também acompanhadas *In-Line* por FTIR-ATR, como descrito anteriormente. Podem observar-se resultados obtidos nas Figuras 47 e 48. O principal objectivo da monitorização *In-Line* era a obtenção em tempo real de informações sobre o processo de construção dos materiais não-lineares sintetizados. As razões de reactividade dos monómeros vinil envolvidos, monómeros divinil e PDBs (ligações duplas pendentes) são uma valiosa informação nesse contexto.

As Figuras 47, 48 e 49 mostram a ocorrência de um fenómeno semelhante à "coagulação catastrófica" ("*catastrophic coagulation*"), relatado, por exemplo, na monitorização *In-Line* da copolimerização em emulsão de Butil acrilato/Acetato de

vinilo.^[41] Este fenómeno é devido às condições instáveis que também parecem ocorrer no ponto de gel para as polimerizações em suspensão com reticulação realizadas no presente trabalho. Para as condições operacionais usadas no presente trabalho, a gelificação ocorre a conversões baixas de monómero (cerca de 10%, estimado por SEC/RI/MALLS), e por efeito da "coagulação catastrófica" é impedida a obtenção de informações quantitativas confiáveis sobre a reactividade dos diferentes monómeros/PDBs envolvidas.

Outros estudos experimentais na procura de condições de funcionamento, de forma a evitar este fenómeno que é impulsionado pela gelificação, devem ser realizados no futuro.^[47]

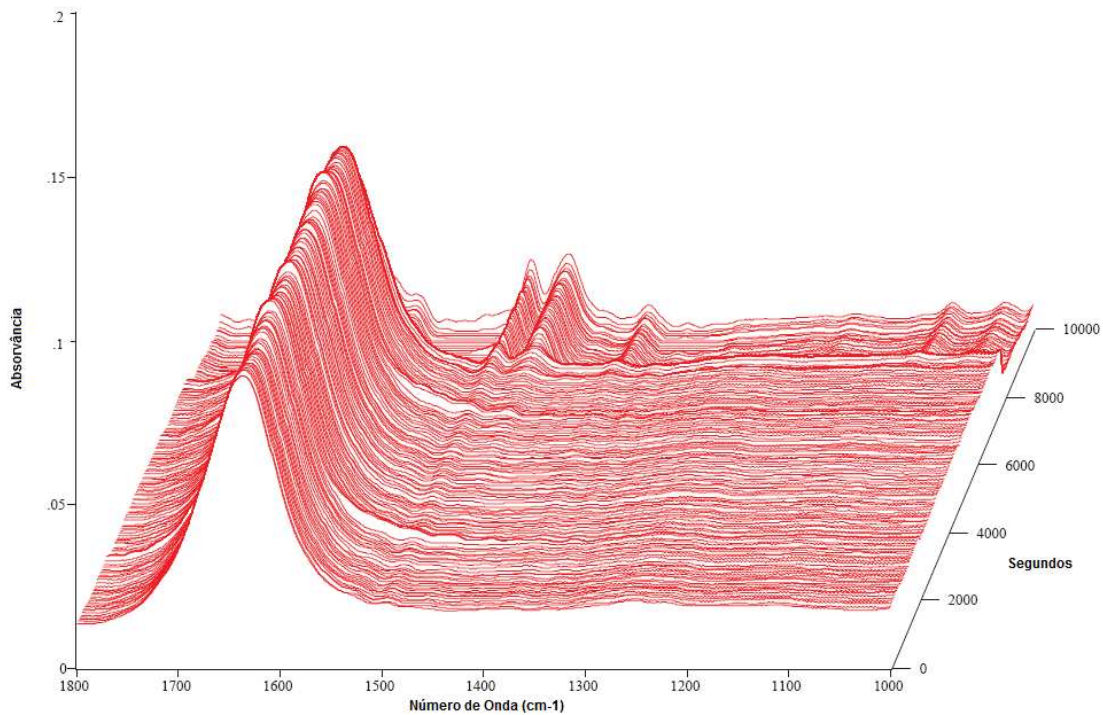


Figura 47: Espectros FTIR-ATR observados na monitorização *In-Line* da copolimerização de S/DVB mostrando a ocorrência de "coagulação catastrófica" ("*catastrophic coagulation*") nas proximidades do ponto de gelificação.



Figura 48: Registo fotográfico da agregação das partículas de gel às paredes do reactor mostrando a ocorrência de "coagulação catastrófica" ("*catastrophic coagulation*") nas proximidades do ponto de gelificação.



Figura 49: Registo fotográfico das partículas de gel (de grande dimensão) obtidas na polimerização de monómeros acrílicos em solução e em suspensão inversa.^[57]

5. Conclusões

Neste trabalho realizou-se um programa experimental compreendendo a polimerização em suspensão de diferentes famílias de monómeros vinílicos, nomeadamente: estirénicos, acrilatos, metacrilatos e acrílicos. No último caso, foi considerada polimerização de ácido acrílico e triacrilatos (importante na produção de superabsorventes) em suspensão inversa usando parafina como meio contínuo. No âmbito deste trabalho, foram também realizadas polimerizações envolvendo monómero multivinílicos de forma a sintetizar géis com aplicações em diferentes domínios. Em concreto, foram sintetizadas partículas de gel de estireno/divinilbenzeno que têm aplicações importantes em diversos tipos de processos de separação. A caracterização destes materiais por microscopia electrónica de varrimento (SEM) permitiu identificar a formação de estruturas macroporosas que têm um papel fundamental no seu desempenho.

Foram discutidas as vantagens/desvantagens da polimerização em suspensão relativamente a condições de operação alternativas, nomeadamente polimerização em massa, solução e emulsão. Foi mostrado que a polimerização em suspensão é uma forma de operação apropriada no âmbito dos estudos realizados neste trabalho, dado que permitiu obter elevadas conversões de monómero em reacções rápidas e fortemente exotérmicas, mantendo também boas condições de agitação. Estes aspectos são importantes na polimerização de monómeros vinílicos e em especial na produção de gel (material insolúvel) resultante da copolimerização de monómeros vinílicos/divinílicos. De facto, seria impossível estender este último tipo de polimerização em boas condições de agitação para além do ponto de gel caso o processo fosse realizado em solução ou massa.

Analisaram-se os mecanismos cinéticos envolvidos na polimerização de monómeros vinílicos com ênfase naqueles que geram estruturas não lineares, nomeadamente ramificação de cadeia longa (LCB) devida a reacções de transferência ao polímero e polimerização de ligações duplas terminais. A ramificação de cadeia curta (SCB) característica dos acrilatos foi também aqui brevemente discutida. De especial importância na formação de redes insolúveis de polímero são os mecanismos de polimerização de ligações duplas pendentes dos monómeros multivinílicos. Mostrou-se que este tipo de reacções tem um papel fundamental na síntese de materiais macroporosos, nomeadamente aqueles baseados no sistema estireno/divinilbenzeno. Este trabalho permitiu concluir que o uso de um diluente na fase orgânica reveste-se de especial importância e condiciona a morfologia dos materiais obtidos.

O programa experimental realizado envolveu diferentes sistemas químicos e foram efectuadas variações nas condições de operação visando a quantificação do impacto de alguns parâmetros nas propriedades dos materiais sintetizados: temperatura, razão inicial monómero/iniciador, fracção molar inicial de monómero divinílico e proporção monómero/diluyente no caso da produção de materiais macroporosos. Foram assim obtidos dados experimentais que contribuem para o desenvolvimento da engenharia das reacções destes processos de polimerização, nomeadamente no que diz respeito ao impacto dos mecanismos cinéticos anteriormente identificados nas propriedades dos polímeros obtidos.

As reacções de polimerização efectuadas foram caracterizadas através da monitorização *In-Line* por FTIR-ATR. Concluiu-se que a monitorização *In-Line* por FTIR-ATR permite efectuar a medição da conversão de monómero vinílico em tempo real. No entanto, outros detalhes do processo formativo dos polímeros aqui sintetizados não se mostraram acessíveis através desta técnica. É o caso da determinação da reactividade das ligações duplas pendentes e a formação de ciclizações intramoleculares que são neste âmbito mecanismos de especial importância. A ocorrência do fenómeno de *coagulação catastrófica*, aquando da gelificação, inviabilizou a obtenção de informação mais detalhada sobre estes mecanismos através da monitorização *In-Line* por FTIR-ATR. São necessários estudos adicionais procurando estabelecer condições de operação que impeçam a ocorrência deste fenómeno.

A análise *Off-Line* por SEC/RI/MALLS de amostras de polímero correspondentes a diferentes tempos de polimerização permitiu medir a dinâmica da arquitectura molecular associada à construção dos produtos obtidos. Este aspecto tem particular importância nas polimerizações não lineares. Através desta técnica foram obtidas distribuições de massas moleculares e correspondentes médias bem como o raio de giração médio z das populações de polímero. Estes estudos foram estendidos ao período após a gelificação o que constituía um dos principais objectivos deste trabalho. Foi assim possível caracterizar experimentalmente a evolução com o tempo de reacção da fracção de polímero solúvel (sol) e também a fracção insolúvel (gel).

6. Referências Bibliográficas

- [1] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, Polymer Handbook **1999**, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York.
- [2] B. Yang, K. Takahashi, M. Takeishi, Ind. Eng. Chem. Res. **2000**, 39, 2085.
- [3] D. Wolters, W. Meyer-Zaika, F. Bandermann, Macromol. Mater. Eng. **2001**, 286, 94.
- [4] C. Jégat, A. Bois, M. Camps, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics **2001**, 39, 201.
- [5] M.P. Stevens; Polymer Chemistry, An Introduction **1999**; 4th Ed., Oxford University Press.
- [6] M.A.D. Gonçalves, V.D. Pinto, R.C.S. Dias, M.R.P.F.N Costa, "FTIR-ATR Monitoring and SEC/RI/MALLS Characterization of ATRP Synthesized Hyperbranched Polyacrylates"; Accepted, Macromol. Symp. **2010**.
- [7] R. Arshady, Colloid and Polymer Science **1992**, 270, 717.
- [8] W.P. Hohenstein, H. Mark, J. Polym. Sci. **1946**, 1(2), 127.
- [9] E. Trommsdorff, H. Kohle, P. Legally, Makromol Chem. **1948**, 1, 169.
- [10] H. Hopff, H. Lussi, E. Hammer, Makromol Chem. **1965**, 82, 175.
- [11] R.A. Hutchinson, A. Penlidis, Polymer Reaction Engineering (Chapter 3) **2007**, Blackwell Publishing.
- [12] D. Britton, F. Heatley, P.A. Lovell, Macromolecules **1998**, 31, 2828.
- [13] N.M. Ahmad, F. Heatley, P.A. Lovell, Macromolecules **1998**, 31, 2822.
- [14] G. Arzamendi, J. Forcada, J.M. Asúa, Macromolecules **1994**, 27, 6068.
- [15] C. Plessis, G. Arzamendi, J.R. Leiza, H.A.S. Schoonbrood, D. Charmot, J.M. Asúa, Macromolecules **2000**, 33, 5041.
- [16] C. Plessis, G. Arzamendi, J.R. Leiza, H.A.S. Schoonbrood, D. Charmot, J.M. Asúa, Ind. Eng. Chem. Res. **2001**, 40, 3883.
- [17] I. González, J.R. Leiza, J.M. Asúa, Macromolecules **2006**, 39, 5015.
- [18] I. González, J.M. Asúa, J.R. Leiza, Polymer **2007**, 48, 2542.

- [19] D. Boschmann, P. Vana, *Macromolecules* **2007**, 40, 2683.
- [20] A.N. Nikitin, R.A. Hutchinson, *Macromolecules* **2005**, 38, 1581.
- [21] A.N. Nikitin, R.A. Hutchinson, *Macromol. Theory Simul.* **2006**, 15, 128.
- [22] A.N. Nikitin, R.A. Hutchinson, M. Buback, P. Hesse, *Macromolecules* **2007**, 40, 8631.
- [23] A.N. Nikitin, R.A. Hutchinson, G.A. Kalfas, J.R. Richards, C. Bruni, *Macromol. Theory Simul.* **2009**, 10, 00.
- [24] W. Wang, R.A. Hutchinson, *Macromol. React. Eng.* **2008**, 2, 199.
- [25] R.X.E. Willemse, A.M. van Herk, E. Panchenko, T. Junkers, M. Buback, *Macromolecules* **2005**, 38, 5098.
- [26] C. Barner-Kowollik, F. Günzler, T. Junkers, *Macromolecules* **2008**, 41, 8971.
- [27] M. Buback, P. Hesse, T. Junkers, T. Sergeeva, T. Theis, *Macromolecules* **2008**, 41, 288.
- [28] S. P. Gretton-Watson, E. Alpay, J. H. G. Steinke, J. S. Higgins, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 1421.
- [29] G. Bayramoglu, F. B. Senkal, G. Celik, M. Y. Arica, G. Bayramoglu et al. / *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2007**, 294, 56.
- [30] C. Jégat, A. Bois, M. Camps, *Journal of Polymer Physics* **2001**, 39, 201.
- [31] G. Moad, D.H. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization.* **2006**, Elsevier: Amsterdam.
- [32] J.R. Millar, D.G. Smith, T.R.E. J. Kressman, *Chem Soc* **1965**, 304.
- [33] J. Seidl, J. Malinsky, J. Dusek, J. Heitz, *Adv Polym Sci* **1967**, 5, 113.
- [34] O. Okay, *Macroporous copolymer networks*, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 711.
- [35] S. Sajjadi, S.A. Keshavarz, M. Nekoomanesh, *Polymer* **1996**, 37, 4144.
- [36] A. Kotha, R.C. Raman, S. Ponrathnam, J.G. Shewale, *React. Funct. Polym.* **1996**, 227.
- [37] H. Jacobelli, M. Bartholin, A. Guyot, *Angewandte Makromol. Chim.* **1979**, 80, 31.

- [38] P.J. Dowding, B. Vincent, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2000**, 161, 259.
- [39] H. Hua, M.A. Dubé, *Polymer* **2001**, 42, 6009.
- [40] H. Hua, M.A. Dubé, *Polymer* **2004**, 45, 345.
- [41] R. Jovanovic, M. A. Dubé, *Polymer Reaction Engineering* **2003**, 11, 233.
- [42] R.F. Storey, A.B. Donnalley, T.L. Maggio, *Macromolecules* **1998**, 31, 1523.
- [43] S. Kiatkamjornwong, P. Chientachakul, P. Prasassarakich, S. Damronglerd, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 1521.
- [44] F.M.B. Coutinho, D. Rabelo, *Eur. Polym. J.* **1992**, 28, 1553.
- [45] P.P. Wiecek, M. Ilavský, B.N. Kolarz, K. Dušek, *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, 27, 277.
- [46] M. Wojaczyńska, B.N. Kolarz, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 56, 433.
- [47] M.A.D. Gonçalves, V.D. Pinto, R.C.S. Dias, M.R.P.F.N Costa, "Suspension Copolymerization of Styrene/divinylbenzene with Gel Formation: Kinetic Modelling using In-Line FTIR-ATR Monitoring and SEC-MALLS Product Characterization"; Accepted for presentation in the 10th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, Hamburg, Germany, October, **2010**.
- [48] R.C.S. Dias, M.R.P.F.N. Costa, "Calculation of CLD using Population Balance Equations of Generating Functions: Linear and Non-Linear Ideal Controlled Radical Polymerization", *Macromol. Theory Simul.* **2010**, 19, In Press.
- [49] P. Debye, *J. Appl. Phys.*, **1944**, 15, 338.
- [50] B.H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **1948**, 16, 1093.
- [51] H. Hua, M.A. Dubé, *J. Polym. Sci. A: Polym Chem* **2001**, 39, 1860.
- [52] R. Jovanovic', M.A. Dubé, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 2958.
- [53] E.G. Chatzi, O. Kammona, C. Kiparissides, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63, 799.
- [54] H. Hua, M.A. Dubé, *Polymer Reaction Engineering* **2002**, 10, 21.
- [55] K. Ouzineb, H. Hua, R. Jovanovic', M.A. Dubé, T.F. McKenna, *C.R. Chimie* **2003**, 6, 1343.

[56] S. Roberge, M.A. Dubé, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 103, 46.

[57] M.A.D. Gonçalves, V.D. Pinto, R.C.S. Dias, M.R.P.F.N Costa, "Kinetic Modeling of the Inverse Suspension Production of Acrylic Gels using *In-Line* FTIR-ATR Monitoring and *Off-Line* SEC/RI/MALLS Product Characterization "; Accepted for presentation in the 20th Polymer Networks Group Meeting, Goslar, Germany, August, **2010**.