

# Capítulo 1

## *Introdução*

### 1.1. Aspectos gerais

A aplicação comercial de polímeros de acrilato e metacrilato iniciou-se com Roehm e Otto Haas, que lançaram os primeiros produtos manufacturados em polimetacrilato de metila (Cholod e Parker 1996). No entanto, a produção comercial desse tipo de polímero só se tornou viável após o desenvolvimento do processo para produção do monômero de metacrilato de metila, por J. W. C. Crawford da ICI em 1932.

O polimetacrilato de metila (PMMA) apresenta excelentes propriedades óticas, mecânicas e químicas, o que o torna largamente empregado na produção de painéis, letreiros, peças automotivas, placas para produção de tampos de pia, banheira, placas para substituição de vidros em painéis transparentes e outras possíveis aplicações.

A produção industrial deste polímero pode ser realizada através dos processos de polimerização em massa, suspensão, emulsão e conformação térmica. Nestes processos a polimerização ocorre por reação de radicais livres, os radicais primários podem formar-se a partir da decomposição térmica de iniciadores a temperaturas elevadas. As cadeias poliméricas são iniciadas quando esses radicais primários reagem com as moléculas de monômero.

No caso da polimerização em massa iniciada termicamente pela decomposição de um iniciador, o controle da reação é um problema limitante. Com o decorrer da polimerização há o aumento da viscosidade da solução, o que dificulta agitação no interior do reator levando a uma baixa difusão dos radicais. Estes fatores reduzem a taxa de terminação das cadeias poliméricas e levam a um aumento rápido da taxa de polimerização e a um controle inadequado do processo.

## 1.2. Motivação

A proposta para o desenvolvimento do presente trabalho surgiu do interesse da empresa alemã *BLANCO GmbH* em controlar as características do pré-polímero de PMMA (distribuição de massas moleculares e a concentração de PMMA em metacrilato de metila (MMA)).

O pré-polímero de PMMA é empregado por esta indústria na fase final de conformação térmica de placas de “Plexiglas<sup>®</sup>” utilizadas na manufatura de tampos de pia de cozinha (produto da empresa). Nesta fase injeta-se nos moldes de conformação térmica o pré-polímero em presença de iniciadores e aditivos (como: agentes de transferência de cadeia, de desenvolvimento de ligações cruzadas, plastificantes, etc.). Dessa forma reduz-se a contração de volume e a formação de bolhas no interior do molde o que garante uma boa qualidade ao produto final. Além disso, a adição do pré-polímero reduz o calor de polimerização e evita possíveis vazamentos no molde (Hamielec e Tobita 1992).

As características do pré-polímero empregado são favoráveis se este tiver uma proporção de 5 a 20% em massa de PMMA em MMA e uma distribuição de massas moleculares estreita dentro de uma faixa definida (de 120000 a 180000 kg/kgmol). Entretanto, a produção desse pré-polímero requer um controle cuidadoso da reação, muitas vezes difícil de se obter através da polimerização em massa iniciada termicamente.

Uma possibilidade de se obter um maior controle da pré-polimerização em massa do MMA é realiza-la através da iniciação fotoquímica. Este processo pode-se ser vantajoso, pois permite que a polimerização ocorra à temperatura ambiente e com um controle simples da fonte de radiação empregada, por exemplo, um dispositivo liga/desliga, pode levar a um maior controle da reação e conseqüentemente a melhores características finais do pré-polímero.

Para o desenvolvimento do estudo da pré-polimerização em massa com iniciação fotoquímica a empresa *BLANCO* entrou em contato com o Prof. André M. Braun do Engler-Bunte Institute da Universidade de Karlsruhe (Alemanha), conhecido por seus inúmeros trabalhos na área de fotoquímica.

O Prof. Braun, que realiza trabalhos com o grupo do Prof. Cláudio A. O. do Nascimento da Universidade de São Paulo (Laboratório de Simulação e Controle de Processo/DEQ), propôs a realização de um projeto conjunto entre os grupos de pesquisa das duas universidades. Assim o tema de estudo da polimerização por iniciação fotoquímica passou a fazer parte do convênio de intercâmbio já existente entre as duas universidades, denominado “Projeto PROBRAL”.

O objetivo do presente trabalho é a otimização experimental das variáveis de processo da polimerização em massa do metacrilato de metila (MMA) iniciada fotoquimicamente para produção de um pré-polímero de PMMA em MMA dentro das especificações desejadas e, o desenvolvimento de modelos e de simulações numéricas do processo. A comparação dos resultados experimentais e aqueles das simulações numéricas serão utilizados para dar validade à modelagem feita.