

Estudo da Polimerização de Metacrilato de Metila com o Sistema de Oxi-redução Sal Cérico/Dodecil Poli (óxido de etileno)

Cristina R. G. Furtado e Fernanda M. B. Coutinho*

Resumo – Foi estudada a polimerização em emulsão aquosa ácida de metacrilato de metila iniciada pelo sistema de oxi-redução dodecil poli (óxido de etileno)/nitrito cérico amoniacal a 30°C. O efeito da concentração do agente redutor e do monômero, assim como da temperatura sobre a conversão e o peso molecular do polímero foram investigados. A polimerização foi acompanhada por um pronunciado efeito gel e apresentou desvios em relação a polimerização ideal estabelecida pela teoria de Smith-Ewart para o estireno.

Palavras-chaves: polimerização em emulsão, sistema de oxi-redução, ion cérico.

INTRODUÇÃO

A Teoria geral do mecanismo da polimerização em emulsão descreve uma polimerização "ideal" que contem no meio reacional apenas os componentes essenciais como água (meio dispersante), monômero insolúvel em água, agente emulsificante iônico, iniciador solúvel em água e polímero miscível com o monômero em todas as proporções, sem considerar seus desvios. Esses desvios podem ser provocados por muitos fatores. Dentre eles, podem ser citados: a solubilidade do monômero e os tipos de emulsificante [1]. Embora a solubilidade do monômero em água seja uma característica importante, a solubilidade do polímero no monômero, o efeito gel e a polaridade do monômero devem ser considerados [2]. A polimerização em emulsão de monômeros polares [3-5] não segue a mesma dependência cinética em relação a concentração do emulsificante e número de partículas que a de monômeros apolares, como estireno. A teoria de polimerização ideal também está baseada na não participação direta do agente emulsificante na etapa de iniciação da reação. Essa suposição é válida para a maioria dos sistemas de polimerização. Entretanto, certos tipos de emulsificante ou seus

produtos de degradação podem formar sistemas de iniciação de oxi-redução [6-8].

Neste trabalho a polimerização em emulsão de metacrilato de metila, um monômero polar, cuja polimerização é caracterizada por um efeito gel pronunciado, iniciada pelo sistema redox nitrito cérico amoniacal/dodecil poli(óxido de etileno) foi estudada em meio aquoso nítrico. Sais céricos apresentam uma alta reatividade em meio aquoso e são utilizados sozinhos ou em combinação com agentes redutores como iniciadores para polimerização vinílica. O dodecil poli(óxido de etileno), que apresenta uma hidroxila terminal, atua simultaneamente como agente redutor e emulsificante.

EXPERIMENTAL

Materiais

Metacrilato de metila (MMA), previamente lavado com solução aquosa a 5% de hidróxido de sódio para remoção do inibidor e seco sob cloreto de cálcio, foi destilado sob pressão reduzida e armazenado a baixa temperatura. Nitrito cérico amoniacal (Riedel-De-Häen), dodecil poli (óxi-

*Cristina R. G. Furtado e Fernanda M. B. Coutinho** - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro - C.Postal. 68525, Rio de Janeiro - RJ, Tel. (021) 270.1035 (enviar correspondência para*)

do de etileno) (POE) (S.A. Cortume Carioca) e ácido nítrico foram utilizados como recebidos. Água destilada foi redestilada em presença de permanganato de potássio e utilizada na preparação dos reagentes e soluções. As misturas reacionais, assim como todos os reagentes, foram deaerados com nitrogênio livre de oxigênio através de purificação pelo método de Fieser [9].

Polimerização

Em erlenmeyer de 50 ml de capacidade fechado com septo de borracha foram colocadas quantidades conhecidas de dodecil poli (óxido de etileno), água e ácido nítrico 1N, previamente deaerados, sendo, então, essa mistura deaerada por 30 minutos. Em seguida, foram adicionados o monômero vinílico e a solução de sal cérico. O sistema foi mantido em banho termostatizado a 30°C por tempo determinado. Após o período reacional, a reação foi interrompida pela adição de metanol, para precipitação do polímero.

O polímero foi filtrado, lavado exaustivamente com água destilada para remoção do dodecil poli(óxido de etileno), filtrado e separado, sendo purificado por dissolução em benzeno e reprecipitado em metanol. A conversão foi determinada gravimetricamente, enquanto que os pesos moleculares numérico-médio [10] e viscométrico-médio [11] foram determinados em solução de benzeno a 25°C através das seguintes relações:

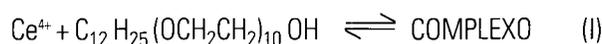
$$\overline{M}_n = 2,81 \times 10^5 [\eta]^{1,32}$$

$$[\eta] = 5,5 \times 10^{-5} \overline{M}_v$$

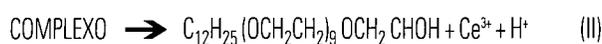
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Geração dos radicais livres

No sistema em estudo, radicais livres são gerados através do desproporcionamento do complexo entre o Ce^{4+} e a hidroxila do dodecil poli (óxido de etileno). A formação e o desproporcionamento desse complexo foram comprovados em todas as reações através do acompanhamento da mudança de coloração das soluções [12,13]. A solução alaranjada de sal cérico foi adicionada ao meio reacional, inicialmente, branco leitoso, que se tornou imediatamente castanho claro, evidenciando a reação rápida de formação do complexo (Reação I)



Com o progresso da reação, o meio reacional foi descobrindo, até se tornar novamente branco, devido ao aparecimento de Ce^{3+} resultante do desproporcionamento do complexo (Reação II)



Influência da concentração do agente redutor sobre a polimerização de metacrilato de metila

O dodecil poli (óxido de etileno) atua na polimerização como o redutor do sistema de oxi-redução e como o agente emulsificante não-iônico. Esta dupla função faz com que a variação em sua concentração exerça um efeito significativo sobre a reação e sobre o polímero obtido.

A variação da concentração de dodecil poli(óxido de etileno) afetou pouco a conversão da reação, porém o peso molecular do polímero formado diminuiu, como pode ser observado na Figura 1.

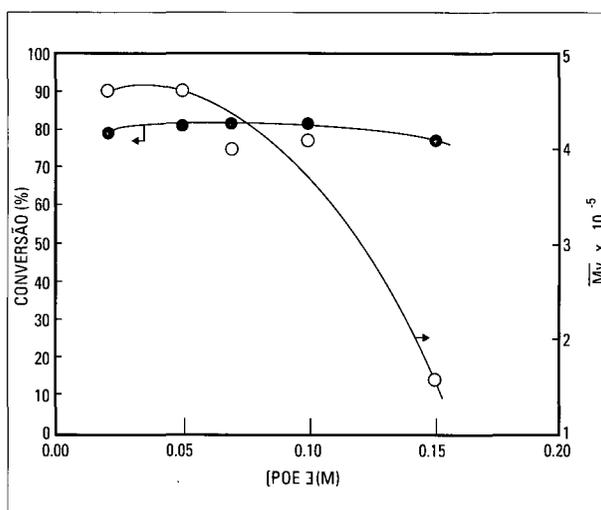


Fig. 1 - Variação da conversão e \overline{M}_v com [POE]. $[HNO_3] = 0,3N$, $[MMA] = 0,8M$, $[Ce^{4+}] = 0,01M$, tempo = 3h, temperatura = 30 °C.

A influência da concentração do redutor-emulsificante sobre o peso molecular do polímero depende do equilíbrio entre a sua função como emulsificante e como redutor. Como neste estudo, a faixa de concentração de dodecil poli (óxido de etileno) empregada foi bem acima da sua concentração micelar crítica ($CMC = 1 \times 10^{-5} M$) [14], qualquer variação na sua concentração influenciou muito mais a velocidade de iniciação do que o número de micelas formadas, levando ao decréscimo do peso molecular do polímero com o aumento da concentração do redutor-emulsificante.

O aumento da concentração de dodecil poli(óxido de etileno) não acarretou o aumento da conversão, como seria esperado. Isto porque sendo o metacrilato de metila um monômero polar, apresenta desvios da cinética estabelecida para sistemas ideais. A polaridade do monômero, aumenta a sua solubilidade na fase aquosa, frequentemente com a predominância da solubilidade verdadeira sobre a coloidal, o que leva à diminuição e até mesmo a não influência da concentração do emulsificante sobre a cinética da polimerização [3].

Um outro fato que também deve ser considerado é que a polimerização em emulsão de metacrilato de metila apresenta desvios em relação a polimerização em emul-

são ideal, devido a ocorrência do efeito gel bastante pronunciado [15,16], típico nas polimerizações de metacrilato de metila. Na ocorrência desse efeito, a velocidade de polimerização atinge valor zero em conversões limites [16,17], que dependem da temperatura reacional, da viscosidade, do peso molecular e da temperatura de transição vítrea do polímero. Assim o que pode ter ocorrido no sistema estudado é que esse valor limite já tenha sido atingido em torno de 80% de conversão, não permitindo a análise do comportamento real da conversão da reação em relação a concentração do emulsificante na polimerização em emulsão de metacrilato de metila.

Influência da concentração do monômero sobre a polimerização de metacrilato de metila

Observa-se através da Figura II que não houve variação significativa na conversão da reação com o aumento da concentração de monômero enquanto que o peso molecular do polímero sofreu um decréscimo.

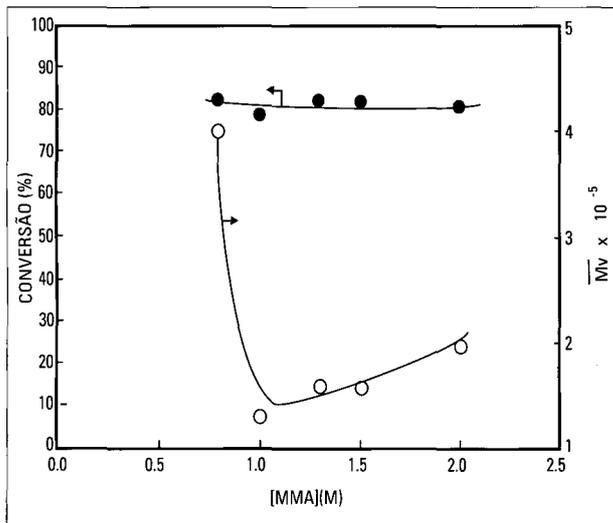


Fig. 2 - Variação da conversão e \bar{M}_v com [MMA]. [HNO₃] = 0,3N, [POE] = 0,07M, [Ce⁴⁺] = 0,01M, tempo = 3h, temperatura = 30°C.

Como já foi anteriormente citado, o metacrilato de metila é um monômero muito suscetível a ocorrência do efeito gel. Nesse efeito, o aumento da viscosidade do sistema faz com que a velocidade de polimerização aumente e em seguida decresça rapidamente atingindo uma conversão limite [16]. Devido à ocorrência do efeito gel, a conversão da reação não variou com o aumento da concentração de monômero, nas condições experimentais utilizadas neste trabalho.

O decréscimo do peso molecular do polímero com o aumento da concentração de monômero pode ser explicado através de um efeito muito citado na literatura [18,19], o qual sugere que o excesso de monômero no meio reacional pode agir provavelmente como um bom solvente para seu próprio polímero provocando um aumento da mobili-

dade das cadeias poliméricas em crescimento, aumentando então a probabilidade de colisões entre macrorradicais que acarreta um aumento da velocidade de terminação.

Comprovação do Efeito Gel

O pronunciado efeito gel apresentado nesta polimerização pode ser observado através da curva de velocidade de polimerização *versus* conversão (Figura III). A velocidade de polimerização aumentou com a conversão da reação, passando por um máximo que se situou entre 20 e 60% de conversão, antes de atingir rapidamente o valor zero. O início do efeito gel e o tipo de curva de velocidade de polimerização *versus* conversão são dependentes da velocidade de iniciação e da temperatura reacional [20]. Quanto menores são esses valores, menor será o valor da conversão onde a autoaceleração se inicia. No sistema estudado, como a temperatura reacional e a velocidade de iniciação foram baixas, o efeito gel teve início em conversão menor do que 10%.

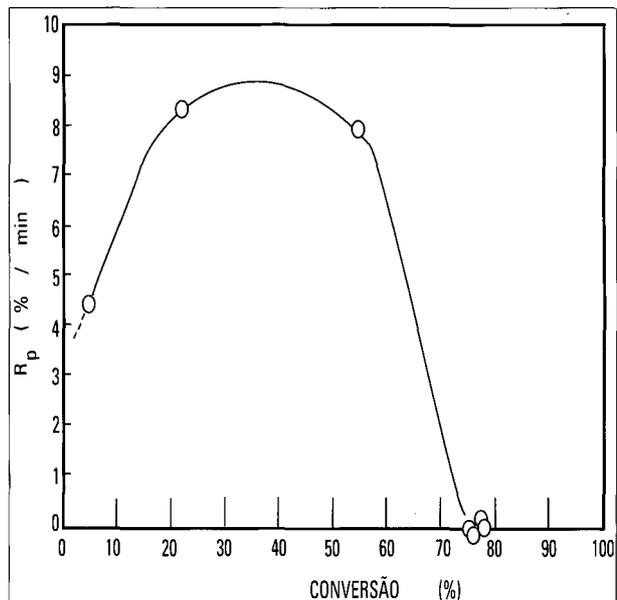


Fig. 3 - Variação de R_p com a conversão da reação. [MMA] = 1, OM, [HNO₃] = 0,3N, [POE] = 0,07M, [Ce⁴⁺] = 0,01M, temperatura = 30°C

Influência da temperatura sobre a polimerização de metacrilato de metila

O efeito global do aumento da temperatura sobre uma polimerização em emulsão ideal é o aumento da conversão da reação e o decréscimo do peso molecular do polímero formado. Porém, nem sempre esse comportamento é observado, pois a variação da temperatura está relacionada com o sistema iniciador empregado e com o monômero a ser polimerizado [1], que neste caso é polar.

Através da Figura IV pode-se observar que a conversão aumentou até atingir um máximo em 25°C, declinan-

do a partir desse ponto. Enquanto que o peso molecular do polímero diminuiu continuamente com o aumento da temperatura.

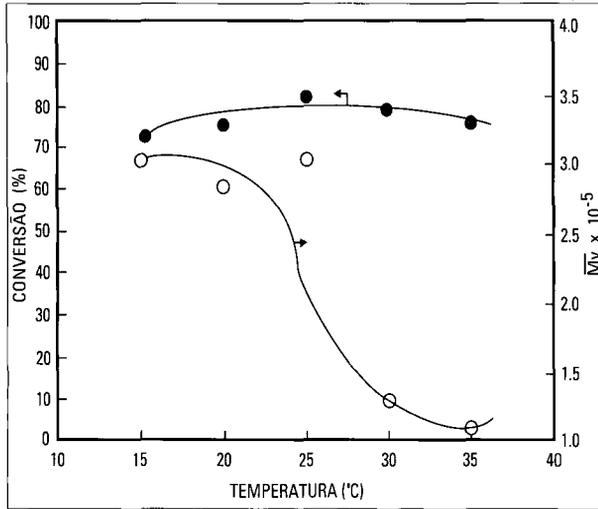


Fig. 4 - Variação da conversão e \bar{M}_v com a temperatura. [MMA] = 1,0M, [HNO₃] = 0,3N, [POE] = 0,07M, [Ce⁴⁺] = 0,01M, tempo = 3h.

O aumento da temperatura favorece a formação de radicais livres, levando, inicialmente, ao aumento da conversão da reação e ao decréscimo do peso molecular do polímero. Porém, em temperaturas mais altas, os radicais livres primários presentes em excesso no sistema reacional passam a sofrer reações laterais [21,22], como a reação com os íons Ce⁴⁺ (Reação III) e com a cadeia polimérica em crescimento (Reação IV), o que explica o decréscimo da conversão e o contínuo decréscimo do peso molecular do polímero.



CONCLUSÃO

A polimerização em emulsão aquosa ácida de metacrilato de metila foi acompanhada por um pronunciado efeito gel e apresentou desvios em relação a uma polimerização em emulsão ideal, devido a alta polaridade do monômero.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 – DUCK, E. W. – “Emulsion Polymerization” in “Encyclopedia of Polymer Science and Technology”, Vol. 5, H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales (ed), John Wiley Sons, New York (1966).
 2 – ELISEEVA, V. I.; IVANCHEV, S.; KUCHANOV, S. I.; LEBEDEV, A. V. – “Emulsion Polymerization and Its Applications in

Industry”, Plenum Publishing Corporation, New York (1981).

3 – GULBEKIAN, E. V. — J. Polym. Sci., 6, 2265 (1968).
 4 – BAXENDALE, J. H.; EVANS, M. G.; KILHAM, J. K. — J. Polym. Sci., 1, (1946).
 5 – LEE, P. I.; LONGBOTTOM, H. M. — J. Appl. Polym. Sci., 14, 1377 (1970).
 6 – IVANCHEV, S. S.; PAVLYUCHENKO, V. N.; ROZHKOVA, D. A. — Polym. Sci. USSR, 16, 964 (1974).
 7 – COUTINHO, F. M. B.; MARTINS, J. C. A. — Eur. Polym. J., 27, 1161 (1991).
 8 – COUTINHO, F. M. B.; FURTADO, C. R. G. — Eur. Polym. J., in press
 9 – FIESER, L. F.; FIESER, M. — “Reagents for Organic Synthesis, John Wiley Sons, New York (1987).
 10 – BAXENDALE, J. H.; BYWATER, S.; EVANS, M. G. — J. Polym. Sci., 1, 237 (1946).
 11 – BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. — “Polymer Handbook”, John Wiley Sons, New York (1989)
 12 – YOUNG, L. B.; TRAHANOVSKY, W. S. — J. Am. Chem. Soc., 91, 5060 (1969)
 13 – TRAHANOVSKY, W. S.; YOUNG, M. B.; NAVE, P. M. — Tetrahedron Let., 30, 2501 (1969)
 14 – BLACKLEY, D. C. — “Emulsion Polymerization — Theory and Practice”. Applied Science Publishers, Inglaterra, (1975)
 15 – ZIMMT, W. S. — J. Appl. Polym. Sci., 1, 323 (1959)
 16 – ACRES, G. J. K.; DALTON, F. L. — J. Polym. Sci., 1, 3009, (1963)
 17 – LUSKIN, L. S.; MYERS, R. J. — “Acrylic Ester Polymers” in “Encyclopedia of Polymer Science and Technology”, vol. 1, H.F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales (ed), John Wiley Sons, New York (1964)
 18 – FERNANDEZ, M. D.; GUZMAN, G. M. — Eur. Polym. J., 26, 301 (1990)
 19 – PALIT, S. R.; KONAR, R. S. — J. Polym. Sci., 58, 85 (1962)
 20 – BURNETT, G. M.; DUNCAN, G. L. — Die Makromol. Chem., 51, 154 (1962)
 21 – MISRA, G. S.; KHATIB, J. I. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 1665. (1983)
 22 – MISRA, G. S.; BASSI, P. S.; ABROL, S. L. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 1883, (1984) •