

LEANDRO GONÇALVES DE AGUIAR

**SÍNTESE DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO-DIVINILBENZENO POR
POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONVENCIONAL E MEDIADA POR
NITRÓXIDO: EXPERIMENTOS E MODELAGEM MATEMÁTICA**

São Paulo
2013

LEANDRO GONÇALVES DE AGUIAR

**SÍNTESE DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO-DIVINILBENZENO POR
POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONVENCIONAL E MEDIADA POR
NITRÓXIDO: EXPERIMENTOS E MODELAGEM MATEMÁTICA**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia.

São Paulo
2013

LEANDRO GONÇALVES DE AGUIAR

**SÍNTESE DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO-DIVINILBENZENO POR
POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONVENCIONAL E MEDIADA POR
NITRÓXIDO: EXPERIMENTOS E MODELAGEM MATEMÁTICA**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia.

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Titular
Reinaldo Giudici
Co-Orientador: Prof. Doutor Mário
Rui P. F. N. Costa

São Paulo
2013

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de fevereiro de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Aguiar, Leandro Gonçalves de

Síntese de copolímeros de estireno-divinilbenzeno por polimerização radicalar convencional e mediada por nitróxido: experimentos e modelagem matemática / L.G. de Aguiar. -- ed.rev. -- São Paulo, 2013.

171 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Polimerização 2. Reações químicas 3. Modelos matemáticos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

AGUIAR, L. G. Síntese de copolímeros de estireno-divinilbenzeno por polimerização convencional e mediada por nitróxido: experimentos e modelagem matemática. Tese apresentada à escola politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Nanci e Paulo
e à minha avó Rosária.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Reinaldo Giudici pela paciência, pela excelente orientação e pela enorme contribuição dada à minha formação.

Ao professor Dr. Mario Rui P. F. N. Costa por confiar no meu trabalho e transmitir sabedoria.

Ao professor Dr. Rolando C. S. Dias pela constante motivação e por criar um ambiente de trabalho descontraído.

Aos colegas Miguel e Virgínia por me receberem bem e me introduzirem harmoniosamente na equipe.

Aos colegas Dennis, Verónica, Celyna, Magda, Wilson, Paula e Carol pela companhia e auxílio prestado no decorrer do curso.

À CAPES e à CNPq pelo auxílio financeiro.

e a todos que colaboraram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

EPÍGRAFE

"Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos."

(Albert Einstein).

RESUMO

AGUIAR, L. G. **Síntese de copolímeros de estireno-divinilbenzeno por polimerização radicalar convencional e mediada por nitróxido: experimentos e modelagem matemática.** 171 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica (Departamento de Engenharia Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

Foram realizados experimentos de homopolimerização de estireno e copolimerização de estireno-divinilbenzeno em solução e suspensão aquosa pelos métodos convencional (FRP) e mediado por nitróxido (NMRP). Objetivou-se atingir um maior grau de entendimento sobre estes sistemas em relação ao que se tem na literatura. Para isto, três modelos matemáticos foram avaliados através de validação com os dados obtidos nos experimentos. Os experimentos foram conduzidos em reator de batelada isotérmico. As principais variáveis exploradas neste trabalho foram: temperatura de reação, concentração inicial de divinilbenzeno, diluição inicial da mistura de monômeros e técnicas de polimerização (FRP e NMRP). Os modelos matemáticos foram intitulados: Modelo A, Modelo B e Modelo C. O Modelo A consiste de um balanço de espécies não poliméricas e grupos poliméricos. A determinação das massas moleculares médias e da fração de gel foi feita através de balanços populacionais em termos de função geradora em conjunto com o método das características. Os modelos B e C consistiram de balanços de massa para espécies não poliméricas e método dos momentos para radicais ativos, radicais dormentes e polímero morto. A obtenção das massas moleculares médias e da fração de gel foi feita através do método do fracionamento numérico. Nestes dois modelos, foram consideradas as reações de ciclização através do método dos caminhos. Este método consiste num balanço de segmentos de cadeia que conectam grupos poliméricos. O número máximo de unidades monoméricas, considerado para estes segmentos foi 100 e o valor da constante cinética de ciclização do menor segmento ciclizável (3 unidades monoméricas) foi 450 s^{-1} para a temperatura de 90°C . O Modelo C leva em conta a redução da reatividade das ligações cruzadas em função do tamanho médio das cadeias em cada geração. Os resultados mostraram que, quando comparado com a FRP, a polimerização NMRP permite somente um controle limitado sobre o processo de reticulação, produzindo distribuições largas de tamanhos de cadeia. Micro e nanoestruturas foram

identificadas em produtos obtidos por FRP e NMRP lineares e não lineares. Estas estruturas parecem ser consequência do processo de síntese (ex.: operação em temperatura de reação acima da temperatura de transição vítrea) e do tratamento dos produtos. Massa molecular média mássica e fração de gel foram afetadas consideravelmente pelas reações de ciclização em copolimerizações FRP, porém apresentaram pouca sensibilidade a estas reações em copolimerizações NMRP. A inclusão do mecanismo de ciclização, por si só (no Modelo B), não foi suficiente para produzir bons ajustes modelo/experimentos em termos de massa molecular média mássica (M_w) e fração de gel (W_g). No entanto, o Modelo C é capaz de fornecer boas previsões de M_w e W_g simultaneamente para os experimentos realizados a 90°C. O presente estudo mostrou uma análise na qual os modelos podem se complementar e fornecer subsídios para o desenvolvimento de um modelo unificado.

Palavras-chave: copolimerização, estireno, divinilbenzeno, modelagem matemática, ciclização.

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

