

## Modelagem e simulação da síntese de polímeros telequélcos via Polimerização Mediada por Nitróxidos (NMP)

Palavras-Chave: Polimerização, NMP, Carbóxi-Telequélco

Autores/as:

CAROLINA FERRARI ABOLIS [UNICAMP - PIBIC]

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> (orientadora) LILIANE MARIA FERRARESO LONA [UNICAMP]

### INTRODUÇÃO:

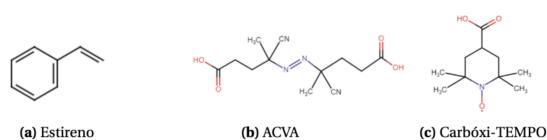
Polímeros telequélcos são cadeias poliméricas que apresentam grupos funcionais em suas extremidades, sendo muito úteis para a construção de copolímeros em blocos e polímeros com arquiteturas mais complexas. A polimerização radicalar mediada por nitróxidos (NMP) é uma rota importante para a produção de polímeros telequélcos, e apresenta vantagens frente às outras técnicas de polimerização radicalar por desativação reversível.

Na primeira etapa do projeto, foi desenvolvido um modelo matemático para realizar as primeiras simulações e estimar as propriedades médias do poliestireno carbóxi-telequélco obtidos através da polimerização mediada por nitróxido (NMP).

Como estudo de caso, foi considerada a produção de poliestireno carbóxi-telequélco usando as funcionalizações  $\alpha$  e  $\omega$ , ou seja, introduzido grupos carboxílicos em ambas as

extremidades da cadeia polimérica, através do uso do iniciador ácido 4,4 azobis-cianovalérico (ACVA), que apresenta o grupo funcional carboxílico, como indicado na Figura 1b, e do controlador carbóxi-TEMPO, como indicado na Figura 1c.

Figura 1 - Estrutura dos Compostos



Foi então desenvolvido um modelo matemático e um programa computacional em Python para a simulação da polimerização mediada por nitróxidos para a produção de polímero telequélco. O modelo matemático desenvolvido utilizou o método dos momentos para a predição das massas molares médias numérica e ponderal, assim como da polidispersidade.

Ao realizar as simulações, os perfis de conversão do monômero ao longo do tempo, das massas molares médias numérica e

ponderal e a polidispersidade concordaram com o resultado esperado disposto na literatura, indicando uma simulação satisfatória obtida pelo programa computacional desenvolvido. Também foi realizada a validação do sistema através de dados experimentais do grupo.

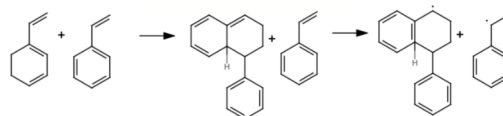
Por fim, será realizada a otimização dos parâmetros cinéticos e a criação de um programa genérico que possa ser usado para outros sistemas de polimerização mediada por nitróxido.

## METODOLOGIA:

Baseado no mecanismo cinético da reação de polimerização do estireno, foi utilizado o modelo determinístico de método dos momentos para a predição das propriedades médias do polímero. Como o balanço populacional, em princípio, apresenta um número infinito de equações, o método dos momentos, um método estatístico, foi usado para limitar o número de equações do modelo (ASTEASUAIN, 2018).

O mecanismo cinético da NMP do estireno utilizado neste projeto tem como base o trabalho de (XIMENES et al., 2007). Neste mecanismo, além de levar em conta as etapas comuns de polimerização, como iniciação, propagação e terminação, também foi considerada a auto polimerização do estireno e a formação de dímeros (MAYO, 1953), como indica o esquema presente na Figura 2.

**Figura 2** - Esquema de representação da dimerização de Mayo e iniciação térmica (Adaptado de CHONG; RIZZARDO; SOLOMON 1983).



Foi realizado o balanço material considerando um reator batelada. Com o objetivo de se encontrar as massas molares médias do polímero, foi realizado o balanço de momento do polímero vivo ( $\lambda$ ), o polímero morto ( $\mu$ ) e, sendo uma reação controlada, o dormente ( $\delta$ ). Em posse do modelo matemático que representa a reação de polimerização do estireno, foi desenvolvido um programa computacional em linguagem Python para a resolução do sistema de equações de balanço material e de momento simultaneamente. Os parâmetros cinéticos utilizados tiveram como base os trabalhos de (XIMENES et al., 2007) e (FACHINI et al., 2019), representados na Tabela 1, onde considerou-se a reação bimolecular.

**Tabela 1** - Parâmetros cinéticos NMP do estireno

Parâmetro Cinético	Valor	Unidade
$k_d$ (DAVID et al., 2002)	$6,89 \cdot \exp(-4)$	$s^{-1}$
$f$ (MOAD; SOLOMON, 2006)	0,6	
$k_{dim}$ (MESA, 2003)	$188,98 \cdot \exp\left(\frac{-16185,1}{RT}\right)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{ia}$ (MESA, 2003)	$6,359 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-36598,55}{RT}\right)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_p$ (ZHANG; RAY, 2002)	$4,226 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-7769,17}{RT}\right)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{tc}$ (ZHANG; RAY, 2002)	$2,002 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-3081,84}{RT}\right)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{td}$ (MESA, 2003)	0	
$k_{fM}$ (ZHANG; RAY, 2002)	$9,376 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-13372,5}{RT}\right)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{fD}$ (XIMENES et al., 2007)	0	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{a2}$ (MESA, 2003)	0	$s^{-1}$
$k_{d2}$ (MESA, 2003)	0	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{da}$ (ZHANG; RAY, 2002)	$5,03 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-3722}{RT}\right)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_a$ (ZHANG; RAY, 2002)	$2,10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-29683}{RT}\right)$	$s^{-1}$
$k_{decomp}$ (XIMENES et al., 2007)	$5,7 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-36639,6}{RT}\right)$	$s^{-1}$
$k_{h3}$ (XIMENES et al., 2007)	$1,0 \cdot \exp(-4)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

A simulação foi então realizada nas condições de temperatura  $T = 135^{\circ}\text{C}$  e com os parâmetros indicados na Tabela 2 visando a comparação com os resultados experimentais de (FACHINI et al., 2019).

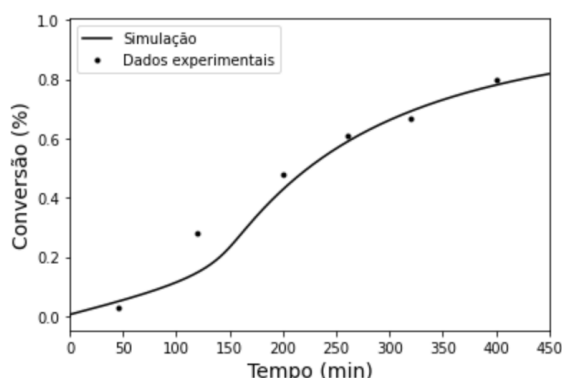
**Tabela 2** - Quantidades e concentrações dos reagentes (FACHINI et al., 2019)

Quantidade	Valor	Concentração
ACVA (g)	0,2686 g	0,036 mol/L
Carboxi-TEMPO(g)	0,2592 g	0,048 g
R	1,3	-
Estireno (mL)	26,68	-

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

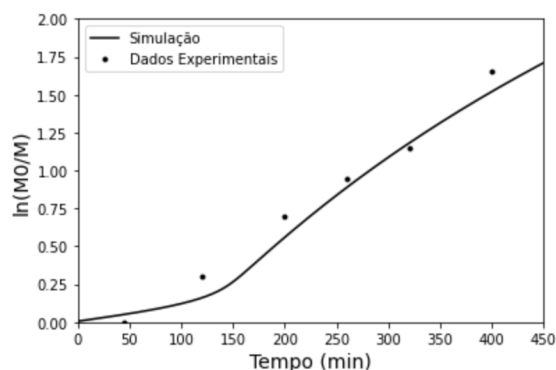
Através das simulações, foi obtido o perfil da conversão do monômero ao longo do tempo, indicado pela Figura 3. Este perfil obtido está em concordância com o esperado para a polimerização mediada por nitróxido e apresentou um perfil próximo aos dados experimentais de FACHINI et al., 2019.

**Figura 3** - Conversão da polimerização de via NMP do poliestireno em função do tempo com  $T= 135^{\circ}\text{C}$ ,  $[I]= 0,036\text{ M}$  e  $R=1,3$



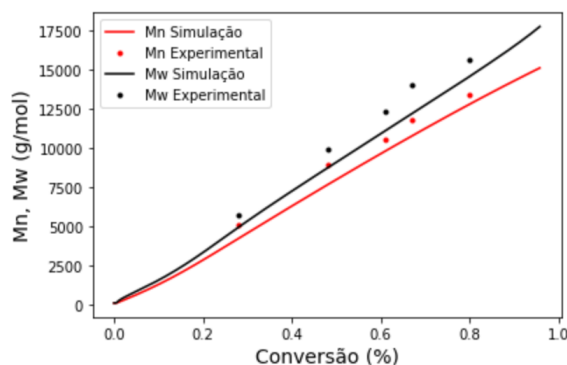
Para o processo de NMRP, era esperada uma relação linear entre  $\ln(M_0/M)$ , o que é possível observar no perfil indicado pela Figura 4, indicando uma polimerização de primeira ordem com relação ao monômero, com a concentração de radicais constante ao longo do processo e concordando com os dados experimentais de de FACHINI et al., 2019.

**Figura 4** - Logaritmo de  $(M_0/M)$  em função do tempo com  $T= 135^{\circ}\text{C}$ ,  $[I]= 0,036\text{ M}$  e  $R=1,3$

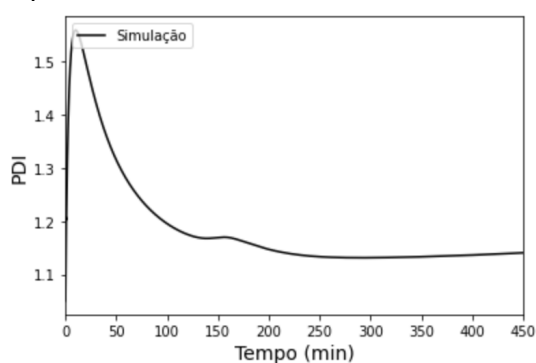


Os valores para as massas molares médias numérica e ponderal, como indicado na Figura 5, variou linearmente com a conversão a partir da origem, como o esperado para uma polimerização controlada, também estando próximo dos valores experimentais de FACHINI et al., 2019. Para a polidispersidade ( $M_w / M_n$ ), foi observada uma tendência constante e valores próximos da unidade ao longo do tempo, representado na Figura 6, sendo um indicativo de homogeneidade na distribuição da massa molar e um bom controle ao longo da reação de polimerização.

**Figura 5** - Massas molares médias numérica (Mn) e ponderal (Mw) em função da conversão com T= 135° C, [I]= 0,036 M e R=1,3.



**Figura 6** - Polidispersidade (Mw /Mn) em função do tempo.



## CONCLUSÕES:

Os perfis obtidos através das simulações estão em concordância com os perfis esperados para uma polimerização mediada por nitróxidos da literatura e com os dados experimentais obtidos por de FACHINI et al., 2019 para a polimerização do estireno com o controlador ACVA e o iniciador Carbóxi-TEMPO, sendo um indicativo do uso adequado do sistema de equações que representa o método dos momentos.

Tendo em vista o bom ajuste do sistema, o trabalho contará com a otimização dos parâmetros e a generalização do programa para outros sistemas.

## BIBLIOGRAFIA

ASTEASUAIN, M. Deterministic approaches for simulation of nitroxide-mediated radical polymerization. **International Journal of Polymer Science**, 2018.

CHONG, Y. K.; RIZZARDO, E.; SOLOMON, D. H. Confirmation of the mayo mechanism for the initiation of the thermal polymerization of styrene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 26, p. 7761–7762, 1983.

CORRIGAN, N.; JUNG, K.; MOAD, G.; HAWKER, C. J.; MATYJASZEWSKI, K.; BOYER, C. Reversible-deactivation radical polymerization (controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 111, p. 101311, 2020.

DAVID, G.; BOUTEVIN, B.; ROBIN, J.-J.; LOUBAT, C.; ZYDOWICZ, N. Synthesis of carboxy-terminated telechelic oligostyrenes by dead end polymerization. **Polymer international**, v. 51, n. 9, p. 800–807, 2002.

FACHINI, N. F. et al. **Síntese de poliestireno carbóxi telequélco via polimerização radicalar mediada por nitróxidos (nmp)**, UNICAMP, 2019.

MAYO, F. R. Chain transfer in the polymerization of styrene. viii. chain transfer

with bromobenzene and mechanism of thermal initiation1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 24, p. 6133–6141, 1953.

MESA, P. **Modelagem da homopolimerização via radical livre controlada em presença de radicais nítróxidos**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

MOAD, G.; SOLOMON, D. H. **The chemistry of radical polymerization**. [S.l.]:Elsevier, 2006.

PETZOLD, L. Automatic selection of methods for solving stiff and nonstiff systems of ordinary differential equations. **SIAM journal on scientific and statistical computing**, v. 4, n. 1, p. 136–148, 1983.

XIMENES, J. B.; MESA, P. V.; LONA, L. M.; VIVALDO-LIMA, E.; MCMANUS, N. T.; PENLIDIS, A. Simulation of styrene polymerization by monomolecular and bimolecular nitroxide-mediated radical processes over a range of reaction conditions. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 16, n. 2, p. 194–208, 2007.

YAGCI, Y.; TASDELEN, M. A. Mechanistic transformations involving living and controlled/living polymerization methods.

**Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 12, p. 1133–1170, 2006.

ZHANG, M.; RAY, W. H. Modeling of “living” free-radical polymerization processes. i. batch, semibatch, and continuous tank reactors. **Journal of applied polymer science**, v. 86, n. 7, p. 1630–1662, 2002.