

DANIEL CONSOLI SILVEIRA

**Estudo cinético e viscoelástico de matriz termoplástica líquida
baseada em copolímeros de MMA**

Daniel Consoli Silveira

**Estudo cinético e viscoelástico de matriz termoplástica líquida
baseada em copolímeros de MMA**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
do Campus de Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Mecânica na área de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Michelle Leali
Costa
Coorientador: Prof. Dr. Antônio Carlos
Ancelotti Junior

S587e	Silveira, Daniel CÔnsoli Estudo cinético e viscoelástico de matriz termoplástica líquida baseada em copolímeros de MMA / Daniel CÔnsoli Silveira – Guaratinguetá, 2020 151 f. : il. Bibliografia: f. 121-139 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2020. Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho Coorientadora: Profª Drª Michelle Leali Costa Coorientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Ancelotti Júnior 1. Termoplásticos. 2. Polimerização. 3. Materiais compostos. I. Título. CDU 678.073(043)
-------	--

Luciana Máximo

Bibliotecária-CRB-8/3595

DANIEL CONSOLI SILVEIRA

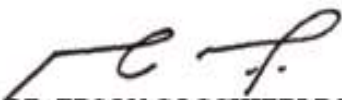
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

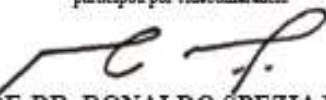
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO

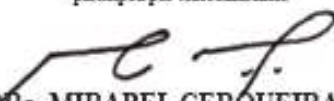
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

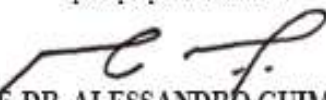

Prof. Dr. Ivonete Ávila
Coordenadora

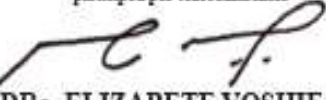
BANCA EXAMINADORA:


PROF. DR. EDSON COCCHIERI BOTELHO
Orientador / UNESP/FEG
participou por videoconferência


PROF. DR. RONALDO SPEZIA NUNES
UNESP/FEG
participou por videoconferência


PROF. DR. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE
Unifesp
participou por videoconferência


PROF. DR. ALESSANDRO GUIMARÃES
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
participou por videoconferência


PROF. DR. ELIZABETE YOSHIE KAWACHI
Instituto Tecnológico de Aeronáutica
participou por videoconferência

Dezembro de 2020

DADOS CURRICULARES

DANIEL CONSOLI SILVEIRA

NASCIMENTO	18.03.1983 – Brasil
FILIAÇÃO	José Luz Silveira Rosângela Maris Cônsoli Silveira
2001/2006	Graduação em Engenharia Mecânica Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)
2014/2016	Mestrado em Engenharia Mecânica, Área de Materiais Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP – Faculdade de Engenharia – Campus Guaratinguetá
2016/2020	Doutorado em Engenharia Mecânica, Área de Materiais Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP – Faculdade de Engenharia – Campus Guaratinguetá
Atuação	Engenheiro de Campo e Simulação para a Completação de poços de petróleo na indústria internacional de E&P de Óleo e Gás.

A Deus (Jesus), seus mandamentos, estatutos e
juízos!

Para minha querida mãe!

Para minha filha Eduarda! Que tanto amo!

Sempre!

AGRADECIMENTOS

A todos da Estadual Paulista, UNESP, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - SP.

A todos da Federal de Itajubá, UNIFEI, Campus Itajubá – MG.

A todos da Federal de São Paulo, UNIFESP, Campus de São José dos Campos – SP.

À CAPES, FAPESP, FAPEMIG e ao CNPq.

A todos que contribuíram para este trabalho.

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - Processo nº 141982/2016-0.

“O único lugar aonde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

Albert Einstein

RESUMO

As indústrias que possuem os polímeros como importante matéria-prima em sua produção, como o setor de aviação, petróleo & gás, construção civil, automotivo, elétricos e eletrônicos, buscam sempre inovações com o objetivo de reduzir custos, diminuir peso, facilidade de processamento, maximização das propriedades mecânicas e reciclabilidade. Neste contexto, este trabalho apresenta o estudo dos parâmetros cinéticos e o comportamento viscoelástico de um novo sistema termoplástico inicialmente líquido, que pode ser considerado como o estado da arte de uma nova geração de materiais. Por meio de ensaios por calorimetria exploratória diferencial (DSC), viscosimetria de Brookfield, análise dinâmico-mecânica (DMA) e modelos matemáticos com métodos consolidados e normatizados, foi possível avaliar a cinética de polimerização em soluções com distintas concentrações, promovendo a otimização do ciclo de polimerização, avaliar a cinética de gelificação e a energia de ativação, além de determinar as propriedades térmicas e mecânicas da matriz polimérica. As análises mostraram que concentrações de iniciador peróxido de benzoíla com 1 %m/m na solução de copolímeros MMA apresentaram melhores propriedades viscoelásticas e dinâmico-mecânicas, com um ciclo de polimerização menos oneroso.

PALAVRAS-CHAVE: Matriz polimérica líquida. Termoplásticos. Polimerização. Parâmetros cinéticos. Comportamento viscoelástico.

ABSTRACT

The industries that have polymers as an important raw material in their production, such as the aviation, oil&gas, construction, automotive, electrical and electronic sectors, always seek innovations to cut costs, reduce weight, easiness of processing, maximizing mechanical properties, and recyclability. In this context, this work presents the study of the kinetic parameters and viscoelastic behavior of a new thermoplastic system initially liquid, state of the art of a new generation of materials. Through differential scanning calorimetry (DSC) analysis, Brookfield viscometry and dynamic-mechanical analysis (DMA), and mathematical modeling with consolidated and standardized methods, it was possible to evaluate the polymerization kinetics and viscoelastic behavior of the material, in solutions with different concentrations. The generated equations allow the prediction of the kinetic and gelation behavior of the material, reducing the need for laboratory tests to determine polymer properties. The analyses showed that concentrations of benzoyl peroxide initiator with 1%w/w in the MMA copolymer solution resulted in the best viscoelastic and dynamic-mechanical properties, with a less expensive polymerization cycle.

KEYWORDS: Liquid polymeric matrix. Thermoplastics. Polymerization. Kinetic parameters. Viscoelastic behavior.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) variação de propriedades de um polímero em função do aumento da massa molar (MM); (b) distribuição de massas molares de polímeros.....	23
Figura 2 – Tensão superficial em função das massas molares do poliestireno.....	25
Figura 3 – Gráfico da viscosidade intrínseca em função da massa molar média da PAM e a relação de Mark-Houwink quadrática.	26
Figura 4 – Gráfico da viscosidade intrínseca em função da massa molar média da PAM e as relações de Mark-Houwink lineares para faixas específicas de (Mw).	27
Figura 5 – Possíveis taticidades do PMMA.	29
Figura 6 – Estrutura molecular do PMMA.....	30
Figura 7 – Estrutura molecular do éster acrílico.....	30
Figura 8 – Formação da acetona cianidrina.....	31
Figura 9 – Formação do sulfato de metacrilamida.	31
Figura 10 – Etapa de esterificação na formação do MMA.....	32
Figura 11 – PMMA com cadeias laterais para aplicação <i>LC</i>	32
Figura 12 – Exemplos de reações de polimerização em etapas.....	34
Figura 13 – Decomposição térmica do peróxido de benzoíla em centros ativos.	37
Figura 14 – Polimerização em cadeia via radical livre para o PMMA.....	38
Figura 15 – (a) Fontes originadoras de cisão homolítica em iniciadores X-Y, térmica (Δ), ultravioleta ($h\nu$) e ultrassom []); (b) iniciação redox; (c) produção de iniciador <i>in situ</i>	41
Figura 16 – Catalisadores do tipo complexos híbridos de guanidina e ferro-II.	42
Figura 17 – Iniciadores do tipo peróxido e radicais livres.	43
Figura 18 – Iniciadores do tipo hidroperóxidos e peréster, e radicais livres.	44
Figura 19 – (a) cisão homolítica de azo composto formando $N_{2(g)}$; (b) exemplos de iniciadores tipo azo compostos e respectivos tempos de meia vida em temperaturas definidas.	45
Figura 20 – Curva representativa de varredura dinâmica via DSC com sentido exotérmico para baixo.	50
Figura 21 – Relação tensão-deformação em DMA.	55
Figura 22 – Transições α , β e γ de um polímero.....	57
Figura 23 – Fluxograma para o desenvolvimento do trabalho.	60
Figura 24 – Resina líquida termoplástica Elium [®] 591 e Luperox [®] 78 sólido.	62
Figura 25 – (a) Calorímetro exploratório diferencial da marca TA Instruments, modelo Q20; (b) detalhes do forno aberto.....	65

Figura 26 – Intervalo ótimo para escolha das isotermas durante determinação do mecanismo reativo dos sistemas poliméricos.	66
Figura 27 – Curvas de fluxo de calor vs tempo (a) reações com mecanismo de ordem n; (b) reações com mecanismo autocatalítico.....	67
Figura 28 – Equipamento TGA/DTA, SII Nanotechnology (a) visão geral; (b) detalhe do forno aberto, balança termogravimétrica e porta amostra de platina com alumina.	70
Figura 29 – Viscosímetro de Brookfield (a) visão geral; (b) detalhe do fuso SC4-34.	72
Figura 30 – Viscosidade em função da temperatura com esquemático das fases de indução, microgel e macrogel.	73
Figura 31 – Curvas de fluxo de calor em função do tempo para reações com mecanismo autocatalítico dos sistemas poliméricos estudados no presente trabalho.	76
Figura 32 – DSC dinâmicos dos sistemas MMA e iniciador PBO em distintas porcentagens em massa.	77
Figura 33 – Grau de conversão percentual (α) em função da temperatura para as distintas %m/m de iniciador PBO.	81
Figura 34 – Detalhe da inibição e terminação para os sistemas de copolímeros de MMA.....	83
Figura 35 – Curvas de DSC no modo isotérmico para os sistemas MMA/PBO com (a) 0,5 %m/m; (b) 1,0 %m/m e (c) 2,0 %m/m.	85
Figura 36 – Gráficos $\ln[k(T)]$ vs $1/T$ baseados em experimentos DSC no modo isotérmico e equação de Arrhenius para os sistemas de MMA/PBO estudados	93
Figura 37 – Viscosimetria de Brookfield no modo dinâmico para os sistemas poliméricos MMA/PBO.	95
Figura 38 – Curvas $\ln t_{gel}$ vs $1/T$ para cada sistema MMA/PBO.	97
Figura 39 Tempo de gel para cada sistema MMA/PBO durante as viscosimetrias isotérmicas e respectivas regressões.....	100
Figura 40 - Gráfico de Arrhenius para todos os sistemas MMA/PBO e seus respectivos pontos de congruência.	101
Figura 41 – Curvas de TGA/DTG dos sistemas MMA/PBO em distintas concentrações de iniciador: (a) 0,5% m/m; (b) 1,0 %m/m e (c) 2,0 %m/m.	103
Figura 42 - Curvas de DMA módulo de armazenamento (E') para os sistemas PMMA produzidos com distintas %m/m de PBO.	107
Figura 43 - Curvas de DMA, tangente de perda ($\tan \delta$) para os sistemas PMMA produzidos com distintas %m/m de PBO.	107

Figura 44 - Corpos de prova em seu estado vítreo para o sistema PMMA com 2,0 %m/m de iniciador PBO, com elevada concentração de bolhas.....	109
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Polidispersividade atribuída a alguns mecanismos reativos de polimerização.....	24
Tabela 2 – Faixa de massas molares médias para alguns polímeros.	24
Tabela 3 – Relações recomendadas de viscosidade intrínseca-massa molar para o poli(metilmetacrilato).	28
Tabela 4 – Principais características das polimerizações de crescimentos em cadeia e em etapas.	36
Tabela 5 – Mecanismos de polimerização em cadeia para alguns monômeros vinílicos.....	37
Tabela 6 – Tempos de meia vida ($t_{1/2}$) para alguns iniciadores em certas temperaturas.....	46
Tabela 7 – Composição da resina termoplástica Elium® 591.....	62
Tabela 8 – Propriedades matriz polimérica Elium® 591 conforme fabricante.	63
Tabela 9 – Parâmetros e programação aplicados nas análises TGA.....	70
Tabela 10 – Viscosidade mínima e máxima obtida para a menor e maior rotação do fuso SC4-34.	71
Tabela 11 – Massa média das amostras dos sistemas MMA/PBO utilizadas nos ensaios de DSC no modo dinâmico.	78
Tabela 12 – Dados obtidos via DSC no modo dinâmico para as distintas porcentagens em massa de iniciador PBO.....	78
Tabela 13 – Temperaturas do segundo evento de polimerização conforme destaque na Figura 32.	79
Tabela 14 – Temperaturas definidas para as análises de DSC no modo isotérmico para aplicação do modelo autocatalítico.....	84
Tabela 15 – Tempo para atingir o pico reacional, tempo total de reação isotérmica e variação de entalpias para as análises de DSC no modo isotérmico.....	86
Tabela 16 – Parâmetros cinéticos para polimerização via modelo de reações autocatalíticas de Sestak-Berggren para cada sistema polimérico.	89
Tabela 17 – Ordens de reação e respectivos desvios padrão para cada experimento de DSC no modo isotérmico, além dos respectivos R^2	92
Tabela 18 – T_{gel} para cada sistema MMA/PBO e as temperaturas definidas para os ensaios de viscosimetria de Brookfield no modo isotérmico.....	96
Tabela 19 – Valores da energia de ativação para a gelificação do sistema MMA/PBO em distintas %m/m de iniciador e tempo de gelificação para cada isoterma.	98

Tabela 20 – Perdas de massa e temperaturas de degradação térmica considerando ponto de início de elevação contínua da curva de DTG.....	104
Tabela 21 - Resultados obtidos da curva de DMA realizada a 1Hz dos polímeros produzidos.	106
Tabela 22 - Valores de T_g obtidos para os sistemas MMA e distintas %m/m de PBO a partir das curvas de DMA em modo multifrequência.	108

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
B.E.A.V.I.S	- <i>Brookfield Engineering Advanced Viscometer Instruction Set</i>
DMA	- Análise Dinâmico-Mecânica
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial
FEG	- Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	- Metilmetacrilato
NBR	- Norma brasileira
PA	- Poliamida
PAM	- Poli(acrilamida)
PBO	- Peróxido de benzoíla
PE	- Polietileno
PEEK	- Poli(éter-éter-cetona)
PEI	- Poli(éter-imida)
PET	- Poli(tereftalato de etileno)
PMMA	- Poli(metilmetacrilato)
PP	- Polipropileno
PPS	- Poli(sulfeto de fenileno)
Rpm	- Rotações por minuto
RTM	- Moldagem por transferência de resina
TGA	- Termogravimetria
UNESP	- Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
VARTM	- Moldagem por transferência de resina assistida por vácuo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	18
1.2	MOTIVAÇÃO	19
1.3	OBJETIVOS	20
1.4	METODOLOGIA UTILIZADA	21
2	REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1	POLÍMEROS	22
2.1.1	Relação massa molar e propriedades dos polímeros	22
2.2	TERMOPLÁSTICOS	29
2.2.1	Poli(metilmetacrilato)	29
2.2.2	Preparação dos monômeros metil metacrilato (MMA)	31
2.3	MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO	33
2.3.1	Policondensação em etapas	34
2.3.2	Polimerização em cadeia	35
2.3.2.1	Polimerização em cadeia via radicais livres	37
2.3.2.2	Iniciadores de polimerização via radicais livres e influência de seu teor	41
2.4	MECANISMO CINÉTICO DE POLIMERIZAÇÃO	48
2.5	COMPORTAMENTO DINÂMICO-MECÂNICO – DMA	54
2.5.1	Temperatura de transição vítrea	56
2.5.2	Modelo químico reológico	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1	MATERIAIS	61
3.1.1	Resina termoplástica	61
3.1.2	Iniciador peróxido orgânico	63
3.2	MÉTODO ISOTÉRMICO PARA DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS VIA DSC	63
3.3	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	69
3.4	VISCOSIMETRIA DE BROOKFIELD E ENERGIA DE ATIVAÇÃO NA GELIFICAÇÃO	71
3.5	AVALIAÇÕES DE DMA	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	76

4.1	CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS E REOLÓGICAS DOS SISTEMAS MMA/PBO COM $\Delta\%$ M/M DE INICIADOR.....	76
4.1.1	Parâmetros cinéticos via método isotérmico para reações autocatalíticas	76
4.1.2	Parâmetros reocinéticos via viscosimetria de Brookfield	94
4.1.3	Análises termogravimétricas	102
4.1.4	Comportamento Viscoelástico e Temperatura de Transição Vítrea via DMA	104
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	110
5.1	CONCLUSÕES.....	110
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
	REFERÊNCIAS	113
	ANEXO A - ELIUM® MATERIAL SAFETY DATA SHEET	125

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Polímeros podem ser classificados em termorrígidos, elastômeros e termoplásticos, sendo que os termoplásticos vêm recebendo significativa atenção nos últimos anos (YAO *et al.*, 2018). Os termoplásticos podem ser divididos entre os convencionais (*commodities*), como por exemplo, polietileno (PE), polipropileno (PP) e poli(tereftalato de etileno) (PET), e os de aplicação em engenharia, como poliamida (PA), poli(éter-éter-cetona) (PEEK), poli(sulfeto de fenileno) (PPS) e poli(éter-imida) (PEI) (YAO *et al.*, 2018). Diversos componentes anteriormente fabricados com matrizes termorrígidas, atualmente vêm sendo processados com polímeros termoplásticos por meio de processos de moldagem por compressão a quente ou similares. Os componentes fabricados apresentam propriedades equivalentes ou superiores às dos termorrígidos e podem ser remoldados ou reciclados por meio de aquecimento (SHIN *et al.*, 2019), propriedade não intrínseca aos termorrígidos (GONG *et al.*, 2018).

Empresas aeronáuticas vêm buscando ampliar a utilização de compósitos termoplásticos em suas aeronaves, dentre estas a Embraer, a Airbus e a Boeing, com o uso principalmente de matrizes de PEI e PPS, combinados com reforços de fibras de vidro ou de carbono. Diversas matrizes termoplásticas em uso apresentam propriedades comprovadamente superiores em comparação com matrizes termorrígidas baseadas em resina epóxi (SOUZA, 2017).

As matrizes termoplásticas estão disponíveis na forma granulada (*pellet*) ou em filmes, sendo sua maior desvantagem associada aos processos de manufatura, principalmente devido à necessidade do uso de temperaturas elevadas e de equipamentos de elevado custo, como autoclave e sistemas de moldagem por compressão a quente. Nesse sentido torna-se clara a necessidade da utilização de resinas termoplásticas que possam ser processadas em temperatura ambiente, sem o comprometimento das propriedades mecânicas finais de um determinado componente. Um novo sistema de resina termoplástica, Elium 591[®], baseado em monômeros de metil metacrilato (MMA) em estado líquido e iniciador do tipo peróxido de benzoíla (PBO) em estado sólido, o primeiro de sua geração com baixa viscosidade em temperatura ambiente, como as resinas termorrígidas, vem para corroborar na indústria e na academia, podendo ser processado por técnicas de infusão, como moldagem por transferência de resina assistida por vácuo (VARTM) e moldagem por transferência de resina (RTM) (BHUDOLIA *et al.*, 2017), além de técnicas de enrolamento filamentar (HIZLI, 2019).

As propriedades finais dos sistemas MMA/PBO dependem do grau de interação entre os seus grupos reativos durante a polimerização, que, por sua vez, pode ser associado aos calores produzidos no processo e seus respectivos eventos exotérmicos (GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2018). Nesse sentido, a determinação dos parâmetros cinéticos por intermédio de análises térmicas experimentais e métodos matemáticos torna-se de grande importância. Os parâmetros cinéticos podem ser aplicados em modelagens matemáticas para a definição dos tempos e de temperaturas necessários para garantir a total conversão do polímero durante os ciclos de moldagem, assegurando propriedades intrínsecas do polímero em seu estado vítreo/estrutural e possibilitando o máximo desempenho do mesmo durante seu uso na engenharia (RAPONI *et al.*, 2018).

Durante o processo de conversão e de transição não linear de fases, o material polimérico sai de um estado líquido de baixa viscosidade (indução), passa por um estado de borracha (gelificação) e posteriormente atinge um estado vítreo (vitrificação), como consequência do incremento de sua massa molar, consequentemente, alterando suas propriedades viscoelásticas durante o processo, causando grande impacto na qualidade final dos polímeros (ABREU, 2008). A etapa de gelificação é governada pela cinética química podendo esta ser avaliada pelas equações de Arrhenius e, portanto, passível de uma segunda modelagem matemática para determinação dos parâmetros cinéticos específicos para essa etapa (ARTMANN, 2008). Sendo assim, no presente trabalho, os sistemas MMA/PBO (resina Elium[®] 591) em vários teores de iniciador foram submetidos a avaliações dinâmicas e isotérmicas em viscosímetro tipo Brookfield, sendo os valores de tempo de gelificação (t_{gel}) obtidos e aplicados em modelagens matemáticas para a determinação das energias de ativação (E_a) específicas para a etapa de gelificação.

Experimentos de análise dinâmico-mecânica (DMA), muito utilizados para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) de materiais viscoelásticos (MENBARI *et al.*, 2016), foram aplicados para monitorar as mudanças de viscosidade dos materiais e correlacionados com o comportamento do material via viscosimetria de Brookfield, que finalmente puderam ser correlacionadas ao grau de conversão do polímero (α) via cinética química.

1.2 MOTIVAÇÃO

Este estudo colabora para a produção de artefatos utilizados nas indústrias aeronáutica, espacial, de petróleo e gás, e diversas outras, com sustentabilidade, uma vez que se aplica

material polimérico reciclável, termoplástico líquido, buscando a substituição dos materiais termorrígidos não recicláveis, atualmente em uso.

O estudo foca no desenvolvimento de modelos e correlações de resultados obtidos via calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA), análise termogravimétrica (TGA), estudos de cinética química e viscosimetria de Brookfield para prever o grau de conversão e o comportamento viscoelástico dos sistemas poliméricos. Tais resultados permitem compreender a viscosidade mínima, gelificação e vitrificação, que são os principais fatores das reações fenomenológicas e químico-reológicas necessários para efetivamente aplicar ciclos de polimerização multi-patamar, em processos como autoclave, moldagem por compressão a quente e outros, utilizados na indústria para a produção de peças e produtos de engenharia em materiais poliméricos.

Sendo assim, a obtenção de polímeros em seus estados vítreos com a máxima qualidade final passa pela necessidade da aplicação de modelos matemáticos que relacionem o processo de polimerização, características viscoelásticas do material e suas propriedades constitutivas.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos principais compreender as características cinéticas de polimerização e o comportamento viscoelástico de um novo sistema termoplástico. O material em questão, de nome comercial Elium[®] 591, é baseado em copolímeros de metil metacrilato (MMA) utilizando peróxido de benzoíla (PBO) como iniciador, formando matriz polimérica reciclável. Durante o desenvolvimento deste estudo foram avaliadas três concentrações distintas de iniciador PBO.

Para atingir tal objetivo foram considerados seis aspectos no que tange o estado da arte com este novo polímero termoplástico líquido:

- Avaliação da cinética de polimerização, em distintas concentrações de iniciador PBO, determinando os parâmetros cinéticos relacionados, como: entalpias do processo, grau de conversão, energias de ativação, ordens de reações e fatores de colisão.

- Avaliação da cinética de gelificação e energias de ativação específicas para o processo de transição não linear da resina termoplástica durante o seu estado de gel, via viscosimetrias de Brookfield em modos dinâmico e isotérmico.

- Análises dinâmico-mecânicas para a determinação dos módulos de perda e armazenamento, além da tangente de perdas e temperaturas de transição vítrea dos sistemas poliméricos MMA/PBO.

- Correlação entre as temperaturas de transição vítrea obtidas via DMA com as viscosidades dinâmicas e temperaturas obtidas via viscosimetria de Brookfield e os graus de conversão (α) obtidos a partir dos estudos cinéticos.

- Avaliação das temperaturas relacionadas aos fenômenos de decomposição térmica e temperaturas de transição vítrea.

1.4 METODOLOGIA UTILIZADA

Além do Capítulo 1, Introdução, esta tese é composta por outros quatro capítulos, referências bibliográficas e um anexo, sendo os capítulos:

- Capítulo 2, Revisão da Literatura, neste capítulo são apresentados os conteúdos e teorias necessários para a fundamentação científica, com base em literatura consagrada, atualizada e de relevância no meio.

- Capítulo 3, Materiais e Métodos, apresenta de forma sistêmica informações relacionadas aos reagentes e materiais, as normativas para a execução dos procedimentos laboratoriais, além dos equipamentos, suas especificações técnicas e parâmetros de processos aplicados no trabalho. Ainda no Capítulo 3 são abrangidos métodos de cálculos, equacionamentos, modelos matemáticos e variáveis relacionadas.

- Capítulo 4, Resultados e Discussões, apresenta e discute os resultados obtidos até o momento por meio da aplicação das técnicas de caracterização e equacionamentos para o polímero em questão.

- Capítulo 5, Considerações Finais, apresenta as conclusões obtidas.

- Referências Bibliográficas, literatura consultada em ordem alfabética, segundo a norma ABNT NBR 6023 de 2002.

- Anexo A – ELIUM[®] 591 Technical Datasheet.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas originárias a partir da junção de diversas unidades de repetição (poli – várias, mero – unidade de repetição) e dependendo de sua estrutura química, número médio de unidades de repetição por cadeia e ligações químicas presentes, podem ser divididos em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras (CANEVAROLO, 2010). Como *commodity*, os polímeros são genericamente chamados de plásticos. Plásticos são materiais eficientes para diversas aplicações, nesse sentido estão a nossa volta cotidianamente e raras são as exceções de objetos que não contém plásticos. De fato, o corpo humano é formado em grande parte por polímeros naturais: ossos, músculos, DNA, enzimas, pele, cabelos para mencionar alguns (TEEGARDEN, 2004). Muito do que se come é constituído principalmente de polímeros naturais: carnes (proteína), leite (proteínas), vegetais (celulose), dentre outros.

Os materiais que são utilizados para armazenar os alimentos, para mantê-los protegidos de microorganismos, são polímeros sintéticos. As roupas são todas feitas de polímeros, sejam eles naturais (algodão, linho, seda) ou sintéticos (poliésteres, náilon) (TEEGARDEN, 2004).

O dia a dia é dependente de diversos polímeros sintéticos em aplicações médicas, incluindo embalagens estéreis, bolsas de sangue, aparatos cirúrgicos, sistemas de transporte e entrega de medicamentos externa e internamente ao corpo humano, órgãos artificiais e próteses (TEEGARDEN, 2004). Além de inúmeras aplicações na engenharia e na indústria, nos setores automotivo, aeronáutico, de construção, elétricos e eletrônicos, e outros, não há fronteiras para o número de aplicações para os polímeros, o limite é a imaginação.

Segundo a Plastics Europe (2018) as maiores demandas por materiais plásticos são embalagens (39,7%), setor de construção (19,8%), indústria automotiva (10,1%), setor de elétricos e eletrônicos (6,2%), lazer e esportes (4,1%), agricultura (3,4%) e os 16,7% restantes distribuídos entre equipamentos médicos, peças técnicas usadas para engenharia e construção de máquinas, além de mobília e acessórios (PLASTICS EUROPE, 2018).

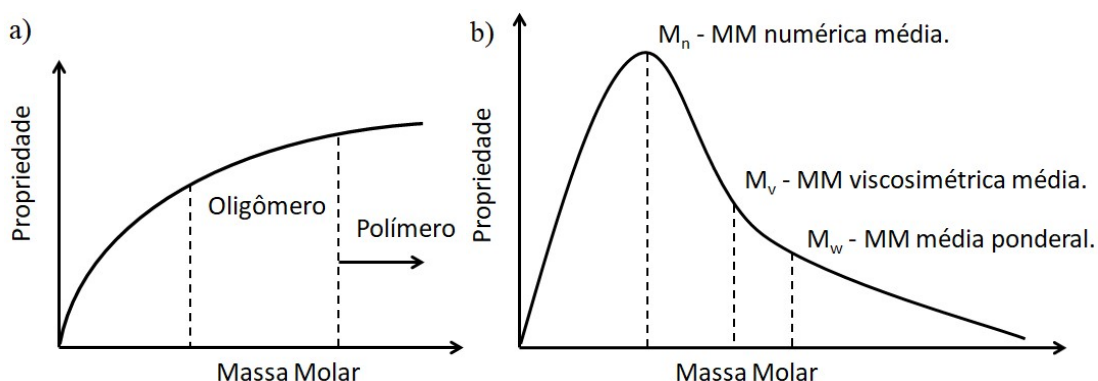
2.1.1 Relação massa molar e propriedades dos polímeros

Os polímeros são classificados de diversas maneiras, sendo as formas mais comuns, classificação com base na estrutura química, com base no método de síntese ou produção, dentre outros.

Diversas propriedades de um polímero dependem do tamanho de sua molécula, ou seja, de sua massa molar. Um mesmo polímero pode ter cadeias com diferentes tamanhos, contendo ampla faixa de valores para sua massa molar. Quanto maior a variedade de massas molares, polidispersividade, constituindo uma substância química, maior a dispersão de propriedades. Sendo assim, é de se esperar possibilidades de desenvolvimento de propriedades específicas, o que é interessante, na produção de vários tipos (*grades*) de polímeros, atendendo às necessidades específicas de cada uma de suas inúmeras aplicações (CANEVAROLO, 2010; MANRICH, 2005).

A Figura 1a representa a variação assintótica de uma propriedade polimérica tendendo a um valor referência com o aumento da massa molar do polímero (CANEVAROLO, 2010).

Figura 1 – (a) variação de propriedades de um polímero em função do aumento da massa molar (MM); (b) distribuição de massas molares de polímeros.



Fonte: Adaptado Canevarolo (2010) & Manrich (2005).

Como a massa molar de um polímero apresenta uma distribuição de valores, o seu cálculo deve ser estatístico, o que leva a obtenção de diversos tipos de massas molares médias, algumas são apresentadas na Figura 1b. A massa molar numérica média ($\overline{M}_n$) é definida como a massa molar de todas as cadeias, dividida pelo número total de cadeias, desse modo considera fortemente o número de cadeias. Por outro lado, a massa molar ponderal média ($\overline{M}_w$) considera a massa das cadeias poliméricas, nesse sentido a massa molar de cada fração contribui para o cálculo. A massa molar viscosimétrica média ($\overline{M}_v$) pode ser obtida por meio de medidas de viscosidade intrínseca do polímero (CANEVAROLO, 2010; MANRICH,

2005). A Tabela 1 apresenta a polidispersividade característica de algumas reações de polimerização com distintos mecanismos. Quanto menor é a diferença entre $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$ menor a dispersão, sendo assim, os polímeros vivos (polimerização por processos vivos) apresentam massa molar distribuídas de maneira mais estreita (CANEVAROLO, 2010 & MANRICH, 2005), indicando um processo de polimerização mais controlado e com menores variações.

Tabela 1 – Polidispersividade atribuída a alguns mecanismos reativos de polimerização.

Formas de obtenção de polímeros	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
Polímeros vivos (polimerização aniônica)	1,01 a 1,05
Polímeros de condensação	2
Polímeros de adição	2 a 5
Polímeros de coordenação	8 a 30
Polímeros ramificados	10 a 50

Fonte: Adaptada de Canevarolo (2010).

A Tabela 2 apresenta as faixas de massas molares de alguns polímeros versáteis e com inúmeras aplicações em diversos setores.

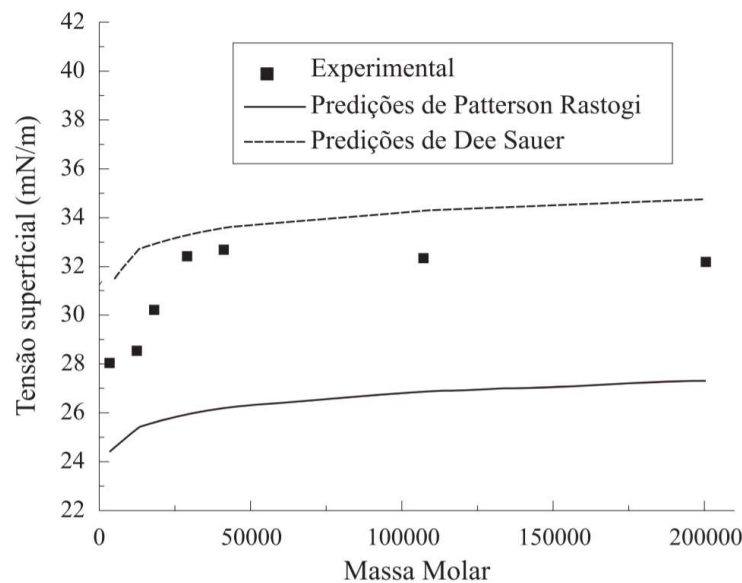
Tabela 2 – Faixa de massas molares médias para alguns polímeros.

Polímero	Faixa de Massas Molares Médias (g. mol ⁻¹)
Poliétileno de baixa densidade	$\overline{M}_n$ entre 20.000 e 40.000
Poliétileno de alta densidade	$\overline{M}_n$ entre 20.000 e 60.000
Polipropileno	$\overline{M}_n$ entre 30.000 e 50.000
Poliestireno	$\overline{M}_v$ entre 50.000 a 200.000
Poli(metacrilato de metila)	$\overline{M}_n$: suspensão 60.000, solução 90.000 e massa 500.000 a 1 x 10 ⁶
Poli(cloreto de vinila)	$\overline{M}_n$ entre 30.000 a 80.000
Poliâmida 6,6	$\overline{M}_n$ entre 10.000 e 40.000
Poli(tetrafluor-etileno)	$\overline{M}_n$ entre 400.000 e 5 x 10 ⁶
Borracha natural	Entre 200.000 e 400.000

Fonte: Adaptada de Manrich (2005).

A Figura 2 apresenta a tensão superficial em função da massa molar para o poliestireno (PS), conforme estudos de Moreira e colaboradores (MOREIRA *et al.*, 2003). O gráfico apresenta os dados experimentais e as curvas de predições teóricas segundo dois modelos. Nesse estudo observou-se que a tensão superficial do PS aumentou quando a massa molar de poliestireno variou de 3.400 a 41.200 g/mol. O mesmo gráfico também indica que massas molares superiores a 41.200 g/mol praticamente não alteram essa propriedade.

Figura 2 – Tensão superficial em função das massas molares do poliestireno.



Fonte: Moreira *et al.* (2003).

Conforme mencionado, as propriedades de um polímero estão diretamente relacionadas à sua massa molar, que por sua vez estão relacionadas ao tamanho das cadeias poliméricas, o que interfere na microestrutura do material, fechando um ciclo importante para a aplicação final do polímero. A Equação 1, conhecida como equação de Mark-Houwink ou equação de Mark-Houwink-Sakurada, apresenta a correlação entre a viscosidade intrínseca de um polímero em solução, propriedade característica do material, e a massa molar do polímero (WANG; HUANG; HUANG, 2016; QANDIL *et al.*, 2018; CANEVAROLO, 2010; WAGNER, 1987).

$$[\eta] = k M^a \quad (1)$$

Onde:

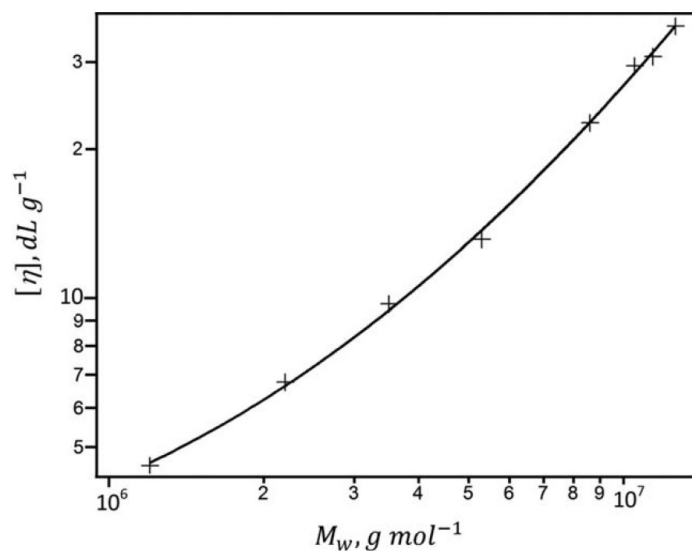
$[\eta]$ é a viscosidade intrínseca;

k e a são constantes dependentes do polímero, solvente e da temperatura;
 M é a massa molar do polímero.

Na equação de Mark-Houwink o valor da constante k é afetado pela polidispersividade das amostras do polímero, sendo a equação usualmente aplicada para polímeros de estreita dispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \sim 1$), para polímeros polidispersos a constante k deve ser corrigida utilizando fator de correção apresentado em Handbooks de Polímeros (WANG; HUANG; HUANG, 2016; MARK, 2009).

Wang *et al.* apresentam a relação entre a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e a massa molar para homopolímeros e copolímeros da poliacrilamida (PAM) de ultra-alta-massa-molar (WANG; HUANG; HUANG, 2016). Em seu trabalho Wang *et al.* criam um método automatizado para análises de massa molar, por meio do qual foram determinadas as massas molares médias ($\overline{M}_w$) da PAM. Os valores de $\overline{M}_w$ foram correlacionados com valores de viscosidade intrínseca dos mesmos materiais, obtidos em viscosímetro com solução de NaCl 1,0 M. O gráfico de $[\eta]$ em função $\overline{M}_w$ é apresentado na Figura 3 para a faixa de massas molares compreendida entre $1,2 \times 10^6$ e $12,6 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$.

Figura 3 – Gráfico da viscosidade intrínseca em função da massa molar média da PAM e a relação de Mark-Houwink quadrática.



Fonte: Wang; Huang; Huang (2016).

A mesma Figura 3 apresenta a relação de Mark-Houwink (Equação 1), para o polímero PAM, sendo a relação equacionada por regressão quadrática para toda a faixa de massas molares, conforme equação (2):

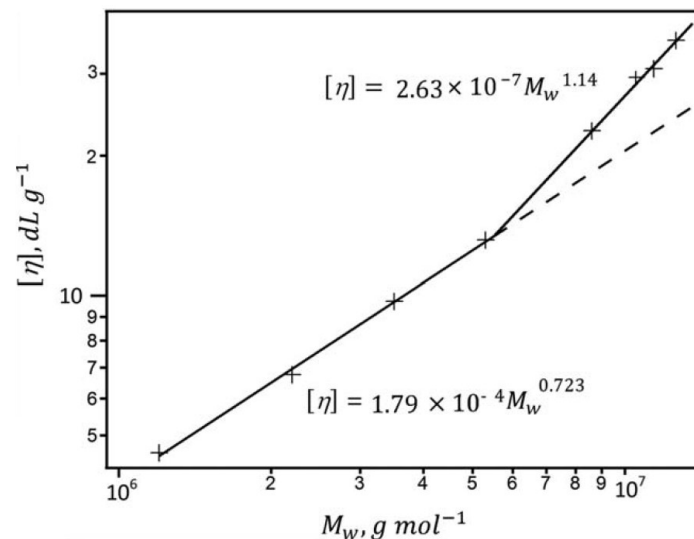
$$\log[\eta] = 0,341 (\text{Log } M_w)^2 - 3,63 \text{Log } M_w + 10,11 \quad (2)$$

Wang *et al.* também determinaram que a relação viscosidade intrínseca-massa molar para o PAM pode ser expressa por duas equações lineares em escala logarítmica, em faixas específicas de massa molar, conforme apresentado nas equações 3 e 4 (WANG; HUANG; HUANG, 2016), e representado na Figura 4.

$$[\eta] = 1,79 \times 10^{-4} M_w^{0,723} \text{ dL g}^{-1}, \quad M_w \leq 5,3 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \quad (3)$$

$$[\eta] = 2,63 \times 10^{-7} M_w^{1,14} \text{ dL g}^{-1}, \quad M_w \geq 5,3 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \quad (4)$$

Figura 4 – Gráfico da viscosidade intrínseca em função da massa molar média da PAM e as relações de Mark-Houwink lineares para faixas específicas de ($\overline{M}_w$).



Fonte: Wang; Huang; Huang (2016).

Relações de Mark-Houwink similares e não lineares de viscosidade intrínseca-massa molar para o poli(metilmacrilato) (PMMA) foram observadas por Wagner (1987), em ampla faixa de massas molares desse polímero, a Tabela 3 apresenta algumas das relações.

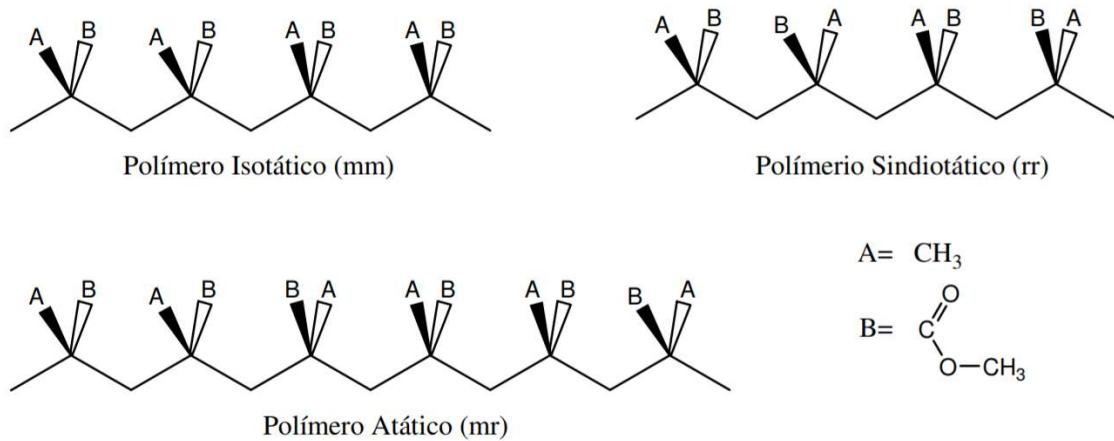
Tabela 3 – Relações recomendadas de viscosidade intrínseca-massa molar para o poli(metilmetacrilato).

Solvente	T (°C)	Equação Mark-Houwink
Benzeno		
$\overline{M}_n < 44\ 000$	30	$[\eta] = 104 \times 10^{-3} M_n^{0,50}$
$\overline{M}_n > 44\ 000$	30	$[\eta] = 6,27 \times 10^{-3} M_n^{0,76}$
$\overline{M}_w < 35\ 000$	30	$[\eta] = 5,2 \times 10^{-3} M_w^{0,76}$
Tolueno		
$\overline{M} < 70\ 000$	25	$[\eta] = 78 \times 10^{-3} M^{0,50}$
$\overline{M} > 70\ 000$	25	$[\eta] = 7,1 \times 10^{-3} M^{0,73}$
Propanona		
PMMA Convencional	25	$[\eta] = 7,5 \times 10^{-3} M^{0,70}$
PMMA Isotático	30	$[\eta] = 23 \times 10^{-3} M^{0,63}$

Fonte: Adaptada de Wagner (1987).

Na Tabela 3 são consideradas as relações entre propriedade-massa molar para PMMA convencional e PMMA isotático, sendo que taticidade, ou seja, a maneira como as unidades repetitivas se posicionam na cadeia polimérica, conforme mostra a Figura 5 (FABRI, 2006; CANEVAROLO, 2010), afeta os valores de ambas as constantes de Mark-Houwink, k e a. Nesse sentido torna-se claro o impacto do arranjo dos grupos laterais do polímero na propriedade do material, viscosidade intrínseca, que por sua vez se relaciona com a massa molar do polímero através de Mark-Houwink. Polímeros podem ser desenvolvidos para que suas propriedades atendam diversas e específicas aplicações, sendo assim, são materiais de grande versatilidade.

Figura 5 – Possíveis taticidades do PMMA.



Fonte: Fabri (2006).

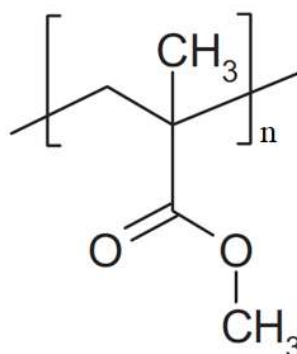
2.2 TERMOPLÁSTICOS

Os polímeros possuem diversas classificações, sendo os termoplásticos aqueles que ao passarem por um aumento considerável de temperatura, amolecem e voltam a fluir, podendo, assim, ser considerados em novos processos de moldagem. No processo de amolecimento e fluidez a pressão pode colaborar de maneira tímida, sendo que removidas a temperatura e a pressão do processo, o polímero se solidifica novamente em um novo design conforme desejado. Sendo assim, podem ser reutilizados, ou seja, são recicláveis. Essa transformação viscoelástica do polímero, mediante principalmente ao aumento e redução da temperatura é um processo físico e reversível, e pode ser repetido por significativo número de vezes sem que o material passe por grande depreciação de suas propriedades (CANEVAROLO, 2010).

2.2.1 Poli(metilmetacrilato)

O PMMA é um polímero acrílico termoplástico, conhecido por suas características de transparência, dureza e rigidez (STUART, 2002). A unidade de repetição do PMMA é apresentada na Figura 6.

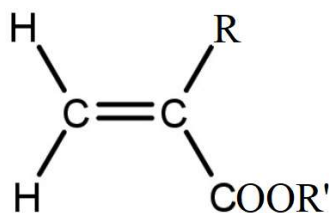
Figura 6 – Estrutura molecular do PMMA.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os ésteres de ácido acrílico e ácido metacrílico são os principais responsáveis pela formação de polímeros acrílicos, ou seja, são etilenos substituídos de maneira não simétrica e com fórmula química geral conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Estrutura molecular do éster acrílico.



Fonte: Produção do próprio autor.

Com $R = H$ para acrilatos e $R = \text{CH}_3$ para metacrilatos. O radical substituinte R' pode ser de extensa variedade, desde cadeias de n-alquil até grupos funcionais mais complexos. De maneira geral são ésteres acrílicos (KRICHELDORF; NUYKEN; SWIFT, 2005).

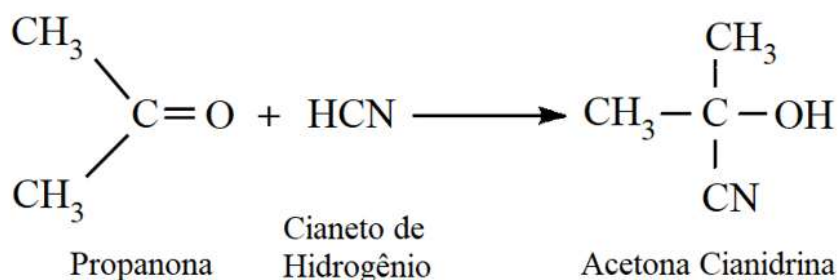
O primeiro relatório relacionado a um polímero acrílico foi publicado em 1877 por Fittig e Paul e em 1880 por Fittig e Engelhorn e por Kahlbaum, os quais observaram a reação de polimerização de ambos acrilatos e metacrilatos. Contudo, o reconhecimento dos potenciais de aplicação dos polímeros acrílicos ficou com O. Röhm, em 1901. Röhm continuou seus trabalhos e obteve uma patente pelos Estados Unidos da América referente à vulcanização de acrilatos com uso de enxofre em 1914 (KRICHELDORF; NUYKEN; SWIFT, 2005). Em 1924 foram publicados detalhes da polimerização de metil e etilmetacrilatos (BARKER & SKINNER, 1924). A primeira produção industrial de polímeros baseados em ésteres acrílicos foi iniciada em 1927 por Röhm & Haas na Alemanha. Depois, em 1934, a Röhm & Haas Co. foi capaz de produzir o primeiro ‘vidro’ orgânico (Plexiglas)

por meio da polimerização em molde de metilmetacrilato. Logo na sequência indústrias como ICI (Imperial Chemical Industries, England), Röhm & Hass Co. (Estados Unidos) e DuPont iniciaram a produção dos ‘vidros’ acrílicos (KRICHELDORF; NUYKEN; SWIFT, 2005). O que levou a quantidade de poli(metilmetacrilato) produzido, como homopolímero ou copolímero, a exceder a quantidade total de todos os demais acrílicos produzidos juntos (BRYDSON, 1999).

2.2.2 Preparação dos monômeros metil metacrilato (MMA)

A comercialização e utilização de sucesso do PMMA deve-se também ao processo de produção de seu monômero a partir da acetona, o que permite a produção do material em preços competitivos. Primeiramente, a acetona (propanona) reage com o cianeto de hidrogênio para formar a acetona cianidrina (Figura 8) (BRYDSON, 1999).

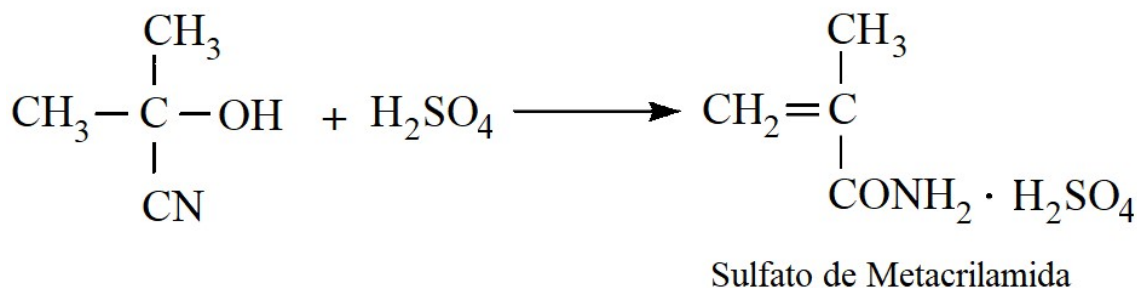
Figura 8 – Formação da acetona cianidrina.



Fonte: Produção do próprio autor.

A cianidrina é então submetida a uma hidrólise refrigerada com ácido sulfúrico 98% para a obtenção do sulfato de metacrilamida (Figura 9) (BRYDSON, 1999).

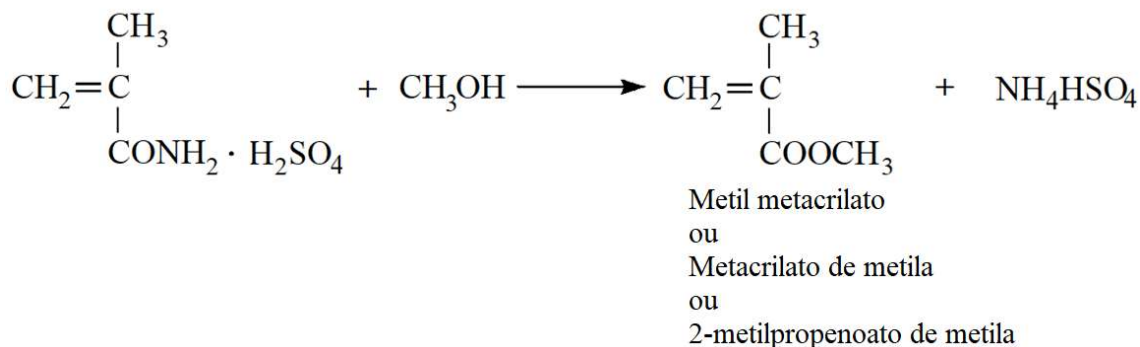
Figura 9 – Formação do sulfato de metacrilamida.



Fonte: Produção do próprio autor.

Sendo que o sulfato de metacrilamida não é isolado do meio reativo, sendo misturado com metanol na presença de água para sofrer esterificação (Figura 10) (KRICHELDORF; NUYKEN; SWIFT, 2005).

Figura 10 – Etapa de esterificação na formação do MMA.

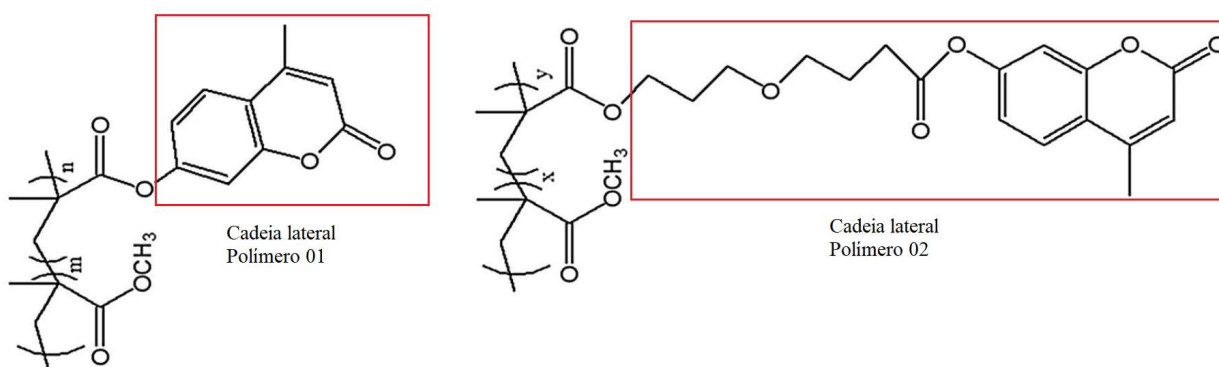


Fonte: Produção do próprio autor.

O PMMA encontra inúmeras aplicações, como por exemplo, na forma de placas acrílicas translúcidas, rígidas e de múltiplas colorações, e.g., Perspex[®] produzida pela Perspex International, Plexiglas[®] da Evonik e Corian[®] da DuPont, o último utilizado como material decorativo em uma variedade de aplicações residenciais e comerciais (DORAN & CATHER, 2014).

O PMMA pode ainda ser encontrado na forma líquida para técnicas de infusão e moldagem, como por exemplo, em aplicações para obtenção de copolímeros eletro-ópticos com cadeias orgânicas laterais, o que altera suas características elétricas e ópticas, permitindo sua aplicação em cristais líquidos (em inglês – *liquid crystal* – LC) (NAJJAR; BIGDELI, 2018). A Figura 11 apresenta o polímero para aplicação LC.

Figura 11 – PMMA com cadeias laterais para aplicação LC.



Fonte: Adaptado de Najjar; Bigdeli (2018).

A empresa Arkema lançou sua primeira linha de termoplástico líquido baseado em monômeros MMA, Elium[®], que pode ser transformado em peças automotivas utilizando os mesmos processos já usados para resinas termorrígidas, com a vantagem da Elium[®] ser reciclável. Segundo o fabricante, esse polímero baseado em MMA veio para cortar custos na produção, reduzir peso nas peças de engenharia, e pode ser utilizado em processos de soldagem polimérica ou colagem já aplicadas em escala industrial (REINFORCED Plastics, 2014). A resina líquida termoplástica empregada neste trabalho apresenta-se como estado da arte de uma nova geração de materiais. Possui baixa viscosidade e empregabilidade na fabricação de peças de engenharia de formas complexas ou não, no setor automotivo, aeronáutico, artigos esportivos, componentes mecânicos, casa e construção, eletroeletrônicos, além de outros. A família de produtos Elium[®] vem com o objetivo principal de substituir as resinas termorrígidas não recicláveis, como as resinas da família epóxi, porém, mantendo as propriedades mecânicas necessárias (ARKEMA, 2019). Nesse sentido o material empregado neste trabalho é considerado como reciclável.

O PMMA entra na composição e fabricação de membranas seletivas ao gás oxigênio para aplicações em baterias de Lítio-ar (CAO *et al.*, 2015). Materiais multifuncionais microcelulares de baixa massa molar baseados em PMMA e nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram produzidos com propriedades específicas para aplicação na proteção contra interferência eletromagnética (ZHANG *et al.*, 2017).

Além disso, o PMMA e suas fibras encontram inúmeras aplicações. Em estado elastomérico ganharam espaço para aplicações especiais após ganho de resistência ao calor. Tintas acrílicas se tornaram amplamente aceitas, particularmente na indústria de veículos. Muitos adesivos, incluindo as conhecidas super-colas, tem como base polímeros acrílicos (BRYDSON, 1999).

Atualmente, uma grande variedade de materiais acrílicos está disponível com um extenso espectro de propriedades e aplicações. O mundo dos acrílicos, conhecido do dia a dia é um adjetivo para aplicação contínua e versatilidade, podendo atender distintas pessoas com diferentes produtos, desde as fibras, passando pelas tintas e adesivos industriais, até placas e outros.

2.3 MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO

As reações de polimerização ocorrem por meio de união sucessiva de moléculas mais simples (monômeros) para a formação de macromoléculas de elevada massa molar.

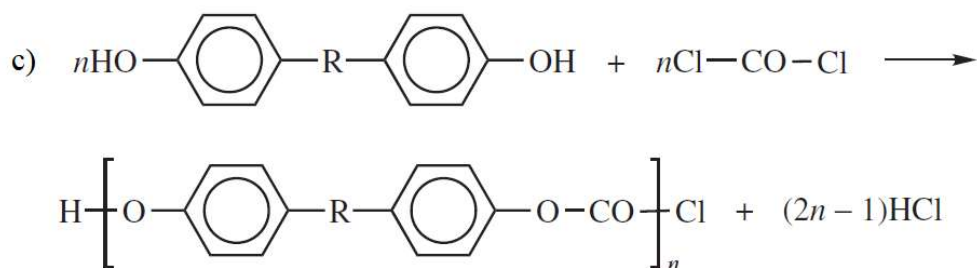
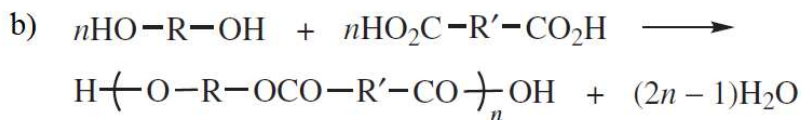
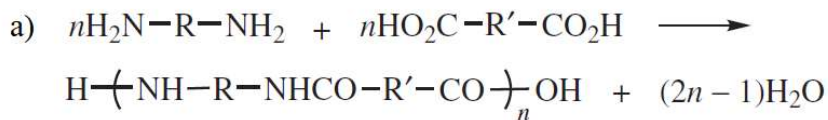
Inicialmente, as polimerizações não possuem velocidade, saindo do patamar nulo e atingindo uma velocidade máxima, na qual permanecem por certo tempo de maneira praticamente constante (COUTINHO & OLIVEIRA, 2006).

Dentre as classificações possíveis para as polimerizações há aquela que divide os mecanismos de polimerização em: adição em cadeia ou condensação em etapas, de acordo com suas respectivas cinéticas.

2.3.1 Policondensação em etapas

A polimerização em etapas ocorre pela sucessiva condensação de moléculas menores devido à interação entre grupos funcionais reativos misturados como precursores, levando ao crescimento da cadeia polimérica, conforme pode ser visualizado na Figura 12 (ODIAN, 2004). Na Figura 12a pode-se observar a formação de poliamidas a partir de diaminas e diácidos com a eliminação de água. A Figura 12b apresenta a polimerização para formação de poliésteres a partir de diácidos e diálcoois, também com condensação de água. Finalmente, na Figura 12c, há a reação entre composto aromático de duas oxidrilas com o gás fosgênio, com eliminação de cloreto de hidrogênio.

Figura 12 – Exemplos de reações de polimerização em etapas.



Fonte: Adaptado de Odian (2004).

Na polimerização em etapas macromoléculas de elevada massa molar são obtidas somente próximo ao término da reação (conversão maior que 98%), sendo assim, o tamanho das macromoléculas depende do grau de conversão neste mecanismo de polimerização. O tamanho das moléculas poliméricas aumenta de maneira modesta neste tipo de polimerização, passando de monômero para dímero, trímero, tetrâmero, pentâmero, um trímero mais um trímero podendo formar um hexâmero e assim por diante.

2.3.2 Polimerização em cadeia

A polimerização em cadeia, por sua vez, pode ser classificada de acordo com seu processo de iniciação, em polimerização via radicais livres, polimerização iônica e polimerização por coordenação (Ziegler-Natta) (CANEVAROLO, 2010; COUTINHO & OLIVEIRA, 2006; KRICHELDORF; NUYKEN; SWIFT, 2005; STUART, 2002).

Na polimerização em cadeia há a necessidade da formação de um centro ativo, ou por meio de incidência de energia diretamente sobre os monômeros ou pela adição de um iniciador ao meio reativo, sendo o último método utilizado neste trabalho por meio da adição em concentrações definidas de iniciador PBO. As equações (5) e (6) consideram os dois cenários de formação do centro ativo (COUTINHO & OLIVEIRA, 2006).



A Tabela 4 apresenta as principais diferenças entre a polimerização em cadeia e em etapas.

Tabela 4 – Principais características das polimerizações de crescimentos em cadeia e em etapas.

Polimerização em cadeia	Polimerização em etapas
Há vários mecanismos cinéticos.	Há apenas um mecanismo cinético.
Subprodutos não são formados durante a reação.	Há a produção de condensados de baixa massa molar.
Deve-se utilizar um iniciador.	Não há necessidade de iniciador.
Produce principalmente cadeias carbônicas.	Produce cadeia com presença de heteroátomo.
Monômeros apenas reagem com centros ativos gerados durante a iniciação, em propagação e/ou transferência de cadeia.	Monômeros podem reagir com outros monômeros ou com uma terminação de outra cadeia, o que leva ao rápido desaparecimento dos monômeros.
Crescimento rápido e preferencial, formando em baixos tempos polímeros de alta massa molar.	Crescimento aleatório e lento deve-se aguardar alta conversão para obtenção do polímero de alta massa molar.

Fonte: Adaptada de Coutinho & Oliveira (2006); Canevarolo (2010).

No que diz respeito a polimerizações em cadeia, a elevada reatividade dos centros ativos leva a adições sucessivas de grande número de monômeros em uma reação em cadeia, garantindo o crescimento e propagação da macromolécula. Após a iniciação por meio do centro ativo, a cadeia continua em crescimento ativo, até que seja atingida a terminação do processo, etapa na qual há reação que leva ao desaparecimento do centro ativo da ponta da cadeia polimérica (MOHAPATRA; KLEIMAN; KAHN, 2017). Polímeros como o PMMA, baseados em monômeros obtidos a partir de ácido acrílico e metacrílico, passam por esse mecanismo de polimerização (COUTINHO & OLIVEIRA, 2006; KRICHELDORF; NUYKEN; SWIFT, 2005; STUART, 2002).

A Tabela 5 apresenta os possíveis mecanismos de polimerização em cadeia para alguns monômeros vinílicos.

Tabela 5 – Mecanismos de polimerização em cadeia para alguns monômeros vinílicos.

Monômero	Iniciação		
	Radical livre	Catiônica	Aniônica
Acrilato de metila	X		X
Metacrilato de metila	X		X
Estireno	X	X	X
Cloreto de vinila	X		
Acetato de vinila	X		
Acrilonitrila	X		X
Isobutileno		X	

(X) Polimeriza

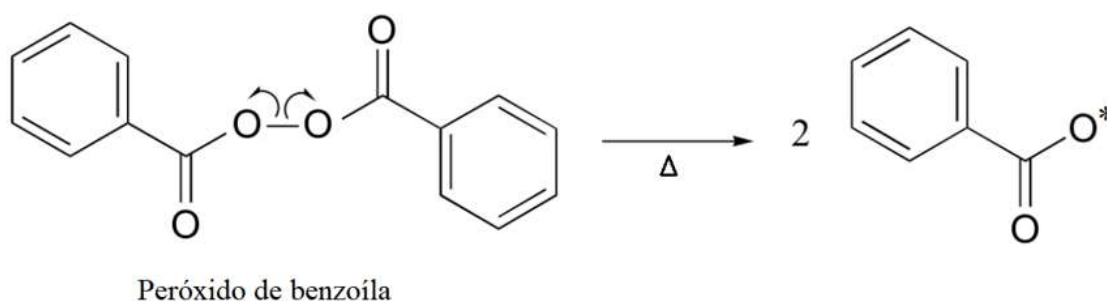
Fonte: Adaptada de Coutinho & Oliveira (2006).

2.3.2.1 Polimerização em cadeia via radicais livres

A polimerização em cadeia via radicais livres é o mecanismo específico aplicado para o material polimérico deste trabalho, Elium 591[®], composto principalmente de monômeros vinílicos MMA.

Normalmente são utilizados iniciadores termicamente instáveis que ao se decomporem em processos endotérmicos irão formar dois centros ativos, ou seja, iniciação por meio do peróxido de benzoíla, um peróxido termicamente instável. A Figura 13 apresenta a reação química de decomposição do PBO.

Figura 13 – Decomposição térmica do peróxido de benzoíla em centros ativos.

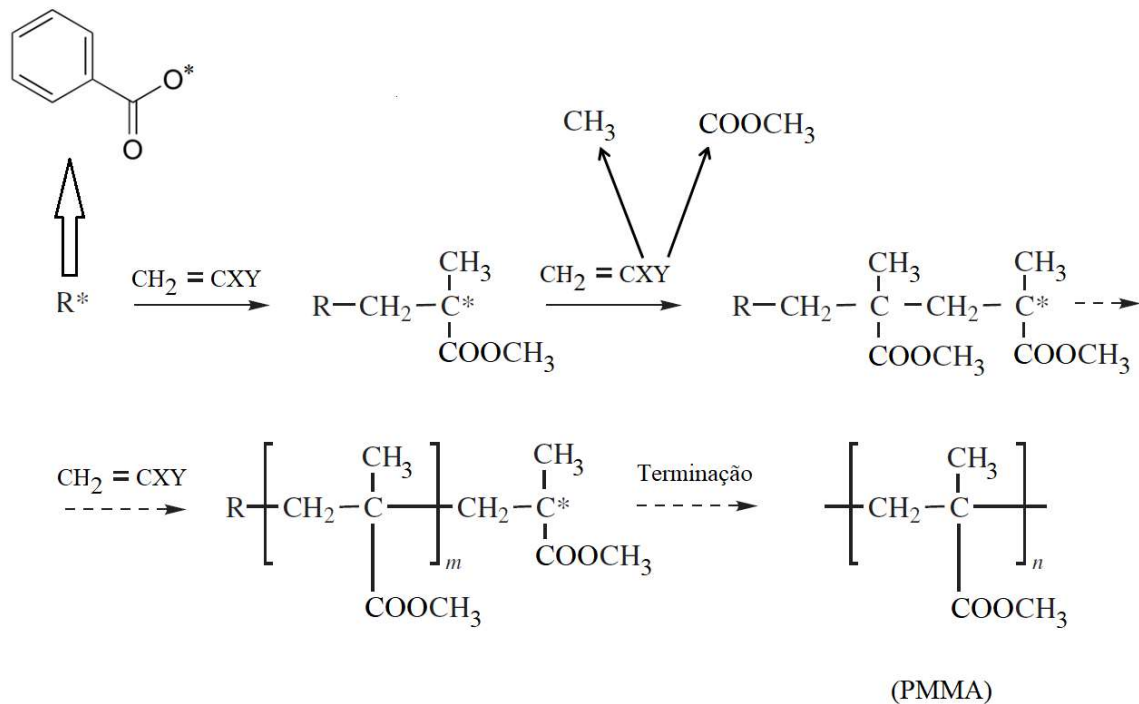


Fonte: Produção do próprio autor.

Como pode ser observado na Figura14, na polimerização em cadeia um iniciador origina o centro ativo R*, que no caso da polimerização em cadeia via radical livre será um

radical livre, e no caso da polimerização em cadeia iônica será um íon, cátion ou ânion. A polimerização ocorre pela propagação do centro ativo a partir de sucessivas adições de grande número de monômeros em uma reação em cadeia. É característica dessa polimerização que o crescimento da cadeia ocorra somente a partir do monômero reagindo com centro ativo (YONG; KUKSENOK; BALAZS, 2015).

Figura 14 – Polimerização em cadeia via radical livre para o PMMA.



Fonte: Adaptada de Odian (2004).

A taxa de propagação de uma polimerização em cadeia via radicais livres pode ser determinada por meio de estudo cinético (CARMEAN *et al.*, 2017; STUART, 2002).

A etapa de iniciação pode ser representada por (ZOLLER; GIGMES; GUILLANEUF, 2015):



Onde, k_d é a constante cinética de decomposição do iniciador e k_i a constante cinética da reação de iniciação da polimerização (STUART, 2002; VIRTANEN *et al.*, 2016). Deste modo, segundo Stuart (2002) a taxa de iniciação é dada por:

$$R_i = \frac{d[M^*]}{dt} = 2 f K_d [I] \quad (9)$$

Onde R_i é a taxa de iniciação, $[M^*]$ é a concentração de radicais livres, $[I]$ é a concentração de iniciador, e f é a eficiência do iniciador, normalmente entre 0,6 e 1,0; sendo que a última representa a fração de fragmentos de iniciador que realmente atua na polimerização (STUART, 2002; VIRTANEN *et al.*, 2016).

Para a etapa de propagação, os passos de propagação podem ser generalizados em apenas uma reação, conforme equação (10), na qual k_p é a taxa de propagação (STUART, 2002; ZOLLER; GIGMES; GUILLANEUF, 2015).



A etapa de terminação por sua vez pode ser representada pelas equações (11) e (12):



Onde, k_{tc} é a constante cinética da reação terminação por combinação e k_{td} é a constante cinética de terminação por desproporcionamento. A terminação por combinação vem da união entre uma ponta ativa de uma cadeia e a ponta ativa de outra cadeia, se os dois carbonos ativos conseguirem a distância necessária pode-se formar uma ligação covalente simples entre carbonos terminais de ambas as cadeias. Já no desproporcionamento, um hidrogênio do carbono cauda de uma cadeia radicalar é transferido para o carbono cabeça ativo de outra cadeia, formando uma extremidade com instauração terminal (CANEVAROLO, 2010).

Ambas as constantes k_{tc} e k_{td} podem ser combinadas em uma única constante k_t (STUART, 2002; VIRTANEN *et al.*, 2016). Dessa forma, a taxa de terminação pode ser calculada pela equação (13):

$$R_t = - \frac{d[M^*]}{dt} = 2 k_t [M^*]^2 \quad (13)$$

Em um processo de polimerização a taxa de iniciação e a taxa de terminação se tornam iguais ($R_i = R_t$) (STUART, 2002; VIRTANEN *et al.*, 2016), o que permite combinar as equações de (9) a (13), conforme apresentado na equação (14):

$$[M^*] = (f k_d [I] / k_t)^{1/2} \quad (14)$$

Onde k_d é a constante de dissociação do iniciador. A reatividade do centro ativo durante a etapa de propagação independe do tamanho da cadeia em crescimento, sendo assim, a etapa de propagação envolve o maior consumo de monômeros. Segundo Virtanen *et al.* (2016) e Stuart (2002), a taxa de redução da concentração de monômeros durante a polimerização pode ser expressa apenas considerando-se a etapa de propagação, resultando na equação (15):

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M^*] \quad (15)$$

substituindo a expressão de $[M^*]$ na equação (15) resulta na equação (16):

$$R_p = K_p (f k_d [I] / k_t)^{1/2} [M] \quad (16)$$

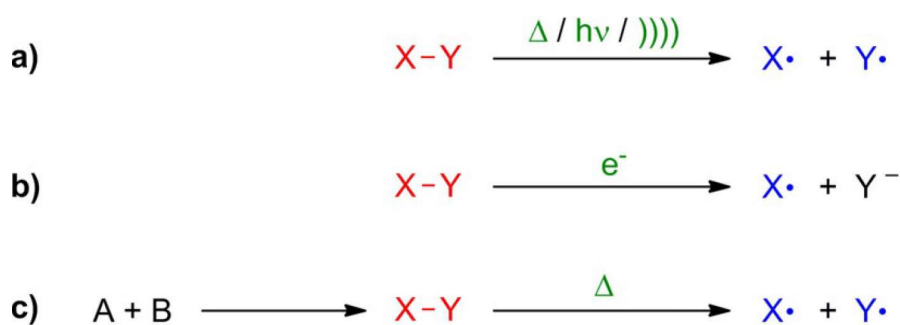
No presente trabalho a polimerização foi realizada em massa (em inglês – *bulk polymerization*), uma vez que a técnica de *bulk polymerization* de ésteres metacrílicos é muito importante na fabricação de folhas, tubos e materiais para moldagem a quente de PMMA (KRICHELDORF; NUYKEN; SWIFT, 2005; STUART, 2002). Nesta técnica, monômeros são diretamente misturados em teores predefinidos de iniciador. Existem três características importantes para a polimerização em massa de acrilatos e metacrilatos. Primeiramente, a contração volumétrica durante o processo reativo aparece mais fortemente quando comparado a outros monômeros. A segunda característica é o elevado calor de reação, acrilatos e metacrilatos normalmente reagem com elevada exotermia, levando a um aumento significativo de viscosidade do sistema (AKAE; SOGAWA; TAKATA, 2018; KRICHELDORF; NUYKEN; SWIFT, 2005). A última característica é o aparecimento de processos de ramificação e formação de ligações cruzadas, podendo levar a formação de redes insolúveis (AKAE; SOGAWA; TAKATA, 2018; KRICHELDORF; NUYKEN; SWIFT, 2005).

2.3.2.2 Iniciadores de polimerização via radicais livres e influência de seu teor

Conforme apresentado anteriormente, os iniciadores são substâncias instáveis que ao serem submetidas a certas temperaturas passam por termólise formando radicais livres por meio de cisão homolítica ou íons por meio de cisão heterolítica, sendo assim, formando centros ativos que podem iniciar o processo de polimerização. As temperaturas de polimerização para os polímeros baseados em acrilatos, geralmente, se localizam entre 60 e 120 °C. A escolha de um ou outro iniciador passa pela eficiência e desempenho do mesmo e seu tempo de meia-vida (KRYŚ; MATYJASZEWSKI, 2017), deve-se considerar também as questões relacionadas à segurança, uma vez que tais compostos têm a tendência a apresentar baixa estabilidade e elevada toxicidade, exigindo armazenamento e transporte especiais (BAO; CHENG, 2019), dentre outros fatores.

A cisão de ligações covalentes relativamente fracas presentes em iniciadores pode ser induzida por meio de temperatura (iniciação térmica), por meio de radiação UV (foto iniciação), ou ainda por meio de energia sonora (sono iniciação) (SZÉKELY & KLUSMANN, 2019). A Figura 15a apresenta esquematicamente cada um dos processos de iniciação descritos há pouco, para cada fonte de energia utilizada na cisão do iniciador, térmica (Δ), ultravioleta ($h\nu$) e ultrassom []]]]].

Figura 15 – (a) Fontes originadoras de cisão homolítica em iniciadores X-Y, térmica (Δ), ultravioleta ($h\nu$) e ultrassom []]]]]; (b) iniciação redox; (c) produção de iniciador *in situ*.



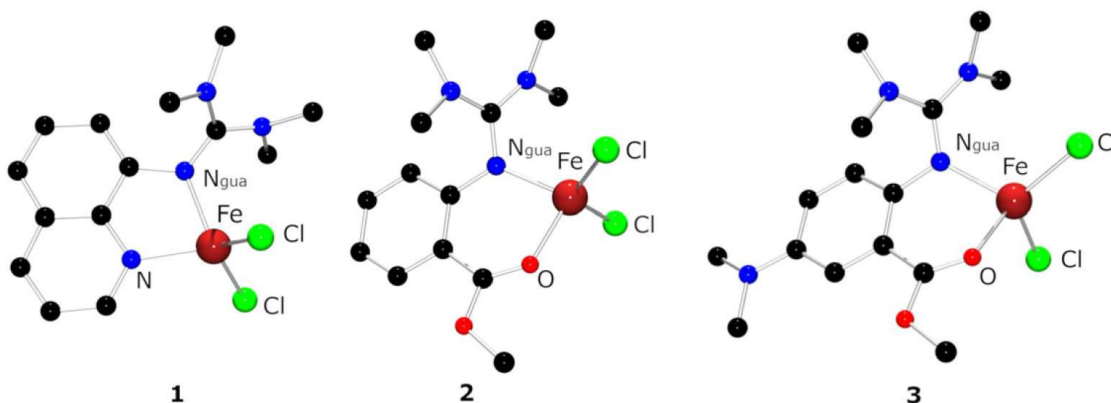
Fonte: Székely & Klusmann (2019).

A Figura 15b apresenta um caso de iniciação redox, na qual um agente ativo, chamado de acelerador, transfere um elétron para um iniciador, que se fragmenta em um radical livre e um ânion. A Figura 15c apresenta um terceiro caso no qual o iniciador é sintetizado durante a própria reação, produção *in situ*, e na sequência se decompõe em radicais na temperatura da reação (SZÉKELY & KLUSMANN, 2019).

As condições gerais para uma aplicação de sucesso de iniciadores de radicais são (KRICHELDORF; NUYKEN; SWIFT, 2005):

- a taxa de decomposição do iniciador deve ser razoavelmente constante durante a reação de polimerização. O efeito gaiola (em inglês – *cage effect*), que é a recombinação de radicais livres mesmo antes da polimerização, deve ser baixo, normalmente iniciadores do tipo azo-composto ($R-N=N-R'$) apresentam menor efeito gaiola do que iniciadores do tipo peróxido.
- reações laterais dos radicais livres devem ser reduzidas, ou seja, remoção de hidrogênio de cadeia polimérica por meio de peróxidos de dialquil e perésteres.
- Em adição aos iniciadores, catalisadores e agentes de transferência de cadeia podem ser utilizados, permitindo melhor controle da massa molar do polímero resultante, por meio de ativadores redox (KRYŚ; MATYJASZEWSKI, 2017), como sais de cobalto (BELLA *et al.*, 2015) e aminas terciárias (WANG; SUN; ZHAI, 2015). Catalisadores de diversos tipos podem acelerar o processo, isto é, complexos híbridos (RITTINGHAUS *et al.*, 2019), a Figura 16 apresenta a estrutura dos complexos híbridos de guanidina e ferro-II utilizados para super catálise por Rittinghaus (2019).

Figura 16 – Catalisadores do tipo complexos híbridos de guanidina e ferro-II.

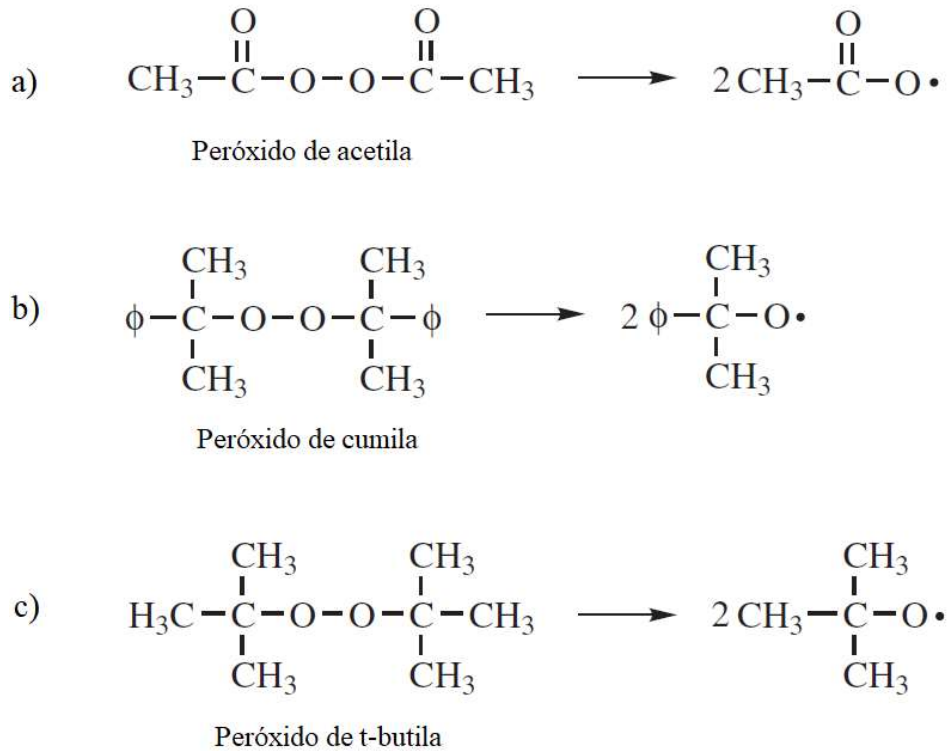


Fonte: Rittinghaus *et al.* (2019).

A quantidade de iniciadores disponíveis e aplicados não é tão vasta quanto outras classes de substâncias, usualmente os iniciadores são limitados a compostos com energia de quebra de ligações entre 100 e 170 kJ. mol⁻¹. Sendo assim, compostos com energia abaixo de 100 kJ. mol⁻¹ irão dissociar muito rapidamente e acima de 170 kJ. mol⁻¹ muito lentamente. Apenas algumas classes de compostos possuem as energias de dissociação características para aplicação como iniciadores, incluindo aqueles que possuem ligações O-O, S-S e N-O (ODIAN, 2004). Diversos tipos de peróxidos, disponíveis prontamente e estáveis em

condições ambientes, são amplamente utilizados como iniciadores. Por exemplo, o peróxido de benzoíla (PBO) da Figura 13, ou os peróxidos apresentados na Figura 17.

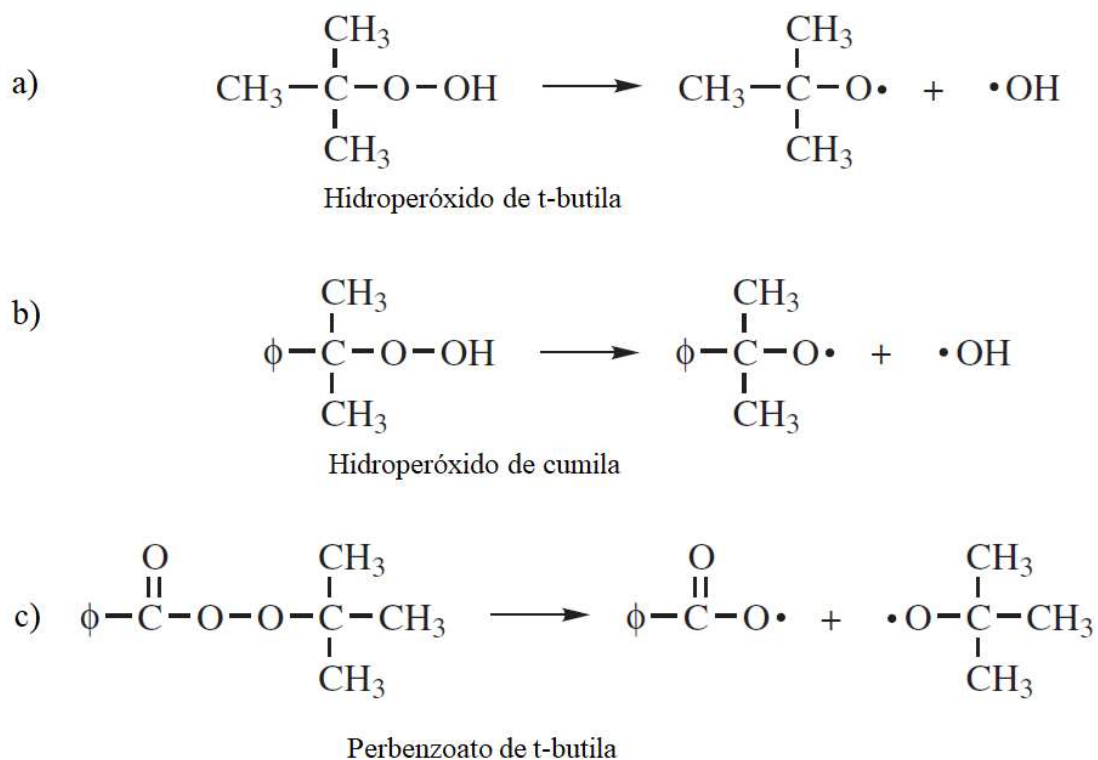
Figura 17 – Iniciadores do tipo peróxido e radicais livres.



Fonte: Adaptada de Odian (2004).

Pode-se ainda mencionar os iniciadores hidroperóxidos e os perésteres aplicados em polimerizações via radicais livres, a Figura 18 apresenta o hidroperóxido de t-butila e de cumila, além de um peréster.

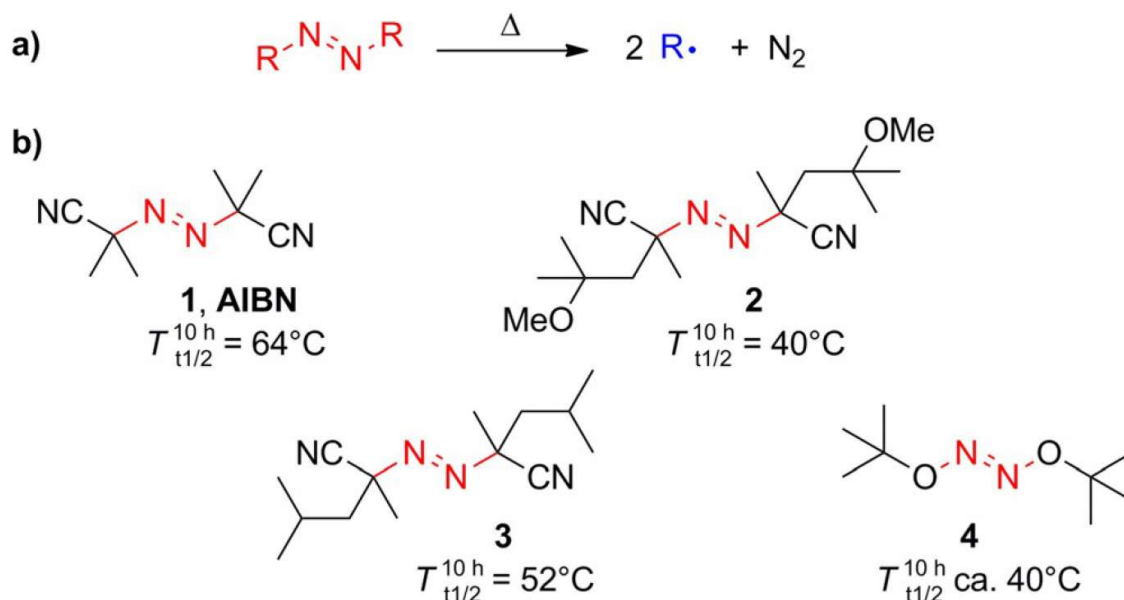
Figura 18 – Iniciadores do tipo hidroperóxidos e peréster, e radicais livres.



Fonte: Adaptada de Odian (2004).

Além de todos os peróxidos, hidroperóxidos e perésteres existem também os iniciadores do tipo azo compostos. A 2,2-azobisisobutironitrila (em inglês – *AIBN*) é o membro mais importante dessa família de iniciadores. A facilidade de cisão desses compostos não se deve a presença de ligações covalentes relativamente fracas, como no caso dos peróxidos e perésteres (Figura 18). A interação primária C-N apresenta energia de ligação em torno de $290 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, sendo assim a força motriz para a cisão é a formação de moléculas de $\text{N}_{2(g)}$ altamente estáveis (ODIAN, 2004; SZÉKELY & KLUSSMANN, 2019).

Figura 19 – (a) cisão homolítica de azo composto formando $N_{2(g)}$; (b) exemplos de iniciadores tipo azo compostos e respectivos tempos de meia vida em temperaturas definidas.



Fonte: Székely & Klussmann (2019).

As diferenças nas taxas de decomposição de vários iniciadores podem convenientemente ser expressas em termos do tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do iniciador, definido como o tempo necessário para que a concentração do mesmo se reduza pela metade. Na Figura 19b, o exemplo 1 apresenta a fórmula estrutural plana da 2,2-azobisisobutironitrila, que apresenta $t_{1/2}^{10\text{ h}}$ a 64°C , os demais exemplos 2, 3 e 4 são azo compostos mais sensíveis à temperatura, com tempo de meia vida de aproximadamente 10 horas em temperaturas de, respectivamente, 40°C , 52°C e 40°C (SZÉKELY & KLUSSMANN, 2019). A Tabela 6 apresenta valores de tempos de meia vida ($t_{1/2}$) para alguns iniciadores em certas temperaturas de decomposição.

Tabela 6 – Tempos de meia vida ($t_{1/2}$) para alguns iniciadores em certas temperaturas.

Iniciador	Tempo de meia vida em					
	50 °C	70 °C	85 °C	100 °C	130 °C	175 °C
2,2-azobisisobutironitrila	74 h	4,8 h	-	7,2 min	-	-
Peróxido de benzoíla	-	7,3 h	1,4 h	20 min	-	-
Peróxido de acetila	158 h	8,1 h	1,1 h	-	-	-
Peracetato de t-butila	-	-	88 h	13 h	18 min	-
Peróxido de cumila	-	-	-	-	1,7 h	-
Peróxido de t-butila	-	-	-	218 h	6,4 h	-
Hidroperóxido de t-butila	-	-	-	338 h	-	4,8 h

Valores de $t_{1/2}$ são para iniciadores em solução de benzeno ou tolueno.

Fonte: Adaptada de Odian (2004).

A escolha entre os vários iniciadores para aplicação em diferentes temperaturas depende da taxa de decomposição dos mesmos. A 2,2-azobisisobutironitrila é comumente usada entre 50-70 °C, peróxido de acetila se aplica entre 70 e 90 °C, peróxido de benzoíla para temperaturas entre 100 e 120 °C. Os valores das constantes cinéticas de decomposição variam entre 10^{-4} e 10^{-9} s^{-1} dependendo do iniciador e temperatura. A maioria dos iniciadores são utilizados com k_d entre 10^{-4} e 10^{-6} s^{-1} (ODIAN, 2004). A grande diferença dos peróxidos e azo componentes para os demais iniciadores vem de sua capacidade de uso em sua forma estável, conforme diversos componentes e em uma grande faixa de temperaturas (EASTMOND, 1976a; EASTMOND, 1976b).

As diferenças na taxa de decomposição dos vários iniciadores vêm de diferenças em suas estruturas químicas, sendo que a decomposição pode ser expressa em função do $t_{1/2}$. A taxa de desaparecimento de iniciador é apresentada nas equações 17, 18 e 19 (ODIAN, 2004):

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d [I] \quad (17)$$

$$[I] = [I]_0 e^{-k_d t} \quad (18)$$

$$\ln \frac{[I]_0}{[I]} = k_d t \quad (19)$$

Onde, $[I]_0$ é a concentração de iniciador no início da polimerização.

As concentrações de iniciadores utilizadas durante a polimerização também têm relevância, uma vez que diferentes teores de peróxido levam ao aumento ou diminuição da reatividade, o que afeta o processo de polimerização e, assim, pode impactar nas propriedades finais do material. Uma vez que o comportamento viscoelástico de um polímero está fortemente ligado com a sua microestrutura (OMIDIAN *et al.*, 1998), estudos que colaboram para a compreensão da influência do teor de iniciador nas propriedades finais do polímero são bem vindos.

Nesse sentido, Chen *et al.* (2019) avaliaram o uso de iniciadores para a pultrusão de termoplásticos baseados na polimerização aniônica de PA-6 com fibras de vidro. No mesmo estudo foram avaliados os efeitos da concentração de iniciador no tempo de polimerização, na massa molar e no grau de conversão do polímero. As propriedades reológicas das misturas reativas foram determinadas em distintas temperaturas iniciais de reação. As propriedades mecânicas do PA-6 aniônico também foram discutidas. Chen *et al.* (2019) verificaram encurtamento no tempo de reação com o aumento da concentração de iniciador. A razão para isso é o maior número de centros ativos sendo formados com o aumento da concentração de iniciador, sendo assim, podendo introduzir mais ânions na polimerização (CHEN *et al.*, 2019). Chen *et al.* (2019) verificaram que a adição de mais iniciador também afeta o grau de conversão e a massa molar viscosimétrica média ($\overline{M}_v$).

Quando a concentração de iniciador é aumentada acima de 2,5%, o grau de conversão final caiu de 98% para 95%. Foram formadas manchas brancas na parede interna do tubo de ensaio após a desmoldagem, fato que não ocorria anteriormente. A superfície das amostras também já não era lisa e sentia-se pegajosa. A causa das alterações passa pela maior quantidade de iniciador, que ao ser aumentada leva a uma taxa de reação mais rápida, gerando acúmulo de temperatura (CHEN *et al.*, 2019). As concentrações de iniciadores foram otimizadas para a obtenção de um processo rápido e produto com as propriedades necessárias. As temperaturas iniciais da polimerização foram otimizadas para 80-100 °C, assegurando que a resina termoplástica tenha baixa viscosidade, suficiente para impregnar o denso reforço de fibras (CHEN *et al.*, 2019).

Nanocompósitos de poli(metacrilato) com nanopartículas de hidroxiapatita (PMMA/HAp) foram obtidos por polimerização via radicais livres (CAMPOS-SANABRIA *et*

al., 2018). Campos-Sanabria *et al.* (2018) utilizou três concentrações distintas de iniciador peróxido de dibenzoíla, 3, 6 e 12 %m/m, os resultados mostraram que a concentração de iniciador tem efeito na performance dos compósitos. De maneira particular, os nanocompósitos com maiores concentrações de PBO apresentaram as melhores propriedades mecânicas e tribológicas, assim como, os menores valores de absorção de água e porcentagem de poros (CAMPOS-SANABRIA *et al.*, 2018).

Malha polimérica interpenetrável (IPN) foi desenvolvida com propriedades desejadas de adsorção de corante verde de malaquita durante o tratamento de águas, aumentando a remoção desse composto orgânico, que é utilizado de maneira controversa como antimicrobiano na aquicultura (KAUR; JINDAL; BHATIA, 2018). Kaur, Jindal e Bhatia chegaram a conclusão que o hidrogel sintetizado é um efetivo adsorvente, removendo 88% do corante verde de malaquita das águas residuais, com uma concentração inicial de corante de 12 mg/mL e dosagem definida de agente adsorvente administrada a cada 11,5 horas em pH neutro. A IPN foi sintetizada utilizando persulfato de potássio, iniciador N,N-metilenobisacrilamida, um agente de reticulação usado durante a formação de polímeros como a poliacrilamida, ou junto aos monômeros acrilamida (AAm) e ácido acrílico (AA) (KAUR; JINDAL; BHATIA, 2018). Kaur, Jindal e Bhatia comprovaram o efeito da concentração de iniciador N,N-metilenobisacrilamida na capacidade de adsorção do hidrogel. Foram variados três fatores experimentais ao longo dos estudos, sendo um deles a concentração em mmol/L de iniciador, conforme os autores reportaram, alterações na concentração de monômeros tem significativo efeito na porcentagem de adsorção, sendo que esse efeito fica ainda mais pronunciado em baixas concentrações de iniciadores (KAUR; JINDAL; BHATIA, 2018).

2.4 MECANISMO CINÉTICO DE POLIMERIZAÇÃO

A taxa de evolução de calor, desenvolvida por uma reação química, é proporcional a reatividade do sistema (ERDMANN *et al.*, 2017). As reações de polimerização em cadeia via radicais livres são altamente exotérmicas e podem ser monitoradas por meio da variação de entalpia (CANEVAROLO, 2004; TRACHE; ABDELAZIZ; SIOUANI, 2017), nesse sentido a taxa de calor desenvolvida pode ser utilizada para a previsão das propriedades finais de uma matriz polimérica aplicada, por exemplo, em um compósito aeroespacial (REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). O mecanismo cinético de polimerização, juntamente com seus parâmetros cinéticos determinam o ciclo a ser empregado durante a moldagem do polímero

(REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; RIBEIRO *et al.*, 2017), ou seja, as temperaturas, tempos e taxas de aquecimento e resfriamento utilizados para a obtenção do produto final com a qualidade e propriedades desejadas.

A polimerização é uma reação química em que monômeros são unidos em suas camadas de valência principalmente por meio de ligações covalentes, produzindo macromoléculas com propriedades químicas e físicas específicas. Estas mudanças podem ocorrer de maneira reversível ou irreversível por meio da ação de calor, na presença ou não de catalisador, em condições específicas de pressão e vácuo (HEGEMANN *et al.*, 2017; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). Durante a polimerização o material passa por etapas de indução, gelificação e, finalmente, vitrificação (MO *et al.*, 2016), sendo que a mobilidade das macromoléculas é reduzida em muito no processo de gelificação e vitrificação, o que pode levar ao decaimento das taxas de polimerização, logo no calor produzido, uma vez que torna-se mais difícil o encontro entre um centro ativo na ponta da cadeia e monômeros livres na solução polimérica (COUTINHO & OLIVEIRA, 2006; MO *et al.*, 2016). Por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC) podem ser obtidas as curvas de fluxo de calor das reações em condições diversas, sendo que o fluxo de calor em função do tempo é diretamente proporcional à taxa de conversão dos monômeros durante a formação da macromolécula polimérica (JANKOVIC, 2016).

Existem diversos métodos experimentais e tratativas matemáticas para obtenção dos calores envolvidos em reações, determinação da taxa de reação e respectivos parâmetros cinéticos, como energia de ativação (E_a) do sistema reativo, fator pré-exponencial de Arrhenius (Z) e ordem de reação (n e m) (ASTM 2041-13; JANKOVIC, 2016; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; TRACHE; ABDELAZIZ; SIOUANI, 2017).

A taxa de conversão de uma reação química, designada por $d\alpha/dt$ pode ser obtida como uma variável dependente da constante de velocidade (k), que por sua vez é função da temperatura da reação ($k(T)$), e também de uma função cuja variável independente é o grau de conversão da reação (α), sendo α relacionado à fração reagida (adimensional), conforme apresentado na equação 20 (CANEVAROLO, 2004; COSTA *et al.*, 1999; TRACHE; ABDELAZIZ; SIOUANI, 2017).

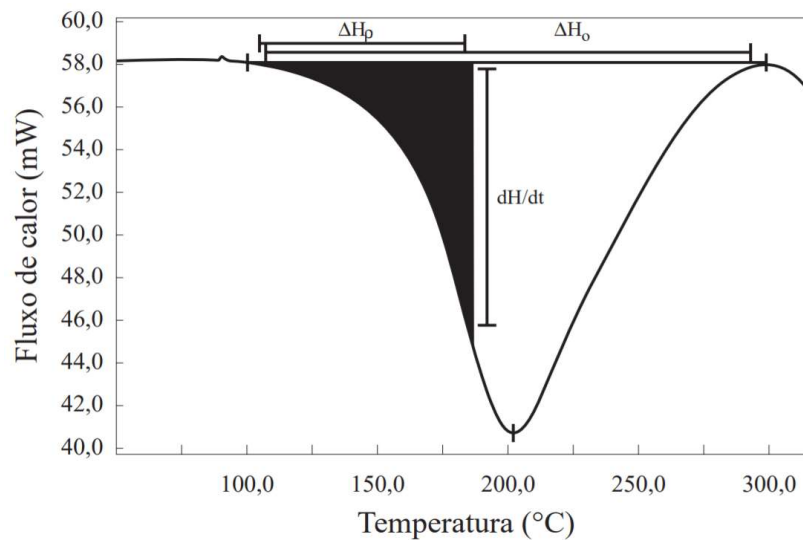
$$d\alpha/dt = k(T) f(\alpha) \quad (20)$$

Onde:

$$\alpha = \Delta H_p / \Delta H_0 \quad (21)$$

Como pode ser visto nas equações 20 e 21 e com o auxílio da Figura 20, o grau de conversão, α , é obtido pela razão da área parcial da curva de fluxo de calor, ou seja, ΔH_p , a uma dada temperatura T, pela área total do evento exotérmico, ΔH_0 (ASTM-2041, 2013).

Figura 20 – Curva representativa de varredura dinâmica via DSC com sentido exotérmico para baixo.



Fonte: Costa *et al.* (1999).

Sendo que as reações em polímeros podem obedecer a dois principais mecanismos cinéticos, conhecidos como cinética de ordem n ou cinética autocatalítica. Deve-se salientar que dependendo da região de estudo definida por meio das curvas de DSC em modo isotérmico, a cinética pode obedecer a um ou ambos os tipos de mecanismos (TRACHE; ABDELAZIZ; SIOUANI, 2017). Tanto a temperatura como a concentração dos reagentes, por exemplo do iniciador de radicais livres, podem alterar a taxa de conversão do polímero. O mecanismo cinético de uma reação de polimerização pode ser modelado por meio de métodos isotérmicos, com varreduras de tempo, e não isotérmicos, com varreduras de temperatura, sendo o último também conhecido como método dinâmico (LU *et al.*, 2015; THANKI & PARSANIA, 2017). Os métodos não isotérmicos são exclusivamente aplicados para reações de ordem n (CANEVAROLO, 2004). Já os métodos isotérmicos podem ser empregados para reações com mecanismos de ordem n ou autocatalíticos (COSTA *et al.*, 1999).

No caso dos sistemas regidos pela cinética autocatalítica, substituindo-se a função $f(\alpha)$ por $(\alpha)^m (1 - \alpha)^n$ na Equação 20, resulta na equação 22, para o cálculo da velocidade de reação (YU; SHANG; ZHANG, 2019). Sendo que, processos autocatalíticos, ou autocatálises, são aqueles nos quais um catalisador da reação é formado como produto ou intermediário do mesmo processo (ASTM 2041-13; MEZHUEV *et al.*, 2015). Os mecanismos cinéticos autocatalíticos podem ser compreendidos por métodos isotérmicos (CANEVAROLO, 2004; COSTA *et al.*, 1999).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) (\alpha)^m (1 - \alpha)^n \quad (22)$$

Onde m e n são ordens da reação com relação a cada reagente participante no processo, e $(m + n)$ é a ordem da reação global (FERRER *et al.*, 2017).

Nos sistemas poliméricos que são regidos pela cinética de polimerização de ordem n , a taxa de conversão é uma função do consumo de reagente, e pode ser expressa pela equação 23, na qual $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ (JIN; HEATH; TORKELOSON, 2015).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) (1 - \alpha)^n \quad (23)$$

Onde, n é a ordem da reação (adimensional).

A constante de velocidade da reação em função da temperatura pode ser calculada a partir da equação 24 (JANKOVIC, 2016; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; TRACHE; ABDELAZIZ; SIOUANI, 2017).

$$k(T) = Z e^{-E_a/RT} \quad (24)$$

Com Z sendo o fator pré-exponencial de Arrhenius (s^{-1}), E_a a energia de ativação ($J \text{ mol}^{-1}$) necessária para iniciar a polimerização, T a temperatura absoluta em Kelvin (K), R é a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e e é a base para o logaritmo neperiano ($e = 2,7182818$) (ASTM E2070-13, 2018; JANKOVIC, 2016; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; TRACHE; ABDELAZIZ; SIOUANI, 2017). O número de colisões necessárias por unidade de tempo para obtenção da energia de ativação da reação, de forma a se iniciar o processo de polimerização, é dado pelo fator pré-exponencial Z (CHEN *et al.*, 2017).

A dependência da reação com o tempo para reações de ordem n , conforme Equação 23, pode ser eliminada por meio da introdução da taxa de aquecimento ($\beta = dT/dt$) utilizada durante processos de análises térmicas dinâmicas, resultando na equação 25 (CHEN *et al.*, 2017):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{z}{\beta} e^{(-E_a/RT)} (1 - \alpha)^n \quad (25)$$

Existem diversos métodos cinéticos aplicados atualmente para a compreensão do quão rápido se processa a conversão de um material polimérico (CANEVAROLO, 2004; COSTA *et al.*, 1999; VYAZOVKIN; KOGA; SCHICK, 2018). Para os polímeros, estudos cinéticos colaboram para a compreensão de diversos eventos. Pode-se mencionar, a cristalização em reações de polimerização de termoplásticos (BERKEL *et al.*, 2015), as propriedades de adsorção de polímeros (WANG *et al.*, 2018), a avaliação da dissolução de polímeros aplicados na indústria de medicamentos (JACKSON *et al.*, 2016), além de permitir avaliar a degradação térmica do material durante a sua estocagem (RAJESHWARI, 2016), dentre outras várias aplicações.

Dentre os principais métodos utilizados para a compreensão dos mecanismos cinéticos das reações via DSC, pode-se mencionar o método isotérmico, conforme norma ASTM E2070-13(2018), aplicável para reações de ordem n ou autocatalíticas. Para os modelos dinâmicos, o método de Borchardt e Daniels conforme ASTM E2041-13 e o método Flynn/Wall/Ozawa, conforme ASTM E698-16, podem ser aplicados, porém, somente para reações de ordem n (ASTM E2070-13, 2018; ASTM E2041-13, 2013; ASTM E698-16, 2016).

Para a determinação dos parâmetros cinéticos por DSC utilizando o método isotérmico, a norma ASTM E2070-13(2018) é bem explicativa. O método isotérmico representa com maior exatidão o mecanismo cinético, entretanto, é um método mais demorado quando comparado com os métodos dinâmicos. Esse método toma mais tempo uma vez que necessita de no mínimo três análises isotérmicas para a obtenção dos parâmetros cinéticos, E_a , ordem de reação e fator de colisão (ASTM E2070-13, 2018; COSTA *et al.*, 1999; BRAUM & JACOBI, 2016).

O método isoconversional analisa o mecanismo cinético por meio da dependência da energia de ativação ao longo da conversão (análise isotérmica) ou da dependência da temperatura (análise não-isotérmica) (FERRARI *et al.*, 2014). Nesse sentido, permitindo

avaliação de parâmetros cinéticos sem um modelo de reação previamente definido. A ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) fomentou projeto no qual vários participantes aplicaram distintos métodos cinéticos livres, sem a necessidade de modelo de reação previamente definido. Foram empregados dados de múltiplos estágios isotérmicos e não-isotérmicos obtidos a diferentes temperaturas e/ou diferentes taxas de aquecimento. Os resultados obtidos comprovaram a eficácia da modelagem cinética isoconversional livre (FERRARI *et al.*, 2014; VYAZOVKIN, 2000).

Um exemplo de método isoconversional é o método de Kissinger, conforme ASTM E2890 (STARINK, 2003), sendo que este método usa as mesmas condições experimentais aplicadas na ASTM E698, do método Flynn/Wall/Ozawa, porém, o método de Kissinger pode ser aplicado tanto para reações de ordem n como para reações autocatalíticas, ao contrário da ASTM E698, que somente pode ser aplicada para reações de ordem n (ASTM E2890-12, 2018; ASTM E698-16, 2016). Sendo que os métodos isoconversionais produzem resultados consistentes de cinética química por meio de experimentos isotérmicos e não isotérmicos (ASTM E2070-13, 2018; MATOS *et al.*, 2016; STARINK, 2003). Outros exemplos de isoconversionais são: método de Friedman (método FR), método de Kissinger-Akahira-Sunose (método KAS), método livre iterativo (em inglês – *iterative molde-free method*) (BUDRUGEAC & CUCOS, 2013).

Tais métodos apresentados podem ser utilizados para estimar o comportamento a longo prazo de polímeros reforçados com fibras, sendo que, testes de envelhecimento acelerado do material podem ser modelados com base na equação de Arrhenius (D'ANTINO; PISANI; POGGI, 2018).

Li *et al.* (2016) utilizaram estudos cinéticos para a compreensão das propriedades térmicas e eletroquímicas de gel polimérico aplicado como membranas em baterias de íon Lítio. No mesmo estudo, os autores puderam chegar ao mecanismo que descreve a decomposição térmica de membranas produzidas com base em PMMA, N-metil-N-propil-piperidinabis((trifluorometilsufonil))imida e outros componentes. As energias de ativação foram calculadas pelo método isoconversional de Ozawa, Kissinger, e Friedman, respectivamente (LI *et al.*, 2016).

Os diversos métodos de estudos cinéticos não são aplicáveis somente para estudos de decomposição térmica, mas também para estudos de cinética de polimerização (MARIMUTHU; MURUGESAN, 2017), cinética de cura em polímeros termorrígidos (WAN *et al.*, 2016), cinética de cristalização (LIN *et al.*, 2018), dentre outras.

2.5 COMPORTAMENTO DINÂMICO-MECÂNICO – DMA

Análise dinâmico-mecânica, do inglês *dynamic mechanical analysis* (DMA), permite a avaliação das propriedades viscoelásticas de polímeros por meio de suas curvas de módulos em função do tempo ou temperatura, além de correlacionar a frequência com que o material recebe esforços mecânicos e dinâmicos com suas transições térmicas. O DMA apresenta-se como uma técnica de elevada resolução na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), seu método de medição direta permite ainda a determinação da temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos (T_m), além da detecção de transições secundárias, devido à movimentação de grupos químicos específicos ao polímero em análise (BANDEIRA, 2011; CANAVEROLO, 2004; HENRIQUES *et al.*, 2018).

Durante a aplicação dos esforços senoidais ou periódicos, as tensões não necessariamente estão em fase com as deformações sofridas pelo material, o que permite a determinação dos módulos de armazenamento e de perda. A tensão oscilatória aplicada pode ser representada por (BANDEIRA, 2011; CANAVEROLO, 2004; HENRIQUES *et al.*, 2018):

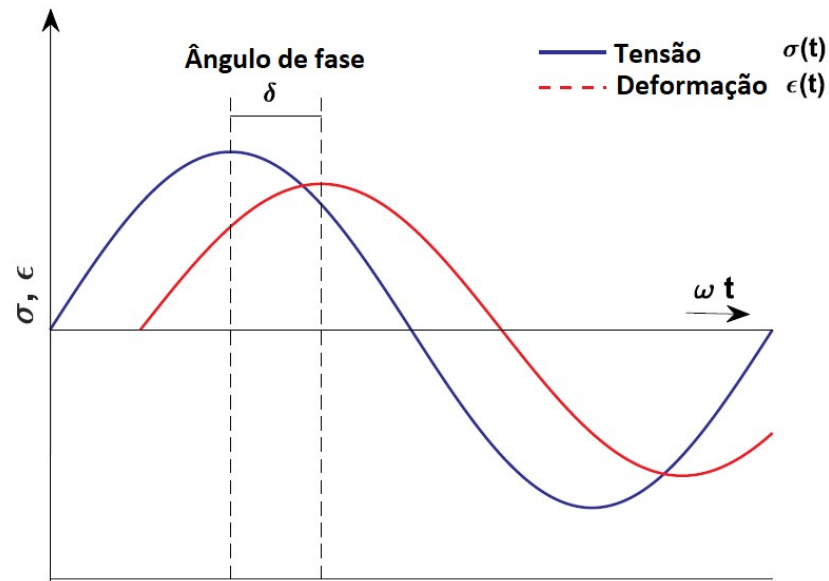
$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (26)$$

Onde σ_0 é a amplitude, t é o tempo e ω é a frequência angular em radianos por segundo (rad/s). O histórico de deformação do material pode ser expresso por (BANDEIRA, 2011; CANAVEROLO, 2004; HENRIQUES *et al.*, 2018):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (27)$$

Com ε_0 sendo a amplitude da deformação e δ o ângulo de fase entre a tensão aplicada $\sigma(t)$ e a resposta $\varepsilon(t)$. A Figura 21 apresenta a tensão oscilatória e a resposta do material.

Figura 21 – Relação tensão-deformação em DMA.



Fonte: Adaptada de Henriques *et al.* (2018).

A equação 28 apresenta o módulo de elasticidade do sistema (BANDEIRA, 2011; RIBEIRO, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2017):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\text{amplitude de tensão}}{\text{amplitude de deformação}} \quad (28)$$

Nesse sentido as duas próximas equações permitem os cálculos dos módulos em fase e fora de fase com a deformação (BANDEIRA, 2011; HENRIQUES *et al.*, 2018):

$$E' = \frac{\sigma'}{\varepsilon'} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon \cos(\delta)} \quad (29)$$

$$E'' = \frac{\sigma''}{\varepsilon''} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon \sin(\delta)} \quad (30)$$

De maneira geral polímeros combinam comportamentos elástico e viscoso ou plástico, sendo em sua grande maioria materiais viscoelásticos, de forma que experimentos de DMA podem ser aplicados para a determinação do módulo complexo (E^*), constituído pela soma vetorial dos módulos de armazenamento (E') e perda (E'') (BANDEIRA, 2011; HWANG *et al.*, 2018).

$$E^* = E' + iE'' \quad (31)$$

Considerando a representação gráfica do módulo complexo e sua mecânica vetorial, o mesmo pode ser apresentado em sua forma escalar a partir de sua soma associativa, como apresentado na equação 32:

$$E^* = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \quad (32)$$

Para cada ciclo aplicado no DMA, o amortecimento do material é determinado pela razão entre a energia dissipada pelo polímero, na forma de calor, e a energia totalmente recuperada pelo mesmo, ou seja, sua energia potencial. A expressão matemática para a tangente de perda ($\tan \delta$) do material é apresentada a partir da equação 33:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (33)$$

A tangente de perda indica se o material tem comportamento mais próximo do idealmente elástico ou do viscoso, de forma que um amortecimento exacerbado da energia na forma de calor leva o material para um comportamento viscoso, idealmente com $\tan \delta$ tendendo ao infinito, para um ângulo de fase de 90° . Por outro lado, um material idealmente elástico, aquele que retorna toda a energia aplicada em sua estrutura pelas tensões oscilatórias, apresenta $\tan \delta$ nula e ângulo de fase igual a 0° (BANDEIRA, 2011; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; RIBEIRO *et al.*, 2020).

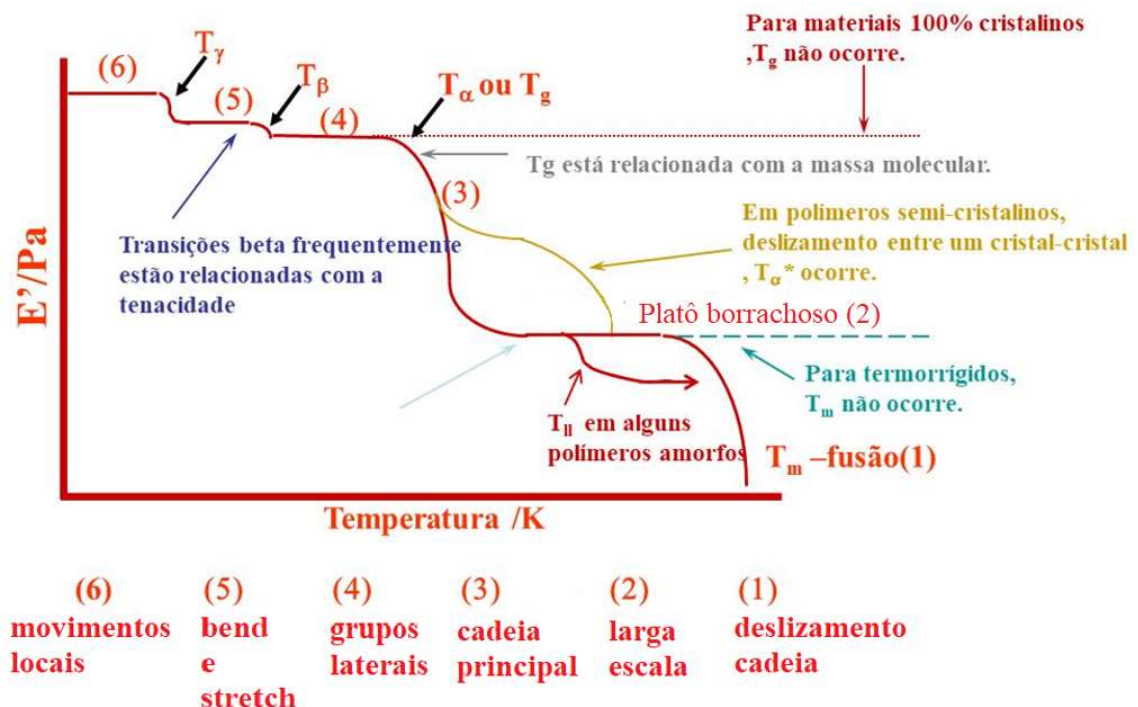
2.5.1 Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea (T_g) está diretamente relacionada com a temperatura de serviço e aplicação do material, e é afetada pelos parâmetros de processamento do sistema polimérico (BANDEIRA, 2011; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; RIBEIRO, 2015). A T_g de um material polimérico pode ser determinada por meio de análise dinâmico-mecânica (DMA) ou por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC), porém, experimentos de DMA apresentam até 3 ordens de superioridade na determinação da transição vítrea de polímeros quando comparada ao DSC. Uma vez que, como relatado anteriormente, o DMA toma medidas diretas, enquanto que o DSC toma medidas indiretas baseadas na entalpia

desenvolvida e em mudanças de calor específico durante a ocorrência das reações químicas ou transformações físicas (ASTM 2041-13; ERDMANN *et al.*, 2017; TRACHE; ABDELAZIZ; SIOUANI, 2017).

Nas transições termodinâmicas chamadas de relaxações alfa (α) em polímeros, fenômenos observados em condições de aquecimento podem ser compreendidos via DMA, e são relacionados a movimentos da cadeia principal do polímero, ou seja, relacionados à sua T_g . Por outro lado, as transições fracas são chamadas de relaxações β e γ de um polímero, e estão relacionadas à movimentação de grupos laterais ou internos de sua cadeia química. Nas transições α , parte da estrutura do polímero que inicialmente apresentava menor mobilidade, maior rigidez, passa a ter um maior grau de liberdade e movimentação, atingindo uma fase flexível conhecida também como borrachosa. Tal transição é muito diferenciada das demais e refere-se à T_g do material (BANDEIRA, 2011; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; RIBEIRO, 2015; RIBEIRO, 2020), conforme apresentado na Figura 22 (ROCHA *et al.*, 2016).

Figura 22 – Transições α , β e γ de um polímero.



Fonte: Adaptado de Menard (2008).

2.5.2 Modelo químico reológico

Este trabalho envolveu o desenvolvimento de um modelo para correlacionar experimentos de DSC e respectivas cinéticas químicas autocatalíticas, com os experimentos de DMA e as viscosimetrias de Brookfield. A cinética de polimerização de sistemas termoplásticos e seu comportamento viscoelástico foram estudados a fim de se predizer o seu grau de polimerização para a aplicação em ciclos de processamento polimérico. Tanto seus fenômenos reativos quanto seus modelos reo-químicos foram aplicados efetivamente para predizer o grau de polimerização. Com a colaboração das viscosimetrias de Brookfield foi possível determinar as viscosidades, gelificação e vitrificação dos sistemas poliméricos, sendo estes os principais fatores envolvidos na compreensão de ciclos de polimerização multipatamar (HWANG *et al.*, 2018; KHOUN; CENTEA; HUBERT, 2010; HALLEY & MACKAY, 1996).

O crescimento das cadeias poliméricas para a formação de macromoléculas se relaciona ao grau de conversão (α) do polímero, caracterizados nesse trabalho via DSC. A relação entre entalpia e grau de conversão é dada pela equação 21. O grau de conversão por sua vez pode ser previsto com base em modelos adequados, como o autocatalítico desse trabalho (equação 22), e as constantes dependentes da temperatura podem ser definidas pela expressão de Arrhenius para análises térmicas, conforme equação 24 (CHEN *et al.*, 2017; JANKOVIC, 2016; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; TRACHE; ABDELAZIZ; SIOUANI, 2017).

Em sua transição de fases entre baixa viscosidade induzida pela gelificação até o estado vítreo, há aumento da massa molar do polímero e, conseqüentemente, suas viscosidades, de forma que as energias de ativação (E_a) relacionadas exclusivamente a gelificação podem ser obtidas por meio dos tempos de gelificação (t_{gel}) e modelo matemático de Arrhenius via viscosimetrias de Brookfield (ABREU, 2008). Nesse sentido, as energias de ativação e demais parâmetros obtidos tanto por viscosimetrias como análises térmicas puderam ser relacionados (ABREU, 2008; HWANG *et al.*, 2018; KRATZ 2013).

Continuando a relação entre os diversos experimentos aplicados neste estudo, análises dinâmico-mecânicas (DMA) são normalmente utilizadas para apontar a temperatura de transição vítrea (T_g) de polímeros, porém tais experimentos também podem ser aplicados para monitorar as mudanças de viscosidades em termoplásticos (HWANG *et al.*, 2018; MENARD, 2008). Como neste estudo o polímero trata-se de um termoplástico, a uma certa temperatura o mesmo sai de seu estado vítreo e volta a apresentar viscosidade, ou seja, quando submetido ao calor volta a apresentar certa fluidez. Nesse sentido, análises de DMA dos sistemas

poliméricos em estado inicial vítreo foram empregadas para a compreensão do caminho inverso, ou seja, amostras vítreas e elásticas do material passaram a apresentar comportamentos finais viscosos. Esses dados também podem ser correlacionados com as viscosimetrias de Brookfield (HWANG *et al.*, 2018; KHOUN; CENTEA; HUBERT, 2010; HALLEY & MACKAY, 1996; MENARD, 2008).

As amostras foram submetidas a experimentos de DMA multiplexados, ou seja, em diversas frequências. Tomando como base os conceitos já apresentados no item 2.5, a viscosidade complexa (η^*) pode ser equacionada por meio do módulo complexo (E^*), conforme equação 34 (HWANG *et al.*, 2018; MENARD, 2008):

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \left(E'/E''\right) - (E'/\omega) \quad (34)$$

Onde η' e η'' são respectivamente a viscosidade dinâmica e viscosidade de perda, ω é a frequência angular aplicada, E' é o módulo de armazenamento e E'' é o módulo de perda. Por sua vez, a viscosidade dinâmica (η') é a parte real da viscosidade complexa (η^*) e pode ser considerada como sendo a viscosidade *steady state* (μ), que se relaciona com as viscosimetrias de Brookfield. Nesse sentido, uma expressão relacionando os estados borrachosos do material avaliado via experimentos de DMA e Brookfield, e utilizando a viscosidade dinâmica (via DMA) do material e sua viscosidade em gelificação (via Brookfield), pode ser descrita conforme a equação 35 (HWANG *et al.*, 2018; KHOUN; CENTEA; HUBERT, 2010; HALLEY & MACKAY, 1996; MENARD, 2008).

$$\eta' = \mu = g(T)f(\alpha) = \left(E'/E''\right) \quad (35)$$

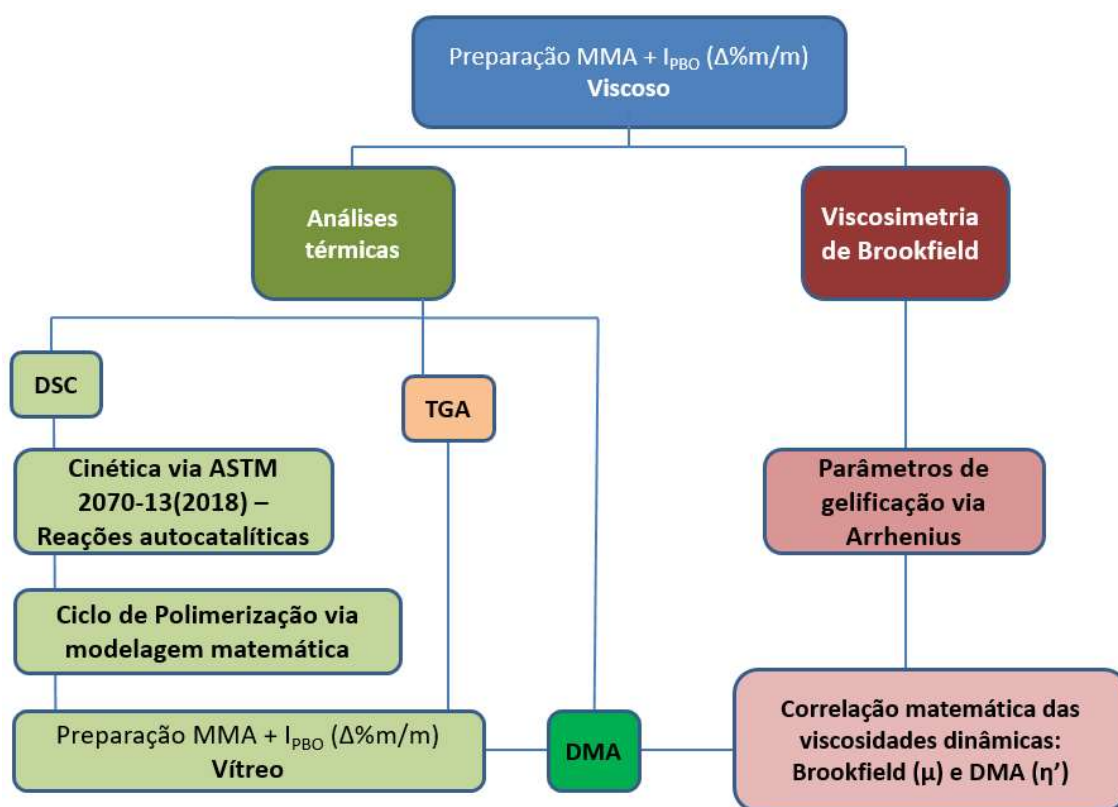
Conforme informado anteriormente neste trabalho foram realizados experimentos de DMA utilizando-se o método de frequências multiplexadas e seu algoritmo matemático (patente US5287749A), o que permite em uma só análise a varredura em várias frequências. No modo multiplexado a amostra é submetida a todas as frequências em um único período. O que permite a determinação de um sistema completo de senóides de tensão e deformação por meio de Transformada de Fourier para computar propriedades viscoelásticas do material em tempo real (BANDEIRA, 2011; US5287749A).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo apresentam-se os materiais, equipamentos, dispositivos e técnicas utilizados neste trabalho que possibilitaram a caracterização e desenvolvimento dos materiais em estudo.

A Figura 23 apresenta o fluxograma com enfoque nas atividades mais relevantes para a execução deste projeto, as quais são detalhadas no decorrer deste capítulo.

Figura 23 – Fluxograma para o desenvolvimento do trabalho.



Fonte: Produção do próprio autor.

Inicialmente, os materiais resina termoplástica (Elium[®] 591) e iniciador peróxido de benzoíla, Luperox[®], fornecidos separadamente pela empresa Arkema, foram misturados, em concentrações em massa definidas, até a total solvatação do iniciador sólido no termoplástico líquido, em condições ambientes. O principal objetivo desse primeiro contato com o material foi compreender o comportamento interativo termoplástico líquido baseado em MMA e peróxido orgânico, permitindo, também, entender questões de manuseio, segurança e equipamentos de proteção individual e coletivos necessários para o projeto. Para a

compreensão dos processos de polimerização de cada um dos sistemas poliméricos foram empregadas análises térmicas e viscosimétricas. Inicialmente, os sistemas poliméricos com porcentagens em massa definidas (0,5%, 1% e 2%) para o iniciador das reações em cadeia foram submetidos a análises térmicas via calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

As análises de TGA foram realizadas para compreender as máximas temperaturas a serem empregadas nas análises de DSC, evitando atingir a temperatura de decomposição térmica dos sistemas estudados. As análises de DSC, por sua vez, foram realizadas no modo dinâmico e isotérmico para cada um dos sistemas poliméricos. Com base nas análises de DSC e testes de reação de ordem n ou autocatalíticas, foi definido o método cinético a ser empregado para o modelo reacional de cada sistema polimérico, conforme norma ASTM 2070-13(2018) e segundo cálculos para reações de autocatálise, conforme Sestak-Berggren. Uma vez determinados os parâmetros cinéticos, energia de ativação, ordens de reação e fator de colisão, para cada um dos sistemas poliméricos, com seus respectivos teores de iniciador, foram desenvolvidos, a partir de um novo modelo matemático, os ciclos de polimerização em estufa a vácuo. Nesse sentido, foram produzidos os corpos de prova poliméricos em estado vítreo e com 100% de conversão, para emprego nas demais análises térmicas, como análise dinâmico-mecânica (DMA), sendo os resultados de DMA utilizados para a correlação com a cinética química dos sistemas poliméricos e suas viscosimetrias de Brookfield.

Em paralelo, amostras líquidas de cada um dos sistemas poliméricos, com suas respectivas concentrações de peróxido, foram avaliadas por meio de viscosimetria de Brookfield, em modo dinâmico e isotérmico. Os resultados das análises viscosimétricas isotérmicas foram empregados em um modelo matemático via equação de Svante Arrhenius, para a compressão das energias de ativação necessárias para o processo de gelificação do polímero. Além disso, resultados de temperatura de transição vítrea e módulo de armazenamento obtidos via DMA foram correlacionados com o processo de gelificação via viscosimetria de Brookfield e cinética química via DSC. A seguir os itens mencionados anteriormente são detalhados.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Resina termoplástica

Neste trabalho foram utilizados dois produtos principais, sendo um a resina termoplástica Elium® 591, líquida em temperatura ambiente, e o outro o iniciador sólido Luperox® 78, ambos fornecidos pela empresa ARKEMA Inc. (ARKEMA, 2019).

A Figura 24 apresenta os materiais empregados neste trabalho conforme recebidos do fabricante e sua divisão Altuglas International.

Figura 24 – Resina líquida termoplástica Elium® 591 e Luperox® 78 sólido.



Fonte: Produção do próprio autor.

A resina termoplástica empregada neste trabalho é uma mistura composta prioritariamente por copolímeros acrílicos. A Tabela 7 apresenta a composição do material.

Tabela 7 – Composição da resina termoplástica Elium® 591.

Nome químico	CAS-No.	%m/m	Classificação GHS
2-ácido propenóico, 2-metil, metil éster	80-62-6	$50\% \leq - \leq 85\%$	H225, H315, H317, H335
Copolímeros acrílicos	Proprietário*	$10\% \leq - \leq 50\%$	Não classificado

* A identidade química específica é mantida em sigilo devido à confidencialidade, ARKEMA Inc.

Fonte: Adaptada de Arkema (2014).

A Tabela 8 informa dados da matriz polimérica segundo o fabricante.

Tabela 8 – Propriedades matriz polimérica Elium[®] 591 conforme fabricante.

Propriedade típica resina líquida	Viscosidade Brookfield LVF #2, 60 rpm, 500 mPa.s a 25 °C		
	Propriedades de corpo de prova de 4 mm de espessura	Valor	Método ISO
	Dureza Shore D	85 – 90	868
	Resistência à tração	76 MPa	527
Propriedades mecânicas	Módulo em tensão	3.300 MPa	527
	Deformação em tensão	6%	527
	Resistência à flexão	130 MPa	178
	Módulo em flexão	3.250 MPa	178
	Resistência à compressão	130 MPa	684
	Massa específica	1,19	1183

Fonte: Adaptada de Arkema (2017).

3.1.2 Iniciador peróxido orgânico

Como iniciador foi utilizado o peróxido orgânico tipo C, um sólido branco e granulado, que apresenta o peróxido de benzoíla como seu principal componente. O material foi atenciosamente fornecido pela ARKEMA Química Ltda, com pureza de 75 %m do componente ativo, contendo 25 %m de água estabilizante, com oxigênio ativo equivalente a 5 %m (CAMPELO & MACHADO, 2013; SIGMA-ALDRICH, 2018; VICTOR; GONÇALVES; MACHADO, 2018). O peróxido apresenta fórmula molecular $(C_6H_5CO)_2O_2$ e massa molar 242,23 g/mol, com número CAS 94-36-0 (SIGMA-ALDRICH, 2018). Ver item 2.3.2.1 para mais informações quanto à iniciação por PBO e sua estrutura. A Figura 24 apresenta o produto em condições ambientes.

3.2 MÉTODO ISOTÉRMICO PARA DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS VIA DSC

Para determinação dos parâmetros cinéticos as amostras de soluções poliméricas foram preparadas com três concentrações em massa, título em massa, de iniciador peróxido de benzoíla juntamente com a resina termoplástica baseada em copolímeros acrílicos. Sendo assim, as proporções entre iniciador e resina foram pesadas conforme necessidade de cada análise térmica, sendo que as porcentagens em massa ($\tau_{I_{PBO}}$) de iniciador PBO avaliadas foram 0,5%, 1% e 2% em massa.

$$\tau_{I_{PBO}} = \left[\frac{m_{I_{PBO}}}{m_{I_{PBO}} + m_{Elium_{MMA}}} \right] \times 100\% \quad (36)$$

Onde:

$m_{I_{PBO}}$ é a massa de iniciador PBO;

$m_{Elium_{MMA}}$ é a massa de resina Elium[®] composta por copolímeros acrílicos.

Os componentes da solução polimérica e porta amostras foram devidamente pesados em balança analítica Shimadzu de calibração interna modelo AUW220D e com capacidade de leitura de $\pm 10 \mu\text{g}$. Os sistemas poliméricos PBO e copolímeros acrílicos foram polimerizados em massa (em inglês - *bulk polymerization*), na qual o iniciador PBO sólido foi diretamente adicionado na resina termoplástica, sendo misturados em vidraria com agitação manual constante até a completa solvatação e homogeneização do iniciador orgânico na solução também orgânica. As vidrarias utilizadas em laboratório foram limpas e higienizadas antes de cada procedimento químico, sendo realizado o enxague com água corrente, lavagem com solução de detergente, enxague com $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ deionizada por duas vezes, limpeza com propanona e secagem em estufa a 60°C por 30 min.

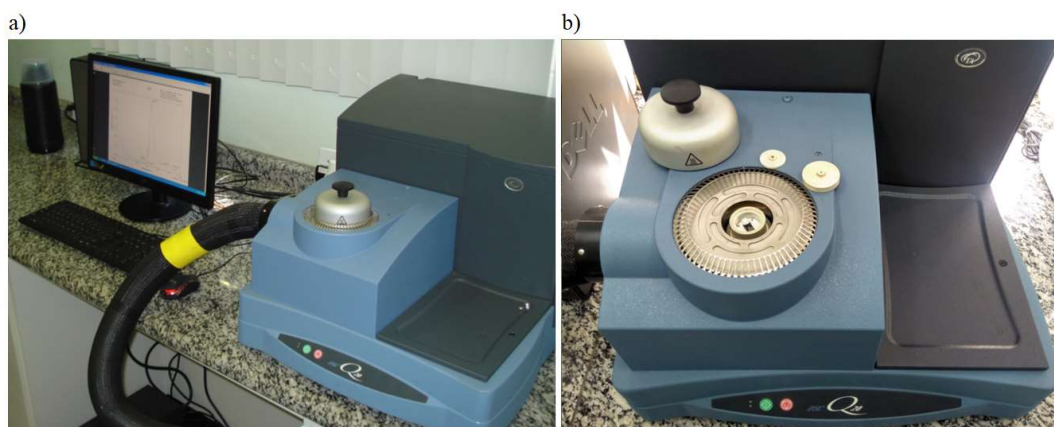
Com o objetivo de determinar as temperaturas de início, de pico e de término do evento exotérmico de polimerização, além da temperatura inicial de degradação dos sistemas poliméricos, foram realizadas análises de DSC em modo dinâmico, sendo que as temperaturas de degradação térmica foram confirmadas via análise termogravimétrica para cada sistema polimérico preparado.

As análises de DSC foram realizadas em sistema calorimétrico modelo Q20 da marca TA Instruments, previamente calibrado com índio, conforme norma ASTM E967 para a temperatura e ASTM E968, para o fluxo de calor (ASTM E967, 2018; ASTM E698, 2014). O equipamento possui sistema de resfriamento do tipo compressor de dois estágios, sensor de temperatura das amostras/forno com sensibilidade de $\pm 0,01 \text{ K}$, sensor de fluxo de calor entre

amostras poliméricas e referência com leitura mínima equivalente a $1 \mu\text{W}$, controlador de temperatura de isotermas com sensibilidade de $\pm 0,1 \text{ K}$ e controle de taxas de aquecimento de $\pm 0,1 \text{ K min}^{-1}$. A Figura 25 apresenta o equipamento utilizado.

Todas as análises dinâmicas e isotérmicas foram realizadas com o uso de porta-amostra de alumínio hermeticamente fechado e atmosfera controlada de $\text{N}_{2(\text{g})}$ com vazão de $(50 \pm 5) \text{ mL/min}$. A taxa de aquecimento, para todos os experimentos dinâmicos de cada sistema PBO/MMA, foi mantida em 5 K/min , e a massa média das amostras igual a 5 mg , com repetição de duas análises para cada sistema reagente, garantindo a repetibilidade do procedimento.

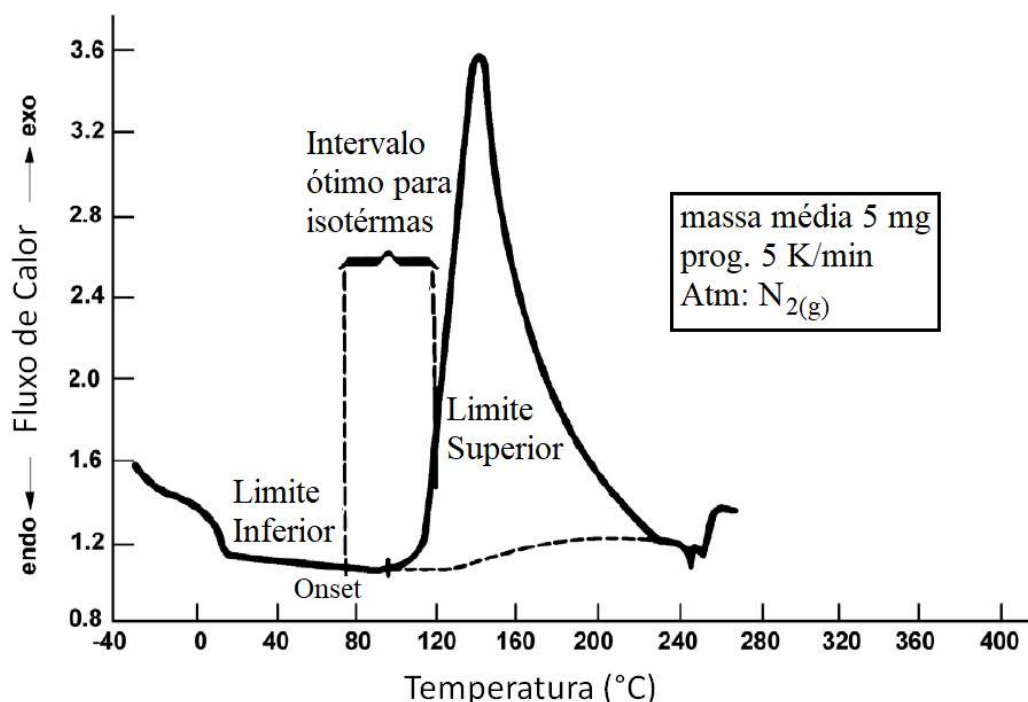
Figura 25 – (a) Calorímetro exploratório diferencial da marca TA Instruments, modelo Q20; (b) detalhes do forno aberto.



Fonte: Produção do próprio autor.

As avaliações foram realizadas conforme norma ASTM 2070-13(2018), método isotérmico para determinação dos parâmetros cinéticos de reações. A metodologia tem início em varreduras dinâmicas e na sequência isotermas para determinação do mecanismo de reação que possa descrever o sistema polimérico, reações de ordem n ou autocatalíticas. Após as varreduras dinâmicas, as temperaturas das isotermas foram escolhidas entre $10\text{-}20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abaixo do início da reação e do pico do evento exotérmico, a Figura 26 apresenta a região ótima para escolha das temperaturas isotérmicas no teste de mecanismo de reação.

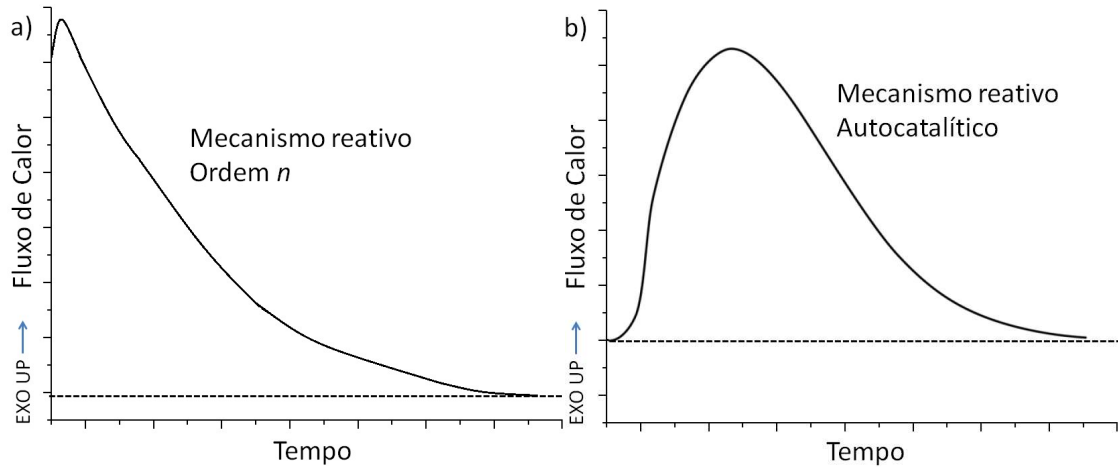
Figura 26 – Intervalo ótimo para escolha das isotermas durante determinação do mecanismo reativo dos sistemas poliméricos.



Fonte: Adaptado de TA Instruments (TA073). (2019).

Os experimentos isotérmicos foram realizados registrando o fluxo de calor em função do tempo, com taxa de aquecimento de 20 K/min e tempo de isoterma necessário para garantir a completa ocorrência do fenômeno exotérmico. Com base nos resultados empíricos foram construídos gráficos com fluxo de calor, representado no eixo-Y, e tempo, no eixo-X. Deve-se salientar que a evolução de calor desenvolvido pela reação, é proporcional a taxa de conversão ($\frac{d\alpha}{dt}$) durante a polimerização (ASTM E2070-13, 2018; ASTM E2041-13, 2018; ASTM E2890-12, 2018; QIU *et al.*, 2016). A forma da curva térmica em função do tempo indica o mecanismo reativo. Sendo que em reações de ordem n, os fluxos de calor dos eventos exotérmicos são atingidos de imediato, logo no início do processo reativo, com posterior queda lenta, conforme Figura 27a (ASTM E2070-13, 2018; ASTM E2041-13, 2018; ASTM E2890-12, 2018; COSTA *et al.*, 2003). Por outro lado, para reações com mecanismo autocatalítico, o fluxo de calor atinge o seu valor máximo após dezenas de segundos, conforme Figura 27b (ASTM E2070-13, 2018; ASTM E2041-13, 2018; ASTM E2890-12, 2018; COSTA *et al.*, 1999). O mesmo procedimento para determinação do mecanismo reativo é apresentado pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) nas normas ASTM E2041-13(2018), ASTM E2890-12(2018) e diversas outras normas consagradas na indústria e academia a nível global.

Figura 27 – Curvas de fluxo de calor vs tempo (a) reações com mecanismo de ordem n ; (b) reações com mecanismo autocatalítico.



Fonte: Adaptado de ASTM E2070-13 (2018); ASTM E2041-13 (2018); ASTM E2890-12 (2018).

Neste trabalho foi especificamente aplicado modelo matemático e cálculos para reações de autoaceleração, conforme modelo reacional de Sestak-Berggren. A base do método isotérmico para determinação dos parâmetros cinéticos por esse método passa pelas equações 20 [$d\alpha/dt = k(T) f(\alpha)$] e 21 [$\alpha = \Delta H_p / \Delta H_0$]. A equação 20 pode ser trabalhada considerando cinética autocatalítica que apresenta função $f(\alpha)$ igual a $(\alpha)^m (1 - \alpha)^n$, conforme equação 22 (ASTM 2070-13, 2018; COSTA *et al.*, 2003; MEZHUEV *et al.*, 2015; YU; SHANG; ZHANG, 2019), que por sua vez pode ser expressa em sua forma logarítmica conforme equação 37 (ASTM 2070-13, 2018; VIJAYAN *et al.*, 2017; XIONG *et al.*, 2018). A equação 37 pode ser resolvida por regressão múltipla considerando-se uma equação de forma $z = a + bx + cy$, onde $x = \ln[\alpha]$, $y = \ln[1 - \alpha]$, $z = \ln[d\alpha/dt]$, $a = \ln[k(T)]$, $b = m$ e $c = n$ (equação 37).

$$\ln[d\alpha/dt] = \ln[k(T)] + m \ln[\alpha] + n \ln[1 - \alpha] \quad (37)$$

Onde:

$d\alpha/dt$ = taxa de reação (s^{-1});

α = grau de conversão (adimensional);

$k(T)$ = constante de velocidade em função da temperatura (s^{-1});

m e n = ordens parciais da reação.

Sendo que a equação de Arrhenius, equação 24 [$k(T) = Z e^{-E_a/RT}$], que descreve como a taxa de reação muda com a temperatura, pode ser expressa em sua forma logarítmica como equação 38:

$$\ln[k(T)] = \ln[Z] - \frac{E_a}{RT} \quad (38)$$

Onde:

- Z = fator pré-exponencial (s^{-1});
- E_a = energia de ativação ($J \text{ mol}^{-1}$);
- R = constante universal dos gases ($8,314 J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$);

As equações 37 e 38 podem ser combinadas em sua forma mais abrangente conforme equação 39 (YANG *et al.*, 2017).

$$\ln[d\alpha/dt] = \ln[Z] - \frac{E_a}{RT} + m \ln[\alpha] + n \ln[1 - \alpha] \quad (39)$$

Sendo que a equação (39) tem a forma $z = a + bx + cy + dw$ e também pode ser resolvida por múltipla regressão linear, onde $z = \ln[d\alpha/dt]$, $a = \ln[Z]$, $b = -E_a/R$, $x = 1/T$, $c = m$, $y = \ln[\alpha]$, $d = n$ e $w = \ln[1 - \alpha]$.

Nesse sentido, foram definidas três temperaturas isotermas para cada sistema MMA/PBO, para cada uma das três concentrações de iniciador avaliadas neste trabalho, resultando em 9 análises de DSC em modo isotérmico, que foram realizadas em duplicata para a garantia da repetibilidade dos resultados, logo 18 análises isotérmicas. As isotermas foram definidas no intervalo ótimo de escolha conforme Figura 26, entre o início e a metade do pico de reatividade dos materiais, e serão apresentadas no Capítulo 4.

Para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, o método de cálculo para parâmetros cinéticos via DSC isotérmico foi aplicado segundo equacionamento apresentado anteriormente e conforme cálculos do método B da norma ASTM 2070-13(2018), referente a autocatálises de Sestak-Berggren. Inicialmente foram preparados gráficos do fluxo de calor em função do tempo para cada DSC isotérmico, sendo que o calor total de reação (ΔH_0), para cada sistema polimérico em cada temperatura isotérmica, foi determinado. Para tanto foi realizada a integração da área abaixo da curva e limitada por linha base, sendo a linha base traçada conectando os pontos imediatamente após o início do evento exotérmico e

imediatamente antes do fim do mesmo evento. Para cada intervalo de tempo das reações foram registradas as respectivas taxas de reação (dH/dt) em mW e os respectivos calores parciais de reação em cada tempo (ΔH_p) em mJ. Para cada fração da área da curva de fluxo de calor foi determinado o grau de conversão (α), conforme Equação 21, e a fração reativa restante ($1 - \alpha$). Sequencialmente foi determinada a derivada de 1ª ordem para cada grau de conversão em cada tempo ($d\alpha/dt$). Nesse ponto foram calculados os valores de $\ln[\alpha]$ e $\ln[1 - \alpha]$ para cada tempo específico durante o evento de polimerização.

Aplicando a Equação 37 para cada sistema polimérico e respectivo teor de PBO, em cada uma das temperaturas definidas para as análises de DSC isotérmico, foram obtidos os valores de $\ln[k(T)]$ e as ordens parciais das reações, m e n , resultados da regressão múltipla linear para cada experimento. Nesse sentido cada regressão utilizou em média 5200 pontos de leitura ao longo da faixa de tempo relacionada à região de interesse, evento exotérmico de polimerização, sendo que possíveis valores discrepantes foram eliminados das análises, garantindo coesão, uma vez que não foram considerados dados que se diferenciavam significativamente dos demais e tendências, conforme norma ASTM E1970-16, prática padrão para tratamento estatístico de dados de análise térmica.

Após, foram calculados os recíprocos de cada temperatura absoluta ($1/T$), para cada experimento isotérmico e construídos gráficos nos quais, o eixo-Y, contém valores de $\ln[k(T)]$ e o eixo-X, valores de $1/T$. Utilizando os gráficos foram realizadas novas técnicas de regressão linear para a determinação do coeficiente angular (ε') e ponto de interseção (ε'') com o eixo Y para cada reta criada, sendo considerados também seus respectivos desvios padrão e ajuste de curva (R^2). Utilizando os valores de ε' e ε'' a energia de ativação (E_a) e o logaritmo neperiano do fator pré-exponencial ($\ln[Z]$) com respectivos desvios padrão podem ser obtidos conforme equações 40 e 41:

$$E_a = - \varepsilon' R (8,314510 \text{ J/(K mol)}) \quad (40)$$

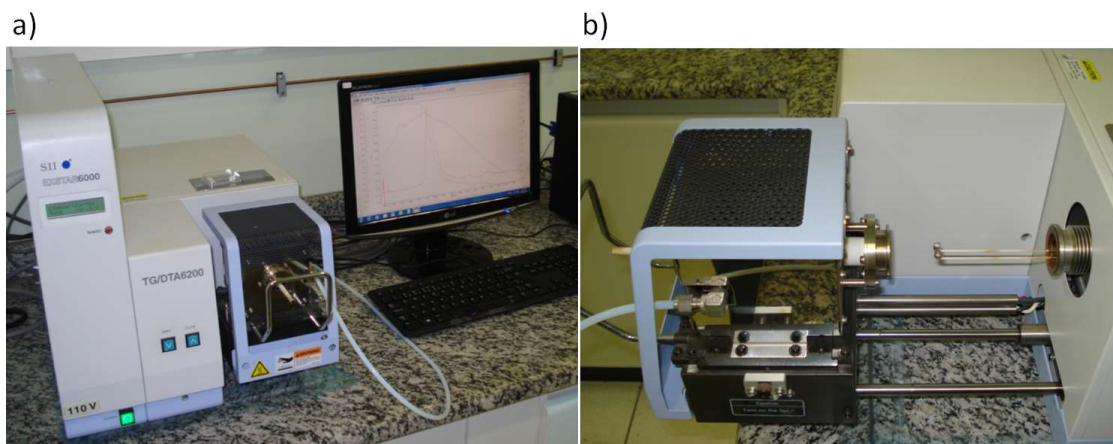
$$\ln[Z] = \varepsilon'' \quad (41)$$

3.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Todas as análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TGA/DTA 6200, modelo EXSTAR6000 da marca SII Nanotechnology, utilizando-se porta-amostra de

platina e alumina como material de referência. A Figura 28 apresenta o equipamento de TGA empregado neste trabalho.

Figura 28 – Equipamento TGA/DTA, SII Nanotechnology (a) visão geral; (b) detalhe do forno aberto, balança termogravimétrica e porta amostra de platina com alumina.



Fonte: Produção do próprio autor.

As avaliações termogravimétricas foram realizadas com base na norma ASTM E2550-17 e respectivas práticas padrão para avaliação da estabilidade térmica dos materiais. A Tabela 9 apresenta os parâmetros e programação utilizados durante as análises termogravimétricas.

Tabela 9 – Parâmetros e programação aplicados nas análises TGA.

Material	Atmosfera	Taxa de aquecimento	Massa média	Programação dinâmica
Copolímeros MMA/PBO (0,5%, 1% e 2% m/m)	N _{2(g)} 50 mL min ⁻¹	10 °C min ⁻¹	10,2 mg	- Aquecimento 25 a 700 °C; - Patamar de 0,5 min a 700°C.

Fonte: Produção do próprio autor.

Com base nos resultados obtidos das análises de TGA, confirmaram-se as temperaturas de degradação térmica do material, sendo que as análises de DSC descritas no item 3.3 tiveram suas temperaturas limitadas e abaixo das temperaturas de decomposição do material.

3.4 VISCOSIMETRIA DE BROOKFIELD E ENERGIA DE ATIVAÇÃO NA GELIFICAÇÃO

O equipamento utilizado para as avaliações foi o viscosímetro rotacional concêntrico de Brookfield modelo RV DV-II + Pro, conectado a uma câmara de aquecimento da marca Thermosel® para testes com temperaturas de até 300 °C, com controlador programável de temperatura com *set point* único ou com até 10 pontos de ajuste (BROOKFIELD AMETEK, 2019). O equipamento apresenta suporte de alinhamento para garantia de concentricidade entre fuso (em inglês - *spindle*) e câmara de aquecimento. Conta ainda com computador acoplado com o *software* Reocalc V3.1-1, que pode analisar dados, gerar múltiplas sobreposições de plotagem, imprimir dados tabulares, executar modelos matemáticos e outras rotinas (RG STRUMENTI, 2019). O fuso SC4-34 foi aplicado para todas as análises, dinâmicas e isotérmicas, com taxa de cisalhamento de 0,28 N e faixa de viscosidade conforme Tabela 10 (BROOKFIELD AMETEK, 2019). O porta amostra utilizado para inserção na câmara de aquecimento foi o SC4-13RD em alumínio e o volume de amostra em cada análise foi de 9,35 mL.

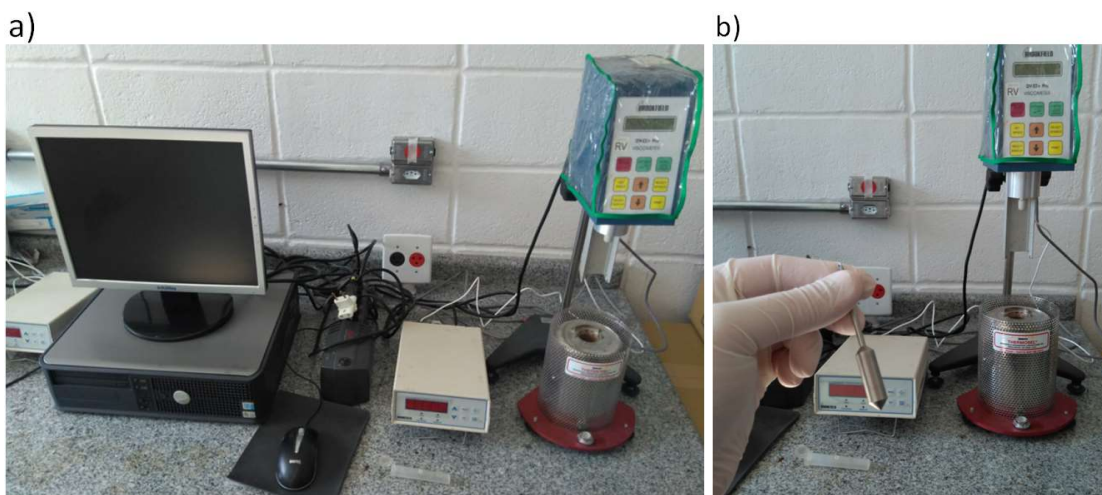
Tabela 10 – Viscosidade mínima e máxima obtida para a menor e maior rotação do fuso SC4-34.

Faixa de viscosidade (mPa.s)			
Fuso	0,01 (rpm)	200 (rpm)	Volume amostra
SC4-34	$6,4 \times 10^6$	320	9,35 mL
	$6,4 \times 10^7$	3200	

Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 29 apresenta o equipamento utilizado nas análises de viscosimetria de Brookfield.

Figura 29 – Viscosímetro de Brookfield (a) visão geral; (b) detalhe do fuso SC4-34.

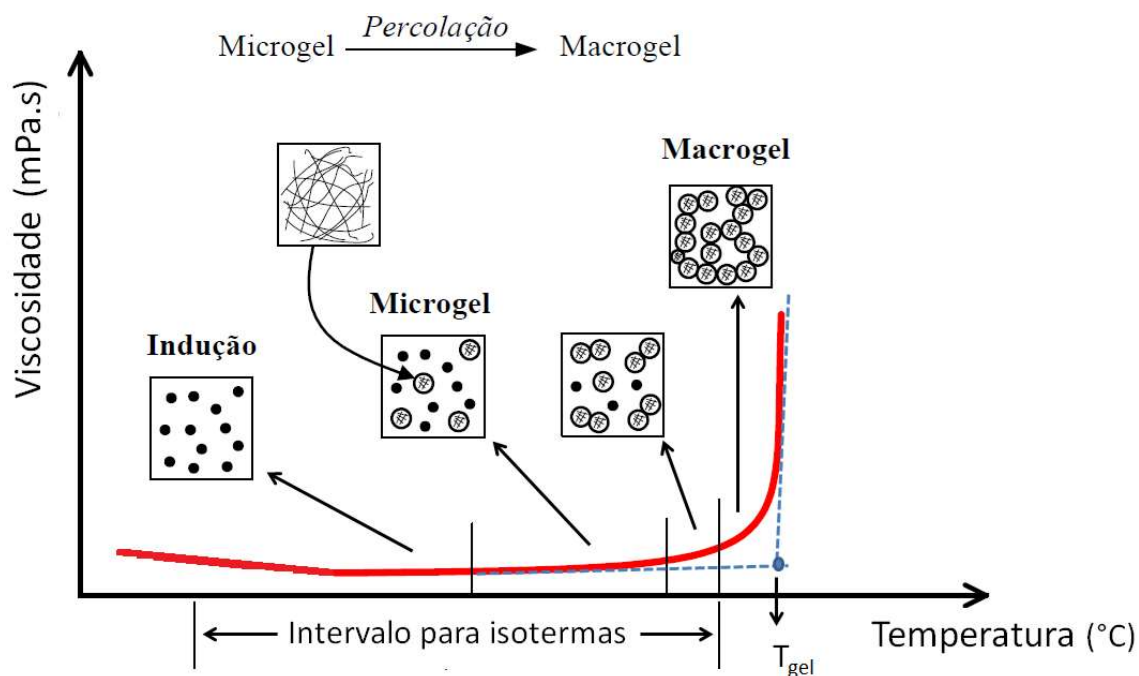


Fonte: Produção do próprio autor.

As análises em função da temperatura, ou seja, dinâmicas, foram realizadas definindo-se que o limite máximo de viscosidade dos sistemas co-MMA/PBO, para todas as concentrações de iniciador PBO, fosse de 600 mPa.s (centipoise). O programa B.E.A.V.I.S (em inglês - *Brookfield Engineering Advanced Viscometer Instruction Set*), utilizado neste trabalho, para as viscosimetrias dinâmicas, usou rotação de fuso fixada em 70 rpm, com incremento de 1 °C a cada 10 segundos e tomada de dados em cada ponto imediatamente antes de um novo incremento unitário na temperatura, sendo, assim, visando a uniformidade térmica de todo o volume da amostra em cada ponto de coleta de dados. Foram registradas também a porcentagem de torque e a taxa de cisalhamento em cada ponto.

Foram criadas curvas de gelificação com a viscosidade na ordenada e temperatura na abcissa para cada sistema polimérico, utilizadas para a determinação das temperaturas de gelificação (T_{gel}) de cada sistema MMA/PBO e respectivas %m/m de iniciador. A Figura 30 é representativa da metodologia utilizada para demarcação da T_{gel} de cada sistema polimérico.

Figura 30 – Viscosidade em função da temperatura com esquemático das fases de indução, microgel e macrogel.



Fonte: Adaptado de Abreu (2008) & Sharma; Kumar; Roy (2018).

Ainda referente à análise da Figura 30, a partir das T_{gel} definidas para cada sistema polimérico foram escolhidas 4 temperaturas isotermas para cada um deles, ou seja, 4 isotermas para 0,5 %m/m de PBO, 4 isotermas para 1 %m/m de PBO e, também, para 2 %m/m. As isotermas foram determinadas em pontos inferiores a temperatura de formação do macrogel, ponto esse destacado na Figura 30. O ponto de macrogel representa a condição na qual ocorre o aumento exacerbado da viscosidade, onde o sistema MMA/PBO caminha para a máxima agregação química. Nesse sentido, foram escolhidas isotermas que caracterizam, para cada sistema, o início do processo de indução, no qual se tem uma fase sol de viscosidade constante, e parte do processo inicial de formação do sistema bifásico sol-gel, onde ainda ocorre elevada difusão de moléculas do iniciador PBO na resina termoplástica líquida, com consequente formação de microgéis, estruturas compactas e reticuladas (ABREU, 2008).

Nas análises isotérmicas a rotação de fuso foi de 70 rpm e a tomada de dados de viscosidade foi realizada a cada 3 segundos, limitando a viscosidade máxima do sistema em 600 mPa.s. Sendo que também foram coletados dados de porcentagem de torque e da taxa de cisalhamento, também a cada 3 segundos.

A cinética de polimerização pode ser descrita em termos de aumento de viscosidade do sistema devido ao aumento da massa molar do material durante a polimerização, nesse sentido pode ser descrita pela equação de Arrhenius conforme modelo reo-químico apresentado na equação 42 (ARTMANN, 2008; GARCÍA-MARTÍNEZ; GUDE; UREÑA, 2018; LUCIO; FUENTE, 2014; ZHANG *et al.*, 2018).

$$\ln \mu(T, t) = \ln \mu_{\infty} + \frac{E_{\infty}}{(RT)} + Z_v t e^{[-E_{av}/(RT)]} \quad (42)$$

Onde:

$\mu(T, t)$ = viscosidade na temperatura termodinâmica (T) e no tempo de reação (t);

μ_{∞} = menor viscosidade no estado ideal (i.e., em uma temperatura infinitamente elevada na qual a resina não passa por processo de polimerização);

E_{∞} = energia de ativação do fluxo;

Z_v = fator pré-exponencial;

E_{av} = energia de ativação da reação na viscosimetria;

R = constante universal dos gases.

Sendo que a Equação 42 pode ser remodelada considerando-se uma temperatura fixa em cada experimento isotérmico de viscosimetria, o que resulta na equação 43:

$$\ln t_{gel} = \ln Z_v - \frac{E_{av}}{RT} \quad (43)$$

Da equação 43 pode-se observar que em temperaturas fixas o logaritmo do tempo de gel ($\ln t_{gel}$) varia de maneira linear em função do inverso da temperatura ($1/T$). Com base na equação 43 e nos experimentos isotérmicos foram gerados gráficos do $\ln t_{gel}$ em função de $1/T$, sendo as energias de ativação de cada sistema polimérico MMA/PBO calculadas a partir do coeficiente angular da reta ($-E_{av}/R$) e o logaritmo do fator pré-exponencial pode ser obtido a partir do ponto de interseção da reta com a ordenada, o que pode ser resolvido para a determinação do fator de colisões (Z_v) de cada reação.

3.5 AVALIAÇÕES DE DMA

Para esta análise utilizou-se um analisador dinâmico-mecânico, da SII Nanotechnology Exstar 6000, série DMS 6100, disponível no laboratório de análises térmicas e reologia do DMT da UNESP - Campus de Guaratinguetá. As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas utilizando-se três amostras (de cada tipo) em seu estado vítreo pós-ciclo de polimerização, de dimensões aproximadas de 20 mm x 10 mm x 1,5 mm.

O analisador operou em modo de varredura por flexão (single cantilever) em atmosfera de nitrogênio (100 mL/min) com uma amplitude de oscilação de 10 μm , a taxa de aquecimento foi de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperaturas de 30 até 200 $^{\circ}\text{C}$ e as varreduras foram realizadas em modo multifrequência nos valores de 1, 2, 5, 10 e 20 Hz. A partir dessas análises, foram avaliadas as mudanças viscoelásticas das amostras processadas.

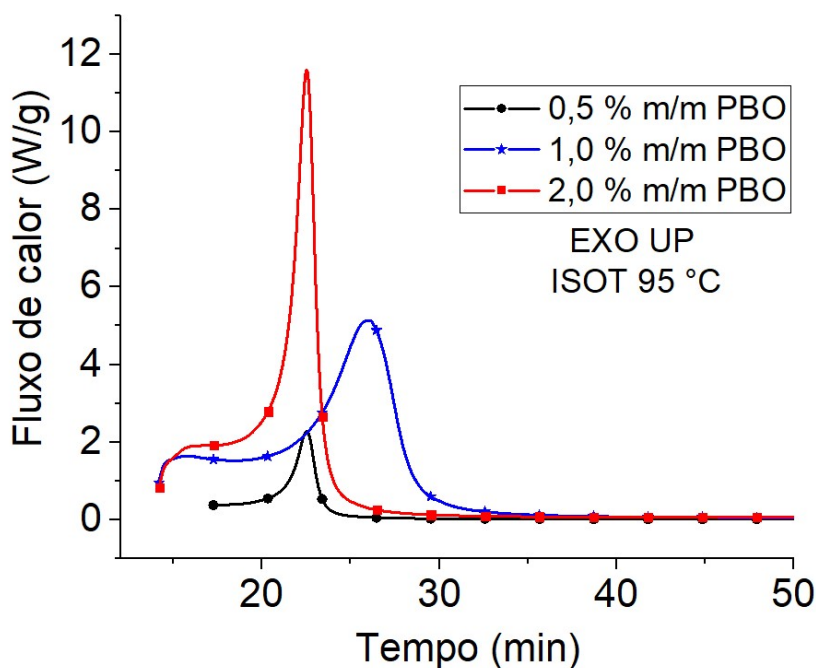
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS E REOLÓGICAS DOS SISTEMAS MMA/PBO COM $\Delta\%$ M/M DE INICIADOR

4.1.1 Parâmetros cinéticos via método isotérmico para reações autocatalíticas

Neste trabalho foi identificado o mecanismo cinético autocatalítico de polimerização para todos os sistemas de copolímeros MMA e PBO, com 0,5%, 1% e 2% em massa de iniciador. Identificado o mecanismo autocatalítico, os modelos de Sestak-Berggren ou Avrami podem ser utilizados para obtenção dos parâmetros cinéticos de energia de ativação, fator pré-exponencial e ordens das reações, descritos no método isotérmico da norma ASTM 2070-13(2018). A Figura 31 apresenta a curva de fluxo de calor em função do tempo para os sistemas poliméricos, comprovando a cinética autocatalítica para todas formulações estudadas, e conforme explicações dadas neste trabalho no item 3.2 e referentes à Figura 27.

Figura 31 – Curvas de fluxo de calor em função do tempo para reações com mecanismo autocatalítico dos sistemas poliméricos estudados no presente trabalho.

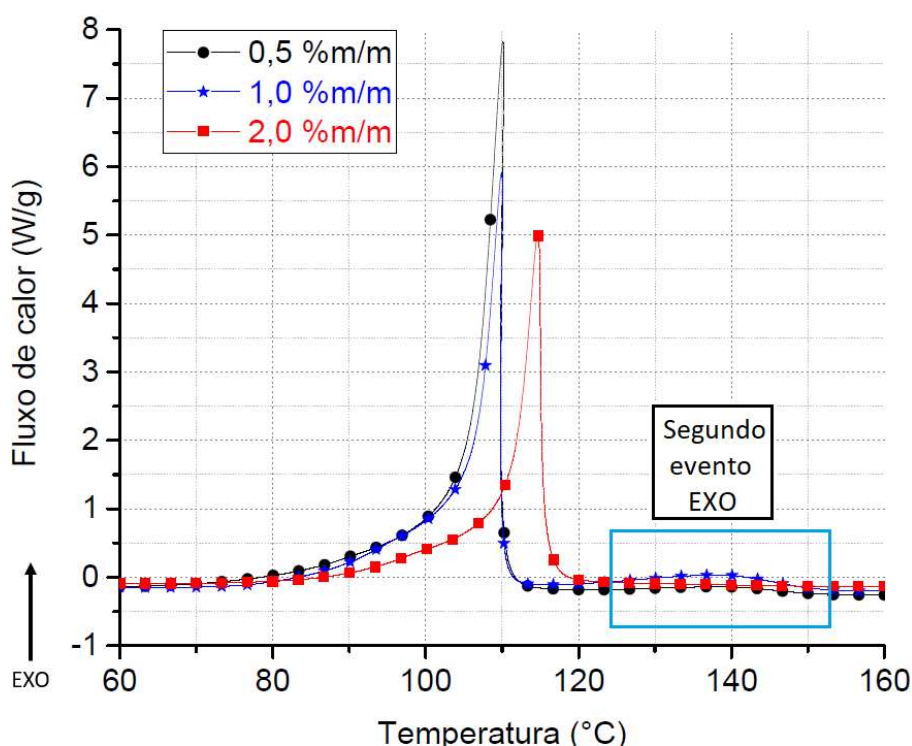


Fonte: Produção do próprio autor.

Após as varreduras dinâmicas, as temperaturas das isotermas foram escolhidas entre 10-20 °C abaixo do início da reação e uma temperatura intermediária para atingir o pico do evento exotérmico. A Figura 26 apresenta a região ótima para escolha das temperaturas isotérmicas no teste de mecanismo de reação.

A Figura 32 apresenta as curvas dinâmicas de DSC para os sistemas MMA/PBO em distintas porcentagens em massa. Estas análises tiveram como objetivo a obtenção dos valores das temperaturas do evento de polimerização, ou seja, temperatura de início ($T_{\text{início}}$), temperatura de pico (T_{pico}) e temperatura final (T_{final}), para a definição das temperaturas isotérmicas a serem utilizadas nas análises de DSC para cada sistema polimérico. Além disso, as curvas permitem a determinação do calor de reação, entalpia (ΔH), por meio da integração da área abaixo da curva dividida pela massa de amostra utilizada.

Figura 32 – DSC dinâmicos dos sistemas MMA e iniciador PBO em distintas porcentagens em massa.



Fonte: Produção do próprio autor.

As massas médias das amostras utilizadas durante os ensaios de DSC dinâmicos são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Massa média das amostras dos sistemas MMA/PBO utilizadas nos ensaios de DSC no modo dinâmico.

Teor PBO	0,5 %m/m	1,0 %m/m	2,0 %m/m
Massa média (mg)	6,4 ± 0,1	5,5 ± 0,1	5,4 ± 0,2

Fonte: Produção do próprio autor.

A Tabela 12 apresenta as temperaturas consideradas para o início, pico e término do evento de polimerização em DSC no modo dinâmico, para cada porcentagem de iniciador PBO. Com base na Tabela 12 e na Figura 32, pode-se observar que apesar do perfil térmico de todos os sistemas ser semelhante (pico exotérmico referente a polimerização do sistema MMA/PBO), as curvas podem ser divididas em dois tipos: as de temperatura de pico em aproximadamente 110°C (para os sistemas com 0,5 e 1,0% m/m PBO) e a de temperatura de pico em torno de 114°C para o sistema com 2,0 %m/m PBO).

Tabela 12 – Dados obtidos via DSC no modo dinâmico para as distintas porcentagens em massa de iniciador PBO.

	T_{início} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{final} (°C)	ΔH (J/g)
0,5 %m/m PBO	84,5	110,1	123,8	-548,2
1,0 %m/m PBO	76,6	109,9	119,9	-457,3
2,0 %m/m PBO	82,5	114,7	124,7	-365,8

Fonte: Produção do próprio autor.

Avaliando as entalpias calculadas pela integração das curvas de fluxo de calor em função da temperatura (Figura 32), apresentadas na Tabela 12, observa-se que a energia liberada (exotermia) diminui com o aumento do teor de iniciador utilizado. O calor total liberado em um processo reativo é dependente da massa molar das cadeias poliméricas formadas, sendo assim, maiores calores liberados podem ser associados com maior eficiência no processo de polimerização, que por sua vez está relacionado com aumentos mais significativos da massa molar média das cadeias poliméricas (MEYER; KEURENTJES, 2005). Nesse sentido, as entalpias determinadas neste trabalho indicam a formação de macromoléculas com maiores massas molares para menores teores de iniciador PBO. A literatura reporta calor de reação durante a polimerização de MMA igual a -544 J g⁻¹ (CASSON; SNEE; MASCHIO, 2014). Neste trabalho o teor de iniciador igual a 0,5 %m/m

resultou em entalpia de $-548,2 \text{ J g}^{-1}$ (valor muito próximo ao encontrado na literatura) (CASSON; SNEE; MASCHIO, 2014), sugerindo total conversão do material durante seu processo de polimerização. De maneira geral e com base no calor liberado durante a polimerização do sistema MMA/1,0%PBO ($-457,3 \text{ J g}^{-1}$) o processo de polimerização desse sistema também foi significativo. Para o sistema com 2,0 %m/m de PBO o calor liberado foi de $-365,8 \text{ J/g}$. Menor valor de entalpia liberada durante a polimerização indicando menor número de ligações químicas formadas, ou seja, uma vez que maiores teores de iniciador estão associados com maior número de radicais livres e centros ativos para associação aos monômeros, há indicação de mecanismo de propagação formador de maior número de cadeias poliméricas, porém com menores comprimentos e massas molares (COUTINHO & OLIVEIRA, 2006; KOZAK & MATLENGIEWICZ, 2017; RAPONI *et al.*, 2018) para 2 %m/m de PBO. Ou ainda, a maior concentração de iniciador químico, consequentemente maior quantidade de centros ativos possibilitou a distância mínima necessária entre um carbono terminal de uma cadeia e um centro ativo do iniciador, causando a terminação da propagação, ou indo mais além, devido ao maior número de cadeias de massa molar inferior em propagação simultânea pode ocorrer desproporcionamento em caráter inibidor, formando insaturações terminais (CANEVAROLO, 2010; STUART, 2002; ZOLLER; GIGMES; GUILLANEUF, 2015).

Ainda, com base nas informações provenientes da Figura 32, referentes às curvas de fluxo de calor em DSC modo dinâmico, verifica-se a presença de pequenos eventos exotérmicos após o pico principal de polimerização. A Tabela 13 apresenta os calores e temperaturas relacionados a tais eventos secundários, sendo que o sistema com 2 %m/m de PBO apresentou menor área (Figura 32) e menor entalpia associada (Tabela 13) para o evento secundário.

Tabela 13 – Temperaturas do segundo evento de polimerização conforme destaque na Figura 32.

	T_{início} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{final} (°C)	ΔH (J/g)
0,5 %m/m PBO	123,0	139,3	156,8	-15,88
1,0 %m/m PBO	119,6	138,7	162,2	-40,80
2,0 %m/m PBO	130,9	137,5	145,8	-0,14

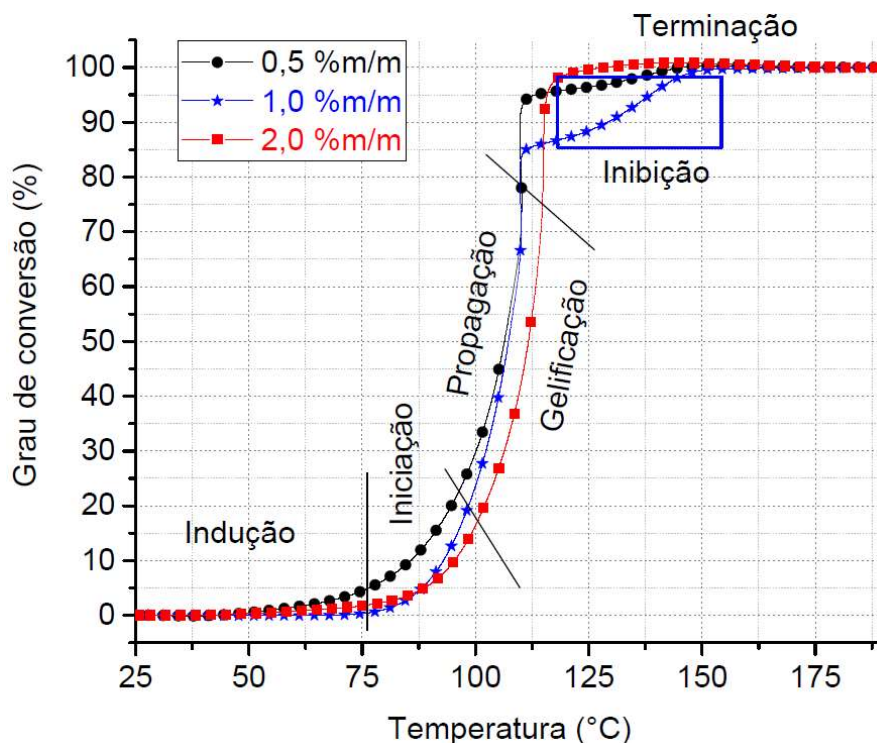
Fonte: Produção do próprio autor.

Estes eventos secundários de menor exotermia podem estar relacionados com uma segunda reação de polimerização (CANAVEROLO, 2004; VYAZOVKIN; KOGA; SCHICK, 2018). Uma vez que os radicais primários são formados, estes possuem a habilidade de sofrer reações secundárias, que segundo Thiher *et al.* (2020) podem ser dos tipos, recombinação, nova iniciação, ramificação lateral, formação de ligações cruzadas e terminação (THIHER; SCHISSEL; JESSOP, 2020).

Essa habilidade dos radicais primários é uma realidade tanto nos mecanismos de iniciação, como nos de propagação e terminação durante polimerizações. Ou seja, um radical primário pode reagir com uma molécula de monômero para formar um radical iniciador de propagação, que por sua vez, pode se propagar para uma cadeia polimérica. Para tanto, os radicais devem estar localizados nas ligações C=C do metilacrilato ou metacrilato para que a propagação ocorra, sendo assim, todos os radicais iniciantes tem a mesma estrutura, independentemente do método de iniciação da estrutura do radical primário. Outra possibilidade de reação secundária inclui radicais primários reagindo entre si, para a formação de moléculas de cadeias menores e massas molares reduzidas (recombinação), ou reagindo com uma cadeia polimérica em crescimento (terminação). Há também a possibilidade de formação de centros ativos e radicais livres inertes, uma vez que podem se tornar presos e incapazes de encontrar reatividade conforme a rede do polímero se desenvolve (THIHER; SCHISSEL; JESSOP, 2020).

A Figura 33 apresenta o gráfico do grau de conversão percentual (α) em função da temperatura para as distintas %m/m de iniciador PBO. Os valores calculados para o grau de conversão dos sistemas poliméricos MMA, para cada teor de iniciador PBO, foram obtidos por meio da integração linear das curvas dos eventos exotérmicos presentes nos gráficos de fluxo de calor em função da temperatura (Figura 32) e plotados em função da temperatura, como apresentado na Figura 33.

Figura 33 – Grau de conversão percentual (α) em função da temperatura para as distintas %m/m de iniciador PBO.



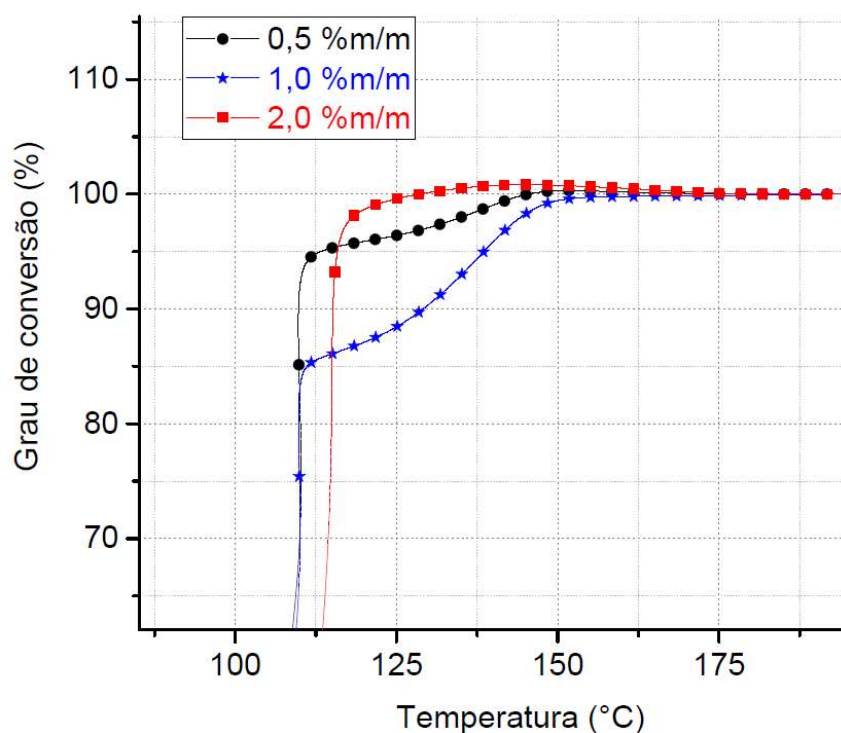
Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 33 pode-se observar um primeiro platô associado ao período de indução, período esse que antecede a iniciação e propagação das reações de polimerização. Esta etapa ocorre aproximadamente entre 25 °C a ~76 °C para todos os sistemas poliméricos. Cabe aqui destaque para o sistema com 0,5 %m/m de iniciador que entra em iniciação antes dos demais sistemas, provavelmente devido a maior mobilidade dos centros ativos pela solução polimérica (ABREU, 2008; COUTINHO & OLIVEIRA, 2006; KOZAK & MATLENGIEWICZ, 2017; THIHER; SCHISSEL; JESSOP, 2020). A etapa de aumento exponencial do grau de conversão na Figura 33 representa o período de propagação, no qual há um processo de gelificação com a formação de um sistema polimérico de macromoléculas em crescimento rápido, aumentando a massa molar de maneira significativa. Esta fase vai de ~97 °C até ~110 °C para os sistemas com 0,5% e 1,0 %m/m de PBO, e de ~101 °C até ~115 °C para o sistema com 2 %m/m de iniciador. É nesse período que o sistema passa de um líquido viscoso a um gel elástico, com aumento relevante de sua viscosidade e tensões de cisalhamento (ABREU, 2008; COSTA *et al.*, 1999; COSTA *et al.*, 2003). Cabe nesse ponto salientar que tanto para o sistema com 0,5% como 1,0 %m/m há evidências de uma etapa de inibição da conversão, de 110 °C até ~146,7 °C, conforme destacado na Figura 33. A Figura

34 apresenta as inibições e terminações com maior detalhe. O oxigênio molecular é um inibidor de polimerização radicalar bem conhecido, devido a sua elevada reatividade com centros ativos e espécies radicalares (DECKER & JENKINS, 1985). Uma possível explicação para as inibições seria a entrada de maior quantidade de oxigênio molecular no sistema polimérico, durante o processo de agitação para a completa solvatação do iniciador PBO, o que por sua vez em temperaturas adequadas pode retardar a polimerização por meio de inibição por oxigênio. Tal fato pode ser reduzido com o aumento da concentração de iniciador, que leva ao consumo de oxigênio molecular (COUTINHO & OLIVEIRA, 2006; DECKER & JENKINS, 1985), o que pode ser evidenciado pela curva do grau de conversão em função da temperatura para o sistema com 2 %m/m de PBO, a mesma não apresenta inibição para esse sistema, conforme apresentado na Figura 33.

A fase de terminação da polimerização tem início em $\sim 120,5$ °C para o sistema com 2,0 %m/m, o primeiro a efetivamente entrar nessa fase. Já os sistemas com 0,5% e 1,0 %m/m de PBO, entram efetivamente em fase de terminação em 150,5 °C, logo após o período de inibição. Segundo Virtanen *et al.* (2016) e Stuart (2002), a taxa de redução da concentração de monômeros durante a polimerização é diretamente proporcional a concentração de iniciador ($[I]$), conforme equações 15 e 16, o que explica o fato do sistema com maior concentração de iniciador nesse estudo entrar primeiramente na fase de terminação. O processo de polimerização é totalmente finalizado para todos os sistemas em ~ 175 °C, sendo o decréscimo na taxa de conversão consequência da redução da concentração de iniciador ou de monômeros, atuando como limitantes da reação, ou devido ao encontro de centros ativos ou ainda devido à baixa difusão no meio (CANAVEROLO, 2004; COUTINHO & OLIVEIRA, 2006; VYAZOVKIN; KOGA; SCHICK, 2018).

Figura 34 – Detalhe da inibição e terminação para os sistemas de copolímeros de MMA.



Fonte: Produção do próprio autor.

Ainda, a partir dos resultados provenientes das Figuras 33 e 34, os sistemas poliméricos atingem máxima taxa de conversão em temperaturas de aproximadamente 110 °C (para os sistemas com 0,5 e 1,0 %m/m PBO) e em temperaturas em torno de 114 °C (2,0 %m/m PBO). Tais temperaturas devem estar devidamente correlacionadas à máxima reatividade dos sistemas poliméricos, fato evidenciado a partir das temperaturas de pico nas curvas de DSC dinâmico (Figura 32 e Tabela 12). Os sistemas atingem 100% de conversão em aproximadamente 160 °C.

O método isotérmico, conforme norma ASTM E2070-13(2018), foi aplicado para as reações de modelo autocatalítico, sendo esse um método de maior exatidão para modelar mecanismos cinéticos, porém, mais trabalhoso, devido a necessidade de diversas análises isotérmicas para a obtenção dos parâmetros cinéticos tais como: energia de ativação, ordens de reação, constante de taxa de reação e fator de colisão (ASTM E2070-13, 2018; COSTA *et al.*, 1999; BRAUM & JACOBI, 2016). A metodologia tem início em varreduras dinâmicas, conforme apresentado na Figura 32, e na sequência por experimentos de DSC no modo isotérmico para determinação do mecanismo de reação que possa descrever o sistema polimérico. A Tabela 14 apresenta as isotermas definidas para cada sistema MMA/PBO.

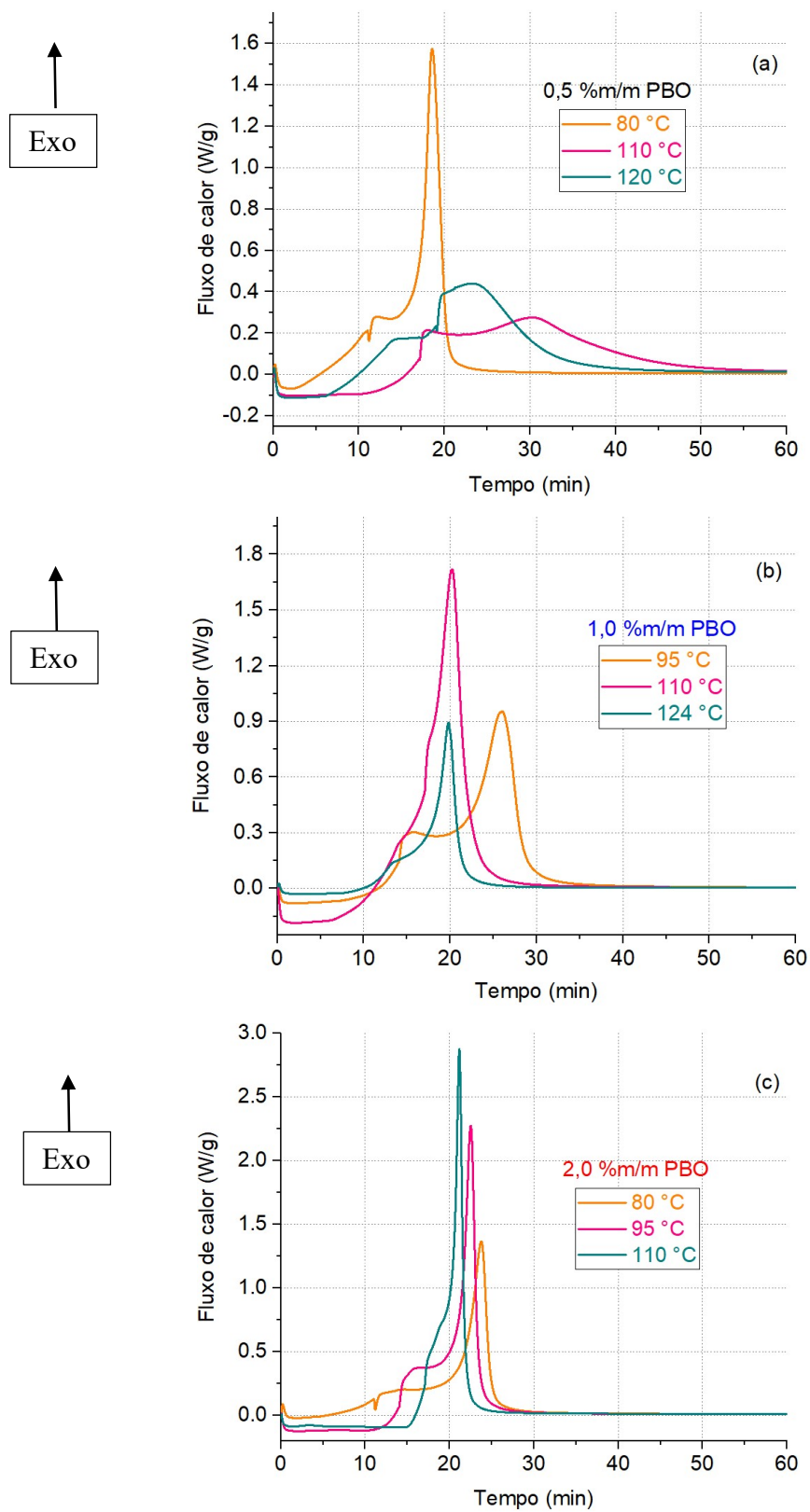
Tabela 14 – Temperaturas definidas para as análises de DSC no modo isotérmico para aplicação do modelo autocatalítico.

	0,5 %m/m	1,0 %m/m	2,0 %m/m
Isoterma 1 (°C)	80	95	80
Isoterma 2 (°C)	110	110	95
Isoterma 3 (°C)	120	124	110

Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 35 apresenta as curvas de DSC no modo isotérmico para cada sistema polimérico e a Tabela 15 apresenta alguns dados extraídos dessas curvas, como tempo para atingir o pico reacional, tempo total de reação na isoterma e variações de entalpia, com respectivos valores médios.

Figura 35 – Curvas de DSC no modo isotérmico para os sistemas MMA/PBO com (a) 0,5 %m/m; (b) 1,0 %m/m e (c) 2,0 %m/m.



Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 15 – Tempo para atingir o pico reacional, tempo total de reação isotérmica e variação de entalpias para as análises de DSC no modo isotérmico.

%m/m PBO	T _{isoterma} (°C)	t _{pico} (min)	$\overline{t_{pico}}^* + s^{**}$ (min)	t _{total} (min)	$\overline{t_{Total}}$ (min)	ΔH (J/g)	$\overline{\Delta H}$ (J/g)
	80	18,6		38,1		404,6	
0,5 %	110	30,1	23,9 + 5,8	59,1	52,2	455,9	-450,6
	120	23,1		59,4		491,4	
	95	26,1		48,7		491,9	
1,0 %	110	20,2	22,0 + 3,5	43,8	43,1	567,1	-424,5
	124	19,8		36,7		214,5	
	80	23,8		37,1		357,5	
2,0 %	95	22,5	22,5 + 1,3	34,1	34,2	458,1	-392,9
	110	21,2		31,5		363,2	

* Valores médios;

** Desvio padrão.

Fonte: Produção do próprio autor.

Observa-se, a partir da Tabela 15, que com base nos valores médios dos tempos necessários para se atingir o pico exotérmico ($\overline{t_{pico}}$) e respectivos desvios padrão (s), o sistema polimérico com 0,5 %m/m apresenta maior variação de tempo para cada isoterma, e o sistema com 2 %m/m de PBO possui menor desvio padrão e, portanto, valores com menor variação. Para este sistema leva-se em torno de 22,5 min para se atingir a máxima cinética química de polimerização em temperaturas constantes, entre 80 e 110 °C. O sistema com 0,5 %m/m de iniciador é o mais lento para completar todo o processo de polimerização em isotermas entre 80 e 120 °C, conforme seu tempo total médio ($\overline{t_{Total}}$). Nesse sentido, conforme a concentração de PBO é aumentada, o tempo necessário para completar todo o processo de polimerização diminui para as amostras avaliadas, ou seja, na média as reações ocorrem de maneira completa e mais rapidamente, em temperaturas constantes, com o aumento do teor de iniciador. O que é de se esperar, uma vez que quanto maior a concentração de iniciador, maior o número de centros ativos no meio reacional, o que favorece o consumo de monômeros, levando a terminação da reação em menores tempos. Ainda, conforme a Tabela 15, menores concentrações de iniciador PBO, levam à ocorrência

de reações com maior entalpia média ($\overline{\Delta H}$), ou seja, sistemas com menores teores de iniciador apresentam maior exotermia média, em avaliações isotérmicas e também nas avaliações dinâmicas, conforme valores de entalpias da Tabela 16. De fato, quanto menor a concentração de iniciador no sistema polimérico, maior será a mobilidade dos centros ativos formados. Outro fator é que tais sistemas de baixa concentração possuem maior tempo médio de polimerização, o que permite maior homogeneização da solução polimérica, aumentando a possibilidade do encontro entre centros ativos e monômeros afastados do núcleo reacional, consequentemente, resultando em maior número de ligações e maior liberação de energia, maior entalpia média (CANEVAROLO, 2004; STUART, 2002; TRACHE; ABDELAZIZ; SIOUANI, 2017; VIRTANEN *et al.*, 2016).

A Tabela 16 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos conforme ASTM E2070-13(2018) para os sistemas MMA/PBO, calculados conforme o método isotérmico B para reações autocatalíticas de Sestak-Berggren, sendo que o processo envolve múltiplas regressões lineares. Os valores de $\overline{R^2}$ para cada sistema MMA/PBO, apresentados na Tabela 16, são os valores médios calculados a partir dos R^2 de cada experimento de DSC no modo isotérmico, apresentados na Tabela 17. Os valores de $\overline{R^2} \geq 0,90$ para todos os três sistemas poliméricos estudados, indicam boa adesão ao modelo autocatalítico de Sestak-Berggren e ao método isotérmico na determinação dos parâmetros cinéticos de cada sistema polimérico MMA/PBO. É sabido que MMA apresenta boa correlação linear para a sua taxa inicial de polimerização via radicais livres, para uma concentração fixa de monômero e iniciador (BARUAH *et al.*, 2016). Após a determinação das ordens de reação (m e n) e de $\ln[k(T)]$, a energia de ativação (E_a) e o fator de colisão (Z) de cada sistema polimérico MMA/PBO foram calculados por meio de nova regressão múltipla linear, a partir de gráficos de $\ln[k(T)]$ em função do recíproco da temperatura absoluta ($1/T$).

A energia de ativação não depende apenas da temperatura, mas também do mecanismo de reação e em menor grau da capacidade de difusão dos centros ativos na solução inicial, a última também sendo de grande influência no fator pré-exponencial (JING *et al.*, 2014; ZHANG, 2016). O sistema polimérico MMA/0,5%*m/m* de PBO apresentou a menor energia de ativação dentre todas as calculadas, E_a igual a 34,52 kJ mol⁻¹. De fato esse sistema MMA/PBO é o que se mantém em patamares mais baixos de viscosidade em temperaturas relativamente elevadas, ou seja, apresenta temperatura de gel (T_{gel}) igual a 89,1 °C, e possui viscosidades inferiores a 100 mPa.s em temperaturas abaixo de 79,2 °C, conforme apresentado na Figura 37 (curva de viscosimetria Brookfield no modo dinâmico para os

sistemas poliméricos MMA/PBO). A baixa viscosidade desse sistema permite uma elevada difusão dos centros ativos entre os monômeros, maior mistura entre os reagentes, conseqüentemente, facilitando o início do processo reacional, resultando em maior número de moléculas com energia superior a E_a e suficiente para iniciar a polimerização e conversão dos reagentes.

A Figura 33 colabora para tal inferência, ao se observar as curvas do grau de conversão, verifica-se que o sistema com 0,5 %m/m de PBO sai do período de indução e entra na fase de iniciação antes dos demais sistemas poliméricos, apresentando conversão relativamente maior em menores temperaturas iniciais ($\alpha = 4,5\%$ a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$). Já os demais sistemas apresentam valores muito pouco expressivos para o grau de conversão até $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo $\alpha = 1,77\%$ para MMA/2%PBO. O sistema MMA/1,0%PBO apresenta a maior energia de ativação ($E_a = 88,85\text{ kJ mol}^{-1}$), logo com a maior barreira energética para iniciar o processo de conversão, justificando seu modesto $\alpha = 0,33\%$ a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesse sentido, a maior E_a para o sistema com 1% de PBO indica maior barreira energética a ser vencida para iniciar o processo de conversão reacional. A Figura 33 colabora para a compreensão de tal fato, na mesma observase que este sistema é o último a passar pelo processo de indução e efetivamente entrar na fase de iniciação da polimerização, devido a sua maior E_a . Segundo Matyjaszewski e Davis (2002), as energias de ativação para reações de polimerização de monômeros MMA via iniciadores termicamente instáveis, como o PBO, ficam próximas a 80 kJ mol^{-1} (MATYJASZEWSKI & DAVIS, 2002), valor esse muito próximo ao obtido para o sistema MMA/1,0%m/m de PBO.

Tabela 16 – Parâmetros cinéticos para polimerização via modelo de reações autocatalíticas de Sestak-Berggren para cada sistema polimérico.

	Parâmetro Cinético	Valor
0,5 %m/m PBO	Ln Z (s⁻¹)	18,24 ± 5,68
	Ea (kJ mol⁻¹)	34,52 ± 17,7
	$\bar{m}$	0,54 ± 0,008
	$\bar{n}$	0,64 ± 0,003
	Ordem global	1,18
	ΔH (J/g)	-548,2*
	$\overline{R^2}$	0,94
	Parâmetro Cinético	Valor
1,0 %m/m PBO	Ln Z (s⁻¹)	35,15 ± 6,27
	Ea (kJ mol⁻¹)	88,85 ± 19,9
	$\bar{m}$	0,90 ± 0,030
	$\bar{n}$	0,61 ± 0,004
	Ordem global	1,51
	ΔH (J/g)	-457,3*
	$\overline{R^2}$	0,92
	Parâmetro Cinético	Valor
2,0 %m/m PBO	Ln Z (s⁻¹)	25,76 ± 5,41
	Ea (kJ mol⁻¹)	60,24 ± 16,6
	$\bar{m}$	0,22 ± 0,011
	$\bar{n}$	0,67 ± 0,004
	Ordem global	0,89
	ΔH (J/g)	-365,8*
	$\overline{R^2}$	0,90

* Entalpias (ΔH) a partir dos experimentos de DSC dinâmico.

Fonte: Produção do próprio autor.

A Tabela 16 apresenta também os valores de $\ln Z$ (s^{-1}) para os meios reacionais MMA/PBO, sendo Z o fator pré-exponencial e relacionado às colisões efetivas a cada segundo entre os reagentes, e às condições que possibilitam tal efetividade. É a partir dessas colisões que os reagentes conseguem a energia suficiente e necessária ($E_{\text{a}} \geq E_{\text{a}}$) para iniciar o processo de sua conversão nos produtos do processo de polimerização. Tal parâmetro é particularmente importante durante a etapa de propagação da polimerização, pois nessa etapa ocorre menor difusão dos monômeros e centros ativos, e menor mobilidade das macromoléculas em formação, uma vez que o meio reacional passa por incremento exponencial da viscosidade durante a propagação/gelificação. Segundo Matyjaszewski e Davis (2002), a importância do fator de colisões na fase de propagação é demonstrada de maneira impressionante quando se compara a frequência média de colisões, entre monômeros de MMA e iniciador radicalar, na fase líquida e em temperatura ambiente, na ordem de $10^{12} s^{-1}$, com a frequência média de colisões satisfatórias para a propagação das cadeias poliméricas, tipicamente próximas a $10^3 s^{-1}$. Esses números indicam que aproximadamente apenas a cada 10^9 colisões por segundo ocorre efetivamente a adição de uma unidade monomérica a um macroradical (MATYJASZEWSKI & DAVIS, 2002).

Neste trabalho foram obtidos valores satisfatórios para o fator pré-exponencial (Z) de cada sistema polimérico MMA/%m/m de PBO, sendo: $Z_{0,5\% \text{ PBO}} = 8,4 \times 10^7 s^{-1}$; $Z_{1,0\% \text{ PBO}} = 1,8 \times 10^{15} s^{-1}$ e $Z_{2,0\% \text{ PBO}} = 1,5 \times 10^{11} s^{-1}$. Fica novamente evidente a importância da etapa de propagação no sistema com 1,0 %m/m de PBO, o mesmo apresentou o maior fator pré-exponencial. Conforme observado anteriormente, apesar de sua modesta taxa de conversão inicial, sendo esse o último sistema a efetivamente sair da indução e entrar na iniciação (principalmente devido a sua elevada E_{a}), o mesmo sistema sofre grande avanço reacional durante a fase de propagação e gelificação, atingindo grau de conversão superior a 80% ($\sim 110^\circ\text{C}$) antes dos demais sistema poliméricos, crescimento este principalmente relacionado a seu elevado fator Z (KRICHELDORF, NUYKEN, SWIFT, 2005; MATYJASZEWSKI & DAVIS, 2002).

A Tabela 16 apresenta os valores médios para as ordens de reação $\bar{m}$ e $\bar{n}$, conforme requisito da norma ASTM E2070-13(2018), e calculados com base em todas as ordens de reação m e n , apresentadas na Tabela 17, para cada sistema MMA/PBO e respectivos experimento de DSC no modo isotérmico.

Apesar de ter um início de processo reativo modesto, conforme discutido anteriormente e devido ao maior valor de E_{a} , o sistema MMA/1%PBO apresenta maior ordem de reação

autocatalítica ($\bar{m} = 0,90$) e maior ordem global de reação (1,51), de forma que ao longo da polimerização esse sistema experimenta maior efeito de autoaceleração da reação, levando o mesmo a sofrer grande avanço reacional durante a fase de propagação e gelificação, conforme informado anteriormente, atingindo grau de conversão superior a 80% e bem antes dos demais sistemas poliméricos, como pode ser visualizado na Figura 33. O método de Sestak-Berggren mostra bom ajuste para obtenção dos valores de ordem $\bar{n}$ para todos os sistemas MMA/PBO, todos em uma faixa estreita entre 0,61 e 0,67. Nesse sentido, pode-se determinar que todos os três sistemas têm comportamentos similares quanto ao consumo das espécies reagentes iniciais, monômeros e iniciador (KRICHELDORF, NUYKEN, SWIFT, 2005; MATYJASZEWSKI & DAVIS, 2002). Porém, as diferentes ordens autocatalíticas ($\bar{m}$) mostram que as velocidades reacionais de cada sistema se divergem devido à produção e ao aumento da concentração de espécies químicas intermediárias autocatalisantes, desenvolvidas ao longo da polimerização (GARCÍA-MARTINEZ, GUDE, UREÑA, 2017). Os valores de $\bar{m}$ sugerem que o sistema com 1 %m/m de PBO tem maior formação de intermediários, enquanto que o sistema com 2 %m/m tem menor influência de intermediários formados ao longo de sua polimerização, com $\bar{m}$ igual a 0,22 (GARCÍA-MARTINEZ, GUDE, UREÑA, 2017; KRICHELDORF, NUYKEN, SWIFT, 2005; MATYJASZEWSKI & DAVIS, 2002).

A Tabela 17 apresenta as ordens de reações individualizadas de cada sistema e respectivos desvios padrão para cada regressão múltipla linear, com base nos DSC realizados no modo isotérmico e, respectivos, R^2 . A partir da análise da Tabela 17, confirmam-se que todos os sistemas poliméricos possuem mecanismos de reação autocatalíticos, porém para a formulação MMA/0,5%m/m de PBO a ordem n é preponderante até 110 °C, de forma que sua polimerização é muito mais comandada pelo consumo de reagentes, concentração de monômeros e iniciador, do que por autocatalise devido a formação de intermediários (GARCÍA-MARTINEZ, GUDE, UREÑA, 2017; KRICHELDORF, NUYKEN, SWIFT, 2005; MATYJASZEWSKI & DAVIS, 2002). De maneira similar o sistema polimérico com 1,0 %m/m de iniciador peróxido de benzoíla apresenta comportamento similar para isoterma de 95°C, porém para temperaturas de 110 e 124°C prevalece o comportamento autocatalítico, e a formação de intermediários no processo efetivamente autoaceleram ou autocatalisam, o processo de polimerização. Já para o sistema polimérico com copolímero de metilmetacrilato e iniciador peróxido de benzoíla em concentração de 2 %m/m prevalece a ordem n em todas as temperaturas avaliadas, sendo assim, este sistema depende intrinsecamente do consumo de monômeros ($[M]$) e iniciador ($[I]$) para o desenvolvimento de suas reações de polimerização

(GARCÍA-MARTINEZ, GUDE, UREÑA, 2017; KRICHELDORF, NUYKEN, SWIFT, 2005; MATYJASZEWSKI & DAVIS, 2002).

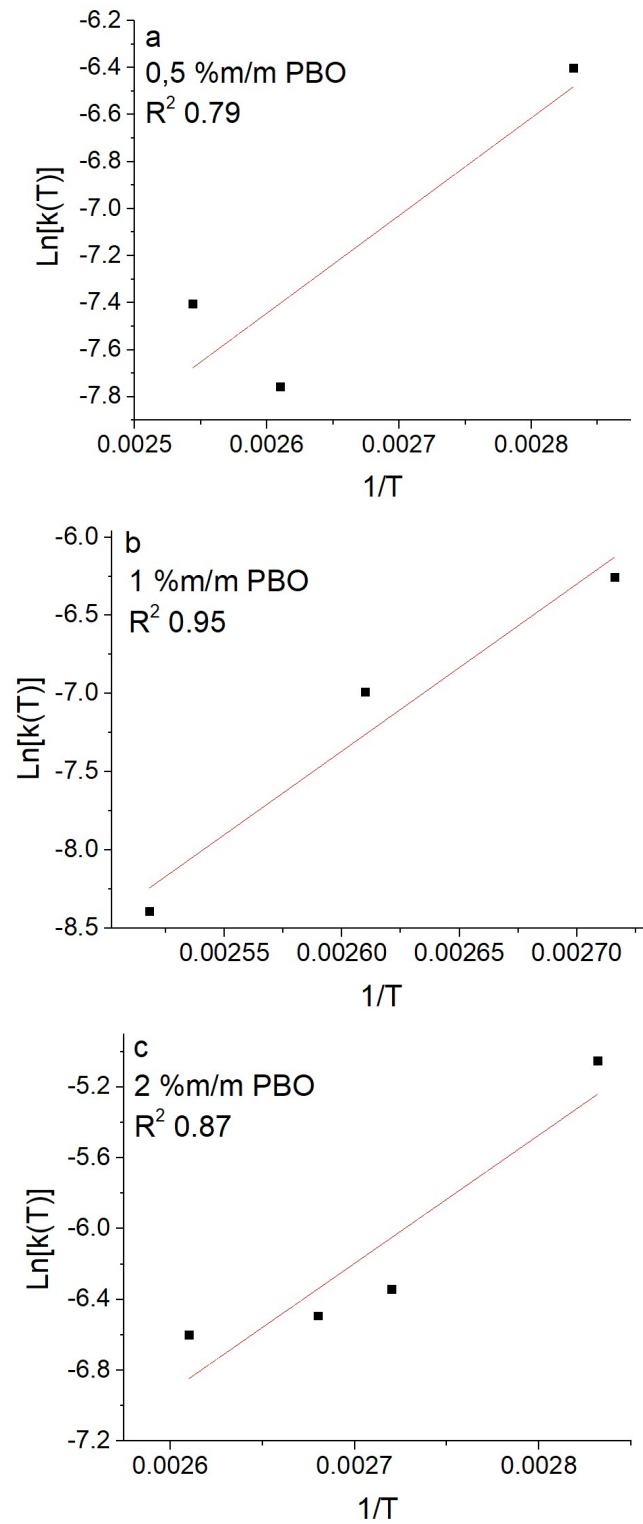
Tabela 17 – Ordens de reação e respectivos desvios padrão para cada experimento de DSC no modo isotérmico, além dos respectivos R^2 .

%m/m PBO	T_{isoterma} (°C)	m	n	R²
0,5 %	80	0,514 ± 0,007	0,750 ± 0,005	0,97
	110	0,214 ± 0,004	0,591 ± 0,001	0,97
	120	0,885 ± 0,012	0,583 ± 0,002	0,89
1,0 %	95	0,299 ± 0,012	0,794 ± 0,006	0,85
	110	1,082 ± 0,025	0,605 ± 0,004	0,93
	124	1,303 ± 0,051	0,430 ± 0,002	0,99
2,0 %	80	0,303 ± 0,007	0,713 ± 0,004	0,90
	95	0,252 ± 0,017	0,661 ± 0,005	0,89
	110	0,112 ± 0,008	0,626 ± 0,003	0,91

Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 36 apresenta os gráficos de $\ln[k(T)]$ em função de $1/T$ gerados com base nos experimentos de DSC em modo isotérmico (Figura 35), equação de Arrhenius (Equação 24), expressa em sua forma logarítmica (Equação 38), e sua resolução por meio de regressão múltipla linear. O método permite a determinação das energias de ativação (E_a) e fator pré-exponencial de colisões (Z) para cada sistema MMA/PBO, com respectivos R^2 , conforme valores já apresentados.

Figura 36 – Gráficos $\ln[k(T)]$ vs $1/T$ baseados em experimentos DSC no modo isotérmico e equação de Arrhenius para os sistemas de MMA/PBO estudados



Fonte: Produção do próprio autor.

Por meio dos gráficos da Figura 36, observa-se que o sistema polimérico autocatalítico com 1 %m/m de iniciador PBO apresenta o melhor ajuste linear de curva para obtenção dos parâmetros de energia de ativação (E_a) e fator de colisões (Z), com R^2 igual a 0,95. Já o sistema com 0,5 %m/m apresentou o menor valor de R^2 , igual a 0,79. A regressão linear determina uma equação que reduz a distância entre os pontos de dados e a linha ajustada, um valor de R^2 igual a 0,95 para o sistema com 1 %m/m de PBO mostra uma boa relação linear entre $\ln[k(T)]$ e o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$). Nesse sentido, indicando que o método B para experimentos de DSC no modo isotérmico e as reações autocatalíticas de Sestak-Berggren, conforme ASTM E2070-13(2018), foi aplicado de maneira razoável nesse trabalho, possibilitando a determinação da cinética de polimerização e respectivos parâmetros para o sistema MMA e iniciador PBO, principalmente para o sistema com 1 %m/m de iniciador. Entretanto, para o sistema polimérico com 0,5 %m/m, o valor baixo do R^2 de ajuste linear revela que para tal formulação é interessante aprofundar mais os estudos, por meio da realização de um número maior de experimentos de DSC no modo isotérmico, obtendo-se um maior número de dados de entrada e possibilitando, assim, um melhor ajuste linear.

A dependência da taxa de conversão, durante a polimerização via radicais livres, em função dos parâmetros cinéticos, conforme modelo de Sestak-Berggren, para cada sistema de copolímeros de metilmetacrilato e iniciador peróxido de benzoíla, pode ser representada com base na equação (39), gerando as equações (44), (45) e (46).

Para MMA/0,5 %m/m de PBO:

$$\ln(d\alpha/dt) = 18,24 - 34,52/RT + 0,54 \ln[\alpha] + 0,64 \ln[1 - \alpha] \quad (44)$$

Para MMA/1,0 %m/m de PBO:

$$\ln(d\alpha/dt) = 35,15 - 88,85/RT + 0,90 \ln[\alpha] + 0,61 \ln[1 - \alpha] \quad (45)$$

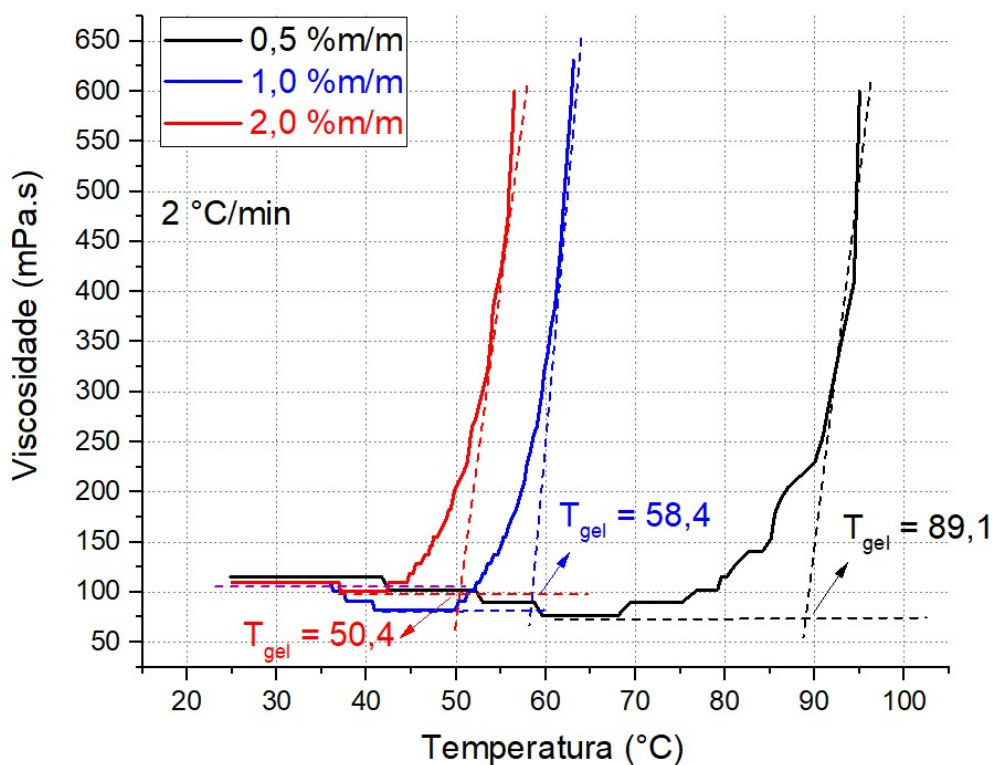
Para MMA/2,0 %m/m de PBO:

$$\ln(d\alpha/dt) = 25,76 - 60,24/RT + 0,22 \ln[\alpha] + 0,67 \ln[1 - \alpha] \quad (46)$$

4.1.2 Parâmetros reocinéticos via viscosimetria de Brookfield

A Figura 37 apresenta a curva de viscosimetria de Brookfield no modo dinâmico para os sistemas poliméricos MMA/PBO. A partir destas viscosimetrias dinâmicas e dos dados de temperatura de gelificação, pode-se observar que o aumento da concentração de PBO reduz a temperatura de gelificação (T_{gel}), sendo 89,1 °C para o sistema com 0,5 %m/m de PBO; de 58,4°C para a formulação com 1,0 %m/m de PBO e 50,4 °C para o sistema com 2,0%. Sabe-se que as propriedades de um polímero variam de maneira assintótica até um valor de referência, nesse estudo de 600 mPa.s, conforme se aumenta a massa molar do mesmo (MA *et al.*, 2015; RUDIN, PHILIP, 2015). Os ensaios de viscosimetria de Brookfield indicaram que maiores teores de iniciador PBO levaram a um maior aumento da massa molar do MMA em temperaturas inferiores, haja vista que o sistema de MMA/PBO atingiu viscosidades próximas a 600 mPa.s em temperaturas menores com o aumento da concentração de iniciador. Com a limitação da viscosidade, até 600 mPa.s, durante os ensaios de viscosimetria de Brookfield, procurou-se diminuir o risco de gelificação avançada do polímero e possível vitrificação do mesmo na câmara de aquecimento do sistema de viscosimetria, o que poderia levar a perda do fuso e de outros dispositivos auxiliares.

Figura 37 – Viscosimetria de Brookfield no modo dinâmico para os sistemas poliméricos MMA/PBO.



Fonte: Produção do próprio autor.

Para a determinação da energia de ativação na gelificação (E_{av}) de cada sistema reativo foram realizados estudos de viscosimetria de Brookfield no modo isotérmico, sendo que a Tabela 18 apresenta as 12 temperaturas selecionadas para os ensaios isotérmicos, 04 temperaturas para cada porcentagem de PBO. As temperaturas foram escolhidas com base nos resultados da Figura 37 e em pontos abaixo da formação do macrogel, que ocorre com o aumento exponencial da viscosidade devido à máxima agregação química do sistema. Sendo assim, as análises ocorreram em temperaturas nas quais o polímero encontra-se em transição entre o processo de indução, em sua fase sol, e o processo de iniciação do sistema bifásico sol-gel (ABREU, 2008).

Tabela 18 – T_{gel} para cada sistema MMA/PBO e as temperaturas definidas para os ensaios de viscosimetria de Brookfield no modo isotérmico.

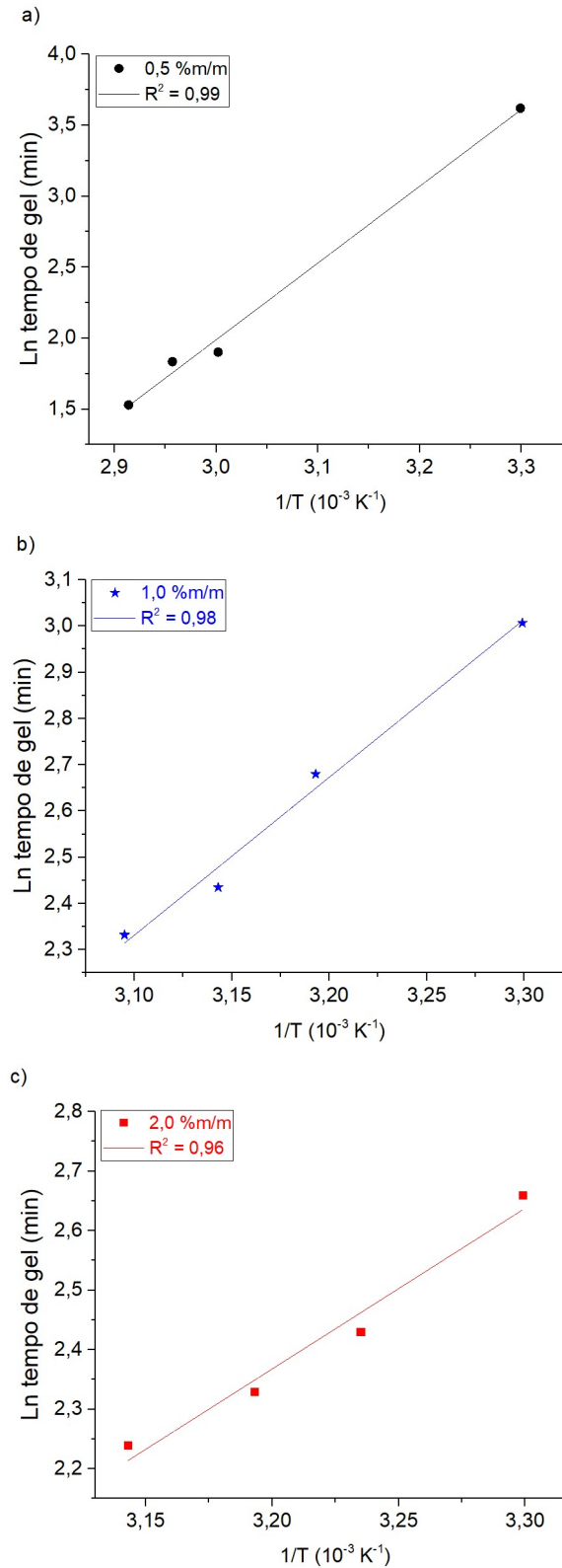
	T_{gel} (°C)	Isotermas definidas (°C)
0,5 %m/m PBO	89,1	70,0
		65,0
		60,0
		30,0
1,0 %m/m PBO	58,4	50,0
		45,0
		40,0
		30,0
2,0 %m/m PBO	50,4	45,0
		40,0
		36,0
		30,0

Fonte: Produção do próprio autor.

Com base nas isotermas definidas e nos resultados das viscosimetrias em modo isotérmico foram obtidos gráficos do logaritmo neperiano do tempo de gelificação ($\ln t_{gel}$) em função do recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) de cada sistema MMA/PBO, apresentados na Figura 38. Cada ponto no gráfico refere-se a uma isoterma definida na Tabela 18. Na

mesma curva são apresentadas as respectivas regressões lineares com melhor ajuste (linha contínua).

Figura 38 – Curvas $\ln t_{\text{gel}}$ vs $1/T$ para cada sistema MMA/PBO.



Fonte: Produção do próprio autor.

A partir da Figura 38 pode-se observar que em temperaturas fixas o logaritmo neperiano do tempo de gel ($\ln t_{\text{gel}}$) varia de maneira linear em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T$). Nesse sentido, o modelo de Arrhenius, apresentado na Equação 43, permite a obtenção dos valores da energia de ativação e do fator de colisão dos processos de gelificação durante as viscosimetrias. A Tabela 19 apresenta os valores das energias de ativação específicos para a gelificação de cada sistema MMA/PBO.

Tabela 19 – Valores da energia de ativação para a gelificação do sistema MMA/PBO em distintas %m/m de iniciador e tempo de gelificação para cada isoterma.

E_{av} (kJ mol ⁻¹)		t_{gel} (min)
0,5 %m/m PBO	44,94 ± 2,46	4,6 a 70 °C
		6,3 a 65 °C
		6,7 a 60 °C
		37,3 a 30 °C
1,0 %m/m PBO	28,40 ± 2,18	10,3 a 50 °C
		11,4 a 45 °C
		14,6 a 40 °C
		20,2 a 30 °C
2,0 %m/m PBO	22,43 ± 2,67	9,4 a 45 °C
		10,3 a 40 °C
		11,4 a 36 °C
		14,4 a 30 °C

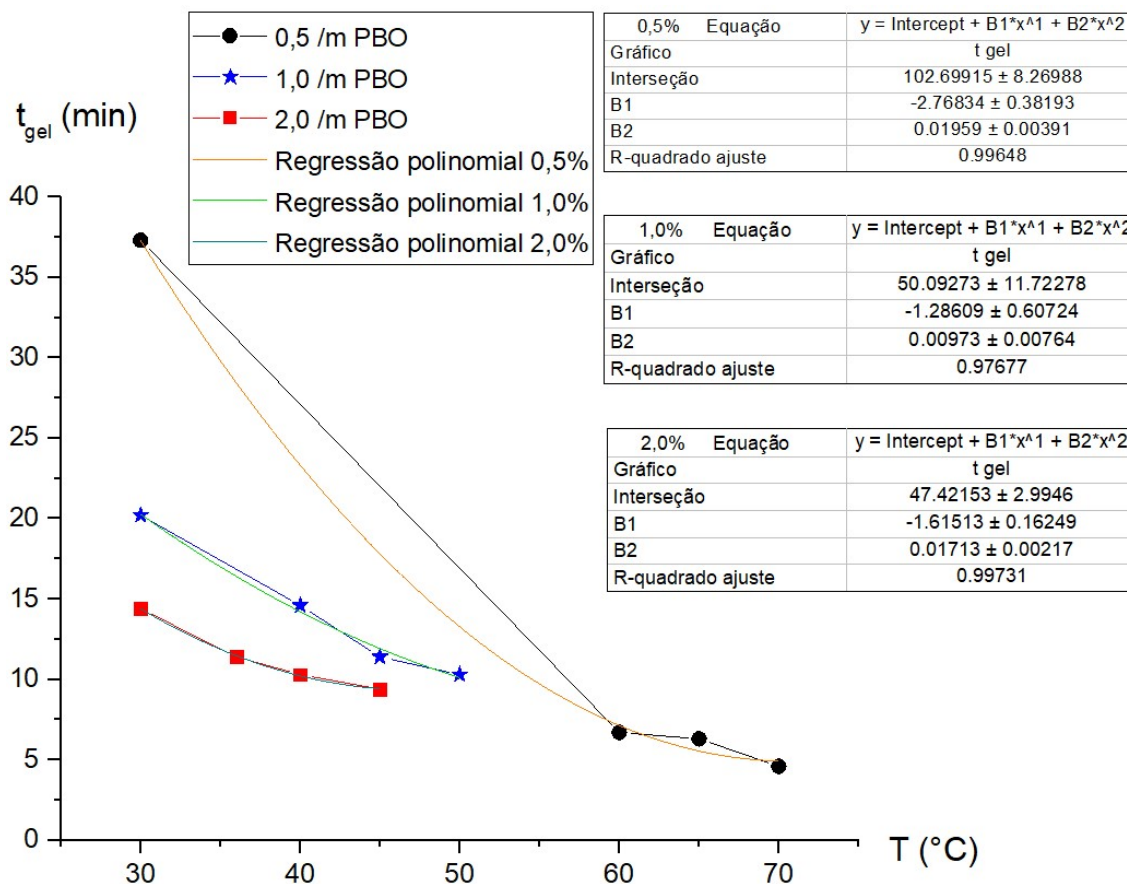
Fonte: Produção do próprio autor.

Menores energias de ativação são observadas para maiores teores de iniciador PBO, com 44,94 kJ mol⁻¹ para 0,5 %m/m de iniciador, 28,40 kJ mol⁻¹ para 1,0% e 22,43 kJ mol⁻¹ para 2,0%. Os desvios padrão das E_{av} são similares para todos os sistemas, indicando dispersões equivalentes. Os resultados sugerem que quanto maior a concentração de iniciador peróxido de benzoíla, menor a barreira energética a ser vencida pelo sistema para iniciar seu processo de gelificação, sendo assim, o sistema MMA/2,0 %m/m de PBO atinge maiores reatividades mais rapidamente, formando um sistema bifásico sol-gel antes dos demais, o que também está alinhado com os resultados de viscosimetrias dinâmicas apresentados na Figura

37 e conforme observado durante a realização dos experimentos. Aumentos significativos nos valores de viscosidade dos sistemas poliméricos estão diretamente relacionados à formação de oligômeros no sistema, que por sua vez são dependentes da decomposição térmica do PBO, aumentando, assim, a concentração de centros ativos e promovendo maior união de unidades monoméricas e sua propagação (GARCÍA-MARTINEZ, GUDE, UREÑA, 2017; KRICHELDORF, NUYKEN, SWIFT, 2005; MATYJASZEWSKI & DAVIS, 2002). Tal fato permite inferir sobre o aumento da massa molar do sistema e da perda de mobilidade das cadeias poliméricas com maior rapidez, para maiores concentrações de iniciador PBO e em isotermas mais elevadas. O aumento na concentração de PBO de 0,5% para 2,0%/m levou a uma redução de 50% da energia de ativação necessária para iniciar o processo de gelificação. O que por sua vez se reflete nos tempos de gelificação de cada sistema, menores t_{gel} são observados para os sistemas com maior concentração de iniciador, para uma mesma faixa de temperaturas, conforme apresentados na Tabela 19 e na Figura 39. Observa-se ainda a partir da Figura 39, em uma mesma isoterma (30 °C) o sistema com 0,5 %m/m de PBO apresenta tempo de gel de 37,3 min, enquanto que o sistema com 1,0% apresenta 20,2 min e o sistema com 2,0% 14,4 min.

Ainda com base na Figura 39, para um mesmo sistema MMA/PBO, maiores temperaturas/isotermas levam a diminuição do t_{gel} . O sistema com 0,5 %m/m de PBO atinge menores tempos de gelificação, em relação aos outros, para isotermas acima de 60 °C, mesmo tendo a menor concentração de iniciador. Ou seja, tanto a isoterma definida, como a concentração de iniciador são parâmetros de efeito sobre o t_{gel} do polímero. As menores E_{av} e t_{gel} , para os sistemas poliméricos com concentração de iniciador mais elevada, sugerem que tais sistemas não só têm maior facilidade para iniciar o processo de gelificação, como também em manter a sua reatividade em ambientes isotérmicos de rotação constante, conforme aplicados durante os experimentos de viscosimetrias de Brookfield. Por outro lado, observa-se que por apresentar gelificação mais veloz, os sistemas com maior teor de iniciador têm faixa mais estreita de temperaturas possíveis para os experimentos isotérmicos.

Figura 39 Tempo de gel para cada sistema MMA/PBO durante as viscosimetrias isotérmicas e respectivas regressões.



Fonte: Produção do próprio autor.

Ainda a partir da Figura 39, observa-se que há influência polinomial da isoterma nos tempos de gel dos sistemas. Para cada formulação de MMA/PBO foram determinados ajustes de curva parabólico para todos os três sistemas avaliados nesse trabalho, com R^2 superior a 0,98 para todos.

Com base no modelo matemático e na regressão polinomial determinada, pode-se aplicar o equacionamento correto para prever o t_{gel} de cada sistema MMA/PBO em isothermas pré-definidas, sem a necessidade da realização de mais experimentos de viscosimetria de Brookfield. Sendo assim, são apresentadas as equações (47) a (49) modeladas para cada sistema e todos apresentaram comportamento parabólico.

Para MMA/0,5 %m/m de PBO:

$$t_{gel} = 102,70 - 2,77 \times T_{isoterma}^1 + 0,02 \times T_{isoterma}^2 \quad (47)$$

Para MMA/1,0 %m/m de PBO:

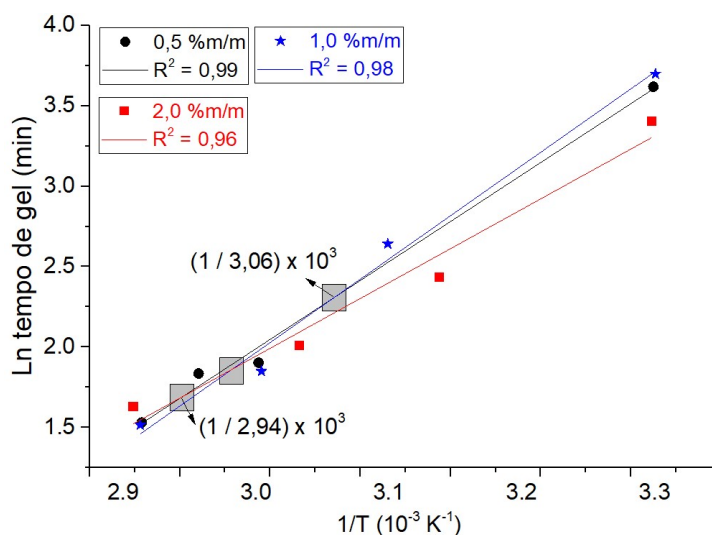
$$t_{gel} = 50,09 - 1,29 \times T_{isoterma}^1 + 0,01 \times T_{isoterma}^2 \quad (48)$$

Para MMA/2,0 %m/m de PBO:

$$t_{gel} = 47,42 - 1,62 \times T_{isoterma}^1 + 0,02 \times T_{isoterma}^2 \quad (49)$$

Segundo Artmann (2008), gráficos de Arrhenius do tipo $\ln t_{gel}$ vs $1/T$ podem apresentar pontos de convergência, indicando temperaturas nas quais o processo de gelificação ocorre de maneira mais lenta, onde o polímero encontra-se mais próximo de um estado vítreo e por sua vez a mobilidade de suas cadeias é bastante reduzida, consequentemente, depreciaando a velocidade do processo. Pode-se observar, a partir da Figura 40, três pontos destacados, dos quais os dois nas extremidades podem ser aplicados para delimitar uma região provável para estimativa da temperatura de transição vítrea (T_g) dos sistemas poliméricos MMA/PBO. Os dois pontos de convergência salientados no gráfico de Arrhenius ($[1/2,94] \times 10^3$ e $[1/3,06] \times 10^3$) sugerem que a temperatura de transição vítrea do material estudado, considerando-se os parâmetros de processamento aplicados especificamente neste trabalho, esteja entre 326,8 K e 340,1 K ($54^\circ\text{C} \leq T_g \leq 67^\circ\text{C}$).

Figura 40 - Gráfico de Arrhenius para todos os sistemas MMA/PBO e seus respectivos pontos de congruência.



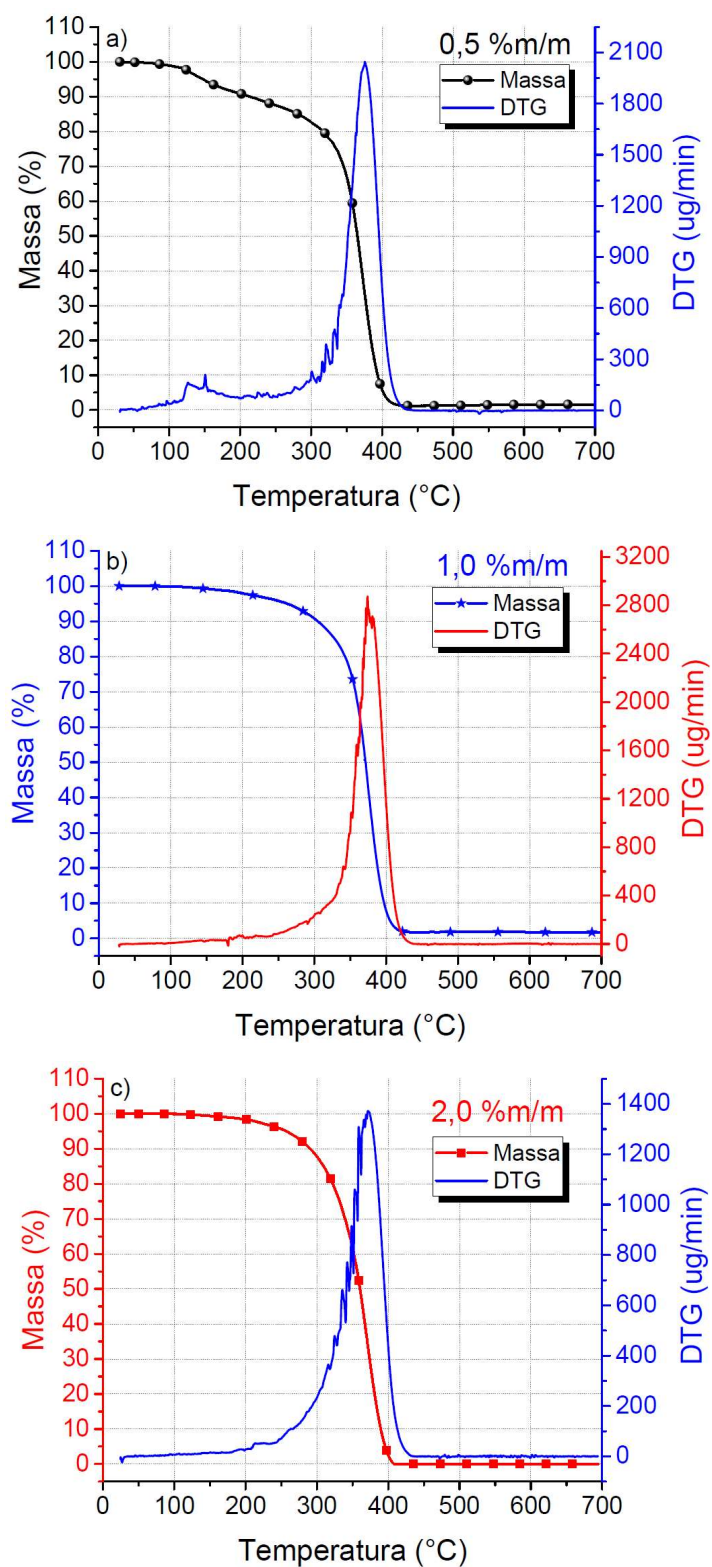
Fonte: Produção do próprio autor.

4.1.3 Análises termogravimétricas

A Figura 41 apresenta as curvas de TGA e DTG dos sistemas poliméricos de PMMA/PBO já no estado sólido, após polimerização. Pode-se observar que para a concentração de 0,5 %m/m de PBO verifica-se que a decomposição térmica do sistema se dá em pelo menos duas etapas (indicados pela formação de pelo menos dois picos na DTG). A primeira ocorre entre aproximadamente 100°C e 200°C (perda de 12% em massa), e pode demonstrar que parte do MMA não reagiu com o PBO, e por serem de menor massa molar decompõe-se em temperaturas mais baixas que a parte reagida de MMA/PBO. Outro fator, conforme apresentado na Tabela 7, o material em questão apresenta metacrilato de isopropila em sua composição, sendo sua temperatura de ebulição entre 125 e 126°C, o que ajuda a explicar por que no sistema com menor concentração de PBO a perda de massa foi maior. Uma vez que, parte dos componentes não reagidos evaporaram quando aquecidos no TGA.

A segunda perda ocorre entre 246°C e 450°C, com perda total de massa após 450°C. Para os demais sistemas, curvas (b) e (c), a primeira etapa de decomposição térmica não é muito nítida, mas está presente, referindo-se a saída de voláteis do PBO (RAPONI *et al.*, 2018).

Figura 41 – Curvas de TGA/DTG dos sistemas MMA/PBO em distintas concentrações de iniciador: (a) 0,5% m/m ; (b) 1,0 % m/m e (c) 2,0 % m/m .



Fonte: Produção do próprio autor.

A Tabela 20 apresenta as temperaturas de início de decomposição térmica, segundo a norma ASTM D2550, para todas as concentrações de iniciador estudadas, bem como as respectivas perdas de massa nesta temperatura. Pode-se verificar que o sistema que apresenta a melhor estabilidade térmica é o MMA/0,5%PBO. Com base nas temperaturas de decomposição foram limitadas as máximas temperaturas nas análises de DSC e as temperaturas utilizadas nas análises de DMA, não atingindo a degradação do material dentro de cada equipamento.

Tabela 20 – Perdas de massa e temperaturas de degradação térmica considerando ponto de início de elevação contínua da curva de DTG.

%m/m PBO	T_{decomposição} (°C)	Perda de massa (%)
0,5	246,11	12,21
1,0	233,50	3,39
2,0	233,56	3,29

Fonte: Produção do próprio autor.

Segundo Matyjaszewski & Davis (2002), a instabilidade térmica de polímeros baseados em MMA é contribuída por ligações cruzadas entre suas cadeias principais e, principalmente, por insaturações em suas extremidades devido a terminações por desproporcionamento. Matyjaszewski & Davis (2002) determinaram que, em taxas de aquecimento de 10 °C/min, as porções insaturadas de poli(metilmetacrilatos) sofrem decomposição térmica entre 230 e 300 °C, enquanto que as cadeias com ligações saturadas permanecem estáveis até temperaturas próximas a 300 °C, o que vai ao encontro dos valores determinados no presente estudo (MATYJASZEWSKI & DAVIS, 2002). Sendo assim, as menores temperaturas de degradação térmica dos sistemas com 1,0 e 2,0 %m/m de PBO podem indicar maior concentração de insaturações e maior relevância do mecanismo de terminação por desproporcionamento nesses sistemas.

4.1.4 Comportamento Viscoelástico e Temperatura de Transição Vítrea via DMA

A análise do comportamento viscoelástico dos copolímeros de PMMA em seu estado vítreo pós-ciclo de polimerização, com iniciador de Peróxido de Benzoíla (PBO), com quantidades iniciais de 0,5%, 1,0% e 2,0 %m/m, foi realizada por meio da técnica de análise

dinâmico-mecânica (DMA), bem como a obtenção da temperatura de transição vítrea (T_g) de cada sistema polimérico. Os resultados obtidos para cada sistema polimérico, produzido conforme parâmetros de processamento específicos deste trabalho, podem ser observados nas Tabelas 21 e 22 e nas Figuras 42 e 43. As curvas de DMA foram obtidas utilizando-se as frequências de 1, 2, 5, 10 e 20 Hz.

A T_g pode ser determinada de diversas maneiras, sendo a obtida com base na temperatura *onset* da curva do módulo de armazenamento (E') a forma mais conservadora, uma vez que esta curva é a primeira a apresentar variações significativas durante o aumento da temperatura (ASTM D7028). Porém, quando se trata de avaliar a T_g de polímeros puros e precursores, o método mais utilizado é pelo pico de $\tan \delta$, uma vez que tal medida elimina os erros intrínsecos do equipamento de DMA (devido ser calculado pela razão de E''/E') (MENARD, 2007; ASTM E1640). Sendo assim, no presente trabalho a T_g foi medida pelo pico de $\tan \delta$.

Observa-se, na Tabela 21, que o módulo de armazenamento, E' (energia absorvida), aumentou com a adição de PBO nos polímeros produzidos (o aumento de 0,5% para 1,0% de PBO acarreta um crescimento de 11% no módulo de armazenamento, por outro lado o aumento de 0,5% para 2,0% de PBO ocasiona um crescimento de 36% em E'). A incorporação de PBO pode dificultar a mobilidade da cadeia polimérica, fazendo com que o polímero se torne mais rígido aumentando, assim, seu módulo elástico. Apesar do E' aumentar com o aumento da concentração de iniciador, a capacidade de amortecimento interno pelas cadeias do polímero permanece praticamente inalterada, conforme observa-se através dos valores de $\tan \delta$. Ou seja, também ocorre o aumento da parte viscosa do material (E'') com o aumento da concentração de iniciador PBO. Observa-se que os sistemas poliméricos já no início das análises dinâmico-mecânicas deixam seu estado vítreo e passam a apresentar comportamento viscoelástico bem definido e similar, para temperaturas desde as condições ambientes (25 °C) até aproximadamente 100 °C.

Considerando-se os parâmetros de processamento aplicados aos sistemas MMA/PBO especificamente neste trabalho, observa-se que a T_g média do polímero com 0,5 %m/m de PBO é igual a 47,6 °C e que o aumento da concentração de iniciador leva ao aumento da T_g média, sendo 52,1 °C e 61,5 °C para, respectivamente, 1,0 e 2,0 %m/m de PBO. Este comportamento confirma que o aumento de PBO dificulta a mobilidade da cadeia polimérica, necessitando de mais energia para ocorrer a movimentação interna do polímero, aumentando, portanto, a temperatura de trabalho do mesmo. Ainda, para os parâmetros de processamento aplicados nos materiais deste estudo, as temperaturas de transição vítrea para os sistemas

poliméricos com 1,0 e 2,0 %m/m de PBO, determinadas via DMA, mostram boa correlação com a faixa de T_g obtida com base na Figura 40 e nos gráficos de Arrhenius via viscosimetrias de Brookfield ($54\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 67\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nesse sentido, indicando sucesso na correlação matemática e nos modelos viscoelásticos entre as viscosimetrias de Brookfield e as análises dinâmico-mecânicas.

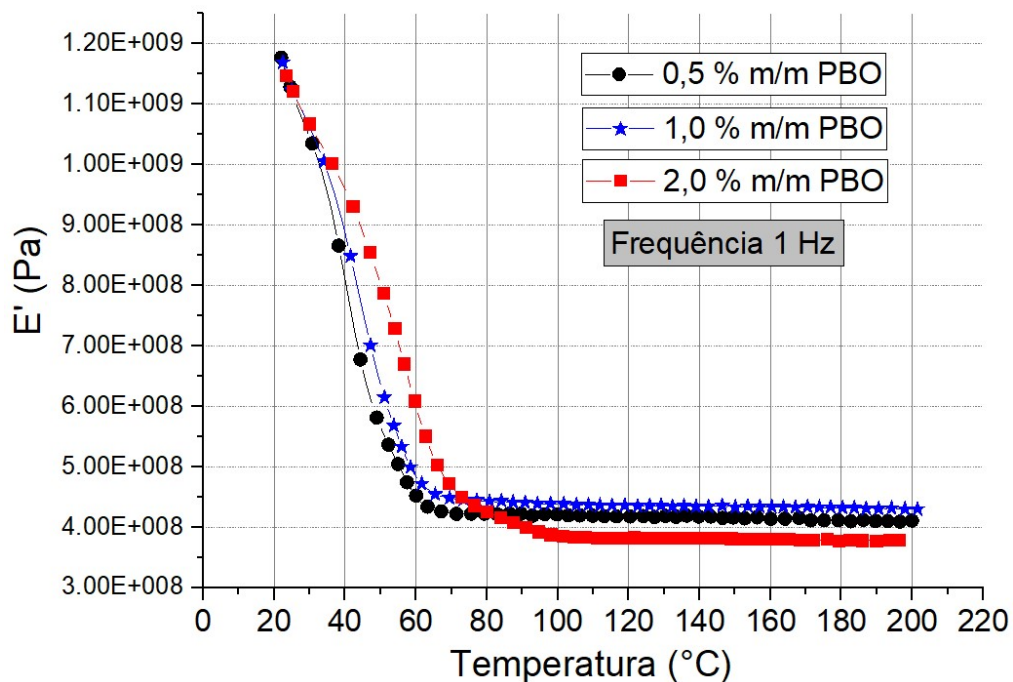
A T_g medida para copolímeros de metilmetacrilatos tem ampla faixa, entre $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $135\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme Saldívar-Guerra e Vivaldo-Lima (2013). Em se tratando de uma mistura de copolímeros, provavelmente a outra parte adicionada ao MMA puro ocasionou alterações na microestrutura do mesmo após ciclos de polimerização aplicados especificamente neste trabalho, reduzindo a sua temperatura de transição vítrea. De fato, o controle da estereoquímica (taticidade) do PMMA é importante, uma vez que a temperatura de transição vítrea do PMMA depende fortemente de sua microestrutura. Para a obtenção de PMMA com temperaturas de uso mais elevadas, é desejável a obtenção de microestrutura sindiotática, que por sua vez pode ser favorecida na polimerização aniônica de sistemas MMA em temperaturas mais elevadas (SALDIVAR-GUERRA & VIVALDO-LIMA, 2013).

Tabela 21 - Resultados obtidos da curva de DMA realizada a 1Hz dos polímeros produzidos.

PBO	E' (GPa) a 25°C	Tan δ a 25°C	T_g (°C) medida pelo pico de tan δ
0,5% m/m	$1,11 \pm 0,01$	$0,069 \pm 0,0008$	$47,6 \pm 1,4$
1,0% m/m	$1,23 \pm 0,01$	$0,074 \pm 0,0008$	$52,1 \pm 1,7$
2,0% m/m	$1,51 \pm 0,01$	$0,078 \pm 0,0007$	$61,5 \pm 2,1$

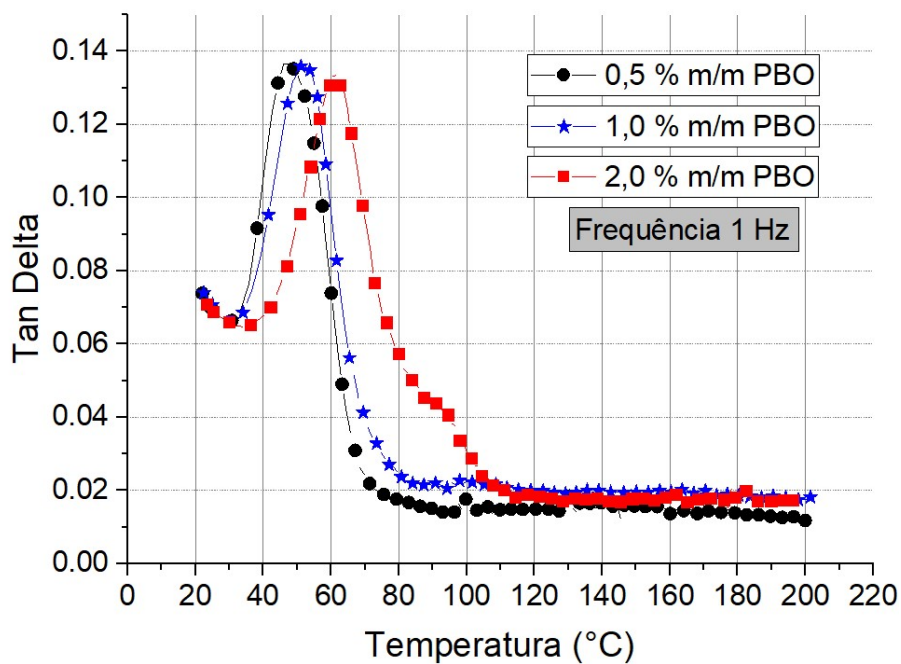
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 42 - Curvas de DMA módulo de armazenamento (E') para os sistemas PMMA produzidos com distintas %m/m de PBO.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 43 - Curvas de DMA, tangente de perda ($\tan \delta$) para os sistemas PMMA produzidos com distintas %m/m de PBO.



Fonte: Produção do próprio autor.

A Tabela 22 apresenta os valores obtidos para a T_g do material em estudos de DMA multifrequência, considerando-se os parâmetros de processamento aplicados especificamente neste trabalho.

Tabela 22 - Valores de T_g obtidos para os sistemas MMA e distintas %m/m de PBO a partir das curvas de DMA em modo multifrequência.

		T_g (°C)		
Frequência (Hz)		0,5 %m/m PBO	1,0 %m/m PBO	2,0 %m/m PBO
E'	1	35,8	39,2	50,1
	2	36,8	40,2	51,2
	5	38,8	40,3	53,4
	10	39,1	42,1	53,9
	20	40,7	42,4	54,1
E''	1	42,5	45,5	55,8
	2	43,9	46,8	56,5
	5	44,6	47,0	57,2
	10	44,8	47,8	59,0
	20	45,1	49,0	59,8
Tan δ	1	47,6	52,1	61,5
	2	48,6	53,6	61,7
	5	51,6	55,4	62,3
	10	51,8	57,6	66,3
	20	55,2	57,8	67,1

Fonte: Produção do próprio autor.

Em experimentos dinâmico-mecânicos, a variação da frequência leva à absorção de energia, pelas cadeias poliméricas em faixas características. Sendo assim, a absorção de energia ocorre quando a frequência aplicada sobre o material for próxima ao tempo necessário para uma relaxação específica do mesmo, tempo de relaxação. Nesse sentido, o material apresenta uma distribuição de tempos de relaxação, associada a distintos segmentos de cadeia em pontos específicos de sua microestrutura (BANDEIRA, 2011; CANAVEROLO, 2004; HENRIQUES *et al.*, 2018).

Pode-se observar a partir da Tabela 22 que os valores das T_g aumentam com o aumento da frequência, uma vez que a transição térmica só ocorre quando a frequência aplicada sobre o material é igual à frequência de movimentação da cadeia polimérica ou de segmentos de cadeia (frequências de ressonância do material). Ou seja, um aumento na frequência de ensaio desloca a transição térmica do polímero para temperaturas maiores (BANDEIRA, 2011; CANAVEROLO, 2004; HENRIQUES *et al.*, 2018).

O sistema com 2,0 %m/m de PBO apresentou os maiores valores para a T_g e para o módulo de armazenamento pós-ciclo de polimerização. Por outro lado, o mesmo sistema também apresentou elevada concentração de bolhas em seu estado vítreo, após ciclo de polimerização e respectivos parâmetros aplicados especificamente neste trabalho. A Figura 44 apresenta o aspecto final dos corpos de prova para o sistema com 2,0 %m/m de iniciador.

Figura 44 - Corpos de prova em seu estado vítreo para o sistema PMMA com 2,0 %m/m de iniciador PBO, com elevada concentração de bolhas.



Fonte: Produção do próprio autor.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

Copolímeros baseados em monômeros acrílicos foram obtidos por meio de polimerização em massa com a variação do teor de iniciador peróxido de benzoíla (PBO).

O método isotérmico, conforme norma ASTM E2070-13(2018), foi aplicado para as reações de modelo autocatalítico, nos três sistemas poliméricos estudados (0,5%, 1% e 2% em massa de PBO), sendo que os mesmos apresentaram boa adesão ao modelo autocatalítico de Sestak-Berggren na determinação dos parâmetros cinéticos. O sistema polimérico MMA/0,5%*m/m* de PBO apresentou a menor energia de ativação dentre todas as calculadas, E_a igual a 34,52 kJ mol⁻¹, de fato esse sistema MMA/PBO é o que se mantém em patamares mais baixos de viscosidade em temperaturas relativamente elevadas. O mesmo sistema apresenta temperatura de gel (T_{gel}) igual a 89,1 °C, e possui viscosidades inferiores a 100 mPa.s em temperaturas abaixo de 79,2 °C. Por outro lado, o sistema MMA/1,0%PBO apresenta a maior energia de ativação ($E_a = 88,85$ kJ mol⁻¹), logo com maior barreira energética para iniciar o processo de conversão ($\alpha = 0,31\%$ a 75 °C).

O método de Sestak-Berggren apresentou ajuste adequado para os valores de ordem (*m* e *n*) para todos os sistemas MMA/PBO, porém para a solução MMA/0,5%*m/m* de PBO sua ordem *n* é preponderante até 110 °C, de forma que sua polimerização é muito mais comandada pelo consumo de reagentes, concentração de monômeros e iniciador, do que por autoaceleração devido à formação de intermediários. De maneira similar, o sistema polimérico com 1,0 %*m/m* de iniciador peróxido de benzoíla apresenta comportamento semelhante para isotermas de 95 °C, porém, para temperaturas de 110 e 124 °C prevalece o comportamento autocatalítico, e a formação de intermediários no processo efetivamente autoacelera ou autocatalisa a sua polimerização. Já para o sistema polimérico com 2 %*m/m* prevalece a ordem *n* em todas as temperaturas avaliadas, sendo assim, esse sistema depende intrinsecamente do consumo de monômeros e iniciador para desenvolver suas reações de polimerização.

Neste trabalho foram obtidos valores satisfatórios para o fator pré-exponencial (*Z*) de cada sistema polimérico MMA/%*m/m* de PBO, porém fica evidente a importância da etapa de propagação no sistema com 1,0 %*m/m* de PBO, o mesmo apresentou o maior fator pré-exponencial. Apesar da modesta taxa de conversão inicial deste sistema, sendo este o último sistema a efetivamente sair da indução e entrar na iniciação (principalmente devido a sua

elevada E_a), o mesmo sofre grande avanço reacional durante a fase de propagação e gelificação, atingindo grau de conversão superior a 80% ($\sim 110^\circ\text{C}$) antes dos demais sistemas poliméricos.

Estudos de viscosimetria de Brookfield nos modos dinâmico e isotérmico e a aplicação do modelo de Arrhenius permitiram a obtenção dos valores da energia de ativação dos processos de gelificação durante as análises viscosimétricas. Menores energias de ativação são observadas para maiores teores de iniciador PBO, com $44,94\text{ kJ mol}^{-1}$ para 0,5 %m/m de iniciador, $28,40\text{ kJ mol}^{-1}$ para 1,0% e $22,43$ para 2,0%. O aumento na concentração de PBO de 0,5% para 2,0 %m/m levou a uma redução de 50% da energia de ativação necessária para iniciar o processo de gelificação. Sendo assim, o sistema com maior teor de PBO (2%m/m) apresentou mudança de líquido viscoso para gel viscoelástico mais proeminente em menores temperaturas. O que por sua vez se reflete nos tempos de gelificação de cada sistema, menores t_{gel} são observados para os sistemas com maior concentração de iniciador, para uma mesma faixa de temperaturas. Modelos matemáticos foram efetivamente criados para descrever a influência polinomial da temperatura isoterma nos tempos de gel dos sistemas, foram determinados ajustes de curva parabólico para todos os três sistemas MMA/PBO avaliados nesse trabalho, com R^2 superior a 0,98 para todos.

As temperaturas de transição vítrea determinadas via DMA para os sistemas poliméricos em questão mostram boa correlação com a faixa de T_g obtida com base nos gráficos de Arrhenius via viscosimetrias de Brookfield, indicando sucesso na correlação matemática e modelos viscoelásticos entre as viscosimetrias e análises dinâmico-mecânicas. Os valores de T_g relativamente baixos obtidos via DMA, para as condições de processamento aplicadas nesse trabalho, indicam a importância do controle da estereoquímica (taticidade) do PMMA, sugerindo que processos de polimerização aniônica possam ser preferíveis na obtenção do PMMA com a mistura de copolímeros utilizadas nesse trabalho, permitindo a formação de microestrutura sindiotática.

O estudo da decomposição térmica dos sistemas indica maior estabilidade térmica para teores menores de iniciador, com temperatura de degradação de $246,11^\circ\text{C}$ e perda de massa de 12,2% para o sistema de 0,5 %m/m de PBO com base na ascensão contínua da curva de DTG.

Em vista dos resultados obtidos e dos parâmetros de polimerização aplicados, sugere-se que a formulação de MMA com 1,0 %m/m de PBO seria a mais indicada para se trabalhar, principalmente devido ao seu comportamento cinético autocatalítico e respectivas entalpias, ordens de reação e energias de ativação associadas. Os resultados obtidos a partir das

viscosimetrias e DMA também sugerem o sistema com 1,0 %m/m como sendo a formulação mais indicada. Deve-se salientar que por mais que a T_g e módulo de armazenamento do sistema com 2,0 %m/m de PBO sejam superiores, a grande concentração de bolhas nesse polímero em seu estado vítreo pós-ciclo de polimerização, para os parâmetros de polimerização aplicados neste trabalho, inviabiliza a aplicação de tal sistema.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar os ciclos de polimerização para cada sistema MMA/PBO, reavaliando temperaturas, tempos e nível de vácuo, necessários para a melhor qualidade final do polímero em seu estado vítreo. Propor novos ciclos por meio de modelos matemáticos baseados nos parâmetros cinéticos.
- Avaliar a aplicação de solvente específico para a melhoria das temperaturas de transição vítrea (T_g) de cada sistema PMMA/PBO.
- Correlacionar por meio de modelos matemáticos as viscosidades dinâmicas (η'), obtidas através de análises dinâmico-mecânicas, e as viscosidades dinâmicas (μ) obtidas via viscosimetrias de Brookfield.
- Realizar experimentos de viscosimetria de Brookfield para validação das equações obtidas para os tempos de gelificação (t_{gel}).
- Avaliar as massas molares de cada sistema polimérico obtido.

REFERÊNCIAS

- ABREU, M. M. S. P. de. **Estudo da reocinética de cura de resinas epoxídicas por meio de diferentes técnicas de análise**. 2008. 60 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.
- AKAE, Y.; SOGAWA, H.; TAKATA, T. Cyclodextrin-based [3]rotaxane-crosslinked fluorescent polymer: synthesis and de-crosslinking using size complementarity. **Angewandte Chemie**, v. 130, p. 15048 – 15052, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D7028**, Standard test method for glass transition temperature (DMA T_g) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA). West Conshohocken, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E698-16**, Standard test method for kinetic parameters for thermally unstable materials using differential scanning calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa method. West Conshohocken, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E967-18**, Standard test method for temperature calibration of differential scanning calorimeters and differential thermal analyzers. West Conshohocken, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E968-02(2014)**, Standard practice for heat flow calibration of differential scanning calorimeters. West Conshohocken, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E1640-18**, Standard test method for assignment of the glass transition temperature by dynamic mechanical analysis. West Conshohocken, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E1970-16**, Standard practice for statistical treatment of thermoanalytical data. West Conshohocken, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E2041-13**, Standard test method for estimating kinetic parameters by differential scanning calorimeter using the Borchardt and Daniels method. West Conshohocken, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E2070-13(2018)**, Standard test method for kinetic parameters by differential scanning calorimetry using isothermal methods. West Conshohocken, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E2550-17**, Standard test method for thermal stability by thermogravimetry. West Conshohocken, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E2890-12(2018)**, Standard test method for kinetic parameters for thermally unstable materials by differential scanning calorimetry using the Kissinger method. West Conshohocken, 2013.

ANSARI, F.; RIES, M. D.; PRUITT, L. Effect of processing, sterilization and crosslinking on UHMWPE fatigue fracture and fatigue wear mechanisms in joint arthroplasty. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 53, p. 329 – 340, 2016.

ARKEMA, Arkema Group at a glance, 2019. Disponível em: <https://www.arkema.com/en/arkema-group/profile/>. Acesso em: 11 abr. 2020.

ARKEMA, ARKEMA ELIUM® Material safety data sheet, 2014. Disponível em: <https://www.b2bcomposites.com/msds/atofina/626572.pdf>. Acesso em: 11 ago. 2020.

ARKEMA, ARKEMA ELIUM® Liquid thermoplastic resin for tougher composites, 2017. Disponível em: <https://www.arkema.com/export/shared/.content/media/downloads/products-documentations/incubator/brochure-elium-2017.pdf>. Acesso em: 11 ago. 2020.

ARTMANN, A.; 2008, **Estudo para a otimização do processamento de formulações de resina fenólica aplicada à material de fricção**, Dissertação de Mestrado em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul.

BANDEIRA, C. F. **Avaliação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos**. 2011. 177 f. (Doutorado em Engenharia Mecânica - Área Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BAKIS, C. E.; BANK, L. C.; ASCE, F.; BROWN, V. L.; ASCE, M.; COSENZA, E.; DAVALOS, J. F.; ASCE, A. M.; LESKO, J. J.; MACHIDA, A.; RIZKALLA, S. H.; ASCE, F.; TRIANTAFILLOU, T. C.; ASCE, M. Fiber-reinforced polymer composites for construction - State-of-the-art review. **Journal of Composites for Construction**, v. 6, n. 2, p. 73 – 87, 2002.

BARKER, A. L.; SKINNER, G. S. Deaminization of esters of alanine and of amino-isobutyric acid. **Journal of the American Chemical Soc.**, v. 46, p. 403, 1924.

BARUAH, U.; SAIKIA, M.; ASSANVO, E. F.; BORPHUKAN, S.; PHUKAN, L.; GAUTAM, A.; BARUAH, S. D. Synthesis and thermal analysis of poly(methylmethacrylate) oligomer functionalized polyethylene block copolymer. **Polymer Bulletin**, online, p. 1 – 22, 2016.

BAO, Y.; CHENG, B. Unsymmetrically substituted ethane as a new and efficient initiator for the polymerization of methyl methacrylate and styrene. **Journal of Macromolecular Science, Part A.**, p. 1 – 4, 2019. DOI: 10.1080/10601325.2019.1592689

BELLA, F.; VLACHOPOULOS, N.; NONOMURA, K.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRATZEL, M.; GERBALDI, C.; HAGFELDT, A. Direct light-induced polymerization of cobalt-based redox shuttles: an ultrafast way towards stable dye-sensitized solar cells. **Chemical Communications**, n. 91, p. 1 – 4, 2015.

BERKEL, J. G. Van; GUIGO, N.; KOLSTAD, J. J.; SIPOS, L.; WANG, B.; DAM, M. A.; SBIRRAZZUOLI, N. Isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate). **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 300, p. 466 – 474, 2015.

BHUDOLIA, S. K.; PERROTEY, P.; JOSHI, S. C. Enhanced vibration damping and dynamic mechanical characteristics of composites with novel pseudo-thermoset matrix system.

Composite Structures, v. 179, p. 502–513, jul. 2017.

<http://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.07.093>

BRAUM, M. V.; JACOBI, M. A. M. Kinetic behavior of the reaction between silica and epoxidized liquid rubber. **Polímeros**, v. 26, n. 4, p. 291 – 296, 2016.

BRITO Jr., C. A. R.; FLEMING, R. R.; PARDINI, L. C.; ALVES, N. P. Poliacrilonitrila: processos de fiação empregados na indústria. **Polímeros**, v. 23, n. 6, p. 764 – 770, 2013.

BROOKFIELD AMETEK, Spindels, 2019. Disponível em:

[https://www.brookfieldengineering.com/-](https://www.brookfieldengineering.com/-/media/ametekbrookfield/tech%20sheets/spindles.pdf?la=en)

[/media/ametekbrookfield/tech%20sheets/spindles.pdf?la=en](https://www.brookfieldengineering.com/-/media/ametekbrookfield/tech%20sheets/spindles.pdf?la=en). Acesso em: 22 abr. 2019.

BROOKFIELD AMETEK, Thermosel System, 2019. Disponível em:

<https://www.brookfieldengineering.com/products/temperature-control/thermosel-system>.

Acesso em: 22 abr. 2019.

BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**. 7. ed. Elsevier Ltda, 1999, 920 p.

BUCKLEY, J. D.; EDIE, D. D. **Carbon-carbon materials and composites**. Noyes Publications, 1993. 280 p.

BUDRUGEAC, P.; CUCOS, A. Application of Kissinger, isoconversional and multivariate non-linear regression methods for evaluation of the mechanism and kinetic parameters of phase transitions of type I collagen. **Thermoquímica Acta**, v. 565, p. 241 – 252, may 2013.

CAMPELO, N. M.; MACHADO, F. Reciclagem de poli(estireno-divinilbenzeno) via processo de polimerização em massa-suspensão. **Polímeros**, p. 1 – 11, 2013.

CAMPOS-SANABRIA, V.; HERNÁNDEZ-SIERRA, M. T.; BRAVO-SANCHEZ, M.; AGUILERA-CAMACHO, L. D. Tribological and mechanical characterization of PMMA/HAp nanocomposites obtained by free- radical polymerization. International Materials Research Congress XXVII, v. 3, n. 63, p. 3763 – 3768, 2018.

CANEVAROLO, S. V. Jr. **Ciência dos polímeros**. 3. ed. Artliber Editora, 2010. 280 p.

CANEVAROLO, S. V. Jr. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber Editora, 2004. 448 p.

CAO, L.; FUCONG, L.; LIU, Y.; WANG, W.; HUO, Y.; XIANZHU, F.; RONG, S.; ZHOUGUANG, L. A high performance O₂ selective membrane based on CAU-1-NH₂@polydopamine and the PMMA polymer for Li–air batteries. **Journal of Chemical Communications**, v. 21, p. 4364 – 4367, 2015.

CARMEAN, R. N.; BECKER, T. E.; SIMS, M. B.; SUMERLIN, B. S. Ultra-high molecular weights via aqueous reversible-deactivation radical polymerization. **Chem**, v. 2, p. 93 – 101, 2017.

CASSON, V.; SNEE, T.; MASCHIO, G. Investigation of an accident in a resins manufacturing site: the role of accelerator on polymerisation of methyl methacrylate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 45 – 52, 2014.

CHEN, C.; MIAO, W.; ZHOU, C.; WU, H. Thermogravimetric pyrolysis kinetics of bamboo waste via asymmetric double sigmoidal (Asym2sig) function deconvolution. **Bioresource Technology**, v. 225, p. 48 – 57, 2017.

CHEN, K.; JIA, M.; SUN, H.; XUE, P. Thermoplastic reaction injection pultrusion for continuous glass fiber-reinforced polyamide-6 composites. **Materials**, v. 12, n. 3, p. 1 – 15, 2019.

CONEJO, L. dos S. **Processamento e caracterização de compósitos multifuncionais de resina furfurilica/CNT/Fibra de carbono**. 2019. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica - Área Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2019.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros: ciência e tecnologia**, p. 37 – 44, abr/jun 1999.

COSTA, M. L.; PAIVA, J. M. F.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C. Avaliação térmica e reológica do ciclo de cura do pré-impregnado de carbono/epóxi. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 188 – 197, 2003.

COUTINHO, F. M. B.; OLIVEIRA, C. M. F. **Reações de polimerização em cadeia, mecanismo e cinética**. Editora Interciência, 2006. 198 p.

COUTO, C. A. O.; SILVA, B. C. da; BACKES, E. H.; PASSADOR, F. R. Mechanical and thermal properties of UHMWPE/LLDPE/CNT blends and nanocomposites for ballistic application. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, p. 1 – 12, 2018.

D'ANTINO, T.; PISANI, M. A.; POGGI, C. Effect of the environment on the performance of GFRP reinforcing bars. **Composites Part B**, v. 141, p. 123 – 136, 2018.

DECKER, C.; JENKINS, A. D. Kinetic approach of O₂ inhibition in ultraviolet- and laser-induced polymerizations. **Macromolecules**, v. 18, p. 1241 – 1244, 1985.

EASTMOND, G. C., The kinetics of free radical polymerization of vinyl monomers in homogeneous solutions. **Comprehensive Chemical Kinetics**. New York, American Elsevier, 1976a, v. 14A, Chap. 1.

EASTMOND, G. C., Kinetic data for homogeneous free radical polymerizations of various monomers. **Comprehensive Chemical Kinetics**. New York, American Elsevier, 1976b, v. 14A, Chap. 3.

ELEY, R. R., Rheology in coatings, principles and methods. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester, John Wiley & Sons Ltd., 2012, 15th Ed., Chap 36.

ERDMANN, M.; TRAPPE, V.; STURM, H.; BRAUN, U.; DUEMICHEN, E. Cure conversion of structural epoxies by cure state analysis and *in situ* cure kinetics using nondestructive NIR spectroscopy. **Thermochimica Acta**, v. 650, p. 8 – 17, april 2017.

FABRI, F. **Polimerização de metacrilato de metila utilizando um complexo dicetimínico de samário(III) como catalisador**. 2006. 63 f. Dissertação (Dissertação em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2006.

FERRARI, V. C. G. M.; AZEVEDO, M. F. P.; DAVID, L. H.; LOURENCO, V. L. Estudo da cinética de cura de um pré-impregnado de resina epoxídica/fibra de carbono pelo método isoconversional. **Polímeros**, vol.24, n.1, pp.123 – 128, 2014.

FERRER, N.; SERRA, E.; SEMPERE, J.; NOMEN, R. Non-parametric kinetic analysis of autocatalytic reactions. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 49, p. 357 – 366, 2017.

GARCÍA-MARTINEZ, V.; GUDE, M. R.; UREÑA, A., Understanding the curing kinetics and rheological behaviour of a new benzoxazine resin for carbono fibre composites. **Reactive and Functional Polymers**, v. 129, p. 103 – 110, feb. 2017.

GONG, Y.; PENG, X.; PENG, X.; WEI, R.; YAO, Y.; ZHAO, K. A lamination model for forming simulation of woven fabric reinforced thermoplastic prepregs. **Composite Structures**, v. 196, p. 89–95, jan. 2018. <http://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.05.004>

HALLEY, P.; MACKAY, M. Chemorheology of thermosets-an overview. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 5, p. 593 – 609, mar. 1996.

HEGEMANN, D.; NISOL, B.; WATSON, S.; WERTHEIMER, M. R. Energy conversion efficiency in low- and atmospheric-pressure plasma polymerization processes, Part II: HMDSO. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 37, n. 1, p. 257 – 271, jan. 2017.

HENRIQUES, I. R.; BORGES, L. A.; COSTA, M. F.; SOARES, B. G.; CASTELLO, D. A. Comparisons of complex modulus provided by different DMA. **Polymer Testing**, v. 72, p. 394 – 406, oct. 2018.

HIZLI, H. Effects of environmental factors on performance of composite rocket motor cases. AIAA Scitech Forum, 0518, jan. 2019. DOI: 10.2514/6.2019-0518.

HWANG, S-S.; PARK, S. Y.; KNOW, G-C.; CHOI, W. J. Cure kinetics and viscosity modeling for the optimization of cure cycles in a vacuum-bag-only prepreg process. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 99, p. 2743 – 2753, sep. 2018.

JACKSON, M. J.; KESTUR, U. S.; HUSSAIN, M. A.; TAYLOR, L. S. Dissolution of danazol amorphous solid dispersions: supersaturation and phase behavior as a function of drug loading and polymer type. **Molecular Pharmaceutics**, v. 13, n. 1, p. 223 – 231, 2016.

JANKOVIC, B. Kinetic and reactivity distribution behaviors during curing process of carbon/epoxy composite with thermoplastic interface coatings (T800/3900-2 prepreg) under the nonisothermal conditions. **Polymer Composites**, v. 39, n. 1, p. 201 – 220, jan. 2016.

JIN, K.; HEATH, W. H.; TORKELOSON, J. M. Kinetics of multifunctional thiol-epoxy click reactions studied by differential scanning calorimetry: Effects of catalysis and functionality. **Polymer**, v. 81, p. 70 – 78.

JIN, K.; KIM, S-S.; XU, J.; BATES, F. S.; ELLISON, C. Melt-blown cross-linked fibers from thermally reversible dielsalder polymer networks. **ACS Macro Lett.**, v. 7, p. 1339 – 1345, 2018.

JING, X.; LIU, Y.; LIU, Z.; TAN, H. Toughening-modified epoxy-amine system: cure kinetics, mechanical behavior, and shape memory performances. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 131, no. 19, p. 1–7, 2014.

KHOUN, L.; CENTEA, T.; HUBERT, P. Characterization methodology of thermoset resins for the processing of composite materials - case study: CYCOM 890RTM Epoxy Resin. **Journal of Composite Materials**, v. 44, p. 1397 – 1415, nov. 2010.

KOZAK, R.; MATLENGIEWICZ, M. Effect of enthalpy of polar modifiers interaction with *n*-butyllithium on the reaction enthalpy, kinetics and chain microstructure during anionic polymerization of 1,3-butadiene. **Polymer Testing**, v. 64, p. 20 – 37, dec. 2017.

KRICHELDORF, H. R.; NUYKEN, O.; SWIFT, G., **Handbook of polymer synthesis**. Marcel Dekker, 2005. p. 965.

KRYS, P.; MATYJASZEWSKI, K. Kinetics of atom transfer radical polymerization. **European Polymer Journal**, v. 89, p. 482 – 523, feb. 2017.

KURTZ, S. M., **PEEK biomaterials handbook**. 2nd Ed, Elsevier, 2019. p. 456.

LI, L.; MA, Y.; WANG, W.; XU, Y.; YOU, J.; ZHANG, Y. A thermal and electrochemical properties research on gel polymer electrolyte membrane of lithium ion battery. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 99, p. 159 – 166, 2016.

LIN, G.; LI, D.; LIU, M.; ZHANG, X.; ZHENG, Y. Rheology, non-isothermal crystallization behavior, mechanical and thermal properties of pmma-modified carbon fiber-reinforced poly(ethylene terephthalate) composites. **Polymers**, v. 10, n. 6, p. 1 – 15, 2018.

LU, G-B.; YANG, T.; CHEN, L-P.; ZHOU, Y-S.; CHEN, W-H. Thermal decomposition kinetics of 2-ethylhexyl nitrate under non-isothermal and isothermal conditions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, n. 1, p. 471 – 478, april 2016.

LUCIO, B.; FUENTE, J. L. de la. Rheological cure characterization of an advanced functional polyurethane. **Thermochimica Acta**, v. 596, p. 6 – 13, 2014.

MANRICH, S., **Processamento de termoplásticos**. Artliber Editora, 2005. p. 431.

MAN, W. *et al.* Influence of processing parameters and molecular weight on the morphology and properties of high-performance pffbt4t-2od:pc71 bm organic solar cells. **Advanced Energy Materials**, v. 5, p. 1 – 9, 2015.

MARIMUTHU, E.; MURUGESAN, V. Influence of ultrasonic condition on phase transfer catalyzed radical polymerization of methyl methacrylate in two phase system – A kinetic study. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 38, p. 560 – 569, 2017.

MARK, J. E., **Polymer Data Handbook**. 2nd Ed, Oxford University Press, 1999. p. 1102.

MATOS, J.; OLIVEIRA, J. F.; MAGALHÃES, D.; DUBAJ, T.; CIBULKOVÁ, Z.; SIMON, P. Kinetics of ambuphylline decomposition studied by the incremental isoconversional method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 1031 – 1036.

MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T. P. **Handbook of Radical Polymerization**. John Wiley and Sons, Inc., 2002. p. 920.

MENARD, K. P., **Dynamic Mechanical Analysis: a practical introduction**. CRC press, 2008. p. 240.

MENBARI, S.; ASHORI, A.; RAHMANI, H.; BAHRAMI, R., Viscoelastic response and interlaminar delamination resistance of epoxy/glass fiber/functionalized grapheme oxide multi-scale composites. **Polymer Testing**, v. 54, p. 186 – 195, sep. 2016.

MEYER, Th., KEURENTJES, J., **Handbook of Polymer**. Wiley-VCH, 2005. p. 1102.

MEZHUEV, Y.; KORSHAK, Y. V.; SHTILMAN, M. I.; POKHIL, S. E.; STRAKHOV, I. S. Kinetic features of n-ethylaniline polymerization. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 85, n. 6, p. 1017 – 1021, 2015.

MO, G.; ZHANG, R.; WANG, Y.; YAN, Q. Rheological and optical investigation of the gelation with and without phase separation in PAN/DMSO/H₂O ternary blends. **Polymer**, v. 10, p. 243 – 253, feb. 2016.

MOHAPATRA, H.; KLEIMAN, M.; ESSER-KAHN, A. P., Mechanically controlled radical polymerization initiated by ultrasound. **Nature Chemistry**, v. 9, p. 135 – 139, feb. 2017.

NAJJAR, R.; BIGDELI, E., Synthesis of novel core-shells of PMMA with coumarin based liquid crystalline side chains and PMMA shell as electro-optical materials. **European Polymer Journal**, v. 104, p. 136 – 146, jul. 2018.

NGUYEN, N. Q.; MEHDIKHANI, M.; STRAUMIT, I.; GORBATIKH, L.; LESSARD, L.; LOMOV, S. V. Micro-CT measurement of fibre misalignment: application to carbon/epoxy laminates manufactured in autoclave and by vacuum assisted resin transfer moulding. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, v. 104, p. 14 – 23, jan. 2018.

NOBUTAKA, N. **Thermomechanical analyzer**. US5287749A, 22 fev. 1994. Hitachi High Tech Science Corp.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4th Ed. New York: Wiley-Interscience, 2004. 812 p.

OLIVEIRA, C. D.; DAVIM, J. P. Maquinagem de uma prótese para a artroplastia total do ombro. **Revista Ibero-americana de Ingeniería Mecánica**, v. 19, n. 2, 2015.

OMIDIAN, H.; HASHEMI, S. A.; SAMMES, P. G.; MELDRUM, I. G. Modified acrylic-based superabsorbent polymers. Effect of temperature and initiator concentration. **Polymer**, v. 39, n. 15, p. 3459 – 3466, 1998.

PLASTICS EUROPE: Association of Plastics Manufactures. Brussels. Plastics – the Facts 2018: An analysis of Europe plastics production, demand and waste data. Disponível em https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf. Acesso em: 28 mar. 2019.

QANDIL, A. M.; MARJI, T. J.; BASHAR, M. A-T.; KHALED, A. H.; BADWAN, A. A. Depolymerization of HMW into a predicted LMW chitosan and determination of the degree of deacetylation to guarantee its quality for research use. **Journal of Excipients and Food Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 51 – 63, jun. 2018.

QIU, L.; WANG, K.; ZHU, S.; LU, Y.; LUO, G. Kinetics study of acrylic acid polymerization with a microreactor platform. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 233-239, jan. 2016.

RAJESHWARI, P. Kinetic analysis of the non-isothermal degradation of high-density polyethylene filled with multi-wall carbon nanotubes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 1523 – 1544, feb. 2016.

RAPONI, O. de A.; de SOUZA, B. R.; BARBOSA, L. C. M.; ANCELOTTI Jr., A. C. Thermal, rheological, and dielectric analyses of the polymerization reaction of a liquid thermoplastic resin for infusion manufacturing of composite materials. **Polymer Testing**, v. 71, p. 32 – 37, aug. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.08.024>

REINFORCED PLASTICS, Composite developments drive auto industry forward. **Reinforced Plastics**, v. 58, p. 22 – 25, may-jun. 2014.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compósitos estruturais - tecnologia e prática**. São Paulo: ArtLiber, 2011. 396 p.

RG STRUMENTI, furniture per laboratorio di analisi, VISCOMETER SOFTWARE REOCALC T, 2019. Disponível em: <http://www.rgstrumenti.it/en/prova-inglese/software-per-viscosimetri-reocalc-t-detail>. Acesso em: 22 abr. 2019.

RIBEIRO, B. **Obtenção e caracterização de compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono**. 2015. 159 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Área Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RIBEIRO, B.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L.; BANDEIRA, C. F. Evaluation of dynamic mechanical and rheological properties of MWCNT/PPS nanostructured composites. **Polímeros**, v. 27, p. 56 – 60, 2017.

RIBEIRO, B., CORREDOR, J. A. R., COSTA, M. L., BOTELHO, E. C., REZENDE, M. C. Multifunctional Characteristics of Glass Fiber-Reinforced Epoxy Polymer Composites with

Multiwalled Carbon Nanotube Buckypaper Interlayer. **Polymer Engineering and Science**, *online*, p. 1 – 12, 2020.

RITTINGHAUS, R. D.; SCHAFER, P. M.; ALBRECHT, P.; CONRADS, C.; HOFFMANN, A.; KSIAZKIEWICZ, A. N.; BIENEMANN, O.; PICH, A.; HERRES-PAWLIS, S. New kids in lactide polymerization: highly active and robust iron guanidine complexes as superior catalysts. **ChemSusChem**. v. 12, p. 1 – 6, 2019.

ROCHA, L. F. M.; CORDEIRO, S. B.; FERREIRA, L. C.; RAMOS, F. J. H.; MARQUES, M. de F. Effect of carbon fillers in ultrahigh molecular weight polyethylene matrix prepared by twin-screw extrusion. **Materials Sciences and Applications**, v. 7, p. 863 – 880, 2016.

RUDIN, A.; CHOI, P. **Ciência e engenharia de polímeros**. 3ª Ed. São Paulo: Elsevier, 2015. 520 p.

SALDÍVAR-GUERRA, E.; VIVALDO-LIMA, E. **Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing**. Wiley, 2013. 657 p.

SHARMA, P.; KUMAR, D.; ROY, P. K. Enhancing the processibility of high temperature polymerizing cardanol derived benzoxazines using eco-friendly curing accelerators. **Polymer**, v. 138, p. 343 – 351, 2018.

SHIN, J. H.; KIM, D.; CENTEA, T.; NUTT, S. R. Thermoplastic prepreg with partially polymerized matrix: material and process development for efficient part manufacturing. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 119, p. 154–164, jan. 2019. <http://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.01.009>

SIGMA-ALDRICH. Ficha de informações de segurança de produtos químicos, Luperox® A75, Benzoyl peroxide. Disponível em https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=BR&language=pt&productNumber=517909&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D94-36-0%26interface%3DCAS%2520No.%26N%3D0%26mode%3Dpartialmaxfocus%3Dproduct%26lang%3Dpt%26region%3DBR%26focus%3Dproduct%26gclid%3DCj0KCQjw4-XIBRDuARIsAK96p3Dklrxwzxw153q25XeKDORb5kGbxGPXM5njMvx5os70aqaTvpzwLGkaAiQQEALw_wcB . Acesso em: 19 abr. 2019.

SILVEIRA, D. C. **Obtenção e caracterização de estruturas absorvedoras de micro-ondas baseadas em laminado de fibra de vidro/resina epóxi/véu de C/Ni**. 2016. 172 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Área Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

SOUZA, S. D. B. de. **Estudo do processo de soldagem para a integração de compósitos peek/fibras de carbono com aplicações aeronáuticas**. 2017. 109 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica - Área Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochimica Acta**, v. 404, p. 163 – 176, 2003.

STEDILE FILHO, P.; ALMEIDA, J. H. S.; AMICO, S. C. Carbon/epoxy filament wound composite drive shafts under torsion and compression. **Journal of Composite Materials**, v. 52, n. 8, p. 1103 – 1111, 2018.

STUART, B. **Polymer analysis**. John Wiley & Sons, 2002. 279 p.

SZÉKELY, A.; KLUSSMANN, M. Molecular radical chain initiators for ambient-to low-temperature applications. **Chemical Asian Journal**, v. 14, p. 105 – 115, 2019.

TA INSTRUMENTS. A Review of DSC Kinetics Methods. **TA073**, Disponível em: <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA073.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2019.

TEEGARDEN, D. **Polymer chemistry introduction to an indispensable science**. NSTApress, 2004. 280 p.

THANKI, J. D.; PARSANIA, P. H. Dynamic DSC curing kinetics and thermogravimetric study of epoxy resin of 9,9'-bis(4-hydroxyphenyl)anthrone-10. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 3, p. 2145 – 2156, dec. 2017.

THIHER, N. L. K.; SCHISSEL, S. M.; JESSOP, J. L. P. The influence of monomer chemistry on radical formation and secondary reactions during electron-beam polymerization. **Journal of Polymer Science**, *online*, p. 1 – 11, feb. 2020.

TRACHE, D.; ABDELAZIZ, A.; SIOUANI, B. A simple and linear isoconversional method to determine the pre-exponential factors and the mathematical reaction mechanism functions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 128, n. 1, p. 335 – 348, april 2017.

VALIM, F. C. F., SILVEIRA, D. C., COSTA, M. L., PEREIRA, S. M. dos., BOTELHO, E. C. Estudo das propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas do compósito particulado de alumínio e polietileno de baixa densidade reciclados. **Revista Matéria**, v. 20, n. 04, p. 852 – 865, 2015.

VICTOR, P. A.; GONÇALVES, S. B.; MACHADO, F. Styrene/lignin-based polymeric composites obtained through a sequential mass-suspension polymerization process. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 5, p. 1755 – 1774, may 2018.

VIJAYAN, P.; PUGLIA, D.; RASTIN, H.; SAEB, M. R.; SHOJAEI, B.; FORMELA, K. Cure kinetics of epoxy/MWCNTs nanocomposites: isothermal calorimetric and rheological analyses. **Progress in Organic Coatings**, v. 108, p. 75 – 83, jul. 2017.

VIRTANEN, O. L. J.; BRUGNONI, M.; KATHER, M.; PICH, A.; RICHTERING, W. The next step in precipitation polymerization of *N*-isopropylacrylamide: particle number density control by monochain globule surface charge modulation. **Polymer Chemistry**, n. 32, p. 1 – 9, jul. 2016.

VOYIADJIS, G. Z.; SAMADI-DOOKI, A.; MALEKMOTIEI L. Nanoindentation of high performance semicrystalline polymers: A case study on PEEK. **Polymer Testing**, v. 61, p. 57 – 64, aug. 2017.

VYAZOVKIN, S. Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC kinetics project Ð the light at the end of the tunnel? **Thermochimica Acta**, v. 355, p. 155 – 163, 2000.

VYAZOVKIN, S.; KOGA, N.; SCHICK C. **Handbook of thermal analysis and calorimetry: recent advances, techniques, and applications**. v. 6, 2nd Ed. Elsevier, 2018. 842 p.

XIONG, X.; ZHOU, L.; REN, R.; LIU, S.; CHEN, P. The thermal decomposition behavior and kinetics of epoxy resins cured with a novel phthalide-containing aromatic diamine. **Polymer Testing**, v. 68, p. 46 – 52, jul. 2018.

WAGNER, H. L. The Mark-Houwink-Sakurada relation for poly(methyl methacrylate). **Journal of Physical Chemical**, v. 16, n. 2, p. 165 – 173, 1987.

WAN, J.; GAN, B.; LI, C.; MOLINA-ALDAREGUIA, J.; KALALI, E. N.; WANG, X.; WANG, D-Y. A sustainable, eugenol-derived epoxy resin with high biobased content, modulus, hardness and low flammability: Synthesis, curing kinetics and structure–property relationship. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1080 – 1093, 2016.

WANG, J.; HUANG, H.; HUANG, X. Molecular weight and the Mark-Houwink relation for ultra-high molecular weight charged polyacrylamide determined using automatic batch mode multi-angle light scattering. **Applied Polymer**, v. 133, p. 1 – 7, may. 2016.

WANG, L-N.; ZHANG, H-H.; XU, L.; LIU, B-Y.; SHI, T-F.; JIANG, S-C.; AN, L-J. Dewetting kinetics of thin polymer films with different architectures: effect of polymer adsorption. **Chinese Journal of Polymer Science**. v. 36, n. 8, p. 984 – 990, aug. 2018.

WANG, X.; SUN, X.; ZHAI, G. Aqueous radical polymerization of *N,N*-dimethylacrylamide redox-initiated by aerobically catalytic oxidation of water-soluble tertiary amines. **Polymer Bulletin**, v. 72, n. 11, p. 2809 – 2829, nov. 2015.

YANG, C.; WEN, G.; ZHU, X.; TANG, P. A multivariate linear regression method based on an improved rate equation to determine parameters of nonisothermal crystallization kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 656, p. 1 – 9, 2017.

YAO, S. S.; JIN, F. L.; RHEE, K. Y.; HUI, D.; PARK, S. J. Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review. **Composites Part B: engineering**, v. 142, p. 241 – 250, dec. 2018. <http://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.007>

YONG, X.; KUKSENOK, O.; BALAZS, A. C. Modeling free radical polymerization using dissipative particle dynamics. **Polymer**, v. 72, p. 217 – 225, aug. 2015.

YU, X.; SHANG, Z.; ZHANG, K. Thermally stable polybenzoxazines via tetrahydrophthalimide-functional monobenzoxazines: Synthesis, characterization and thermally activated polymerization kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 675, p. 29 – 37, 2019.

ZHANG, H.; ZHANG, G.; LI, J.; FAN, X.; JING, Z.; LI, J.; SHI, X. Lightweight, multifunctional microcellular PMMA/Fe₃O₄@MWCNTs nanocomposite foams with efficient electromagnetic interference shielding. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 100, p. 128 – 138, sep. 2017.

ZHANG, L.; ZHANG, Y.; WANG, L.; YAO, Y.; WANG, L.; WANG, H.; WU, J.; TIAN, M. Rheological and curing behaviors of high heat-resistant benzoxazine resin. **Polymer Testing**, v. 69, p. 214 – 218, 2018.

ZHANG, X. Multifunctional vertical interconnections of multilayered flexible substrates for miniaturised POCT devices. 2016. 160 p. A Doctoral Thesis, Loughborough University, 2016.

ZOLLER, A.; GIGMES, D.; GUILLANEUF, Y. Simulation of “cold” free radical polymerization of methyl methacrylate using a tertiary amine/BPO initiating system. **Electronic Supplementary Material (ESI) for Polymer Chemistry**, 2015. Disponível em: <http://www.rsc.org/suppdata/c5/py/c5py00229j/c5py00229j1.pdf>. Acesso em: 11 abr. 2019.

ANEXO A - ELIUM® MATERIAL SAFETY DATA SHEET



ELIUM®

1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

Company

Arkema Inc.
900 First Avenue
King of Prussia, Pennsylvania 19406

Altuglas International

Customer Service Telephone Number: (800) 523-1532
(Monday through Friday, 8:30 AM to 5:30 PM EST)

Emergency Information

Transportation: CHEMTREC: (800) 424-9300
(24 hrs., 7 days a week)
Medical: Rocky Mountain Poison Center: (866) 767-5089
(24 hrs., 7 days a week)

Product Information

Product name: ELIUM®
Synonyms: RT300
Molecular formula: Mixture
Chemical family: methacrylates
Product use: Raw material for industry, Polymer

2. HAZARDS IDENTIFICATION

Emergency Overview

Color: Clear - colourless
Physical state: liquid
Odor: Acrylates (slight)

WARNING!
FLAMMABLE LIQUID AND VAPOR.
MAY CAUSE ALLERGIC SKIN REACTION.
MAY CAUSE RESPIRATORY TRACT IRRITATION.
MAY CAUSE HEADACHE, NAUSEA, DIZZINESS, DROWSINESS, LOSS OF CONSCIOUSNESS.
PROLONGED CONTACT MAY CAUSE SHORT-TERM LOSS OF FEELING IN THE FINGERS.

Potential Health Effects

Primary routes of exposure:
Inhalation and skin contact.

Signs and symptoms of acute exposure:
May cause irritation of respiratory tract. Prolonged or repeated exposure may cause: Allergic skin reaction: redness, rash. Central nervous system effects: headache, nausea, dizziness, drowsiness, loss of consciousness. Inhalation may cause symptoms of: breathing difficulties.

Skin:
Practically nontoxic. Slightly irritating. (based on animal studies) May cause allergic skin reaction.



ELIUM®

Inhalation:

Practically nontoxic. (based on animal studies) Irritating. (vapor or mist)

Eyes:

Slightly irritating. (based on animal studies)

Ingestion:

Practically nontoxic. (based on animal studies)

Repeated exposure:

Effects have been reported or are anticipated after prolonged or repeated exposure. Can cause: nervous system effects, tingling, loss of feeling, (affects fingers), (based on human experience).

Medical conditions aggravated by overexposure:

Respiratory disease or diminished respiratory capacity.

3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Chemical Name	CAS-No.	Wt/Wt	OSHA Hazardous
2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester	80-62-6	> 50 - < 85 %	Y
Acrylic copolymers	Proprietary*	> 10 - < 50 %	N

The substance(s) marked with a "Y" in the Hazard column above, are those identified as hazardous chemicals under the criteria of the OSHA Hazard Communication Standard (29 CFR 1910.1200).

*The specific chemical identity is withheld because it is trade secret information of Arkema Inc.

This material is classified as hazardous under Federal OSHA regulation.

4. FIRST AID MEASURES**Inhalation:**

If inhaled, remove victim to fresh air. If not breathing, give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen. Get medical attention.

Skin:

In case of contact, immediately flush skin with soap and plenty of water. Remove contaminated clothing and shoes. Get medical attention if symptoms occur. Wash clothing before reuse. Thoroughly clean shoes before reuse.

Eyes:

Immediately flush eye(s) with plenty of water.

Ingestion:

If swallowed, DO NOT induce vomiting. Get medical attention. Never give anything by mouth to an unconscious person.

5. FIREFIGHTING MEASURES

Flash point:

Auto-ignition temperature: 815 °F (435 °C) (data for 2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester (80-62-6))

Lower flammable limit (LFL): 2.1 %(V)

Upper flammable limit (UFL): 12.5 %(V)

Extinguishing media (suitable):

Water spray, Carbon dioxide (CO₂), Foam, Dry chemical

Protective equipment:

Fire fighters and others who may be exposed to products of combustion should wear full fire fighting turn out gear (full Bunker Gear) and self-contained breathing apparatus (pressure demand / NIOSH approved or equivalent). Fire fighting equipment should be thoroughly decontaminated after use.

Further firefighting advice:

Fight fire from a protected location.

Explosion hazard

Closed containers of this material may explode when subjected to heat from surrounding fire.

Cool closed containers exposed to fire with water spray.

Fire and explosion hazards:

When burned, the following hazardous products of combustion can occur:

Carbon oxides

Hazardous organic compounds

A large amount of heat can be generated when monomers are exposed to a fire.

Vapors can travel to a source of ignition and flash back.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

In case of spill or leak:

Prevent further leakage or spillage if you can do so without risk. Evacuate area of all unnecessary personnel.

Ventilate the area. Eliminate all ignition sources. Avoid generation of vapors. Contain and collect spillage with non-combustible absorbent material such as sodium bicarbonate, sodium carbonate, calcium carbonate, clean sand or non-acidic clay and then wet down (dampen) the mixture with water. Sweep or scoop up using non-sparking tools and place into suitable properly labeled containers for prompt disposal. The sweepings should be wetted down further with water. Avoid dispersal of spilled material and runoff and contact with soil, waterways, drains and sewers. Consult a regulatory specialist to determine appropriate state or local reporting requirements, for assistance in waste characterization and/or hazardous waste disposal and other requirements listed in pertinent environmental permits.

7. HANDLING AND STORAGE

Handling

General information on handling:

Keep away from heat, sparks and flames.

Avoid breathing vapor or mist.

Avoid prolonged or repeated contact with skin.

Keep container closed.

Use only with adequate ventilation.

Wash thoroughly after handling.

Emptied container retains vapor and product residue.

Follow label warnings even after container is emptied.

RESIDUAL VAPORS MAY EXPLODE ON IGNITION.

Container hazardous when empty.

DO NOT CUT, DRILL, GRIND, OR WELD ON OR NEAR THIS CONTAINER.

Improper disposal or reuse of this container may be dangerous and/or illegal.

Check that all equipment is properly grounded and installed to satisfy electrical classification requirements.

Storage

General information on storage conditions:

This product should be stored in a closed container, away from direct sunlight, at ambient temperatures. An air space is required above the liquid in all containers; avoid storage under an oxygen-free atmosphere. Store in well ventilated area away from heat and sources of ignition such as flame, sparks and static electricity. Ensure that all storage and handling equipment is properly grounded and installed to satisfy electrical classification requirements. Static electricity may accumulate when transferring material. All metal and groundable storage containers, including but not limited to drums, cylinders, Returnable Intermodal Bulk Containers (RIBCs) and Class C Flexible Intermodal Bulk Containers (FIBCs) must be bonded and grounded during filling and emptying operations. Observe all federal, state and local regulations and National Fire Protection Association (NFPA) Codes which pertain to the specific local conditions of storage and use, including OSHA 29 CFR 1910.106 and NFPA 30, 70, 77, and 497. Storage of this product above the maximum temperature tolerance reduces the shelf life.

Storage incompatibility – General:

This material polymerizes exothermically in the presence of heat, contamination, oxygen free atmosphere, free radicals, peroxides and inhibitor depletion liberating heat. Store separate from: Acids

Bases

Oxidizing agents

Reducing agents

Temperature tolerance – Do not store above:

86 °F (30 °C)

8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

Airborne Exposure Guidelines:

2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester (80-62-6)

US. ACGIH Threshold Limit Values



ELIUM®

time weighted average 50 ppm
Short Term Exposure Limit (STEL): 100 ppm

US. OSHA Table Z-1 Limits for Air Contaminants (29 CFR 1910.1000)

PEL: 100 ppm (410 mg/m³)

Only those components with exposure limits are printed in this section. Limits with skin contact designation above have skin contact effect. Air sampling alone is insufficient to accurately quantitate exposure. Measures to prevent significant cutaneous absorption may be required. Limits with a sensitizer designation above mean that exposure to this material may cause allergic reactions.

Engineering controls:

Investigate engineering techniques to reduce exposures below airborne exposure limits or to otherwise reduce exposures. Provide ventilation if necessary to minimize exposures or to control exposure levels to below airborne exposure limits (if applicable see above). If practical, use local mechanical exhaust ventilation at sources of air contamination such as open process equipment.

Consult ACGIH ventilation manual or NFPA Standard 91 for design of exhaust systems.

Respiratory protection:

Avoid breathing vapor or mist. Where airborne exposure is likely or airborne exposure limits are exceeded (if applicable, see above), use NIOSH approved respiratory protection equipment appropriate to the material and/or its components (full facepiece recommended). Consult respirator manufacturer to determine appropriate type equipment for a given application. Observe respirator use limitations specified by NIOSH or the manufacturer. For emergency and other conditions where there may be a potential for significant exposure or where exposure limit may be significantly exceeded, use an approved full face positive-pressure, self-contained breathing apparatus or positive-pressure airline with auxiliary self-contained air supply. Respiratory protection programs must comply with 29 CFR § 1910.134.

Skin protection:

Wear appropriate chemical resistant protective clothing and chemical resistant gloves to prevent skin contact. Consult glove manufacturer to determine appropriate type glove material for given application. Wear face shield and chemical resistant clothing such as a rubber apron when splashing may occur. Rinse immediately if skin is contaminated. Wash contaminated clothing and clean protective equipment before reuse. Wash thoroughly after handling.

Eye protection:

Use good industrial practice to avoid eye contact.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Color: Clear - colourless
Physical state: liquid
Odor: Acrylates (slight)
pH: not applicable
Density: 0.943 g/cm³ (68 °F (20 °C))



ELIUM®

Vapor pressure:	1,500 mmHg (79 °F (26 °C)) (data for 2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester (80-62-6))
Vapor density:	No data available
Boiling point/boiling range:	212 °F (100 °C) (data for 2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester (80-62-6))
Melting point/range:	-54 °F (-48 °C) (data for 2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester (80-62-6))
Solubility in water:	15.3 g/l 68 °F (20 °C) (data for 2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester (80-62-6))

10. STABILITY AND REACTIVITY

Stability:

This material is chemically stable under normal and anticipated storage, handling and processing conditions. This material can undergo hazardous polymerization. See HANDLING AND STORAGE section of this MSDS for specified conditions.

Materials to avoid:

Free radical generators
Peroxides
Acids
Bases
Oxidizing agents
Reducing agents

Conditions / hazards to avoid:

An uncontrolled polymerization may produce a rapid release of energy with the potential for an explosion of unvented closed containers or inadequately vented containers. Hazardous polymerization may occur upon depletion of inhibitor. This material polymerizes exothermically in the presence of heat, contamination, oxygen free atmosphere, free radicals, peroxides and inhibitor depletion liberating heat.

Hazardous decomposition products:

Thermal decomposition giving flammable and toxic products
Carbon oxides

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

Data on this material and/or its components are summarized below.

Data for 2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester (80-62-6)

Acute toxicity

Oral:

Practically nontoxic. (rat) LD50 = 7,900 - 9,400 mg/kg.

Dermal:

Practically nontoxic. (rabbit) LD50 > 5,000 mg/kg.

Inhalation:

Practically nontoxic. (rat) 4 h LC50 = 30 mg/l.

Practically nontoxic. (rat) 2 h LC50 = 71 mg/l.

signs: respiratory irritation, breathing difficulties, anesthetic effects

Skin Irritation:

Slightly irritating. (rabbit)

Eye Irritation:

Slightly irritating. (rabbit)

Skin Sensitization:

Skin sensitizer. Guinea pig maximization test. (guinea pig) Skin allergy was observed.

Skin sensitizer. LLNA: Local Lymph Node Assay. (mouse) Skin allergy was observed.

Possible cross sensitization with other acrylates and methacrylates.

Repeated dose toxicity

Chronic inhalation administration to rat and hamster / affected organ(s): olfactory tissue

Subchronic inhalation administration to rat and mouse / affected organ(s): bone marrow, kidney, liver, nasal tissues, respiratory tract, central nervous system, peripheral nervous system, olfactory tissue / signs: decreased survival / (Repeated exposure at high concentrations)

Repeated oral administration to rat / affected organ(s): kidney, liver, stomach, nervous system

Chronic drinking water administration to rat / affected organ(s): kidney / signs: increased organ weight

Repeated dermal application administration to rat, rabbit / signs: irritation

Carcinogenicity

Chronic inhalation administration to rat and mouse / affected organ(s): lung, upper respiratory tract / signs: fibrosis, nasal lesions affecting the sense of smell / No increase in tumor incidence was reported. (increased mortality)

Chronic drinking water administration to rat / No increase in tumor incidence was reported.

Repeated dermal administration to rat / affected organ(s): skin / No increase in tumor incidence was reported.

Repeated dietary administration to dog / No increase in tumor incidence was reported.

Reproductive effects

inhalation (mouse) / No toxicity to reproduction

oral (rat) / No toxicity to reproduction

Human experience
General:

Epidemiology studies have not shown an increase in cancer .

Human experience

Inhalation:

Respiratory system: irritation, asthma-like symptoms. (based on reports of occupational exposure to workers)
 Dust and/or vapor are reported to cause irritation when proper industrial hygiene controls/procedures are not used.

Human experience
Skin contact:

Skin: dermatitis, numbness, tingling, peripheral neuropathy. Skin allergy was observed. (based on reports of occupational exposure to workers)

Human experience
Eye contact:

Eyes: Lachrymation, irritation. (based on reports of occupational exposure to workers)

Data for Acrylic copolymers (Proprietary)
Other information

The information presented is from a representative material with a similar structure. The results vary depending on the size and composition of the test substance.

Effects due to processing releases or residual monomer:

Possible cross sensitization with other acrylates and methacrylates

12. ECOLOGICAL INFORMATION

Chemical Fate and Pathway

Data on this material and/or its components are summarized below.

Data for 2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester (80-62-6)
Octanol Water Partition Coefficient:

log Pow = 1.38

Ecotoxicology

Data on this material and/or its components are summarized below.

Data for 2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester (80-62-6)
Aquatic toxicity data:

Practically nontoxic. Pimephales promelas (fathead minnow) 96 h LC50 between 159 - 499 mg/l

Practically nontoxic. Lepomis macrochirus (Bluegill sunfish) 96 h LC50 between 232 - 368 mg/l

Practically nontoxic. Poecilia reticulata (guppy) 96 h LC50 = 368 mg/l

Practically nontoxic. Carassius auratus (goldfish) 96 h LC50 between 277 - 423 mg/l

No more than slightly toxic. Oncorhynchus mykiss (rainbow trout) 96 h LC50 > 79 mg/l

Aquatic invertebrates:

Slightly toxic. Daphnia magna (Water flea) 48 h EC50 = 69 mg/l

Practically nontoxic. Daphnia magna (Water flea) 24 h LC50 = 1,760 mg/l

Chronic toxicity to fish:

Danio rerio (zebra fish) 35 d NOEC (Early-life Stage) 9.4 mg/l

Chronic toxicity to aquatic invertebrates:

Daphnia magna (Water flea) 21 d NOEC 37 mg/l



ELIUM®

Chronic toxicity to microorganisms:

Bacteria 14 d (No effect concentration) 100 mg/l

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS**Waste disposal:**

Disposal via incineration is recommended. Dispose of in accordance with federal, provincial and local regulations. Consult a regulatory specialist to determine appropriate provincial or local reporting requirements, for assistance in waste characterization and/or hazardous waste disposal and other requirements listed in pertinent environmental permits. Note: Chemical additions to, processing of, or otherwise altering this material may make this waste management information incomplete, inaccurate, or otherwise inappropriate. Furthermore, state and local waste disposal requirements may be more restrictive or otherwise different from federal laws and regulations.

14. TRANSPORT INFORMATION**US Department of Transportation (DOT)**

UN Number : 1247
 Proper shipping name : Methyl methacrylate monomer, stabilized, mixture
 Class : 3
 Packaging group : II
 Marine pollutant : no

International Maritime Dangerous Goods Code (IMDG)

UN Number : 1247
 Proper shipping name : METHYL METHACRYLATE MONOMER, STABILIZED, MIXTURE
 Class : 3
 Packaging group : II
 Marine pollutant : no

15. REGULATORY INFORMATION**Chemical Inventory Status**

EU. EINECS	EINECS	Conforms to
US. Toxic Substances Control Act	TSCA	The components of this product are all on the TSCA Inventory.
Australia. Industrial Chemical (Notification and Assessment) Act	AICS	Conforms to
Canada. Canadian Environmental Protection Act (CEPA). Domestic Substances List (DSL)	DSL	This product contains one or several components listed in the Canadian NDSL list. All other components are on the DSL list.
Japan. Kashin-Hou Law List	ENCS (JP)	Conforms to
Korea. Existing Chemicals Inventory (KECI)	KECI (KR)	Conforms to



ELIUM®

Philippines. The Toxic Substances and Hazardous and Nuclear Waste Control Act PICCS (PH) Does not conform

China. Inventory of Existing Chemical Substances IECSC (CN) Does not conform

United States – Federal Regulations

SARA Title III – Section 302 Extremely Hazardous Chemicals:

The components in this product are either not SARA Section 302 regulated or regulated but present in negligible concentrations.

SARA Title III - Section 311/312 Hazard Categories:

Acute Health Hazard, Chronic Health Hazard, Fire Hazard, Reactivity Hazard

SARA Title III – Section 313 Toxic Chemicals:

The following components are subject to reporting levels established by SARA Title III, Section 313:

<u>Chemical Name</u>	<u>CAS-No.</u>	<u>De minimis concentration</u>	<u>Reportable threshold:</u>
2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester	80-62-6	1.0 %	25000 lbs (Manufacturing and processing) 10000 lbs (Otherwise used (non-manufacturing/processing))

Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA) - Reportable Quantity (RQ):

<u>Chemical Name</u>	<u>CAS-No.</u>	<u>Reportable quantity</u>
2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester	80-62-6	1000 lbs

OSHA Regulated Carcinogens (NTP, IARC, OSHA Listed):

NTP:

No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a known or anticipated carcinogen by NTP.

IARC:

No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.

OSHA:

No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by OSHA.

United States – State Regulations



ELIUM®

New Jersey Right to Know

<u>Chemical Name</u>	<u>CAS-No.</u>
2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester	80-62-6

New Jersey Right to Know – Special Health Hazard Substance(s)

<u>Chemical Name</u>	<u>CAS-No.</u>
2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester	80-62-6

Pennsylvania Right to Know

<u>Chemical Name</u>	<u>CAS-No.</u>
2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester	80-62-6
Acrylic copolymers	Proprietary
2-Propenoic acid, ethyl ester	140-88-5

Pennsylvania Right to Know – Environmentally Hazardous Substance(s)

<u>Chemical Name</u>	<u>CAS-No.</u>
2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester	80-62-6
2-Propenoic acid, ethyl ester	140-88-5

Pennsylvania Right to Know – Special Hazardous Substance(s)

<u>Chemical Name</u>	<u>CAS-No.</u>
2-Propenoic acid, ethyl ester	140-88-5

California Prop. 65

WARNING! This product contains a chemical known to the State of California to cause cancer.

<u>Chemical Name</u>	<u>CAS-No.</u>
2-Propenoic acid, ethyl ester	140-88-5

California Prop. 65

WARNING: This product contains a chemical known to the State of California to cause birth defects or other reproductive harm.

<u>Chemical Name</u>	<u>CAS-No.</u>
Methanol	67-56-1

16. OTHER INFORMATION**Latest Revision(s):**

Revised Section(s):	Revised section 1 and 16
Reference number:	000000081634
Date of Revision:	03/20/2014
Date Printed:	03/20/2014

ELIUM® is a registered trademark of Arkema Inc.

**ELIUM®**

Arkema Inc. believes that the information and recommendations contained herein (including data and statements) are accurate as of the date hereof. NO WARRANTY OF FITNESS FOR ANY PARTICULAR PURPOSE, WARRANTY OF MERCHANTABILITY, OR ANY OTHER WARRANTY, EXPRESSED OR IMPLIED, IS MADE CONCERNING THE INFORMATION PROVIDED HEREIN. The information provided herein relates only to the specific product designated and may not be valid where such product is used in combination with any other materials or in any process. Further, since the conditions and methods of use are beyond the control of Arkema Inc., Arkema Inc. expressly disclaims any and all liability as to any results obtained or arising from any use of the product or reliance on such information.

Product code: A33119**Version 1.5****Issued on: 03/20/2014****Page: 12 / 12**

Fonte: Arkema (2014).