

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

Polimerização do Estireno na Presença de d-Limoneno:

Avaliação das Constantes da Taxa de Propagação e de
Transferência de Cadeia.

Rodrigo Schlischtig

Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-graduação em Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de doutor em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Florianópolis - SC

2008

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina e à Universidade Técnica de Eindhoven, pela oportunidade de realizar meu trabalho;

Aos Professor Ricardo A. F. Machado, Pedro H. H. de Araújo, Cláudia Sayer, Ariovaldo Bolzan, Alex M. van Herk e Johan P. A. Heuts pela ajuda na realização desta Tese;

Ao Programa Alban pelo suporte financeiro (Programa da União Europeia de bolsas de estudo para a América Latina, bolsa número E06D101421BR).

ÍNDICE

1	Introdução	9
1.1	Objetivo e resumo da Tese	12
1.2	Objective and outline of this Thesis	14
2	Polimerização Catiônica	16
2.1	Materiais e Métodos	18
2.2	Resultados e Discussão.....	19
2.3	Conclusões.....	25
2.4	Bibliografia.....	26
3	Polimerização via Radicais-Livres	27
3.1	Materiais e Métodos	31
3.2	Resultados e Discussão.....	32
3.3	Conclusões.....	38
3.4	Bibliografia.....	39
4	Determinação da Constante de Transferência de Cadeia	40
4.1	Materiais e Métodos	44
4.2	Resultados e Discussão.....	45
4.3	Conclusões.....	50
4.4	Bibliografia.....	51
5	Determinação da Constante da Taxa de Propagação.....	53
5.1	Materiais e Métodos	57
5.2	Resultados e Discussão.....	59
5.3	Conclusões.....	67
5.4	Bibliografia.....	68
6	Epílogo.....	69
7	Apêndice A – Espectros de Infravermelho.....	74
7.1	Espectro de IR da molécula de limoneno	74
7.2	Espectro de IR da molécula de estireno.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1– Molécula de limoneno.....	10
Figura 2.1– Espectro de Infravermelho para os polímeros formados através de reação de polimerização catiônica.	24
Figura 3.1 – Cinética para as reações a 120°C. (■) ($f_{sty} = 1$) e (●) ($f_{sty} = 0,92$).	34
Figura 3.2 – Cinética das reações utilizando o BPO. (▲) ($f_{sty} = 1$), (■) ($f_{lim} = 0,03$), (●) ($f_{lim} = 0,05$), (●) ($f_{lim} = 0,10$).....	34
Figura 3.3– Cinética da reação utilizando o AIBN. (a) curva cinética para todo o experimento (180 horas); (b) curva cinética para 50 primeiras horas.	35
Figura 4.1 – Gráfico para a determinação da constante de transferência de cadeia.	45
Figura 4.2 – Gráfico de Mayo para a determinação da constante de transferência de cadeia para o d-limoneno utilizando o $[AIBN] = 1,46 \times 10^{-3}$, onde (●) $T = 40$ °C; (■) 60 °C e (▲) 90 °C. para (a) $DP_n = M_n/104,08$ e para (b) $DP_n' = [M_w/(2 \times 104,08)]$	48
Figura 4.3 – Gráfico de Mayo para a determinação da constante de transferência de cadeia para o d-limoneno utilizando o $[AIBN] = 3 \times 10^{-3}$, onde (●) $T = 40$ °C; (■) 60 °C e (▲) 90 °C. (a) $DP_n = M_n/104,08$ e (b) $DP_n' = [M_w/(2 \times 104,08)]$	49

Figura 5.1 – Polimerização por pulso de laser, (a) concentração de radicais a cada pulso do laser, (b) distribuição de peso molecular do polímero formado durante o experimento de PLP.	54
Figura 5.2 – Distribuição de peso molecular do polímero formado através da técnica de polimerização por pulso de laser para o sistema estireno/d-limoneno com uma fração mássica de estireno de 0,9 e temperatura de reação de 20°C sob diferentes frequências do laser.....	60
Figura 5.3 – Gráfico da constante da taxa de propagação (k_p) versus o número de moléculas presentes na cadeia do polímero (n), para diferentes frações de estireno (f_{sty}) e d-limoneno.....	62
Figura 5.4 – Comparação entre o valor experimental (\blacksquare) e o valor IUPAC (—) para o k_p da homopolimerização de estireno.	63
Figura 5.5 – Comparação entre o k_p calculado neste trabalho (\blacktriangle) e o valor IUPAC (---) de k_p para o estireno puro, Willemse (2005). (a) Diferentes frações molares de estireno e temperatura constante de 20°C; (b) Fração molar de estireno de 0,9 e faixa de temperatura de zero a 30°C.	64
Figura 7.1 – Espectro de Infravermelho para a molécula de limoneno.	74
Figura 7.2 – Espectro de Infravermelho da molécula de estireno.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Reações com catalisador de Friedel-Crafts.....	19
Tabela 2.2 – Peso molecular do polímero de d-limoneno e estireno formado.....	24
Tabela 3.1 – Parâmetros das reações de polimerização em massa via radicais-livres.....	32
Tabela 4.1 – Constante de transferência de cadeia para o d-limoneno na polimerização do estireno sob diferentes temperaturas e fração molar de AIBN.....	47
Tabela 4.2 – Constante de transferência de cadeia para diferentes agentes na polimerização do estireno.....	50
Tabela 5.1 – Valores obtidos para o Fator de Arrhenius (A) e a Energia de Ativação (Ea).....	65

NOMENCLATURA

IR	- Espectrometria de Infravermelho
NMR	- Ressonância Magnética Nuclear
ESR	- Ressonância eletrônica de spin
MALDI-Tof-MS	- Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionization Time-of-Flight Mass-Spectroscopy
PLP	- Polimerização por pulso de laser
GPC	- Cromatografia de permeação em gel
SEC	- Cromatografia por exclusão de tamanho
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
M _w	- Peso molecular ponderal (g/mol)
M _n	- Peso molecular numérico (g/mol)
A	- Fator de Arrhenius (L/mol.s)
E _a	- Energia de ativação (J/mol)
f _{lim}	- Fração molar de alimentação de limoneno
f _{sty}	- Fração molar de alimentação de estireno
m _{lim}	- Fração mássica de limoneno
m _{sty}	- Fração mássica de estireno
IP	- Índice de polidispersão
¹³ C-NMR	- Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
BPO	- di-(peróxido de benzoíla)
AIBN	- 2,2' azo(bis-isobutironitrila)

T-101	Dimetil-2,5-di(terc-butilperóxido)hexano
TBP	Terc-(peróxido de butila)
CLD	Distribuição de comprimento de cadeias
CTA	Agente de transferência de cadeia
C_{CTA}	Constante de transferência de cadeia para o agente de transferência de cadeia.
$[R^*]$	Concentração de radicais (mol)
k_{cta}	Coefficiente da taxa de transferência de cadeia para o agente de transferência de cadeia
k_p	Coefficiente da taxa de propagação
k_t	Coefficiente da taxa de terminação
$[M]$	Concentração de monômero (estireno)
DP_n	Grau de polimerização médio numérico
DP_n'	Grau de polimerização médio ponderal
THF	Tetrahidrofurano
COPhBF	Bi(metanol) complexo de bi(difluorboril)-difetil glioximato de cobalto II
L_0	Ponto de inflexão da distribuição de comprimento de cadeia
t_0	Tempo entre dois pulsos consecutivos de laser (s)
$dwf/dw(\log M)$	Normalização dos valores da derivada do sinal do cromatógrafo em relação ao logaritmo do peso molecular

1 Introdução

Os plásticos em geral têm atraído a atenção por serem materiais de grande aplicação, principalmente na indústria de embalagens. Como resultado do crescimento no consumo de materiais plásticos, os resíduos gerados têm criado inúmeros problemas ambientais, porém uma maior conscientização tem direcionado para o desenvolvimento de métodos e processos que aproveitem de forma mais racional os recursos naturais.

A redução na utilização de monômeros derivados do petróleo, através do emprego de monômeros oriundos de fontes renováveis, começa a aparecer como uma alternativa promissora para resolver, não só os problemas com a dependência do petróleo, mas também quanto à biodegradabilidade dos resíduos.

Na literatura há trabalhos que citam a polimerização utilizando compostos de origem renovável como possíveis monômeros, tanto para a homopolimerização quanto copolimerização com monômeros vinílicos e acrílicos. Um exemplo destes são os terpenos como o d-limoneno.

O limoneno é uma molécula que apresenta quiralidade, ou seja, é opticamente ativo, extraído na forma de óleo da casca de frutas cítricas como a laranja e o limão. De todo o óleo produzido pela casca da laranja 95% é limoneno, o qual vem sendo principalmente empregado como essência para detergentes e sabões, adicionalmente algumas propriedades farmacológicas vêm sendo estudadas (ação antimicrobiana, anti-tumoral e antiparasitária). Curiosamente, os enantiômeros podem ser facilmente diferenciados através do odor, o (d)-limoneno possui odor de laranja e o (l)-limoneno de limão. A Figura 1.1 mostra uma representação da molécula de limoneno.

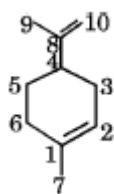


Figura 1.1– Molécula de limoneno

A homopolimerização do d-limoneno é conhecida e realizada por via catiônica a mais de 50 anos, onde o polímero ou copolímero obtido é empregado na composição de borrachas. Nos últimos anos algum pesquisador vem tentando realizar a copolimerização destes terpenos com monômeros vinílicos e acrílicos via radicais-livres. Os ganhos frente à copolimerização catiônica estariam relacionados ao conhecimento mais profundo que se tem a respeito dos mecanismos de polimerização via radicais-livres, maior controle sobre o processo e características do produto e a menor toxicidade, pelo fato de não haver a necessidade da retirada do catalisador como se faz no caso da polimerização catiônica.

No presente trabalho são determinados os valores das constantes da taxa de propagação através da técnica de polimerização por pulso de laser (PLP) para dois sistemas, estireno puro e estireno na presença de diferentes frações molares de d-limoneno, conforme a metodologia recomendada pela IUPAC. Os valores obtidos mostraram que a constante da taxa de propagação para o experimento de polimerização do estireno na presença de d-limoneno tem o mesmo valor da constante da taxa de propagação do estireno puro, ambos em concordância com valor publicado pela IUPAC para a polimerização do estireno puro. Os dados obtidos das reações de polimerização em massa do estireno na presença do d-limoneno foram utilizados em conjunto com a equação de Mayo para obter o valor da constante de transferência de cadeia para a

molécula de d-limoneno, apresentando um valor bem superior ao da transferência de cadeia para a molécula de estireno, conforme valores retirados da literatura. Também são realizadas algumas polimerizações em massa do d-limoneno puro via radicais-livres, onde a conversão não ultrapassou um valor de 3%, porém comprova a possibilidade desta polimerização.

1.1 Objetivo e resumo da Tese

O objetivo do presente trabalho é a determinação das constantes da taxa de transferência de cadeia e de propagação para a polimerização do estireno na presença de d-limoneno.

O presente trabalho está estruturado na forma de capítulos, cada um com sua respectiva introdução, revisão bibliográfica, materiais e métodos, resultados e discussão e bibliografia.

Capítulo 2

No capítulo 2 são relatados os resultados da polimerização catiônica do estireno e do d-limoneno, seguida da análise de espectrometria de Infravermelho (IR), técnica relativamente mais simples quando comparada às técnicas de NMR e MALDI, para a identificação da formação de copolímero. A análise dos resultados obtidos permitiu concluir que a espectrometria de infravermelho não é capaz de diferenciar a presença de moléculas de d-limoneno e estireno na cadeia de polímero. O peso molecular médio ponderal, determinado via GPC, foi de 1200 g/mol para um polímero formado a partir da fração mássica de alimentação de d-limoneno de 0,7.

Capítulo 3

Nos últimos anos têm sido publicados alguns trabalhos à respeito da copolimerização via radicais-livres utilizando o d-limoneno como um dos comômeros, porém nenhum deles traz informação à respeito de sua homopolimerização. Neste capítulo é apresentado o resultado da polimerização via radicais livres do d-limoneno utilizando dois tipos de iniciadores (peróxido e azo-

composto). A polimerização foi realizada por 48 horas, onde o resultado final foi a obtenção de polímero com um leve odor de laranja e peso molecular médio ponderal entorno de 1200 g/mol.

Capítulo 4

Neste capítulo é apresentada e discutida a forma de determinação da constante de transferência de cadeia, a qual foi calculada através da equação de Mayo, onde $C_{cta} = k_{cta}/k_p$. A análise dos resultados permite concluir que C_{cta} é função apenas da fração molar de d-limoneno presente no sistema, apresentando valor constante para diferentes concentração de iniciador e de temperatura de reação.

Capítulo 5

No capítulo 5 são descritos os resultados de reações de polimerização utilizando pulsos de laser. O valor da constante da taxa de propagação foi determinada, assim como o valor do fator de Arrhenius e da energia de ativação, os quais foram comparados aos valores publicados pela IUPAC. Os resultados mostraram que a presença de d-limoneno não afetou a constante da taxa de propagação para a polimerização do estireno.

1.2 Objective and outline of this Thesis

The aim of this work is to evaluate the chain transfer rate constant and propagation rate constant for the styrene polymerization in the d-limonene presence.

Chapter 2

This chapter is about the cationic styrene and d-limonene polymerization where the infrared spectrometry, that for being a little bit more simple than NMR and MALDI techniques, was used in order to check if the polymer obtained by the polymerization is a copolymer. Results allowed us to conclude that Infrared spectrometry can not affirm if polymer chain analyzed is formed by d-limonene or styrene. The gel permeation chromatography (GPC) showed a weight-average molecular weight around 1200 g/mol for the styrene/d-limonene polymerization with a feed molar fraction of 0.7 for the d-limonene.

Chapter 3

In the latest years several works were issued about d-limonene copolymerization by free-radicals but no one bring information about d-limonene polymerization. In this chapter is showed the free-radical polymerization result for the d-limonene using two different initiators. Polymerization was carried out for 48 hours having a polymer with weight-average molecular weight around 1200 g/mol with a soft orange smell.

Chapter 4

The chain transfer constant to d-limonene (C_{cta}) was evaluated by Mayo procedure using both the number-average molecular weight (M_n) and the weight-average molecular weight (M_w), where $C_{cta} = k_{cta}/k_p$. Results allowed us to conclude that C_{cta} is just a function of the d-limonene feed molar fraction where C_{cta} has a constant value for different initiator concentrations and temperatures.

Chapter 5

Pulsed-laser-polymerization was carried out for the styrene pure and styrene/d-limonene system in a temperature range of zero to 30°C. Propagation constant rate values were evaluated as well as the Arrhenius number (A) and the Activation Energy (E_a) and compared to the IUPAC work values. Results showed that the propagation rate constant is not a function of the d-limonene presence in the styrene polymerization.

2 Polimerização Catiônica

A polimerização catiônica geralmente é realizada em solução, sob baixas temperaturas e utilizando o cloreto de alumínio (AlCl_3) como catalisador, também são empregados ácidos de Bronsted (ex. ácido perclórico) e ácidos de Lewis (ex. BF_3 e SnCl_4). Para este tipo de polimerização tem sido mostrado que a proposição de um esquema reacional, como é feito para a polimerização via radicais-livres e a aniônica, é impraticável. Os carbânios são muito sensíveis a impurezas polares e isto freqüentemente afeta o estabelecimento de um estado estacionário e também dificulta o conhecimento de quanto do catalisador está efetivamente participando do crescimento das cadeias poliméricas.

A produção bibliográfica a respeito da polimerização de terpenos, como o d-limoneno, é bastante escassa, sendo em sua maioria via catalisadores de Friedel-Crafts. Como exemplo pode-se citar o trabalho pioneiro de Roberts e Day (1950), que realizaram a polimerização de α -pineno, β -pineno e limoneno em solução de tolueno, utilizando catalisador de Friedel-Crafts. O peso molecular do polímero formado foi determinado através de método crioscópico, obtendo para o limoneno um valor em torno de 1000 g/mol e uma conversão próxima a 8%.

Há algumas referências na literatura a respeito da formação de dímeros de limoneno, porém antigas. Verghese (1969) apresentou uma revisão da literatura e descreve a polimerização de terpenos através de reações com catalisadores de Friedel-Crafts e de Ziegler-Natta. O autor relata que enquanto a reação com o primeiro tipo de catalisador fornece estruturas monocíclicas, com a utilização do catalisador de Ziegler-Natta o mecanismo de polimerização fornece essencialmente unidades bicíclicas do tipo

canfeno e/ou pineno, onde as estruturas bicíclicas são favorecidas em relação à monocíclica.

Em 1969, Inoue e co-autores demonstraram pela primeira vez a possibilidade da copolimerização de CO₂ e epóxidos, utilizando catalisadores derivados de dietilzinco, Darensbourg *et al.* (2003).

Byrne *et al.* (2004) realizaram a copolimerização alternada entre o óxido de limoneno e o dióxido de carbono usando complexos de β-diiminato de zinco a 35°C e 100 psi de dióxido de carbono (CO₂), obtendo um policarbonato biodegradável. Longos períodos de reação foram necessários, em torno de 24 horas, para alcançar uma conversão de 15%, obtendo um copolímero com peso molecular numérico de 6,9 kg/mol e um índice de polidispersão de 1,24.

Neste capítulo é relatada a polimerização catiônica do estireno e do d-limoneno em solução de tolueno. O polímero obtido foi analisado via espectrometria de infravermelho (IR) para a detecção da presença de estireno e d-limoneno na cadeia. Foram realizadas análises de espectrometria de infravermelho (IR) para avaliar a formação de copolímero, além do baixo custo da análise esta foi a técnica escolhida devido à disponibilidade do equipamento. O polímero formado via catiônica foi utilizado para a caracterização por ser uma técnica bastante conhecida para a formação de polímeros e copolímeros de d-limoneno, embora o foco desta Tese seja a polimerização via radicais-livres.

2.1 Materiais e Métodos

Materiais. O cloreto de alumínio – AlCl_3 (Sigma-Aldrich), tolueno PA, estireno (Innova - 97%) e o d-limoneno (Duas Rodas, 94,8%) foram utilizados conforme fornecidos.

Procedimento de Polimerização. Os experimentos foram realizados em um reator encamisado de boro-silicato, com capacidade de 500mL, aquecido por meio de um banho termostático. As reações foram realizadas em solução, onde o tolueno e o cloreto de alumínio foram adicionados ao reator, sob leve agitação para promover a solubilização. O estireno e o d-limoneno foram adicionados gradualmente ao meio. Ao final da reação de polimerização foram adicionados 200mL de uma solução alcoólica (25% em massa). O sistema reacional foi lavado duas vezes com a mesma solução alcoólica e mais duas vezes com água destilada para regularizar pH do meio e retirar o catalisador. A solução resultante foi acondicionada a 220°C para promover a retirada do solvente e monômero residual.

Análises. As análises de monômero residual de d-limoneno e estireno foram realizadas em um cromatógrafo gasoso, modelo CG 37, onde o limite de detecção para o d-limoneno era de 110 ppm e para o estireno de 30 ppm. As análises de infravermelho foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer Spectrum One. Para a determinação do peso molecular médio e do índice de polidispersão do polímero obtido, foi realizada análise de cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando THF a 1mL/min como fase móvel, colunas Ultrastyrigel linear + (2) HR5E, detector baseado no índice de refração (Waters 2414 – CRL 004) e bomba isocrática Waters 515 (BOM 002).

2.2 Resultados e Discussão

Nesta sessão são relatados os resultados das análises de infravermelho (IR) das amostras de polímero produzidas em solução de tolueno, utilizando o cloreto de alumínio anidro como catalisador. Na Tabela 2.1, a seguir, são mostradas as frações de d-limoneno e estireno alimentados ao sistema de polimerização e a massa final de polímero obtido. A análise cromatografia apresentou valores de estireno e d-limoneno residual abaixo do limite de detecção, respectivamente 100 ppm e 30 ppm, para todas as amostras de polímero que foram submetidas ao infravermelho.

Tabela 2.1 - Reações com catalisador de Friedel-Crafts.

Exp.	S¹ (g)	m_{lim}²	m_{sty}³	AlCl₃ (g)	Temp. (°C)	Conversão. (%)
Rx01	100	1	-	1	60	-
Rx02	100	0,7	0,3	1	40	81
Rx03	100	0,5	0,5	1	40	64
Rx05	100	-	1	1	40	-
Rx07	100	0,7	0,3	5	40	87

¹ Solvente (Tolueno);

² m_{lim} é a fração mássica de d-limoneno;

³ m_{sty} é a fração mássica de estireno.

Sharma e Srivastava (2004) realizaram a copolimerização radicalar entre o d-limoneno e o estireno em solução de xileno e afirmaram que os picos referentes às faixas de 1715 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} são devido ao carbono tri-substituído da molécula de d-limoneno. Na Figura 2.1 são apresentados os espectrogramas de infravermelho das amostras de polímero formadas por reação catiônica, utilizando o AlCl_3 como catalisador. Na Figura 1.1 é apresentada a estrutura plana da molécula de d-limoneno.

De um modo geral, em todas as amostras há ao menos um pico na faixa compreendida entre 1600 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} , até mesmo para a amostra da reação de homopolimerização do estireno (Figura 2.1).

Na Figura 2.1(a) é possível observar que o espectro de IR para o polímero de d-limoneno, o qual apresenta duas bandas características, uma em 1700 cm^{-1} e outra em 812 cm^{-1} , que indicam a presença de um carbono tri-substituído. Como o mecanismo de polimerização para a molécula de d-limoneno não está elucidado, tanto o carbono da posição 1 quanto o da posição 8 (Figura 1.1) podem ser responsáveis pela absorção de energia nos comprimentos de onda citados. Também podem ser visualizadas as bandas de 2922 e 2868 cm^{-1} para as deformações assimétrica e simétrica de C-H_2 ; as bandas de 1452 e 1374 cm^{-1} para as deformações de C-H_2 , a primeira para uma deformação angular simétrica no plano e a segunda para deformação angular fora do plano.

No espectro de infravermelho do poliestireno, Figura 2.1(d), aparecem algumas bandas importantes: 3025 cm^{-1} indicando a deformação axial C-H de anel aromático; 2922 e 2851 cm^{-1} para a deformação axial assimétrica e simétrica de C-H_2 ; as bandas entre 2000 e 1800 cm^{-1} são harmônicas que indicam a presença de anel aromático mono-substituído; em 1600 cm^{-1} para deformação axial assimétrica C=C de anel aromático; 1492 , 1451 e 907 cm^{-1} de deformação angular C-H de anel aromático; 1372 cm^{-1} indica

deformação C-H₂ do carbono vinílico e 695 cm⁻¹ para a deformação angular fora do plano de C-C de anel aromático.

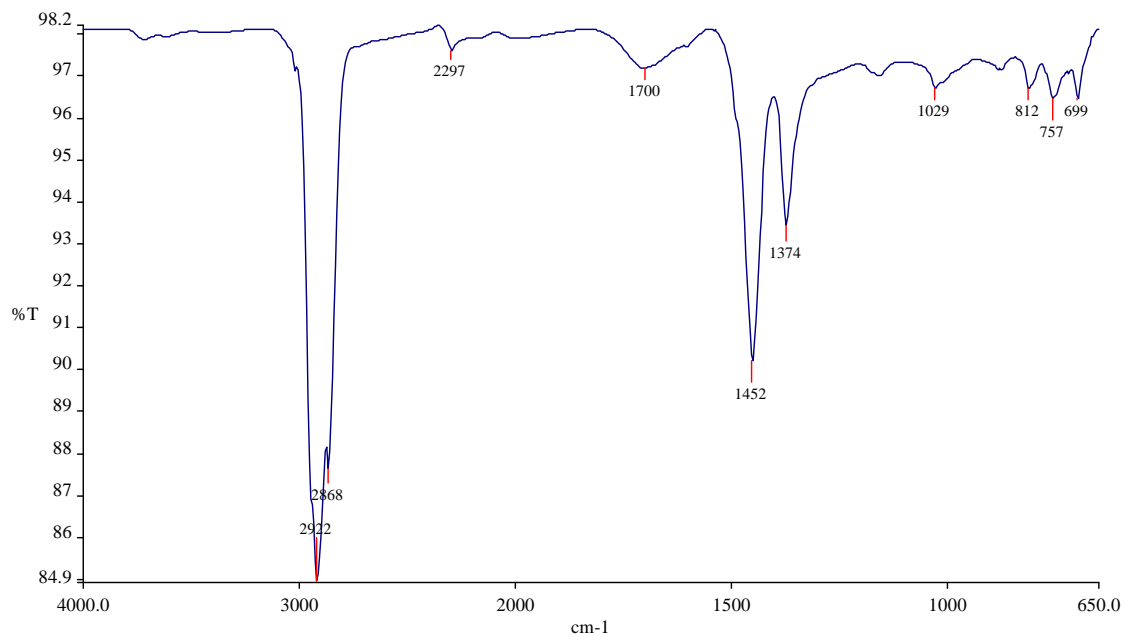
Os polímeros formados a partir da mistura inicial de d-limoneno e estireno apresentaram espectros de IR com várias bandas em comum com as encontradas para os homopolímeros de estireno e de d-limoneno. Em comum com o poliestireno, há a banda em 3024 cm⁻¹ e em 909 cm⁻¹, indicando uma deformação de C-H de anel aromático, as mesmas não são encontradas para o polímero de d-limoneno. Já a banda encontrada em 815 cm⁻¹, tanto nos espectros do homopolímero quanto para o polímero formado a partir da mistura d-limoneno e estireno, esta indica a presença de carbono tri-substituído de alceno.

A Figura 2.1(a), polímero de d-limoneno, apresentou uma banda em 1700 cm⁻¹, banda referente ao carbono tri-substituído da molécula de d-limoneno. Para o polímero formado pela reação RX02, Figura 2.1(b) ($f_{\text{lim}} = 0,7$), esta banda deslocou-se para 1648 cm⁻¹, para o polímero da reação RX03, Figura 2.1c ($f_{\text{lim}} = 0,5$), a banda deslocou-se ainda mais, ficando em 1600 cm⁻¹, exatamente no mesmo número de onda da banda apresentada para o poliestireno, Figura 2.1(d), esta representa a deformação axial assimétrica C=C em anel aromático.

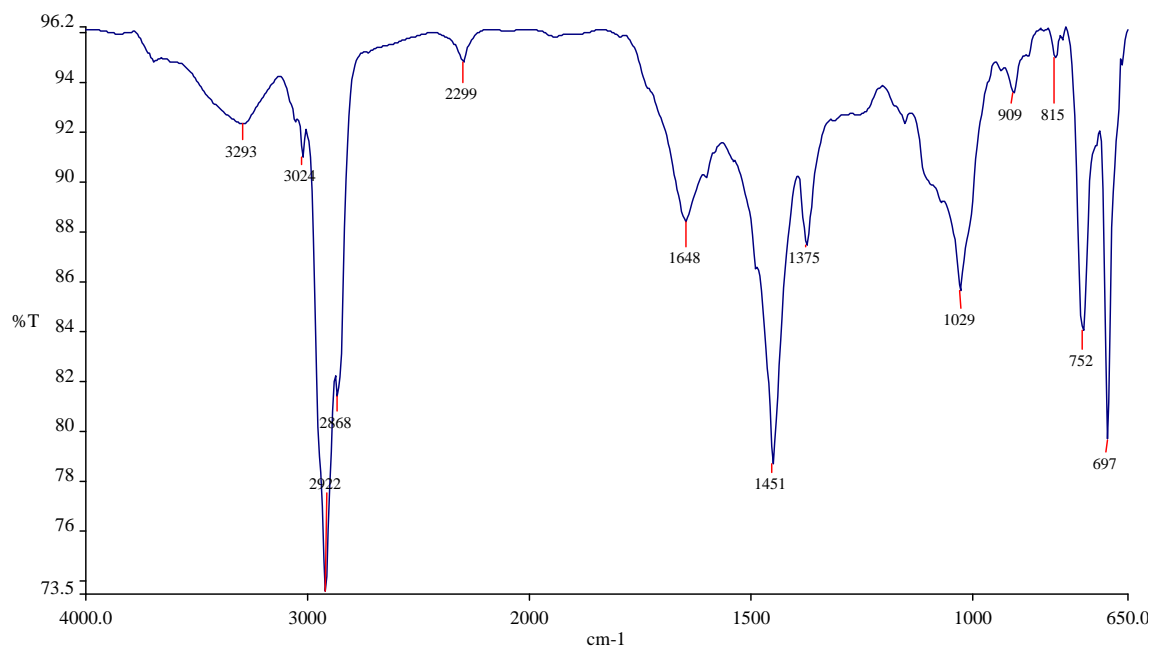
As reações de polimerização de d-limoneno e estireno com $f_{\text{lim}} = 0,7$ foram realizadas para duas quantidades diferentes de catalisador, 1g e 5 g de AlCl₃, respectivamente a Figura 2.1(b) e Figura 2.1(e), onde os demais parâmetros foram mantidos constantes. Os espectros de IR para ambos os polímeros mostraram que a quantidade de catalisador utilizada não causou qualquer mudança perceptível.

O peso molecular do polímero formado pela reação RX2 foi analisado via GPC e apresentou um peso molecular próximo ao valor médio encontrado por Roberts e Day (1950) para seu copolímero formado por diferentes composições, Tabela 2.2.

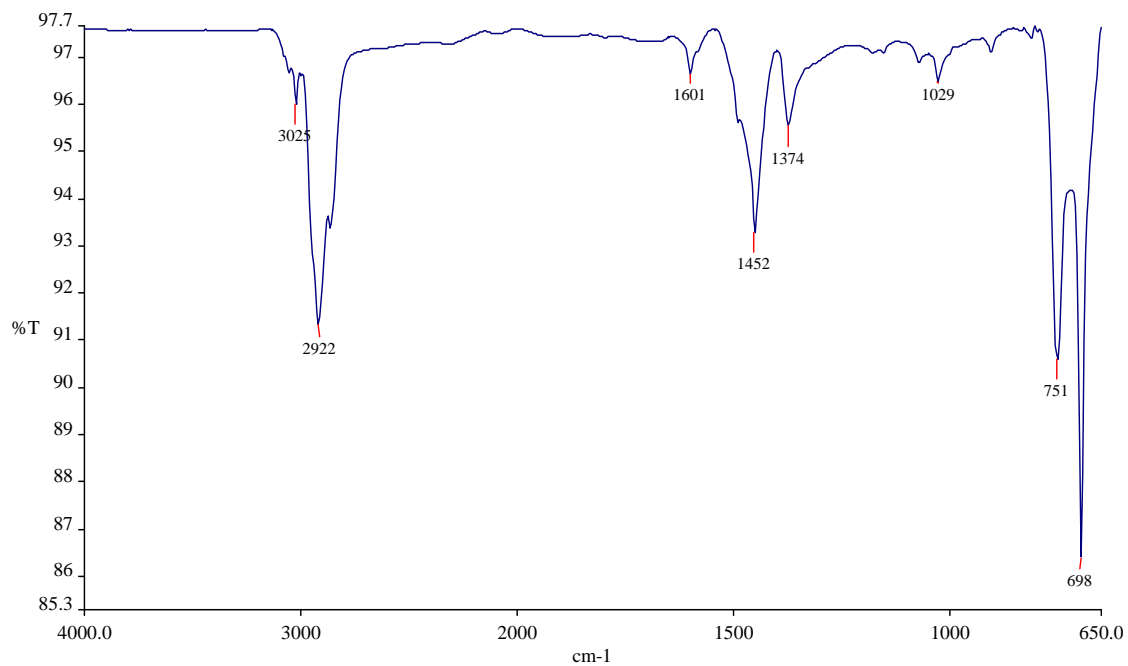
a - (Rx01)



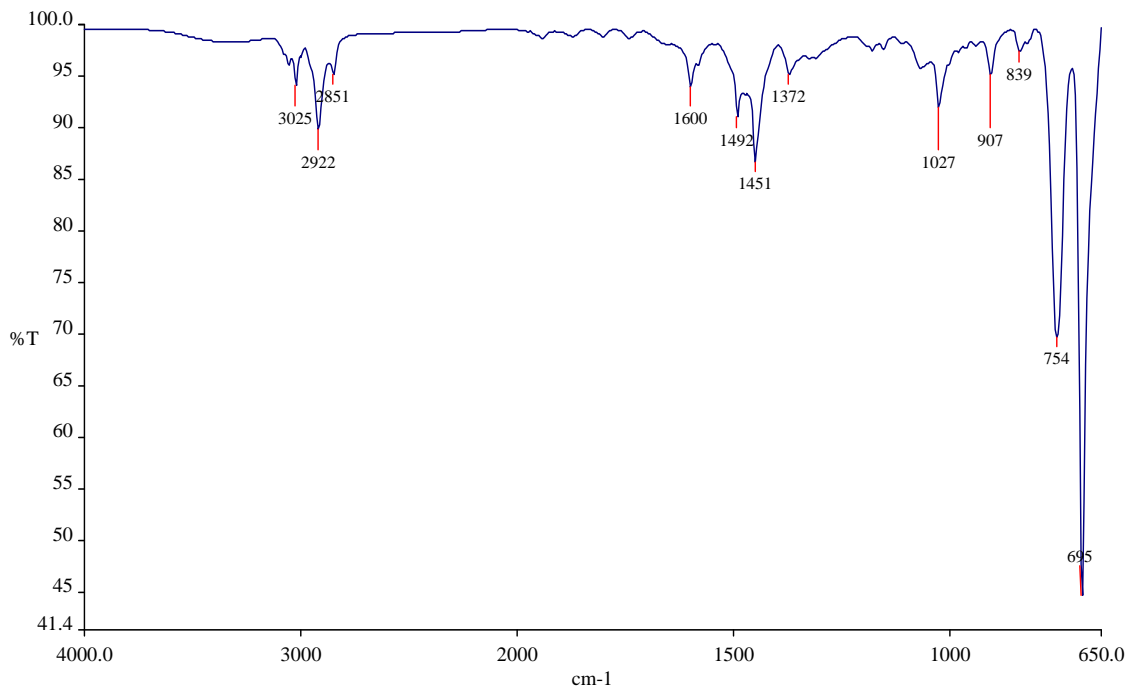
b - (Rx02)



c - (Rx03)



d - (Rx05)



e - (Rx07)

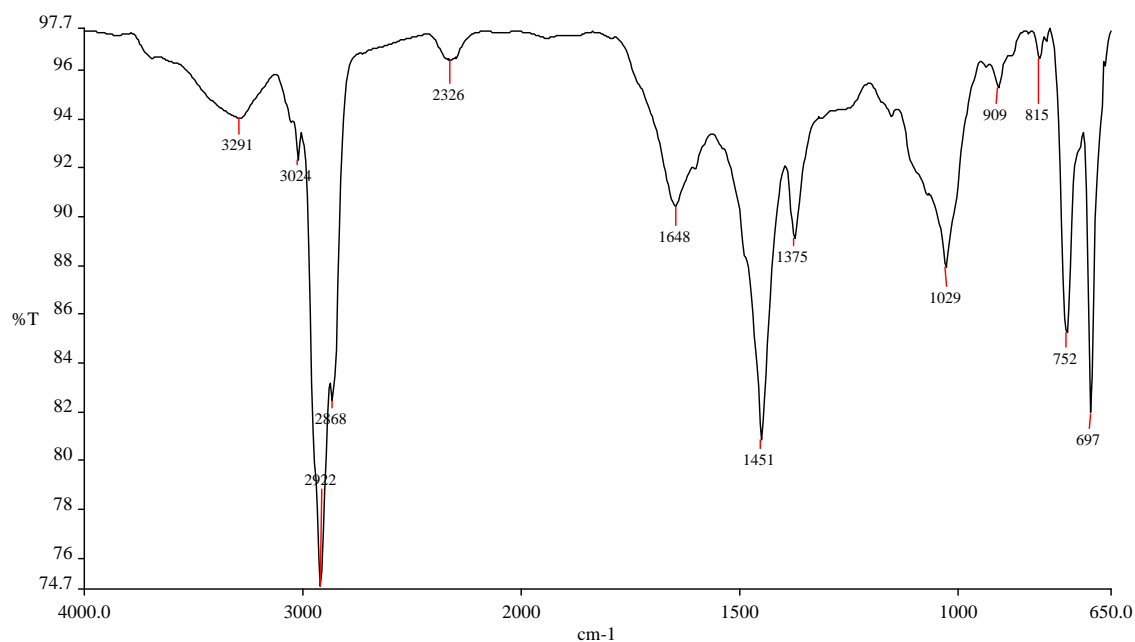


Figura 2.1– Espectro de Infravermelho para os polímeros formados através de reação de polimerização catiônica.

Tabela 2.2 – Peso molecular do polímero de d-limoneno e estireno formado.

Experimento	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	IP ¹
RX2	920	1280	1,4

¹ Índice de Polidispersão.

2.3 Conclusões

A banda de 1700 cm^{-1} , presente na amostra de poli(d-limoneno), apresentou deslocamento à medida que a fração de d-limoneno foi sendo trocada por estireno; para uma fração mássica de 0,7 de d-limoneno alimentado ao sistema de reação, a banda deslocou-se para 1648 cm^{-1} e quando a fração mássica de alimentação foi de 0,5 de d-limoneno, a banda passou para 1600 cm^{-1} , exatamente no mesmo número de onda da deformação axial assimétrica de C=C de anel aromático, presente na amostra de poliestireno. Assim, este deslocamento sugere haver um acoplamento entre as bandas na faixa de 1700 e 1600 cm^{-1} , dificultando a identificação da formação de copolímero por meio da banda referente ao carbono tri-substituído da molécula de d-limoneno.

Através da análise dos espectros de infravermelho não se pode afirmar com certeza se há presença de estireno ou d-limoneno na cadeia do polímero, pois as moléculas dos monômeros apresentam estrutura bastante parecidas, o que faz com que as bandas se sobreponham.

2.4 Bibliografia

Byrne, C. M.; Allen, S. D.; Lobkovsky, E. B. and Coates, G. W. **Journal of American Chemical Society**, 126, 11404-11405, 2004.

Darensbourg, D. J.; Yarbrough, J. C.; Ortiz, C. and Fang, C. C. **Journal of American Chemical Society**, 125, 7586-7591, 2003.

Roberts, W. J. e Day, A. R. A. **Journal of American Chemical Society**, 72, 1226-1230, 1950.

Sharma, S. e Srivastava, A. K. **European Polymer Journal**, 40, 2235-2240, 2004.

Silverstein, Robert Milton; BASSLER, G. Clayton; MORRILL, Terence C. **Spectrometric identification of organic compounds**. 5rd ed. New York: John Wiley, 1991. 419p.

Verghese, J. The chemistry of limonene and of it's derivatives: Part IV. **P. & E. O. R.**, 271-276, July/August, 1969.

3 Polimerização via Radicais-Livres

Em 1953, Flory propôs uma segunda forma de classificação dos polímeros, até então, era utilizada apenas a classificação realizada por Carothers em 1929, que se baseava na composição da cadeia do polímero. A classificação proposta por Flory baseia-se no mecanismo da reação, dividindo os polímeros em dois grandes grupos: os formados a partir de polimerização em cadeia e os formados por polimerização em etapas.

Um apanhado completo a respeito da classificação de polímeros foi realizado por Kiparissides (1996). O autor apresenta a classificação quanto a quatro características: natureza química do monômero; estrutura molecular do polímero; mecanismo de crescimento da cadeia polimérica e o tipo de processo de polimerização.

De acordo com o mecanismo de crescimento das cadeias de polímero, as polimerizações podem ser divididas em: (i) polimerizações por crescimento em etapas (ex. polimerização por condensação); (ii) polimerização por crescimento em cadeia (ex. polimerizações por radicais livres, aniônicas, catiônicas, por transferência de grupo e polimerização por coordenação).

Duas moléculas de monômero contendo o mesmo grupo funcional podem ser polimerizadas via polimerização em etapas (ex. poliamidas), adicionalmente, estes monômeros, mesmo apresentando grupos funcionais diferentes, podem ser reagidos através da polimerização por crescimento em etapas (ex. poliésteres). Como o próprio nome sugere, a polimerização via crescimento em etapas apresenta todas as etapas da reação bem distintas, não ocorrendo sobreposição entre estas.

Na polimerização em cadeia o polímero cresce pela adição repetitiva de moléculas de monômero ao centro ativo em um curto espaço de tempo. Pode-se notar

que, ao contrário da polimerização por crescimento em etapas, o tempo de meia-vida para o crescimento das cadeias poliméricas pode ser menor que um segundo na polimerização via radicais livres. Para que uma reação em cadeia tenha início é necessária a presença de iniciador, catalisador ou o fornecimento de uma determinada quantidade de energia. Assim, a iniciação pode ser feita através da presença de radicais livres, ânions, cátions ou grupos de coordenação.

Todas as polimerizações via radicais livres têm ao menos três tipos de reações básicas ocorrendo simultaneamente durante todo o curso da reação: reações de iniciação com a contínua geração de radicais, reações de propagação sendo responsáveis pelo crescimento da cadeia polimérica através da adição de moléculas de monômero ao centro ativo e as reações de terminação, que dependendo do monômero e das condições empregadas, pode ocorrer através do encontro entre dois centros ativos e/ou da transferência do centro ativo para outra molécula (monômero, solvente, impureza, etc.). Os radicais livres podem ser gerados pela decomposição química de peróxidos e azo-compostos, por ação térmica e radiação- γ . As polimerizações em cadeia são extremamente exotérmicas e a viscosidade pode aumentar abruptamente, mesmo a conversões relativamente baixas na polimerização em massa. A mistura reacional contém apenas, monômero, polímeros com cadeias longas e cadeias em crescimento com uma concentração na ordem de 10^{-5} a 10^{-9} mol/L para a maior parte das polimerizações em escala comercial. O tempo de meia-vida para a cadeia polimérica em crescimento está na ordem de 0,1 a 1 segundo. Isto significa que polímeros com alto peso molecular são formados desde o início da polimerização.

A produção bibliográfica a respeito da polimerização de terpenos, como o d-limoneno, é bastante escassa, sendo em sua maioria via catalisadores de Friedel-Crafts. Como exemplo pode-se citar o trabalho pioneiro de Roberts e Day (1950). Os trabalhos

de polimerização através de radicais livres referem-se sempre à obtenção de um copolímero trazendo o d-limoneno como um dos co-monômeros e, mesmo assim, foram em sua maioria publicados nos últimos quatro anos. Podem-se destacar os estudos realizados pelo grupo de pesquisa de A. K. Shrivastava como sendo os atuais contribuintes para esta área.

Um dos primeiros trabalhos realizados por este grupo de pesquisa foi publicado em 2002 e trazia como assunto a copolimerização entre o óleo essencial de citronela e o acetato de vinila, utilizando o di-peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador. Os autores obtiveram um copolímero opticamente ativo e que apresentava configuração alternada de seus co-monômeros, Pandey e Srivastava (2002^a).

Os autores não observaram a ocorrência de homopolimerização do óleo de citronela e afirmam que alguns monômeros não são capazes de homopolimerizar devido a um impedimento estéreo; uma baixa energia de estabilização entre o monômero e o radical livre no estado de transição; uma excessiva transferência de cadeia; ou terminação por ciclização; como ocorrem com o anidrido maleico, os fumaratos e os éteres vinílicos.

Neste mesmo ano os autores contribuíram com mais um trabalho, a terpolimerização do óleo de citronela e estireno, ambos doadores de elétrons, com o metacrilato de metila, um receptor de elétrons, utilizando o BPO como iniciador e o xileno como solvente, Pandey e Srivastava (2002^b).

No presente capítulo foi realizada a polimerização via radicais-livres do estireno na presença de d-limoneno, onde as curvas de conversão foram obtidas e comparadas para avaliar a influência exercida pela presença do d-limoneno no sistema de polimerização. O d-limoneno também foi homopolimerizado via radicais-livres e a

conversão do sistema foi determinada, assim como o peso molecular do polímero formado.

3.1 Materiais e Métodos

Materiais. O estireno (Innova - 97%) e o d-limoneno (Duas Rodas - 94,8%) foram utilizados conforme fornecidos. Os iniciadores di-peróxido de benzoíla (BPO) (Sigma-Aldrich - 75%), peróxido de terc-butila (TBP) (Sigma-Aldrich - 98%), 2,5 - dimetil - 2,5 - di(terc-butilperóxido) hexano (T101) (Sigma-Aldrich - 92%) e o 2,2'-azobis(isobutironitrila) (AIBN) (Sigma-Aldrich - 98%) foram utilizados conforme fornecidos.

Procedimento de Polimerização. O estireno e o d-limoneno foram purgados com nitrogênio por 20 minutos para a retirada de oxigênio do sistema. As reações foram realizadas em massa utilizando-se ampolas (3mL), submersas em um banho termostático já na temperatura de reação (Tabela 3.1). Para cessar a reação, as ampolas foram submersas em uma solução alcoólica a -10°C, em seguida foi adicionada a p-benzoquinona (1 ppm) como inibidor. A conversão em cada uma das ampolas foi determinada através de método gravimétrico.

Análise de Peso Molecular. O método utilizado para a determinação do peso molecular dos polímeros formados foi o de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), onde foi utilizado um Triplo-SEC da Viscotek com detector por índice de refração diferencial, uma bomba Gynkotec e quatro colunas "mixed-B" (Polymer Laboratories). Tetrahydrofurano - THF (Biosolve, 99,8%) foi utilizado como eluente a uma vazão de 1 mL/min. As curvas de calibração foram obtidas através de amostra padrão de poliestireno com estreito índice de poli-dispersividade.

3.2 Resultados e Discussão

Com o objetivo de obter a curva cinética e verificar a influência da fração molar de d-limoneno alimentada, foram realizados experimentos de polimerização em massa do sistema estireno e d-limoneno para diferentes frações molares, sob duas diferentes temperaturas e concentrações de iniciadores. Na Tabela 3.1 são apresentadas as condições empregadas para as reações de polimerização. Na Figura 3.1 estão representadas as curvas cinéticas para as reações realizadas a 120°C, na Figura 3.2 as curvas cinéticas para as reações a 90°C utilizando o BPO como iniciador e na Figura 3.3 a curva para a polimerização utilizando o AIBN a 90°C.

Tabela 3.1 – Parâmetros das reações de polimerização em massa via radicais-livres.

Experimento	f_{sty}	f_{lim}	BPO ¹	TBP ¹	AIBN ¹	T 101 ¹	Temperatura (°C)
01	1	0	1,68	1,03			120
02	0,92	0,08	1,67	1,06			120
03	1	0	1,46				90
04	0,97	0,03	1,46				90
05	0,95	0,05	1,46				90
06	0,90	0,10	1,46		-		90
07	0,68	0,32			4,76		90
08	0	1				0,008	115
09	0	1			0,02		64

f_{sty} – fração molar de alimentação de estireno; f_{lim} – fração molar de alimentação de d-limoneno; ¹ número de moles de iniciador por número de moles de estireno/d-limoneno ($\times 10^{-3}$).

Foram realizados dois experimentos a 120°C, utilizando como iniciadores o BPO e o TBP; no primeiro apenas o estireno foi polimerizado, para o segundo

experimento, além do estireno, foi adicionada uma pequena fração de d-limoneno ($f_{lim} = 0,08$). Na Figura 3.1 estão representadas as curvas de conversão com o tempo para as polimerizações em questão. O experimento 01, apenas com estireno, atingiu um valor constante de conversão, próximo a 100%, após um tempo de 125 minutos. Porém, quando é adicionado o d-limoneno, experimento 02, a conversão apenas atingiu um valor constante após 300 minutos de reação e num valor próximo a 90%.

Pode ser observado na Figura 3.1, que além de ter ocorrido um retardo na cinética de polimerização, também houve uma conversão limite, quando comparada a cinética de polimerização do sistema d-limoneno/estireno à cinética de homopolimerização do estireno. As reações contendo o d-limoneno apresentaram comportamento semelhante ao da utilização de um agente retardante, o que não explica o fato de ter sido atingida uma conversão limite. A hipótese mais provável é que todo o iniciador tenha sido consumido, alcançando um valor praticamente limite, onde a partir do qual só haverá polimerização por iniciação térmica do monômero. Quanto ao retardo da cinética, este fenômeno pode ser explicado pela baixa razão de reatividade do d-limoneno frente ao sistema, conforme os resultados obtidos por Sharma e Srivastava (2004).

Outro grupo de experimentos foi realizado, desta vez a 90°C e apenas o BPO como iniciador, onde a fração molar de d-limoneno (f_{lim}) utilizada variou de 0 a 0,10. As curvas de conversão obtidas podem ser observadas na Figura 3.2. Para uma fração molar de d-limoneno igual a 0,03 a curva de conversão praticamente foi idêntica a da reação de polimerização do estireno. Porém, ao aumentar a fração molar de d-limoneno para 0,05 foi observada uma significativa variação na curva de conversão, aumentando para 0,10 a fração molar de d-limoneno utilizado, o efeito foi ainda maior. Em todas as reações contendo d-limoneno foi observada uma redução da taxa de polimerização,

onde a conversão sofreu decréscimo de valor para o aumento da quantidade de d-limoneno presente.

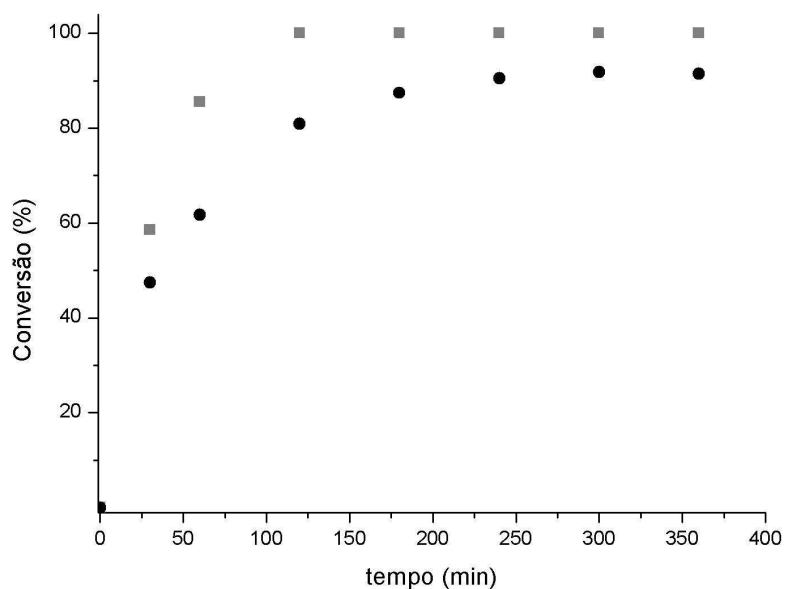


Figura 3.1 – Cinética para as reações a 120°C. (■) (f_{sty} = 1) e (●) (f_{sty} = 0,92).

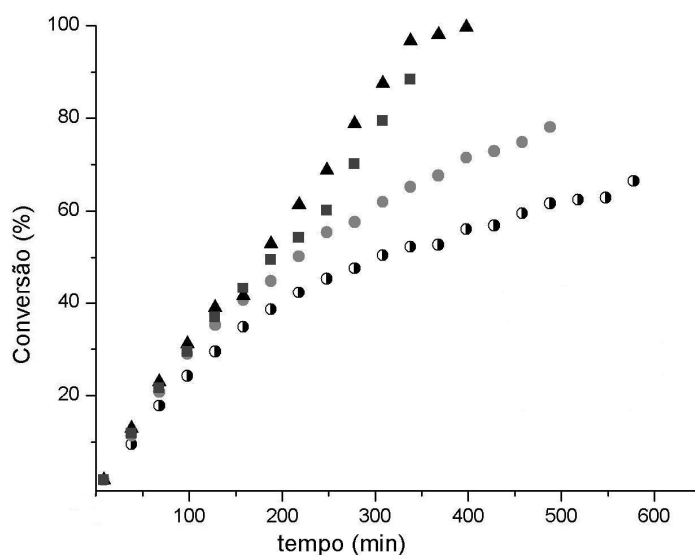
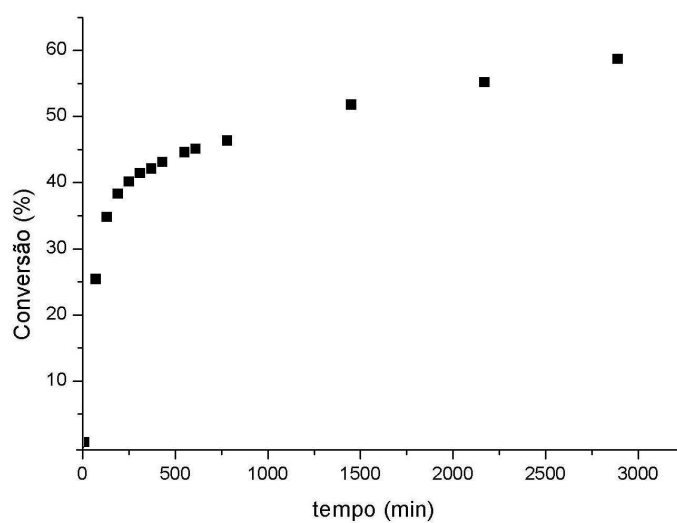


Figura 3.2 – Cinética das reações utilizando o BPO. (▲) (f_{sty} = 1), (■) (f_{lim} = 0,03), (●) (f_{lim} = 0,05), (◆) (f_{lim} = 0,10).

(a)



(b)

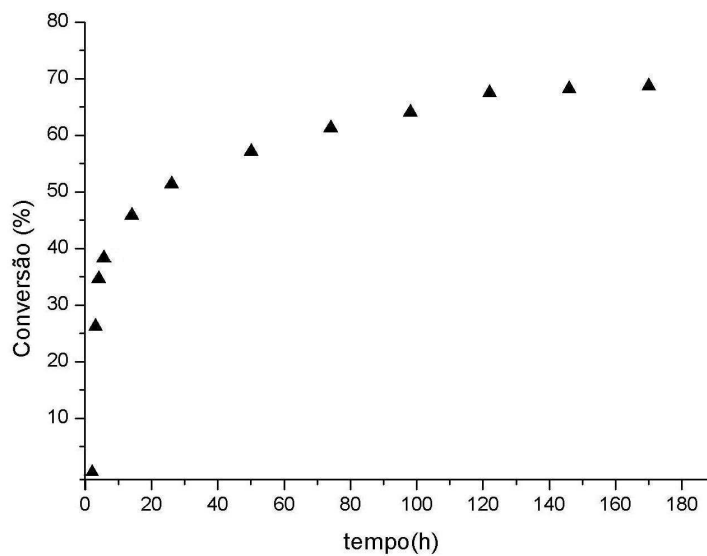


Figura 3.3– Cinética da reação utilizando o AIBN. (a) curva cinética para todo o experimento (180 horas); (b) curva cinética para 50 primeiras horas.

Na Figura 3.3 é representada a cinética de polimerização para o experimento 07. Foi utilizada uma fração molar de d-limoneno de 0,32 e o AIBN como iniciador, a temperatura reacional foi de 90°C. Na Figura 3.3(b) pode ser visto que em torno 30 - 40% de conversão, a cinética de polimerização sofreu uma mudança em sua tendência. Exatamente neste instante, deve estar ocorrendo o início do efeito gel, onde há uma limitação de difusão translacional, que acaba por reduzir a taxa de terminação. Para um sistema de homopolimerização, como é o caso da polimerização do estireno, esta redução da taxa de terminação causa um efeito de aceleração da taxa global de reação, ou seja, com esta redução na terminação das cadeias ocorre um efeito de aumento da taxa de crescimento destas. A aceleração da taxa global de reação pode ser comprovada através da visualização da curva de conversão com o tempo. Porém, este fenômeno de aceleração da taxa de reação não ocorre para o experimento 07, conforme a Figura 3.3, assim como para os experimentos 05 e 06 na Figura 3.2.

Levando em conta os resultados de Sharma e Srivastava (2004), presume-se que até a conversão em torno de 35%, as cadeias de polímero tenham sido formadas preferivelmente pelo estireno, tornando a mistura de monômeros mais rica em d-limoneno neste instante de tempo do que no início da reação. A partir deste ponto, a reação de polimerização apresentou redução na taxa de polimerização, sendo cada vez mais acentuada quanto maior era a fração inicial de d-limoneno no sistema.

Os experimentos 08 e 09 foram realizados durante 48 horas e através de análise gravimétrica foi determinada uma conversão de 3% para ambos, o polímero formado apresentava uma coloração verde para o experimento 08 e cor amarelada para o experimento 09, ambos com leve odor de laranja. A análise de peso molecular deste apresentou um valor médio ponderal de 1200 g/mol, evidenciando a formação de oligômeros com 3 a 5 unidades de d-limoneno na cadeia. Este também é um dado

importante, visto que pela primeira vez é publicado que o d-limoneno realmente homopolimeriza via radicais-livres; trabalhos anteriores foram publicados apenas afirmando a polimerização e copolimerização deste terpeno via catiônica enquanto que via radicais-livres apenas há trabalhos onde este é copolimerizado com monômeros acrílicos e vinílicos.

3.3 Conclusões

A observação das curvas cinéticas de polimerização, principalmente na Figura 3.2, permitiu concluir que a presença de d-limoneno no sistema de polimerização do estireno afeta a taxa de propagação global do sistema. A ocorrência desta redução na taxa de propagação global pode ser devido à uma menor reatividade pela molécula de d-limoneno, frente a reatividade da molécula de estireno ou a presença de outro mecanismo no sistema de polimerização capaz de causar este efeito, tal como uma instabilidade do radical de d-limoneno que estaria evitando a propagação do radical.

A homopolimerização do d-limoneno via radicais-livres foi comprovada pela primeira vez, onde o polímero formado apresentou um peso molecular médio ponderal de 1200 g/mol, de cor verde e com leve odor de laranja.

Para futuros trabalhos sugere-se a realização de experimentos de PLP-ESR (polimerização por pulso de laser acoplado ao equipamento de ressonância eletrônica de spin) o qual é capaz de monitorar os radicais de tamanho médio (*midchain radicals*) envolvidos durante a reação, o que pode esclarecer o efeito observado.

3.4 Bibliografia

Flory, Paul J. **Principles of Polymer Chemistry**. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.

Kiparissides, C., **Chemical Engineering. Science**, 51, 1637-1659, 1996.

Pandey, P. and Srivastava, A. K. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, pp. 1243-1252, 2002^a.

Pandey, P. and Srivastava, A. K. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, n. 01, pp. 59-64, 2002^b.

Roberts, W. J. e Day, A. R. A. **Journal of American Chemical Society**, v. 72, pp. 1226-1230, 1950.

Sharma, S. and Srivastava, A. K. **European Polymer Journal**, v. 40, pp. 2235-2240, 2004.

4 Determinação da Constante de Transferência de Cadeia

Polímeros com baixo peso molecular têm grande importância para a indústria química na produção de detergentes e tintas, por exemplo. Esta redução no peso molecular envolve diferentes metodologias que podem ser aplicadas de forma combinada em uma situação prática.

O aumento da concentração de iniciador à altas concentrações é uma forma de promover o decréscimo do peso molecular do polímero, porém este procedimento é de alto custo e não é aplicado em uma situação prática. Uma segunda metodologia, aplicada de forma mais freqüente, é adicionar agente de transferência de cadeia à reação de polimerização, Mathers *et al.* (2006). Existem inúmeros agentes de transferência de cadeia que podem ser utilizados em polimerizações via radicais-livres, como mercaptanas, porém a toxicidade é uma significativa desvantagem, Gaynor (2003). Outro método para reduzir o peso molecular é conduzir a reação em solução como feito por Mathers e co-autores, Vadebenito e Encinas (2008). Estes usaram o d-limoneno como solvente e agente de transferência de cadeia ao mesmo tempo para a polimerização de alcenos.

A constante de transferência de cadeia pode ser calculada pela equação de Mayo ou através da Distribuição de Comprimento das Cadeias (CLD) (Heuts *et al.* (1999^{a,b,c}), Harrison *et al.* (2000), Morrison *et al.* (2001), Kukulj *et al.* (1998), Zwolak *et al.* (2006^{a,b}), Hussain *et al.* (2006), Forster *et al.* (2000), Roberts *et al.* (2002), Gilbert (1995), Clay e Gilbert (1995). A constante geral de transferência de cadeia para um agente qualquer, C_{ct} , é definida como sendo a razão entre a constante de transferência de cadeia para o agente de transferência (CTA) e a constante de propagação, funcionando como uma medida da reatividade do agente de transferência de cadeia. A

constante de transferência de cadeia medida através da equação de Mayo apresenta o grau de polimerização médio numérico (DP_n) como função das taxas de crescimento e terminação, Forster *et al.* (2000), Mayo (1943):

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{(1 + \lambda) [R^*] k_t}{k_p [M]} + C_M + C_{CTA} \frac{[CTA]}{[M]} \quad (4.1)$$

Na Equação 4.1, λ é a fração de terminação por desproporcionamento, k_t é a constante da taxa de terminação, $[R^*]$ a concentração total de radicais, $[M]$ concentração de monômero, C_M a constante de transferência de cadeia para o monômero e $[CTA]$ a concentração de agente de transferência de cadeia presente no sistema.

A determinação da constante de transferência de cadeia baseada no peso molecular médio numérico (M_n) deve ser realizada com cuidado, pois este pode ser afetado por erros realizados durante a análise de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) assim como sistemas onde há a freqüente ocorrência de “backbiting”, Harrison *et al.* (2000), a qual é independente da presença de agente de transferência de cadeia, limitando o efeito do agente sobre o peso molecular médio numérico.

A solução neste caso é o uso do peso molecular médio ponderal (M_w) na equação de Mayo. O peso molecular médio ponderal é menos afetado pela presença de moléculas com baixo peso molecular e erros ocorridos durante a análise cromatográfica, como seleção da linha base, resultando em uma melhor avaliação da constante de transferência de cadeia, Heuts *et al.* (1999^{a,c}), Zwolak *et al.* (2006^a).

Outro método utilizado para a avaliação do coeficiente de transferência de cadeia foi desenvolvido por Gilbert e co-autores, Heuts *et al.* (1999^a). O procedimento é baseado no coeficiente angular retirado do gráfico do logaritmo da distribuição de peso

molecular do polímero *versus* a razão entre a concentração do d-limoneno e do estireno, conforme a Equação 4.2 a seguir:

$$Cf = -\frac{C_{CTA}}{M} \frac{[CTA]}{[M]} \quad (4.2)$$

Onde Cf é o coeficiente angular da reta, C_{CTA} a constante de transferência de cadeia para o agente de transferência, [CTA] é a concentração de agente de transferência de cadeia presente no sistema reacional, [M] é a concentração de monômero e M o peso molecular do monômero.

A única diferença entre os dois métodos é que para Gilbert o termo de terminação não depende da fração de terminação por desproporcionamento. Assim, pode ser dito que ambos os métodos devem fornecer resultados muito similares. O uso da Equação 4.2 é justificado por eliminar qualquer influência da dependência do comprimento de cadeia na terminação, pois tais efeitos se tornam desprezíveis na região de alto peso molecular da distribuição de pesos moleculares. Todavia, ambas as equações possuem os mesmos parâmetros cinéticos, assim se o efeito de dependência do comprimento de cadeia é importante, estes efeitos apresentam comportamento similar em ambos os métodos. Sendo o termo de terminação o mais suscetível a efeitos de comprimento de cadeia em ambas as equações, deve ser este termo o fator decisório na determinação da confiabilidade de ambos os métodos, Heuts *et al.* (1999^a).

Neste capítulo a constante de transferência de cadeia para a molécula de d-limoneno (C_{cta}) foi calculada, através da equação de Mayo, para a polimerização em massa do estireno na presença de d-limoneno, onde $C_{cta} = k_{cta}/k_p$. O resultado obtido foi comparado à constante de transferência de cadeia de outros agentes de transferência

bastante conhecidos e à constante de transferência de cadeia para a própria molécula de estireno.

4.1 Materiais e Métodos

Materiais. O iniciador 2,2'-Azobis(isobutironitrila) (AIBN) (Sigma-Aldrich - 98%) foi previamente recristalizado duas vezes com metanol. O estireno (Sigma-Aldrich - 97%) e o d-limoneno (Fluka – 99%) foram destilados antes do uso. (Obs. A purificação dos reagentes nesta seção foi necessária pois os experimentos realizados visavam a obtenção de constantes cinéticas).

Procedimento de Polimerização. Os experimentos foram realizados com duas diferentes razões molares de iniciador, $1,46 \times 10^{-3}$ e 3×10^{-3} (mol de AIBN/mol de d-limoneno + estireno). O d-limoneno e o estireno foram purgados com argônio durante 20 minutos, em seguida, as amostras foram preparadas em pequenos frascos de 1 mL com diferentes frações molares de estireno. As reações foram realizadas em placa de aquecimento com três distintas temperaturas (40, 60 e 90°C), onde o tempo de reação foi variado de uma reação para outra de forma que a conversão permanecesse abaixo de 1%, conversão esta determinada através de método gravimétrico.

Análise de Peso Molecular. O método utilizado para a determinação do peso molecular dos polímeros formados foi o de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), onde foi utilizado um Triplo-SEC da Viscotek com detector por índice de refração diferencial, uma bomba Gynkotec e quatro colunas “mixed-B” (Polymer Laboratories). Tetrahidrofurano – THF (Biosolve, 99,8%) foi utilizado como eluente a uma vazão de 1 mL/min. As curvas de calibração foram obtidas através de amostra padrão de poliestireno com estreito índice de poli-dispersividade.

4.2 Resultados e Discussão

O procedimento usual para a avaliação da constante de transferência de cadeia (C_{CTA}) envolve a determinação do grau de polimerização médio para diferentes razões molares de $[CTA]/[M]$, onde C_{CTA} é obtido através de coeficiente angular da reta para o gráfico de DP_n^{-1} versus $[CTA]/[M]$, conforme Figura 4.1.

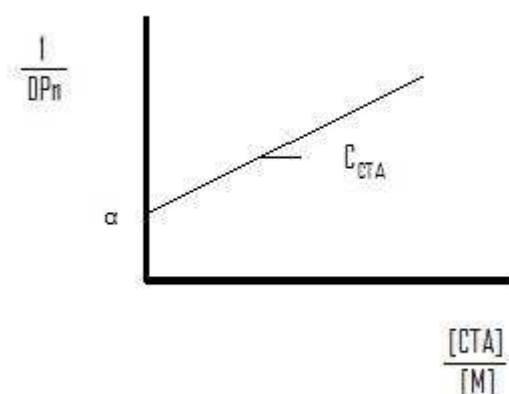


Figura 4.1 – Gráfico para a determinação da constante de transferência de cadeia.

O procedimento assume que o produto $k_t [R^*]$ é constante para diferentes valores de $[CTA]/[M]$, assim a equação de Mayo (Equação 4.1) assume a seguinte forma (Equação 4.3):

$$\frac{1}{DP_n} = \alpha + C_{CTA} \frac{[CTA]}{[M]} \quad (4.3)$$

Para a determinação da constante de transferência de cadeia para o d-limoneno foram utilizados o peso molecular médio numérico (M_n) e médio ponderal (M_w). A Tabela 4.1 mostra os valores de M_n e M_w obtidos sob diferentes temperaturas, fração

molar de iniciador e razão molar $[CTA]/[M]$ utilizados durante a polimerização do estireno, assim como o valor da constante de transferência de cadeia para o d-limoneno determinada através da Equação 4.3.

A equação de Mayo tem uma limitação: quando a taxa de terminação é dependente do tamanho da cadeia, isto implica em um comportamento não linear do primeiro termo da equação (α). Este termo pode ser controlado pela concentração total de radicais, a qual é controlada pela concentração de iniciador e temperatura, Heuts *et al.* (1999a). Os experimentos foram conduzidos nas temperaturas de 40, 60 e 90 °C, correspondendo a uma taxa de decomposição para o AIBN em torno de 5×10^{-7} , 10^{-5} e $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, Brandrup *et al.* (1999).

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores da constante de transferência de cadeia para o d-limoneno sob diferentes concentrações de AIBN e temperaturas utilizadas durante as polimerizações do estireno. Os gráficos obtidos a partir da equação de Mayo são mostrados nas Figura 4.2 e Figura 4.3, utilizando uma fração molar de AIBN de $1,46 \times 10^{-3}$ e 3×10^{-3} , respectivamente.

Comparando na Figura 4.2 (a) e Figura 4.2 (b), onde foram utilizados o peso molecular médio numérico e médio ponderal, respectivamente, os pontos experimentais nestas figuras apresentaram um espalhamento bastante semelhante, já para as Figura 4.3 (a) e Figura 4.3 (b) nota-se que houve um maior espalhamento quando o gráfico é baseado no peso molecular médio numérico (Figura 4.3 (a)). Porém, os valores das constantes de transferência de cadeia para o d-limoneno apresentaram valores bastante próximos, não importando a temperatura em que a reação foi conduzida ou o tipo de peso molecular empregado na equação de Mayo, conforme mostra Tabela 4.1.

O valor da constante de transferência de cadeia estimado para o d-limoneno foi comparado a valores de outros agentes de transferência de cadeia disponíveis na

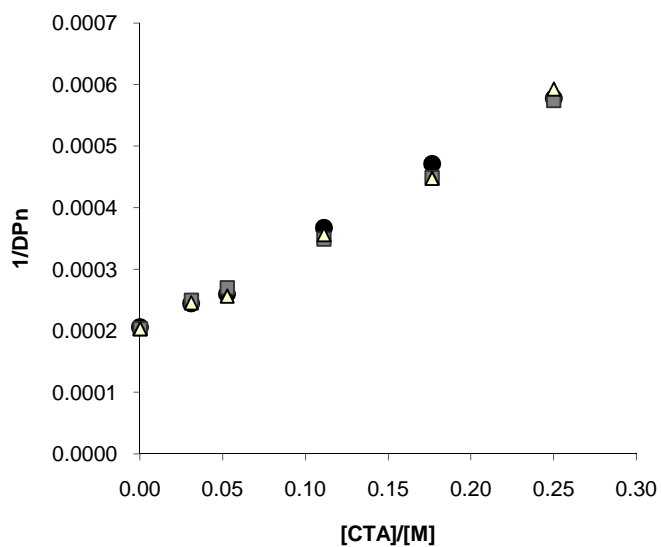
literatura. Na Tabela 4.2, a constante de transferência de cadeia para o d-limoneno mostrou um valor próximo ao valor do dibutil disulfito e ao do dibutil sulfito a 60°C. Quando comparado a um agente de transferência de cadeia bastante comum, como o 1-butanotiol ou o bi(metanol) complexo de bi(difluorboril-difenilgloximato) de cobalto II – C_{OPh}BF, o valor da constante de transferência para o d-limoneno apresentou valor bastante inferior.

Tabela 4.1 – Constante de transferência de cadeia para o d-limoneno na polimerização do estireno sob diferentes temperaturas e fração molar de AIBN.

T(°C)	[CTA]/ [M] ^a	[AIBN] ^b = 1,46 x 10 ⁻³		[AIBN] ^b = 3x 10 ⁻³	
		Mn ^c	Mw ^d	Mn ^c	Mw ^d
40	0,00	505	827	387	647
	3,00	426	742	316	561
	5,00	401	687	287	496
	11,00	283	498	218	372
	18,00	221	379	167	273
	25,00	180	289	135	214
		C_{CTA} = 0,0015	C_{CTA} = 0,0019	C_{CTA} = 0,0020	C_{CTA} = 0,0026
60	0,00	512	826	396	667
	3,00	417	737	322	582
	5,00	386	672	288	502
	11,00	299	514	223	385
	18,00	232	381	190	296
	25,00	181	295	166	242
		C_{CTA} = 0,0015	C_{CTA} = 0,0018	C_{CTA} = 0,0015	C_{CTA} = 0,0022
90	0,00	512	826	395	663
	3,00	424	742	343	590
	5,00	406	691	299	512
	11,00	292	511	223	384
	18,00	232	395	180	300
	25,00	176	290	144	230
		C_{CTA} = 0,0015	C_{CTA} = 0,0019	C_{CTA} = 0,0019	C_{CTA} = 0,0024

^a Razão molar de d-limoneno e estireno (10⁻²); ^b Razão molar ([AIBN]/[M]+[CTA]); ^c Peso molecular médio numérico (10³ g/mol). ^d Peso molecular médio ponderal (10³ g/mol).

(a)



(b)

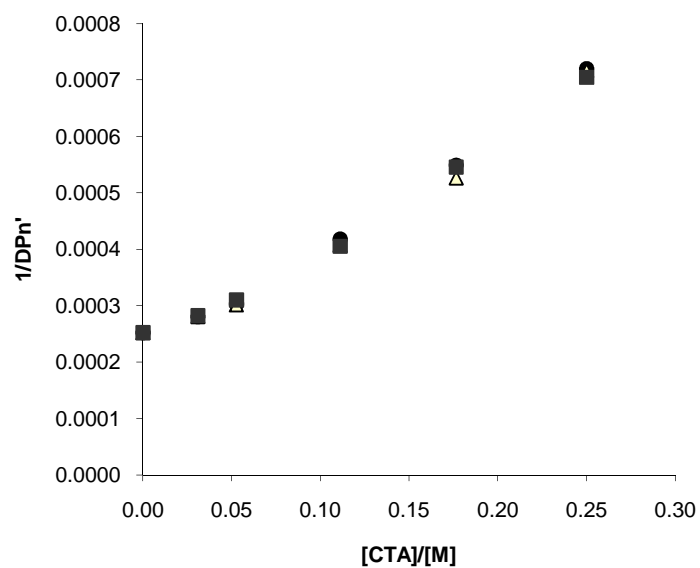
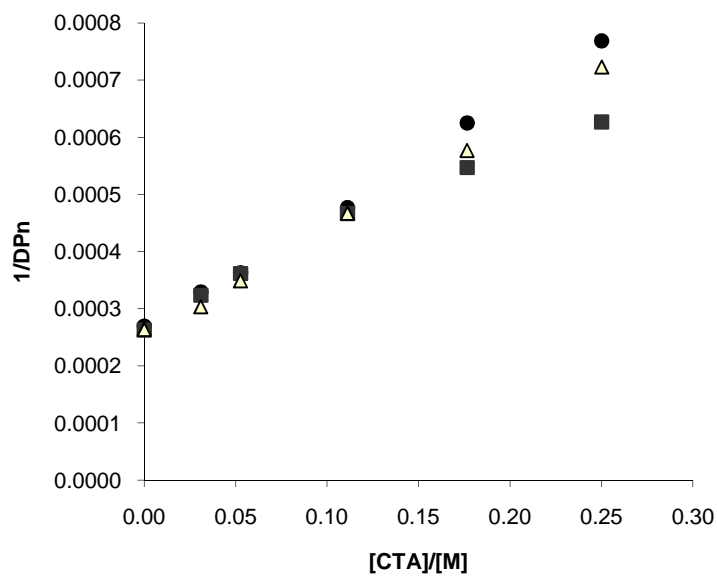


Figura 4.2 – Gráfico de Mayo para a determinação da constante de transferência de cadeia para o d-limoneno utilizando o $[AIBN] = 1,46 \times 10^{-3}$, onde (●) $T = 40$ °C; (■) 60 °C e (△) 90 °C. para (a) $DP_n = Mn/104,08$ e para (b) $DP_n' = [Mw/(2 \times 104,08)]$.

(a)



(b)

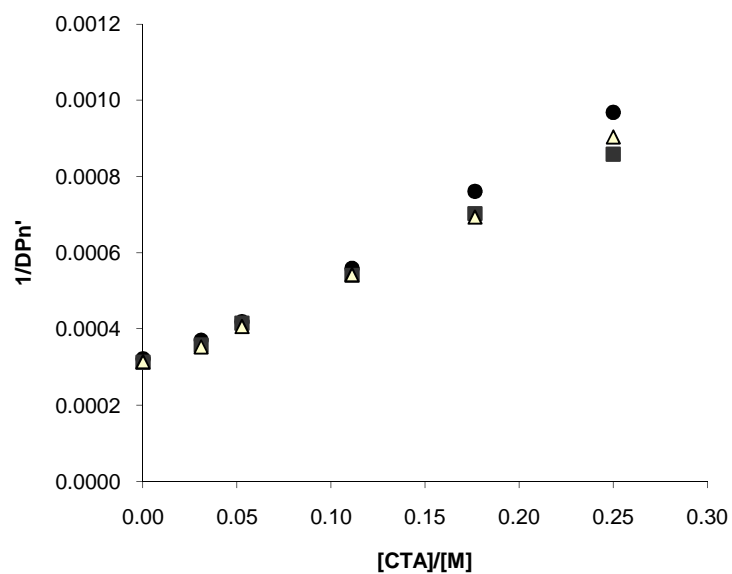


Figura 4.3 – Gráfico de Mayo para a determinação da constante de transferência de cadeia para o d-limoneno utilizando o $[AIBN] = 3 \times 10^{-3}$, onde (•) $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; (■) $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e (△) $90 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) $DP_n = M_n/104,08$ e (b) $DP_n' = [M_w/(2 \times 104,08)]$.

Tabela 4.2 – Constante de transferência de cadeia para diferentes agentes na polimerização do estireno.

Temp. (°C)	Estireno ^a	1-butanotiol ^a	Dibutil disulfito ^a	Dibutil sulfito ^a	COPhBF ^b	D- limoneno ^c
60	$7,9 \times 10^{-5}$ ^a	22	0,0024	0,0022	657-775	0,0020

^a Brandrup *et al.* (1999); ^b Polimerização em tolueno (solvente:monômero = 2:1 v/v)¹¹; ^c

Valor determinado neste trabalho, baseado em Mw.

4.3 Conclusões

Neste trabalho a constante de transferência de cadeia para o d-limoneno durante a polimerização do estireno foi obtida experimentalmente para diferentes temperaturas e frações molares de d-limoneno através da equação de Mayo, mostrando que não ocorreu nenhuma influência sobre o valor da constante de transferência para a faixa de temperatura e concentração de iniciador utilizados.

O valor encontrado para a constante da taxa de transferência de cadeia sugere que o d-limoneno não atua tão efetivamente como agente de transferência de cadeia quando comparado aos valores de agentes de transferência de cadeia como o 1-butanotiol e o COPhBF, todos a temperatura de 60 °C, porém sua baixa toxicidade e sua característica renovável são boas razões para ser usado, principalmente se uma alta taxa de transferência de cadeia não se faz necessária ou em casos onde o d-limoneno pode ser utilizado como fase dispersante e agente de transferência de cadeia, como realizado por Mathers *et al.* (2006) em seu trabalho.

4.4 Bibliografia

Brandrup, A.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. **Polymer Handbook**, 4th ed.; Wiley-Interscience: New York, 1999.

Clay, P.A.; Gilbert, R.G. **Macromolecules**, 28, 552-569, 1995.

Forster, D.J.; Heuts, J.P.A.; Davis, T.P. **Polymer**, 41, 1385-1390, 2000.

Forster, D.J.; Heuts, J.P.A.; Lucien, F.P.; Davis, T.P. **Macromolecules**, 32, 5514-5518, 1999.

Gaynor, S.G. **Macromolecules**, 36, 4692-4698, 2003.

Gilbert, R.G. **Trends Polymer Science**, 3, 222-226, 1995.

Harrisson, S.; Davis, T.P.; Evans, R.A.; Rizzardo, E. **Macromolecules**, 33, 9553-9560, 2000.

Heuts, J.P.A.; Davis, T.P.; Russel, G.T. **Macromolecules**, 32, 6019-6030, 1999^a.

Heuts, J.P.A.; Forster, D.J.; Davis, T.P. **Macromolecules**, 32, 3907-3912, 1999^c.

Heuts, J.P.A.; Forster, D.J.; Davis, T.P.; Yamada, B.; Yamazoe, H.; Azukizawa, M. **Macromolecules**, 32, 2511-2519, 1999^b.

Heuts, J.P.A.; Kukulj, D.; Forster, D.J.; Davis, T.P. **Macromolecules**, 31, 2894-2905, 1998.

Hussain, M.S.; Awan, S.A.; Seddigi, Z.S. Ashraf, M.W.; Khan, M.A. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 184, 58-65, 2006.

Kukulj, D.; Davis, T.P.; Gilbert, R.G. **Macromolecules**, 31, 994-999, 1998.

Mathers, R.T.; McMahon, K.C.; Damodaran, K.; Retarides, C.J.; Kelley, D.J. **Macromolecules**, 39, 8982-8986, 2006.

Mayo, F.R. **Journal of American Chemical Society**, 65, 2324, 1943.

Morrison, D.A.; Eadie, L.; Davis, T.P. **Macromolecules**, 34, 7967-7972, 2001.

Roberts, G.E.; Davis, T.P.; Heuts, J.P.A. **Macromolecules**, 35, 9954-9963, 2002.

Suddaby, K.G.; Maloney, D.R.; Haddleton, D.M. **Macromolecules**, 30, 702-713, 1997.

Vadbenito, A.; Encinas, M.V.; **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 194, 206-211, 2008.

Zwolak, G.; Jayasinghe, N.S.; Lucien, F.P. **Macromolecules**, 38, 420-426, 2006^a.

Zwolak, G.; Lucien, F.P. **Macromolecules**, 39, 8669-8673, 2006^b.

5 Determinação da Constante da Taxa de Propagação

Em 1977 Genkin e Sokolov, assim como Alexandrov e co-autores descreveram a técnica de Polimerização por Pulso de Laser (PLP) em conjunto com a Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) para medir o coeficiente da constante de propagação (k_p), técnica esta desenvolvida mais tarde por Olaj (Olaj *et al.*, 1987^{a,b}; Beuermann e Buback, 2002). A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) em 1986, sob um grupo de trabalho intitulado “*Modeling of Free Radical Polymerization Kinetics and Process*”, recomendou o uso da técnica de PLP-SEC como sendo o método mais confiável para a determinação de k_p em polimerizações via radicais-livres, Buback *et al.* (1995), Beuermann *et al.* (1997), Willemse (2005).

A técnica compreende a geração de radicais através de um iniciador ou foto-iniciador, dissociado por feixe de luz ultra-violeta de curta duração (~10ns), pulsado a intervalos constantes de tempo. Durante dois pulsos subseqüentes (“*dark period*”) podem ocorrer propagação e terminação, resultando em um perfil quase-estacionário de radicais, representado na Figura 5.1 (a). O tempo de crescimento para uma cadeia de polímero é diretamente controlado pelo tempo entre dois subseqüente pulsos Willemse (2005).

O processo de polimerização em estado quase-estacionário resulta em uma distribuição de peso molecular bastante característica, conforme representado na Figura 5.1 (b) A constante da taxa de propagação é determinada através do grau de polimerização para as cadeias de polímero iniciadas e terminadas pelo pulso de luz, relacionadas conforme mostra a Equação 5.1 (Beuermann e Buback, 2002).

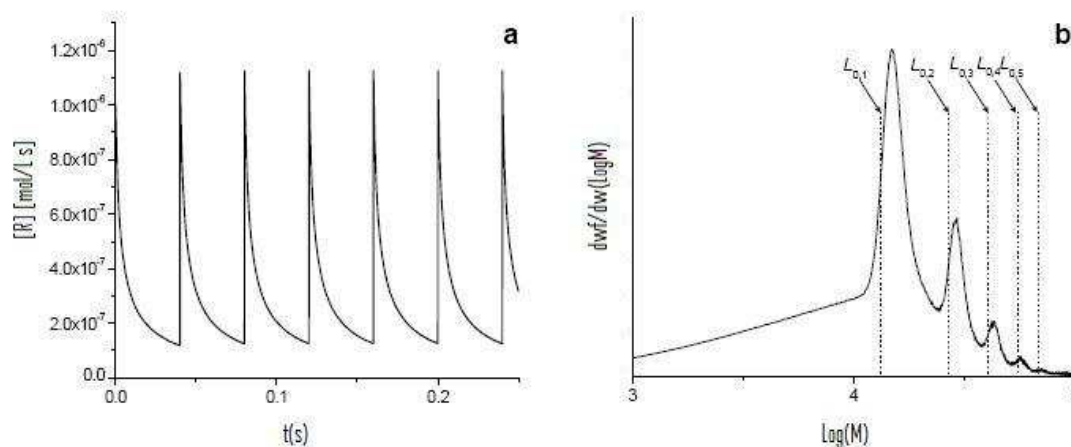


Figura 5.1 – Polimerização por pulso de laser, (a) concentração de radicais a cada pulso do laser, (b) distribuição de peso molecular do polímero formado durante o experimento de PLP.

$$k_p = \frac{L_0^n}{(n [M] t_0)} \quad (5.1)$$

Onde L_0^n é a posição do n-ésimo ponto de inflexão da distribuição de comprimento de cadeia, t_0 é o intervalo de tempo entre dois pulsos sucessíveis de luz, $[M]$ é a concentração de monômero e k_p a constante do coeficiente de propagação.

Nos últimos anos tem sido mostrado que o coeficiente da constante de propagação é dependente do comprimento das cadeias, ao contrário do que anteriormente se pensava. A explicação para esta dependência tem sido atribuída à variação na concentração local de monômero na região de propagação, Olaj *et al.* (2000), Olaj *et al.* (2002), Jung *et al.* (2001). Recentemente Willemse (2005) realizou a análise do coeficiente da constante de propagação, para tanto para a polimerização do estireno quanto o metacrilato de metila, através da técnica de PLP-MALDI-ToF-MS (Pulsed Laser Polymerization acoplado ao Matrix Assited Laser Desorption Ionization Time of Flight Mass Spectroscopy), obtendo informação

detalhada à respeito do comportamento de dependência de comprimento de cadeia. Para o autor existe uma diferença entre o coeficiente de propagação observado e o real coeficiente de propagação, onde este nada mais é que a soma de todos os valores individuais das etapas de propagação que ocorrem durante as primeiras etapas de crescimento. A Equação 5.2 descreve a dependência de k_p com o comprimento de cadeia; onde i_{\min} é o número mínimo de etapas de propagação que desviam da teoria do limite da cadeia longa, k_p é o coeficiente da taxa constante de propagação para qualquer radical tendo um comprimento de cadeia maior que $(i_{\min}+1)$, $k_p^{obs}(n)$ é o valor do coeficiente da taxa de propagação para a uma cadeia qualquer de tamanho (n) . Os autores demonstraram que a dependência do “real” coeficiente da constante de propagação com o comprimento da cadeia para o estireno e o metacrilato de metila é limitado ao domínio de uma faixa de 5 a 9 unidades monoméricas. Acredita-se que qualquer dependência com o comprimento da cadeia para o coeficiente da taxa real de propagação é limitado às dez primeiras etapas de propagação.

$$k_p^{obs} = \frac{n}{n - i_{\min}} k_p \quad (5.2)$$

Além do uso na determinação de k_p , a técnica de polimerização por pulso de laser também vem sendo utilizada na determinação do coeficiente da constante de transferência de cadeia (C_{cta}) e de terminação (k_t). Para a determinação do coeficiente da constante de terminação foi introduzido o conceito de “*Time-Resolved Single-Pulse Laser Polymerization*”, Beurmann e Buback (2002), Buback *et al.* (2004), Nikitin e Hutchinson (2007). Nesta técnica o decréscimo na concentração de monômero, após a aplicação de cada pulso de luz, é monitorada através de espectrometria de infra-

vermelho. Desta forma, a razão k_p/k_t pode ser determinada com maior precisão, que ao combinar com o valor de k_p determinado por PLP-SEC, fornece o valor de k_t . (Willemse, 2005).

No presente capítulo são apresentados os resultados para a constante da taxa de propagação da polimerização do estireno puro e na presença de d-limoneno, onde os resultados foram comparados com o valores publicados pela IUPAC para a polimerização do estireno puro.

5.1 Materiais e Métodos

Materiais. O estireno (Sigma-Aldrich - 97%) e o d-limoneno (Fluka - 99%) foram destilados antes do uso, o foto-iniciador Benzoína (Fluka - 99%) foi utilizado conforme fornecido pelo fabricante. (Obs. A purificação dos reagentes nesta seção foi necessária pois os experimentos realizados visavam a obtenção de constantes cinéticas).

Procedimento de Polimerização. O foto-iniciador foi adicionado ao monômero a uma concentração de 7,5 mM. A solução de foto-iniciador em monômero foi purgada com argônio por 20 minutos para a remoção de oxigênio. Os experimentos de polimerização através de pulso de laser foram conduzidos utilizando-se um equipamento Lambda Physics LPX110iMC operando com uma linha de XeF (351nm) com um de pulso de 20ns. A mistura reacional foi colocada em uma célula de quartzo completamente irradiada pelo feixe de laser. A temperatura foi medida dentro da célula utilizando um termopar. A taxa de repetição do laser foi variada entre 1 e 100 Hz, onde a energia do laser medida diretamente na saída do feixe de luz foi fixada em 50 mJ/pulso. As reações foram conduzidas numa faixa de temperatura entre zero e 30°C. As amostras foram expostas ao feixe de laser por um tempo que variou de 5 até 10 minutos, tempo suficiente para que a conversão fosse em torno de 1%, a qual foi determinada através de análise gravimétrica.

Análise de Peso Molecular. O método escolhido para a determinação do peso molecular dos polímeros formados foi o de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), onde foi utilizado um Triplo-SEC da Viscotek com detector por índice de refração diferencial, uma bomba Gynkotec e quatro colunas “mixed-B” (Polymer Laboratories). Tetrahidrofurano – THF (Biosolve, 99,8%) foi utilizado como eluente a uma vazão de 1 mL/min. As curvas de calibração foram obtidas através de amostra padrão de poliestireno com estreito índice de poli-dispersividade. As amostras de polímero foram dissolvidas no THF a uma concentração de 2mg/L.

5.2 Resultados e Discussão

A presente seção mostra a determinação da constante da taxa de propagação (k_p) para os experimentos de polimerização com pulso de laser (PLP) realizados para o estireno puro e para o sistema estireno/d-limoneno a diferentes temperaturas e frações molares de estireno. Os valores de k_p determinados neste trabalho foram comparados entre si e com os valores determinados pela IUPAC para o estireno puro (Buback *et al.*, 1995), assim como os valores da constante de Arrhenius (A) e da energia de ativação (E_a).

A distribuição de peso molecular do polímero formado pela técnica de PLP utilizando uma fração molar de estireno de 0,9 e temperatura de reação de 20°C a diferentes frequências do laser é representada na Figura 5.2. Nesta, pode ser verificado o deslocamento da distribuição de peso molecular do polímero formado com o aumento da frequência do pulso de laser. Comportamento esperado, pois a frequência do pulso de laser nada mais é que o inverso do tempo entre dois pulsos consecutivos do laser, ou seja, tempo em que as cadeias permanecem em propagação. Assim, aumentar a frequência significa reduzir o tempo entre os pulsos laser, reduzindo o tempo de propagação das cadeias do polímero, o que por sua vez, resulta em cadeias de menor tamanho.

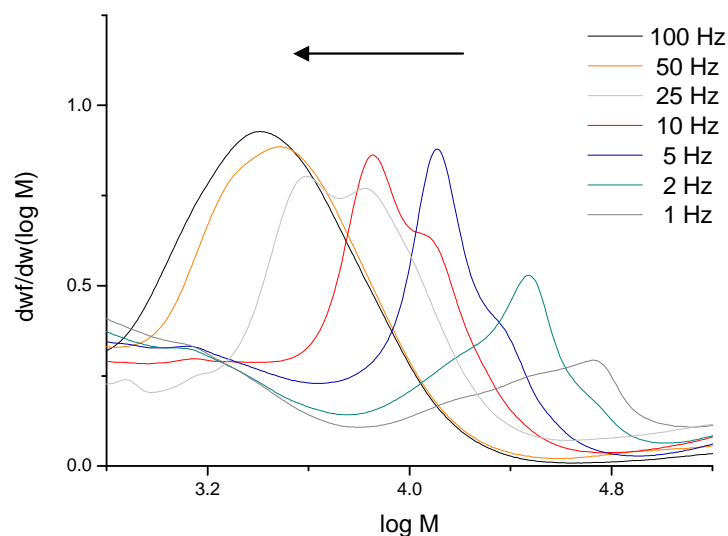


Figura 5.2 – Distribuição de peso molecular do polímero formado através da técnica de polimerização por pulso de laser para o sistema estireno/d-limoneno com uma fração mássica de estireno de 0,9 e temperatura de reação de 20°C sob diferentes frequências do laser.

O valor da constante da taxa de propagação em função do número de moléculas presentes na cadeia de polímero, formado pelo experimento de polimerização com pulso de laser é representado na Figura 5.3. Na figura estão representados os resultados obtidos para cinco diferentes frações molares de estireno (fsty), onde é verificado que a constante da taxa de propagação reduz o seu valor à medida que o grau de polimerização aumenta e que a dependência do coeficiente da taxa de propagação com o comprimento da cadeia é limitado às regiões de baixo peso molecular, pois k_p alcança um valor praticamente constante quando o grau de polimerização passa de 100 para quase todas as frações molares de estireno testadas.

Em seu trabalho, Willemse (2005) mostra que para a constante da taxa de propagação, o valor do limite da cadeia longa é alcançado após 100 etapas de propagação para o estireno. No trabalho aqui apresentado, a análise de peso molecular

para os experimentos foram realizadas em cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e mostraram boa concordância com os trabalhos realizados por Willemse (2005) e Olaj *et al* (2000).

O valor da constante da taxa de propagação para a polimerização do estireno a diferentes temperaturas foi calculado e comparado com o valor obtido pela IUPAC (Buback *et al.*, 1995), Figura 5.4, na qual pode ser verificado que o resultados experimentais deste trabalho apresentou valores bastante próximos ao da IUPAC.

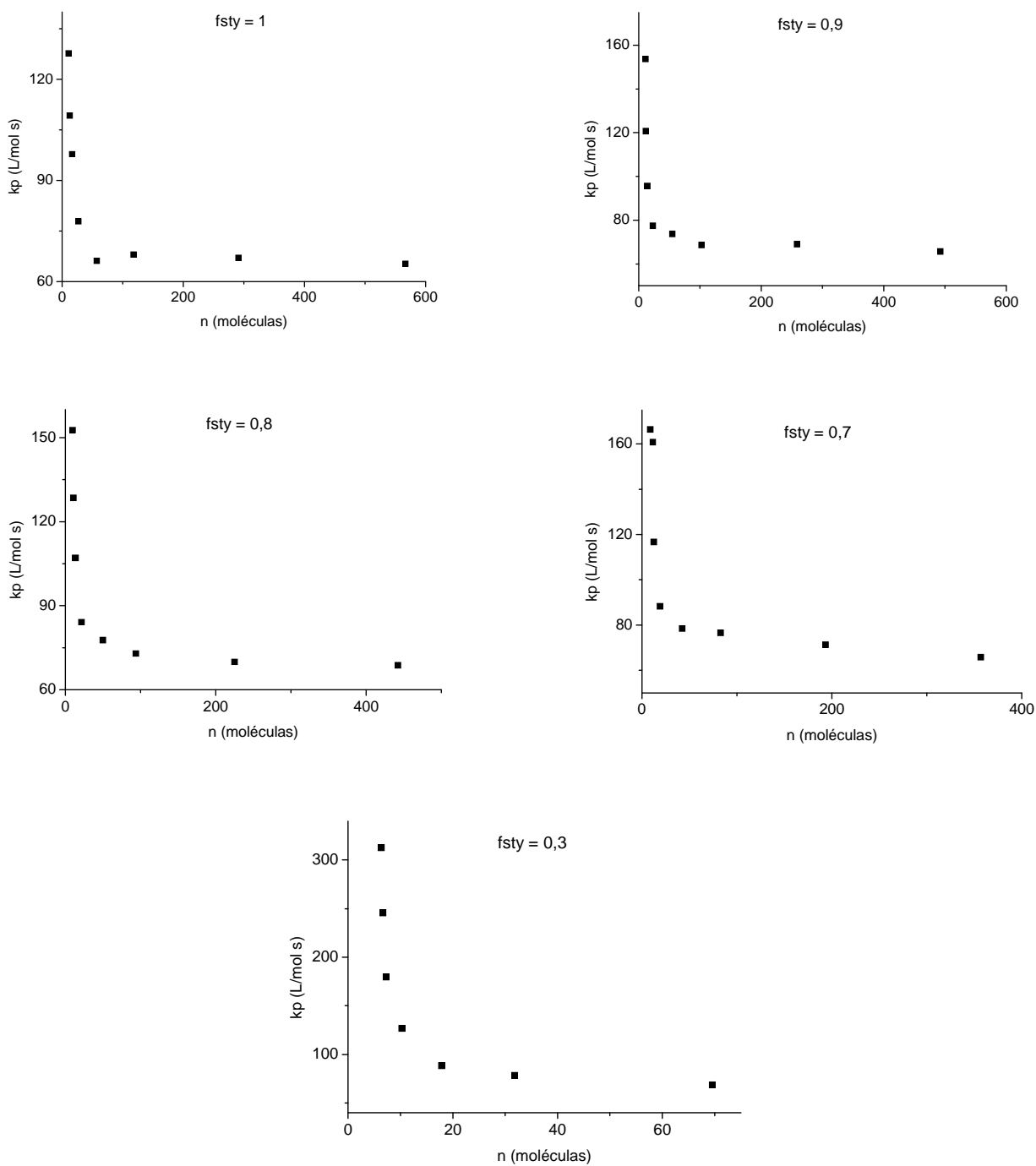


Figura 5.3 – Gráfico da constante da taxa de propagação (k_p) versus o número de moléculas presentes na cadeia do polímero (n), para diferentes frações de estireno ($fsty$) e d-limoneno.

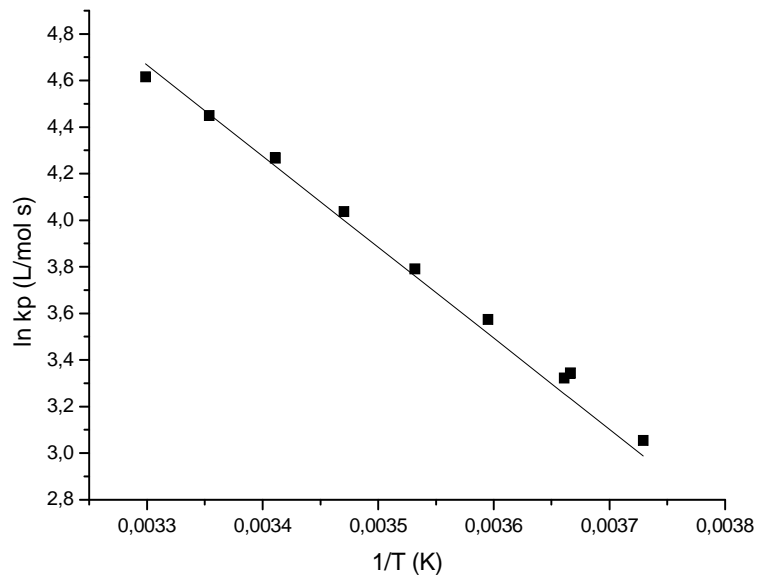
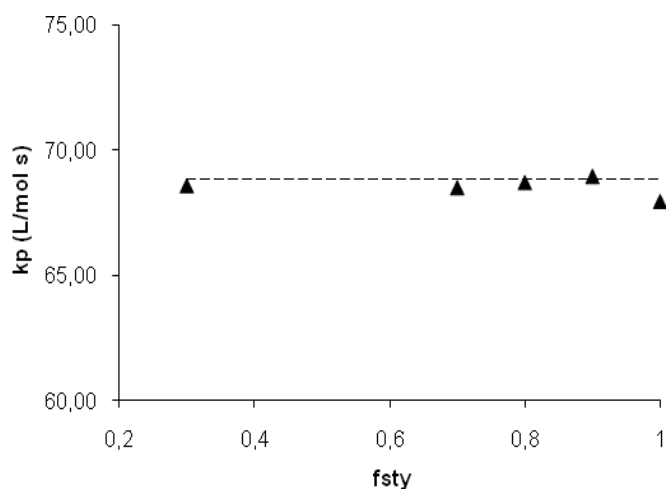


Figura 5.4 – Comparação entre o valor experimental (▪) e o valor IUPAC (—) para o k_p da homopolimerização de estireno.

A Figura 5.5 (a) representa o resultado da constante da taxa de propagação para o sistema de polimerização estireno/d-limoneno a diferentes frações mássicas de estireno, enquanto que a Figura 5.5 (b) o valor de k_p do sistema estireno/d-limoneno como função da temperatura de reação. Em ambas, a linha tracejada representa o valor de k_p para a homopolimerização de estireno, segundo a IUPAC.

O valor da energia de ativação e do fator de Arrhenius tanto para a polimerização do estireno puro quanto para o sistema estireno/d-limoneno, assim como o valor do trabalho da IUPAC, são representados na Tabela 5.1.

(a)



(b)

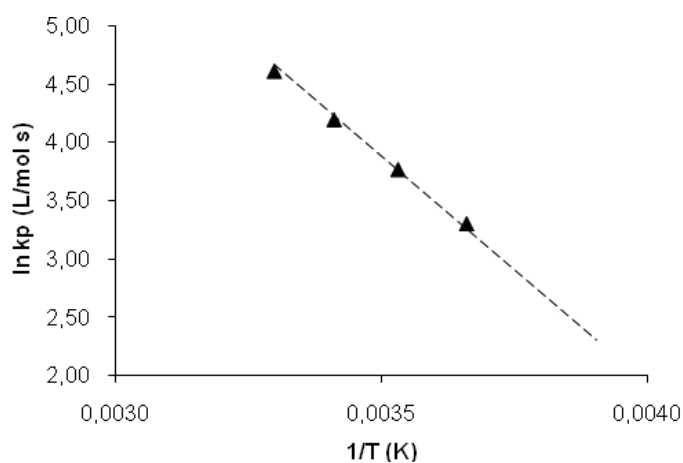


Figura 5.5 – Comparação entre o k_p calculado neste trabalho (▲) e o valor IUPAC (---) de k_p para o estireno puro, Willemse (2005). (a) Diferentes frações molares de estireno e temperatura constante de 20°C; (b) Fração molar de estireno de 0,9 e faixa de temperatura de zero a 30°C.

Tabela 5.1 – Valores obtidos para o Fator de Arrhenius (A) e a Energia de Ativação (Ea).

Estireno IUPAC ¹		Estireno/d-limoneno neste trabalho		Estireno neste Trabalho	
A [L/mol s]	Ea [J/mol]	A [L/mol s]	Ea [J/mol]	A [L/mol s]	Ea [J/mol]
4,27E+07	-3,25E+04	1,47E+07	-3,00E+04	2,09E+07	-2,91E+04

¹ Dados apresentados pela IUPAC (Willemse, 2005).

Os valores de k_p para a polimerização a 20°C do sistema estireno/d-limoneno mostraram ser independentes da quantidade de d-limoneno presente no sistema, Figura 5.5 (a), e apresentaram um valor bastante próximo ao determinado pela IUPAC para a polimerização do estireno. O mesmo pode ser concluído ao observar a Figura 5.5 (b), onde o sistema com uma fração molar de estireno de 0,9 apresentou valor muito próximo ao publicado pela IUPAC para o estireno puro na faixa de temperatura de zero a 30°C.

Os valores da energia de ativação calculadas neste trabalho apresentaram praticamente o mesmo valor que a IUPAC encontrou em seu trabalho, apresentando apenas o Fator de Arrhenius uma pequena variação ao ser comparada com o valor IUPAC, porém ao comparar os dois valores encontrados neste trabalho, estireno puro e o sistema estireno/d-limoneno, o valor encontrado pode ser considerado praticamente o mesmo. A não concordância com o valor IUPAC se deve ao coeficiente de ajuste da reta aos dados experimentais.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho e a comparação com os valores publicados pela IUPAC, pode-se concluir que a adição de d-limoneno ao sistema de polimerização do estireno não causa alteração sobre a constante da taxa de propagação do mesmo.

Os polímeros obtidos durante os experimentos não foram avaliados quanto as suas composições, porém uma análise preliminar no MALDI não mostrou a presença de d-limoneno na cadeia do polímero formado pelo experimento de PLP. Este resultado não foi previamente apresentado e discutido porque não foi comprovado, pois o equipamento de MALDI apresentou problemas técnicos e as amostras não puderam ser submetidas a nova análise.

5.3 Conclusões

Neste trabalho a constante da taxa de propagação para a polimerização do estireno e para a polimerização do sistema estireno/d-limoneno foram calculadas através da técnica de polimerização por pulso de laser, metodologia recomendada pela IUPAC.

Os resultados mostraram que a constante da taxa de propagação para o estireno é função apenas da temperatura, onde a fração molar de d-limoneno praticamente não afeta este valor. Os valores calculados para o fator de Arrhenius e a Energia de Ativação calculados neste trabalho apresentaram boa concordância com os valores determinados pela IUPAC.

Durante as análises foi observada a dependência do valor da constante da taxa de propagação com o número de unidades monoméricas presentes na cadeia de polímero formado até um determinado tamanho de cadeia. O resultado encontrado está de acordo com o trabalho apresentado por Willemse (2005) que encontrou um limite de cadeia longa de 100 unidades monoméricas presentes na cadeia de polímero, onde acima deste a constante da taxa de propagação para a polimerização do estireno apresenta valor constante.

5.4 Bibliografia

Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T. P.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A. Olaj, O. F.; Russell, G. T. Schweer, J.; Herk, A. M. van. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 198, 1545-1560, 1997.

Beuermann, S; Buback, M. **Progress in Polymer Science**, 27, 191-254, 2002.

Buback, M.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Klumpermann, B.; Kuchta, F. D.; Manders, B. G.; O'Driscoll, K. F.; Russell, G. T.; Schweew, J. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 196, 3267-3280, 1995.

Buback, M; Egorov, M.; Feldermann, A. **Macromolecules**, 37, 1768-1776, 2004.

Jung, M; Casteren, I. van; Monteiro, M. J.; Herk, A M. van; German, A. L. **Macromolecules**, 33, p. 3620, 2000.

Nikitin, A. N.; Hutchinson, R. A. **Macromolecular Theory and Simulations**, 16, 29-42, 2007.

Olaj, O. F. Bitai, I.; Hinkelmann, F. **Makromolekulare Chemie**, 188, p. 1689, 1987^b.

Olaj, O. F.; Bitai, I. **Angewandte Makromolekulare Chemie**, 155, p. 177, 1987^a.

Olaj, O.F.; Vana, P.; Zoder, M.; Kornherr, A.; Zifferer, G. **Macromolecular Rapid Communication**, 21, 913-920, 2000.

Willemse, R. X. E. **New Insights into Free-Radical (Co)Polymerization Kinetics**. 2005. 160p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Técnica de Eindhoven, Eindhoven – TU/e, Holanda.

6 Epílogo

Nesta tese foi investigada a polimerização do estireno na presença de d-limoneno via radicais-livres, sendo o primeiro trabalho dedicado à determinação da constante de transferência de cadeia para o d-limoneno e à constante da taxa de propagação. Durante o trabalho foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho, a equação de Mayo e a técnica de polimerização por pulso de laser, assim como a espectroscopia por exclusão de tamanho, como principais ferramentas para que os resultados fossem alcançados.

Os espectros de infravermelho obtidos para as reações catiônicas, utilizando o cloreto de alumínio anidro como catalisador, forneceram dados que permitiram concluir que a análise de IR não fornece informações suficientes à respeito da composição da cadeia do polímero formado, ou seja, há indícios da presença de d-limoneno e estireno na cadeia, porém os espectros não dão embasamento suficiente para que se possa afirmar com certeza de que o d-limoneno realmente faz parte da cadeia, pois os espectros de infravermelho para a molécula de d-limoneno se sobrepõem a de estireno. No entanto, sabe-se que há formação de copolímero entre o estireno e o d-limoneno, assim como a homopolimerização do d-limoneno.

Para as reações de polimerização do d-limoneno via radicais livres foi obtido um polímero de coloração amarelo/verde e com leve odor de laranja. A conversão para estas reações não ultrapassou a 3% e o peso molecular ponderal médio foi de 1200g/mol, o que comprova a formação do oligômero de d-limoneno via radicais-livres. Este também é um dado importante, visto que pela primeira vez é publicado que o d-limoneno realmente homopolimeriza via radicais-livres; trabalhos anteriores foram

publicados apenas afirmando a polimerização e copolimerização deste terpeno via catiônica enquanto que via radicais-livres apenas há trabalhos onde este é copolimerizado com monômeros acrílicos e vinílicos.

Durante as reações de polimerização do estireno na presença de d-limoneno foram obtidas as curvas de conversão com o tempo, o que permitiu verificar uma redução na taxa global de polimerização. Este fato pode ser devido à uma menor reatividade por parte do monômero de d-limoneno frente ao monômero de estireno ou a formação de um radical instável de d-limoneno que estaria evitando a continuação da propagação da cadeia de polímero.

A equação de Mayo foi empregada juntamente com os resultados obtidos para avaliar a constante de transferência de cadeia para o d-limoneno durante a polimerização do estireno sob diferentes temperaturas de reação e frações molares de d-limoneno. A constante de transferência de cadeia para o d-limoneno é a razão entre a constante da taxa de transferência de cadeia para o d-limoneno ($C_{CTA} = k_{CTA}/k_p$). O valor encontrado para a constante da taxa de transferência de cadeia sugere que o d-limoneno não atua tão efetivamente como agente de transferência de cadeia quando comparado aos valores de agentes de transferência de cadeia como o 1-butanotiol e o CPhBF, todos a temperatura de 60 °C, porém sua baixa toxicidade e sua característica renovável são boas razões para ser usado, principalmente se uma alta taxa de transferência de cadeia não se faz necessária ou em casos onde o d-limoneno pode ser utilizado como fase dispersante e agente de transferência de cadeia.

Experimentos de polimerização através de pulsos de laser foram utilizados para a determinação da constante da taxa de propagação na polimerização do estireno e na polimerização do sistema estireno/d-limoneno. Os experimentos e a técnica aqui utilizada seguiram os padrões conforme recomendados pelo grupo IUPAC. O valor da

constante da taxa de propagação para o estireno mostrou ser função apenas da temperatura, onde a fração molar de d-limoneno praticamente não afetou este valor. Os valores para o fator de Arrhenius e a Energia de Ativação determinados neste trabalho apresentaram boa concordância com os valores presentes na literatura.

A constante da taxa de propagação apresentou redução de valor a medida que o número de unidades monoméricas aumentou na cadeia de polímero até que um valor limite foi alcançado, chamado limite da cadeia longa (*long-chain limit*), onde acima deste a constante da taxa de propagação para a polimerização do estireno apresentou valor constante.

Os resultados alcançados neste trabalho mostraram ser possível a polimerização do d-limoneno via radicais-livres, apesar da baixa conversão alcançada. Estes, em conjunto com o valor encontrado para a constante de transferência de cadeia e a redução da taxa global de reação para a polimerização do estireno com o d-limoneno, assim como o valor da taxa de propagação das cadeias, mostram ser o d-limoneno mais efetivo quanto a sua ação como agente controlador de tamanho de cadeia do que realmente polimerizando.

Os polímeros obtidos durante os experimentos para a determinação da constante da taxa de transferência de cadeia e o coeficiente da taxa de propagação não foram avaliados quanto as suas composições, porém uma análise preliminar no MALDI não mostrou a presença de d-limoneno na cadeia do polímero formado pelo experimento de PLP. Este resultado não foi previamente apresentado e discutido porque não foi comprovado, pois o equipamento de MALDI apresentou problemas técnicos e as amostras não puderam ser submetidas a nova análise.

Para futuros trabalhos deixa-se como recomendação o uso da técnica de polimerização através de pulso de laser (PLP) combinado com medidas de ressonância

eletrônica de spin (ESR), a qual permite o estudo da formação de radicais intermediários (*mid-chain radicals*), onde a técnica pode ser estendida até que altas conversões sejam alcançadas, o que poderá fornecer maiores detalhes à respeito do mecanismo envolvido na polimerização do estireno com o d-limoneno.

Contudo, um modelo para a polimerização do estireno na presença do d-limoneno via radicais-livres é proposto. Para isto foi levado em consideração que, apesar de estar provada que a polimerização do d-limoneno ocorre via radicais-livres, o valor da constante de propagação obtido com o experimento de pulso de laser neste trabalho apresentou valor igual ao da constante de propagação do estireno puro. O resultado para a polimerização do estireno na presença de d-limoneno é interpretado como tendo havido apenas a propagação via adição de moléculas de estireno ao radical livre, permanecendo a molécula de d-limoneno completamente inativa durante o experimento de pulso de laser. Isto significa que mesmo que durante a polimerização possa ocorrer a propagação dos radicais através da adição da molécula de d-limoneno, o valor da constante de propagação para tal processo pode ser desconsiderada frente ao valor da constante de propagação do estireno para o radical-livre.

A formação de um radical na molécula de d-limoneno é considerada tanto no início da reação, através da ação do radical formado pela decomposição do iniciador sobre a molécula de d-limoneno, quanto durante o efeito de transferência do radical da cadeia polimérica para o d-limoneno. Em ambos formando um radical primário que não se propaga porém age sobre outro radical que estaria em propagação, ocasionando a terminação da polimerização via combinação.

À seguir, o modelo da polimerização do estireno na presença de d-limoneno via radicais-livres:

Iniciação:**Propagação:****Transferência de cadeia para o d-limoneno:****Terminação:**

7 Apêndice A – Espectros de Infravermelho

7.1 Espectro de IR da molécula de limoneno

A Figura 7.1 a seguir, mostra o espectro de infravermelho da molécula de limoneno.

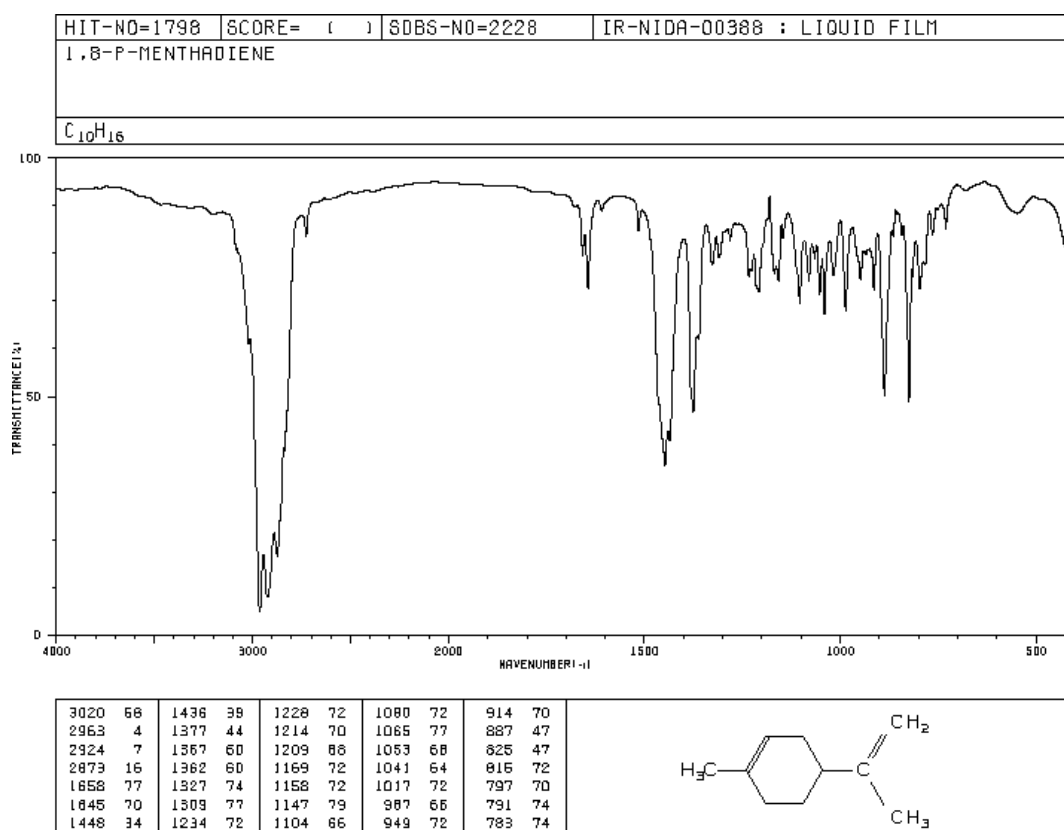


Figura 7.1 – Espectro de Infravermelho para a molécula de limoneno.

Entre todas as bandas presentes no espectro acima, cabe ressaltar a presença das bandas na região de 1658 -1645 cm^{-1} e de 887 – 825 cm^{-1} , que caracterizam a deformação de carbono tri-substituído em alenos, e as bandas na região de 1450 – 1370 cm^{-1} para a deformação angular C-H₂.

7.2 Espectro de IR da molécula de estireno

A Figura 7.2, a baixo, mostra o espectro de infravermelho da molécula de estireno.

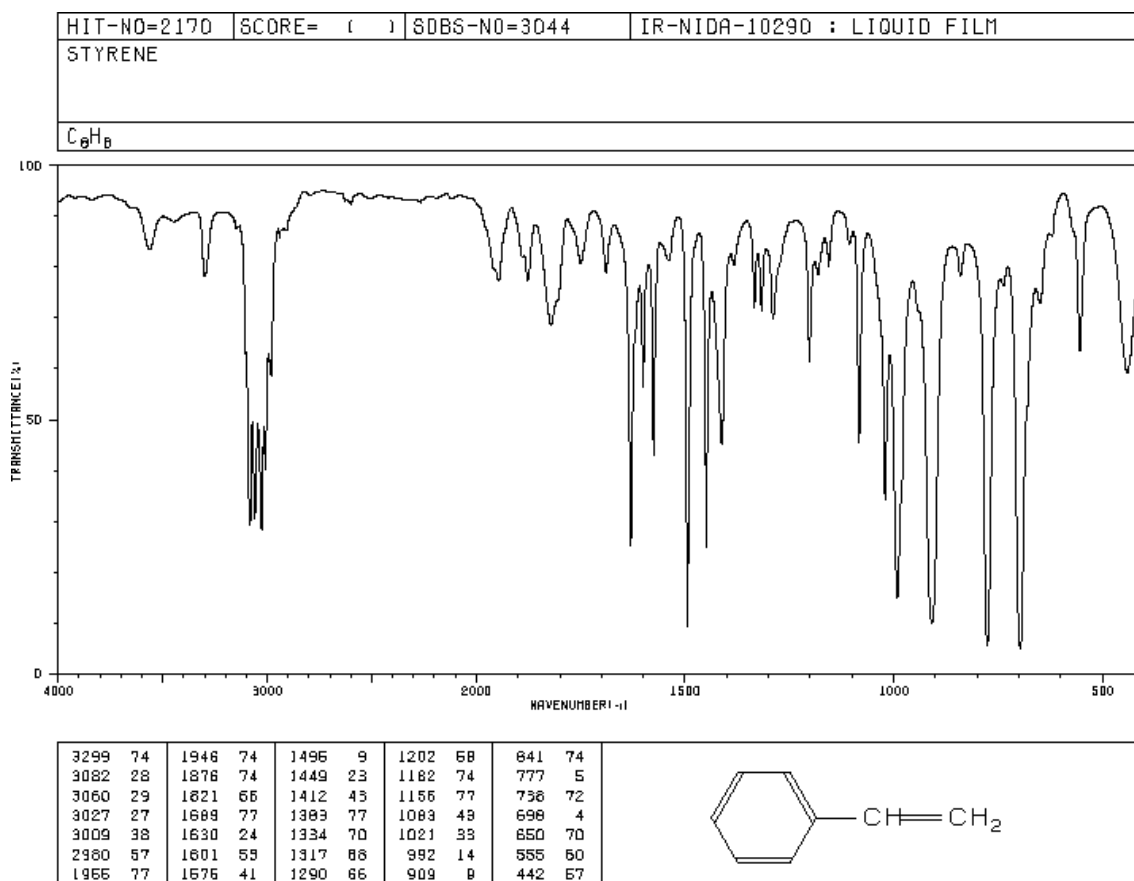


Figura 7.2 – Espectro de Infravermelho da molécula de estireno.

Como bandas bem características da presença de anel aromático, podem ser citadas as bandas na região de $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, que indicam a deformação axial C-H; a banda em 1600 cm^{-1} para a deformação axial assimétrica C=C; as ocorridas na região de $2000 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ são harmônicas que indicam a presença de anel aromático mono-substituído; a região de $1500 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ para a deformação angular C-H; a região de $909 - 675 \text{ cm}^{-1}$ para a deformação angular fora do plano C-C, todas as deformações citadas ocorrem nos átomos que compõem o anel aromático.