



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE REDES POLIMÉRICAS INCLUINDO SEPARAÇÃO DE FASES E CINÉTICA DE CICLIZAÇÃO

Leandro G. Aguiar

Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), Lorena – SP, leandroaguiar@usp.br

Resumo: Este trabalho apresenta um modelo matemático para a copolimerização de estireno-divinilbenzeno, abrangendo formação de gel, separação de fases e cinética de ciclização. A dinâmica de gelificação foi modelada através da técnica do fracionamento numérico e a separação de fases foi levada em conta através de equações de Flory modificadas. Um balanço de sequências foi utilizado para modelar as reações de ciclização. A presente abordagem é capaz de prever as principais variáveis da copolimerização e foi testada com dados de porosidade da literatura. O efeito das reações de ciclização sobre o comportamento da separação de fases foi avaliado. Constatou-se que a constante de velocidade de ciclização é uma função da mistura de solventes utilizada na reação. Mais detalhes podem ser fornecidos pelo modelo através do método do fracionamento numérico, que permite o cálculo da concentração de cadeias pertencentes a diferentes gerações e seus efeitos sobre a porosidade da partícula de polímero.

Palavras-chave: estireno, divinilbenzeno, copolimerização, modelagem, heterogêneo.

Mathematical Modeling of the Polymer Networks Production Process Including Phase Separation and Cyclization Kinetics

Abstract: This work presents a mathematical model for the cross-linking copolymerization of styrene-divinylbenzene comprising gel formation, phase separation and cyclization kinetics. The gelation dynamics was modeled through the Numerical Fractionation technique, and the phase separation was taken into account through modified Flory's equations. A balance of sequences was used in order to model the cyclization reactions. The present approach is capable of predicting the copolymerization's main variables and it was tested with porosity data from literature. The cyclization reactions effect on the phase separation behavior was assessed. The cyclization rate coefficient was found to be a function of the solvents mixture used in the reaction. Further details can be provided by the model through the Numerical Fractionation method which allows one to calculate the concentration of chains from different generations, and their effect upon the polymer particle porosity.

Keywords: styrene; divinylbenzene; copolymerization; modeling; heterogeneous.

Introdução

Redes poliméricas têm sido aplicadas em diferentes áreas, tais como, agricultura, meio ambiente, indústria sanitária, biomedicina, processos de separação, dentre outras. Partículas de polímero reticulado representam uma alternativa interessante em aplicações de suporte para catalisador, uma vez que, diferentes estruturas internas podem ser obtidas dependendo das condições de síntese. Resinas de estireno-divinilbenzeno têm sido usadas como suporte de catalisador em reações de eterificação, esterificação, transesterificação, dentre outras reações orgânicas [1-4]. Porosidade e área superficial são características essenciais para a aplicação de partículas poliméricas em catálise. Muitos estudos têm sido desenvolvidos a fim de se relacionar as

condições de síntese às correspondentes estruturas [5-7]. Do ponto de vista da polimerização, fenômenos como a evolução da fração de gel e separação de fases têm influência direta sobre as propriedades da partícula. As leis cinéticas das principais reações de um sistema de polimerização (ex.: iniciação, propagação) são bem conhecidas, no entanto, o período pós-gelificação tem recebido bastante atenção nos últimos anos [8-11]. Apesar dos avanços obtidos na modelagem matemática de copolimerizações com reticulação, a maioria dos modelos considera meio reacional homogêneo, não sendo capazes de prever aspectos estruturais como porosidade. A literatura apresenta poucos estudos teóricos envolvendo separação de fases durante a copolimerização com formação de gel [12, 13]. Além disso, tais modelos não levam em consideração fenômenos importantes, tais como a cinética de ciclização e a evolução das gerações de cadeias poliméricas. O presente trabalho descreve um modelo matemático atualizado para a copolimerização de estireno-divinilbenzeno com formação de gel. Este modelo é capaz de prever a cinética de ciclização e fornecer detalhes sobre as diferentes gerações de cadeias poliméricas através de ferramentas matemáticas, tais como fracionamento numérico [14] e balanço de sequências [15].

Modelagem Matemática

A metodologia utilizada para descrever o modelo foi dividida em duas partes: equações de separação de fases e equações cinéticas. A separação de fases foi abordada com base no estudo de Okay (1999) (equações 7-13 da ref. [13]), enquanto que a parte cinética foi baseada num modelo pseudo-cinético publicado recentemente (Tabela 2 e equações 1-72 da ref. [16]). As equações supracitadas foram aplicadas para cada fase formada no meio, sendo possível obter as frações volumétricas da fase contendo moléculas de gel (v_g) e da fase contendo moléculas solúveis (v_s). A porosidade da partícula de polímero foi calculada através da eq. 1.

$$P = (1 - v_g) \times 100 \quad (1)$$

Para o início da reação, considerou-se meio homogêneo. As equações de equilíbrio de fases passaram a ser usadas a partir do momento em que a fração de gel atinge o valor de 0,1%. O modelo foi desenvolvido para sistemas diluídos, de modo que os efeitos difusivos possam ser desprezados. Desta forma, considerou-se condição de equilíbrio do início ao fim de cada simulação. Esta condição foi estabelecida considerando-se intervalos de 100 s de reação, seguidos de equilíbrio de fases. O modelo foi desenvolvido em MATLAB®, utilizando-se o algoritmo ode45.

Resultados e Discussão

Inicialmente, a presente abordagem foi comparada com o modelo desenvolvido por Okay (1999) [12]. A Figura 1 mostra os resultados de separação de fases (a) e crescimento do polímero (b). A simulação foi conduzida com as seguintes condições iniciais: $T = 60^\circ\text{C}$, 90% meta-divinilbenzeno (mDVB) na mistura de monômeros, 0,1 M de azobisisobutironitrila (AIBN), 20% de monômeros na mistura reacional, e parâmetros de interação: $\chi_{23} = 0$ (gel – polímero solúvel) e $\chi_{12} = \chi_{13} = 0,4$ (dilúente – polímero). Nesta simulação foram utilizados os mesmos parâmetros cinéticos reportados por Okay (1999) [12]. As discrepâncias entre os resultados apresentados na Fig. 1 estão associadas, principalmente aos diferentes métodos utilizados para descrever o comportamento da gelificação. O presente modelo considera 5 gerações de cadeias solúveis (fracionamento numérico), enquanto que, no modelo de Okay (1999) [12], as cadeias poliméricas não são classificadas em gerações, sendo divididas somente em gel e moléculas solúveis.

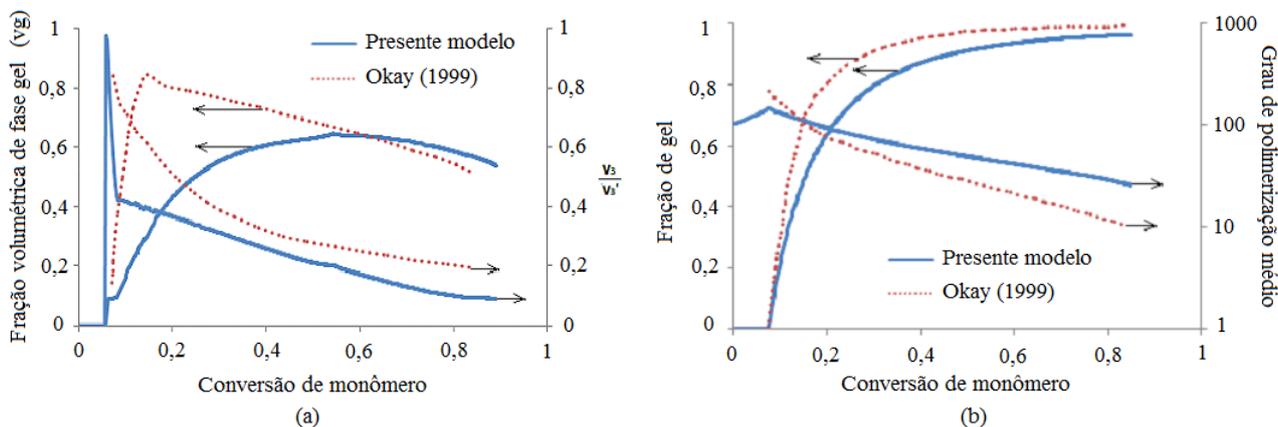


Figura 1 – Comparação de modelos matemáticos. v_3 and v_3' são as frações volumétricas de polímero solúvel nas fases gel e sol respectivamente.

O modelo matemático em estudo foi testado usando-se dados da literatura ([8],[17]), os quais foram obtidos em copolimerizações de estireno-divinilbenzeno em presença de tolueno (solvente bom) e heptano (solvente pobre). Os dados cinéticos utilizados nas simulações a seguir foram retirados da literatura [18] e foram mantidos constantes para todos os casos, exceto a constante cinética de ciclização k_{cyc} . A Fig. 2 mostra previsões de massa molecular média (M_w) considerando meio homogêneo (sem separação de fases). O caso estudado nesta figura é a copolimerização de estireno-divinilbenzeno em presença de 50 vol% de heptano, que corresponde ao experimento 5 de Gonçalves et al. (2011) [8].

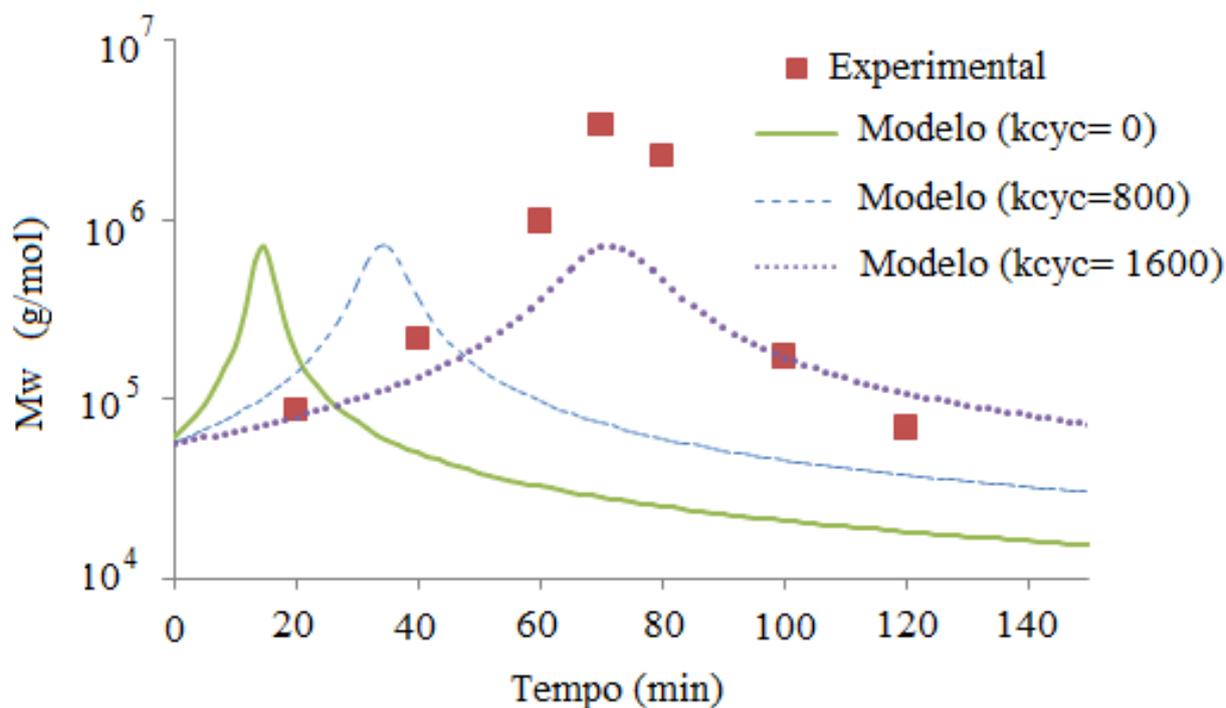


Figura 2 – Previsões de M_w considerando meio homogêneo (k_{cyc} em s^{-1}).

Uma previsão correta do ponto de gel pôde ser obtida com um valor relativamente alto de k_{cyc} ($1600 s^{-1}$), comparado a reações conduzidas em tolueno (ver referências [15] e [16]). Uma explicação para este aumento no valor de k_{cyc} é que as cadeias de polímero ficam mais estiradas em solvente bom, em comparação com solvente pobre. Desta forma, em presença de heptano, os

centros radiculares das cadeias poliméricas situam-se mais próximos das duplas ligações pendentes (em comparação com o tolueno), resultando em maior taxa intrínseca de ciclização.

Numa segunda avaliação do sistema em estudo, o parâmetro k_{cyc} foi determinado em função da composição da mistura de solventes utilizada em cada experimento, conforme mostrado na eq. 2.

$$k_{cyc} = \frac{k_{cyc,H}C_{Hep} + k_{cyc,T}C_{Tol}}{C_{Hep} + C_{Tol}} \quad (2)$$

C_{Hep} e C_{Tol} são as concentrações de heptano e tolueno respectivamente. Supõe-se que o solvente pobre (heptano), por ter menor afinidade com o polímero, tende a encolher as cadeias poliméricas, aumentando a probabilidade de ciclização. Desta forma, estabeleceu-se que $k_{cyc,H} > k_{cyc,T}$, sendo que $k_{cyc,H}$ e $k_{cyc,T}$ são as constantes cinéticas de ciclização em presença de heptano e tolueno respectivamente. As previsões do modelo foram comparadas com dados de porosidade de partículas de estireno-divinilbenzeno produzidas com 16 mol% de divinilbenzeno comercial na mistura monomérica, 1% em massa de peróxido de benzoíla, razão solvente/monômeros = 1,2 e temperatura na faixa de 70 a 90 °C. Mais detalhes experimentais podem ser encontrados na ref. [17]. A Fig. 3 apresenta resultados de simulação para diferentes valores de k_{cyc} (3a) e para k_{cyc} em função da composição da mistura de solventes conforme a eq. 2 (3b).

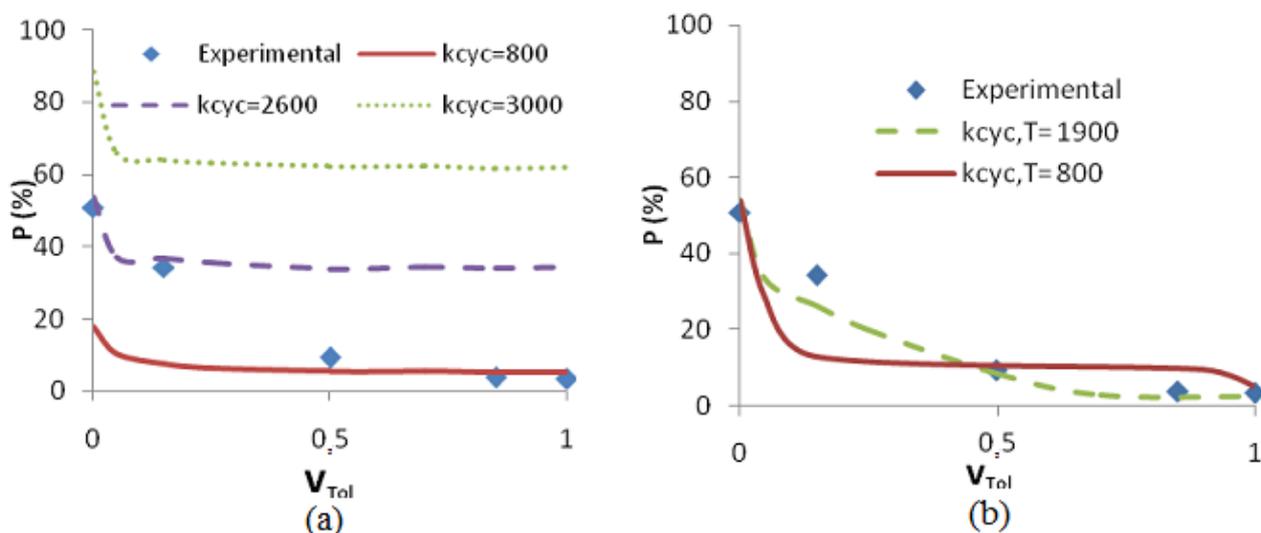


Figura 3 – Previsões de porosidade. k_{cyc} em s^{-1} . v_{Tol} : Fração volumétrica de tolueno na mistura de solventes. $k_{cyc,H} = 2600 s^{-1}$.

Observa-se que a porosidade é reduzida à medida que se aumenta a quantidade de tolueno, de um experimento para o outro (pontos na Fig. 3). O perfil decrescente é previsto corretamente pelo modelo, porém, nenhuma das 3 curvas da Fig. 3a se ajusta corretamente aos pontos experimentais. Na equação 2, propõe-se que o valor de k_{cyc} é diferente para cada composição de solventes. Utilizando-se esta equação nas simulações, obtêm-se as curvas da Fig 3b. Neste gráfico, verifica-se que um ajuste aceitável é obtido com $k_{cyc,T} = 1900 s^{-1}$ e $k_{cyc,H} = 2600 s^{-1}$, sustentando assim, a hipótese estabelecida anteriormente ($k_{cyc,H} > k_{cyc,T}$). A rigor, todas as reações envolvendo moléculas de polímero seriam afetadas pela composição da mistura solvente bom / solvente pobre. A taxa das reações bimoleculares (ex.: ligações cruzadas) seriam reduzidas devido a efeitos estéricos associados à variação de volume das moléculas de polímero. Desta forma, estudos futuros podem ser direcionados à correção de constantes cinéticas da referida copolimerização quando se trata de sistemas heterogêneos envolvendo mistura de solventes.

Conclusões

Um modelo matemático para a copolimerização de estireno-divinilbenzeno, que aborda separação de fases e reações de ciclização, foi desenvolvido. A comparação com modelo da literatura apresentou tendências semelhantes, sendo que, as pequenas discrepâncias estão associadas, principalmente, às diferentes abordagens de gelificação. O valor encontrado de k_{cyc} para processos de copolimerização realizados na presença de solvente pobre foi maior em relação àqueles realizados com solvente bom. Isto sugere que, quanto mais estirada estiver a cadeia polimérica, menor será a constante de ciclização. Este comportamento foi observado em previsões de porosidade, nas quais o valor de k_{cyc} depende da composição da mistura de solventes. O modelo desenvolvido abrange conceitos atuais presentes na literatura e é capaz de fornecer detalhes importantes sobre a cinética e a separação de fases num processo de copolimerização com reticulação.

Referências Bibliográficas

1. F. M. B. Coutinho, S. M. Rezende, B. G. Soares, J. Appl. Polym. Sci. 2006, 102, 3616-3627.
2. V. G. Teixeira, F. M. B. Coutinho. J. Appl. Polym. Sci. 2010, 118, 2389-2396.
3. G. Fan, C. Liao, T. Fang, M. Wang, G. Song. Fuel Processing Technology 2013, 116, 142-148.
4. S. M. Rezende, M. C. Reis, M. C. Reid MC, P. L. S. Jr, F. M. B. Coutinho, P. A. S. S. Gil, E. R. Lachter. Appl. Catal. A: Gen. 2008, 349, 198-203.
5. F. M. B. Coutinho, M. L. L. Luz, D. Rabelo. Eur. Polym. J. 1998, 34, 805-808.
- 6 C. Garcia-Diego, J. Cuellar. Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 8237-8247.
7. M. Ahmed, M. A. Malik, S. Pervez, M. Raffiq. Eur. Polym. J. 2004, 40, 1609-1613.
8. M. A. D. Gonçalves, V. D. Pinto, R. C. S. Dias, M. R. P. F. N. Costa. Macromol. Symp. 2011, 302, 179-190.
9. M. A. D. Gonçalves, V. D. Pinto, R. C. S. Dias, M. R. P. F. N. Costa. Chem. Eng. Tech. 2010, 33, 1797-1813.
10. A. J. Scott, A. Nabifar, J. C. Hernández-Ortiz, N. T. McManus, E. Vivaldo-Lima, A. Penlidis. Eur. Polym. J. 2014, 51, 87-111.
- 11 J. C. Hernandez-Ortiz, E.Vivaldo-Lima, A. Penlidis. Macromol. Theory Simul. 2012, 21, 302-321.
12. O. Okay. Polymer 1999, 40, 4117-4129.
13. O. Okay. J. Appl. Polym. Sci. 1999, 74, 2181-2195.
14. F. Teymour, J. D. Campbell. Macromolecules 1994, 27, 2460-2469.
15. L. G. Aguiar, M. A. D. Gonçalves, V. D. Pinto, R. C. S. Dias, M. R. P. F. N. Costa, R. Giudici. Macromol. React. Eng. 2014, 8, 282-294.
16. L. G. Aguiar, M. A. D. Gonçalves, V. D. Pinto, R. C. S. Dias, M. R. P. F. N. Costa, R. Giudici. Macromol. React. Eng. 2014, 8, 295-313.
17. A. Nodehi, M. Hajiebrahimi, M. Parvazinia, M. Shahrokhi, H. Abedini. J. Appl. Polym. Sci. 2011, 120, 1942-1949.
18. L. G. Aguiar, Macromol. Theory Simul. 2015, DOI: 10.1002/mats.201500018.