



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS REAÇÕES DE CICLIZAÇÃO DURANTE A FORMAÇÃO DE REDES POLIMÉRICAS ESTIRENO-DIVINILBENZENO

V. N. SANTOS¹, L. G. AGUIAR² e R. GIUDICI¹

¹ Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química

² Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: vinciusnobre@usp.br

RESUMO – Neste trabalho foram realizadas reações de copolimerização estireno-divinilbenzeno em solução na temperatura de 80°C em baixas concentrações de monômeros. Foram realizadas análises de conversão por gravimetria, concentração de duplas ligações pendentes (PDB's) por infravermelho médio, massa molecular mássica média (M_w) e polidispersidade por GPC. Um modelo matemático reportado na literatura foi utilizado para analisar o sistema e a influência das reações de ciclização nas condições estudadas. O modelo matemático utiliza um balanço de sequências para representar as reações de ciclização (Método dos Caminhos) e faz uso da Técnica de Fracionamento Numérico para representação do período pré e pós-gel. Os resultados mostraram que as simulações das variáveis: concentração de duplas ligações pendentes, massa molecular mássica média (M_w) e polidispersidade foram capazes de representar mais adequadamente os dados experimentais quando as ciclizações são incluídas no modelo, quando comparadas às sem a inclusão das reações de ciclização.

1. INTRODUÇÃO

Polímeros reticulados (redes poliméricas) estão entre os mais antigos e conhecidos materiais sintéticos. Devido às características especiais desses materiais e a possibilidade de mudança em suas propriedades, polímeros hiper ramificados e reticulados têm recebido bastante atenção desde o início dos estudos de ciências dos polímeros (Flory, 1953; Hamzehlou et al. 2013).

As redes poliméricas são utilizadas em diversas aplicações em diferentes campos da indústria tais como liberação controlada de fármacos em biomedicina, liberação controlada de fertilizantes na indústria de fertilizantes, preenchimento de colunas cromatográficas e suportes para imobilização de enzimas na área da química e bioquímica (Aguiar et al., 2014; Noppakundilokrat et al., 2015; Zhu et al., 2014).

Durante a formação das redes poliméricas, quando um monômero multifuncional (contendo pelo menos 2 duplas ligações carbono-carbono) é incluído em uma cadeia polimérica, duplas ligações pendentes são formadas (PDB), permitindo a ligação com diferentes radicais poliméricos (cadeias em

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

crescimento), essas reações são as chamadas reações de ligação cruzada ou de “*crosslinking*” (Luo et al., 2012). Entretanto, dependendo das condições de reação, um radical pode também reagir com uma PDB contida em sua própria cadeia, formando ciclos, esse tipo de reação é chamada reação de ciclização (Gonçalves et al. 2013).

Os ciclos gerados por reações de ciclização contribuem para um aumento da heterogeneidade na rede polimérica, e muitas aplicações de polímeros reticulados (especialmente na indústria farmacêutica, bioengenharia e biomedicina) requerem uma “perfeição estrutural” para a otimização de sua performance (Scott et al., 2014).

Numa copolimerização de monômeros vinílicos e divinílicos em solução, um aumento na diluição dos monômeros aumenta a incidência das reações de ciclização. e dependendo das condições reacionais podem ser formados microgéis. Neste contexto microgéis podem ser considerados moléculas as quais sofreram numerosas reações de ciclização intramoleculares. Os microgéis estão intimamente relacionados a heterogeneidades nas redes poliméricas (Maunsky et al., 1971).

Apesar do avanço da tecnologia e descoberta de metodologias alternativas, a caracterização de uma rede polimérica é relativamente limitada. A característica estrutural mais importante desse tipo de estrutura, a densidade ou grau de reticulação, na maioria das vezes só pode ser determinada por métodos indiretos, ou ser expressada pela fração relativa de monômeros multifuncionais incorporados durante a síntese (Kryven et al. , 2013).

Não somente pelas limitações experimentais, a modelagem matemática também pode trazer informações adicionais, as redes poliméricas têm sido matéria de estudo teórico por muitos anos. A copolimerização estireno-divinilbenzeno (S-DVB) é um sistema classicamente usado para sintetizar e fazer estudo teórico sobre redes poliméricas (Hamzehlou et al., 2013). Alguns trabalhos recentes incluem as reações de ciclização na modelagem matemática da copolimerização S-DVB e são capazes de prever os períodos pré e pós formação de gel (Hamzehlou et al., 2013. Nikitin et al., 2013; Aguiar et al., 2014).

Apesar de as redes poliméricas S-DVB serem amplamente estudadas em meios com altas concentrações de monômeros, poucos estudos foram conduzidos em meios com baixas concentrações de monômeros. Meios com baixas concentrações de monômeros são responsáveis por elevar as taxas de reações de ciclização, causando impactos consideráveis na microestrutura das redes poliméricas sintetizadas. O objetivo desse trabalho é apresentar uma discussão sobre a incidência das reações de ciclização e ligação cruzada das copolimerizações conduzidas em meios diluídos.

2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO



Os reagentes utilizados foram: tolueno de 99,7% de pureza, estireno (S) com 99% de pureza estabilizado 0,005% m/m 4-terc-butilcatecol, divinilbenzeno grau comercial (DVB) (mistura de isômeros: 56,2% de *m*-DVB, 24,2% *p*-DVB e 19,6% de etilvinilbenzeno) obtidos da Sigma-Aldrich e usados como recebidos. Peróxido de Benzoila (BPO) de pureza 75% foi obtidos da Arkema Química e também utilizado como recebido.

2.2 Reações de Copolimerização

As reações de copolimerização foram conduzidas a 80°C em um reator com capacidade de 500 ml e encamisado, o qual utiliza água como fluido de aquecimento. A agitação foi ajustada em 300 rpm para todas as condições experimentais. O solvente (tolueno) e os monômeros (estireno e divinilbenzeno) foram adicionados ao reator, o meio foi inertizado com nitrogênio gasoso e aquecido até atingir a temperatura de 80°C (temperatura nas quais as reações foram realizadas). Quando foi atingida a temperatura de 80°C, o iniciador peróxido de benzoila (BPO) foi dissolvido numa pequena quantidade de tolueno, adicionado ao meio no mesmo instante que o cronômetro foi acionado.

Todas as reações tiveram duração de 300 minutos (5 horas), as condições nas quais as reações foram realizadas estão mostradas na Tabela 1. Y_M é a porcentagem volumétrica da mistura monométrica na fase orgânica; Y_{DVB} é a porcentagem em massa de DVB na mistura monométrica. Em todas as reações foi utilizada inicialmente a razão molar de 1% de iniciador (BPO) em relação as duplas ligações dos monômeros.

Tabela 1 - Condições experimentais nas quais as reações de copolimerização foram conduzidas

Experimento	Y_{DVB} (%)	Y_M (%)
A1	35	2
A2	50	2
A3	80	2
A4	15	6
A5	35	6
A6	50	6
A7	80	6

2.3 Análises e caracterização dos produtos

A conversão foi calculada através da técnica gravimétrica, porém devido à diluição do meio foram coletadas uma quantidade maior de amostra (aproximadamente 20 ml), e em seguida adicionados em torno de 15 ml de solução de hidroquinona 1% em água.



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

A concentração de duplas ligações pendentes (PDB) dos polímeros sintetizados foi calculada através de espectrometria no infravermelho médio (MIR). Foi construída uma curva de calibração utilizando polímeros com concentração de PDB conhecidas, que relaciona a intensidade de certos picos do espectro (699 cm^{-1} relacionado aos anéis aromáticos *mono* e *para* substituídos; 1583 cm^{-1} relacionado aos anéis aromáticos *meta* substituídos; 990 cm^{-1} relacionado às duplas ligações presentes em alcenos).

A massa molar média mássica e a polidispersidade foram calculadas através da cromatografia por exclusão de tamanhos (GPC). Soluções padrão de poliestireno em THF foram preparadas em uma concentração de aproximadamente 10 mg/ml , e com essas soluções foram construídas uma curva de calibração, a qual foi utilizada para determinar as massas molares dos polímeros sintetizados.

3. MODELAGEM MATEMÁTICA

O “Modelo PK” desenvolvido no trabalho de Aguiar et al.(2014) foi utilizado para a análise considerando nula a concentração inicial de radical nitróxido ($Y_{\text{TEMPO}}=0$). Os efeitos de autoaceleração foram incluídos através da diminuição do parâmetro de terminação. A Equação (1) mostra como esse efeito foi estudado.

$$k_t = k_{t0} \exp(C_1X + C_2X^2) \quad (1)$$

k_t : constante de terminação com inclusão do efeito de autoaceleração; k_{t0} : constante de terminação por combinação sem efeitos de autoaceleração; X : conversão global de monômeros; C_1 e C_2 : Parâmetros empíricos;

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente o ‘Modelo PK’ foi utilizado para descrever os dados experimentais dos experimentos A1-A5, nestas simulações não foram observados efeitos de autoaceleração. A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros que se mostraram diferentes em relação ao trabalho de Aguiar et al. (2014), e foram utilizados nas simulações dos experimentos A1-A5. Os demais parâmetros cinéticos foram semelhantes aos utilizados por Aguiar et al. (2014).

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



Tabela 2 - Parâmetros utilizados nas simulações A1-A5.

Etapa da reação	Parâmetro Cinético	Referência
Decomposição do iniciador	$kd = 3.8 * 10^{12} \cdot e^{\left(\frac{-114.765}{R.T}\right)} [s^{-1}]$	Dhib et al. (2000)
Parâmetro de ligação cruzada	$Cp = 0.05$	Presente trabalho
Parâmetros empíricos de Autoaceleração	$C_1 = 0$ $C_2 = 0$	Presente trabalho
Ciclização de estireno com <i>m</i> PDB	$kcic = 130 s^{-1}$	Presente trabalho

$$R=8, 314 J.(mol.K)^{-1}$$

Devido à baixa concentração de monômeros, não existe a formação de macrogel e o sistema pode ser considerado homogêneo. A Figura 1 apresenta a comparação entre as simulações de conversão e concentração de PDB considerando $kcic=0$ (sem inclusão das reações de ciclização) e $kcic=130 s^{-1}$ (com inclusão das reações de ciclização).

A Figura 1a. mostra que não existem diferenças significativas entre as simulações de conversão com e sem inclusão das reações de ciclização. Este comportamento é esperado, pois o “Modelo PK” não considera a variação das reatividades dos radicais causada pelas reações de ciclização. Os radicais localizados no meio da cadeia tem uma reatividade menor do que os radicais localizados nas pontas das cadeias, por essa razão, os perfis das simulações estão ligeiramente superiores aos dados experimentais.

Pode ser evidenciado na Figura 1b que as simulações nas quais foram incluídas as reações de ciclização melhor se aproximam dos dados experimentais quando comparadas às simulações sem a inclusão das reações de ciclização. Nestas simulações torna-se evidente a importância das reações de ciclização para que o modelo faça previsões mais realistas de concentração de PDB.

As reações de ciclização também afetam a massa molecular (M_w) e a polidispersidade dos polímeros sintetizados, a Figura 1c e 1d mostram que as reações de ciclização são capazes de atrasar o ponto gel. As simulações de M_w e polidispersidade para os Experimentos A4 e A5 sem a inclusão das reações de ciclização em algum ponto apresenta a formação de gel, porém devido às reações de ciclização, esse ponto gel é atrasado. Sendo assim os dados experimentais apresentarem um perfil constante, que sugere a não formação de gel dentro do intervalo estudado, e as simulações com a inclusão das reações de ciclização forneceram melhores ajustes.

No experimento A5 o crescimento súbito da M_w próximo ao tempo de 100 minutos pode ser associado a erros experimentais, pois a simulação apresenta a não formação de gel e os dados anteriores e posteriores a este ponto permanecem aproximadamente constantes.

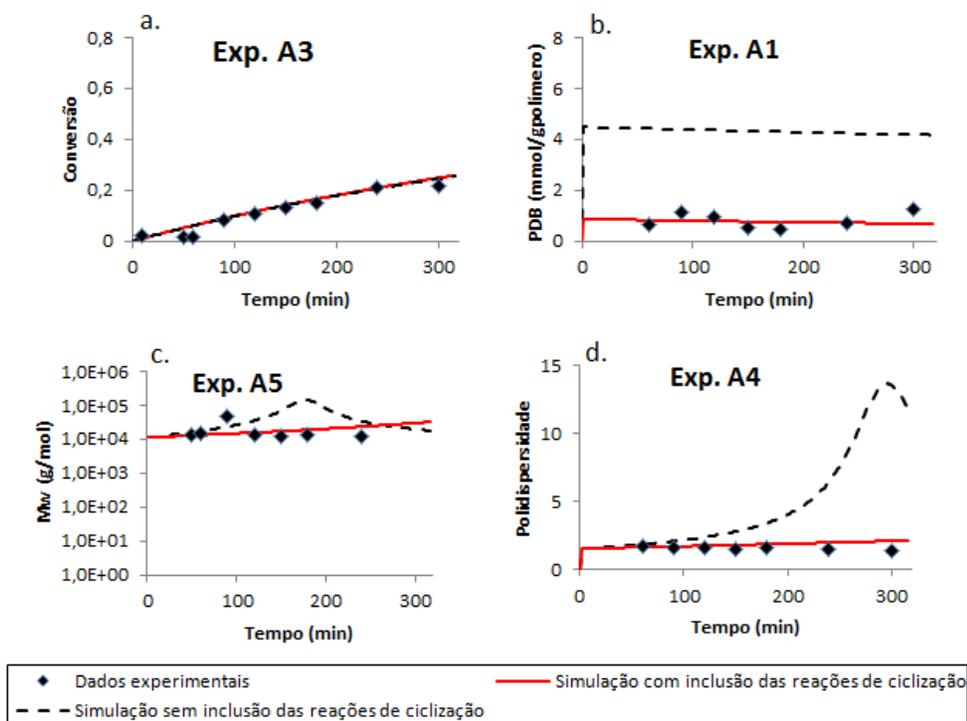


Figura 1 - Simulações e dados experimentais: a. conversão; b. concentração de PDB; c. Mw; d. polidispersidade.

Nos experimentos A6 e A7 foi observada uma grande diferença entre as simulações de conversão e os dados experimentais. Diferentemente das demais simulações, essas estão abaixo dos dados experimentais. Esse comportamento foi associado ao efeito de autoaceleração, e neste trabalho isto foi ilustrado no modelo através de uma diminuição exponencial no parâmetro de terminação através da Equação (1). A Tabela 3 mostra os valores dos parâmetros empíricos utilizados nessas simulações.

Tabela 3 - Parâmetros Empíricos utilizados nas simulações dos experimentos A6 e A7.

Experimento	C_1	C_2
A6	9,83	-62,25
A7	22,87	-72,85

Tobita e Hamielec (1992) estabeleceram que as reações de terminação podem ser controladas por difusão mesmo quando a conversão de monômeros é igual a zero. Este efeito pode ocorrer em meios com baixas concentrações de monômeros, onde as moléculas de polímeros são estruturas altamente emaranhadas e isoladas umas das outras, dificultando assim a difusão dos radicais dentro deste tipo de estrutura. Então, a probabilidade de que dois radicais se encontrem para que ocorra a

reação de terminação é diminuída, aumentando a concentração de radicais no meio e consequentemente às taxas de polimerização.

A Figura 2 mostra que, com a inclusão do efeito de autoaceleração, a conversão de monômeros e a concentração de PDB se ajustam mais adequadamente aos dados experimentais quando comparada às simulações sem a inclusão dos efeitos de autoaceleração, evidenciando a existência desse tipo de efeito nessas condições.

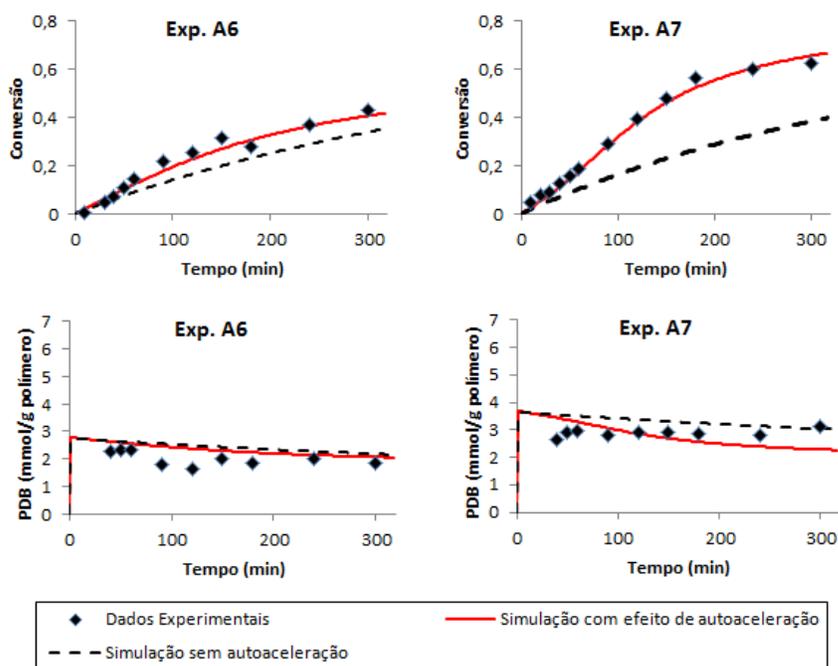


Figura 2 – Comparação entre simulações com e sem a inclusão do efeito de autoaceleração e dados experimentais de conversão e concentração de PDB.

5. CONCLUSÕES

Foram conduzidas reações de copolimerização estireno-divinilbenzeno em baixas concentrações de monômeros a fim de se aumentar o efeito das reações de ciclização sobre os polímeros sintetizados. Para avaliar este efeito foi utilizado o “Modelo PK” previamente reportado na literatura, o Modelo PK leva em consideração as reações de ciclização, e utiliza o fracionamento numérico para descrever os períodos pré e pós gel. As reações de ciclização mostraram ter grande influência sobre a concentração de PDB, Mw e polidispersidade. As reações de ciclização mostraram ter baixa influência sobre a conversão em condições com baixas concentrações de DVB, porém em condições com maiores concentrações de DVB, devido às altas taxas de ciclização, é esperada a formação de estruturas altamente emaranhadas, levando a um acentuado efeito de autoaceleração e aumentando



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

assim as conversões de monômeros. O modelo forneceu uma estimativa de 0,05 para o parâmetro de ligação cruzada (C_p) e 130 s^{-1} para a reação de ciclização de um radical estireno com uma $mPDB$ à três unidades monoméricas de distância a 90°C .

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, L. G.; GONÇALVES, M. A. D.; PINTO, V. D.; DIAS, R. C.S.; COSTA, M. R. P.F.N.; GIUDICI, R., Mathematical Modeling of NMRP of Styrene-Divinylbenzene over the Pre-and-Pos-Gelation Periods Including Cyclization. *Macromol. React. Eng.*, 8, 295-313, 2014.
- DHIB, R.; GAO, J.; PENLIDIS, A., Simulation of Free Radical Bulk/Solution Homopolymerization Using Mono- and Bi- functional initiators. *Pol. React. Eng.*, 8, 299-464, 2000.
- FLORY, P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press: New York, 1953.
- GONÇALVES, M. A. D.; PINTO, V. D.; DIAS, DIAS, R.C.S.; RUI, M.; AGUIAR, L. G.; GIUDICI, R., Gel Formation in Aqueous Suspension Nitroxide-Mediated Radical Copolymerization of Styrene/Divinylbenzene. *Macromol. React. Eng.*, 7, 155-175, 2013.
- HAMIELEC, A. E.; TOBITA, H., Polymerization Process. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 1992, A21, 322-323.
- HAMZEHLOU, S.; REYES, Y.; LEIZA, J., A New Insight into the Formation of Polymer Networks: A Kinetic Monte Carlo simulation of the Cross-Linking Polymerization of S-DVB. *Macromolecules*, 46, 9064-9073, 2013.
- KRYVEN, I; BERKENBOS, A.; MELO P.; KIM, D. M.; IEDEMA, P. D. I, Modeling Crosslinking Polymerization in Batch and Continuous Reactor. *Macromol. React. Eng.*, 7, 205-2020, 2013.
- LUO, Y. W.; WANG, A. N.; GAO, X., Pushing the Mechanical Strength of PolyHIPEs up to the critical limit through living radical polymerization. *Soft Matter*, 8, 1824-1830, 2012.
- MAUNSKY, J.; KLABAN, J; DUSEK K., Vinyl-Divinyl Copolymerization: Copolymerization and Network Formation from Styrene and p- and m- Divinylbenzene *Macromol. Sci. Chem. A*, 6, 1071-1085, 1971.
- NIKITIN, A. N.; WULKOW, M.; SCHUTTE, C., Modeling of Free Radical Styrene/Divinylbenzene Copolymerization with the Numerical fractional Technique. *Macromol. Theory Simul*, 22, 475-489, 2013.
- NOPPAKUNDILOGRAT, S.; PHEATCHARAT, N.; KIATKAMJORNWONG, S., Multilayer-Coated NPK Fertilizer Hydrogel with Controlled Nutrient Release and Water Absorbency. *J. Appl. Sci.*, 132, 41249, 2015.
- SCOTT, A. J.; NABIFAR, A.; HERNÁNDEZ-ORTIZ, J. C.; MCMANUS, N. T.; VIVALDO-LIMA, E.; PENLIDIS, A., Crosslinking nitroxide- mediated radical copolymerization of styrene with divinylbenzen. *Eur. Polym. J.*, 51, 87-111, 2014.
- ZHU, X.; MA, Y.; ZHAO, C.; LIN, Z.; ZHANG, L.; CHEN, R.; YANG, W., A Mild Strategy To Encapsulate Enzyme into Hydrogel Layer Grafted on Polymeric Substrate. *Langmuir*, 30, 15229-15237, 2014.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO

