

# Avaliação do desempenho da polimerização via radical livre na presença de radicais nitróxidos a baixas e altas temperaturas.

Samara Boaventura de Moraes (PG)<sup>1\*</sup>, Rodrigo Botan (PQ)<sup>1</sup>, Liliane Maria Ferrareso Lona (PQ)<sup>1</sup>

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Campinas – SP.

\*smoraes@feq.unicamp.br

Palavras Chave: poliestireno, polimerização controlada, polimerização em massa.

## Introdução

O processo de polimerização via radical livre é um dos processos mais importantes na produção de polímeros, as principais vantagens deste processo são fácil execução, pode ser aplicado a maioria dos monômeros sob condições moderadas de reação, é tolerante a impurezas, pode ser utilizada em uma ampla faixa de temperatura, além de poder ser utilizado em reações de copolimerização<sup>1</sup>. Apesar das diversas vantagens apresentadas por este processo, existem algumas limitações, sendo a principal limitação o controle de alguns elementos-chave do polímero, como por exemplo, peso molecular, entre outros. Para suprir tais limitações, surgiu a polimerização via radical livre controlada, que permite produzir polímeros com propriedades controladas<sup>2,3</sup>. As técnicas mais citadas de polimerização via radical livre controlada são: polimerização mediada por nitróxido, polimerização por transferência reversível de cadeia de adição-fragmentação e polimerização radicalar por transferência de átomo catalisada por metal<sup>4,5</sup>.

## Resultados e Discussão

O polímero sintetizado foi o poliestireno (PS), foi utilizada a polimerização em massa, o iniciador utilizado foi o tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato (TBEC). Na polimerização controlada, a técnica escolhida foi a polimerização mediada por radicais nitróxidos, foi utilizado como agente controlador o TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil). Foi utilizada análise gravimétrica a fim de obter o perfil de conversão das polimerizações estudadas. As análises de conversão foram realizadas em triplicata e foi calculada a média dos valores obtidos, essa média foi utilizada para plotar os gráficos de conversão versus tempo.

Como pode ser observado na Fig. 1, a 125 °C, na polimerização convencional obtém-se logo no início da reação um valor alto de conversão (15 min. = ~ 45%), enquanto que na polimerização controlada, a curva de conversão cresce linearmente com o tempo, o que faz com que seja possível obter polímeros com propriedades melhores em relação à polimerização convencional.

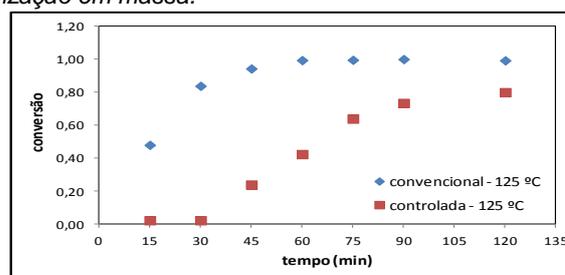


Figura 1. Curvas de conversão do PS a 125 °C.

Como já observado, a 90 °C, a polimerização convencional apresenta taxa de reação maior em relação a polimerização controlada. Entretanto, neste caso, a 90 °C, o tempo de reação utilizado não foi o melhor, pois como pode ser observado, com duas horas de reação não atingiu-se 50% de conversão nem na polimerização convencional, nem na polimerização controlada.

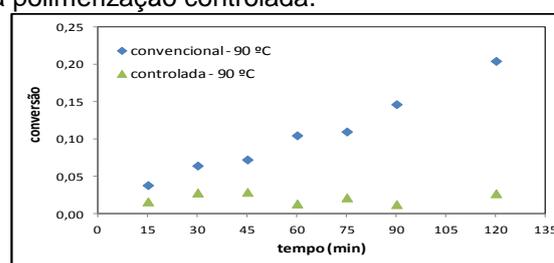


Figura 2. Curvas de conversão do PS a 90 °C.

## Conclusões

Conclui-se que a polimerização convencional apresenta taxa de reação maior em relação a polimerização controlada, porém observa-se que na polimerização controlada a conversão do polímero cresce linearmente com o tempo. Espera-se que nas análises de peso molecular, estes polímeros apresentem uma distribuição de peso molecular mais estreita.

## Agradecimentos

FAPESP e UNICAMP.

<sup>1</sup> Zetterlund, P. B.; Kagawa, Y. e Okubo, M. *Chemical Review*. **2008**, *108*, 3747.

<sup>2</sup> Matyjaszewski, K. e Spanswick, J. *Materials Today*. **2005**, *8*, 26.

<sup>3</sup> Florenzano, F. H. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **2008**, *18*, 100.

<sup>4</sup> Zetterlund, P. B.; Saka, Y.; Mchale, R.; Nakamura, T.; Aldabbagh, F. e Okubo, M. *Polymer*. **2006**, *47*, 7900.

<sup>5</sup> Goto, A. e Fukuda, T. *Progress in Polymer Science*. **2004**, *29*, 329.