

2.2 REAÇÕES DE INIBIÇÃO E RETARDAMENTO

A polimerização via radicais livres pode ser inibida (velocidade = zero) ou retardada (diminuição da velocidade) quando certas substâncias (inibidores ou retardadores) são adicionadas ao monômero estocado ou a um sistema de polimerização.

Os inibidores ou retardadores reagem com os radicais iniciantes ou propagantes e os convertem em espécies não-radicalares, ou em radicais tão estáveis que não sofrem propagação (inibição) ou a propagação ocorre em uma velocidade muito baixa (retardamento) (esquema 2.7). Essas substâncias são classificadas de acordo com sua eficiência. Os inibidores são capazes de interromper a propagação de qualquer radical até que eles sejam completamente consumidos. Os retardadores são menos eficientes e interrompem somente uma parcela desses radicais (iniciantes ou propagantes). Neste caso, a polimerização prossegue, mas em uma velocidade muito baixa.

A diferença entre inibidores e retardadores é uma questão de grau e não de natureza. O efeito desses compostos está ilustrado de uma forma geral na figura 2.1 e de uma forma mais específica na figura 2.2.

A figura 2.2 mostra os efeitos de inibição e retardamento para a polimerização normal de estireno. A curva 1 mostra o comportamento de uma polimerização normal sem adição de inibidor ou retardador. A polimerização é completamente interrompida por benzoquinona (um inibidor típico) durante um período de inibição (curva 2). Ao fim desse período, quando a benzoquinona já foi totalmente consumida, a polimerização procede na mesma velocidade como na ausência de inibidor. O nitrosobenzeno atua como um retardador (curva 3), abaixa a velocidade de polimerização sem um período de inibição. A curva 4 descreve o comportamento, mais complexo, do nitrosobenzeno. Inicialmente, ele atua como um inibidor, mas é rapidamente convertido em um produto que age como um retardador após o período de inibição. A ação acidental de inibidores ou retardadores, como impurezas de monômeros, pode ser a causa de não se conseguir, em muitos casos, velocidades de polimerização reprodutíveis. Por outro lado, inibidores são aditivos extremamente úteis para a estocagem de monômeros comerciais. Eles evitam a polimerização normal ou fotoquímica do monômero durante o período de estocagem.

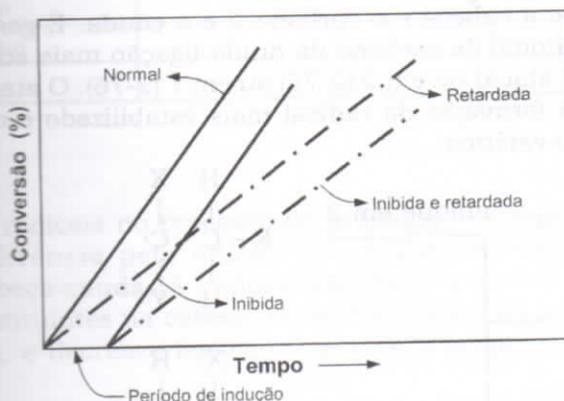


Figura 2.1 Inibição e retardamento na polimerização via radicais livres.

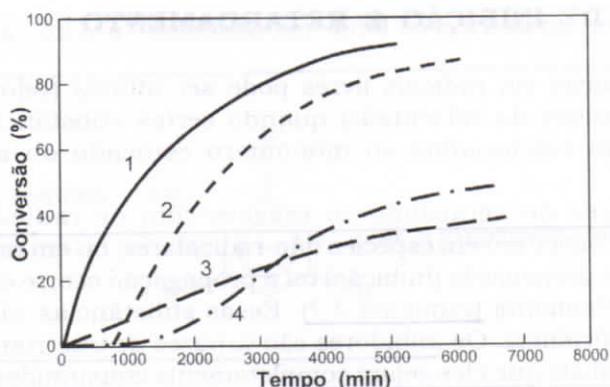


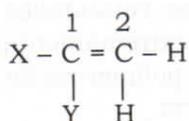
Figura 2.2 Inibição e retardamento na polimerização térmica de estireno a 100 °C. Curva 1: sem inibidor; Curva 2: com benzoquinona; Curva 3: com nitrobenzeno; Curva 4: com nitrosobenzeno.

Os inibidores são, usualmente, removidos do monômero antes da polimerização ou, alternativamente, é usado um excesso de iniciador para compensar a ação do inibidor.

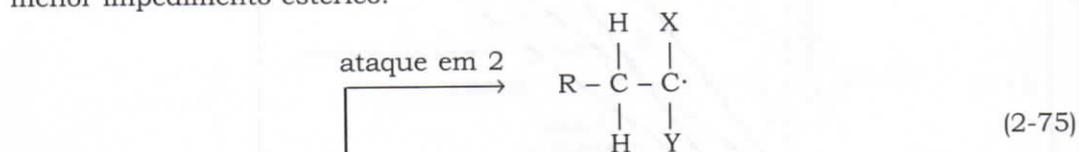
2.7 REAÇÃO DE PROPAGAÇÃO

A adição de radicais livres a monômeros vinílicos pode se efetuar por ataque em dois diferentes pontos do monômero.

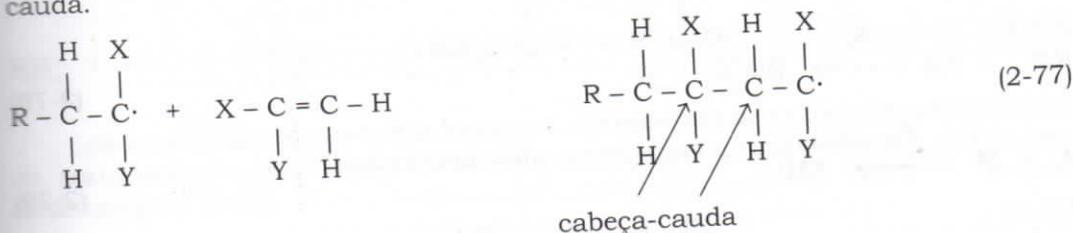
Seja o monômero:



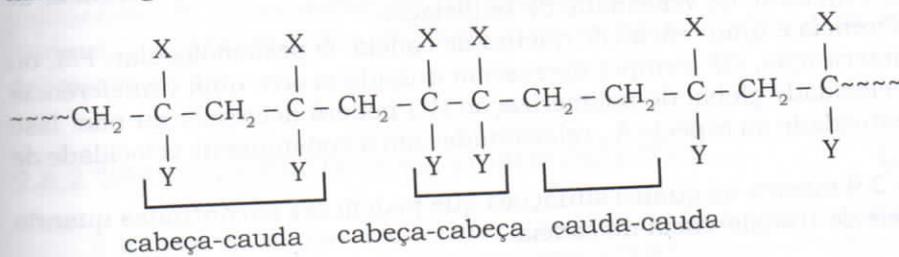
O carbono 1 é a cabeça e o carbono 2 é a cauda. É geralmente designado como carbono 1 o átomo de carbono da dupla ligação mais substituído. Assim, o radical livre $\text{R}\cdot$ pode atacar ou em 2 (2-75) ou em 1 (2-76). O ataque que predomina é aquele que leva à formação do radical mais estabilizado e cujo ataque sofre o menor impedimento estérico.



O ataque em 2 resulta em um radical mais substituído (mais estável) e é o ataque com menor impedimento estérico, pois ocorre no carbono menos substituído. Os ataques sucessivos no processo da propagação ocorrerão, predominantemente, no carbono 2. O encadeamento de unidades repetitivas será então do tipo cabeça-cauda.



Embora o encadeamento predominante seja cabeça-cauda, pode ocorrer também alguma proporção de encadeamento cabeça-cabeça e cauda-cauda.



A tabela 2.8 mostra uma lista de polimerizações onde ocorre alguma proporção de encadeamento cabeça-cabeça.

Tabela 2.8 Polimerização via radicais livres de monômeros vinílicos onde ocorre alguma proporção de encadeamento cabeça-cabeça

Monômero	Encadeamento cabeça-cabeça (%)
Estireno	0
Cloreto de vinila	15
Cloreto de vinilideno	10
Fluoreto de vinilideno	10
Fluoreto de vinila	30

A adição de radicais no processo de propagação é regiosseletivo, isto é, há uma grande preferência pela adição ao carbono da cauda, resultando no encadeamento cabeça-cauda. A regiosseletividade aumenta com o aumento do tamanho dos substituintes na cabeça e com o aumento da estabilidade do radical gerado na cabeça, e decresce ligeiramente com o aumento da temperatura de polimerização.

Portanto, o encadeamento cabeça-cauda é o favorecido, levando sempre à formação do radical mais estável e é o resultado do ataque no carbono com menor impedimento estérico.

2.8 REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE CADEIA

O mecanismo de transferência de cadeia na polimerização via radicais livres pode ser descrito pelas seguintes reações como:



onde $\text{RM}_n \cdot$ é uma cadeia propagante, XA pode ser o monômero, iniciador, solvente ou outra substância e X é o átomo ou a espécie transferida lábil (geralmente um hidrogênio, cloro ou bromo), k_{tr} é a constante de velocidade da transferência de cadeia e k_a é a constante de velocidade de reiniciação.

A transferência é uma reação de quebra de cadeia. O peso molecular, PM, ou o grau de polimerização, GP, sempre decrescem quando ocorre uma transferência de cadeia. A velocidade global de polimerização (V_p) poderá decrescer ou não. Isso depende da reatividade da espécie $\text{A} \cdot$, relacionada com a constante de velocidade de reiniciação (k_a).

A tabela 2.9 mostra as quatro situações que podem ser encontradas quando ocorrem reações de transferência de cadeia.

Tabela 2.9 Efeito da transferência de cadeia em V_p e GP

Caso	Constantes de velocidades k_{tr} , k_p , k_a	Tipo de efeito	Efeito em V_p	Efeito em GP
1	$k_p \gg k_{tr}$ $k_a \cong k_p$	Transferência normal	Nenhum	Decresce
2	$k_p \ll k_{tr}$ $k_a \cong k_p$	Telomerização	Nenhum	Decresce muito
3	$k_p \gg k_{tr}$ $k_a < k_p$	Retardamento	Decresce	Decresce
4	$k_p \ll k_{tr}$ $k_a < k_p$	Transferência degradativa	Decresce muito	Decresce muito

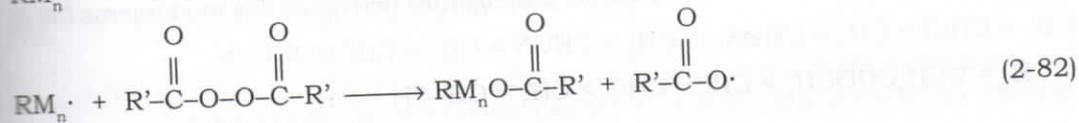
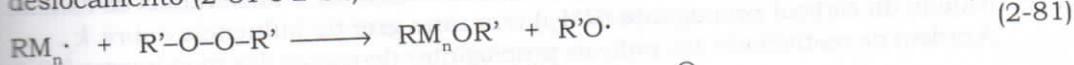
2.8.1 TRANSFERÊNCIA PARA O INICIADOR

A transferência para o iniciador é a decomposição induzida do iniciador. Esse tipo de transferência é muito importante para o caso das polimerizações iniciadas por hidroperóxido de cumila e de t-butila (2-80).

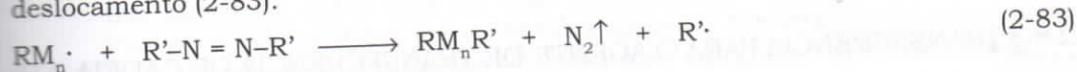
Os hidroperóxidos apresentam as constantes de transferência ($C_s = k_{tr}/k_p$) mais altas.



Os peróxidos de dialquila ou diacila sofrem reações de transferência por deslocamento (2-81 e 2-82).



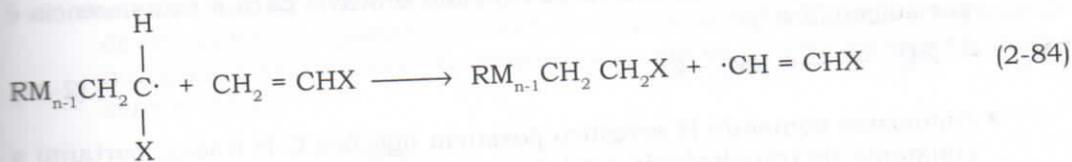
As azonitrilas são os iniciadores que apresentam as mais baixas constantes de transferência. A transferência com azonitrilas provavelmente ocorre por deslocamento (2-83).



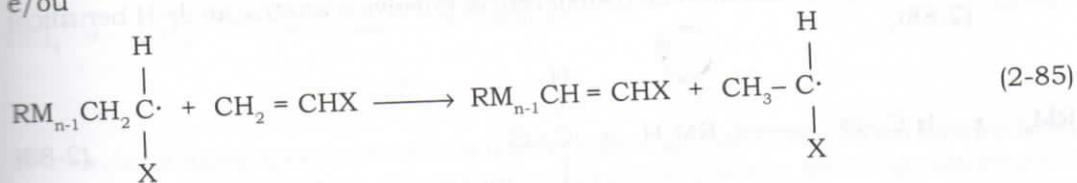
A facilidade de transferência para o iniciador varia de polimerização para polimerização. A constante de transferência depende da reatividade de $RM_n \cdot$ (radical propagante). Quanto mais reativo for $RM_n \cdot$ maior será a constante de transferência.

2.8.2 TRANSFERÊNCIA PARA O MONÔMERO

A transferência para o monômero pode envolver a captura de um hidrogênio pelo radical $RM_n \cdot$ (2-84) e/ou pelo monômero (2-85).

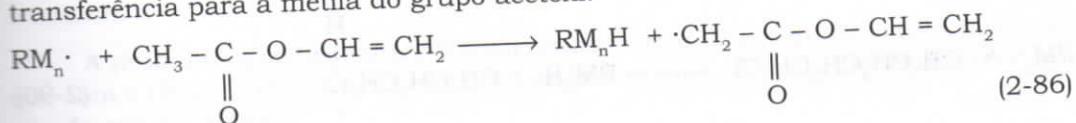


e/ou



Este tipo de transferência é pouco importante. As constantes de transferência ($C_M = k_{trM}/k_p$), de um modo geral, são muito baixas, na faixa de 10^{-5} a 10^{-4} . A transferência envolve a quebra de uma ligação forte C-H vinílico. Os exemplos mais importantes de transferência para o monômero são com o etileno, acetato de vinila e cloreto de vinila, pois os radicais propagantes derivados destes monômeros são muito reativos.

A transferência de cadeia para o acetato de vinila tem sido atribuída à transferência para a metila do grupo acetoxi.



ismo e Cinética

radicais livres

(2-78)

(2-79)

or, solvente
lmente um
erência de

lar, PM, ou
nsferência
i não. Isso
ocidade de

as quando

to em GP

resce

sce muito

resce

sce muito

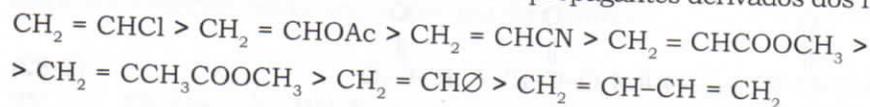
dor. Esse
iniciadas

/k_p) mais

(2-80)

Embora já existam evidências de que a transferência ocorre, em sua maioria, com os hidrogênios vinílicos, em todos os casos de reações de transferência de cadeia, a reatividade do radical propagante ($RM_n\cdot$) tem uma grande influência sobre k_{tr} .

A ordem de reatividade dos radicais propagantes derivados dos monômeros (M) é:



A facilidade de transferência para M está relacionada com a reatividade de $RM_n\cdot$ e com a estabilidade do radical formado no processo de transferência.

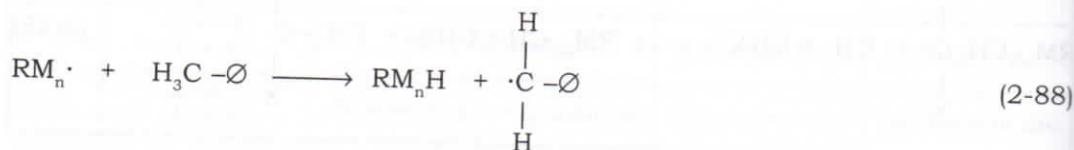
2.8.3 TRANSFERÊNCIA PARA O AGENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CADEIA (XH)

O agente de transferência de cadeia pode ser um solvente ou um composto adicionado ao sistema de polimerização com o objetivo de controlar o peso molecular do polímero. A reatividade desses compostos em relação à transferência de cadeia depende de sua estrutura química. Assim, tem-se:

- hidrocarbonetos alifáticos possuem ligações C-H fortes, apresentam constantes de transferência (C_s) baixas. O mecanismo de transferência é por abstração de hidrogênio;
- benzeno possui ligações C-H fortes e conseqüentemente apresenta baixa constante de transferência. O mecanismo provável para a transferência é por adição (2-87);



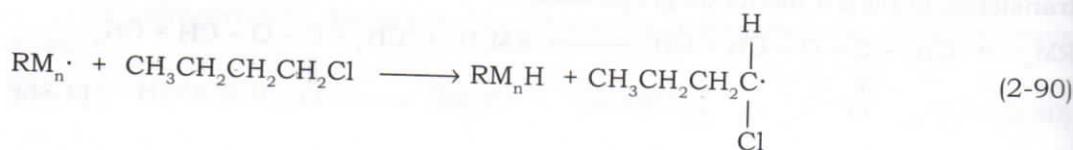
- compostos contendo H benzílico possuem ligações C-H fracas, portanto a constante de transferência é relativamente alta quando comparada com o benzeno (o mecanismo de transferência envolve a abstração de H benzílico) (2-88);



- cloretos e brometos de alquila primários possuem ligações C-H fortes, a constante de transferência fica na mesma faixa dos hidrocarbonetos alifáticos (o mecanismo de transferência é por abstração de um átomo de hidrogênio ou de um átomo de cloro ou bromo) (2-89 e 2-90);



ou

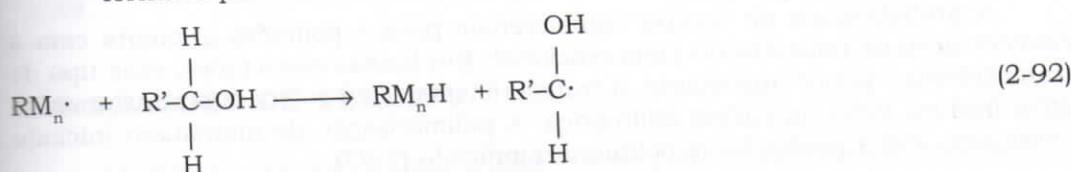


- iodetos de alquila possuem ligação C-I fraca e por isso têm uma constante de transferência muito mais alta do que os brometos ou cloretos de alquila (o mecanismo de transferência é por abstração de iodo) (2-91);

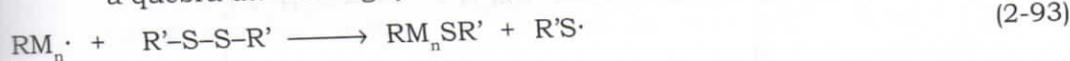


- halogenetos secundários têm uma constante de transferência mais alta do que os halogenetos primários devido à maior estabilidade do radical secundário formado;

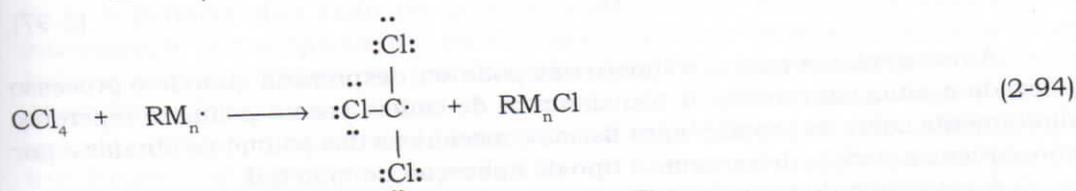
- ácidos, compostos carbonilados, éteres, aminas e álcoois têm constante de transferência mais alta do que a dos hidrocarbonetos alifáticos (a transferência envolve a quebra de uma ligação C-H e estabilização do radical formado por ressonância com O, N ou com um grupo carbonila (2-92);



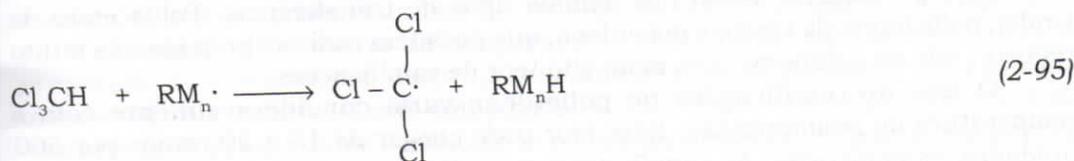
- dissulfetos têm altas constantes de transferência, pois a transferência envolve a quebra da fraca ligação S-S (2-93);



- tetracloreto e tetrabrometo de carbono têm altas constantes de transferência, devido às fracas ligações C-Cl ou C-Br. O radical formado pela abstração de halogênio é estabilizado por ressonância com os três halogênios remanescentes (2-94);

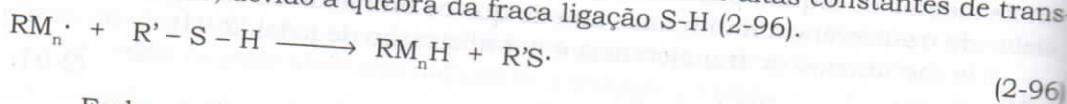


- clorofórmio apresenta uma baixa constante de transferência em comparação com o tetracloreto de carbono. Isso é explicado pelo mecanismo de transferência com o clorofórmio, que envolve a quebra da ligação C-H (essa quebra é estatisticamente desfavorecida, embora leve à formação de um radical livre estabilizado) (2-95).



A probabilidade de ocorrer transferência com o CCl_4 é quatro vezes maior do que com o $HCCl_3$, em que apenas a abstração do único H presente levará à formação do radical estável;

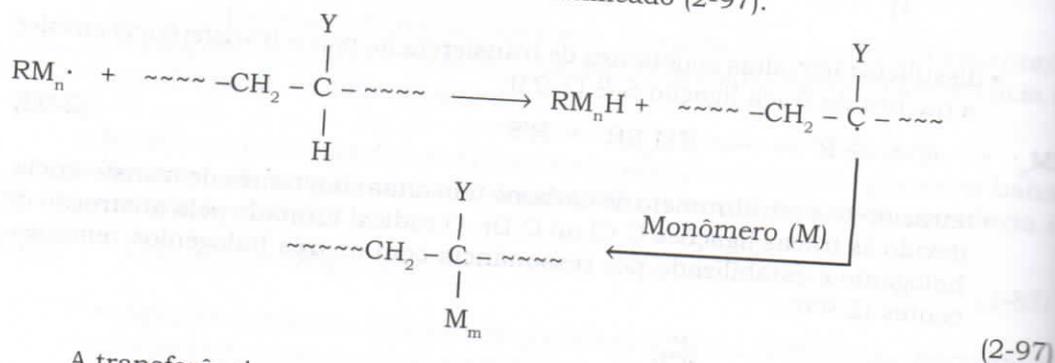
- tióis são os compostos que apresentam as mais altas constantes de transferência, devido à quebra da fraca ligação S-H (2-96).



Embora o fator determinante da constante de transferência seja a estrutura química do agente de transferência, essa constante pode variar significativamente de uma polimerização para outra. A reatividade do radical propagante tem efeito acentuado sobre o valor dessa constante. De um modo geral, quanto mais reativo for o radical propagante maior será a constante de transferência.

2.8.4 TRANSFERÊNCIA PARA O POLÍMERO

A probabilidade de ocorrer transferência para o polímero aumenta com a concentração de polímero no meio reacional. Em baixas conversões, esse tipo de transferência é pouco importante. A transferência para o polímero produz um sítio ativo (radical livre) na cadeia polimérica. A polimerização de monômero iniciada nesse sítio leva à produção de polímero ramificado (2-97).



A transferência para o polímero não pode ser desprezada quando o processo é levado a altas conversões. A transferência de cadeia para o polímero repercute diretamente sobre as propriedades físicas e mecânicas dos polímeros obtidos e por consequência podem determinar o tipo de aplicação do material.

→ A constante de transferência para o polímero é difícil de ser determinada e esse tipo de transferência não necessariamente leva a um decréscimo no grau de polimerização global. Cada ato de transferência produz uma molécula de polímero ramificada de tamanho maior do que a molécula original, além de terminar prematuramente uma cadeia polimérica propagante.

A extensão da transferência para o polímero depende fortemente da reatividade do radical propagante, como nos demais tipos de transferência. Poli(acetato de vinila), poli(cloreto de vinila) e polietileno, que possuem radicais propagantes muito reativos, são os polímeros com mais alto teor de ramificações.

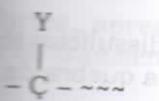
O teor de ramificações no polietileno varia consideravelmente com a temperatura de polimerização. Esse teor pode chegar de 15 a 20 ramos por 500 unidades monoméricas. As ramificações no polietileno podem ser de dois tipos: curtas (menos do que 7 carbonos) e longas. As ramificações longas, formadas por processo intermolecular de transferência, afetam as propriedades de escoamento do polímero fundido (viscosidade) e, conseqüentemente, influenciam fortemente as

as constantes de trans-

(2-96)

ência seja a estrutura
 ar significativamente
 propagante tem efeito
 quanto mais reativo
 ncia.

ero aumenta com a
 versões, esse tipo de
 nero produz um sítio
 monômero iniciada



(2-97)

quando o processo
 polímero repercute
 neros obtidos e por
 ser determinada e
 escimo no grau de
 lécula de polímero
 além de terminar

ente da reatividade
 a. Poli(acetato de
 propagantes muito

velmente com a
 0 ramos por 500
 er de dois tipos:
 as, formadas por
 s de escoamento
 am fortemente as

suas características de processamento. Os ramos curtos, que são muito mais numerosos do que as ramificações longas, têm um efeito acentuado na cristalinidade do polímero.

A identificação dos ramos curtos no polietileno foi feita por espectroscopia de ^{13}C -NMR de alta resolução, bem como por espectroscopia na região do infravermelho e estudos de fragmentação.

A maioria dos polietilenos obtidos por polimerização via radicais livres contém 5 a 15 ramos de n-butila e 1 a 2 ramos de cada um dos radicais etila, n-amila e n-hexila por 1.000 átomos de carbono. Alguns polietilenos possuem um número maior de ramos etila do que n-butila.

O mecanismo proposto para a formação das ramificações curtas envolve transferências intramoleculares. O radical propagante abstrai hidrogênio do quinto, sexto e sétimo grupos metilênicos, a partir da extremidade do radical (esquema 2.10).

2.9 REAÇÕES DE TÉRMINO

O término cinético de uma polimerização pode ocorrer de dois modos:

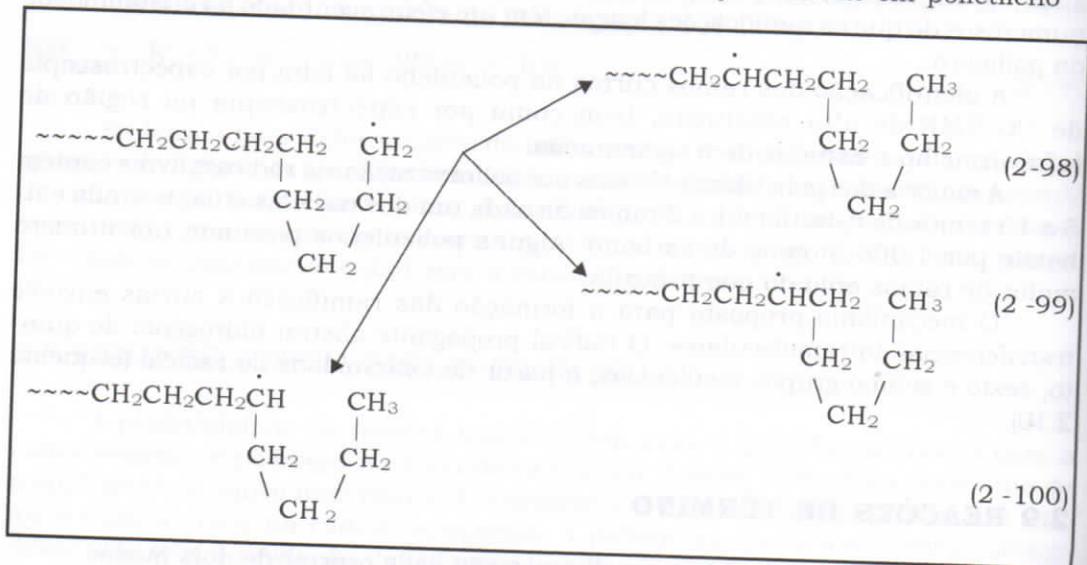
- combinação ou acoplamento;
- desproporcionamento.

Esses dois modos envolvem reações bimoleculares.

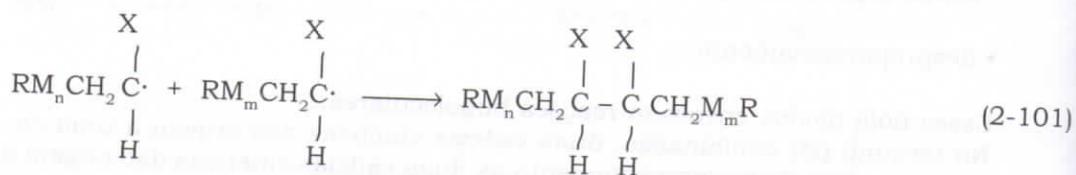
No término por combinação, duas cadeias cinéticas dão origem a uma cadeia polimérica e no desproporcionamento as duas cadeias cinéticas dão origem a duas cadeias poliméricas.

A maioria dos radicais poliméricos termina predominantemente ou inteiramente por acoplamento, exceto naqueles casos onde predomina a transferência de cadeia. Entretanto, proporções variadas de desproporcionamento ocorrem dependendo do sistema reacional. A ocorrência de desproporcionamento se verifica quando o radical propagante ou é estericamente impedido ou tem muitos hidrogênios β (hidrogênio em C- β em relação ao carbono do radical livre) disponíveis para serem abstraídos pelo outro macrorradical, que participa desse processo bimolecular (2-101 e 2-102).

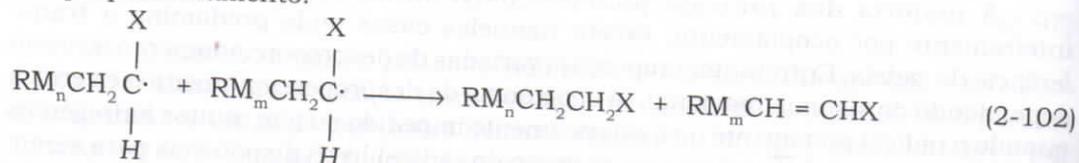
Estireno, acrilonitrila e acrilato de metila sofrem terminação predominantemente por combinação, que é o processo que demanda menor energia de ativação, enquanto metacrilato de metila sofre terminação predominantemente por desproporcionamento. Isso é devido à combinação de dois fatores: alto impedimento estérico do radical poli(metacrilato de metila) e os cinco hidrogênios β disponíveis para abstração. O aumento da temperatura reacional provoca um aumento na proporção do término por desproporcionamento, principalmente no caso dos macrorradicais estericamente impedidos. O conteúdo de energia dos radicais também pode ser um fator contribuinte para o aumento da proporção do término por desproporcionamento.

Esquema 2.10 Mecanismo de formação de ramificações curtas em polietileno

Cominação:



Desproporcionamento:



Os fatores determinantes do tipo de término são o impedimento estérico dos radicais livres, o número de H- β disponíveis para o desproporcionamento e o conteúdo de energia dos radicais.

2.10 AUTO-ACELERAÇÃO

A polimerização via radicais livres é caracterizada pela ocorrência de uma auto-aceleração na velocidade global de polimerização, à medida que a reação progride. Esse é um fenômeno não esperado, pois à medida que a reação progride as concentrações de monômero e iniciador caem e deveria haver, então, um decréscimo na velocidade de polimerização. Um exemplo típico da ocorrência desse fenômeno é ilustrado na figura 2.3.

polietileno

H₃
H₂
(2-98)

H₃
(2-99)

H₂

(2-100)

(2-101)

(2-102)

estérico dos
amento e o

cia de uma
e a reação
ão progride
então, um
ência desse

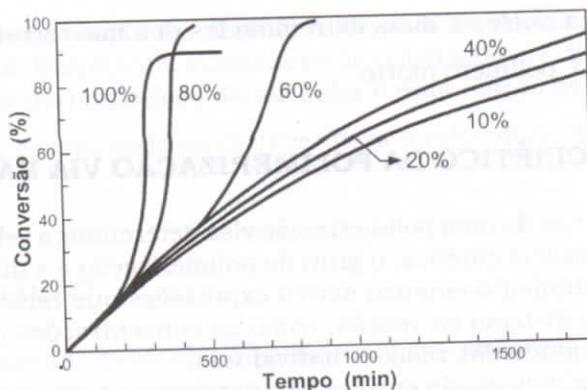


Figura 2.3 Auto-aceleração na polimerização de metacrilato de metila iniciada por peróxido de benzoila a 50 °C.

A curva para a solução a 10% de metacrilato de metila mostra um comportamento esperado. Quando a concentração de metacrilato de metila vai aumentando ocorre uma aceleração na velocidade de polimerização e essa aceleração é máxima para o caso de monômero puro (100% de metacrilato de metila). Esse comportamento é denominado efeito gel, que é também conhecido como efeito Trommsdorf ou efeito Norrish-Smith, em reconhecimento ao trabalho realizado por esses pesquisadores nesse campo. O efeito gel é observado sob condições reacionais isotérmicas.

Em um processo de polimerização, quando a concentração do monômero no meio reacional aumenta de maneira acentuada ou quando a fase polimérica precipita, os macrorradicais em crescimento terão maior dificuldade para participar de uma reação bimolecular de término (combinação ou desproporcionamento) e, assim, a concentração desses macrorradicais aumentará. Esses macrorradicais ficam então mais suscetíveis a reagir com as moléculas de monômeros, que podem ainda se difundir. Em um determinado momento, a viscosidade do meio chega a um nível determinado, que mesmo as moléculas de monômero ainda remanescentes não conseguem mais se difundir e então a polimerização pára. O processo de término da polimerização, no caso de aumento brusco da viscosidade do meio, passa a ser um processo controlado por difusão. Esse processo de término pode ser descrito em três etapas (2-103, 2-104 e 2-105).

1. Difusão translacional de dois macrorradicais



Os macrorradicais se movimentam até que estejam próximos um do outro.

2. Rearranjo das duas cadeias propagantes (macrorradicais)



As duas cadeias se rearranjam de modo que as extremidades dos dois radicais estejam próximas o suficiente para uma reação química, que ocorre por difusão segmental das cadeias.

3. Reação química entre as duas extremidades dos macrorradicais



2.11 ESQUEMA CINÉTICO DA POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES

O estudo cinético de uma polimerização visa determinar a velocidade da reação, o comprimento da cadeia cinética, o grau de polimerização e a distribuição do peso molecular. Um tratamento cinético deriva expressões que relacionam esses fatos com as variáveis do sistema de reação, como as concentrações dos reagentes e as constantes de velocidade das reações individuais.

A reação de polimerização envolve três processos cinéticos básicos: iniciação, propagação e terminação da cadeia polimérica.

2.11.1 INICIAÇÃO

O processo de iniciação da cadeia envolve geralmente duas etapas, a primeira é a decomposição da molécula do iniciador I para produzir um par de radicais $R \cdot$, como representado em (2-106).



k_d é a constante de velocidade para decomposição do iniciador.

Rapidamente o radical $R \cdot$ se adiciona a uma molécula de monômero M para produzir um radical de cadeia $M_1 \cdot$.



k_i é a constante de velocidade para essa adição.

Para o caso mais simples, em que todos os radicais formados pela reação 2-106 reagem posteriormente com uma molécula de monômero (2-107), a velocidade da reação 2-107, $V_2 = -d[R \cdot]/dt$, é idêntica à velocidade V_1 da reação 2-106, $V_1 = d[R \cdot]/dt$

$$V_2 = -d[R \cdot]/dt = V_1 = d[R \cdot]/dt = -2d[I]/dt = V_i \quad (2-108)$$

onde [I] é a concentração do iniciador em mol/litro, V é a velocidade de reação em mol/litro/segundo e $d[R \cdot]/dt$ é o número de moles $R \cdot$ por litro, formado ou consumido em 1 segundo.

O número de moles de $R \cdot$ formado por segundo pela decomposição do iniciador de acordo com (2-106), $V_1 = d[R \cdot]/dt$, é o dobro do número de moles de I, que desaparece por segundo de acordo com (2-107), $V_2 = -d[I]/dt$. Para evitar o fator 2 nas equações, a velocidade de iniciação é definida por $V_1 = d[R \cdot]/dt$ e não por $-d[I]/dt$. No caso

ideal, a velocidade de reação em (2-107) é idêntica à velocidade da reação 2-106, $d[R\cdot]/dt = -2d[I]/dt$. Entretanto, a constante de velocidade k_i é diferente da constante de velocidade k_d . A decomposição do iniciador é uma reação de primeira ordem:

$$-d[I]/dt = k_d [I] \text{ e, assim, pode-se escrever para a velocidade de iniciação} \quad (2-109)$$

$$V_i = 2k_i [I] = k_i [I]$$

2.11.2 PROPAGAÇÃO

O crescimento das moléculas de polímero, por sucessivas adições de monômero ao radical $M_1\cdot$, pode ser representado por:



e assim sucessivamente. Essas reações podem ser representadas por:



onde k_p é a constante de velocidade de propagação, assumindo que a reatividade do radical é independente do comprimento de cadeia.

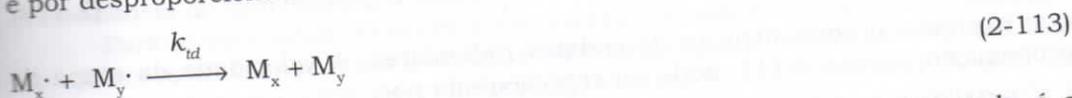
2.11.3 TERMINAÇÃO

A terminação é caracterizada pelo final do crescimento da cadeia de polímero, com desaparecimento do radical, que se pode combinar com outro radical (2-112) ou pode sofrer desproporcionamento com outro centro radicalar (2-113).

A terminação por combinação pode ser apresentada como:



e por desproporcionamento como



Nessas equações, M_x , M_y e M_{x+y} representam moléculas inativas, k_{tc} é a constante de velocidade para terminação por combinação e k_{td} é a constante de velocidade de terminação por desproporcionamento. A constante k_t pode representar a constante de velocidade de terminação, exceto quando é desejado enfatizar especificamente qual dos processos bimoleculares alternativos é envolvido.

2.12 ESQUEMA CINÉTICO

As equações anteriores descrevem o mecanismo de polimerização iniciada por radicais livres de forma simples para tratamento cinético geral. Em muitas polimerizações, a velocidade de adição do radical primário ao monômero é muito mais rápida do que a velocidade de homólise do iniciador, sendo esta etapa a determinante para a continuação da iniciação. A velocidade de iniciação pode ser dada por:

$$V_i = (d[M\cdot]/dt)_i \quad (2-114)$$

onde $[M\cdot]$ representa a concentração total de todas as cadeias radicalares, independentes de tamanho, e $(d[M\cdot]/dt)_i$ representa a velocidade da etapa de adição do monômero. Nem todos os radicais formados pela decomposição do iniciador reagem com o monômero para iniciar a polimerização e um fator f é introduzido na equação. Para f próximo da unidade, a velocidade de iniciação V_i é independente da concentração de monômero $[M]$. Se uma fração elevada de radicais primários tende a desaparecer devido a outras reações, a fração f pode aumentar com a concentração de monômero e a velocidade de iniciação vai depender de $[M]$. A eficiência do iniciador, geralmente, é independente de $[M]$, e o tratamento cinético pode ser simplificado. A reação de decomposição do iniciador é uma reação de primeira ordem: $-d[I]/dt = k_i[I]$ e a velocidade de iniciação pode ser escrita introduzindo o fator f , que é denominado eficiência do iniciador, na equação 2-109:

$$V_i = 2fk_i[I] \quad (2-115)$$

A velocidade de terminação, de acordo com as reações 2-111 e 2-112, pode ser escrita:

$$V_t = -(d[M\cdot]/dt)_t = 2k_t[M\cdot]^2 \quad (2-116)$$

onde o fator 2 é o resultado do desaparecimento de dois radicais por meio de reação de terminação.

Em condições normais, a concentração de cadeias radicalares assume um valor em que a velocidade de desaparecimento por meio da terminação é igual à sua velocidade de aparecimento. Essa é a hipótese do estado estacionário e, portanto, $V_t = V_i$ ou

$$V_i = 2k_t[M\cdot]^2 \quad (2-117)$$

Nessas condições, substituindo o valor de V_i pela equação 2-115, obtém-se:

$$[M\cdot] = (fk_i[I]/k_t)^{1/2} \quad (2-118)$$

que expressa a concentração de cadeias radicalares. A velocidade da etapa de propagação, reação 2-111, pode ser representada por:

$$V_p = k_p[M][M\cdot] \quad (2-119)$$

Substituindo $[M\cdot]$ da equação 2-118 na equação 2-119, pode ser escrito:

$$V_p = k_p(fk_i[I]/k_t)^{1/2}[M] \quad (2-120)$$

O número de moléculas de monômero que reage na reação 2-107 é insignificante, comparado com o número das consumidas na etapa de propagação da reação 2-111. Desse modo, V_p pode ser aproximada à velocidade de polimerização.

$$-d[M]/dt = V_p \quad (2-121)$$

A velocidade de polimerização é diretamente proporcional à concentração de monômero, à raiz quadrada da concentração do iniciador e é dependente das constantes de velocidade (equação 2-120).

Os valores de V_i e V_p podem ser determinados experimentalmente: V_p pela tangente da curva de conversão *versus* tempo e V_i pela determinação da velocidade de decomposição do iniciador, que é considerada como sendo igual à velocidade com que um inibidor é consumido na presença de monômero e iniciador. O inibidor mais utilizado é o difenilpicril-hidrazila (DPPH), que é um inibidor tão estável que não apresenta qualquer tendência para se adicionar a compostos insaturados e iniciar o crescimento da cadeia. Os radicais gerados do DPPH se combinam com os radicais gerados do iniciador ou com os macrorradicais, formando compostos saturados estáveis.

Para iniciadores como peróxidos e azocompostos, V_i pode ser determinada por métodos analíticos e conseqüentemente k_i pode ser determinada pelo decréscimo da concentração do iniciador. É necessário ter conhecimento do peso molecular numérico médio do polímero para se saber qual o valor de f .

Sabendo-se os valores da velocidade V_i e da razão k_p^2/k_t , é possível determinar as respectivas constantes de velocidade.

$$V_i = f k_i [I] \quad \text{ou} \quad k_i = \frac{V_i}{f [I]} \quad (2-122)$$

$$V_p = k_p (f k_i [I] / k_t)^{1/2} [M] \quad \text{ou} \quad k_p^2 / k_t = V_p^2 / [M]^2 [I] f k_i \quad (2-123)$$

Substituindo na equação anterior $f k_i [I]$ por V_p pode-se escrever:

$$k_p^2 / k_t = V_p^2 / [M]^2 V_i \quad (2-124)$$

A determinação de valores absolutos de k_p e k_t de uma experiência simples não foi ainda relatada na literatura. Na prática, a razão k_p^2/k_t é obtida utilizando medidas de peso molecular como uma função da velocidade de polimerização para conversão baixa, ou por medidas de velocidade de iniciação e velocidade de polimerização em conversão baixa. A razão k_p^2/k_t é obtida por meio de medidas no estado não-estacionário. Os métodos que medem apenas um simples decréscimo ou aumento na concentração de radicais são também utilizados como: dilatometria, constante dielétrica, interferometria, viscosidade, espalhamento de luz, pressão do monômero, catetometria, ressonância de *spin* eletrônica (ESR) etc.

Para se determinar os valores numéricos individuais das constantes de velocidade k_p e k_t é necessário saber experimentalmente o tempo de meia-vida do macrorradical τ , da cadeia em crescimento, em polimerização iniciada fotoquimicamente. Esse valor é obtido por meio da determinação do aumento ou diminuição da velocidade de polimerização durante o estado não estacionário. Vários são os métodos para se obter esse valor. Podem ser citados os métodos do setor giratório ou centelha (*flashing*) de *laser*, luz através de um tubo com seções claras e escuras, polimerização intermitente espacial (*Spatial Intermittent Polymerization - SIP*), método de luz intermitente.

O valor de τ pode ser obtido por meio de fotopolimerização. De acordo com a equação 2-116, o decréscimo na concentração de radicais em função do tempo t , após o término da irradiação ultravioleta, é:

$$-d[M\cdot]/dt = k_t[M\cdot]_t^2 \quad (2-125)$$

Quando a luz é desligada, a formação de radicais pára e V_i se iguala a zero. Neste caso especial,

$$1/[M\cdot]_t - 1/[M\cdot]_0 = k_t t \quad (2-126)$$

assumindo que $[M\cdot]_0$ é a concentração de radicais no momento da interrupção da irradiação UV. Se a irradiação UV ocorre em um tempo suficiente, então $[M\cdot]_0$ iguala a $[M\cdot]_e$ no estado estacionário e então a equação anterior fica:

$$([M\cdot]_e/[M\cdot]_t) - 1 = k_t [M\cdot]_e t \quad (2-127)$$

A equação $k_t [M\cdot]_e$ é recíproca do tempo de meia-vida do radical. τ é definido como a razão entre a concentração de radicais e/ou decréscimo da concentração de radicais no estado estacionário.

O decréscimo da concentração de radicais, $-d[M\cdot]/dt$, é dado pela velocidade da reação de terminação e a equação seguinte pode ser escrita.

$$\tau = [M\cdot]_e / k_t [M\cdot]_e^2 = 1/k_t [M\cdot]_e \quad (2-128)$$

Considerando que a velocidade de polimerização V_p é diretamente proporcional à concentração de radicais, então a equação (2-119) pode ser substituída pela equação 2-129.

$$(V_p)_e / (V_p)_t = (1/\tau)t + 1 \quad (2-129)$$

Desse modo, é possível determinar a velocidade durante a irradiação contínua $(V_p)_e$ e a velocidade de polimerização como função do tempo t , após o término da irradiação. Um gráfico de $(V_p)_e / (V_p)_t$ versus t fornece uma linha reta cuja inclinação é igual a $1/\tau$.

Se o valor de τ for conhecido, os valores individuais de k_p e k_t podem ser determinados. De acordo com a equação 2-128, $\tau = 1/k_t [M\cdot]_e$. Se for substituída a concentração de radicais na equação 2-119, é obtida a equação 2-130.

$$\tau = k_p / k_t [M] / V_p \quad (2-130)$$

Assim, conhecendo os valores de k_p^2/k_t da equação 2-124 e k_p/k_t da equação 2-130 é possível obter os valores individuais de k_p e k_t . Devido à grande dificuldade para se obter o valor de τ , muitas publicações informam apenas a relação k_p^2/k_t . Não há precisão na medida de τ , que depende do método utilizado para a sua medida.

O método de polimerização a *laser* por pulso (PLP) tem-se mostrado preciso para se obter k_p . Por esse método, o valor de k_p pode ser estimado considerando o grau de polimerização do polímero formado, concentração de monômero e tempo entre os pulsos.

2.12.1 POLIMERIZAÇÃO FOTOQUÍMICA

O esquema da reação anterior pode ser adaptado para polimerizações fotoquímicas ao se substituir $k_i[I]$ pela intensidade de radiação absorvida I_a a qual pode ser expressa em mol quantum de luz (einstein) absorvida por litro por segundo. O fator f é interpretado como rendimento quântico para iniciação da cadeia, isto é, como o número de pares de radicais de cadeia gerados por quantum absorvido. O símbolo ϕ é normalmente usado em substituição a f em polimerização fotoquímica.

A velocidade de iniciação fotoquímica é dada por:

$$V_i = \phi I_a \quad (2-131)$$

Se apenas uma fração de luz é absorvida, I_a será proporcional ao produto da intensidade de luz incidente I_0 e a concentração de monômero, isto é, $I_a = \epsilon I_0 [M]$, onde ϵ é a absorvidade molar do monômero para a radiação ativa. Substituindo $k_i[I]$ da equação 2-120 por I_a , a expressão de velocidade sob essas condições será:

$$V_p = k_p (\phi \epsilon I_0 / k_t)^{1/2} [M]^{3/2} \quad (2-132)$$

Se a luz incidente atravessa a parede de um vaso reacional utilizado na medida, é necessário levar em consideração que I_0 e I_a podem variar com a espessura da parede do vaso. Pela lei de Lambert Beer:

$$I = I_0 e^{-\epsilon[M]b} \quad (2-133)$$

onde I é a intensidade da luz incidente a uma distância b dentro do vaso.

A intensidade da luz absorvida pelo sistema é:

$$I_a = I_0 [1 - e^{-\epsilon[M]b}] \quad (2-134)$$

onde b passa a ser a espessura do vaso reacional.

A velocidade de polimerização é dada pela combinação das equações 2-122, 2-134 e 2-135.

$$V_p = k_p [M] (\phi \epsilon I_0 / k_t)^{1/2} \quad (2-135)$$

Se a radiação for absorvida por um fotossensibilizador, que se decompõe em radicais livres sob fotoativação, ou que promove a iniciação de algum outro modo, então $I_a = \epsilon c_s I_0$ para uma concentração suficientemente pequena do sensibilizador (c_s).

2.12.2 COMPRIMENTO DE CADEIA CINÉTICO

O comprimento de cadeia cinético \bar{v} é o número médio de moléculas de monômero que se adiciona a cada radical que inicia a cadeia de polímero. Esse valor está relacionado à razão entre as velocidades de polimerização e velocidade de iniciação ou terminação, se essas velocidades forem iguais.

$$\bar{v} = V_p / V_i = V_p / V_t \quad (2-136)$$

Substituindo os valores de V_p e V_t pelas equações 2-117, 2-119 e 2-136 obtida a equação 2-137 ou, por manipulação, a equação 2-138.

$$v = k_p[M] / 2k_t[M\cdot] \quad (2-137)$$

ou

$$v = k_p^2[M]^2 / 2k_t V_p \quad (2-138)$$

2.12.3 GRAU DE POLIMERIZAÇÃO

O grau de polimerização numérico médio, GP , que representa o número médio de moléculas de monômero em uma molécula de polímero, é relacionado ao comprimento de cadeia cinético. Se o crescimento da cadeia ocorre por acoplamento a molécula de polímero é igual a duas vezes o comprimento de cadeia cinético. Se o crescimento da cadeia ocorre por desproporcionamento, o comprimento de cadeia cinético é igual ao grau de polimerização.

2.12.4 TRANSFERÊNCIA DE CADEIA

A transferência de cadeia é um processo que interrompe prematuramente a propagação, diminuindo o peso molecular do polímero. A reação de transferência de cadeia pode ser por transferência de um átomo de hidrogênio ou outro átomo de espécies de compostos presentes no meio reacional para o macrorradical, interrompendo a propagação da cadeia. Essa reação está representada como 2-139



XA pode ser monômero, iniciador, solvente ou outra substância, X o átomo que é transferido, $M\cdot$ o macrorradical, MX a molécula de polímero e $A\cdot$ o novo radical formado, que pode iniciar o crescimento de nova cadeia.

A velocidade de uma reação de transferência de cadeia é dada por:

$$V_{tr} = k_{tr}[M\cdot][XA] \quad (2-140)$$

onde k_{tr} é a constante de velocidade para a transferência de cadeia.

A reação de $A\cdot$ com o monômero M é apresentada a seguir:



$M\cdot$ continua a polimerização e k_a é a constante de velocidade para a reiniciação.

Se a velocidade de reiniciação for alta e a constante de propagação for igual à constante de reiniciação, e a constante de propagação for muito maior que a constante de transferência, não ocorre variação na velocidade de polimerização, o grau de polimerização diminui em uma intensidade que depende da magnitude da

constante de transferência. Entretanto, quando a constante de transferência for muito maior que a constante de propagação, o grau de polimerização do polímero decresce muito. Quando a constante de reiniciação é menor que a constante de propagação ocorre um decréscimo na velocidade de polimerização e também no grau de polimerização do polímero.

Do ponto de vista cinético o grau de polimerização pode ser definido como a relação entre a velocidade de polimerização e todas as velocidades de terminação, como a velocidade de terminação normal e as de transferências. Considerando as terminações por acoplamento e transferências com monômero M, agente de transferência S e iniciador I, o grau de polimerização pode ser dado por:

$$GP = \frac{V_p}{V_i/2 + k_{tr,M} [M \cdot][M] + k_{tr,S} [M \cdot][S] + k_{tr,I} [M \cdot][I]} \quad (2-142)$$

A constante de transferência de cadeia de uma substância, C, é definida como a razão entre a constante de velocidade de transferência do radical com a substância e a constante de velocidade de propagação do radical. As constantes de transferência de cadeia com monômero, agente de transferência, iniciador são, respectivamente:

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p} \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p} \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p} \quad (2-143)$$

Combinando as equações 2-115, 2-117, 2-119, 2-141 e 2-142 é obtida a equação 2-144.

$$\frac{1}{GP} = \frac{k_t V_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{k_t V_p^2}{k_p^2 f k_i [M]^3} \quad (2-144)$$

Quando a transferência de cadeia com o agente de transferência não ocorre, a equação 2-144 muda para a equação 2-145, que é uma equação que representa uma reta.

$$\frac{1}{GP} = \frac{k_t V_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{k_t V_p^2}{k_p^2 f k_i [M]^3} \quad (2-145)$$

Ou, combinando a equação anterior com a equação 2-112 é obtida a equação 2-146.

$$\frac{1}{GP} = \frac{k_t V_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} \quad (2-146)$$

A equação 2-145 pode ser rearranjada e dividida por V_p fornecendo a equação 2-147.

$$\left[\frac{1}{GP} - C_M \right] \frac{1}{V_p} = \frac{k_t}{k_p^2 [M]^2} + \frac{C_I k_t V_p}{k_p^2 f k_i [M]^3} \quad (2-147)$$

Para se determinar experimentalmente o valor de C_1 pode ser utilizada a equação 2-147. Um gráfico de $[1/GP - C_M] \frac{1}{V_p}$ versus V_p fornece uma reta em que $C_1 k_t / k_p^2 f k_i [M]^3$ é a inclinação, conhecendo-se as demais variáveis.

Se a transferência de cadeia para o monômero for desprezível, o termo em C_2 da equação 2-146 desaparece resultando a equação 2-148.

$$\frac{1}{GP} = \frac{k_t V_p}{k_p^2 [M]^2} + C_1 \frac{[I]}{[M]} \quad (2-148)$$

Um gráfico de $1/GP$ versus $[I]/[M]$ fornece uma linha reta onde a inclinação é C_1 e o intercepto é $k_t V_p / k_p^2 [M]^2$.

A tabela 2.10 mostra a variação de valores de parâmetros de polimerização via radicais livres.

Tabela 2.10 Parâmetros de polimerização via radicais livres

Parâmetro	Unidade	Varição de valores
V_i	mol/L.s	$10^{-8} - 10^{-10}$
k_t	S ⁻¹	$10^{-4} - 10^{-6}$
$[I]$	mol/L	$10^{-4} - 10^{-6}$
k_p	L/mol.s	$10^{-2} - 10^4$
V_i	mol/L.s	$10^{-8} - 10^{-10}$
k_t	L/mol.s	$10^6 - 10^8$
τ	s	$10^{-1} - 10$
k_p / k_t	sem unidade	$10^{-4} - 10^{-6}$

2.12.5 RETARDAMENTO E INIBIÇÃO

Uma reação de polimerização é retardada quando a adição de uma substância denominada retardador, provoca diminuição da velocidade de reação. Uma reação é inibida quando a adição de uma substância, denominada inibidor, pára a reação de polimerização por um determinado período de tempo, denominado período de inibição. Após esse período a polimerização continua, porém a uma velocidade igual à da reação sem o inibidor.

O esquema cinético de uma reação inibida envolve a reação:



onde Z é a molécula do inibidor e k_z é a constante de velocidade de inibição. Assumindo que $Z \cdot$ não reinicia a polimerização e que termina sem regenerar a molécula do inibidor, e que no estado estacionário as velocidades de iniciação e terminação são iguais, a concentração de radicais será:

$$d[M \cdot]/dt = V_i - k_t [M \cdot]^2 - k_z [Z] [M \cdot] = 0 \quad (2-150)$$

Combinando com a equação 2-117 é obtida a equação 2-151.

$$\frac{k_t V_p^2}{k_p^2 [M]^2} + \frac{k_z [Z] V_p}{k_p [M]} = V_i \quad (2-151)$$

A constante de inibição z é definida como a razão entre a constante de velocidade para a inibição e a constante de velocidade de propagação.

$$z = k_z / k_p \quad (2-152)$$

A tabela 2.11 mostra os valores para constantes de inibição de alguns sistemas.

Tabela 2.11 Constantes de inibição

Inibidor	Monômero	$z = k_z / k_p$
Nitrobenzeno	Acrilato de metila	0,0046
	Estireno	0,326
	Acetato de vinila	11,2
p-Benzoquinona	Acrilonitrila	0,91
	Metacrilato de metila	4,5
	Estireno	518
DPPH	Metacrilato de metila (60 °C)	2.000
Oxigênio	Metacrilato de metila	33.000
Enxofre	Metacrilato de metila (44 °C)	1,3
	Acetato de vinila (45 °C)	0,047
Hidroquinona	Estireno (60 °C)	0,00036
	Metacrilato de metila (131 °C)	0,01

Os dados não mencionados são para a temperatura de 50 °C.

2.12.6 AUTO-ACELERAÇÃO

Na polimerização via radicais livres a velocidade de polimerização diminui com o tempo, desde que a concentração de monômero e de iniciador diminuam com a conversão. Entretanto, em algumas polimerizações, a velocidade de polimerização aumenta com o tempo, devido a um decréscimo na constante da velocidade de terminação com o aumento da conversão. A viscosidade do sistema aumenta com o tempo e a terminação diminui, e embora a propagação também diminua o efeito é menor, pois $k_p < k_t$ por uma variação de 10^4 a 10^5 . Esse comportamento é denominado efeito gel, efeito *Trommsdorff* ou efeito *Norrish-Smith*.

A relação $(k_p/k_t^{1/2})$ aumenta, em relação à equação 2-123 há um aumento da velocidade de polimerização e em relação à equação 2-136 ocorre um aumento do peso molecular com a conversão.

2.12.7 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

O processo de polimerização em massa envolve o sistema formado apenas por iniciador e monômero. A polimerização é difícil de controlar devido à evolução de calor e ao efeito gel que torna difícil o controle de temperatura e a agitação da mistura reacional, à medida que o meio se torna viscoso. Em casos extremos, a aceleração da velocidade de polimerização pode levar a explosões. Os problemas de dissipação de calor são contornados, interrompendo a polimerização em baixas conversões ou adotando o processo em vários estágios.

O processo de polimerização em solução usa monômero, iniciador e solvente. Os problemas apresentados na polimerização em massa são diminuídos, pois o calor envolvido na reação é dissipado pelo solvente. A presença de solvente pode afetar o peso molecular do polímero devido à reação de transferência de cadeia. A tabela 2.12 mostra as constantes de transferência de cadeia para os monômeros estireno e acetato de vinila em presença de vários solventes.

Tabela 2.12 Constantes de transferência de cadeia por agentes de transferência de cadeia

Agente de transferência	$C_s \times 10^4$	
	Estireno	Acetato de vinila
Benzeno	0,023	1,2
Ciclo-hexano	0,031	7,0
Heptano	0,42	17,0
Tolueno	0,125	21,6
Etilbenzeno	0,67	55,2
Isopropilbenzeno	0,82	89,9
t-Butilbenzeno	0,06	3,6
Cloreto de n-butila	0,04	10
Brometo de n-butila	0,06	50
Acetona	0,40	11,7
Ácido acético	0,20	1,1
Álcool n-butílico	0,40	20
Clorofórmio	0,5	150
Iodeto de n-butila	1,85	800
Butilamina	0,5	—
Trietilamina	7,1	370
Dissulfeto de n-butila	24	10.000
Tetracloreto de carbono	90	9.600
Tetrabrometo de carbono	2.000	28.700

Dados obtidos a 60 °C, $C_s = k_{tr,s}/k_p$.