

Métodos Operacionais para Aumento de Massa Molar na Polimerização do Estireno

C. A. CASTOR JR.¹, M. NELE², J. C. PINTO¹, A. R. SECCHI¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Química – COPPE/UFRJ

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química – EQ/UFRJ

E-mail para contato: arge@peq.coppe.ufrj.br

RESUMO – Nos processos de polimerização por radicais livres existem diferentes estratégias para aumentar a massa molar do polímero; por exemplo, o emprego de iniciadores multifuncionais. Porém, altos custos desses iniciadores e restrições de transporte e armazenamento tornam o processo bastante oneroso. Como alternativa, este trabalho investigou os efeitos de pequenas concentrações do agente reticulante divinilbenzeno (DVB) na produção de poli(estireno) (PS) na presença de etilbenzeno como solvente. Reações em modo contínuo foram conduzidas na presença e ausência do DVB, e na presença dos iniciadores do tipo peróxido, mono e bifuncional. Os experimentos foram caracterizados quanto à cinética, à distribuição de massa molar e à viscosidade em solução. Observou-se que os iniciadores multifuncionais não modificaram significativamente nem a conversão nem a massa molar do PS. O DVB apresentou um efeito modesto na conversão; no entanto, o seu efeito na massa molar do polímero foi bastante pronunciado.

1. INTRODUÇÃO

Os iniciadores multifuncionais do tipo peróxido destinados aos processos de polimerização por radicais livres têm função de aumentar as taxas de reação e de elevar a massa molar simultaneamente, podendo introduzir certo grau de ramificação na estrutura macromolecular e modificar as propriedades mecânicas de diversos materiais poliméricos (Yenalev *et al.* 1965; Chen 2000; Scoriah *et al.* 2004). A maioria destes iniciadores é aplicada na polimerização do estireno nos processos de polimerização em massa e em solução.

Poliestireno comercial fabricado pelo processo convencional (massa e solução) de radicais livres apresenta estruturas lineares e estruturas com baixos níveis de ramificação. Além do poli(estireno) de alto impacto (HIPS), os demais materiais à base de PS reticulado com grande interesse comercial são os copolímeros de estireno-divinilbenzeno (S-DVB). Dentre as diversas aplicações deste copolímero (S-DVB), a mais frequente aplicação está relacionada à produção de resinas de troca iônica (Scheirs e Priddy 2003; Hilgen *et al.* 1975) e ao empacotamento de colunas na cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) (Glöckner 1987). Os materiais utilizados para o empacotamento das colunas de SEC são partículas esféricas com porosidade permanente (estado

seco) e obtidas pela polimerização em suspensão.

É sabido que, quando utilizado na copolimerização com o estireno, o DVB aumenta a resistência a solventes, melhora a resistência ao impacto e ao calor, além de aumentar a dureza do produto (Wiley, 1975). O principal objetivo deste trabalho é investigar o efeito da adição de pequenas quantidades de DVB na ausência de iniciadores sobre o comportamento cinético, as massas molares médias e viscosidades do produto final, comparando estes materiais com aqueles produzidos com iniciadores do tipo peróxido na polimerização contínua do estireno em solução com etilbenzeno.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Materiais: O monômero estireno foi fornecido pela INNOVA S/A (Triunfo, RS) com grau de pureza mínimo de 99,5%, estabilizado com terc-butilcatecol. O etilbenzeno (EB) foi fornecido pela PETROBRAS S/A (Rio de Janeiro, RJ). O divinilbenzeno (DVB) foi fornecido pela Sigma-Aldrich (São Paulo, SP) a uma composição de 80% de DVB (mistura de isômeros meta e para) e estabilizado com p-terc-butilcatecol a 1000 ppm. Os iniciadores Luperox TBEC (terc-butilperóxido-2-etilhexil carbonato) e Luperox 331 (1,1-di(terc-peroxibutila)ciclohexano) foram fornecidos gentilmente PETROBRAS S/A. Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos.

A Figura 1 apresenta o aparato experimental utilizado neste trabalho, enquanto a Tabela 1 descreve as condições experimentais empregadas nas reações de polimerização. Informações sobre a operação do sistema e demais detalhes podem ser consultadas no trabalho de Pereira *et al.* (2012).



Figura 1 - Unidade experimental para as reações de polimerização em solução do estireno.

Caracterização: As conversões foram obtidas por gravimetria, enquanto que para a determinação das massas molares e do índice de polidispersão, utilizou-se um cromatógrafo Viscotek VE2001, equipado com quatro colunas Phenomenex e detector refratométrico Viscotek VE3580. Para a calibração, usaram-se padrões de PS com massas molares na faixa de 500 a $1,85 \times 10^6$ Da. As análises foram conduzidas a 40 °C, utilizando-se o THF como fase móvel. As análises de viscosidade foram conduzidas no reômetro AR-G2 com uma geometria do tipo cone-placa a uma taxa de

cisalhamento constante e temperatura constante (ambiente) na presença de etilbenzeno a uma proporção de 1:9.

Tabela 1 - Condições experimentais para a produção do poliestireno no sistema contínuo.

Experimento	T _{r1} (°C)	T _{r2} (°C)	Fração de DVB (% m/m)	Fração de EB (% m/m)	Iniciador (% m/m)
E1	129	139	-	5,0	-
E2	129	139	0,02	5,0	-
E3	129	139	0,1	5,0	-
E4	129	139	0,5	5,0	-
E5	134	144	0,1	5,0	-
E6	129	139	-	5,0	TBEC – 0,02
E7	129	139	0,01	5,0	L331 – 0,01

3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Como observado na Tabela 1, este trabalho permitiu estabelecer três comparações importantes, a saber: efeito da concentração do DVB, efeito do aumento de temperatura dos reatores e presença dos iniciadores monofuncional (TBEC) e bifuncional (L331) no meio reacional. Inicialmente é feita a avaliação do efeito da concentração do agente reticulante DVB nas reações de polimerização em solução do estireno na ausência de qualquer iniciador, cujos conjuntos de dados cinéticos e de massas molares são apresentados na Figura 2. Observa-se que a adição de pequenas quantidades de DVB conduzem a um leve aumento da conversão para o reator 1 (reator de baixas conversões, Figura 2a) a partir de 0,1% de DVB, enquanto que para o segundo reator não parece haver uma tendência clara, já que os dados apresentaram grandes dispersões associadas ao erro de amostragem por conta das altas viscosidades do meio reacional, alcançando uma faixa de $\pm 8\%$ no erro da medida. O aumento da velocidade de reação da presença do DVB pode estar relacionado à presença de duas insaturações na molécula de DVB, enquanto a molécula de estireno apresenta apenas uma insaturação.

Os resultados de massa molar média ponderal obtida nos reatores 1 e 2 são bem interessantes (Figuras 2c e 2d), pois é possível observar uma tendência similar dos valores de massa molar, apesa de ambos os reatores operarem a diferentes temperaturas. De forma geral, as massas molares médias diminuem com a temperatura em sistemas de polimerização via radicais livres; porém, observa-se uma redução pequena do reator 1 para o reator 2 nos experimentos E2, E3 e E4, provavelmente por conta do efeito gel, dadas as altas viscosidades do meio reacional no segundo reator. Pode-se afirmar que este sistema é controlado pela polimerização térmica e pelo efeito gel. Quanto à variação das massas molares médias, variando-se a concentração de DVB na mistura reacional, observa-se que a

presença do DVB induz o surgimento de maiores massas molares médias em ambos os reatores. Para a concentração de DVB de 0,5% m/m, não mais se obtêm massas molares médias similares nos reatores 1 e 2. Isto significa que uma grande quantidade de DVB é consumida no segundo reator e que ocorre ramificação pronunciada na presença das cadeias que contêm DVB, aumentando a massa molar neste vaso reacional. O experimento E4 foi interrompido após 150 minutos de reação, pois se observou uma elevada viscosidade e descontrole da temperatura no sistema. Pode-se afirmar que há uma dinâmica mais lenta de aumento da massa molar ponderal média na presença de DVB, causado pela reticulação das cadeias macromoleculares do poliestireno. Esta dinâmica torna-se mais rápida com o aumento da concentração de DVB no meio, o que aumenta a probabilidade de entrelaçamento das cadeias.

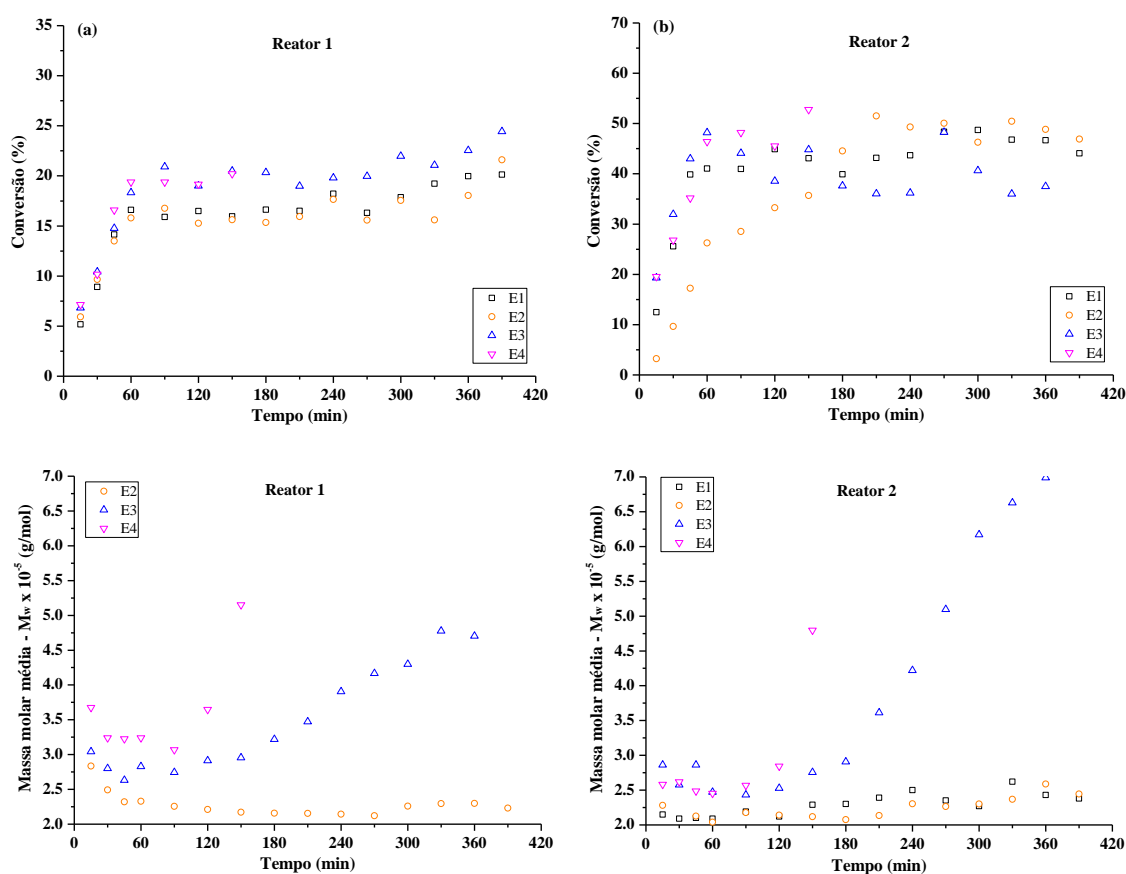


Figura 2 – Dados experimentais de conversão (a, b) e massa molar (c, d) dos experimentos E1, E2, E3 e E4 em diferentes concentrações de DVB na alimentação do sistema.

Na Figura 3, avalia-se o efeito do acréscimo de 5 °C na temperatura em ambos os reatores no experimento E5 em relação ao E3. Como esperado, o aumento da temperatura causa um aumento na conversão nos dois reatores na presença da mesma concentração de DVB (Figuras 3a e 3b). Conforme a literatura clássica das reações de polimerização nos processos de radicais livres, o aumento da temperatura diminui a massa molar, cujo fenômeno foi constatado nas Figuras 3c e 3d.

Para confrontar o efeito do agente reticulante, foram adicionados os iniciadores TBEC (monofuncional) e L331 (bifuncional) na mistura reacional. Os resultados de conversão e massa molar são apresentados no conjunto de gráficos apresentados na Figura 4. Pode-se observar que, como o iniciador TBEC produz mais radicais livres, ocorre aumento da conversão com TBEC, em comparação com a reação realizada sem TBEC mas com a mesma concentração de DVB (experimento E2). Porém, este iniciador (E6) não foi capaz de aumentar a massa molar como o fez o agente reticulante DVB, e produzindo valores de massa molares menores que a reação térmica (E1) em ambos os reatores da unidade continua. Isso já era esperado, por causa da maior concentração de radicais livres presentes no sistema.

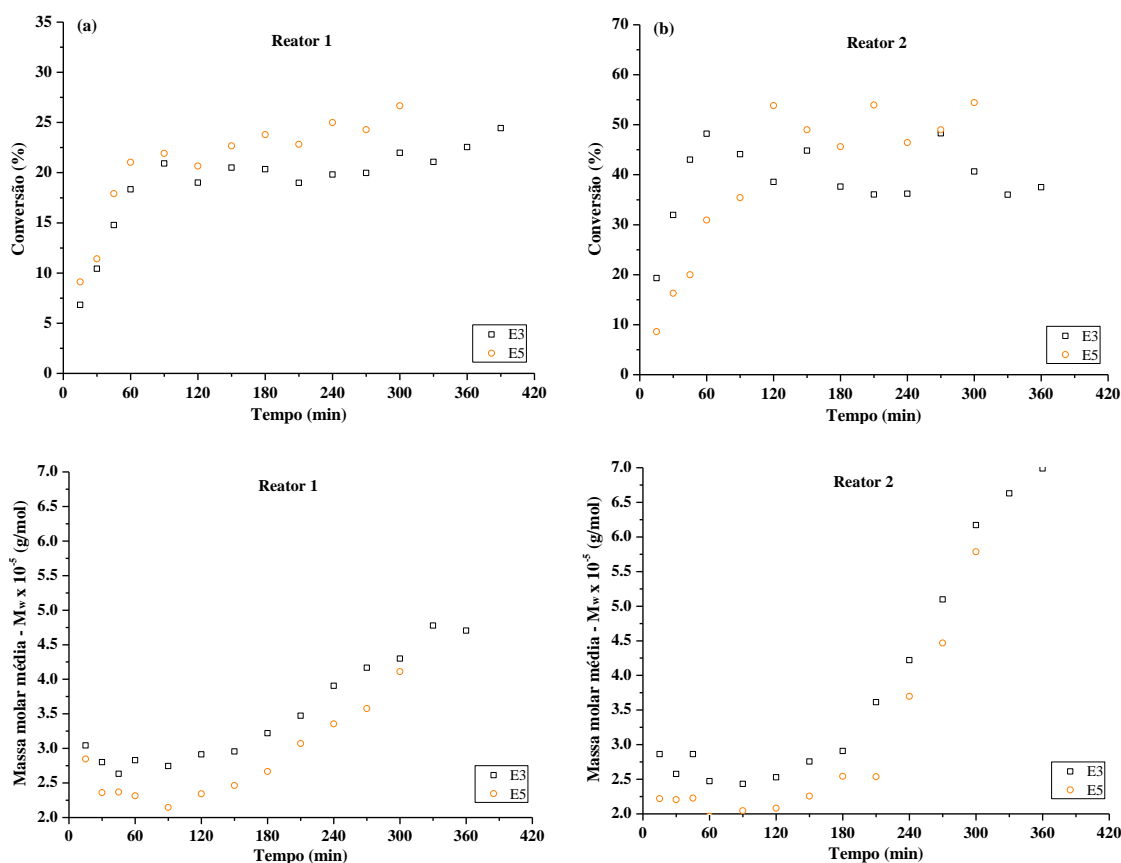


Figura 3 – Dados experimentais de conversão (a, b) e massa molar (c, d) dos experimentos E3 e E5 quando a temperatura é aumentada (+5°C) nos reatores R1 e R2.

Por último, o experimento E7 foi conduzido com o iniciador bifuncional L331 e utilizando a mesma concentração de oxigênio ativo utilizada no experimento E6; contudo, adicionou-se 0,01% m/m de DVB na mistura reacional. Nas Figuras 4a e 4b observa-se que o iniciador TBEC produziu maior conversão em ambos os reatores, apesar deste aumento não ser muito significativo quando se considera a faixa de erros ($\pm 8\%$) experimentais da técnica gravimétrica. Este resultado é bastante curioso, pois o iniciador bifuncional L331 é mais reativo por possui um menor tempo de meia-vida nas temperaturas de operação dos reatores 1 e 2. Isto pode ser explicado por mudanças da eficiência

de iniciação, já que os diferentes iniciadores podem apresentar desempenhos distintos. As massas molares médias ponderais, Figuras 4c e 4d, são praticamente iguais em ambos os reatores e para ambos iniciadores (E6 e E7), considerando-se sempre a faixa de erro da análise de GPC, em torno de 10%. Isso ilustra o efeito controlador da iniciação térmica sobre o processo

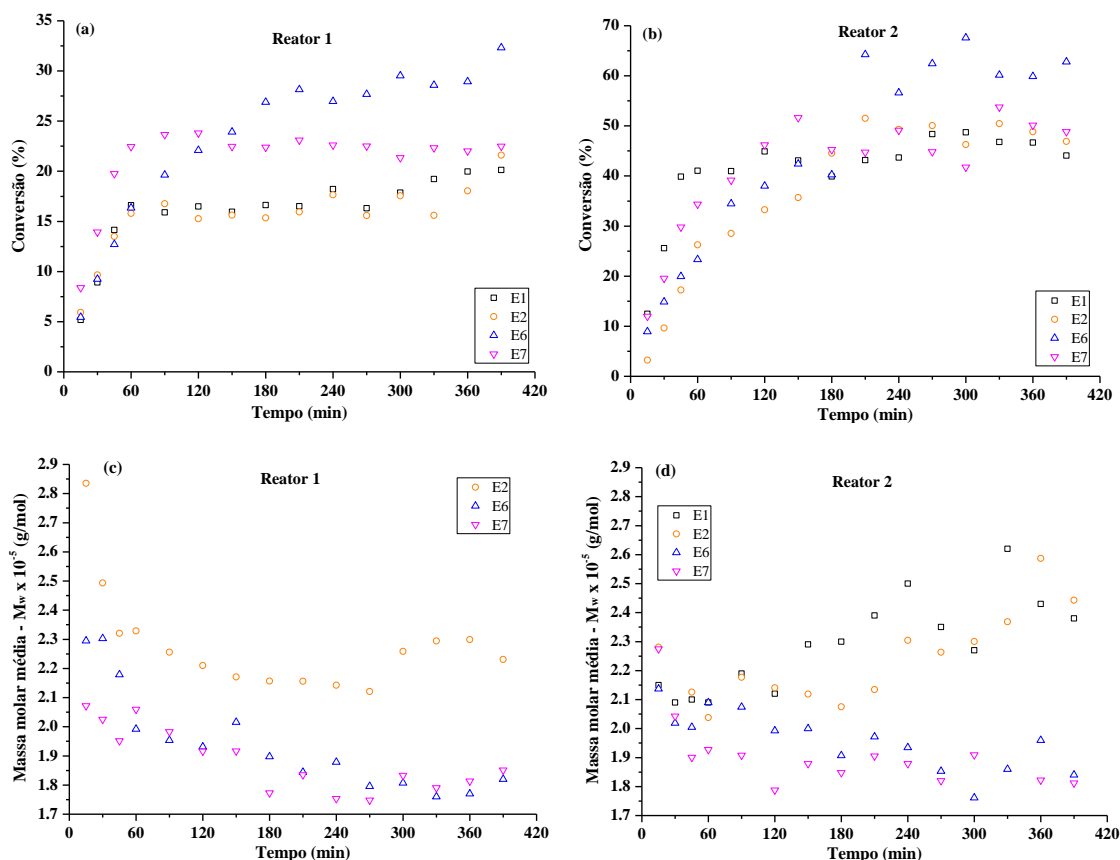


Figura 4 – Dados experimentais de conversão (a, b) e massa molar (c, d) dos experimentos E1, E2, E6 e E7 ao variarmos a funcionalidade dos iniciadores do peróxido na alimentação do sistema.

Sabe-se que a viscosidade está intrinsecamente relacionada à massa molar do polímero e, por isso, foi analisado o comportamento da viscosidade como função da massa molar do polímero. A Figura 5 reporta os resultados da viscosidade dos produtos das reações conduzidas neste trabalho e no trabalho de Pereira *et al.* (2012), para comparação com os experimentos utilizando iniciadores multifuncionais do tipo peróxido (para conhecimento destes iniciadores, sugere-se a leitura do trabalho de Pereira *et al.*, 2012). O aumento da viscosidade para os produtos obtidos com os iniciadores multifuncionais era esperado, já que o crescimento da cadeia ao longo de diferentes direções resulta em massas molares médias mais altas e, conseqüentemente, maiores viscosidades. O efeito do DVB também já era esperado, por conta do aumento da massa molar e do surgimento de ramificações, que resultam em maior emaranhamento entre as cadeias.

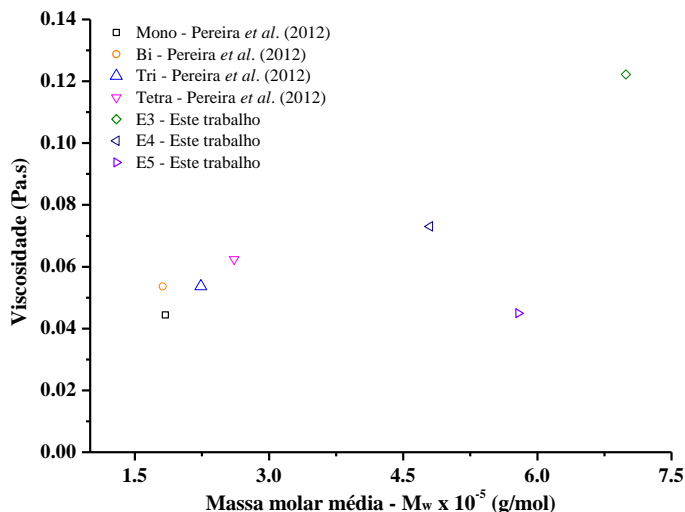


Figura 5 – Comparação da viscosidade dos produtos poliméricos obtidos no trabalho de Pereira et al. (2012) e neste trabalho.

Porém, quando se analisa o efeito do aumento da temperatura na presença do DVB (reação E5), observa-se uma redução significativa na viscosidade e comportamento anômalo em relação ao padrão de evolução apresentado pelas demais reações e indicando possível mudança de estrutura da molécula. Analisando de maneira operacional, a redução da viscosidade para a reação com temperatura $+5^{\circ}\text{C}$ constitui um resultado extremamente positivo, pois permite minimizar problemas de mistura com um pequeno aumento de temperatura, embora o impacto sobre as demais variáveis do problema precise ser ainda avaliado.

4. CONCLUSÕES

Um estudo experimental da polimerização do estireno com iniciadores multifuncionais e divinilbenzeno foi realizado em um sistema contínuo. O DVB apresentou um efeito modesto na conversão da reação; no entanto, o efeito do DVB sobre a massa molar média do polímero é bem pronunciado. Uma baixa concentração deste agente reticulante (0,5 % m/m) foi suficiente para causar elevado aumento da massa molar média, evidenciando o potencial do uso desse reagente como modificador de massa molar. No entanto, devido ao grande aumento da viscosidade do meio reacional na presença de DVB, a reação precisa ser controlada mais cuidadosamente, indicando que o uso desse composto deve ser realizado mediante um controle bastante rigoroso das condições reacionais e, possivelmente, em uma condição diferente da utilizada nesse estudo (com menor concentração de DVB ou maior temperatura de reação, por exemplo).

A comparação entre as conversões das reações conduzidas com os iniciadores mono e bifuncionais mostraram uma diferença pequena de conversão, a despeito da significativa diferença de tempo de meia vida dos iniciadores nas condições de reação, indicando uma grande contribuição da iniciação térmica nestes sistemas. A análise de distribuição de massa molar por GPC não foi capaz de detectar o efeito da formação de ramos nas cadeias poliméricas através dos iniciadores

multifuncionais, devido à baixa concentração das moléculas ramificadas. No entanto, análises de viscosidade mostraram um aumento da viscosidade de soluções poliméricas em função da natureza do iniciador, confirmando a modificação de propriedades reológicas pelos iniciadores multifuncionais. No que diz respeito ao grau de ramificação causado pelo DVB, os resultados de distribuição de massa molar, assim como os índices de polidispersão (PDI), detectaram o crescimento de formação de ramos nas cadeias poliméricas de acordo com o aumento da concentração do agente reticulante na mistura reacional, assim como demonstrado nas análises de viscosidade. Ou seja, tais resultados demonstraram um aumento do grau de dispersão e o alargamento das curvas de distribuição de massa molar nas amostras contendo DVB.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e bolsas de estudo e pesquisa, a INNOVA S.A. e a PETROBRAS S.A. pelo fornecimento de reagentes e iniciadores para condução dos experimentos.

6. REFERÊNCIAS

CHI-CHIN CHEN. *Continuous Production of Solid Polystyrene in Back-Mixed and Linear-Flow Reactors*, Polym. Eng. Sci., v. 40(2), p. 441-464, 2000.

GLÖCKNER, G. *Polymer Characterization by Liquid Chromatography* em *Journal of Chromatography Library*, Elsevier, New York, v. 34, 1987.

HILGEN, H.; DE JONG, G. J.; SEDEREL, W. L. *Styrene-Divinylbenzene Copolymers. II. The Conservation of Porosity in Styrene-Divinylbenzene Copolymer Matrices and Derived Ion-Exchange*, J. Appl. Polym. Sci., v. 19, p. 2647-2654, 1975.

PEREIRA, J.O.; PINTO, J.C.C.S.; SECCHI, A. R.; CASTOR, C.; PERES, A.; DA COSTA, J. M. *Modelagem e Simulação de Reatores de Polimerização em Massa de Estireno com Iniciadores Multifuncionais*, Anais do COBEQ 2012, p. 2862-2872, 2012.

SCHEIRS, J.; PRIDDY, D. B. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*, John Wiley & Sons, England, 2003.

SCORAH, M. J.; DHIB, R.; PENLIDIS, A. *Free-radical polymerization of methyl methacrylate with a tetrafunctional peroxide initiator*. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., v. 42, p. 5647-5661, 2004.

WILEY, R. H. *Crosslinked styrene/divinylbenzene network systems*, Pure Appl. Chem., v. 43(1-2), p. 57-75, 1975.

YENALEV, V.; ZAITSEVA, V.; SADOVSKII, Y. SADOVSKAYA, T.N.; NAZAROVA, Z.F. *Polymerization of styrene initiated by bifunctional peroxides*, Polym. Sci. U.S.S.R., v. 7(2), p. 303-307, 1965.